

144

789

СПРАВОЧНИК

空海

МОСКВА, «XI»

УДК 547.1:541(031)

Мищенко Г. Л., Вацуро К. В.

Синтетические методы органической химии. — М., Химия, 1982. — 440 с., ил.

В справочнике представлены методы органического синтеза, имеющие специальные названия.

Описание методов дано по единой схеме: наиболее употребляемое название реакции и его синонимы; краткое определение существа превращения; уравнение в виде типовой схемы с указанием условий проведения синтеза; конкретные примеры; случаи различного использования термина в литературе; указание на рекомендуемый термин; краткий библиографический список. Книга снабжена указателем классов соединений и функциональных групп.

Справочник охватывает около 1000 названий реакций, включая синонимы и рекомендуемые термины.

Книга предназначена для широкого круга химиков-органиков, будет полезна преподавателям, аспирантам и студентам химических вузов. Она может быть использована как пособие для выбора метода синтеза определенного класса соединений, а также в качестве терминологического руководства при редактировании и реферировании химической литературы.

440 с., 2175 литературных ссылок.

Рецензент: докт. хим. наук, проф. В. М. ПОТАПОВ

М $\frac{1803000000-020}{050(01)-82}$ 20.82

© Издательство «Химия», 1982 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Более ста лет в органической химии для обозначения синтетических методов используются специальные названия. Так, уже в 1880 г. в предметном указателе реферативного журнала *Chemisches Zentralblatt* имелось около 15 таких названий (бромирование, конденсация, окисление, полимеризация, этерификация и др.).

В настоящее время число специальных названий синтетических методов превышает две тысячи, причем ежегодно появляется 150—200 новых названий. Около тысячи названий реакций довольно активно используется в современной химической литературе.

Для построения таких названий (в дальнейшем будем называть их традиционными) отсутствовала и в настоящее время практически отсутствует специальная номенклатура, что привело к появлению большого числа названий-синонимов, а также названий, построенных на основе самых различных принципов, в частности, на основе названия вводимой или удаляемой группы (например, метилирование, десульфирование), названия класса исходного соединения (сложноэфирная конденсация) или конечного соединения (лактонизация), вида атома, с которым образуется новая связь (сульфуризация) и др.

Существует много названий реакций, по которым затруднительно понять химический смысл процесса. Так, имеются группы терминов, которые при одинаковой структуре имеют совершенно различный химический смысл: одни из них обозначают реакции, идущие по типу присоединения, а другие — по типу замещения. Например, галогенарилрование — галогеналкилирование; оксимеркурирование — оксиметилирование и т. п.

Кроме того, есть названия, которые по существу являются тривиальными (аммоксидирование, диевневый синтез, ацетонирование, альдольная конденсация и т. д.).

Отсутствие номенклатуры привело к многозначности некоторых названий реакций, обусловленной тем, что для обозначения новых синтетических методов использовались уже существующие названия. Например, галогенированием, которым следует называть замену водорода на атом галогена, называют все приведенные ниже реакции, хотя каждая из них представляет собой особое, отличное от других, химическое превращение (сходство заключается лишь во введении галогена в молекулу исходного соединения):



Число примеров многозначности названий реакций очень велико.

Из сказанного очевидно, что по названию бывает достаточно сложно определить, какие превращения произошли в ходе реакции. Отсюда возникает необходимость создания справочных изданий с описанием реакций, имеющих традиционные названия.

Изданиями подобного типа за рубежом являются: книга *Patay S. Glossary of Organic Chemistry*. New York — London, Interscience, 1962, в которой дано толкование 135 методов, носящих традиционные названия, наряду с именными реакциями и именными правилами; книга *Mathieu J., Weill-Raynal J. Introduction of One Functional Carbon Atom*. Stuttgart, Georg Thieme Publ., 1973, в которой приведено описание 65 методов, носящих традиционные названия; книга *Mathieu J., Panico R., Weill-Raynal J. Les grandes reactions de la synthese organique*. Paris, Hermann, 1975, в которой даны определения 50 методов. В краткой химической энциклопедии (М., 1961) описано около 100 таких терминов.

Настоящий справочник содержит описания как старых, так и новых синтетических методов, имеющих традиционные названия, достаточно широко используемые в химической литературе.

При составлении описаний синтетических методов, приведенных в книге, мы придерживались тех названий, которые данные реакции получили в химической литературе. При этом вследствие многозначности названий под один термин попали различные реакции (для которых данный термин используется наиболее часто). Надо подчеркнуть, что для многих из этих реакций основной термин не следует рассматривать как узаконенный. Многим приведенным в книге реакциям можно дать названия, более точно отражающие их химический смысл. Считаем целесообразным обратить внимание химиков на то, что названию реакций необходимо уделять большее внимание, учитывая последующий поиск информации о реакциях по их названиям. Мы предлагаем некоторые рекомендации по построению названий реакций*, позволяющие устранить многозначность с учетом причин ее возникновения. В основном многозначность термина объясняется тем, что в нем не определены:

название группы, удаляемой в ходе реакции, если название построено на основе вводимой группы, или название вводимой группы, если реакция названа на основе удаляемой группы (в одном из рассматриваемых выше примеров реакция названа галогенированием на основе вводимого атома — галогена, но в названии не определена удаляемая группа — гидроксильная);

вид атома, у которого имеет место реакция (в рассматриваемых примерах С, N);

тип превращения (в рассматриваемых примерах — замещение или присоединение).

Наши рекомендации сводятся к следующему.

Для реакций замещения у атома углерода групп (атомов), отличных от водорода, на группы (атомы), также отличные от водорода, название следует строить по номенклатуре реакций замещения, предложенной Паттерсоном (*Paterson A. M. Chem. a. Eng. News*, 1954, v. 32, p. 4019). По этой номенклатуре название составляется из названия вводимой группы или атома, частицы «де» и названия замещаемой группы или атома. Например, реакция замещения гидроксильной группы на хлор будет называться хлордегидроксилированием, а реакция замещения карбоксильной группы на алкоксигруппу — алкоксидекарбоксилированием.

Такие термины как галогенирование, нитрование и др. рекомендуем использовать лишь в случаях замещения атома водорода на соответствующие атомы или группы. В свою очередь терминами типа деалкилирование, денитрование и др. обозначать только случаи замещения на атом водорода.

Для реакций замещения не у атома углерода следует дополнительно указывать в названии вид атома, при котором осуществляется реакция, например N-галогенирование или Si-алкоксидехлорирование.

* См. также Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1981, т. 26, № 5, с. 566—569. Мищенко Г. Л., Вацуро К. В., Ильина-Сидорова А. Я. Терминология реакций замещения.

Тип превращения можно отразить в названии путем добавления соответствующих прилагательных (например, заместительное дегалогенирование) или специальных помет (з), (п), (э), (пер), которые соответствуют четырем основным типам превращения: замещению, присоединению, элиминированию и перегруппировке. Например, дегалогенирование (з), дегалогенирование (э). Такие пометы были использованы нами для устранения многозначности названий реакций, включенных в книгу «Тезаурус органических реакций», М., Наука, 1980.

Названия реакций, осуществляемых по типу присоединения, мы рекомендуем строить с добавлением вида кратной связи, по которой проходит реакция, например, $C=C$ -дигалогенирование, $C=C$ -амноборирование, $C=N$ -амноборирование.

Термины, построенные с учетом изложенных предложений, включены в книгу в качестве рекомендуемых. В книге приведено около 1000 названий, включая синонимы и рекомендуемые термины.

Мы считаем своим долгом выразить признательность А. Я. Ильиной-Сидоровой и Т. К. Назаровой за помощь при подготовке рукописи.

Все замечания читателей будут приняты с благодарностью.

АВТОРЫ

СТРУКТУРА СПРАВОЧНИКА

Описания синтетических методов расположены в алфавитном порядке их традиционных названий. В качестве основного термина выбран, как правило, наиболее часто используемый в отечественной литературе. При соизмеримой частоте встречаемости терминов-синонимов (приведены в круглых скобках под основным названием) учитывалась правильность названия группы, на основе которой построено название реакции, предпочтение отдавалось также однословным терминам. В тех случаях, когда среди синонимов имеется термин, более точно отражающий химический смысл реакции, чем основной, дана рекомендация о дальнейшем использовании именно этого термина.

Описание каждого синтетического метода включает краткую словесную формулировку химического смысла термина; уравнение реакции в виде типовой схемы с общими условиями ее проведения; конкретные примеры, в качестве которых часто приведены именные реакции, являющиеся хорошо разработанными и проверенными методами синтеза; случаи различного использования термина в литературе; отсылки к реакциям, представляющим собой видовые понятия по отношению к данному родовому традиционному термину*; краткий список литературы, с указанием обзоров, монографий и основных работ, причем ссылки на обзорные статьи и работы последних лет, находящиеся в конце списка литературы, часто не связаны с конкретными примерами в описании.

Если в литературе приведена книга с указанием общего числа страниц, не посвященная целиком описываемому методу, то это означает, что данный метод рассматривается в книге несколько раз.

Библиографические описания книг, монографий и сборников, часто встречающихся в приводимой литературе, сокращены. Расшифровка сокращений приведена ниже отдельным списком.

Если ссылки на какую-либо книгу встречаются в тексте несколько раз, то в список литературы выносятся только название книги, а страницы приведены в тексте при конкретных примерах. Это относится, главным образом, к книгам, названия которых приведены в списке библиографических сокращений.

Ссылки на патенты и труднодоступные источники сопровождаются ссылкой на соответствующий реферат в Реферативном журнале «Химия» (РЖХим) или Chemical Abstracts (CA).

Справочник снабжен предметным указателем классов соединений, указателем именных реакций, используемых в качестве примеров, и указателем рекомендуемых терминов.

* Для получения полного представления о реакциях, обозначаемых родовым термином, необходимо просматривать описания видовых, на которые даны отсылки, так как в них могут содержаться сведения, не включенные в описание родового термина.

Связи между родовыми и видовыми традиционными названиями реакций, а также их связи с именными названиями, наиболее полно отражены в книге «Тезаурус органических реакций (именные реакции, традиционные реакции и названия этих реакций через классы органических соединений)». М., Наука, 1980.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ, ДОПУЩЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

 — такое расположение связей означает, что атом углерода может принадлежать как алифатической цепи, так и любому циклу;

 — такое расположение связей означает принадлежность атома углерода ароматическому циклу;

M — металл;

R — H, Alk, Ag, если нет специальной расшифровки;

X — галоген;

Z, Y и т. п. — любой атом (независимо от валентности) или группа атомов;

$Z \sim Y$ — одинарная или двойная связь между атомами;

$Z \approx Y$ — двойная или тройная связь между атомами;

 N — и т. п. — свободная валентность у атомов, обозначающая связь с атомами углерода или водорода;

$\left. \begin{matrix} Z \\ Y \end{matrix} \right\}$ — цепочка атомов с произвольным числом и видом звеньев;

 — обрыв формулы как конденсированной, так и неконденсированной системы (в типовых схемах именных реакций);

 R,  Z — заместитель в любом положении кольца;

ДМСО — диметилсульфоксид;

ДМФА — диметилформамид;

ПТСК — *p*-толуолсульфонкислота;

ПФК — полифосфорная кислота;

ТГФ — тетрагидрофуран;

Ts — *p*-толилсульфонил.

кат. — катализатор

Расположение записей в уравнении реакции:

неорганический реагент

— над стрелкой;

катализатор

— под стрелкой в квадратных скобках;

растворитель

— под стрелкой в круглых скобках;

промежуточные продукты

— в квадратных скобках.

Звездочки при записи реагента, растворителя или катализатора указывают, что для этой цели используются и другие вещества, формулы которых приведены под уравнением реакции.

Условия реакций в примерах, для которых эти условия совпадают с указанными в типовой схеме, как правило, не приведены.

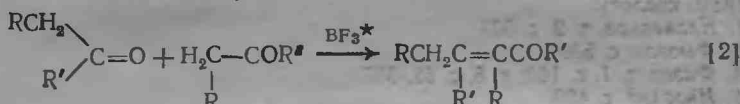
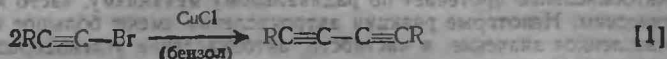
- [illegible]

АВТОКОНДЕНСАЦИЯ

(Аутоконденсация; Самоконденсация)

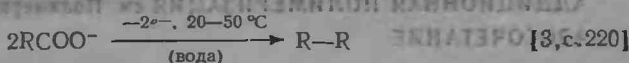
Взаимодействие двух молекул органического соединения под действием конденсирующего агента с образованием, как правило, углерод-углеродной связи.

В реакцию, протекающую по типу замещения, вступают разнообразные классы соединений: галогениды, карбонильные соединения, спирты, ангидриды и др., например:

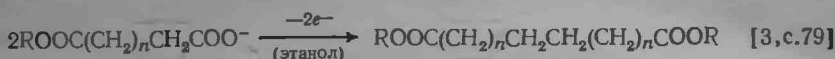


* сильные основания, R

Анодная аутоконденсация щелочных солей алифатических карбоновых кислот носит название реакции КОЛЬБЕ:



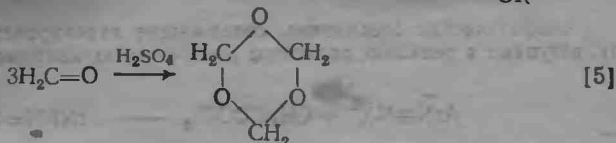
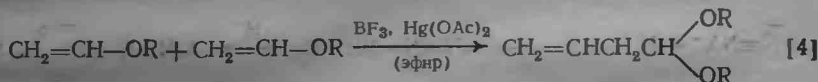
Анодная аутоконденсация щелочных солей моноэфиров дикарбоновых кислот получила название реакции БРАУНА — УОКЕРА:



Аутоконденсация алифатических спиртов при повышенном давлении в присутствии металлических катализаторов с образованием высших спиртов называется реакцией ГЕРБЕ:



Взаимодействие двух или более одинаковых молекул по типу присоединения также часто называют аутоконденсацией, например:



1. УОХ, т. 4, с. 331.
2. ОР, т. 8, с. 95, 129.
3. Именные реакции.
4. Hoaglin R. I. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 5460.
5. Фьюзон, с. 348.
6. Светозарский С. В., Зильберман Е. Н. — Усп. хим., 1970, т. 39, с. 1173.

АВТООКСИСЛЕНИЕ

(Аутоокисление; Аутооксидация; Самоокисление)

Окисление органических соединений молекулярным кислородом при комнатной температуре. Как правило, в качестве промежуточных продуктов образуются пероксидные соединения, например:

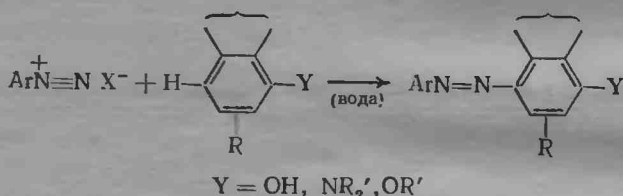


Автоокисление протекает по радикальному механизму, часто является автокаталитическим. Некоторые реакции автоокисления имеют большое синтетическое и промышленное значение, в частности, автоокисление углеводов в спирты, альдегиды, кислоты.

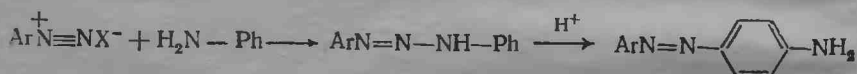
1. Несмеянов, т. 2, с. 503.
2. Фьюзон, с. 539.
3. Физер, т. 1, с. 160; т. 5, с. 62, 377.
4. Ингольд, с. 489.
5. Карножицкий В. В. — Усп. хим., 1977, т. 46, с. 239.

АДДИЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ см. Полимеризация АЗОСОЧЕТАНИЕ

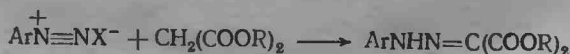
Получение азосоединений из солей диазония и ароматических аминов, фенолов, эфиров фенолов:



Из первичных или вторичных ароматических аминов первоначально образуются диазоаминосоединения, которые перегруппировываются в амноазосоединения под действием кислот:



Алифатические соединения, содержащие активированную метиленовую группу, вступают в реакцию, подобную азосочетанию, например:



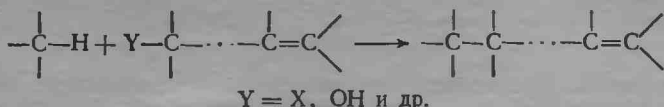
Реакции азосочетания широко применяют в промышленности при производстве красителей, лекарств и др.

1. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М., Госхимиздат, 1955, с. 431.
2. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Пер. с англ./Под ред. Б. А. Порай-Кошица, т. 1, Л., Госхимиздат, 1956, с. 460—493.
3. Ингольд, с. 307.

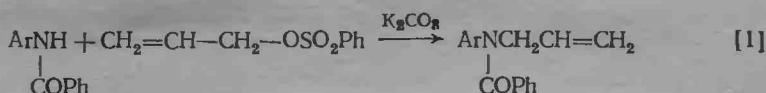
АЛКЕНИЛИРОВАНИЕ

Введение алкенильной группы в молекулу органического соединения с использованием следующих основных методов.

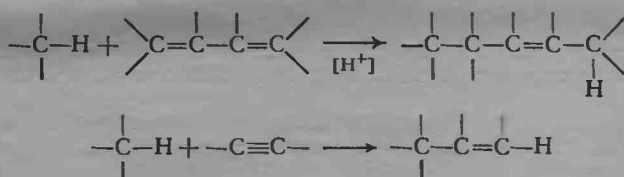
1. **Замещение атома водорода или металла на алкенильную группу** при действии непредельных спиртов или галогенидов:



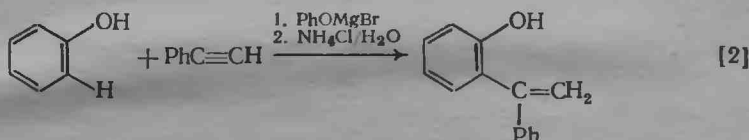
Аналогичным образом осуществляют замещение водорода при атомах кислорода (О-алкенилирование) и азота (N-алкенилирование), например:



2. **Присоединение алкенилируемой молекулы по кратной углерод-углеродной связи диеновых или ацетиленовых соединений:**



Например:



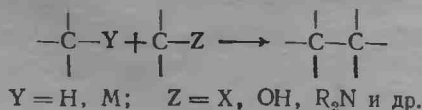
См. также Аллилирование, Аминоалкенилирование, Винилирование, Кетовинилирование, Нитровинилирование, Переалкенилирование, Пренилирование, Трицианвинилирование.

1. Мандюк В. Ф., Сендега Р. В. — Ж. орг. хим., 1974, т. 10, с. 364.
2. Gasiraghe G. e. a. — Synthesis, 1977, p. 122.
3. Mathieu — Panico, p. 62.
4. Мишнев Д. Е. и др. — В кн.: Доклады 3-й Республиканской н-техн. конференции по нефтехимии, АН Каз. ССР, Гурьев, 3—5 июня, 1974, т. 1, с. 193—202.
5. Flitsch W., Schindler S. R. — Synthesis, 1975, p. 685.

АЛКИЛИРОВАНИЕ

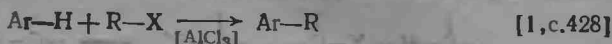
Введение алкильной группы в органическое соединение с помощью следующих способов.

1. **Замещение водорода или металла на алкильную группу:**

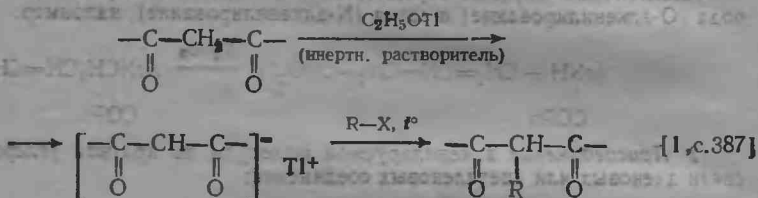


В качестве алкилирующих агентов обычно используют алкилгалогениды, спирты, алкилсульфаты, амины. Реакция является общей для углеводородов и соединений с функциональными группами — представителей алифатического, ароматического, алициклического и гетероциклического рядов.

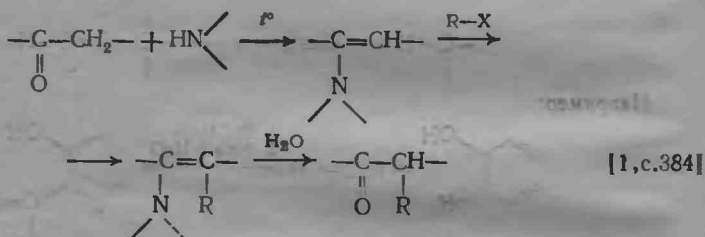
Алкилирование ароматических соединений алкилгалогенидами в присутствии хлорида алюминия получило название реакции ФРИДЕЛЯ — КРАФТСА:



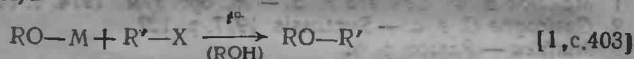
Алкилирование β -дикарбонильных соединений, осуществляемое через стадию получения их таллиевых солей и взаимодействие последних с алкилгалогенидами, носит название реакции ТЕИЛОРА — МАК-КИЛЛОПА:



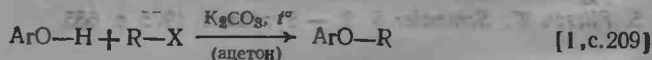
Для α -алкилирования карбонильных соединений успешным оказалось превращение их в енамины с последующим алкилированием алкилгалогенидами (реакция СТОРКА):



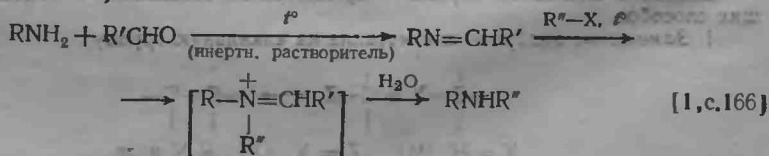
В зависимости от вида алкилируемого атома (C, N, O, S и др.) различают C-, N-, O-, S-алкилирование. Так, примером O-алкилирования является превращение алколюлятов или фенолятов в простые эфиры при реакции с алкилгалогенидами (реакция ВИЛЬЯМСОНА):



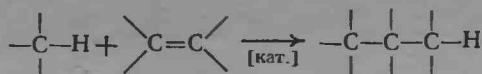
O-Алкилирование фенолов в растворе ацетона в присутствии поташа получило название реакции КЛЯЙЗЕНА:



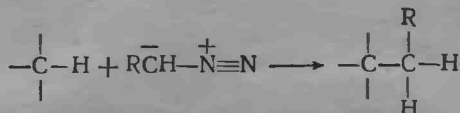
K N-алкилированию может быть отнесено получение вторичных аминов из первичных через шиффовы основания с последующим гидролизом (реакция ДЕКА — ФОРСТЕРА):



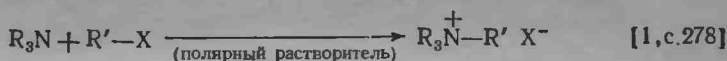
2. Присоединение алкилируемой молекулы по двойной углерод-углеродной связи этиленового соединения:



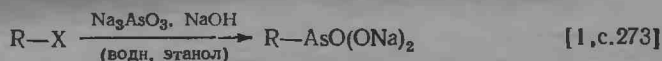
Алкилирование диазоалканами можно рассматривать как виедрение по связи углерод—водород и, следовательно, относить к процессам присоединения:



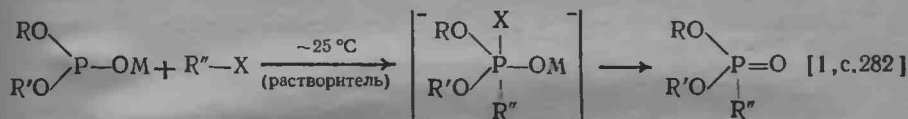
Алкилированием по типу присоединения является образование оиневых солей. Примером такого алкилирования может служить реакция МЕНШУТКИНА:



К реакциям алкилирования часто относят получение элементоорганических соединений с образованием связи элемент—углерод, например:



Алкилирование щелочных солей диалкилфосфитов алкилгалогенидами с образованием эфиров алкилфосфоновых кислот называют реакцией МИХАЭЛИСА — БЕККЕРА:



Алкилирование широко применяется в промышленности для получения многих классов органических соединений, синтеза высокооктанового топлива и др.

См. также Алкоксиалкилирование, Амидоалкилирование, Аминоалкилирование, Аралкилирование, Ацетоксиметилирование, Ацетостилирование, Бутилирование, Галогеналкилирование, Гидроалкилирование, Диалкилирование, Изопропилирование, Карбамоилэтилирование, Карбоксиалкилирование, Карбэтоксиметилирование, Кетоалкилирование, Метилирование, Метилтиометилирование, Нитроалкилирование, Оксидалкилирование, Переалкилирование, Пиридилэтилирование, Сульфидалкилирование, Тритилирование, Цианалкилирование, Циклоалкилирование, Этилирование.

1. Именные реакции.

2. Mathieu — Weill-Raynal, v. 2, p. 9.

3. РИМИОС, т. 20, с. 132.

4. ОР, т. 2, с. 27; т. 3, с. 6, 356; т. 5, с. 32, 347; т. 7, с. 146; т. 8, с. 139.

5. ОР, v. 17, p. 190.

6. Trost B. M. — Acc. Chem. Res., 1974, v. 7, p. 85.

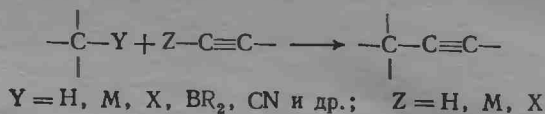
7. Normant I. F. — Pure Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 709.

8. Mathias L. I. — Synthesis, 1979, p. 561.

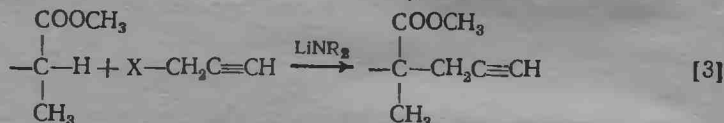
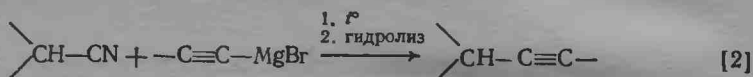
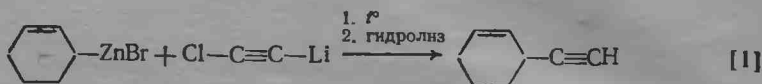
АЛКИНИЛИРОВАНИЕ

Введение алкинильной группы в молекулу органического соединения с использованием следующих основных способов.

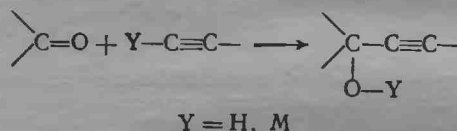
1. Замещение атома водорода, металла или какой-либо группы на алкинильную группу:



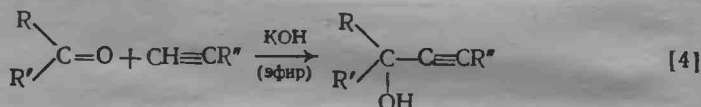
Например*:



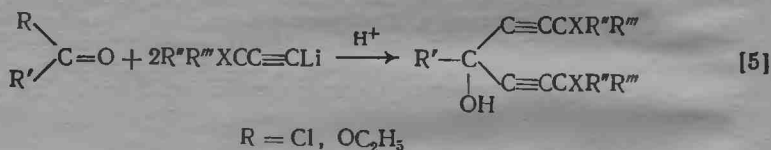
2. Присоединение ацетиленового соединения к карбонильной группе**:



Присоединение ацетиленов к кетонам с образованием ацетиленовых спиртов получило название реакции ФАВОРСКОГО:



В некоторых случаях процессы замещения и присоединения происходят одновременно, например:



См. также Пропаргилирование, Этинилирование.

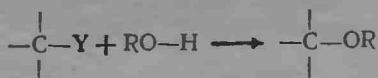
1. Bellassoned M. e. a. — Synthesis, 1977, p. 205.
2. Thies H. e. a. — Arch. Pharm., 1972, Bd. 305, S. 18.
3. Kende S. A., Constantinides D. — Tetrahedron Lett., 1975, p. 405.
4. Именные реакции, с. 411.
5. Battioni J.-P., Chodkiewicz W. — Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 911.
6. Mathieu — Weill-Raynal, v. 2, p. 454, 456.

* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — алкинилдеметаллирование, алкинилдецианирование.

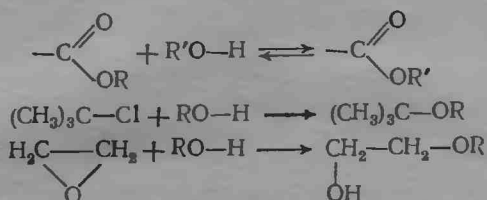
** Рекомендуемый термин — O=C-гидроалкинилирование.

АЛКОГОЛИЗ

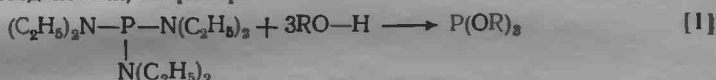
Расщепление органического соединения спиртом с введением алкоксильной группы:



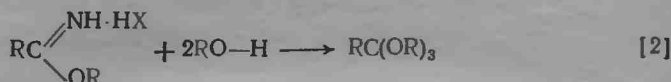
Например:



Аналогично под действием спиртов происходит расщепление связей в элементоорганических соединениях, например:



Алкоголиз гидрогалогенидов иминоэфиров с образованием ортоэфиров получил название реакции ПИННЕРА:



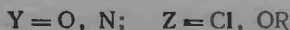
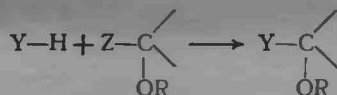
См. также Метанолиз, Этаноллиз, Этерификация.

1. Петров К. А. и др. — ЖОХ, 1961, т. 31, с. 2377.
2. Имениные реакции, с. 320.
3. Фьюзон, с. 289.
4. Вейганд-Хильгетаг, с. 352.

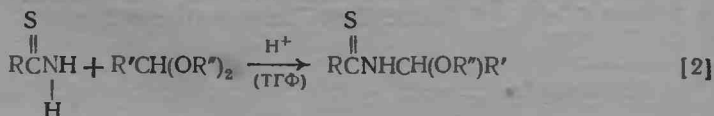
АЛКОКСИАЛКИЛИРОВАНИЕ

Введение алкоксиалкильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

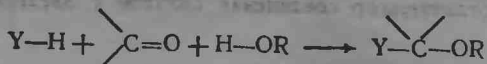
1. Замещение водорода в спиртах и аминах на алкоксиалкильную группу при действии хлоралкилалкиловых эфиров или ацеталей:



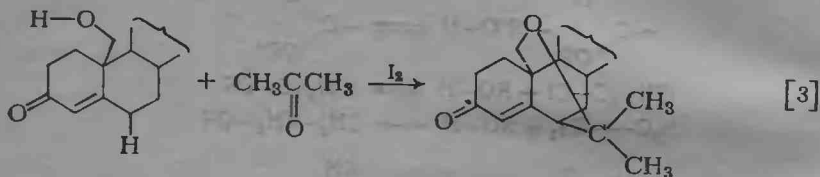
Примеры:



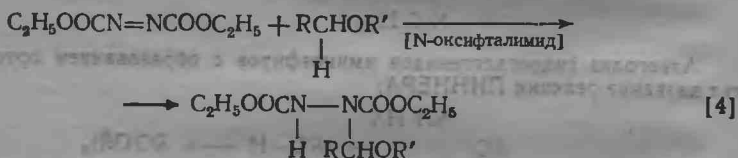
реакции на карбонильного соединения и спирта:



Аналогично происходит и внутримолекулярное алкоксиалкилирование, на-
пример:



3. Присоединение алкоксиалкилирующего реагента по кратной связи, например*:



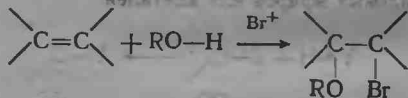
См. также Алкоксиметилирование.

1. Christensen H. — Synth. Commun., 1975, v. 5, p. 65—78.
2. Erbea R. e. a. — Synthesis, 1977, p. 250.
3. Lüthy Ch. e. a. — Helv. chim. acta, 1975, v. 58, p. 1120.
4. Grochowski E. e. a. — Synthesis, 1977, p. 719.

АЛКОКСИБРОМИРОВАНИЕ

(Бромалкоксилирование)

Присоединение брома и алкоксигруппы по двойной углерод-углеродной связи:



В качестве источника положительного бром-иона обычно используют N-бром-сукцинимид.

См. также Метоксибромирование.

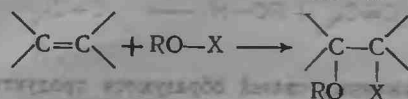
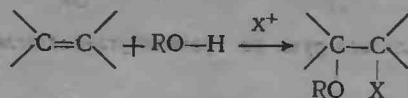
1. Кругликова Р. И., Кралинина Л. Н. — Химия гетероцикл. соед., 1972, с. 875.
2. Dauphin G. e. a. — Bull. Soc. chim. France, 1976, part 2, p. 862.

* Рекомендуемый термин — N=N-гидроалкоксиалкилирование.

АЛКОКСИГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

(Алкоксигалондирование; Галоалкоксилирование)

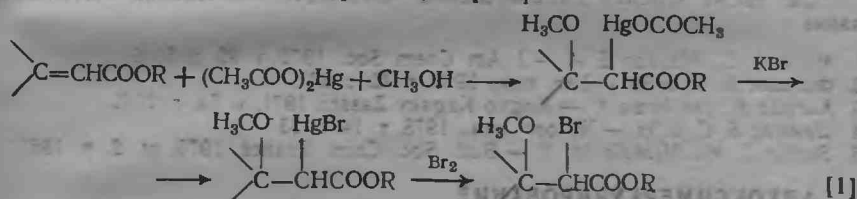
Присоединение алкоксигруппы и атома галогена к молекуле органического соединения по двойной углерод-углеродной связи:



X = Cl, Br

В качестве источников галоген-катиона используют галогенсульфонамиды, N-галогенсукцинимиды, галогены.

Алкоксигалогенированием называют также введение галогена и алкоксигруппы в результате многостадийного процесса, например:



См. также Алкоксиброммирование.

1. Вейганд-Хильгетаг, с. 130.
2. Матве Ж., Алле А. — Принципы органического синтеза. Введение в изучение механизма органических реакций. М., ИЛ, 1962, с. 264.
3. Chartier H., Vessière R. — Ann. chim. (France), 1970, v. 4, p. 313.
4. Томилов А. П. — ЖОХ, 1974, т. 44, с. 2028.

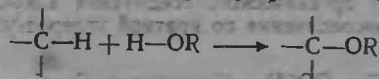
АЛКОКСИГАЛОИДИРОВАНИЕ см. Алкоксигалогенирование

АЛКОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ см. Карбалкоксилирование

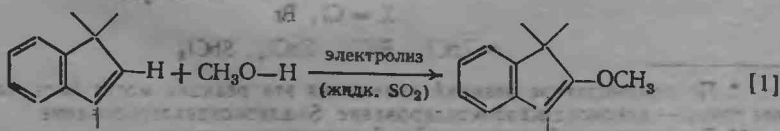
АЛКОКСИЛИРОВАНИЕ

Введение алкоксигруппы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных методов.

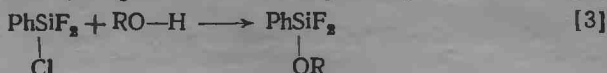
1. Замещение водорода на алкоксигруппу при взаимодействии со спиртами:



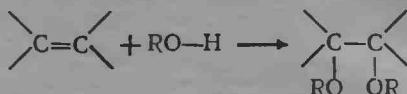
Реакцию проводят в присутствии сильных кислот и часто при электролизе, например:



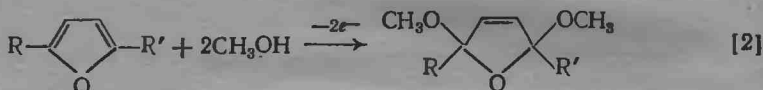
2. Замещение группы, отличной от водорода, на алкоксигруппу, например*:



3. Присоединение алкоксигрупп по кратной углерод-углеродной связи** при электролизе:



При наличии сопряженных связей образуются продукты 1,4-присоединения, например:

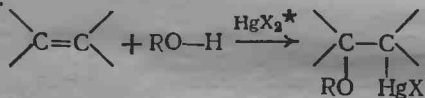


См. также Алкоксигалогенирование, Алкоксидеалкилирование, Метоксилирование.

1. Miller L. L., Mayeda E. A. — J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 5818.
2. Фиошин М. Я. и др. — Усп. хим., 1973, т. 42, с. 677.
3. Kuroda K., Ishikawa N. — Kogyo Kagaku Zasshi, 1971, v. 74, p. 2132.
4. Ценюга В. С. и др. — Ж. орг. хим., 1978, т. 14, с. 337.
5. Surfur I. M., Michele M. P. — Bull. Soc. Chim. France, 1973, pt. 2, p. 1861.

АЛКОКСИМЕРКУРИРОВАНИЕ

Присоединение алкоксигруппы и ртутисодержащего остатка по двойной углерод-углеродной связи:



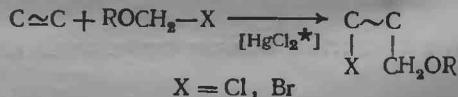
См. также Метоксимеркурирование.

1. Моррисон Дж., Мошер Г. Асимметрические органические реакции. Пер. с англ./ Под ред. Е. И. Клабуновского. М., Мир, 1973, с. 314.
2. Кейко Н. А. и др. — Изв. АН СССР, ОХН, 1975, № 7, с. 1617.

АЛКОКСИМЕТИЛГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

(Галоалкоксиметилирование)

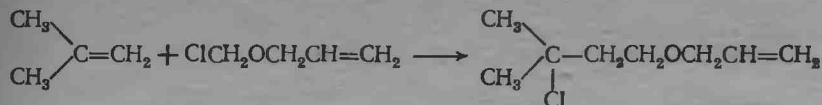
Введение в молекулу органического соединения алкоксиметильной группы и галогена в результате присоединения по кратной углерод-углеродной связи в присутствии катализатора:



* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — алкоксидекарбоксилирование, Si-алкоксидехлорирование.

** Рекомендуемый термин — C=C-диалкоксилирование.

Присоединение происходит по правилу Марковникова, т. е. атом галогена направляется к наименее гидрогенизованному атому, например:

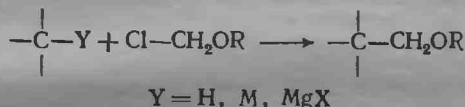


1. Поконова Ю. В. Галоидэфиры. Л., Химия, 1966, с. 251.
2. Шихмамедбекова А. З. и др. — Ж. орг. хим., 1975, т. 11, с. 270, 273.
3. Mathieu — Weill-Raynal, v. 1, p. 40.

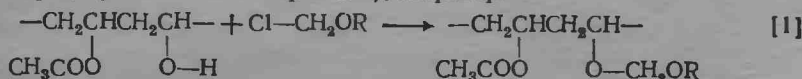
АЛКОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ

Введение алкоксиметильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих методов.

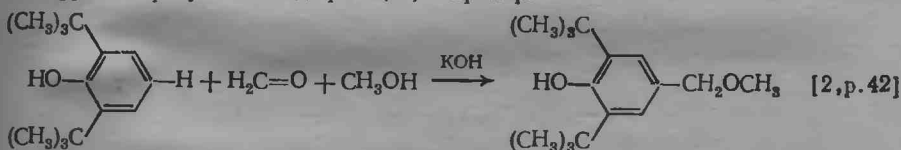
1. Замещение атомов водорода или металла на алкоксиметильную группу при действии хлорметилалкиловых эфиров:



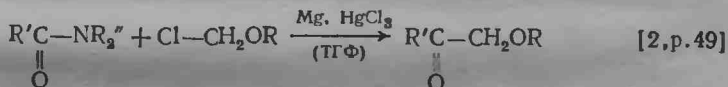
Аналогичное замещение на алкоксиметильную группу можно осуществить у атома кислорода (О-алкоксиметилирование), например:



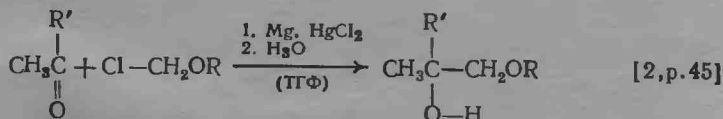
Алкоксиметилированием называют также процессы, в которых алкоксиметильная группа образуется в ходе реакции, например:



К алкоксиметилированию относят также реакции введения алкоксиметильной группы путем замещения остатка, отличного от водорода или металла, например*:



2. Присоединение хлорметилалкиловых эфиров к карбонильной группе кетон, например**:



См. также Алкоксиметилгалогенирование.

* По номенклатуре реакций замещения эта реакция может быть названа более точно — алкоксиметилдеаминирование.

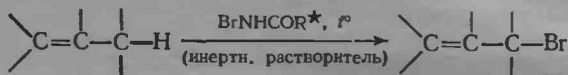
** Рекоменгуемый термин — О=С-гидроалкоксиметилирование.

1. Батаев П. С., Лопушинская Т. И. — В кн.: Проблемы получения полупродуктов промышленности органического синтеза. Л., Наука, 1967, с. 40; РЖХ, 1968, 1Ж111.
2. Mathieu — Weill-Raynal, v. 1.
3. Поконова Ю. В. Галоидэфиры. Л., Химии, 1966, с. 40.

АЛЛИЛБРОМИРОВАНИЕ

(Аллильное бромирование)

Замещение атома водорода в этиленовых соединениях на бром в α -положении к двойной связи при действии N-бромамидов:



★ N-бромсукцинимид

Аллилбромирование с использованием N-бромацетида и N-бромсукцинимидов осуществляется наиболее часто и носит название реакции ВОЛЯ — ЦИГЛЕРА [1]. Аллилбромирование с помощью N-бромсукцинимидов является цепным радикальным процессом.

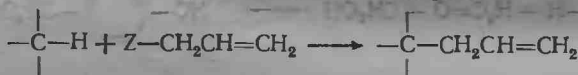
Обычно реакцию проводят в присутствии инициаторов образования свободных радикалов — бензоилпероксида, динитрила α, α' -азонизомасляной кислоты, а также трет-бутилгидропероксида с добавкой лаурилата кобальта (II) или меди (II).

Реакцию используют в промышленном синтезе кортизона и витамина D₃.

1. Именные реакции, с. 123.
2. РИМИОС, т. 9, с. 289.
3. Вейганд-Хильгетаг, с. 137.

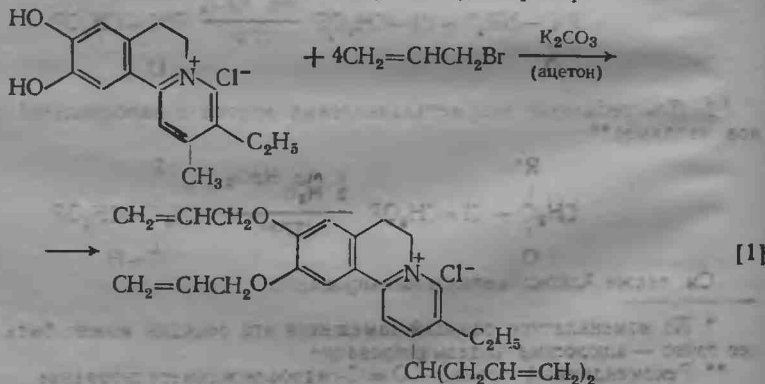
АЛЛИЛИРОВАНИЕ

Замещение водорода в молекуле органического соединения на аллильную группу при действии аллилгалогенидов или аллилового спирта:

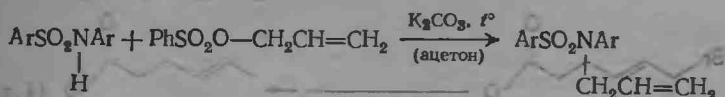
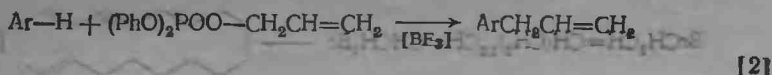


Z = X, OH

Аналогичное замещение на аллильную группу осуществляют и у атомов кислорода или азота (О-аллилирование, N-аллилирование), например:



В качестве аллилирующих агентов могут быть использованы также аллиловые эфиры некарбоновых органических кислот, например:



1. Teuber H.-G., Jochum H.-C. — Chem. Ber., 1967, Bd. 100, S. 2930.
2. Левашова В. Л. и др. — Ж. орг. хим., 1970, т. 6, с. 2296.
3. Maitlis P. M. The Organic Chemistry of Palladium. New York, Acad. Press, 1971, v. 2. 216 p.

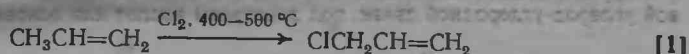
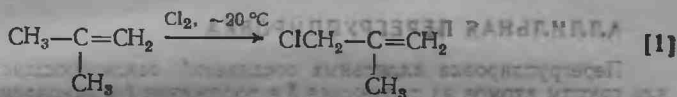
АЛЛИЛХЛОРИРОВАНИЕ

(Аллильное хлорирование)

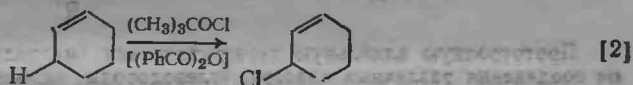
Замещение атома водорода на атом хлора в этиленовых соединениях в α -положении к двойной связи:



В качестве хлорирующих агентов используют N-хлорациланилиды в CCl_4 ; для низкомолекулярных олефинов — хлор, например:



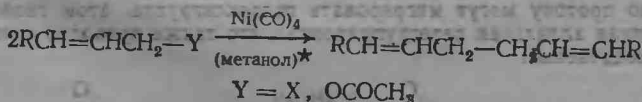
Во многих случаях успешным оказалось применение трет-бутилгипохлорита, например:



1. Вейганд-Хильгетаг, сс. 94, 136.
2. Физер, т. 2, с. 304.

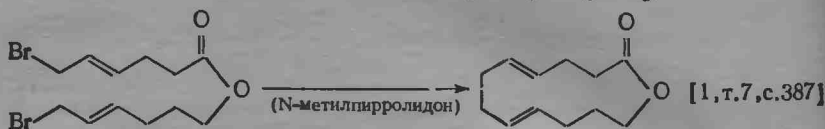
АЛЛИЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Конденсация аллильных соединений с образованием углерод-углеродной связи под действием карбонила никеля:

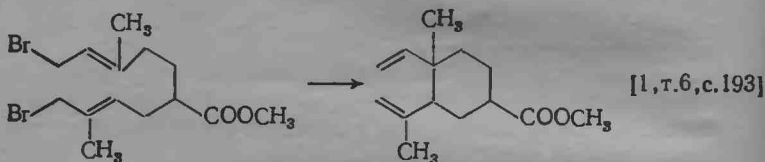


* Инертные растворители

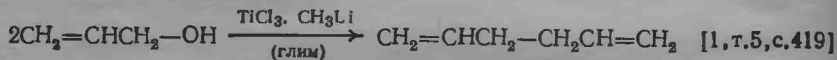
Внутримолекулярная аллильная конденсация позволяет получать макроциклические углеводороды и лактоны, например:



В некоторых случаях конденсация сопровождается аллильной перегруппировкой:



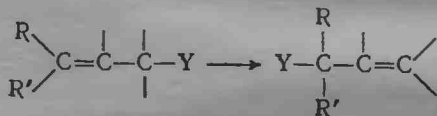
Аллиловые спирты претерпевают аллильную конденсацию под действием трихлорида титана и метиллития, например:



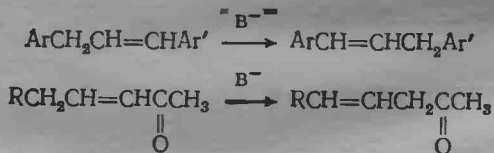
1. Фцзер.

АЛЛИЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

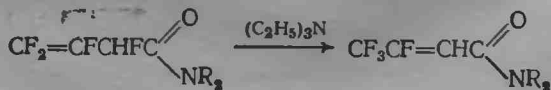
Перегруппировка аллильных соединений, заключающаяся в миграции атома или группы атомов из положения 3 в положение 1 с одновременным сдвигом двойной углерод-углеродной связи, под действием кислот или оснований:



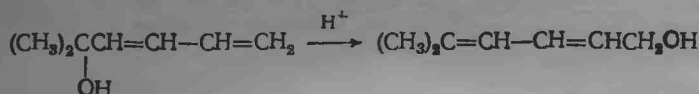
Прототропную аллильную перегруппировку (миграцию протона) претерпевают соединения различных классов: углеводороды, карбонильные соединения, нитрилы и др., например:



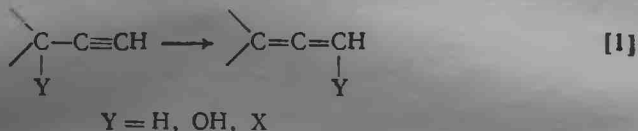
Подобно протону могут мигрировать гидроксигруппа, атом галогена и т. п. (аниотропная аллильная перегруппировка), что также приводит к изомеризации аллильных соединений:



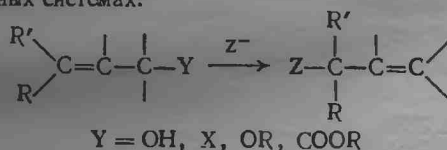
В соединениях с сопряженными двойными связями аллильная перегруппировка происходит с участием нескольких двойных связей, например:



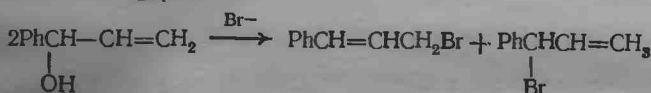
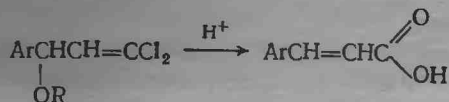
К аллильным перегруппировкам относят ацетилен-алленовую перегруппировку ФАВОРСКОГО — изомеризацию ацетиленовых соединений под действием щелочей (углеводороды) и хлористой меди (спирты, галогениды):



Аниотропные аллильные перегруппировки часто наблюдаются при реакциях замещения в аллильных системах:



Примеры:



1. Именные реакции, с. 410.

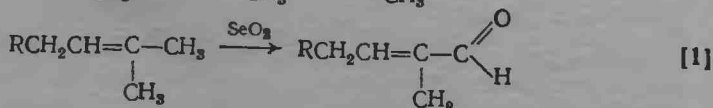
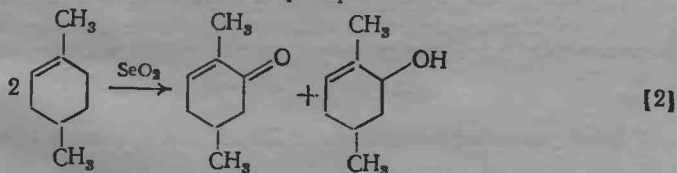
2. Ингольд, с. 704.

3. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. Л., Химия, 1968, с. 672.

4. De Mayo P. Molecular Rearrangements. New York — London, Interscience, 1963—1964, p. 27.

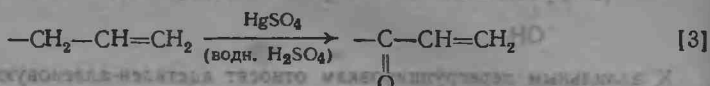
АЛЛИЛЬНОЕ БРОМИРОВАНИЕ см. Аллилбромирование АЛЛИЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Окисление этиленовых соединений в α -положении к двойной связи с образованием кетонов, спиртов, гидропероксидов, например:

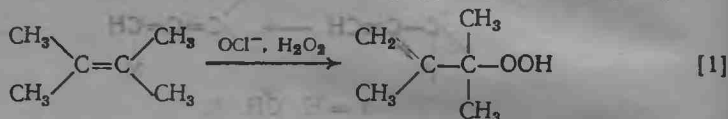


В качестве окислителей кроме диоксида селена используют хромовый ангидрид в пиридине, кислород, озон, N-бромсукцинимид и др.

Аллильное окисление олефинов в карбонильные соединения солями двухвалентной ртути в растворе сильной кислоты получило название реакции ДЕНИЖЕ:



Окисление часто сопровождается аллильной перегруппировкой, например:



Аллильное окисление олефинов под действием ацетатов ртути или трехвалентного марганца тоже сопровождается аллильной перегруппировкой и приводит к соответствующим ацетатам

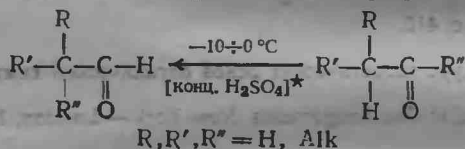


1. Кери — Сандберг, с. 336.
2. Физер, т. 6, с. 36; т. 7, с. 443.
3. Именные реакции, с. 169.
4. Физер, т. 7, с. 311, 430.

АЛЛИЛЬНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ см. Аллилхлорирование

АЛЬДЕГИДКЕТОННАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

Превращение альдегидов в изомерные кетоны в присутствии кислот:



★ Разбавленные минеральные кислоты ($\sim 100^\circ \text{C}$),

соли HgII ($\sim 100^\circ \text{C}$), ZnCl_2 ($\sim 350^\circ \text{C}$),

PX_5 в бензоле ($\sim 20^\circ \text{C}$), AlCl_3 ($\sim 0^\circ \text{C}$).

В реакцию вступают альдегиды с вторичным или третичным α -углеродным атомом. Как алкильные, так и арильные радикалы способны к миграции. У жирноароматических альдегидов мигрирует алкильный радикал, например:



Перегруппировка была открыта Даниловым и носит его имя.

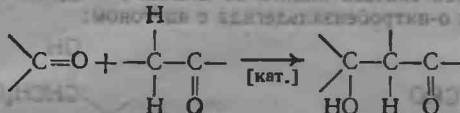
1. РИМИОС, т. 4, с. 210.
2. Mechanisms of Molecular Migrations, Ed. by B. S. Thyagargjan, New York, Interscience Publ., 1971, v. 4, p. 114.
3. Именные реакций, с. 159.

АЛЬДОЛИЗАЦИЯ см. Альдольная конденсация

АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ*

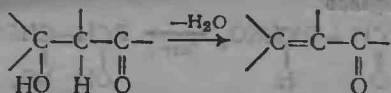
(Альдолизация; Альдольная реакция; Альдольное присоединение)

Присоединение одного альдегида к другому по связи $C=O$ с образованием соединения (альдоля), содержащего альдегидную и спиртовую группы, при каталитическом действии кислот или оснований:

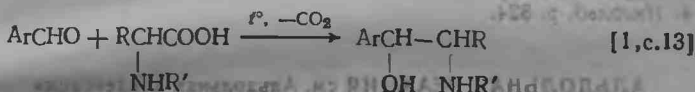


Легкость протекания альдольной конденсации возрастает в ряду: $CH_3CHO < RCH_2CHO < R_2CHCHO$. Реакция протекает как с разными, так и с одинаковыми молекулами альдегидов (АВТОКОНДЕНСАЦИЯ). В реакцию легко вступают и разнообразные кетоны. Описаны также продукты альдольной конденсации альдегидов с кетонами и альдегидов с кислотами.

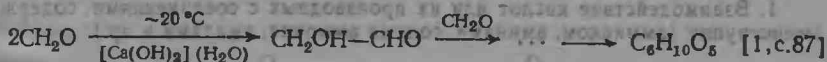
Продукты альдольной конденсации легко претерпевают дегидратацию с образованием непредельных соединений (КРОТОНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ):



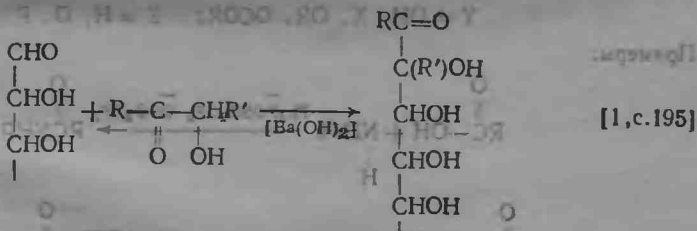
Альдольная конденсация ароматических альдегидов и аминокислот с последующим декарбоксилированием, приводящим к α -аминоспиртам, получила название реакции АКАБОРИ:



Альдольная автоконденсация формальдегида с образованием смеси гексоз («формозы») называется реакцией БУТЛЕРОВА:

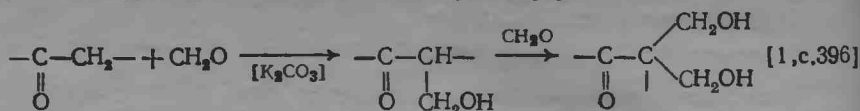


Альдольная конденсация моносахаридов с образованием высших кетоз получила название реакции ИСБЕЛЛА — ШАФФЕРА:

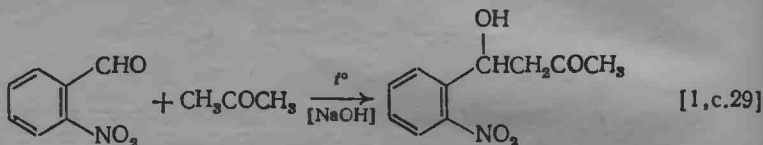


* В иностранной литературе используют термины «альдольное присоединение» или «альдолизация», а термин «альдольная конденсация» относят к реакциям, в которых последовательно происходят альдольная и кротоновая конденсации.

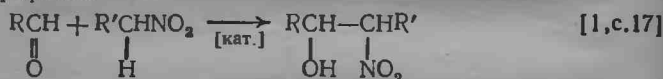
Оксиметилирование карбонильных соединений по ТОЛЛЕНСУ — результат альдольной конденсации с несколькими молекулами формальдегида:



Начальной стадией синтеза индиго по БАЙЕРУ — ДРЕВСЕНУ является альдольная конденсация *о*-нитробензальдегида с ацетоном:



Взаимодействие карбонильных соединений с веществами, содержащими подвижные атомы водорода, тоже может рассматриваться как присоединение альдольного типа и часто называется в литературе альдольной конденсацией. Примером такой реакции может служить реакция АНРИ — получение нитроспиртов из альдегидов и нитропарафинов:

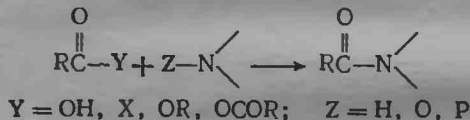


1. Именные реакции.
2. Кери — Сандберг, с. 38.
3. OR, v. 16, 444 p.
4. Ингольд, p. 824.

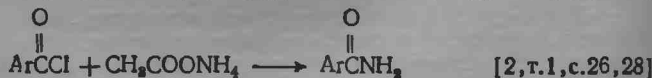
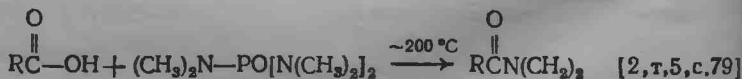
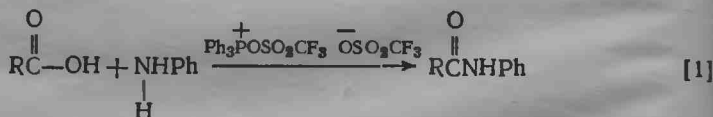
АЛЬДОЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ см. Альдольная конденсация АМИДИРОВАНИЕ

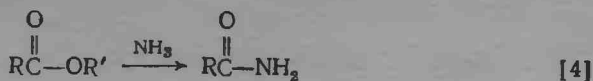
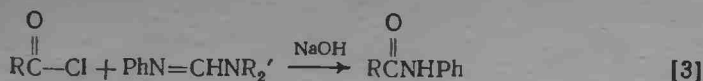
Получение амидов кислот следующими способами.

1. Взаимодействие кислот или их производных с соединениями, содержащими аминогруппу (аммиаком, аминами, солями аммония, амидами и др.):

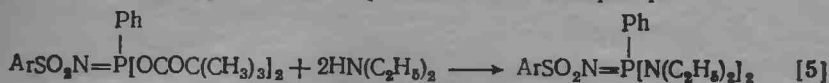


Примеры:

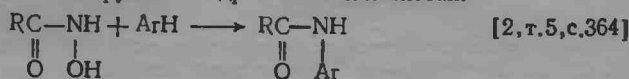




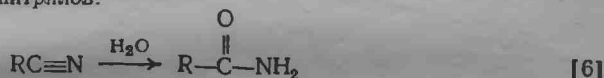
Осуществляют амидирование и некарбоновых кислот, например:



2. Замещение гидроксильной группы в гидроксамовых кислотах:



3. Неполный гидролиз нитрилов:

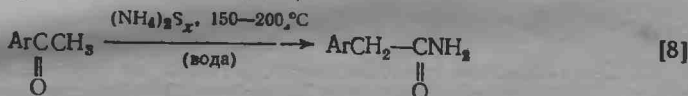


4. Фотохимическое присоединение формамида по тройной углерод-углеродной связи:



Способы 1 и 2 представляют собой реакции замещения, способы 3 и 4 являются реакциями присоединения.

Окислительно-восстановительным амидированием называют получение амидов нагреванием жирноароматических кетонов с раствором полисульфида аммония в запаянных трубках (реакция ВИЛЬГЕРОДТА):



См. также Переамидирование.

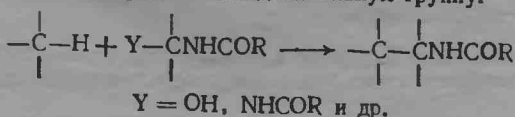
1. Hendrickson J. B., Schwarzman S. M. — Tetrahedron Lett., 1975, p. 277.
2. Физер, т. 5, с. 79.
3. Бюлер — Пирсон, т. 2, с. 389.
4. СОП, т. 3, сс. 26, 28; т. 4, с. 364.
5. Бабяк А. Г. и др. — ЖОХ, 1975, т. 45, с. 1255.
6. СОП, т. 4, с. 25, 499.
7. Friedman G., Kotem A. — Tetrahedron Lett., 1968, p. 3357.
8. Именные реакции, с. 114.

АМИДОАЛКИЛИРОВАНИЕ

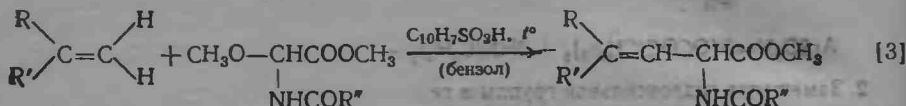
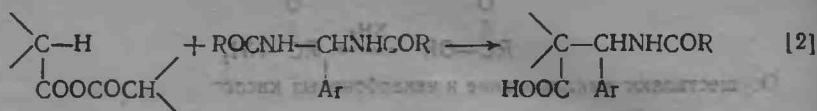
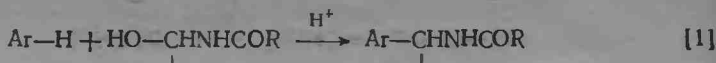
(Ациламиноалкилирование)

Введение амидоалкильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих методов.

1. Замещение атома водорода на амидоалкильную группу:

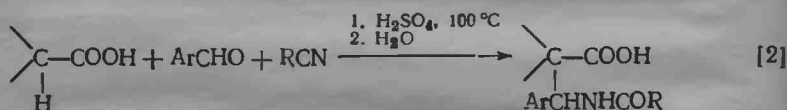
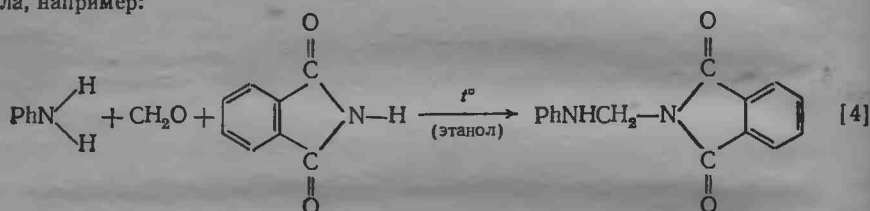


Например:

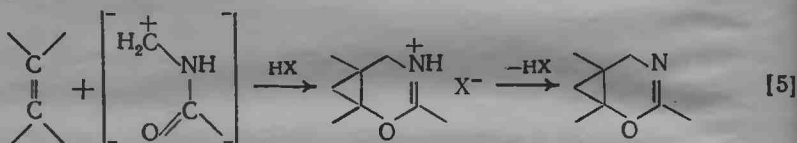


Аналогично замещают атом водорода на амидоалкильную группу у атомов кислорода или серы (О- и S-амидоалкилирование).

2. Замещение атома водорода на амидоалкильную группу, образование которой происходит в процессе реакции из альдегида и амида или из альдегида и нитрила, например:



3. Присоединение амидоалкильного катиона по двойной углерод-углеродной связи с образованием замещенных 5,6-дигидро-4Н-1,3-оксазинов:



См. также Амидометилирование.

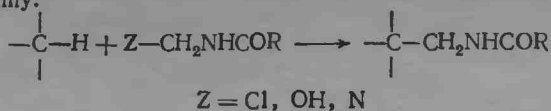
1. Ben-Ishal D. e. a. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1975, p. 349.
2. Giordano C. — Synthesis, 1973, p. 40.
3. Ben-Ishal D. e. a. — Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 1533.
4. Sekiya M., Ito K. — Chem. and Pharm. Bull., 1966, v. 14, p. 1007.
5. Giordano C. e. a. — Synthesis, 1971, p. 92.
6. Zaugg H. E. — Synthesis, 1970, p. 49.

АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЕ

(Ациламинометилирование)

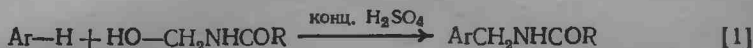
Введение амидометильной группы в молекулу органического соединения, как правило, путем замещения атома водорода с использованием следующих основных способов.

1. Взаимодействие с амидами, содержащими при атоме азота замещенную метильную группу:

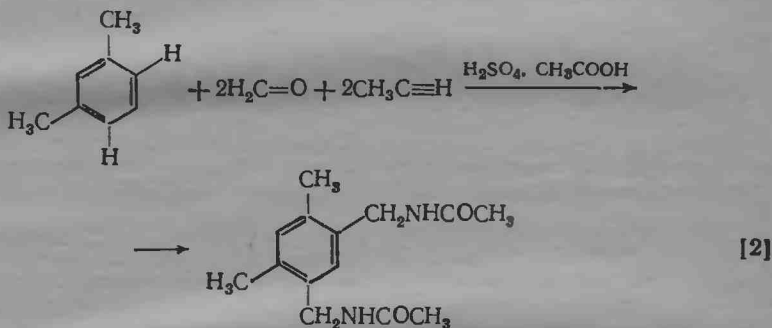


Аналогично вводят амидометильную группу к атому серы или азота (S-амидометилирование, N-амидометилирование).

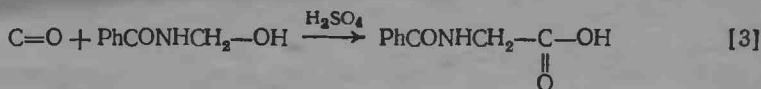
Амидометилирование ароматических соединений конденсацией их с N-оксиметиламидами под действием сильных кислот получило название реакции АИНХОР-НА:



2. Взаимодействие соединения с формальдегидом и амидом или нитрилом, в результате чего амидометильная группа образуется в момент реакции, например:



Амидометилированием называют также внедрение молекулы CO в связь кислород—углерод молекулы N-метилоламида:



1. Именные реакции, с. 9.

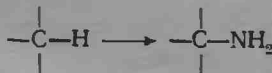
2. Mathieu — Weill-Raynal, v. 1, p. 111.

3. Giordano C. — Gazz. chim. ital., 1972, v. 102, p. 167.

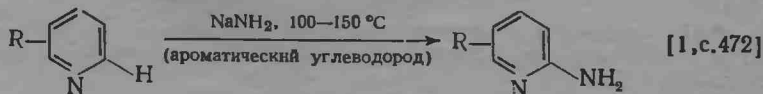
АМИНИРОВАНИЕ

Введение аминогруппы в молекулу органического соединения с помощью реакций замещения или присоединения.

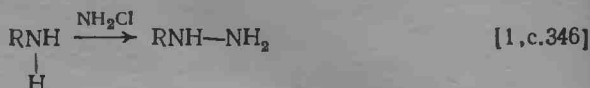
1. Замещение атома водорода на аминогруппу при действии амида натрия, гидроксилamina, хлорамина и др.:



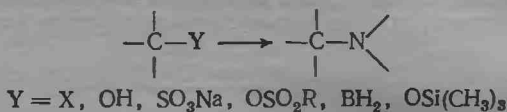
α -Аминирование пиридинов под действием амида натрия получило название реакции ЧИЧИБАБИНА:



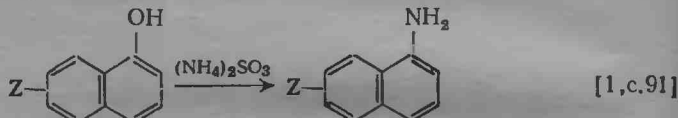
Аналогично осуществляется аминирование (N-аминирование), примером которого может служить синтез гидразинов по реакции РАШИГА из первичных аминов и хлорамина:



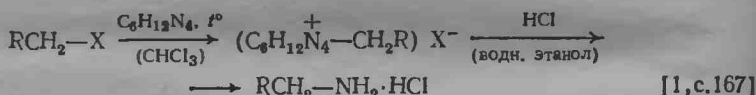
2. Замещение группы, отличной от водорода, на аминогруппу под действием аммиака, амидов металлов, аминов, солей аммония и др.*:



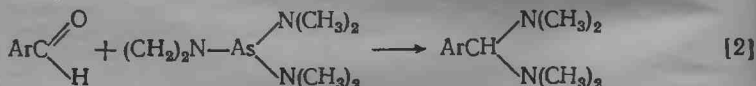
Замещение гидроксильной группы на аминогруппу у производных нафталина под действием бисульфита аммония получило название реакции БУХЕРЕРА:



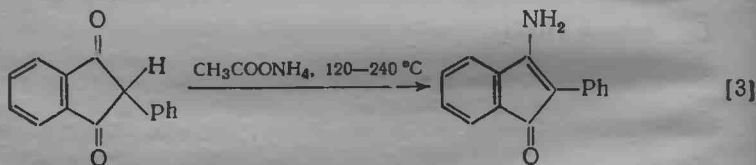
Примером непрямого аминирования является замещение атома галогена в алкилгалогенидах на аминогруппу через стадию образования четвертичных солей с уротропином и последующего гидролиза (реакция ДЕЛЕПИНА):



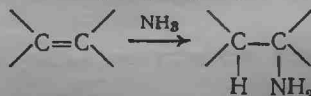
3. Замещение кислорода в карбонильных соединениях на аминогруппы (или группу) под действием аминорганочислительных соединений — трис(диметиламино)арсина, тетраakis(диметиламино)титана и т. п., например:



Аминирование циклических кетонов успешно осуществляют при действии ацетата аммония, например:



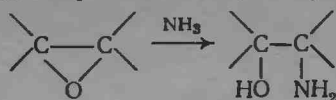
4. Присоединение аммиака по углерод-углеродной двойной связи**:



* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно, например, аминодехлорирование, аминодегидроксилирование, аминодесульфирование.

** Рекомендуемый термин — C=C-гидроаминирование.

К реакциям аминирования, протекающим по типу присоединения, относится также реакция размыкания оксиранового кольца с образованием α -аминоспиртов:



См. также Аминоборирование, Аминогидроксилирование, Аминомеркурирование, Араминирование, Ациламинирование, Восстановительное аминирование, Переаминирование.

1. Именные реакции.

2. Weingarten H. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 5974.

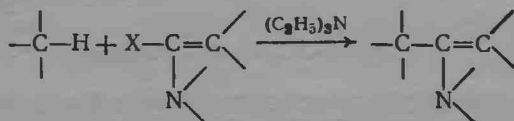
3. Физер, т. 1, с. 69.

4. Беркман Б. Е. Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов. М., Химия, 1964.

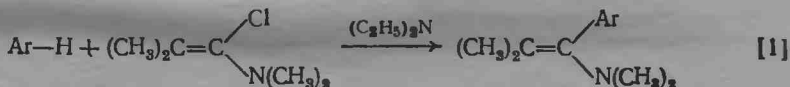
5. Шмитц Э. — Усп. хим., 1976, т. 45, с. 54.

АМИНОАЛКЕНИЛИРОВАНИЕ

Замещение атома водорода в молекуле органического соединения на аминокенильную группу:



Для аминоалкенилирования ароматических и гетероароматических соединений успешно используют 1-хлор-N,N,2-триметилпропенилами, например:



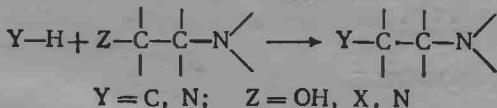
1. Физер, т. 7, с. 625.

2. Marchand-Brynaert J., Chosez L. — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 2869.

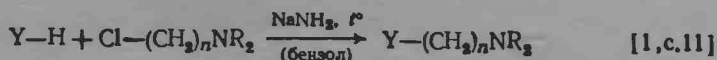
АМИНОАЛКИЛИРОВАНИЕ

Введение аминоалкильной группы в молекулу органического соединения с использованием следующих способов:

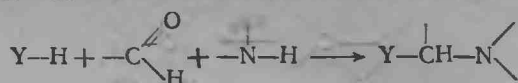
1. Замещение атома водорода на аминоалкильную группу при действии аминоспиртов, аминокалогенидов, диаминов:



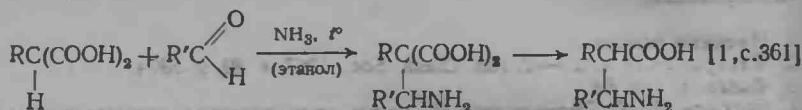
Аминоалкилирование соединений с подвижным атомом водорода при действии хлоралкиламинов в присутствии амида натрия получило название реакции АЙСЛЕБА:



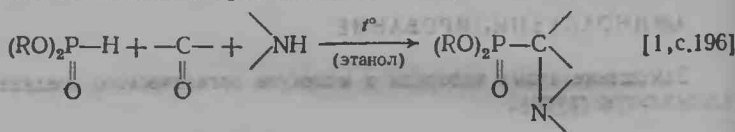
2. Замещение водорода на аминоалкильную группу, образующуюся в процессе реакции из альдегидов и аминов или аммиака:



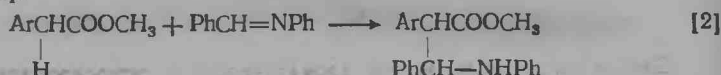
Примером такого аминоалкилирования может служить взаимодействие малоновой кислоты с альдегидами и аммиаком — первая стадия синтеза аминокислот по реакции РОДИОНОВА:



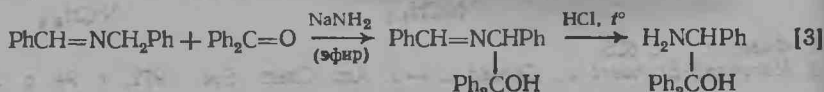
Аналогичное замещение подвижного водорода при атоме фосфора на аминоалкильную группу (Р-аминоалкилирование) с образованием эфиров α-аминоалкилфосфоновых кислот носит название реакции КАБАЧНИКА — ФИЛДСА:



3. Присоединение аминоалкилируемой молекулы по C=N-связи оснований Шиффа, например:



Аминоалкилированием называют также реакцию получения соединений, содержащих аминоалкильную группу, в результате присоединения оснований Шиффа по карбонильной группе кетонов с последующим гидролизом, например:



См. также Аминобензилирование, Аминометилирование, Аминоэтилирование.

1. Именные реакции.

2. *Schwenker G., Stanss S.* — Arch. Pharm., 1972, Bd. 305, S. 841.

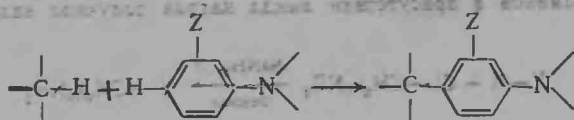
3. *Kaufmann Th. e. a.* — Angew. Chem., 1970, Bd. 82, S. 138.

4. *Hellmann H., Opitz G. L.* Aminoalkylierung. Darstellung und Eigenschaften der Kondensationsprodukte H-acider Stoffe mit Carbonylverbindungen und Aminen. Weinheim, Verl. Chem., 1960. 336 S.

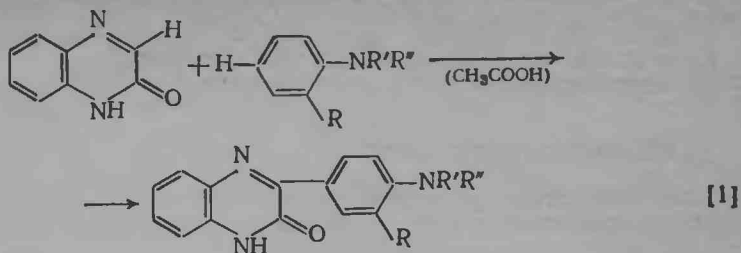
5. *Mathieu — Panico*, p. 100.

АМИНОАРИЛИРОВАНИЕ

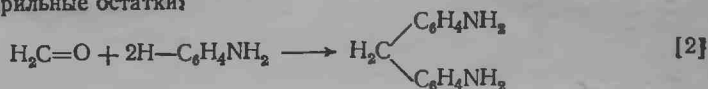
Введение аминоарильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



Например:



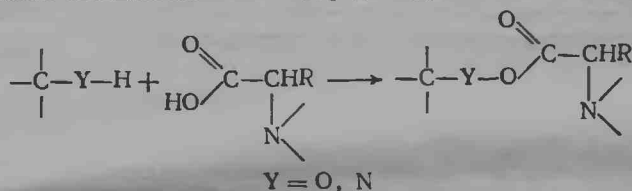
Аминоарилированием называют также замещение кислорода карбонильной группы на аминоарильные остатки:



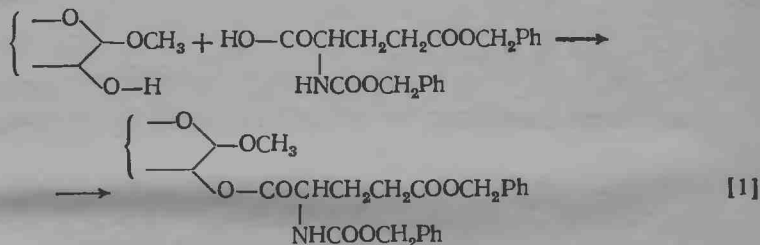
1. Чупахин О. Н. и др. — Химия гетероцикл. соед., 1977, с. 684.
2. Пат. 4625, 1965 г. (Япония); РЖХим, 1968, 14Н207П.

АМИНОАЦИЛИРОВАНИЕ

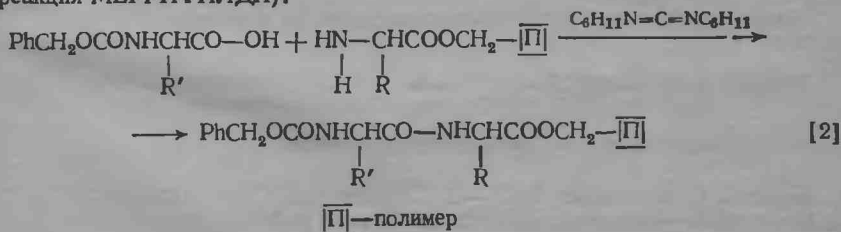
Введение аминоацильной группы в молекулу органического соединения, сопровождающееся замещением атома водорода гидроксиг- или аминогруппы:



Например:



Аминоацилирование является одной из стадий твердофазного синтеза пептидов (реакция МЕРРИФИЛДА):

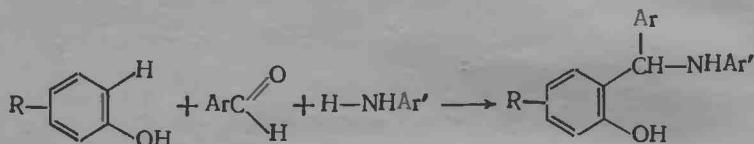


Аминоацилирование находит применение в химии сахаров, нуклеозидов, пептидов.

1. Cerny M. e. a. — Bull. Soc. chim. biol., 1963, v. 45, p. 601.
2. Именные реакции, с. 278.

АМИНОБЕНЗИЛИРОВАНИЕ

Замещение атома водорода в ароматическом ядре фенолов на бензильную группу, образующуюся в процессе реакции из ароматического амина и альдегида:



Аминобензилирование фенолов с использованием в качестве ароматического альдегида бензальдегида носит название реакции БЕТТИ [1].

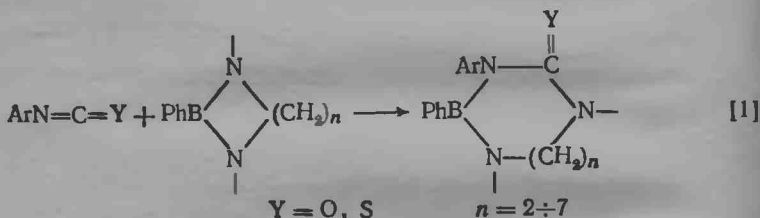
1. Именные реакции, с. 51.

АМИНОБОРИРОВАНИЕ

Введение аминогруппы и борсодержащего остатка в молекулу органического соединения в результате присоединения по кратной связи:



Наиболее изучено аминоборирование изоцианатов и изотиоцианатов при действии 1,3,2-диазаборциклоалканов, приводящее к образованию циклических продуктов:



Аналогично протекает аминоборирование по кратной связи углерод—кислород карбонильных соединений.

Аминоборирование гидразинборанами приводит к линейным соединениям, например:



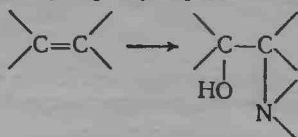
(рекомендуемый термин — C=N-аминоборирование)

1. Gerwarth U. W., Müller K.-D. — J. Organometal. Chem., 1978, v. 145, p. 1.
2. Nledenzu K. — Pure a. Appl. Chem., 1977, v. 49, p. 745.

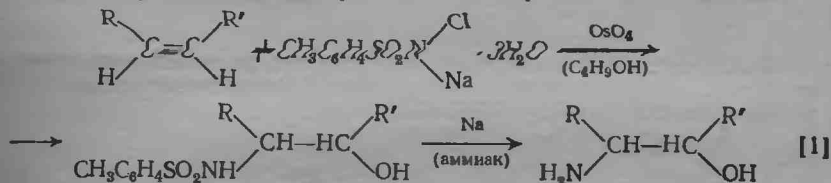
АМИНОГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ

(Оксаминирование)

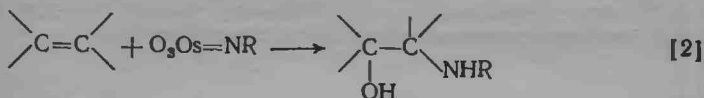
Введение амино- и оксигрупп в молекулу органического соединения в результате присоединения по двойной углерод-углеродной связи:



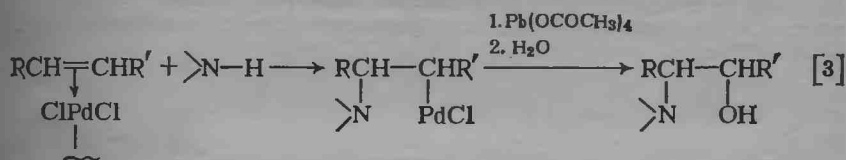
Аминогидроксилирование осуществляют совместным действием тригидрата хлорамина Т и тетроксид осмия в бутаноле с последующим восстановлением:



Описано аминогидроксилирование трюксо(трет-алкилимидо)осмием через стадию восстановления промежуточных осматов:



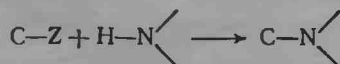
Многостадийный метод аминогидроксилирования состоит в превращении олефина в палладиевый комплекс, затем в аминопалладиевое соединение реакцией с аминами, затем в ацетоксипроизводное, гидролизующееся в аминоспирт:



1. Sharpless K. B. e. a. — J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 177.
2. Pafrick D. e. a. — Ibid., 1978, v. 43, p. 2628.
3. Bäckvall J.-E. — Tetrahedron Lett., 1975, p. 2225.

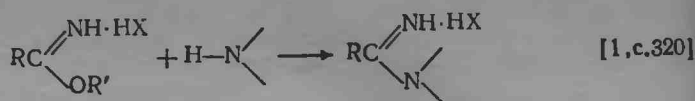
АМИНОЛИЗ

Расщепление молекулы органического соединения под действием аминов с образованием связи углерод-азот:

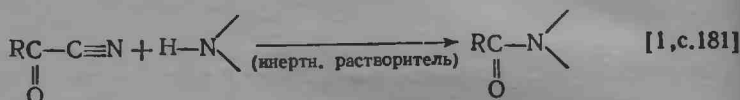


Аминолиз сложных эфиров приводит к амидам карбоновых кислот, имидов — к амидам дикарбоновых кислот.

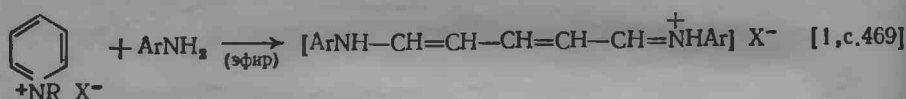
Аминолиз солей иминоэфиров с образованием амидинов получил название реакции ПИННЕРА:



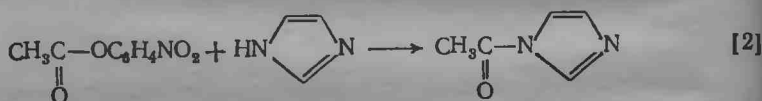
Расщепление аминами углерод-углеродной связи в кетонитрилах с образованием амидов карбоновых кислот называется реакцией ДОРНОВА — ТАЙДЕЛЯ:



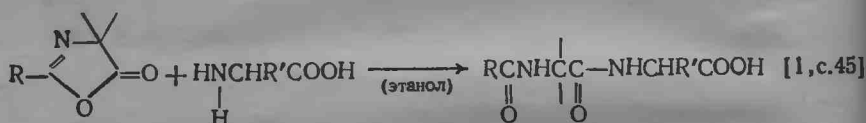
Аминолиз с раскрытием кольца пиридина под действием ароматических аминов с образованием дианилов енольной формы глутаконового альдегида получил название реакции ЦИНКЕ — КЕНИГА:



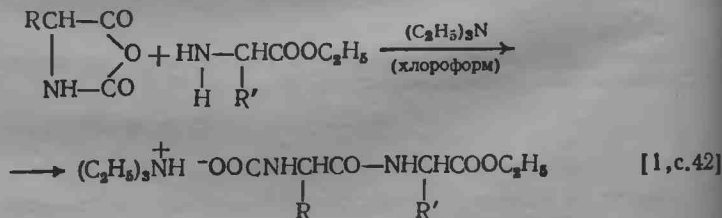
В качестве расщепляющих аминов при аминолизе можно использовать азот-содержащие гетероциклы, в частности, имидазол:



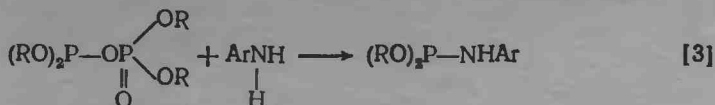
Аминолизом называют также реакции расщепления соединений аминокислотами или их производными с образованием связи углерод—азот. Аминолиз азлактонов при действии аминокислот с образованием пептидов называется реакцией БЕРГМАНА:



Аминолиз N-карбоксиангидридов аминокислот эфирами аминокислот — первая стадия контролируемого синтеза пептидов с определенной последовательностью аминокислот — носит название реакции БЕЙЛИ:



Термин «аминолиз» используют также для реакций расщепления элементарно-органических соединений под действием аминов с образованием связи элемент—азот, например*:



См. также Гидразинолиз.

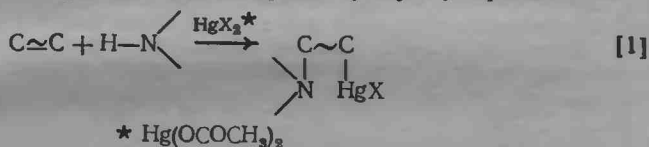
1. Именные реакции.

2. Pocker Y., Ellsworth D. L. — J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 2284.

3. Michalski J., Modro T. — Bull. Acad. pol. sci., Ser. sci. chim., 1962, v. 10, p. 327.

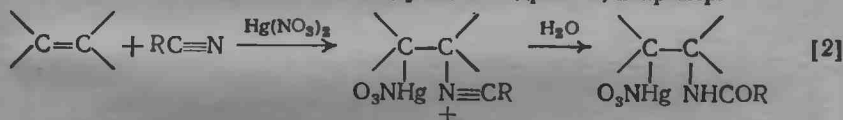
АМИНОМЕРКУРИРОВАНИЕ

Введение в молекулу органического соединения аминогруппы и ртутьсодержащего остатка в результате присоединения по кратной углерод-углеродной связи:

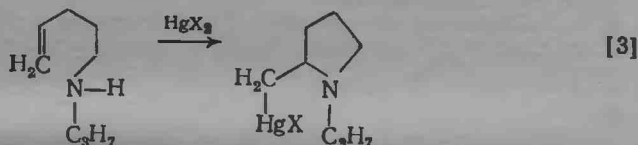


Присоединение происходит в соответствии с правилом Марковникова.

Аминомеркурированием называют также введение ациламиногруппы и ртутьсодержащего остатка в результате присоединения нитрилов и солей ртути по двойной связи этиленовых соединений и последующего гидролиза, например:



Внутримолекулярным аминомеркурированием в литературе называют также следующие процессы:



являющиеся одним из способов синтеза азотсодержащих гетероциклов.

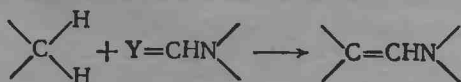
1. Lattes A., Perie J. J. — C. r. Acad. sci., 1966, v. 262, p. 159.

2. Hodjat-Kachani H. e. a. — J. Organometal. Chem., 1975, v. 96, p. 175.

3. Латт А. — Химия гетероцикл. соед., 1975, с. 7.

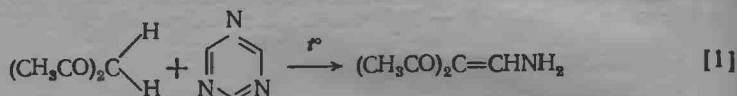
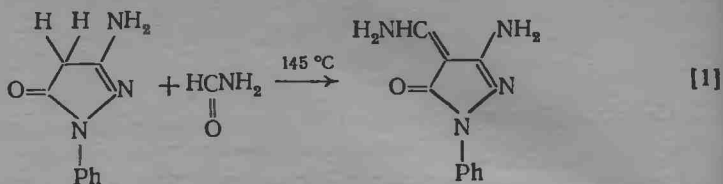
АМИНОМЕТИЛЕНИРОВАНИЕ

Замещение атомов водорода активированной метиленовой группы на аминометиленовую группу:

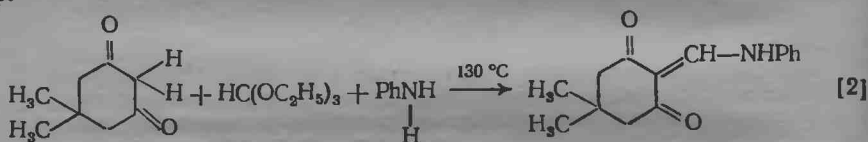


* Более точным названием этой реакции будет Р-аминолиз.

В качестве реагентов — источников аминотиленовой группы применяют формамиды и их азотистые и сернистые аналоги (формамидин, *симм*-триазин, *S*-алкилизотиоформамид), например:



Аминотиленирование осуществляется также при действии комплексов диметилформамида с фосгеном или с хлороксидом фосфора либо при действии ацетата диметилформамида. Успешно используют и метод образования аминотиленовой группы «*in situ*» из ортомуравьиного эфира и амина или карбамида, например:



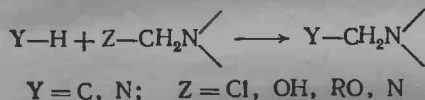
1. Mathieu — Weill-Raynal, p. 229.

2. Zacharias G. e. a. — Monatsch. Chem., 1975, Bd. 106, S. 963.

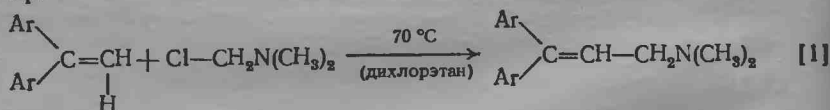
АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ

Введение аминотилеальной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих способов.

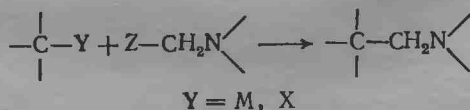
1. Замещение атома водорода на аминотилеальную группу при действии хлорметил-, оксиметил-, алкоксиметиламинов, диаминометанов и др.:



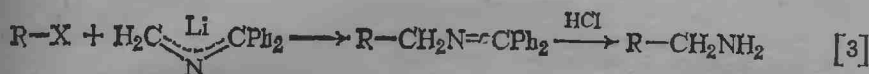
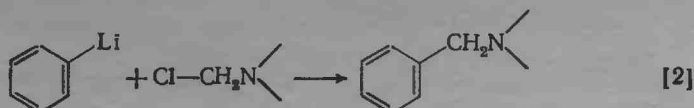
Например:



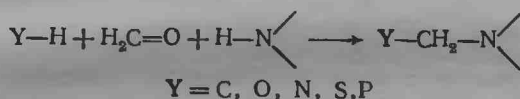
2. Замещение атомов металла или галогена на аминотилеальную группу:



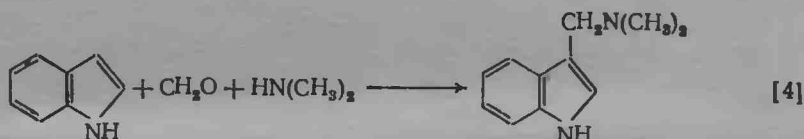
Например*:



3. Замещение атома водорода на аминотетильную группу, образующуюся в процессе реакции из формальдегида и амина или аммиака:

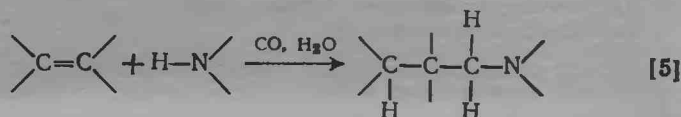


Например:

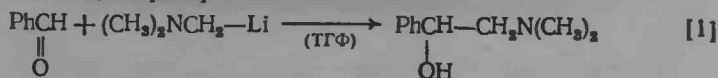


Этот метод носит название реакции МАННИХА.

4. Присоединение по двойной углерод-углеродной связи этиленовых соединений водорода и аминотетильной группы, образующейся в процессе реакции из монооксида углерода, амина и воды:



5. Присоединение аминотетильной группы по кратной связи углерод-кислород альдегидов и кетонов, например:

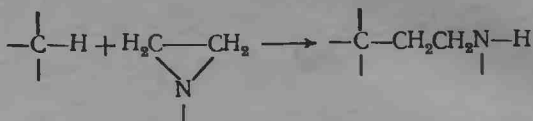


1. Böhme H., Fresenius W. — Arch. Pharm., 1972, Bd. 305, S. 601.
2. Mathieu — Weill-Raynal, p. 82.
3. Kauffmann T. e. a. — Chem. Ber., 1977, Bd. 110, S. 2659.
4. Именные реакции, с. 268.
5. Физер, т. 7, с. 424.

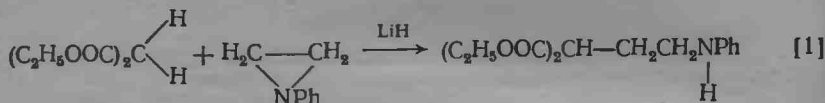
* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — аминотетилдеметаллирование, аминотетилдегалогенирование.

АМИНООКИСЛЕНИЕ см. Аммоксилирование АМИНОЭТИЛИРОВАНИЕ

Введение аминоэтильной группы в молекулу органического соединения в результате присоединения к азиридидам по концам разорвавшейся связи углерод—азот:

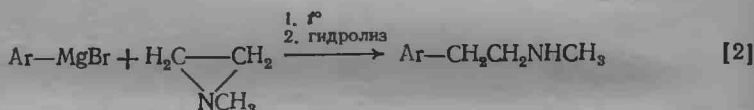


В реакцию вступают соединения, содержащие подвижный атом водорода (триарилметаны, малоновый эфир и др.), например:



Аналогично можно ввести аминоэтильную группу к атому азота или серы (N-аминоэтилирование, S-аминоэтилирование).

Подобно соединениям с подвижным водородом реагируют с азиридидами арилмагнийбромиды, давая соответствующие продукты аминоэтилирования, например:

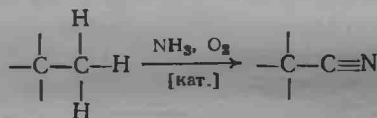


1. Stamm H., Wiesert W. — Chem. Ber., 1978, Bd. III, S. 502.
2. Bucourt R., Vignau M. — Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 1190.

АММОКСИДИРОВАНИЕ

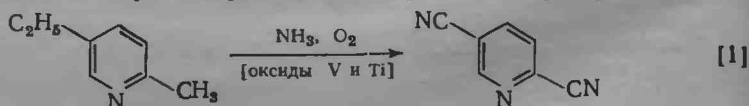
(Аминоокисление; Окислительное аминирование;
Окислительный аммонолиз; Оксиаммонолиз;
Циандеметилование)

Одностадийный каталитический процесс синтеза нитрилов путем сопряженного окисления углеводородов и аммиака молекулярным кислородом:



Катализаторами служат обычно оксиды переходных металлов.

Реакция является общей для парафинов, олефинов, циклопарафинов, циклоолефинов, ароматических углеводородов и алкилпиридинов, например:



Большое практическое значение имеет аммоксилирование пропилена, приводящее к образованию акрилонитрила.

Процессом, родственным аммоксидированию, является реакция АНДРУСОВА — промышленный способ синтеза цианистого водорода соокислением метана и аммиака на платиновом катализаторе [2].

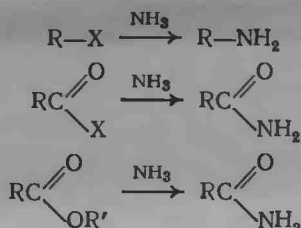
1. Суворов Б. В., Букейханов Н. Р. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 62.
2. Именные реакции, с. 17.
3. Hadley D. J. — Chem. a. Ind., 1961, № 8, p. 238.
4. Колчин И. К. — Усп. хим., 1974, т. 43, с. 1050.
5. Суворов Б. В., Букейханов Н. Р. Окислительные реакции в органическом синтезе. М., Химия, 1976, с. 123.

АММОНОЛИЗ

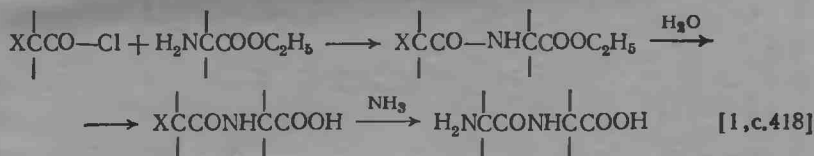
Расщепление связей в органическом соединении под действием аммиака:



В реакцию вступают соединения различных классов: алкилгалогениды, сложные эфиры, ангидриды и галогенангидриды кислот и др., например:



Аммонолиз является одной из стадий получения пептидов из хлораигидридов α-галогензамещенных кислот и аминокислот (реакция ФИШЕРА):



Синтез пиримидиновых нуклеозидов по реакции ХИЛБЕРТА — ДЖОНСОНА — РИСТА также включает стадию аммонолиза:



Иногда аммонолиз определяют как образование амидов кислот в результате обменного расщепления производных карбоновых кислот аммиаком.

См. также Аммоксидирование.

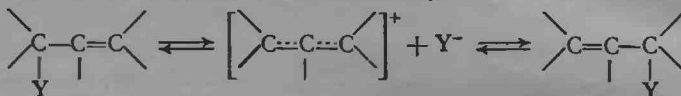
1. Именные реакции.
2. Несмеянов, т. 1, с. 168, 212.

3. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. Пер. с нем./Под ред. И. Л. Кнулянца. М., Мир, 1965, с. 257.
4. Ogata Y. e. a. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1979, v. 52, p. 1473.

АНИОНОТРОПИЯ

(Анионотропные превращения)

Молекулярные перегруппировки ненасыщенных органических соединений, сопровождающиеся миграцией отрицательно заряженной (нуклеофильной) группы и изменением положения кратных связей в молекуле:



Y = X, RCOO, OH, CHO и др.

Легкость превращения определяется способностью нуклеофильной группы образовывать устойчивый анион, а также устойчивостью промежуточного неклассического иона карбония.

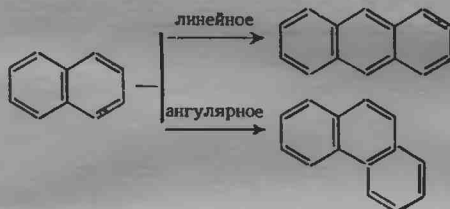
См. также Аллильная перегруппировка.

1. Реутов О. А. Теоретические проблемы органической химии. М., Изд-во МГУ, 1964, с. 591, 623.
2. Ингольд, с. 224, 699.

АННЕЛИРОВАНИЕ

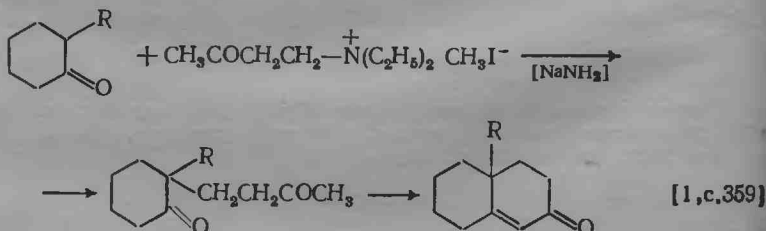
(Авиулизация)

Реакция, приводящая к образованию конденсированных систем. Различают линейное и ангулярное аннелирование:

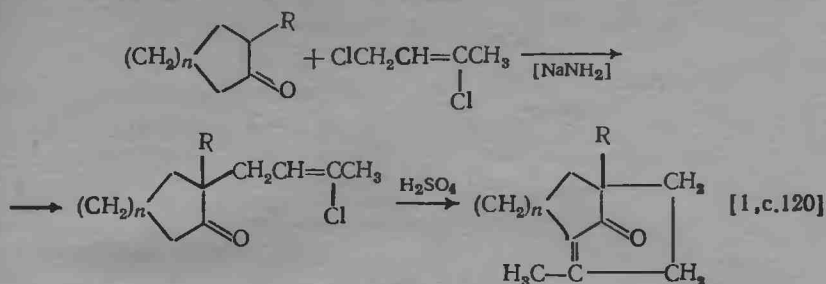


Термин используют для обозначения «пряциклизации» карбо- и гетероциклов с любым количеством членов.

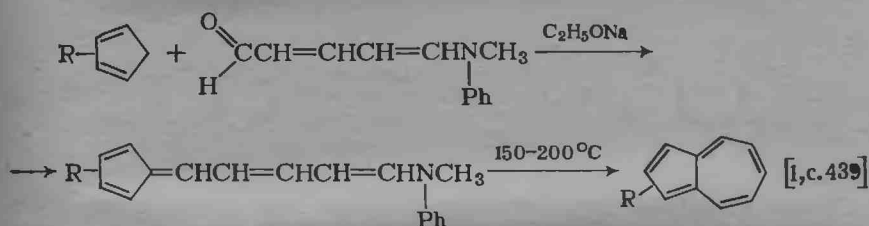
Аннелированием по РОБИНСОНУ, или реакцией РОБИНСОНА — МАННИХА, называют получение бициклических непредельных кетонов конденсацией циклоалканонов с основаниями Манниха с последующей внутримолекулярной кротоновой конденсацией:



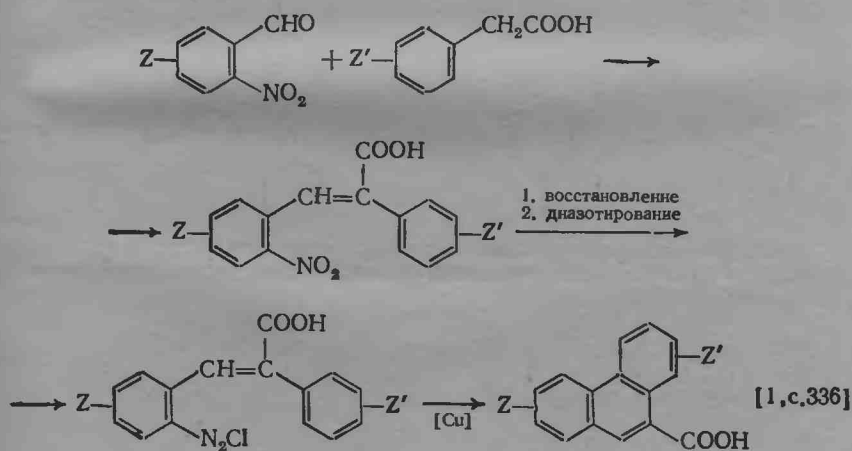
Аннелирование шестичленного цикла позволяет превращать моноциклические кетоны в бициклические конденсацией с 1,3-дихлорбутеном по реакции ВИХТЕРЛЕ:



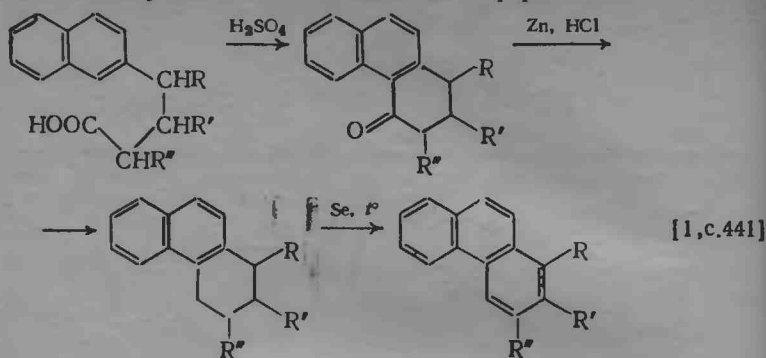
Примером аннелирования семичленного цикла может служить синтез азауленов по реакции ХАФНЕРА из циклопентадиенов и монометиланилинового производного енольной формы глутаконового альдегида:



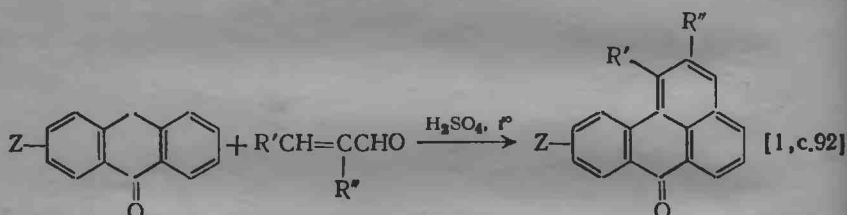
Ангулярное аннелирование является методом синтеза различных полициклических конденсированных систем. Так, синтез ПШОРРА приводит к получению фенантронов циклизацией солей диазония (из ароматических о-нитроальдегидов и арилуксусных кислот):



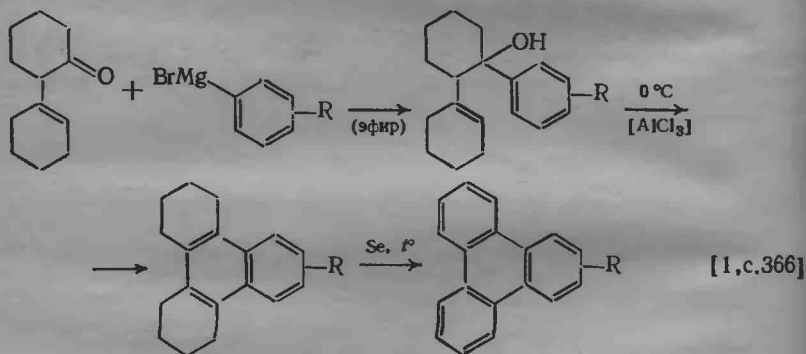
Реакция ХЕЙУОРТА позволяет получить фенантрены циклизацией γ -нафтил-масляных кислот с последующим восстановлением и дегидрированием:



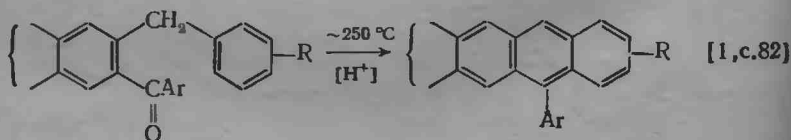
Реакция БЭЛЛИ — ШОЛЛЯ приводит к образованию бензантронов при конденсации антронов с α, β -непредельными альдегидами:



Реакция РЭПСОНА дает возможность получить трифенилены из циклогексанилциклогексанона и арилмагнийбромидов с последующей циклизацией и дегидрированием:



Аннелирование ароматического кольца при циклодегидратации диарилкетонов, имеющих в орто-положении замещенную бензильную группу, получило название реакции БРЭДШЕРА:



См. также Спироаннелирование.

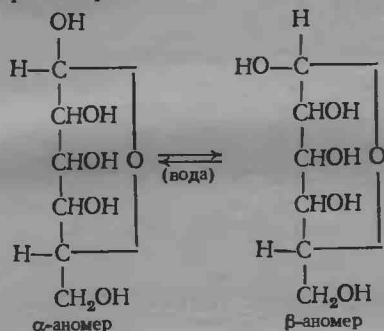
1. Именные реакции.
2. *Trost B. M.* — *Pure and Appl. Chem.*, 1975, v. 43, p. 563.
3. *Jung M.* — *Tetrahedron*, 1976, v. 32, p. 3.
4. *Kametani T., Nemoto H.* — *Heterocycles*, 1978, v. 10, p. 349.

АННУЛИЗАЦИЯ см. Аннелирование

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ см. Электроокисление

АНОМЕРИЗАЦИЯ

Изменение положения атома водорода и гидроксильной группы у углеродного атома, связанного с полуацетальным гидроксилом (у аномерного углерода), в молекулах циклических форм сахаров:



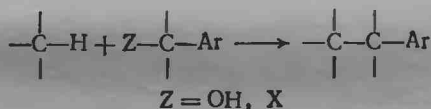
1. *Несмеянов*, кн. 1, с. 428.
2. *Кочетков Н. К. и др.* *Химия углеводов*. М., Химия, 1967, с. 188, 190, 211.

АЛКИЛИРОВАНИЕ

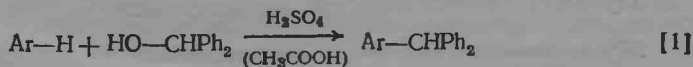
(Арилалкилирование)

Введение арилалкильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

1. *Замещение* водорода на арилалкильную группу при действии соответствующих спиртов или галогенидов:

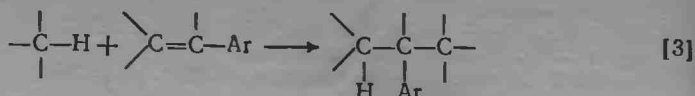


Примеры:



Аналогично можно провести арилалкилирование по атому азота (N-аралкилирование).

2. Присоединение аралкилируемой молекулы к арилсодержащим этиленовым соединениям:



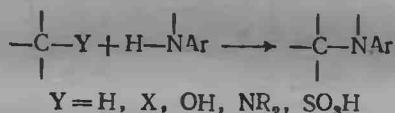
См. также Бензилирование.

1. *Betel D. e. a.* — J. Chem. Soc., 1959, p. 3134.
2. *Hass H. B. e. a.* — J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 2290.
3. *Гаджибадиев А. А., Архинов М. Г.* — Изв. ВУЗов Хим. и хим. технол., 1971, т. 14, с. 472.

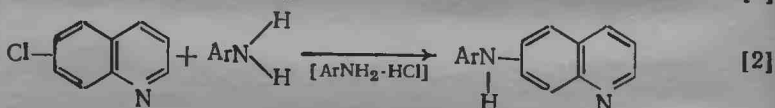
АРАМИНИРОВАНИЕ

(Ариламилирование)

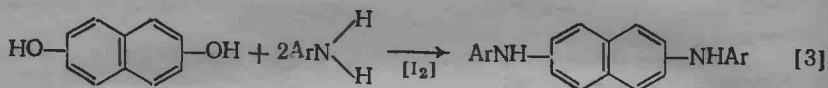
Введение ариламиногруппы в молекулу органического соединения путем замещения*:



Примеры:



Арамилирование путем замещения оксигруппы в диоксинафталинах при нагревании с ароматическими аминами получило название реакции КНЕВЕНА-ГЕЛЯ:



1. *Ворожцов Н. Н.* Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М., Госхимиздат, 1955, с. 466.
2. *Бурмистров С. И., Литвинов В. С.* — Химия гетероцикл. соед., 1976, с. 661.
3. Именные реакции, с. 215.

АРИЛАЛКИЛИРОВАНИЕ см. Аралкилирование

АРИЛАМИНИРОВАНИЕ см. Арамилирование

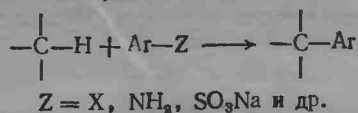
АРИЛГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ см. Оксиарилирование

* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно, например, ариламинодегалогенирование, ариламинодегидроксилирование, ариламинодесульфирование.

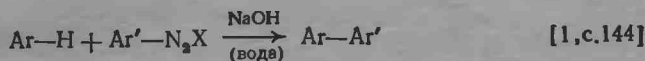
АРИЛИРОВАНИЕ

Введение арильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

1. *Замещение* атома водорода на арильную группу при действии ароматических галогенидов, аминов, солей сульфокислот, ангидридов и др.:

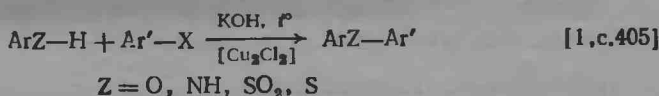


Арилирование ароматических соединений солями диазония с образованием диарилов получило название реакции ГОМБЕРГА — БАХМАНА — ХЕЯ:

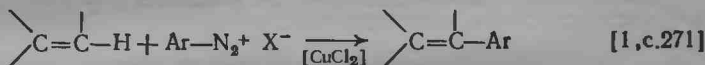


Аналогичным образом можно осуществлять арилирование по атомам азота, кислорода, серы (N-арилирование, O-арилирование, S-арилирование).

Замещение водорода в фенолах, ароматических аминах, арилсульфиновых кислотах на арильную группу при конденсации с арилгалогенидами называют реакцией УЛЬМАНА:

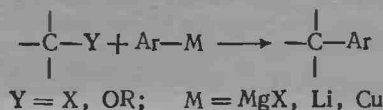


Арилирование непредельных соединений действием солей арилдазония называется реакцией МЕЕРВЕЙНА:

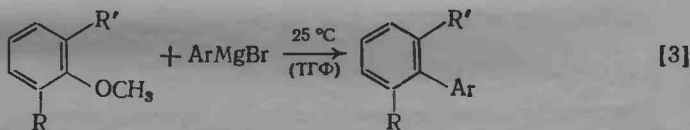


Перспективным синтетическим методом является арилирование непредельных соединений арилсодержащими комплексами переходных металлов, например ArPdX [2].

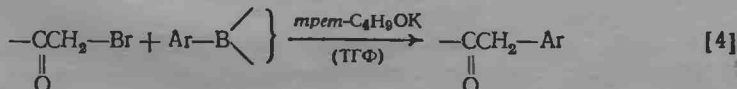
2. *Замещение* группы, отличной от водорода, на арильную группу:



Например*:

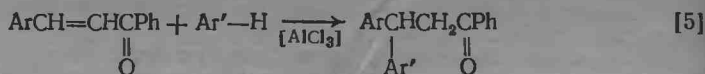


Для замещения брома в бромкетонах или эфирах бромкарбоновых кислот на арильную группу успешно используют В-арил-9-борабицикло[3.3.1]нонан:

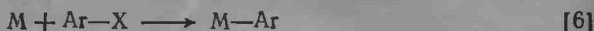


* По номенклатуре реакций замещения эта реакция может быть названа более точно — арилдеалкоксилирование.

3. Присоединение ароматических соединений к активированной кратной связи*:



Арилированием называют также получение металлоорганических соединений взаимодействием арилгалогенидов с металлами:



См. также Аминоарилирование, Галогенарилирование, Гетарилирование, Динитрофенилирование, Оксиприлирование, Фенилирование, Хлорфенилирование.

1. Именные реакции.

2. Волкова Л. Г. и др. — Усп. хим., 1975, т. 44, с. 1217.

3. Meyers A. J., Mihelich E. D. — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 73—83.

4. Физер, т. 6, с. 29.

5. Бюлер — Пирсон, т. 2, с. 131.

6. Вейганд-Хильгетт, с. 634.

7. Maitlis P. M. The Organic Chemistry of Palladium, New York, Acad. Press, 1971, v. 2. 216 p.

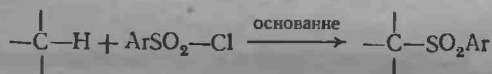
8. OR, v. 24, p. 225.

АРИЛОКСИЛИРОВАНИЕ см. Ароксиприрование

АРИЛСУЛЬФОНИЛИРОВАНИЕ

(Арилсульфоилирование)

Введение арилсульфонильной группы в молекулу органического соединения в результате замещения атома водорода:



Аналогичным образом замещается на арилсульфонильную группу атом водорода при кислороде и азоте (О-арилсульфоилирование, S-арилсульфоилирование).

См. также Тозирирование.

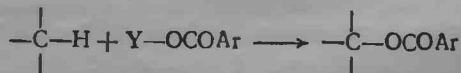
1. Визгерт Р. В., Максименко Н. Н. — Ж. орг. хим., 1978, т. 14, с. 1031.

2. Черных В. П. и др. — Фарм. ж., 1976, № 6, с. 29.

АРИЛСУЛЬФОНИРОВАНИЕ см. Арилсульфоилирование

АРОИЛОКСИЛИРОВАНИЕ

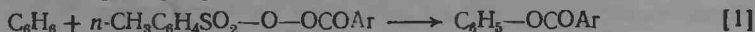
Введение ароилоксигруппы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



Реакцию проводят при электролизе с использованием ароматических кислот. В ароматических соединениях атом водорода успешно замещается на ароилокси-

* Рекомендуемый термин — C=C-гидроарилирование.

группу при действии арилсульфонилпероксидов, например:



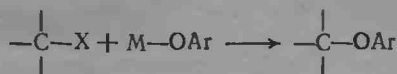
См. также Бензоилоксилирование.

1. Kobayashi M. e. a. — Chem. Lett., 1976, p. 181.
2. Анискова Л. В. и др. — Электрохимия, 1973, т. 9, с. 425.

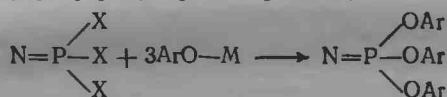
АРОКСИЛИРОВАНИЕ

(Арилоксилирование)

Введение ароксигруппы в молекулу органического соединения при взаимодействии галогенидов с фенолятами*:



Аналогичным образом можно ввести в молекулу органического соединения ароксигруппу к атому фосфора (Р-ароксилирование):

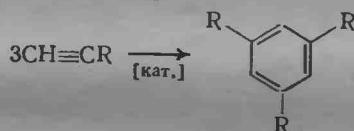


1. Штейнберг Я. Б., Ткаченко С. С. — Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, с. 904.
2. Деркач Г. И. и др. Фосфазосоединения. Киев, Наукова Думка, 1965, с. 34, 111, 168.

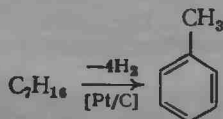
АРОМАТИЗАЦИЯ

Реакции образования ароматических соединений из соединений алифатического, алициклического и гетероциклического рядов. Ароматизации подвергаются соединения различных классов: углеводороды, кетоны, альдегиды, хиноны и др.

Ароматизация происходит в результате дегидрирования, дегидроциклизации, дегидратации, изомеризации, конденсации и др. или является следствием нескольких процессов. Ее часто осуществляют в условиях катализа платиной, палладием, оксидами металлов. Так, ацетилен и его соединения превращаются в соответствующие замещенные бензолы, например:

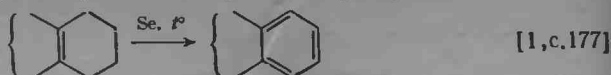


Парафины образуют ароматические углеводороды в результате каталитической дегидроциклизации на платинированном угле, например:

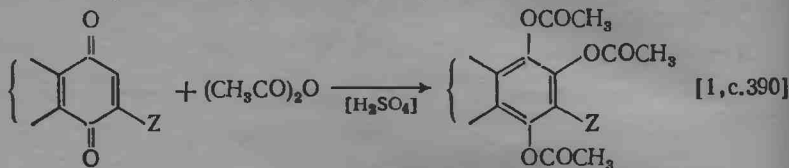


* Данное превращение является частным случаем реакции Вильямсона — алкилирования спиратов или фенолятов алкилгалогенидами (Именные реакции, с. 403).

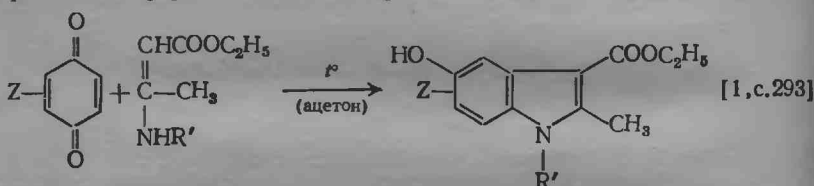
Ароматизация алициклических соединений успешно осуществляется под действием окислителей, таких, как сера, селен, хлорамин, например:



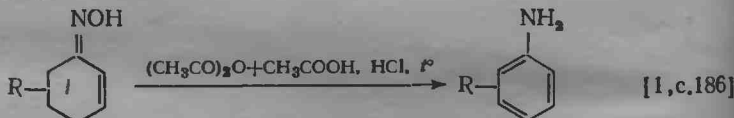
Ароматизация хинонов при действии уксусного ангидрида с образованием ацетатов трехатомных фенолов получила название реакции ТИЛЕ — ВИНТЕРА:



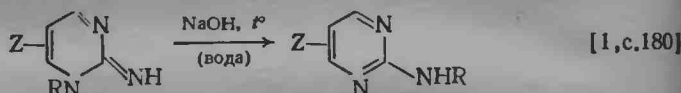
Циклоконденсация бензохинонов с эфирами N-монозамещенных β-аминокротоновых кислот (реакция НЕНИЦЕСКУ) сопровождается ароматизацией и приводит к образованию эфиров 5-оксиндол-3-карбоновых кислот:



Ароматизация кольца циклогексена в результате перегруппировки оксимов α,β-неспредельных алициклических кетонов в ароматические амины получила название перегруппировки ЗЕМЛЕРА — ВОЛЬФА — ШРЕТЕРА:



Ароматизация гетероциклических соединений происходит, например, при перегруппировке ДИМРОТА:



Процессы ароматизации протекают также в условиях биохимического синтеза в растительных и животных организмах.

Реакции ароматизации имеют большое препаративное и промышленное значение, в частности, при нефтепереработке, для обогащения различных видов нефтяного сырья ароматическими углеводородами.

См. также Дегидроароматизация, Дегидроциклизация, Дегидроциклодимеризация, Диенол-бензольная перегруппировка, Диенон-феиольная перегруппировка.

1. Именные реакции.

2. Несмеянов, т. 2, с. 10, 18, 21.

3. Платэ А. Ф. Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов, М. — Л., Изд-во АН СССР. 1948. 262 с.

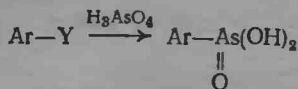
4. Физер, т. 1, с. 291, 364, 408, т. 5, с. 178.

5. Вольпин М. Е. — Усп. хим., 1960, т. 29, с. 298.

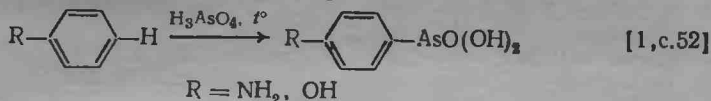
АРСЕНИРОВАНИЕ

(Арсонирование)

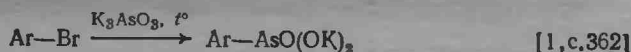
Введение группы $\text{AsO}(\text{OH})_2$ в молекулу ароматического соединения путем замещения атома водорода или какого-либо другого атома или группы под действием мышьяковой кислоты или ее солей*:



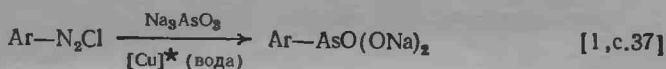
Арсенирование ароматических фенолов и аминов в *пара*-положение при действии мышьяковой кислоты получило название реакции БЕШАНА:



Арсенирование арилбромидов при действии арсенита натрия или калия называют реакцией РОЗЕНМУНДА:

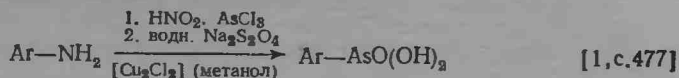


Арсенирование солей арилдазона арсенитами натрия или калия в присутствии металлических катализаторов называется реакцией БАРТА:



* Ag, Ni, Co и др.

Арсенирование ароматических аминов через стадию диазотирования диазотированием в присутствии трихлорида мышьяка и следов хлорида меди(I) носит название реакции ШЕЛЛЕРА:



1. Именные реакции.

2. Органические реакции, т. 2, с. 462.

АРСЕНИРОВАНИЕ см. Арсенирование

АУРИРОВАНИЕ

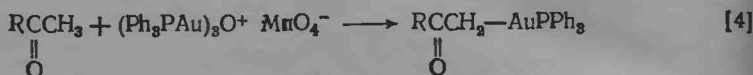
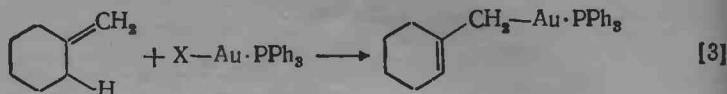
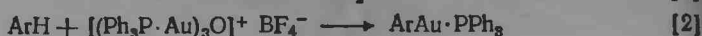
Введение золотосодержащего остатка в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



В качестве аурирующих агентов используют галогениды трехвалентного золота, а также соединения одновалентного золота с координационно присоединенным лигандом.

* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно, например арсендеаминирование, арсендегалогенирование.

Примеры:



1. Несмеянов, т. 2, с. 416.

2. Несмеянов А. Н. и др. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 2844; там же, 1979, с. 2054.

3. Розенберг В. И. и др. — ДАН СССР, 1975, т. 225, с. 1082.

4. Первалова Э. Г. и др. — Вестн. МГУ, сер. 2, т. 20, с. 299.

АУТОКОНДЕНСАЦИЯ см. Автоконденсация

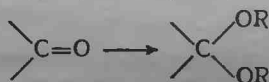
АУТООКИСЛЕНИЕ см. Автоокисление

АУТООКСИДАЦИЯ см. Автоокисление

АЦЕТАЛИЗАЦИЯ

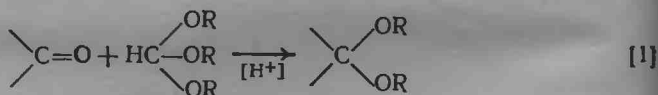
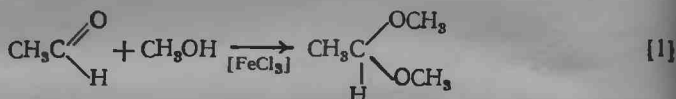
(Ацеталирование; Кетализация)

Превращение альдегидов (кетон) в ацетали (кетали):

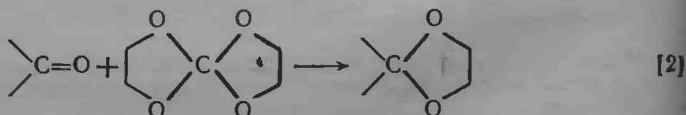


Термин «ацетализация» часто используют и вместо термина «кетализация».

Ацетализацию обычно проводят либо при действии спиртов в присутствии кислотных катализаторов, либо ортоэфиров в присутствии следов сильных кислот, например:



Циклические ацетали (диоксолааны) получают из карбонильных соединений действием гликолей или диэтиленортокарбоната:



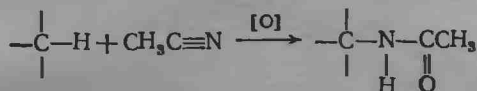
См. также Гликозидирование, Кетализация, Переацетализация, Тиаоацетализация.

1. Вейганд-Хильгетаг, с. 353, 357.
2. Barton D. H. R. e. a. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1975, p. 432.
3. Бюлер — Пирсон, с. 591.
4. Toullec J., Alaya M. — Tetrahedron Lett., 1978, p. 5207.

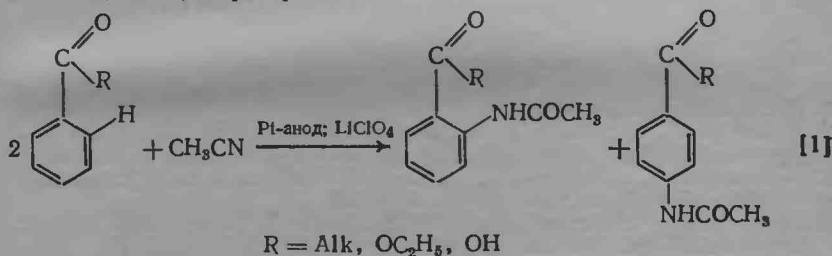
АЦЕТАЛИРОВАНИЕ см. Ацетализация

АЦЕТАМИДИРОВАНИЕ

Замещение атома водорода в органическом соединении на ацетамидную группу, образующуюся из ацетонитрила в результате электрохимического окисления:



Метод является общим для эфиров алифатических кислот, адамантанов, ароматических соединений, например:

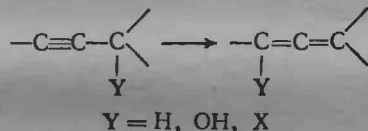


1. Becker J. Y., Miller L. L. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1975, p. 262.
2. Bewick A. e. a. — Tetrahedron Lett., 1976, p. 631.
3. Miller L. L., Katz M. — J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem., 1976, v. 72, p. 329.

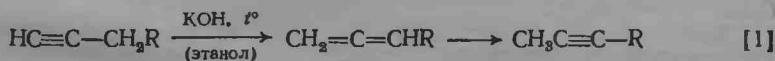
АЦЕТИЛЕН-АЛЛЕНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

(Пропаргиловая перегруппировка)

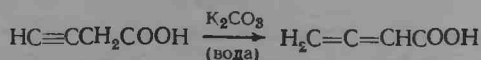
Превращение ацетиленовых соединений в алленовые в результате перегруппировки:



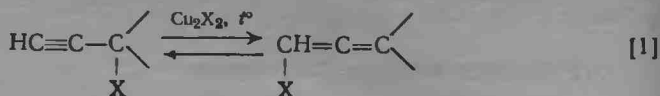
Ацетилен-алленовая перегруппировка является промежуточной стадией перегруппировки ФАВОРСКОГО — изомеризации ацетиленовых углеводородов под действием щелочей:



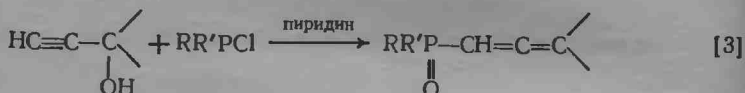
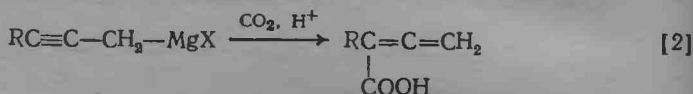
Наличие карбоксильной, арильной или диалкиламиной групп существенно облегчает перегруппировку и реакция проходит, например, при более низкой температуре:



Обратимая ацетилен-алленовая перегруппировка галогенидов под действием галогенидов одновалентной меди получила название перегруппировки ФАВОРСКОГО — ФАВОРСКОЙ:



Ацетилен-алленовой перегруппировкой могут сопровождаться процессы замещения в ацетиленовых соединениях, например:



См. также Аллильная перегруппировка.

1. Именные реакции, с. 410, 411.
2. Иоффе С. Т., Несмеянов А. Н. Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, стронций, барий. М., Изд. АН СССР, 1963, с. 369.
3. Вартанян С. А., Бадалян Ш. О. — Усп. хим., 1967, т. 36, с. 1573.
4. Bushby R. J. — Quart. Rev., 1970, v. 24, p. 585.
5. Mechanisms of Molecular Migrations/Ed. by B. S. Thyagarajan. New York etc., Interscience Publ., 1969, v. 2, p. 78.
6. Dugat D. e. a. — Bull. Soc. chim. France, 1976, pt. 2, p. 1903—1909.

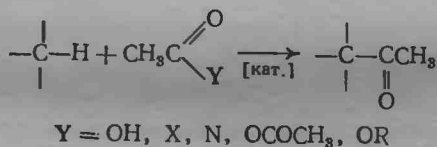
АЦЕТИЛИЗАЦИЯ см. Ацетилирование

АЦЕТИЛИРОВАНИЕ

(Ацетилизация)

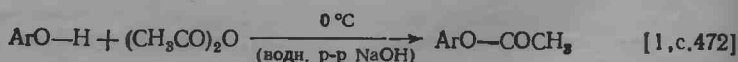
Введение ацетильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

1. Замещение атома водорода на ацетильную группу при действии уксусной кислоты или ее производных:



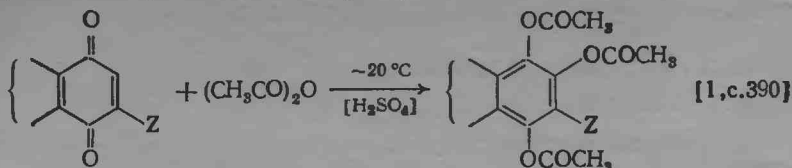
Аналогичным образом замещают водород при атомах азота и кислорода (N- и O-ацетилирование).

Ацетилирование фенолов действием уксусного ангидрида в щелочной среде получило название реакции ЧЕТТЭУЭЯ:

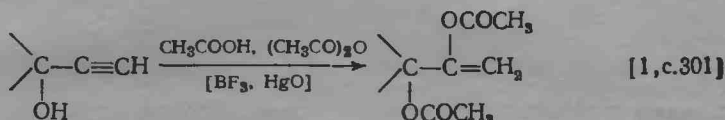


Ацетилирование хинонов, сопровождающееся ацетоксилированием одного атома углерода и ароматизацией, под действием уксусного ангидрида с образованием

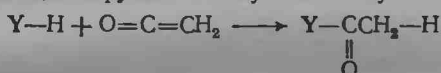
ацетатов трехатомных фенолов называют реакцией ТИЛЕ — ВИНТЕРА:



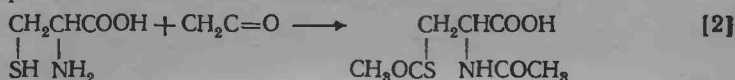
Ацетилирование ацетиленовых спиртов под действием смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида в присутствии оксида ртути(II) и трифторида бора называют реакцией НЬЮЛЕНДА:



2. Присоединение ацетилируемой молекулы к кетену:



Метод особенно успешно используется для ацетилирования аминов и аминокислот, например:



1. Именные реакции.

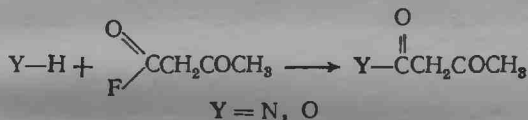
2. Физер, т. 2, с. 127; т. 5, с. 237; т. 7, с. 262.

3. Вейганд-Хильгетат, с. 450, 453, 774.

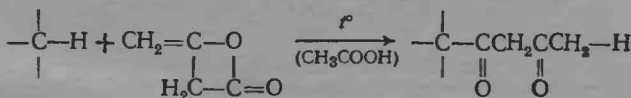
АЦЕТОАЦЕТИЛИРОВАНИЕ

Введение ацетоацетильной группы в органическое соединение с использованием следующих методов.

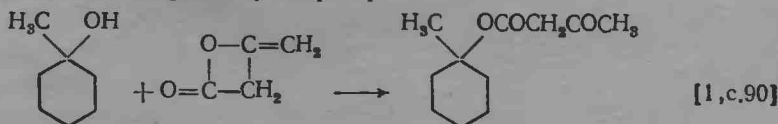
1. Замещение атома водорода на ацетоацетильную группу при действии фторангидрида ацетоуксусной кислоты:



2. Присоединение ацетоацетилируемой молекулы к дикетену:



Аналогично проводят ацетоацетилирование аминов и спиртов (N-ацетоацетилирование, O-ацетоацетилирование), например:

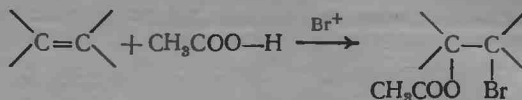


1. Физер, т. 1, с. 283; т. 5, с. 371.
2. Bergman J. — Acta chem. Scand., 1968, v. 22, p. 1063.

АЦЕТОКСИБРОМИРОВАНИЕ

(Бромацетоксилирование)

Присоединение ацетоксигруппы и брома по двойной углерод-углеродной связи:



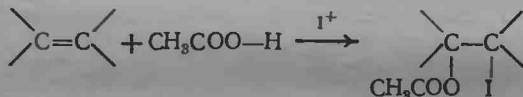
В качестве источника положительно заряженного брома используют N-бромсукцинимид.

1. Haufe G., Muhlstädt M. — Monatsh. Chem., 1976, Bd. 107, S. 653.

АЦЕТОКСИИОДИРОВАНИЕ

(Иодацетоксилирование)

Присоединение ацетоксигруппы и иода по двойной углерод-углеродной связи:



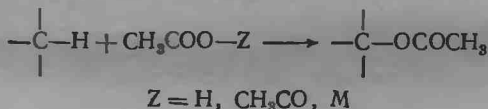
В качестве источника положительно заряженного иода используют N-иодсукцинимид или раствор иода в иодиде калия.

1. Cambie R. C. e. a. — J. Chem. Soc. Percin Trans., I, 1977, № 10, p. 1157.
2. Чумаков Л. В., Бодриков И. В. — Ж. орг. хим., 1977, т. 13, с. 250.

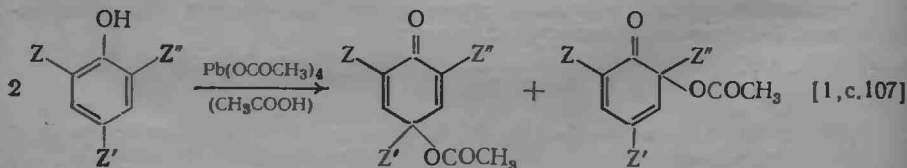
АЦЕТОКСИЛИРОВАНИЕ

Введение ацетоксигруппы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных методов.

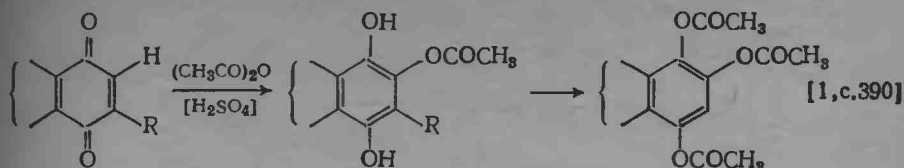
1. Замена атома водорода на ацетоксигруппу при действии уксусного ангидрида, уксусной кислоты, а также ацетатов свинца или ртути:



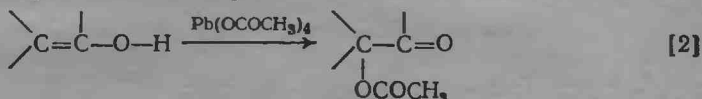
Ацетоксилирование и окисление замещенных фенолов в хинолацетаты под действием тетраацетата свинца получило название реакции ВЕССЕЛИ:



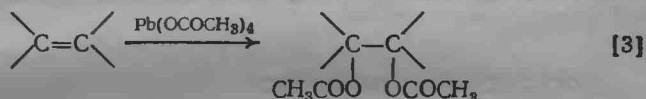
Ацетоксилирование сопутствует ацетилированию хинонов в реакции ТИЛЕ — ВИНТЕРА:



Ацетоксилирование енолов и енаминов при действии тетраацетата свинца происходит с переносом реакционного центра:



2. Присоединение ацетоксигрупп по двойной углерод-углеродной связи*:



См. также Ацетоксисбромирование, Ацетоксинитрирование, Ацетоксимеркурирование, Ацетоксихлорирование.

1. Именные реакции.

2. Butler R. N. — Chem. a. Ind., 1976, p. 499.

3. Физер, т. 3, с. 216; т. 6, с. 227.

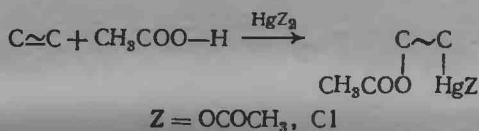
4. Физер, т. 3, с. 176, 212; т. 5, с. 379, 484.

5. Rawlinson D. J., Sosnovsky G. — Synthesis, 1972, p. 1—28.

6. Maitlis P. M. The Organic Chemistry of Palladium, New York, Acad. Press, 1971, v. 2, 216 p.

АЦЕТОКСИМЕРКУРИРОВАНИЕ

Присоединение ацетоксигруппы и ртутисодержащего остатка по кратной углерод-углеродной связи:



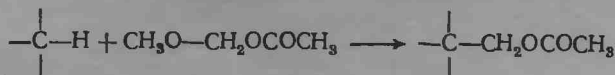
Происходит образование продуктов *транс*-присоединения.

1. Kitching W. — Organometal Chem. Revs. A., 1968, v. 3, p. 61.

2. Spear R. J., Jensen W. A. — Tetrahedron Lett., 1977, p. 4535.

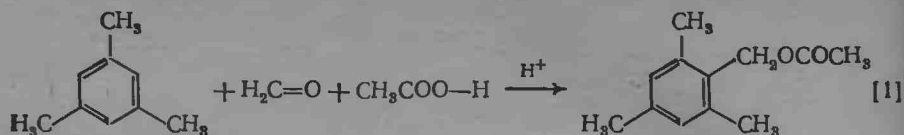
АЦЕТОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ

Замещение атома водорода в органическом соединении на ацетоксиметильную группу при действии метоксиметилацетата:



* Рекоменгуемый термин — C=C-диацетоксилирование.

Описана реакция замещения водорода на ацетоксиметильную группу, которая образуется в процессе реакции при действии формальдегида и уксусной кислоты:



Ацетоксиметилирование ароматических соединений успешно осуществляют при действии ацетата марганца в среде уксусной кислоты или при действии уксусной кислоты в присутствии катализатора:

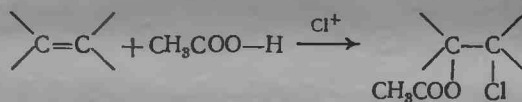


1. А. с. 571474, 1977 г. (СССР); СА, v. 88, 37407.
2. Bergman J., Engman L. — Tetrahedron Lett., 1978, p. 3279.
3. Kurosawa K., Harada H. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1979, v. 52, p. 2386.
4. Вейганд-Хильгетаг, с. 784.

АЦЕТОКСИХЛОРИРОВАНИЕ

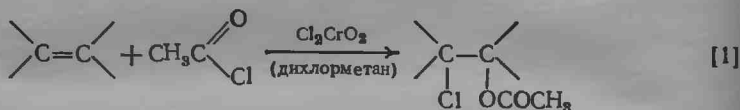
(Хлорацетоксилирование)

Введение ацетоксигруппы и хлора в молекулу органического соединения в результате сопряженного присоединения по двойной углерод-углеродной связи:



В качестве источника катиона хлора используют Cl_2 или трет-бутилгипохлорит. Присоединение осуществляется преимущественно по правилу Марковникова.

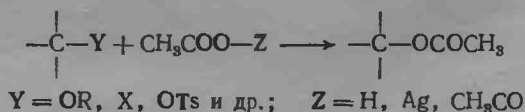
При ацетоксихлорировании алкенов действием ацетилхлорида, метилхлорида или хромилхлорида преимущественно образуется продукт *цис*-присоединения, которое проходит против правила Марковникова:



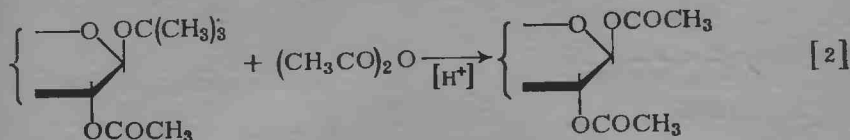
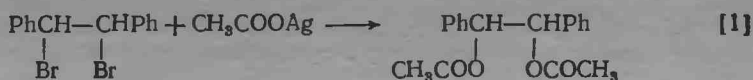
1. Bäckvall J. E. e. a. — Tetrahedron Lett., 1977, p. 3523.
2. Bräunig Ch. e. a. — J. Pract. Chem., 1975, Bd. 317, S. 874.
3. Бодриков И. В. и др. — Ж. орг. хим., 1977, т. 13, с. 486.
4. Maitlis P. M. The Organic Chemistry of Palladium, New York, Acad. Press, 1971, v. 2, 216 p.

АЦЕТОЛИЗ

Расщепление связей в органическом соединении под действием уксусной кислоты или ее производных с образованием соответствующих ацетатов:



Примеры:



1. Физер, т. 4, с. 19.

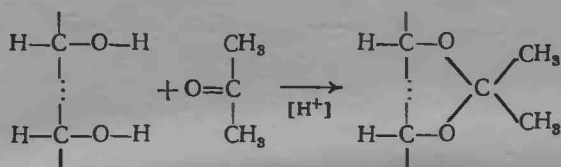
2. Reist E. J. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 5775.

3. Guthrie R. D., McCarthy J. F. — Adv. Carbohydr. Chem., 1967, v. 22, p. 11.

АЦЕТОНИРОВАНИЕ

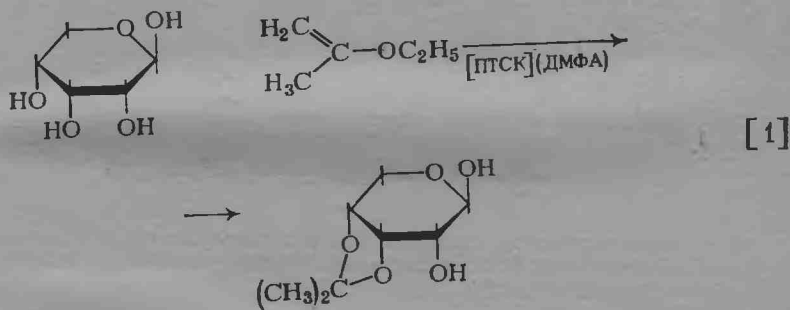
(Изопропилиденирование)

Образование изопропилиденовых производных моносахаридов при реакции с ацетоном в присутствии кислых катализаторов:



Как правило, образующиеся ацетали имеют пятичленный диоксолановый цикл.

Для получения изопропилиденовых производных кроме ацетона можно использовать 2,2-диметоксипропан или алкилизопропеноиловые эфиры, например:



Реакцию применяют в синтезе углеводов для специфической защиты двух и более гидроксильных групп.

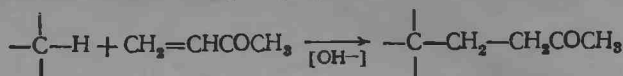
1. Gelas J., Horton D. — Carbohydr. Res., 1975, v. 45, p. 181.

2. Кочетков Н. К. и др. Химия углеводов. М., Химия, 1967, с. 169.

3. Kiso M., Hasegawa A. — Carbohydr. Res., 1976, v. 52, p. 87.

АЦЕТОЭТИЛИРОВАНИЕ

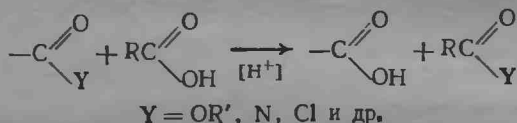
Введение ацетоэтильной группы в молекулу органического соединения путем присоединения к метилвинилкетону в присутствии оснований:



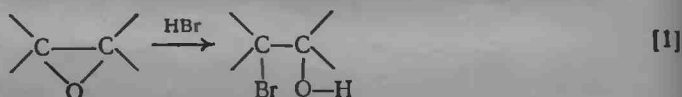
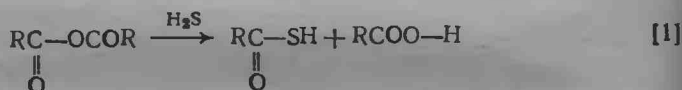
1. Физер, т. 2, с. 272.

АЦИДОЛИЗ

Расщепление связей в органическом соединении под действием кислот. Термин «ацидолиз» чаще всего применяют для обозначения сольволитического расщепления сложных эфиров, амидов и простых эфиров под действием карбоновых кислот:



Ацидолизом называют также расщепление под действием неорганических кислот, например:

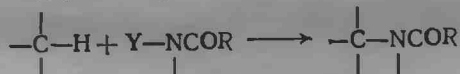


См. также Ацетолиз, Нитролиз, Перэстерификация, Трифторацетолиз, Формолиз.

1. Sugawara S., Nakai S. Reaction index of organic synthesis. Tokyo, Hirohawa Publ., New York etc., Wiley, 1967, p. 245.
2. Фьюзон, с. 308.

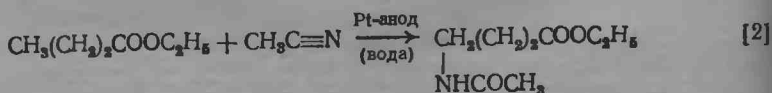
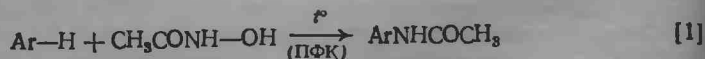
АЦИЛАМИНИРОВАНИЕ

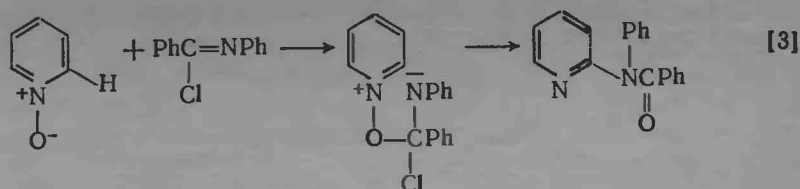
Замещение атома водорода в органическом соединении на ациламиногруппу:



В качестве источника ациламиногруппы используют гидроксамовые кислоты, а также ацетонитрил и фениларилимидоилхлориды, из которых ациламиногруппа образуется в процессе реакции.

Примеры:





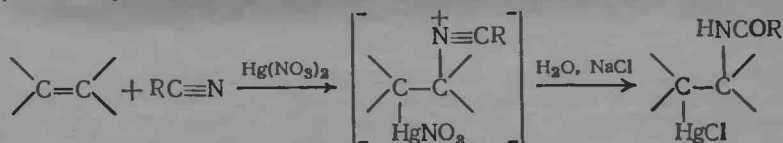
См. также Ацетамидирование.

1. Wassmund F. W., Padegimas S. J. — J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 7131.
2. Miller L. L., Ramachandran V. — J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 369.
3. Abramovitch R. A., Tomasik P. — J. Heterocycl. Chem., 1975, v. 12, p. 501.

АЦИЛАМИНОАЛКИЛИРОВАНИЕ см. Амидоалкилирование

АЦИЛАМИНОМЕРКУРИРОВАНИЕ

Присоединение ациламино- и хлормеркур-групп по двойной углерод-углеродной связи при взаимодействии этиленовых соединений, нитрилов и нитрата ртути(II) с последующим действием водного раствора хлорида натрия:



В результате образуется продукт *транс*-присоединения. Наряду с ациклическими соединениями в реакцию вступают циклоолефины, содержащие 5—7 атомов углерода.

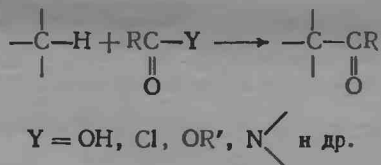
1. Chow D. e. a. — Can. J. Chem., 1965, v. 43, p. 312.
2. Kretchmer R. A., Daly P. J. — J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 192.

АЦИЛАМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ см. Амидометилрование

АЦИЛИРОВАНИЕ

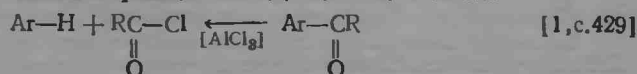
Введение ацильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

1. *Замещение атома водорода на ацильную группу при действии карбоновых кислот или их производных:*

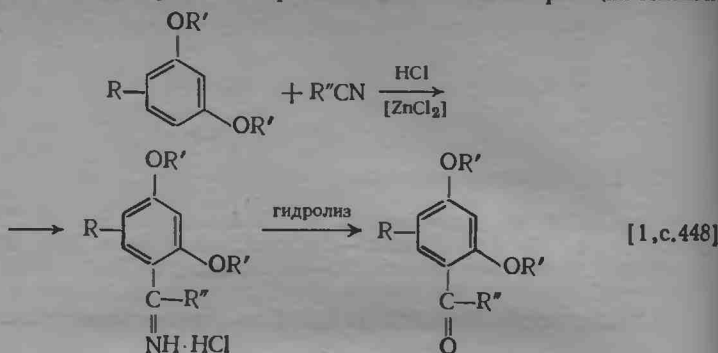


Аналогично замещают на ацильную группу атом водорода при атомах азота, кислорода, серы.

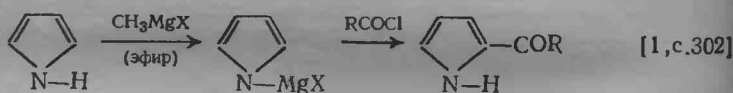
Ацилирование ароматических соединений ацилхлоридами в присутствии хлорида алюминия получило название реакции ФРИДЕЛЯ — КРАФТСА:



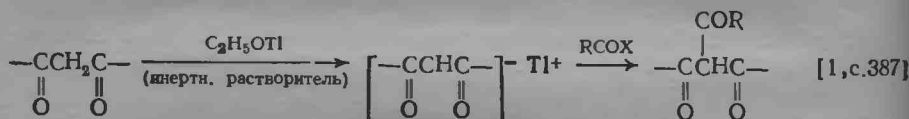
Ацилирование по атому углерода многоатомных фенолов или их эфиров при реакции с нитрилами и последующим гидролизом носит название реакции ХЕША:



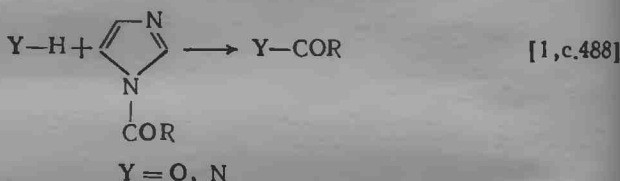
Ацилирование пиррола или индола по углероду успешно осуществляют по реакции ОДДО:



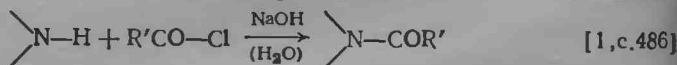
Ацилирование таллиевых солей β-дикарбонильных соединений, карбоновых кислот или фенолов ацилгалогенидами называют реакцией ТЕЙЛОРА — МАККИЛЛОПА:



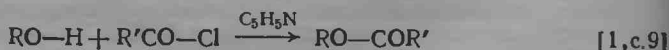
Ацилирование действием имидазолидов (реакция ШТААБА) позволяет ввести ацильную группу в соединения различных классов, содержащие подвижный атом водорода, — амины, спирты, гидразины и др.:



Ацилирование аминов и спиртов (N- и O-ацилирование) действием ацилхлоридов в водном растворе щелочи называют реакцией ШОТТЕНА — БАУМАНА:

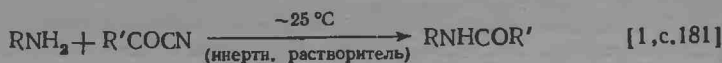


O-Ацилирование спиртов и фенолов в избытке пиридина носит название реакции АЙНХОРНА:



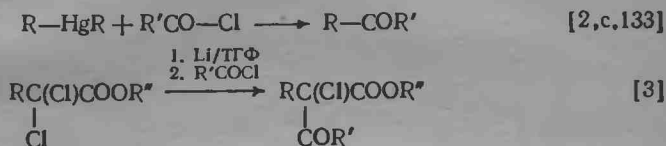
N-Ацилирование аминов действием кетонитрилов (реакция ДОРНОВА — ТАЙДЕЛЯ) позволяет получать амиды из аминов, неустойчивых в водной, щелочной

и кислой средах:

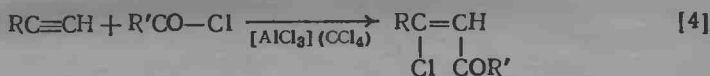


N-Ацилирование аминогруппы в аминокислотах различными реагентами широко используется в органическом синтезе, например, для получения α -ацхламинокетонов (реакция ДЕЙКИНА — УЭСТА), в синтезе пептидов (реакции БЕРГМАНА, ВИЛАНДА, ФИШЕРА) [1, с. 166, 45, 113, 418].

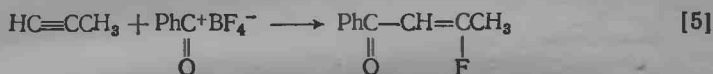
Ацилированием иногда называют также введение ацильной группы замещением групп или атомов, отличных от атома водорода, например*:



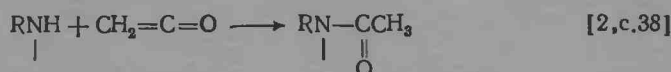
2. Присоединение ацилхлорида по кратной углерод-углеродной связи** в присутствии хлорида алюминия:



Ацилированием называют также присоединение ацильной группы и атома галогена по тройной углерод-углеродной связи, например**:



3. Присоединение ацилируемой молекулы к кетену. Метод используется для ацилирования аминов, например:



См. также Аминоацилирование, Ацетилирование, Бензоилирование, Восстановительное ацилирование, Галогенацилирование, Гидроацилирование, Карбамоилирование, Малонилирование, Оксалацилирование, Переацилирование, Самоацилирование, Сукцинилирование, Формилирование, Циклоацилирование, Этерификация.

1. Именные реакции.

2. Бюлер — Пирсон.

3. Villieras J. e. a. — Synthesis, 1975, p. 533.

4. ОР, т. 1, с. 357; т. 2, с. 50; т. 8, с. 90.

5. Kanischew M. I. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5660.

6. Mathieu — Panico, p. 109.

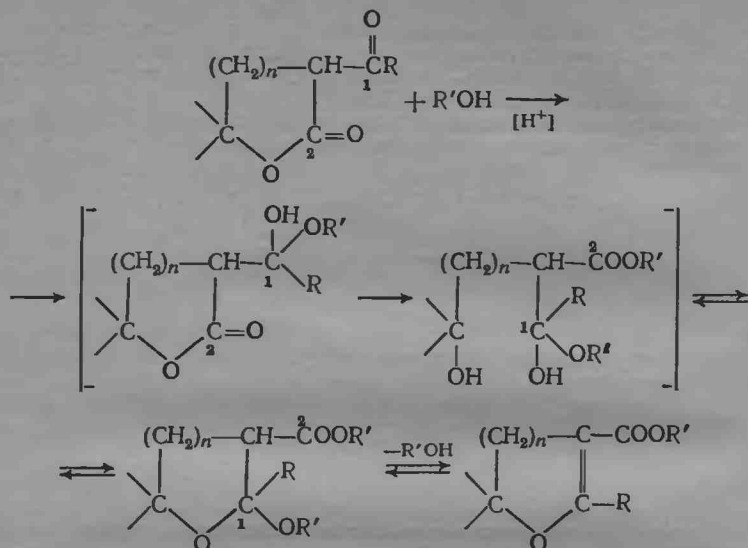
7. Lever O. W. — Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 1943.

* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — ацилдемеркурирование, ацилдехлорирование.

** Рекомендуемый термин — $\text{C}\equiv\text{C}$ -ацилгалогенирование.

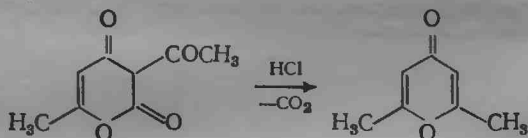
АЦИЛЛАКТОННАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

Превращение α -ацилированных γ - или δ -лактонов в производные дигидрофурана или пирана соответственно при алкоголизе в условиях кислого катализа:

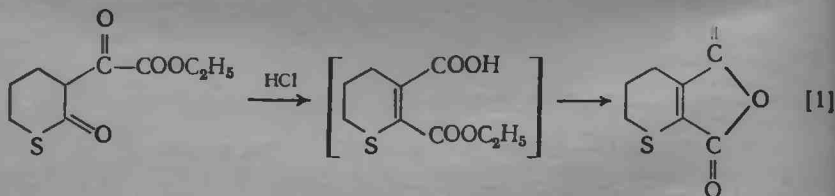


Аналогичные превращения описаны для тиолактонов и лактамов.

В водных растворах получают соответствующие гетероциклические кислоты или продукты их декарбоксилирования. Так, из дегидрацетовой кислоты образуется 2,6-диметил-γ-пирон:



Многие продукты ациллактонной перегруппировки легко претерпевают дальнейшие превращения, в частности, циклизацию:

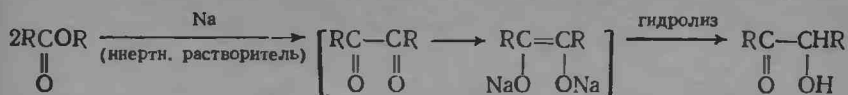


1. Korte F., Büchel K. H. — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 1021.
2. Foerst W. — Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Berlin, Weinheim, 1961, Bd. III, S. 136.
3. Warnhoff H., Korte F. — Synthesis, 1972, p. 153.

АЦИЛОИНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

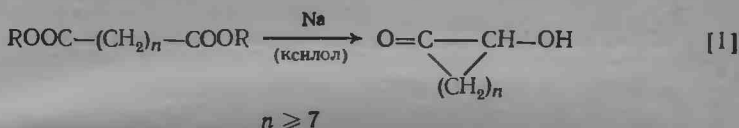
(Ацилоиновая реакция)

Преобразование сложных эфиров в ацилоины (α -оксикетоны) при восстановлении металлическим натрием в инертном растворителе с последующим гидролизом:

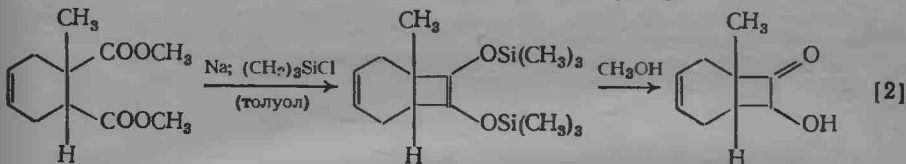


Процесс протекает по радикальному механизму. Малейшие следы кислорода препятствуют реакции.

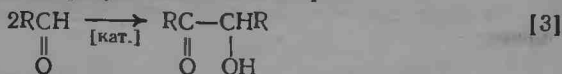
Внутримолекулярная ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот с длинной цепью (реакция ХЭНСЛИ — ПРЕЛОГА — ШТОЛЛЯ) приводит к макроциклическим ацилоинам:



Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот с участием триметилхлорсилана позволяет получать ацилоины с $n=2-4$, например:



Ацилоиновой конденсацией называют также образование ацилоинов при конденсации двух молекул альдегида в присутствии катализатора:

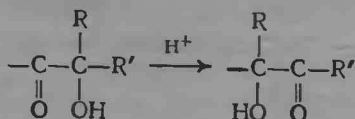


См. также Бензоиновая конденсация.

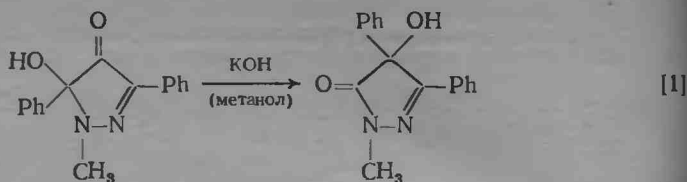
1. Именные реакции, с. 462.
2. Физер, т. 5, с. 439; т. 6, с. 277; т. 7, с. 529.
3. Brockhaus ABC Chemie. Leipzig, Brockhaus Verlag, 1971, Bd. 1, S. 152.
4. Фьюзон, с. 488.
5. ОР, т. 4, с. 216.
6. ОР, v. 23, p. 259.

АЦИЛОИНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

Перегруппировка α -оксальдегидов или α -оксикетонов в изомерные α -оксикетоны под действием кислот с миграцией алкильной или арильной группы к соседнему атому углерода:



Перегруппировка в циклических системах происходит часто под действием спиртовой щелочи, например:



1. Nye M. J., Tang W. P. — Can. J. Chem., 1973, v. 51, p. 338.
2. Houben — Weil, Bd 7/2a, S. 1059, 1117.
3. Kirk D. N., McHugh C. R. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1977, p. 893.
4. Ингольд, с. 602.

АЦИЛОИНОВАЯ РЕАКЦИЯ см. Ацилоиновая конденсация

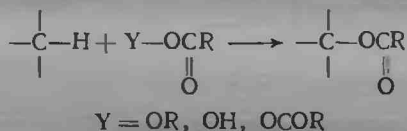
АЦИЛОКСИЛИРОВАНИЕ см. Ацоксилирование

АЦОКСИЛИРОВАНИЕ

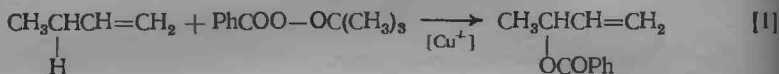
(Ацилоксилирование)

Введение ацилоксигруппы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

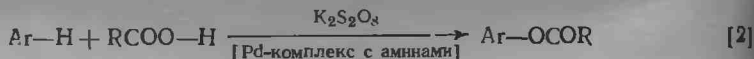
1. Замещение атома водорода на ацилоксигруппу:



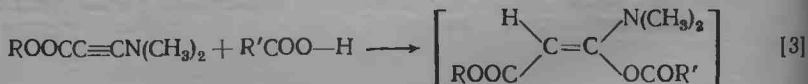
Реакцию проводят без катализатора или в присутствии ионов металлов, например:



Ацоксилирование осуществляют также действием ацетатов свинца, ртути, таллия, марганца или совместным действием карбоновой кислоты и персульфата калия, например:



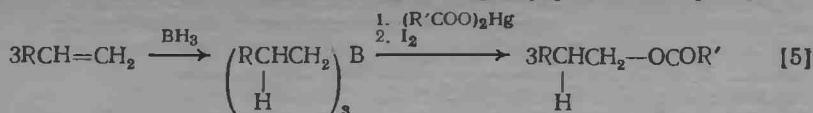
2. Присоединение ацилоксигруппы к молекуле непредельного соединения, например:



(рекомендуемый термин — C≡C-гидроацоксилирование)



Ацетоксилированием называют также непрямо́е введение ацилоксигруппы в результате двухстадийной реакции через стадию гидроборирования, например:

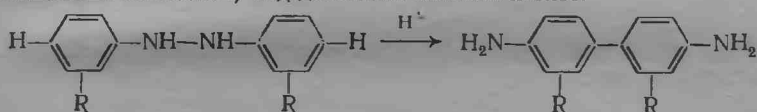


См. также Ацетоксилирование.

1. Rawlinson D., Sosnowsky G. — Synthesis, 1972, p. 1—28; 1973, p. 567.
2. Ebersson L., Jönsson L. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1974, p. 885.
3. Niederhauser A., Neuenschwander M. — Helv. chim. acta, 1973, Bd. 56, S. 1318.
4. Barstow L. E., Hruby V. J. — J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 1305.
5. Larock R. C. — Ibid., 1974, v. 39, p. 834.

БЕНЗИДИНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

Внутримолекулярная изомеризация гидразосоединений в 4,4'-диаминнобифенилах (замещенные бензидины) под действием сильных кислот:



При перегруппировке образуется также некоторое количество 4,2'-изомера. В ряду нафталина перегруппировка может происходить и в отсутствие кислот.

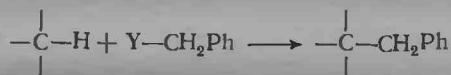
Бензидиновую перегруппировку используют в промышленности при получении азокрасителей.

См. также Семидиновая перегруппировка.

1. Mechanisms of Molecular Migrations/Ed. by B. S. Thyagarajan. New York etc., Interscience, 1969, v. 2, p. 192.
2. Ингольд, с. 756.
3. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М., Госхимиздат, 1955, с. 250.

БЕНЗИЛИРОВАНИЕ

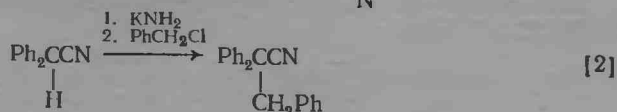
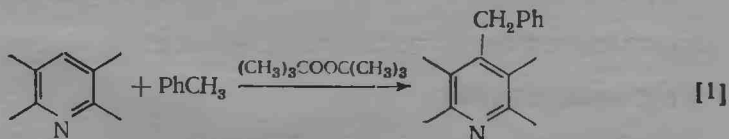
Замещение атома водорода в молекуле органического соединения на бензильную группу:



Y = OH, Cl и т. п.

В качестве реагентов бензилирования используют бензиловый спирт, бензилхлорид, бензиловые эфиры сульфокислот и др.

Примеры:



Аналогично осуществляют введение бензильной группы к атомам азота или кислорода (N-бензилирование, O-бензилирование).

Бензилирование используется как метод защиты аминогруппы, а также гидроксильной группы в сахарах, нуклеозидах, глицеридах, аминокислотах.

1. Waters W. A., Watson D. H. — J. Chem. Soc., 1959, p. 2082.

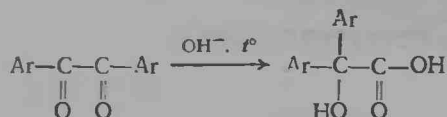
2. Фишер, т. 1, с. 55; т. 2, с. 399; т. 3, с. 418; т. 5, с. 125.

3. МакОми, с. 67, 99.

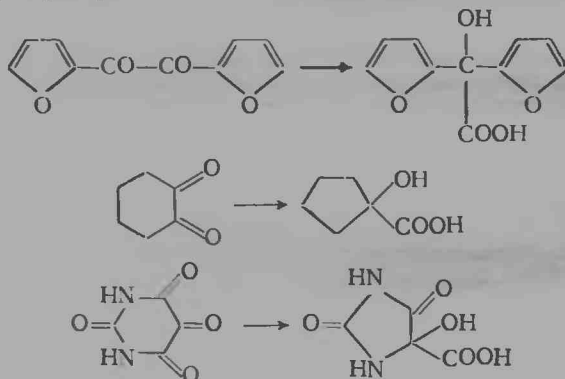
БЕНЗИЛОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

(Бензильная перегруппировка)

Перегруппировка ароматических α -дикетонов в α -оксикислоты под действием щелочи:



Подобное превращение претерпевают также алициклические и гетероциклические дикетоны, например:



В алифатическом ряду перегруппировка осуществляется редко.

1. Фьюзон, с. 486.

2. Ингольд, с. 603.

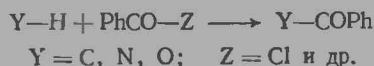
3. Бюлер — Пирсон, т. 2, с. 242.

БЕНЗИЛОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ см. Карбобензоксилирование

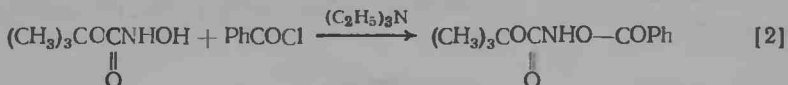
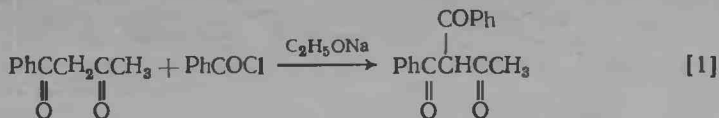
БЕНЗИЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА см. Бензиловая перегруппировка

БЕНЗОИЛИРОВАНИЕ

Замещение атома водорода в молекуле органического соединения на бензильную группу:



В качестве бензоилирующего агента обычно применяют бензоилхлорид, например:



Бензоилирование используют как метод защиты аминно- и спиртовых групп в различных органических синтезах.

1. Вейганд-Хильгетаг, с. 759.
2. Физер, т. 3, с. 379; т. 4, с. 149.
3. МакОми, с. 59, 111, 167.

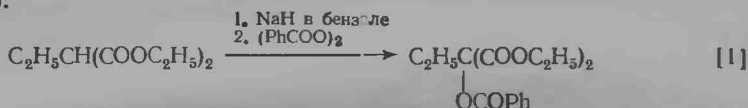
БЕНЗОИЛОКСИЛИРОВАНИЕ

(Оксибензоилирование)

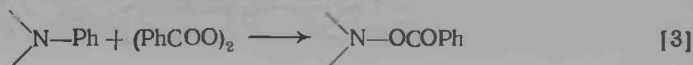
Замещение атома водорода в молекуле органического соединения на бензоил-оксигруппу при действии бензонлпероксида:



Например:



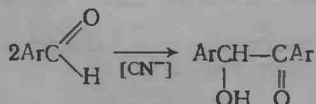
Бензоилокслированием называют также введение бензоилоксигруппы замещением фенильной группы при атоме азота*:



1. Физер, т. 1, с. 99; т. 7, с. 44.
2. Нонхилел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. Пер. с англ./Под ред. И. П. Белецкой. М., 1977, с. 468.
3. Bonnett R. e. a. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1976, p. 794.

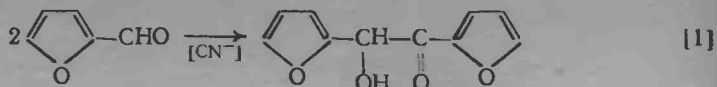
БЕНЗОИНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Конденсация двух молекул ароматического альдегида при катализе цианидом с образованием ароматических α-оксикетонов (бензоинов):

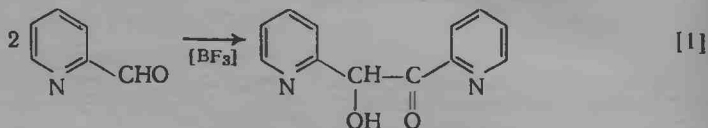


* По номенклатуре реакций замещения эта реакция может быть названа более точно — N-бензоилоксидефенилирование.

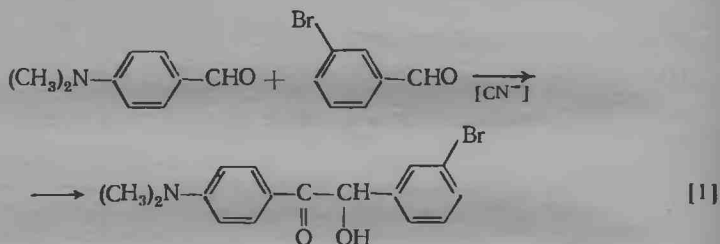
Аналогично конденсируются гетероароматические альдегиды, например:



В некоторых случаях конденсацию осуществляют в присутствии кислых катализаторов:



Взаимодействие двух разных альдегидов приводит к смешанным бензонам, например:



1. Фьюзон, с. 376.
2. Бюлер — Пирсон, с. 236.

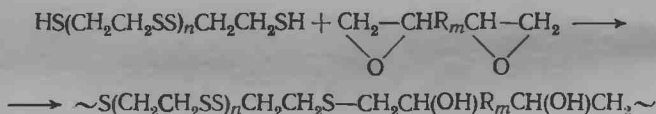
БЛОК-СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Сополимеризация, приводящая к образованию линейного сополимера с последовательностью одинаковых звеньев (блоков), чередующихся с блоками других звеньев:



A, B — мономер или олигомер

Например:



1. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. Пер. с англ./Под ред. В. В. Коршака. М., Мир, 1974, сс. 121, 335.
2. Стрелихев А. А., Деревицкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М., Химия, 1966, с. 208.
3. Баттерд Г., Трегер Д. Свойства привитых и блок-сополимеров. Пер. с англ./Под ред. А. Г. Сироты. Л., Химия, 1970. 215 с.

БОРГИДРИРОВАНИЕ см. Гидроборирование

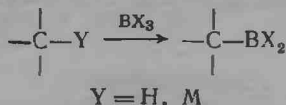
БОРИЛИРОВАНИЕ см. Борирование

БОРИРОВАНИЕ

(Бори́рование)

Введение борсодержащего остатка в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

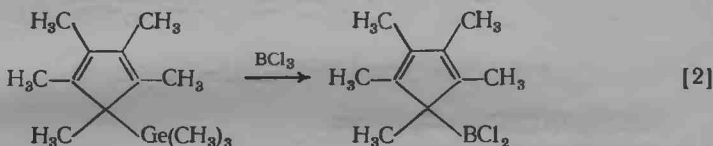
1. *Замещение водорода или металла при действии галогенидов бора:*



Например:

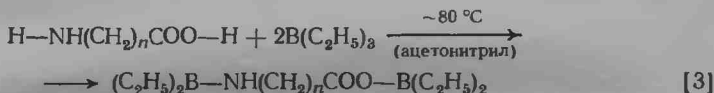


$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

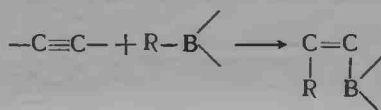


Для бори́рования соединений по азоту (N-бори́рование) или кислороду (O-бори́рование) используют разнообразные борорганические соединения, в частности, триалкилбораны, борилсульфонаты ($\text{RSO}_3\text{BR}_2'$), алкилборные кислоты и др.

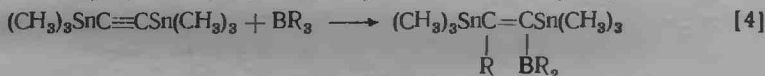
При бори́ровании аминокислот происходит одновременно замещение атомов водорода в карбоксильной и аминогруппах:



2. *Присоединение борсодержащих соединений по тройной углерод-углеродной связи**:



Как правило, образуются продукты *цис*-присоединения, например:



См. также Аминобори́рование, Галогенбори́рование, Гидробори́рование, Фенилбори́рование.

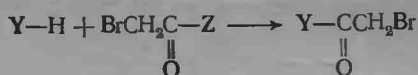
1. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М., Наука, 1964, с. 121.
2. Jutzi P., Seufert A. — *Angew. Chem.*, 1977, Bd. 89, S. 44.
3. Köster R., Rothgery E. — *Lieb. Ann.*, 1974, S. 112.
4. Wrackmeyer B., Nöth H. — *J. Organometal. Chem.*, 1976, v. 108, p. C 21.
5. Михайлов Б. М. и др. — *ЖОХ*, 1974, т. 44, с. 2185.
6. Pelter A. — *Chem. and Ind.*, 1973, p. 206.

* Рекомендуемый термин — C≡C-алкилбори́рование.

БРОМАЛКОКСИЛИРОВАНИЕ см. Алкоксибромирование

БРОМАЦЕТИЛИРОВАНИЕ

Замещение атома водорода в молекуле органического соединения на бром-ацетильную группу:



Реакцию осуществляют, как правило, взаимодействием с бромацетилбромидом или *n*-нитрофениловым эфиром бромуксусной кислоты.

Метод используют для защиты амино- и оксигрупп при проведении сложных органических синтезов.

1. Baker B. R. *et al.* — J. Heterocycl. Chem., 1966, v. 3, p. 425.

2. Hassmanova M., Kuniak L. — Chem. Zvesti, 1976, v. 30, p. 114.

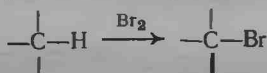
БРОМАЦЕТОКСИЛИРОВАНИЕ см. Ацетоксибромирование

БРОМИНОЛИЗ см. Бромолиз

БРОМИРОВАНИЕ

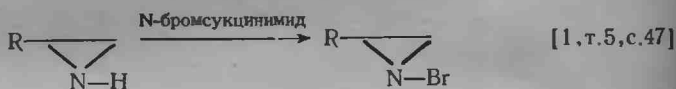
Введение атома брома в молекулу органического соединения с использованием следующих основных методов.

1. Замещение атома водорода на атом брома:

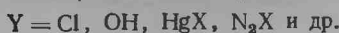


В качестве бромлирующих агентов, кроме брома, применяют N-бромсукцинимид, пербромид фенилтриметиламмония, диоксандибромид, пиридиния бромид-пербромид, бромистый иод и др.

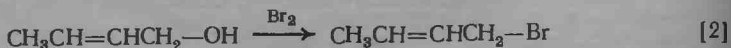
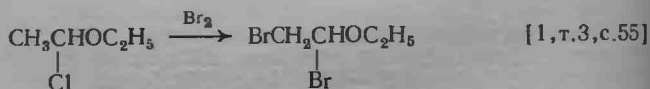
Аналогичное замещение на атом брома осуществляют у атома азота (N-бромирование):



2. Замещение атома, отличного от водорода, или группы атомов на атом брома:

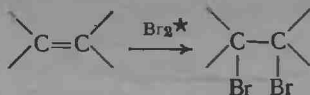


Например*:

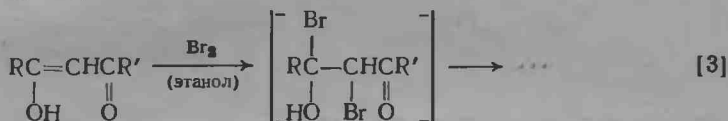


* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — бромдехлорирование, бромдегидроксילирование.

3. Присоединение брома по двойной углерод-углеродной связи*:



Присоединение брома по С=С-связи является одной из стадий реакции МЕЙЕРА, используемой для определения содержания енольных форм в растворах β-дикарбонильных соединений:



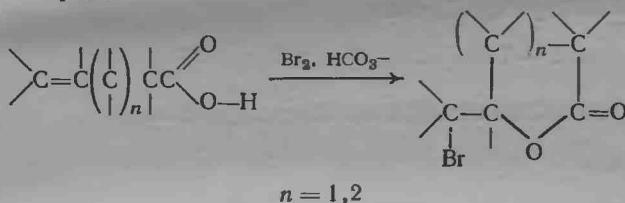
См. также Аллилбромирование, Ацетоксибромирование, Бромдесульфирование, Бромелиз, Бромфторирование, Хлорбромирование.

1. Физер.
2. Вейганд-Хильгетаг, с. 205.
3. Именные реакции, с. 274.
4. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 409.

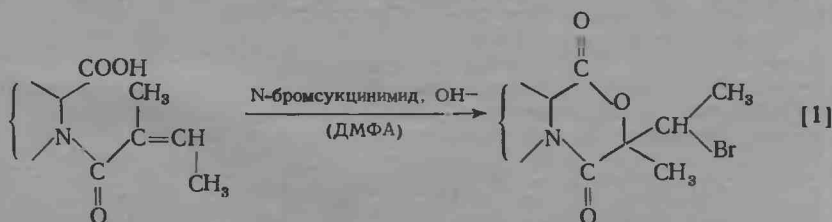
БРОМКАРБОНИЛИРОВАНИЕ см. Бромформилирование

БРОМЛАКТОНИЗАЦИЯ

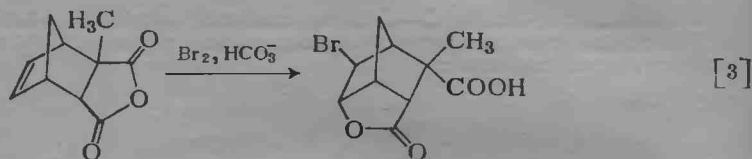
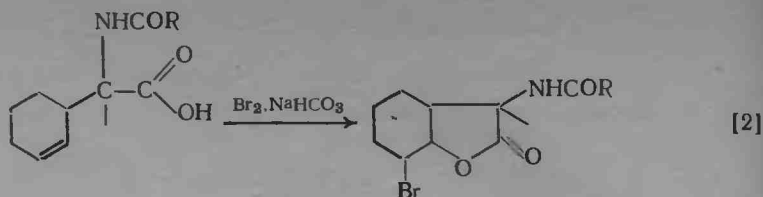
Образование бромлактонов при бромировании γ,δ- или δ,ε-ненасыщенных кислот в щелочной среде:



В реакцию вступают соединения, содержащие как экзоциклическую, так и эндоциклическую С=С-связь. Вместо брома можно успешно использовать N-бромсукцинимид, например:



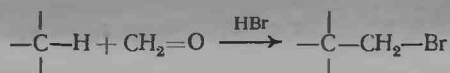
* Рекомендуемый термин — С=С-дибромирование.



1. Terashima Sh. e. a. — Chem. Lett., 1977, p. 1109.
2. Арбузов Ю. А. и др. — ЖОХ, 1964, т. 34, с. 1090.
3. Ranganathan S. e. a. — Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 807.

БРОММЕТИЛИРОВАНИЕ

Замещение атома водорода в молекуле органического соединения на бромметильную группу, образующуюся в процессе реакции из формальдегида и бромиды водорода:



Реакция применяется, в основном, для соединений ароматического ряда.

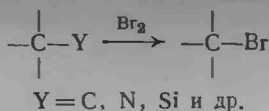
1. Mathieu — Weill-Raynal, v. 1, p. 2.
2. Фьюзон, с. 80.
3. Wakselman M. e. a. — Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 4069.

БРОМТОКСИЛИРОВАНИЕ см. Метоксиброммирование

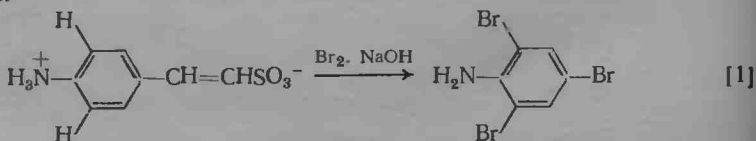
БРОМОЛИЗ

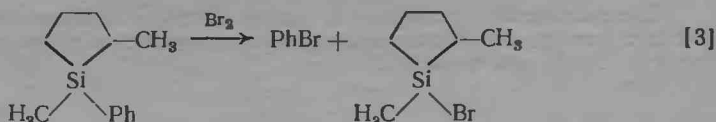
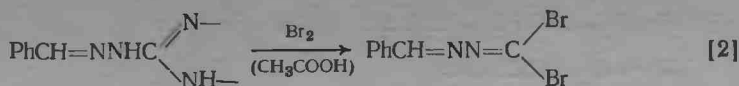
(Броминолиз)

Расщепление связей в молекуле органического соединения бромом с образованием связи углерод—бром:

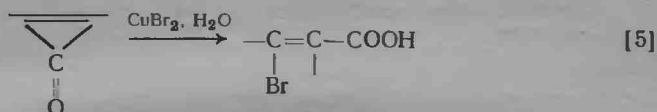
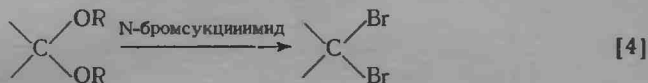


Примеры:





Бромолиз осуществляют также действием N-бромсукцинимид, бромной меди и др., например:

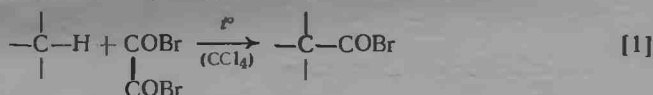


1. Rondestvedt C. S., Wygant J. C. — J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 509.
2. Scott F. L., Cronin D. A. — Chem. and Ind., 1964, p. 1757.
3. Dubac J. e. a. — J. Organometal. Chem., 1977, v. 128, p. C18.
4. Kamiya Y., Takemura S. — Chem. and Pharm. Bull., 1974, v. 22, p. 201.
5. Dehmlow S. S., Dehmlow E. V. — Z. Naturforsch. B., 1975, Bd. 30, S. 404.

БРОМФОРМИЛИРОВАНИЕ

(Бромкарбонилирование; Карбобромирование)

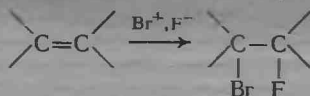
Замещение атома водорода в молекуле органического соединения на бромформильную группу действием оксалилбромид:



1. Физер, т. 3, с. 12.

БРОМФТОРИРОВАНИЕ

Введение атомов брома и фтора в молекулу органического соединения в результате сопряженного присоединения по двойной углерод-углеродной связи:



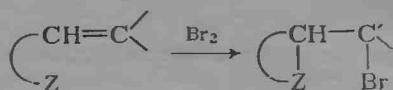
Преобладающим оказывается *транс*-присоединение. В качестве реагентов используют следующие смеси: фтористый водород — N-бромсукцинимид в пиридине; бром — фторид серебра; 1,3-дибром-5,5-диметилгидантонин — фтористый водород в тетрагидрофуране.

1. Богуславская Л. С. и др. — Ж. орг. хим., 1975, т. 11, с. 257.
2. Zupan M., Pollak A. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1976, p. 971.
3. Zupan M. — J. Fluor. Chem., 1977, v. 9, p. 177.
4. Hamman S., Beguin C. G. — J. Fluor. Chem., 1979, v. 13, p. 163.

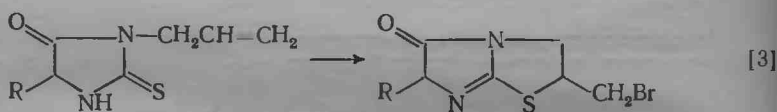
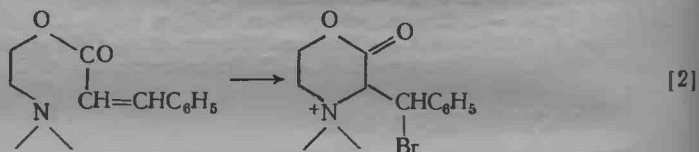
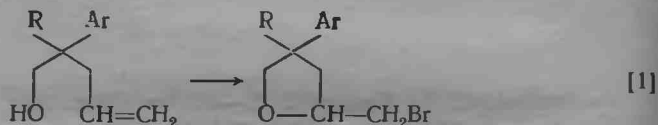
БРОМХЛОРИРОВАНИЕ см. Хлорбромирование

БРОМЦИКЛИЗАЦИЯ

Присоединение атома брома к одному из атомов двойной углерод-углеродной связи с одновременной циклизацией, осуществляющейся с участием другого углеродного атома этой связи:



Бромциклизация используется как метод синтеза разнообразных гетероциклов, например:



См. также Бромлактонизация.

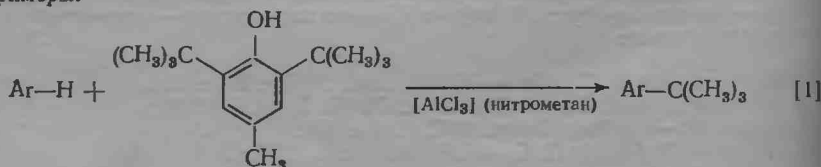
1. Wong H. e. a. — J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 1042.
2. Фаринюк Ю. И. и др. — Укр. хим. ж., 1974, т. 40, с. 1289.
3. Делеган Е. Г. и др. — Химия гетероцикл. соед., 1974, с. 1572.
4. Hoye T. R., Kurth M. J. — J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 3461.

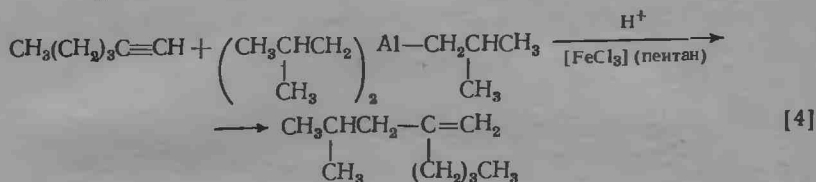
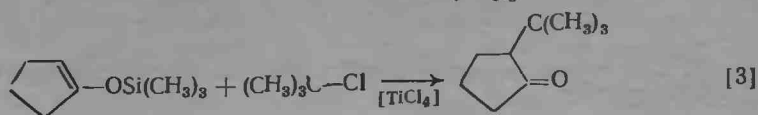
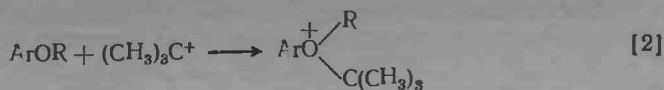
БУТИЛИРОВАНИЕ

Введение бутильной группы (C_4H_9) в молекулу органического соединения. Бутирование является частным случаем алкилирования и осуществляется различными способами, описанными в разделе «Алкилирование».

Различают *н*-бутирование — введение группы $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, *изо*-бутирование — $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-]$, *втор*-бутирование — $[\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CH}-]$ и *трет*-бутирование — $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-]$.

Примеры:





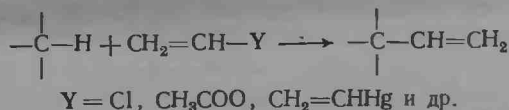
Наибольшее применение в синтетической органической химии находит *трет*-бутирование, используемое для защиты атома углерода ароматического кольца, гидроксильных групп спиртов и фенолов, карбоксильных и тиольных групп.

1. Tashiro M. e. a. — J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 743.
2. Attina M. e. a. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, № 12, p. 466.
3. Chan T. H. e. a. — Tetrahedron Lett., 1977, p. 4183.
4. Caporusso A. M. e. a. — Ibid., p. 4351.

трет-БУТОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ см. Карбо-*трет*-бутоксילирование ВИНИЛИРОВАНИЕ

Введение винильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих методов.

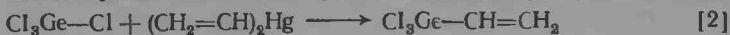
1. Замещение атома водорода на винильную группу:



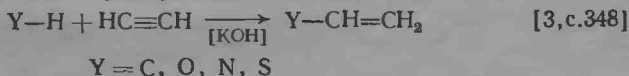
Аналогичным образом можно заместить на винильную группу водород при атомах азота (N-винилирование), кислорода (O-винилирование), кремния (Si-винилирование), например:



Винилированием называют также образование винилсодержащих элементарно-органических соединений путем замещения хлора на винильную группу, например*:



2. Присоединение соединений с подвижным атомом водорода к ацетилену в присутствии щелочных катализаторов (реакция РЕППЕ):

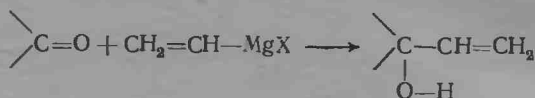


* По номенклатуре реакций замещения эта реакция может быть названа более точно — Ge-винилдехлорирование.

Этот способ винилирования широко используется в промышленности, например, для получения виниловых эфиров, акрилонитрила и др.:



3. Присоединение винилмагнийгалогенидов (реактивов Нормана) к карбонильной группе*:



Аналогично винилируются эпоксыды:



1. Голубцов С. А. и др. — Пластмассы, 1962, № 10, с. 21.
2. Сейферт Д. Металлорганические соединения с винильной группой. Пер. с англ./Под ред. И. Ф. Луценко. М., Мир, 1964. 192 с.
3. Именные реакции.
4. Tsuji J. — In: Adv. Org. Chem. Interscience Publ., 1969, v. 6, p. 132.
5. Maitlis P. M. The Organic Chemistry of Palladium, New York, Acad. Press, 1971, v. 2, 216 p.

ВКЛЮЧЕНИЕ см. Внедрение

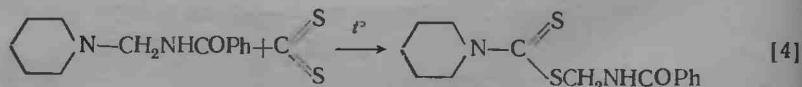
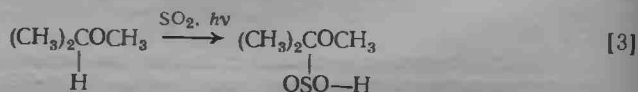
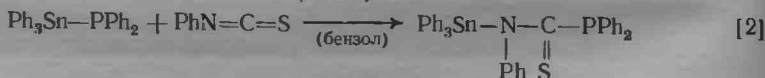
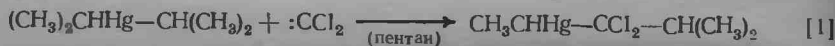
ВНЕДРЕНИЕ

(Включение)

Внедрение — это реакция присоединения какого-либо фрагмента к двум атомам, связанным σ-связью:

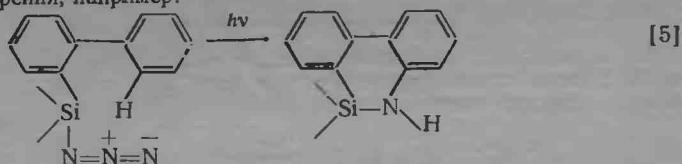


Фрагмент может представлять собой как атом, так и группу атомов. Наиболее изученными являются реакции внедрения карбенов и нитренов между различными элементами, например:

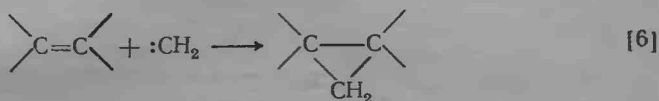


* Рекомендуемый термин — O=C-гидровинилирование.

Некоторые реакции циклизации можно рассматривать как случаи внутри-молекулярного внедрения, например:



Иногда внедрением называют превращение соединений с двойной углерод-углеродной связью в циклопропаны путем включения дополнительного звена*, например:

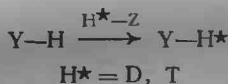


См. также Дитиокарбоксилирование, Карбоксилирование.

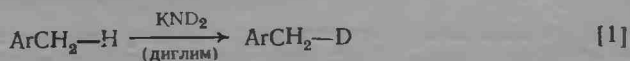
1. Landgrebe J. A., Mathis R. D. — J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 524.
2. Schumann H. e. a. — Angew. Chem., 1965, Bd. 77, S. 812.
3. Noori J. R. e. a. — Tetrahedron Lett., 1970, p. 2531.
4. Kreutzkamp N., Oei H. — Arch. Pharm., 1966, v. 299, p. 906.
5. Gaidis J. M., West R. — J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 5699.
6. Матве Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. Пер. с франц./Под ред. Л. А. Яновской. М., Мир, 1975, с. 460.
7. Gait S. F. e. a. — Chem. Commun., 1972, p. 688.
8. Klemm L. H. e. a. — Phosphorus and Sulfur, 1979, v. 7, p. 9.

ВОДОРОДНЫЙ ОБМЕН

Обмен атома водорода на атом дейтерия или трития:



Примеры:



См. также Дейтерирование, Тритирование.

1. Сигэру Оаз. Химия органических соединений серы. Пер. с японск./Под ред. Е. Н. Прислежаевой. М., Химия, 1975, с. 131.
2. Эванс Э. Тритий и его соединения. Пер. с англ. М., Атомиздат, 1960, с. 98.
3. Шатенштейн А. И. Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях в свете теории кислот и оснований. М., Изд-во АН СССР, 1960. 395 с.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ см. Гидродесульфуризация

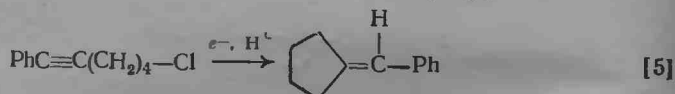
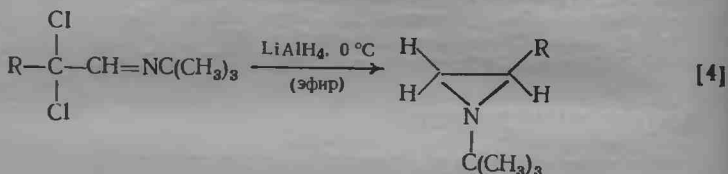
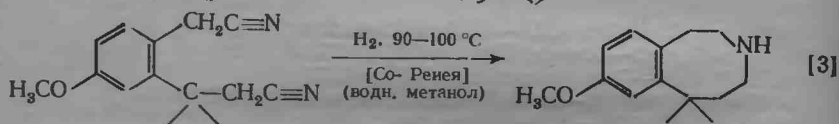
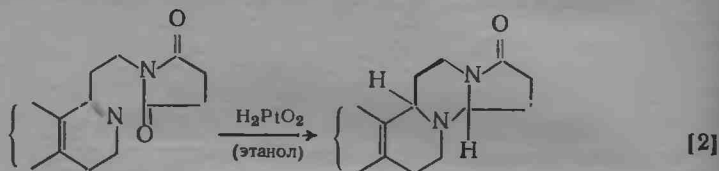
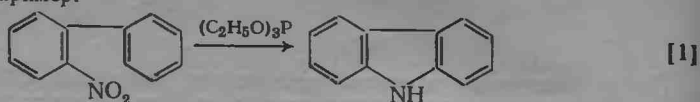
ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ см. Гидродимеризация

ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ см. Гидроизомеризация

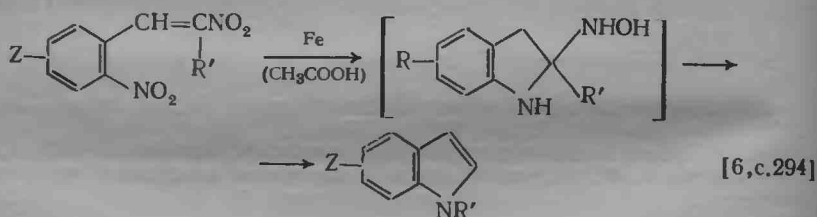
* Реакции этого типа в литературе чаще называют циклоприсоединением.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ

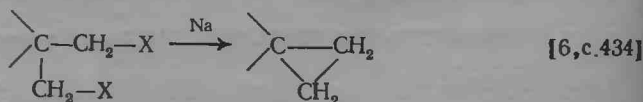
Циклизация под действием восстановителя, сопровождающаяся восстановлением функциональных групп и структурных фрагментов, участвующих в образовании цикла, например:



Восстановительная циклизация 2, β-динитростиролов в индолы под действием железных стружек в уксусной кислоте получила название реакции **НЕНИ-ЦЕСКУ**:



Циклизация 1,3-дигалогеналканов в циклопропаны под действием металлического натрия (реакция **ФРОИНДА**) также может рассматриваться как случай восстановительной циклизации:



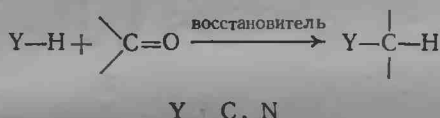
1. Modern reactions in organic Synthesis. Ed. by C. J. Timmons, London, Van Nost-rand Reinold Co., 1970, p. 280.
2. Redeuilh G., Viel C. — Bull. Soc. chim. France, 1975, Pt 2, p. 846.
3. Sawa Y. e. a. — Chem. and Pharm. Bull., 1975, v. 23, p. 2211.
4. De Kimpe N. e. a. — Synth. Commun., 1976, v. 5, p. 269.
5. Moore W. M. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 4954.
6. Именные реакции.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ

(Гидроалкилирование)

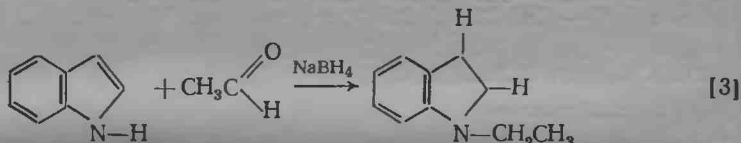
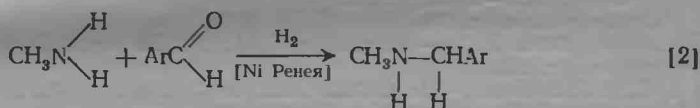
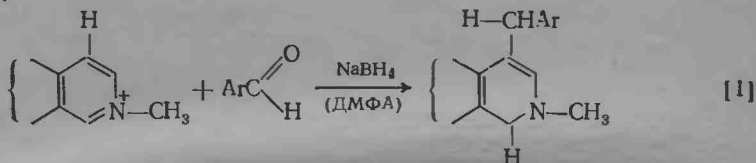
Алкилирование молекулы органического соединения с одновременным восста-новлением при использовании следующих основных способов.

1. *Замещение* атома водорода на алкильную группу при взаимодействии с карбонильными соединениями и восстановителем:

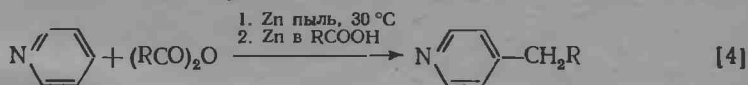


В качестве восстановителя используют боргидрид натрия, водород в присут-ствии катализаторов и др.

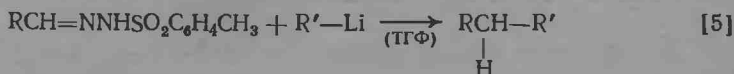
Примеры:



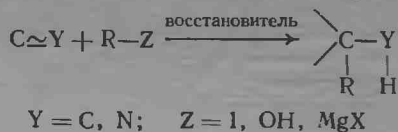
Восстановительное алкилирование пиридина при взаимодействии с ангидри-дами и цинком получило название реакции ВИБО — АРЕНСА:



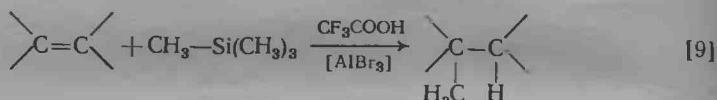
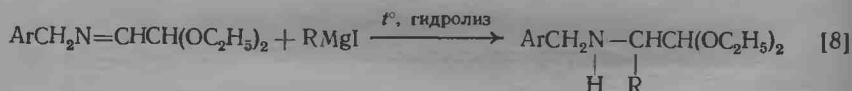
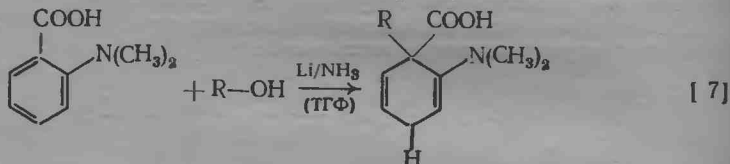
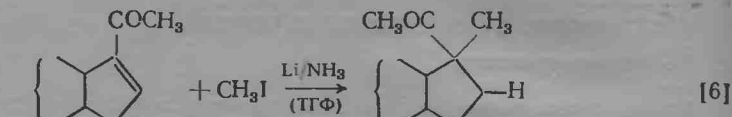
Восстановительным алкилированием называют также превращение толил-сульфонилгидразонов в углеводороды при взаимодействии с литийалкилами:



2. Присоединение алкильной группы и атома водорода по кратной связи*:



Например:



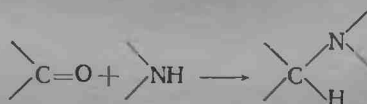
1. Bichaut P. e. a. — C. r. Acad. sci., 1969, v. 269 (C), p. 1550.
2. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 485.
3. Marchini P. e. a. — J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 3453.
4. Именные реакции, с. 111.
5. Vedejs E., Stolle W. T. — Tetrahedron Lett., 1977, № 2, p. 135.
6. Физер, т. 6, с. 139.
7. Birch A. J., Stobbe J. — Austral. J. Chem., 1977, v. 30, p. 1045.
8. Lejay P., Viel Ch. — Ann. Chim. (Paris), 1977, v. 2, p. 87.
9. Парнес Э. Н. — Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1980, № 7, вып. 3, с. 27.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ

(Гидроаминирование)

Превращение карбонильных соединений в амины с помощью следующих методов.

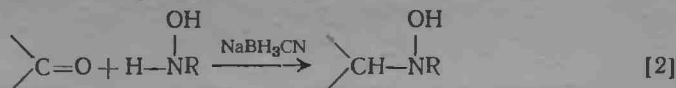
1. Взаимодействие карбонильного соединения с аммиаком (или аминами) и восстановителем:



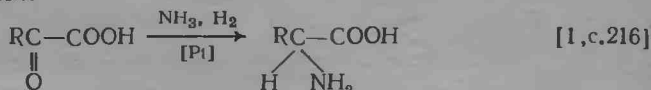
В качестве восстановителя используют водород в присутствии палладиевых или платиновых катализаторов, цианборгидриды и др.

* Рекомендуемые термины — $C \approx C$ -гидроалкилирование, $N \approx C$ -гидроалкилирование.

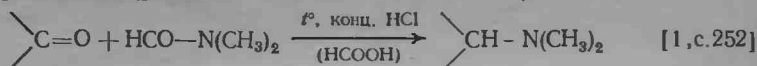
Подобно аммиаку и аминам реагируют гидроксиламины:



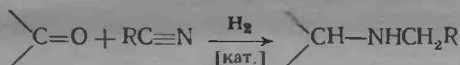
Восстановительное аминирование α -кетокислот в α -аминокислоты действием аммиака и водорода над платиновым катализатором носит название реакции КНОПА — ЭСТЕРЛИНА:



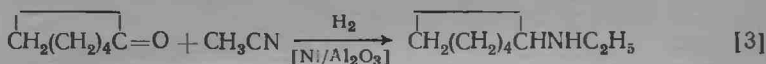
2. Взаимодействие карбонильных соединений с аминами и муравьиной кислотой или формамидами (реакция ЛЕЙКАРТА — ВАЛЛАХА):



3. Взаимодействие карбонильных соединений с нитрилами и водородом в присутствии катализатора:



Катализатором в этой реакции является медь или никель на оксиде алюминия. Циклоалканоны с высокими выходами превращаются в соответствующие вторичные амины, например:



1. Именные реакции.

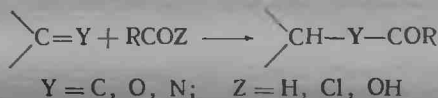
2. Morgan P. H., Beckett A. H. — Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 2595.

3. Козлов Н. С. и др. — ДАН СССР, 1976, т. 226, с. 1341.

4. Werner J. — Ind. and Eng. Chem., 1961, v. 53, p. 77.

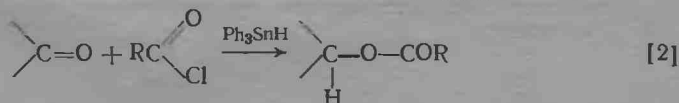
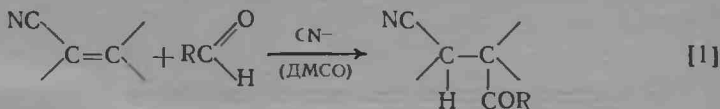
ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АЦИЛИРОВАНИЕ

Введение в молекулу органического соединения ацильной группы и атома водорода в результате присоединения по кратной связи:

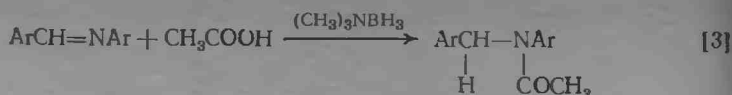


Реакция осуществляется, как правило, под действием восстановителя.

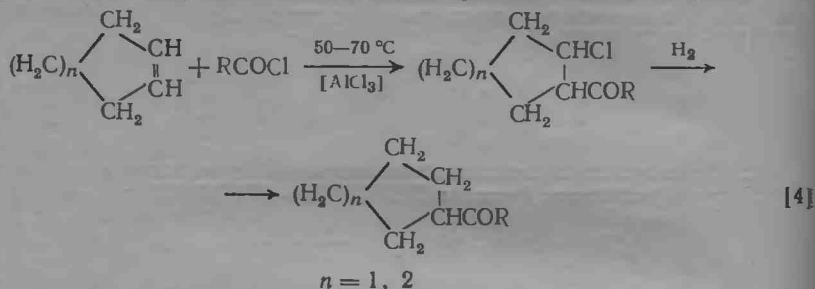
Примеры*:



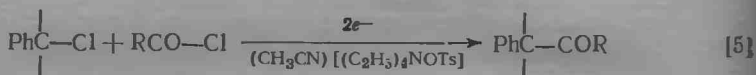
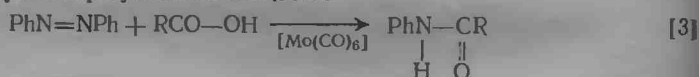
* Рекомендуемые термины — C=C-гидроацилирование, C=O-гидроацилирование, C=N-гидроацилирование.



Восстановительное ацилирование циклоалкенов ацилхлоридами в присутствии хлорида алюминия (реакция НЕНИЦЕСКУ) протекает в две стадии:



Восстановительным ацилированием называют также некоторые реакции введения ацильной группы в результате замещения:



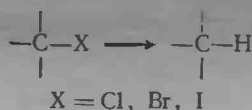
1. Stetter H., Schreckenber M. — Chem. Ber., 1974, Bd. 107, S. 210.
2. Бюлер — Пирсон, т. 2, с. 346.
3. Tse-Lok Ho — Synth. Commun., 1977, v. 7, p. 325.
4. Именные реакции, с. 292.
5. Shono T. e. a. — Chem. Lett., 1977. № 9, p. 1021.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ДЕАЛКИЛИРОВАНИЕ см. Гидродеалкилирование

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ДЕБРОМИРОВАНИЕ см. Гидродебромирование

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЕ
(Гидродегалогенирование)

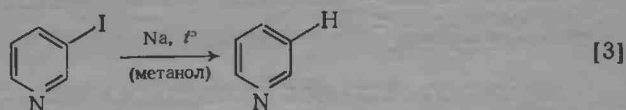
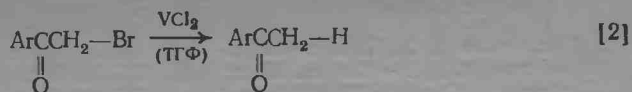
Замещение атома галогена в молекуле органического соединения на атом водорода под действием восстановителей*:



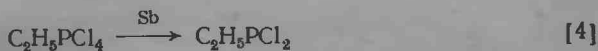
В качестве восстановителей используют водород в момент выделения в присутствии различных катализаторов, трибутилстанин, тиофенол, хлорид ванадия и др., например:



* Для таких реакций целесообразнее использовать термин «гидродегалогенирование».



Восстановительным дегалогенированием называют также превращение органических галогенидов фосфора(V) в соединения трехвалентного фосфора под действием магния или сурьмы, например:

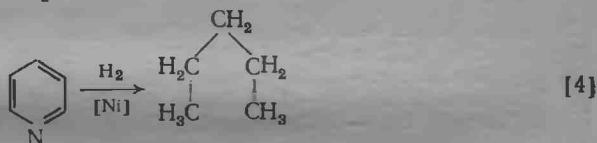
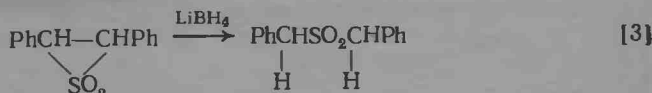
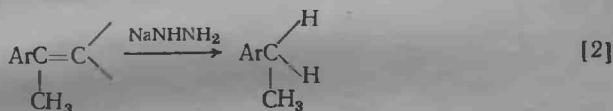


См. также Восстановительное дебромирование.

1. *Dini P. e. a.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1975, № 14, p. 1479.
2. *Ho T.-L., Olah G. A.* — Synthesis, 1976, № 12, p. 807.
3. *Zoltewicz J. A.* — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 5889.
4. *Perry B. J. e. a.* — Can. J. Chem., 1963, v. 41, p. 2299.
5. *Yamamoto Y.* — J. Synth. Org. Chem. Jap., 1975, v. 33, p. 973.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ

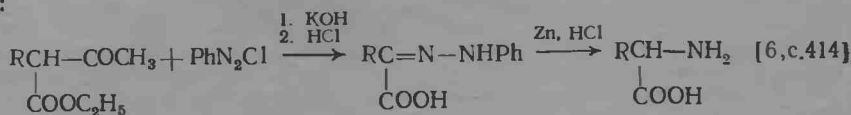
Расщепление связей в молекуле органического соединения под действием восстановителей, сопровождающееся замещением какой-либо группы на водород или присоединением атомов водорода по кратной связи, например:



Восстановительное расщепление четвертичных солей аммония до третичных аминов под действием амальгамы натрия получило название реакции ЭМДЕ:



Восстановительное расщепление является одной из стадий реакции ФЕОФИ-ЛАКТОВА (синтез аминокислот из алкилацетоуксусных эфиров и солей диазона):

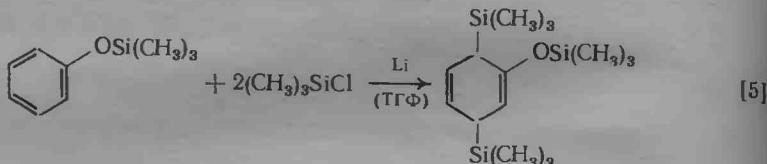
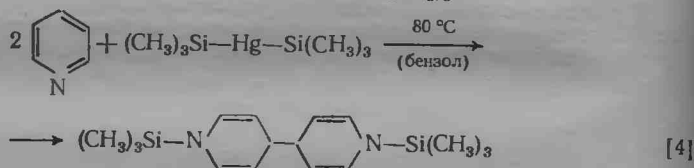
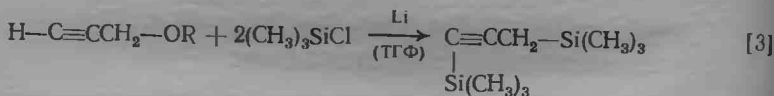
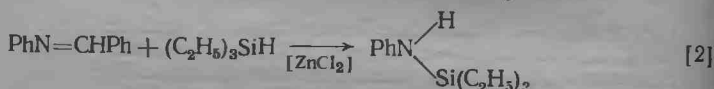
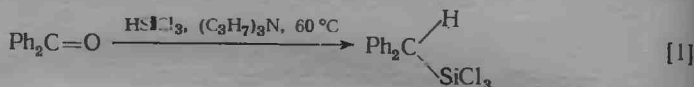


См. также Гидрогенолиз.

1. Маршалкин М. Ф., Яхонтов Л. Н. — Усп. хим., 1973, т. 42, с. 725.
2. Kaufmann T. e. a. — Angew. Chem., 1962, Bd. 74, S. 650.
3. Matsumura S. e. a. — Tetrahedron Lett., 1966, p. 3929.
4. Элдерфильд, т. 1, с. 328.
5. Именные реакции.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ СИЛИЛИРОВАНИЕ

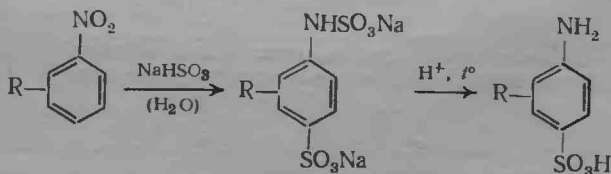
Введение кремнийсодержащей группы в молекулу органического соединения, сопровождающееся восстановлением. Процесс может происходить как по типу замещения, так и по типу присоединения, например:



1. Duffant N. e. a. — J. Organometal. Chem., 1970, v. 24, p. C51.
2. Андрианов К. А. и др. — ДАН СССР, 1975, т. 220, с. 349.
3. Laguerre M. e. a. — J. Organometal. Chem., 1978, v. 145, p. C34.
4. Ponomarev S. V. e. a. — Lieb. Ann., 1975, № 10, S. 1895.
5. Laguerre M. e. a. — J. Organometal. Chem., 1975, v. 93, p. C17.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ СУЛЬФИРОВАНИЕ

Превращение ароматических нитросоединений в орто- или пара-аминосulьфо-кислоты под действием бисульфитов с последующим кислотным гидролизом, например:



R = COOH, NO₂ и др.

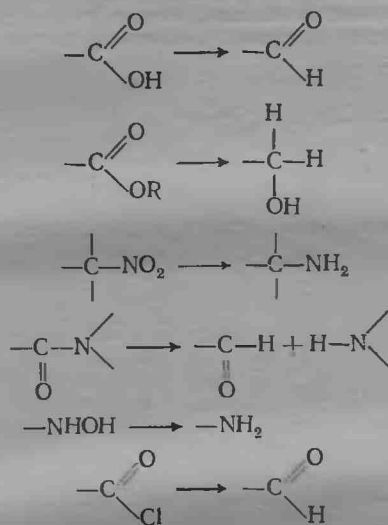
Метод называют также реакцией ПИРИА.
 1. Именные реакции, с. 322.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ

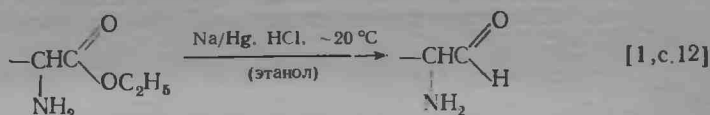
Присоединение водорода по кратным связям молекулы органического соединения или удаление кислорода, обычно сопровождающееся замещением его на водород.

Процессы восстановления органических соединений протекают в результате замещения, присоединения и элиминирования.

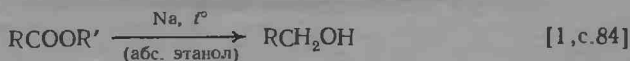
1. Замещение кислорода или других атомов на атом водорода:



Восстановление α -аминокислот или их эфиров в аминокальдегиды амальгамой натрия получило название реакции АКАБОРИ:



Восстановление сложных эфиров в первичные спирты действием металлического натрия в спирте называют реакцией БУВО — БЛАНА:

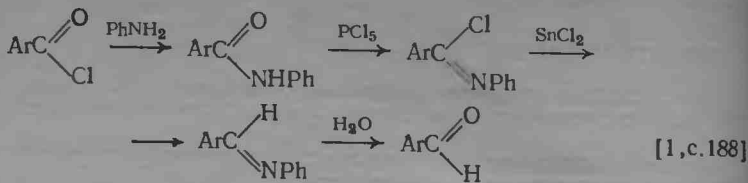


Восстановление ароматических нитросоединений в амины сульфидом аммония носит название реакции ЗИНИНА, а действием железных стружек в разбавленных кислотах — реакции БЕШАНА:

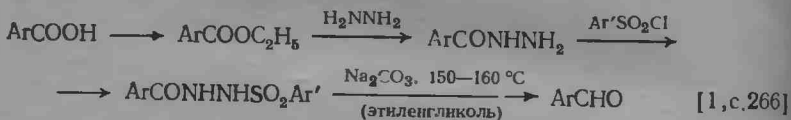


Для некоторых классов органических соединений успешно используют способы непрямого восстановления. Так, хлорангидриды ароматических кислот превращают в альдегиды восстановлением соответствующих имидхлоридов хлористым

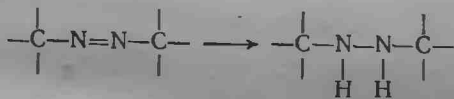
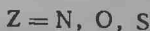
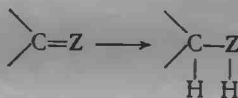
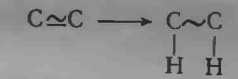
оловом с последующим гидролизом образовавшихся анилов (реакция ЗОННА — МЮЛЛЕРА):



Ароматические карбоновые кислоты, содержащие различные функциональные заместители, восстанавливают в альдегиды через стадии получения арилсульфонилгидразидов и разложения последних карбонатом натрия (реакция МАК-ФЕЙДИЕНА — СТИВЕНСА):

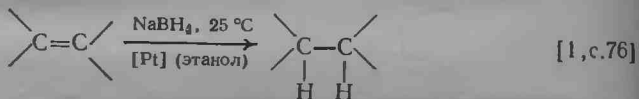


2. Присоединение атомов водорода по кратным связям:

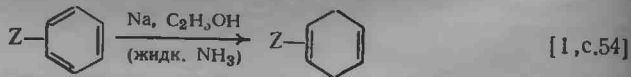


и др.

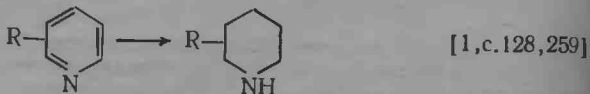
Каталитическое восстановление двойной углерод-углеродной связи боргидридом натрия в присутствии свежевосстановленной платины получило название реакции БРАУНА:



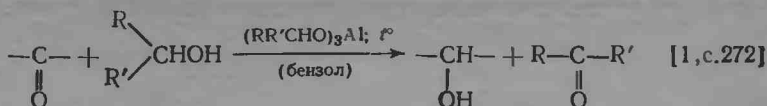
Восстановление ароматических соединений в гидроароматических действии натрия и спирта в жидком аммиаке известно как реакция БЕРЧА:



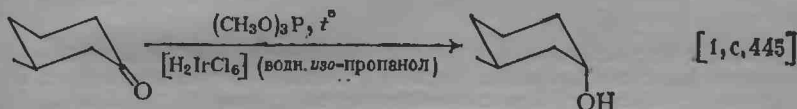
Двойные связи в пиридиновом кольце восстанавливают действием натрия в спирте (реакция ВЬШНЕГРАДСКОГО — ЛАДЕНБУРГА) или муравьиной кислоты (реакция ЛУКЕША):



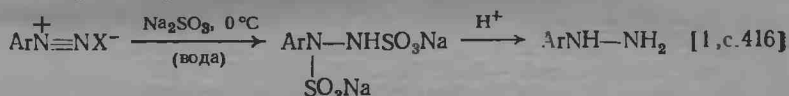
Восстановление карбонильных соединений до спиртов действием алкоголята алюминия в соответствующем спирте получило название реакции МЕЕРВЕЙНА — ПОННДОРФА — ВЕРЛЕЯ:



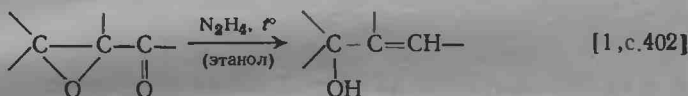
Циклические кетоны восстанавливают в аксиальные спирты смесью триметилфосфита и водного изопропилового спирта в присутствии хлорпиридиевой кислоты (реакция ХЕНБЕСТА):



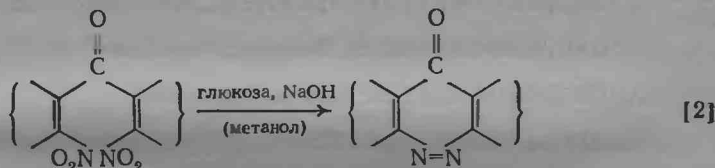
Восстановление солей арилдиазония сульфитом натрия с последующим кислотным гидролизом в арилгидразины (реакция ФИШЕРА) можно формально рассматривать как процесс присоединения водорода по связи $\text{N}\equiv\text{N}$:



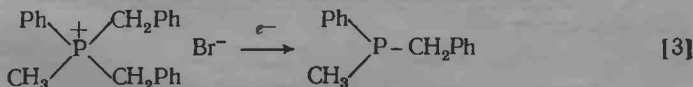
В некоторых случаях процессы замещения на водород и присоединения водорода происходят одновременно, как например, при восстановлении α,β -эпоксикетонов в аллиловые спирты под действием гидразина в спиртовом растворе (реакция УОРТОНА):



3. Элиминирование одного или нескольких атомов кислорода с образованием цикла или кратной связи, например:

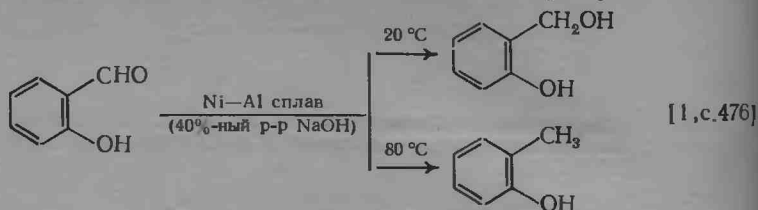


Электрохимическое восстановление солей фосфония в фосфины сопровождается элиминированием одного из радикалов, связанных с атомом фосфора, например:



В качестве восстановителей при восстановлении органических соединений используют водород в присутствии различных катализаторов, водород «в момент выделения» (натрий в спиртах, цинк в растворах кислот или щелочей), натрий или литий в жидком аммиаке, амальгамы металлов, алюминийгидриды или боргидриды щелочных металлов, легко окисляющиеся органические соединения и др.

Универсальным оказался сплав алюминия с никелем в воднощелочном растворе. Он восстанавливает разнообразные классы органических соединений: олефины, кетоны, спирты, оксиды и др. (реакция ШВЕНКА — ПАПА). Степень восстановления часто определяется температурой проведения реакции, например:



См. также Восстановительная циклизация, Восстановительное аминирование, Восстановительное ацилирование, Восстановительное дегалогенирование, Восстановительное расщепление, Восстановительное силилирование, Восстановительное сульфирование, Гидрирование, Гидроалкилирование, Гидродеалкилирование, Гидродесульфуризация, Гидродимеризация, Гидроизомеризация, Гидроконденсация, Гидрополимеризация, Деоксигенирование, Окислительно-восстановительные реакции, Радиовосстановление, Фотовосстановление, Электровосстановление.

1. Именные реакции.
2. Johns R. B., Markham K. R. — J. Chem. Soc., 1962, p. 3712.
3. Horner L., Mentrup A. — Lieb. Ann., 1961, Bd. 646, S. 49.
4. Бартошевич Р. и др. Методы восстановления органических соединений. Пер. с польск./Под ред. И. А. Кобозева, М., Издательство, 1960. 406 с.
5. Джеймс Б. Гомогенное гидрирование. Пер. с англ./Под ред. А. Е. Шиловой, М., Мир, 1976. 570 с.
6. Ho T.-L. — Synthesis, 1979, p. 1.
7. Wigfield D. C. — Tetrahedron, 1979, v. 35, p. 449.
8. Brown H. C. e. a. — Ibid., p. 567.

ГАЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ см. Галогеналкилирование

ГАЛОАЛКОКСИЛИРОВАНИЕ см. Алкоксигалогенирование

ГАЛОАЛКОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ см. Алкоксиметилгалогенирование

ГАЛОАЦИЛИРОВАНИЕ см. Галогенацилирование

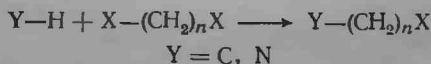
ГАЛОБОРИРОВАНИЕ см. Галогенборирование

ГАЛОГЕНАЛКИЛИРОВАНИЕ

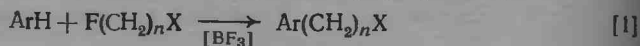
(Галоалкилирование; Галоидалкилирование)

Введение галогеналкильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих методов.

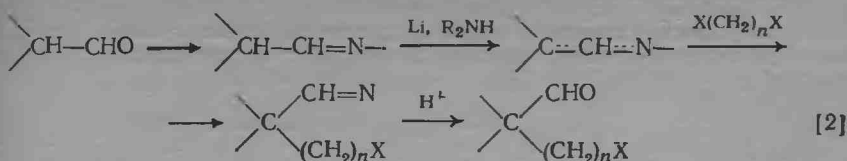
1. **Замещение атома водорода на галогеналкильную группу при действии ди-галогеналканов:**



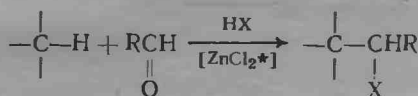
Галогеналкилирование ароматических соединений успешно проходит при взаимодействии с фторгалогеналканами в присутствии трифторида бора:



Галогеналкилирование альдегидов осуществляют путем взаимодействия карбанионов соответствующих иминов с дигалогеналканами:

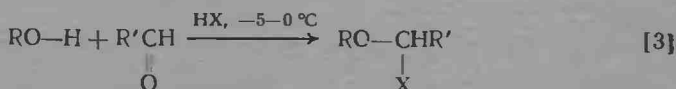


2. Замена атома водорода на галогеналкильную группу, образующуюся в процессе реакции из альдегида и галогенводорода в присутствии катализатора:

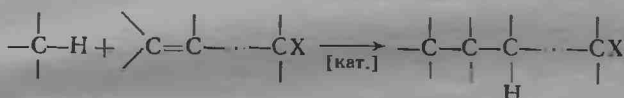


* AlCl_3 , SnCl_4 , HCl , H_3PO_4 и др.

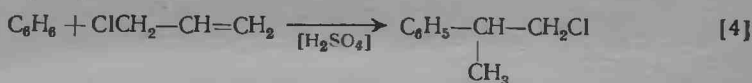
Аналогично осуществляют замещение на галогеналкильную группу у атомов кислорода и азота (О-галогеналкилирование, N-галогеналкилирование). Галогеналкилирование спиртов при действии альдегида и галогенводорода получило название реакции АНРИ:



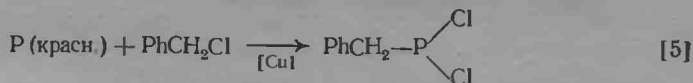
3. Присоединение алкилируемой молекулы к алкенилгалогенидам:



Реакцию проводят в присутствии концентрированной серной кислоты или кислот Льюиса, например:



Термин «галогеналкилирование» используют в некоторых случаях для обозначения введения галогена и алкильной группы, например:



См. также Трихлорметилирование, Фторалкилирование, Хлорметилирование, Хлорэтилирование.

1. Olah G. A., Kuhn S. J. — J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 2317.

2. Borgne J.-F. — J. Organometal. Chem., 1976, v. 122, p. 123.

3. Именные реакции, с. 18.

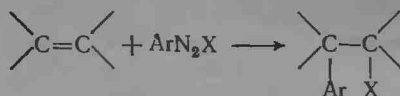
4. Петров А. Д. и др. — Нефтехимия, 1962, т. 2, с. 776.

5. Гладиштейн Б. М. и др. — ЖОХ, 1965, т. 35, с. 1570.

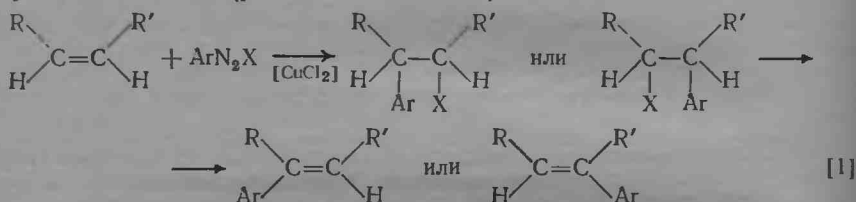
ГАЛОГЕНАРИЛИРОВАНИЕ

(Галоидарилирование)

Присоединение галогена и арильной группы по двойной углерод-углеродной связи при взаимодействии этиленовых соединений с ароматическими диазосоединениями*:



Галогенарилирование часто сопутствует (или предшествует) арилированию непредельных соединений с активированной кратной связью солями диазония в присутствии солей меди (реакция МЕЕРВЕЙНА):



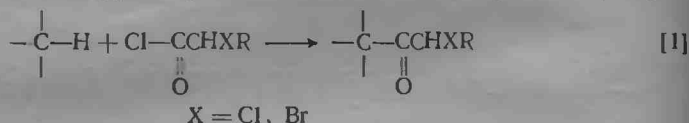
См. также Хлорарилирование.

1. Именные реакции, с. 271.
2. РИМИОС, т. 11, с. 287.
3. Mathieu — Weill-Raynal, v. 2, p. 399.

ГАЛОГЕНАЦИЛИРОВАНИЕ

(Галоацилирование; Галондацилирование)

Реакция ацилирования, при которой в молекулу органического соединения вводится галогенацильная группа путем замещения атома водорода, например:



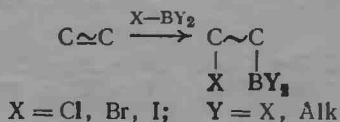
См. также Галогенформилирование, Дихлорацетилирование, Трихлорацетилирование, Хлорацетилирование.

1. Бабичев Ф. С. и др. — Химия гетероцикл. соед., 1977, № 11, с. 1515.
2. Morimoto T., Sekiya M. — Chem. Pharm. Bull., 1977, v. 25, p. 1230.

ГАЛОГЕНБОРИРОВАНИЕ

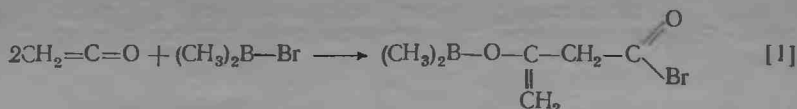
(Галоборирование; Галоидборирование)

Введение атома галогена и борсодержащей группы в молекулу органического соединения в результате присоединения по кратной углерод-углеродной связи:



* Рекомендуемый термин — C=C-арилгалогенирование.

Например:



См. также Фенилборирование.

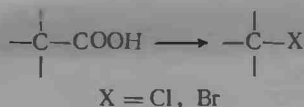
1. *Paetzold P., Kosma S.* — Chem. Ber., 1979, Bd. 112, S. 654.
2. *Lappert M. F., Prokai B.* — J. Organometal. Chem., 1964, v. 1, p. 384; 1966, v. 5, p. 506.
3. *Blackborow J. R.* — Ibid., 1977, v. 128, p. 161.

ГАЛОГЕНГИДРИНИРОВАНИЕ см. Гипогалогенирование

ГАЛОГЕНДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ

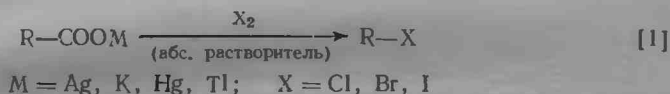
(Галодекарбоксилирование; Галонддекарбоксилирование)

Замещение карбоксильной группы в молекуле органического соединения на галоген:



Реакция протекает под действием хлорида лития (или N-бромсукцинимиды) и тетраацетата свинца.

Галогендекарбоксилированием называют также превращение солей карбоновых кислот в алкилгалогениды под действием галогенов (реакция БОРОДИНА — ХУНСДИККЕРА):



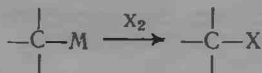
См. также Хлордекарбоксилирование.

1. Именные реакции, с. 70.
2. *Физер*, т. 3, с. 234; т. 7, с. 437.
3. *Mathieu — Panico*, p. 273.
4. *Бюлер — Пирсон*, т. 1, с. 399.

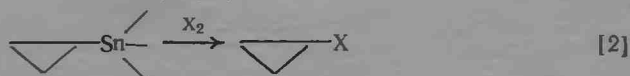
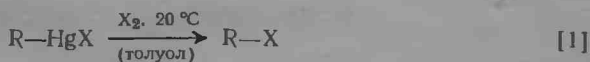
ГАЛОГЕНДЕМЕТАЛЛИРОВАНИЕ

(Галодеметаллирование; Галонддеметаллирование)

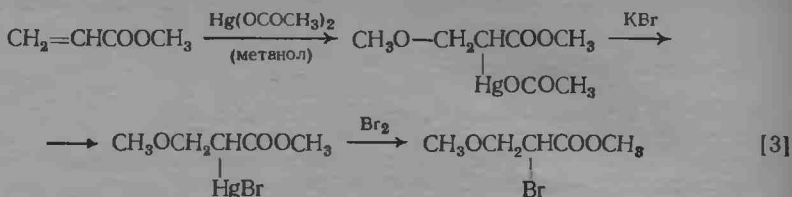
Замещение металла или металлосодержащей группы в молекуле органического соединения на атом галогена:



Например:



Наиболее часто используется галогендеметаллирование ртутьсодержащих соединений, так как атом ртути можно ввести в наиболее труднодоступные положения. Реакцию применяют для получения разнообразных галогенпроизводных, например:



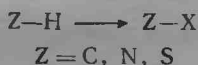
1. Пиотровский В. К. — Вестн. Моск. ун-та. Химия, 1975, т. 16, с. 364.
2. Gielen M. e. a. — J. Organometal. Chem., 1972, v. 34, p. 329.
3. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 442.

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

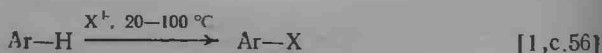
(Галоидирование)

Введение атома галогена в молекулу органического соединения с помощью следующих основных методов.

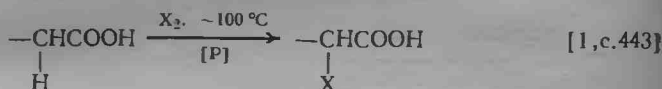
1. Замещение атома водорода на атом галогена:



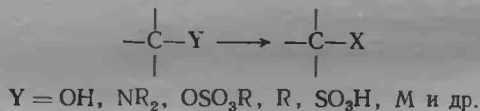
Галогенирование ароматических соединений галоген-катионом получило название реакции БИРКЕНБАХА — ГУБО — УОТЕРСА:



Галогенирование карбоновых кислот в α -положение действием галогена и красного фосфора называют реакцией ХЕЛЛЯ — ФОЛЬХАРДА — ЗЕЛИНСКОГО:



2. Замещение группы атомов или атома, отличного от водорода, на галоген*:

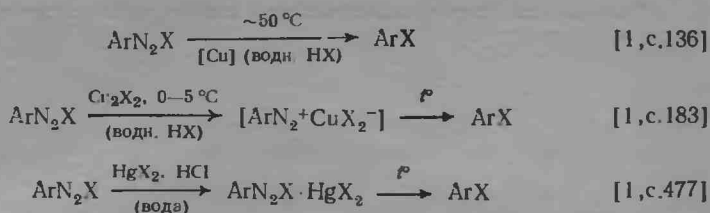


Замещение гидроксильной группы в алифатических спиртах на галоген действием алкилтрифеноксифосфонийгалогенидов получило название реакции РАЙДОНА:

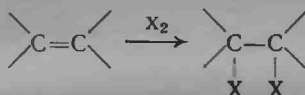


* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно, например, хлордегидроксилирование, хлордеаминирование, хлордеалкилирование.

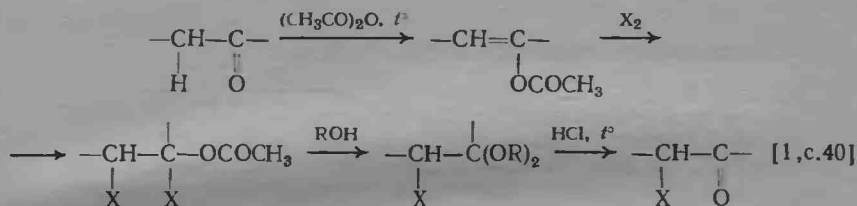
Для галогенирования ароматического ядра успешно используют замещение диазогруппы на галоген по реакциям ГАТТЕРМАНА, ЗАНДМЕЙЕРА или ШВЕХТЕНА:



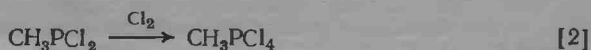
2. Присоединение атомов галогена по двойной углерод-углеродной связи*:



Такой метод галогенирования является одной из стадий реакции БЕДУКЯНА, используемой для превращения альдегидов и кетонов в соответствующие α -галогензамещенные:



К галогенированию по типу присоединения можно отнести также превращение метилдихлорфосфина в метилтетрахлорфосфоран:



См. также Алкоксигалогенирование, Алкоксиметилгалогенирование, Бромирование, Галогенолиз, Галогенарилрование, Галогенборирование, Галогендекарбоксилирование, Галогенлактонизация, Галогенциклизация, Дигалогенирование, Иодирование, Фторирование, Хлорирование.

1. Именные реакции.

2. *Quin L. D., Rolston C. H.* — J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 1693.

3. *Вейганд-Хильгетат*, с. 90, 132.

4. РИМИОС, т. 6, с. 7.

5. *Вьюнов К. А., Тупак А. И.* — Усп. хим., 1961, т. 50, с. 273.

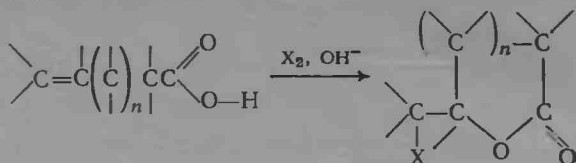
ГАЛОГЕНКАРБОНИЛИРОВАНИЕ см. Галогенформилирование

* Рекомендуемый термин — C=C-дигалогенирование.

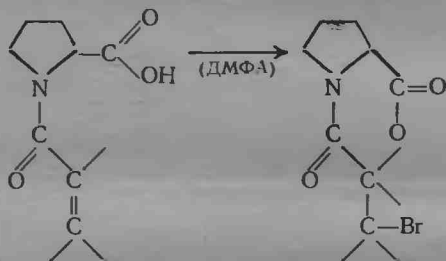
ГАЛОГЕНЛАКТОНИЗАЦИЯ

(Галондлактонизация; Галолактонизация)

Превращение непредельных кислот в галогенлактоны при действии галогенов в щелочной среде:



Аналогично протекает реакция при действии N-бромсукцинимид, например:



111

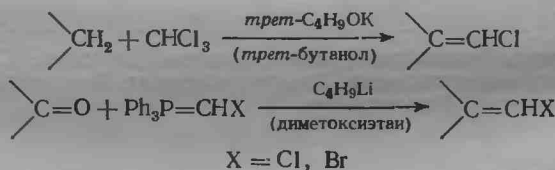
См. также Бромлактонизация, Иодлактоиизация.

1. Terashima Sh., Jew S. — Tetrahedron Lett., 1977, № 11, p. 1005.
2. Арбызов Ю. А. и др. — ЖОХ, 1964, т. 34, с. 1090.
3. Corey E. J., Sachdev H. S. — J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 579.
4. Barnett W. E., Sohn W. H. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1972, p. 472.

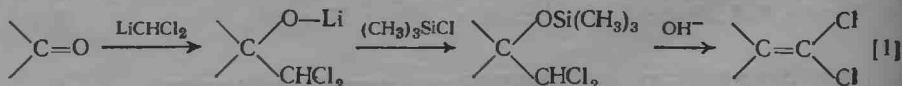
ГАЛОГЕНМЕТИЛЕНИРОВАНИЕ

(Галоидметиленирование; Галометиленирование)

Введение галогенметиленовой группы в молекулу органического соединения в результате замещения атомов водорода активированной метиленовой группы или атома кислорода карбонильной группы, например:


$$X = \text{Cl, Br}$$

Галогенметилированием называют также введение галогенметиленовой группы в результате многостадийной реакции, например:



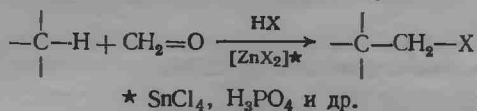
1. Entmayr P., Köbrich G. — Chem. Ber., 1976, Bd. 109, S. 2175.
2. Mathieu — Weill-Raynal, v. 1, p. 142.

ГАЛОГЕНМЕТИЛИРОВАНИЕ

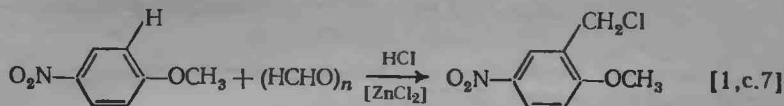
(Галоидметилирование; Галометилирование)

Введение галогенметильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных методов.

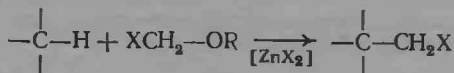
1. *Замещение* атома водорода на галогенметильную группу, образующуюся в процессе реакции из формальдегида и галогеноводорода:



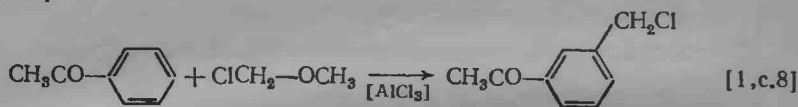
Наиболее часто этот метод применяют для введения хлорметильной группы:



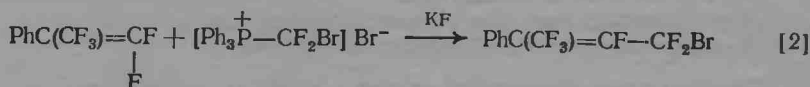
2. *Замещение* атома водорода на галогенметильную группу при действии галогенметилалкисловых эфиров:



Например:



Галогенметилированием называют также введение галогенметильной группы замещением атома, отличного от водорода, например*:



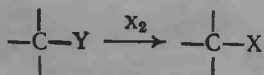
См. также Бромметилирование, Иодметилирование, Трифторметилирование, Хлорметилирование.

1. Mathieu — Weill-Raynal, v. 1, p. 7.

2. Kesling H. S., Burton D. J. — Tetrahedron Lett., 1975, № 39, p. 3355.

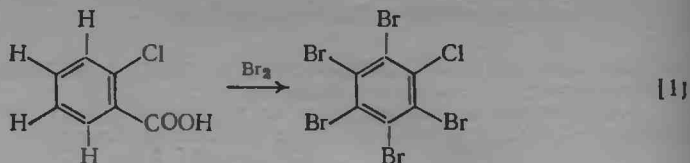
ГАЛОГЕНОЛИЗ

Расщепление молекулы органического соединения под действием галогенов, сопровождающееся образованием связи углерод — галоген:

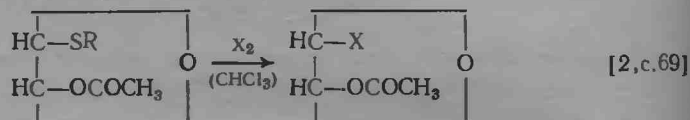


* По номенклатуре реакций замещения эта реакция может быть названа более точно — галогенметилдефторирование.

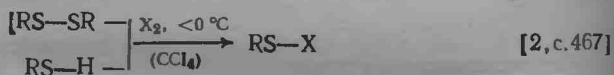
Галогенолиз часто сопровождается замещением атома водорода на галоген, например:



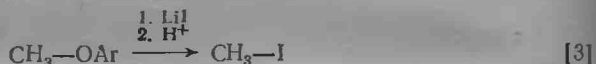
Галогенолиз ацетилированных алкилтиогликозидов с образованием ацетилгалогеноз получил название реакции БОННЕРА:



Галогенолиз дисульфидов или тиолов приводит к соответствующим сульфенилгалогенидам (реакция ЦИНКЕ):



Галогенолизом называют также расщепление связи углерод—кислород в простых и сложных эфирах под действием иодида-иона:



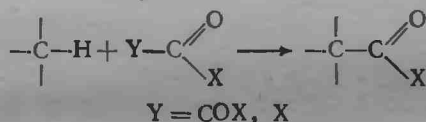
См. также Бромоллиз, Галогендеметаллирование, Иодолиз, Хлороллиз.

1. Hashem A. J. — J. Appl. Chem. Biotechnol., 1973, v. 23, p. 621.
2. Именные реакции.
3. Harrison I. T. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1969, № 11, p. 616.

ГАЛОГЕНФОРМИЛИРОВАНИЕ

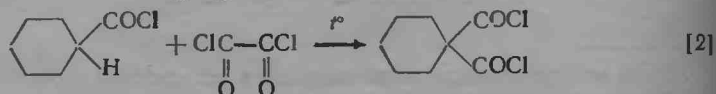
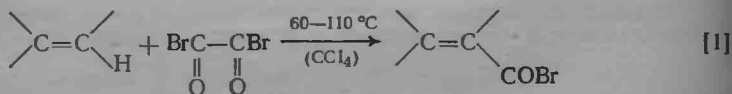
(Галогенкарбонилирование; Галондкарбонилирование; Галондформилирование; Карбогалогенирование)

Введение галогенформильной группы в молекулу органического соединения в результате замещения атома водорода:



Для введения бромформильной группы обычно используют оксалилбромид, а хлорформильной — фосген или оксалилхлорид.

Примеры:



См. также Бромформилирование, Хлорформилирование.

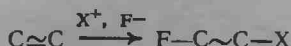
1. Treibs W., Ortmann H. — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 545.

2. Kühnhanss G., Teubel J. — J. Pr. Chem., 1955, Bd. 1, S. 87.

ГАЛОГЕНФТОРИРОВАНИЕ

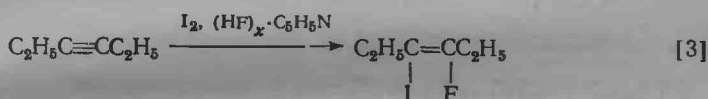
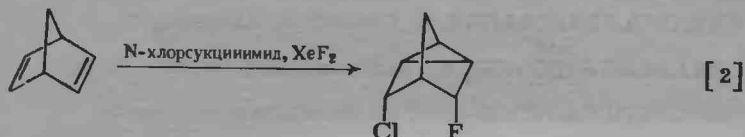
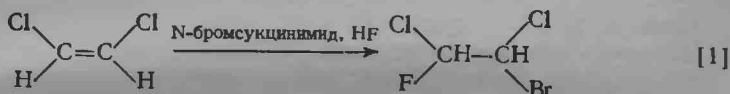
(Галоидфторирование; Галофторирование)

Сопряженное присоединение атомов фтора и любого другого галогена по кратной углерод-углеродной связи:

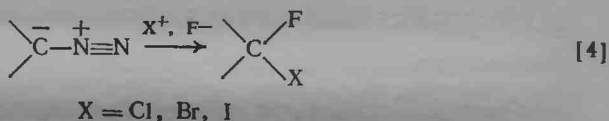


В качестве источников галоген-катиона используют обычно N-галогенсукцинимиды или смесь галоген — нитрат серебра.

Примеры:



Галогенфторированием называют также введение атомов фтора и другого галогена к одному атому углерода с получением гам-замещенных дигалогенидов, например:



См. также Бромфторирование, Иодфторирование, Хлорфторирование.

1. Богуславская Л. С. и др. — Ж. орг. хим., 1975, т. 11, с. 257.

2. Gregorič A., Zupan M. — Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 3243.

3. Olah G. A. e. a. — Synthesis, 1973, p. 780.

4. Olah G. A., Welch J. — Ibid., 1974, p. 896.

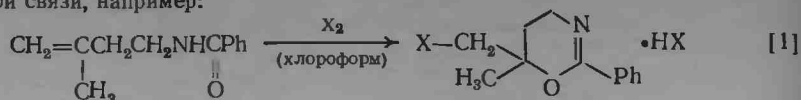
5. Gregorič A., Zupan M. — Collect. Czech. Chem. Commun., 1977, v. 42, p. 3192.

ГАЛОГЕНЦИКЛИЗАЦИЯ

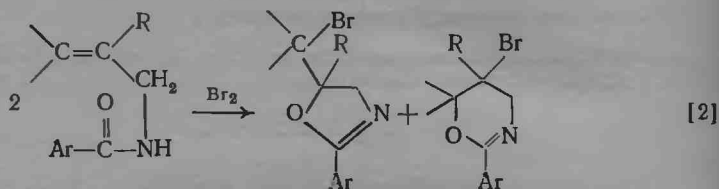
(Галоидциклизация)

Присоединение атома галогена к одному из атомов кратной углерод-углерод-

ной связи с одновременной циклизацией, осуществляющейся с участием другого атома этой связи, например:



X = Br, I



См. также Бромциклизация, Иодциклизация.

1. Гевая Ю. И. и др. — ДАН УССР, 1975, с. 423.
2. McManus S. P. e. a. — J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 4288.

ГАЛОДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ см. Галогендекарбоксилирование

ГАЛОДЕМЕТАЛЛИРОВАНИЕ см. Галогендеметаллирование

ГАЛОИДАЛКИЛИРОВАНИЕ см. Галогеналкилирование

ГАЛОИДАЛКОКСИЛИРОВАНИЕ см. Алкоксигалогенирование

ГАЛОИДАМИНИРОВАНИЕ см. Галогенаминирование

ГАЛОИДАРИЛИРОВАНИЕ см. Галогенарилрование

ГАЛОИДАЦИЛИРОВАНИЕ см. Галогенацилирование

ГАЛОИДБОРИРОВАНИЕ см. Галогенборирование

ГАЛОИДДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ см. Галогендекарбоксилрование

ГАЛОИДДЕМЕТАЛЛИРОВАНИЕ см. Галогендеметаллирование

ГАЛОИДИРОВАНИЕ см. Галогенирование

ГАЛОИДКАРБОНИЛИРОВАНИЕ см. Галогенформилирование

ГАЛОИДЛАКТЕНИЗАЦИЯ см. Галогенлактенизация

ГАЛОИДМЕТИЛЕНИРОВАНИЕ см. Галогенметиленирование

ГАЛОИДМЕТИЛИРОВАНИЕ см. Галогенметилирование

ГАЛОИДФОРМИЛИРОВАНИЕ см. Галогенформилирование

ГАЛОИДФТОРИРОВАНИЕ см. Галогенфторирование

ГАЛОИДЦИКЛИЗАЦИЯ см. Галогенциклизация

ГАЛОМЕТИЛЕНИРОВАНИЕ см. Галогенметиленирование

ГАЛОМЕТИЛИРОВАНИЕ см. Галогенметилование

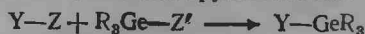
ГАЛОФТОРИРОВАНИЕ см. Галогенфторирование

ГЕРМАНИРОВАНИЕ см. Гермиллирование

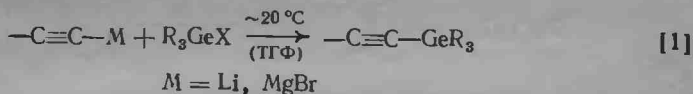
ГЕРМИЛИРОВАНИЕ

(Германирование)

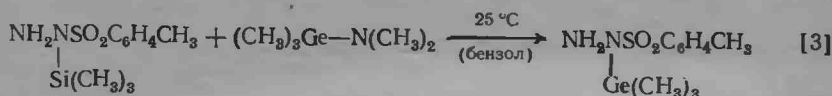
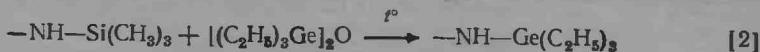
Введение германийсодержащей группы в молекулу органического соединения путем замещения какого-либо атома или группы атомов:



Гермиллирование с образованием связи углерод—германий осуществляют обычно замещением атома металла, например:



Для гермиллирования с образованием связи азот—германий (N-гермиллирование) в качестве исходных соединений используют N-триметилсилильные производные:



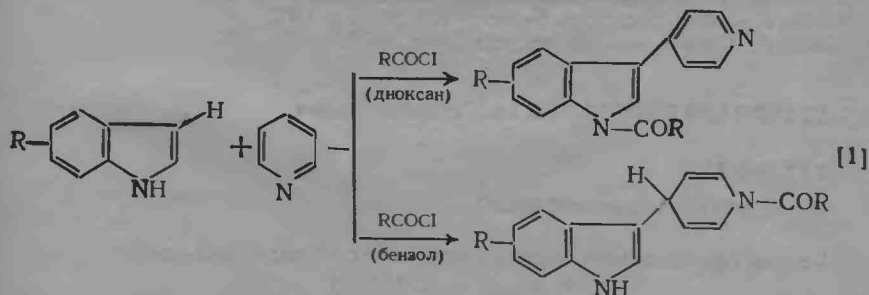
См. также Гидрогермиллирование.

1. Вязанкин Н. С. и др. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, № 3, с. 660; № 4, с. 967.
2. Дергунов Ю. И. и др. — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 1910.
3. Wiberg N. e. a. — Chem. Ber., 1976, Bd. 109, S. 710.

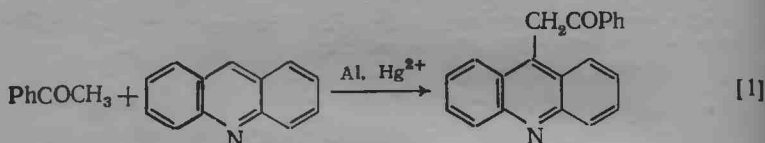
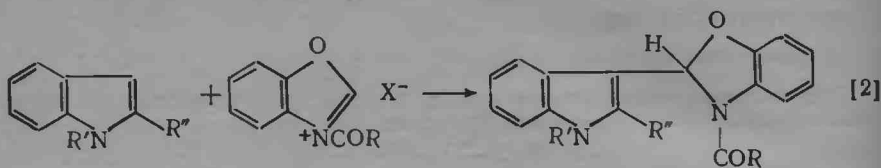
ГЕТАРИЛИРОВАНИЕ

(Гетероариллирование)

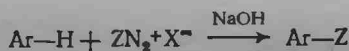
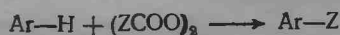
Введение остатка ароматического гетероцикла в молекулу органического соединения в результате замещения атома водорода или присоединения по кратной связи, например:



Гетарилирующими агентами являются азотсодержащие гетероароматические соединения в присутствии ацилгалогенидов (действующее начало — N-ацильные соли) либо в присутствии активных металлов (действующее начало — анион-радикалы, образующиеся при одноэлектронном восстановлении гетероароматических систем), например:

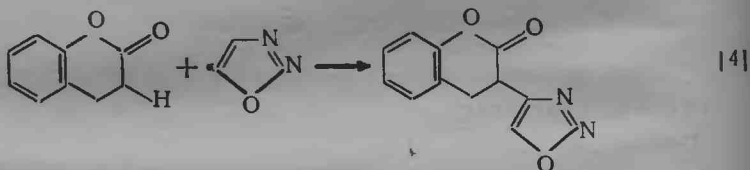


Гетарилирование ароматических соединений осуществляют также гетероароматическими радикалами, образующимися из соответствующих пероксидов, нитридов, солей диазония и др. [3]:



Например:

Z — гетероароматический остаток



1. Шейнкман А. К. — Химия гетероцикл. соед., 1974, с. 3—18.
2. Шейнкман А. К. и др. — Химия гетероцикл. соед., 1978, с. 904.
3. Verlin G. — Bull. Soc. chim. France, 1976, pt. 2, p. 1257.
4. Verlin G., Coen S. — J. Heterocycl. Chem., 1979, v. 16, p. 97.

ГЕТЕРОАРИЛИРОВАНИЕ см. Гетарилирование

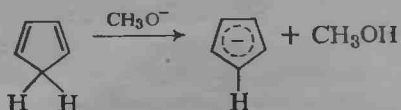
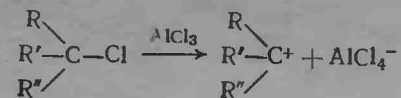
ГЕТЕРОЛИЗ

(Гетеролитическое расщепление)

Разрыв гомеоплярной связи в соединении с образованием ионов:



Результатом гетеролиза является, в частности, образование нонов карбония и карбанионов, например:



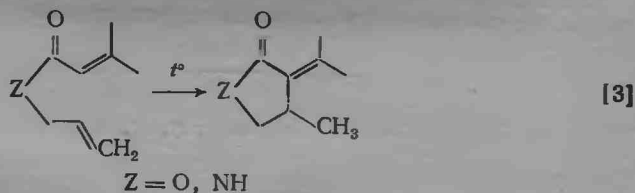
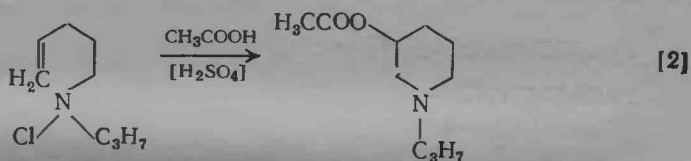
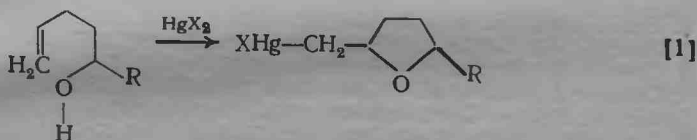
1. Райд К. Курс физической органической химии. Пер. с англ./Под ред. И. П. Белецкой. М., Мир, 1972, с. 179.
2. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. Л., Химия, 1968, с. 246.
3. Сондерс У. Ионные реакции в алифатическом ряду. Пер. с англ./Под ред. Ю. С. Шабарова. М., Мир, 1967. 179 с.

ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ см. Гетеролиз

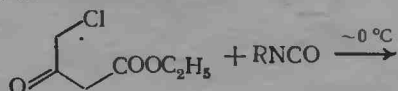
ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ

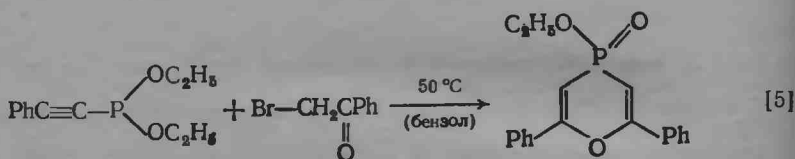
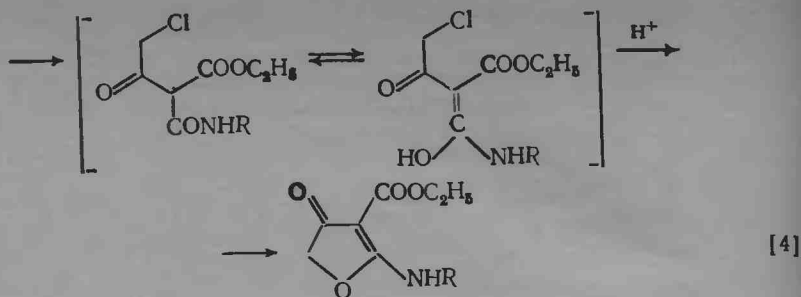
Образование гетероциклов из ациклических соединений в результате реакций циклизации или циклоконденсации.

1. Циклизация:

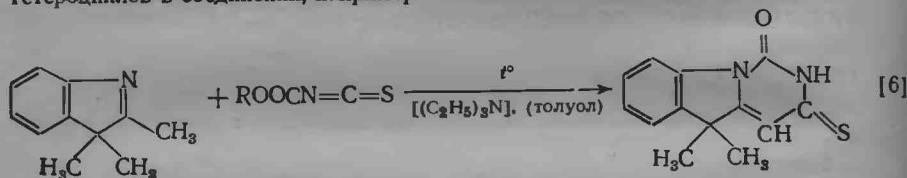


2. Циклоконденсация:





Термин «гетероциклизация» используют также в случаях увеличения числа гетероциклов в соединении, например:



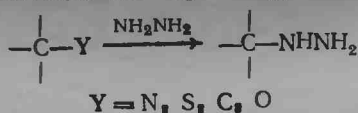
1. Brun P., Waegell B. — Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 1137.
2. Surzur J.-M., Stella L. — Bull. Soc. chim. France, 1977, № 3—4, pt. 2, p. 255.
3. Conia J. M., Perches P. — Synthesis, 1975, № 1, p. 17.
4. Capuano L., Fischer W. — Chem. Ber., 1976, Bd. 109, S. 212.
5. Chattha M. S. — Chem. and Ind., 1976, № 11, p. 484.
6. Capuano L., Müller K. — Chem. Ber., 1975, Bd. 108, S. 1541.

ГИДРАЗИНИРОВАНИЕ см. Гидразинолиз

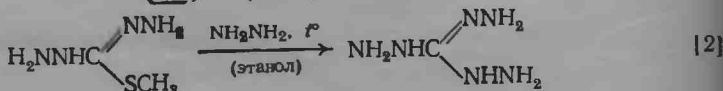
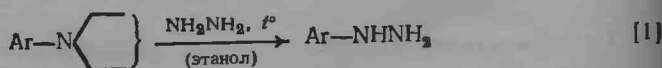
ГИДРАЗИНОЛИЗ

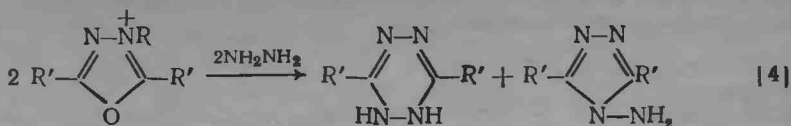
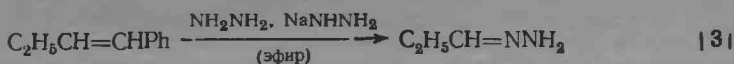
(Гидразинирование)

Расщепление связей в молекуле органического соединения под действием гидразина, сопровождающееся введением гидразиногруппы:



Примеры:



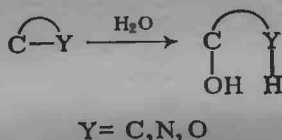
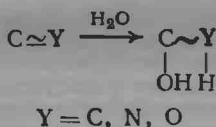


1. Rossi S. e. a. — Gazz. chim. ital., 1964, v. 94, p. 210.
2. Scott E. S., Audrieth L. F. — J. Org. Chem., 1954, v. 19, p. 1231.
3. Kauffmann T. e. a. — Chem. Ber., 1965, Bd. 98, S. 904.
4. Фоменко В. И., Швайка О. П. — Химия гетероцикл. соед., 1976, № 5, с. 629.

ГИДРАТАЦИЯ

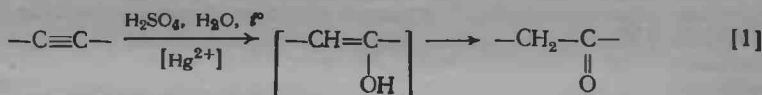
(Гидратирование)

Присоединение гидроксигруппы и водорода по кратной связи молекулы органического соединения или по концам разорвавшейся связи в цикле:

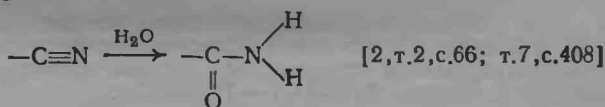


Гидратация протекает, как правило, в присутствии кислотных или щелочных катализаторов и подчиняется правилу Марковникова.

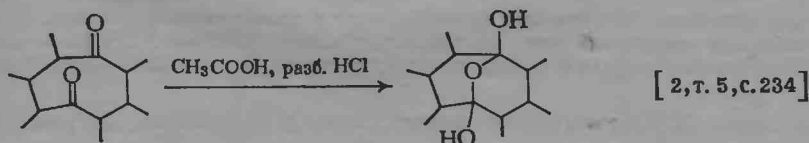
Каталитическая гидратация ацетиленов с образованием карбонильных соединений носит название реакции КУЧЕРОВА:



Гидратация нитрилов приводит к амидам:



Гидратация некоторых дикетонов сопровождается образованием кислородного мостика, например:



Гидратация различных органических соединений широко используется в препаративной органической химии и имеет большое промышленное значение (получение спиртов из олефинов, этиленгликоля из окиси этилена, уксусного ангидрида и уксусной кислоты из кетена и др.).

1. Именные реакции, с. 243.

2. Физер.

3. Зильберман А. Н. Реакции нитрилов. М., Химия, 1972, с. 42, 58, 74, 117.

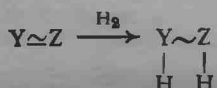
4. Nowlan V. J., Tidwell T. T. — Acc. Chem. Res., 1977, v. 10, p. 252.

ГИДРАТИРОВАНИЕ см. Гидратация

ГИДРИРОВАНИЕ

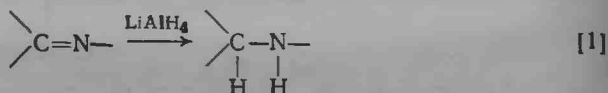
(Гидрогенизация)

Восстановление молекулы органического соединения путем присоединения атома водорода по кратным связям:



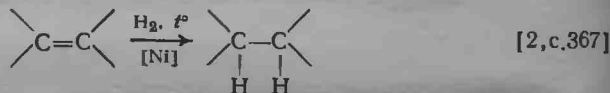
Различают химическое гидрирование (водородом в момент выделения) и каталитическое гидрирование (водородом в присутствии катализаторов).

Для химического гидрирования используют водород, образующийся при растворении металлов в кислотах или щелочах, щелочных металлов в спиртах, а также применяют различные восстановители (литийалюминийгидрид и др.), например:

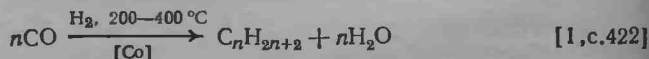


Каталитическое гидрирование проводят на простых катализаторах — металлах (железо, никель, кобальт, платина, палладий, рутений и др.), смешанных катализаторах (платина на угле, платина или никель на оксиде алюминия и др.), оксидных катализаторах (оксид хрома, алюминия и др.).

Парофазное каталитическое гидрирование непредельных соединений в присутствии тонкодисперсного никеля получило название реакции САБАТЬЕ — САНДЕРАНА:



Часто термин «гидрирование» используют для обозначения условий реакции — действия водорода в присутствии катализаторов. Например, каталитическим гидрированием называют превращение монооксида углерода в смесь углеводородов (реакция ФИШЕРА — ТРОПША):



Гидрирование имеет большое промышленное и препаративное значение и используется для соединений всех классов, содержащих двойные и тройные связи между различными атомами (углерод—углерод, углерод—азот, азот—кислород и др.).

См. также Восстановительное алкилирование, Гидрогенолиз, Дейтерирование.

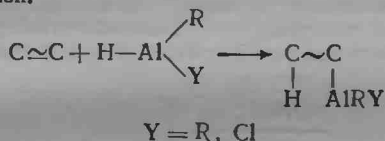
1. Вейганд-Хильгетаг, с. 518.
2. Именные реакции.
3. Фьюзон, с. 556.
4. УОХ, т. 2, с. 328.
5. ОР, v. 24, p. 1.
6. Houben-Weyl, 1977, Bd. 7/2c, S. 2079.
7. Сокольский Д. В. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 589.
8. Калинин М. И. и др. — Усп. хим., 1979, т. 48, с. 612.

ГИДРОАЛКИЛИРОВАНИЕ см. Восстановительное алкилирование

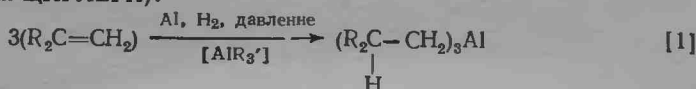
ГИДРОАЛКОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ см. Гидрокарбалкоксилирование

ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЕ

Присоединение атома водорода и алюминийсодержащей группы по кратной углерод-углеродной связи:



Гидрироалюминированием называют также образование алкильных производных алюминия при взаимодействии олефинов с алюминием и водородом под давлением (реакция ЦИГЛЕРА):



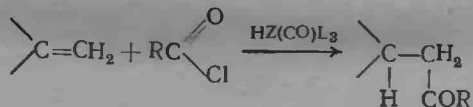
1. Именные реакции, с. 465.
2. Физер, т. 5, с. 109; т. 6, с. 274; т. 7, с. 125.
3. Alberola A. — Tetrahedron Lett., 1970, p. 3471.

ГИДРОАМИНИРОВАНИЕ см. Восстановительное аминирование

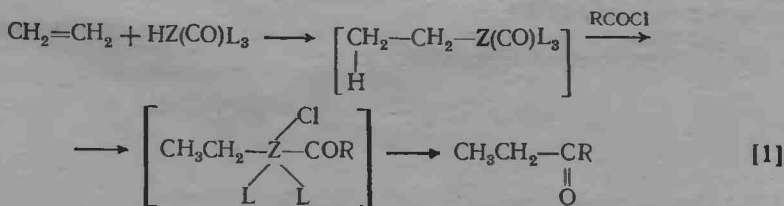
ГИДРОАЦИЛИРОВАНИЕ

Введение атома водорода и ацильной группы в молекулу органического соединения в результате присоединения по двойной углерод-углеродной связи.

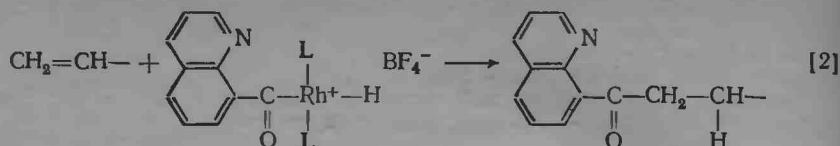
Гидроацилирование может осуществляться путем взаимодействия терминальных олефинов с ацилхлоридами и комплексными гидридами родия или кобальта $\text{HZ}(\text{CO})\text{L}_3$ (где $\text{Z} = \text{Rh}, \text{Co}$, $\text{L} = \text{PPh}_3$):



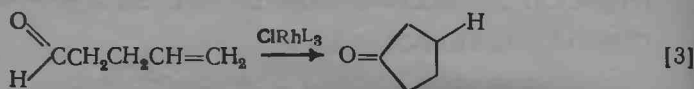
Один из возможных путей реакции:



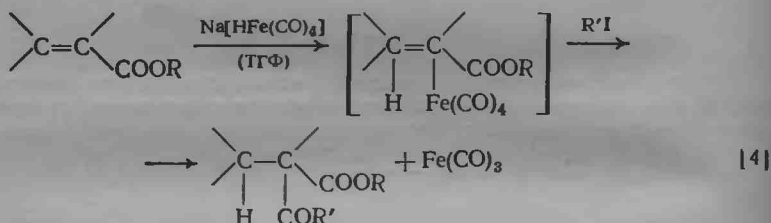
Гидроацилирование рассматривают также как результат присоединения комплексного ацилродийгидрида по двойной связи олефинов:



Превращение пентен-4-аля в циклопентанон при реакции с трис(трифенилфосфин)родийхлоридом относят к примерам внутримолекулярного гидроацилирования:



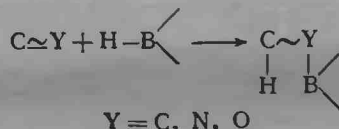
Гидроацилированием эфиров называют также непосредственный способ введения ацильной группы и атома водорода путем взаимодействия эфиров α,β -ненасыщенных кислот с тетракарбонилгидроферратом натрия и последующей реакцией с алкилиодидом:



1. Schwartz J., Cannon I. B. — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 4721.
2. Suggs J. W. — Ibid., 1978, v. 100, p. 640.
3. Sakai K. e. a. — Tetrahedron Lett., 1972, p. 1287.
4. Mitsudo T.-A. e. a. — Chem. Lett., 1974, № 11, p. 1385.
5. Schwartz J., Labinger J. A. — Angew. Chem., 1976, Bd. 88, S. 403.
6. Suggs J. W. — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 489.

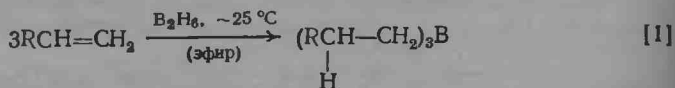
ГИДРОБОРИРОВАНИЕ (Боргидрирование)

Присоединение атома водорода и борсодержащей группы по кратной связи:



Гидроборирование в результате присоединения комплексных боргидридов или диборанов в мягких условиях с расщеплением связи водород—бор получило название реакции БРАУНА.

Гидроборирование является процессом *цис*-присоединения, идущего против правила Марковникова, например*:



* Рекомендуемый термин — $\text{C}=\text{C}$ -гидроборирование.

Гидроборирование имеет большое препаративное значение. В сочетании с другими методами используется для гидратации, восстановления и наращивания углеродной цепи молекулы.

В случае присоединения по кратной связи $C=N$ и $C=O$ рекомендуемые термины соответственно $C=N$ -гидроборирование и $C=O$ -гидроборирование.

1. Именные реакции, с. 76.

2. Matteson D. S. — J. Organometal. Chem., 1978, v. 147, p. 17.

3. Brown H. C. — Pure and Appl. Chem., 1976, v. 47, p. 49.

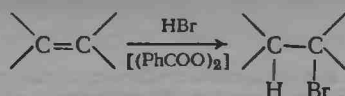
4. Matteson D. S. — J. Organometal. Chem., 1976, v. 119, p. 33; там же, 1978, v. 163, p. 17.

ГИДРОБОРИРОВАНИЕ

Присоединение бромистого водорода по кратной углерод-углеродной связи:



Например:



[1]

См. также Гидрогалогенирование.

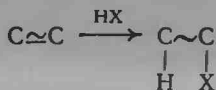
1. Физер, т. 1, с. 98.

2. Boeckman R. K., Blum D. M. — J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 3307.

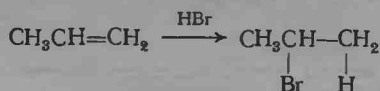
ГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

(Гидрогалоидирование)

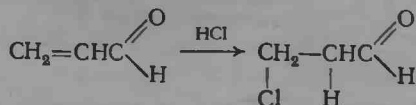
Присоединение галогеноводородов по кратной углерод-углеродной связи:



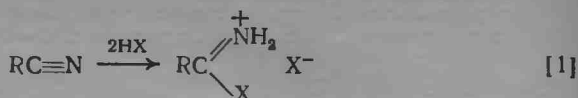
В случае несимметричных непредельных углеводородов присоединение обычно подчиняется правилу Марковникова, например:



Гидрогалогенирование α,β -ненасыщенных карбонильных соединений приводит к образованию β -галогензамещенных, например:



Термин «гидрогалогенирование» используют иногда в более широком смысле для обозначения присоединения галогеноводорода по кратным связям между разными атомами, например*1



См. также Гидробромирование, Гидроиодирование, Гидрофторирование, Гидрохлорирование.

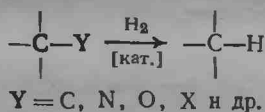
1. Зильберман Е. Н. Реакции нитрилов. М., Химия, 1972, с. 37.
2. Фьюзон, с. 138.
3. Вейганд-Хильгетаг, сс. 111, 120.
4. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 405.
5. ОР, т. 13, с. 172.

ГИДРОГАЛОИДИРОВАНИЕ см. Гидрогалогенирование

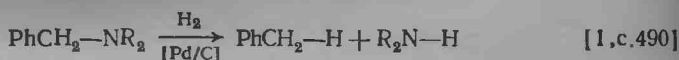
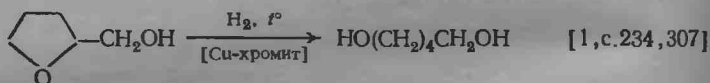
ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ см. Гидрирование

ГИДРОГЕНОЛИЗ

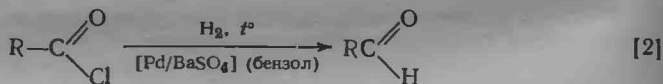
Расщепление связей в органическом соединении под действием водорода (как правило, в присутствии катализатора) с образованием связи углерод—водород:



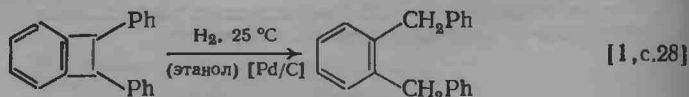
Например:



Гидрогенолиз хлорангидридов с образованием альдегидов получил название реакции РОЗЕНМУНДА — ЗАЙЦЕВА:

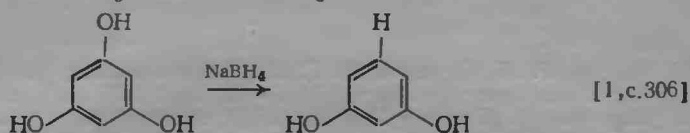
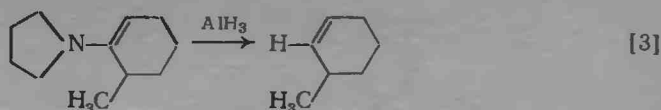


При гидрогенолизе многих циклических соединений часто происходит раскрытие цикла, например:



* Рекомендуемый термин — N≡C-гидрогалогенирование.

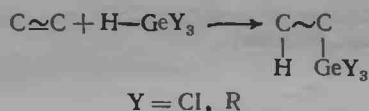
Гидрогенолизом называют иногда расщепление связей под действием восстановителей, сопровождающееся замещением какой-либо группы на атом водорода, например:



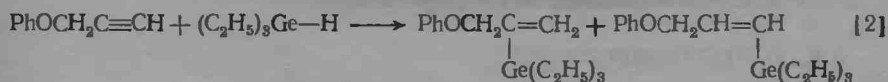
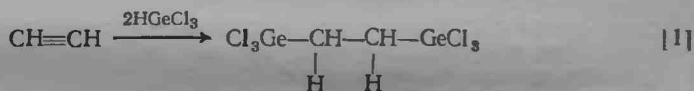
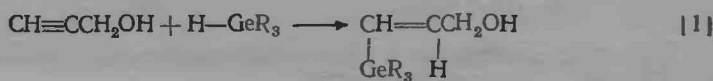
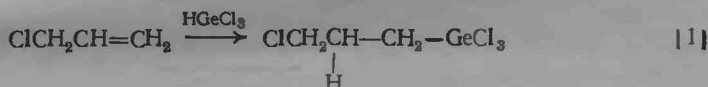
1. Бюлер — Пирсон, т. 1, сс. 234, 307.
2. Именные реакции, с. 363.
3. Физер, т. 6, с. 9.
4. ОР, т. 7, с. 327; т. 8, с. 7.

ГИДРОГЕРМИЛИРОВАНИЕ

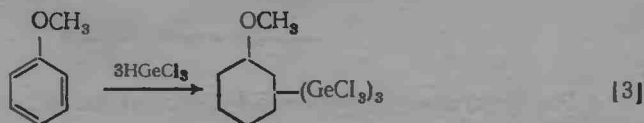
Присоединение атома водорода и германийсодержащей группы по кратной углерод-углеродной связи:



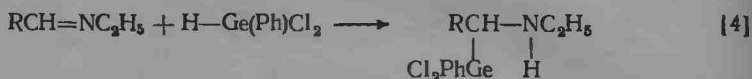
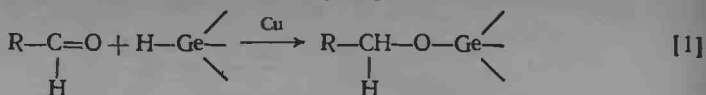
Например:



Трихлоргерман является очень активным гидрогермилирующим агентом и присоединяется даже по кратным связям бензольного кольца:



В реакцию гидрогермилрования вступают также карбонильные соединения (в присутствии медного порошка) и имины, например*:

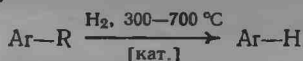


1. Лукевиц Э. Я., Воронков М. Г. Гидросилирование, гидрогермилрование и гидростаннирование. Рига, Изд-во АН Латв. ССР, 1964, с. 77.
2. Филиппова А. Х. и др. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 660.
3. Лебр М. и др. Органические соединения германия. Пер. с англ./Под ред. Г. А. Разуваева. М., Мир, 1974, 232 с.
4. Riviere P. e. a. — C. r. Acad. sci., 1976, t. 282, Serie C, p. 971.

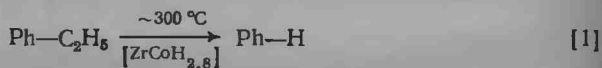
ГИДРОДЕАЛКИЛИРОВАНИЕ

(Восстановительное деалкилирование; Гидродезалкилирование)

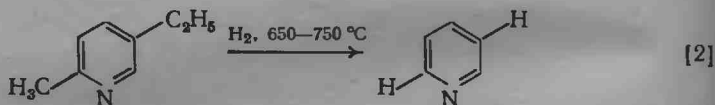
Деалкилирование ароматических углеводородов под действием водорода в присутствии катализаторов:



В качестве катализаторов используют Cr_2O_3 на оксиде алюминия, гидриды переходных металлов и др., например:



Термическое гидродеалкилирование проводят в отсутствие катализаторов, например:



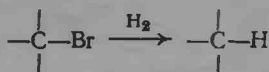
Процессы осуществляют в промышленном масштабе.
См. также Гидродеметилирование.

1. Севастьянова Л. Г. и др. — ДАН СССР, 1976, т. 229, с. 357.
2. Геддер Дж. и др. Промышленная органическая химия. Пер. с англ./Под ред. О. В. Корсунского. М., Мир, 1977, с. 143, 179.
3. Dini P. e. a. — J. Mol. Catal., 1977, v. 2, p. 95.

ГИДРОДЕБРОМИРОВАНИЕ

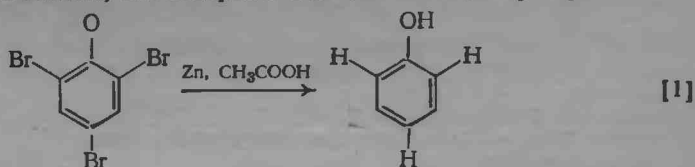
(Восстановительное дебромирование)

Замещение атома брома в молекуле органического соединения на атом водорода под действием восстановителя:



* Рекомендуемые термины — $\text{C}=\text{O}$ -гидрогермилрование, $\text{N}=\text{C}$ -гидрогермилрование.

В качестве восстановителя используют водород в момент выделения (железо или цинк в уксусной кислоте) или водород над никелем Ренея, например:



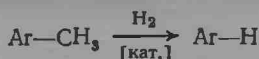
1. Tashiro M., Fukata G. — Org. Prep. and Procedures, 1976, v. 8, p. 231.
2. Физер, т. 5, с. 114.
3. Klem L. H., Hsin W. — J. Heterocycl. Chem., 1975, v. 12, p. 1183.

ГИДРОДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЕ см. Восстановительное дегалогенирование

ГИДРОДЕЗАЛКИЛИРОВАНИЕ см. Гидродеалкилирование

ГИДРОДЕМЕТИЛИРОВАНИЕ

Деметилирование ароматических углеводородов под действием водорода в присутствии катализаторов:



Промышленное значение имеет гидродеметилирование толуола.

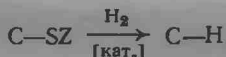
См. также Гидродеалкилирование.

1. Кудряшов В. П., Кричко А. А. — Труды ин-та горючих ископаемых М-ва угольн. пром-сти СССР, 1976, т. 31, с. 55—63; РЖХим, 1977, 4Н241.
2. Rapp J., Kalto D. — Magy. kém. folyóirat, 1969, evd. 75, old. 99—107; РЖХим, 1972, 12Б1046.
3. Тухтаназарова Т. Д. и др. — Рукопись деп. в ВИНТИ, № 3022—75; РЖХим, 1976, 2Б1267.

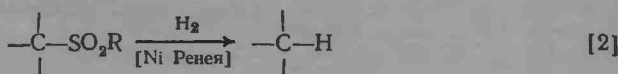
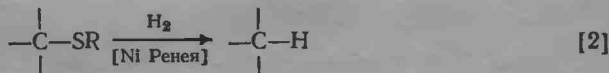
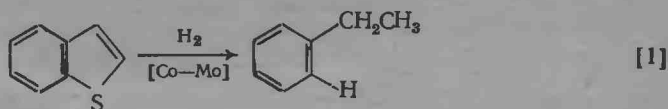
ГИДРОДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ

(Восстановительная десульфуризация)

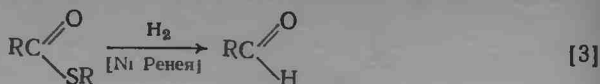
Замещение атома серы или серосодержащей группы в молекуле органического соединения на атом водорода при восстановлении в присутствии катализатора:



Например:



Гидродесульфуризация эфиров тиокарбоновых кислот с образованием альдегидов получила название реакции УОЛФОРМА — КАРАБИНОСА:

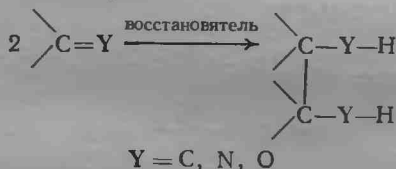


1. *Bartsch R., Tanielan C.* — J. Catal., 1974, v. 35, p. 353.
2. *Bonner W. A.* — J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 1034.
3. Именные реакции, с. 407.
4. ОР, т. 12, с. 380.
5. *McIntosh I. M., Schram C. K.* — Can. J. Chem., 1977, v. 55, p. 3755.

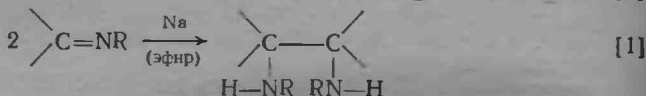
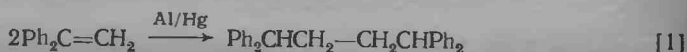
ГИДРОДИМЕРИЗАЦИЯ

(Восстановительная димеризация)

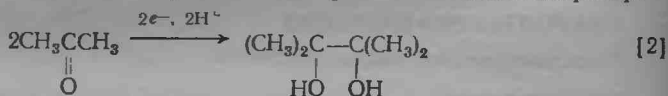
Димеризация органических соединений, содержащих двойные связи, с одновременным присоединением водорода:



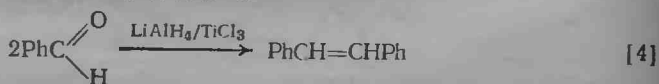
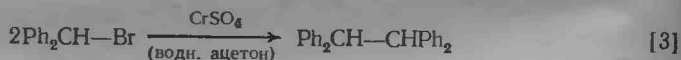
В качестве восстановителей используют натрий в жидком аммиаке, амальгамы алюминия, магния, натрия и др., например:



Реакция успешно проходит также в условиях электровосстановления, например:



Восстановительной димеризацией называют также замещение какого-либо атома на остаток второй молекулы этого же соединения под действием восстановителя, например:



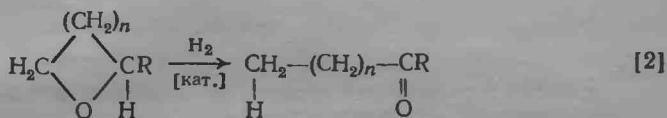
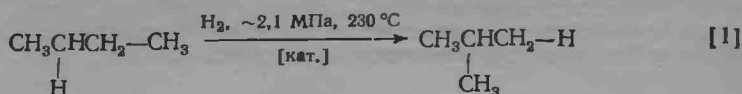
См. также Пинаколизация.

1. *Кнунянц И. Л., Гамбарян Н. П.* — Усп. хим., 1954, т. 23, с. 781.
2. *Prevost Ch.* Traite de chimie organique. Paris, Dunod, 1970, p. 196.
3. *Физер, т. 4, с. 171; т. 5, с. 279.*
4. *McMurry J. E., Fleming M. P.* — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 4708.

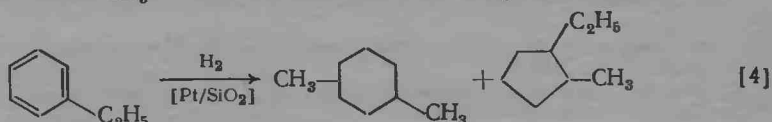
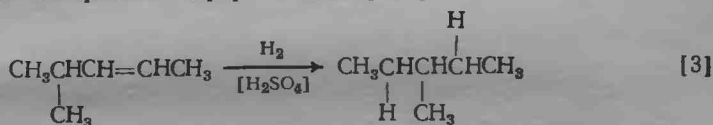
ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ

(Восстановительная изомеризация)

Изомеризация органических соединений с миграцией атома водорода при действии водорода под давлением в присутствии катализаторов, например:



Гидроизомеризацией называют также изомеризацию скелета молекулы органического соединения в процессе гидрирования, например:

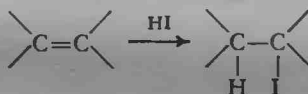


Гидроизомеризация имеет промышленное значение и используется для превращения *n*-бутана в изобутан и получения высокооктановых изомерных углеводородов из легких фракций бензинов.

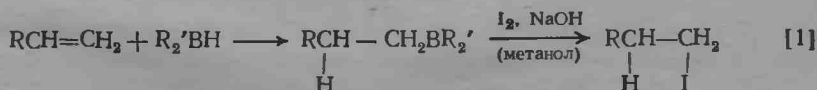
1. Пат. 464841, 1975 г. (Австралия); РЖХим, 1976, 23П208П.
2. Bartok M. — React. Kinet. and Catal. Lett., 1975, № 1, p. 115.
3. Kelly J. T., Lee R. J. — Ind. and Eng. Chem., 1955, v. 47, p. 757.
4. А. с. 15411, 1974 г. (СССР); РЖХим, 1976, 11Н213П.

ГИДРОИОДИРОВАНИЕ

Присоединение иодистого водорода по углерод-углеродной двойной связи:



Присоединение происходит по правилу Марковникова. Для получения продуктов гидроиодирования против правила Марковникова используют гидроборирование с последующим действием иода:



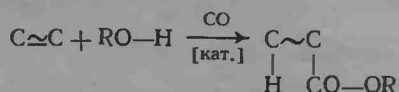
1. Физер, т. 6, с. 126.
2. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 404.
3. DeLue N. R., Brown H. C. — Synthesis, 1976, № 2, p. 115.
4. Hampel M. e. a. — J. Prakt. Chem., 1976, Bd. 318, S. 930.
5. Гольданский В. И. и др. — ДАН СССР, 1970, т. 195, с. 394.

ГИДРОКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЕ

(Гидроалкоксикарбонилирование)

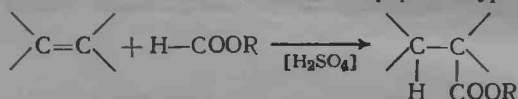
Введение атома водорода и карбалкоксигруппы в молекулу органического соединения в результате присоединения по двойной углерод-углеродной связи с помощью следующих способов.

1. Взаимодействие ненасыщенного соединения с монооксидом углерода и спиртом (карбалкоксигруппа образуется в ходе реакции):



В качестве катализаторов используют карбонилы металлов, хлорид палладия и системы палладий — галогеноводород.

2. Взаимодействие этиленовых соединений с эфирами муравьиной кислоты:



Метод используется для промышленного синтеза сложных эфиров.

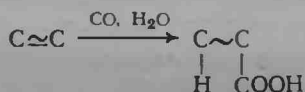
См. также Гидрокарбометоксилирование, Гидрокарбэтоксилирование.

1. Гидроформилирование. Сб. статей. Под ред. Н. С. Имянитова, В. Ю. Ганкина. Л., Химия, 1972. 253 с.
2. Фальбе Ю. Синтезы на основе окиси углерода. Пер. с нем./Под ред. Н. С. Имянитова. Л., Химия, 1971, с. 96.
3. Карбонилирование ненасыщенных углеводородов. Сб. статей. Под ред. Д. М. Рудковского. Л., Химия, 1968, с. 178, 222.
4. Ордян М. Б. и др. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, с. 250.
5. Нефедов Б. К. Синтезы органических соединений на основе окиси углерода. М., Наука, 1978, с. 64.

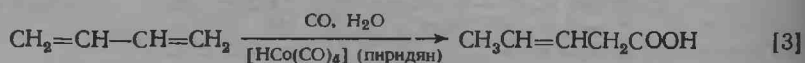
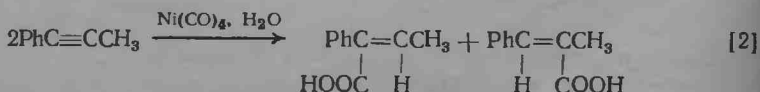
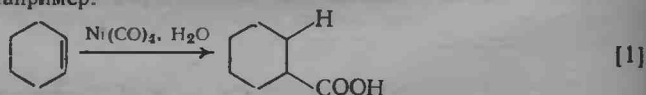
ГИДРОКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ

(Гидрокарбонилирование)

Введение атома водорода и карбоксильной группы в молекулу органического соединения в результате присоединения по кратной углерод-углеродной связи:



Гидрокарбоксилирование осуществляют обычно действием карбониллов никеля или кобальта, а также действием монооксида углерода под давлением в присутствии катализаторов, например:



Превращение олефинов в карбоновые кислоты при действии смеси муравьиной и концентрированной серной кислот (реакция КОХА — ХААФА) можно рассматривать как частный случай гидрокарбоксилирования [4].

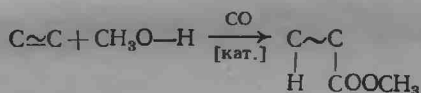
Гидрокарбоксилирование используется в промышленности как метод синтеза карбоновых кислот.

1. Физер, т. 2, с. 436.
2. Бюлер — Пирсон, т. 2, с. 273.
3. Фальбе Ю. Синтезы на основе окиси углерода. Пер. с нем./Под ред. Н. С. Имянитова. Л., Химия, 1971, с. 107.
4. Именные реакции, с. 234.
5. Нефедов Б. К. Синтезы органических соединений на основе окиси углерода. М., Наука, 1978, с. 58.
6. Рыбаков В. А. и др. — Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 619.

ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ

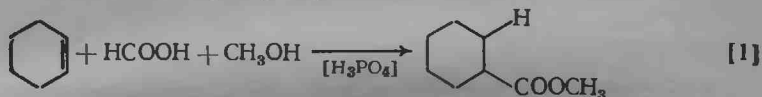
(Гидрометоксикарбонилирование)

Введение атома водорода и карбометоксигруппы в молекулу органического соединения в результате присоединения по кратной углерод-углеродной связи:



В качестве катализаторов используют тетракарбонилы никеля, кобальта, рутения, палладия и комплексы палладия.

Гидрокарбометоксилирование олефинов осуществляют также действием муравьиной кислоты и метанола, например:



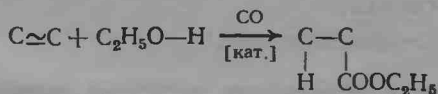
1. Ордян М. Б. и др. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, с. 250.
2. Карбонилирование ненасыщенных углеводородов. Сб. статей. Под ред. Д. М. Рудковского. Л., Химия, 1968, 320 с.
3. Фальбе Ю. Синтезы на основе окиси углерода. Пер. с нем./Под ред. Н. С. Имянитова. Л., Химия, 1971, с. 96, 108.

ГИДРОКАРБОНИЛИРОВАНИЕ см. Гидрокарбоксилирование

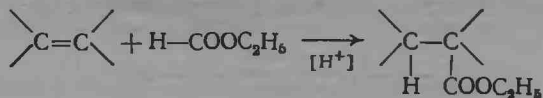
ГИДРОКАРБЭТОКСИЛИРОВАНИЕ

(Гидроэтоксикарбонилирование)

Введение атома водорода и карбэтоксигруппы в молекулу органического соединения в результате присоединения по кратной углерод-углеродной связи:



Гидрокарбэтокселирование олефинов осуществляют также присоединением этилформиата в присутствии кислот:



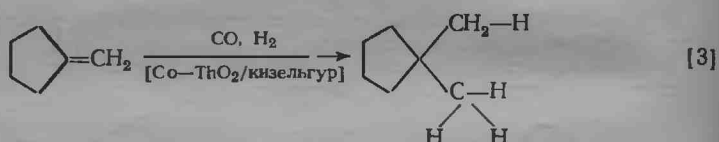
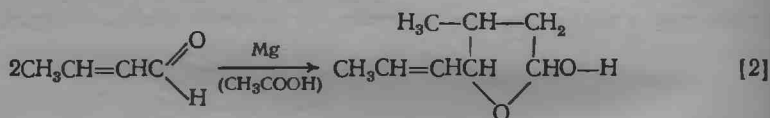
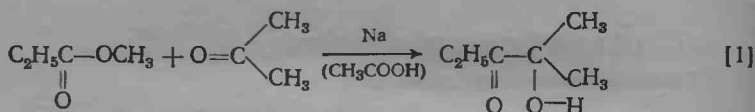
См. также Гидрокарбалкоксилирование.

1. Фальбе Ю. Синтезы на основе окиси углерода. Пер. с нем./Под ред. Н. С. Имянитова. Л., Химия, 1979, с. 97.
2. Ордян М. Б. и др. — Арм. хм. ж., 1976, т. 29, с. 34.

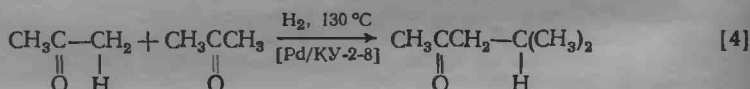
ГИДРОКОНДЕНСАЦИЯ

(Восстановительная конденсация)

Конденсация молекул органических соединений с одновременным присоединением атома водорода по кратной связи одного из партнеров, например:



Восстановительная конденсация двух молекул ацетона протекает по типу замещения:



1. Kapron J., Wiemann J. — Bull. Soc. chim. France, 1945, v. 12, p. 945.
2. Glacet C. — Ann. chim. France Ser. 12, 1947, v. 2, p. 293.
3. Нефедов Б. К. Синтезы органических соединений на основе окиси углерода. М., Наука, 1978, с. 36.
4. Едигарова Э. И. и др. — Хим. пром., 1976, с. 649.

ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ

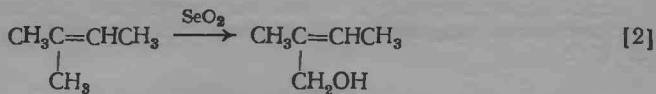
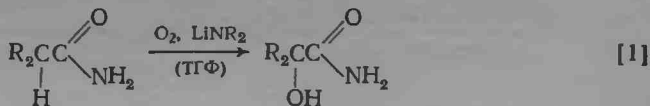
(Гликолизация; Дигидроксилирование)

Введение в молекулу органического соединения гидроксигруппы, образующейся в результате окисления, с помощью следующих основных способов.

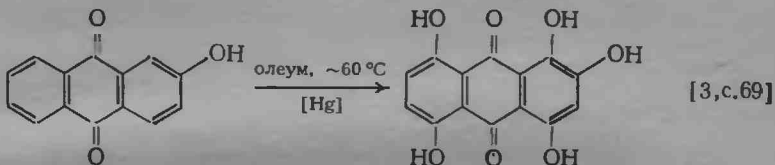
1. Замещение атома водорода на гидроксигруппу при действии кислорода, пероксида водорода, перкислот, хлоратов, диоксида селена и др.:



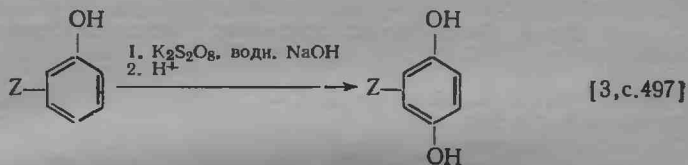
Например:



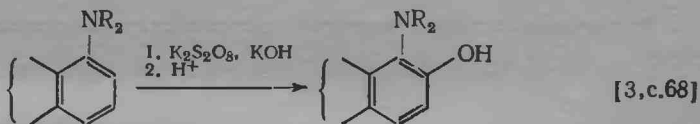
Гидроксирование оксиантрахинона под действием олеума в присутствии ртути получило название реакции БОНА — ШМИДТА:



Гидроксирование одноатомных фенолов в двухатомные при действии персульфата калия в щелочной среде называют реакцией ЭЛЬБСА:



Гидроксилирование ароматических аминов персульфатом калия в щелочной среде, приводящее к *орто*-аминофенолам, получило название реакции БОЙЛЕНДА — СИМСА:



2. Присоединение двух гидроксигрупп по двойной углерод-углеродной связи*:

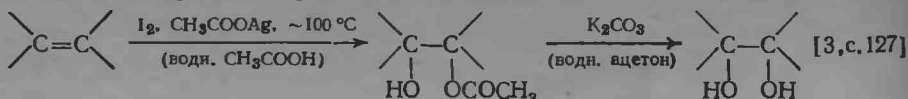


В качестве окислителя используют перманганат калия в щелочной среде (реакция ВАГНЕРА) [3, с. 99], пероксид водорода в присутствии оксидов металлов (реакция МИЛАСА) [3, с. 264] и др.

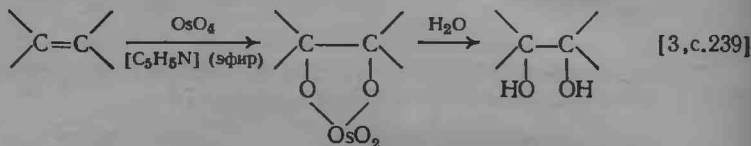
Гидроксидирование олефинов по ВУДВАРДУ с образованием *цис*-гликолей осуществляют действием мода и апетата серебра в водной уксусной кислоте с по-

* Рекомендуемый термин — С=С-дигидроксилирование.

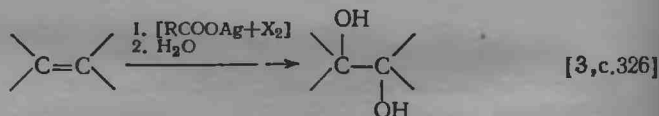
следующим гидролизом образовавшихся моноацетатов:



цис-Гидроксилирование этиленовых соединений действием тетроксид осмия с последующим гидролизом соответствующих осматов получило название реакции КРИГЕ:



транс-Гидроксилирование этиленовых соединений путем присоединения комплекса серебряной соли карбоновой кислоты с галогеном и последующего гидролиза называют реакцией ПРЕВО:

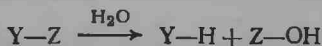


См. также Аминогидроксилирование, Оксарилирование, Оксимеркурирование.

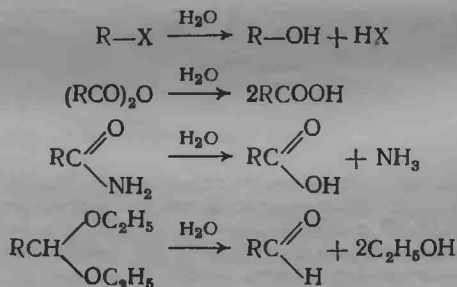
1. Wasserman H. H., Lipshutz B. H. — Tetrahedron Lett., 1975, № 21, p. 1731.
2. Физер, т. 3, с. 248.
3. Именные реакции.
4. Ultrich V. — Angew. Chem. (Int. Edn.), 1972, v. 11, p. 701.
5. Matsuura T., Omura K. — Synthesis, 1974, p. 173.

ГИДРОЛИЗ

Расщепление связей в молекуле органического соединения под действием воды:

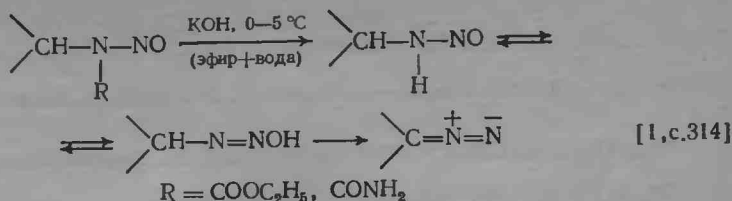


Например:

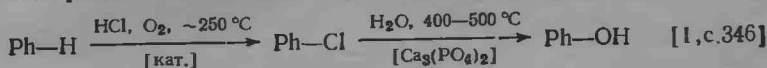


Гидролиз органических соединений часто проводят в условиях основного или кислотного катализа.

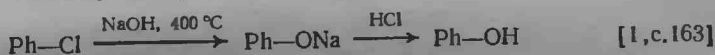
Щелочной гидролиз нитрозаминов с образованием диазоалканов получил название реакции ПЕХМАНА:



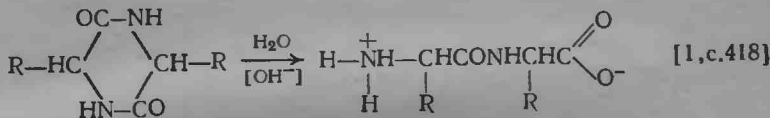
В промышленном масштабе осуществляется гидролиз хлорбензола водяным паром в фенол по реакции РАШИГА:



Гидролиз хлорбензола под действием водной щелочи также является промышленным способом получения фенола (ДАУ-процесс):



Гидролизом называют также гидратацию циклических соединений (лактонов, лактамов, азлактонов и т. п.), сопровождающуюся разрывом цикла и присоединением элементов воды по месту возникновения свободных валентностей. Таким процессом является реакция получения дипептидов из 2,5-дикетопиперазинов (реакция ФИШЕРА):

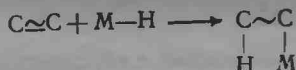


См. также Дейтеролиз, Омыление.

1. Именные реакции.
2. ОР, т. 1, с. 321; т. 3, с. 203; т. 8, с. 409.
3. Mathieu — Panico, p. 252.
4. Бельский В. Е. — Усп. хим., 1977, т. 46, с. 1578.
5. Литвиненко Л. М. и др. — Вестн. АН УССР, 1979, № 5, с. 40.

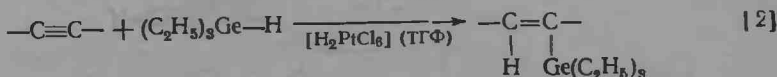
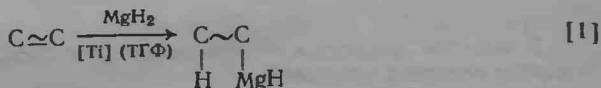
ГИДРОМЕТАЛЛИРОВАНИЕ

Присоединение металлсодержащей группы и атома водорода по кратной углерод-углеродной связи:



M—металлсодержащий остаток

Например:

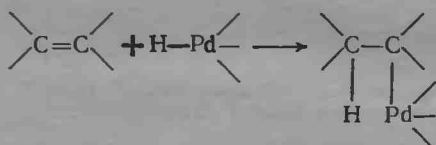


См. также Гидроалюминирование, Гидрогермилрование, Гидропалладирование, Гидропложмбирование, Гидростаннирование, Гидроциркониование.

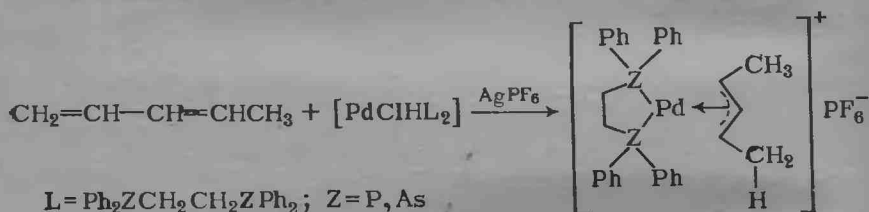
1. Ashby E. C., Smith T. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1978, № 1, p. 30.
2. Кахнашвили А. И. и др. — Сообщ. АН Груз. ССР, 1977, т. 87, с. 81; СА, 1978, в. 88, № 7000.
3. Mills W. C., Wrighton M. S. — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5830.

ГИДРОМЕТОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ см. Гидрокарбометоксилирование ГИДРОПАЛЛАДИРОВАНИЕ

Присоединение атома водорода и палладийсодержащего остатка по двойной углерод-углеродной связи:



Гидропалладирование наиболее изучено как присоединение комплексов типа PdClHL_2 , в которых лигандами L являются 1,2-бис(дифенилфосфино)этан и 1,2-бис(дифениларсино)этан, к различным ди- и триенам с образованием η^3 -аллильных палладиевых комплексов, например:

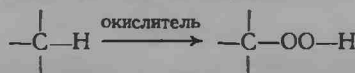


Выходы η^3 -аллильных комплексов из циклических 1,3-диенов возрастают с увеличением размера цикла (C_5-C_6). Выходы комплексов, содержащих лиганды с фосфором, существенно выше, чем содержащих лиганды с мышьяком.

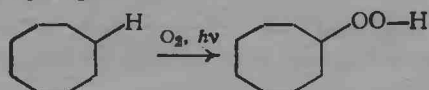
1. Mabott D. J., Maitlis P. M. — J. Organometal. Chem., 1975, v. 102, C 34.
2. Mabott D. J., Maitlis P. M. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1976, № 21, p. 2156.

ГИДРОПЕРОКИСЛЕНИЕ

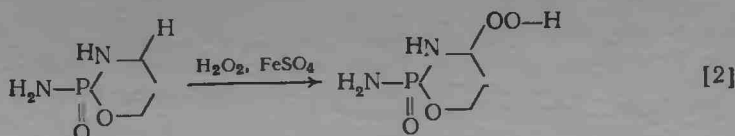
Окисление органических соединений с образованием гидропероксидов:



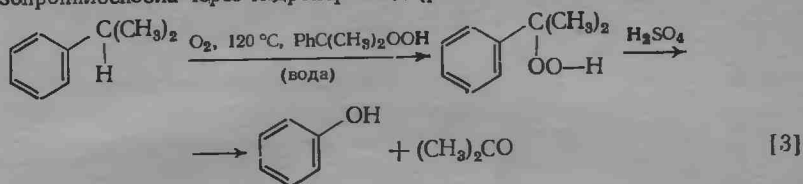
В качестве окислителя обычно используют кислород при УФ-облучении или пероксид водорода, например:



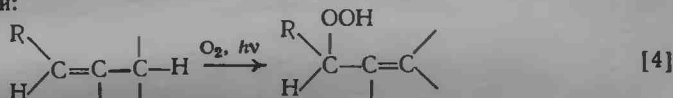
[1]



Гидроперокисление является стадией промышленного синтеза фенола и ацетона из изопропилбензола через гидропероксид (реакция СЕРГЕЕВА):



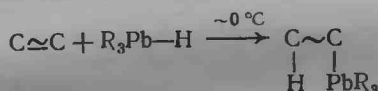
Гидроперокисление этиленовых соединений сопровождается обычно аллильной перегруппировкой:



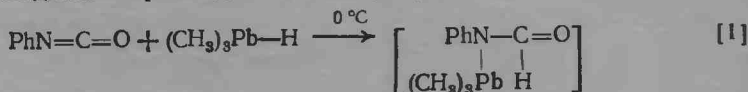
1. Vodnar J. — Stud. Univ. Babes-Bolai. Chem. Roman., 1974, v. 19, № 2, p. 36.
2. Van der Steen J. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 7535.
3. Именные реакции, с. 370.
4. Paguette L. A. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6412.

ГИДРОПЛОМБИРОВАНИЕ

Присоединение органических гидридов свинца по кратной связи:



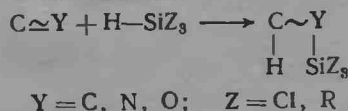
Подобное присоединение происходит по связи углерод — азот в изонитрилах*:



1. Neumann W. P., Kühlein K. — Angew. Chem., 1965, Bd. 77, S. 808.
2. Лукевиц Э. Я., Воронков М. Г. Гидросилилирование, гидрогермилрование, гидростаннирование. Рига, АН Латв. ССР, 1964, с. 81.
3. Кочешков К. А. и др. Методы элементоорганической химии. М., Наука, 1968, с. 570.

ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ

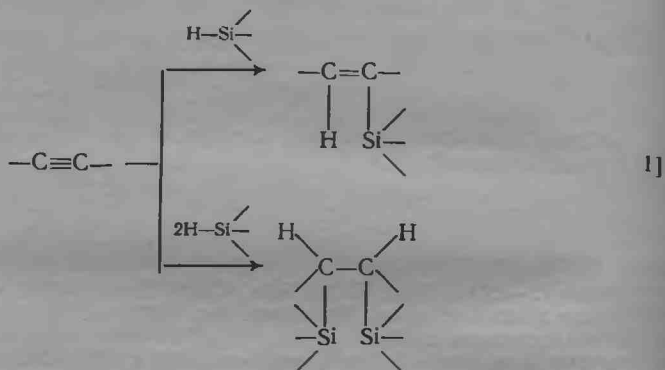
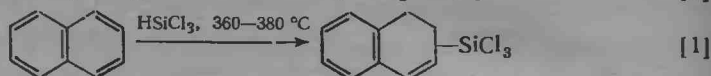
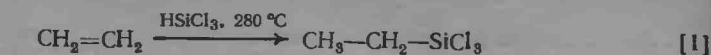
Присоединение атома водорода и кремнийсодержащей группы по кратной связи молекулы органического соединения**:



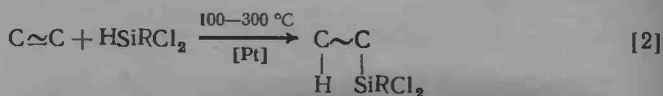
* Рекомендуемый термин — C=N-гидропломбирование.

** Рекомендуемые термины — C=C-, C=N-, C=O-гидросилилирование.

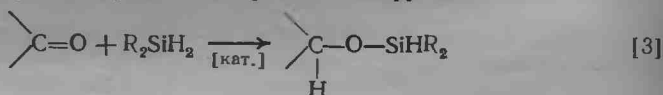
Реакция протекает при нагревании как в отсутствие, так и в присутствии катализаторов. В качестве последних применяют коллоидные растворы металлов VIII группы периодической системы или их производные, соединения элементов IV и V групп, металлический цинк. Реакцию инициируют УФ- и γ -облучением, пероксидами, озоном и др., например:



Гидросилилирование ненасыщенных соединений гидросиланами в присутствии платиновых катализаторов под давлением получило название реакции ВАГ-НЕРА:

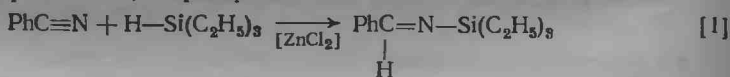


Осуществляют гидросилилирование и карбонильной группы*:



Эффективным катализатором гидросилилирования карбонильной группы является трис(трифенилфосфин)родийдихлорид.

Гидросилилирование нитрилов по связи углерод—азот* происходит лишь в присутствии хлорида цинка, например:



1. Лукевиц Э. Я., Воронков М. Г. Гидросилилирование, гидрогермирование, гидростаннирование. Рига, АН Латв. ССР, 1964, с. 7.

2. Именные реакции, с. 99.

3. Физер, т. 7, с. 550.

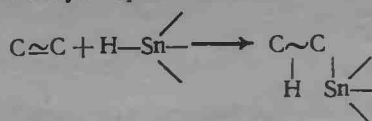
4. Лукевиц Э. Я. — Усп. хим., 1977, с. 507.

* Рекомендуемые термины — $\text{C}=\text{O}$ -гидросилилирование, $\text{C}\equiv\text{N}$ -гидросилилирование соответственно.

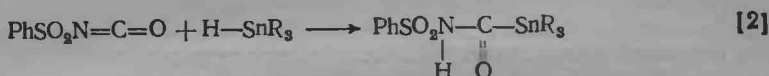
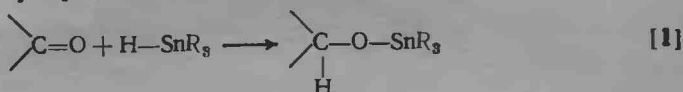
ГИДРОСТАНИЛИРОВАНИЕ

(Гидростаннирование)

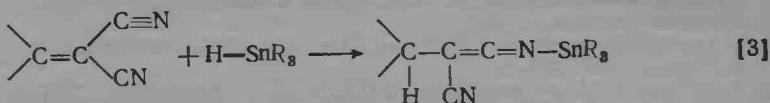
Присоединение оловосодержащей группы и атома водорода по кратной углерод-углеродной связи молекулы органического соединения:



Гидростаннированием называют также присоединение по кратным связям углерод—кислород и углерод—азот*:



С ненасыщенными нитрилами образуется продукт 1,4-присоединения, например:



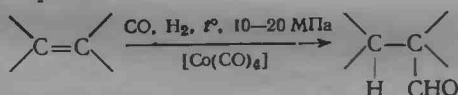
1. Кноске R., Neumann W. P. — Lieb. Ann., 1974, № 9, S. 1486.
2. Балабанов Г. П. и др. — ЖОХ, 1972, т. 42, сс. 627, 898.
3. Зильберман Е. Н. Реакции нитрилов. М., Химия, 1972, с. 246.
4. Лукевиц Э. Я., Воронков М. Г. Гидросилилирование, гидрогермилирование, гидростаннирование. Рига, АН Латв. ССР, 1964, с. 81.

ГИДРОСТАНИРОВАНИЕ см. Гидростаннирование

ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ

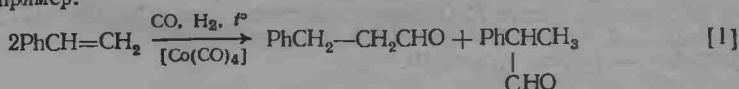
(Оксопроцесс; Оксореакция; Оксосинтез)

Присоединение атома водорода и формильной группы по углерод-углеродной двойной связи при взаимодействии с монооксидом углерода и водородом над кобальтовыми катализаторами:



Процесс был впервые разработан Рёленом и носит название реакции РЕ-ЛЕНА.

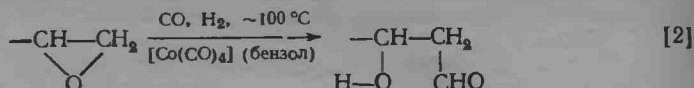
Гидроформилирование несимметричных олефинов приводит обычно к смеси альдегидов, например:



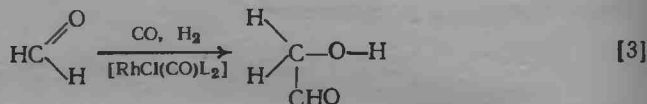
* Рекомендуемые термины — C=O- и N=C-гидростаннирование.

В реакцию вступают разнообразные oleфины, диены, а также этиленовые соединения с функциональными заместителями.

Гидроформилирование оксиранов приводит к соответствующим β-оксальдегидам:



Гидроформилированием называют также присоединение формильной группы и водорода по двойной связи углерод—кислород*:

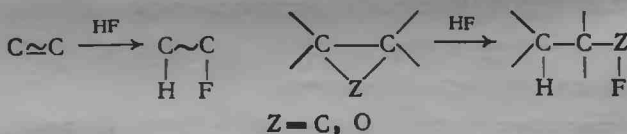


Гидроформилирование широко используется в промышленности, в частности, для получения высших спиртов (с последующим гидрированием).

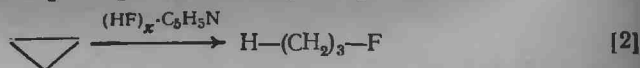
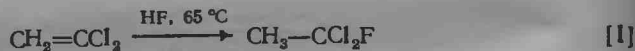
1. Фьюзон, с. 564.
2. Rosental A., Kan G. — Tetrahedron Lett., 1967, p. 477.
3. Spengler A. — J. Organomet. Chem., 1980, v. 194, p. 113.
4. Именные реакции, с. 352.
5. Гидроформилирование. Сб. статей./Под ред. Н. С. Имянитова, В. Ю. Ганкина. Л., Химия, 1972. 253 с.
6. Алексеева К. А. и др. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 45.
7. Stefani A. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1058.

ГИДРОФТОРИРОВАНИЕ

Присоединение фтористого водорода по кратной углерод-углеродной связи или по концам разорвавшейся связи цикла в молекуле органического соединения:



Например:



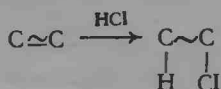
См. также Гидрогалогенирование.

1. Шенпарт У., Шартс К. Органическая химия фтора. М., Мир, 1972, с. 56, 96.
2. Olah G. A. e. a. — Synthesis, 1973, № 12, p. 779.
3. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 404.

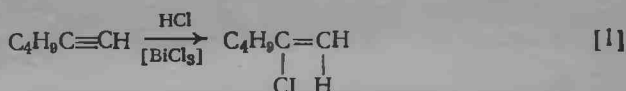
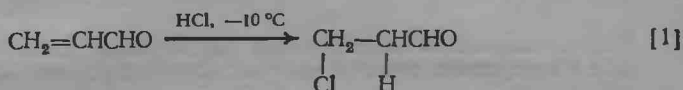
* Рекомендуемый термин — O=C-гидроформилирование.

ГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ (Хлоргидрирование)

Присоединение хлористого водорода по кратной углерод-углеродной связи молекулы органического соединения:



Например:

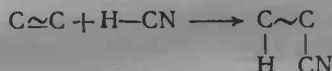


См. также Гидрогалогенирование.

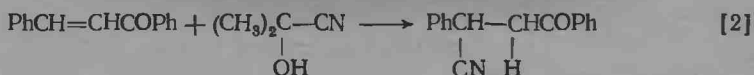
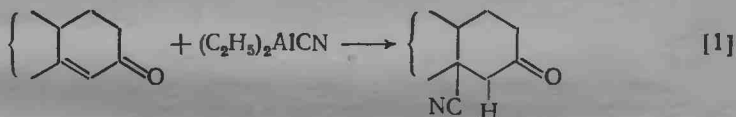
1. Фрейдлина Р. Х. и др. Методы элементоорганической химии. Хлор, алифатические соединения. М., Наука, 1973, с. 12.
2. Физер, т. 5, с. 516.

ГИДРОЦИАНИРОВАНИЕ (Циангидрирование)

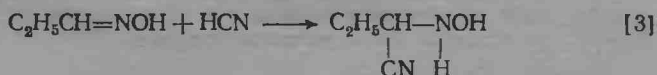
Введение атома водорода и циангруппы в молекулу органического соединения в результате присоединения по кратной углерод-углеродной связи:



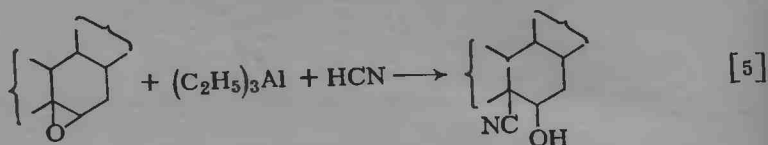
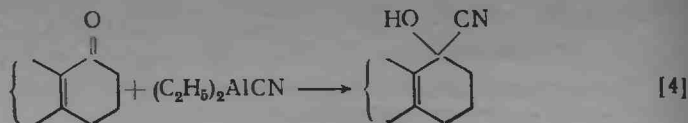
В качестве реагентов гидроцианирования используют цианистый водород, цианистый водород—триэтилалюминий, циангидрин ацетона и особенно успешно диэтилалюминийцианид, например:



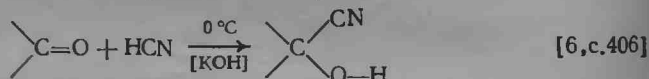
Аналогично осуществляется гидроцианирование по двойным связям углерод—азот и углерод—кислород*, а также гидроцианирование оксиранов:



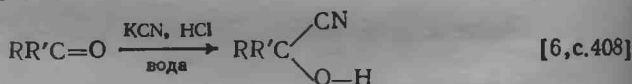
* Гидроцианирование по карбонильной группе называют также циангидринированием. Рекомендуемые термины — N=C-, O=C-гидроцианирование.



Гидроцианирование алифатических карбонильных соединений цианистым водородом в присутствии щелочей получило название реакции УЛЬТЕ:



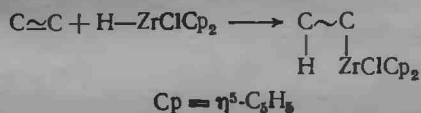
Гидроцианирование кетонов при действии цианистого калия и кислоты в водном растворе называют реакцией УРЕХА:



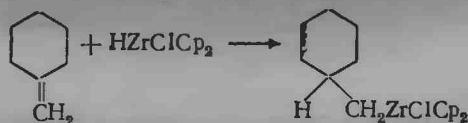
1. Бюлер — Пирсон, т. 2, с. 457.
2. Физер, т. 1, с. 87.
3. Вейганд-Хильгетаг, с. 734.
4. Nagata W., Yoshioka M. — Tetrahedron Lett., 1966, p. 1913.
5. Nagata W. e. a. — Ibid., p. 847.
6. Именные реакции.
7. OR, v. 25, p. 255.

ГИДРОЦИРКОНИРОВАНИЕ

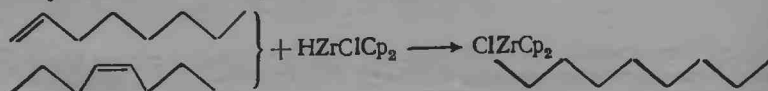
Присоединение атома водорода и цирконийсодержащего остатка по углерод-углеродной кратной связи:



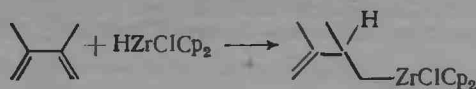
Образование новой связи углерод—цирконий происходит в стерически наиболее благоприятном положении, например, в конце цепи:



При гидроцирконировании линейных олефинов независимо от положения двойной связи образуются продукты, у которых цирконийсодержащий остаток находится при концевом атоме углерода, например:



Гидроцирконирувание 1,3-диенов приводит к продуктам 1,2-присоединения, например:



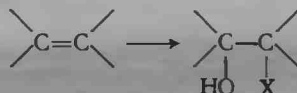
1. Schwartz J., Labinger J. A. — *Angew. Chem.*, 1976, Bd. 88, S. 402.
2. Bertelo Ch., Schwartz J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 262.

ГИДРОЭТОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ см. Гидрокарбэтоксילирование

ГИПОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

(Галогенгидринирование; Гипогалондирование)

Введение гидроксильной группы и галогена в молекулу органического соединения в результате присоединения по двойной углерод-углеродной связи с образованием галогенгидринов:



Гипобромирование осуществляют действием N-бромацетамиды в водном ацетоне или диоксане, N-бромсукцинимиды в диметилсульфоксиде или диметоксиэтане. Для гипохлорирования, гипоiodирования и гипofторирования используют хлорноватистую, иодноватистую и фторноватистую кислоты соответственно.

См. также Гипохлорирование.

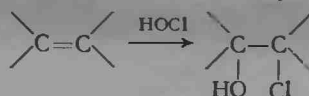
1. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 412.
2. Физер, т. 1, с. 125; т. 4, с. 148; т. 5, с. 48.
3. Kalvoda J., Heusler K. — *Synthesis*, 1971, p. 501.
4. Migliorese K. G. e. a. — *J. Org. Chem.*, 1979, v. 44, p. 1711.

ГИПОГАЛОИДИРОВАНИЕ см. Гипогалогенирование

ГИПОХЛОРИРОВАНИЕ

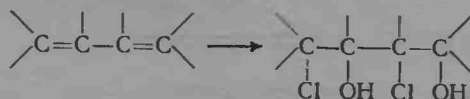
(Хлоргидринирование)

Введение атома хлора и гидроксильной группы в молекулу органического соединения в результате присоединения по двойной углерод-углеродной связи:



В качестве гипохлорирующих агентов, кроме хлорноватистой кислоты, используют водный раствор хлора, а также смесь пероксида водорода с соляной кислотой. Присоединение обычно идет по правилу Марковникова.

При гипохлорировании сопряженных диенов происходит присоединение двух молекул хлорноватистой кислоты:

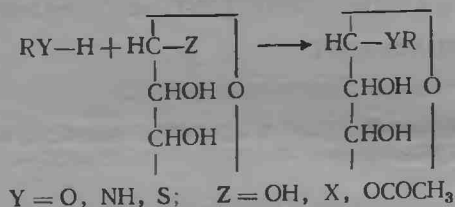


1. Фрейдлина Р. Х. и др. Методы элементоорганической химии. Хлор, алифатические соединения. М., Наука, 1973, с. 34.
2. Lebac A. — Bull. Soc. Chim. France, 1974, № 7—8, pt. 2, p. 1559.
3. Stojanowa-Autoszczyszyn M. e. a. — Przem. Chem. Pol., 1976, t. 55, s. 202.

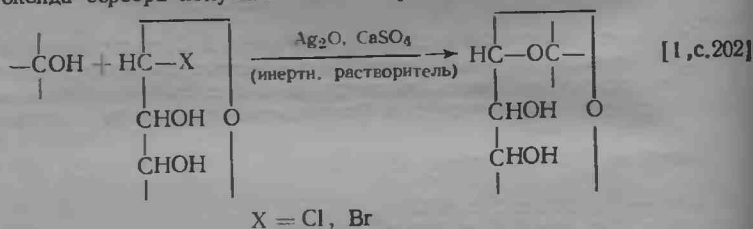
ГЛИКОЗИДИРОВАНИЕ

(Гликозилирование)

Замещение атома водорода в молекуле органического соединения на гликозильный остаток:

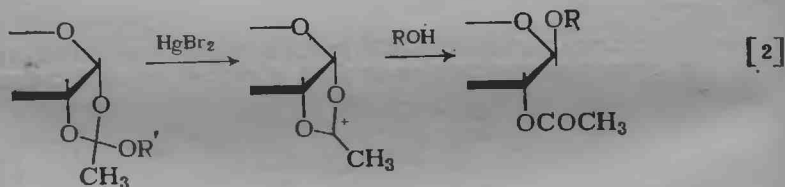


Гликозидирование спиртов или фенолов ацилированными α -галогенозами в присутствии оксида серебра получило название реакции КЕНИГСА — КНОРРА:



Гликозидирование спиртов нагреванием их с моносахаридами в присутствии соляной кислоты называют реакцией ФИШЕРА [1, с. 417], а гликозидирование фенолов сплавлением их с полностью ацелированными моносахаридами и хлоридом цинка — реакцией ХЕЛЬФЕРИХА [1, с. 444].

Ортоэфирный метод гликозидирования спиртов состоит в конденсации ортоэфиров сахаров со спиртами:



См. также Глюкозидирование, Перегликозидирование.

1. Именные реакции.

2. Кочетков Н. К. и др. Химия углеводов. М., Химия, 1967, с. 219, 460, 469, 472.

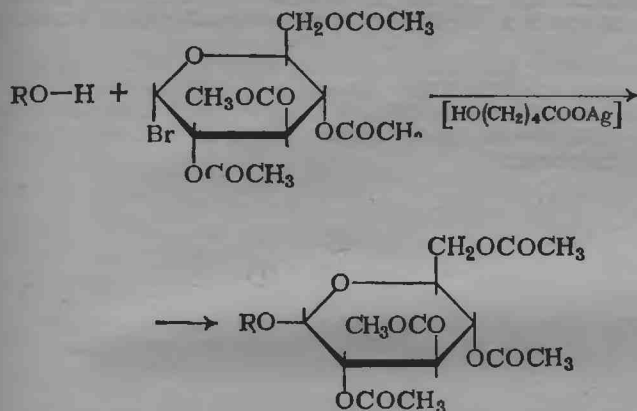
ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЕ см. Гликозидирование

ГЛИКОЛИЗАЦИЯ см. Гидроксилрование

ГЛЮКОЗИДИРОВАНИЕ

(Глюкозилирование)

Гликозидирование с введением глюкозильного остатка в молекулы спиртов, фенолов, аминов, меркаптанов, например:



1. Wulff G. e. a. — Synthesis, 1972, p. 514.

ГЛЮКОЗИЛИРОВАНИЕ см. Глюкозидирование

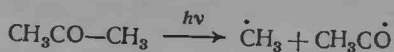
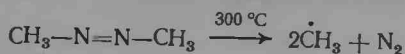
ГОМОЛИЗ

(Гомолитическое расщепление)

Разрыв ковалентной связи в соединении с образованием свободных радикалов:



Гомолиз происходит обычно при термическом или световом возбуждении молекулы и существенно облегчается в тех случаях, когда образование радикалов сопровождается образованием устойчивой молекулы типа азота или диоксида углерода, например:



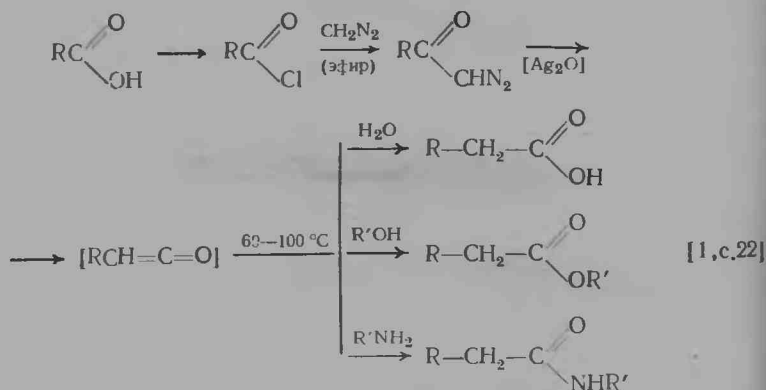
1. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Пер. с англ./Под ред. Я. М. Варшавского. М., Химия, 1973, с. 276.
2. Прайер У. Свободные радикалы. Пер. с англ./Под ред. Л. Н. Николенко. М., Атомиздат, 1970. 335 с.
3. Райд К. Курс физической органической химии. Пер. с англ./Под ред. И. П. Белецкой. М., Мир, 1972, с. 168.
4. Scott A. C., Tedder J. M. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1979, p. 64.
5. Reetz M. T. — Angew. Chem., 1979, Bd. 91, S. 185.

ГОМОЛОГИЗАЦИЯ

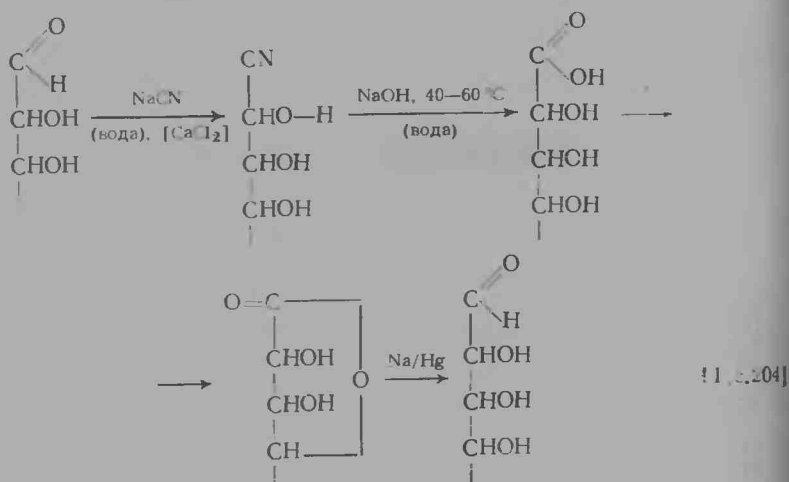
Удлинение углеродной цепи молекулы на один или несколько атомов углерода.

Гомологизация является, как правило, результатом многостадийных реакций, цель которых состоит обычно и в сохранении функциональной группы исходного соединения.

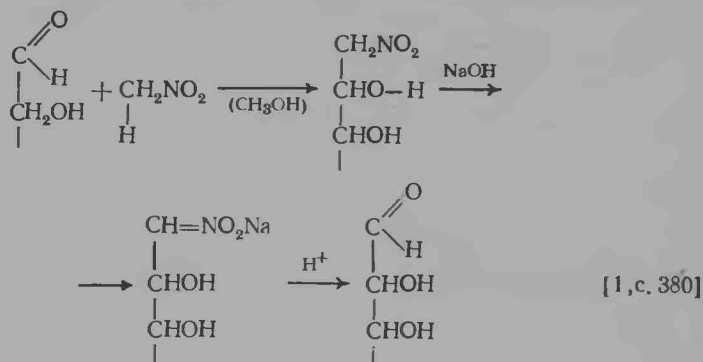
Примером гомологизации с увеличением цепи на один атом углерода может служить реакция АРНДТА — АЙСТЕРТА — превращение карбоновой кислоты в ее ближайший высший гомолог взаимодействием хлорангидрида с диазометаном, перегруппировкой образовавшегося диазокетона в кетен и присоединением к последнему воды, спирта или амна:



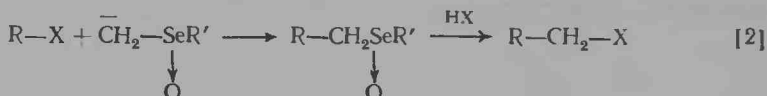
Реакции гомологизации широко используют в химии сахаров. Удлинение углеродной цепи альдоз на одно звено присоединением цианистого водорода к карбонильной группе с последующими стадиями гидролиза, дегидратации и восстановления получило название реакции КИЛИАНИ — ФИШЕРА:



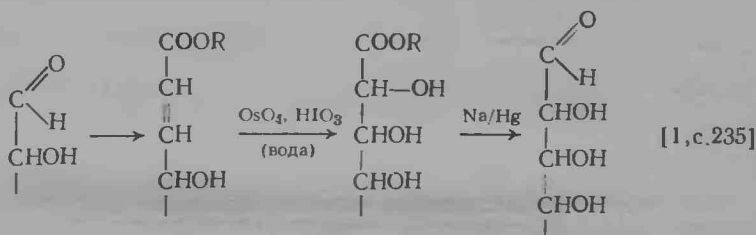
Гомологизация альдоз конденсацией с нитрометаном и последующим действием щелочи и кислоты носит название реакции СОУДЕНА — ФИШЕРА:



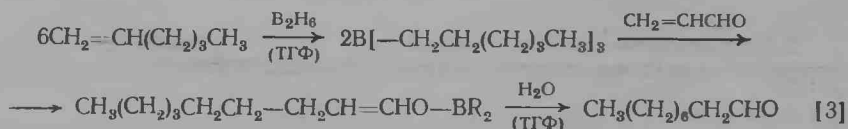
В последние годы успешно разрабатываются двухстадийные методы одноуглеродной гомологизации с использованием соединений серы или селена, например:



Гомологизация позволяет увеличить углеродную цепь молекулы на два, три и более атома углерода (двухуглеродная, трехуглеродная и т. д.). Примером двухуглеродной гомологизации в ряду сахаров может служить реакция КОЧЕТКОВА — ДМИТРИЕВА — превращение альдоз в *транс*-2,3-дегидро-2,3-дезоксигликоновые кислоты (по реакции КНЁВЕНАГЕЛЯ или ВИТТИГА) с последующим гидроксилированием и восстановлением:

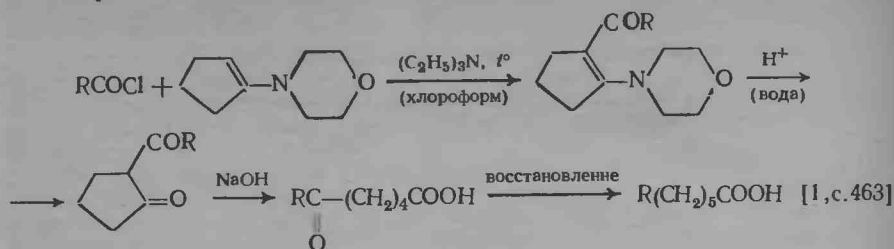


Трехуглеродную гомологизацию олефинов успешно осуществляют через стадию гидроборирования, используя метилэтилкетон или акролеин, например:



Метод пятиуглеродной гомологизации карбоновых кислот взаимодействием хлорангидридов с N-(циклопентенил-1)морфолином и последующими кислотным

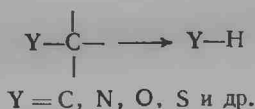
расщеплением, щелочным гидролизом и восстановлением кетокислоты получило название реакции ХЮНИГА:



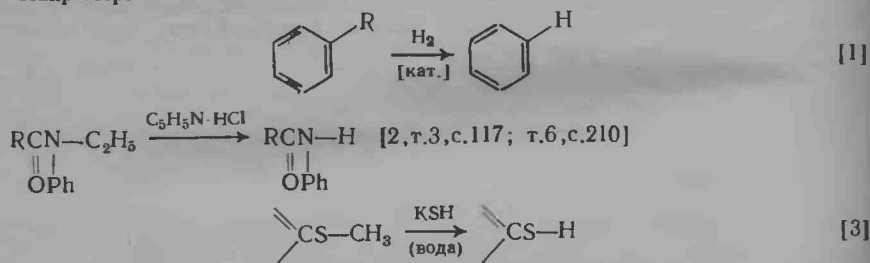
1. Именные реакции.
2. *Hevesi L. e. a.* — *Tetrahedron Lett.*, 1976, p. 2651.
3. *Физер*, т. 5, с. 15, 292.
4. *Nakai T. e. a.* — *Tetrahedron Lett.*, 1977, p. 2425.

ДЕАЛКИЛИРОВАНИЕ (Дезалкилирование)

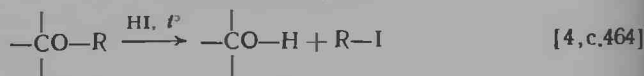
Удаление алкильной группы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



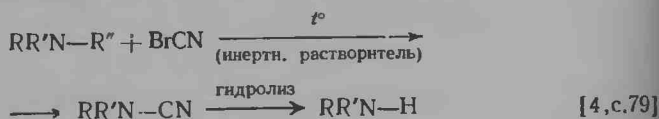
Например:



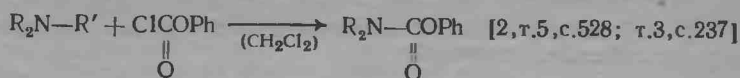
На процессе деалкилирования основано определение алкоксильных групп по реакции ЦАЙЗЕЛЯ нагреванием вещества с иодистоводородной кислотой и отгонкой образующихся алкилиодидов:



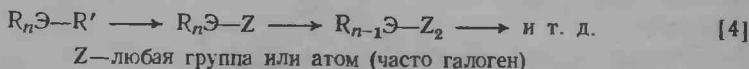
Деалкилирование третичных аминов до вторичных действием бромциана с последующим гидролизом диалкилцианамидов получило название реакции БРАУНА:



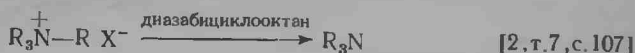
Деалкилированием называют иногда замещение алкильной группы не на водород, а на какую-либо группу: алкоксильную, ацетильную и др., например:



Для элементоорганических соединений деалкилирование определяют как реакцию разрыва связи элемент—углерод с уменьшением общего числа таких связей:



Деалкилированием называют также расщепление четвертичных солей аммония до третичных аминов, например:



Большое практическое значение имеют процессы деалкилирования, происходящие при деструктивной переработке нефтепродуктов.

См. также Гидродеалкилирование, Дебензилирование, Дебутилирование, Детрет-бутилирование, Деметилирование, Деоксиалкилирование, Детритилирование, Децианэтилирование, Деэтилирование.

1. Igarashi A., Mori S. — Sekiyu Gakkai Shi, 1977, v. 20, p. 122; CA, v. 88, 9224.
2. Физер.
3. Lempert K. — Chem. Ber., 1962, Bd. 95, S. 1066.
4. Именные реакции.
5. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М., Наука, 1964, с. 155, 356, 393, 411, 453
6. OR, v. 24, p. 187.

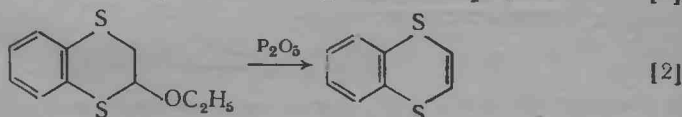
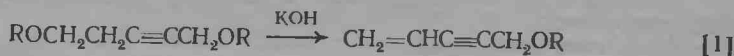
ДЕАЛКОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ см. Декарбалкоксилрование

ДЕАЛКОКСИЛИРОВАНИЕ

Удаление алкоксигруппы из молекулы органического соединения в результате элиминирования молекулы соответствующего спирта:



Например:

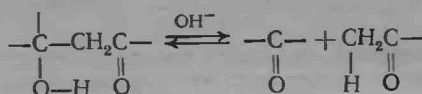


1. Мкрян Г. М. и др. — Ж. орг. хим., 1978, т. 14, с. 1408.
2. Parham W. E. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 1647.

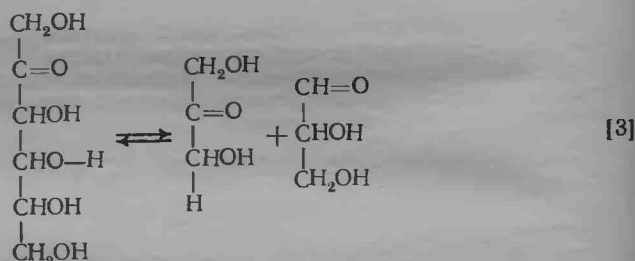
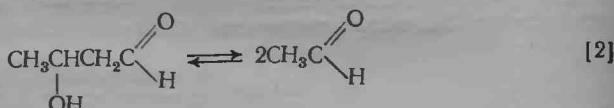
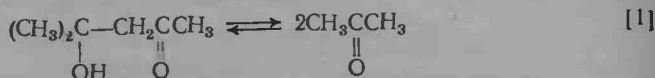
ДЕАЛЬДОЛИЗАЦИЯ

(Декетонизация; Ретроальдольная реакция; Ретроальдольное расщепление)

Расщепление β-оксикарбонильного соединения на два карбонильных соединения под действием оснований:



Например:

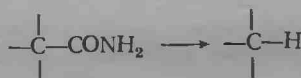


Процесс является обратимым и представляет собой превращение, обратное альдольному присоединению.

1. Pollack R. M., Ritterstein S. — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 5064.
2. Guthrie J. P. — Can. J. Chem., 1974, v. 52, p. 2037.
3. Физер, т. 4, с. 70.

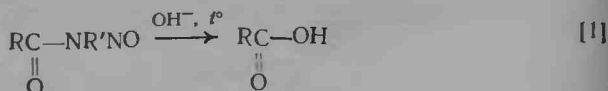
ДЕАМИДИРОВАНИЕ

Удаление амидогруппы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



Деамидирование происходит часто в результате ферментативных биохимических превращений.

Кроме того, деамидированием называют иногда превращение амидов в карбоновые кислоты, например:



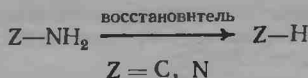
1. Schmidtchen F. P. e. a. — Z. Naturforsch. B., 1977, Bd. 32B, S. 98.
2. Кричевская А. А. и др. — Вопр. мед. химии, 1978, т. 24, с. 160.

ДЕАМИНИРОВАНИЕ

(Деаминирование)

Удаление аминогруппы из молекулы органического соединения с помощью следующих основных способов.

1. *Замещение* аминогруппы на атом водорода под действием восстановителя (восстановительное деаминирование):

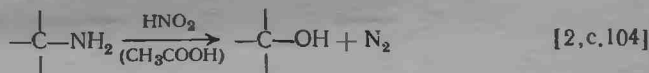


В качестве восстановителя используют водород в присутствии различных катализаторов, амальгаму натрия, цинк в кислоте и др.

Деаминирование ароматических аминов проводят в две стадии — диазотирования и последующего восстановления под действием суспензии закиси меди в спирте, фосфорноватистой кислоты и др.:

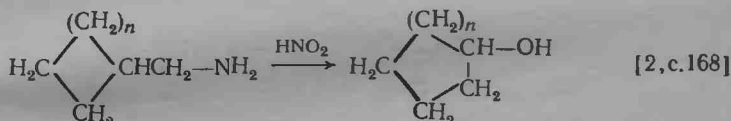


2. *Замещение* аминогруппы на оксигруппу при действии азотистой кислоты*:

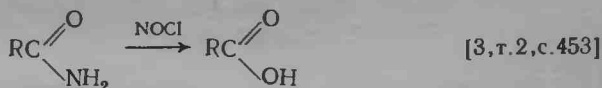


Эта реакция используется для количественного определения аминогруппы в органических соединениях (реакция ВАН СЛАЙКА).

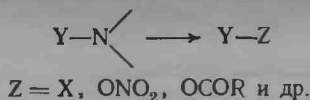
Деаминирование (циклоалкилметил)аминов под действием азотистой кислоты сопровождается расширением (или сужением) цикла (перегруппировка ДЕМЬЯНОВА):



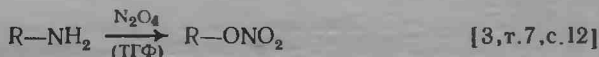
Деаминированием называют также превращение амидов в кислоты под действием нитрозилхлорида:



3. *Замещение* аминогруппы на какую-либо группу или атом галогена:

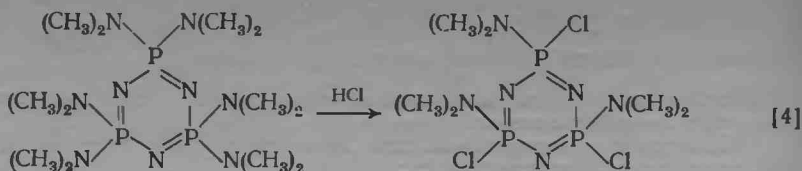


Например**:

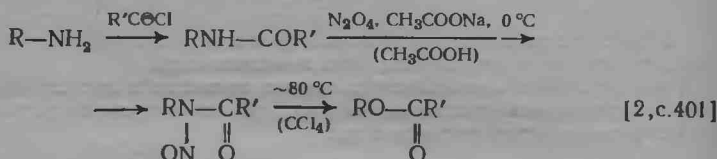


* По номенклатуре реакций замещения эта реакция может быть названа более точно — гидроксидеаминирование.

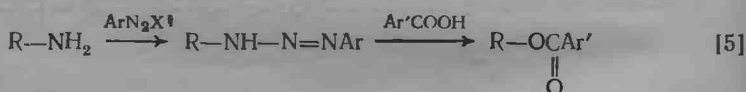
** По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — нитроксидеаминирование, галогендеаминирование.



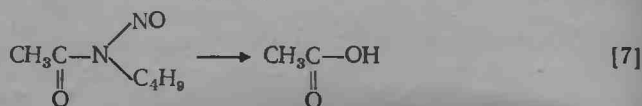
Деаминирование первичных алифатических аминов с превращением в сложные эфиры через стадии ацилирования, нитрозирования и термического расщепления получило название реакции УАЙТА:



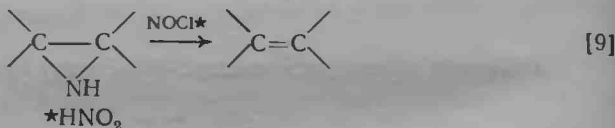
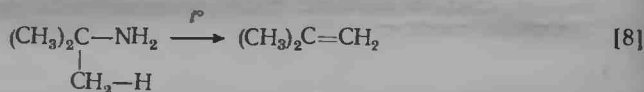
Разработан метод деаминирования алифатических аминов через промежуточное образование триазенов (триазеновый метод):



Деаминированием называют также процессы удаления групп NZ_2 ($\text{Z} \neq \text{H}$), например:



4. Элиминирование аминогруппы с образованием олефина, например:



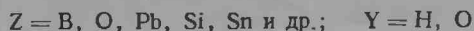
См. также Окислительное деаминирование.

1. Вейганд-Хильгетаг, с. 87; ОР, т. 2, с. 285.
2. Именные реакции.
3. Физер.
4. Nabi S. e. a. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1975, № 7, p. 588.
5. White E. H., Scherer H. — Tetrahedron Lett., 1961, № 21, p. 758.
6. DeChristopher Ph. e. a. — J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 3288.
7. White E. H., Field K. W. — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 2148.
8. Prevost Ch. Traite de chimie organique. Paris, Dunod, 1970, v. 2, p. 177.
9. Гембицкий П. А. и др. Химия этиленимина. М., Наука, 1966, с. 127.
10. Elbert T., Cerny M. — Chem. Listy, 1979, v. 73, S. 821.

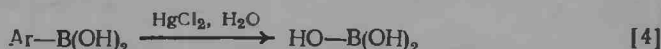
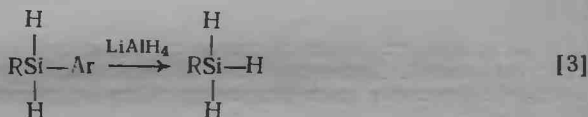
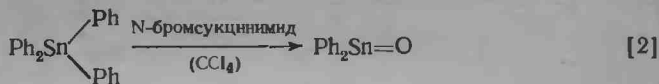
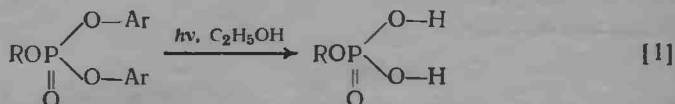
ДЕАРИЛИРОВАНИЕ

(Дезарилирование)

Удаление арильной группы из молекулы органического соединения с замещением на какой-либо атом или группу атомов:



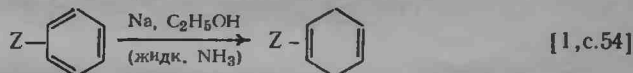
Например:



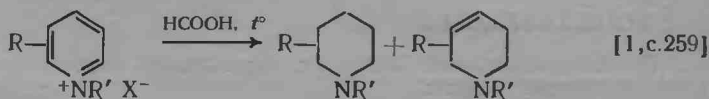
1. Finnegan R. A., Matson J. A. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1975, p. 928.
2. Kupchik E. J., Lanigan T. — J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 3661.
3. Hengge E., Kovar D. — Angew. Chem., 1977, Bd. 89, S. 417.
4. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М., Наука, 1964, с. 169.

ДЕАРОМАТИЗАЦИЯ

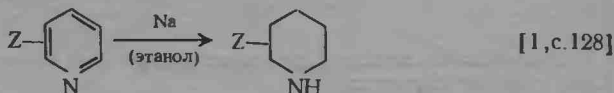
Превращение ароматического соединения в неароматическое. Обычно деароматизацию осуществляют путем восстановления ароматических соединений различными способами. Так, деароматизация замещенных бензолов действием натрия и спирта в жидком аммиаке получила название реакции БЕРЧА:



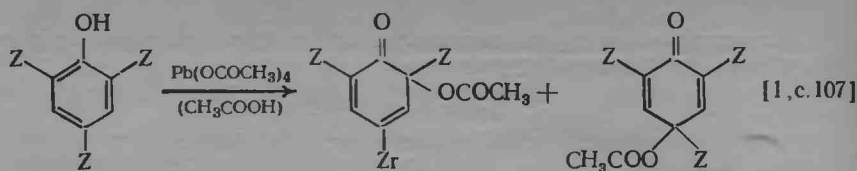
Деароматизация пиридинового кольца с образованием производных пиперидина и тетрагидропиридина при восстановлении солей пиридиния муравьиной кислотой носит название реакции ЛУКЕША:



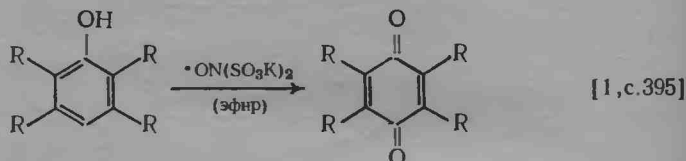
Деароматизация пиридинов действием металлического натрия в спирте приводит к соответствующим пиперидинам (реакция ВЫШНЕГРАДСКОГО — ЛАДЕНБУРГА):



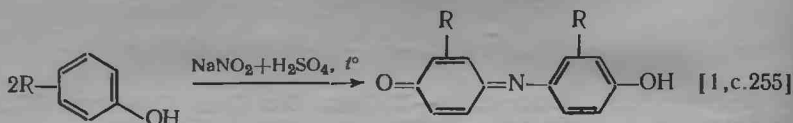
Деароматизация бензольного кольца часто имеет место в реакциях окисления фенолов, например, в реакции ВЕССЕЛИ:



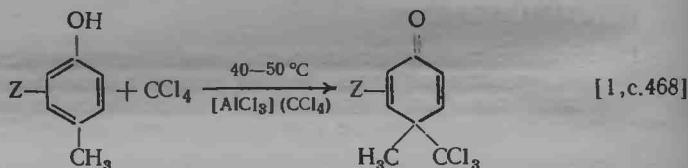
в реакции ТОЙБЕРА:



Часто процесс деароматизации сопровождается различными реакциями ароматических соединений. Примером этого может служить реакция ЛИБЕРМАНА — превращение фенолов в индофенолы под действием нитрита натрия:



Деароматизация бензольного кольца с образованием замещенных циклогексодиенонов происходит при взаимодействии фенолов с тетрахлоридом углерода в присутствии хлорида алюминия (реакция ЦИНКЕ — ЗУЛЯ):



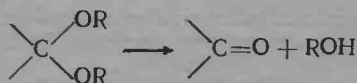
1. Именные реакции.

2. Jacquesy R. — Tetrahedron Lett., 1971, p. 4733; 1972, p. 1341.

3. Banergi A. e. a. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1977, p. 1162.

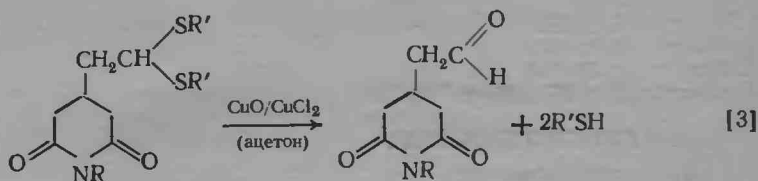
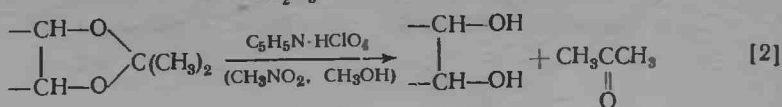
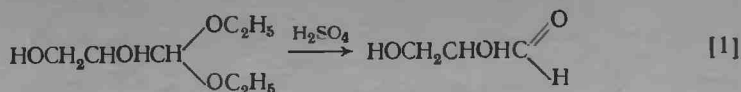
ДЕАЦЕТАЛИЗАЦИЯ

Реакция расщепления ацетала с образованием карбонильного соединения и соответствующего спирта:



Расщепление ацеталей проводят обычно действием кислот, но часто используют и другие реагенты.

Примеры:

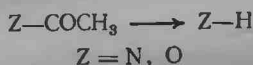


1. Вейганд-Хильгетаг, с. 369.
2. Кочетков Н. К. и др. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, № 3, с. 652.
3. Пат. № 65768, 1976 г. (Япония); СА, v. 86, № 29632.
4. МакОми, с. 266, 310.

ДЕАЦЕТИЛИРОВАНИЕ

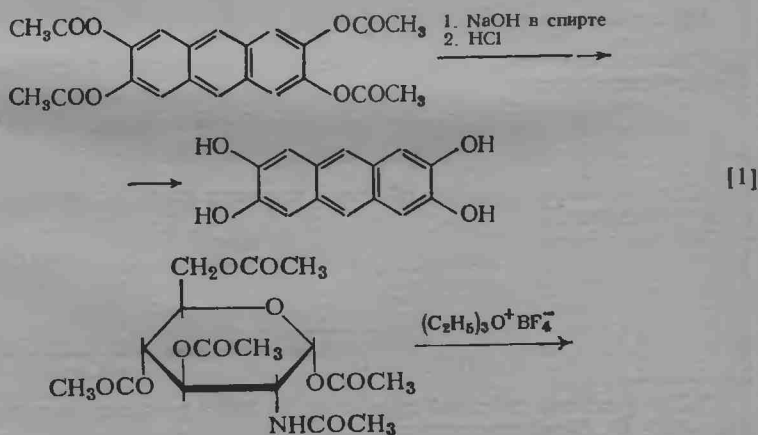
(Деацетилирование)

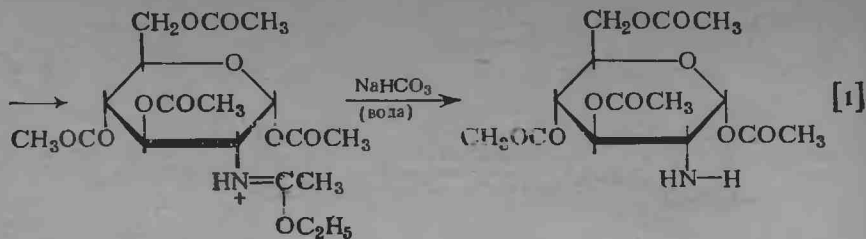
Удаление ацетильной группы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



Деацетилирование проводят обычно в мягких условиях щелочного гидролиза под действием водного аммиака, гидроксидов натрия, бария и т. п. В случае сахаров достаточно эффективным является применение метилата натрия в метаноле. Иногда используют и кислотный гидролиз.

Например:



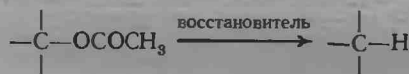


1. Физер, т. 5, с. 182.
2. Физер, т. 5, с. 468.
3. МакОми, с. 56, 110, 168.
4. Физер, т. 2, с. 167, 285; т. 3, с. 275.

ДЕАЦЕТОКСИЛИРОВАНИЕ

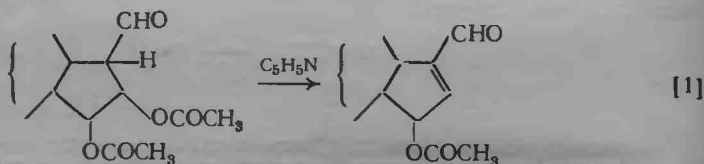
(Деацетоксилирование)

Удаление ацетоксигруппы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода под действием восстановителя:



В качестве восстановителя используют кальций в жидком аммиаке, цинк в соляной кислоте и др.

Иногда деацетоксилированием называют удаление ацетоксигруппы в результате реакции элиминирования:

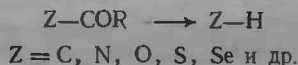


1. Физер, т. 7, с. 413.
2. Физер, т. 2, с. 110; т. 4, с. 218; т. 5, с. 229.

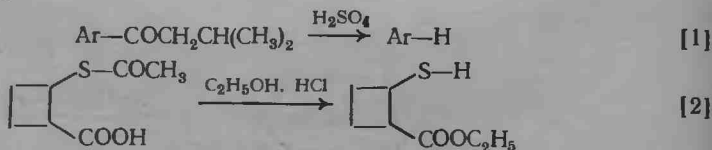
ДЕАЦИЛИРОВАНИЕ

(Деацилирование)

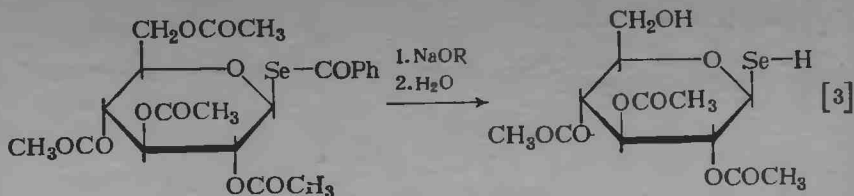
Удаление ацильной группы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода*:



Деацилирование проводят обычно в условиях щелочного или кислотного гидролиза, например:



* При удалении ацильной группы не от атома углерода рекомендуемые термины — N-, O-, S-деацилирование и т. п.

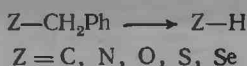


См. также Деацетилирование, Дебензоилирование, Декарбамоилирование, Деформилирование.

1. *Djerassi C. e. a.* — J. Org. Chem., 1960, v. 25, p. 2164, 2169.
2. *Witiak D. T. e. a.* — J. Med. Chem., 1972, v. 15, p. 803.
3. *Kocourek J. e. a.* — Chem. and Ind., 1963, p. 1397.
4. *МакОми*, с. 171.

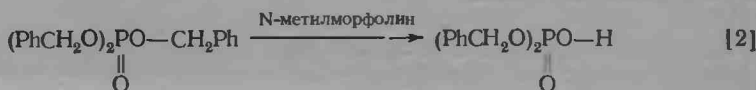
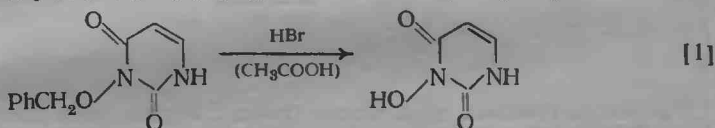
ДЕБЕНЗИЛИРОВАНИЕ

Удаление бензильной группы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:

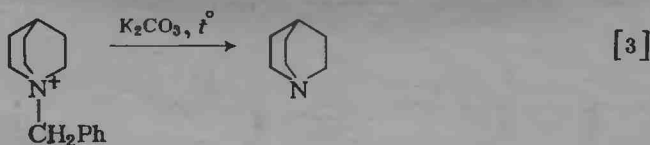


Дебензилирование осуществляют действием водорода в присутствии катализаторов (гидрогенолиз), а также действием других восстановителей (алюмогидрид лития, натрий в жидком аммиаке и др.).

Для расщепления связи бензильной группы с кислородом используют как кислоты (бромистоводородную, фосфорную), так и основания, например:



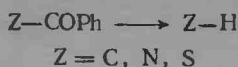
Дебензилированием называют также отщепление бензильной группы от четвертичного атома азота, например:



1. *Klötzer W.* — Monatsh. Chem., 1964, Bd. 95, S. 1729.
2. *УОХ*, 1966, т. 3, с. 102.
3. *Grob C. A., Brenneisen P.* — Helv. chim. acta, 1958, Bd. 41, S. 1184.
4. *ОР*, т. 7, с. 327.
5. *Fuji K. e. a.* — J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 1661.

ДЕБЕНЗОИЛИРОВАНИЕ

Удаление бензоильной группы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



Дебензоилирование проводят в условиях щелочного или кислотного гидролиза.

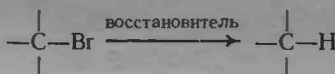
См. также Деацилирование.

1. МакОми, с. 60, 112, 168, 279.
2. Физер, т. 3, с. 460.
3. Бокова А. И. и др. — Ж. орг. хим., 1977, т. 13, с. 1471.

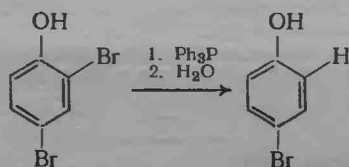
ДЕБРОМИРОВАНИЕ

Удаление брома из молекулы органического соединения, сопровождающееся следующими процессами.

1. Замещение атома брома на водород:

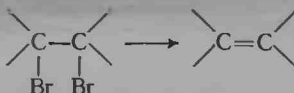


Например:

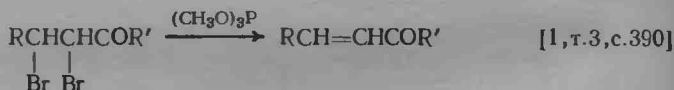


[1, т. 3, с. 410]

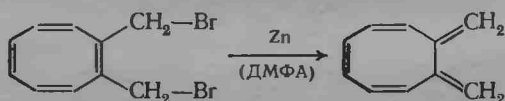
2. Элиминирование двух атомов брома с образованием двойной углерод-углеродной связи или цикла:



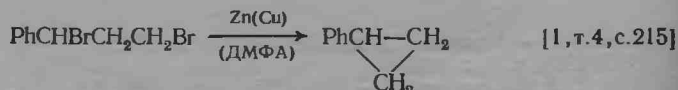
Например:



[1, т. 3, с. 390]



[1, т. 4, с. 220]



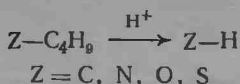
[1, т. 4, с. 215]

См. также Дегалогенирование.

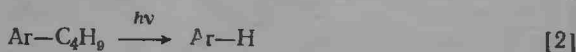
1. Физер.

ДЕБУТИЛИРОВАНИЕ

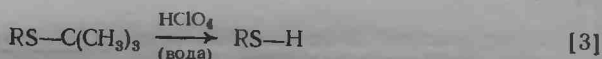
Удаление бутильной группы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



Дебутилирование протекает обычно под действием кислот или облучения, например:



Дебутилирование эфиров и сульфидов (снятие *трет*-бутильной защиты спиртов, фенолов, тиолов) осуществляют действием трифторуксусной или хлорной кислот, например:



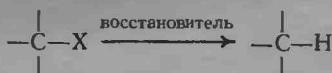
1. *Catt J. D., Matier W. L.* — J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 566.
2. *Matsuura T., Kitaura Y.* — Tetrahedron, 1969, v. 25, p. 4501.
3. *МакОми*, с. 98, 155, 237.

ДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

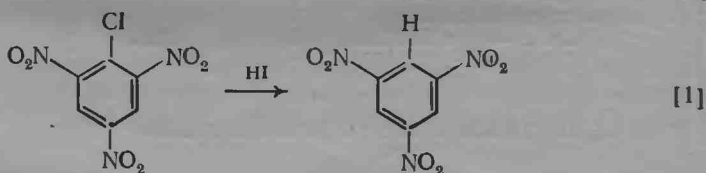
(Дегалоидирование)

Удаление галогена из молекулы органического соединения, сопровождающееся следующими процессами.

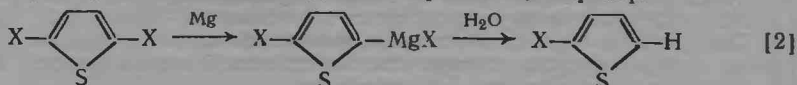
1. Замещение галогена на атом водорода:



В качестве восстановителя используют обычно цинковую пыль в соляной кислоте или в спирте, натрий в спирте, хлорид олова(II) в соляной кислоте, амальгамы, гидриды и др., например:



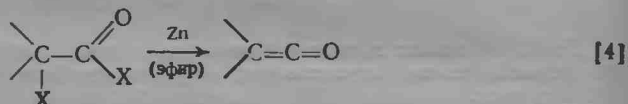
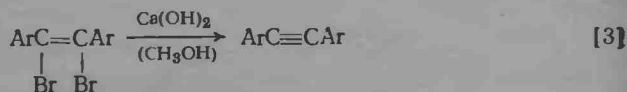
Непрямой способ замещения галогена на водород через стадию образования реактивов Гриньяра также называют дегалогенированием, например:



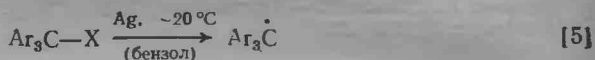
2. Элиминирование двух атомов галогена от 1,2-дигалогенидов с образованием углерод-углеродной кратной связи:



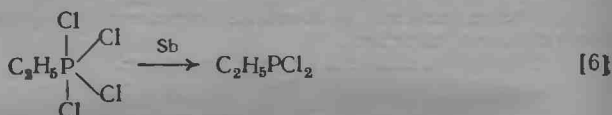
Дегалогенирующими реагентами являются щелочные металлы, медь, цинк, магний, алюминий, гидроксиды и иодиды щелочных металлов, растворенные в ацетоне или спирте, например:



Элиминирование атома галогена из молекулы триарилметилгалогенида с образованием свободных радикалов (реакция ГОМБЕРГА) может рассматриваться как частный случай дегалогенирования:



В случае элементоорганических соединений дегалогенированием называют реакцию разрыва связей элемент—галоген, например:



См. также Восстановительное дегалогенирование, Дебромирование, Деиодирование, Дефторирование, Дехлорирование.

1. Фьюзон, с. 549.
2. Эльдерфильд, т. 1, с. 236.
3. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 179.
4. ОР, т. 3, с. 117.
5. Именные реакции, с. 143.
6. Perri B. J. e. a. — Can. J. Chem., 1963, v. 41, p. 2299.
7. Вейганд-Хильгетаг, с. 70, 678.

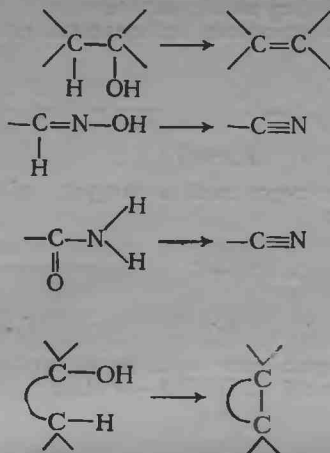
ДЕГАЛОИДИРОВАНИЕ см. Дегалогенирование

ДЕГИДРАТАЦИЯ

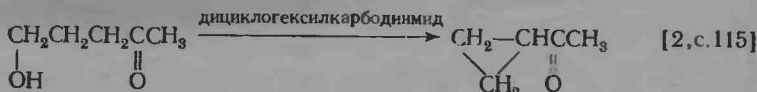
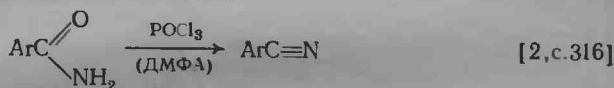
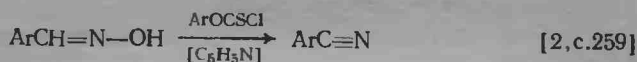
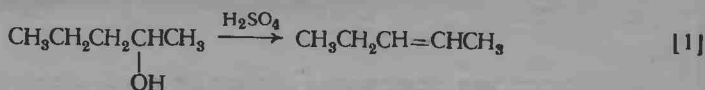
Отщепление молекулы воды от одной (внутримолекулярная) или нескольких (межмолекулярная) молекул органического соединения.

Дегидратацию осуществляют как в присутствии катализатора, так и под действием дегидратирующих агентов: концентрированной серной кислоты, бисульфата калия, хлорида цинка, ацетилхлорида и др.

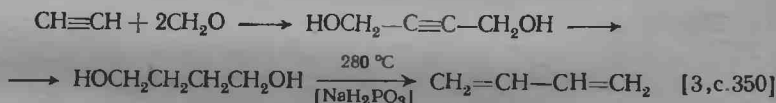
При внутримолекулярной дегидратации происходит образование кратных связей или циклов:



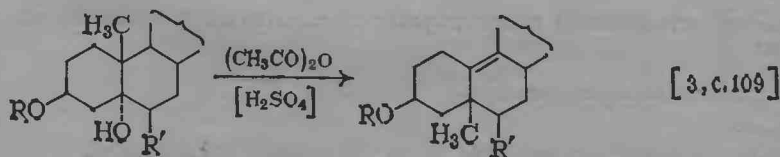
Например:



Дегидратация бутандиола-1,4 является стадией синтеза бутадиена по реакции РЕППЕ:

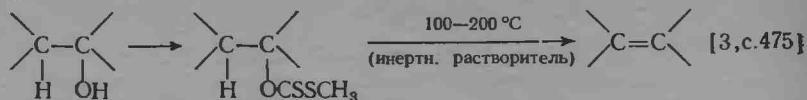


Дегидратация спиртов часто сопровождается перегруппировкой углеродного скелета молекулы. Так, при дегидратации 5- α -оксистероидов происходит миграция метильной группы от C₍₁₀₎ к C₍₅₎. Этот процесс получил название перегруппировки ВЕСТФАЛЕНА — ЛЕТРЕ:

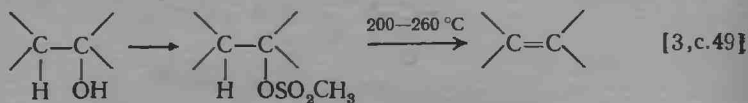


Дегидратацию многих спиртов успешно осуществляют превращением их в сложные эфиры различных кислот с последующим термическим разложением. Этот способ позволяет избежать перегруппировок.

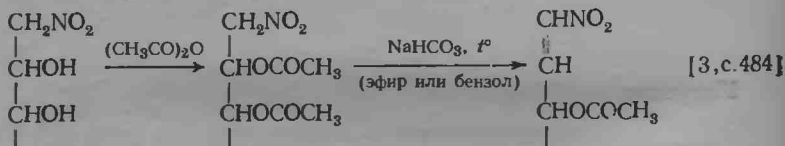
Дегидратация спиртов пиролизом их ксантогенатов носит название реакции ЧУГАЕВА:



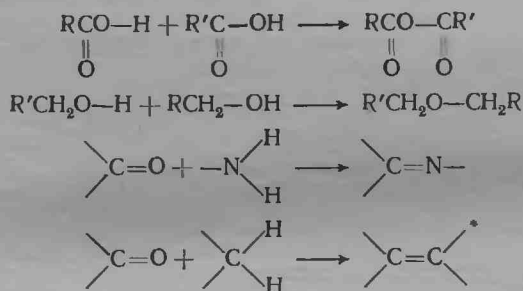
Дегидратация спиртов перегонкой в вакууме их метилсульфитов получила название реакции БЕРТИ:



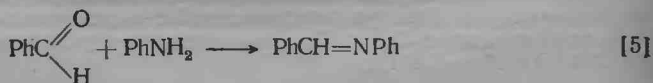
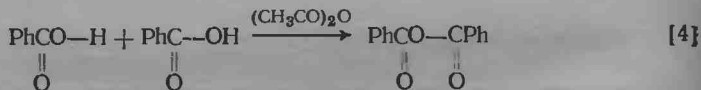
Дегидратация полинитроспиртов через их ацетаты, осуществляемая в мягких условиях, называется реакцией ШМИДТА — РУЦА:



Межмолекулярная дегидратация происходит в результате замещения с образованием простых или двойных связей:



Например:



Реакции дегидратации имеют широкое препаративное и промышленное применение.

См. также Циклодегидратация.

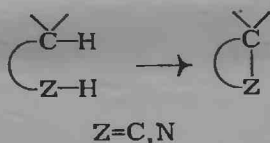
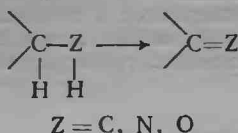
* Реакции этого типа называют обычно кротоновой конденсацией.

1. Фьюзон, с. 277.
2. Физер, т. 6.
3. Именные реакции.
4. СОП, т. 1, с. 96.
5. ОР, т. 2, с. 205.
6. УОХ, т. 5, с. 42.
7. РИМИОС, т. 21, с. 94.

ДЕГИДРИРОВАНИЕ

(Дегидрогенизация)

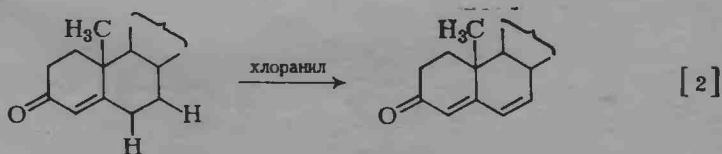
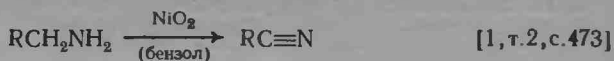
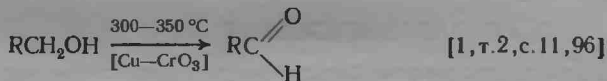
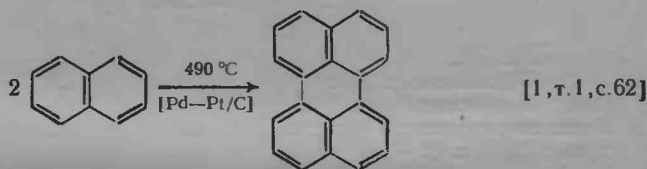
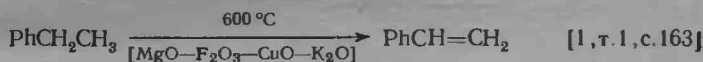
Элиминирование атомов водорода из молекулы органического соединения с образованием кратной связи или цикла:



Дегидрирование осуществляют как в присутствии катализаторов (каталитическое), так и действием акцепторов водорода — серы, селена или хинонов (химическое). В качестве катализаторов применяют оксиды алюминия, хрома, магния и др., металлические платину, палладий, медь.

Для дегидрирования спиртов лучшими катализаторами являются соединения меди, серебра, цинка.

Примеры:



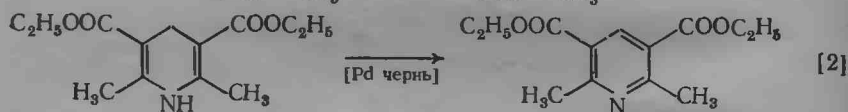
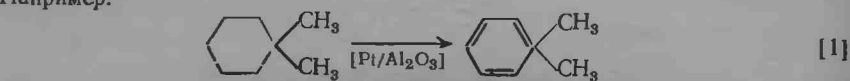
1. Бюлер — Пирсон.
2. Физер, т. 4, с. 127.
3. УОХ, т. 2, с. 328.
4. Новые методы препаративной органической химии. Пер. с англ./Под ред. Д. Н. Курсанова. М., Издательство, 1950, с. 158.
5. Грязнов В. М., Караванов А. Н. — Хим.-фарм. ж., 1979, т. 13, с. 74.

ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИЯ

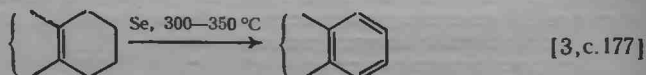
Превращение насыщенных и ненасыщенных шестичленных алициклов, а также насыщенных и ненасыщенных пяти- и шестичленных гетероциклов в ароматические циклы в результате дегидрирования.

Дегидроароматизацию осуществляют в присутствии катализаторов (платиновые и палладиевые катализаторы, оксиды хрома, сульфид молибдена), а также под действием серы, селена, хинонов, триоксида серы и других дегидрирующих агентов.

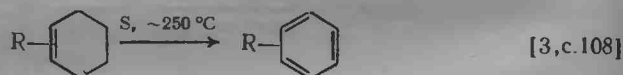
Например:



Дегидроароматизация полициклических соединений под действием селена получила название реакции ДИЛЬСА:



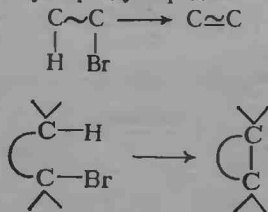
Дегидроароматизация производных циклогексена нагреванием с серой носит название реакции ВЕСТЕРБЕРГА:



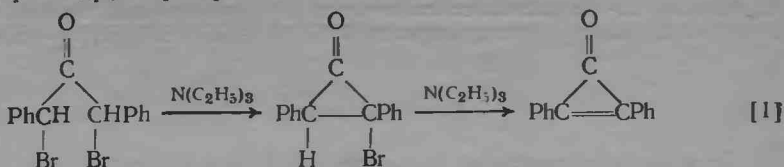
1. Фьюзон, с. 572.
2. Вейганд-Хильгетаг, с. 684.
3. Именные реакции.
4. Металлокомплексный катализ./Под ред. К. Б. Яцимирского. Киев, Наукова Думка, 1977, с. 85—116.

ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЕ

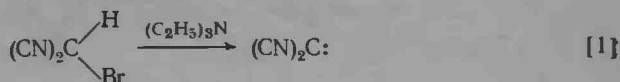
Элиминирование бромистого водорода из молекулы органического соединения с образованием кратной углерод-углеродной связи или цикла:



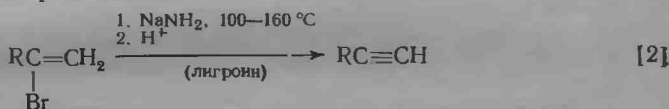
Дегидробромирование происходит под действием оснований: спиртовой щелочи, амида натрия или калия, алифатических или гетероциклических аминов, ацетата натрия и др., например:



Дегидробромированием называют также отщепление бромистого водорода от одного атома углерода с образованием карбена, например:



Дегидробромирование терминальных олефинов в ацетилены под действием амида натрия называют реакцией ЛЕСПИО — БУРЖЕЛЯ:



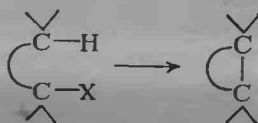
См. также Дегидрогалогенирование.

1. Физер, т. 3, с. 270, 456; т. 1, с. 56, 145, 241; т. 5, с. 256, 260, 274, 425, 507.
2. Именные реакции, с. 251.

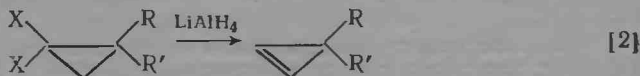
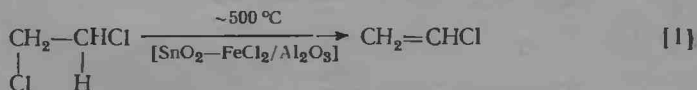
ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

(Дегидрогалогенирование)

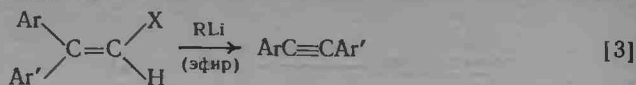
Элиминирование галогеноводорода из молекулы органического соединения с образованием кратной углерод-углеродной связи или цикла:



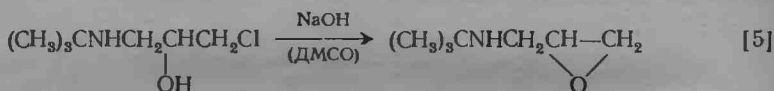
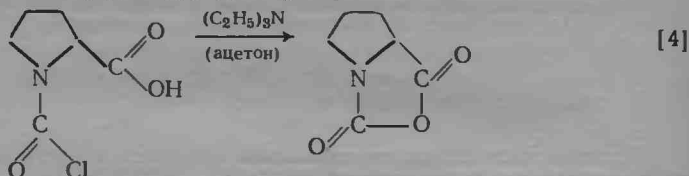
Дегидрогалогенирование осуществляют действием органических и неорганических оснований (пиридина, хинолина, аминов, амидов, бутиллития, гидроксидов, гидридов и карбонатов щелочных металлов и др.), а также нагреванием вещества в присутствии катализаторов (кисельгура, каолина, алюминия, цинка, меди и др.), например:



Элиминирование галогеноводорода происходит в соответствии с правилом Зайцева* и часто сопровождается побочными реакциями (замещением галогена на гидроксил, конденсациями, перегруппировками). Например, при дегидрогалогенировании 1,1-диарилгалогенэтиленов под действием сильных щелоч образуются диарилацетилены (перегруппировка ФРИЧА — БУТТЕНБЕРГА — ВИХЕЛЛЯ):



Дегидрогалогенированием называют также элиминирование галогеноводорода с разрывом связи кислород—водород, например:



См. также Дегидробромирование, Дегидроодирование, Дегидрофторирование, Дегидрохлорирование, Циклодегидрогалогенирование.

1. Вейганд-Хильгетаг, с. 676, 689.
2. Якушкина Н. И., Болесов И. Г. — Ж. орг. хим., 1979, т. 15, с. 954.
3. Именные реакции, с. 433.
4. Физер, т. 3, с. 456; т. 6, с. 86; т. 5, с. 20, 57, 89, 465.
5. Эльдерфильд, т. 1, с. 9.

ДЕГИДРОГАЛОИДИРОВАНИЕ см. Дегидрогалогенирование

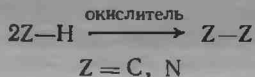
ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННАЯ КОНДЕНСАЦИЯ см. Дегидродимеризация

ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ см. Дегидрирование

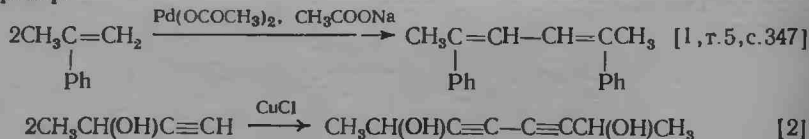
ДЕГИДРОДИМЕРИЗАЦИЯ

(Дегидрогенизационная конденсация; Окислительная дегидродимеризация; Окислительная димеризация; Окислительное спаривание)

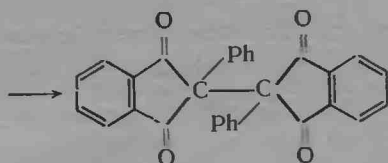
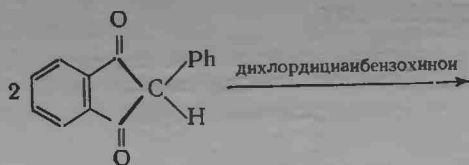
Конденсация двух молекул органического соединения с отщеплением водорода под действием окислителя:



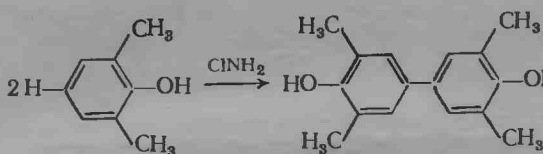
Например:



* Согласно правилу Зайцева протон отщепляется предпочтительно от того углеродного атома, при котором находится меньшее число атомов водорода.

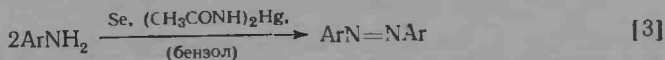


[1, т.1, с.412]

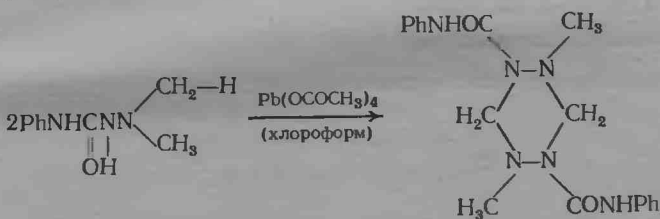


[1, т.5, с.514]

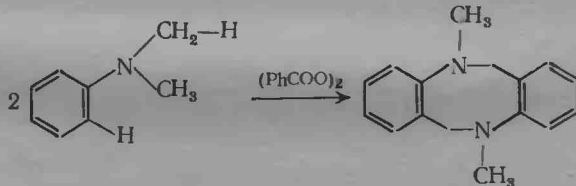
Дегидродимеризация ароматических аминов под действием серы или селена и меркурацетамида получила название реакции ПИШИМУКИ:



Дегидродимеризацию успешно используют для синтеза разнообразных гетероциклов, например:



[4]



[5]

См. также Дегидроциклодимеризация.

1. Физер.

2. Вейганд-Хильгетаг, с. 742.

3. Именные реакции, с. 323.

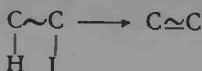
4. Cooley J. H., Atchison J. W. — Tetrahedron Lett., 1969, p. 4449.

5. Roy R. B., Swan G. A. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1966, p. 427.

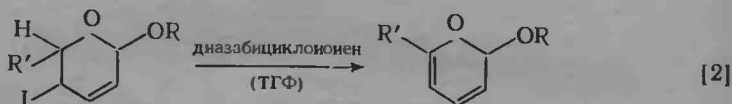
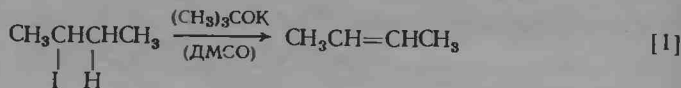
6. Krause H. W. e. a. — Z. Chem., 1976, Bd. 16, S. 465.

ДЕГИДРОИОДИРОВАНИЕ

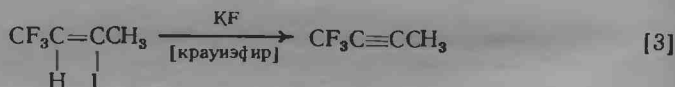
Элиминирование иодистого водорода из молекулы органического соединения с образованием углерод-углеродной кратной связи:



Дегидроиодирование осуществляют обычно действием оснований, например:



Дегидроиодирование с образованием ацетиленовых соединений проходит под действием фторида калия в присутствии краунэфиров, например:

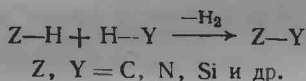


1. Bartsch R. A., Roberts D. K. — Tetrahedron Lett., 1977, № 4, p. 321.
2. Yunker M. B., Fraser-Reid B. — Can. J. Chem., 1976, v. 54, p. 3986.
3. Mielcarek J. J. e. a. — J. Fluor. Chem., 1978, v. 12, p. 321.

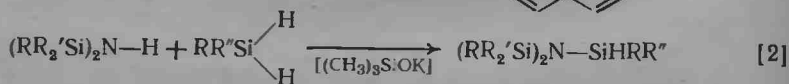
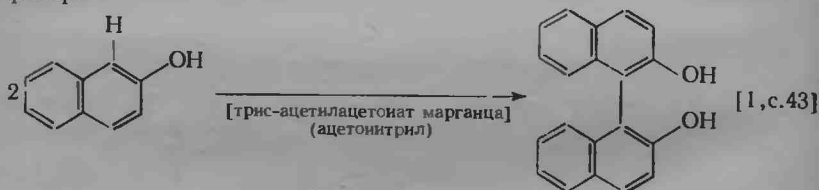
ДЕГИДРОКОНДЕНСАЦИЯ

(Окислительная конденсация)

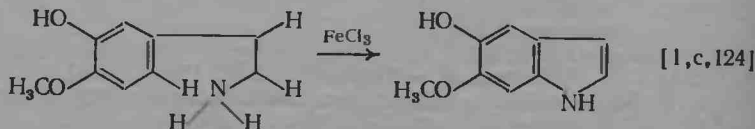
Соединение двух молекул органических соединений с отщеплением водорода:



Например:

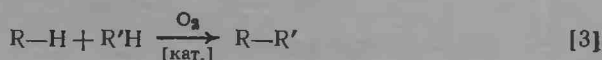


Дегидроконденсацией часто называют циклизацию с отщеплением водорода, например:



Следует отметить, что более правильно такие реакции называть дегидроциклизацией.

Процессы дегидроциклизации, дегидродимеризации, дегидрогетероциклизации, проходящие в условиях газофазного каталитического окисления кислородом, например:



называют в химической литературе «окислительной дегидроконденсацией».

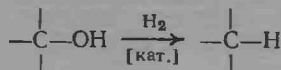
См. также Дегидродимеризация, Дегидроциклизация.

1. Физер, т. 6.
2. Андрианов К. А. и др. — ДАН СССР, ОХН, 1976, т. 227, с. 352.
3. Суворов Б. В., Букейханов Н. Р. Окислительные реакции в органическом синтезе. М., Химия, 1978, с. 85.
4. Mukaiyama T. — Angew. Chem. Int. Edn., 1976, v. 15, p. 94.

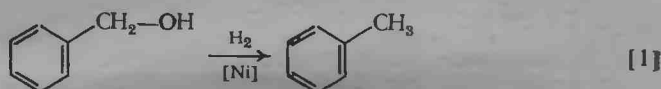
ДЕГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ

Удаление гидроксильной группы из молекулы органического соединения в результате следующих процессов.

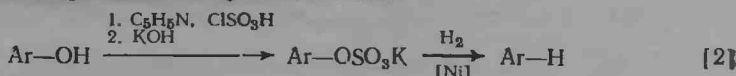
1. Замещение гидроксильной группы на атом водорода:



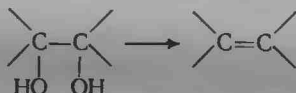
Например:



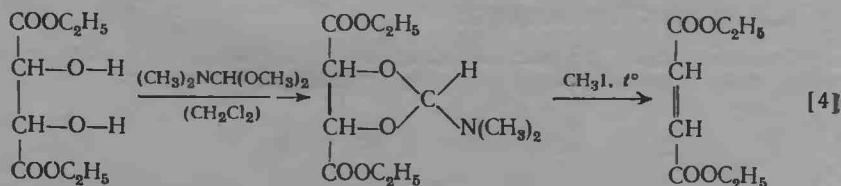
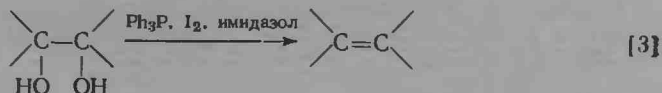
Дегидроксилирование фенолов осуществляют действием хлорсульфоновой кислоты и последующей реакцией с гидроксидом калия:

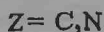
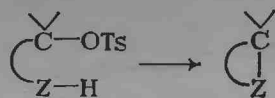


2. Элиминирование двух гидроксильных групп с образованием двойной углерод-углеродной связи:

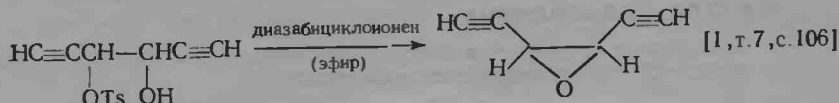
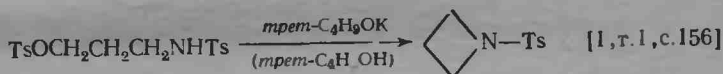
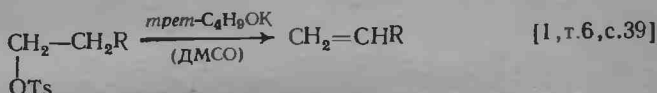
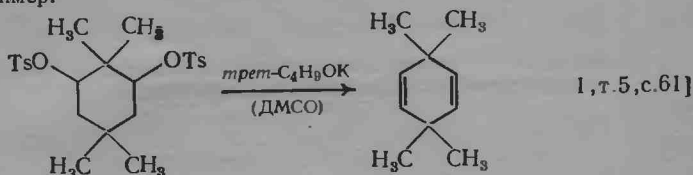


Например:





Дегидротозилирование происходит под действием оснований, обычно трет-бутилата калия, например:

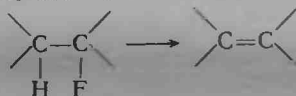


Дегидротозилирование предварительно тозилрованных спиртов является удобным методом получения олефинов вследствие более мягких условий, чем в случае прямой дегидратации.

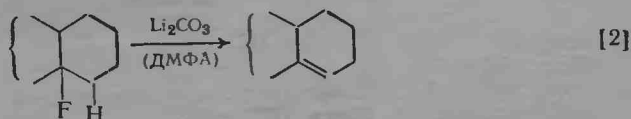
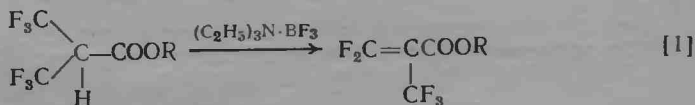
1. Физер.
2. Nace H. R. — J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 5428.
3. Физер Л., Физер М. Органическая химия. М., Химия, 1969, т. 1, с. 347.

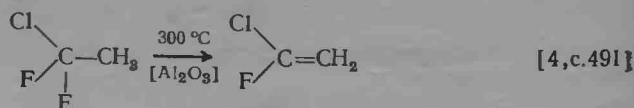
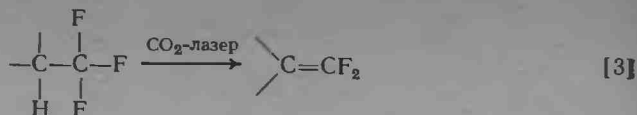
ДЕГИДРОФТОРИРОВАНИЕ

Элиминирование фтористого водорода из молекулы органического соединения с образованием двойной углерод-углеродной связи:

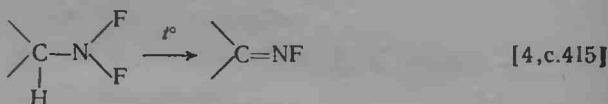


Дегидрофторирование протекает под действием оснований, при облучении или в присутствии катализаторов, например:





Дегидрофторированием называют также отщепление фтористого водорода от молекулы дифторамина с образованием фторимина:



1. Рохлин Е. М. и др. — Усп. хим., 1976, т. 45, с. 1180.

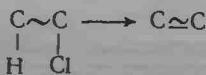
2. Физер, т. 5, с. 335.

3. Richardson T. H., Setser D. W. — J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 2301.

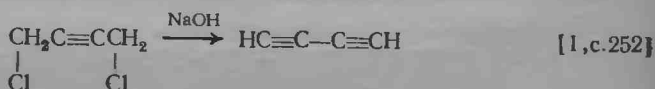
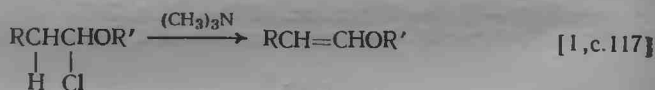
4. Hudlicky M. Chemistry of Organic Fluorine Compounds, N. Y., Ellis Horwood Ltd. — Wiley, 1976. 903 p.

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ

Элиминирование хлористого водорода из молекулы органического соединения с образованием кратной углерод-углеродной связи:



Дегидрохлорирование протекает под действием оснований, при УФ-облучении или в присутствии катализаторов, например:



Дегидрохлорированием называют также элиминирование хлористого водорода с образованием цикла, например:



Дегидрохлорированием называют иногда отщепление хлористого водорода от N,N-дихлораминов с образованием N-хлоримinov, например:



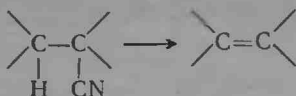
1. Физер, т. 1.

2. Физер, т. 6, с. 14.

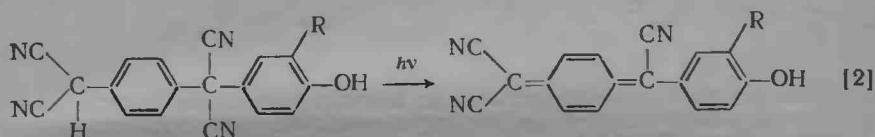
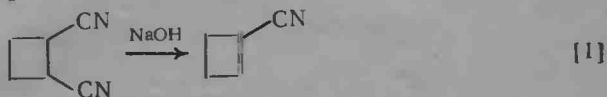
3. Фрейдлина Р. Х. и др. Методы элементоорганической химии. Хлор, алифатические соединения. М., Наука, 1973, с. 452.

ДЕГИДРОЦИАНИРОВАНИЕ

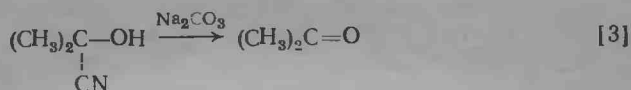
Элиминирование цианистого водорода из молекулы органического соединения с образованием двойной углерод-углеродной связи:



Дегидроцианирование осуществляют обычно под действием оснований или при УФ-облучении, например:



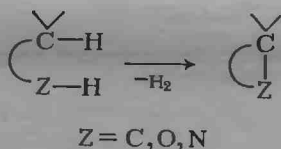
Дегидроцианированием называют иногда отщепление цианистого водорода от циангидринов с образованием карбонильных соединений, например:



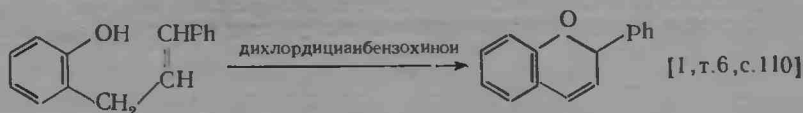
1. Физер, т. 7, с. 28.
2. Vespalov B. P. e. a. — Tetrahedron Lett., 1976, p. 1867.
3. Зильберман Е. Н. Реакции нитрилов. М., Химия, 1972, с. 401.

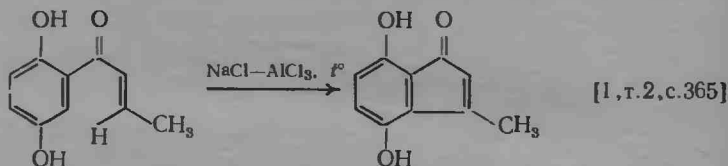
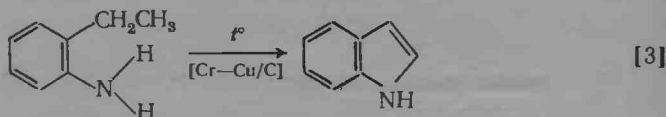
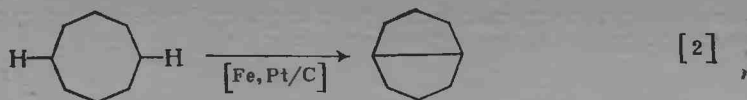
ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИЯ (Циклодегидрирование)

Циклизация молекулы органического соединения, сопровождающаяся элиминированием водорода:

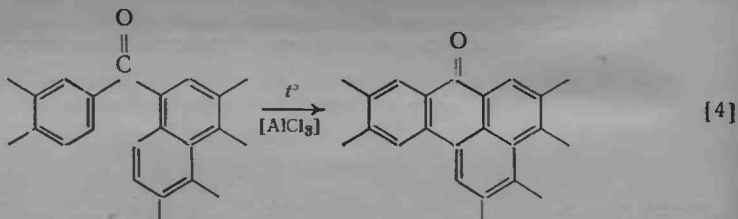


Дегидроциклизация происходит под действием окислителей (иод, 2,3-дихлор-5,6-дицианбензохинон-1,4 и др.), при УФ-облучении, а также в присутствии катализаторов, например:





Дегидроциклизация полициклических диарилкетонов с образованием конденсированных циклических систем при нагревании с хлоридом алюминия получила название реакции ШОЛЛЯ:

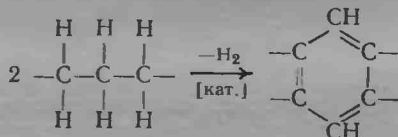


Дегидроциклизация часто сопровождается ароматизацией образующегося цикла. Так, гексан превращается в бензол, гептан — в толуол.

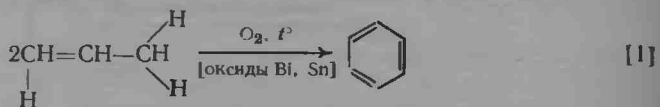
1. Физер.
2. Шокова Э. А. и др. — Нефтехимия, 1961, т. 1, с. 353.
3. Hansch C. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 4554.
4. Именные реакции, с. 485.
5. Розенгарт М. И., Казанский Б. А. — Усп. хим., 1971, т. 40, с. 1537.

ДЕГИДРОЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИЯ

Взаимодействие двух молекул органического соединения, сопровождающееся элиминированием водорода и циклизацией:



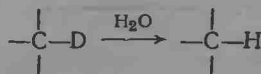
Дегидроциклодимеризация протекает при нагревании вещества в присутствии катализатора и приводит к получению ароматических соединений, например:



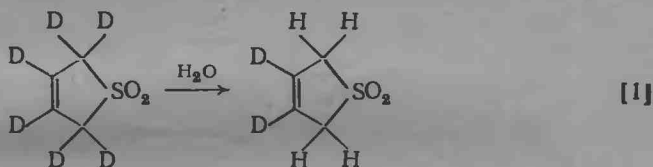
1. Ваабель А. С. и др. — Нефтехимия, 1977, т. 17, с. 416.
2. Мамедов Е. А., Висловский В. П. — Рук. деп. в ВИНТИ, 1975, 2350, 35 с.
3. Усов Ю. Н. и др. — Изв. высш. учебн. завед., Химия и хим. технол., 1975, т. 18, с. 459.
4. Csissery S. M. — J. Catal., 1970, v. 17, p. 207.

ДЕДЕЙТЕРИРОВАНИЕ

Удаление атома дейтерия из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



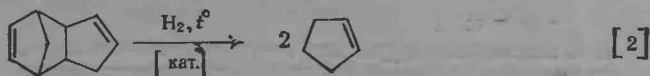
Например:



1. Charleton J. L., Agagnier R. — Can. J. Chem., 1973, v. 51, p. 1852.
2. Winnik M. A. — Synth. Commun., 1973, v. 3, p. 299.

ДЕДИМЕРИЗАЦИЯ

Расщепление молекулы органического соединения на две одинаковые молекулы, например:



1. Гонтарь А. Ф. и др. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 488.
2. Фелдблюм В. Ш. и др. — Откр., изобр., пром. обр., товарн. знаки, 1979, № 11, с. 79.
3. Twigg J. J. G. — Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1972, v. 8, p. 305.

ДЕЗАЛКИЛИРОВАНИЕ см. Деалкилирование

ДЕЗАМИНИРОВАНИЕ см. Деаминирование

ДЕЗАРИЛИРОВАНИЕ см. Деарилирование

ДЕЗАЦЕТИЛИРОВАНИЕ см. Деацетилирование

ДЕЗАЦЕТОКСИЛИРОВАНИЕ см. Деацетоксилирование

ДЕЗАЦИЛИРОВАНИЕ см. Деацилирование

ДЕЗОКСИАЛКИЛИРОВАНИЕ см. Деоксиалкилирование

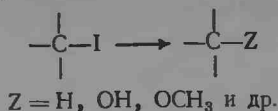
ДЕЗОКСИГЕНИРОВАНИЕ см. Деоксигенирование

ДЕЗОКСИМЕРКУРИРОВАНИЕ см. Деоксимеркурирование

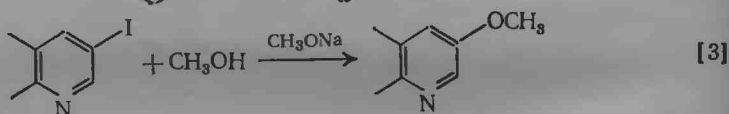
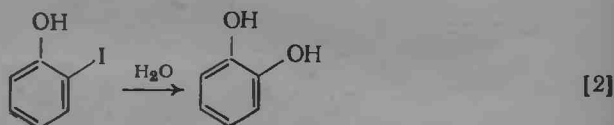
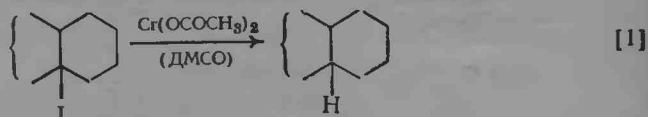
ДЕЗОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ см. Деоксиметилирование

ДЕИОДИРОВАНИЕ

Удаление атома иода из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода или группу атомов:



Например:



1. Физер, т. 5, с. 530.

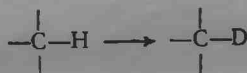
2. Jiang V. W. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 6551.

3. Zoltewicz J. A. e. a. — Ibid., p. 5889.

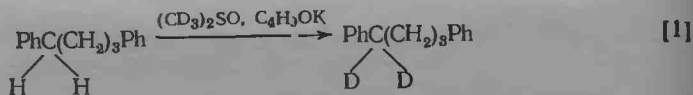
ДЕЙТЕРИРОВАНИЕ

Введение дейтерия в молекулу органического соединения с помощью следующих способов.

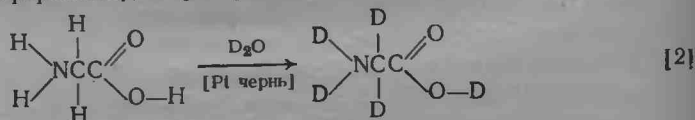
1. Замещение атома водорода на дейтерий:



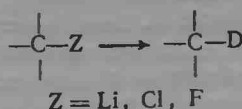
В качестве дейтерирующего агента обычно используют тяжелую воду, а также молекулярный дейтерий или дейтеродиметилсульфоксид, например:



Аналогично осуществляют дейтерирование по азоту (N-дейтерирование) и кислороду (O-дейтерирование), например:



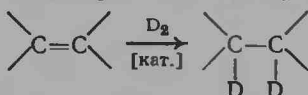
2. Замещение атома галогена или металла на дейтерий:



Например:

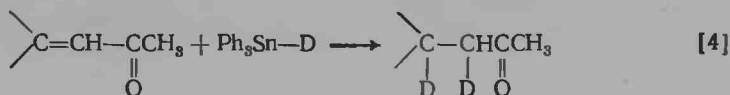


3. Присоединение атомов дейтерия по двойной углерод-углеродной связи*:



В качестве катализатора применяют палладий на углеводе, а также трис(трн-фенилфосфин)родийхлорид.

Дейтерирование α, β -ненасыщенных кетонов успешно осуществляют действием трифенилдейтеростанна:



См. также Дейтеролиз, Дейтерообмен.

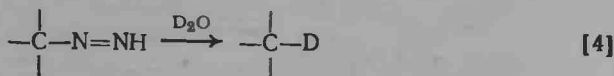
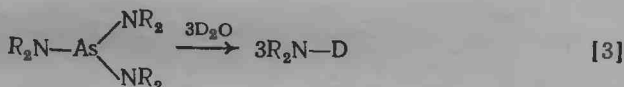
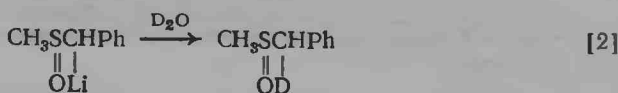
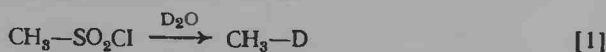
1. Trahanovsky W. S., Card R. J. — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 2897.
2. Paul S. D. e. a. — Indian J. Chem., 1965, v. 3, p. 369.
3. Müller P. — Helv. chim. acta, 1974, Bd. 57, S. 704.
4. Wolf H. R., Zink M. P. — Ibid., 1973, Bd. 56, S. 1062.
5. Kozikowski A. P., Wetter H. F. — Synthesis, 1976, p. 590.
6. Физер, т. 6, с. 290.
7. Ингольд, с. 295, 685.

ДЕЙТЕРОЛИЗ

Расщепление молекулы органического соединения под действием тяжелой воды (гидролиз тяжелой водой):



Например:



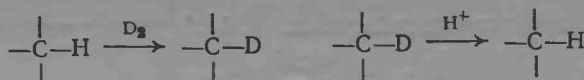
См. также Дейтерирование.

1. Tonnet M. L., Hambly A. N. — Austral. J. Chem., 1970, v. 23, p. 2427.
2. Biellmann J. F., Vicens J. J. — Tetrahedron Lett., 1978, p. 467.
3. Kanilehner W., Speh P. — Synthesis, 1971, p. 654.
4. Kabalka G. W. e. a. — Synthesis, 1977, p. 124.

* Рекомендуемый термин — C=C-дидейтерирование.

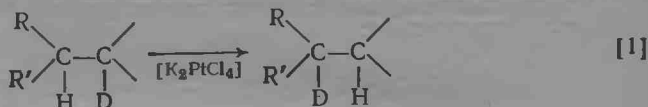
ДЕЙТЕРООБМЕН

Замещение атома водорода на дейтерий или атома дейтерия на водород в молекуле органического соединения:



Дейтерообмен происходит обычно в присутствии катализаторов (соли трехвалентного хрома, оксиды магния или алюминия, хлороплатинат калия и др.).

Дейтерообменом называют также внутримолекулярное перемещение атомов водорода и дейтерия:

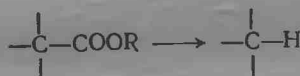


См. также Дейтерирование.

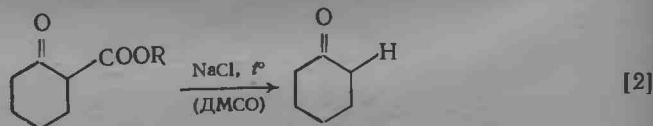
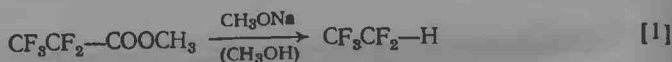
1. Mustafin A. I., Shteinman A. A. — React. Kinet. and Catal. Lett., 1977, v. 6, p. 153.
2. John C. S., Dickinson R. — J. Chem. Res. (S), 1977, № 4, p. 88.
3. Kalman J., Gucci L. — J. Catal., 1977, v. 47, p. 371.
4. Кулиев А. Д. и др. — Азерб. хим. ж., 1977, № 2, с. 3.
5. Eged J. e. a. — React. Kinet. and Catal. Lett., 1977, v. 6, p. 235.

ДЕКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЕ (Деалкоксикарбонилирование)

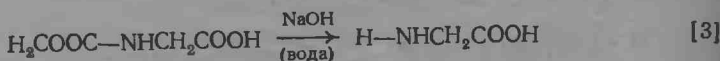
Удаление карбалкоксигруппы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



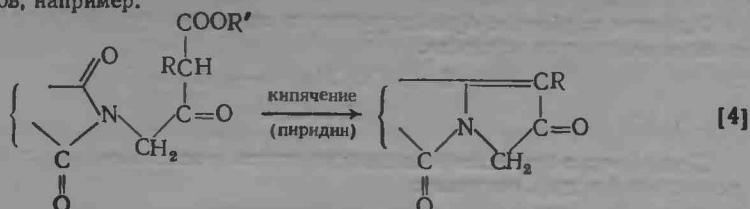
Декарбалкоксилирование осуществляют действием оснований (алкоголятов, аминов и др.) в спиртовом или водном растворе, а также действием хлоридов лития или натрия в диметилсульфоксиде, например:



Аналогично протекает декарбалкоксилрование при атоме азота (N-декарбалкоксилрование), например:



Декарбалкоксилирование часто наблюдается при различных процессах образования циклов, например:



См. также Декарбобензоксиглирование, Декарбо-трет-бутоксиглирование, Декарбометоксиглирование, Декарбэтоксиглирование.

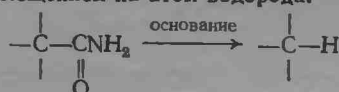
1. Bergman E. — J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 476.
2. Krapcho A. P. e. a. — Tetrahedron Lett., 1974, p. 1091.
3. Wakselman M., Guibe-Jampel E. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1973, p. 593.
4. Adank K. e. a. — Helv. chim. acta, 1961, Bd. 44, S. 2131.

ДЕКАРБАМИЛИРОВАНИЕ см. Декарбамоилирование

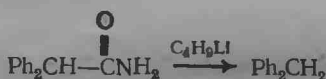
ДЕКАРБАМОИЛИРОВАНИЕ

(Декарбамилирование; Декарбоксамидирование)

Удаление карбамоильной группы из молекулы органического соединения под действием оснований с замещением на атом водорода:



Например:



1. Smith H. A., Hauser C. R. — J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 7774.

ДЕКАРБОБЕНЗОКСИЛИРОВАНИЕ

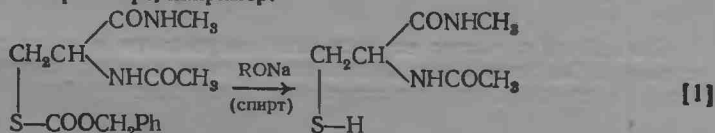
Удаление карбобензоксигруппы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода*



Z = N, O, S

Наиболее легко декарбобензоксиглирование протекает в условиях гидрогенолиза, а именно, при действии водорода в присутствии катализаторов (оксид платины, палладий на угле). Для декарбобензоксиглирования пептидов успешно используют бромистый водород в уксусной кислоте.

Для S-декарбобензоксиглирования эффективен натрий в жидком аммиаке и алкоголяты в спиртовом растворе, например:

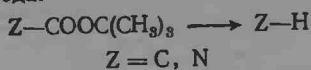


1. Sokolovsky M. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 1202.
2. МакОми, с. 115, 168, 276.

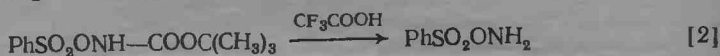
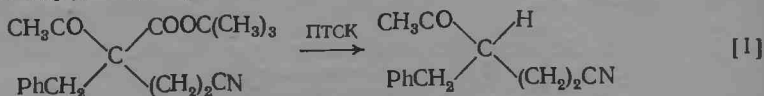
* Рекомендуемые термины — N-, O-, S-декарбобензоксиглирование.

ДЕКАРБО-трет-БУТОКСИЛИРОВАНИЕ

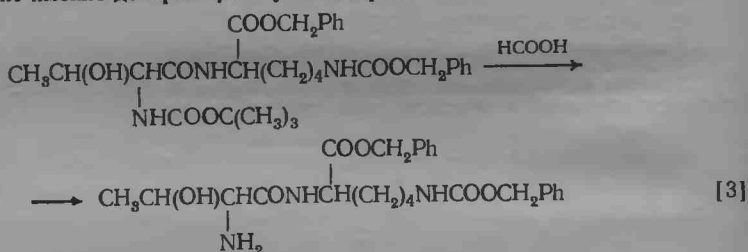
Удаление карбо-трет-бутоксигруппы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



Декарбо-трет-бутокселирование осуществляют действием кислот (соляной, трифторуксусной и др.), например:



При наличии в молекуле нескольких разных карбалкоксигрупп в первую очередь происходит именно декарбо-трет-бутокселирование:

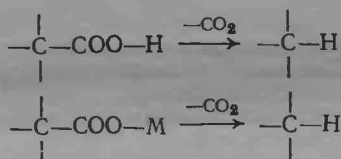


1. Näsund G. e. a. — Acta chem. scand., 1962, v. 16, p. 1324.
2. Krause J. G. — Synthesis, 1972, p. 140.
3. Halpern B., Nitecki D. E. — Tetrahedron Lett., 1967, p. 3031.

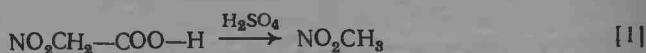
ДЕКАРБОКСАМИДИРОВАНИЕ см. Декарбамоилирование

ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ

Элиминирование диоксида углерода из карбоксильной группы карбоновой кислоты или ее солей:

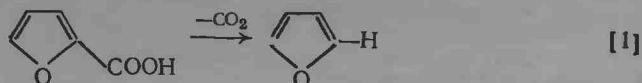


Декарбокселирование осуществляют нагреванием в присутствии кислот или оснований. Особенно легко декарбокселируются кислоты, содержащие в α-положении электроноакцепторные заместители, например:

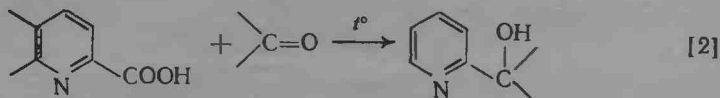


Декарбокселирование ароматических кислот происходит в жестких условиях (нагревание в хинолии в присутствии порошка меди). Аналогично декарбоксели-

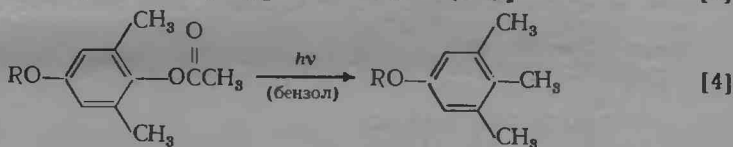
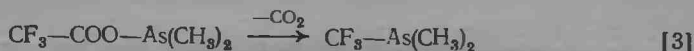
руются гетероароматические соединения, например:



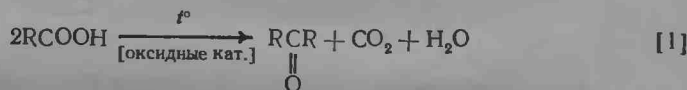
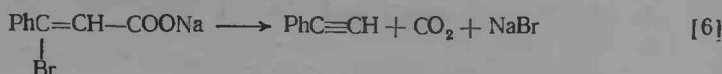
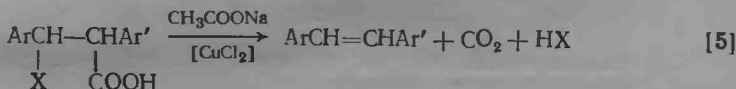
Декарбоксилирование гетероароматических кислот в смеси с карбонильными соединениями приводит к получению карбинолов (реакция ХЭММИКА):



Подобно декарбоксилированию солей карбоновых кислот происходит декарбоксилирование элементарганических производных и сложных эфиров, например:



Часто термин «декарбоксилирование» используют для обозначения элиминирования диоксида углерода из молекулы органического соединения и в тех случаях, когда происходят и какие-либо другие процессы (дегидрогалогенирование, дегидратация и др.), например:



Декарбоксилирование имеет большое значение как препаративный и промышленный методы синтеза органических соединений. Ферментативное декарбоксилирование играет важную роль в разнообразных процессах обмена веществ.

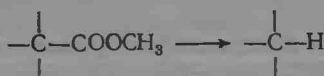
См: также Галогендекарбоксилирование, Окислительное декарбоксилирование.

1. Вейганд-Хильгетаг, с. 814.
2. Именные реакции, с. 461.
3. Посон Л. Химия металлорганических соединений. Пер. с англ./Под ред. И. П. Белецкой. М., Мир, 1970, с. 77.
4. Biellmann J. F., Callot H. J. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1969, p. 140.
5. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 170.
6. Современные проблемы органической химии. Л., Изд-во ЛГУ, 1975, вып. 4, с. 111.

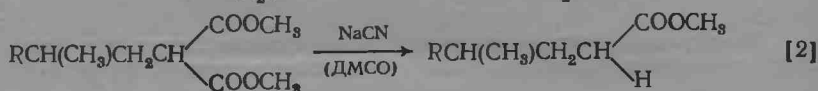
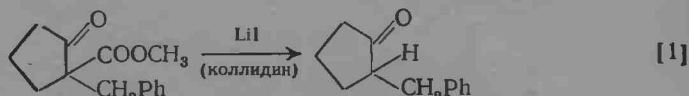
ДЕКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ

(Деметоксикарбонилирование)

Удаление карбометоксигруппы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



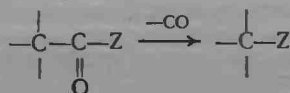
Например:



1. Organic Synthesis. An annual publications of satisfactory methods for the preparation of organic chemicals. Ed. by R. Adams. New York, Wiley, London, Chapman and Hall, 1965, v. 45, p. 7.
2. Физер, т. 7, с. 105, 380.
3. Bhatnagar S. P. e. a. — J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 3089.

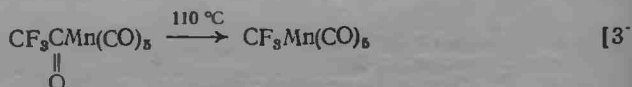
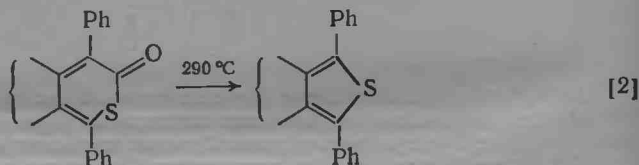
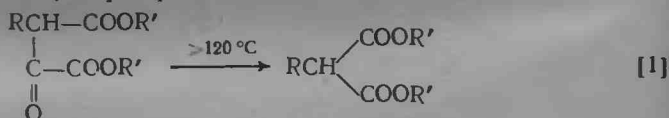
ДЕКАРБОНИЛИРОВАНИЕ

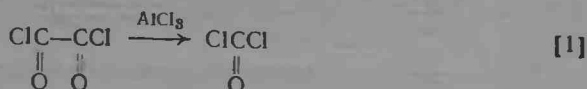
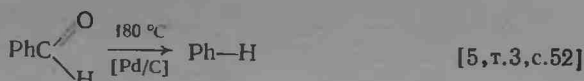
Элиминирование монооксида углерода из молекулы органического соединения:



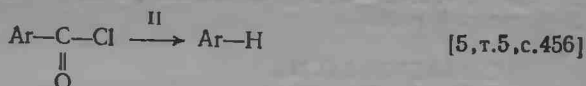
Z = C, H, N, O, S, Cl и др.

Декарбонилирование проходит при нагревании (термическое) или под действием различных реагентов, например:

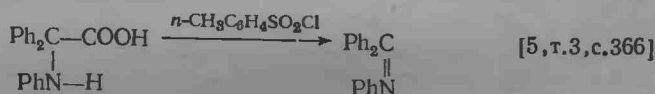
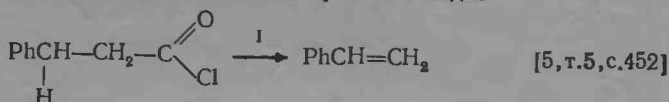




Эффективными декарбонилирующими агентами являются трис(трифенилфосфин)родийхлорид (I) и бис(трифенилфосфин)хлоркарбенилродий (II):



Термин «декарбонилирование» используют иногда для обозначения элиминирования монооксида углерода и в тех случаях, когда оно сопровождается элиминированием других частиц, например, галогеноводорода или воды:

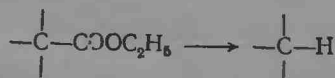


1. Вейганд-Хильгетаг, с. 823.
2. Holland J. M., Jones D. W. — J. Chem. Soc. (C), 1970, p. 530.
3. McClellan W. R. — J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 1598.
4. Успехи химии ацетиленовых соединений. Ред. Г. Г. Вийе. Пер. с англ./Под ред. В. Ф. Кучерова. М., Химия, 1973, с. 23.
5. Физер.
6. Matlis P. M. The Organic Chemistry of Palladium. N. Y., Academic Press, 1971, v. 2, 216 p.

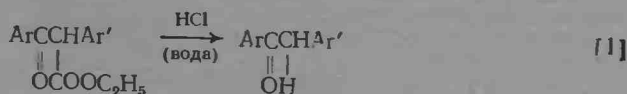
ДЕКАРБЭТОКСИЛИРОВАНИЕ

(Деэтоксикарбонилирование)

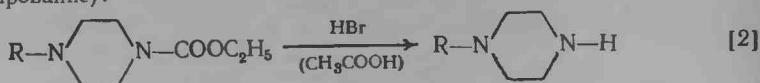
Удаление карбэтоксигруппы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



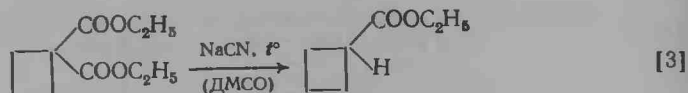
Декарбэтоксилирование проводят обычно под действием водных кислот, например:



Аналогично осуществляют декарбэтоксилирование у атома азота (N-декарбэтоксилирование):



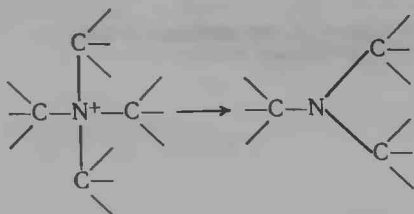
Для частичного декарбэтоксилирования успешно применяют цианид натрия, например:



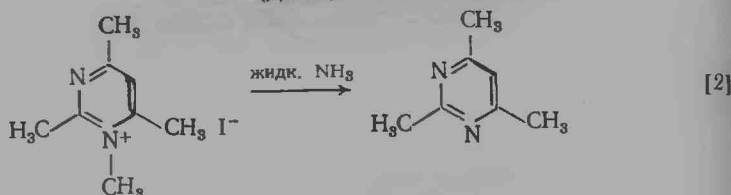
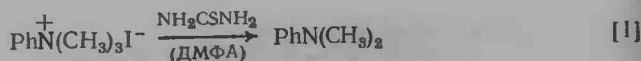
1. Dabral V. e. a. — Tetrahedron Lett., 1975, p. 4681.
2. Foye W. O. e. a. — J. Org. Chem., 1957, v. 22, p. 713.
3. Физер, т. 5, с. 326.

ДЕКВАТЕРНИЗАЦИЯ

Превращение четвертичных солей аммония в соответствующие амины:



Протекает под действием нуклеофильных реагентов (трифенилфосфина, аммиака и др.), например:

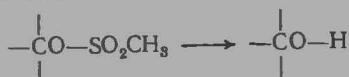


1. Tse-Lok Ho — Synth. Commun., 1973, v. 3, p. 99.
2. Oostveen E. A. e. a. — Rec. trav. chim., 1974, v. 93, p. 114.
3. Kutney J. P., Greenhouse R. — Synth. Commun., 1975, v. 5, p. 119.

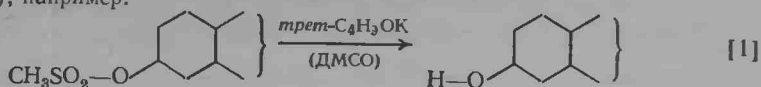
ДЕКЕТОЛИЗАЦИЯ см. Деальдолизация

Демезилирование

Удаление мезильной группы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



Демезилирование осуществляют действием сильных оснований (обычно алкоголятов), например:

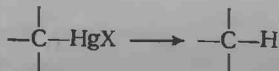


Для демезилирования производных сахаров используют амальгаму натрия в водном метаноле, либо проводят гидрогенолиз алюмогидридом лития или над никелем Ренея.

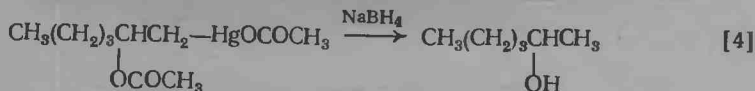
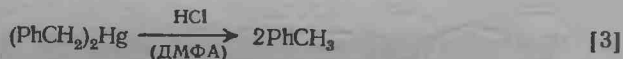
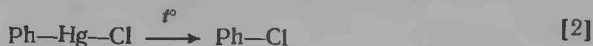
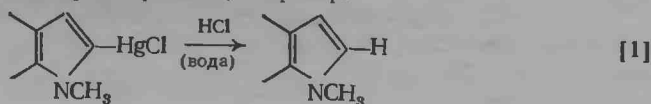
1. Chang F. C. — Tetrahedron Lett., 1964, p. 305.
2. Mitra A. K. e. a. — J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 160.
3. Кочетков Н. К. и др. Химия углеводов. М., Химия, 1967, с. 143.
4. Parrish F. W. e. a. — J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 3165.

ДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ

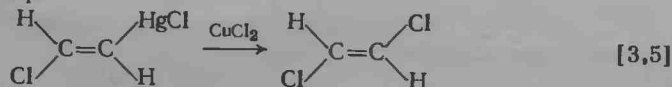
Удаление ртутьсодержащего остатка из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода*:



Демеркурирование осуществляют обычно действием боргидрида натрия, соляной кислоты и др. или при нагревании, например:



Иногда демеркурированием называют также замещение ртутьсодержащего остатка на атом хлора**:



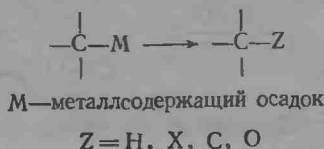
* Этот процесс в химической литературе часто называют протодемеркурированием.

** Рекомендуемый термин — хлордемеркурирование.

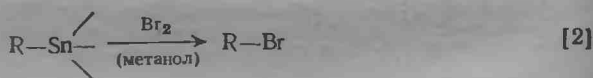
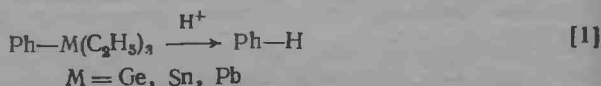
1. Винник М. И. и др. — Ж. орг. хим., 1971, т. 7, с. 2332.
2. Inamoto N., Yoshifuji M. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, v. 43, p. 2574.
3. Артамкина Г. А. и др. — Ж. орг. хим., 1971, т. 7, с. 2014.
4. Физер, т. 5, с. 369.
5. Брайловский С. М. и др. — Там же, 1975, т. 11, с. 672.

ДЕМЕТАЛЛИРОВАНИЕ

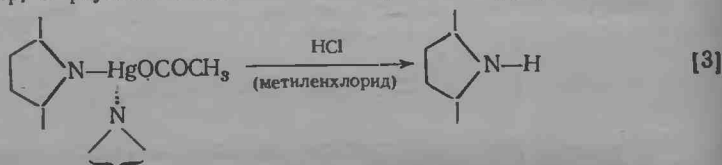
Удаление металлсодержащего остатка из молекулы органического соединения с замещением на какой-либо атом или группу атомов:



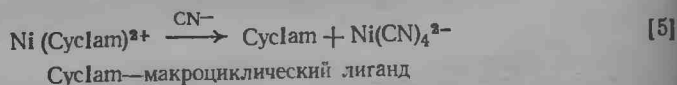
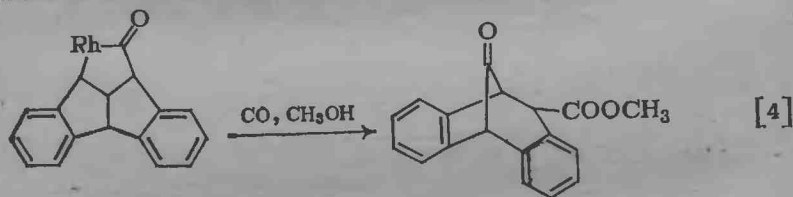
Например:



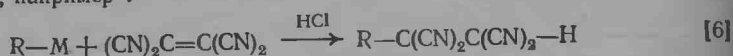
Аналогично происходит деметаллирование у атома азота (N-деметаллирование), например, в ртутном комплексе мезо-тетрафенилпорфирина:



Деметаллированием называют также удаление атома металла при расщеплении комплексных соединений металлов, например:



В некоторых случаях деметаллирование происходит в результате реакции присоединения, например*:



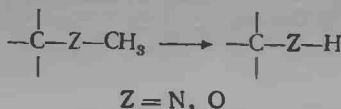
* Эта реакция названа авторами статьи в соответствии с номенклатурой реакций замещения тетрацианэтилдметаллированиями.

См. также Демеркурирование, Дестаннилирование.

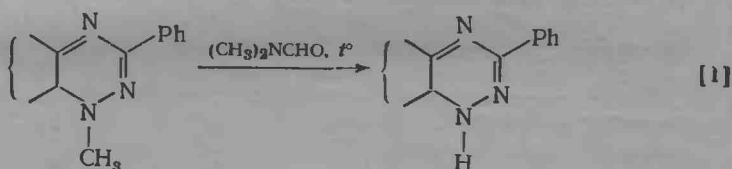
1. *Berwin H. J.* — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1972, p. 237.
2. *Gilen M. e. a.* — Bull. Soc. chim. belg., 1973, v. 82, p. 271.
3. *Hudson M. F., Smith K. M.* — Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 579.
4. *Johnson B. F. G. e. a.* — Tetrahedron Lett., 1974, p. 3793.
5. *Hertly L., Kaden T. A.* — Chimia, 1975, v. 29, p. 304.
6. *Никаноров В. А. и др.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 1675.

ДЕМЕТИЛИРОВАНИЕ

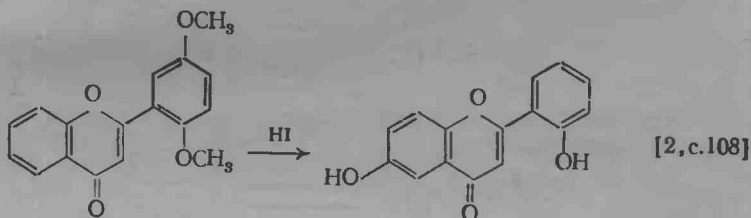
Удаление метильной группы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



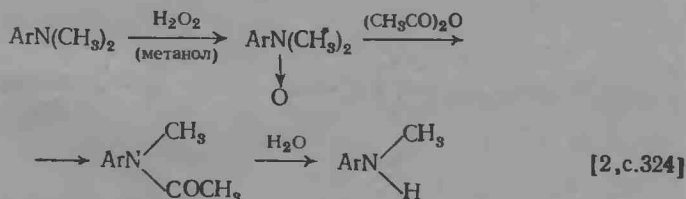
Например:



Деметилирование метиленовых эфиров флавоноидов под действием иоди-стоводородной кислоты, сопровождающееся миграцией гидроксигруппы, носит название перегруппировки ВЕССЕЛИ — МОЗЕРА:

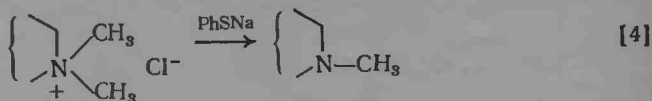
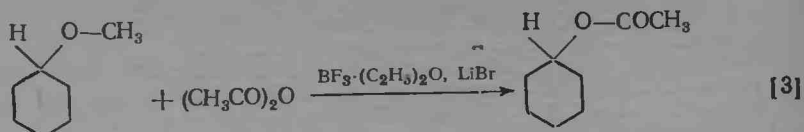


Деметилированием называют также не прямое замещение метильной группы на атом водорода. Такое деметилирование N,N-диметиланилинов при взаимодействии их N-оксидов с ацетатангидридом и последующим гидролизом получило название реакции ПОЛОНОВСКОГО:



Иногда под деметилированием понимают замещение метильной группы на какую-либо группу атомов или удаление метильной группы от четвертичного

атома азота, например:

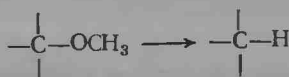


1. Yoneda F., Nagamatsu T. — J. Heterocycl. Chem., 1974, v. 11, p. 83.
2. Именные реакции.
3. Физер, т. 1, с. 116.
4. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 491.

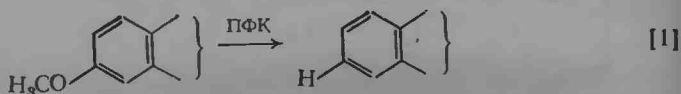
ДЕМЕТОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ см. Декарбометоксилирование

ДЕМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ

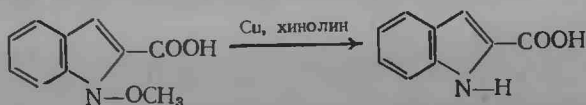
Удаление метоксигруппы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



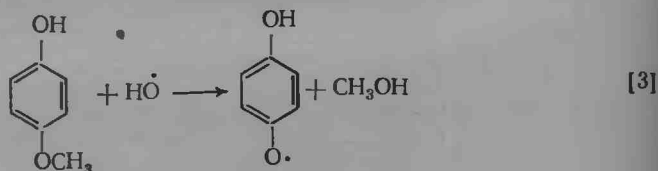
Например:



Аналогично проводят деметоксилирование у атома азота (N-деметоксилирование), например:



Деметоксилированием называют также превращение ароматического соединения, содержащего метоксигруппу, в ароксид-радикал, например:



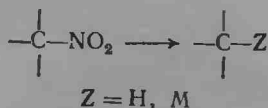
1. Walker G. N., Kempton R. J. — J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 1413.
2. Nishio T. e. a. — Shinku Kagaku, 1965, v. 13, p. 2; C. A., v. 67, 116781t.
3. Steenken S., O'Neill P. — J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 505.

ДЕНИТРАЦИЯ см. Денитрование

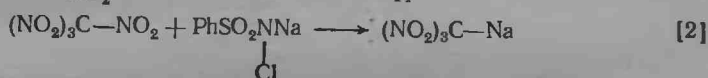
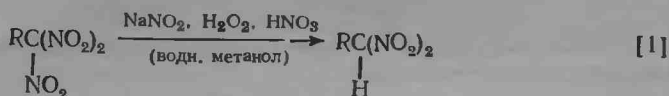
ДЕНИТРОВАНИЕ

(Денитрация)

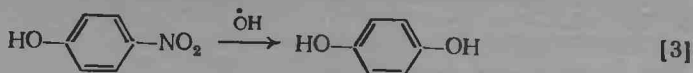
Удаление нитрогруппы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода или металла:



Например:



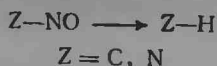
Иногда денитрованием называют также замещение нитрогруппы на гидроксигруппу*:



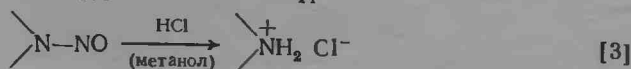
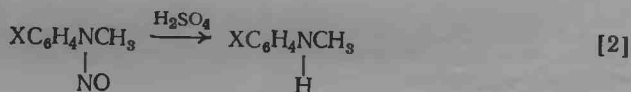
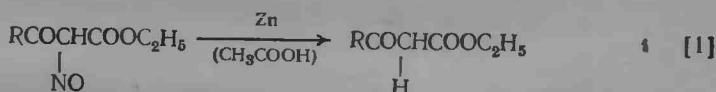
1. Kornblum N. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 289.
2. Фридман А. Л. и др. — Ж. орг. химии, 1969, т. 5, с. 1317.
3. Suarez C. e. a. — Tetrahedron Lett., 1970, p. 575.

ДЕНИТРОЗИРОВАНИЕ

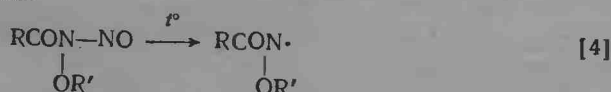
Удаление нитрозогруппы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



Например:



Денитрозированием называют иногда удаление нитрозогруппы с образованием свободного радикала:



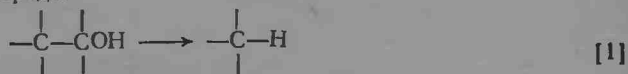
* По номенклатуре реакций замещения эта реакция может быть названа более точно — гидроксиденитрование.

1. Castro A. J. e. a. — J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 2815.
2. Беляев Е. Ю. и др. — Ж. орг. хим., 1969, т. 5, с. 2204.
3. Vohra S. K. e. a. — J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 1671.
4. Koenig T. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 2514.

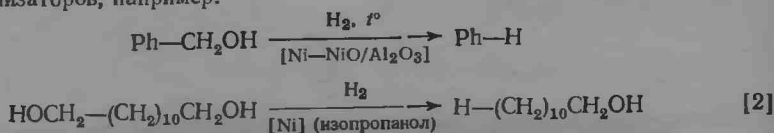
ДЕОКСИАЛКИЛИРОВАНИЕ

(Дезоксисалкилирование)

Удаление оксисалкильной группы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



Дезоксисалкилирование проводят обычно при действии водорода в присутствии катализаторов, например:



См. также Дезоксиметилирование.

1. Rieche A., Sceboth. — Brennstoff Chem., 1965, v. 46, p. 250; CA, v. 63, 16240b.
2. Заявка 6510815, 1966 г. (Нидерланды); CA, v. 65, 3767c.

ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЕ

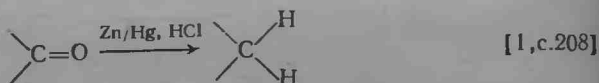
(Дезоксигенирование)

Удаление атома кислорода из молекулы органического соединения под действием восстановителя, осуществляемое в результате следующих процессов.

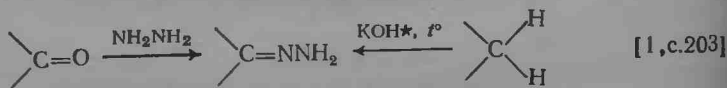
1. Замещение атома кислорода на водород:



Примером дезоксигенирования является реакция КЛЕММЕНСЕНА — превращение альдегидов или кетонов в углеводороды при действии амальгамы цинка и соляной кислоты:

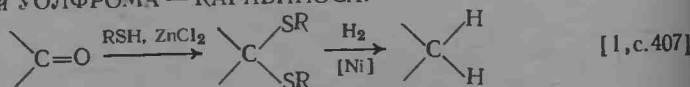


В органическом синтезе широко используют также не прямые методы дезоксигенирования. Например, дезоксигенирование альдегидов и кетонов нагреванием их гидразонов с сильными основаниями (реакция КИЖНЕРА — ВОЛЬФА):

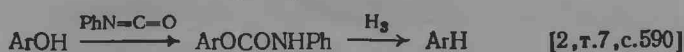
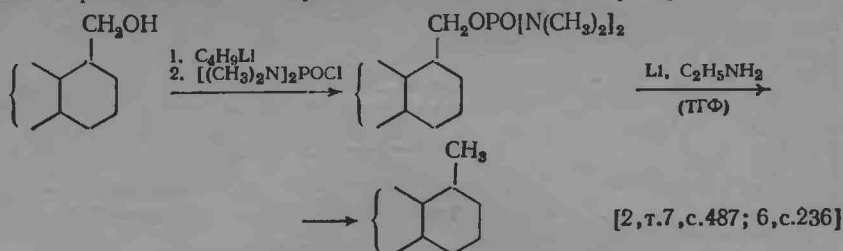


★ NaOH, C₂H₅ONa и др.

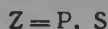
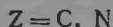
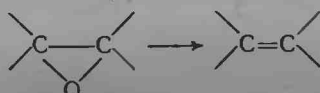
Дезоксигенирование альдегидов и кетонов гидрогенолизом их тиоацеталей называют реакцией УОЛФРОМА — КАРАБИНОСА:



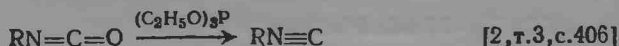
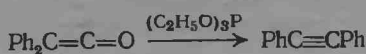
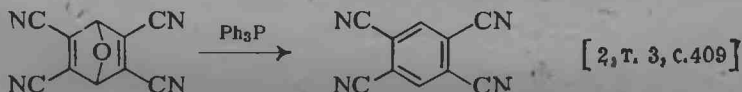
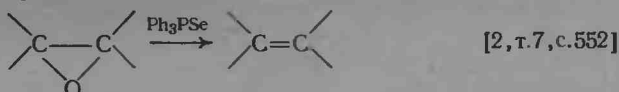
Деоксигенированием называют также процессы превращения спиртов и фенолов в производные с последующим восстановлением, например:



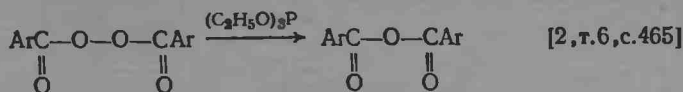
2. Элиминирование атома кислорода с образованием кратной связи или с изменением валентности атома, первоначально связанного с кислородом:



В качестве деоксигенирующих реагентов успешно используют фосфорорганические соединения (фосфины, фосфиты, трифенилфосфинселенид), например:



Под действием триэтилфосфита происходит также деоксигенирование пероксидов ацилов в ангидриды, например:

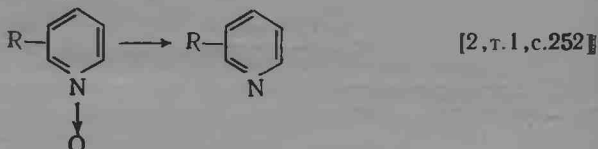


Деоксигенирование тетрагидрофурана в бутен-2 осуществляют нагреванием с диазотетразолом [3].

Для деоксигенирования фосфиноксидов и сульфоксидов используют хлорсиланы и хлорбораны соответственно:



Деоксигенирование алифатических N-оксидов гладко проходит под действием пентакарбонила железа, а N-оксидов пиридиновых соединений — под действием 9-диазофлуорена, например:



1. Именные реакции.

2. Физер.

3. Parker R. H., Shevlin P. B. — Tetrahedron Lett., 1975, p. 2167.

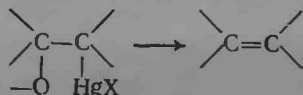
4. Drabowicz J. e. a. — Org. Prep. Proced. Int., 1977, v. 9, p. 63.

5. Dawidson R. S. — Organophosphorus Chem., 1977, v. 8, p. 232.

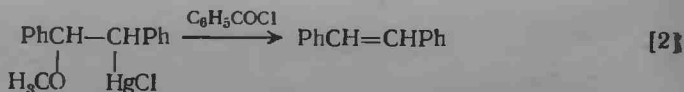
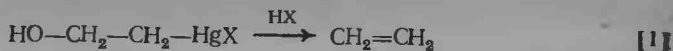
ДЕОКСИМЕРКУРИРОВАНИЕ

(Дезоксимеркурирование)

Элиминирование кислород- и ртутьсодержащих остатков из молекулы органического соединения с образованием двойной углерод-углеродной связи:



Например:



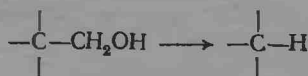
1. Макарова Л. Г., Несмеянов А. Н. Методы элементоорганической химии. Ртуть. М., Наука, 1965, с. 272.

2. Berg O. W. e. a. — Can. J. Chem., 1958, v. 36, p. 358.

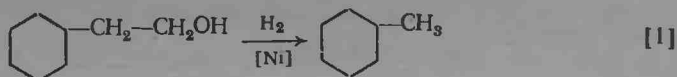
ДЕОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ

(Дезоксиметилирование)

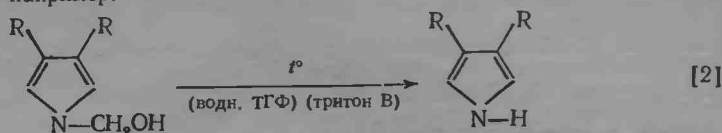
Удаление оксиметильной группы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



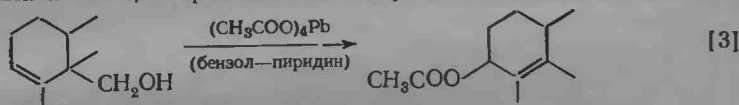
Например:



Аналогично осуществляют деоксиметилирование у атома азота (N-деоксиметилирование), например:



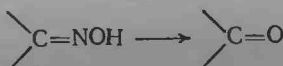
При деоксиметилировании ненасыщенных соединений иногда происходит перемещение кратной связи, сопровождающееся присоединением, например:



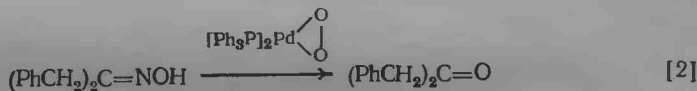
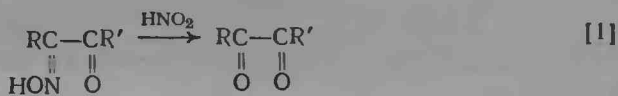
1. Pines H. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 5099.
2. Anderson H. J., Groves J. K. — Tetrahedron Lett., 1971, p. 3165.
3. Kakisawa H. e. a. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, v. 48, p. 727.

ДЕОКСИМИРОВАНИЕ

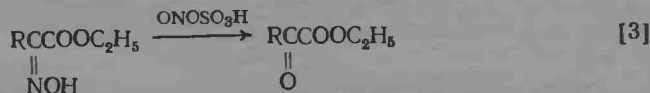
Превращение оксимов в соответствующие карбоиньные соединения:



В качестве реагентов деоксимирования применяют азотистую кислоту, нитрат таллия и др., например:



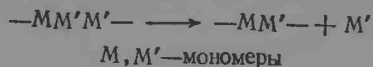
Деоксимирование α -изонитрозоэфиров под действием нитрозилсерной кислоты в α -кетозефире получило название реакции БУВО — ЛОККЕНА:



1. Kliegman J. M., Barnes R. K. — J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 4223.
2. Maeda K. e. a. — Tetrahedron Lett., 1974, p. 797.
3. Именные реакции, с. 85.
4. Физер, т. 7, с. 475.
5. McKillop A. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 4918.

ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Отщепление молекул мономера от цепи макромолекулы при нагревании или облучении:



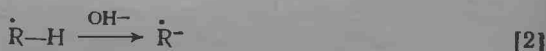
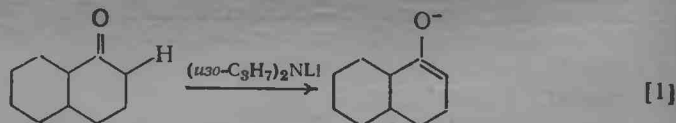
Деполимеризация — свободнорадикальный процесс, обратный реакции полимеризации; один из видов деструкции полимеров.

1. *Грасси Н.* Химия процессов деструкции полимеров. Пер. с англ./Под ред. Ю. М. Малинского. М., Издательский, 1959. 252 с.
2. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. Пер. с англ./Под ред. С. Р. Рафикова. М., Мир, 1967, 328 с.
3. *Reich L., Stivala S. S.* Elements of polymer degradation. New York etc., McGraw-Hill Book Co., 1971. 361 p.
4. *Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А.* Основы химии высокомолекулярных соединений. М., Химия, 1966, с. 200.

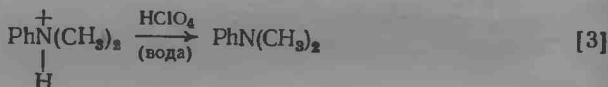
ДЕПРОТОНИРОВАНИЕ

Элиминирование протона из молекулы органического соединения.

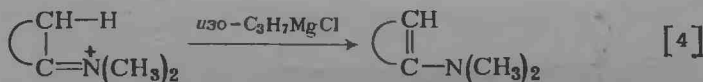
Депротонирование у атома углерода приводит обычно к образованию ионов, например



При отщеплении протона от атома азота четвертичных солей аммония происходит образование соответствующего амина (декватеризация):



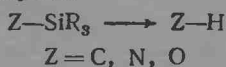
Депротонирование часто сопровождается перемещением кратных связей:



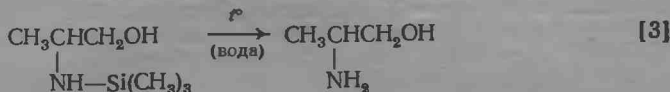
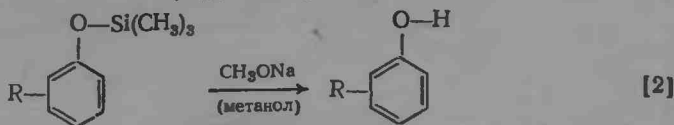
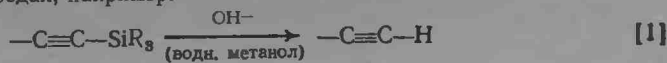
1. *Физер*, т. 7, с. 290.
2. *Bell J. A. e. a.* — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 2995.
3. *Kresge A. J., Capen G. L.* — Ibid., p. 1795.
4. *Hafner K. e. a.* — Angew. Chem., 1967, Bd. 79, S. 414.
5. *Ahlbrecht H.* — Chimia, 1977, v. 31, p. 391.

ДЕСИЛИРИРОВАНИЕ

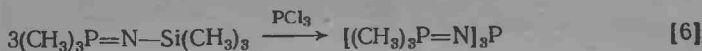
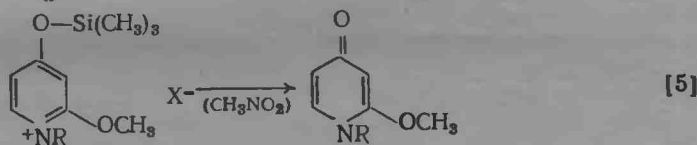
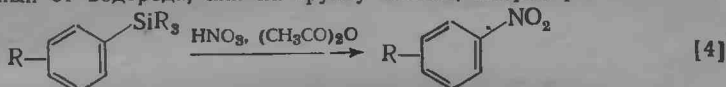
Удаление триалкилсилильной группы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



Десилилирование происходит обычно под действием щелочей или при нагревании в водных средах, например:



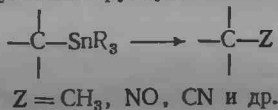
Иногда десилилированием называют замещение триалкилсилильной группы на атом, отличный от водорода, или на группу атомов, например*:



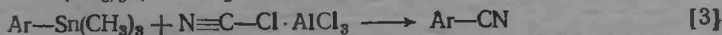
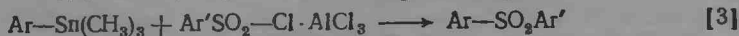
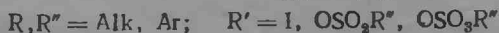
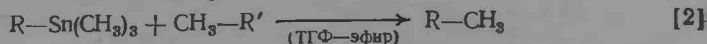
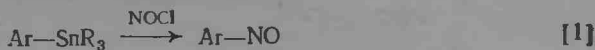
1. МакОми, с. 16, 80, 104.
2. Razuvaev E. A. e. a. — J. Organometal. Chem., 1967, v. 7, p. 531.
3. Bardos T. J., Venkateswaran P. S. — J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 1256.
4. Eaborn C. e. a. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1972, p. 172.
5. Shone R. — Tetrahedron Lett., 1977, p. 4017.
6. Wolfsberger W. e. a. — Z. Naturforsch., B, 1971, Bd. 26, S. 979.
7. Ингольд, с. 310.

ДЕСТАННИЛИРОВАНИЕ

Удаление триалкилстаннильной группы из молекулы органического соединения с замещением на какую-либо группу атомов.



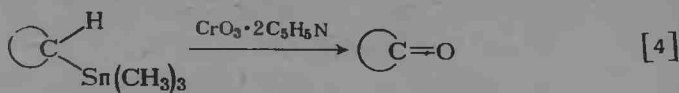
Например**:



* Первая реакция в соответствии с номенклатурой реакций замещения названа авторами статьи нитродесилилированием.

** Первая реакция названа авторами статьи в соответствии с номенклатурой реакции замещения нитрозодестаннилированием.

Дестанилирование под действием комплекса триоксид хрома — пиридин сопровождается окислением с образованием карбонильных соединений, например:



1. Eaborn C. e. a. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1974, p. 870.
2. Кашин А. Н. и др. — Ж. орг. хим., 1978, т. 14, с. 231.
3. Bhattacharya S. N. e. a. — J. Chem. Soc. (C), 1969, p. 1367.
4. Still W. C. — J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4836.

ДЕСТРУКЦИЯ

(Разрушение; Распад)

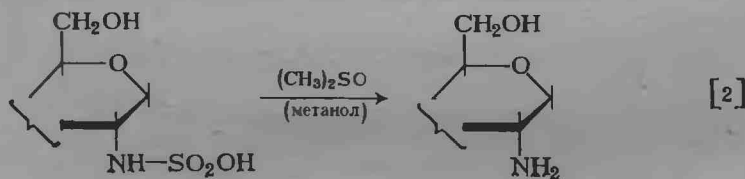
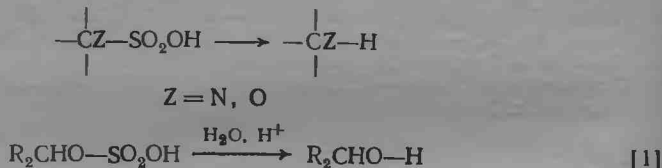
Полное или частичное разрушение скелета молекулы органического соединения.

Процессы деструкции широко используют при установлении строения органических соединений, в том числе и полимеров, а также для получения из природных полимеров ценных низкомолекулярных соединений.

1. Несмеянов, т. 1, с. 19, 320, 551.
2. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. Пер. с англ./Под ред. Ю. М. Малинского. М., Издательский, 1959. 252 с.

ДЕСУЛЬФАТИРОВАНИЕ

Удаление сульфогруппы из молекулы эфира серной кислоты (сульфата) или амида с замещением на атом водорода*:



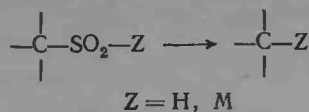
См. также Десульфирование.

1. Усов А. И. и др. — ЖОХ, 1972, т. 42, с. 945.
2. Inoue Y., Nagasawa K. — Carbohydr. Res., 1976, v. 46, p. 87.
3. Джильберт Э. Е. Сульфирование органических соединений. Пер. с англ./Под ред. А. И. Гершеневича. М., Химия, 1969, с. 293.
4. Мицури А. А. и др. — Изв. Высш. учебн. завед., хим. и хим. технол., 1978, т. 21, с. 19.

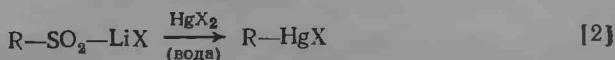
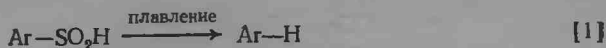
* Рекомендуемый термин — О- или N-десульфирование.

ДЕСУЛЬФИНИРОВАНИЕ

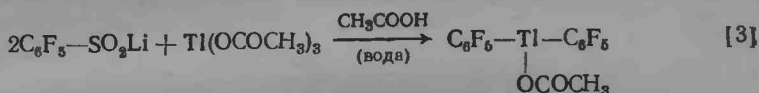
Элиминирование диоксида серы из молекулы органического соединения:



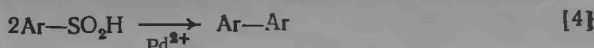
Например:



Десульфенирование успешно используют как метод синтеза разнообразных металлоорганических соединений в мягких условиях, например:



К десульфенированию относят также реакции удаления сульфиногруппы, например:

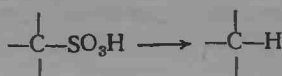


1. Burawoy A. e. a. — J. Chem. Soc., 1956, p. 96.
2. Bertino R. J. e. a. — J. Fluor. Chem., 1975, v. 5, p. 335.
3. Deacon G. B., Johnson I. K. — Fluor. Chem., 1975, v. 6, p. 437.
4. Garves K. — J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 3273.

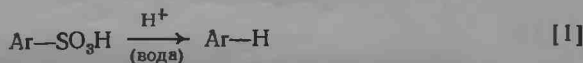
ДЕСУЛЬФИРОВАНИЕ

(Десульфенирование)

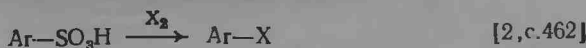
Удаление сульфогруппы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



Например:



Иногда десульфированием называют замещение сульфогруппы на атом галогена, например*:



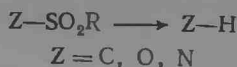
1. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 57.
2. Сигэру Оаз. Химия органических соединений серы. Пер. с японск./Под ред. Е. Н. Прилежаевой. М., Химия, 1975, с. 458, 462.

ДЕСУЛЬФОНИЛИРОВАНИЕ

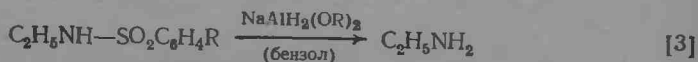
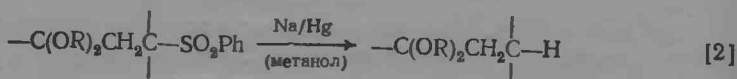
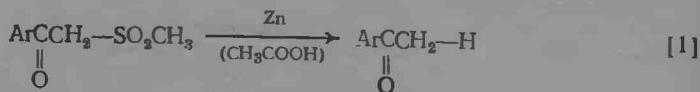
Удаление сульфонильной группы из молекулы органического соединения в результате следующих процессов.

* Рекомендуемый термин — галогендесульфирование.

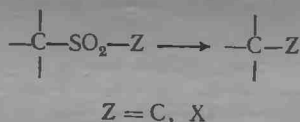
1. Замещение сульфонильной группы на атом водорода:



Десульфонилирование осуществляют обычно действием восстановителей, например:



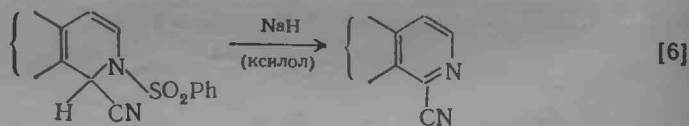
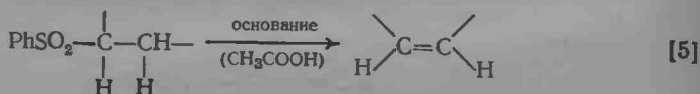
2. Элиминирование сернистого ангидрида:



Например:



Иногда десульфонилированием называют удаление сульфонильной группы и атома водорода с образованием кратной связи, например:



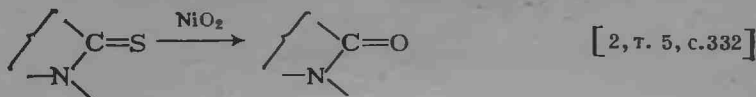
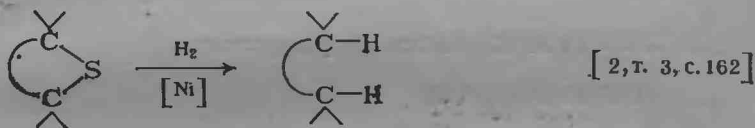
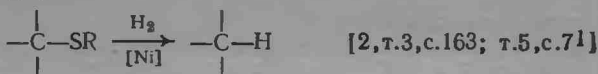
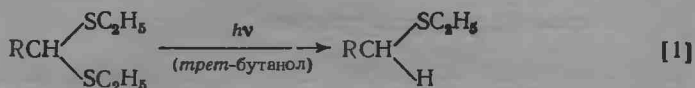
1. Pavlíčková L. e. a. — Collect. Czech. Chem. Commun, 1974, v. 39, p. 1216.
2. Julia M., Badet B. — Bull. Soc. chim. France, 1975, pt. 2, p. 1363.
3. Заявка 2118286, 1971 г. (ФРГ); CA, v. 76, 13255.
4. Сугэру Оаз. Химия органических соединений серы. Пер. с японск./Под ред. Е. Н. Прилежаевой. М., Химия, 1975, с. 390.
5. Kondo K., Tunemoto D. — Tetrahedron Lett., 1975, p. 1007.
6. Wefer J. M. e. a. — Chem. and Ind., 1965, p. 140.

ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ

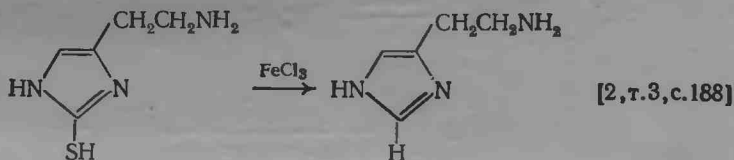
(Десульфирование)

Удаление атома серы или фрагмента, содержащего двухвалентную серу, из молекулы органического соединения следующими способами.

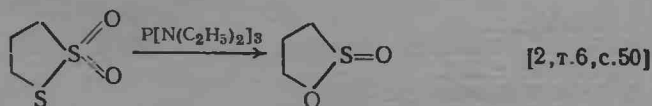
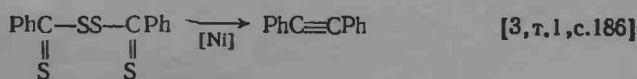
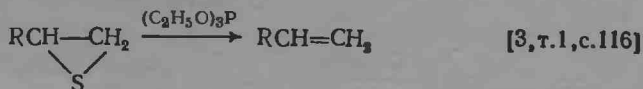
1. *Замещение* алкилтио- и меркаптогрупп на атом водорода или замещение атома серы на водород или кислород, например:

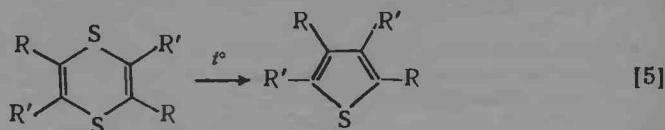
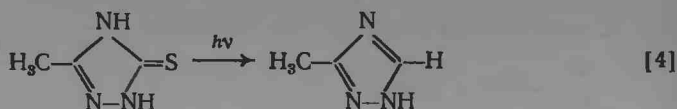


Десульфуризация соединений с меркаптогруппой осуществляется под действием окислителя (хлорного железа, пероксида водорода) и обусловлена, по-видимому, образованием сульфокислоты и последующим гидролизом, например:



2. *Элиминирование* атома серы с образованием кратных связей или с перестройкой цикла. Процесс проходит под действием различных реагентов, а также может быть вызван облучением или нагреванием, например:





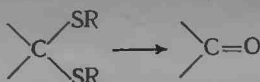
См. также Гидродесульфуризация.

1. Matsuura K. e. a. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, v. 46, p. 2261.
2. Физер.
3. Бюлер — Пирсон.
4. Blackman A. J. — Austral. J. Chem., 1970, v. 23, p. 631.
5. Boberg F. — Lieb. Ann., 1964, Bd. 679, S. 118.

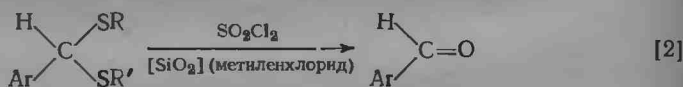
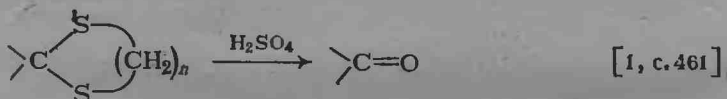
ДЕСУЛЬФУРИРОВАНИЕ см. Десульфуризация

ДЕТИОАЦЕТАЛИЗАЦИЯ

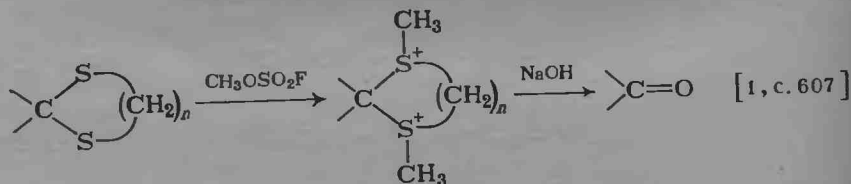
Превращение дитиоацеталей в соответствующие карбонильные соединения:



Деттиоацетализация осуществляется действием кислот, солей ртути в различных растворителях, трифторацетата таллия и др., например:



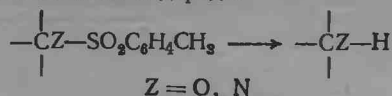
Деттиоацетализацией называют также двухстадийные процессы превращения дитиоацеталей в карбонильные соединения метилированием с последующим щелочным гидролизом солей сульфония:



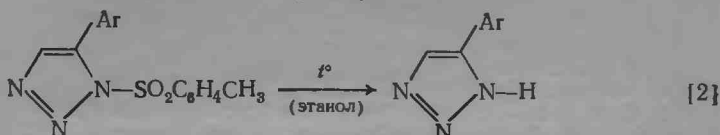
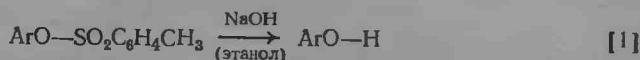
1. Физер, т. 7.
2. Hojo M., Masuda R. — Synthesis, 1976, p. 678.
3. МакОми, с. 314.
4. Вейганд-Хильгетат, с. 369.

ДЕТОЗИЛИРОВАНИЕ

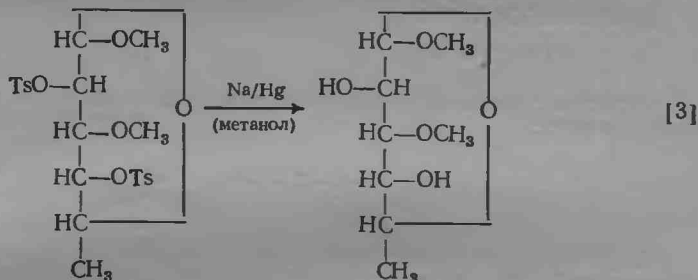
Удаление *p*-толуолсульфонильной группы (Ts) из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



Детозилирование осуществляют обычно при действии оснований (гидроксид натрия, бикарбонат натрия и др.), например:



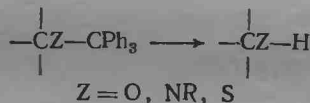
Для детозилирования производных сахаров используют восстановительные методы (действие амальгамы натрия в спирте, натрия в жидком аммиаке), например:



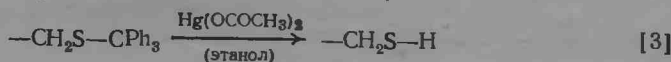
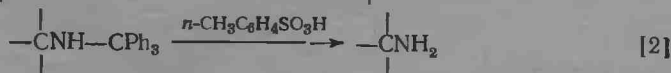
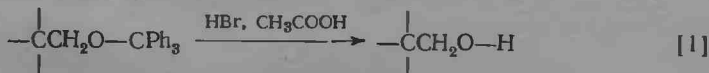
1. МакОми, с. 120, 168.
2. Harvey G. R. — J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 1587.
3. Физер, т. 2, с. 368.

ДЕТРИТИЛИРОВАНИЕ

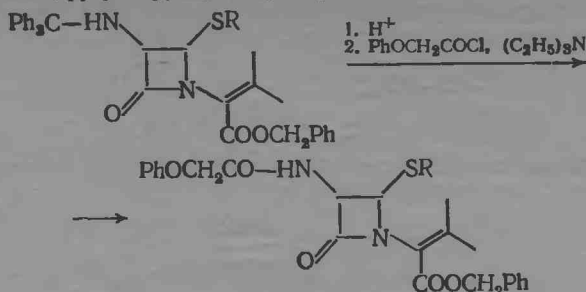
Удаление тритильной (трифенилметильной) группы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



Детритилирование осуществляют обычно под действием минеральных или органических кислот, например:



Иногда детритилированием называют также замещение тритильной группы на какую-либо другую группу, например*:



1. Физер, т. 5, с. 492.
2. Красавина Л. С. и др. — ДАН СССР, 1971, т. 196, с. 597.
3. Hay R. W. e. a. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1976, p. 939.
4. Naylor J. H. C. e. a. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1973, p. 57.
5. МакОми, с. 102, 251.
6. Бийкус П. Ф. — Усп. хим., 1970, т. 39, с. 112.

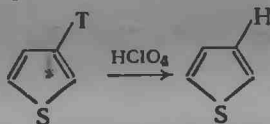
ДЕТРИТИРОВАНИЕ

(Протодетритирование)

Удаление трития из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



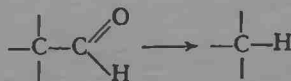
Детритирование осуществляют действием сильных кислот (хлорной, трифторуксусной и др.), например:



1. Alexander R. S., Butler A. R. — J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, p. 1998.
2. Czernohorsky J. H. e. a. — Austral. J. Chem., 1972, v. 25, p. 1459.
3. Earls D. W. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1976, p. 1641.
4. Eaborn C. e. a. — Ibid., 1974, p. 1454.

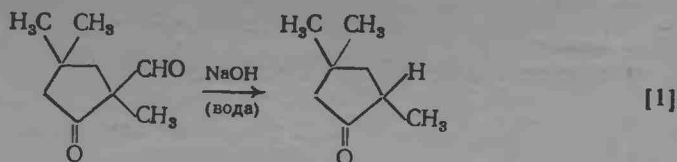
ДЕФОРМИЛИРОВАНИЕ

Удаление формильной группы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:

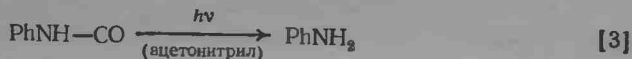
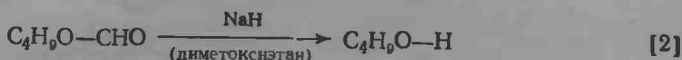


* По номенклатуре реакций замещения эта реакция может быть названа более точно — феноксиацетилдетритилирование.

Например:



Аналогично проводят деформилирование у атомов кислорода или азота (О- и N-деформилирование), например:

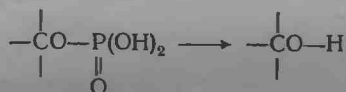


1. Физер, т. 1, с. 115; т. 2, с. 270.
2. Powers J. C. e. a. — Tetrahedron Lett., 1965, p. 1713; J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 2627.
3. Barnett B. K., Roberts T. D. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1972, p. 758.

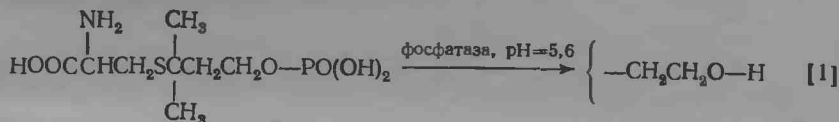
ДЕФОСФОРИЛИРОВАНИЕ

Удаление фосфорильной группы из молекулы органического соединения в результате следующих процессов.

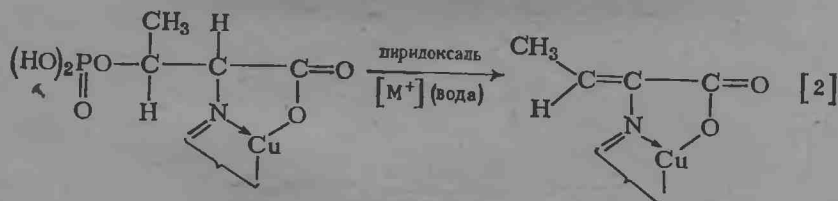
1. Замещение фосфорильной группы на атом водорода:



Например:



2. Элиминирование фосфорильной группы и атома водорода с образованием кратной связи, например:



1. Eggerer H. — Lieb. Ann., 1962, Bd. 657, S. 212.
2. Murakami Y. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 7138.
3. Bunton C. A., Ihara Y. — J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 2865.
4. Kochetkov N. K. e. a. — Carbohydr. Res., 1977, v. 53, p. 109.

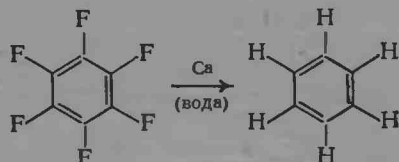
ДЕФТОРИРОВАНИЕ

Удаление фтора из молекулы органического соединения с помощью следующих способов.

1. Замещение фтора на атом водорода:

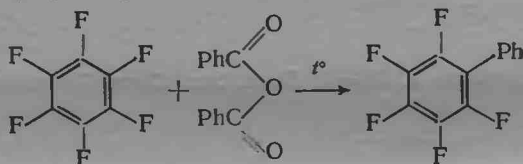


Например:

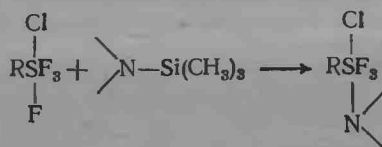


[1]

2. Замещение фтора на различные остатки, например*:

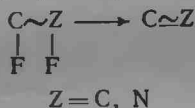


[2]

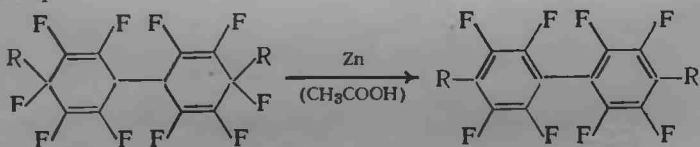


[3]

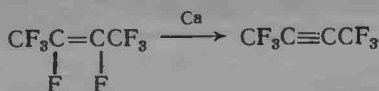
3. Элиминирование атомов фтора с образованием кратной связи:



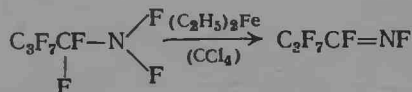
Например:



[4]



[5]



[6]

* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — фенилдефторирование, S-аминодефторирование.

1. Biehl E. R. e. a. — J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 3529.
2. Bolton R., Sandall J. P. B. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1973, p. 286.
3. Kitazume T., Shreeve J. M. — J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 3690.
4. Кобрин Л. С. и др. — Ж. орг. хим., 1977, т. 13, с. 1246.
5. Mitsh R. A. — J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 328.

ДЕХЛОРИРОВАНИЕ

Удаление атома хлора из молекулы органического соединения.

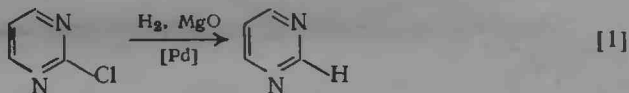
Дехлорирование может происходить в результате замещения, а также элиминирования.

1. Замещение атома хлора на водород:

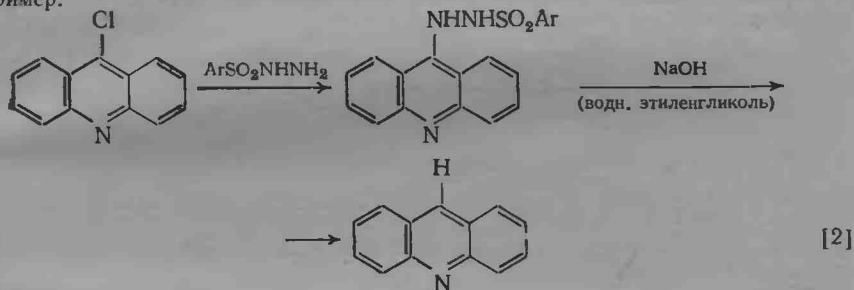


Такие реакции проводят часто под действием восстановителей и называют восстановительным дехлорированием.

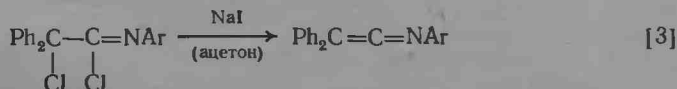
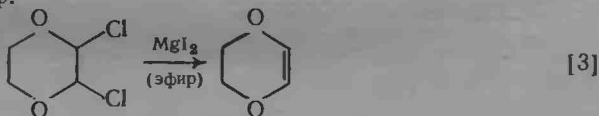
В качестве восстановителей используют металлический натрий в спирте, водород над палладием и оксид магния (акцептор хлористого водорода), трифенилстаннан и др., например:



Иногда дехлорированием называют двухстадийные процессы замещения атома хлора на какую-либо группу с последующей заменой атом водорода, например:



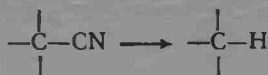
2. Элиминирование двух атомов хлора с образованием двойной углерод-углеродной связи, например:



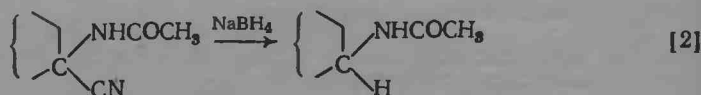
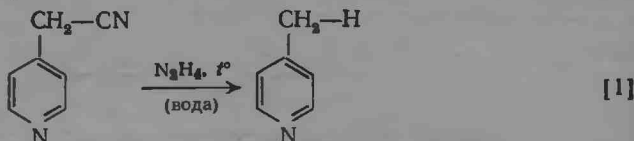
1. Физер, т. 2, с. 212; т. 5, с. 462; т. 6, с. 280.
2. Физер, т. 3, с. 359.
3. Физер, т. 2, с. 80, 211, 412; т. 3, с. 313, 465; т. 5, с. 153, 177.
4. Фрейдлина Р. Х. и др. Методы элементоорганической химии. Хлор, алифатические соединения. М., Наука, 1973, с. 491—540.

ДЕЦИАНИРОВАНИЕ

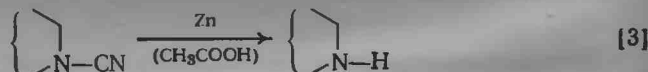
Удаление цианогруппы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



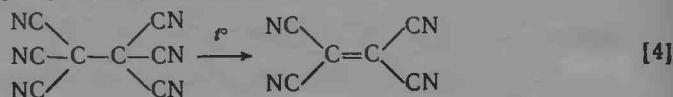
Децианирование протекает обычно под действием восстановителей (водорода в присутствии катализаторов, гидразина, металлического калия в гексаметиоле и др.), например:



Аналогично осуществляют децианирование при атоме азота (N-децианирование):



Децианированием называют также элиминирование двух цианогрупп с образованием двойной углерод-углеродной связи:

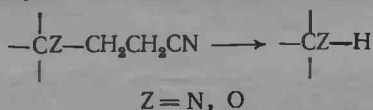


См. также Окислительное децианирование.

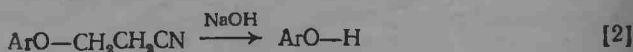
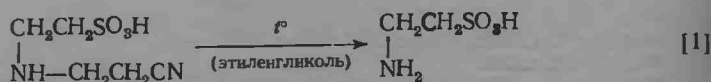
1. Van der Plas H. C., Jongejan H. — Rec. trav. chim., 1972, v. 91, p. 133.
2. Физер, т. 7, с. 92.
3. Maki Y. e. a. — Chem. and Pharm. Bull., 1975, v. 23, p. 1619.
4. Физер, т. 7, с. 646.
5. Зильберман Е. Н. Реакции нитрилов. М., Химия, 1962, с. 401.

ДЕЦИАНЭТИЛИРОВАНИЕ

Удаление цианэтильной группы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода:



Например:



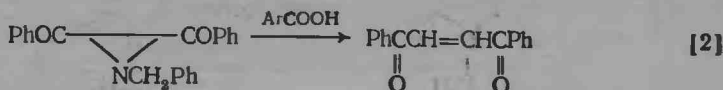
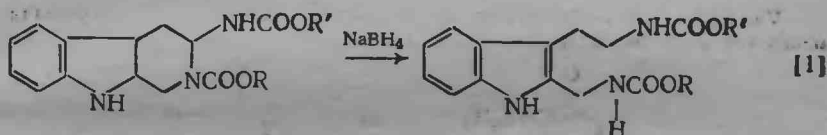
1. Буцкус П. Ф., Рагуотене Н. В. — ЖОХ, 1961, т. 31, с. 3639.
2. Буцкус П. Ф., Денис Г. И. — Там же, 1960, т. 30, с. 1321.
3. Buchwald P., Fey L. — Rev. roum. chim., 1975, v. 20, p. 379.
4. Elnagdi M. H. e. a. — Gazz. chim. ital., 1977, v. 107, p. 555.

ДЕЦИКЛИЗАЦИЯ

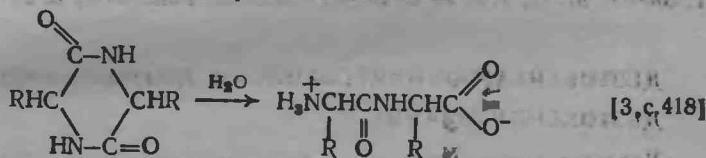
(Размыкание цикла; Раскрытие цикла)



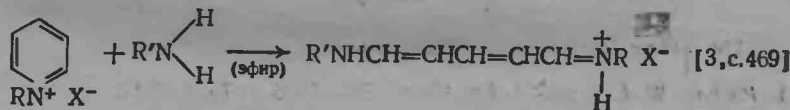
Дециклизация может представлять собой процесс присоединения или элиминирования, например:



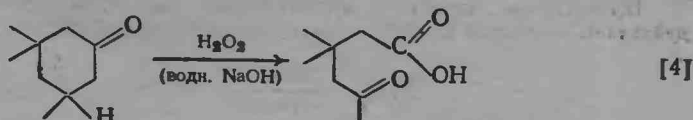
Раскрытие цикла в 2,5-дикетопиперазинах в условиях гидролиза с образованием пептидов получило название реакции ФИШЕРА:



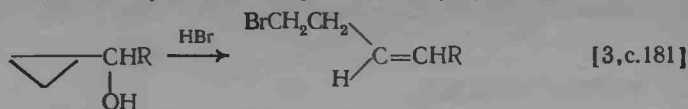
Раскрытие кольца пиридина в солях пиридиния под действием аминов называют реакцией ЦИНКЕ — КЕНИГА (в процессе реакции происходит присоединение амина по концам разрывающейся связи):



Часто при дециклизации одновременно с присоединением к одному атому разрывающейся связи происходит замещение или элиминирование у другого атома, например:



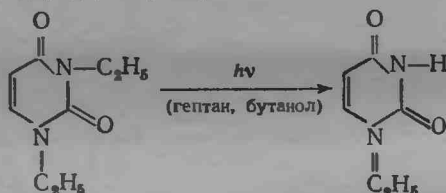
При дециклизации циклопропанового кольца циклопропилкарбиолов под действием бромистоводородной кислоты (реакция ЖЮЛИА — ДЖОНСОНА) одновременно происходит дегидратация с образованием β -бромалкенов:



1. Murato K. e. a. — Chem. and Pharm. Bull., 1977, v. 25, p. 1559.
2. Heine H. W. e. a. — Angew. Chem., 1970, Bd. 82, S. 395.
3. Именные реакции.
4. Temple R. D. — J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 1275.
5. Laurent P. A. — Rev. roum. chim., 1977, v. 22, p. 1413.
6. Захс Е. Р. и др. — Химия гетероцикл. соед., 1979, № 4, с. 435.

ДЕЭТИЛИРОВАНИЕ

Удаление этильной группы из молекулы органического соединения с замещением на атом водорода, например:



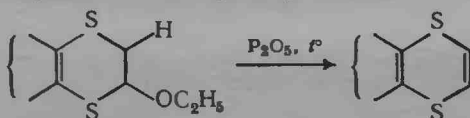
См. также Деалкилирование.

1. Shetlar M. D., Koo P. G. S. — Tetrahedron Lett., 1975, p. 2015.

ДЕЭТОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ см. Декарбэтоксилирование

ДЕЭТОКСИЛИРОВАНИЕ

Удаление этоксигруппы из молекулы органического соединения, например:



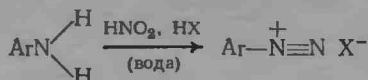
См. также Деалкоксилирование.

1. Parham W. E. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 1647.

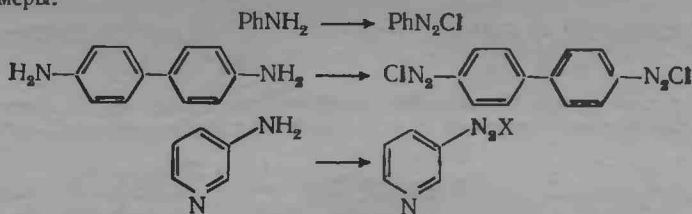
ДИАЗОСОЧЕТАНИЕ см. Азосочетание

ДИАЗОТИРОВАНИЕ

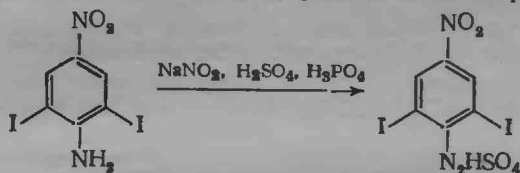
Превращение первичных ароматических аминов в соли арильдазония под действием азотистой кислоты в растворе минеральной кислоты:



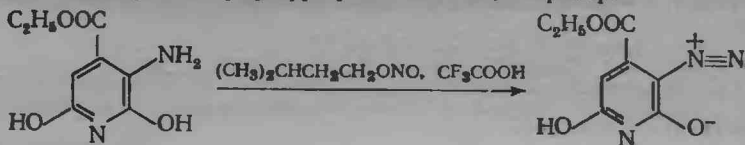
Примеры:



Диазотирование слабо основных аминов проводят в среде концентрированной серной кислоты с добавлением фосфорной кислоты, например:



Диазотирование слабо основных аминов успешно осуществляют также действием изоамилинитрата и трифторуксусной кислоты, например:



Диазотирование было открыто Гриссом в 1868 г. и поэтому получило название реакции ГРИССА.

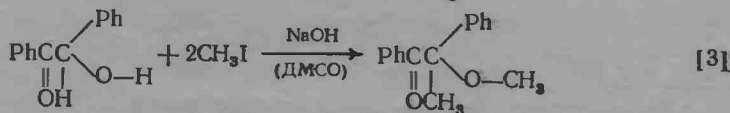
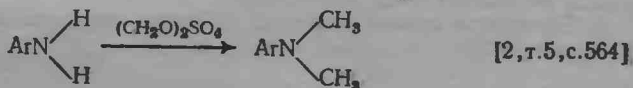
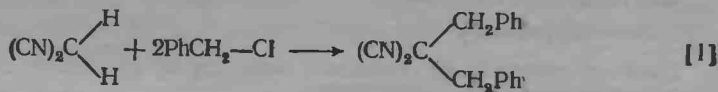
Метод широко используется в промышленности для синтеза красителей и производства разнообразных ароматических соединений.

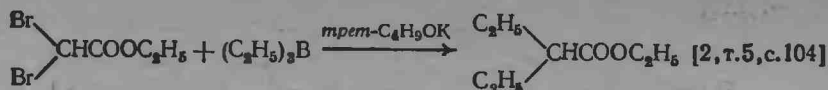
1. Именные реакции, с. 155.
2. Фьюзон, с. 472.
3. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М., Госхимиздат, 1955, с. 419.
4. Butler R. N. — Chem. Rev., 1975, v. 75, p. 241.
5. Williams D. L. H. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1977, p. 502.
6. Физер, т. 2, с. 17; т. 7, с. 231.

ДИАЛКИЛИРОВАНИЕ

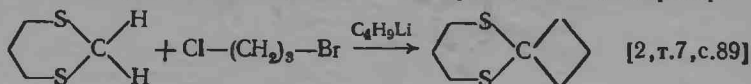
Введение двух алкильных групп в молекулу органического соединения с использованием обычных методов алкилирования.

Например:



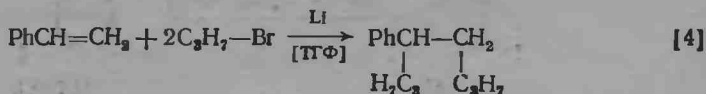


Ранее диалкилированием иногда называли замещение двух атомов водорода при одном атоме углерода с образованием спиросоединения, например:



Сейчас в литературе для обозначения таких превращений используют термин «спироалкилирование».

Описан интересный случай диалкилирования в результате присоединения двух алкильных групп по двойной углерод-углеродной связи*:

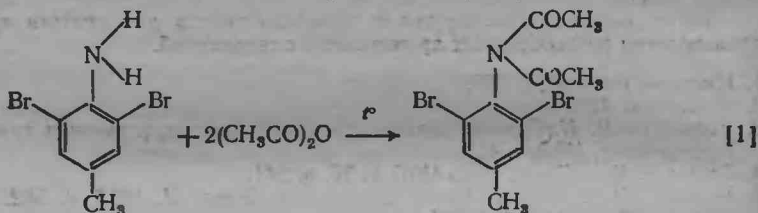


См. также Алкилирование.

1. Bloomfield J. J. — J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 4112.
2. Фишер.
3. Heine H.-G. — Lieb. Ann., 1970, Bd. 735, S. 56.
4. Davis A. e. a. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1972, p. 286.

ДИАЦЕТИЛИРОВАНИЕ

Введение двух ацетильных групп в молекулу органического соединения с использованием основных методов ацетилирования, например:



См. также Ацетилирование

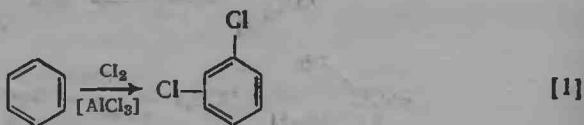
1. Вейганд-Хильгетаг, с. 451.

ДИГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

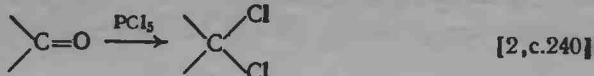
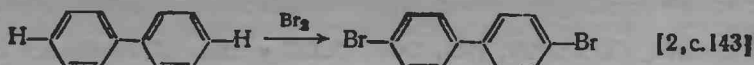
(Дигалондирование)

Введение двух атомов галогена в молекулу органического соединения с помощью следующих основных методов.

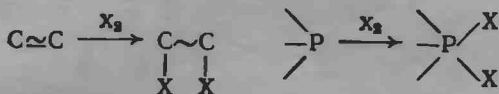
1. Замещение атомов водорода, а также других атомов или групп на галоген, например:



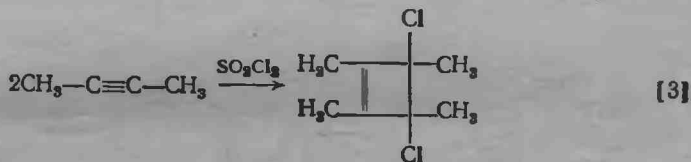
* Рекомендуемый термин — C=C-диалкилирование.



2. Присоединение двух атомов галогена по углерод-углеродной кратной связи* или к атому трехвалентного фосфора:



Дихлорированием сопровождается циклодимеризация диметилацетилен под действием сульфурилхлорида (реакция СМИРНОВА — ЗАМКОВА):



Дигалогенирование, в частности дибромирование, используют как метод защиты двойных углерод-углеродных связей в различных синтезах.

См. также Галогенирование.

1. Физер Л., Физер М. Органическая химия. Пер. с англ./Под ред. Н. С. Вульфсона. М., Химия, 1970, т. 2, с. 322.
2. Вейганд-Хильгетат.
3. Именные реакции, с. 377.
4. МакОми, с. 294.

Дигалондирование см. Дигалогенирование

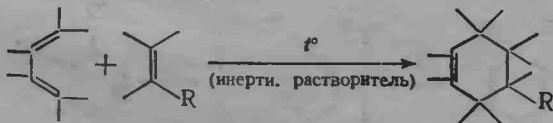
Дигидроксилирование см. **Гидроксилирование**

Диеновая конденсация см. Диеновый синтез

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ

(Диеновая конденсация)

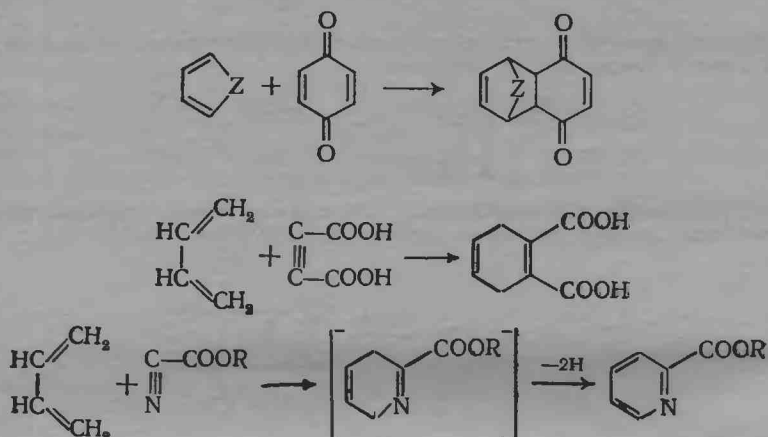
1,4-Присоединение веществ, содержащих активированную двойную углерод-углеродную связь (диенофилов), к сопряженным диенам с образованием шестичленных циклических структур:



В реакцию вступают ациклические и циклические соединения с двумя сопряженными кратными связями (замещенные диены, диины, циклогексадиены, цикlopентадиены, фуран, тиофен, пирролы и др.). Кроме того, в качестве «дн-

* Рекомендуемый термин — $C \simeq C$ -дигалогенирование.

нов» используют α,β -ненасыщенные карбонильные соединения и нитрилы. Кратная связь в диенофилах активирована соседней электроакцепторной группой ($R=CHO, COOH, CN, NO_2, COR, COOR$ и др.). Диенофилами служат акролеин, малеиновый ангидрид, нитроэтилен, хиноны и др., а также соединения с фрагментами $>C=N-$, $-N=O$, $>S=O$ и т. п., например:



Диеновый синтез проводят в общем случае в инертном растворителе (бензоле, толуоле) при нагревании; активные диенофилы (малеиновый ангидрид, бензохион) вступают в реакцию уже при $\sim 20^\circ\text{C}$.

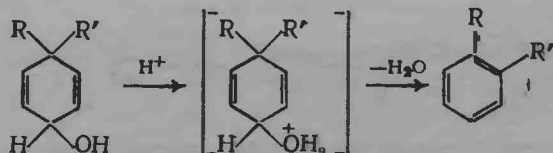
Диеновый синтез находит широкое применение во всех областях органической химии, в частности, при синтезе полициклических соединений, стероидов и природных соединений.

Теоретические и прикладные аспекты диенового синтеза были разработаны Дильсом и Альдером, поэтому метод носит их имя (реакция ДИЛЬСА—АЛЬДЕРА).

1. Именные реакции, с. 177.
2. Онищенко А. С. Диеновый синтез. М., Изд-во АН СССР, 1963. 649 с.
3. Вассерман А. Реакция Дильса—Альдера. Пер. с англ./Под ред. Л. М. Кога-на и О. Н. Темкина. М., Мир, 1968. 133 с.
4. ОР, т. 4, с. 7; т. 5, с. 93.
5. РИМИОС, т. 11, с. 7; т. 14, с. 7.

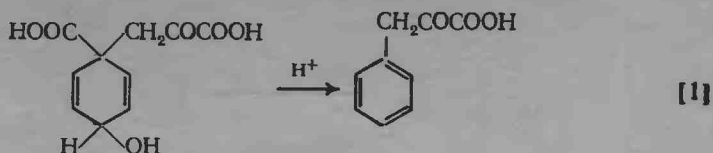
ДИЕНОЛ-БЕНЗОЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

Ароматизация 4,4'-дизамещенных шестичленных алициклических диенолов:

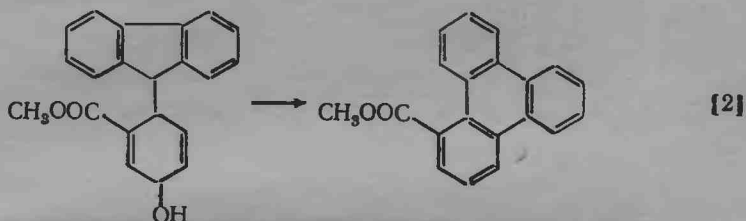


Перегруппировка проходит под действием кислот, сопровождается элиминированием гидроксильной группы и миграцией заместителя в орто-положение.

В случае карбоксизамещенных диенолов происходит декарбоксилирование, например:



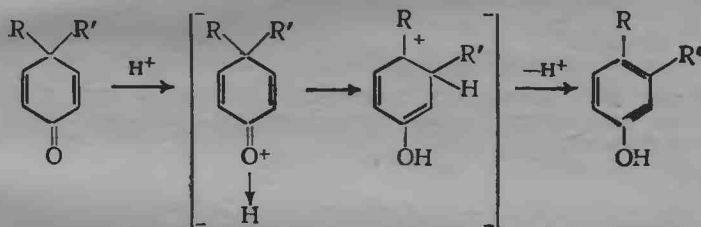
Спироциклические диенолы перегруппировываются в замещенные трифенилены, например:



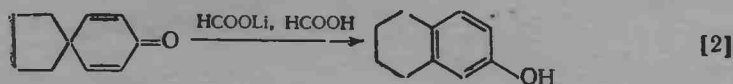
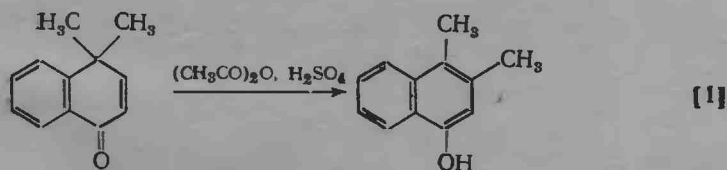
1. Caspi E. e. a. — J. Chem. Soc., 1963, p. 2166.
2. Plieninger H. e. a. — Chem. Ber., 1963, Bd. 96, S. 1610.
3. Plieninger H., Keilich G. — Angew. Chem., 1956, Bd. 68, S. 618.
4. Hansen H.-J. e. a. — Helv. chim. acta, 1968, Bd. 51, S. 828.
5. Mechanisms of Molecular Migrations. Ed. by B. S. Thyagarajan. N. Y., Interscience Publ., 1971, v. 4, p. 94.

ДИЕНОН-ФЕНОЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

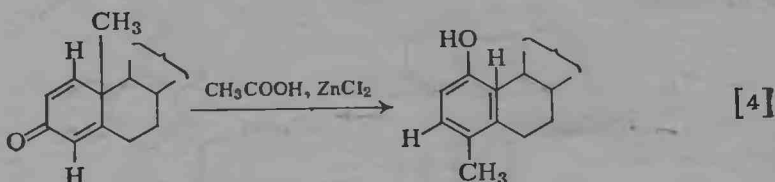
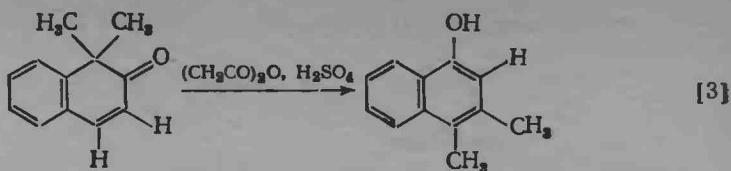
Изомеризация 4,4'-дизамещенных диенонов в соответствующие фенолы:



Диенон-фенольная перегруппировка сопровождается ароматизацией и протекает под действием кислот или уксусного ангидрида в присутствии кислот Льюиса и др., например:



У замещенных 2-кетонафталинов перегруппировка приводит к существенной перестройке молекулы с образованием замещенных α -нафтолов:

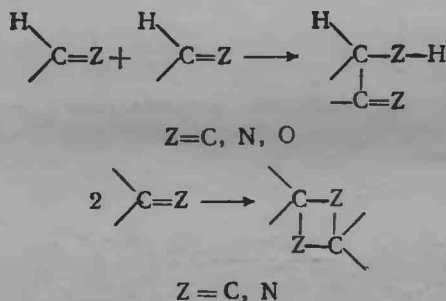


Диенон-фенольная перегруппировка относится к классу анионотропных перегруппировок.

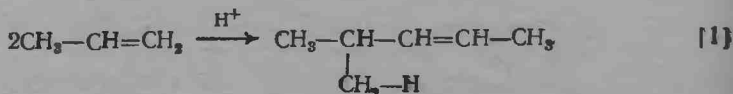
1. Shine H. J. Aromatic Rearrangements. Amsterdam, Elsevier Publ. Co., 1967, p. 55.
2. Baird R., Winstein S. — J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 788.
3. Marvell E. N., Stephenson J. L. — Ibid., 1955, v. 77, p. 5177.
4. Sasaki K. e. a. — Chem. and Pharm. Bull., 1970, v. 18, p. 2018.
5. Cooper P. S. e. a. — Austr. J. Chem., 1979, v. 32, p. 179.
6. Mechanisms of Molecular Migrations/Ed. by B. S. Thyagarajan. N. Y., Interscience Publ., 1968—1971, v. 1, p. 275; v. 4, p. 90.

ДИМЕРИЗАЦИЯ

Соединение двух одинаковых органических молекул в одну в результате присоединения по кратным связям с образованием димеров линейного или циклического строения:



Например:





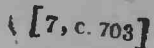
например:



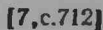
реакции ШТРАУСА:



например:



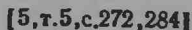
конденсации:



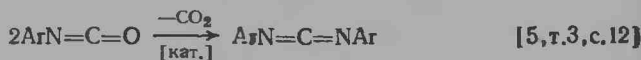
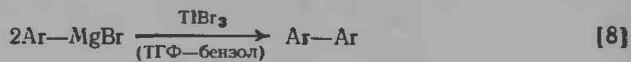
или в результате реакции ТИЩЕНКО:



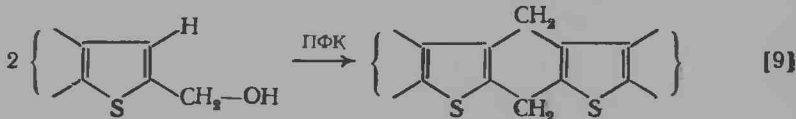
овободных радикалов, например:



Следует отметить, что термин «димеризация» часто используют и для обозначения реакции замещения с участием двух одинаковых молекул, протекающей с отщеплением атомов или групп атомов, например:



кат.—1-окись 1-этил-3-метилфосфолен

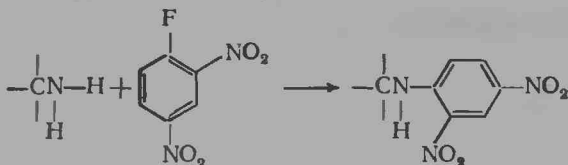


См. также Гидродимеризация, Дегидродимеризация, Дегидроциклодимеризация, Циклодимеризация.

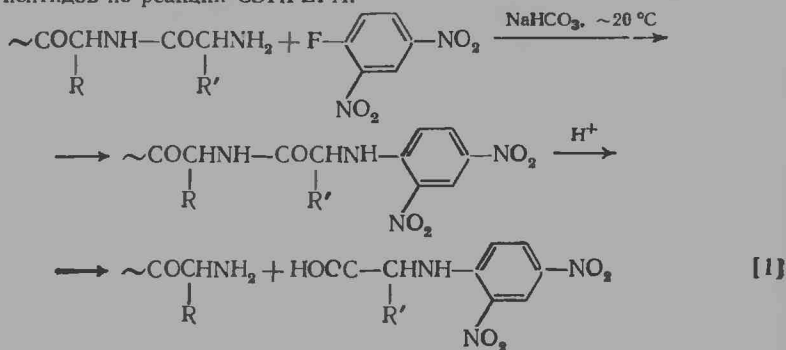
1. Фельдблюм В. Ш., Обещалова Н. В. — Усп. хим., 1968, т. 37, с. 1835.
2. Syhota K. — Collect. Czech. Chem. Commun., 1961, v. 26, p. 2058.
3. Hartke K., Rossbach F. — Angew. Chem., 1968, Bd. 80, S. 83.
4. Katz T. G. e. a. — J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 1301.
5. Фишер.
6. Именные реакции.
7. Вейганд-Хильгетаг.
8. McKillop A. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 2423.
9. Campaigne E., Neiss E. S. — J. Heterocycl. Chem., 1965, v. 2, p. 100.

ДИНИТРОФЕНИЛИРОВАНИЕ

Введение диинтрофенильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода, например:



Динитрофенилирование используют как метод защиты аминогруппы в сахарах и пептидах. Так, динитрофенилирование является первой стадией расщепления пептидов по реакции СЭНГЕРА:



1. Именные реакции, с. 386.

2. МакОми, с. 71.

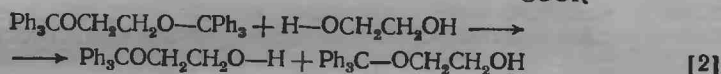
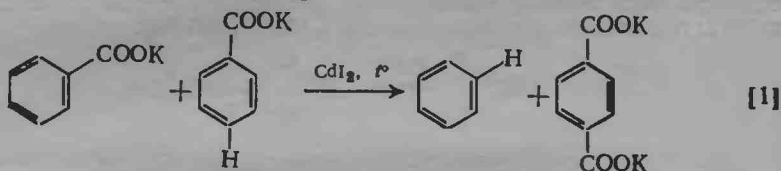
3. Bell J. R., Jones J. H. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1974, p. 2336.

ДИСМУТАЦИЯ см. Диспропорционирование

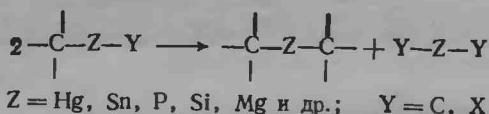
ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ

(Дисмутация; Перераспределение)

Перераспределение атомов и/или групп атомов между двумя одинаковыми или разными молекулами, например:

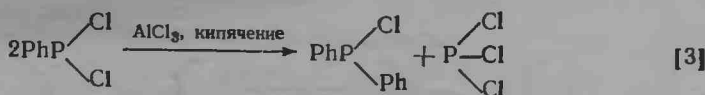


Диспропорционирование элементоорганических соединений, протекающее по общей схеме:

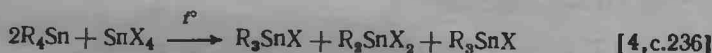


имеет большое препаративное значение.

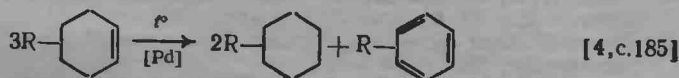
Например:



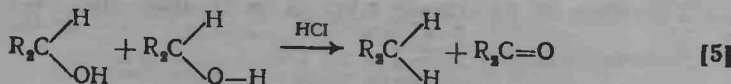
Диспропорционирование тетраалкил- или тетраарилолова при нагревании с галогенидами четырехвалентного олова получило название реакции КОЧЕШКОВА:

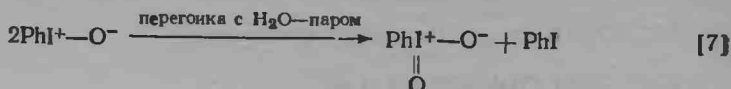
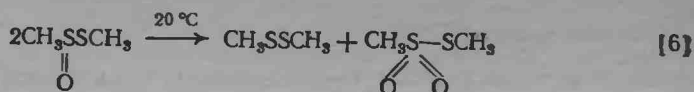


Каталитическое диспропорционирование углеводородов ряда циклогексена с образованием соответствующих производных бензола и циклогексана получило название «реакция ЗЕЛИНСКОГО» или «необратимый катализ ЗЕЛИНСКОГО»:

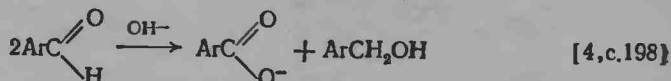


Часто при диспропорционировании происходит процесс самоокисления — восстановления, например:

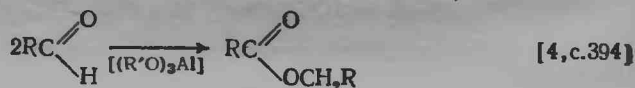




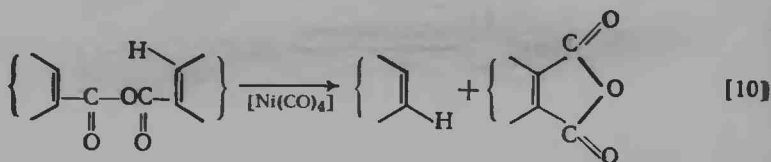
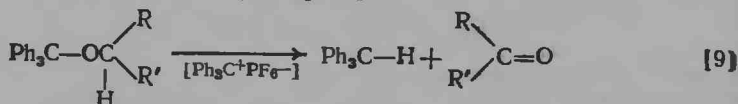
Окислительно-восстановительным диспропорционированием называют превращение двух молекул ароматического альдегида в соответствующие спирт и кислоту под действием щелочи (реакция КАННИЦЦАРО):



Подобное окислительно-восстановительное диспропорционирование происходит с алифатическими альдегидами, которые под действием алколюлятов алюминия превращаются в сложные эфиры (реакция ТИЩЕНКО):



Диспропорционированием называют также расщепление молекулы с переходом водорода (гидридный перенос), например:

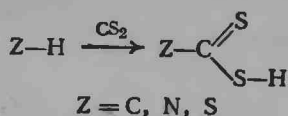


См. также Симметризация.

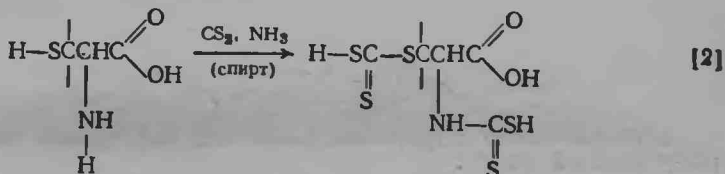
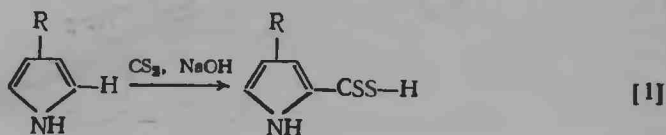
1. Ogata Y. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 6005.
2. Буцкус П. Ф. — Усп. хим., 1970, т. 39, с. 114.
3. Brown M. P., Silver H. B. — Chem. and Ind., 1961, p. 24.
4. Именные реакции.
5. Balfe M. P. e. a. — J. Chem. Soc., 1952, p. 790.
6. Backer H. J., Kloosterziel H. — Rec. trav. chim., 1954, v. 73, p. 129.
7. Физер, т. 2, с. 53.
8. Карпер П. Курс органической химии. Пер. с нем./Под ред. М. Н. Колосова. Л., Госхимиздат, 1960, с. 34.
9. Doyle M. P., Siegfried B. — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 163; Физер, т. 7, с. 536.
10. Prichard W. W. — J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 6137.
11. Фельдблюм В. Ш. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 23—30.
12. Маковецкий К. Л. и др. — Там же, 1979, т. 24, с. 513.

ДИТИОКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ

Внедрение сероуглерода по связи элемент — водород с образованием дитиокарбоксильной группы:



Например:



1. Patterson J. M. — Synthesis, 1976. p. 284.

2. Wang R. I. H. e. a. — J. Med. Chem., 1966, v. 9, p. 394.

ДИФТОРАМИНИРОВАНИЕ

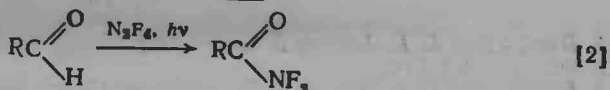
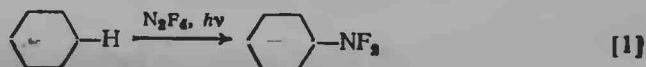
(Фтораминирование)

Введение дифтораминогруппы в молекулу органического соединения с помощью следующих методов.

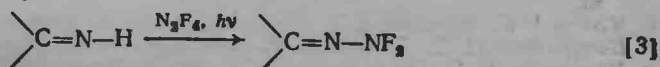
1. Замещение атома водорода на дифтораминогруппу:



Например:



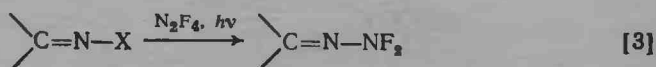
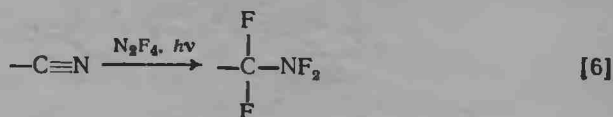
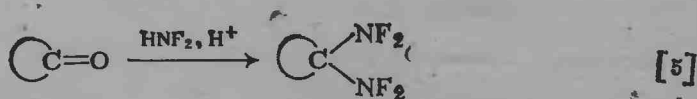
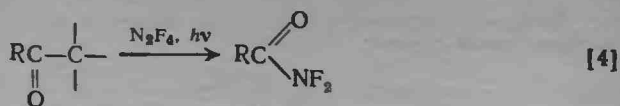
Аналогично осуществляют дифтораминарование у атома азота (N-дифтораминарование), например:



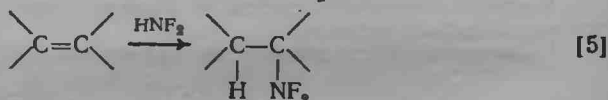
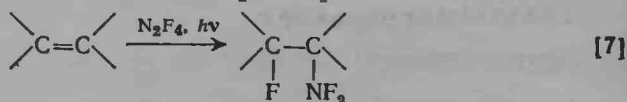
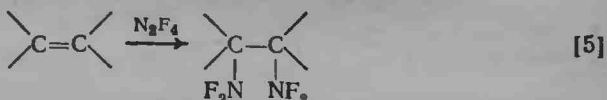
2. Замещение групп или атомов, отличных от водорода, на дифтораминогруппу:



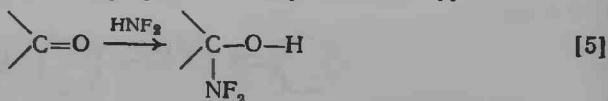
Например*:



3. Присоединение тетрафторгидразина или дифторамина по двойной углерод-углеродной связи**:



Аналогично присоединяется дифторамин по карбонильной группе:



1. Bumgardner C. L., Lawton E. L. — J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 410.

2. Физер, т. 3, с. 312.

3. Bumgardner C. L., Wozny J. C. — J. Fluor. Chem., 1978, v. 11, p. 527.

4. White A. J. — Chem. Soc. Rev., 1974, v. 3, p. 17.

5. Фокин А. В., Косырев Ю. М. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1970, т. 15, с. 81.

6. Wozny J. C., Miles M. L. e. a. — J. Fluor. Chem., 1978, v. 11, p. 175.

7. Bumgardner C. L., Lawton E. L. — Accounts Chem. Res., 1974, v. 7, p. 14.

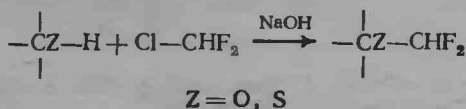
8. Панкратов А. В. Химия фторидов азота. М., Химия, 1973, с. 91.

* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — дифтораминодеалкилирование, дифтораминодеоксигенирование.

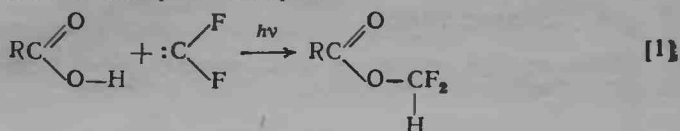
** Рекомендуемые термины С=С-дифтораминирование, С=С-фтордифтораминирование, С=С-гидродифтораминирование.

ДИФТОРМЕТИЛИРОВАНИЕ

Введение дифторметильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



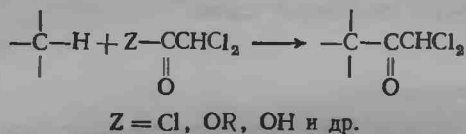
Дифторметиление можно осуществить также путем внедрения дифторкарбена, например, по связи кислород — водород:



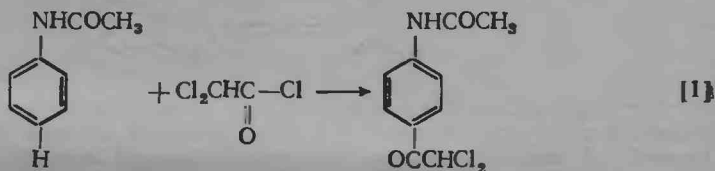
1. Mitsch R. A., Robertson J. E. — J. Heterocycl. Chem., 1965, v. 2, p. 152.
2. Дашевская Т. А. и др. — Укр. хим. ж., 1975, т. 41, с. 498.

ДИХЛОРАЦЕТИЛИРОВАНИЕ

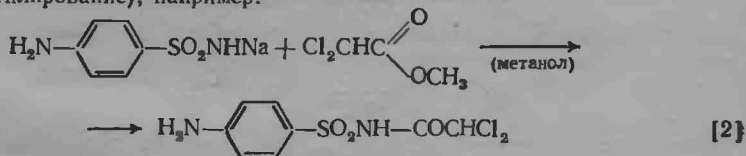
Введение хлорацетильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



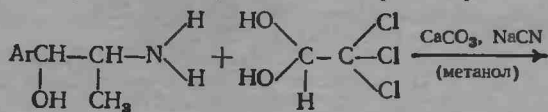
В качестве агентов дихлорацетилирования, как и во многих реакциях ацилирования, используют производные соответствующей карбоновой кислоты, например:

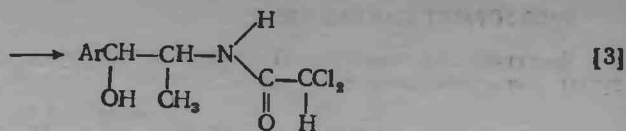


Аналогичным образом осуществляют дихлорацетилирование у атома азота (N-дихлорацетилирование), например:



Дихлорацетилированием называют также процесс, в котором дихлорацетильная группа образуется в ходе реакции из хлоральгидрата:

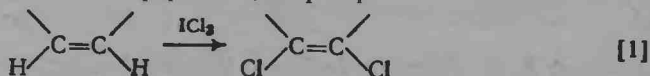




1. Chakraborty T. e. a. — Indian J. Chem. Sect. B, 1977, v. 15B, p. 284.
2. Sloan A. D. B. — Chem. and Ind., 1969, p. 1305.
3. Rogoz F. — Dissertationes Pharm., 1964, v. 16, p. 157; CA, v. 62, 11721h.

ДИХЛОРИРОВАНИЕ

Введение двух атомов хлора в молекулу органического соединения с использованием обычных методов хлорирования, например:



См. также Дигалогенирование, Хлорирование.

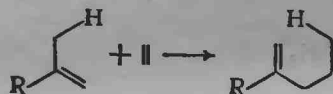
1. Campaigne E., Thompson W. — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 629.

ЕНОВАЯ РЕАКЦИЯ см. Еновый синтез

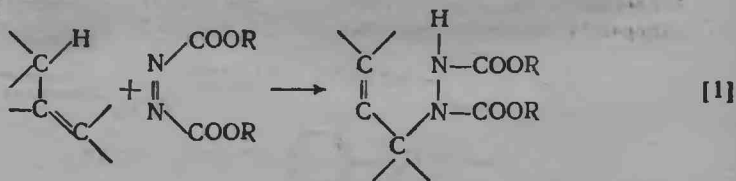
ЕНОВЫЙ СИНТЕЗ

(Еновая реакция)

Присоединение олефина (ена), содержащего атом водорода в аллильном положении, к ненасыщенному соединению (енофилу) с миграцией аллильного водорода и изменением положения двойной связи:



Реакция родственна диеновому синтезу. В качестве енофилов (как и диенофилов) используются соединения с активированной кратной связью, а именно, малеиновый ангидрид, эфиры ацетилендикарбоновой и пропиоловой кислот и др., например:



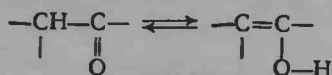
См. также Диеновый синтез.

1. Hoffmann H. M. R. — Angew. Chem., 1969, Bd. 81, S. 598.
2. Oppolzer W., Snieckus V. — Ibid., 1978, Bd. 90, S. 506.
3. Онищенко А. С. Диеновый синтез. М., Изд-во АН СССР, 1963. 649 с.
4. Джилкрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. Пер. с англ./Под ред. Б. Л. Дяткина. М., Мир, 1976, с. 310.

ЕНОЛИЗАЦИЯ

(Энолизация)

Превращение карбонильных соединений в енолы:

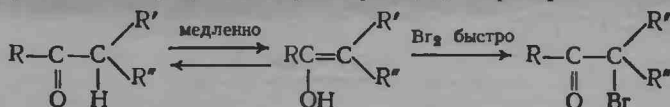


Енолизация является частным случаем таутомеризации и обратимым процессом. Положение равновесия определяется строением карбонильного соединения. Так, содержание енольной формы у ацетона составляет 2,5·10⁻⁴%, а у β-дикарбонильных соединений степень енолизации достаточно высока. У ацетилацетона она достигает 78%.

Степень енолизации в растворе сильно зависит также от природы растворителя, уменьшаясь с ростом его полярности. Например, у ацетоуксусного эфира (3,4% енольной формы «in substanz») содержание енольной формы в растворах колеблется от 0,4 в воде до 46,4% в гексане.

Процесс енолизации катализируется кислотами и щелочами.

Через стадию енолизации протекают многие превращения карбонильных соединений, причем она определяет скорость реакции, например:



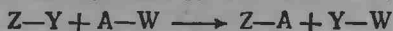
См. также Кетонизация.

1. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. Л., Химия, 1968, с. 588.
2. Ингольд, с. 674.
3. Henecka H. Chemie der β-Dicarbonylverbindungen. Berlin, Springer — Verlag, 1950. 409 s.
4. Гудринице Е. Структура и таутомерные превращения β-дикарбонильных соединений. Рига, Зинатне, 1977, с. 8, 381.
5. Sammes P. G. — Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 405.

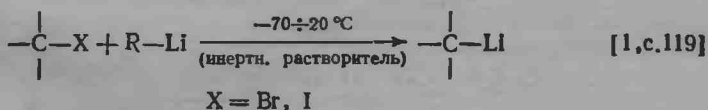
ЗАМЕЩЕНИЕ

(Обмен)

Превращение органических соединений, представляющее собой обмен атомов или групп атомов в молекуле на другие атомы или группы:

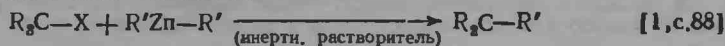


Примером замещения атомов на атом может служить превращение алкил- или арилгалогенидов в соответствующие литийорганические соединения (реакции ВИТТИГА — ВИТТА):

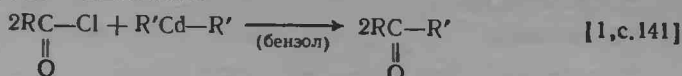


Многие реакции замещения атома (например, галогена) на группу атомов также получили именны названия, а именно:

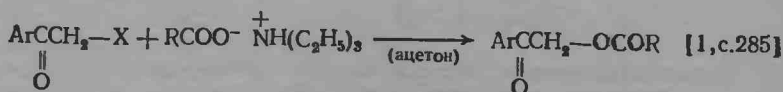
реакция БУТЛЕРОВА — ЛЬВОВА



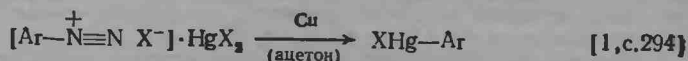
реакция ГИЛМЕНА — НЕЛСОНА



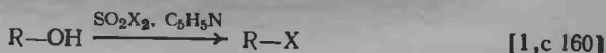
реакция МОРЛЕНДА



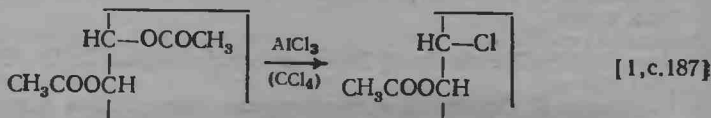
К реакциям замещения атома на группу атомов можно отнести также получение ароматических металлоорганических соединений из двойных солей арилдiazония и галогенида металла под действием порошка металла (реакция НЕСМЕЯНОВА), например:



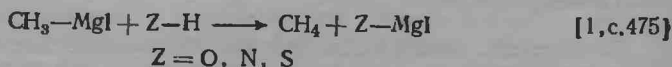
Примером замещения группы атомов на атом является превращение спиртов в алкилгалогениды под действием тионилхлорида или бромиды и пиридина (реакция ДАРЗАНА):



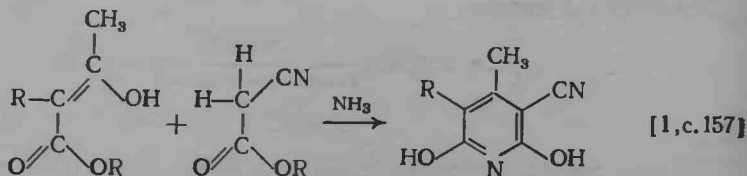
Замещение одной ацетоксигруппы в молекуле сполна ацетилированного моносахарида на хлор под действием хлорида алюминия в четыреххлористом углероде называют реакцией ЗЕМПЛЕНА — КОРИТНИКА:



Замещение MgI-группы в метилмагнийиодиде на атом водорода с образованием метана является методом количественного определения подвижного водорода в органических соединениях различных классов (реакция ЧУГАЕВА — ЦЕРЕВИТИНОВА):

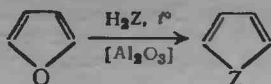


Большую группу реакций замещения составляют те, в которых происходит обмен какой-либо группы на группу атомов, иногда и с образованием цикла, например:



К реакциям замещения относят также превращения, в которых происходит замена одного или нескольких атомов в цикле, например:

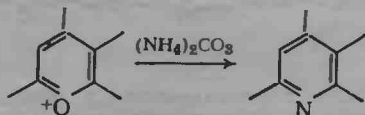
реакция ЮРЬЕВА



[1, с. 504]

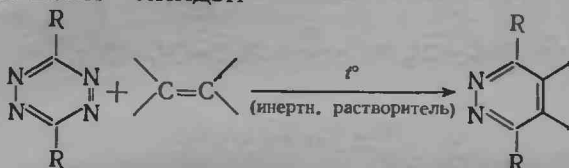
Z = N, S

реакция БАЙЕРА



[1, с. 27]

реакция КАРБОНИ — ЛИНДЗИ



(1, с. 200)

См. также Арокселирование, Арсенирование, Ацетализация, Галогенметилирование, Деамидирование, Деаминирование, Дедейтерирование, Демезилирование, Деметаллирование, Денитрование, Денитрозирование, Деоксимирование, Десилилирование, Десульфатирование, Десульфирование, Детьоацетализация, Детоксилирование, Детритирование, Дефосфорилирование, Децианирование, Изотопный обмен, Кинезамещение, Металлирование, Миграция, Оксимирование, Олефинирование, Переилидирование, Перезтерификация, Роданирование, Селенирование, Сульфирование, Сульфонилирование, Тиометилирование, Фосгенирование.

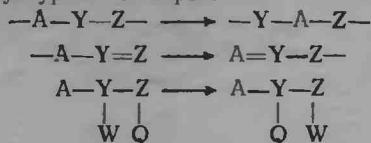
1. Имеющиеся реакции.
2. Залукаев Л. П. Обменные взаимодействия в органической химии. Воронеж, Воронежск. ун-т, 1974. 387 с.
3. Stock L. M. Aromatic substitution reactions. New York, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 1968. 156 p.
4. Streitwieser A. Solvolytic displacement reactions. New York, McGraw-Hill Book Co., 1962. 214 p.
5. Bunnet J. F. — Acc. Chem. Res., 1978, v. 11, p. 413.
6. Van der Plas H. C. — Ibid., p. 462.
7. Edwards D. A. — Organometal. Chem., 1978, v. 6, p. 210.
8. Wolfe J. E., Carver D. R. — Org. Prep. Proced. Int., 1978, v. 10, p. 225.
9. Ebersson L., Nyberg K. — Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 2185.
10. Тодрес З. В. — Усп. хим., 1978, т. 47, с. 260.
11. Reutov O. A. — Pure Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 717.

ЗАМЫКАНИЕ ЦИКЛА см. Циклизация

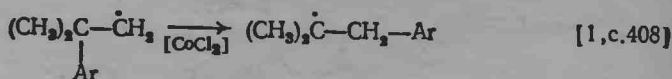
ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

Превращение молекулы органического соединения в другую молекулу (изомер) с сохранением состава и молекулярной массы.

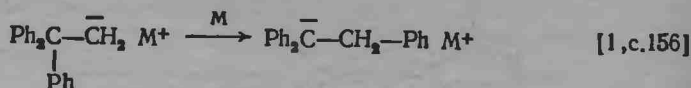
В процессе изомеризации может происходить изменение взаимного расположения атомов, места кратных связей или положения заместителей, приводящие к образованию структурных изомеров:



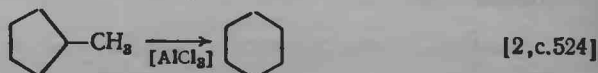
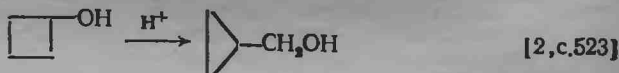
Образование структурных изомеров происходит как с изменением, так и с сохранением углеродного скелета. Примером образования структурных изомеров с изменением углеродного скелета может служить изомеризация свободных радикалов в присутствии хлорида кобальта (перегруппировка УРРИ—КАРАША):



Аналогичная изомеризация наблюдается у металлических производных 1,1,1-трифенилэтана с образованием производных 1,1,2-трифенилэтана (перегруппировка ГРОВЕНСТАЙНА — ЦИММЕРМАНА):

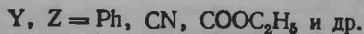
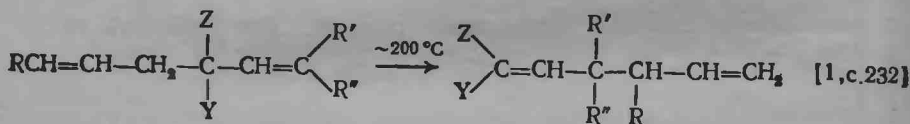


Изомеризация алициклических соединений часто представляет собой процессы сужения или расширения циклов, например:

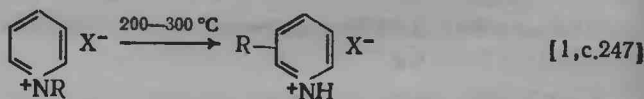


Примерами изомеризаций с сохранением углеродного скелета молекулы и с изменением положения заместителей могут служить следующие именные реакции:

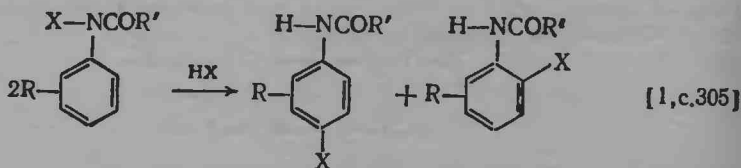
перегруппировка КОУПА



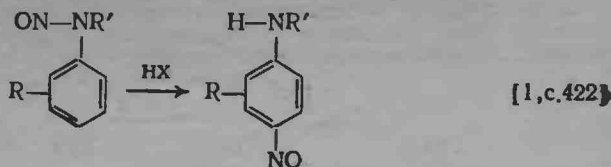
перегруппировка ЛАДЕНБУРГА



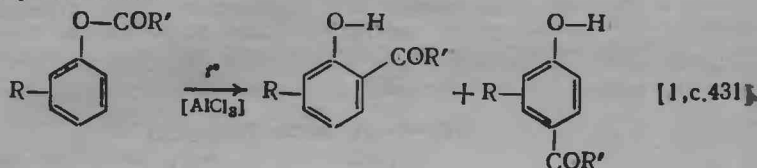
перегруппировка ОПТОНА



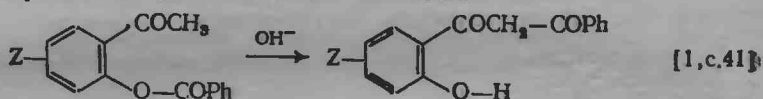
перегруппировка ФИШЕРА — ХЕПЛА



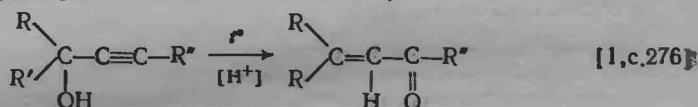
перегруппировка ФРИСА



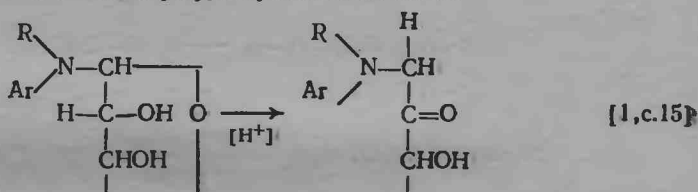
перегруппировка БЕЙКЕРА — ВЕНКАТАРАМАНА



Миграция атомов или групп в процессе изомеризации часто приводит к изменению природы функциональной группы, определяющей класс органического соединения. Примером такого превращения может служить изомеризация α -ацетиленовых спиртов в α, β -непредельные кетоны в присутствии кислых катализаторов (перегруппировка МЕЙЕРА — ШУСТЕРА):



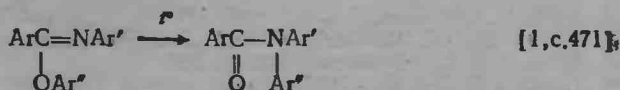
Изомеризация гликозилламинов в 1-аминодезоксикетозы в присутствии слабых кислот получила название перегруппировки АМАДОРИ:



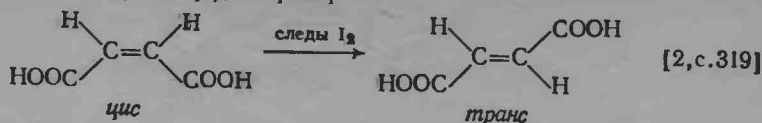
Изомеризация оксимов в амиды под действием кислот известна как перегруппировка БЕКМАНА:



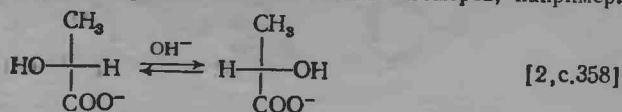
Термическая изомеризация ароматических иминоэфиров в N,N-диариламиды ароматических карбоновых кислот носит название перегруппировки ЧЕПМЕНА:



В процессе изомеризации может происходить, как отмечалось, и изменение пространственного расположения атомов или групп относительно плоскости кратной связи или кольца с образованием геометрических изомеров (*цис* — *транс*, *син* — *анти* — *амфи* и др.), например:



У соединений, содержащих асимметрический атом углерода, возможна изомеризация с изменением пространственного расположения заместителей вокруг асимметрического центра и образованием оптических изомеров, например:



См. также Альдегидо-кетонная перегруппировка, Ацетилен-алленовая перегруппировка, Гидроизомеризация, Таутомеризация, Циклоизомеризация.

1. Именные реакции.

2. Несмеянов, т. 1.

3. Ингольд, с. 55.

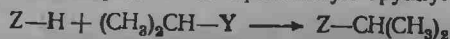
4. Матве Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. Пер. с франц./Под ред. Л. А. Яновской. М., Мир, 1975, с. 75, 101.

ИЗОПРОПИЛИДЕНИРОВАНИЕ см. Ацетонирование

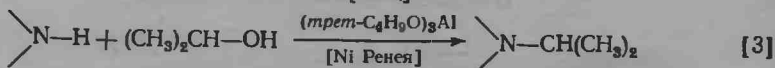
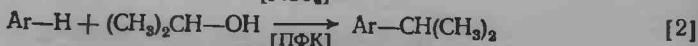
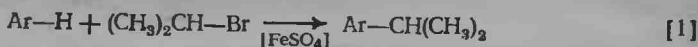
ИЗОПРОПИЛИРОВАНИЕ

Введение изопропильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

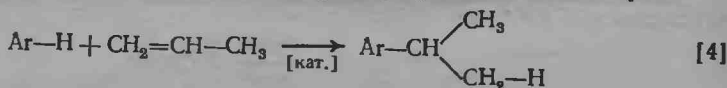
1. Замещение атома водорода на изопропильную группу:



Например:



2. Присоединение молекулы к пропилену в присутствии катализаторов:



В качестве катализаторов используют алюминийорганические галогениды (в частности этиллитийдихлорид), хлорид алюминия и др.

Изопропилирование бензола в кумол осуществляют в промышленном масштабе.

1. Arata K., Toyoshima I. — J. Catal., 1977, v. 47, p. 109.

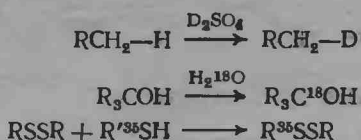
2. Bortholow G., Decoret C. — Bull. Soc. chim. France, 1975, pt. 1, p. 1530.

3. Botta M. e. a. — Synthesis, 1977, p. 722.

4. Минскер К. С. и др. — Нефтехимия, 1977, т. 17, с. 697.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН

Реакция между двумя или несколькими молекулами, при которой изотопы одного элемента обмениваются местами, например:



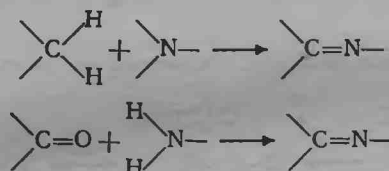
Реакции изотопного обмена используют для установления механизма органических реакций, изучения зависимости «структура — реакционная способность» и др.

См. также Водородный обмен.

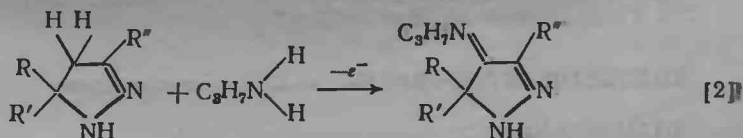
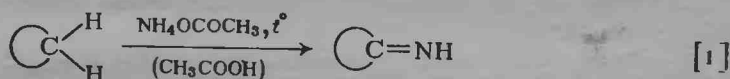
1. Миклухин Г. П. Изотопы в органической химии. Киев, Изд-во АН УССР, 1961. 731 с.
2. Шатенштейн А. И. Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях в свете теории кислот и оснований. М., Изд-во АН СССР, 1960. 395 с.

ИМИНИРОВАНИЕ

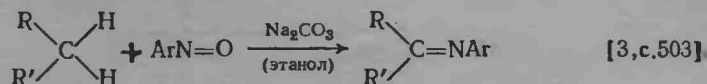
Превращение метиленовой или карбонильной группы в иминогруппу:



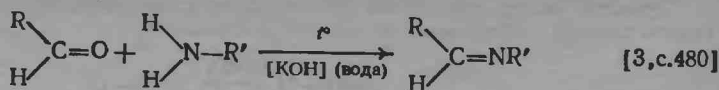
Например:



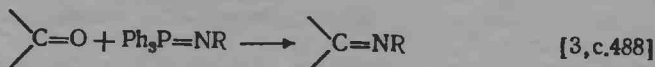
Иминирование соединений, содержащих активированную метиленовую группу, ароматическими нитрозосоединениями в щелочном растворе получило название реакции ЭРЛИХА — ЗАКСА:



Иминирование альдегидов первичными аминами в присутствии щелочи называют реакцией ШИФФА:



Иминирование карбонильных соединений при действии иминотрифенилфосфоранов называют реакцией ШТАУДИНГЕРА:

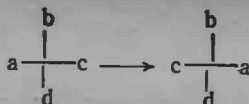


См. также Окислительное иминирование.

1. Жагат Р. А. и др. — Ж. орг. химии, 1966, т. 2, с. 1080.
2. Pragst F., Nastke R. — Z. Chem., 1976, Bd. 16, S. 487.
3. Именные реакции.

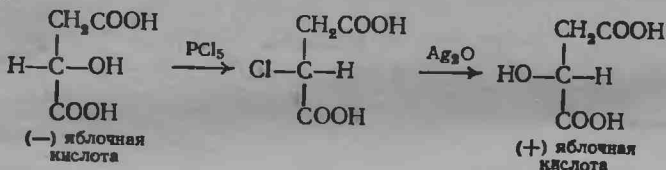
ИНВЕРСИЯ

Изменение конфигурации асимметрического центра оптически активного соединения с образованием энантиомера (антипода):



Инверсия при реакциях замещения носит название вальденовского обращения по фамилии Вальдена (Walden), открывшего это явление.

Пример:



1. Несмеянов, т. 1, с. 357.
2. Хюккель В. Теоретические основы органической химии. Пер. с нем./Под ред. Т. И. Темниковой. М., Издательский, 1955, т. 1, с. 377, 533.
3. Моррисон Д., Мошер Г. Асимметрические органические реакции. Пер. с англ. Е. И. Клабуновского. М., Мир, 1973. 508 с.

ИОДАЦЕТОКСИЛИРОВАНИЕ см. Ацетоксилирование

ИОДИРОВАНИЕ

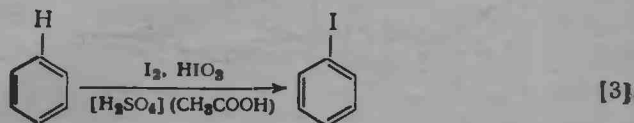
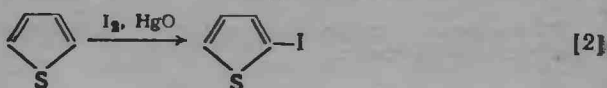
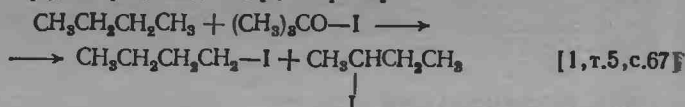
Введение атома йода в молекулу органического соединения с использованием следующих основных способов.

1. Замещение атома водорода на атом йода:



Иодирование осуществляют обычно действием йода в присутствии окислителей (азотной, хлорной, йодной кислоты, оксиды ртути, перхлората серебра,

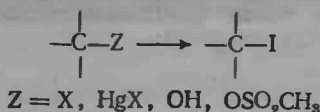
персульфата калия и др.), хлорида иода и др., например:



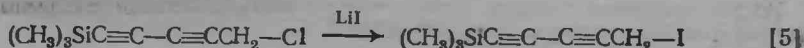
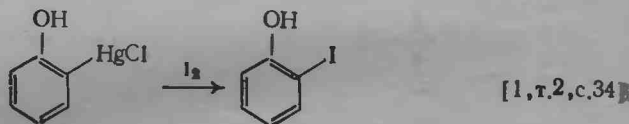
Для иодирования ароматических соединений успешно используют катон иода, образующийся при взаимодействии иода с трифторацетатом серебра (реакция БИРКЕНБАХА — ГУБО — УОТЕРСА):



2. Замещение атомом иода групп или атомов, отличных от водорода:



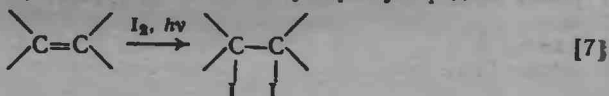
Например*:



Иодирование спиртов с замещением гидроксила на иод успешно осуществляют действием трифенилфосфита и метилиодида по реакции РАЙДОНА, например:



3. Присоединение молекулы иода по двойной углерод-углеродной связи:



См. также Ацетоксидирование, Иодфторирование, Хлориодирование.

1. Физер.
2. Фьюзон, с. 67.
3. Вейганд-Хильгетаг, с. 140, 152, 171, 187.
4. Именные реакции, с. 56.

*По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — иоддемеркурирование, иоддехлорирование.

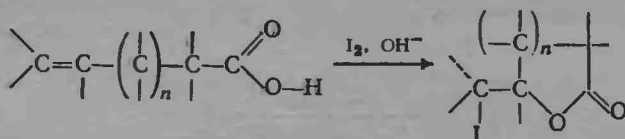
5. Coles B. F., Walton D. R. M. — *Synthesis*, 1975, p. 390.

6. Физер, т. 7, с. 556; Именные реакции, с. 340.

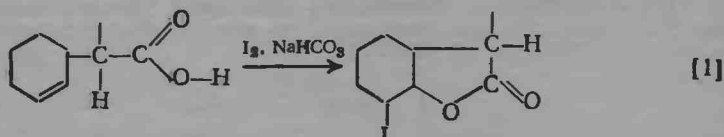
7. Кери — Сандберг, с. 89.

НОДЛАКТЕНИЗАЦИЯ

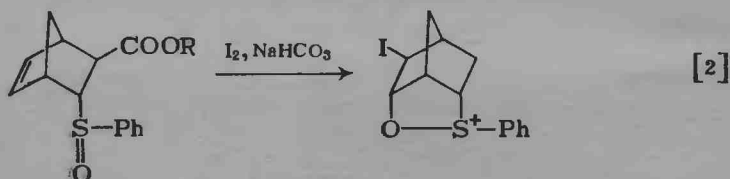
Превращение непредельных кислот в нодлактоны при взаимодействии с иодом в щелочной среде:



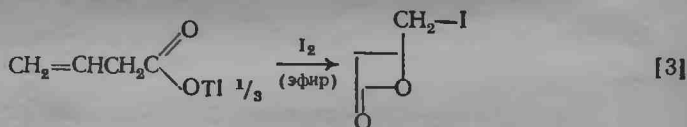
Например:



Подобное превращение, также называемое нодлактонизацией, претерпевают ненасыщенные сульфоксиды, например:



Иодлактонизацию успешно осуществляют взаимодействием талловых солей с ненасыщенными сульфоксиды, например:



1. Арбузов Ю. А. и др. — *ЖОХ*, 1964, т. 34, с. 1090.

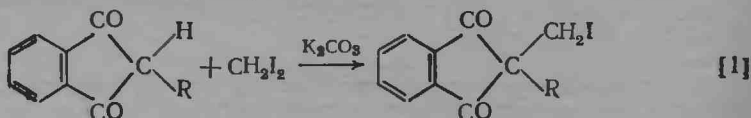
2. Montanari F. e. a. — *Tetrahedron Lett.*, 1964, p. 2685.

3. Cambie R. C. e. a. — *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1974, p. 1864.

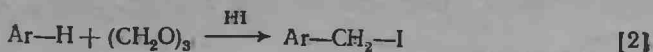
4. Davies D. J., Dowle M. D. — *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1976, p. 2267.

НОДМЕТИЛИРОВАНИЕ

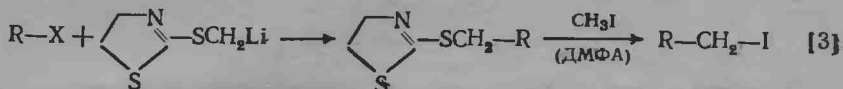
Введение иодметильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода, например:



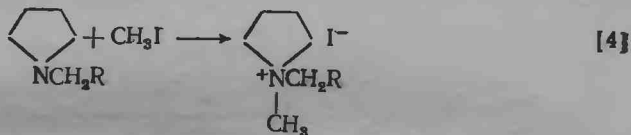
Иодметилированием называют и процессы, в которых иодметильная группа образуется в ходе реакции, например:



Иодметилированием называют также непрямой способ введения иодметильной группы замещением атома галогена в алкилгалогениде через 2-алкилтиотазолины:



Иногда термин «иодметилирование» используют для обозначения превращения аминов или N-гетероциклов в соответствующие иодметилаты, например:



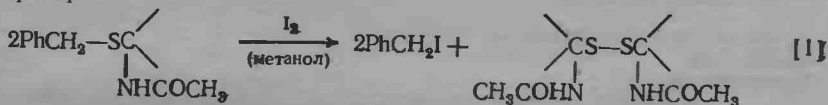
1. Валтер Р. Э. и др. — ДАН СССР, 1962, т. 146, с. 359.
2. ОР, т. 1, с. 93.
3. Hirai K., Kishida Y. — Tetrahedron Lett., 1972, p. 2743.
4. Салдабол Н. О. и др. — Химия гетероцикл. соед., 1975, с. 1208.

ИОДОЛИЗ

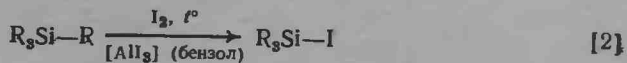
Расщепление связи углерод — элемент в органическом соединении под действием иода:



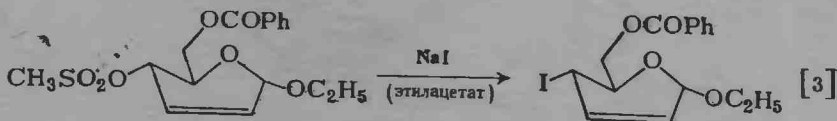
Например:



Иодолиз тетраалкилсиланов в присутствии иодида алюминия получил название реакции ИБОРНА:



Иодолизом называют также расщепление эфириной связи в сложных эфирах под действием иодида натрия, например:



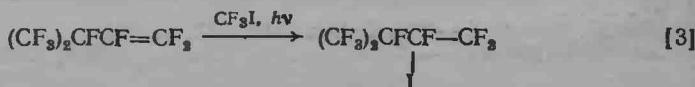
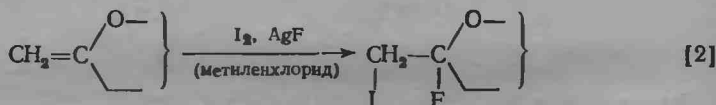
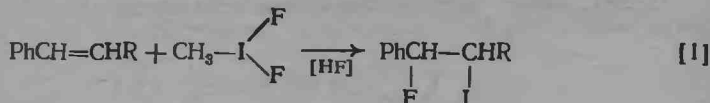
1. Losse G., Stölzel T. — Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 3049.
2. Именные реакции, с. 191.
3. Yunker M. B., Fraser-Reid B. — Can. J. Chem., 1976, v. 54, p. 3986.

ИОДФТОРИРОВАНИЕ

Введение атомов иода и фтора в молекулу органического соединения путем присоединения по кратной углерод-углеродной связи:



Источником иода и фтора является метилдифторид трехвалентного иода (CH_3IF_2), смесь фторида серебра с иодом, трифториодметан, например:



1. Zupan M., Pollak A. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1976, p. 1745.
2. Owen G. R., Verrheyden J. — J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 3010.
3. Haszeldine R. N. e. a. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1976, p. 1170.
4. Zupan M., Pollak A. — Tetrahedron Lett., 1975, p. 3525.

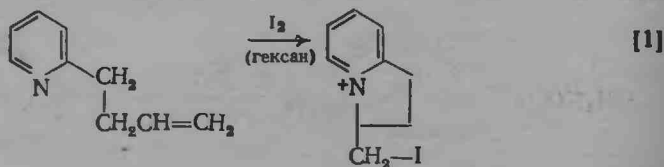
ИОДХЛОРИРОВАНИЕ см. Хлориодирование

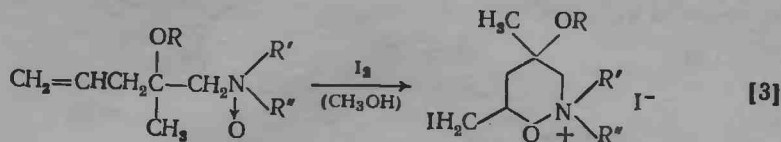
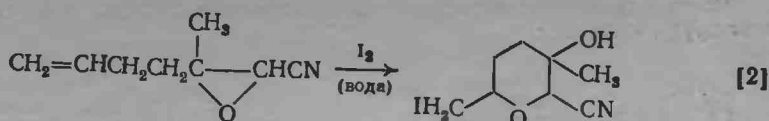
ИОДЦИКЛИЗАЦИЯ

Циклизация терминальных этиленовых соединений под действием иода с образованием азот- и кислородсодержащих гетероциклов с одновременным присоединением атома иода к концевому атому углерода цепи:



В реакцию вступают различные классы органических соединений, например:





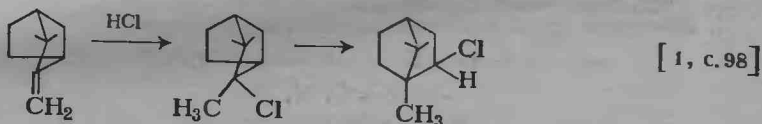
См. также Иодлактонизация.

1. Геваза Ю. И. и др. — Ж. орг. хим., 1977, т. 13, с. 1479.
2. Геваза Ю. И., Станинец В. И. — Укр. хим. ж., 1973, т. 39, с. 1047.
3. Геваза Ю. И. и др. — Химия гетероцикл. соед., 1976, с. 1340.
4. Günther H. J., Gäger V. — Tetrahedron Lett., 1977, p. 2539.

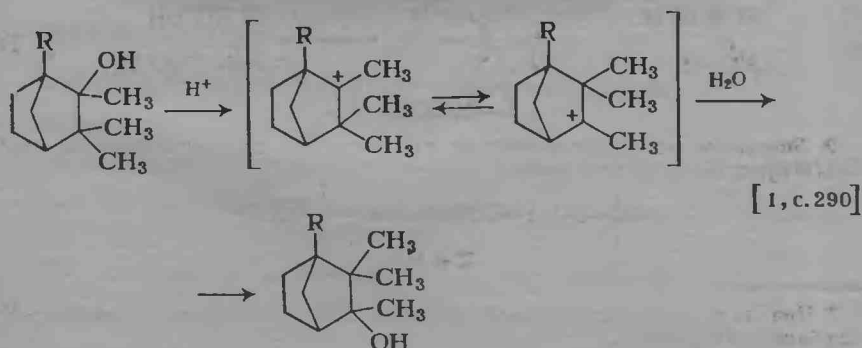
КАМФЕНОВЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Изомеризация углеродного скелета у соединений терпенового ряда.

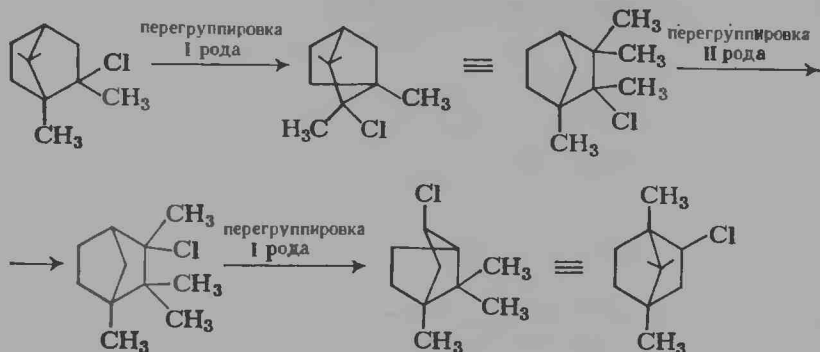
Различают камфеновые перегруппировки первого рода и второго рода. Камфеновая перегруппировка первого рода (называют также перегруппировкой ВАГНЕРА — МЕЕРВЕЙНА) — это изомеризация углеродного скелета терпенов в процессе реакций нуклеофильного замещения, присоединения или элиминирования. Например, превращение камфена в изоборнилхлорид:



Камфеновая перегруппировка второго рода (перегруппировка НАМЕТКИНА) — обмен местами углеводородного радикала (у четвертичного атома) и галогена или гидроксильной группы в условиях кислотного катализа, например:



Часто камфеновые перегруппировки первого и второго рода сопутствуют друг другу, например:



Камфеновые перегруппировки относятся к классу РЕТРОПИНАКОЛИНОВЫХ перегруппировок.

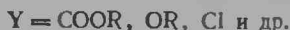
1. Несмеянов, т. 2, с. 563, 589.
2. Ингольд, с. 584.
3. Именины реакции, с. 99, 290.
4. Мюллер Е. Новые воззрения в органической химии. Пер. с нем./Под ред. А. Н. Несмеянова. М., Издательство, 1960, с. 477.

КАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЕ

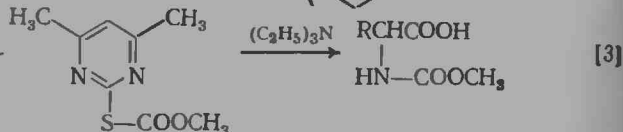
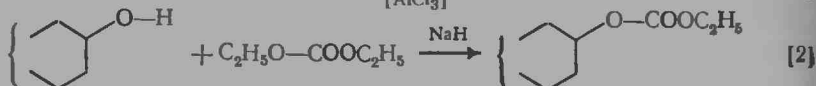
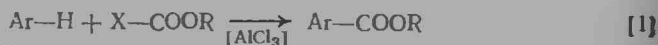
(Алкоксикарбонилирование)

Введение карбалкоксигруппы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

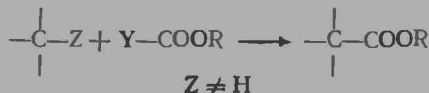
1. Замещение атома водорода на карбалкоксигруппу*:



Например:

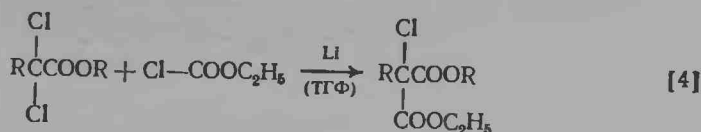


2. Замещение атома, отличного от водорода, или группы атомов на карбалкоксигруппу:

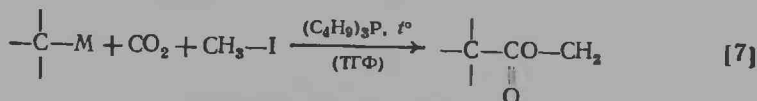
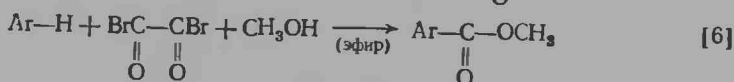
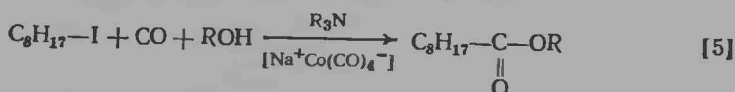


* При замещении не у атома углерода рекомендуемые термины — O-, N-карбалкоксимирование.

Например*:

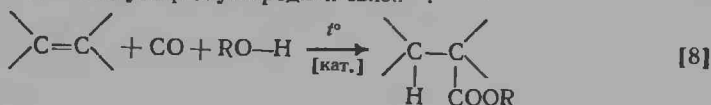


Карбалкоксилированием называют также замещение какого-либо атома на алкоксигруппу, образующуюся в процессе реакции, например:



$\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$

3. Присоединение карбалкоксигруппы, образующейся в ходе реакции, и атома водорода по двойной углерод-углеродной связи**:



См. также Гидрокарбалкоксилирование, Карбобензоксилирование, Карбо-трет-Бутоксилирование, Карбометоксилирование, Карбэтоксилирование.

1. Бюлер — Пирсон, т. 2, с. 319.
2. Schmidlin J. e. a. — Helv. chim. acta, 1957, Bd. 40, S. 1034.
3. Nagasawa T. e. a. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, v. 46, p. 1269.
4. Willieras J. e. a. — Synthesis, 1975, p. 534.
5. Физер, т. 2, с. 359.
6. Treibs W. — Chem. Ber., 1959, Bd. 92, S. 2152.
7. Tsuda T. e. a. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1974, p. 380.
8. Kehde L. J., Schell R. A. — J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 28.
9. Maitlis P. M. The Organic Chemistry of Palladium. N. Y., Academic Press, 1971, v. 2, 216 p.

КАРБАМИДИРОВАНИЕ см. Карбамоилирование

КАРБАМИЛИРОВАНИЕ см. Карбамоилирование

КАРБАМИЛЭТИЛИРОВАНИЕ см. Карбамоилэтилирование

КАРБАМОИЛИРОВАНИЕ

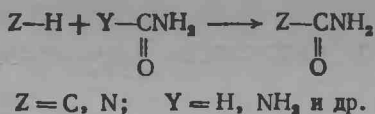
(Карбамидирование; Карбамилирование; Карбоксамидирование)

Введение карбамоильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

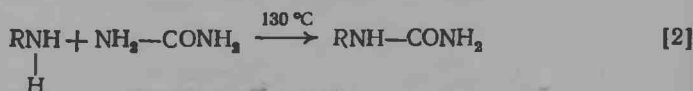
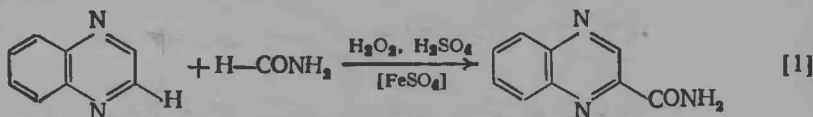
* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — карбалкоксидехлорирование.

** Рекомендуемый термин — C=C-гидрокарбалкоксилирование.

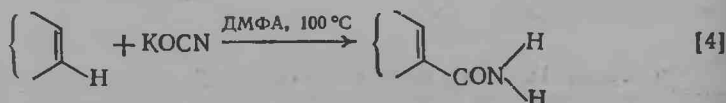
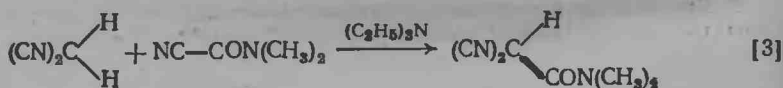
1. Замещение атома водорода на карбамоильную группу:



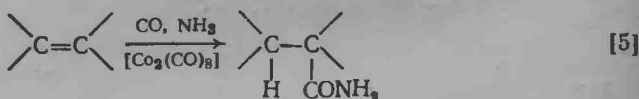
В качестве карбамоилирующих агентов используют формамид, карбамид и др., например:



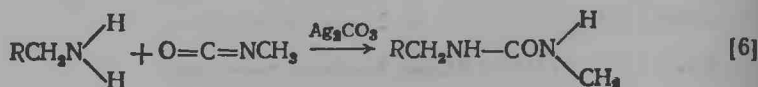
Карбамоилированием называют также замещение атома водорода на замещенную карбамоильную группу или на карбамоильную группу, образующуюся в ходе реакции, например:



2. Присоединение карбамоильной группы, образующейся в ходе реакции из монооксида углерода и аммиака, и атома водорода по двойной углерод-углеродной связи*:



3. Присоединение карбамоилируемого соединения по двойной связи углерод — азот метилизотиоцианата, например*:



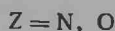
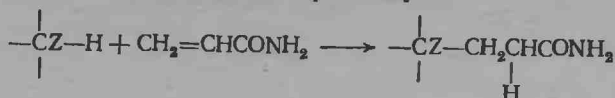
1. Minisci F. e. a. — Tetrahedron Lett., 1970, p. 15.
2. Moersch G. W. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 2619.
3. Dornow A., Grabhöfer H. — Chem. Ber., 1958, Bd. 91, S. 1824.
4. Harris T. M., Harris C. M. — J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 1032.
5. Пат. 129509, 1975 г. (Япония); CA, v. 84, 43365.
6. Machinami T., Suami T. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, v. 46, p. 1013.

* Рекомендуемые термины — C=C- и N=C-гидрокарбамонлирование соответственно.

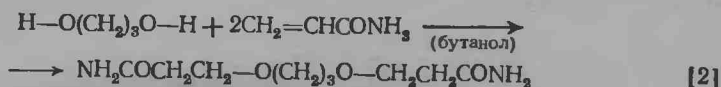
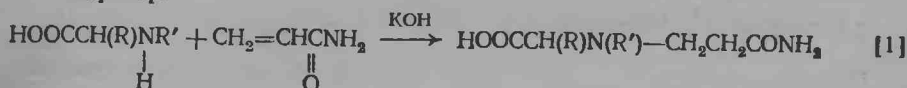
КАРБАМОИЛЭТИЛИРОВАНИЕ

(Карбамилэтилирование)

Введение карбамоилэтильной группы в молекулу органического соединения путем присоединения последней к акриамиду:



Например:

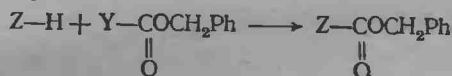


1. Буцкус Ф. и др. — Научные труды высш. уч. зав. Лит. ССР, химия и хим. техн., 1972, № 14, с. 101.
2. Chen C. S. H. — J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 1920.

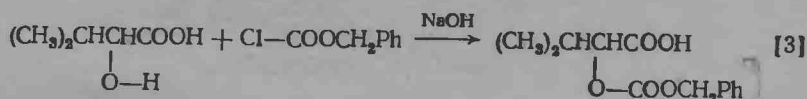
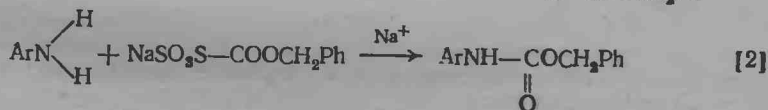
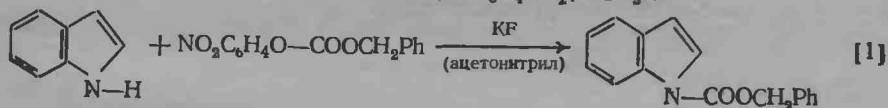
КАРБОБЕНЗОКСИЛИРОВАНИЕ

(Бензилоксикарбоилирование)

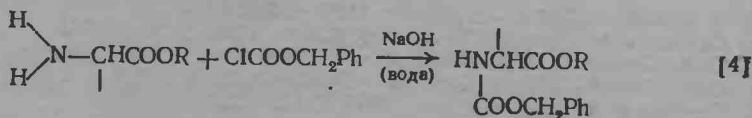
Введение карбобензоксигруппы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



Например: $\text{Z} = \text{N}, \text{O}; \quad \text{Y} = \text{Cl}, \text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{SSO}_3\text{Na}$



Карбобензокселирование аминогруппы в аминокислотах взаимодействием с бензильным эфиром хлоругольной кислоты получило название реакции БЕРГ-МАНА — ЗЕРВАСА:



Эту реакцию широко используют как метод защиты аминofункции при синтезе пептидов.

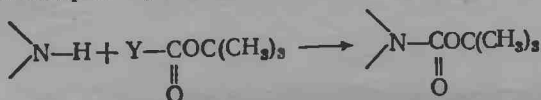
1. Klausner Y. S., Chorev M. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1977, p. 627.
2. Caldwell J. B. e. a. — Austral. J. Chem., 1966, v. 19, p. 1297.
3. Losse G., Bachman G. — Chem. Ber., 1964, Bd. 97, S. 2671.
4. Именные реакции, с. 47.
5. УОХ, т. 3, с. 162.

КАРБОБРОМИРОВАНИЕ см. Бромформилирование

КАРБО-трет-БУТОКСИЛИРОВАНИЕ

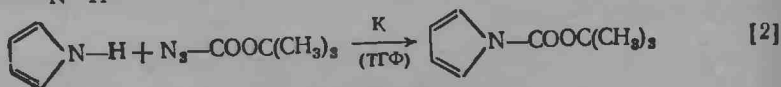
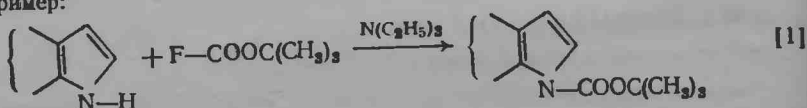
(трет-Бутоксикарбонилирование)

Введение карбо-трет-бутоксигруппы в молекулу органического соединения путем замещения водорода при атоме азота:

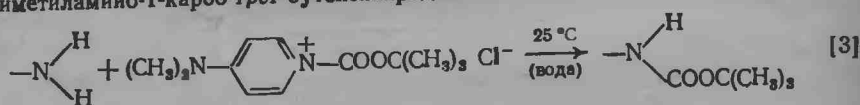


Y = F, N₃, OCOOC(CH₃)₃ и др.

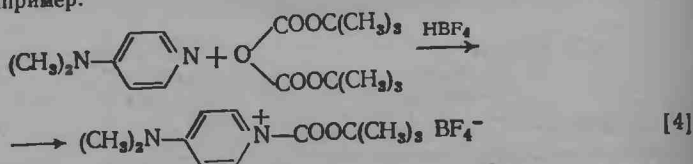
Например:



Метод используют для защиты аминofункции в аминах и аминокислотах. В качестве карбо-трет-бутоксилирующего агента успешно применяют хлорид 4-диметиламино-1-карбо-трет-бутоксипиридия:



Карбо-трет-бутоксилированием называют также образование четвертичных солей N-карбо-трет-бутоксипиридия в результате присоединения к третичному атому азота, например:



1. Waskovill L., Ugi I. — Synthesis, 1975, p. 598.
2. Caprio L. A., Barr D. E. — J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 764.
3. Guibé-Jampel E., Wakselman M. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1971, p. 267.
4. Guibé-Jampel E., Wakselman M. — Synthesis, 1977, p. 772.
5. Позднее В. Ф. — Ж. орг. хим., 1977, т. 13, с. 2531.

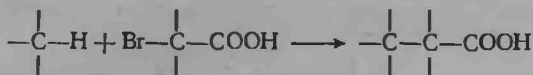
КАРБОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ см. Галогениформилирование

КАРБОКСАМИДИРОВАНИЕ см. Карбамоилирование

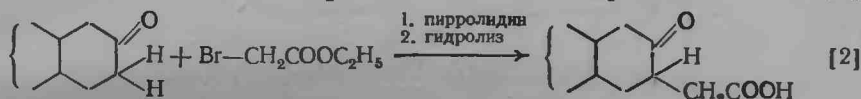
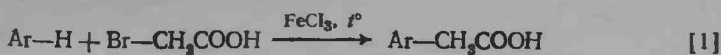
КАРБОКСИАЛКИЛИРОВАНИЕ

Введение карбоксиалкильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

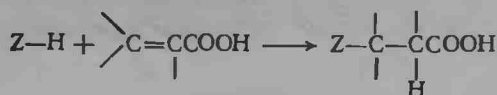
1. *Замещение* атома водорода на карбоксиалкильную группу при взаимодействии с α -бромкарбоновыми кислотами или их эфирами (с последующим гидролизом):



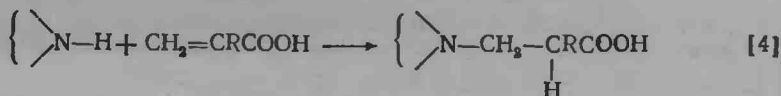
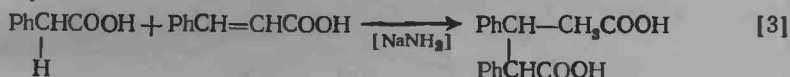
Например:



2. *Присоединение* карбоксиалкилируемой молекулы по двойной углерод-углеродной связи α, β -ненасыщенных кислот:



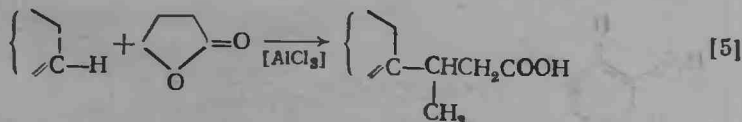
Например:



3. *Взаимодействие* карбоксиалкилируемой молекулы с лактонами с раскрытием цикла:



Например:



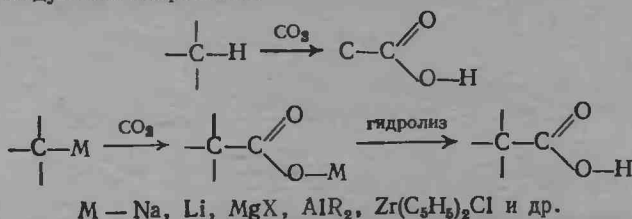
См. также Карбоксиметилирование, Карбоксиэтилирование

1. Ковина И. М., Цукерваник И. П. — Узб. хим. ж., 1964, № 8, с. 33.
2. Grieco P. A. — Synthesis, 1975, p. 71.
3. Mathieu — Panico, p. 37.
4. Хакимова Н. К. и др. — ДАН Узб. ССР, 1975, т. 32, с. 35.
5. Акбарова М., Кадыров Ч. Ш. — Узб. хим. ж., 1975, № 3, с. 42.

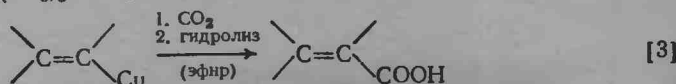
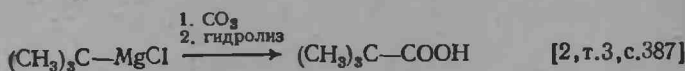
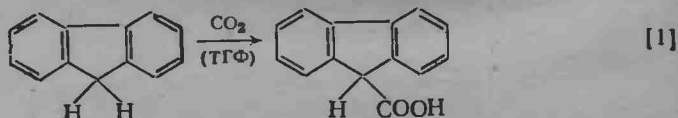
КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ

(Карбонизация; Оксикарбонилирование)

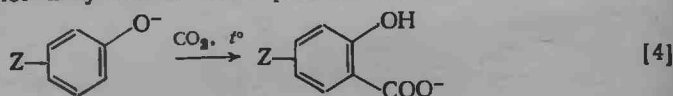
Введение карбоксильной группы в молекулу органического соединения путем внедрения диоксида углерода по связи углерод — водород или углерод — металл с последующим гидролизом:



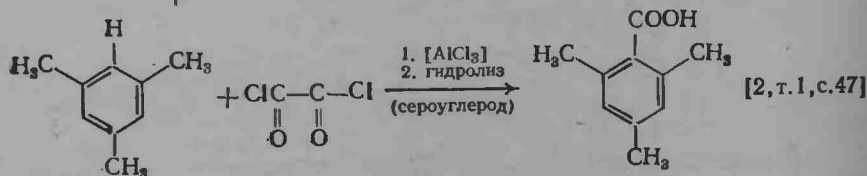
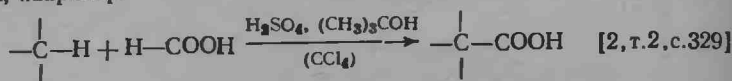
Например:



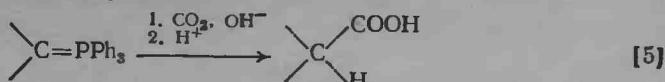
Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов с образованием ароматических оксикислот получило название реакции КОЛЬБЕ — ШМИТТА:



Карбоксилированием называют также введение карбоксильной группы путем замещения атома водорода. При этом используют как прямые, так и не прямые методы, например:



Карбоксилированием называют также превращение алкилиденфосфоранов в карбоновые кислоты при действии диоксида углерода в щелочном растворе с последующим кислотным гидролизом:



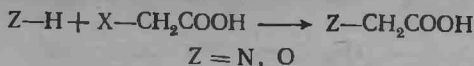
Карбоксилирование имеет большое промышленное и препаративное значение и играет существенную роль в ферментативных биологических процессах.

См. также Гидрокарбоксилирование, Перекарбоксилирование.

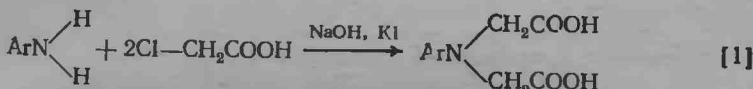
1. Кочешков К. А. и др. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, с. 2617.
2. Физер.
3. Normant J. F. e. a. — J. Organometal. Chem., 1974, v. 77, p. 281.
4. Именные реакции, с. 221.
5. Bestmann H. J. e. a. — Tetrahedron Lett., 1974, p. 1275.

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ

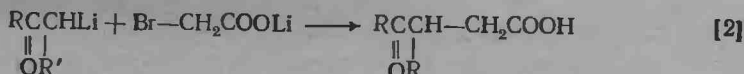
Введение карбоксиметильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода при реакции с галогенуксусными кислотами:



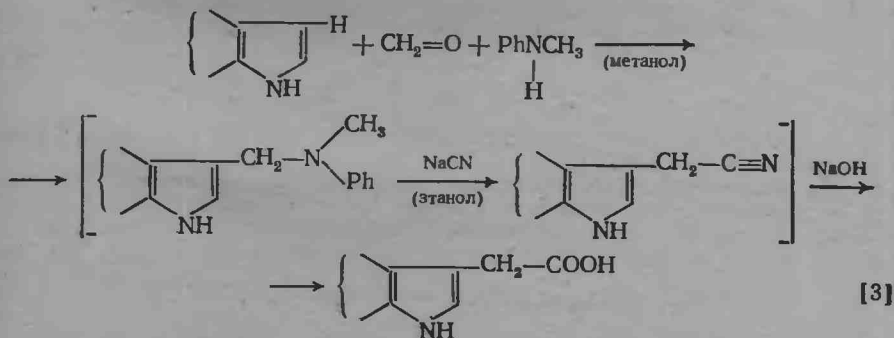
Например:

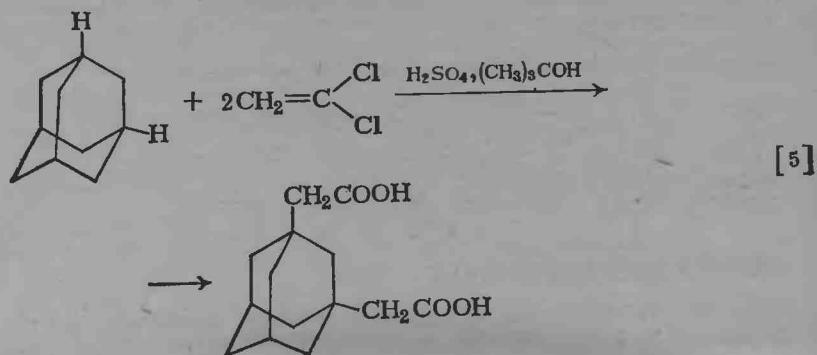
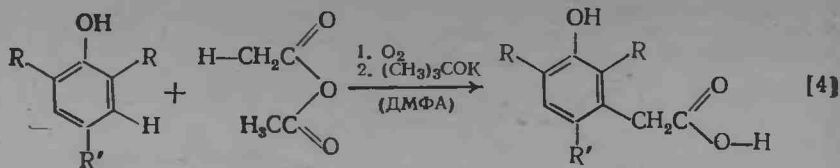


Карбоксиметилирование по атому углерода осуществляют взаимодействием двух молекул литиевых производных с последующим гидролизом, например:



Для карбоксиметилирования по атому углерода используют также различные непрямые способы, специфические для соединений определенных классов (гетероциклов, замещенных фенолов, адамантанов и др.), когда карбоксиметильная группа образуется в процессе реакции, например:

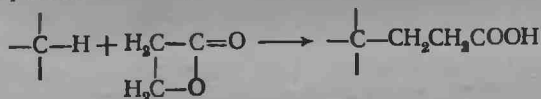




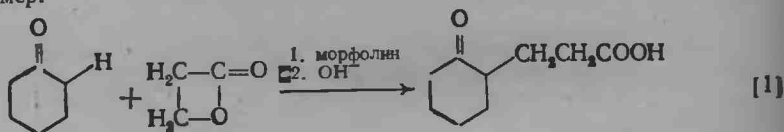
1. Cox J. R., Smith B. D. — J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 488.
2. Бюлер — Пирсон, т. 2, с. 257.
3. Thesing J. e. a. — Chem. Ber., Bd. 88, S. 1295.
4. Nishinaga A. e. a. — Synthesis, 1976, p. 553.
5. Пат. 28906, 1973 г. (Япония), СА, v. 80, № 36756.
6. Southwick P. L. — Synthesis, 1970, p. 628.

КАРБОКСИЭТИЛИРОВАНИЕ

Введение карбоксиэтильной группы в молекулу органического соединения при действии β-пропиолактона с размыканием его цикла:

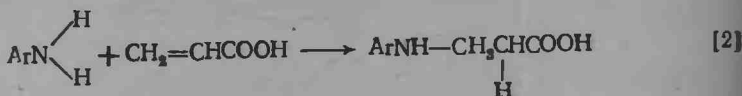


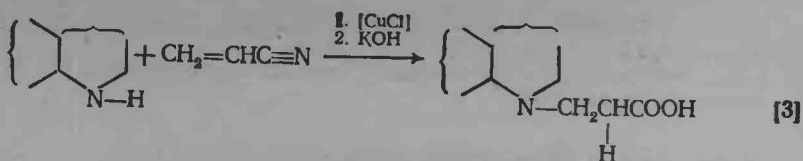
Например:



Аналогично проводят карбоксиэтилирование пуринов по атому азота (N-карбоксиэтилирование).

Карбоксиэтилированием называют также введение карбоксиэтильной группы в азотсодержащие соединения к атому азота при взаимодействии с акриловой кислотой или ее производными (N-карбоксиэтилирование), например:





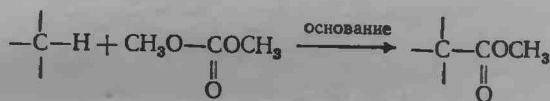
1. Физер, т. 3, с. 150; Бюлер — Пирсон, т. 2, с. 263.
2. Головашкина Л. Ф., Гривцова Л. Н. — Уэб. хим. ж., 1971, № 5, с. 79.
3. Rapoport H., Tretter J. R. — J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 248.

КАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ

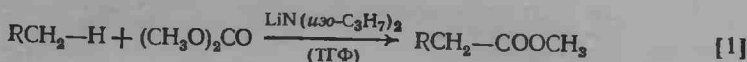
(Метоксикарбонилирование)

Введение карбометоксигруппы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

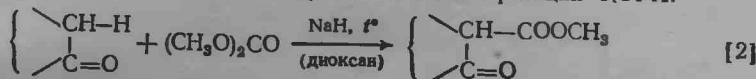
1. Замена атома водорода на карбометоксигруппу при действии диметилкарбоната и сильных оснований:



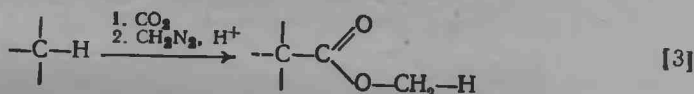
Например:



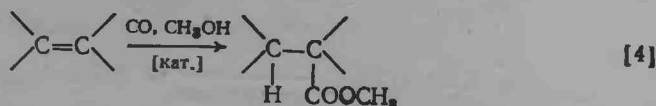
Карбометоксилирование циклических кетонов в α -положение действием диметилкарбоната и гидрида натрия получило название реакции КОРИ:



Карбометоксилированием называют также непрямой метод замещения атома водорода на карбометоксигруппу, заключающийся в карбоксилировании с последующим превращением кислоты в метиловый эфир под действием диазометана:



2. Присоединение карбометоксигруппы, образующейся в процессе реакции из монооксида углерода и метанола, и атома водорода по двойной углерод-углеродной связи*:



В качестве катализаторов используют галогениды никеля, карбонилы кобальта, соединения родия и палладия.

1. Uskoković M. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 5902.
2. Именные реакции, с. 225.

* Рекомендуемый термин — C=C-гидрокарбометоксилирование.

3. Hamor M. J., Hamor T. A. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1978, p. 16; *Фишер*, т. 6, с. 141.
 4. Фальбе Ю. Синтезы на основе окиси углерода. Пер. с нем./Под ред. Н. С. Имятинова. М., Химия, 1971, с. 108.

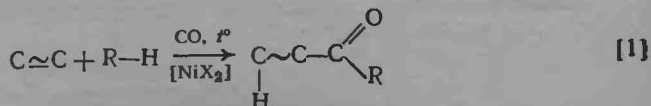
КАРБОНИЗАЦИЯ см. Карбоксилирование

КАРБОНИЛИРОВАНИЕ

Присоединение монооксида углерода к молекуле органического соединения в присутствии катализаторов.

Известны разнообразные способы карбонилирования, основные из них следующие.

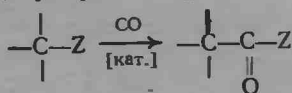
1. Присоединение CO и соединений с подвижным атомом водорода к ацетиленам или олефинам в присутствии галогенидов никеля с образованием карбоновых кислот или их производных (реакция РЕППЕ):



$\text{R} = \text{OH}, \text{OR}', \text{NHR}', \text{SH}$ и др.

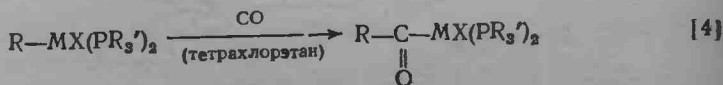
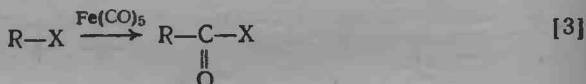
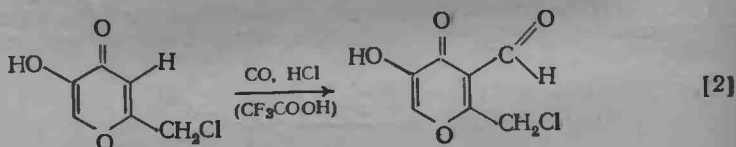
В качестве источников монооксида углерода могут быть использованы карбонилы никеля или кобальта.

2. Внедрение монооксида углерода в простую связь углерод — элемент:

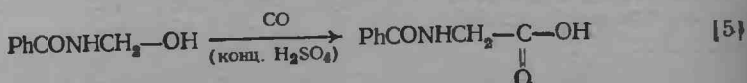


Например:

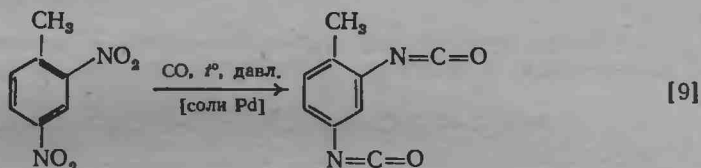
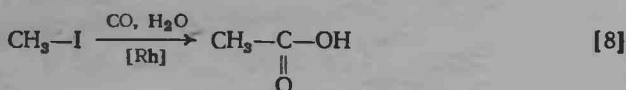
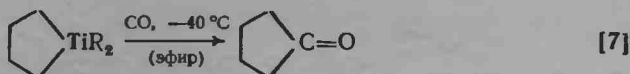
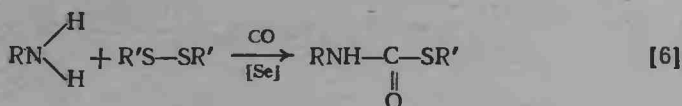
$\text{Z} = \text{H}, \text{X}, \text{M}, \text{O}$



$\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ni}$



Карбонилированием называют иногда различные реакции замещения, имеющие место при взаимодействии органического соединения с монооксидом углерода, например:



Карбонилирование широко используют в промышленности, в частности, для синтеза акриловых эфиров из ацетилена, уксусной кислоты из метанола, высших насыщенных кислот из олефинов и др.

См. также Гидроформилирование.

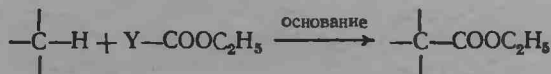
1. Именные реакции, с. 349.
2. Woods L. L., Dix P. A. — J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 1028.
3. Фальбе Ю. Синтезы на основе окиси углерода. Пер. с нем./Под ред. Н. С. Имятинова. М., Химия, 1971, с. 122.
4. Garrou P. E., Heck R. F. — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4115.
5. Witte H., Seeliger W. — Lieb. Ann., 1972, Bd. 755, S. 163.
6. Koch P. — Tetrahedron Lett., 1975, p. 2087.
7. McDermott J. X., Whitesides G. M. — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 947.
8. Cassar L. e. a. — Synthesis, 1973, p. 509.
9. Алексеева К. А. и др. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 45.
10. Maitlis P. M. The Organic Chemistry of Palladium. New York, Academic Press, 1971, v. 1, 319 p.; v. 2, 216 p.

КАРБОХЛОРИРОВАНИЕ см. Хлорформилирование

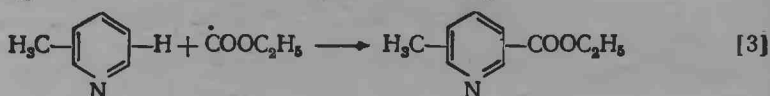
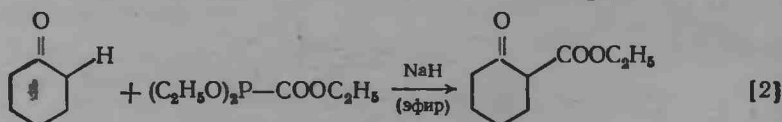
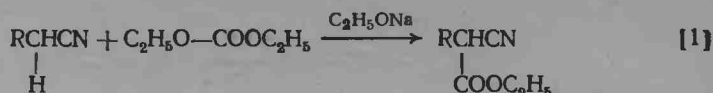
КАРБЭТОКСИЛИРОВАНИЕ

(Этоксикарбонилирование)

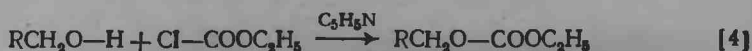
Введение карбэтоксигруппы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



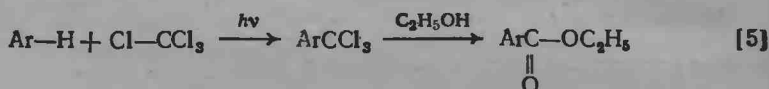
Карбэтоксалирующими агентами являются диэтилкарбонат, диэтилоксалат, этиловый эфир хлоругольной кислоты, диэтилкарбэтоксифосфонат и др., например:



Аналогично осуществляют карбэтоксалирование по атомам азота (N-карбэтоксалирование) и кислорода (O-карбэтоксалирование), например:



Карбэтоксалированием называют также введение карбэтоксигруппы, образующейся в ходе реакции:



1. ОР, т. 8, с. 126.

2. Физер, т. 1, с. 431.

3. Мин Р. С., Аксенов В. С. — Х. гетероцикл. соед., 1976, с. 224.

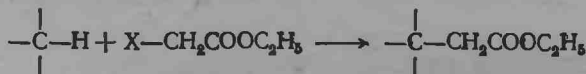
4. Физер, т. 4, с. 164.

5. Akiyama T. e. a. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, v. 48, p. 914.

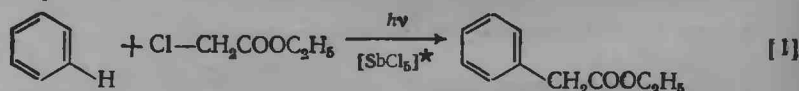
КАРБЭТОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ

(Этоксикарбонилметилирование)

Введение карбэтоксиметильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:

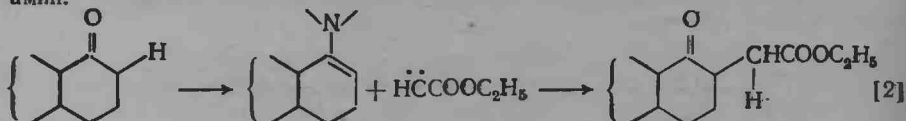


Например:

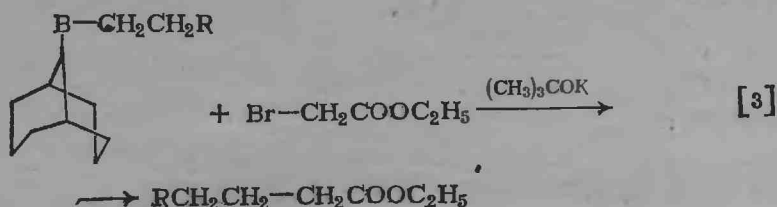


*AlCl₃, ZnCl₂, FeCl₃

Карбэтоксиметилирование циклических кетонов в α-положение осуществляют действием карбэтоксикарбена через стадию превращения кетона в эн-амин:



Карбэтоксиметилированием называют иногда замещение диалкилборильной группы на карбэтоксиметильную группу при реакции триалкилборанов с этиловым эфиром бромуксусной кислоты*:

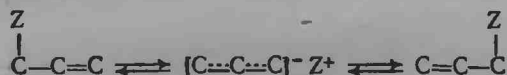


1. Izawa Y. e. a. — Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 211.
2. De Graaf S. A. G., Pandit U. K. — Ibid., 1973, v. 29, p. 2141.
3. Физер, т. 6, с. 27.
4. Ogata Y., Hayashi E. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, v. 50, p. 323.

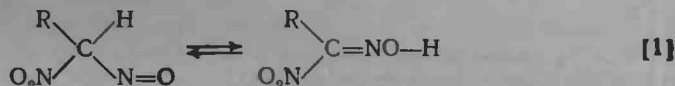
КАТИОНОТРОПИЯ

(Катионотропные превращения)

Миграция положительно заряженного атома или группы атомов в молекуле ненасыщенного органического соединения, сопровождающаяся изменением положения кратной связи:



Например:



Способность вещества к катионотропным превращениям определяется устойчивостью промежуточно образующихся катиона и аниона. Катионотропия облегчается с увеличением полярности растворителя.

См. также Металлотропия, Прототропия.

1. Несмеянов, т. 1, с. 395.
2. Ингольд, с. 658.
3. Реутов О. А. Теоретические основы органической химии. М., Изд-во МГУ, 1964, с. 623.
4. Райд К. Курс физической органической химии. Пер. с англ./Под ред. И. П. Белецкой. М., Мир, 1972, с. 527.

КАТИОНОТРОПНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ см. Катионотропия

КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ см. Электровосстановление

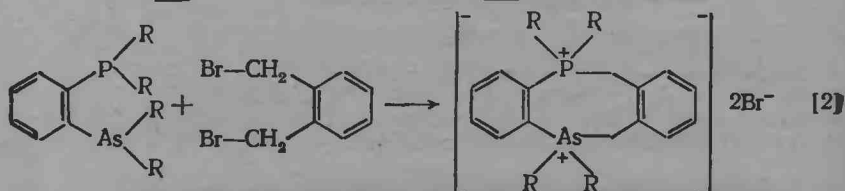
* По номенклатуре реакций замещения эта реакция может быть названа более точно — карбэтоксиметилдеборирование.

КВАТЕРНИЗАЦИЯ

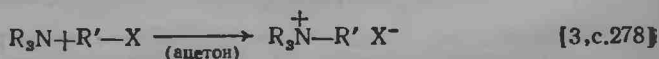
Превращение органических соединений элементов пятой группы (азота, фосфора, мышьяка, сурьмы) в четвертичные соли при взаимодействии с алкилгалогенидами:



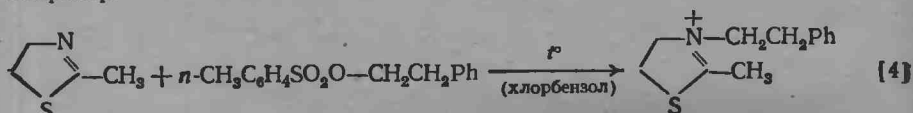
Например:



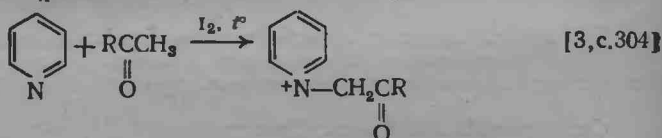
Кватернизация третичных аминов получила название реакции МЕНШУТКИНА:



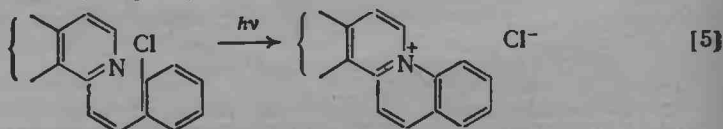
Кроме алкилгалогенидов в реакции кватернизации используют тозилаты, например:



При взаимодействии пиридина с метилкетонами и иодом происходит кватернизация атома азота (реакция ОРТОЛЕВА — КИНГА):



Внутримолекулярная кватернизация служит одним из методов синтеза гетероциклических систем, например:



1. Durand S. e. a. — Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 270.
2. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. Пер. с рум./Под ред. М. И. Кабачника. М., Химия, 1972, с. 662.
3. Именные реакции.
4. Ferris A. F. e. a. — J. Med. Chem., 1966, v. 9, p. 391.

5. Amoros-Marin L., Bradsher C. K. — J. Heterocycl. Chem., 1970, v. 7, p. 1421.
6. Parris G. E., Brinckman F. E. — J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 3801.
7. Advances in Heterocyclic Chemistry. Ed. by A. K. Katritzky. New York — London, Academic Press, 1978, v. 22, p. 71.
8. Chien F. C. M., Benoiton N. L. — Can. J. Chem., 1976, v. 54, p. 3310.

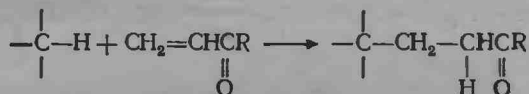
КЕТАЛИЗАЦИЯ см. Ацетализация

КЕТОАЛКИЛИРОВАНИЕ

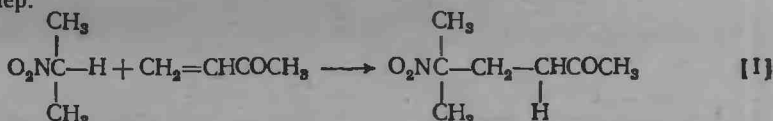
(Оксоалкилирование)

Введение кетоалкильной группы в молекулу органического соединения в результате следующих реакций.

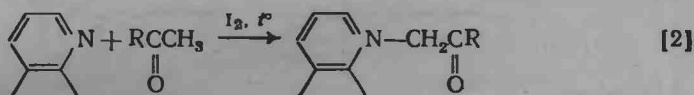
1. Присоединение молекулы с подвижным атомом водорода к винилкетонам:



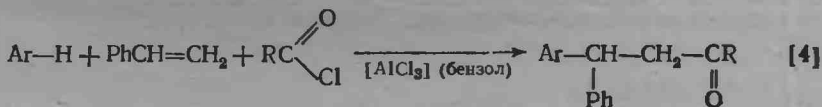
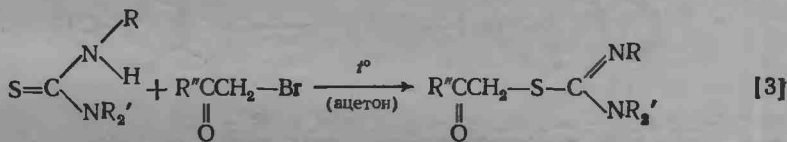
Например:



2. Реакция азотсодержащих гетероциклов с метилкетонами под действием йода (реакция ОРТОЛЕВА — КИНГА):



Кроме того, кетоалкилированием называют введение кетоалкильной группы в результате процессов замещения и замещения — присоединения, например:



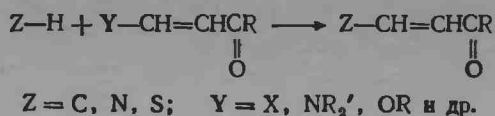
1. Mathieu — Panico, p. 36.
2. Именные реакции, с. 304.
3. Heffe W. e. a. — Helv. chim. acta, 1974, Bd. 57, S. 1242.
4. Зайцева Н. Т., Гребенюк А. Д. — Ж. орг. хим., 1969, т. 5, с. 904.

КЕТОВИНИЛИРОВАНИЕ

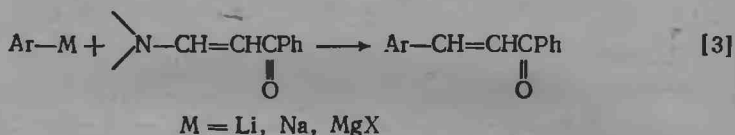
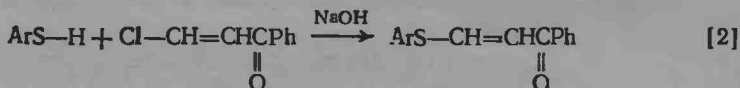
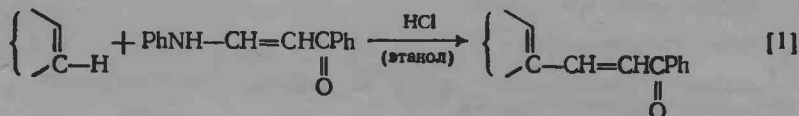
(Оксовинилирование)

Введение β-кетовинильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных методов.

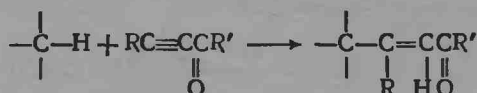
1. Замещение атома водорода или металла на кетовинильную группу:



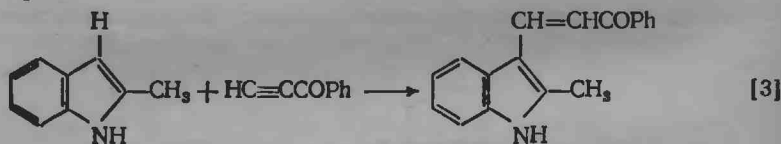
Например:



2. Присоединение молекулы по тройной углерод-углеродной связи этинил-кетон:



Например:



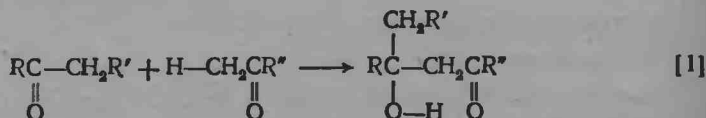
1. Colonna M. e. a. — Gazz. chim. ital., 1965, v. 95, p. 868.
2. Качков Н. К., Виноградова В. Н. — ЖОХ, 1957, т. 27, с. 460.
3. Рыбинская М. И. и др. — Усп. хим., 1969, т. 38, с. 961.

КЕТОЛИЗАЦИЯ

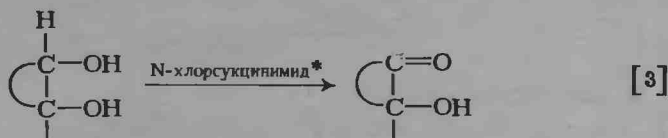
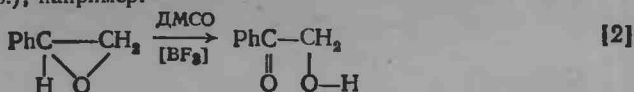
(Оксикетонирование)

Получение оксикетонов в результате следующих реакций.

1. Присоединение молекулы одного кетона к карбонильной группе молекулы другого кетона (альдольная конденсация):



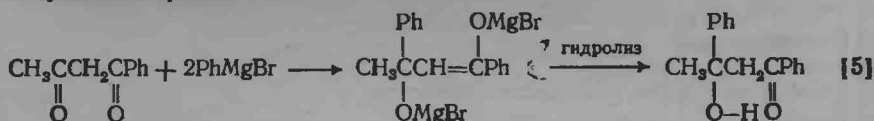
2. Окисление различных классов органических соединений (оксиранов, диолов, циклоолефинов и др.), например:



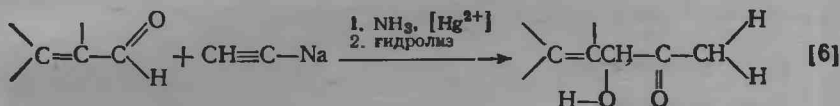
*хлор в диметилсульфоксиде, хлор в фенилметилсульфиде



3. Присоединение реактива Гриньяра к карбонильной группе β-дикетонов с последующим гидролизом:



4. Присоединение ацетиленида натрия к карбонильной группе α,β-ненасыщенных альдегидов с последующим гидролизом:

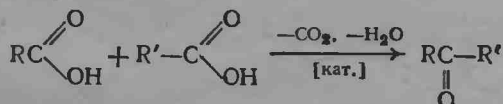


1. Arnaud P. Cours de Chimie Organique. Paris, Gaythier — Villars, 1975, p. 264.
2. Бюлер — Пирсон, т. 2, с. 112.
3. Corey E. J., Kim C. U. — Tetrahedron Lett., 1974, p. 287.
4. Толстиков Г. А. и др. — Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 1190.
5. Castelli F., Canonne P. — Bull. Soc. chim. France, 1974, pt. 2, p. 317.
6. Russell G., Ballenegger M. — Synthesis, 1973.

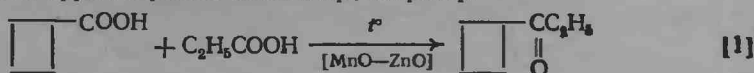
КЕТОНИЗАЦИЯ

Превращение некоторых классов органических соединений в кетоны.

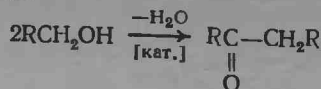
1. Превращение карбоновых кислот:



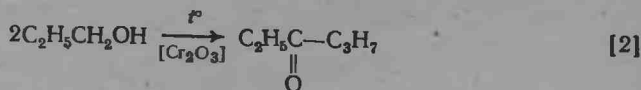
В качестве катализаторов кетонизации используются обычно оксиды и соли металлов II и IV групп, карбонат лития и др., например:



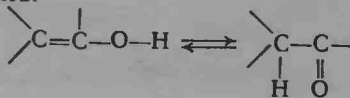
2. Превращение спиртов:



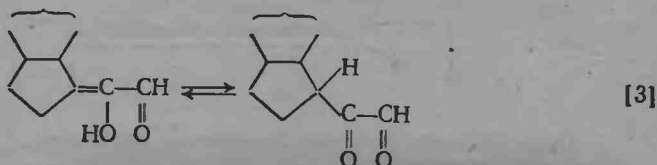
Например:



3. Превращение енолов:



Например:



Кетонизация енолов — обратимый процесс, являющийся стадией кето-енольного превращения.

См. также Енолизация, Циклокетонизация.

1. РИМИОС, т. 13, с. 127.

2. Kuriacose J. C. — Vishwakarma, 1971, v. 11, p. 5; РЖХ, 1972, 6Б1082.

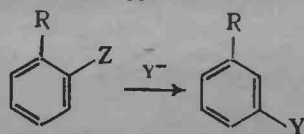
3. Физер, т. 4, с. 32.

4. Денисова Е. П., Соснина И. Е. — ЖФХ, 1973, т. 47, с. 1711.

КИНЕ-ЗАМЕЩЕНИЕ

(Кино-замещение)

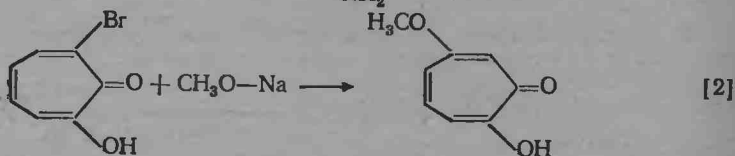
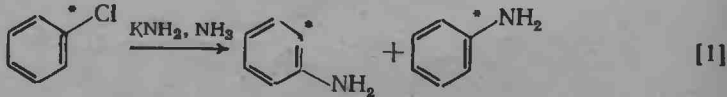
Процесс нуклеофильного замещения в ароматическом ряду с инверсией положений удаляющегося атома или группы атомов и входящего заместителя:



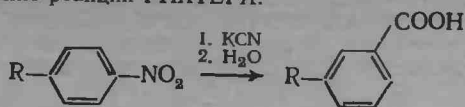
$\text{Z} = \text{H}, \text{X}, \text{SO}_3, \text{Na}, \text{NO}_2$ и др.

$\text{Y} = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{OR}$ и др.

Например:



Реакция *пара*-замещенных нитробензолов с цианистым калием с кине-замещением носит название реакции РИХТЕРА:



[3]

1. Фьюзон, с. 342.

2. Pietra F. — Chem. Rev., 1973, v. 73, p. 351.

3. Именные реакции, с. 357.

4. Di Nunno L., Florio S. — Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 1523.

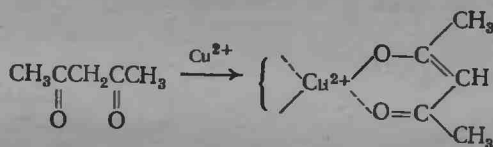
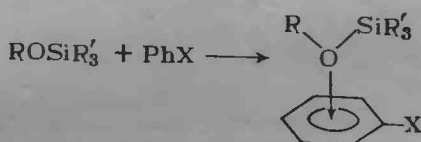
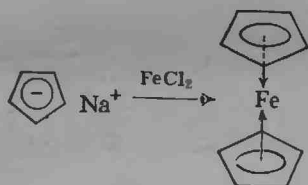
5. Davidson A. H. e. a. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1977, p. 1452.

КИНО-ЗАМЕЩЕНИЕ см. Кине-замещение

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

Реакции, приводящие к образованию комплексных соединений.

При этом, с участием органических молекул образуются сэндвичевые соединения, внутрикомплексные (хелатные) соединения и др., например:



Для обозначения реакций образования внутрикомплексных соединений в английской литературе используется термин «Chelation», наиболее употребляемым эквивалентом которого в русском языке является термин «хелатирование».

1. Кендлин Дж., Тейлор К., Томпсон Д. Реакции координационных соединений переходных металлов. Пер. с англ./Под ред. А. Н. Ермакова. М., Мир, 1970, 392 с.

2. Прокофьев А. К. — Усп. хим., 1976, т. 45, с. 1028.

3. Ермолаев В. Л. и др. — Там же, с. 1753.

4. Воронков М. Г. и др. — Усп. хим., 1976, т. 45, с. 2253.

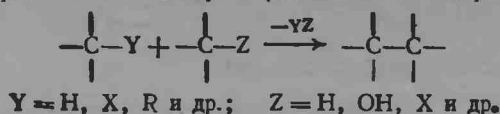
КОНДЕНСАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ см. Поликонденсация

КОНДЕНСАЦИЯ

Процесс образования новой углерод-углеродной связи в результате взаимодействия двух или более молекул органических соединений.

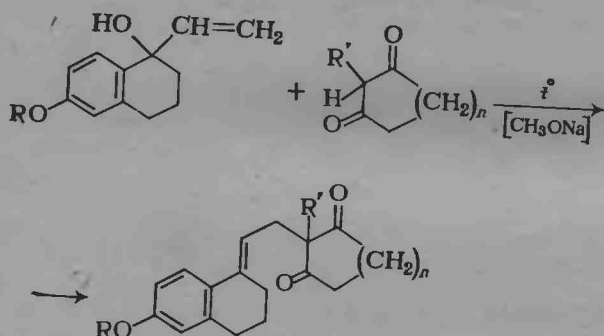
Термин «конденсация» широко используется в органической химии для обозначения самых различных реакций, в которых участвуют разнообразные классы соединений. Реакции конденсации можно разбить на следующие группы.

1. *Замещение атома или группы с выделением какой-либо простой неорганической или органической молекулы* (воды, галогенводорода, спирта и др.):



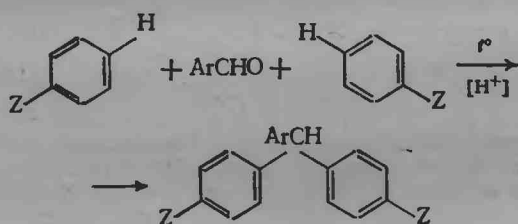
В качестве конденсирующих агентов используются различные вещества, которые связывают отщепляющиеся YZ , образуют реакционноспособные промежуточные продукты или действуют как катализаторы.

Конденсация 1-гидрокси-1-винилтетралинов с циклическими β -дикетонами в присутствии оснований с отщеплением воды получила название реакции ТОРГОВА:



[1, с. 397]

Конденсация с отщеплением воды широко используется для синтеза соединений ряда трифенилметана. Примером может служить конденсация фенола, анизола или диметиланилина с альдегидами в присутствии кислот (реакция БАЙЕРА):

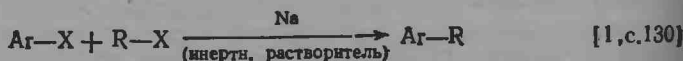


[1, с. 26]

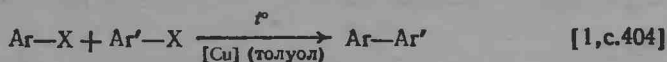
Конденсация алкилгалогенидов под действием металлического натрия носит название реакции ВЮРЦА:



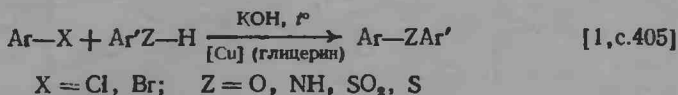
В таких же условиях протекает конденсация арилгалогенидов с алкилгалогенидами (реакция ВЮРЦА — ФИТТИГА):



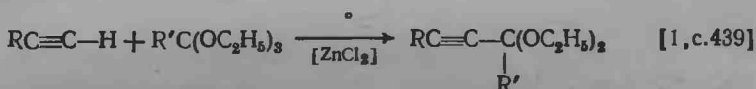
Конденсация арилгалогенидов или арилтиоцианатов под действием порошка меди с образованием диариллов получила название реакции УЛЬМАНА:



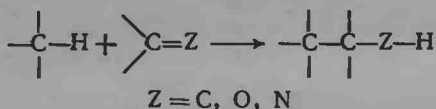
Примером конденсации с отщеплением галогенводорода может служить взаимодействие арилгалогенидов с фенолами, ароматическими аминами или арилсульфиновыми кислотами в присутствии меди (реакция УЛЬМАНА):



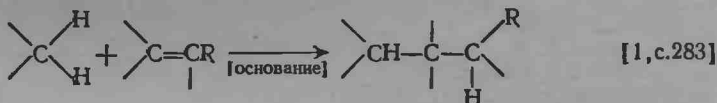
Конденсация монозамещенных ацетиленов с ортоэфирами в присутствии хлорида цинка с отщеплением молекулы спирта получила название реакции ХАУКА — ЗАУЭРА:



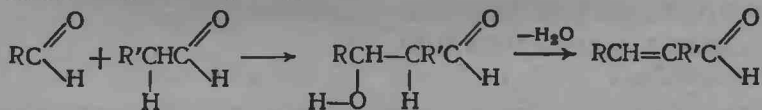
2. Присоединение молекулы органического соединения по кратной связи другой молекулы:



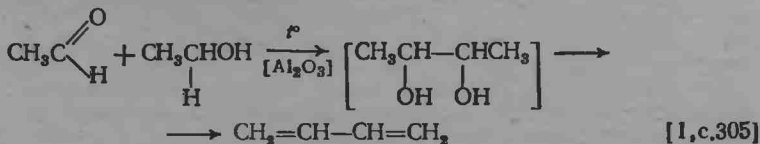
Примерами реакций этого типа являются альдольная конденсация (см. Альдольное присоединение), а также многочисленные случаи присоединения веществ с реакционноспособной метиленовой группой к активированной двойной углерод-углеродной связи в присутствии оснований (реакция МИХАЭЛЯ):



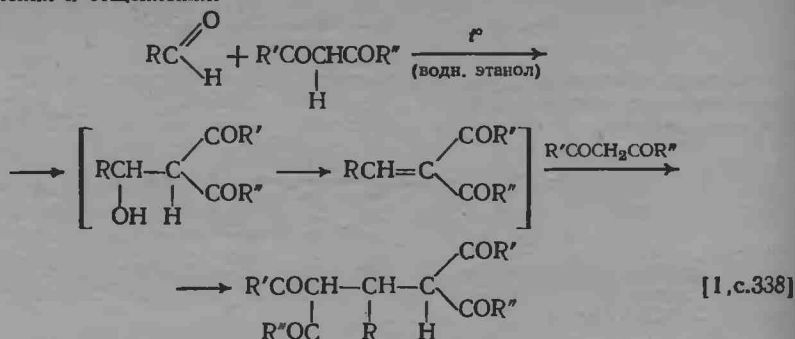
К реакциям конденсации относят также двухстадийные процессы присоединения — отщепления, в результате которых образуются новые углерод-углеродные связи. Это, прежде всего, кротоновая конденсация, первой стадией которой является альдольное присоединение:



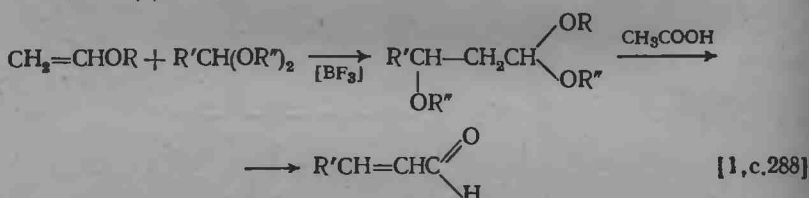
Подобное превращение происходит при каталитической конденсации ацетальдегида с этанолом, протекающей, вероятно, через стадию образования бутандиола (реакция ОСТРОМЫСЛЕНСКОГО):



Конденсация альдегидов с двумя молекулами β-дикарбонильного соединения при нагревании в водном спирте (реакция РАБЕ) также включает стадии присоединения и отщепления:



Конденсация виниловых эфиров с ацетальми в присутствии трифторида бора с образованием α,β-ненасыщенных альдегидов получила название реакции МЮЛЛЕРА-КУНРАДИ:



См. также Автоконденсация, Аллильная конденсация, Ацилоиновая конденсация, Гидроконденсация, Дегидроконденсация, Кротоновая конденсация, Поликонденсация, Сложноэфирная конденсация, Циклоконденсация.

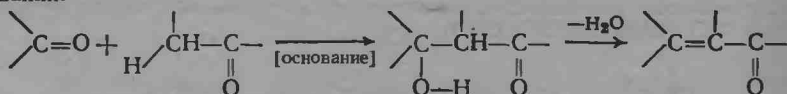
1. Именные реакции.
2. *Ворожцов Н. Н.* Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М., Госхимиздат, 1955, с. 682.
3. *Несмеянов*, т. 1, с. 137, 189, 510.
4. *Фьюзон*, с. 429.
5. *ОР*, т. 1, с. 345.
6. *РИМИОС*, т. 12, с. 259.
7. *Геллер Б. А.* — Усп. хим., 1978, т. 47, с. 537.

КРОТОНИЗАЦИЯ см. Кротоновая конденсация

КРОТОНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ*

(Кротонизация)

Конденсация двух молекул карбонильного соединения с отщеплением воды и образованием α,β-ненасыщенного карбонильного соединения под действием оснований:



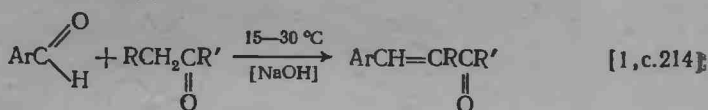
* В зарубежной литературе вместо термина «кротоновая конденсация» чаще используют термин «альдольная конденсация», а первую стадию конденсации называют альдольным присоединением.

Первой стадией кротоновой конденсации является присоединение молекулы альдегида или кетона к карбонильной группе второго участника (альдольная конденсация, или альдольное присоединение).

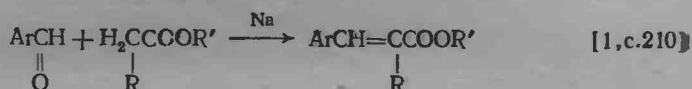
В более широком смысле конденсацией кротонового типа называют конденсацию соединений с карбонильной и метиленовой группами с образованием двойной углерод-углеродной связи.

В зависимости от характера исходных соединений и конденсирующих средств некоторые случаи кротоновой конденсации получили именны названия. Из них широко известны следующие.

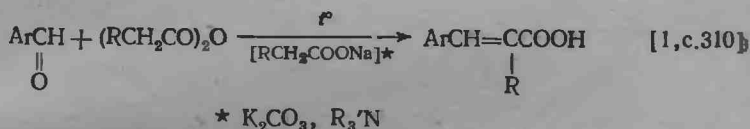
Конденсация ароматических альдегидов с алифатическими или жириароматическими карбонильными соединениями в присутствии водной щелочи — реакция КЛЯЙЗЕНА — ШМИДТА:



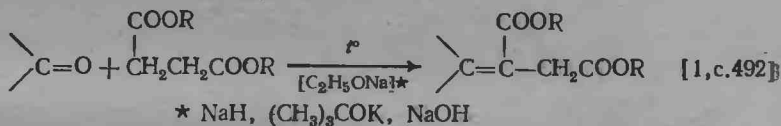
Конденсация ароматических альдегидов со сложными эфирами под действием металлического натрия — реакция КЛЯЙЗЕНА:



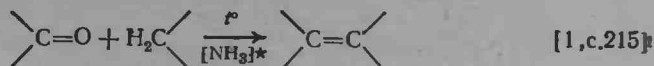
Конденсация ароматических альдегидов с ангидридами карбоновых кислот в присутствии оснований — реакция ПЕРКИНА:



Конденсация карбонильных соединений с эфирами янтарной кислоты в присутствии сильных оснований — реакция ШТОББЕ:

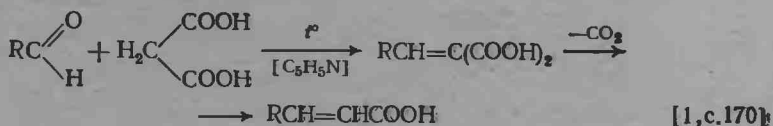


Конденсация карбонильных соединений с соединениями, содержащими активированную метиленовую группу, в присутствии слабых оснований — реакция КНЁВЕНАГЕЛЯ:



* алифатич. амины, пиридин, хиолин, пиперидин и др.

Кротоновая конденсация является основной стадией синтеза α, β -ненасыщенных кислот из альдегидов и малоновой кислоты в присутствии пиридина (реакция ДЕБНЕРА):



Кроновая конденсация имеет большое препаративное и промышленное значение.

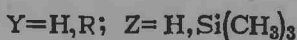
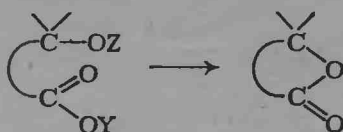
1. Имениные реакции.

2. Несмеянов, т. 1, с. 137, 139, 141, 276, 300, 459.

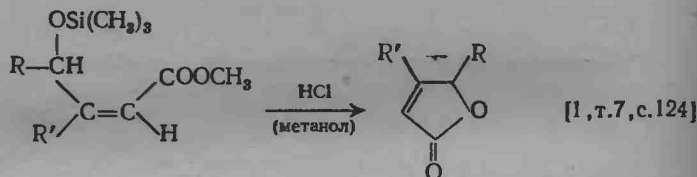
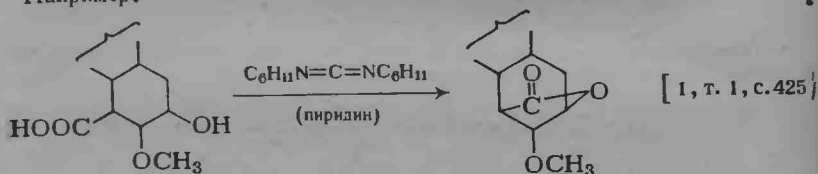
3. Неницеску К. Д. Органическая химия. Пер. с рум./Под ред. М. И. Кабачника. М., Издательство, 1963, т. 2, с. 99.

ЛАКТОНИЗАЦИЯ

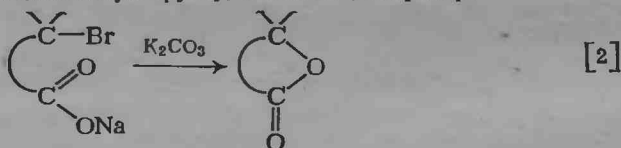
Получение лактонов циклизацией оксикарбоновых кислот или их производных в результате элиминирования молекулы воды или спирта:



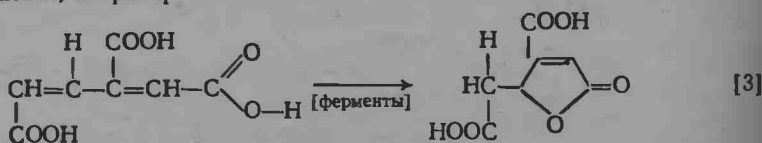
Например:



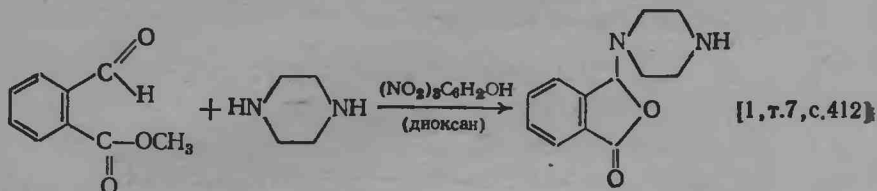
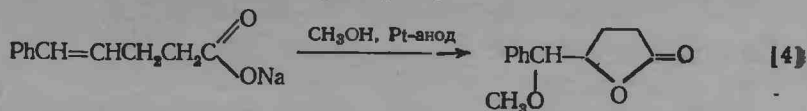
Термян «лактонизация» используют также и в более широком смысле, обозначая им превращение карбоновых кислот (или их производных), содержащих функциональную группу, в лактоны, например:



В этих случаях образование лактонного цикла происходит и в результате присоединения, например:



Лактонизация может сопровождаться различными процессами (замещением, присоединением, перегруппировкой), например:



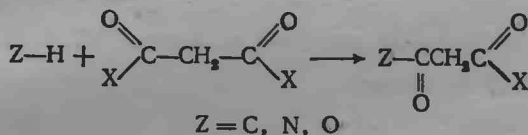
См. также Галогенлактонизация.

1. Физер.
2. Galli K., Mandolini L. — Gazz. chim. ital., 1975, v. 105, p. 367.
3. Kirby G. W. e. a. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1975, p. 402.
4. Banda F. M., Brettell R. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1974, p. 1907.
5. Philp R. P., Robertson A. V. — Austral. J. Chem., 1977, v. 30, p. 123.

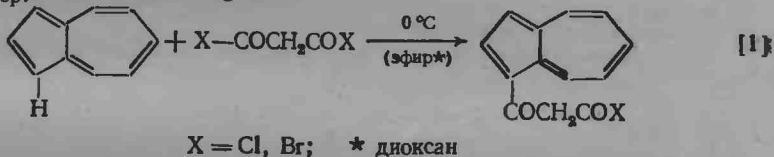
МАЛОНИЛИРОВАНИЕ

(Малонирование)

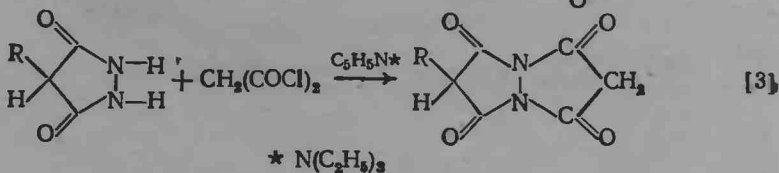
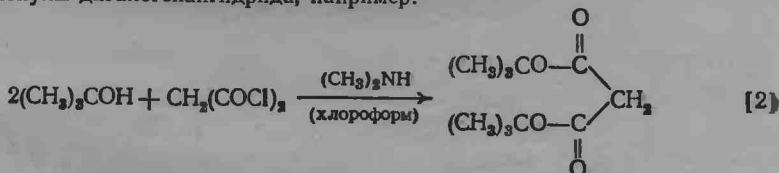
Ацилирование органических соединений дигалогенангидридами **малоновой кислоты**:



Например:



В случае аминов и спиртов в реакцию вступают обе галогенформильные группы молекулы дигалогенангидрида, например:

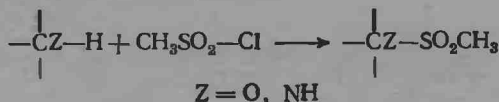


1. Treibs W., Streckenbach B. — Chem. Ber., 1961, Bd. 94, S. 1734.
2. Физер, т. 1, с. 304.
3. Dubau F.-P., Zinner G. — Chem. Ber., 1975, Bd. 108, S. 2189.

МАЛОНИРОВАНИЕ см. Малоилирование

МЕЗИЛИРОВАНИЕ

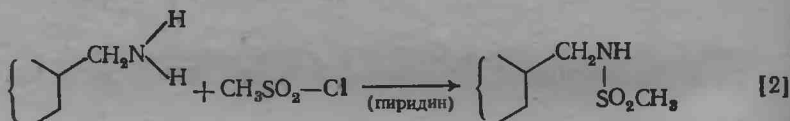
Введение мезильной (метилсульфонильной) группы в органическое соединение путем замещения атома водорода:



Например:



(рекомендуемый термин — О-мезилирование)



(рекомендуемый термин — N-мезилирование)

Мезилирование широко используется в химии сахаров и стероидов как метод защиты оксигруппы.

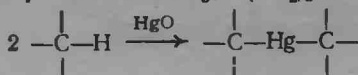
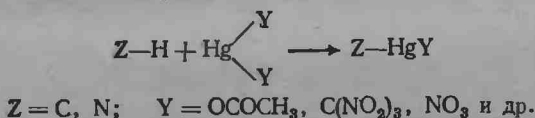
1. Grossland R. K., Servis K. L. — J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 3195.
2. Stont M. G. e. a. — J. Med. Chem., 1969, v. 12, p. 658.
3. Кочетков Н. К. и др. Химия углеводов. М., Химия, 1967, с. 141.

МЕРКАПТОЛИЗ см. Тиолиз

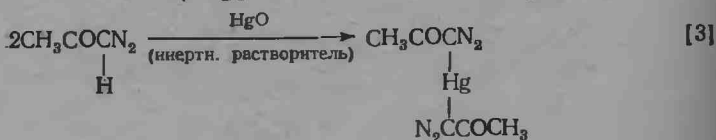
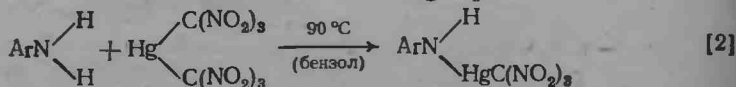
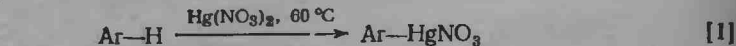
МЕРКУРИРОВАНИЕ

Введение ртутьсодержащего остатка в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

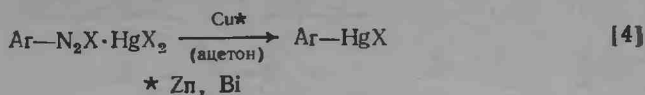
1. Замещение атома водорода при действии солей или оксида ртути:



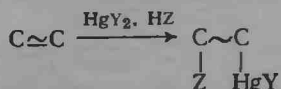
Например:



2. Замещение диазогруппы с образованием связи углерод—ртуть, происходящее при разложении двойных солей арилдиазония и галогенида ртути под действием порошка меди (реакция НЕСМЕЯНОВА):

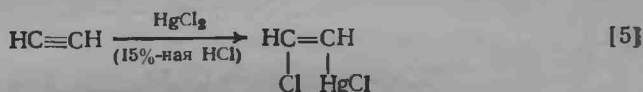


3. Присоединение солей ртути по кратной углерод-углеродной связи*:



Y = CH₃COO, X, NO₂ и др.; Z = OH, OR, X, OCOCH₃ и др.

Например:



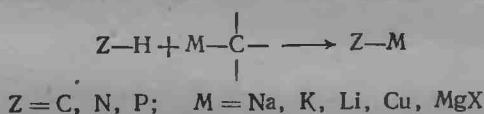
См. также Алкоксимеркурирование, Аминомеркурирование, Ацетоксимеркурирование, Ациламиномеркурирование, Оксимеркурирование, Хлормеркурирование.

1. Макарова Л. Г., Несмеянов А. Н. Методы элементоорганической химии. Ртуть, М., Наука, 1965, с. 50.
2. Новиков С. С. и др. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1960, с. 505.
3. Yates P., Garneau F. X. — Tetrahedron Lett., 1967, p. 71.
4. Именные реакции, с. 294.
5. Вейганд-Хильгетат, с. 653.

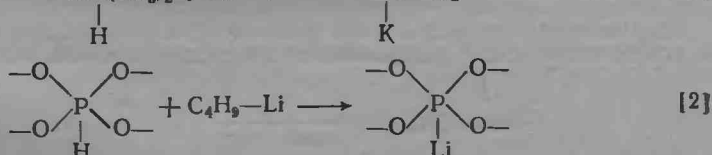
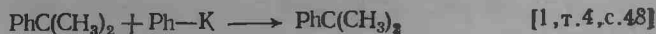
МЕТАЛЛИРОВАНИЕ

Введение атома металла или металлсодержащего остатка в молекулу органического соединения с помощью следующих основных методов.

1. Замещение атома водорода на атом металла при действии металлоорганического соединения:

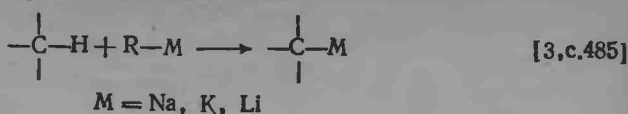


Например:

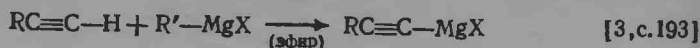


* В подобных случаях целесообразно использовать термины, более точно отражающие химический смысл реакции, например, оксимеркурирование, алкоксимеркурирование, галогенмеркурирование, ацетоксимеркурирование и др. с указанием перед названием термина связи C=C или C≡C.

Металлирование углеводородов органическими соединениями щелочных металлов получило название реакции ШОРЫГИНА:



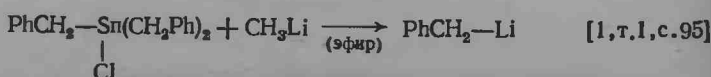
Металлирование монозамещенных ацетиленов действием реактивов Гриньяра с образованием алкиллитмагнийгалогенидов (реактивов Йоичи) называют реакцией ИОЦИЧА:



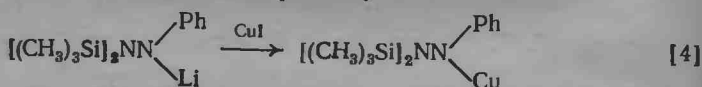
2. Замещение атома металла или металлосодержащего остатка на атом другого металла:



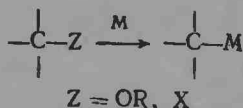
Например:



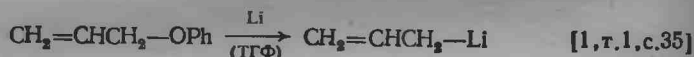
(рекомендуемый термин — литийдестаннилирование)



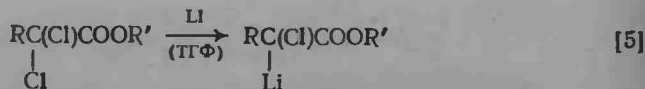
3. Замещение группы атомов или атома, отличного от водорода, на металл:



Например:

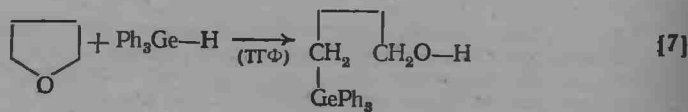


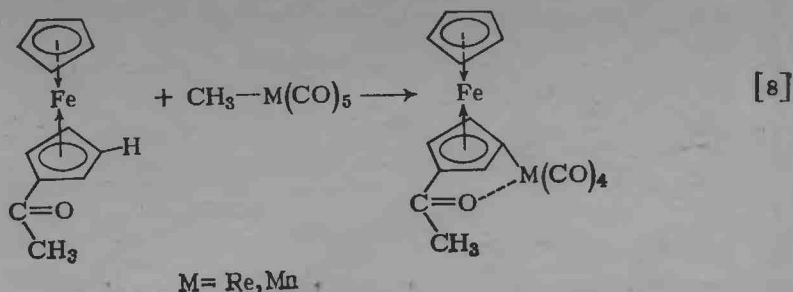
(рекомендуемый термин — литийдефенокслирование)



(рекомендуемый термин — литийдехлорирование)

4. Присоединение металла или металлосодержащего остатка по кратной связи или по концам связи, разорвавшейся при раскрытии цикла, например:



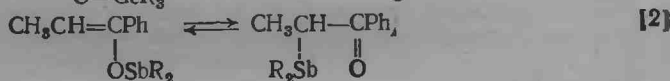
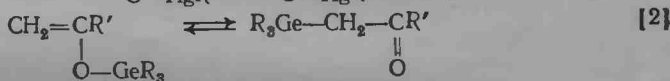
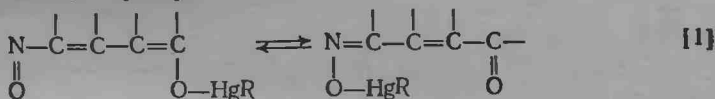


См. также Аурирование, Гермиллирование, Меркурирование, Переметаллирование, Плюмбирование, Таллирование.

1. Физер.
2. Savignac P. e. a. — J. Organometal. Chem., 1975, v. 93, p. 331.
3. Именные реакции.
4. King F. D., Walton D. R. M. — Synthesis, 1975, p. 738.
5. Villieras J. e. a. — Ibid, p. 534.
6. Hamrik P. J., Hauser C. R. — J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 493.
7. Krüerke U. — Chem. Ber., 1962, Bd. 95, S. 174.
8. Crawford S. S. e. a. — J. Organometal. Chem., 1975, v. 91, p. C57.
9. ОР, т. 8, с. 333.
10. Талалаева Т. В., Кочешков К. А. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. М., Наука, 1971, кн. 1, 2, с. 294, 964, 1100.
11. Carty A. J. 9 Organometal. Chem. Revs. A, 1972, v. 7, p. 191.
12. Ivanov D. e. a. — Synthesis, 1975, p. 83.

МЕТАЛЛОТРОПИЯ

Миграции катиона металла или металлсодержащего остатка в молекуле ненасыщенного органического соединения, сопровождающаяся изменением положения кратной связи, например:

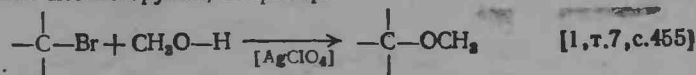


См. также Катионотропия.

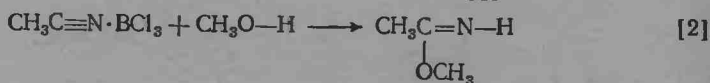
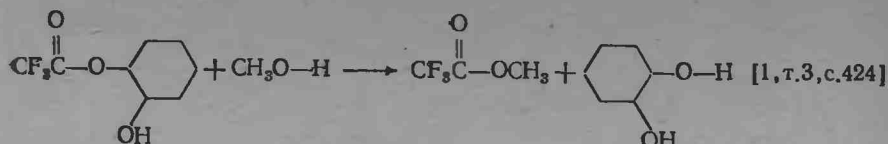
1. Несмеянов, т. 1, с. 398, 400.
2. Луценко И. Ф. и др. — Вестн. МГУ, 1977, сер. 2, т. 18, с. 504.

МЕТАНОЛИЗ

Расщепление связей в молекуле органического соединения под действием метанола с введением метоксигруппы, например:



(рекомендуемый термин — метоксидебромирование)



См. также Алкоголиз.

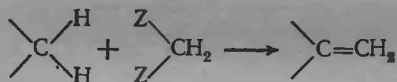
1. Физер.

2. Blackborrow J. R. — J. Chem. Soc. Ser. C, 1969, p. 739.

МЕТИЛЕНИРОВАНИЕ

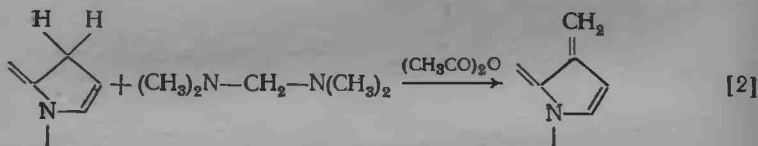
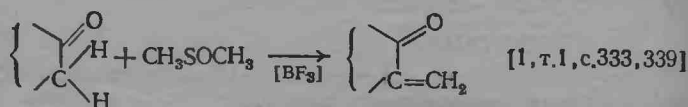
Введение метиленовой группы в молекулу органического соединения с помощью следующих методов.

1. Замещение двух атомов водорода при одном атоме углерода с образованием двойной углерод-углеродной связи:

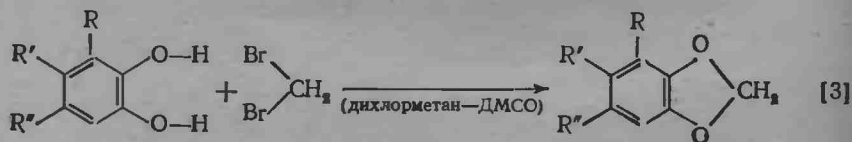


В качестве метилирующих агентов используют диметилсульфоксид, N,N'-тетраметилметиленамин и др.

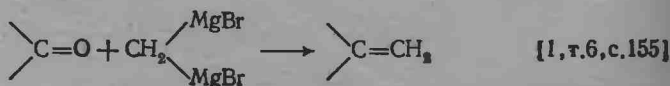
Примеры:



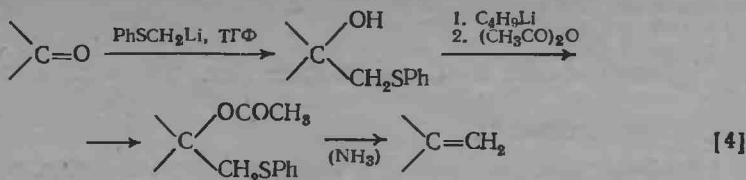
Метиленированием называют также введение метиленовой группы замещением атомов водорода при двух разных атомах, например:



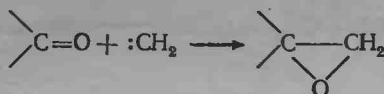
2. Замещение атома кислорода карбонильной группы на метиленовую группу:



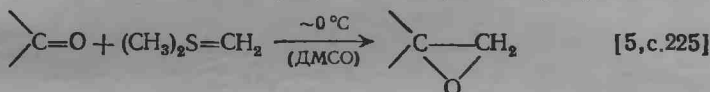
Непрямой способ замещения кислорода карбонильной группы на метиленовую группу через взаимодействие с фенилтиометиллитием, стадии ацилирования и восстановления также называют метиленированием:



3. Присоединение карбена к карбонильной группе с образованием оксиранового кольца:



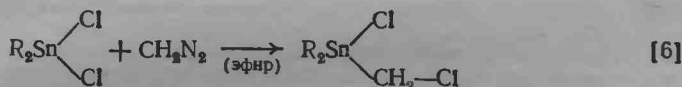
Примером может служить реакция КОРИ — превращение кетонов в оксираны под действием метилица диметилсульфония или диметилсульфоксония:



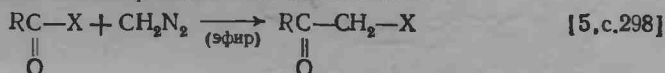
4. Внедрение карбена в простую связь между разными элементами:



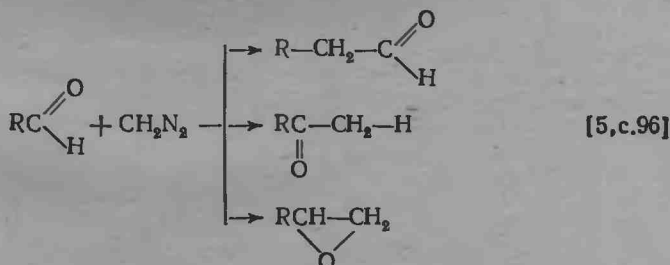
Например:



Метиленирование ацилгалогенидов диазометаном с образованием галогенметилкетонов получило название реакции НИРЕНШТАЙНА:



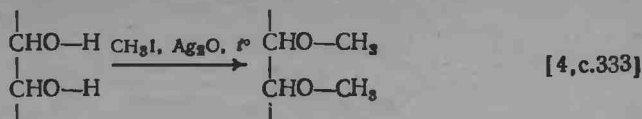
При метиленировании альдегидов диазометаном (реакция БЮХНЕРА — КУРЦИУСА — ШЛОТТЕРБЕКА) образуются как продукты внедрения в связи углерод — углерод и углерод — водород, так как продукты присоединения к карбонильной группе:



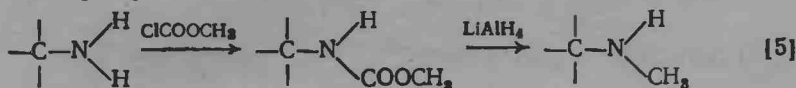
См. также Аминометиленирование, Циклопропанирование.

- 254

Для получения сполна метилированных моносахаридов из частично метилированных используют действие метилиодида в присутствии оксида серебра (реакция ПУРДИ — ИРВИНА):



Метилированием называют также непрямой способ замещения водорода на метильную группу при атоме азота через стадии карбалкокислирования и восстановления, например:



См. также Алкилирование, Переметилирование.

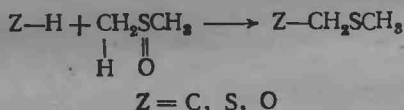
1. Russel G. A., Weiner S. A. — J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 248.
2. Kawazoe Y. e. a. — Chem. Pharm. Bull., 1972, v. 20, p. 1341.
3. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 345.
4. Именные реакции.
5. Horner J. K. e. a. — Can. J. Chem., 1966, v. 44, p. 315.

МЕТИЛТИОМЕТИЛИРОВАНИЕ

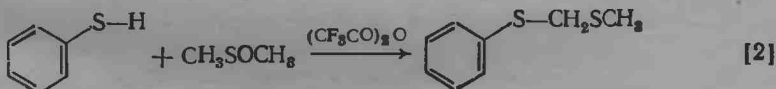
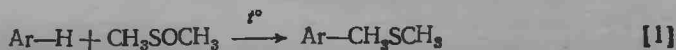
(Тиометоксиметилирование)

Введение метилтиометильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода с помощью следующих методов.

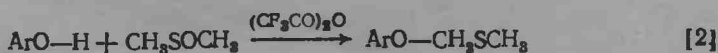
1. Действие диметилсульфоксида в присутствии водоотнимающих средств или при нагревании:



Например:

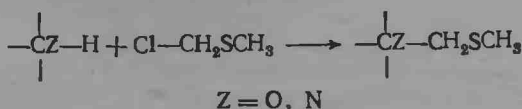


(рекомендуемый термин — S-метилтиометилирование)

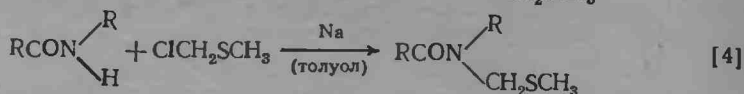


(рекомендуемый термин — O-метилтиометилирование).

2. Действие хлордиметилсульфида:



Например:

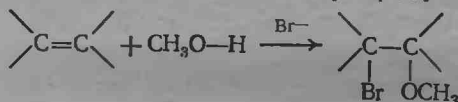


1. Doucet J. e. a. — С. г. Acad. Sci., Ser. C, 1969, v. 268, p. 1700.
2. Hiraki Y. e. a. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, v. 50, p. 447.
3. Физер, т. 7, с. 616.
4. Vilsmaier E., Bayer R. — Synthesis, 1976, p. 46.

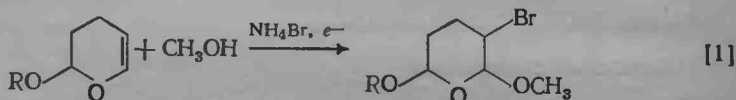
МЕТОКСИБРОМИРОВАНИЕ

(Бромметоксилирование)

Введение атома брома и метоксигруппы в молекулу органического соединения в результате присоединения по двойной углерод-углеродной связи:



Например:



См. Алкоксибромирование.

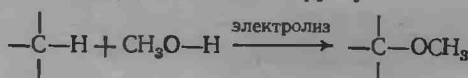
1. Кругликова Р. И., Кралинина Л. Н. — Химия гетероцикл. соед., 1972, с. 875.
2. Pasto D. J., Gontarz J. A. — J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6902.
3. Haufe G., Mühlstädt M. — Monatsh. Chem., 1976, Bd. 107, S. 653.

МЕТОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ см. Карбометоксилирование

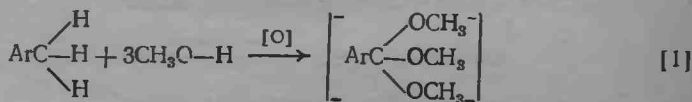
МЕТОКСИЛИРОВАНИЕ

Введение метоксигруппы в молекулу органического соединения с помощью следующих методов.

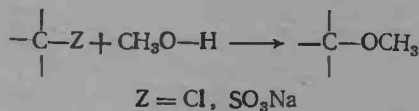
1. Замещение атома водорода на метоксигруппу:



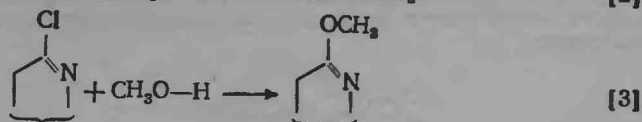
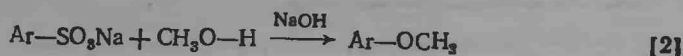
Например:



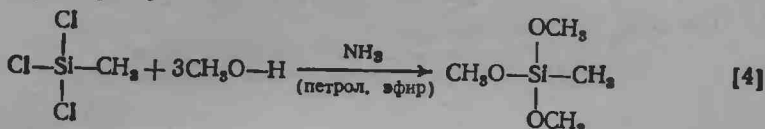
2. Замещение атома, отличного от водорода, или группы атомов на метоксигруппу:



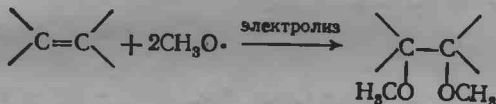
Например*:



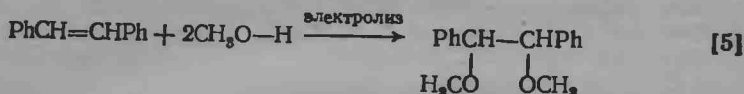
Аналогично можно осуществить метоксилирование по атому кремния (Si-метоксилирование), например:



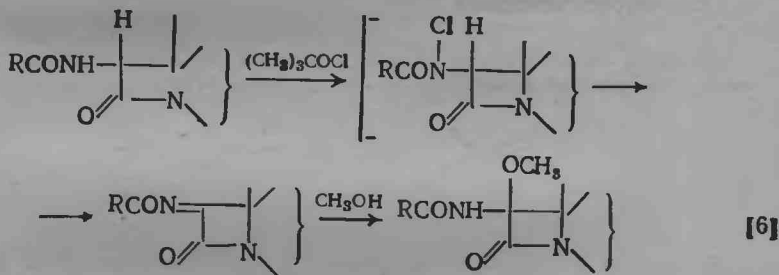
3. Присоединение метоксильных радикалов по двойной углерод-углеродной связи в условиях электролиза**:



Например:



Метоксилированием называют также непрямой способ введения метокси-группы к атому азота через реакцию с бутилгипохлоритом с последующим присоединением метанола:



См. также Метоксихлорирование.

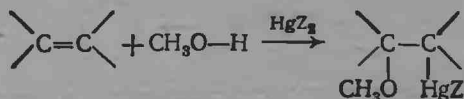
1. Orlando C. M. J. — J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 3714.
2. Заявка 2013789, 1971 г. (ФРГ); CA, v. 76, № 24977.
3. Hill J. H. M., Ehrlich J. H. — J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 3248.
4. Müller R., Reichel S. — Chem. Ber., 1966, Bd. 99, S. 793.
5. Inoue T. e. a. — Tetrahedron Lett., 1963, p. 1409.
6. Физер, т. 7, с. 73.

* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — метоксидесульфирование, метоксидехлорирование.

** Рекоменгуемый термин — C=C-диметоксилирование.

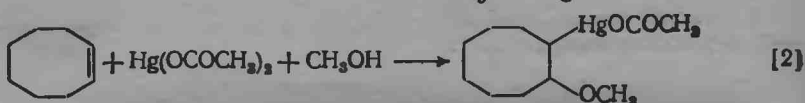
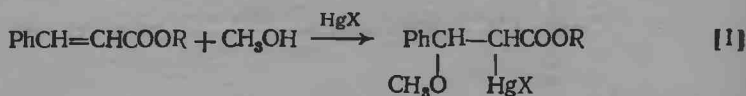
МЕТОКСИМЕРКУРИРОВАНИЕ

Введение ртутисодержащего остатка и метоксигруппы в молекулу органического соединения в результате присоединения по двойной углерод-углеродной связи:



$\text{Z} = \text{OCOCH}_3, \text{NO}_2, \text{Cl}$ и др.

Например

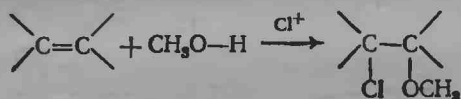


1. Satpathy K. K. e. a. — J. Indian Chem. Soc., 1971, v. 48, p. 847.
2. Bach R. D. e. a. — Tetrahedron Lett., 1971, p. 3915.
3. Вейганд-Хильгетат, с. 653.
4. Макарова Л. Г., Несмеянов А. Н. Методы элементоорганической химии. Ртуть. М., Наука, 1965. с. 131,

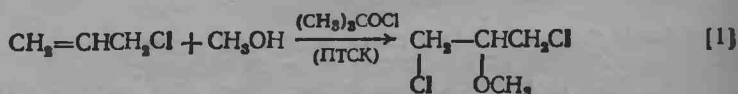
МЕТОКСИХЛОРИРОВАНИЕ

(Хлорметоксилирование)

Введение метоксигруппы и атома хлора в молекулу органического соединения в результате присоединения по двойной углерод-углеродной связи:



В качестве источника хлора используют молекулярный хлор, гипохлориты, N-хлорсукцинимид, N,N-дихлорарилсульфонамиды и др., например:



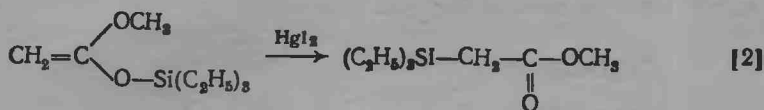
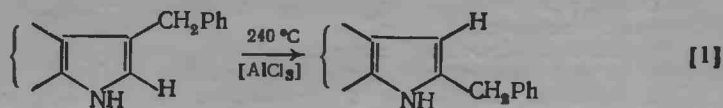
1. Фрейдлина Р. Х. и др. — Методы элементоорганической химии. Хлор. алифатические соединения. М., Наука, 1973, с. 38.
2. Duschek C. e. a. — J. prakt. Chem., 1975, Bd. 317, S. 335.
3. Богуславская Л. С., Этлис В. С. — Ж. орг. хим., 1971, т. 7, с. 1811.
4. Wicha J., Zarecki A. — Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim., 1976, t. 24, p. 357.

МИГРАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ см. Полиприсоединение

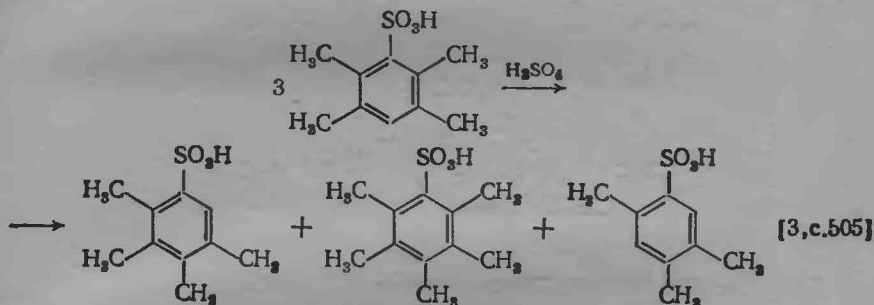
МИГРАЦИЯ

(Перемещение)

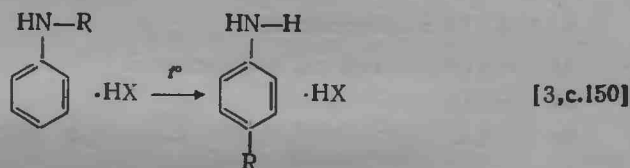
Перемещение атома или группы атомов внутри молекулы (внутримолекулярная миграция) или от одной молекулы к другой (межмолекулярная миграция):



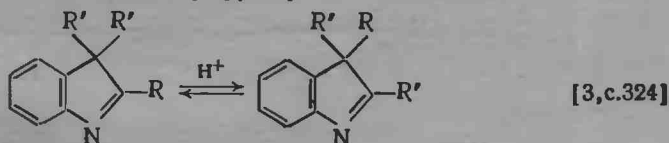
Продукты внутримолекулярной и межмолекулярной миграций образуются при нагревании полизамещенных бензолсульфокислот с серной кислотой (перегруппировка ЯКОВСЕНА), например:



Миграция алкильных групп от азота к углероду при нагревания гидрохлоридов N-алкиланилинов получила название перегруппировки ГОФМАНА — МАРЦИУСА:



Миграцию алкильной или арильной группы из положения 2 в положение 3 замещенных индолоенинов называют перегруппировкой ПЛАНШЕ:



См. также Диспропорционирование, Изомеризация.

1. *Digenis G. A.* — J. Pharm. Sci., 1969, v. 58, p. 335.
2. *Lutsenko I. F. et al.* — J. Organometal. Chem., 1966, v. 5, p. 20.
3. Именные реакции.

МУЛЬТИРОТАЦИЯ см. Мутаротация

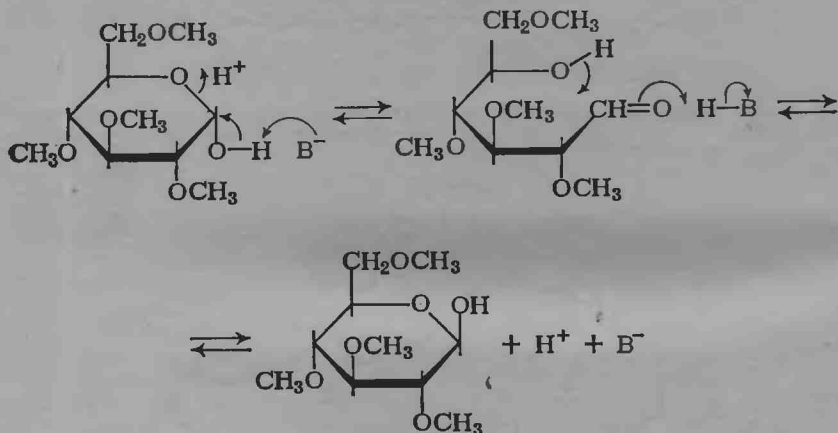
МУТАРОТАЦИЯ

(Мультиротация)

Постепенное изменение оптического вращения соединения в растворе до постоянного значения.

Причиной мутаротации является превращение таутомерных форм в растворах до установления равновесия между ними.

Мутаротация сахаров при одновременном кислотном-основном катализе получила название реакции ЛОУРИ:



См. также Рацемизация, Таутомеризация.

1. Именные реакции, с. 259.
2. Несмеянов, т. 1, с. 418.
3. Кочетков Н. К. и др — Химия углеводов. М., Химия, 1967, с. 32, 113, 227.

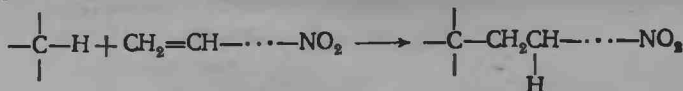
НИТРАЦИЯ см. Нитрование

НИТРИЛИРОВАНИЕ см. Цианирование

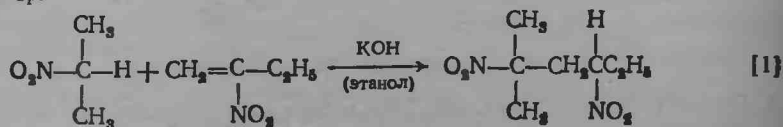
НИТРОАЛКИЛИРОВАНИЕ

Введение нитроалкильной группы в молекулу органического соединения в результате следующих реакций.

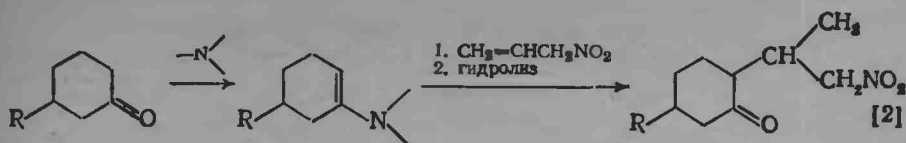
1. Присоединение органического соединения по двойной углерод-углеродной связи нитроалкенов:



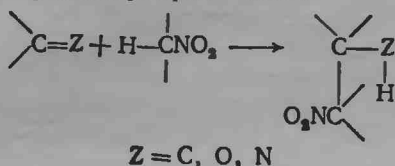
Например:



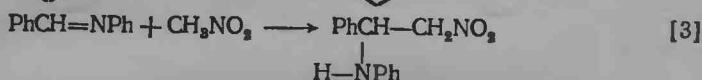
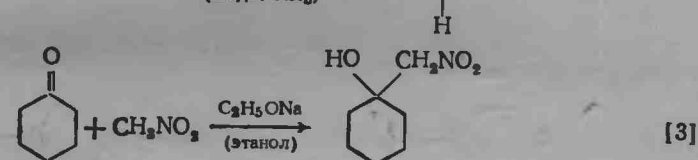
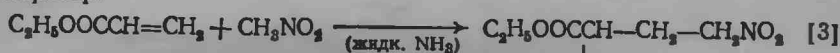
α -Нитроалкилирование кетонов осуществляют через стадию превращения кетона в енамины, например:



2. Присоединение нитроалкана (нитрометана) по двойной связи углерод — углерод, углерод — кислород или углерод — азот*:



Например:



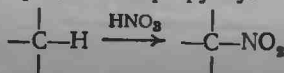
1. Mathieu — Panico, p. 49.
2. Valentin E. e. a. — Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 2741.
3. Mathieu — Weill-Raynal, v. 1, p. 120.

НИТРОВАНИЕ

(Нитрация)

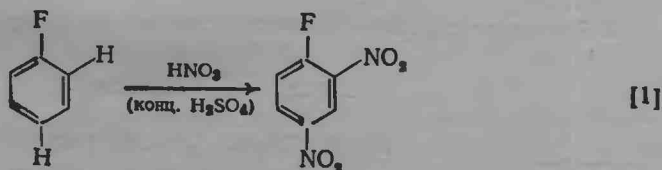
Введение нитрогруппы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

1. Замещение атома водорода на нитрогруппу:

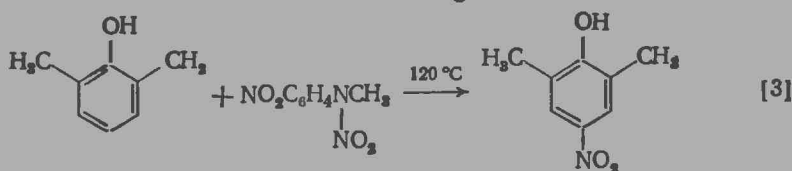
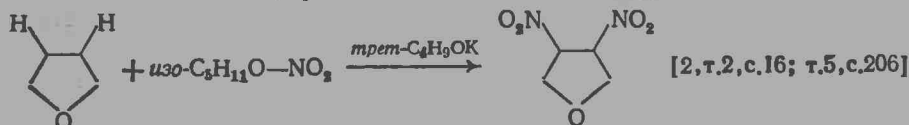
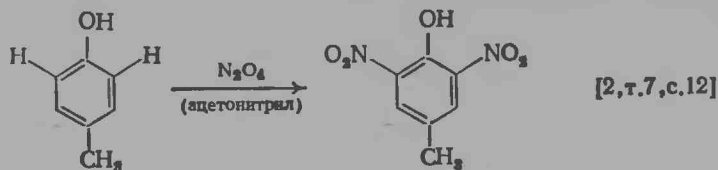


В качестве нитрующих агентов применяют азотную кислоту разных концентраций и ее смеси с растворителями. Особенно важное значение имеют нитрующие смеси (смеси азотной и концентрированной серной кислот). Кроме того, используют смеси нитрата натрия с серной или соляной кислотами, ацетил- или бензоилнитраты, алкилнитраты, тетраоксид азота, тетранитрометан, нитронилхлорид и др.

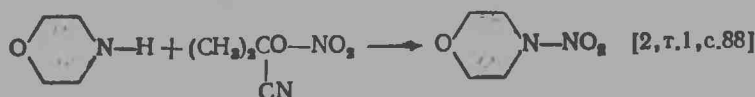
Например:



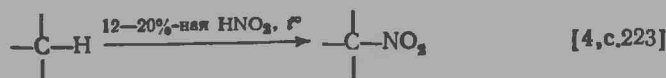
* Рекомендуемые термины — C=C-, O=C-, N=C-гидронитроалкилирование.



Иногда нитрованием называют реакции замещения атома водорода на нитрогруппу у атома азота, например*:



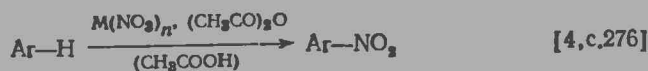
Нитрование алифатических, алициклических или жирноароматических соединений азотной кислотой называют реакцией КОНОВАЛОВА:



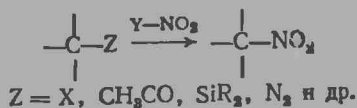
Парафазное нитрование алканов азотной кислотой получило название реакции ХАССА:



Нитрование ароматических соединений действием смеси неорганических нитратов [например, меди(II) и железа(III)] и уксусного ангидрида в ледяной уксусной кислоте называют реакцией МЕНКЕ:

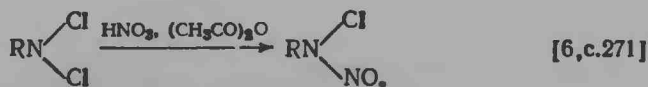
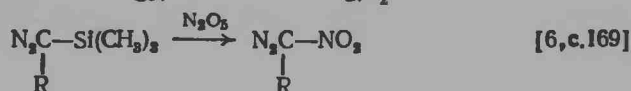
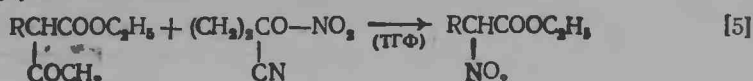


2. Замещение группы или атома, отличного от водорода, на нитрогруппу:

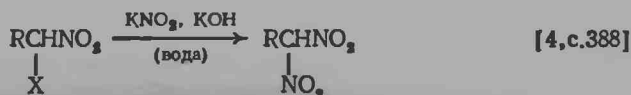


* Более точным названием этой реакции является N-нитрование.

Например*:



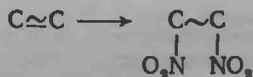
Нитрование α -галогеннитроалканов в *гем*-динитроалканы действием нитрита калия в щелочной среде называют реакцией ТЕР МЕЕРА:



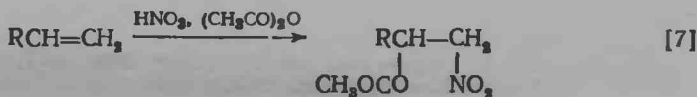
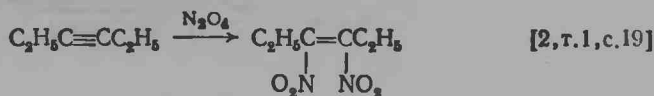
Нитрованием называют также реакцию получения алифатических нитросоединений из алкилгалогенидов и нитрита серебра (реакция МЕЙЕРА):



3. Присоединение по кратной углерод-углеродной связи с образованием нитросоединений**:



Например:



Нитрование имеет большое препаративное и промышленное значение как основной метод синтеза нитросоединений алифатического и ароматического рядов.

См. также Оксинитрование.

1. Вейганд-Хильгетаг, с. 380.

2. Физер.

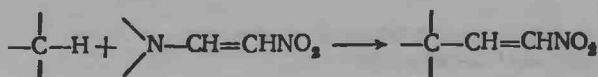
* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — нитродеацетилирование, нитродесилилирование, N-нитродехлорирование.

** Рекомендуемый термин — C $\simeq$ C-динитрование.

3. Barnes T. J., Hickinbottom W. J. — J. Chem. Soc., 1961, p. 2616.
4. Именные реакции.
5. Emmons W. D., Freeman J. P. — J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 4391.
6. Новиков С. С. и др. — Химия алифатических и алициклических нитросоединений. М., Химия, 1974. 416 с.
7. Bordwell F. G., Garbisch E. W. — J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 3588.
8. Suzuki H. — Synthesis, 1977, p. 217–238.

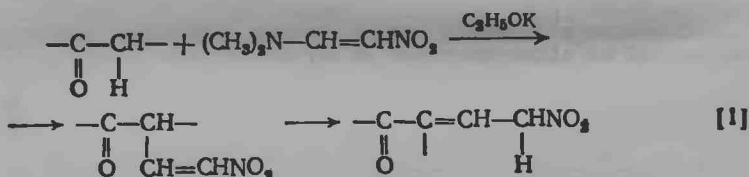
НИТРОВИНИЛИРОВАНИЕ

Введение нитровинильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:

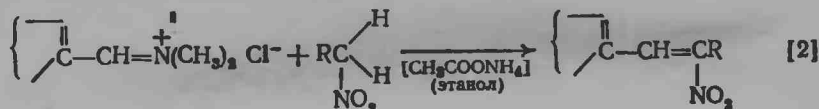


В качестве нитровинилирующего агента обычно используют 2-нитро-1-диметиламиноэтилен.

Нитровинилирование альдегидов и кетонов приводит к образованию α,β -ненасыщенных карбонильных соединений:



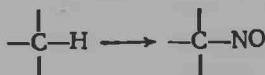
Термин «нитровинилирование» иногда используют для обозначения конденсации с участием нитроалканов, приводящей к образованию соединений, содержащих нитровинильную группу, например:



1. Химия нитро- и нитрозогрупп. Под ред. Г. Фойера. Пер. с англ./Под ред. С. С. Новикова, М., Мир, 1972, т. 1, с. 313.
2. Бабиевский К. К. и др. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 2310.
3. Severin T., Wieland T. — Synthesis, 1973, p. 613.
4. Физер, т. 7, с. 388.

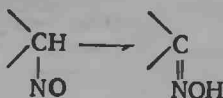
НИТРОЗИРОВАНИЕ

Введение нитрозогруппы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:

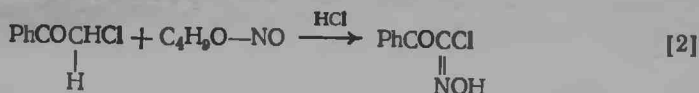
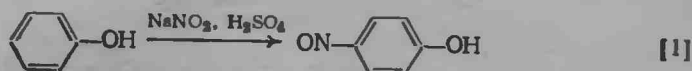


Среди алифатических соединений нитрозированию подвергаются лишь вещества, содержащие активированную метиленовую группу. Алифатические

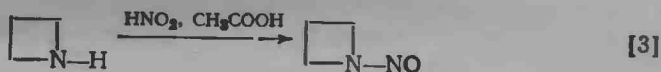
нитрозосоединения неустойчивы и обычно уже в процессе получения превращаются в оксимы:



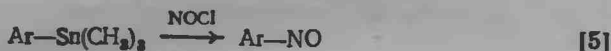
В качестве нитрозирующих агентов обычно используют азотистую кислоту или ее эфиры, нитрозилхлорид, нитрозилсерную кислоту, оксиды азота и др., например:



Аналогично осуществляют нитрозирование по атомам азота (N-нитрозирование) и кислорода (O-нитрозирование), например:



Иногда нитрозированием называют введение нитрозогруппы путем замещения группы атомов, например*:



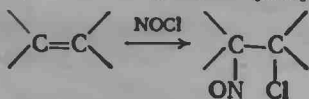
См. также Окислительное нитрозирование, Перенитрозирование.

1. Вейганд-Хильгетаг, с. 393.
2. Бюлер — Пирсон, т. 2, с. 26.
3. Физер, т. 2, с. 462.
4. Bevallard P., Choucroun J. — Bull. Soc. chim. France, 1957, p. 337.
5. Eaborn C. e. a. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1974, p. 870.
6. ОР, т. 5, с. 272; т. 7, с. 409.
7. Bonnet R., Nicolaidou P. — Heterocycles, 1977, v. 7, p. 637.

НИТРОЗОХЛОРИРОВАНИЕ

(Хлорнитрозилирование)

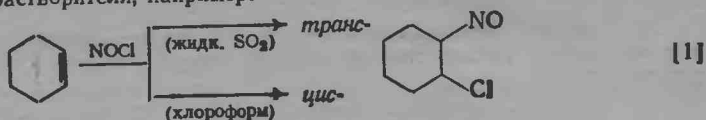
Введение нитрозогруппы и атома хлора в молекулу органического соединения в результате присоединения по двойной углерод-углеродной связи:



* По номенклатуре реакций замещения эта реакция может быть названа более точно — нитрозодестаннирование.

У несимметричных этиленовых соединений атом хлора направляется к наиболее замещенному атому углерода.

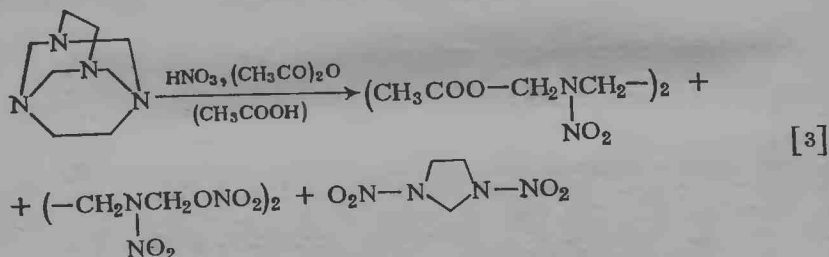
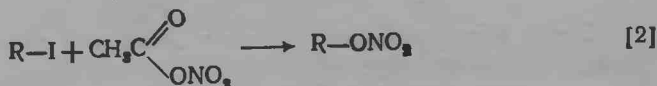
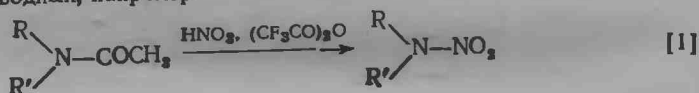
Нитрозохлорирование соединений с напряженными двойными связями (например, терпенов) приводит к образованию продуктов *цис*-присоединения, а в результате нитрозохлорирования ненапряженных олефинов образуются продукты *транс*-присоединения. Направление реакции при использовании нитрозилхлорида зависит от растворителя, например:



1. Физер, т. 2, с. 449; т. 5, с. 335.
2. Кадзюкас П. П., Зефилов Н. С. — Усп. хим., 1968, т. 37, с. 1243.
3. Фрейдлина Р. Х. и др. — Методы элементоорганической химии. Хлор, алифатические соединения. М., Наука, 1973, с. 50.

НИТРОЛИЗ

Расщепление связи в органическом соединении под действием азотной кислоты или ее производных, например:

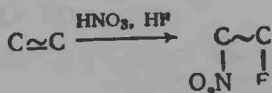


См. также Ацидолиз.

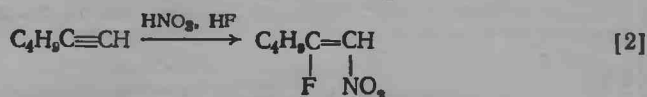
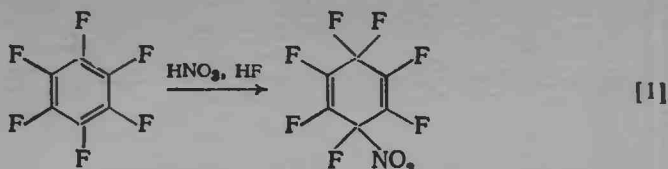
1. Физер, т. 3, с. 442.
2. Светланов Н. В. и др. — Ж. орг. хим., 1971, т. 7, с. 1097.
3. Ивашин В. Л. и др. — Там же, 1978, т. 14, с. 199.
4. Андреев С. А. и др. — Там же, с. 240.

НИТРОФТОРИРОВАНИЕ

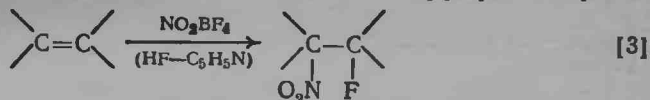
Введение атома фтора и нитрогруппы в молекулу органического соединения в результате присоединения по кратной углерод-углеродной связи:



Например:



Нитрофторирование осуществляют также действием борфторида нитрония:



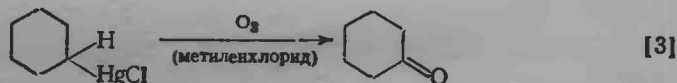
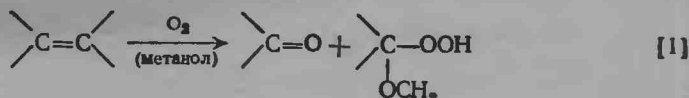
1. Штарк А. А., Штейнгарц В. Д. — Ж. орг. хим., 1976, т. 12, с. 1499.
2. Ostaszynski A., Wielgat J. — Roczn. chem., 1971, v. 45, p. 1345.
3. Olah G. A., Nojima M. — Synthesis, 1973, p. 785.
4. Дяткин Б. Л. и др. — ДАН СССР, 1971, т. 199, с. 1066.

ОБМЕН см. Замещение

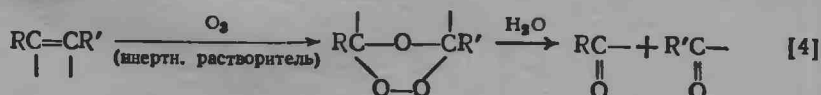
ОЗОНИРОВАНИЕ

(Озонолиз)

Окислительное расщепление молекулы органического соединения под действием озона, приводящее к получению разнообразных продуктов (в основном карбонильных соединений), например:

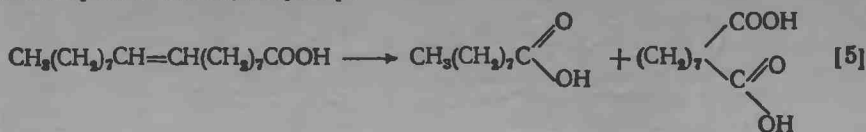


В более узком смысле под озонированием понимают присоединение озона по двойной углерод-углеродной связи с образованием озонидов с последующим гидролитическим расщеплением на два карбонильных соединения (реакция ХАРИСА):

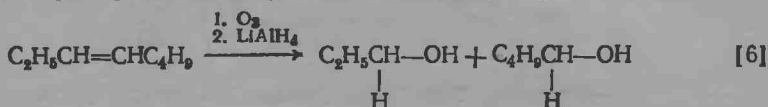


Озонирование является удобным методом расщепления олефинов и установления положения этиленовой связи.

Озонирование в смеси уксусной кислоты и пероксида водорода служит методом получения кислот, например:



Озонирование с последующим восстановлением алюмогидридом лития или боргидридом натрия приводит к получению спиртов, например:



1. Кери — Сандберг, с. 325.
2. Riebel A. H. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 1801.
3. Pike P. E. e. a. — Tetrahedron Lett., 1970, p. 2679.
4. Именные реакции, с. 437.
5. Фьюзон, с. 205.
6. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 248.
7. Creege R. — Angew. Chem., 1975, Bd. 87, S. 765.

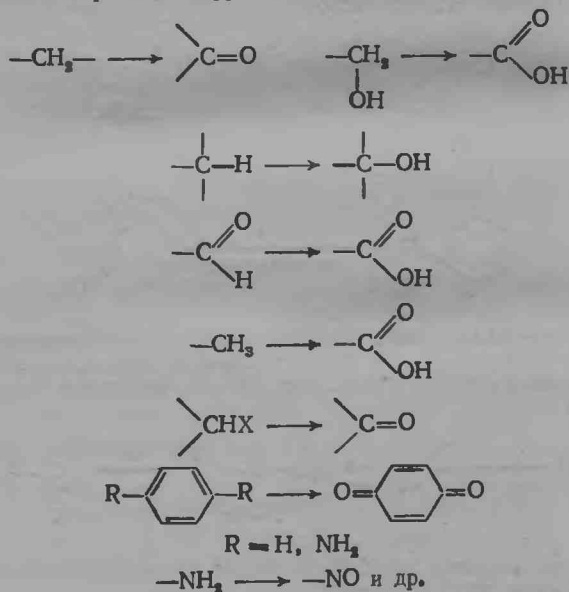
ОЗОНОЛИЗ см. Озонирование

ОКИСЛЕНИЕ

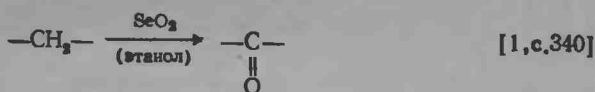
Введение кислорода в молекулу органического соединения или удаление атомов водорода, часто сопровождающееся замещением на кислород.

Процессы окисления органических соединений протекают в результате замещения, присоединения или элиминирования.

1. Замещение водорода или других атомов на кислород:



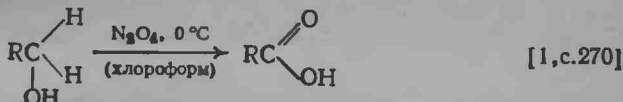
Окисление активированной метиленовой или метильной группы в карбо-
нильную действием диоксида селена называют реакцией РАЙЛИ:



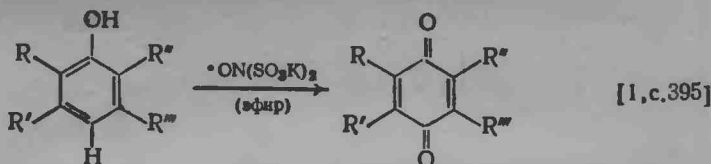
Окисление метильной группы в ароматических соединениях в альдегидную
действием хромилхлорида получило название реакции ЭТАРА:



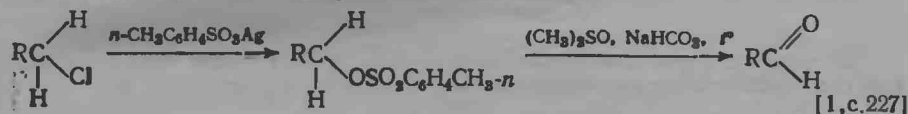
Окисление первичных спиртов в кислоты действием тетроксид азота носит
название реакции МАУРЕРА — ДРЕФАЛЯ:



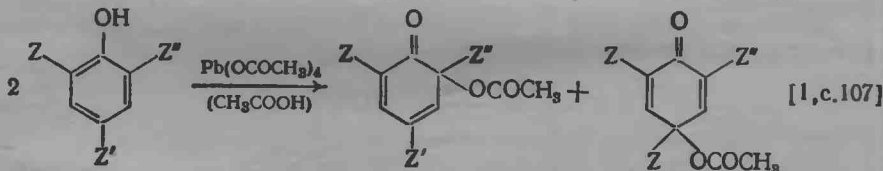
Для окисления фенолов в хиноны успешно используют радикал Фреми
(реакция ТОЙБЕРА):



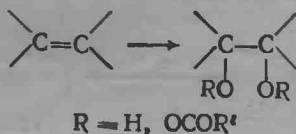
Окисление алкилгалогенидов в альдегиды действием диметилсульфоксида
называют реакцией КОРНЕЛЮМА. При использовании алкилхлоридов необ-
ходимо предварительное превращение их в тозилаты:



Окисление замещенных фенолов с одновременным ацетоксилированием под
действием тетраацетата свинца получило название реакции ВЕССЕЛИ:



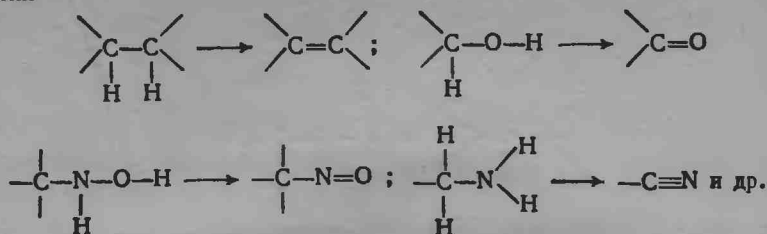
2. Присоединение по двойной углерод-углеродной связи с образованием
связей углерод — кислород и присоединение кислорода к атомам с переменной
валентностью:





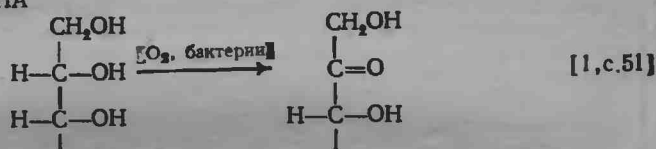
270

3. Элиминирование водорода с образованием кратной связи между элементами:

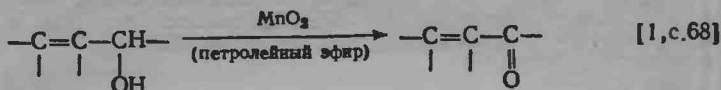


Для окисления спиртов в альдегиды или кетоны разработаны многочисленные промышленные и препаративные методы. Некоторые из них получили имен-ные названия, например:

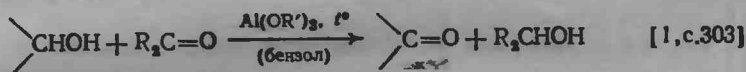
реакция БЕРТРАНА



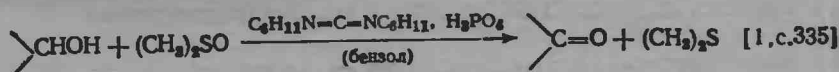
реакция БОЛЛА — ГУДВИНА — МОРТОНА



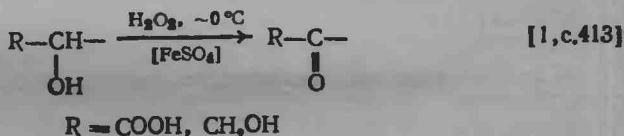
реакция ОППЕНАУЭРА



реакция ПФИЦНЕРА — МОФФЭТТА



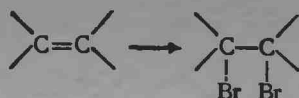
реакция ФЕНТОНА



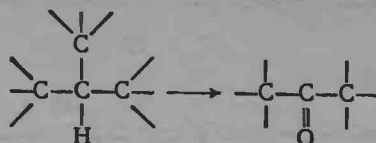
В более широком смысле окислением называют процессы, приводящие к увеличению степени окисления атомов*, в частности, углерода, например:



* Определение степени окисления основывается на понятии электроотрица-тельности элементов. Степень окисления атома углерода соответствует числу связей, которыми этот атом связан с элементами более электроотрицательны-ми, чем водород [3, с. 22].



[3]



[4]

См. также Автоокисление, Аммоксидирование, Гидроксילирование, Дегидрирование, Дегидродимеризация, Дегидроконденсация, Дегидроциклизация, Озонирование. Окислительная циклизация, Окислительно-восстановительные реакции, Окислительное деаминирование, Окислительное декарбоксилирование, Окислительное децианирование, Окислительное иминирование, Окислительное нитрозирование, Окислительное расщепление, Окислительное фосфорилирование, Оксигенирование, Оксинитрование, Окснхлорирование, Оксидианирование, Перокисление, Радиоокисление, Сульфоокисление, Фотоокисление, Электроокисление, Эпоксидирование.

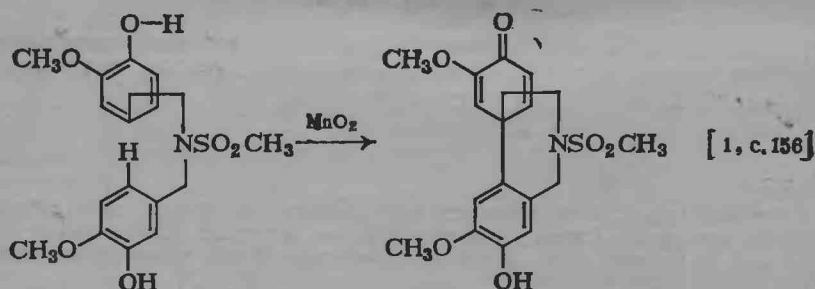
1. Именные реакции.
2. Greenspan F. P. — *Ind. Eng. Chem.*, 1947, v. 39, p. 847.
3. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. Пер. с франц./Под ред. Л. А. Яновской. М., Мир, 1975, с. 506.
4. Maruyama K., Murakami K. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1968, v. 41, p. 1401.
5. Buddrus J. — *Angew. Chem.*, 1973, Bd. 85, S. 175.
6. РИМИОС, т. 10, с. 12.
7. ОР, т. 2, с. 362.
8. Александров Ю. А., Тарунин Б. И. — *Усп. хим.*, 1976, т. 46, с. 1721—1738.
9. Моисеев И. И. — *Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева*, 1977, т. 22, с. 30—45.
10. Денисов Е. Т. — *ЖФХ*, 1978, т. 52, с. 1585—1597.
11. Itagawa I., Yochikawa M. — *Heterocycles*, 1977, v. 8, p. 743—811.

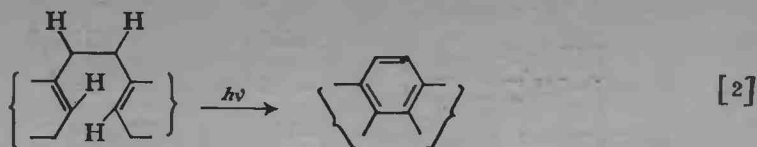
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ см. Дегидродимеризация

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ см. Дегидроконденсация

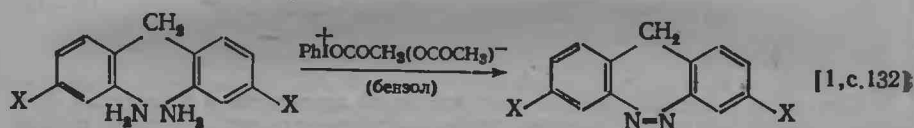
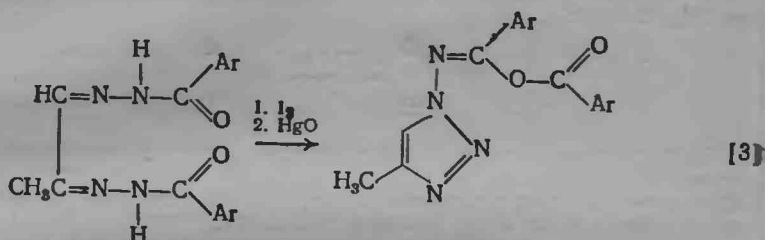
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ

Окисление молекулы органического соединения с одновременной циклизацией, например:

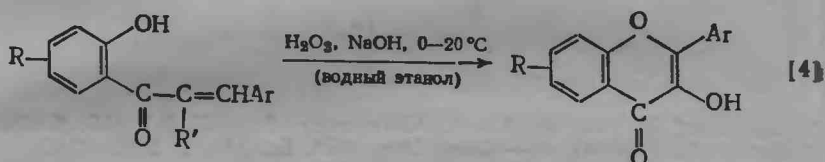




Окислительная циклизация успешно используется как метод синтеза разнообразных гетероциклов, например:



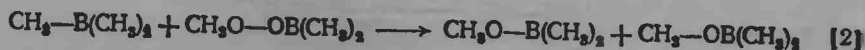
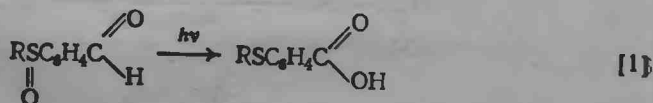
Окислительная циклизация 2'-оксихалконов в флавонолы под действием пероксида водорода в щелочной среде получила название реакции АЛГАРА — ФЛИННА — ОЯМАДЫ:



1. Физер, т. 6.
2. Ronlan A. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 7132.
3. Shaban M. A. e. a. — J. Heterocycl. Chem., 1975, v. 12, p. 1295.
4. Именные реакции, с. 13.
5. Огибин Ю. Н. и др. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 2518—2523.

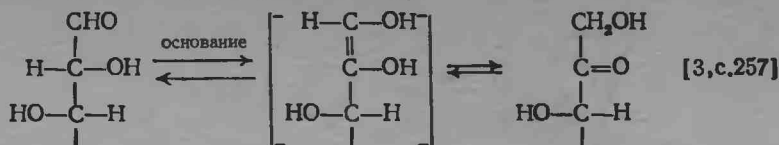
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Процессы перехода электронов от одних атомов к другим внутри одной молекулы (внутримолекулярные) или между атомами разных молекул (межмолекулярные), например:

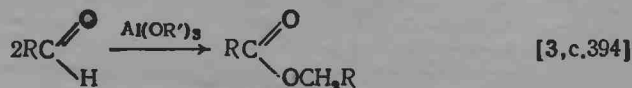


Примером внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции является изомеризация альдоз в кетозы под действием оснований (реакция

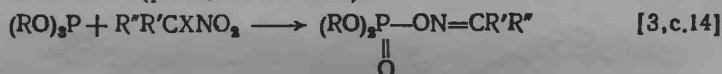
ЛОБРИ ДЕ БРЮИНА — ВАН ЭКЕНШТАЙНА):



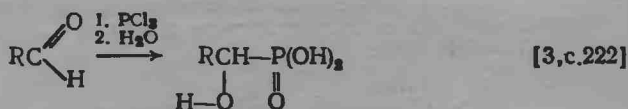
Межмолекулярное окисление — восстановление происходит при превращении альдегидов в сложные эфиры под действием алкоголята алюминия (реакция ТИЩЕНКО):



Окислительно-восстановительные реакции особенно характерны для химии элементарноорганических соединений. Например, при взаимодействии триалкилфосфитов с α -галогеннитросоединениями происходит окисление атома фосфора и восстановление атома азота (реакция АЛЛЕНА):



Получение α -оксиалкилфосфоновых кислот из альдегидов и трихлорида фосфора (реакция КОНЕНТА) можно также рассматривать как результат окисления-восстановления:



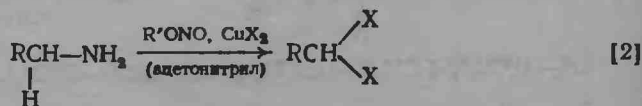
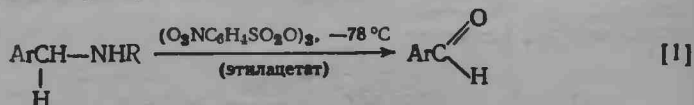
См. также Диспропорционирование.

1. Lüdersdorf R., Praffcke K. — Z. Naturforsch., B, 1976, Bd. 31B, S. 1658.
2. Rensch R., Friebolin H. — Chem. Ber., 1977, Bd. 110, S. 2189—2199.
3. Именные реакции.
4. РИМИОС, т. 4, с. 159.
5. Худяков И. В., Кузьмин В. А. — Усп. хим., 1978, т. 47, с. 39—82.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ см. Аммоксилирование

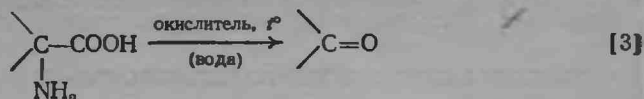
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕАМИНИРОВАНИЕ

Удаление аминогруппы из молекулы органического соединения, сопровождающееся окислением, например:

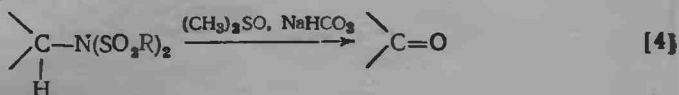


$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

Окислительное деаминирование α -аминокислот в альдегиды или кетоны под действием органических или неорганических окислителей получило название реакции ШТРЕККЕРА:



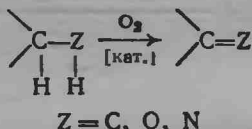
Окислительным деаминированием называют иногда удаление N-сульфонильной группы с одновременным окислением:



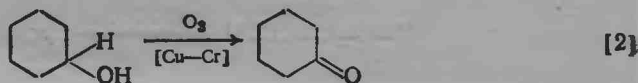
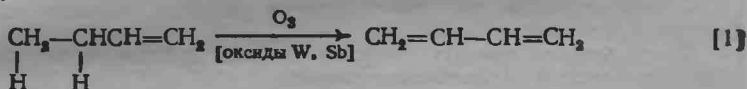
1. Hoffman R. V. — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6702.
2. Doyle M. P. e. a. — Ibid., p. 1627.
3. Именные реакции, с. 494.
4. Curtis V. A. e. a. — Tetrahedron Lett., 1975, p. 3107.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ

Элиминирование водорода из молекулы органического соединения с образованием ненасыщенных соединений под действием окислителей в газовой фазе:

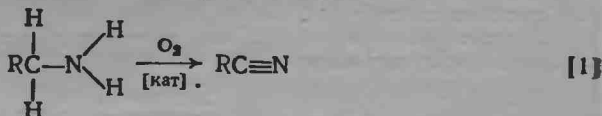


Например:



Наиболее изученными дегидрирующими агентами — окислителями — являются кислород и водород.

Аналогично протекает окислительное дегидрирование жирных и жирноароматических аминов в нитрилы на оксидах переходных металлов:



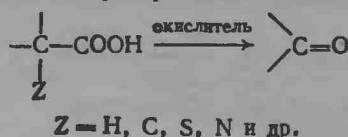
Окислительное дегидрирование бутена, этилбензола, изопентенов и технических смесей жирных углеводородов осуществляется в промышленном масштабе.

1. Суворов Б. В., Букейханов Н. Р. Окислительные реакции в органическом синтезе. М., Химия, 1978, с. 45—84.
2. Макарова Э. А., Бельская Р. И. — Изв. АН БССР, 1975, с. 46.
3. Скарченко В. К. — Усп. хим., 1977, т. 46, с. 1411—1444.

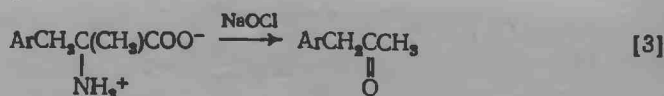
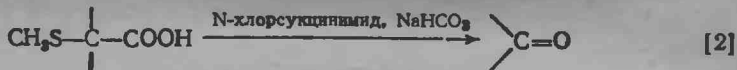
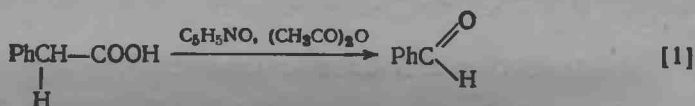
4. Окислительное дегидрирование углеводородов (Материалы Всесоюзного отраслевого совещания)./Под ред. В. С. Алиева, Баку, Изд-во Элм, 1970. 243 с.
5. Алхазов Т. Г., Лисовский А. Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. М., Химия, 1980. 238 с.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ

Элиминирование диоксида углерода из молекулы карбоновой кислоты, сопровождающееся окислением, например:

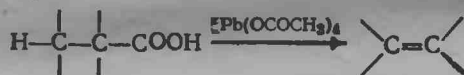


В качестве окислителя используют кислород, пиридиноксид, гипохлорит натрия и др., например:

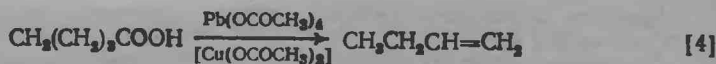


Реакция успешно протекает также в условиях каталитического и микробиологического окисления.

Окислительное декарбоксилирование под действием тетраацетата свинца приводит обычно к образованию алкенов:

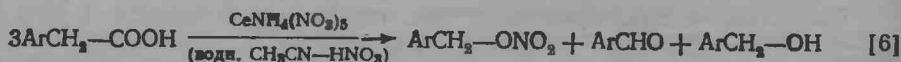


Например:



Подобные превращения осуществляют также действием персульфата калия или диоксида свинца.

В некоторых случаях при окислительном декарбоксилировании образуются сложные эфиры, например:



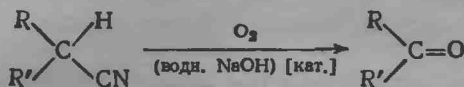
См. также Галогендекарбоксилирование.

1. Cohen T. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 4968.
2. Trost B. M., Tamari Y. — Tetrahedron Lett., 1975, p. 3797.
3. Физер, т. 2, с. 407.

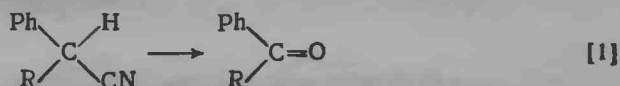
4. OR, v. 19, p. 279; Физер, т. 3, с. 230; т. 5, с. 379; т. 6, с. 222; т. 7, с. 439.
5. Dessau R. M., Heiba E. I. — J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 3647.
6. Trahanovsky W. S. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 1077.
7. Мицкевич Н. И., Ерофеев Б. В. Сопряженное с окислением декарбоксилирование карбоновых кислот. Минск, Наука и техника, 1970. 186 с.
8. Сергучев Ю. А., Белецкая И. П. — Усп хим., 1980, т. 49, с. 2257.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕЦИАНИРОВАНИЕ

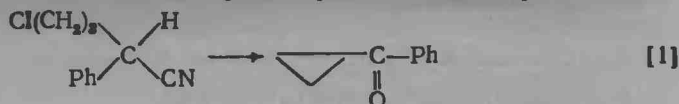
Замещение цианогруппы и атома водорода у одного углеродного атома на кислород при действии молекулярного кислорода в водно-щелочном растворе, приводящее к образованию кетонов:



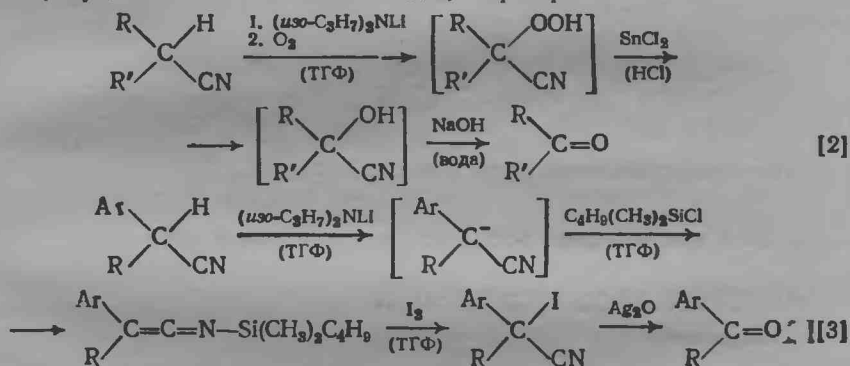
Например:



В качестве катализатора применяют галогениды тетраалкиламмония. Окислительное децианирование δ -галогеннитрилов приводит к циклопропилкетонам:



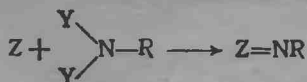
Окислительным децианированием называют также превращение нитрилов в кетоны, осуществляемое в несколько стадий, например:



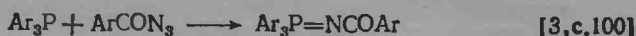
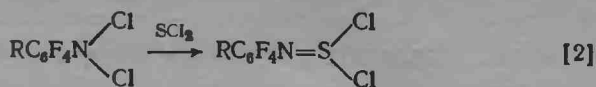
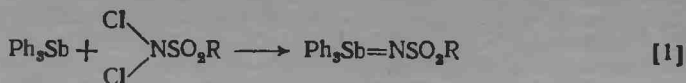
1. Masuyama Y. e. a. — Chem. Lett., 1977, p. 1439.
2. Selikson J., Watt D. S. — J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 267.
3. Watt D. C. — Ibid., 1974, v. 39, p. 2799.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ИМИНИРОВАНИЕ

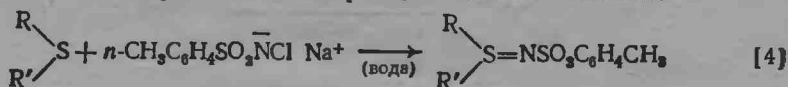
Превращение соединений, содержащих атомы с переменной валентностью, в соответствующие имины при действии азидов или N-хлораминов:



Например:



Окислительное иминирование диалкил- или алкиларилсульфидов при действии хлорамина Т получило название реакции МЭННА — ПОУПА:

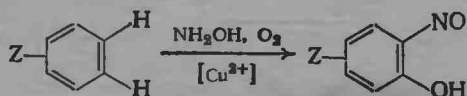


1. Пинчук А. М. и др. — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 2242.
2. Шермолович Ю. Г. и др. — Ж. орг. хим., 1977, т. 13, с. 2589.
3. Деркач Г. И. и др. Фосфазосоединения. Киев, Наукова Думка, 1965, с. 23, 25, 99, 100, 165, 171, 227.
4. Именные реакции, с. 287.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ НИТРОВАНИЕ см. Оксинитрование

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ НИТРОЗИРОВАНИЕ

Введение нитрозо- и гидроксигрупп в молекулу ароматического соединения при действии гидроксиламина и окислителя в присутствии солей тяжелых металлов:



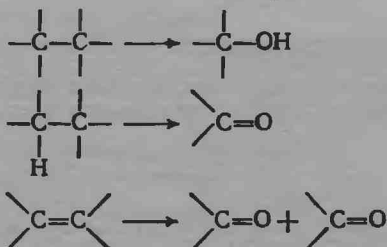
Этот процесс называют также реакцией БАУДИША [1].

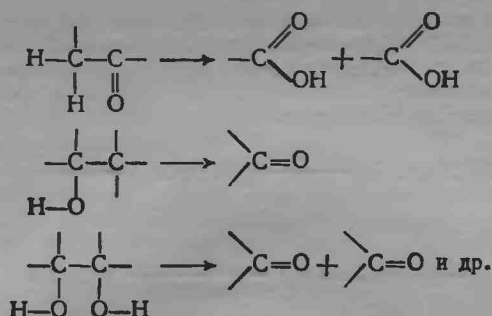
1. Именные реакции, с. 38.
2. Yoneda F. e. a. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, p. 658.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАЩЕПЛЕНИЕ

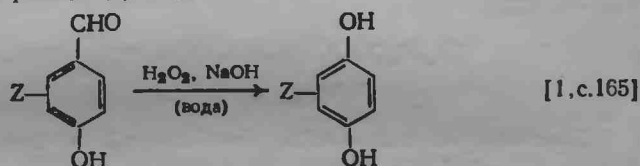
(Оксигенолиз)

Расщепление молекулы органического соединения под действием окислителя с образованием спиртов, карбонильных соединений или карбоновых кислот в результате реакций замещения или элиминирования:

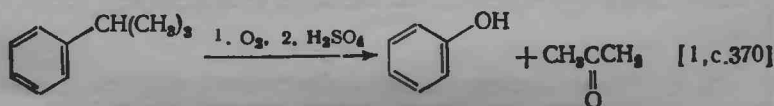




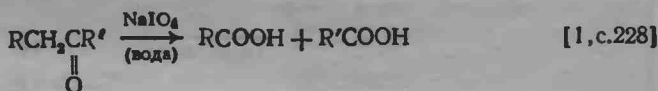
Окислительное расщепление ароматических *о*- или *п*-оксиальдегидов в многоатомные фенолы под действием пероксида водорода в водном растворе щелочи получило название реакции **ДЕЙКИНА**:



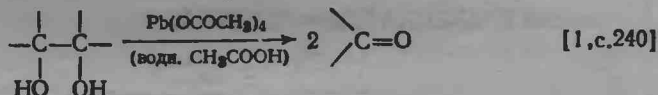
Окислительное расщепление изопропилбензола называют реакцией **СЕРГЕЕВА**:



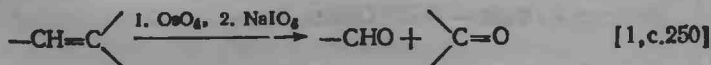
Расщепление карбонильных соединений, содержащих активированную метиленовую группу, до кислот под действием периодата натрия в водном растворе носит название реакции **КОРНФОРТА**:



Окислительное расщепление α -гликолей тетраацетатом свинца с образованием карбонильных соединений называют реакцией **КРИГЕ**:



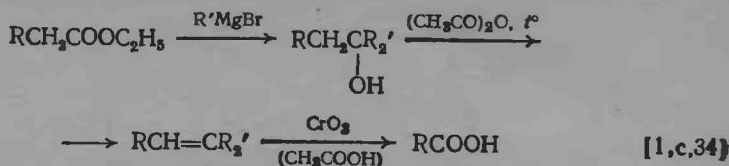
Большое препаративное значение имеет окислительное расщепление олефинов с образованием двух карбонильных соединений. Это, в частности, реакция **ЛЕМЬЕ — ДЖОНСОНА**:



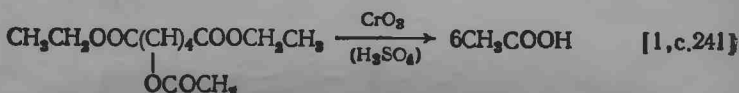
и реакция **ЛЕМЬЕ**:



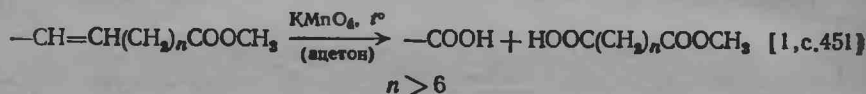
Окислительное расщепление олефинов является завершающей стадией реакции БАРБЬЕ — ВИЛАНДА — превращения карбоновой кислоты в ее ближайший низший гомолог взаимодействием эфира с реактивом Гриньяна, дегидратацией образовавшегося третичного спирта в олефин и окислением последнего под действием хромового ангидрида:



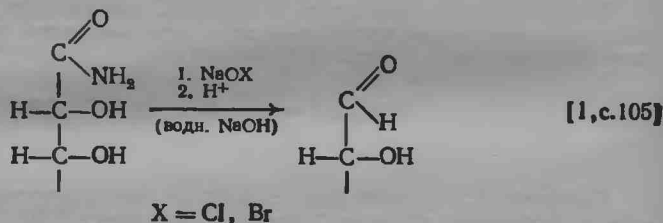
Некоторые реакции окислительного расщепления используют как количественные аналитические методы. Так, действием хромового ангидрида в серной кислоте можно количественно определять метильные группы в исследуемом соединении по числу образовавшихся молекул уксусной кислоты (реакция КУНА — РОТА):



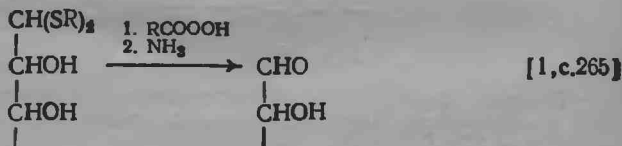
Окислительное расщепление С=С-связи в эфирах высших непредельных кислот под действием перманганата калия в ацетоне (реакция ХИЛДИЧА) служит для количественного определения непредельных глицеридов в жирах:



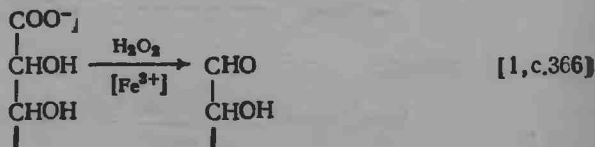
Реакции окислительного расщепления находят широкое применение в химии сахаров, в частности, для укорочения углеродной цепи. Это, например, реакция ВЕЕРМАНА:



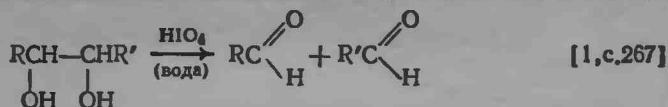
реакция МАК-ДОНАЛДА — ФИШЕРА:



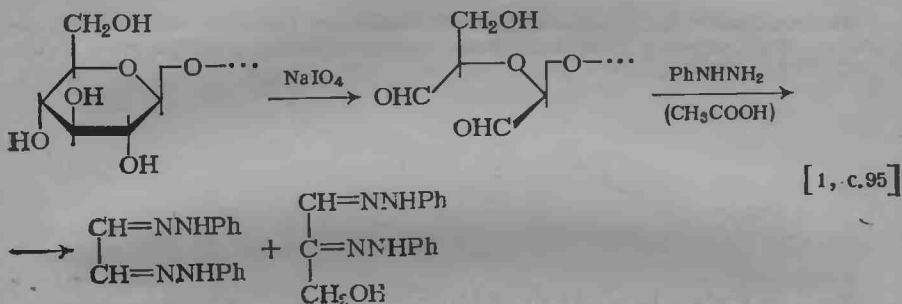
реакция РУФФА — ФЕНТОНА:



Для установления строения моносахаридов используют окислительное расщепление α -гликолей под действием иодной кислоты (реакция МАЛАПРАДА):



Избирательное расщепление олиго- или полисахаридов сочетанием окислительного расщепления гликольных группировок периодатом и ацетальных связей фенилгидразином получило название реакции БЭРРИ:



1. Именные реакции.
2. Mathieu — Ranico, p. 266.
3. Кери — Сандберг, с. 314, 325.
4. Вейганд-Хильгетаг, с. 830.

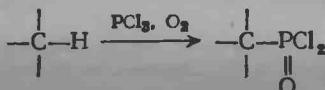
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СПАРИВАНИЕ см. Дегидродимеризация

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ см. Оксихлорирование

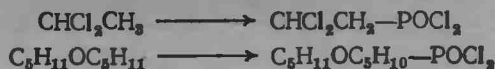
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ХЛОРФОСФИНИРОВАНИЕ

Получение хлорангидридов алкилфосфоновых кислот при взаимодействии органических соединений с трихлоридом фосфора и кислородом в результате следующих процессов.

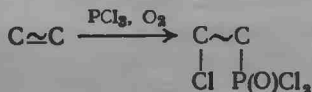
1. Замещение атома водорода на группу $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$:



Например:



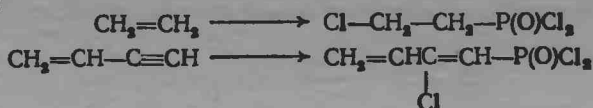
2. Присоединение атома хлора и группы $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ по углерод-углеродной кратной связи**:



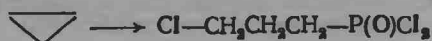
* Метод называют также реакцией ЗИНОВЬЕВА — СОБОРОВСКОГО или реакцией КЛЕЙТОНА — ЕНСЕНА.

** Рекомендуемый термин — $\text{C}\equiv\text{C}$ -хлордихлорфосфинирование.

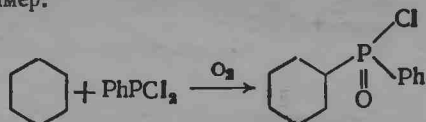
Например:



Окислительное хлорфосфинирование циклопропана и его производных протекает с размыканием цикла:



Окислительным хлорфосфинированием называют также взаимодействие соединений с кислородом и производными трехвалентного фосфора типа RPCl_2 , ROPCl_2 и т. п., например:



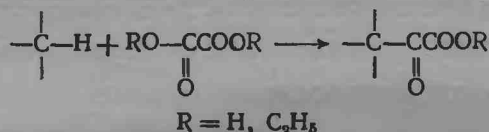
1. РИМИОС, т. 21, с. 6.
2. Именные реакции, с. 188.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ЦИАНИРОВАНИЕ см. Оксидицианирование

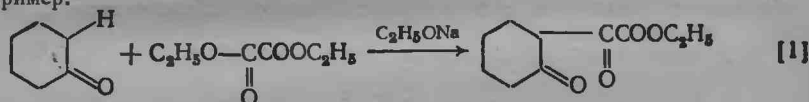
ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ см. Аммоксилирование

ОКСАЛИЛИРОВАНИЕ

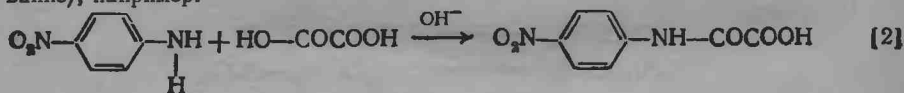
Введение остатка щавелевой кислоты (оксалильной группы) или ее эфира в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



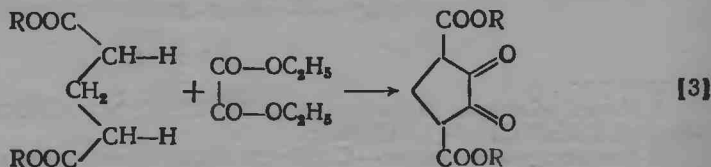
Например:



Аналогично осуществляют оксалилирование по атому азота (N-оксалилирование), например:



Оксалилированием называют также введение остатка щавелевой кислоты в молекулу органического соединения, приводящее к образованию циклического продукта:



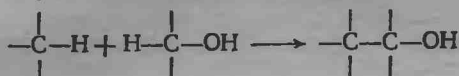
См. также Этоксалилирование.

1. СОП, т. 2, с. 410.
2. Lenoir J. Les Operations de la synthese organique. Ed. 2, Paris, Les press Documentaires, 1960, p. 202.
3. Mathieu — Panico, p. 113.

ОКСИАЛКИЛИРОВАНИЕ

Введение оксиалкильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

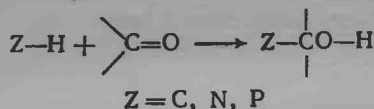
1. Замещение водорода на оксиалкильную группу:



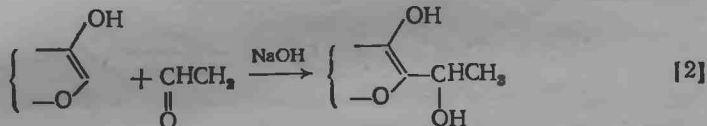
Например:



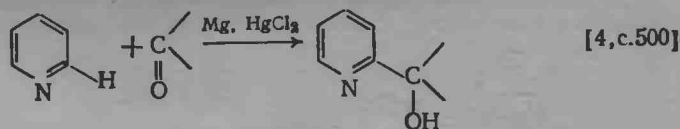
2. Присоединение алкилируемой молекулы по карбонильной группе:



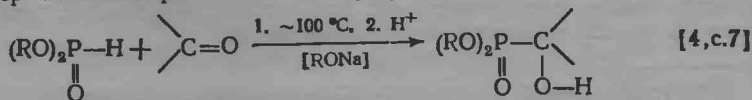
Например:



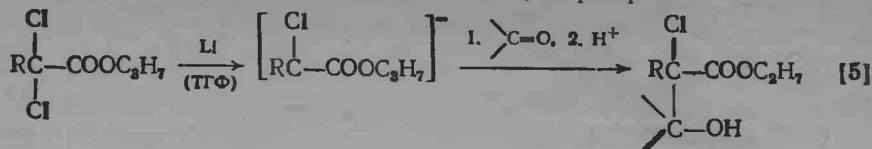
Оксалкилирование пиридина в α -положение при взаимодействии с карбонильными соединениями в присутствии магния и сулемы носит название реакции ЭММЕРТА:



Присоединение диалкилфосфитов к альдегидам или кетонам в присутствии алкоголятов щелочных металлов (реакция АБРАМОВА) может рассматриваться как пример оксалкилирования по атому фосфора (Р-оксалкилирование):



Оксиалкилированием называют иногда и не прямые способы введения окси-алкильной группы в результате нескольких стадий, например:



См. также Альдольное присоединение, Оксиметилирование, Оксизтильное.

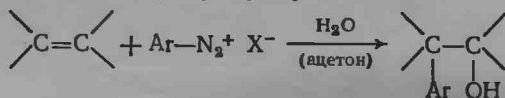
1. Solomon I., Elan D. — J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 3420.
2. Ichimoto I., Tatsumi C. — Arg. Biol. Chem., 1970, v. 34, p. 961.
3. Бюлер — Пирсон, т. 2, с. 423.
4. Именные реакции.
5. Villieras J. e. a. — Synthesis, 1975, p. 534.
6. Mathieu — Panico, p. 50, 85.
7. Ряжмет Э. Б. и др. — Труды Таллинского политехн. ин-та, 1977, т. 427, с. 3—12.
8. Физер, т. 7, с. 582.

ОКСИАМИНИРОВАНИЕ см. Аминогидроксильное

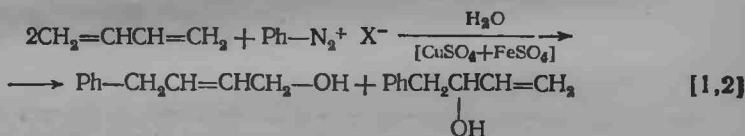
ОКСИАММОНОЛИЗ см. Аммоксилирование

ОКСИАРИЛИРОВАНИЕ

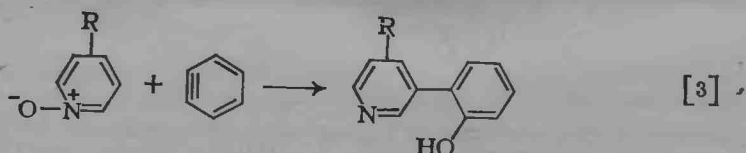
Введение арильной и оксигрупп в молекулу органического соединения путем присоединения по двойной углерод-углеродной связи*:



Например:



Оксиариллированием называют также введение оксиарильной группы, образующейся в ходе реакции, с замещением атома водорода:



Использование термина «оксиариллирование» для подобных реакций можно считать вполне оправданным, так как аналогичный процесс введения окси-алкильной группы называется оксиалкилированием.

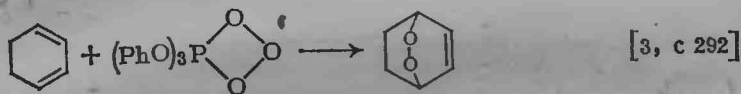
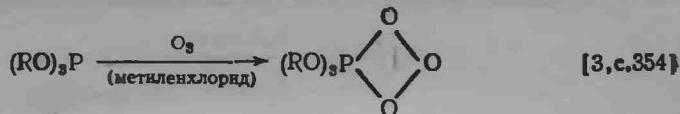
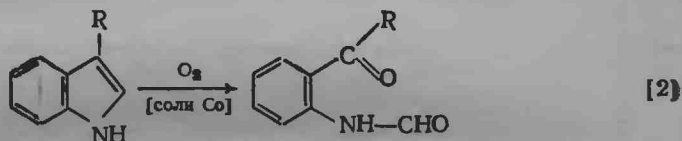
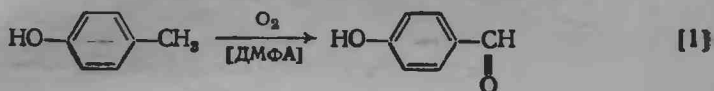
* Рекомендуемый термин — C=C-арилгидроксильное.

1. Ганущак Н. И. и др. — Ж. орг. хим., 1973, т. 9, с. 1004.
2. Ганущак Н. И., Гришук Б. Д. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1973, т. 18, с. 357.
3. Abramovitch R. A., Shinkai J. — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5265.

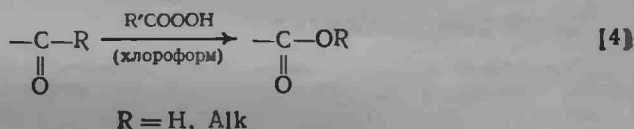
ОКСИБЕНЗОИЛИРОВАНИЕ см. Бензоилоксилирование

ОКСИГЕНИРОВАНИЕ

Введение кислорода в молекулу органического соединения под действием кислорода или озона в результате реакций замещения или присоединения, например:



Иногда оксигенированием называют введение кислорода в молекулу под действием различных окислителей, например, окисление альдегидов (кетонов) надкислотами с образованием карбоновых кислот (эфиров) (реакция БАЙЕРА — ВИЛЛИГЕРА):



См. также Аллильное окисление.

1. Nishinaga A. e. a. — Angew. Chem., 1975, Bd. 87, S. 386.
2. Nishinaga A. — Chem. Lett., 1975, p. 273.
3. Физер, т. 6.
4. Именные реакции, с. 29.
5. Nakagawa M., Hino T. — Acc. Chem. Res., 1977, v. 10, p. 346—352.
6. Olah G. A. e. a. — Angew. Chem., 1978, Bd 90, S. 962.

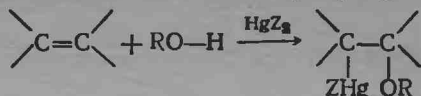
ОКСИГЕНОЛИЗ см. Окислительное расщепление

ОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ см. Карбоксилирование

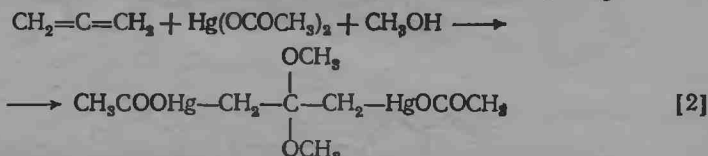
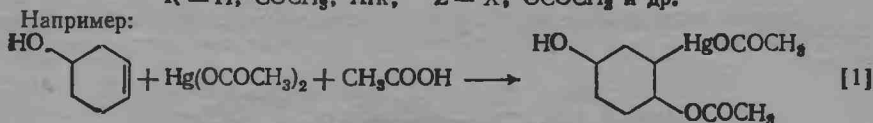
ОКСИКЕТОНИРОВАНИЕ см. Кетолизация

ОКСИМЕРКУРИРОВАНИЕ

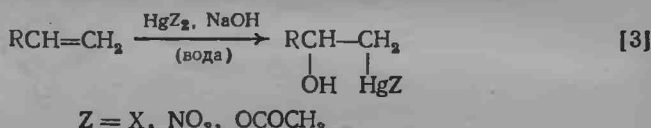
Введение ртути- и кислородсодержащих остатков в молекулу органического соединения путем присоединения по двойной углерод-углеродной связи:



$\text{R} = \text{H}, \text{COCH}_3, \text{Alk}; \quad \text{Z} = \text{X}, \text{OSCOCH}_3 \text{ и др.}$



Оксимеркурирование олефинов солями ртути в водно-щелочном растворе получило название реакции ГОФМАНА — ЗАНДА:

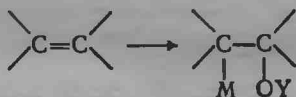


См. также Алкоксимеркурирование, Ацетоксимеркурирование.

1. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 216.
2. Кери — Сандберг, с. 83, 105.
3. Именные реакции, с. 148.
4. Kitching W. — Organometal. Chem. Rev., 1968, v. 3, p. 61.
5. Макарова Л. Г., Несмеянов А. Н. — Методы элементоорганической химии, Ртуть. М., Наука, 1965, с. 129.

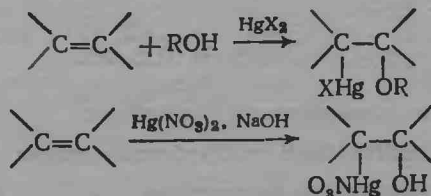
ОКСИМЕТАЛЛИРОВАНИЕ

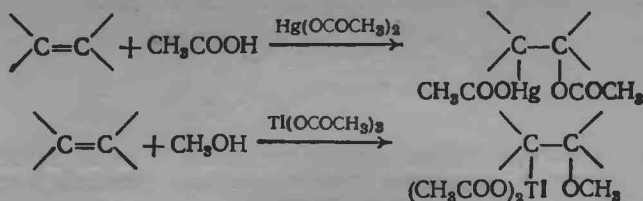
Введение в молекулу непредельного соединения металл- и кислородсодержащих остатков в результате присоединения по двойной углерод-углеродной связи:



$\text{Y} = \text{H}, \text{R}, \text{OCOR} \text{ и др.}$

Например:



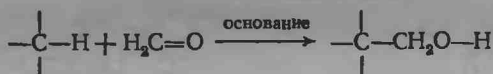


См. также Алкоксимеркурирование, Ацетоксимеркурирование, Оксимеркурирование, Оксипалладирование, Окситаллирование.

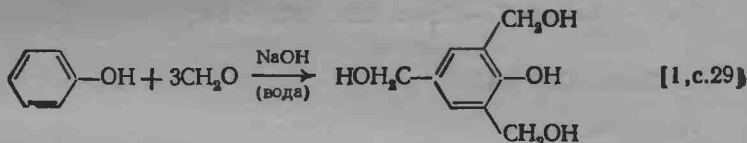
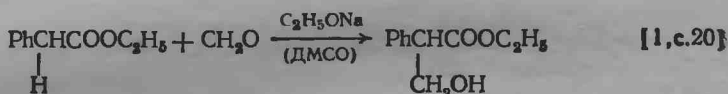
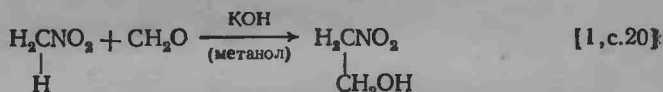
1. Kitching W. — Organometal. Chem. Rev., 1968, v. 3, p. 61—134.
2. Bloodworth A. J., Loveitt M. E. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1977, p. 1031.

ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ

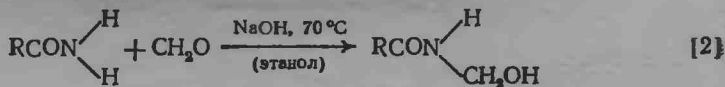
Введение оксиметильной группы в молекулу органического соединения в результате присоединения по карбонильной группе формальдегида в присутствии оснований:



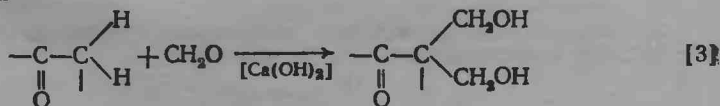
Например:



Аналогично можно осуществить оксиметилирование по атому азота (N-оксиметилирование), например:

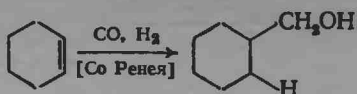


Оксиметилирование альдегидов или кетонов в α-положение при взаимодействии с формальдегидом в присутствии оснований получило название реакции ТОЛЛЕНСА:



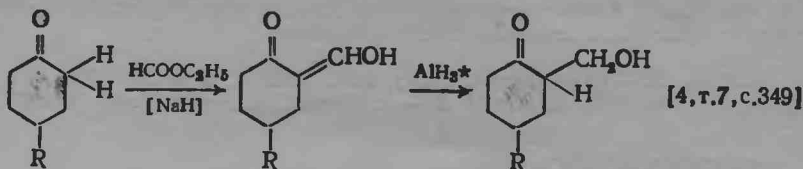
Оксиметилированием называют также введение оксиметильной группы, образовавшейся в процессе реакции из монооксида углерода и водорода, путем

■ присоединения по двойной углерод-углеродной связи, например:

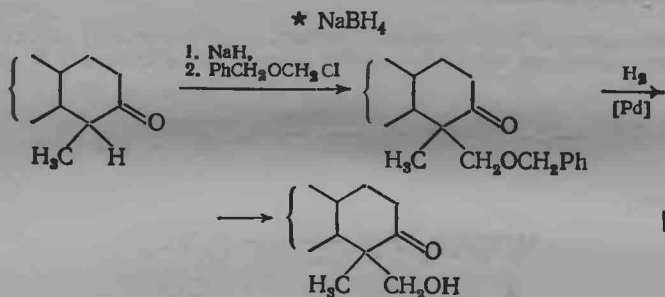


[1,c.23]

Разработаны разные способы непрямого замещения атома водорода на оксиметильную группу в результате последовательных реакций. Такие способы также называют оксиметилированием, например:



[4, т.7, с.349]



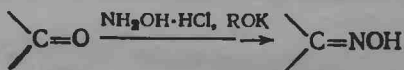
[4, т. 1, с. 97]

1. Mathieu — Weill-Raynal.
2. Weaver I. W. e. a. — J. Org. Chem., 1951, v. 16, p. 1111.
3. Именные реакции, с. 396.
4. Физер.
5. Wada F., Matsuda T. — Chem. Lett., 1974, p. 197.

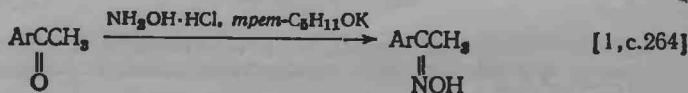
ОКСИМИРОВАНИЕ

Получение оксимов следующими способами.

1. Замещение атома хлорода карбонильной группы на изонитрозогруппу при действии хлоргидрата гидроксилamina в присутствии алкоholes калия

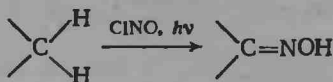


Например:

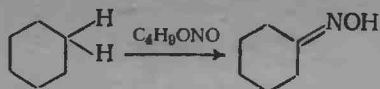


[1, c.264]

2. Замещение атомов водорода метиленовой группы на изонитрозогруппу при действии нитрозилхлорида или бутилнитрита:



Например:



[1, с. 454]

См. также Нитрозирование.

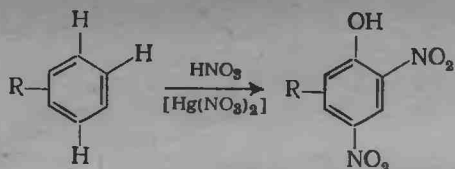
1. Физер, т. 2.
2. Mueller E. — Pure and Appl. Chem., 1968, v. 16, p. 153.
3. Иванова Л. П. и др. — ЖОХ, 1981, т. 17, с. 325.
4. Введение в фотохимию органических соединений. Под ред. Г. О. Беккера. Пер. с нем./Под ред. А. В. Ельцова. Л., Химия, 1976, с. 198.

ОКСИНИТРОВАНИЕ

(Окислительное нитрование)

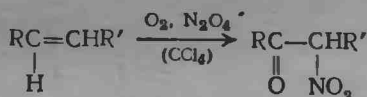
Введение нитрогруппы в молекулу органического соединения, сопровождающееся окислением, в результате реакций замещения или присоединения.

Наиболее изученным является оксинитрование ароматических соединений с замещением одного атома водорода на гидроксигруппу и нескольких атомов водорода на нитрогруппы (реакция ВОЛЬФЕНШТАЙНА — БЕТЕРСА) под действием нитрата ртути и азотной кислоты:

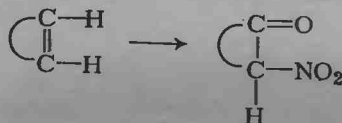


[1]

Оксинитрование этиленовых соединений при действии тетроксид азота и кислорода в результате присоединения нитрогруппы по двойной углерод-углеродной связи приводит к образованию α -нитрокетонов:

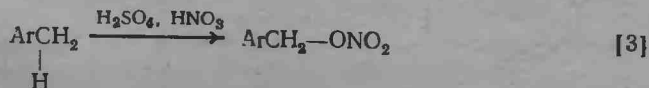


Например:

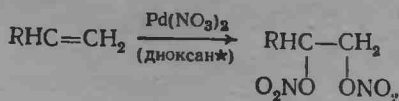


[2,3]

Оксинитрованием называют также превращение углеводорода в эфир азотистой или азотной кислоты в результате реакций замещения или присоединения, например:

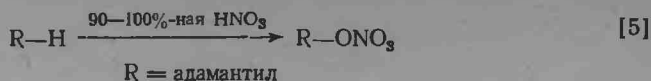


[3]



[4]

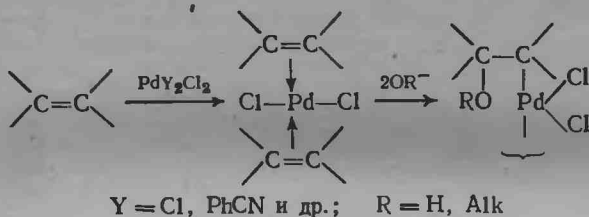
гексафторбензол



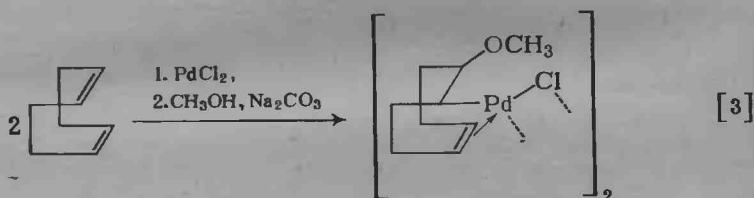
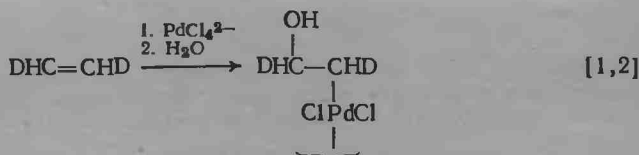
1. Именные реакции, с. 125.
2. Пат. 4 000 171, 1976 г. (США); СА v. 86, 89193; пат. 3 998 861, 1976 г. (США); СА, v. 86, 139426.
3. Suzuki H., Nakamura K. — Synthesis, 1972, p. 606.
4. Лихолобов В. А. и др. — Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 1092.
5. Моисеев И. К. и др. — Ж. орг. хим., 1975, т. 11, с. 214.

ОКСИПАЛЛАДИРОВАНИЕ

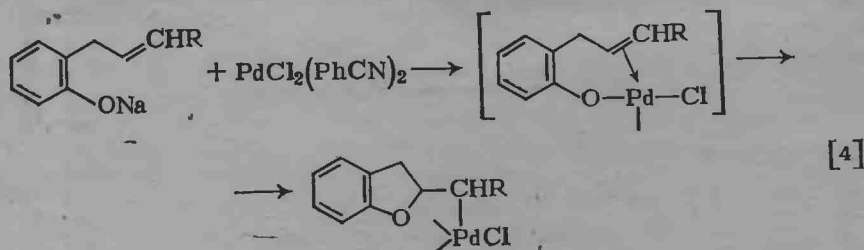
Введение палладий- и кислородсодержащих групп в молекулу органического соединения путем присоединения по двойной углерод-углеродной связи:



Например:



Известны случаи и внутримолекулярного оксипалладирования, например:

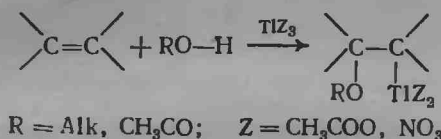


См. также Оксиметаллирование.

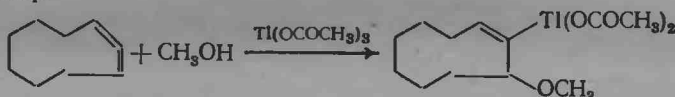
1. *Bäckwall I.-A. e. a.* — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1977, p. 264.
2. *Stille J. K., Divakaruni R.* — J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 1303.
3. *Kitching W.* — Organometal. Chem. Revs, A, 1968, v. 3, p. 124.
4. *Hosokawa T. e. a.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, v. 48, p. 1533.

ОКСИТАЛЛИРОВАНИЕ

Введение таллий- и кислородсодержащих групп в молекулу непредельного органического соединения путем присоединения по двойной углерод-углеродной связи:



Например:

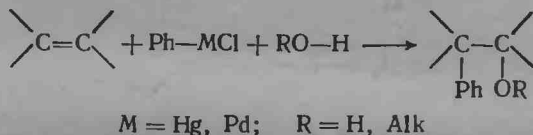


[1]

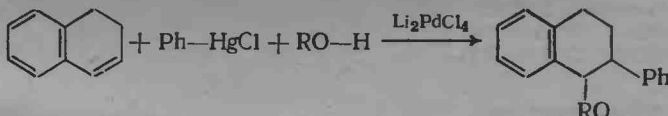
1. *Bach R. D., Holubka J. W.* — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7814.
2. *Kitching W.* — Organometal. Chem. Revs, A, 1968, v. 3, p. 61—134.
3. *Kurosawa H. e. a.* — Chem. Lett., 1976, p. 605.
4. *Sasaki T. e. a.* — J. Org. Chem., 1976, v 41, p. 2231.

ОКСИФЕНИЛИРОВАНИЕ

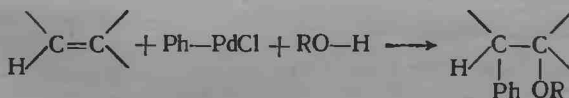
Введение фенильной и кислородсодержащей групп в молекулу непредельного органического соединения путем присоединения по двойной углерод-углеродной связи:



Например:



[1]



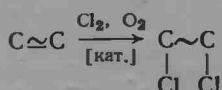
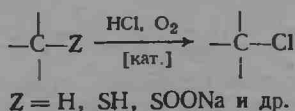
[2]

1. *Horino H., Inoue N.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, v. 44, p. 3210.
2. *Horino H. e. a.* — Tetrahedron Lett., 1974, p. 647.
3. *Horino H. e. a.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1974, v. 47, p. 1683.
4. *Horino H., Inoue N.* — Ibid., 1975, v 48, p. 2898.

ОКСИХЛОРИРОВАНИЕ

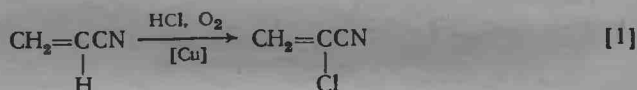
(Окислительное хлорирование)

Введение атома хлора в молекулу органического соединения при действии смеси хлористого водорода или хлора с кислородом в результате процессов замещения или присоединения:

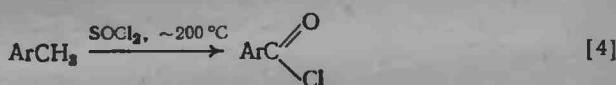
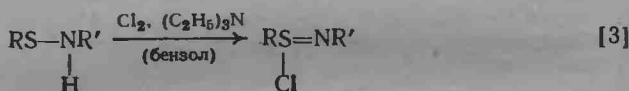
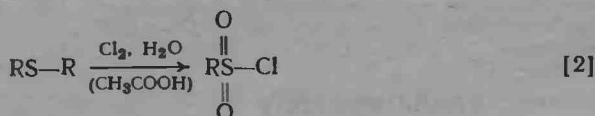


Оксихлорирование осуществляют над катализаторами на основе хлоридов и других соединений меди, редкоземельных элементов или платины.

Успешно протекает оксихлорирование соединений, содержащих разнообразные функциональные группы, например:



Оксихлорированием называют также введение хлора в молекулу органического соединения с одновременным окислением, например:

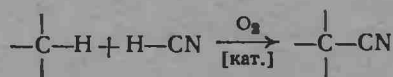


1. Суворов Б. В., Букейханов Н. Р. Окислительные реакции в органическом синтезе. М., Химия, 1978, с. 173.
2. Вейганд-Хильгетаг, с. 613.
3. Марковский Л. Н. и др. — Ж. орг. хим., 1976, т. 12, с. 1049.
4. Rodenstvedt Ch. S. — J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 3577.

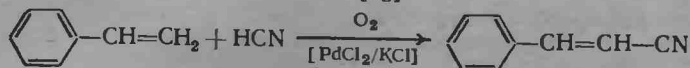
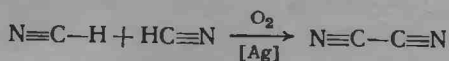
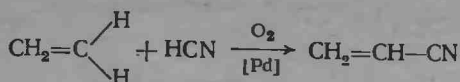
ОКСИЦИАНИРОВАНИЕ

(Окислительное цианирование)

Введение циангруппы в органическое соединение при действии цианистого водорода и кислорода в присутствии катализатора с замещением атома водорода:



Реакцию проводят на палладиевых, кобальтовых, никелевых и др. катализаторах, например:



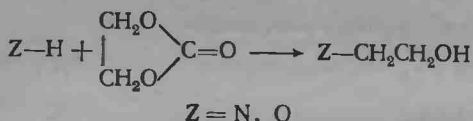
См. также Дегидроконденсация.

1. Суворов Б. В., Букейханов Н. Р. Окислительные реакции в органическом синтезе. М., Химия, 1978, с. 103.

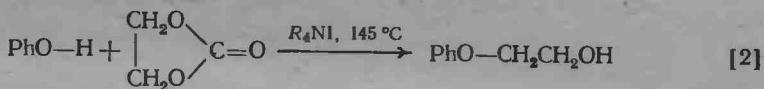
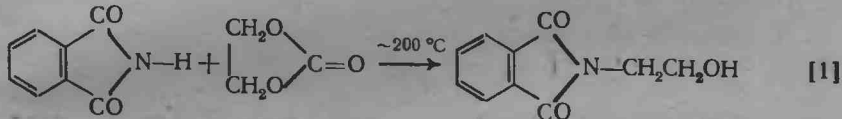
ОКСИЭТИЛИРОВАНИЕ

Введение оксиэтильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных методов.

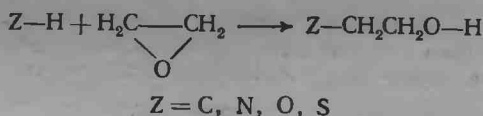
1. Замена атома водорода на оксиэтильную группу при реакции с этиленкарбонатом:



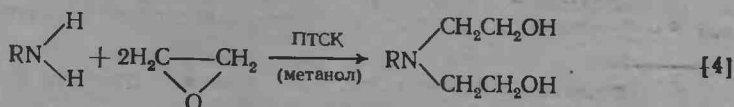
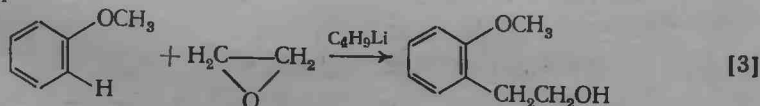
Например:

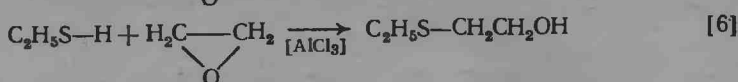
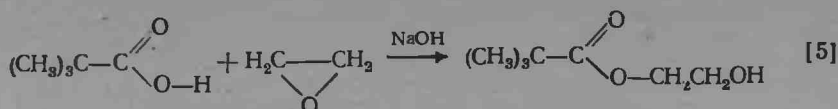


2. Присоединение к молекуле оксирана по концам разорвавшейся связи углерод — кислород:



Например:





1. Yanagi K., Akiyoshi S. — J. Org. Chem., 1959, v. 24, p. 1122.
2. Yoshino T. e. a. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, v. 46, p. 553.
3. Lewis B. A., Raphael R. A. — J. Chem. Soc., 1962, p. 4263.
4. DeGraw J., Goodman L. — J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 1395.
5. Coopersmith M., Maggart R. S. — J. Am. Oil Chem., Soc., 1969, v. 46, p. 332.
6. Huber G. e. a. — Helv. chim. acta, 1960, Bd. 43, S. 1787.

ОКСОАЛКИЛИРОВАНИЕ см. Кетоалкилирование

ОКСОВИНИЛИРОВАНИЕ см. Кетовинилирование

ОКСОПРОЦЕСС см. Гидроформилирование

ОКСОРЕАКЦИЯ см. Гидроформилирование

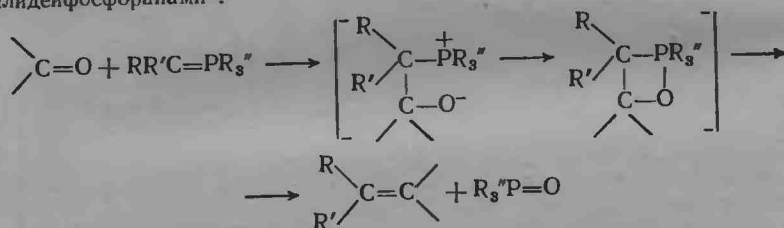
ОКСОСИНТЕЗ см. Гидроформилирование

ОЛЕФИНИЗАЦИЯ см. Олефинирование

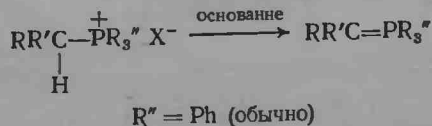
ОЛЕФИНИРОВАНИЕ

(Олефинизация)

Превращение карбонильных соединений в олефины при взаимодействии с алкилиденфосфорами*:



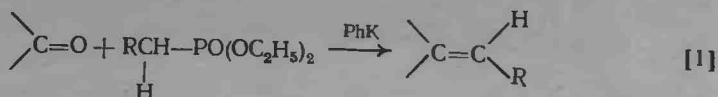
Алкилиденфосфораны готовят из солей фосфония действием сильных оснований (алкоголятов, алкил- или феиллития, амида натрия и др.):



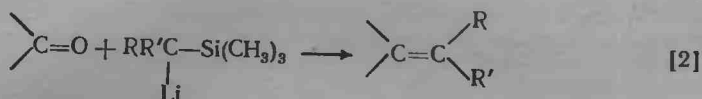
Олефинирование осуществляют также действием реагентов с активированной $\text{P}=\text{O}$ -группой, в частности, диэтилалкилфосфонатов в присутствии сильных

* Этот метод олефинирования был предложен Виттигом и поэтому носит также название реакции ВИТТИГА [1, с. 117].

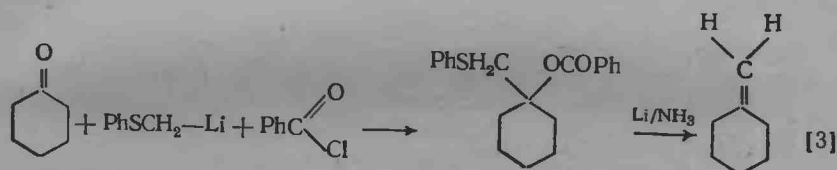
оснований (реакция ХОРНЕРА):



Олефинированием называют также получение олефинов из карбонильных соединений и литийорганических реагентов, содержащих триметилсилильную группу:



Термин «олефинирование» используют иногда для обозначения превращения карбонильных соединений в олефины, протекающего в несколько стадий, например:



Олефинирование имеет большое препаративное значение, в частности, в химии природных соединений.

1. Именные реакции, с. 456.
2. Кери — Сандберг, с. 59.
3. Sowerby R. L., Coates R. M. — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 4758.
4. ОР, т. 14, с. 287.
5. Физер, т. 6, с. 320, 352; т. 7, с. 540.
6. Домбровский А. В., Домбровский В. А. — Усп. хим., 1966, т. 35, с. 1771.

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ

Реакции образования олигомеров — полимеров с низкой молекулярной массой (не более нескольких тысяч), занимающих по размеру молекул промежуточное положение между мономерами и высокомолекулярными соединениями. Многие низшие олигомеры могут быть легко получены или выделены в виде индивидуальных соединений.

Большинство методов синтеза олигомеров основывается на процессах полимеризации и поликонденсации с ограничением роста макромолекул.

Примером олигомеризации может служить образование резитола в реакции БЕКЕЛАНДА — ЛЕДЕРЕРА — МАНАССЕ — поликонденсации фенола с избытком формальдегида.

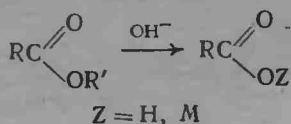
Олигомеризация используется для синтеза разнообразных смол и других продуктов.

См. также Поликонденсация, Полимеризация, Циклоолигомеризация.

1. Фельдблюм В. Ш. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 23.
2. Именные реакции, с. 43.
3. Юрьев В. П. и др. — В кн.: Химия и физико-химия мономеров./Под ред. Г. А. Толстикова. Уфа, АН СССР, Башкир. фил. Ин-т химии, 1975, с. 5—21.
4. Юрьева Л. П. — Усп. хим., 1974, т. 43, с. 95—133.
5. Далин М. А. и др. — В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. статей./Под ред. Ф. С. Дьяковского. Черноголовка, АН СССР, Ин-т хим. физики, 1978, № 7, с. 111—118.

ОМЫЛЕНИЕ

Гидролиз сложных эфиров под действием щелочей с образованием кислот (или их солей):



Термин «омыление» используют и в других случаях гидролитического превращения производных карбоновых кислот в свободные кислоты, а также для обозначения реакций разложения различных органических соединений под действием щелочей.

1. Несмеянов, т. 1, с. 159.

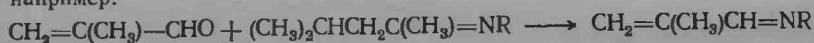
2. Физер, т. 1, с. 225, 255; т. 2, с. 338; т. 3, с. 190, 242, 251, 344; т. 4, с. 19, 69, 87.

ОСЕРНЕНИЕ см. Сульфуризация

ОТЩЕПЛЕНИЕ см. Элиминирование

ПЕРЕАЛКЕНИЛИРОВАНИЕ

Миграция алкенильной группы из одного органического соединения в другое, например:

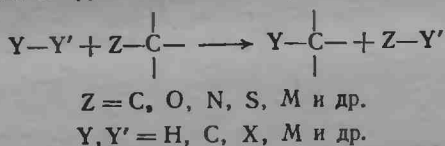


См. также Перевинилирование.

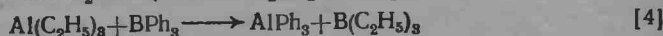
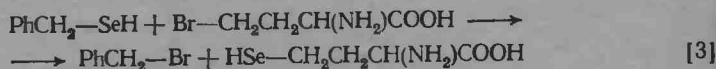
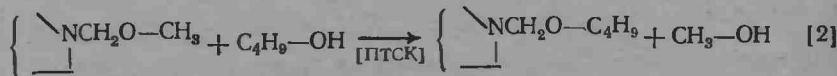
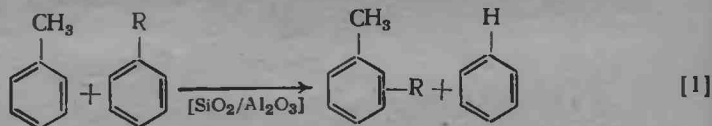
1. Smith C. W. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 3316.

ПЕРЕАЛКИЛИРОВАНИЕ

Миграция алкильной группы из одного органического соединения в другое:



Например:



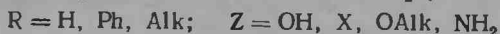
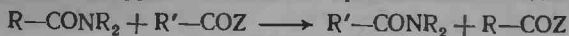
См. также Переметилирование.

1. Пат. 356345, 1971 г. (США); РЖХим, 1971, 23Л166; Пат. 3442966, 1969 г. (США); РЖХим, 1970, 11Н217, 11Н218.
2. Fusco A. M. e. a. — J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 313.
3. Jakubke H.-D. e. a. — Collect. Czech. Chem. Commun, 1968, v. 33, p. 3910.
4. Köster R., Bruno G. — Lieb. Ann., 1960, Bd. 629, S. 89.
5. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М., Наука, 1964, с. 151, 327.

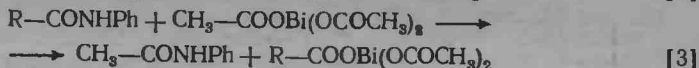
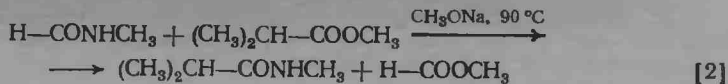
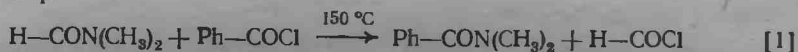
ПЕРЕАМИДИРОВАНИЕ

(Трансамидирование)

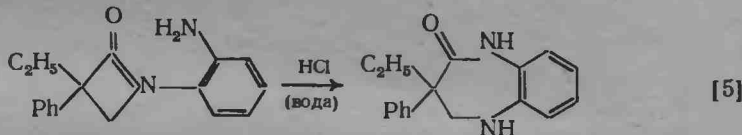
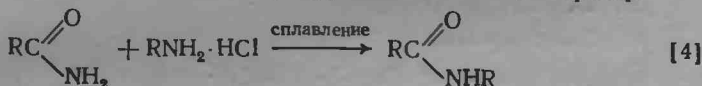
Миграция амидной группы из одного органического соединения в другое:



Например:



К переамидированию относят также и реакции превращения одного амида в другой при взаимодействии с аминами, гидразинами и т. п., например:

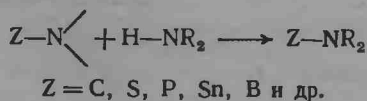


1. Coppinger G. M. — J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 1372.
2. Allred E. L., Hurtiz M. D. — J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 2376.
3. Reese A. L. e. a. — Ibid., 1973, v. 38, p. 764.
4. Вейганд-Хильгетаг, с. 505.
5. Nicolaus B. J. R. — Helv. chim. acta, 1965, Bd. 48, S. 1867.

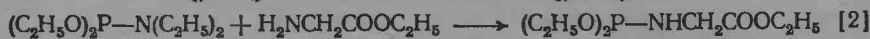
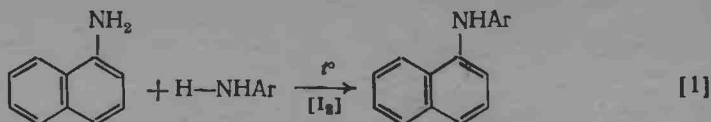
ПЕРЕАМИНИРОВАНИЕ

(Трансаминирование)

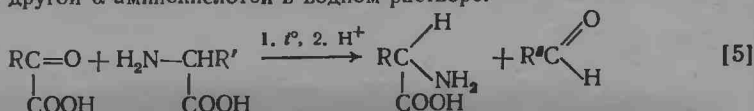
Обмен одной аминогруппы в молекуле органического соединения на другую при реакции с аминами:



Например:



Переаминированием называют также переход аминогруппы из одного соединения в другое. Примером может служить реакция ХЕРБСТА—ЭНГЕЛЯ—переаминирование с превращением α -кетокислоты в α -аминокислоту при нагревании с другой α -аминокислотой в водном растворе:



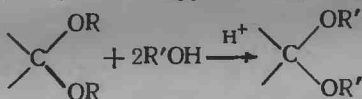
Переаминированием называют также ферментативную реакцию обратимого переноса аминогрупп между amino- и кетокислотами. Эта реакция играет важную роль в процессе обмена веществ.

1. Вейганд-Хильгетаг, с. 502.
2. Гречкин Н. П., Никонорова Л. К. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 939.
3. D'Amico J. G., Mullins D. D. — Int. J. Sulfur Chem., 1972, v. A2, p. 137.
4. Jones K., Lappert M. F. — J. Chem. Soc., 1965, p. 1944, 2157.
5. Именные реакции, с. 446.

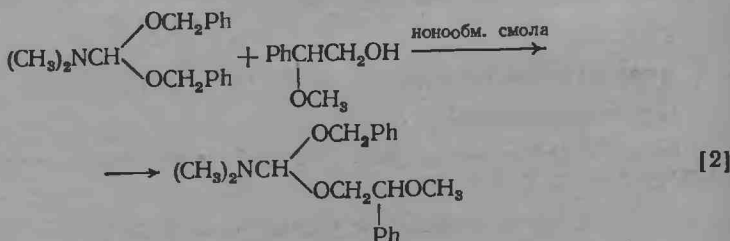
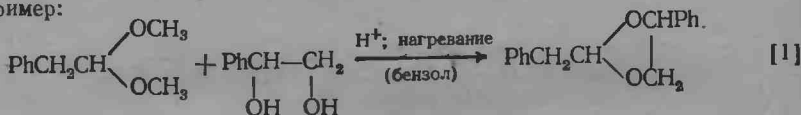
ПЕРЕАЦЕТАЛИЗАЦИЯ

(Переацеталирование)

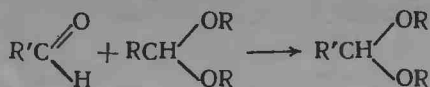
Превращение одного ацетала в другой следующими способами.



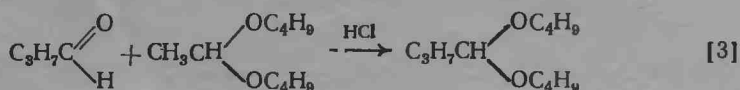
1. Замена «спиртовой» части при реакции со спиртами:
Например:



2. Замена «карбонильной» части взаимодействием с карбонильными соединениями:



Например:

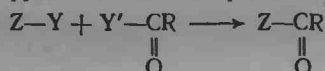


1. Matsuda T., Sugishita M. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1962, v. 35, p. 1446.
2. Ham G. E. — J. Chem. Eng. Data, 1963, v. 8, p. 280.
3. Шостаковский М. Ф. и др. — Изв. АН СССР, ОХН, 1956, с. 378.
4. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 592.

ПЕРЕАЦЕТАЛИРОВАНИЕ см. Переацетилизация

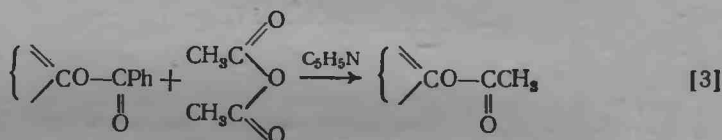
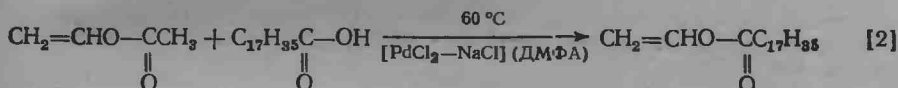
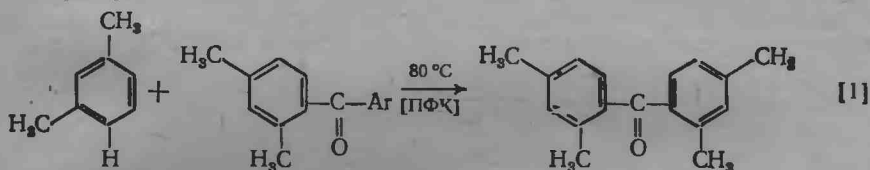
ПЕРЕАЦИЛИРОВАНИЕ

Миграция ацильной группы из одного органического соединения в другое:

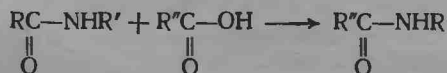


$Z = C, O; \quad Y = H, COR'; \quad Y' = OH, Cl, RCOO, Ag$ и др.

Например:



Иногда переацилированием называют замену одной ацильной группы на другую в амидах кислот:

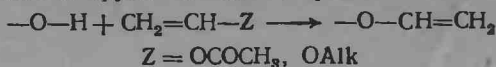


См. также Переамидирование.

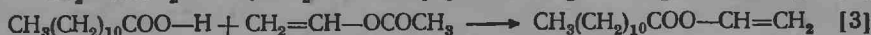
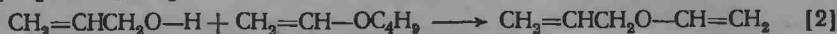
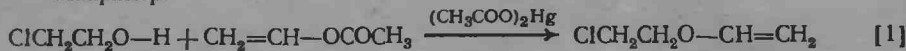
1. Физер, т. 3, с. 137.
2. Галуткина К. А. и др. — Ж. прикл. химии, 1968, т. 41, с. 381, 456.
3. Gero S. D., Guthrie R. D. — J. Chem. Soc. (C), 1967, p. 1761.
4. ОР, т. 3, с. 443.

ПЕРЕВИНИЛИРОВАНИЕ

Миграция винильной группы из одного органического соединения в другое:



Например:



1. Гареев Г. А., Белоусов Ю. М. — Ж. орг. хим., 1977, т. 13, с. 660.

2. Watanabe W. H., Colon L. E. — J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 2828.

3. Физер, т. 1, с. 180.

4. Maitlis P. M. The Organic Chemistry of Palladium, Acad. Press, New York, 1971, v. 2, p. 109.

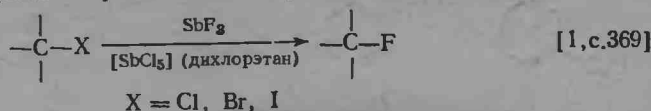
ПЕРЕГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

(Перегалоидирование)

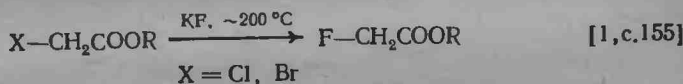
Замена атома одного галогена в молекуле органического соединения на атом другого галогена:



Замена галогена в полигалогензамещенных соединениях на фтор при действии трифторида сурьмы получила название реакции СВАРТСА:



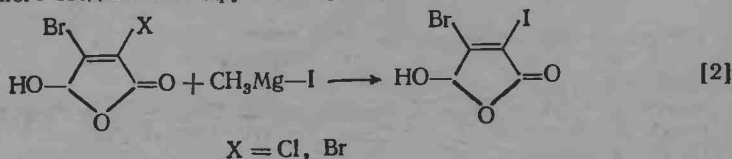
Перегалогенирование эфиров хлор- или бромуксусных кислот под действием фторида калия называют реакцией ГРИШКЕВИЧА — ТРОХИМОВСКОГО — МАК-КОМБИ:

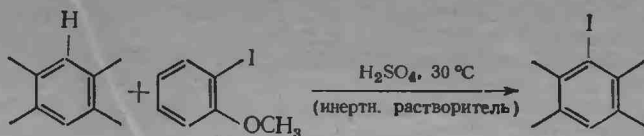


Перегалогенирование алкилбромидов или алкилхлоридов в алкилиодиды под действием иодида натрия носит название реакции ФИНКЕЛЬШТАЙНА:



Перегалогенированием называют также миграцию атомов галогена из одного органического соединения в другое, например:





[3]

1. Именные реакции.

2. Beška E., Rapoš P. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1976, p. 2470.

3. Suzuki H. e. a. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1964, v. 37, p. 1858.

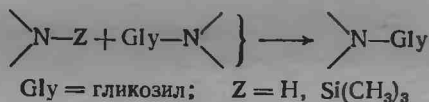
4. Marsden A., Preskott W. — Chem. and Ind. (London), 1978, p. 56—63.

ПЕРЕГАЛОИДИРОВАНИЕ см. Перегалогенирование.

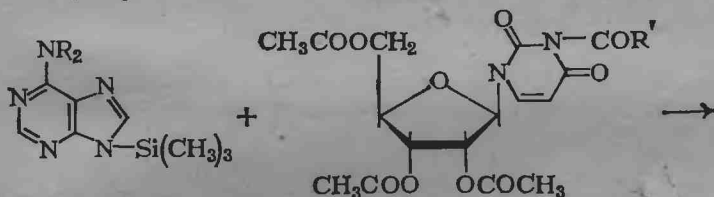
ПЕРЕГЛИКОЗИДИРОВАНИЕ

(Перегликозилирование, Трансгликозилирование)

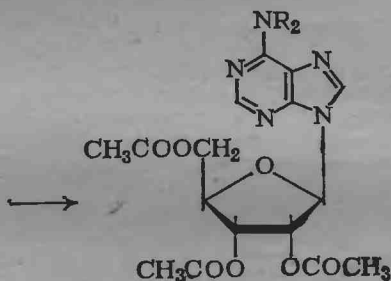
Миграция гликозильного остатка (Gly) из одного органического соединения в другое:



Например:

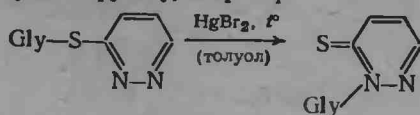


[1]



[2]

Перегликозидированием называют иногда миграцию гликозильного остатка от одного атома молекулы к другому, например:



[3]

1. Azuma T., Isono K. — Chem. and Pharm. Bull., 1977, v. 25, p. 3347.
2. Афанасьев В. А. и др. — ЖФХ, 1973, т. 47, с. 868.
3. Wagner G., Heller D. — Z. Chem., 1964, Bd. 4, S. 71.
4. Джаманбаев Ж. А., Афанасьев В. А. — В кн.: Химия и физико-химия полнацеталей. Сб. статей. (Под ред. В. И. Иванова. АН Кирг. ССР, Ин-т орг. химии, Фрунзе, Илим, 1974, с. 103—111.

ПЕРЕГЛИКОЗИЛИРОВАНИЕ см. Переглицозидирование

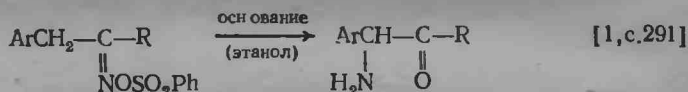
ПЕРЕГРУППИРОВКА

Превращение органического соединения, заключающееся в изменении последовательности связывания атомов в молекуле, кратности связей, положения кратных связей или совокупности этих изменений.

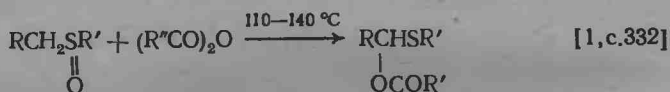
Перегруппировки могут осуществляться с сохранением состава и молекулярной массы соединения (Изомеризация) или с изменением их вследствие замещения, присоединения или элиминирования атомов либо групп атомов.

Перегруппировки могут проходить с сохранением и с изменением углеродного скелета. Примерами перегруппировок с сохранением углеродного скелета являются следующие именные реакции.

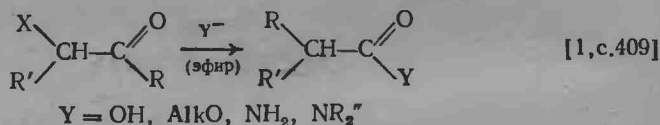
Перегруппировка НЕБЕРА — превращение сульфонов кетоксимов в α -аминокетоны под действием оснований:



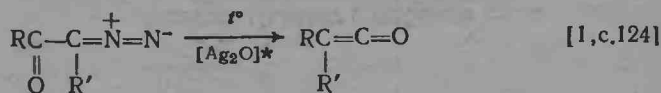
Перегруппировка ПУММЕРЕРА — перегруппировка сульфоксидов, содержащих α -метиленовую группу, в α -ацил옥сисульфиды под действием ангидридов карбоновых кислот:



Ряд перегруппировок протекает с перестройкой углеродного скелета молекулы. Например, при действии оснований на α -галогенкетоны происходит миграция алкильной группы к соседнему атому углерода на место галогена с образованием карбоновых кислот или их производных (перегруппировка ФАВОР-СКОГО). Эта перегруппировка является также примером перегруппировки с замещением:

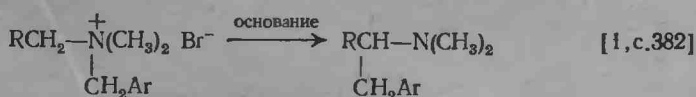


С перестройкой скелета происходит перегруппировка диазокетонов в кетоны в присутствии катализаторов (перегруппировка ВОЛЬФА):

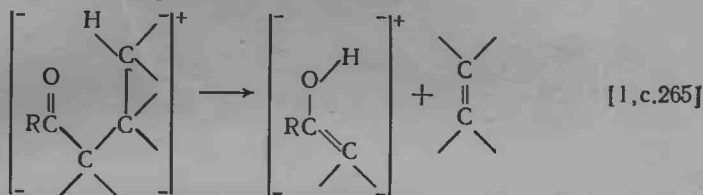


* Cu, Ag, Pt, Ni Реня

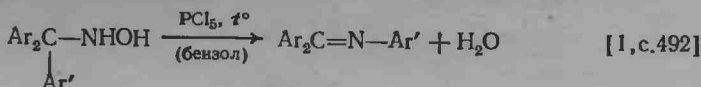
Примером подобных группировок может служить также перегруппировка четвертичных аммониевых солей в третичные амины под действием оснований (перегруппировка СТИВЕНСА):



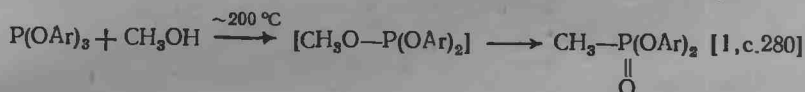
Многие перегруппировки протекают с расщеплением углеродного скелета молекулы, например перегруппировка МАК-ЛЭФФЕРТИ:



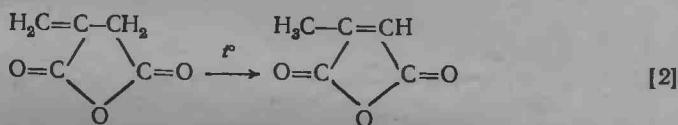
К перегруппировкам с расщеплением углеродного скелета можно отнести и превращение триарилметилгидроксиламинов в анилы под действием пентаоксида фосфора (перегруппировка ШТИГЛИЦА), которое является также примером перегруппировки с элиминированием:



Некоторые перегруппировки не затрагивают углеродную часть молекулы. Например, триарилфосфиты превращаются в О,О-диарилметилфосфонаты при нагревании с метанолом (реакция МИЛОБЕНДЗКОГО — ШУЛЬГИНА):



Примером перегруппировки с изменением положения кратной связи является следующее превращение:



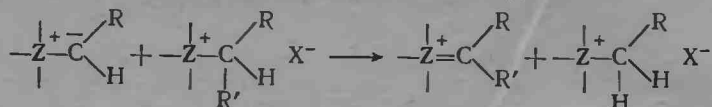
См. также Аллильная перегруппировка, Анионотропия, Ациллактонная перегруппировка, Бензидиновая перегруппировка, Бензиловая перегруппировка, Изомеризация, Инверсия, Катионотропия, Кетонизация, Миграция, Пинаколиновая перегруппировка, Ретропинаколиновая перегруппировка, Семигидробензонная перегруппировка, Семидиновая перегруппировка, Семипинаколиновая перегруппировка, Тион-тиольная перегруппировка.

1. Именные реакции.
2. Вейганд-Хильгетаг, с. 847.
3. Орехов А. П. Внутримолекулярные перегруппировки. М., Наука, 1965, 312 с.
4. Molecular rearrangements./Ed. by P. de Mayo. New York—London, Interscience, 1963—1964, v. 1, 2. 1244 p.
5. Stevens T. S., Watt W. E. Selected molecular rearrangements. London, Reinold Publ. Corp., 1973. 212 p.
6. Shine H. G. Aromatic rearrangements. Amsterdam, Elsevier publ. Co., 1967. 405 p.

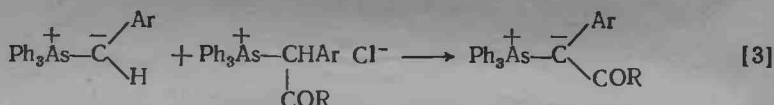
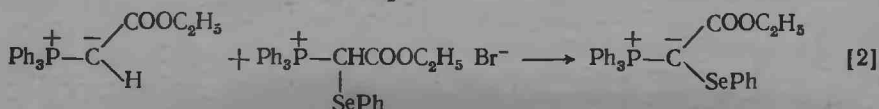
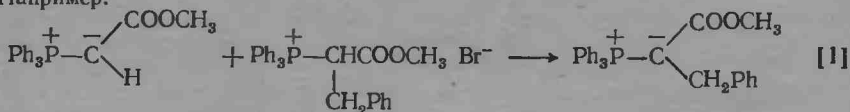
ПЕРЕИЛИДИРОВАНИЕ

Превращение одного илида в другой в результате следующих процессов.

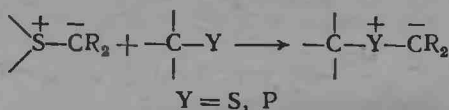
1. Замещение атома водорода при углеродном атоме молекулы илида на радикал в реакции с замещенными ониевыми галогенидами:



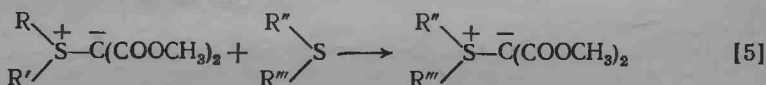
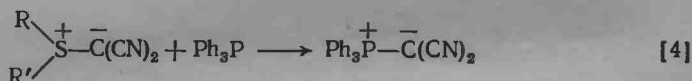
Например:



2. Обмен одного гетероатома в илиде на другой или такой же, но с иными заместителями:



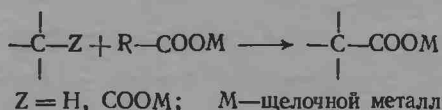
Например:



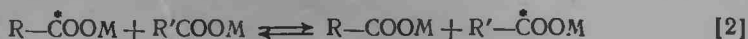
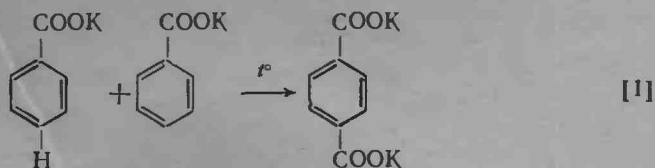
1. Bestmann H. I. — Chem. Ber., 1962, Bd. 95, S. 58.
2. Джонсон А. Химия илидов. Пер. с англ./Под ред. Н. А. Несмеянова. М., Мир, 1969, с. 50, 71.
3. Gupta K. C., Tewari R. S. — Indian J. Chem., 1975, v. 13, p. 864.
4. Wallentels K. e. a. — Lieb. Ann., 1976, S. 656.
5. Matsuyama H. e. a. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, v. 46, p. 2845, 3828.

ПЕРЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ

Миграция карбоксильной группы из одного органического соединения в другое:



Например:



1. Szammer J., Noszko L. — Acta chim. Acad. sci., hung., 1976, evt. 90, p. 411.
2. Szammer J. e. a. — Radiochem and Radioanal. Lett., 1975, v. 21, p. 241.

ПЕРЕМЕТАЛЛИРОВАНИЕ

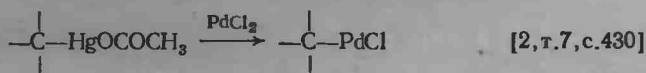
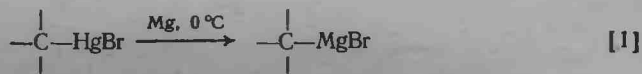
(Трансметаллирование)

Замена одного металлсодержащего остатка или атома металла в молекуле органического соединения на другой:

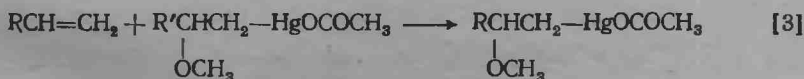
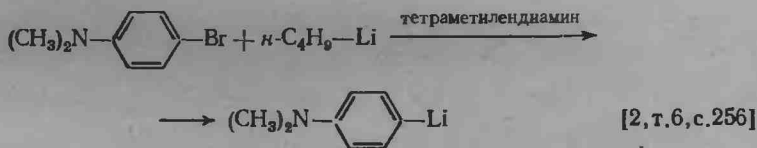


M, M' — металл или металлсодержащий остаток

Например:



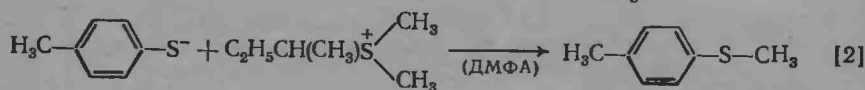
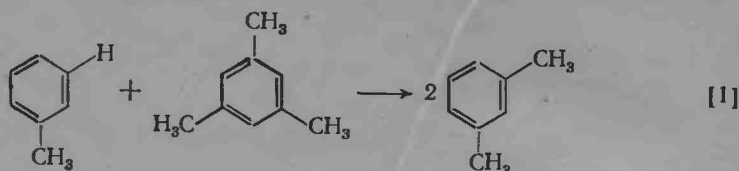
Переметаллированием называют также миграцию атома металла или металлсодержащего остатка из одной молекулы в другую, например:



1. Barluenga J. e. a. — Synthesis, 1975, p. 467.
2. Физер.
3. Collin G. e. a. — J. prakt. Chem., 1972, Bd. 314, S. 229.
4. Талалаева Т. В., Кочешков К. А. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. М., Наука, 1971, кн. 1, с. 485.

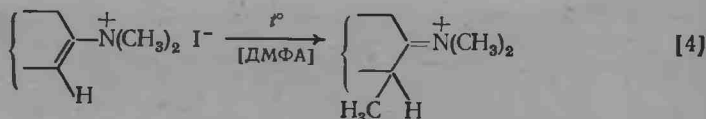
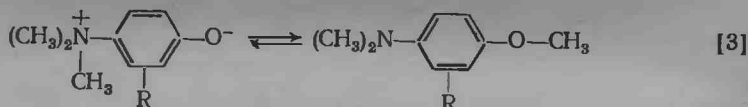
ПЕРЕМЕТИЛИРОВАНИЕ

Миграция метильной группы из одного органического соединения в другое, например:



Ферментативное переметилирование (в частности, миграция метильной группы от серы к азоту) играет существенную роль в биосинтезе многих биологически важных веществ.

Иногда переметилированием называют также миграцию метильной группы от одного атома к другому внутри одной молекулы, например:



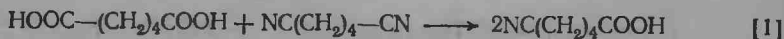
1. Пат. 34664, 1974 г. (Япония); СА, v. 82, № 125041.
2. Grue-Sørensen G., Kjaer A. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1977, p. 355.
3. El-Monafi H. M. R. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1974, v. 9, p. 350.
4. Pandit U. K. e. a. — Tetrahedron Lett, 1972, p. 1997.

ПЕРЕНИТРИЛИРОВАНИЕ

Миграция цианогруппы из одного органического соединения в другое:



Например:

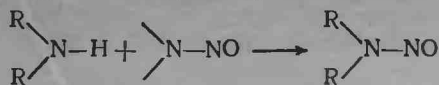


Обычно продукты перенитрилирования претерпевают в условиях реакции дальнейшие превращения.

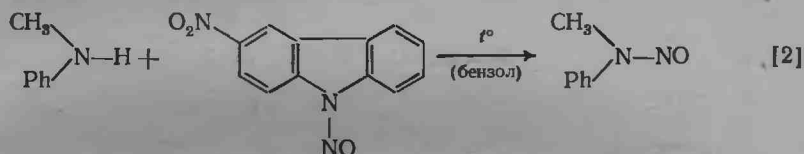
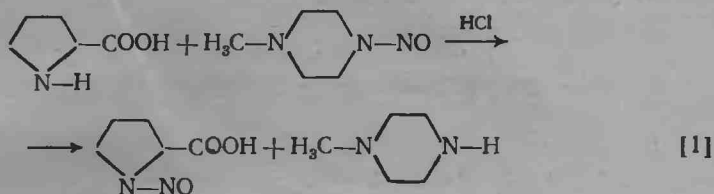
1. Зильберман Е. Н. Реакции нитрилов. М., Химия, 1972, с. 120.
2. Зильберман Е. Н. и др. — Ж. орг. хим., 1974, т. 10, с. 197.

ПЕРЕНИТРОЗИРОВАНИЕ

Миграция нитрозогруппы из одного органического соединения в другое:



Например:



(рекомендуемые термины — N-перенитрозирование).

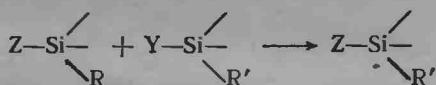
1. *Singer S. S. e. a.* — *Tetrahedron Lett.*, 1977, p. 1613.
2. *Bumgardner C. L. e. a.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, v. 83, p. 4417.
3. *Singer S. S.* — *J. Org. Chem.*, 1978, v. 43, p. 4612.

ПЕРЕОКИСЛЕНИЕ см. Peroxidation

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ см. Disproportionation

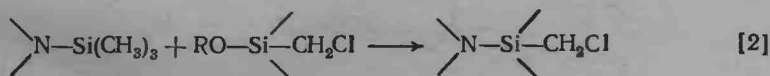
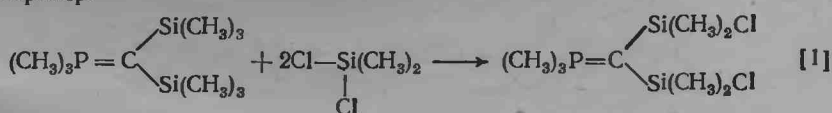
ПЕРЕСИЛИЛИРОВАНИЕ

Замена одной кремнийсодержащей группы в молекуле органического соединения на другую:

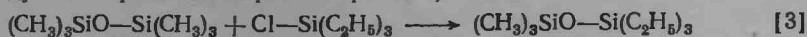


Z = C, N, O; Y = Cl, OAlk; R и R' = Alk, Cl

Например:



(рекомендуемый термин — N-пересилилирование)



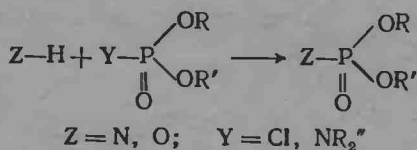
(рекомендуемый термин — O-пересилилирование)

1. Schmidbaur H., Malisch W. — Chem. Ber., 1971, Bd. 107, S. 150.
2. Шелудяков В. Д. и др. — ЖОХ, 1977, т. 47, с. 90.
3. Воронков М. Г., Чудесова Л. М. — Там же; 1959, т. 29, с. 1534.
4. Wolfsberger W., Försterling H. — Chem. Ber., 1977, Bd. 110, S. 1659—1668.
5. Wolfsberger W. — Z. Naturforsch., 1977, Bd. 32B, S. 961.

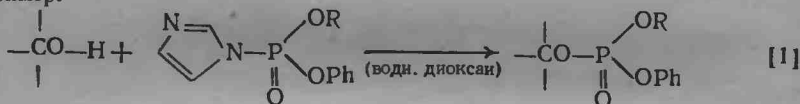
ПЕРЕФОСФОРИЛИРОВАНИЕ

(Трансфосфорилирование)

Миграция фосфорильной группы из одного органического соединения в другое:



Например:

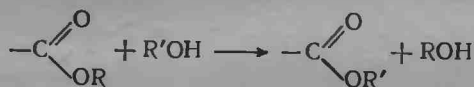


Ферментативное перефосфорилирование играет существенную роль в протекании биохимических процессов в клетках животных, растений и микроорганизмов.

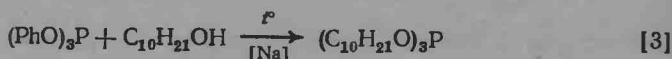
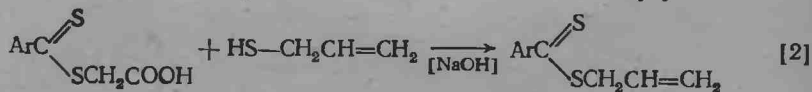
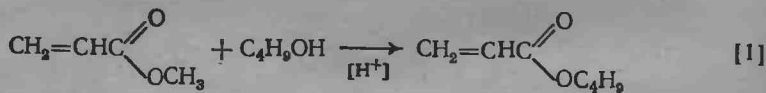
1. Sosnovsky G., Konieczny M. — Z. Naturforsch., 1977, Bd. 32B, S. 1182.
2. Sosnovsky G., Konieczny M. — Ibid., S. 1048.

ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ

Превращение одних сложных эфиров в другие под действием спиртов:

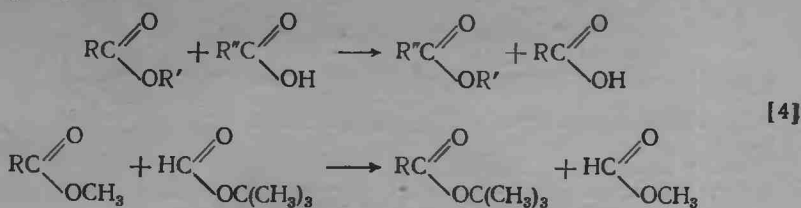


Процессы переэтерификации катализируются кислотами и основаниями, например:



Переэтерификацией называют также реакции замены радикалов в сложных эфирах при взаимодействии с карбоновыми кислотами или сложными эфи-

рами, например:



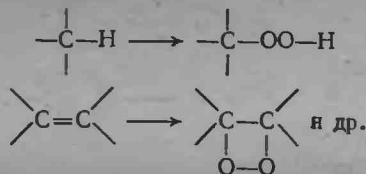
См. также Алкоголиз, Ацидолиз.

1. Фьюзон, с. 291.
2. Leon N. H., Asguith R. S. — Tetrahedron, 1970, v. 26, p. 1719.
3. Петров К. А. и др. — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 899.
4. Вейганд-Хильгетаг, с. 352, 368.

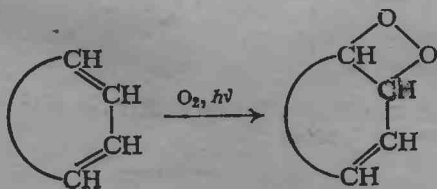
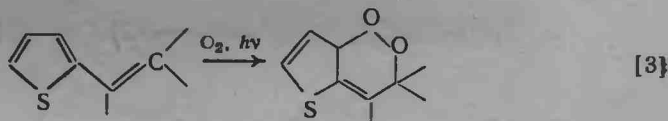
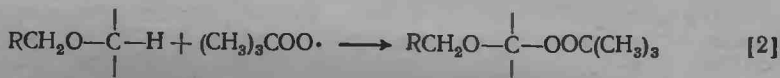
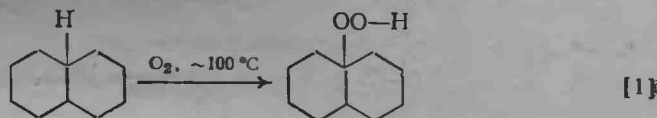
ПЕРОКИСЛЕНИЕ

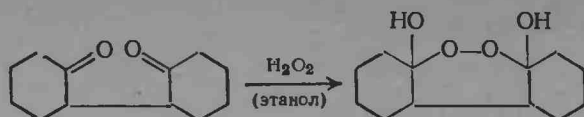
(Переокисление; Пероксидирование)

Окисление органических соединений с образованием пероксидов, например:



Перокисление осуществляют действием молекулярного кислорода, органических пероксидных соединений, пероксида водорода, например:





[5]

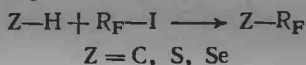
См. также Автоокисление, Гидроперокисление.

1. Вейганд-Хильгетаг, с. 260, 288.
2. Filliatre C. e. a. — Bull. Soc. chim. France, 1976, pt. 2, p. 1477.
3. Matsumoto M. e. a. — Tetrahedron Lett., 1975, p. 4471.
4. Paguette L. A. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6413.
5. Hawkins E. G. E., Large R. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1974, p. 2561.
6. Rieche A. — Z. Chem., 1963, Bd. 3. S. 443.
7. Lee J. B., Uff B. C. — Quart. Rev., 1967, v. 21, p. 429—457.

ПЕРОКСИДИРОВАНИЕ см. Перокисление

ПЕРФТОРАЛКИЛИРОВАНИЕ

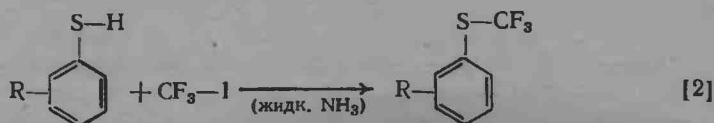
Введение перфторалкильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



Например:

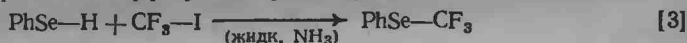


[1]



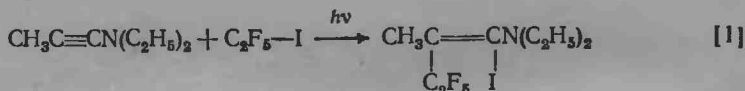
[2]

(рекомендуемый термин — S-перфторалкилирование).

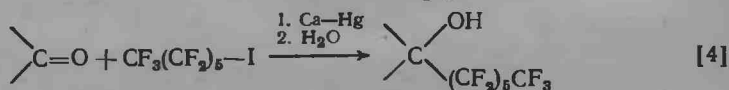


[3]

Перфторалкилированием называют иногда введение перфторалкильной группы путем присоединения перфторалкилиодида по кратной связи, например:



[1]



[4]

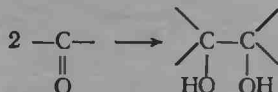
См. также Трифторметилирование, Фторалкилирование.

1. Cantacuzène D. e. a. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1977, p. 1365.
2. Бойко В. Н. и др. — Ж. орг. хим., 1977, т. 13, с. 1057.
3. Волощук В. Г. и др. — Там же, с. 2008.
4. Santini G. e. a. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1975, p. 678.

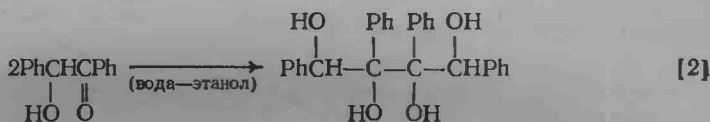
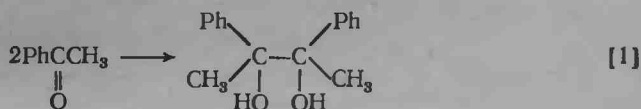
ПИНАКОЛИЗАЦИЯ

(Пинаконовое восстановление)

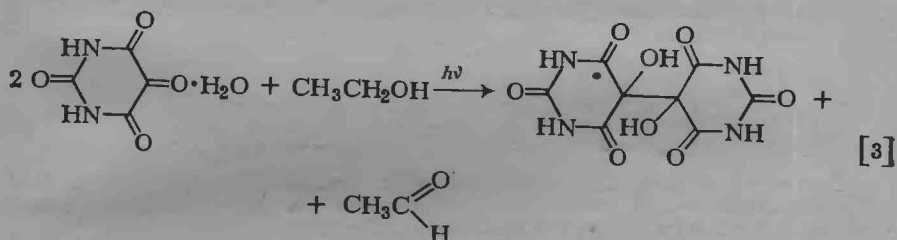
Взаимодействие двух молекул кетонов с образованием винциальных двух-атомных дитретичных спиртов (пинаконов):



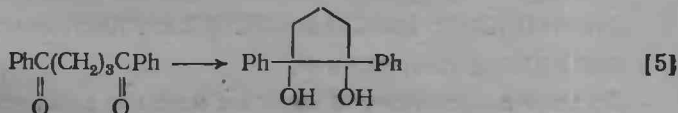
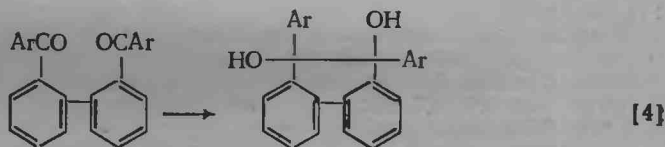
Пинаколизацию осуществляют обычно путем электрохимического восстановления, например:



Кроме того, пинаколизация может явиться результатом окислительно-восстановительной реакции, например:



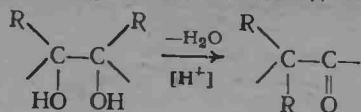
Пинаколизация как внутримолекулярный процесс протекает при электрохимическом восстановлении diketонов и приводит к образованию циклических пинаконов, например:



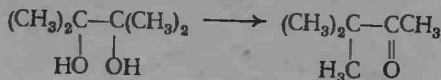
1. Bewick A., Brown D. J. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1977, p. 99.
2. Juday R. E., Waters W. L. — Tetrahedron Lett., 1975, p. 4321.
3. Rubin M. B. — Chem. Revs, 1975, v. 75, p. 192.
4. Gourley R. N., Grimshaw J. — J. Chem. Soc. (C), 1968, p. 2388.
5. Andrieu C. P. e. a. — J. Electroanal. Chem., 1975, v. 63, p. 429.

ПИНАКОЛИНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

Пере­группировка углеродного скелета молекулы при дегидратации гликолей под действием кислот с образованием альдегидов или кетонов:

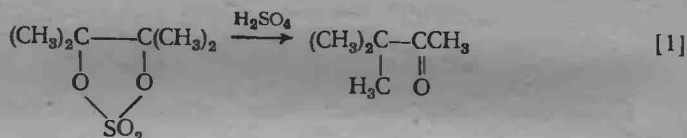


Классическим примером пинаколиновой перегруппировки является превращение 2,3-диметилбутандиола-2,3 в пинаколин:

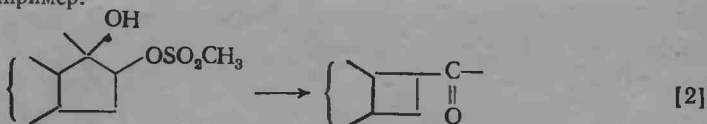


Пинаколиновую перегруппировку катализируют органические и минеральные кислоты, ацетилхлорид, хлорид цинка, йод в ацетоне.

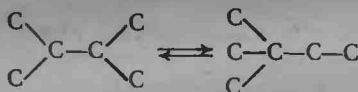
Пере­группировку типа пинаколиновой претерпевают также различные производные пинаконов, например:



Пинаколиновая перегруппировка циклических диолов сопровождается су­жением цикла, например:



Термин «пинаколиновая перегруппировка» используется иногда и в более широком смысле — для обозначения образования из двух третичных атомов углерода одного четвертичного и одного вторичного:

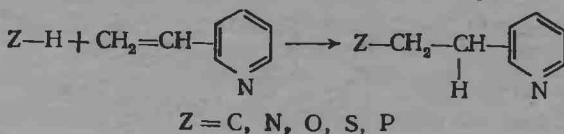


1. Sheehan J. C., Zoller U. — J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 3415.
2. Физер, т. 1, с. 159.
3. Фьюзон, с. 170.
4. Ингольд, с. 600, 610, 622.
5. Вейганд-Хильгетаг, с. 878.

ПИНАКОНОВОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ см. Пинаколизация

ПИРИДИЛЭТИЛИРОВАНИЕ

Введение пиридилэтильной группы в молекулу органического соединения путем присоединения веществ с подвижным атомом водорода к винилпиридину:



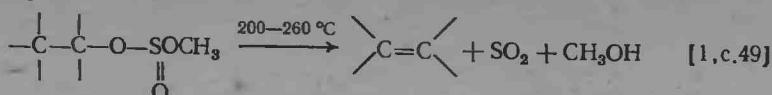
$$\begin{array}{c}
 \text{PhC}-\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{CH}}}\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{pyridine} \xrightarrow{\text{Na}} \text{PhC}-\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{CH}}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\overset{|}{\text{CH}}}-\text{pyridine} \\
 \\
 \text{Indole} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{pyridine} \left[\begin{array}{l} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{Indole-CH}_2\text{CH}_2-\text{pyridine} \\ \xrightarrow{\text{Na}} \text{N-indolyl-CH}_2\text{CH}_2-\text{pyridine} \end{array} \right. \\
 \\
 (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{H}}} + \text{vinyl-pyridine} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{CH}_2\text{CH}_2}}-\text{pyridine} \\
 \\
 \text{RSO}-\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{H}}} + \text{vinyl-pyridine} \longrightarrow \text{RS}-\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{CH}_2\text{CH}_2}}-\text{pyridine}
 \end{array}$$

ПИРОЛИЗ

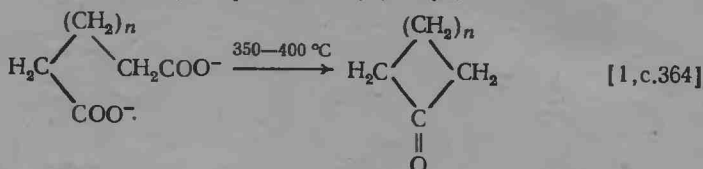
Разложение молекулы органического соединения под действием высокой температуры. Образовавшиеся осколки могут претерпевать дальнейшие превращения, такие как диспропорционирование, перегруппировка, циклизация и др. Пиролиз соединений, содержащих функциональные группы, происходит легче, чем пиролиз соответствующих углеводородов.

$$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{[Al}_2\text{O}_3\text{--ZnO]}]{\sim 450^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad [1, \text{c.248}]$$
$$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 \xrightarrow{550^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\text{C}=\text{O} \quad [1, \text{c.483}]$$

Пиролиз метилалкилсульфитов в вакууме с образованием олефинов получил название реакции БЕРТИ:



Пиролизом солей дикарбоновых кислот в вакууме получают разнообразные макроциклические кетоны (до C_{34}) по реакции РУЖИЧКИ:

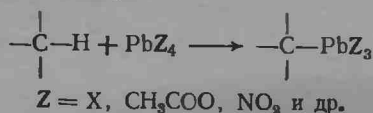


См. также Сопиролиз.

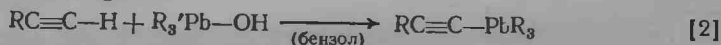
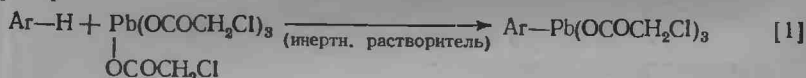
1. Именные реакции.
2. Несмеянов, т. 1, с. 126, 170, 260, 509, 521, 533.
3. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1965, с. 231, 235.
4. Магарил Р. З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М., Химия, 1970. 224 с.
5. Moore H. W. — Acc. Chem. Res., 1979, v. 12, p. 125.

ПЛЮМБИРОВАНИЕ

Введение свинецсодержащего остатка в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



Например:



См. также Гидроплюмбирование.

1. De Vois D. e. a. — Rec. trav. chim., 1975, v. 94, p. 97.
2. Кочешков К. А. и др. — Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец. М., Наука, 1968, с. 573.
3. Willemsens L. C. — J. Organometal. Chem., 1972, v. 39, p. C61.
4. Norman R. O. C., Taylor R. Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds. Amsterdam — London — New York, Elsevier Publishing Co., 1965, p. 199.
5. Stock L. M., Wright J. L. — J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 4645.

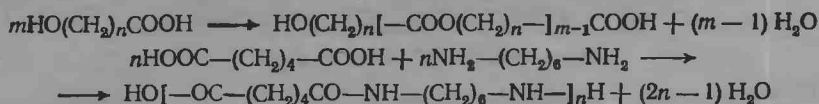
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

(Конденсационная полимеризация)

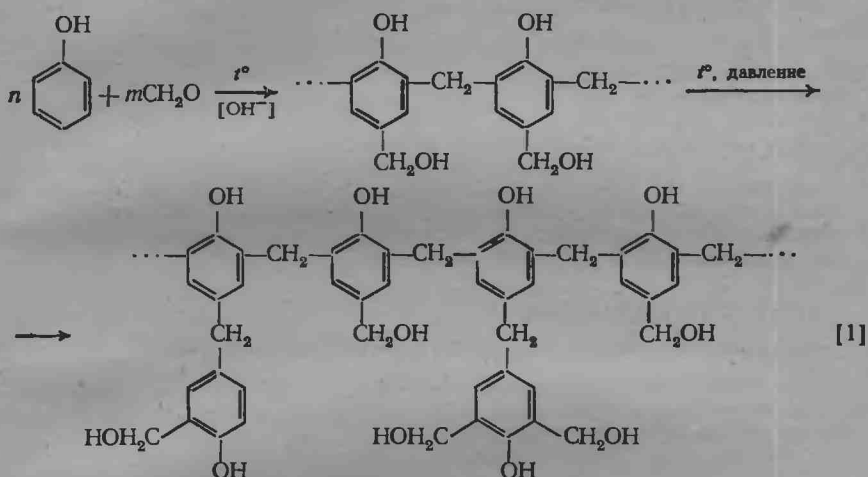
Реакция образования макромолекул из низкомолекулярных продуктов, которая сопровождается выделением простейших веществ (воды, аммиака, спирта, хлористого водорода, сероводорода и т. п.).

Исходными соединениями являются полифункциональные производные. Различают гомополиконденсацию и гетерополиконденсацию.

Например:



Поликонденсация фенола с избытком формальдегида (реакция БЕКЕЛАНДА — ЛЕДЕРЕРА — МАНАССЕ) является промышленным методом получения фенолформальдегидных смол:



Реакции поликонденсации играют важную роль в природе, являясь основой биосинтеза важных полимеров — белков, нуклеиновых кислот и др.

Поликонденсация широко используется в промышленности для получения полиэфиров, полиамидов и т. п.

См. также Полиперезтерификация, Полициклоконденсация, Полиэтерификация.

1. Именные реакции, с. 43.

2. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М., Наука, 1972, 696 с.

3. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М., Наука, 1968, 444 с.

4. Соколов Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М., Химия, 1966, 332 с.

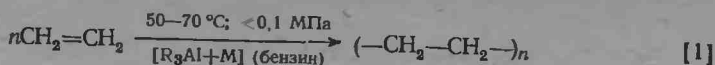
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

(Аддиционная полимеризация)

Реакция образования высокомолекулярных соединений, содержащих в качестве структурного фрагмента молекулы исходных мономеров, протекающая по типу присоединения без изменения молекулярного состава и без перемещения атомов, например:



Полимеризация этилена при низком давлении на алюминийорганических катализаторах получила название реакции ЦИГЛЕРА:



М = металлы IV, V и VI групп

В соответствии с характером промежуточных активных центров различают радикальную и ионную (каталитическую) полимеризации. В зависимости от способа проведения полимеризацию делят на блочную, в растворе, эмульсионную и в твердой фазе.

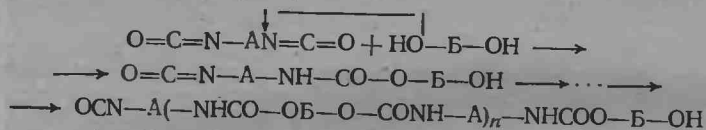
См. также Полициклотримеризация, Сополимеризация, Циклополимеризация.

1. Именные реакции, с. 465.
2. *Фьюзон*, с. 520.
3. *Ингольд*, с. 816, 854, 868.
4. *Кери — Сандберг*, с. 403.
5. *Olaj O. F. e. a.* — *Angew. Chem.*, 1973. Bd. 85, S. 460.
6. *Гладышев Г. П., Гибов К. М.* — Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. Алма-Ата, Наука, 1968. 144 с.
7. *Коротков А. А., Подольский А. Ф.* — Каталитическая полимеризация виниловых мономеров. Л., Наука, 1973. 282 с.

ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЕ

(Миграционная полимеризация; Ступенчатая полимеризация)

Образование полимеров путем ступенчатого присоединения молекул мономера друг к другу с обязательной миграцией атома или группы атомов от одной молекулы к другой, например:



А и Б — углеводородные цепи произвольной длины

В отличие от поликонденсации полиприсоединение не сопровождается выделением молекул простых веществ (воды, спирта, аммиака и т. п.).

Полимеры, получаемые этим методом, представляют большой технический интерес (полиуретаны, поликарбамиды, полноксиметилен, поликапроамид).

1. *Лосев И. П., Тростянская Е. Б.* — Химия синтетических полимеров. М., Химия, 1964, с. 182.
2. *Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А.* Основы химии высокомолекулярных соединений. М., Химия, 1966, с. 171.
3. *Ингольд*, с. 223.
4. *Step-growth polymerization*/Ed. by Solomon D. H. New York, Dekker, 1972. 396 p.

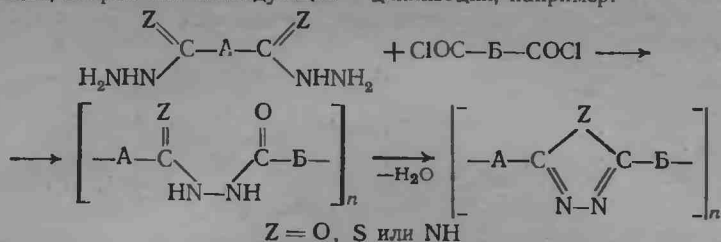
ПОЛИЦИКЛИЗАЦИЯ см. Полициклоконденсация

ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ

(Полициклизация)

Метод синтеза высокомолекулярных соединений циклоцепной структуры в результате нескольких последовательных реакций, первая из которых — поли-

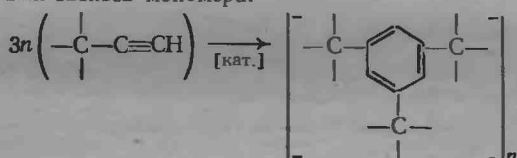
конденсация, вторая или последующие — циклизация, например:



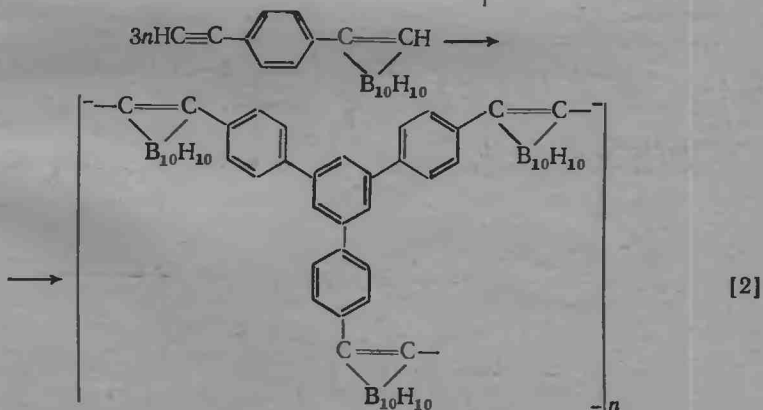
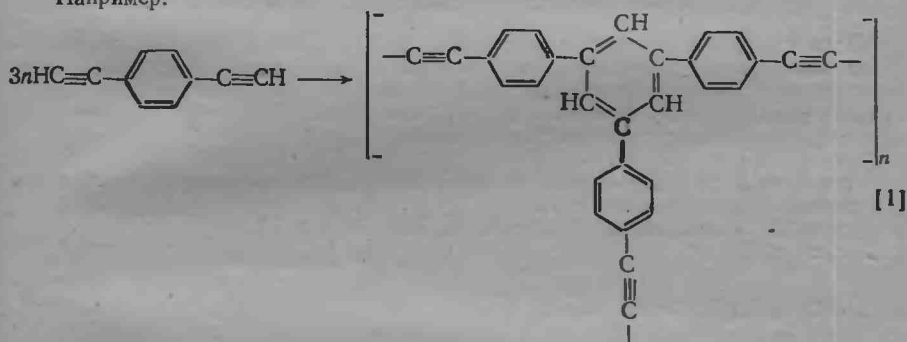
1. Коттер Р., Матцнер М. Полициклизация. Пер. с англ./Под ред. В. В. Корша-кн. М., Мир, 1972. 366 с.
2. Андрианов К. А. и др. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 393.
3. Кронгауз Е. С. — Усп. хим., 1973, т. 42, с. 857.

ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ

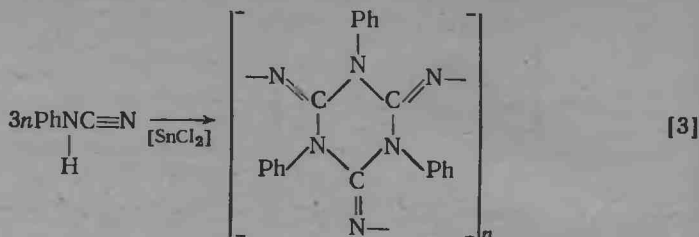
Получение полимера, содержащего новые бензольные кольца, образованные из ацетиленовых звеньев мономера:



Например:



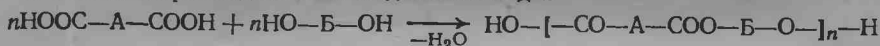
Полициклотримеризацией называют также образование полимера, содержащего новый шестичленный гетероцикл, получившийся из трех звеньев иена-сационного мономера, например:



1. Коршак В. В., Сергеев В. А. — ДАН СССР, 1971, т. 201, с. 112.
2. Коршак В. В. и др. — Высокомолекулярные соединения, сер. Б., Кратк. сообще-ния, 1975, т. 17Б, с. 916.
3. Коршак В. В. и др. — ДАН СССР, 1975, т. 220, с. 1081.
4. Панкратов В. А. и др. — Усп. хим., 1977, т. 46, с. 530.

ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИЯ

Реакция получения макромолекул в результате образования сложнэфир-ных связей, сопровождающаяся выделением воды:



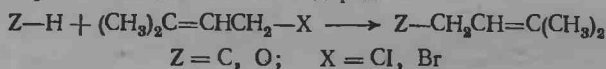
А и Б—углеводородные цепи произвольной длины

Если кислота или спирт имеют более двух функциональных групп, проис-ходит образование полиэфиров не линейной, а трехмерной структуры. Такие трехмерные полимеры (например, глифталевые или алкидные смолы) имеют большое промышленное значение. В частности, полиэтилентерефталат использу-ется для изготовления синтетического волокна.

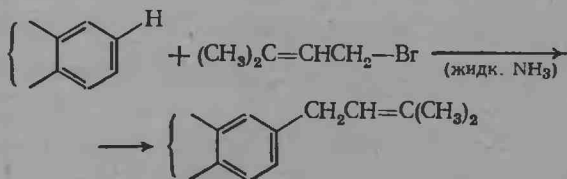
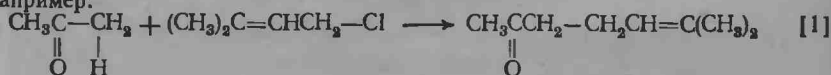
1. Стrepихеев А. А., Деревицкая В. А. Основы химии высокомолекулярных со-единений. М., Химия, 1966, с. 140.
2. Оудиан Д. Основы химии полимеров. М., Мир, 1974, с. 83.
3. Фьюзон, с. 296.

ПРЕНИЛИРОВАНИЕ

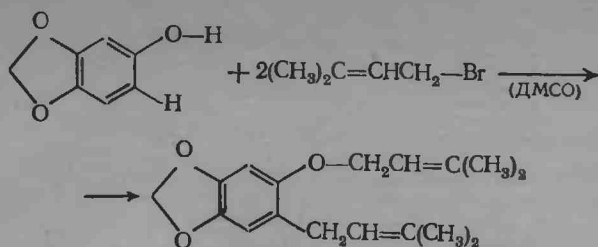
Введение пренильной (изопентен-2-ильной) группы в молекулу органическо-го соединения путем замещения атома водорода:



Например:

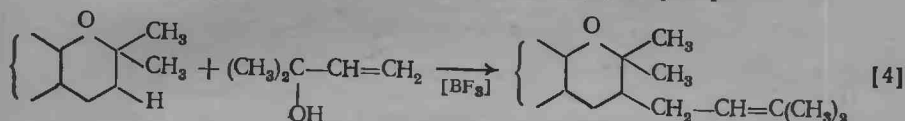


[2]



[3]

Пренилирование осуществляют также действием диметилвинилкарбинола в присутствии трифторида бора в качестве катализатора, например:

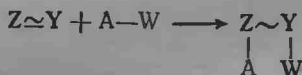


[4]

1. Заявка 2315495, 1977 г. (Франция); CA, v. 87, 101946.
2. *Beirne J. J. e. a.* — Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 265.
3. *Piccardi P. e. a.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1977, p. 624.
4. *Matur A. K.* — Curr. Sci. (India), 1978, v. 47, p. 889.

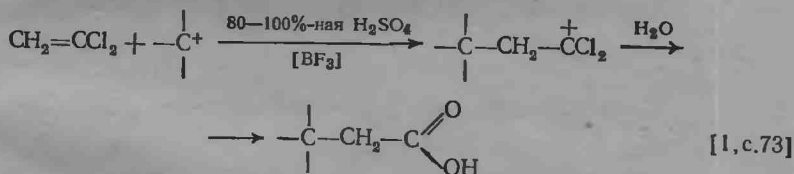
ПРИСОЕДИНЕНИЕ

Тип превращения органических соединений, представляющий собой соединение двух или нескольких молекул на основе ненасыщенного характера хотя бы одной из них без выделения каких-либо атомов или групп, например:



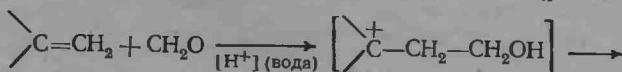
Наиболее изучены реакции присоединения по связям $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{S}$.

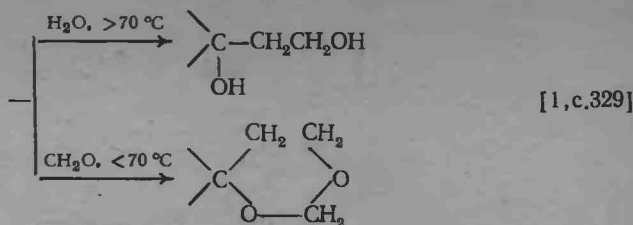
Широко используются в органической химии реакции присоединения органических и неорганических соединений по двойной углерод-углеродной связи. Многие из них являются методами синтеза разнообразных классов соединений. Например, присоединение ионов карбония к 1,1-дихлорэтилену под действием серной кислоты и трифторида бора с последующим гидролизом приводит к замещенным уксусным кислотам (реакция БОТТА):



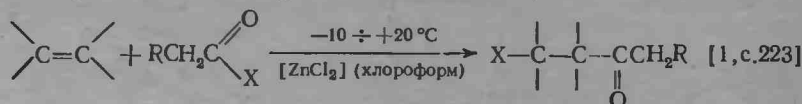
[1, с.73]

В результате присоединения формальдегида к олефинам в присутствии кислых катализаторов образуются 1,3-гликоли и 1,3-диоксаны (реакция ПРИНСА):

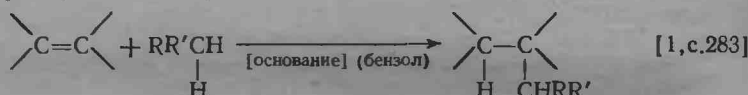




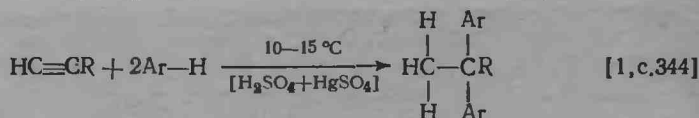
Присоединение галогенангидридов к олефинам в присутствии кислот Льюиса приводит к β-галогенкетонам (реакция КОНДАКОВА):



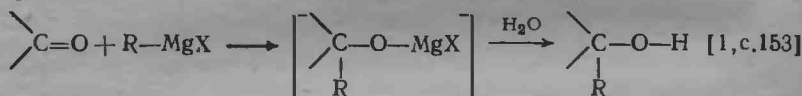
Присоединение веществ с реакционноспособной метиленовой группой к активированной углерод-углеродной двойной связи в присутствии оснований носит название реакции МИХАЭЛЯ:



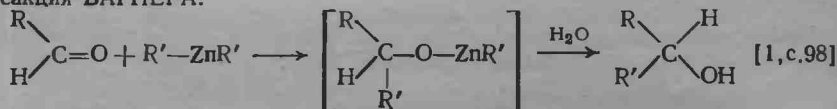
Примером присоединения по тройной углерод-углеродной связи может служить взаимодействие ароматических углеводородов с ацетиленами в присутствии кислых катализаторов (реакция РАЙХЕРТА — НЬЮЛЕНДА):



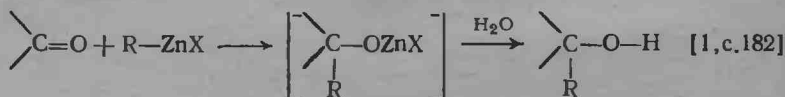
Обширный класс реакций составляют процессы присоединения металлоорганических реагентов к карбонильной группе, например, реакция ГРИНЬЕРА:



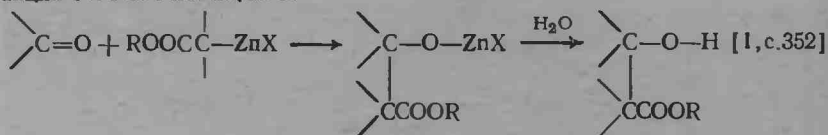
реакция ВАГНЕРА:



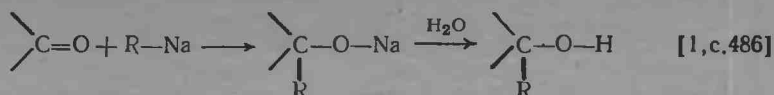
реакция ЗАЙЦЕВА:



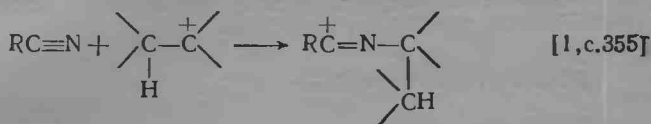
реакция РЕФОРМАТСКОГО:



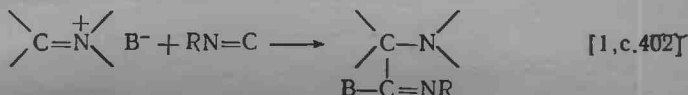
реакция ШОРЫГИНА — ВАНКЛИНА:



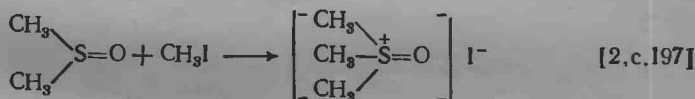
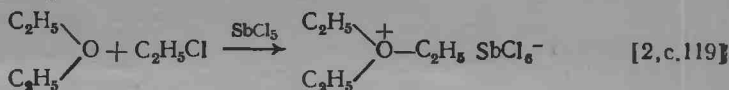
При взаимодействии нитрилов с ионами карбония, образующимися из олефинов под действием концентрированной серной кислоты, происходит присоединение по тройной связи углерод — азот; последующий гидролиз продукта присоединения приводит к N-замещенным амидам (реакция РИТТЕРА):



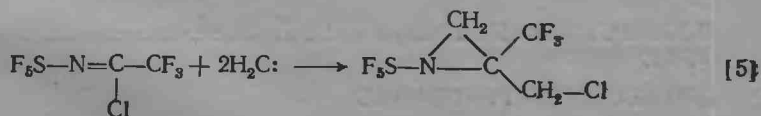
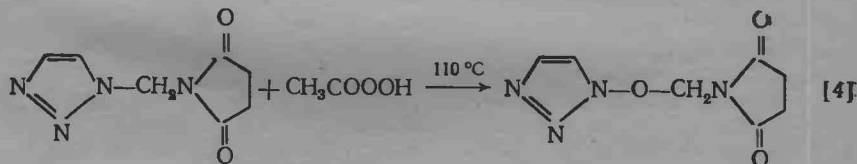
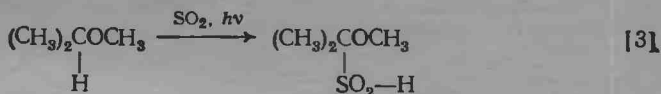
Примером присоединения по двойной связи углерод — азот может служить взаимодействие солей имония с изонитрилами (реакция УГИ):



К процессам присоединения принадлежат реакции образования ониевых соединений, например:



Кроме того, к процессам присоединения относят многочисленные и разнообразные реакции внедрения, например:

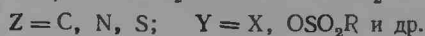
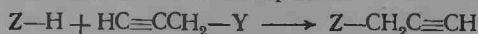


См. также Альдольное присоединение, Внедрение, Гидратация, Гидрогалогенирование, Гидрометаллирование, Гипогалогенирование, Еновый синтез, Карбонилирование, Кватернизация, Комплексообразование, Оксиметаллирование, Протонирование, Рекомбинация, Сольватация, Теломеризация, Фотоприсоединение, Циклоприсоединение.

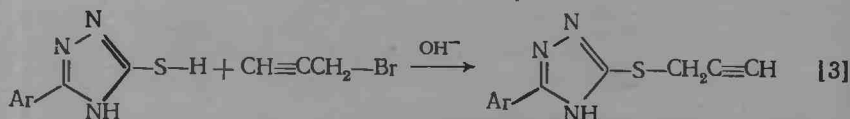
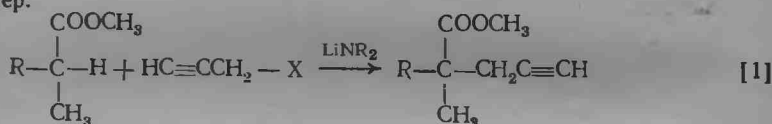
1. Именные реакции.
2. Несмеянов, т. 1.
3. Nooi J. R. e. a. — Tetrahedron Lett., 1970, p. 2531.
4. Hubert A. J. — Bull. Soc. chim. belg., 1970, v. 79, p. 195.
5. Logothetis A. L. — J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 3049.
6. Де Ла Мар П., Болтон Р. Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. Пер. с англ./Под ред. В. И. Соколова. М., Мир, 1968. 318 с.
7. РИМИОС, т. 2, с. 7.
8. Вейганд-Хильгетаг, с. 90, 260, 372, 560, 696.
9. Смит В. А. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 300.
10. Advances in heterocyclic chemistry./Ed. by A. K. Katritzky. New York — London, Acad. Press, 1976, v. 19, p. 279.

ПРОПАРГИЛИРОВАНИЕ

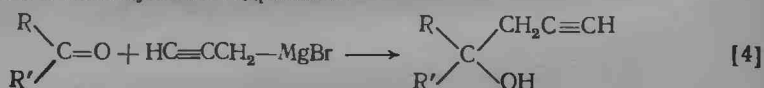
Введение пропаргильной (2-пропинильной) группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



Например:



Пропаргилированием называют также введение пропаргильной группы в молекулу карбонильного соединения в результате присоединения пропаргилмагнийбромида с последующим гидролизом:

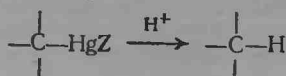


1. Kende S. A., Constantinides D. — Tetrahedron Lett., 1975, p. 405.
2. Узийс Х. Б. и др. — В кн.: Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по химии ацетилена. Тбилиси, 28–30 октября 1975 г., Мецнисреба, 1975, с. 124.
3. Uradhyaya V. P. e. a. — Indian J. Chem., 1977, v. 15B, p. 220, 603.
4. Miocgue M., Duclos J.-P. — C. r. Acad. sci., 1967, v. 265 (C), p. 1178.

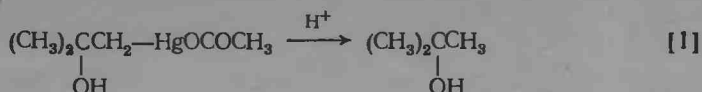
ПРОПАРГИЛОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА см. Ацетилен-алленовая перегруппировка

ПРОТОДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ

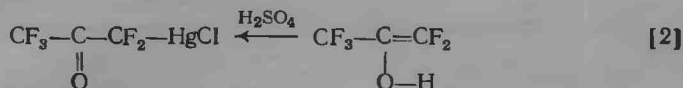
Удаление ртутьсодержащего остатка из молекулы органического соединения путем замещения на атом водорода:



Например:



Протодемеркурирование замещенного перфторацетона приводит к образованию енольной формы:



См. также Демеркурирование.

1. Iwayanagi T. e. a. — J. Organometal. Chem., 1977, v. 135, p. 1.
2. Беккер Р. А. и др. — ДАН СССР, 1975, т. 221, с. 1331.
3. Герман Л. С., Кнуляц И. Л. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1971, т. 16, с. 109.

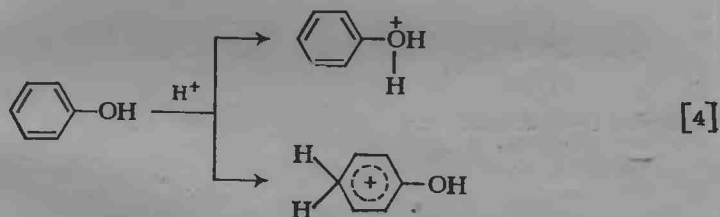
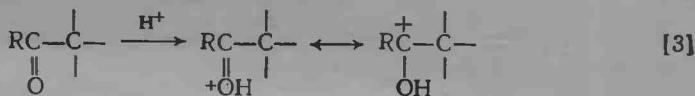
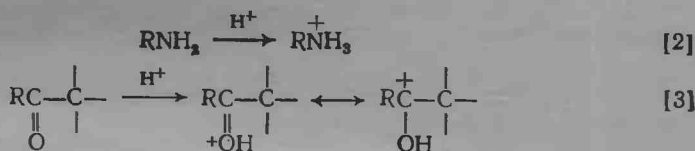
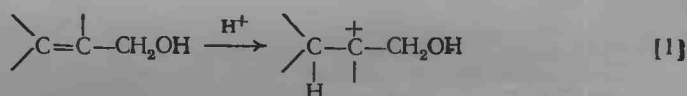
ПРОТОНИЗАЦИЯ см. Протонирование

ПРОТОНИРОВАНИЕ

(Протонизация)

Присоединение протона к молекуле органического соединения с образованием молекулярного иона.

Например:



Особенно легко претерпевают протонирование молекулы, содержащие нуклеофильные группы. Положительные ионы, образовавшиеся в результате протонирования, часто являются промежуточными продуктами реакций, протекающих в кислых средах.

Протонирование используется как метод защиты аминогрупп от окисления.

1. Бюлер — Пирсон. т. 1, с. 71.
2. МакОми, с. 51, 85.
3. Kankaanperä A., Mattsen M. — Acta chem. scand., 1975, v. 29, p. 419.
4. Коптюг В. А. и др. — Ж. орг. хим., 1975, т. 11, с. 1233.
5. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Пер. с англ./Под ред. Я. М. Варшавского. М., Химия, 1973, с. 117.
6. Advances in Physical Organic Chemistry./Ed. by V. Gold. London etc., Acad. Press, 1976, v. 13, p. 83.

ПРОТОТРОПНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ см. Прототропия

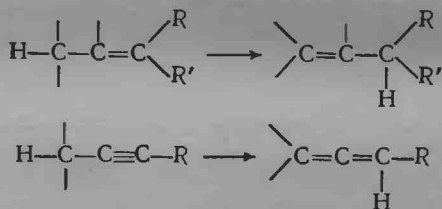
ПРОТОТРОПИЯ

(Прототропные превращения)

Миграция протона от одного атома молекулы органического соединения к другому. Прототропия — частный случай катионотропии. Наиболее известны прототропные превращения в триадных системах:

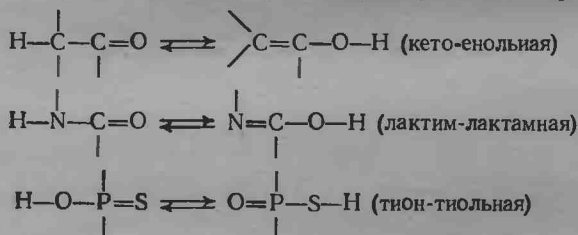


Если все атомы триады являются углеродными, то такая прототропия представляет собой трехуглеродную изомерию:

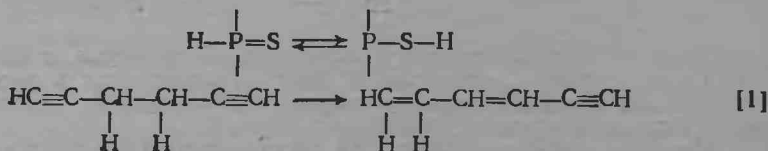


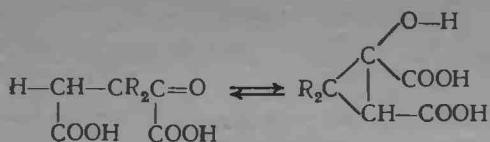
Примерами превращений этого рода могут служить аллильная и ацетилен-алленовая перегруппировки.

Если хотя бы один из атомов триады является не углеродным, то прототропия приводит к равновесной изомерии — таутомерии, например:



Прототропные превращения могут происходить также в диадных, тетрадных, пентадных и т. д. системах и сопровождаться изменением валентности атома, связанного с протоном, миграцией (или изменением) кратной связи или замыканием цикла, например:





[2]

Прототропные превращения катализируются кислотами и основаниями.

См. также Катионотропия, Таутомеризация.

1. Успехи химии ацетиленовых соединений. Ред. Г. Г. Вийе. Пер. с англ./Под ред. В. Ф. Кутерова. М., Химия, 1973, с. 27.
2. Ингольд, с. 658.
3. Кабачник М. И. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1962, т. 7, с. 263.
4. Реутов О. А. Теоретические основы органической химии. М., Изд-во МГУ, 1964, с. 624.
5. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. Л., Химия, 1968, с. 551, 574.
6. Яновская Л. А., Шахидаятов Х. — Усп. хим., 1970, т. 39, с. 1801.

РАДИАЦИОННОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ см. Радиационно-химическое восстановление

РАДИАЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ см. Радиационно-химическое окисление

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Реакции, протекающие под действием ионизирующих излучений.

В настоящее время находят большое применение в химии полимеров.

См. также Радиационно-химическое восстановление, Радиоллиз, Радиационно-химическое окисление.

1. Верецинский И. В., Пикаев А. К. Введение в радиационную химию. М., Изд-во АН СССР, 1963. 407 с.
2. Пишежецкий С. Я. Механизм и кинетика радиационно-химических реакций. М., Химия, 1968. 368 с.
3. Джегацян Р. В., Филиппов М. Г. Радиационная химия галогенсодержащих органических соединений. М., Атомиздат, 1973. 272 с.
4. Своллоу А. Радиационная химия органических соединений. Пер. с англ./Под ред. В. Л. Карпова. М., Издательство, 1963. 408 с.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ

(Радиационное восстановление; Радиовосстановление)

Восстановление, происходящее под действием ионизирующего излучения.

1. Пишежецкий С. Я. Механизм и кинетика радиационно-химических реакций. М., Химия, 1968. 368 с.
2. Верецинский И. В., Пикаев А. К. Введение в радиационную химию. М., Изд-во АН СССР, 1963. 407 с.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

(Радиационное окисление; Радиоокисление)

Окисление соединений под действием ионизирующего излучения. При радиоокислении углеводородов, например, происходит образование спиртов, карбонильных соединений, кислот и пероксидных соединений одновременно. Процессы протекают по радикальному механизму.

1. Романцев М. Ф., Ларин В. А. Радиационное окисление органических веществ. М., Атомиздат, 1972. 158 с.
2. Chutney B., Kucera J. — Radiation Res. Rev., 1974, v. 5, p. 55.

РАДИОВОССТАНОВЛЕНИЕ см. Радиационно-химическое восстановление

РАДИООКИСЛЕНИЕ см. Радиационно-химическое окисление

РАЗЛОЖЕНИЕ

Разрушение молекулы органического соединения под воздействием различных факторов с образованием более простых по составу соединений.
См. также Деструкция, Пиролиз, Расщепление, Фотолит, Электролиз.

РАЗМЫКАНИЕ ЦИКЛА см. Дециклизация

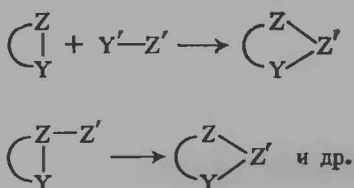
РАЗРУШЕНИЕ см. Деструкция

РАСКРЫТИЕ ЦИКЛА см. Дециклизация

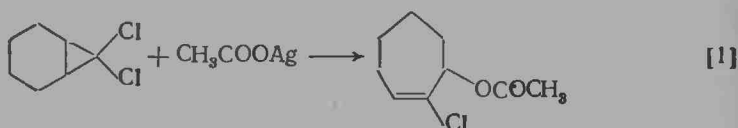
РАСПАД см. Деструкция

РАСШИРЕНИЕ ЦИКЛА

Превращение цикла в органическом соединении в цикл с большим числом атомов:

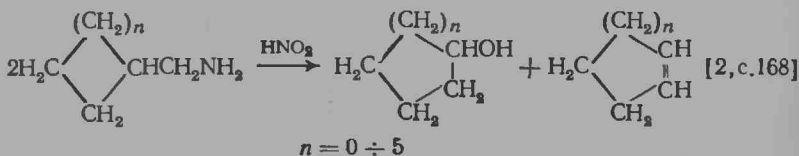


Например:

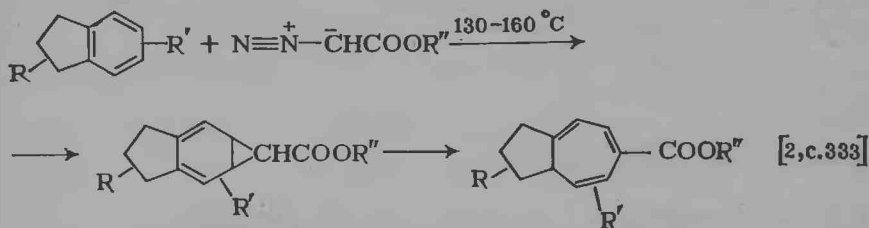


Расширение цикла может происходить в результате перегруппировок, а также реакций замещения, присоединения или элиминирования.

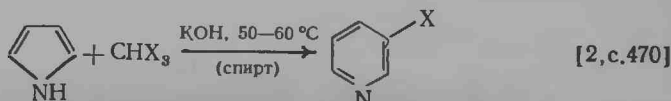
Расширение цикла на один атом углерода при превращении первичных алициклических аминов в спирты под действием азотистой кислоты получило название реакции ДЕМЬЯНОВА:



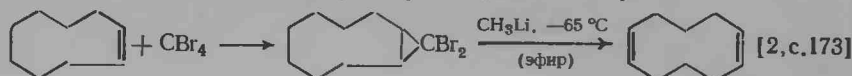
При получении азуленов из инданов и диазоуксусного эфира (реакция ПФАУ — ПЛАТНЕРА) происходит расширение шестичленного ароматического цикла в семичленный:



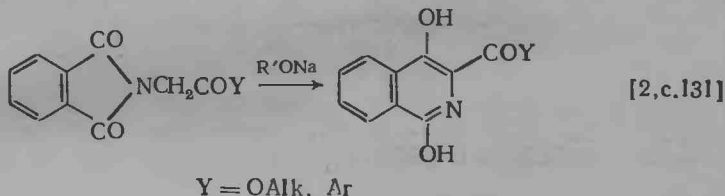
Расширение пиррольного кольца с образованием пиридинового при действии дигалогенкарбенов получило название реакции ЧАМИЧАНА — ДЕНШТЕДА:



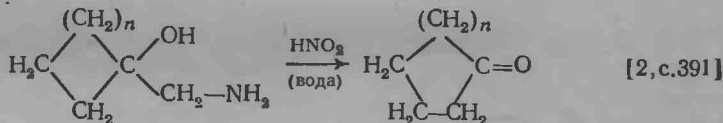
Превращение циклоолефинов в циклические аллены при действии смеси CBr_4 и метиллития носит название расширения цикла по Унчу:



Расширение цикла при перегруппировке N-карбалкоксиметилфталимидов в замещенные 1,4-диоксизохинолины называется перегруппировкой ГАБРИЕЛЯ:



Примером расширения цикла, обусловленного элиминированием, может служить превращение 1-аминометилциклоалканол-1 в циклоалканоны (реакция ТИФФЕНО):



1. Физер, т. 5, с. 479.

2. Именные реакции.

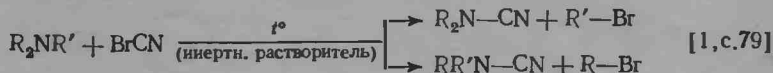
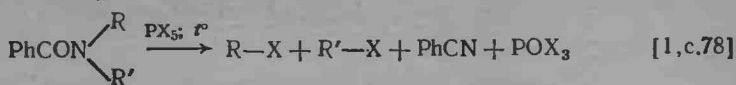
РАСЩЕПЛЕНИЕ

(Дегградация, Фрагментация)

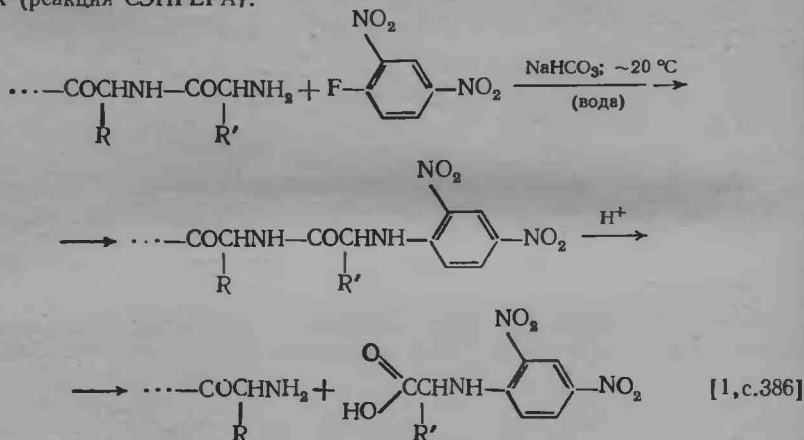
Распад молекул на два или более фрагментов, содержащих несколько атомов.

Этот процесс может протекать по типу замещения, присоединения или элиминирования.

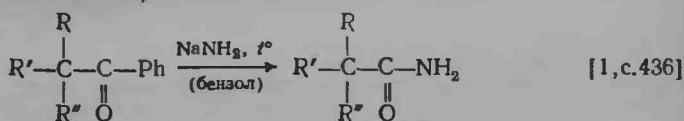
Примерами расщепления с замещением удаляющегося фрагмента на атом или группу атомов могут служить расщепление бензоилированных вторичных аминов под действием пентагалогенидов фосфора и расщепление третичных аминов цианбромидом (реакция БРАУНА):



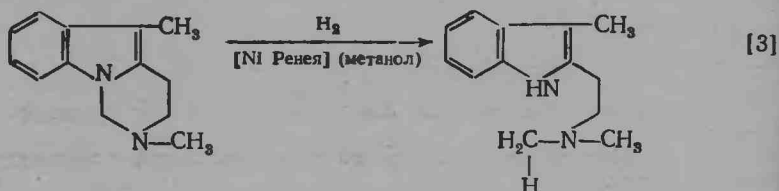
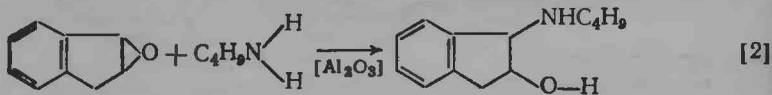
К расщеплению по типу замещения относится также избирательное отщепление N-концевых аминокислот полипептидов в виде динитрофенильных производных (реакция СЭНГЕРА):



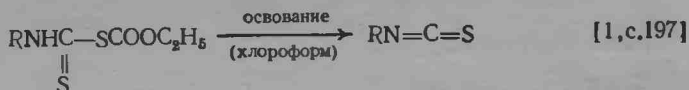
При расщеплении фенилтриалкилметилкетонов амидом натрия происходит замещение фенильной группы и образование амидов триалкилуксусных кислот (реакция ХАЛЛЕРА — БАУЭРА):



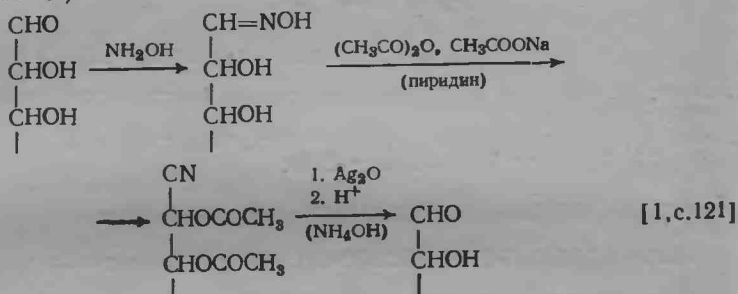
К реакциям расщепления, протекающим с присоединением атомов или групп атомов, принадлежат многочисленные случаи дециклизации, например:



Примером расщепления, проходящего с элиминированием, может служить превращение N-замещенных карбэтоксидиокарбаматов в изотиоцианаты под действием оснований (реакция КАЛУЗЫ):



К процессам элиминирования следует отнести также некоторые реакции расщепления, осуществляемые в несколько стадий, например, укорочение углеродной цепи альдоз, проходящее через стадии образования оксимов и нитрилов (реакция ВОЛЯ):



См. также Восстановительное расщепление, Галогенолиз, Гетеролиз, Гомолиз, Деалкилирование, Деальдолизация, Деарилирование, Деацилирование, Дедимеризация, Декарбалкоксилирование, Декватернизация, Делполимеризация, Дециклизация, Озонирование, Окислительное расщепление, Сольволиз.

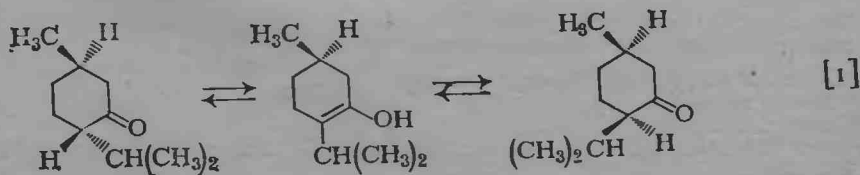
1. Именные реакции.

2. Posner G. H., Rogers D. Z. — J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 8208, 8214.
3. Ebnöther A. e. a. — Helv. chim. acta, 1969, Bd. 52, S. 629.
4. Kaupp G. — Angew. Chem. Int. Edn., 1978, v. 17, p. 150.
5. Advances in organic chemistry. Methods and results./Ed. by R. A. Raphael e. a. New York — London, Interscience, 1972, v. 8, p. 181.
6. Маршалкин М. Ф., Яхонтов Л. Н. — Усп. хим., 1973, т. 42, с. 1593.
7. OR, v. 24, p. 187.
8. Fusco R., Sanniccolo F. — Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 161.

РАЦЕМИЗАЦИЯ

Превращение оптически активного соединения в рацемат — смесь равных количеств обоих изомеров, не обладающую оптической активностью.

Рацемизация может происходить как самопроизвольно, так и под влиянием различных воздействий (температуры, растворителя, щелочных агентов и др.). Рацемизация соединений, содержащих карбонильную группу, происходит через стадию енолизации, например:



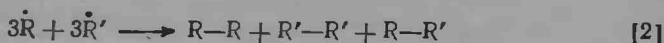
1. Потапов В. М. Стереохимия. М., Химия, 1976, с. 113.
2. Несмеянов. т. 1, с. 358.
3. Мюллер Е. Новые воззрения в органической химии. Пер. с нем./Под ред. А. Н. Несмеянова. М., Издательство, 1960, с. 100.

РЕКОМБИНАЦИЯ

Соединение свободных радикалов с образованием нейтральной молекулы:



Например:



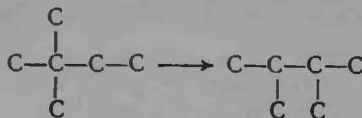
1. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977, с. 596.
2. Hiatt R., Benson S. W. — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 25.
3. Engel P. S., Bishop D. J. — Ibid., p. 2148.

РЕТРОАЛЬДОЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ см. Деальдолизация

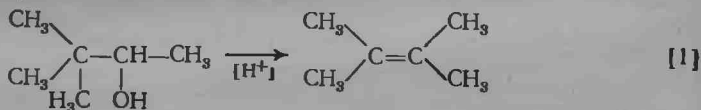
РЕТРОАЛЬДОЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ см. Деальдолизация

РЕТРОПИНАКОЛИНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

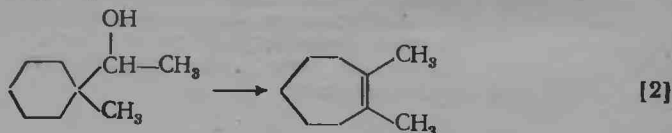
Изменение углеродного скелета молекулы с образованием двух соседних третичных атомов углерода из одного четвертичного и одного вторичного.



Ретропинаколиновая перегруппировка наблюдается при отщеплении воды от многих спиртов жирного и алициклического рядов, особенно вторичных и третичных, например:



Перегруппировка циклических спиртов может сопровождаться сужением и расширением цикла, например:



По характеру изменения углеродного скелета молекулы ретропинаколиновая перегруппировка обратна пинаколиновой.

См. также Камфеновые перегруппировки.

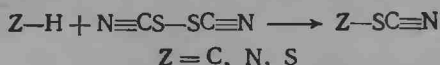
1. Вейганд-Хильгетаг, с. 879.
2. Фьюзон, с. 172.
3. Реутов О. А. Теоретические основы органической химии. М., Изд-во МГУ, 1964, с. 541.

РОДАНИРОВАНИЕ

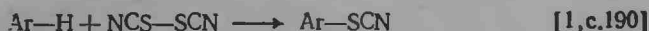
(Тиоцианирование)

Введение тиоцианатогруппы в молекулу органического соединения с помощью следующих способов.

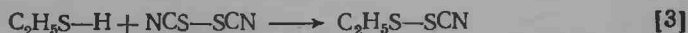
1. *Замещение* атома водорода на тиоцианатогруппу при действии родана:



Например:

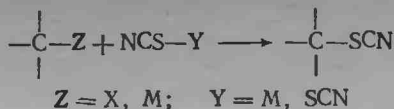


(рекомендуемый термин — N-роданирование)

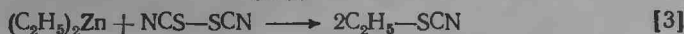
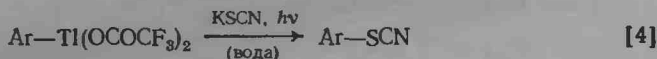


(рекомендуемый термин — S-роданирование)

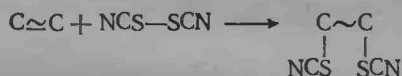
2. *Замещение* атома галогена или металлсодержащей группы на тиоцианатогруппу:



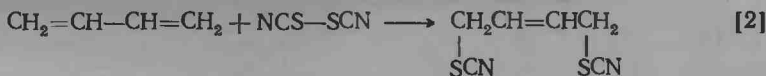
Например*:



3. *Присоединение* родана по кратной углерод-углеродной связи**:



В случае диенов образуются продукты 1,4-присоединения, например:



1. Вейганд-Хильгетаг.

2. Физер, т. 1, с. 380.

3. ОР, т. 3, с. 233.

4. Taylor E. C., Kienzle F. — Synthesis, 1972, p. 38.

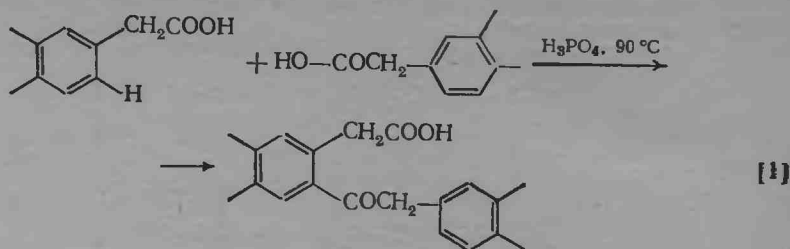
5. РИМИОС, т. 8, с. 9.

* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — тиоцианатодегалогенирование, тиоцианатодеметаллирование.

** Рекомендуемый термин — C≡C-роданирование.

САМОАЦИЛИРОВАНИЕ

Ацилирование одной молекулы органического соединения другой молекулой того же соединения, например:



1. Дорофеев Г. Н., Коробкова В. Г. — ЖОХ, 1970, т. 40, с. 249.
2. Ошкая В. П. Ангидридная конденсация. Рига, Зинатне, 1973, с. 158.

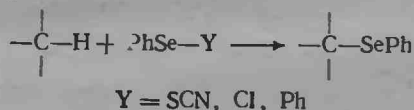
САМОКОНДЕНСАЦИЯ см. Автоконденсация

САМООКИСЛЕНИЕ см. Автоокисление

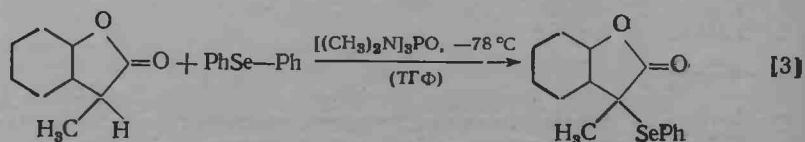
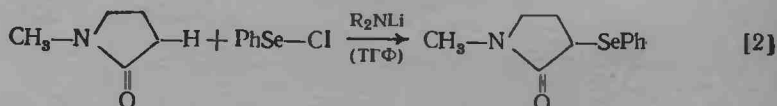
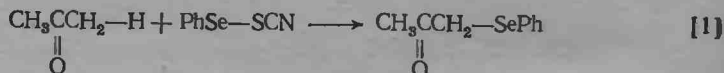
СЕЛЕНИЗАЦИЯ см. Селенирование

СЕЛЕНИЛИРОВАНИЕ

Введение фенилселеногруппы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



Например:



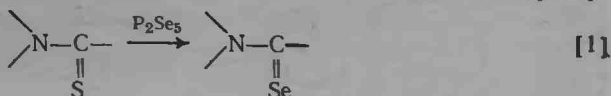
1. Reich H. G. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 5434.
2. Zoretic P. A., Soja P. — J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 3587.
3. Grieco P. A. — Synthesis, 1975, p. 76.
4. Williams J. R., Leber J. D. — Ibid., 1977, p. 427.

СЕЛЕНИРОВАНИЕ

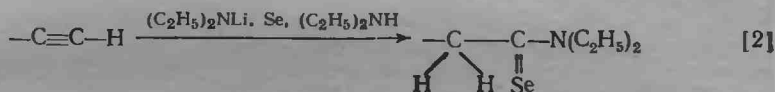
(Селенизация)

Введение атома селена в молекулу органического соединения с образованием селеноксоединений при использовании следующих методов.

1. Замещение атома серы в тиоксоединениях на атом селена, например:



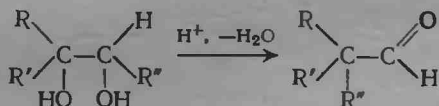
2. Введение атомов селена и водорода в результате присоединения по тройной углерод-углеродной связи, например:



1. Mickey C. D., Zingarot R. A. — Int. J. Sulfur Chem., 1976, v. 8, p. 557.
2. Sukhai R. S. e. a. — Synthesis, 1977, p. 888.

СЕМИГИДРОБЕНЗОИНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

Превращение вторично-третичных гликолей в альдегиды при действии водоотнимающих средств:



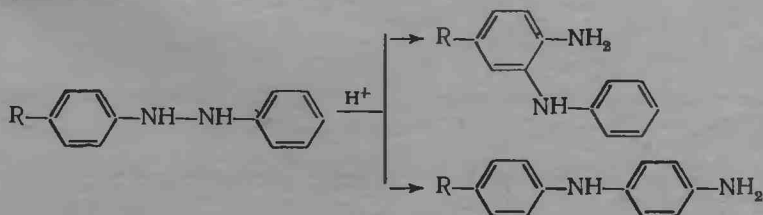
Семигидробензоиновая перегруппировка является первой стадией семипи-наколиновой перегруппировки.

1. Molecular Rearrangements/Ed. by P. Mayo. New York — London, Interscience publ., 1963, p. 16.
2. Ингольд, с. 599.

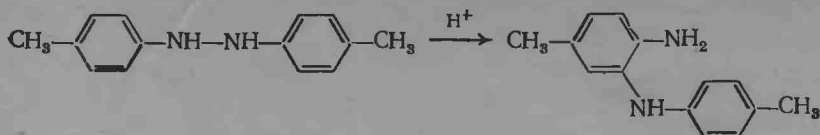
СЕМИДИНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

(Полубеизидиновая перегруппировка)

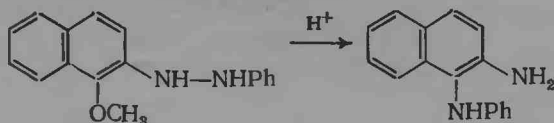
Превращение замещенных гидразобензолов в *о*- или *п*-дифениламины (се-мидины) под действием сильных кислот:



В случае *p*-дизамещенных гидразобензолов образуются *o*-семидины, например:



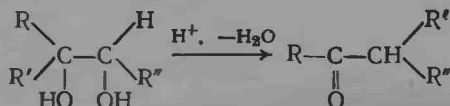
Перегруппировка β -нафтилгидразобензолов, содержащих α -заместители, сопровождается потерей заместителя, например:



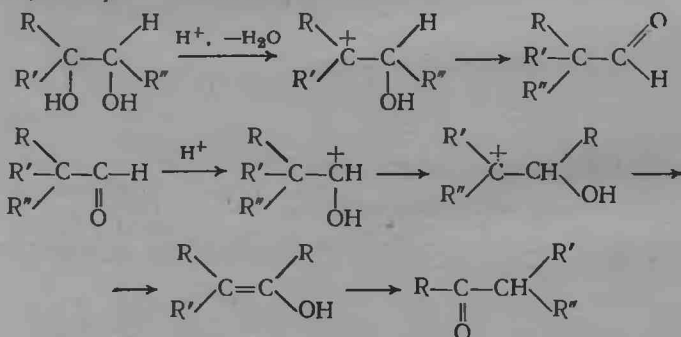
1. *Houben — Weyl*, Bd. 11/I, S. 839.
2. *Чичибабин А. Е.* Основные начала органической химии. М., Госхимиздат, 1957, т. II, с. 317.
3. *Хюккель В.* Теоретические основы органической химии. Пер. с нем./Под ред. Т. И. Темниковой. М., Издательство, 1955, с. 364.
4. *Мюллер Е.* Новые воззрения в органической химии. Пер. с нем./Под ред. А. Н. Несмеянова. М., Издательство, 1960, с. 529.
5. *Banthorpe D. V. et al.* — J. Chem. Soc. B, 1971, p. 2057.

СЕМИПИНАКОЛИНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

Превращение вторично-третичных гликолей в кетоны при действии водоотнимающих средств:



Первой стадией этого превращения является семигидробензоиновая перегруппировка, а второй — альдегидо-кетонная:



См. также Альдегидо-кетонная перегруппировка, Семигидробензоиновая перегруппировка.

1. *Molecular Rearrangements*/Ed. by P. Mayo. New York — London, Interscience publ., 1963, p. 16.

2. Хюккель В. Теоретические основы органической химии. Пер. с нем./Под ред. Т. И. Темниковой. М., Издательство, 1955, с. 310.
3. Ингольд, с. 599.
4. Blanco F. E., Harris F. L. — J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 868.

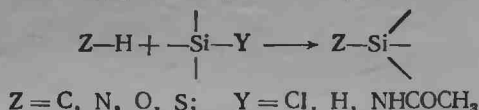
СИЛАНИРОВАНИЕ см. Силилирование

СИЛИЛИРОВАНИЕ

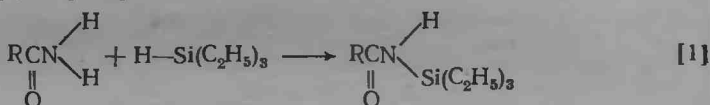
(Силамирование)

Введение кремнийсодержащего остатка в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

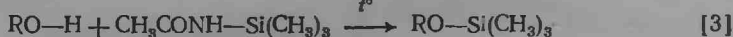
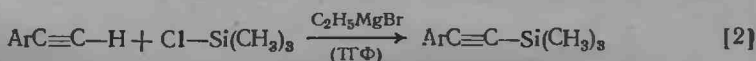
1. Замещение атома водорода на кремнийсодержащий остаток:



В качестве силилирующих агентов обычно используют силаны, хлорсиланы, аминосиланы и др., например:

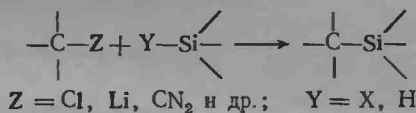


(рекомендуемый термин — N-силилирование)

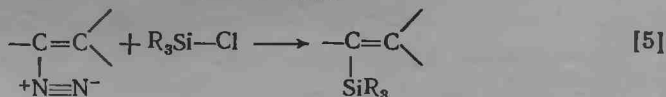
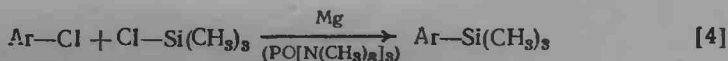


(рекомендуемый термин — О-силилирование)

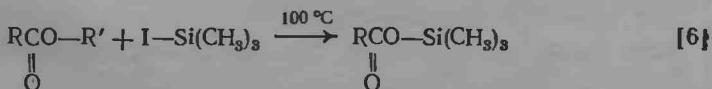
2. Замещение группы или атома, отличного от водорода, на кремнийсодержащий остаток*:



Например:



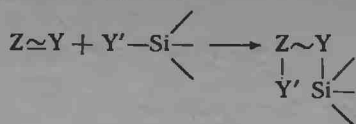
Аналогично осуществляют силилирование по атомам азота или кислорода, например**:



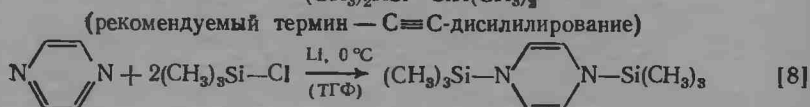
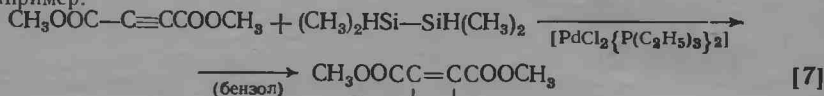
* Рекомендуемые термины — силилдегалогенирование, силилдеметаллирование и т. п.

** По номенклатуре реакций замещения эта реакция может быть названа более точно — О-силилдеалкилирование.

3. Присоединение кремнийсодержащего остатка по кратной связи:



Например:

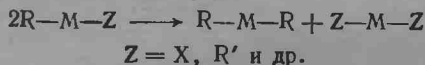


См. также Восстановительное силилирование, Гидросилилирование, Пересилилирование, Трналкилсилилирование.

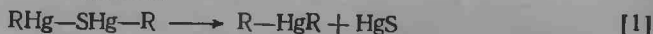
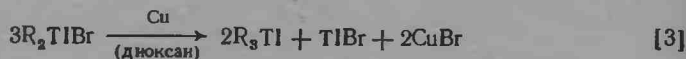
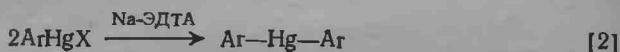
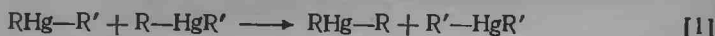
1. Paul M., Frainnet E. — С. г. Acad. sci. C, 1974, v. 279, p. 213.
2. Eaborn C. e. a. — J. Chem. Soc. (C), 1967, p. 1364.
3. Физер, т. 3, с. 384.
4. Bourgeois P. e. a. — J. Organometal. Chem., 1975, v. 84, p. 165.
5. Chan T. H. e. a. — Synthesis, 1976, p. 802.
6. Ho T.-L., Olah G. A. — Angew. Chem., 1976, Bd. 88, S. 847.
7. Okinoshima H. e. a. — J. Organometal. Chem., 1975, v. 86, p. C27.
8. Кашутин М. В. и др. — Усп. хим., 1975, т. 44, с. 1620.

СИММЕТРИЗАЦИЯ

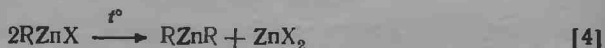
Превращение несимметричных металлоорганических соединений в симметричные, т. е. содержащие одинаковые радикалы:



Например:



Симметризация алкилцинкгалогенидов получила название реакции ФРАНК-ЛАНДА:

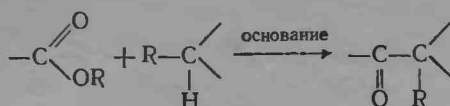


См. также Диспропорционирование.

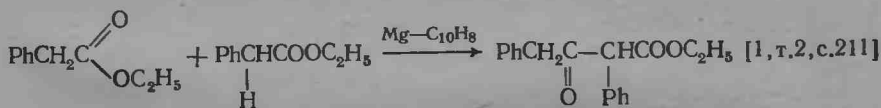
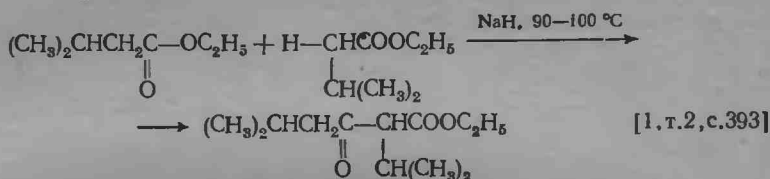
1. Макарова Л. Г., Несмеянов А. Н. Методы элементоорганической химии. Ртуть. М., Наука, 1965, с. 238.
2. Halpern Y., Garti N. — J. Organometal. Chem., 1975, v. 88, p. 315.
3. Deacon G. B., Vince D. G. — J. Fluor. Chem., 1975, v. 5, p. 87.
4. Именные реакции, с. 426.
5. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М., Наука, 1964, с. 135, 451.

СЛОЖНОЭФИРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

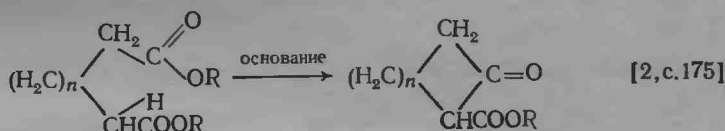
Конденсация сложных эфиров с соединениями, содержащими активированную метиленовую группу, в присутствии оснований с образованием новой углерод-углеродной связи*:



В качестве соединений, содержащих метиленовую группу, используют сложные эфиры, нитрилы, кетоны. Конденсирующими агентами являются обычно металлический натрий, алкоголяты, гидрид или амид натрия и др., например:



Внутримолекулярная сложноэфирная конденсация эфиров двухосновных карбоновых кислот с образованием циклических β-кетоэфиров называется реакцией ДИКМАНА:

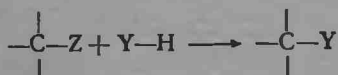


См. также Автоконденсация.

1. Физер.
2. Именные реакции.

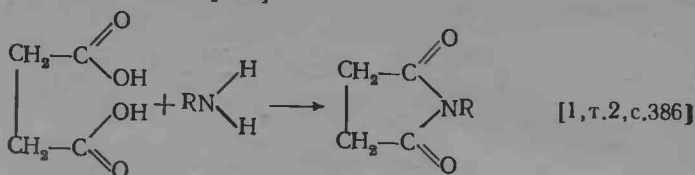
СОЛЬВОЛИЗ

Расщепление связей в молекуле под действием растворителя с образованием новых соединений, в состав которых входит часть молекулы растворителя:

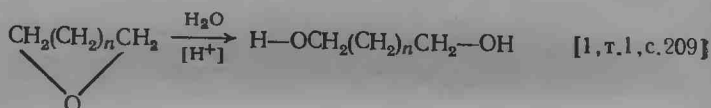
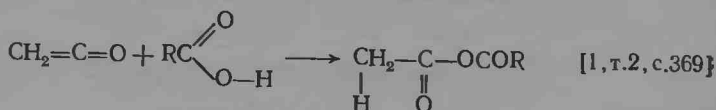


* Конденсация была открыта Кляйзеном и Гойтером и носит также название реакции КЛЯЙЗЕНА [2, с. 212].

Например:



К сольволизу относят также случаи присоединения растворителя по концам разрывающихся связей, например:



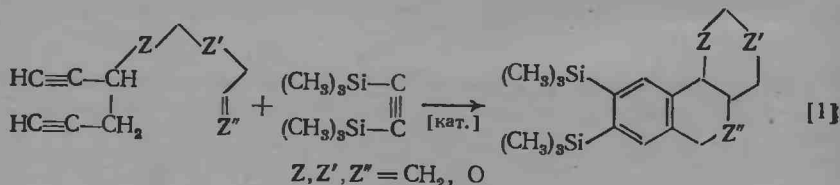
См. также Алкоголиз, Амннолиз, Ацидолиз, Гидролиз, Тиолиз, Фенолиз, Цианолиз.

1. Бюлер — Пирсон.
2. Maitlis P. M. — The Organic Chemistry of Palladium. New York, Acad. Press, 1971, v. 2. 216 p.
3. Rappoport Z. — Acc. Chem. Res., 1976, v. 9, p. 265.
4. Advances in Physical Organic Chemistry./Ed. by V. Gold. London — New York, Acad. Press, 1977, v. 14, p. 1.

СООЛИГОМЕРИЗАЦИЯ

Процесс образования олигомеров из двух или нескольких различных мономеров, например, из бутадиена и этилена или стирола, из аллена и циклоноиadiens-1,2, а также из непредельных соединений, содержащих функциональные группы.

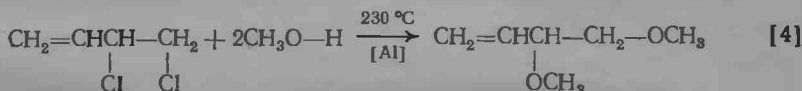
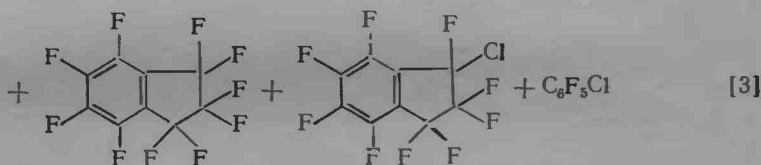
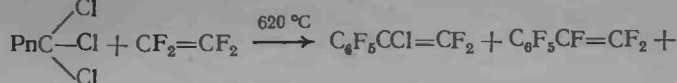
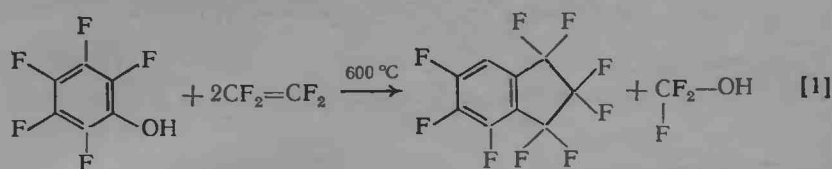
При соолигомеризации возможно образование полициклических структур, например:



1. Funk R. L., Vollhardt K. P. C. — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6755.
2. Dai Sheng-Hong, Dolbier W. R. — J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 950.
3. Inoue Yoshio e. a. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, v. 45, p. 1996.

СОПИРОЛИЗ

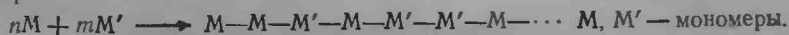
Термическое расщепление молекул двух и более органических соединений, сопровождающееся взаимодействием их «осколков», например:



1. Платонов В. Е. и др. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 1668.
2. Shinoda K. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1974, v. 47, p. 4206.
3. Дворникова К. В. и др. — Ж. орг. хим., 1975, т. 11, с. 2383.
4. Shinoda K. — Chem. Lett., 1976, p. 1417.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Процесс совместной полимеризации двух или нескольких различных мономеров:



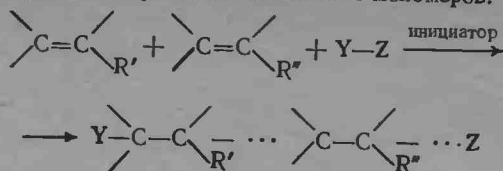
Большинство сополимеров имеет нерегулярное строение, которое не позволяет выделить периодически повторяющееся звено. Содержание мономера в сополимере определяется его относительной реакционной способностью, концентрацией и т. д.

Сополимеризация имеет большое промышленное значение как метод синтеза синтетического каучука, полимеров пространственного строения и др.

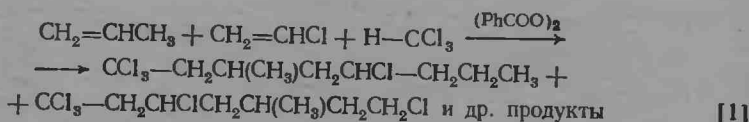
1. Стрелихеев А. А., Деревницкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М., Химия, 1966, с. 114.
2. Оудиан Д. Основы химии полимеров. Пер. с англ./Под ред. В. В. Коршака. М., Мир, 1974, с. 333.
3. Алфрей Т. Сополимеризация. Пер. с англ./Под ред. В. В. Коршака. М., Издательство, 1953, 265 с.
4. Бёрлент У., Хофман А. Привитые и блок-сополимеры. Пер. с англ./Под ред. Ю. М. Малинского. М., Издательство, 1963. 230 с.
5. Кери — Сандберг, с. 404, 407, 411.

СОТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ

Процесс теломеризации с участием нескольких мономеров:



Например:

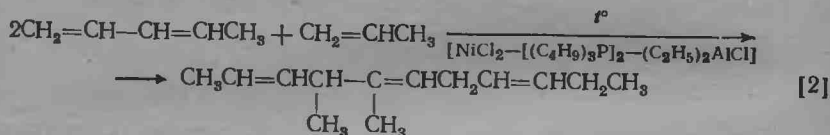
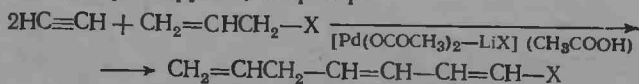


См. также Теломеризация.

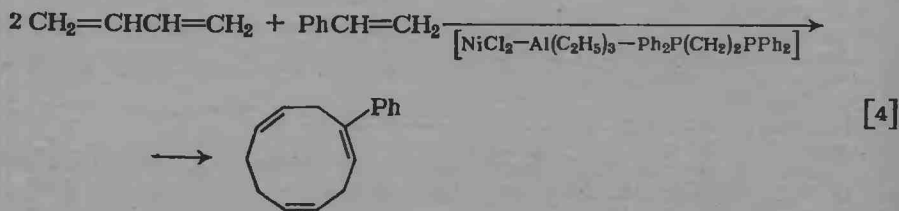
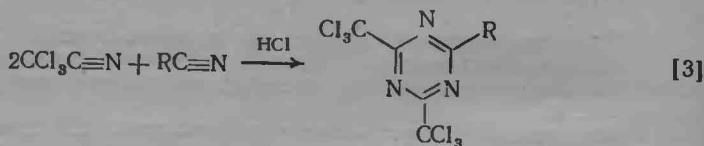
1. Фрейдлина Р. Х. и др. — ДАН СССР, 1976, т. 227, с. 108.
2. Фрейдлина Р. Х. и др. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 2250.
3. Wu Cheng-Ching, Hsu Kuei-Hsien. — J. Chin. Chem. Soc., 1976, v. 23, p. 81; РЖХим, 1977, 5Ж101.

СОТРИМЕРИЗАЦИЯ

Получение новой молекулы из двух молекул одного органического соединения и одной молекулы другого, например:



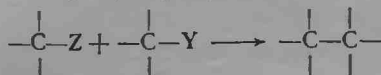
При сотримеризации возможно также образование циклических соединений, например:



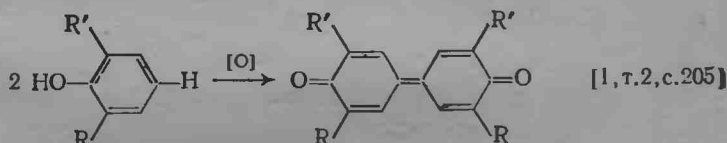
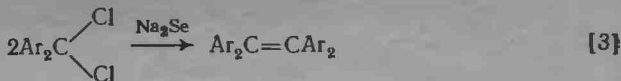
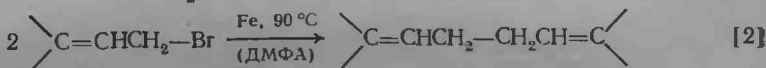
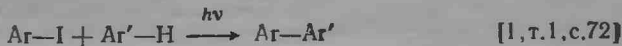
1. Kaneda K. e. a. — Tetrahedron Lett., 1975, p. 2833.
2. Джемилев У. М. и др. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 862.
3. Grundmann C. — Chem. Ber., 1964, Bd. 97, S. 3262.
4. Inoue Yoshio e. a. — Юкагаку, J. Jap. Oil Chem. Soc., 1972, v. 21, p. 512; РЖХим, 1973, 7Ж170.

СОЧЕТАНИЕ

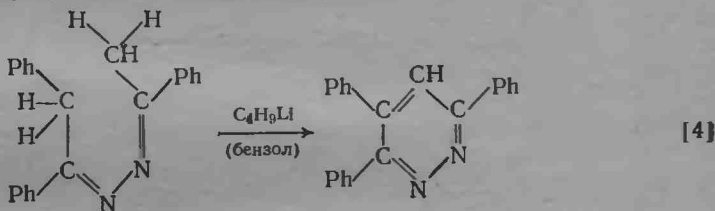
Соединение двух различных или одинаковых молекул органических соединений с образованием новой углерод-углеродной связи:



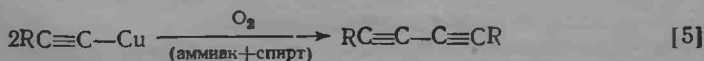
Например:



Термин «сочетание» используется достаточно часто, хотя является малоинформативным. Для некоторых реакций образования циклов используется термин «внутримолекулярное сочетание», как, например, для реакции:



Часто сочетанием называют окислительную конденсацию ацетиленидов меди в диацетилены под действием кислорода воздуха в спиртово-аммиачном растворе (реакция ГЛАЗЕРА):



В целом ряде случаев вместо термина «сочетание» можно использовать другие, более определенные термины, например, «дегидродимеризация», «циклизация» и др.

См. также Азосочетание.

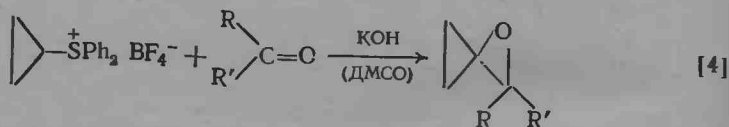
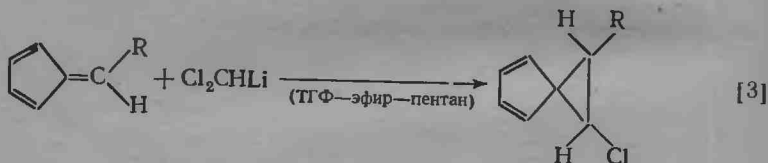
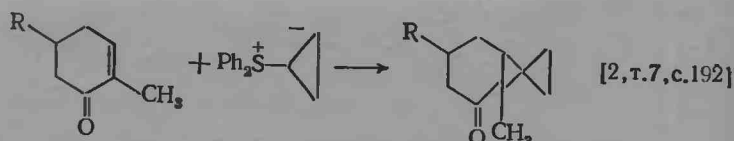
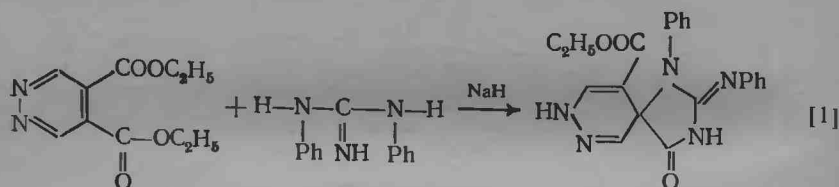
1. Бюлер — Пирсон.
2. Hall D. W., Hurley E. — Can. J. Chem., 1969, v. 47, p. 1238.
3. Okamoto Y., Yano T. — J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 1492.
4. Henoch F. E. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 676.
5. Именные реакции, с. 142.
6. ОР, т. 10, с. 7.

СПИРОАЛКИЛИРОВАНИЕ см. Spiroаннелирование

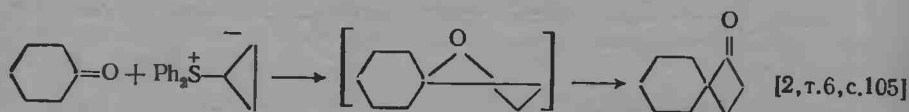
СПИРОАННЕЛИРОВАНИЕ

(Спираалкилирование; Spiроциклизация)

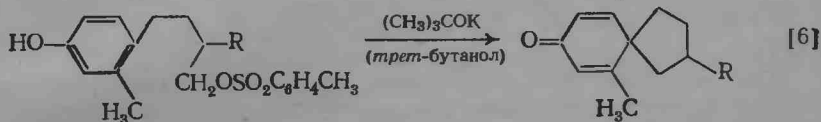
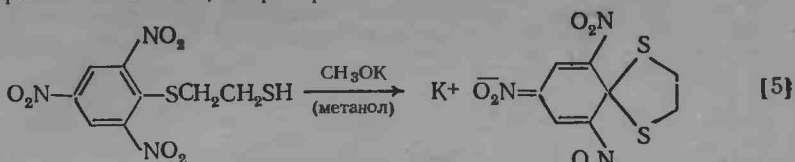
Получение спиросистемы путем образования нового цикла в исходном циклическом соединении. Spiроаннелирование осуществляется в результате взаимодействия двух циклических соединений или циклического соединения с нециклическим, например:



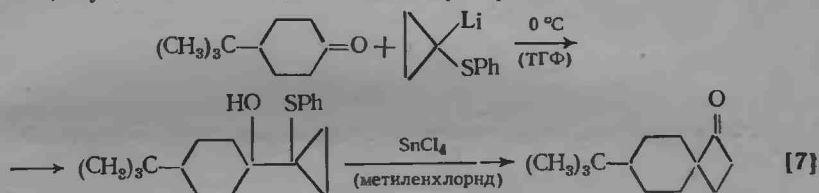
Спироаннелирование циклических кетонов дифенилсульфонийциклопропилом приводит к спироциклобутанонам, образующимся вследствие перегруппировки промежуточных оксаспиропентанов, например:



Описаны также случаи внутримолекулярного спироаннелирования для соединений различных классов, например:



В некоторых случаях спироаннелированием называют процесс получения спирисистем, осуществляемый в две стадии, например:



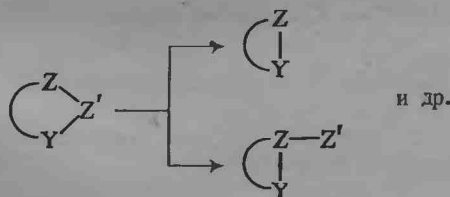
1. Adembri G. e. a. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1977, p. 1020.
2. Физер.
3. Amoro A., Grohmann K. — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 3830.
4. Сигэру Оаз. Химия органических соединений серы. Пер. с японск./Под ред. Е. Н. Прилежаевой. М., Химия, 1975, с. 324.
5. Farina E. e. a. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1974, p. 672.
6. Uneyama K. e. a. — Chem. Lett., 1977, p. 493.
7. Trost B. M., Keeley D. E. — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 1252.

СПИРОЦИКЛИЗАЦИЯ см. Спироаннелирование

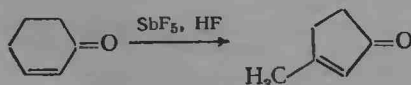
СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ см. Полиприсоединение

СУЖЕНИЕ ЦИКЛА

Превращение цикла в органическом соединении в цикл с меньшим числом атомов:



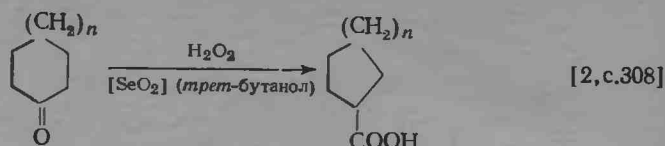
Например:



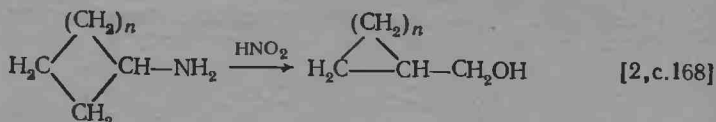
[1]

Сужение цикла может происходить в результате перегруппировок, а также реакций замещения или элиминирования.

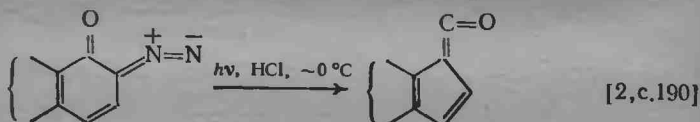
Сужением цикла сопровождается окисление циклоалканонов в циклоалканкарбоновые кислоты под действием пероксида водорода (реакция ПЕЙНА — СМИТА):



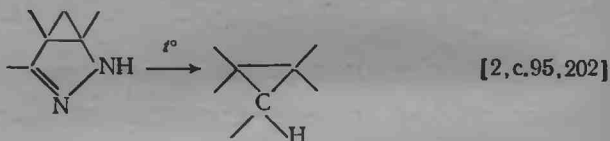
Сужение цикла может происходить при деаминировании первичных алициклических аминов под действием азотистой кислоты (перегруппировка ДЕМЬЯНОВА):



Сужение цикла с элиминированием молекулы азота при фотохимическом превращении *o*-хинондиазидов в кетены получило название реакции ЗЮСА:



Сужение цикла в пиразолинах сопровождается также элиминированием азота и приводит к получению циклопропанов (реакции БЮХНЕРА и КИЖНЕРА):



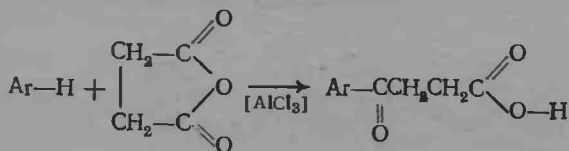
1. Hogeveen H. — Rec. trav. chim., 1968; v. 87, p. 1295.
2. Именные реакции.

СУКЦИНИЛИРОВАНИЕ см. Сукциноилирование

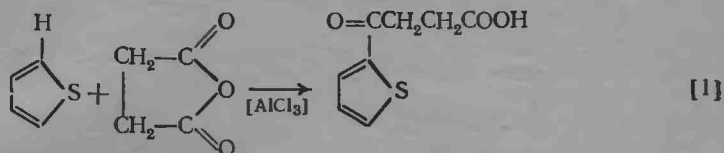
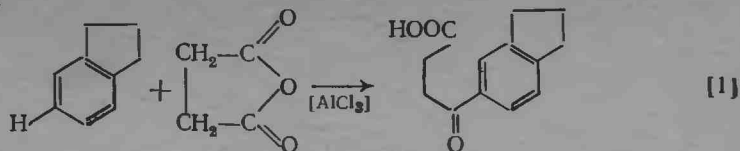
СУКЦИНОИЛИРОВАНИЕ

(Сукцинлирование)

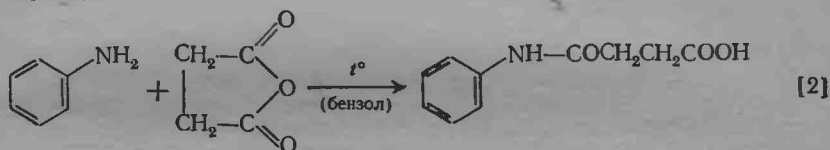
Ацилирование ароматических или гетероароматических соединений янтарным ангидридом в присутствии хлорида алюминия:



Например:



Возможно и сукциноилирование по атому азота (N-сукциноилирование), которое осуществляют кипячением смеси амина и янтарного ангидрида в бензоле, например:



1. *Физер*, т. 1, с. 45; т. 3, с. 162; т. 4, с. 203; т. 7, с. 660.

2. *МакОми*, с. 61.

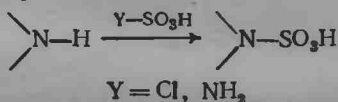
3. *Rahman A. e. a.* — Chem. and Ind., 1976, p. 29.

СУЛЬФАМИНИРОВАНИЕ*

(N-Сульфирование)

Получение сульфаминовых кислот с помощью следующих основных способов.

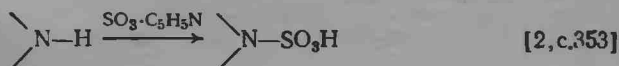
1. *Замещение* атома водорода в аминах на сульфогруппу при действии хлорсульфоновой или сульфаминовой кислот:



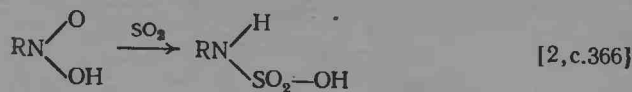
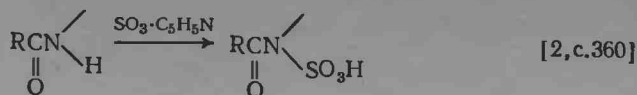
Например:



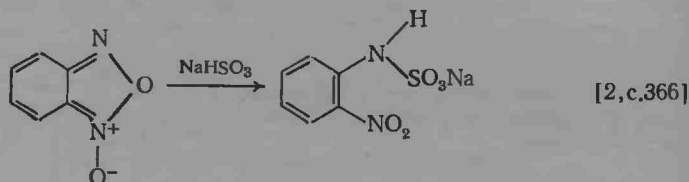
2. *Внедрение* молекулы серного ангидрида в связь азот — водород молекулы амина (амида) или сернистого ангидрида в связь азот — кислород молекулы гидросиламина:



* Термин «сульфаминирование» имеет большую частоту встречаемости, чем N-сульфирование. Однако к дальнейшему употреблению следует рекомендовать термин «N-сульфирование», однозначно передающий смысл превращения.



Сульфаминированием называют также присоединение молекулы бисульфита натрия с разрывом кольца:



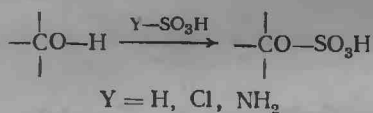
1. Audrith L. F., Sveda M. — J. Org. Chem., 1944, v. 9, p. 89.
2. Джильберт Э. Е. Сульфирование органических соединений. Пер. с англ./Под ред. А. И. Гершеневича. М., Химия, 1969, с. 351.
3. Warner D. T., Coleman L. L. — J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 1133.

СУЛЬФАТИРОВАНИЕ

(Сульфозэтерификация)

Получение эфиров серной кислоты с помощью следующих основных методов.

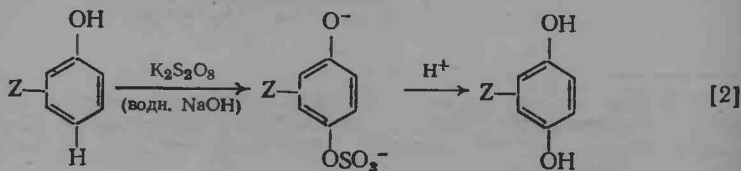
1. *Замещение* атома водорода гидроксильной группы в молекуле спирта на сульфогруппу:



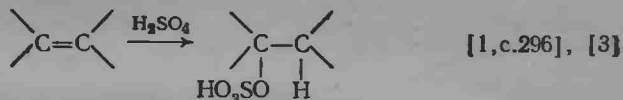
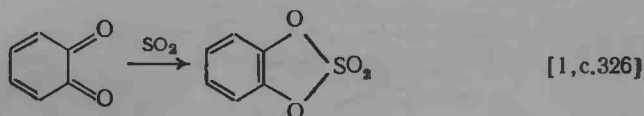
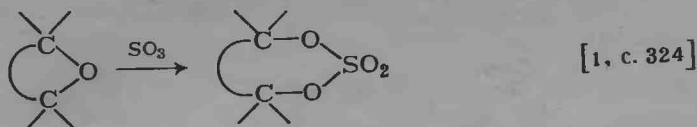
Например:



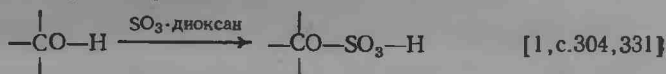
Сульфатированием называют также образование сульфатов замещением атома водорода ароматического кольца при действии персульфата калия. Эта реакция является промежуточной стадией окисления фенолов в двухатомные фенолы (реакция ЭЛЬБСА):



2. Присоединение серного ангидрида к оксиранам с раскрытием оксиранового кольца, сернистого ангидрида — к орто-хинонам, серной кислоты — к олефинам:



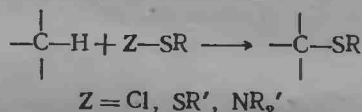
Сульфатированием называют также внедрение молекулы серного ангидрида в связь кислород — водород спиртов:



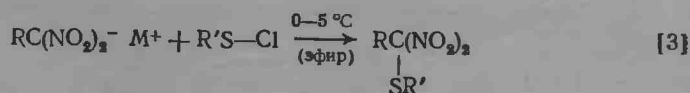
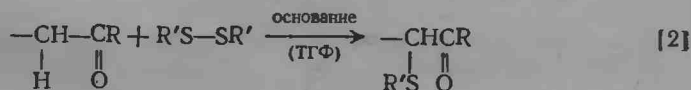
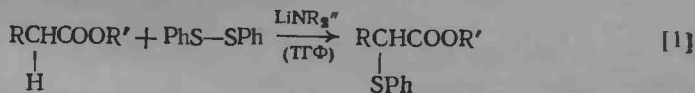
1. Джильберт Э. Е. Сульфирование органических соединений. Пер. с англ./Под ред. А. И. Гершеновича. М., Химия, 1969. 414 с.
2. Именные реакции, с. 497; Timmons C. J. Modern Reactions of Organic Synthesis. London, van Nostrand Reinold Co, 1970, p. 65.
3. Исследования и разработки в полиграфической промышленности. Науч.-техн. сборник Львов. ун-та/Под ред. П. Л. Пашуля. 1973, с. 67—70.
4. Кagan Ю. Б. и др. — Нефтехимия, 1975, т. 15, с. 433.

СУЛЬФЕНИЛИРОВАНИЕ

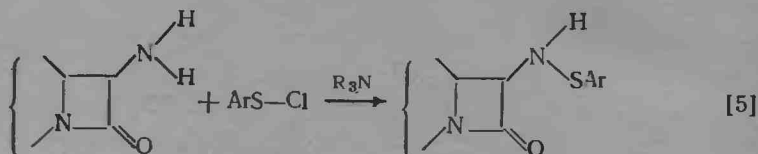
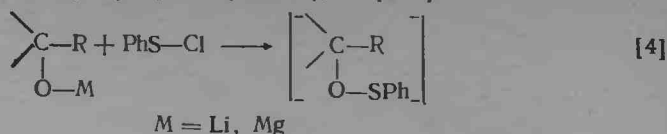
Введение сульфенильной группы (алкилтио- или арилтиогруппы) в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



Сульфенилирование проводят обычно в присутствии сильных оснований. В качестве растворителя используют тетрагидрофуран, например:



Аналогично осуществляют сульфенилирование по атому кислорода (О-сульфенилирование) или азота (N-сульфенилирование), например:



Сульфенилирование по азоту широко используется в синтезе пептидов, пенициллинов, нуклеозидов.

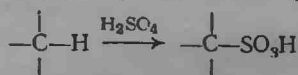
1. *Trost B. M. e. a.* — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 438.
2. *Trost B. M. e. a.* — Ibid., 1976, v. 98, p. 4887.
3. *Ерашко В. И. и др.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 1226.
4. *Trost B. M., Stanton J. L.* — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 4018.
5. *МакОму*, с. 78.
6. *Zoretic P. A., Soja P.* — J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 3587.
7. *Effenberger F.* — Angew. Chem., 1980, Bd. 92, S. 147.

СУЛЬФИРОВАНИЕ

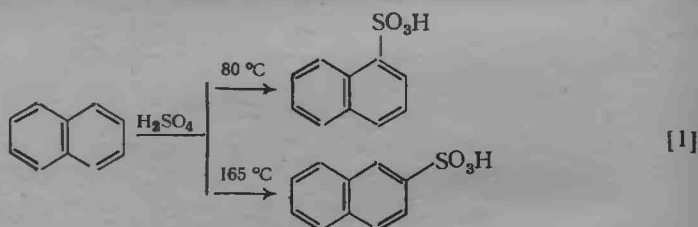
(Сульфенирование)

Введение сульфогруппы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

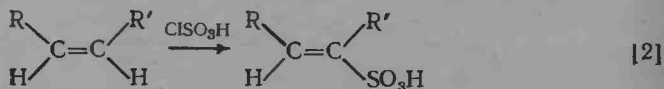
1. *Замещение* атома водорода при действии серной кислоты или олеума:



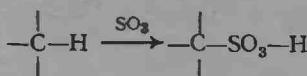
Например:



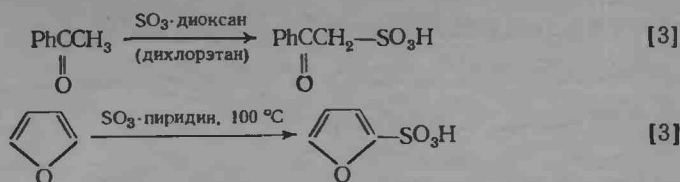
Для сульфирования алифатических соединений используют и хлорсульфоновую кислоту, например:



2. *Внедрение* молекулы серного ангидрида в связь углерод — водород:



Широкое применение в качестве сульфлирующих агентов получили комплексы серного ангидрида с диоксаном или пиридином, например:



Сульфирование имеет большое препаративное и промышленное значение. Сульфокислоты используют в качестве полупродуктов при синтезе лекарственных веществ, красителей, поверхностно-активных соединений и др.

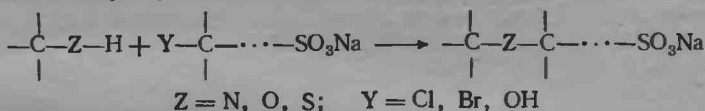
См. также Восстановительное сульфирование, Сульфаминирование, Сульфатирование, Сульфокисление, Хлорсульфонирование.

1. Фьюзон, с. 44, 89, 537.
2. Вейганд-Хильгетаг, с. 559.
3. РИМИОС, т. 2, с. 245.
4. УОХ, т. 4, с. 78.
5. ОР, т. 3, с. 140.
6. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М., Госхимиздат, 1955, с. 60, 582.
7. Джильберт Э. Е. Сульфирование органических соединений. Пер. с англ./Под ред. А. И. Гершеневича. М., Химия, 1969. 414 с.
8. Сульфирование солями сернистой кислоты. Реакция Богданова. Сб. статей. М., Химия, 1965. 119 с.

Н-СУЛЬФИРОВАНИЕ см. Сульфаминирование СУЛЬФОАЛКИЛИРОВАНИЕ

Введение сульфоалкильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

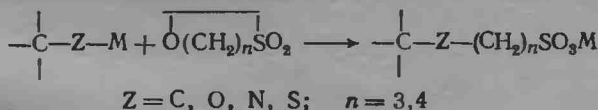
1. *Замещение атома водорода (или металла) на сульфоалкильную группу при реакции с хлор-, бром- или оксиалкансульфонатами:*



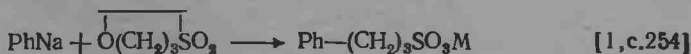
Например:



2. *Присоединение молекулы к алкансульфонам с раскрытием цикла:*



В реакции вступают металлические производные разных классов соединений: спиртов, фенолов, карбоновых кислот, гидропероксидов, амидов, аминов и др., а также металлоорганические соединения, например:



См. также Сульфометилирование, Сульфозетилирование.

1. Джильберт Э. Е. Сульфирование органических соединений. Пер. с англ./Под ред. А. И. Гершеновича. М., Химия, 1969, с. 212—262.

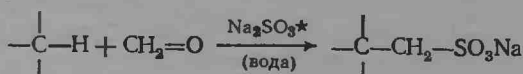
СУЛЬФОКСИДИРОВАНИЕ см. Сульфокисление

СУЛЬФОКСИЛИРОВАНИЕ см. Сульфокисление

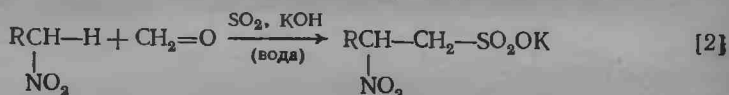
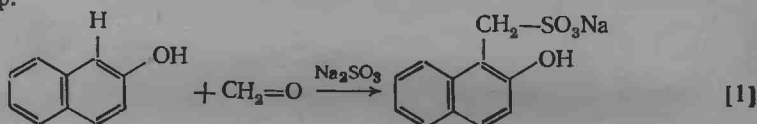
СУЛЬФОМЕТИЛИРОВАНИЕ

Введение сульфометильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода.

Сульфометилирование по атому углерода осуществляют взаимодействием с формальдегидом и сульфитом натрия (сульфометильная группа образуется в процессе реакции):



Например:



Сульфометилирование по кислороду (О-сульфометилирование) проходит при взаимодействии алколюатов (фенолюатов) с солью хлорметансульфокислоты, например:

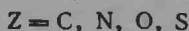
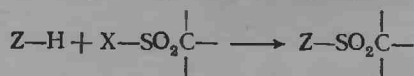


1. Вейганд-Хильгетаг, с. 786.
2. Mathieu — Weill-Raynal, v. 1, p. 76.
3. Джильберт Э. Е. Сульфирование органических соединений. Пер. с англ./Под ред. А. И. Гершеновича. М., Химия, 1969, с. 229.
4. Black D. S. C., Davis V. C. — Austr. J. Chem., 1977, v. 30, p. 1573.

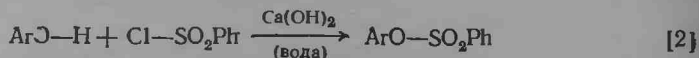
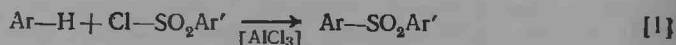
СУЛЬФОНИЛИРОВАНИЕ

Введение алкил- или арилсульфонильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

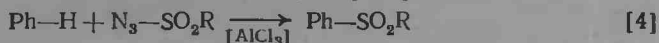
1. Замещение атома водорода при действии сульфохлоридов:



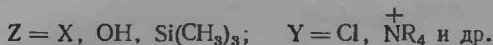
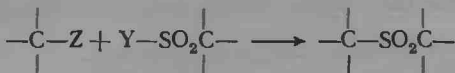
Например:



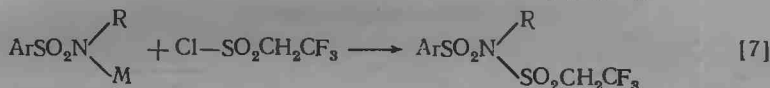
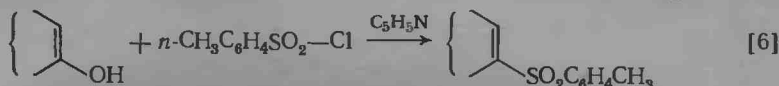
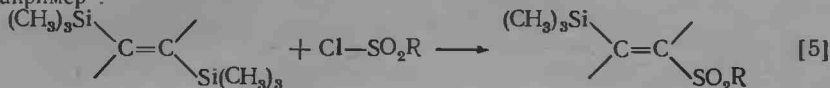
В качестве сульфонилирующих агентов применяют хлорангидриды сульфокислот и другие производные, в частности, азиды, например:



2. *Замещение* групп или атомов, отличных от водорода, на алкил- или арилсульфонильную группу:



Например*:



См. также Арилсульфонилирование, Мезилирование.

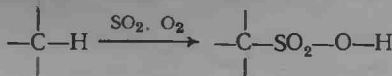
1. Москвичев Ю. А. и др. — Основной органический синтез и нефтехимия, 1974, с. 43.
2. Kampouris E. M. — J. Chem. Soc., 1965, p. 2651.
3. Desbois M., Fleury J.-P. — Bull. Soc. chim. France, 1974, pt. 2, p. 1956.
4. Kreher R., Gäger G. — Z. Naturforsch. B, 1976, Bd. 31B, S. 126.
5. Pillot J.-P. e. a. — Synthesis, 1977, p. 470.
6. Ricciarelli B. e. a. — Ibid., 1975, p. 189.
7. Pan H.-L., Fletcher T. L. — Ibid., p. 39.
8. Kobayashi M. e. a. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, v. 43, p. 234.

СУЛЬФОНИРОВАНИЕ см. Сульфирование

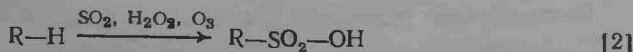
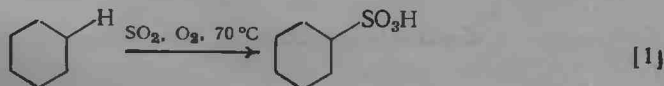
СУЛЬФООКИСЛЕНИЕ

(Сульфоксидирование; Сульфоксилирование)

Введение сульфогруппы в молекулу алифатического соединения при действии сернистого ангидрида и кислорода:



Например:



* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — сульфонилдесилилирование, сульфонилдегидроксилирование, N-сульфонилдеметаллирование.

1. Комиссаров В. Д., Халимов Р. Ф. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 1968.
2. Саитова М. А., Халимов Р. Ф. — Там же, 1978, с. 731.
3. Джилберт Э. Е. Сульфирование органических соединений. Пер. с англ./Под ред. А. И. Гершеневича. М., Химия, 1969, с. 124.
4. Теддер Д., Нехаатал А. Промышленная органическая химия. Пер. с англ./Под ред. О. В. Корсуинского. М., Мир, 1977, с. 530.

СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЕ см. Хлорсульфонирование

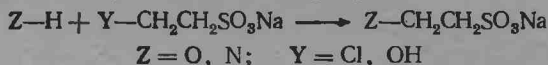
СУЛЬФОЦИАНИРОВАНИЕ см. Роданирование

СУЛЬФОЭТЕРИФИКАЦИЯ см. Сульфатирование

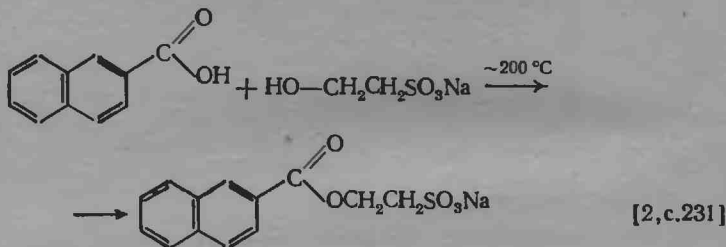
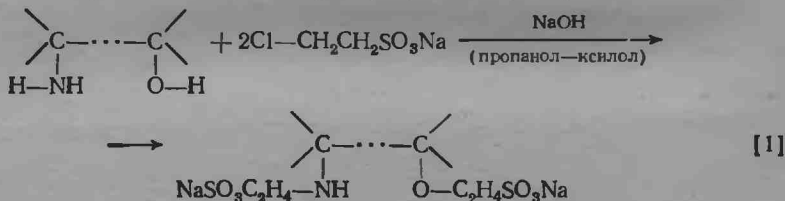
СУЛЬФОЭТИЛИРОВАНИЕ

Введение сульфозтильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных методов.

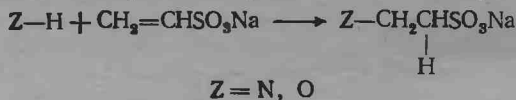
1. Замена атома водорода на сульфозтильную группу при реакции с натриевыми солями 2-хлор- или 2-оксизансульфокислот:



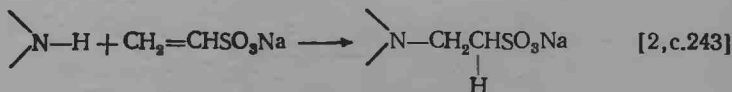
В реакцию вступают амины, амиды, спирты, кислоты, например:



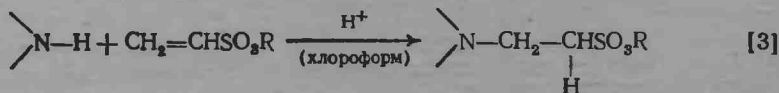
2. Присоединение молекулы к натриевой соли этиленсульфокислоты:



Например:



Подобно солям реагируют эфиры этиленсульфокислоты, например:



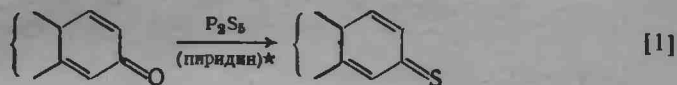
1. Нудьга Л. А. и др. — Ж. прикл. химии, 1974, т. 47, с. 872.
2. Джильберт Э. Е. Сульфирование органических соединений. Пер. с англ./Под ред. А. И. Гершеновича. М., Химия, 1969, с. 212.
3. Le Berre A. e. a. — Bull. Soc. chim. France, 1975, pt. 2, p. 2531.

СУЛЬФУРИЗАЦИЯ

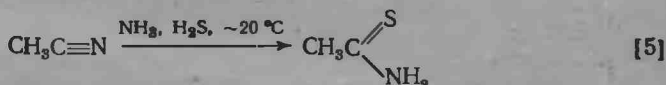
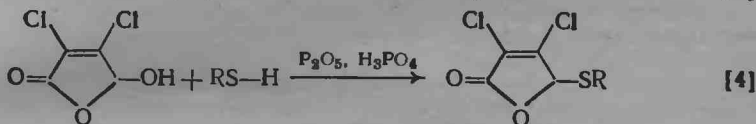
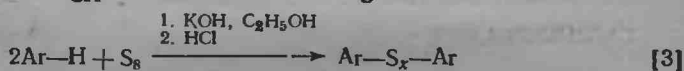
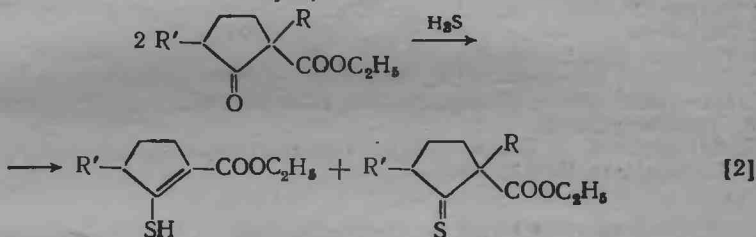
(Осернение; Сульфуривание)

Введение атома (или атомов) двухвалентной серы в молекулу органического соединения.

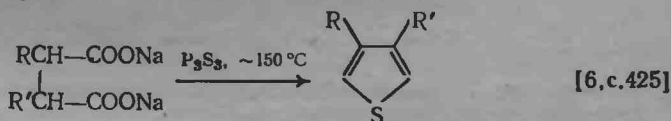
Реакции сульфуризации протекают по типу замещения или присоединения и позволяют получать соединения различных классов — тиокетоны, меркаптаны, сульфиды, серусодержащие гетероциклы и др., например:



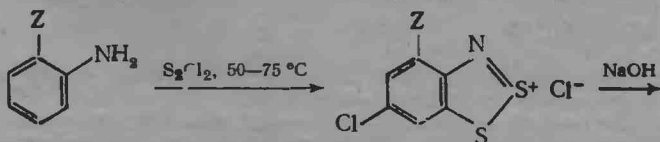
★ толуол, бензол

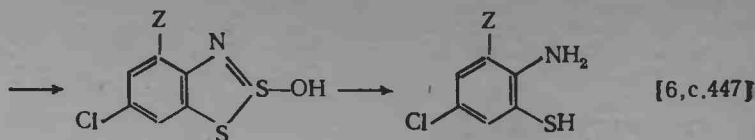


Сульфуризация солей янтарных кислот с образованием замещенных тиофенов носит название реакции **ФОЛЬХАРДА — ЭРДМАНА**:

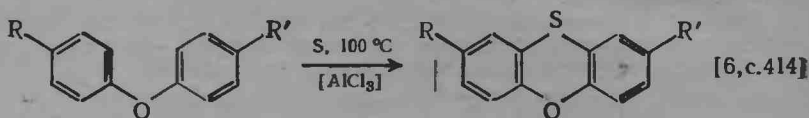


Сульфуризация ароматических аминов однохлористой серой с последующим действием щелочи приводит к 2-амино-5-хлортиофенолам (реакция **ХЕРЦА**):





Сульфуризация дифениловых эфиров в феноксатины действием серы в присутствии хлорида алюминия получила название реакции ФЕРРАРИО — АК-КЕРМАНА:



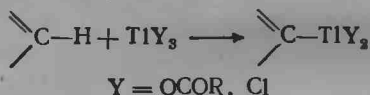
См. также Сульфенилирование.

1. Barton D. H. R. e. a. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1975, p. 557.
2. Paguer D. e. a. — C. r. Acad. sci. C, 1974, v. 279, p. 529.
3. Fujisawa T. e. a. — Synthesis, 1973, p. 38.
4. Боброва Т. И. и др. — ЖОХ, 1975, т. 45, с. 1123.
5. Пат. 70359, 1974 г. (ПНР); РЖХим, 1976, 11Н76П.
6. Именные реакции.
7. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М-Госхимиздат, 1955, с. 578.

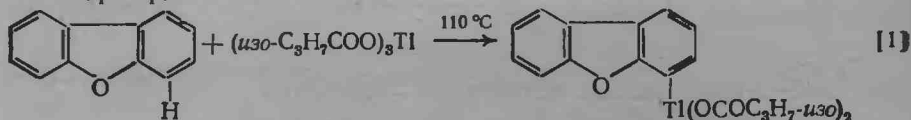
СУЛЬФУРИРОВАНИЕ см. Сульфуризация

ТАЛЛИРОВАНИЕ

Введение таллийсодержащей группы в молекулу ароматического соединения путем замещения атома водорода:



Например:



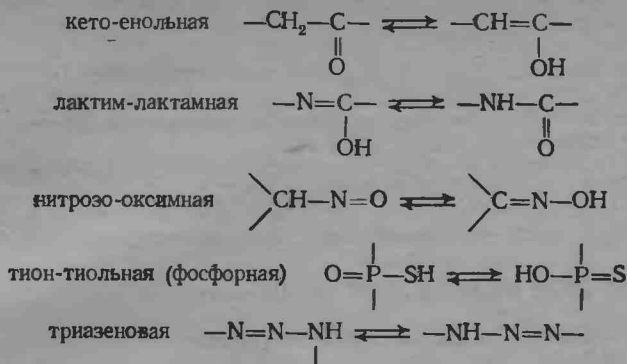
1. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. Методы элементоорганической химии. Бор., алюминий, галлий, индий, таллий. М., Наука, 1964, с. 444.
2. McKillop A. e. a. — Tetrahedron Lett., 1969, p. 2423, 2427.
3. Deacon G. B., Tunaleg D. — J. Fluor. Chem., 1977, v. 10, p. 177.

ТАУТОМЕРИЗАЦИЯ

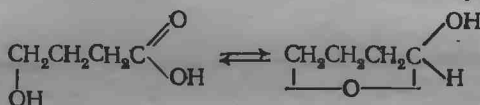
Превращение одной структуры органического соединения в другую, изомерную ей, до установления равновесия между ними.

Явление равновесной изомерии — таутомерии наблюдается у разнообразных классов органических соединений. Наиболее распространенными видами тауто-

мери являются:



Возможны случаи таутомеризации соединений с открытой цепью в циклические таутомеры, т. е. существование кольчато-цепной таутомерии, например:

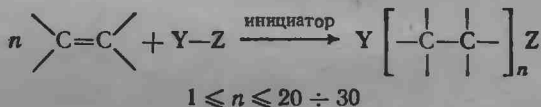


См. также Аномеризация, Енолизация.

1. Несмеянов, т. 1, с. 387, 392, 397, 417.
2. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. Л., Химия, 1968, с. 574—630.
3. Ингольд, с. 658—691.
4. Солодовников С. П. и др. — Усп. хим., 1980, т. 49, с. 3.

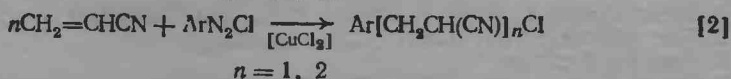
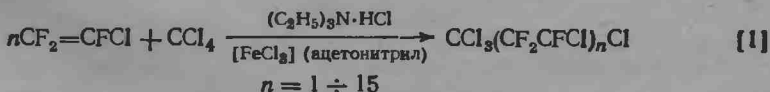
ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ

Цепная реакция ненасыщенных соединений (мономеров) с веществом — передатчиком цепи реакции (телогеном): В результате теломеризации образуется смесь продуктов различной молекулярной массы (теломеров), молекулы которых построены из набора молекул мономеров и концевых групп — фрагментов телогена:



В качестве телогенов используют вещества, претерпевающие разрыв связей углерод — хлор, азот — хлор, сера — водород и др. Иницирование процесса осуществляется пероксидами, азосоединениями, соединениями переходных металлов, порошками металлов, солевыми каталитическими системами.

Примеры:



Реакция имеет большое практическое значение, так как позволяет синтезировать соединения разнообразных классов.

См. также Сотеломеризация.

1. Boutevin B., Pietrasanta Y. — Tetrahedron Lett., 1973, p. 887.
2. Фельдблюм В. Ж. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 23.
3. Фрейдлина Р. Х. и др. — Методы элементоорганической химии. Хлор, алифатические соединения. М., Наука, 1973. 750 с.
4. Петров А. А., Генусов М. Л. Ионная теломеризация. Л., Химия, 1968. 295 с.
5. Freidlina R. K., Velichko F. K. — Synthesis, 1977, p. 145.
6. Freidlina R. K., Terent'ev A. B. — Acc. Chem. Res., 1977, v. 10, p. 9.
7. Величко Ф. К. и др. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, т. 24, с. 181.

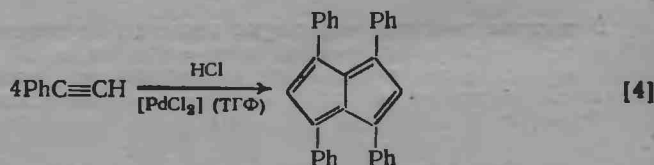
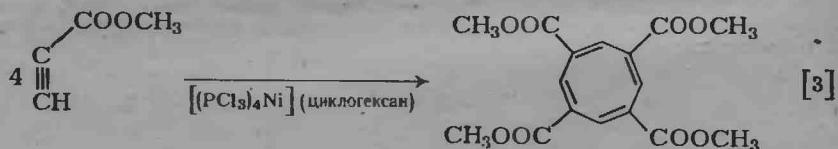
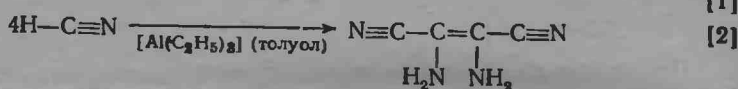
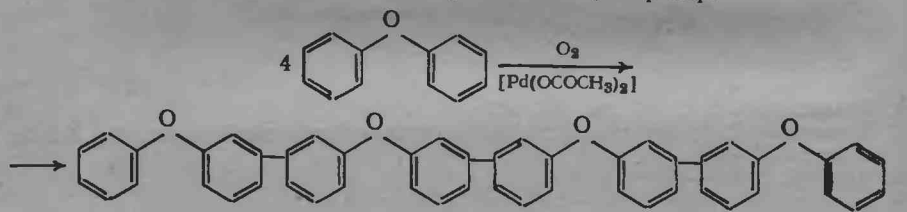
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ см. Пиролиз

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ см. Пиролиз

ТЕРМОЛИЗ см. Пиролиз

ТЕТРАМЕРИЗАЦИЯ

Превращение четырех молекул органического соединения в одну молекулу в результате процессов замещения или присоединения, например:

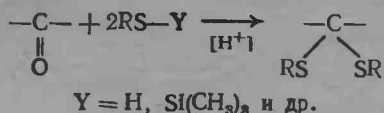


См. также Циклотетрамеризация.

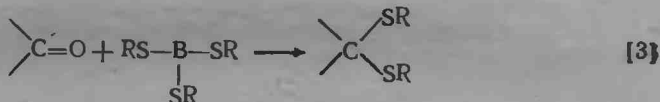
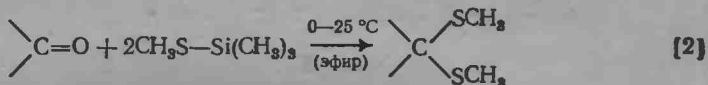
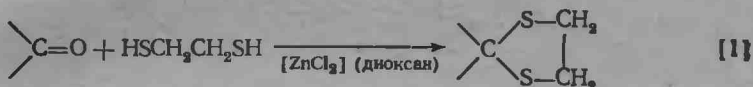
1. Rachkovskaya L. N. e. a. — React. Kinet. and Catal. Lett., 1977, v. 6, p. 73.
2. Пат. 4066683, 1978 г. (США); CA, v. 88, 104709.
3. Физер, т. 3, с. 368.
4. Bailey P. M. e. a. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, p. 238.

ТИОАЦЕТАЛИЗАЦИЯ

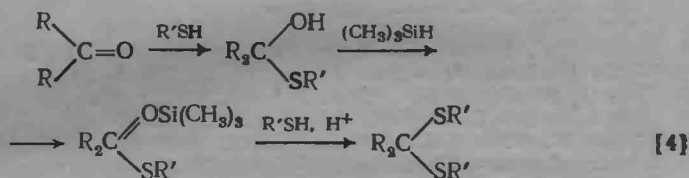
Превращение карбонильных соединений в тиацетали в условиях кислотного катализа:



Тиацетализацию осуществляют действием тиолов, их триметилсилильных производных, дитиолов, ортотиоборных эфиров и др., например:



Непрямой способ превращения карбонильных соединений в тиацетали через стадии получения полуацеталей и *о*-триметилсилильных производных также называют тиацетализацией:

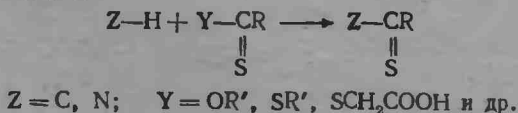


Тиацетализация используется как метод защиты карбонильной группы в углеводах, стероидах и др.

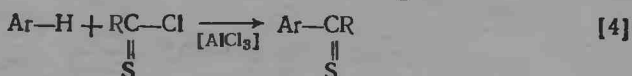
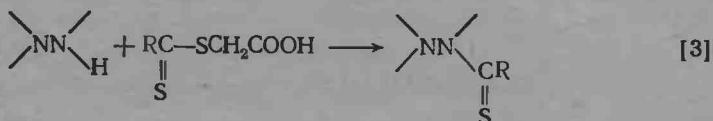
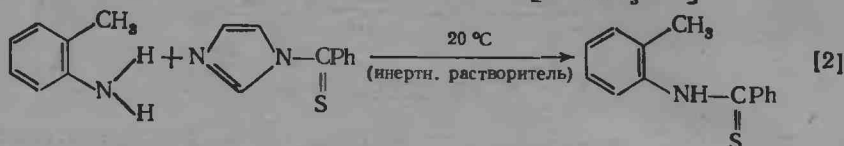
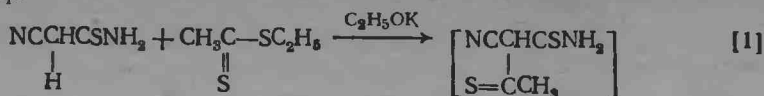
1. МакОми, с. 313.
2. Ong B. C., Chan T. H. — Synth. Commun., 1977, v. 7, p. 283.
3. Михайлов Б. М., Федотов Н. С. — Изв. АН СССР, ОХН, 1961, с. 999.
4. Evans D. A., Grimm K. G. — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 3229.
5. Bessette F. e. a. — Can. J. Chem., 1965, v. 43, p. 307.
6. Cristau H. I. e. a. — Synthesis, 1979, p. 538.

ТИОАЦИЛИРОВАНИЕ

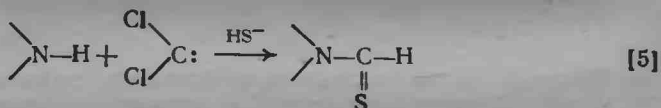
Введение тиацильной группы в молекулу органического соединения с замещением атома водорода:



Например:



Тиоацилированием называют также получение производных тиокарбоновых кислот, при котором тиокарбонильная группа образуется в ходе реакции, например:



См. также Тиокарбамоилирование.

1. Meissner F., Hartke K. — Arch. Pharm., 1972, Bd. 305, S. 902.
2. Walter W., Radke M. — Lieb. Ann., 1970, Bd. 739, S. 201.
3. Doyle K. M., Kurzer F. — Chem. and Ind., 1974, p. 803.
4. Viola H. e. a. — Chem. Ber., 1968, Bd. 101, S. 3517.
5. Walter W., Bode K.-L. — Angew. Chem., 1966, Bd. 78, S. 528.
6. Seebach D. e. a. — Chem. Ber., 1976, Bd. 109, S. 1309.

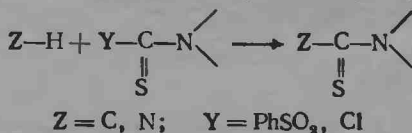
ТИОКАРБАМИЛИРОВАНИЕ см. Тиокарбамоилирование

ТИОКАРБАМОИЛИРОВАНИЕ

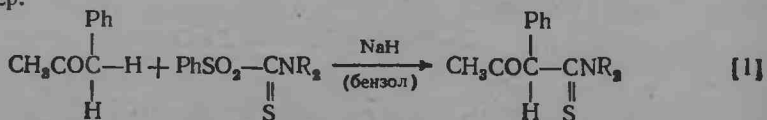
(Тиокарбамилирование)

Введение тиокарбамоильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

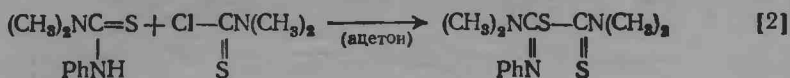
1. Замещение атома водорода на тиокарбамоильную группу:



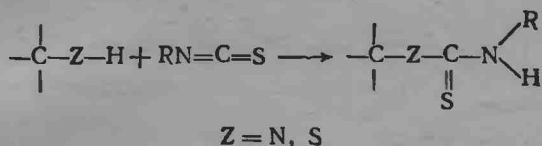
Например:



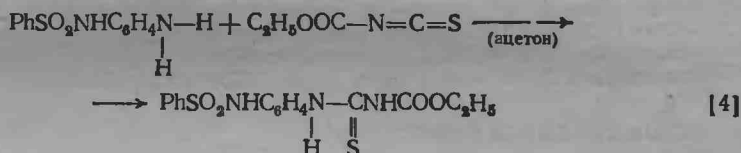
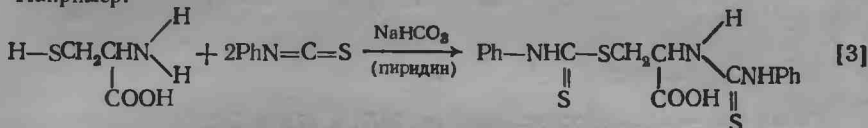
Тиокарбамоилирование тризамещенного тиокарбамида осуществляется с переносом реакционного центра и приводит к продукту S-тиокарбамоилирования:



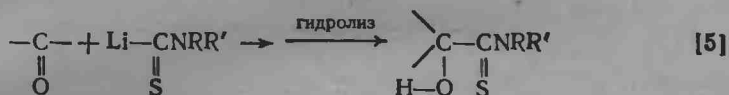
2. Присоединение молекулы к изотиоцианату:



Например:



Описан метод тиокарбамоилирования карбонильных соединений с присоединением тиокарбамоильной группы к атому углерода:



1. Nilsson N. H. e. a. — Synthesis, 1972, p. 314.
2. Пат. 3903153, 1975 г. (США); РЖХим, 1976, 130441П.
3. Cherbuliez E. e. a. — Helv. chim. acta, 1964, Bd. 47, S. 1666.
4. Пат. 3927219, 1975 г. (США); РЖХим, 1976, 180428П.
5. Seebach D. e. a. — Chem. Ber., 1976, Bd. 109, S. 1309.

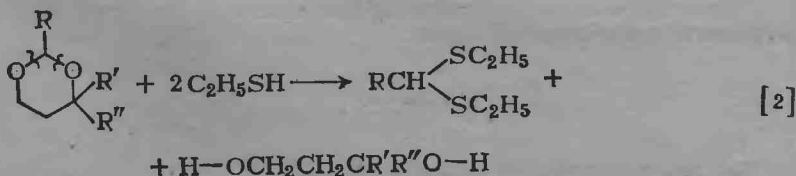
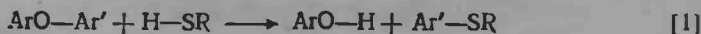
ТИОЛИЗ

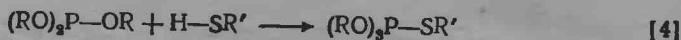
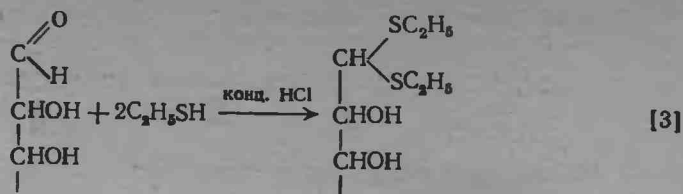
(Меркаптолиз)

Расщепление связей в молекуле органического соединения под действием меркаптанов, сопровождающееся введением алкилтиогруппы:

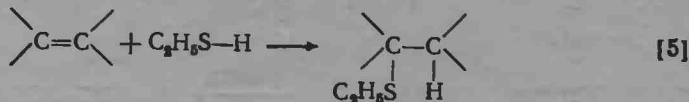


Например:





Тиолизом называют иногда присоединение меркаптанов по двойной углерод-углеродной связи:

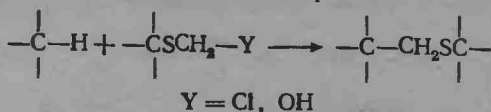


См. также Алкоголиз.

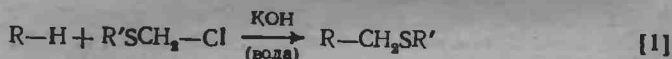
1. Fridkin e. a. — Arch. Biochem. Biophys., 1977, v. 178, p. 517.
2. Рахманкулов Д. Л. и др. — Ж. прикл. химии, 1974, т. 47, с. 233.
3. Collins P. M. e. a. — Carbohydr. Res., 1974, v. 33, p. 203.
4. Ахметжанов И. С. — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 578.
5. Рахманкулов Д. Л. — Acta Phys. Chem., 1975, v. 21, p. 177.

ТИОМЕТИЛИРОВАНИЕ

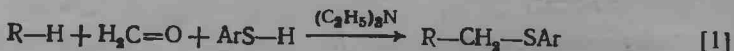
Введение алкилтио- или арилтиометильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



Например:



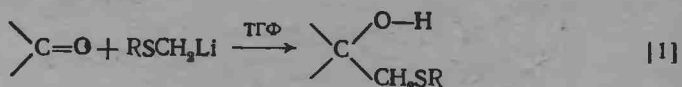
Тиометилированием называют также процесс введения арилтиометильной группы, которая образуется в ходе реакции из формальдегида и тиофенола:



Тиометилирование по кислороду (О-тиометилирование) осуществляют взаимодействием алколюлятов с хлорметилсульфидами:



Тиометилированием называют иногда присоединение арил- или алкилтиометиллития к карбонильной группе:



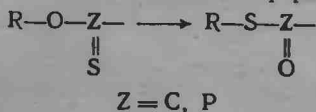
См. также Метилтиометилирование.

1. Mathieu — Weill-Raynal, p. 56.
2. Зарипов Р. К. и др. Тезисы докл. 5-й Всесоюзн. конфер. по химии ацетилена. Тбилиси, 28—30 октября 1975 г., Мецниереба, 1975, с. 62.

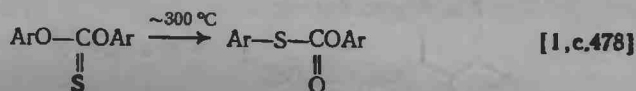
ТИОМЕТОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ см. Метилтиометилирование

ТИОН-ТИОЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

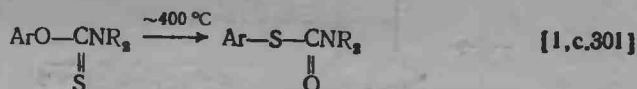
Превращение эфиров тионовых кислот в эфиры тиоловых кислот:



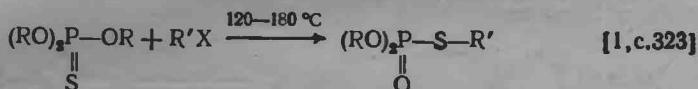
Тион-тиольная перегруппировка диарилтионкарбонатов в диарилтиолкарбонаты при нагревании получила название перегруппировки ШЕНБЕРГА:



Термическую изомеризацию арилтионкарбаматов в арилтиолкарбаматы называют перегруппировкой НЬЮМЕНА — КВАРТА:



Тион-тиольная перегруппировка триалкилтионфосфатов происходит при нагревании их с алкилгалогенидами (перегруппировка ПИЩИМУКИ):

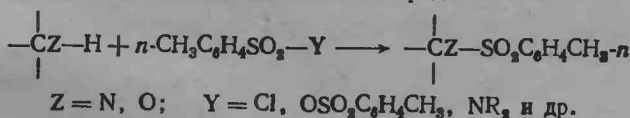


1. Именные реакции.
2. Bruzik K., Stec W. J. — J. Org. chem., 1981, v. 46, p. 1618, 1625.

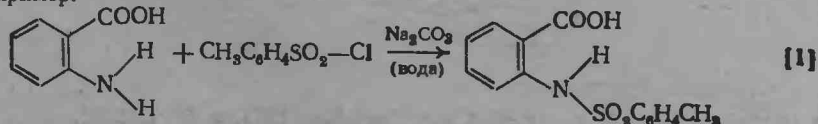
ТИОЦИАНИРОВАНИЕ см. Роданирование

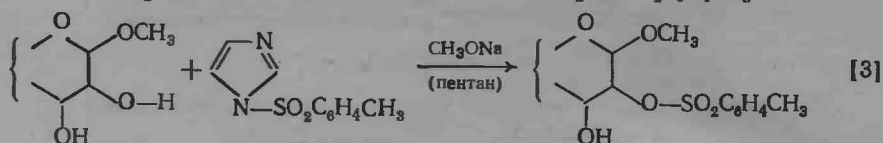
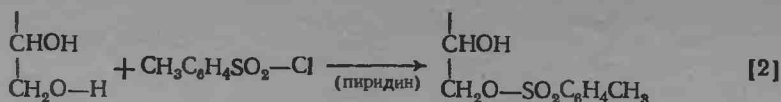
ТОЗИЛИРОВАНИЕ

Введение тозилъной (*n*-толуолсульфонильной) группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:

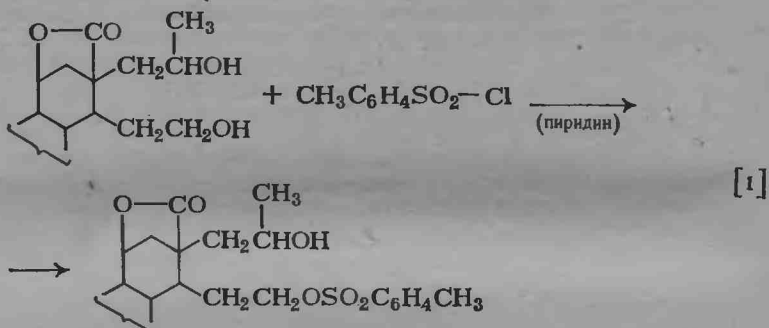


Например:

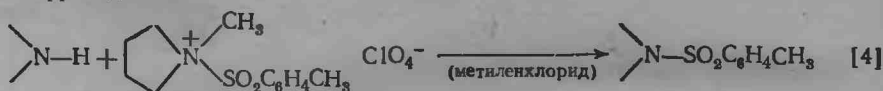




Проведение реакции в безводных условиях при низкой температуре при большом разбавлении в пиридине позволяет избирательно тозировать первичную спиртовую группу:



Для избирательного тозирования по атому азота (N-тозирования) в присутствии гидроксильной группы успешно применяют перхлорат N-метил-N-тозилпирролидина:

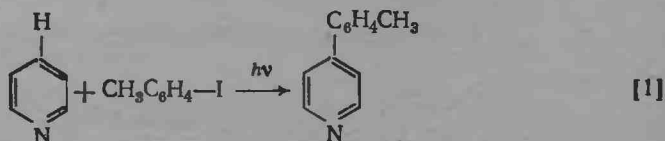


Тозирование используют как метод защиты amino- и гидроксильных групп при разнообразных синтезах.

1. Фишер, т. 3, с. 363.
2. Кочетков Н. К. и др. Химия углеводов. М., Химия, 1967, с. 142.
3. Hicks D. R., Fraser-Reid B. — Synthesis, 1974, p. 203.
4. Oishi T. e. a. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1972, p. 1148.

ТОЛИЛИРОВАНИЕ

Арилирование органического соединения с введением толильной группы, например:



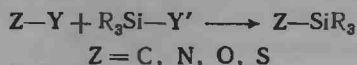
См. также Арилирование.

1. Nakabayashi T. e. a. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, v. 50, p. 2491.

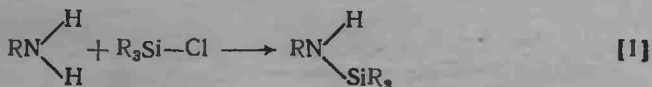
ТРАНСГЛИКОЗИЛИРОВАНИЕ см. Перегликозилирование

ТРИАЛКИЛСИЛИЛИРОВАНИЕ

Введение триалкилсилильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода или какой-либо группы атомов:



Например*:



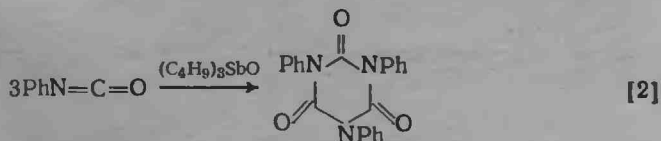
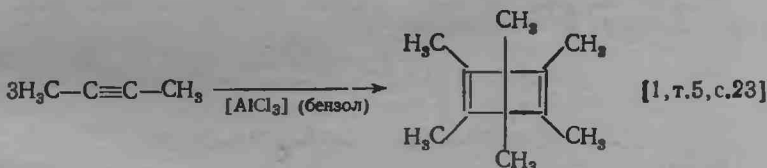
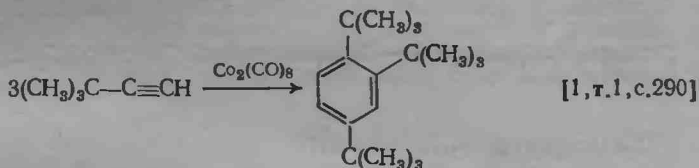
Триалкилсилилирование используют как метод защиты связей углерод — водород в ацетиленовых соединениях.

См. также Триметилсилилирование.

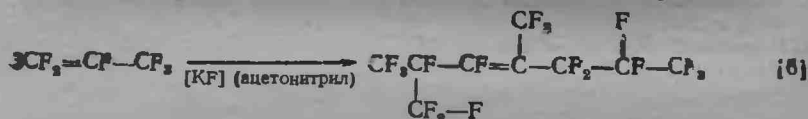
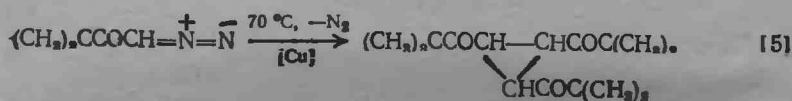
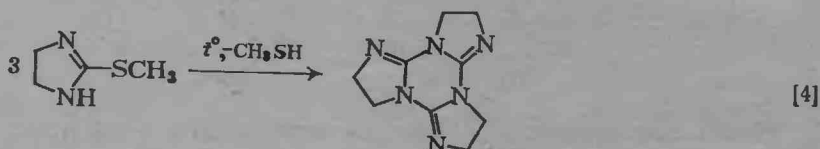
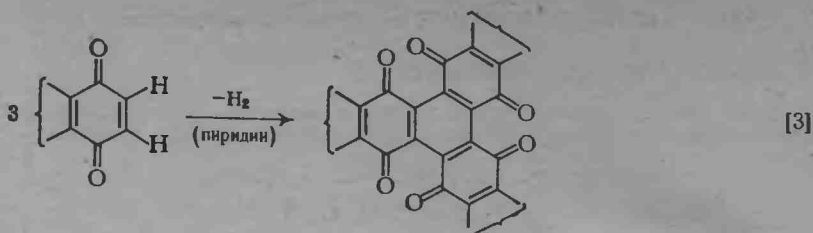
1. Андрианов К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М., Наука, 1968, с. 239.
2. Рогожин С. В. и др. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 1868.
3. МакОми, с. 12, 16.

ТРИМЕРИЗАЦИЯ

Соединение трех молекул органического соединения в одну в результате присоединения по кратным связям или элиминирования каких-либо простых молекул, например:



* Рекомендуемый термин — N-триалкилсилилирование.

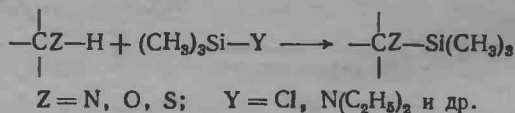


См. также Сотримеризация, Циклотримеризация.

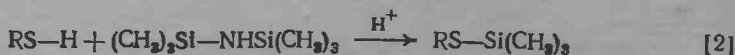
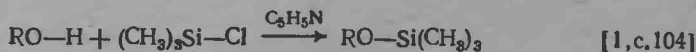
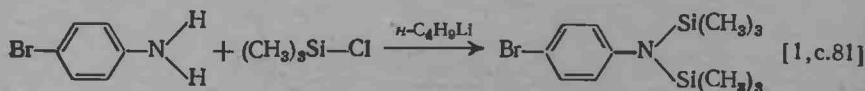
1. Физер.
2. Herbstman S. — J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 1259.
3. Brockmann H., Laatsch H. — Chem. Ber., 1973, Bd. 106, S. 2058.
4. Hansen G. R., Blake F. D. — J. Heterocycl. Chem., 1970, v. 7, p. 997.
5. Serratoso F., Quintana G. — Tetrahedron Lett., 1967, p. 2247.
6. Dmowski W. e. a. — J. Fluor. Chem., 1977, v. 9, p. 94.

ТРИМЕТИЛСИЛИЛИРОВАНИЕ

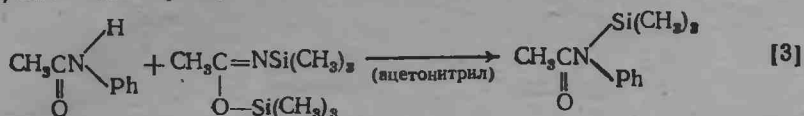
Введение триметилсилильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



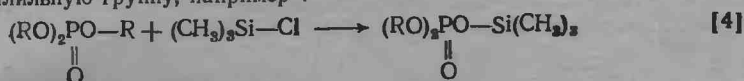
Например:



Эффективным реагентом триметилсилилирования амидов, карбамидов, аминокислот, фенолов, карбоновых кислот и енолов является бис(О,N-триметилсилил)ацетамид, например:



Триметилсилилированием называют иногда замещение какой-либо группы на триметилсилильную группу, например*:



Триметилсилилирование широко применяют как метод защиты гидроксильных групп в углеводах, стероидах и др.

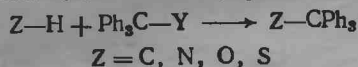
1. МакОми.
2. *Deleris G. e. a.* — *Tetrahedron Lett.*, 1977, p. 4211.
3. *Физер*, т. 3, с. 383.
4. *Griest W. H., Martin T. W.* — *J. Chromatogr.*, 1978, v. 148, p. 405.
5. *Wiberg N. e. a.* — *Chem. Ber.*, 1976, Bd. 109, S. 710.

ТРИТИЛИРОВАНИЕ см. Тритирование

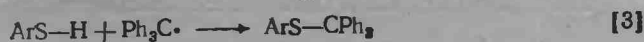
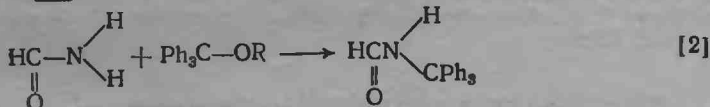
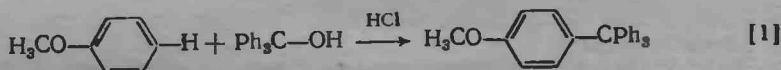
ТРИТИЛИРОВАНИЕ

(Трифенилметилирование)

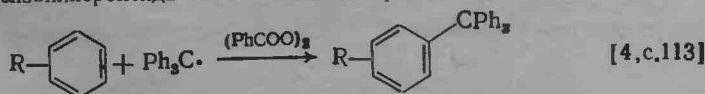
Введение тритильной (трифенилметильной) группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



В качестве тритилирующих агентов применяют трифенилкарбинол, соответствующие галогениды, алкиловые эфиры, трифенилметильный радикал, например:

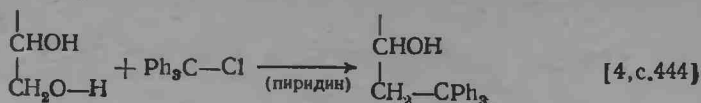


Тритилирование ароматических соединений трифенилметильным радикалом в присутствии бензоилпероксида носит название реакции ВИЛАНДА:



* По номенклатуре реакций замещения эта реакция может быть названа более точно — О-триметилсилилдеалкилирование.

Тритилирование действием трифенилметилхлорида в пиридине используют как метод избирательной защиты первичной гидроксильной группы в сахарах (реакция ХЕЛЬФЕРИХА):



1. McKenzie C. A., Chuchani G. — J. Org. Chem., 1955, v. 20, p. 336.
2. Буцкус П. Ф. — Усп. хим., 1970, т. 39, с. 113.
3. The Chemistry of the Triol Group/Ed. by S. Patay. New York, Wiley, 1974, pt. I, p. 435.
4. Именные реакции.
5. МакОми, с. 67, 70, 101, 233, 246.

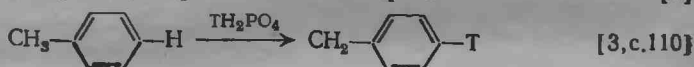
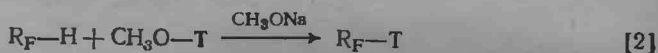
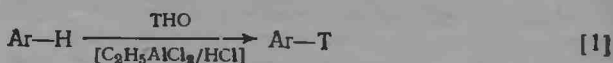
ТРИТИРОВАНИЕ

(Тритийлирование)

Замещение атома водорода в молекуле органического соединения на атом трития:



Тритирование осуществляют обычно действием газообразного трития или тритийсодержащих соединений (воды, спиртов и др.), например:

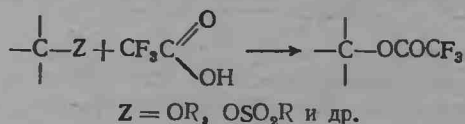


1. Long M. A. e. a. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1975, p. 1298.
2. Streitwieser A. J. — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 5229.
3. Эванс Э. Тритий и его соединения. Пер. с англ. М., Атомиздат, 1970. 309 с.
4. Гусев Г. Г., Капустин Ю. М. Тритий в органической химии. М., Атомиздат, 1966. 78 с.

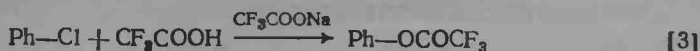
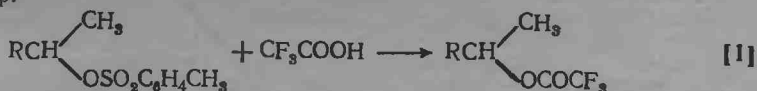
ТРИФЕНИЛМЕТИЛИРОВАНИЕ см. Тритилирование

ТРИФТОРАЦЕТОЛИЗ

Расщепление связей в молекуле органического соединения под действием трифторуксусной кислоты с образованием соответствующих трифторацетатов:



Например:

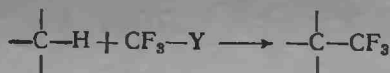


См. также Ацетоллиз.

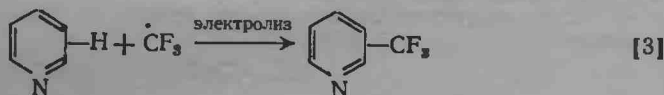
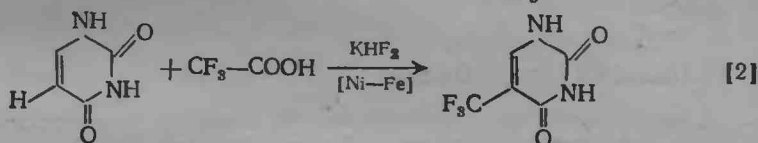
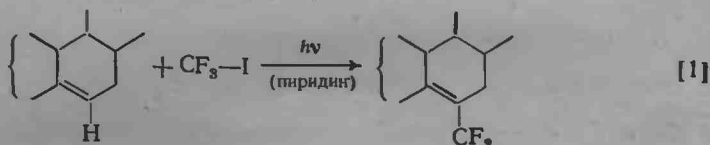
1. Mason T. J. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1975, p. 1664.
2. Смолина Т. А. и др. — ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 1119.
3. Bockmair G. e. a. — Electrochim. acta, 1978, v. 23, p. 21.
4. Спивак А. Ю. и др. — Ж. орг. хим., 1976, т. 12, с. 1210.
5. Bone J. A. e. a. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1975, p. 1447.

ТРИФТОРМЕТИЛИРОВАНИЕ

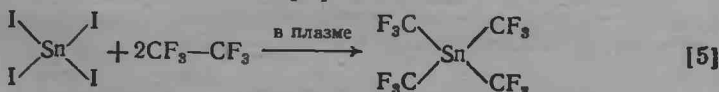
Введение трифторметильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



В качестве трифторметилирующих реагентов используют трифторметилиодид, трифторуксусную кислоту и др., например:



Трифторметилированием называют иногда замещение атома галогена на трифторметильную группу, например*:

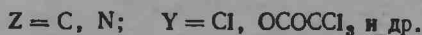
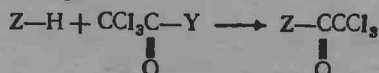


* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — трифторметилдигалогенирование, Sn-трифторметилденодирование.

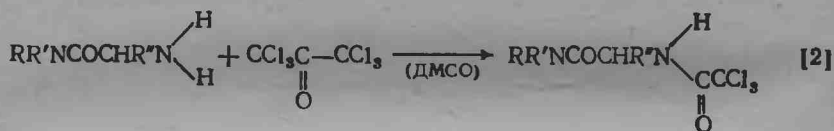
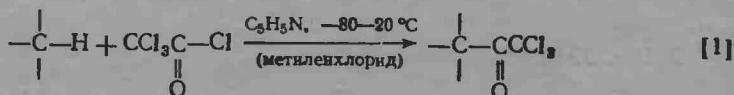
1. *Gotfredsen W. O., Vangedal S.* — *Acta chem. scand.*, 1961, Bd. 15, S. 1786.
2. Пат. 119423, 1976 г. (ГДР); CA, v. 86, 106645.
3. *Uiley J. H. P., Holman P. J.* — *Electrochim. Acta*, 1976, v. 21, p. 987.
4. *Kobayashi Y. e. a.* — *Tetrahedron Lett.*, 1979, p. 4071.
5. Пат. 3992424, 1974 г. (США); CA, v. 86, 72887.

ТРИХЛОРАЦЕТИЛИРОВАНИЕ

Введение трихлорацетильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



Например:



(рекомендуемый термин — N-трихлорацетилирование)

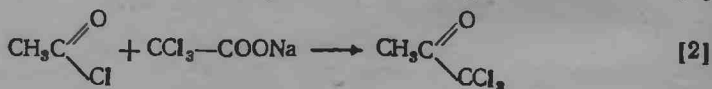
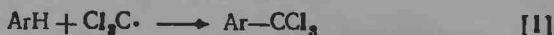
См. также Галогенацилирование.

1. *Brandänge S. e. a.* — *Acta chem. scand.*, 1973, v. 27, p. 433.
2. *Panetta C. A., Casanova T. G.* — *J. Org. Chem.*, 1970, v. 35, p. 2423.
3. *Sloan A. D. B.* — *Chem. and Ind.*, 1969, p. 1305.
4. *МакОми*, с. 24.

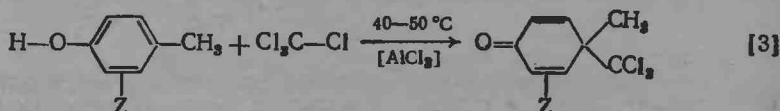
ТРИХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ

Введение трихлорметильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих способов.

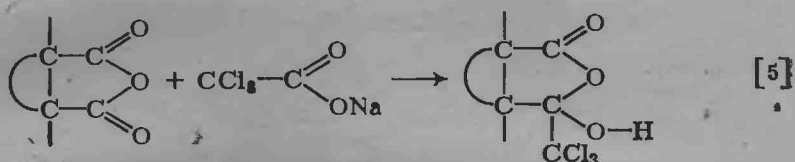
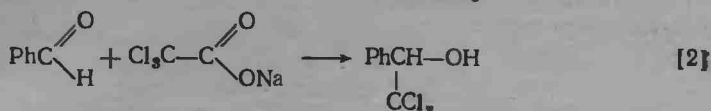
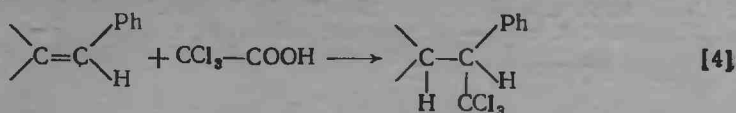
1. Замещение атома водорода или хлора на трихлорметильную группу, например:



Трихлорметилирование фенолов действием тетрахлорида углерода в присутствии хлорида алюминия с образованием *гем*-замещенных циклогексаниенов получило название реакции ЦИНКЕ — ЗУЛЯ:



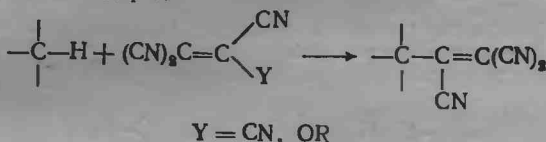
2. Присоединение трихлорметильной группы к атому водорода по кратной связи, например*:



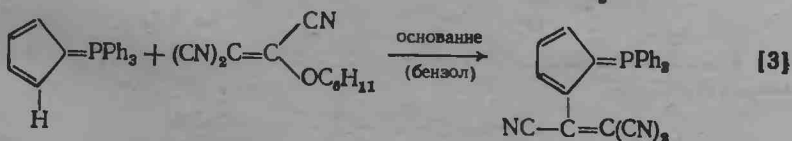
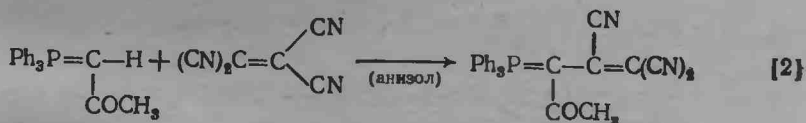
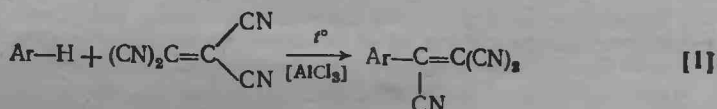
1. Arnold J. C. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 787.
2. Физер, т. 5, с. 462.
3. Именные реакции, с. 468.
4. Nanjo K. e. a. — Chem. Pharm. Bull., 1978, v. 26, p. 848.
5. Физер, т. 3, с. 448.

ТРИЦИАНВИНИЛИРОВАНИЕ

Введение трицианвинильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



Например:

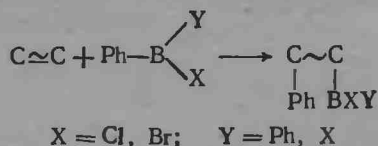


* Рекомендуемые термины — C=C- и O=C-гидротрихлорметилирование.

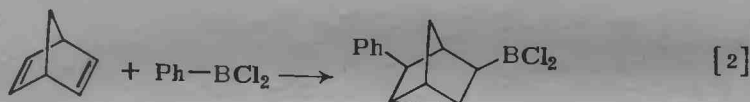
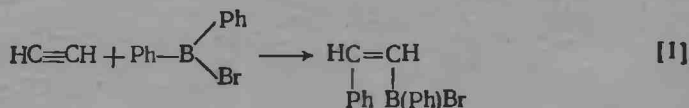
1. Зильберман Е. Н. Реакции нитрилов. М., Химия, 1972. с. 416.
2. Zbiral E. — Monatsh. Chem., 1965, Bd. 96, S. 1967.
3. Naan M. P. e. a. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1973, p. 1821.
4. Нефедов В. А. и др. — Ж. орг. хим., 1974, т. 10, с. 1553.

ФЕНИЛБОРИРОВАНИЕ

Присоединение фенильной группы и борсодержащего остатка по кратной углерод-углеродной связи:



Например:

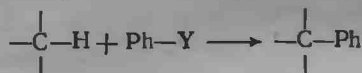


1. Lappert M. F., Prokai B. — J. Organometal. Chem., 1964, v. 1, p. 384.
2. Joy F. e. a. — J. Organometal. Chem., 1966, v. 5, p. 506.

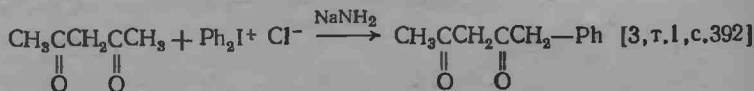
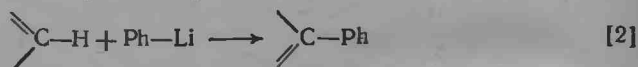
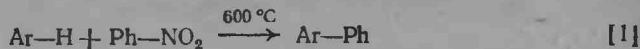
ФЕНИЛИРОВАНИЕ

Введение фенильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

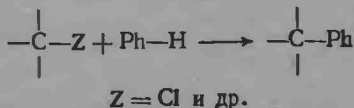
1. Замещение атома водорода на фенильную группу:



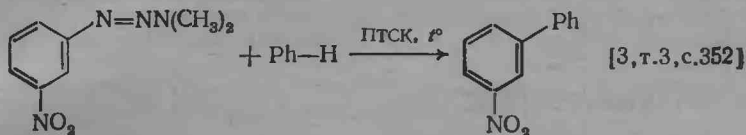
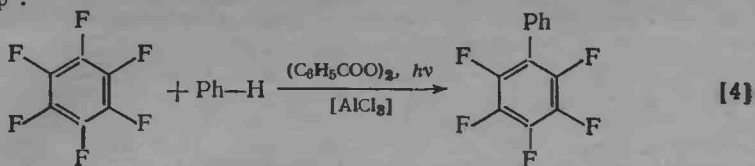
В качестве фенилирующих агентов используют фенильный радикал, фениллитий, фенилмеркурхлорид, соли фенилдиазония и др., например:



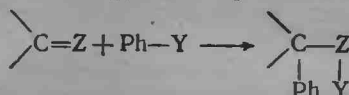
2. Замещение каких-либо групп или атомов, отличных от водорода, на фенильную группу:



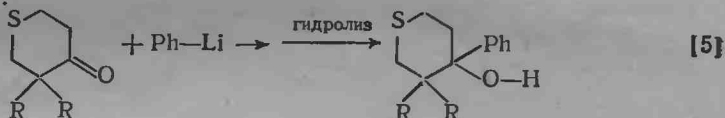
Например*:



3. Присоединение фенильной группы по кратным связям:



Например**:



См. также Арилирование.

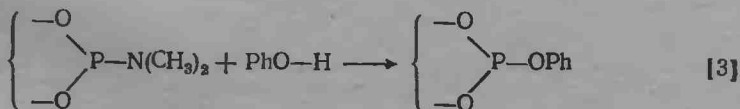
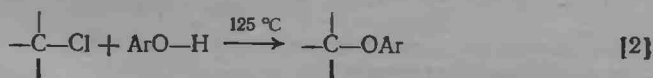
1. Fields E. K., Meyerson S. — J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 67.
2. Головин Е. Т. и др. — Ж. орг. хим., 1971, т. 7, с. 2597.
3. Физер.
4. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 311.
5. Maitlis P. M. The Organic Chemistry of Palladium. New York, Academic Press, 1971, v. 2, 216 p.

ФЕНОЛИЗ

Расщепление связей в молекуле органического соединения под действием фенолов с образованием соответствующих арилоксипроизводных:



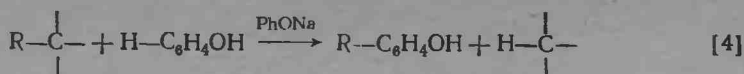
Например:



* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — фенилдефторирование, фенилдетриазенирование.

** Рекомендуемый термин O=C-гидрофенилирование.

Иногда фенолизом называют также отщепление углеводородного радикала под действием фенола с образованием оксифенилзамещенных соединений:

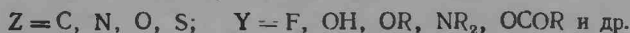
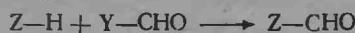


1. Takeuchi K. e. a. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, v. 48, p. 3419.
2. Okamoto K. e. a. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1975, p. 253.
3. Евдаков В. П., Бекетов В. П. — ЖОХ, 1975, т. 45, с. 1642.
4. Okamoto K. e. a. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1976, p. 1617.

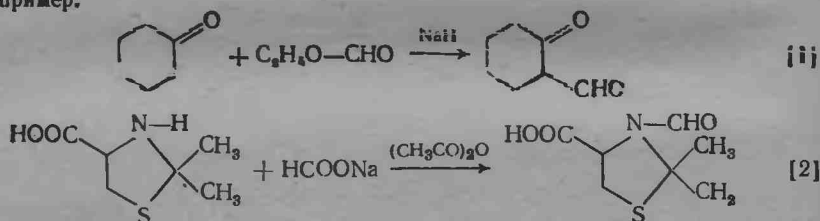
ФОРМИЛИРОВАНИЕ

Введение формильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

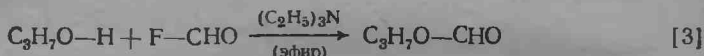
1. *Замещение* атома водорода на формильную группу действием муравьиной кислоты или ее производных:



Например:



(рекомендуемый термин — N-формилирование)

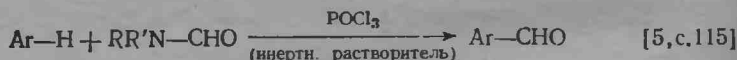


(рекомендуемый термин — O-формилирование)

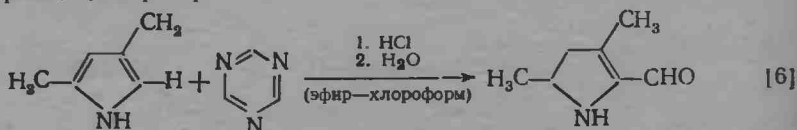


(рекомендуемый термин — S-формилирование)

Формилирование ароматических соединений действием N,N-дизамещенных формамидов и хлороксида фосфора получило название реакции ВИЛЬСМАЙЕ-ФА:

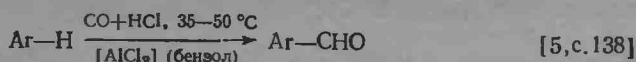


2. *Замещение* атома водорода на формильную группу, образующуюся в процессе реакции, например:

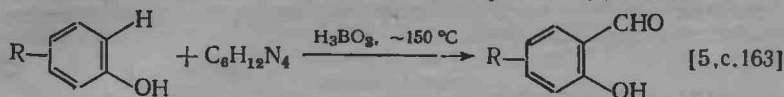


Введение формильной группы, образующейся из монооксида углерода и хлористого водорода, в ароматическое ядро называют реакцией ГАТТЕРМА-

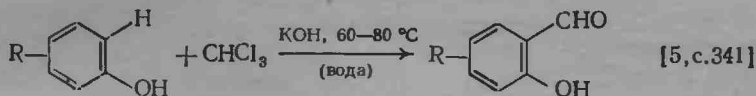
HA — KOXA:



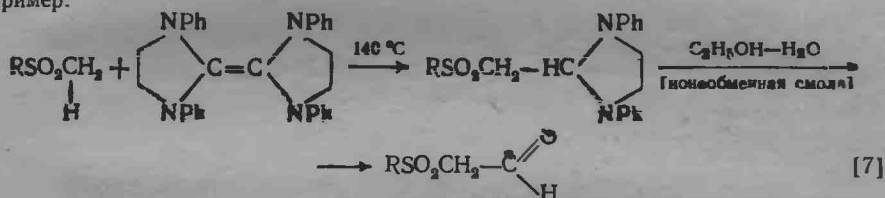
Формилирование фенолов при нагревании с уротропином и борной кислотой с последующим гидролизом получило название реакции ДАФФА:



Введение формильной группы, образующейся из хлороформа в щелочном растворе, называют реакцией РАЙМЕРА — ТИМАНА:

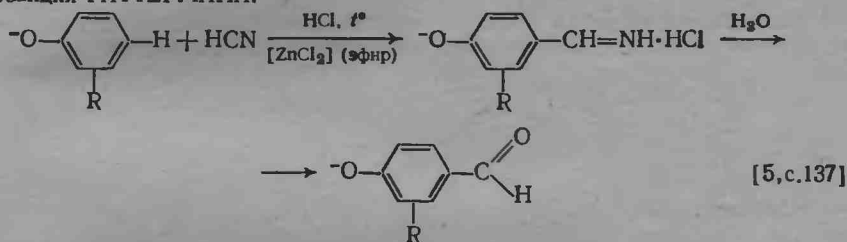


Непрямой способ замещения атома водорода на формильную группу в результате многостадийного процесса также называют формилированием, например:

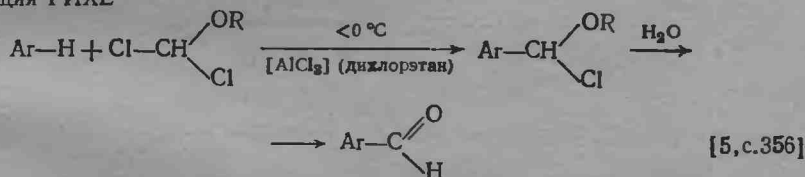


Некоторые из таких непрямых способов формилирования получили иные названия:

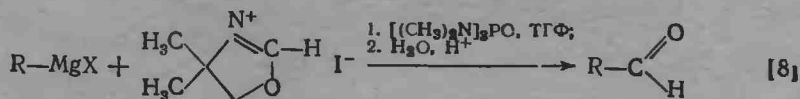
реакция ГАТТЕРМАНА:



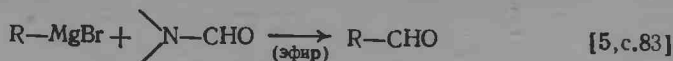
реакция РИХЕ



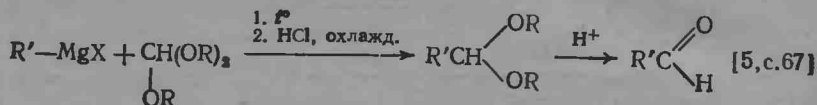
3. Замещение остатка MgX в реактивах Гриньяра на формильную группу (входящую в состав реагента или образующуюся в процессе реакции), например:



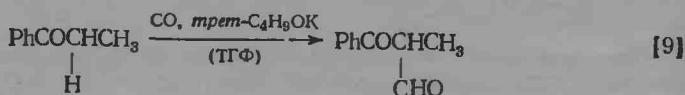
Формилирование реактивов Гриньяра дизамещенными формамидами получило название реакции БУВО:



Превращение реактивов Гриньяра в альдегиды взаимодействием с ортомуравьиным эфиром и последующим гидролизом образовавшегося ацетала называют реакцией БОДРУ — ЧИЧИБАВИНА:



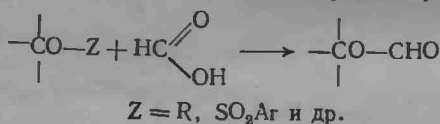
4. Внедрение монооксида углерода в связь углерод — водород или азот — водород, например:



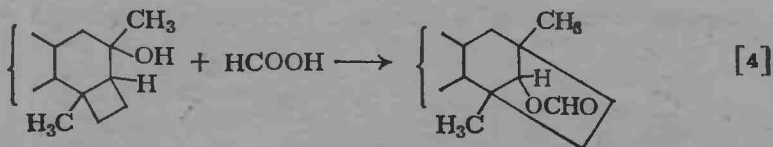
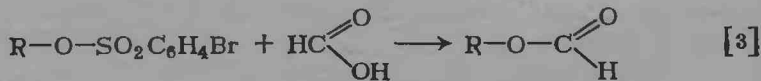
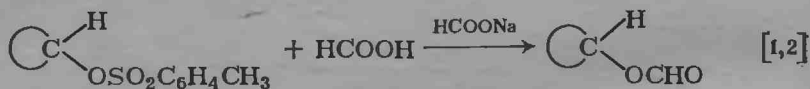
1. Физер, т. 2, с. 322.
2. King F. E. e. a. — J. Chem. Soc., 1957, p. 880.
3. Olah G. A., Kuhn S. J. — J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 2380.
4. Bax P. S., Stevens W. — Rec. Trav., 1970, v. 89, p. 265.
5. Именные реакции.
6. Kreutzberger A. — Angew. Chem., 1967, Bd. 79, S. 978.
7. Wanzlick H.-W., Ahrens H. — Chem. Ber., 1966, Bd. 99, S. 1580.
8. Meyers A. J., Collington E. C. — J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 6676.
9. Roch L.-M. — C. r. Acad. sci. C, 1966, v. 263, p. 1026.

ФОРМОЛИЗ

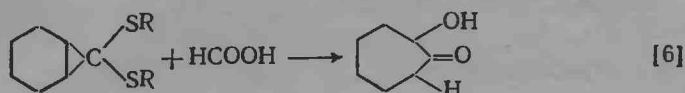
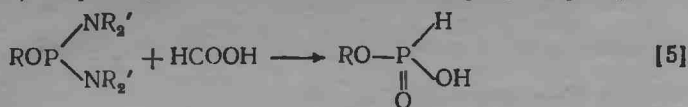
Расщепление связей в молекуле органического соединения под действием муравьиной кислоты с образованием соответствующих форматов:



Например:



Кроме того, формолизом называют расщепление связей под действием муравьиной кислоты, сопровождающееся окислением молекулы, например:

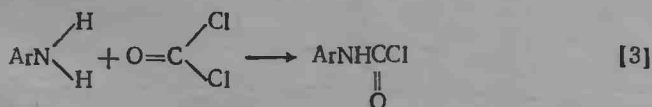
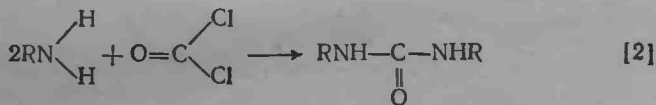
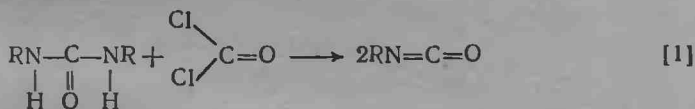
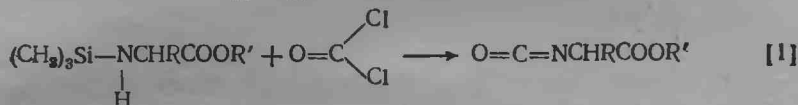
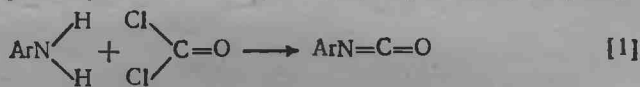


1. Bone J. A. e. a. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1975, p. 1447.
2. Maskill H. — Ibid., p. 1850.
3. Bly R. S. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 204.
4. Ohjune Y. e. a. — Tetrahedron Lett., 1976, p. 2869.
5. Нифантьев Э. Е. Химия фосфорорганических соединений. М., Изд-во МГУ, 1971, с. 71.
6. Seebach D., Braun M. — Angew. Chem., Int. Ed., 1972, v. 11, p. 49.
7. Kidwai M. — Synth. Commun., 1979, v. 9, p. 363.

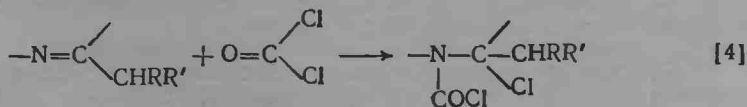
ФОСГЕНИРОВАНИЕ

Взаимодействие молекулы органического соединения с фосгеном, сопровождающееся образованием соединений разных классов, содержащих фрагмент $\text{C}=\text{O}$.

Наиболее изучено фосгенирование аминов, амидов, карбамидов, например:



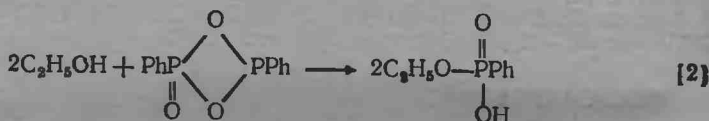
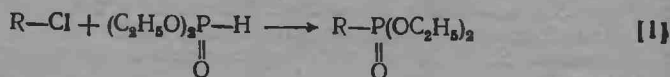
Некоторые реакции фосгенирования проходят по типу присоединения, например:



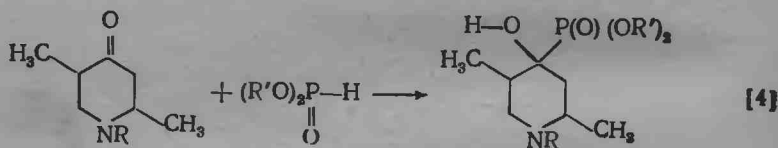
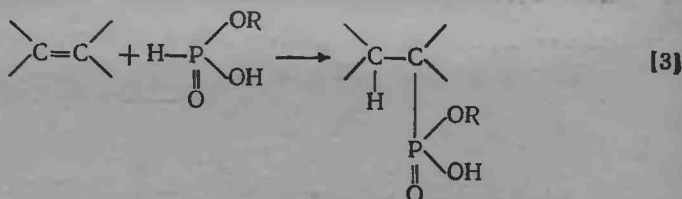
1. *Foerst W.* Neuere Methoden der Präparativen organischen Chemie. Berlin, Weinheim, Verl. Chem., 1970, Bd. 6, S. 212.
2. *Lenoir J.* Les operations de la synthese organique. Paris, Les presses Documentaires, 1960, p. 206.
3. *Ворожцов Н. Н.* Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М., Госхимиздат, 1955, с. 543.
4. *Kiefer H.* — Synthesis, 1972, p. 39.
5. РИМИОС, т. 22, с. 173, 179.

ФОСФОНИЛИРОВАНИЕ

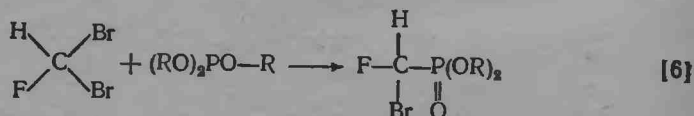
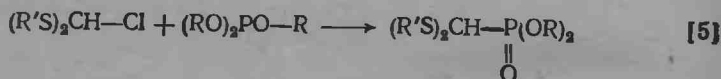
Получение эфиров фосфоновых кислот из соединений других классов в результате реакций замещения*:



присоединения**:



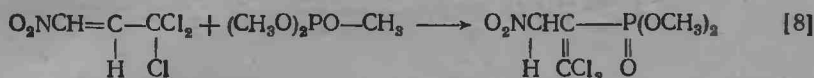
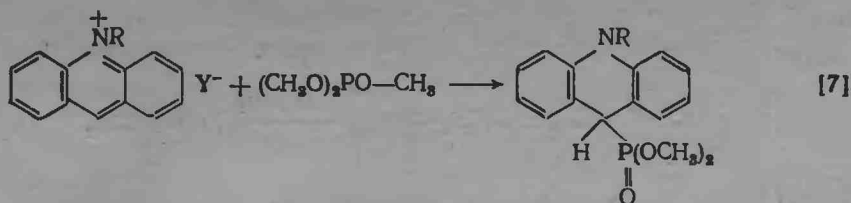
перегруппировки***:



* По номенклатуре реакций замещения первая реакция может быть названа более точно — диэтилфосфонеохлорирование.

** Рекоменгуемый термин — C=C-гидрофосфонилование.

*** Превращение триалкилфосфитов в фосфонаты при реакции с алкилгалогенидами получило название перегруппировки АРБУЗОВА.

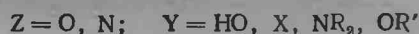
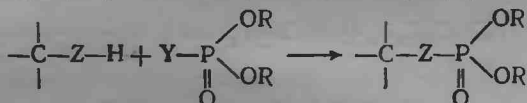


1. Coutrot Ph. e. a. — Synthesis, 1976, p. 107.
2. Cherbullez E. e. a. — Helv. chim. acta, 1961, Bd. 44, S. 1824.
3. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М., Госхимиздат, 1955, с. 543.
4. Азербайев И. Н. — Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., 1975, т. 25, № 6, с. 55.
5. Mlotkowska B. e. a. — J. Prakt. Chem., 1977, Bd. 319, S. 17.
6. Burton D. J., Flynn R. M. — J. Fluorine Chem., 1977, v. 10, p. 329.
7. Akiba K. e. a. — Synthesis, 1977, p. 862.
8. Борисова Е. А. — ЖОХ, 1977, т. 47, с. 2622.
9. Именные реакции, с. 20.

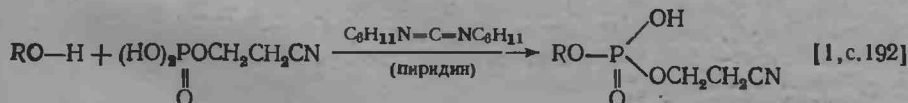
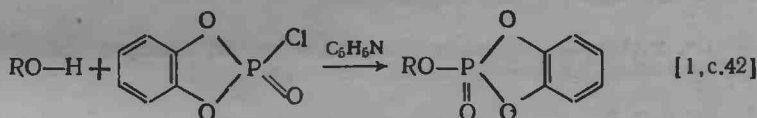
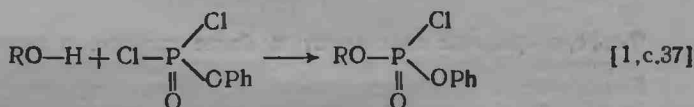
ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ

Превращение органического соединения в производное фосфорной кислоты с использованием следующих основных способов.

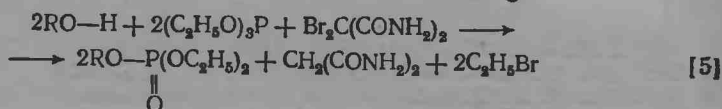
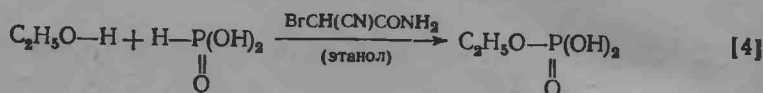
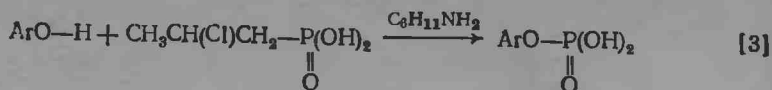
1. Замещение атома водорода на остаток фосфорной кислоты или диалкилфосфорильную группу при реакции с производными фосфорной кислоты:



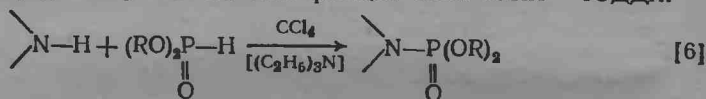
Например:



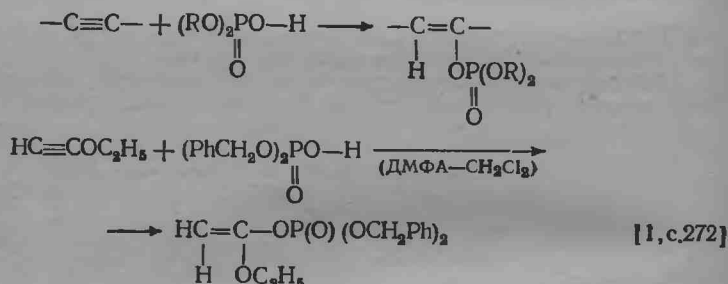
2. Замещение атома водорода на фосфорильную группу при реакции с производными различных кислот фосфора (фосфористой, фосфоновых и др.), например:



Фосфорилирование аминов диалкилфосфитами в присутствии оснований и тетрахлорида углерода получило название реакции АТЕРТОНА — ТОДДА:



3. Присоединение эфиров фосфорной кислоты к замещенным ацетиленам, например:



Фосфорилирование определяют и более широко, а именно, как «замещение подвижного атома водорода различными остатками кислот фосфора» [7].

Биологическое фосфорилирование, осуществляемое под действием ферментов, играет важную роль в процессах обмена веществ.

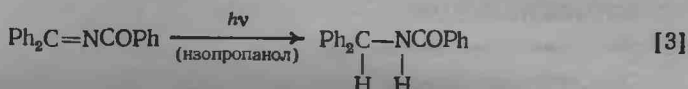
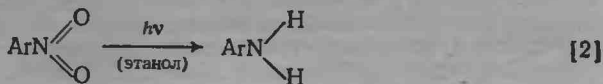
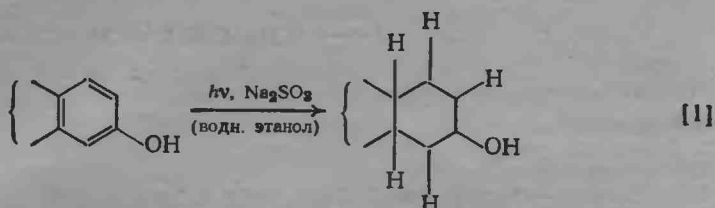
См. также Окислительное фосфорилирование, Перефосфорилирование, Фосфонилирование, Хлорфосфонирирование.

1. Физер, т. 4.
2. Takaki H., Shimada Y. — Chem. and Pharm. Bull., 1973, v. 21, p. 445.
3. Maynard J. A., Swan J. M. — Proc. Chem. Soc., 1963, p. 61.
4. Obata T. e. a. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1966, v. 39, p. 1040.
5. Физер, т. 1, с. 270.
6. Именные реакции, с. 24.
7. Краткая химическая энциклопедия. М., Советская энциклопедия, 1967, т. 5, с. 504.
8. Курби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. Пер. с англ./Под ред. А. Н. Пудовика, М., Мир, 1971, с. 381.
9. Cremllyn R. J. W., Khattak J. — Phosphorus, 1976, v. 6, p. 237.

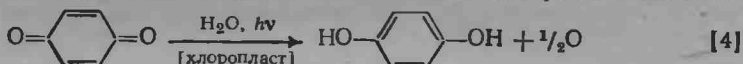
ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ

(Фотохимическое восстановление)

Восстановление органических соединений под действием УФ-излучения, например:



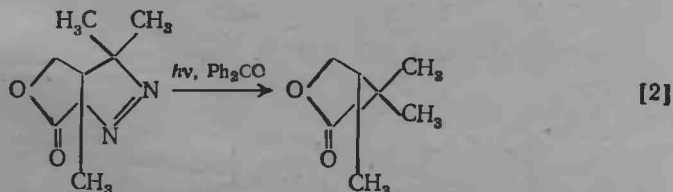
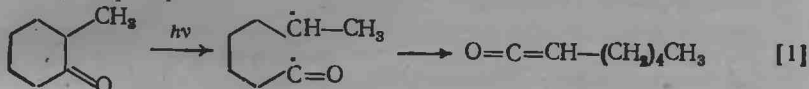
Фотохимическое восстановление хинонов и других акцепторов электронов в присутствии изолированных хлоропластов носит название реакции ХИЛЛА:



1. Физер, т. 5, с. 325.
2. Finnegan R. A., Knutson D. — J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 1670.
3. Okada T. e. a. — Tetrahedron Lett., 1969, p. 927.
4. Именные реакции, с. 451.
5. Coxon J. M., Halton B. Organic Photochemistry. London, Cambridge Univ., 1974. 196 p.
6. Шёнберг А. Препаративная органическая фотохимия. Пер. с нем./Под ред. А. Н. Коста. М., Издательский, 1963. 443 с.
7. Введение в фотохимию органических соединений. Ред. Г. О. Беккер. Пер. с нем./Под ред. А. В. Ельцова. М., Химия, 1976, с. 304.

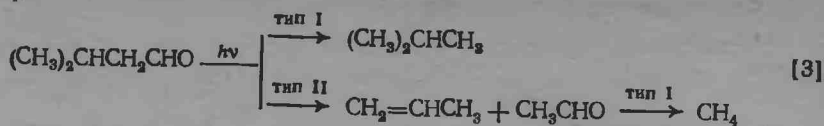
ФОТОЛИЗ

Расщепление связей в молекуле органического соединения под действием УФ-излучения, например:



Фотолиз карбонильных соединений с последующим превращением образовавшихся свободных радикалов [декарбонилированием (тип I) или водородным

сдвигом и элиминированием (тип II)] получил название реакции НОРРИША, например:



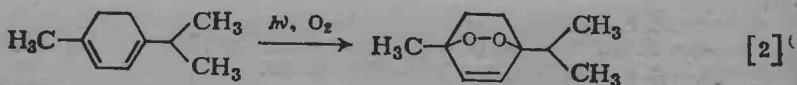
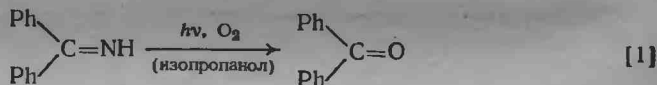
Фотолиз и, в частности, импульсный фотолиз, широко используется для изучения механизма и кинетики быстрых реакций.

1. Несмеянов, т. 1, с. 521.
2. Физер, т. 5, с. 95.
3. Именные реакции, с. 299.
4. Ishikawa M. — Pure and Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 11—18.
5. Pfau M., Inlliard M. — Bull. Soc. Chem. France, 1977, № 7—8, pt. 2, p. 785.
6. Itagawa I., Yochikawa M. — Heterocycles, 1977, v. 8, p. 783.
7. Введение в фотохимию органических соединений. Ред. Г. О. Беккер. Пер. с нем./Под ред. А. В. Ельцова. М., Химия, 1976, с. 161.

ФОТООКИСЛЕНИЕ

(Фотохимическое окисление)

Окисление органических соединений кислородом при облучении УФ-светом, например:



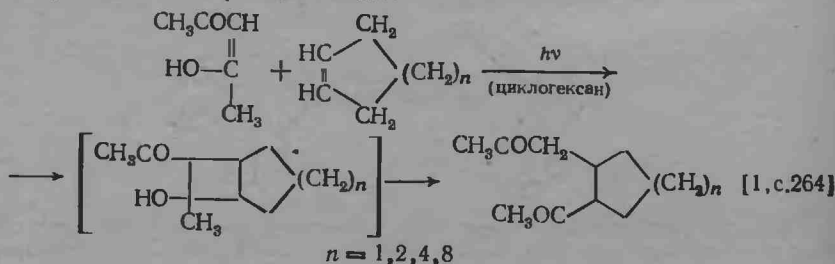
См. также Фотохимические реакции.

1. Toshima N., Hirai H. — Tetrahedron Lett., 1970, p. 443.
2. Фьюзон, с. 611.
3. Kan R. O. Organic Photochemistry. New York, McGraw-Hill Book Co., 1966. 293 p.
4. Coxon J. M., Halton B. Organic Photochemistry. London, Cambridge Univ., 1974. 196 p.
5. Введение в фотохимию органических соединений. Ред. Г. О. Беккер. Пер. с нем./Под ред. А. В. Ельцова. М., Химия, 1976, с. 320.

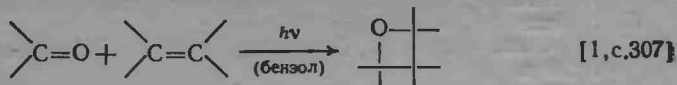
ФОТОПРИСОЕДИНЕНИЕ

Реакции присоединения под действием УФ-излучения.

Фотоприсоединение ацетилацетона к циклоолефинам с образованием дикетонов получило название реакции МАЙО:



Фотохимическое циклоприсоединение альдегидов или кетонов к олефинам с образованием оксетанов называют реакцией ПАТЕРНО — БЮХИ:



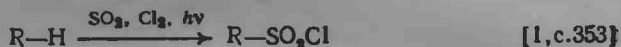
См. также Фотохимические реакции.

1. Именные реакции.
2. Джилкрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. Пер. с англ./Под ред. Б. Л. Дяткина. М., Мир, 1976, с. 238.
3. Введение в фотохимию органических соединений. Ред. Г. О. Беккер. Пер. с нем./Под ред. А. В. Ельцова. М., Химия, 1976, с. 229.
1. Именные реакции.

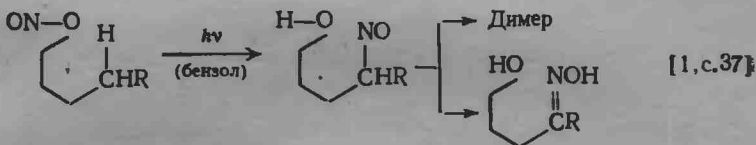
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Превращения органических соединений, протекающие под действием УФ-излучения.

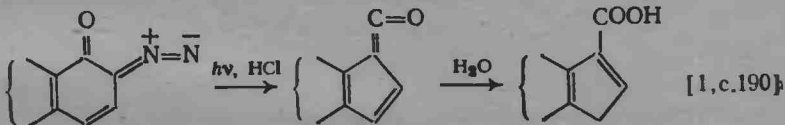
Фотохимическое хлорсульфонирование алканов действием сернистого ангидрида и хлора получило название реакции **РИДА**:



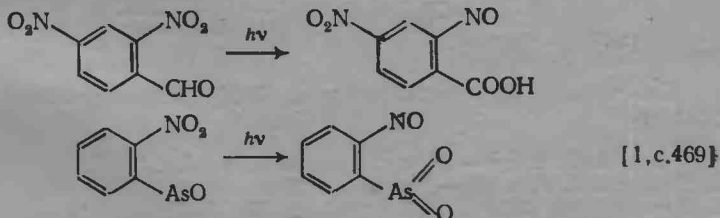
Фотохимическую перегруппировку нитритов в нитрозосоединения, претерпевающие затем изомеризацию или димеризацию, называют перегруппировкой **БАРТОНА**:



При облучении УФ-светом о-хинондиазидов происходит сужение цикла и образование кетенов, которые легко превращаются в кислоты (реакция ЗЮСА):



Фотонизомеризация ароматических нитросоединений в нитрозосоединения с миграцией атома кислорода к *орто*-заместителю носит название реакции ЧА-МИЧАНА:



См. также Фотовосстановление, Фотолиз, Фотоокисление, Фотоприсоединение.

1. Именные реакции.
2. *Ninomiya I. e. a.* — Heterocycles, 1977, v. 6, p. 1730.
3. Шёнберг А. Препаративная органическая фотохимия. Пер. с нем./Под ред. А. Н. Коста. М., Издательство, 1963. 443 с.
4. *Saxon J. M., Halton B.* Organic Photochemistry. London, Cambridge Univ., 1974. 196 p.
5. Введение в фотохимию органических соединений. Ред. Г. О. Беккер. Пер. с нем./Под ред. А. В. Ельцова. М., Химия, 1976, с. 348.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ см. Фотовосстановление

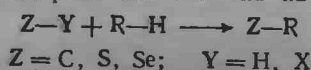
ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ см. Фотоокисление

ФРАГМЕНТАЦИЯ см. Расщепление

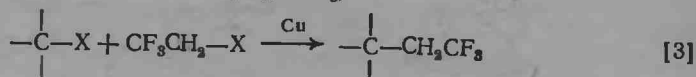
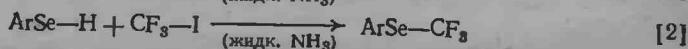
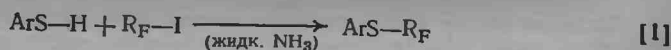
ФТОРАЛКИЛИРОВАНИЕ

Введение фторалкильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных методов.

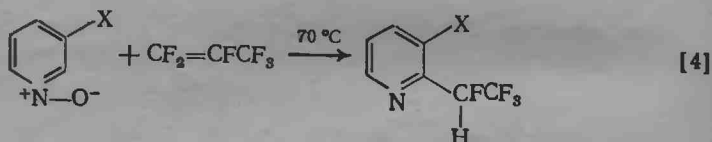
1. Замещение атома водорода или галогена на фторалкильную группу:



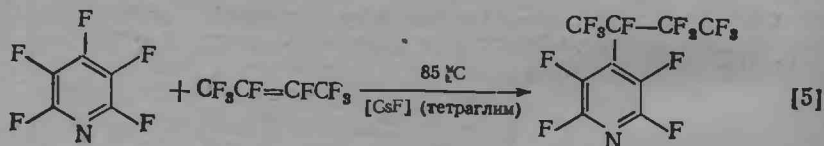
Например:



(рекомендуемый термин — фторалкилдегалогенирование)



2. Присоединение молекулы к фторолефину, например:



См. также Дифторметилирование, Перфторалкилирование, Трифторметилирование.

1. Попов В. И. и др. — Ж. орг. хим., 1977, т. 13, с. 2135.
2. Волощук В. Г. и др. — Там же, с. 2008.
3. Пат. 3408411, 1968 г. (СИИА); CA, v. 70, 57375.
4. *Banks R. E. e. a.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1976, p. 1226.
5. *Chambers R. D. e. a.* — J. Fluor. Chem., 1975, v. 6, p. 5—18.
6. *Krause L. I., Morrison I. A.* — J. Chem Soc. Chem. Commun., 1980, p. 671.

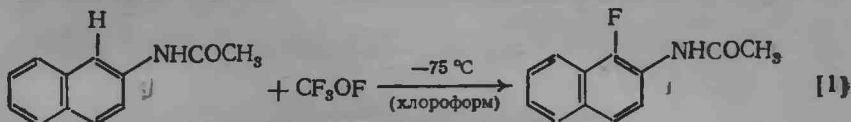
ФТОРИРОВАНИЕ

Введение атома фтора в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

1. Замещение атома водорода на фтор:

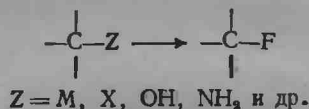


В качестве фторирующих агентов применяют фтор, фтористый водород, фториды металлов и неметаллов, перхлорилфторид, фторалкилтипофториты, N-фторамины и др., например:

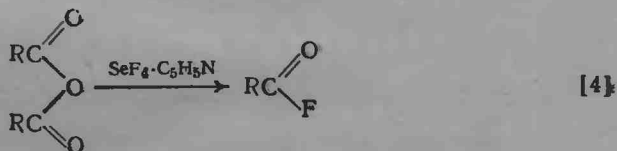
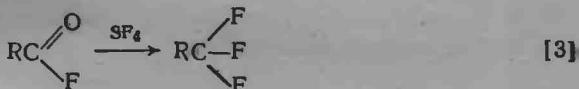
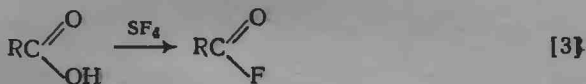


Электрохимическое фторирование в безводном фтористом водороде получило название реакции САЙМОНСА [2, с. 368].

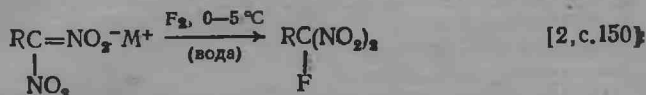
2. Замещение групп или атомов, отличных от водорода, на фтор:



Например*:

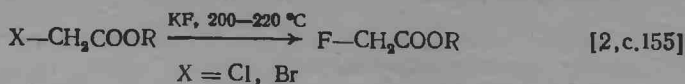


Фторирование щелочных солей полинитроалканов элементарным фтором в воде с образованием α -фторнитроалканов получило название реакции ГРАУСКАСА:

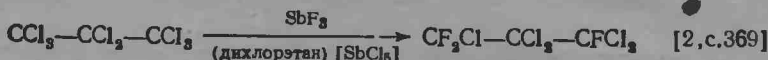


* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — фтордегидроксилирование, фтордесоксигенирование, фтордеацилирование.

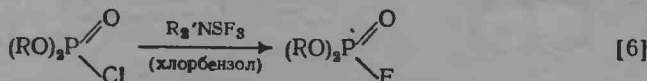
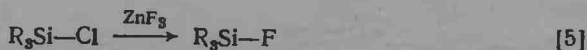
Замещение галогена в эфирах галогенуксусных кислот на фтор при действии фторида калия называют реакцией ГРИШКЕВИЧА-ТРОХИМОВСКОГО — МАК-КОМБИ:



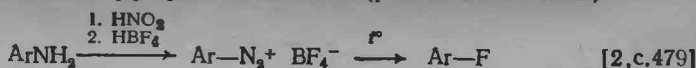
В полигалогенидах при действии трифторида сурьмы происходит лишь частичный обмен галогена на фтор (реакция СВАРТСА), например:



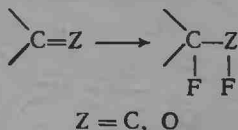
Фторирование у атомов фосфора, кремния, серы и др. также часто осуществляют путем обмена галогена, например*:



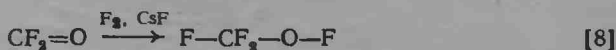
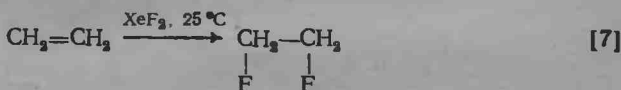
Одним из основных методов фторирования ароматического ядра является термическое разложение борфторидов диазония (реакция ШИМАНА):



3. Присоводинение атомов фтора по двойной связи:



В качестве фторирующих агентов успешно используют дифторид ксенона, тетрафторид свинца и др., например**:



См. также Галогенфторирование, Нитрофторирование.

1. Barton D. H. e. a. — J. Chem. Soc. Chem. Commun, 1968, p. 806.

2. Именные реакции.

3. Физер, т. 3, с. 262.

4. Olah G. A. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 925.

5. Пономаренко В. А., Изгнatenко М. А. Химия фторкремнийорганических соединений. М., Наука, 1979, с. 41.

* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — Si-фтордегалогенирование, Р-фтордегалогенирование, S-фтордегалогенирование.

** Рекомендуемые термины — C=C-, C=O-дифторирование.

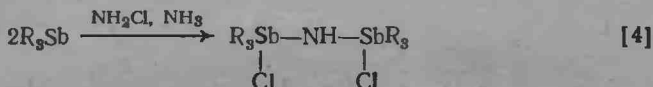
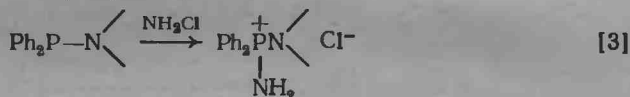
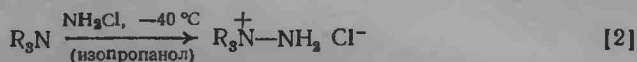
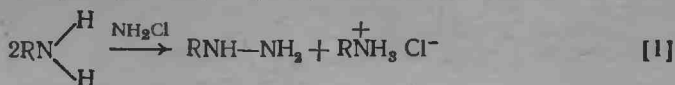
6. Markovski L. N., Pashinnik V. E. — Synthesis, 1975, p. 801.
7. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 410.
8. Синтезы фторорганических соединений. М., Химия, 1973, с. 27.
9. РИМИОС, т. 15, с. 7; т. 22, с. 40.
10. Ishikawa N. e. a. — J. Synth. Org. Chem. Jap., 1979, v. 37, p. 606.

ХЕЛАТИРОВАНИЕ см. Комплексообразование

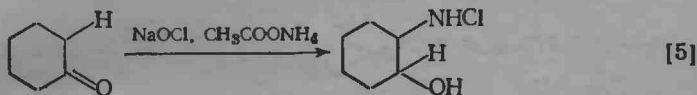
ХЛОРАМИНИРОВАНИЕ

Взаимодействие органических соединений с хлораммином, приводящее к образованию соединений, содержащих NH_2 - или NH -группы.

Термином «хлораминирование» называют различные реакции, протекающие по типу замещения или присоединения, например:



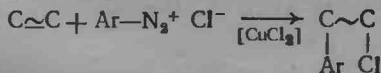
Хлораминированием называют иногда введение хлораминогруппы:



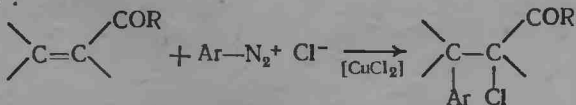
1. Utvary K. — Monatsh. Chem., 1968, Bd. 99, S. 1473.
2. Appel R., Haenssgen D. — Chem. Ber., 1970, Bd. 103, S. 3733.
3. Clemens D. F., Perkinson W. E. — Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 333.
4. McKenney R. L., Sisler H. H. — Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 1178.
5. Пат. 1325971, 1973 г. (Англия); CA, v. 80, 3175.

ХЛОРАРИЛИРОВАНИЕ

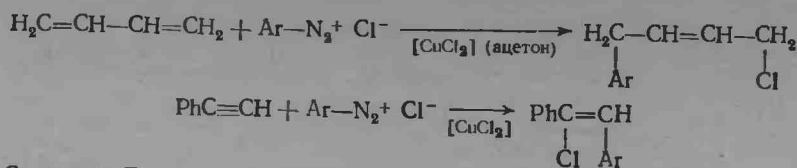
Введение атома хлора и арильной группы в молекулу в результате присоединения по кратной углерод-углеродной связи:



Например*:



* Рекомендуемый термин — $\text{C}=\text{C}$ -арилхлорирование.

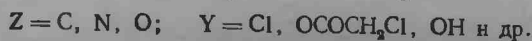
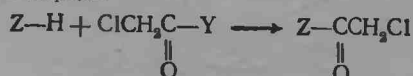


См. также Галогенарилрование.

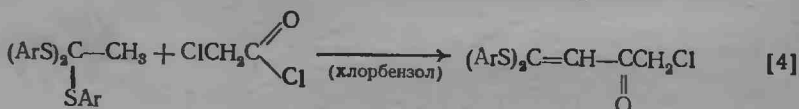
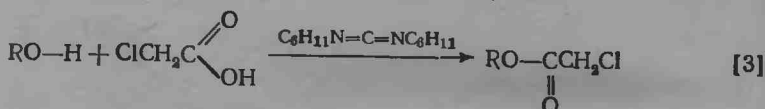
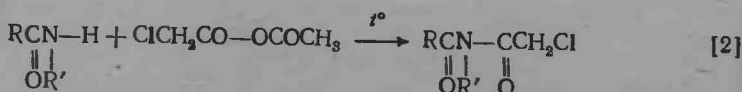
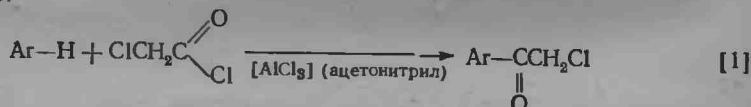
1. Фрейдлина Р. Х. и др. Методы элементоорганической химии. Хлор, алифатические соединения. М., Наука, 1973, с. 175—182.
2. Ганущак Н. И. и др. — Ж. орг. хим., 1968, т. 4, с. 222.
3. Бабаян В. О. и др. — Арм. хим. ж., 1969, т. 22, с. 805.

ХЛОРАЦЕТИЛИРОВАНИЕ

Введение хлорацетильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



Например:



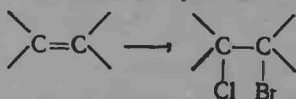
1. Бокова А. И., Сидорова Н. Г. — Ж. орг. хим., 1969, т. 5, с. 1123.
2. Светкин Ю. В., Минлибаева А. Н. — ЖОХ, 1965, т. 35, с. 836.
3. МакОми, с. 113.
4. Hojo M., Masuda R. — J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 963.

ХЛОРАЦЕТОКСИЛИРОВАНИЕ см. Ацетоксихлорирование

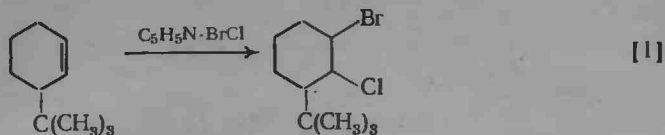
ХЛОРБРОМИРОВАНИЕ

(Бромхлорирование)

Введение атомов хлора и брома в молекулу органического соединения путем присоединения по двойной углерод-углеродной связи:



Хлорбромирование осуществляют действием хлористого брома, смесей N-бромацетамид — соляная кислота, пентахлорид сурьмы — бром и др.; как правило, образуются продукты *транс*-присоединения, например:



1. Bellucci G. e. a. — J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 2562.
2. Физер, т. 1, с. 127.
3. Uemura S. e. a. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1974, v. 47, p. 143.

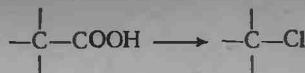
ХЛОРГИДРИНИРОВАНИЕ см. Гипохлорирование

ХЛОРГИДРИРОВАНИЕ см. Гидрохлорирование

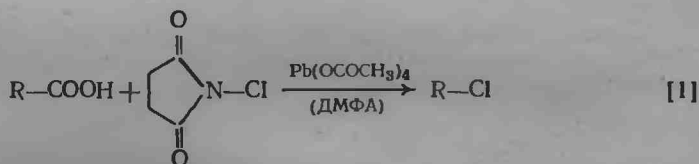
ХЛОРГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ см. Гипохлорирование

ХЛОРДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ

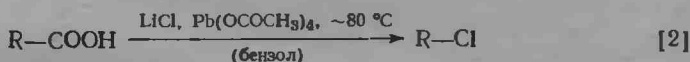
Замещение карбоксильной группы карбоновых кислот на атом хлора:



Например:



Хлордекарбоксилирование действием хлорида лития и тетраацетата свинца получило название реакции КОТИ:



1. Becker K. B. e. a. — Synthesis, 1973, p. 493.
2. Именные реакции, с. 231.
3. Фрейдлина Р. Х. и др. Методы элементоорганической химии. Хлор, алифатические соединения. М., Наука, 1973, с. 426.
4. Monnier M., Aycard J.-P. — Can. J. Chem., 1979, v. 57, p. 1257.

ХЛОРИНОЛИЗ см. Хлоролиз

ХЛОРИРОВАНИЕ

Введение хлора в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

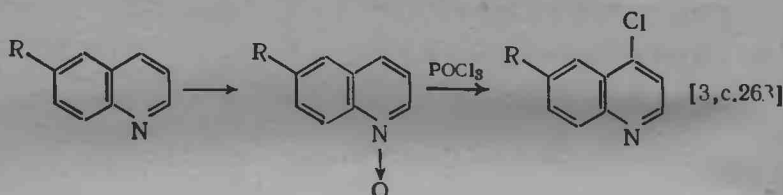
1. Замещение атома водорода на хлор:



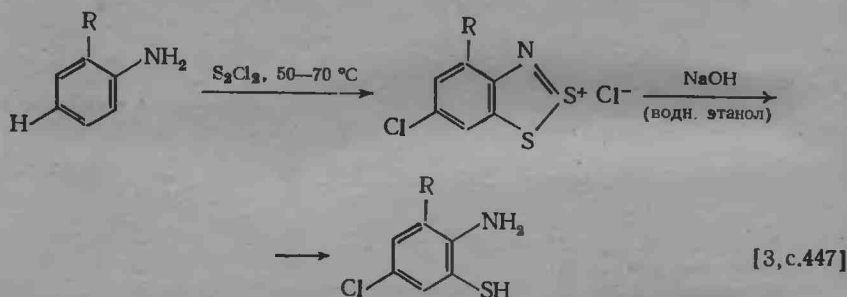
В качестве хлорирующих агентов применяют элементарный хлор, сульфурил-хлорид, тioniлхлорид, однохлористую серу, пентахлорид фосфора и др., например:



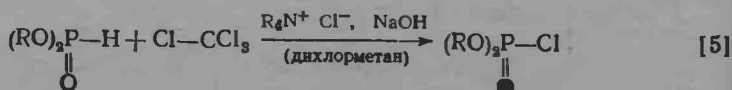
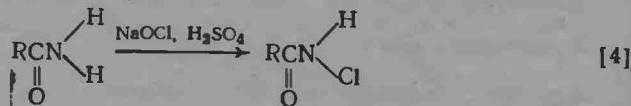
Хлорирование ароматического ядра в хинолинах хлорокисью фосфора является стадией получения хлорхинолинов через N-оксиды (реакция МАЙЗЕН-ХАЙМЕРА):



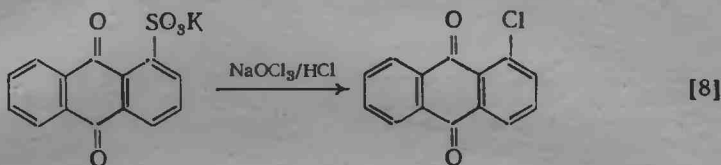
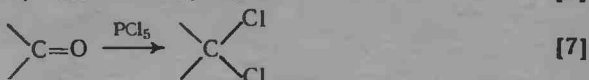
Первой стадией превращения ароматических аминов в 2-амино-5-хлортиофенолы (реакция ХЕРЦА) является хлорирование ароматического ядра под действием однохлористой серы и образование хлоридов тиазония:



Хлорирование осуществляют также у атомов азота (N-хлорирование), фосфора (P-хлорирование) и др., например:



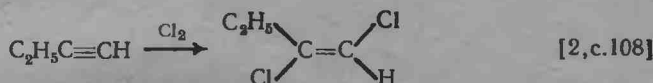
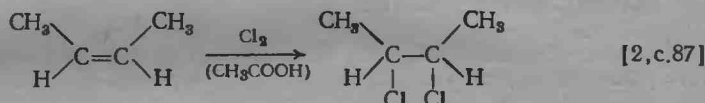
2. Замещение групп или атомов, отличных от водорода, на хлор, например*:



3. Присоединение хлора по кратной углерод-углеродной связи**:



Например:



См. также Аллилхлорирование, Ацетоксихлорирование, Метоксихлорирование, Нитрозохлорирование, Оксихлорирование, Хлорбромирование, Хлордекарбонилирование, Хлоридирование, Хлорфторирование.

1. Физер, т. 1.

2. Кери — Сандберг.

3. Именные реакции.

4. Bachand C. e. a. — J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 3136.

5. Gajda T., Zwirzak A. — Synthesis, 1976, p. 243.

6. Squires T. G. e. a. — J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 134.

7. Scheeren G. W., Brown P. M. — Synthesis, 1975, p. 527.

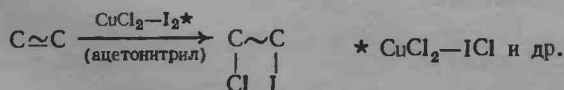
8. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М., Госхимиздат, 1955, с. 212.

9. Фрейдлина Р. Х. и др. Методы элементоорганической химии. Хлор, алифатические соединения. М., Наука, 1973, с. 249—296.

ХЛОРИДИРОВАНИЕ

(Иодхлорирование)

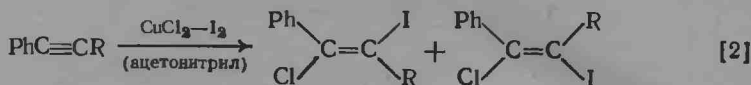
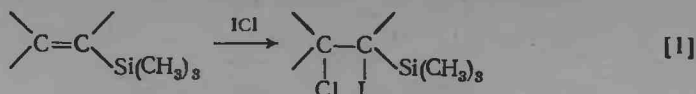
Введение атомов хлора и иода в молекулу органического соединения путем присоединения по кратной углерод-углеродной связи:



* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — хлордегидрохлорирование, хлордеоксигенирование, хлордесульфирование.

** Рекомендуемый термин — $C \equiv C$ -дихлорирование.

Например:

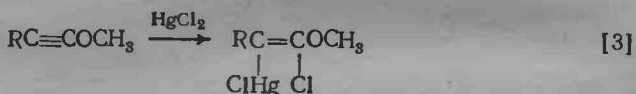
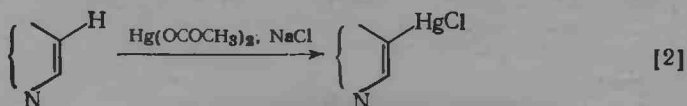
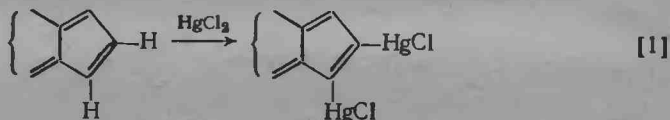


1. Miller R. B., McGarvey G. — Synth. Commun., 1978, v. 8, p. 291.
2. Uemura S. e. a. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1975, p. 925.
3. Uemura S. e. a. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1977, p. 676.
4. Uemura S. e. a. — Chem. Lett., 1979, p. 1357.

ХЛОРКАРБОНИЛИРОВАНИЕ см. Хлорформилирование

ХЛОРМЕРКУРИРОВАНИЕ

Введение группы ClHg — в молекулу органического соединения в результате реакции замещения или присоединения, например:

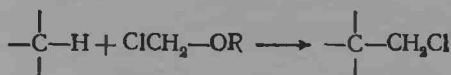


1. Anderson A. G. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 6321.
2. Bergstrom D. E., Ruth J. L. — J. Carbohydr., Nucleosides, Nucleatides, 1977, v. 4, p. 257—269.
3. Казанкова М. А. и др. — ЖОХ, 1975, т. 45, с. 712.
4. Макарова Л. Г., Несмеянов А. Н. Методы элементоорганической химии. Рутъ. М., Наука, 1965, с. 93, 99.
5. Larock R. C. e. a. — J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 131.

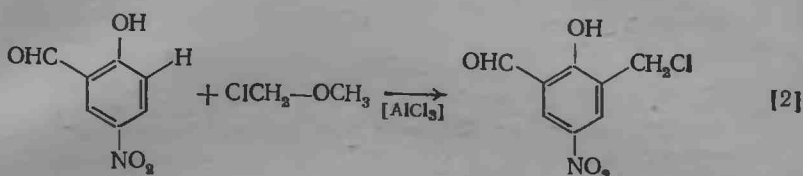
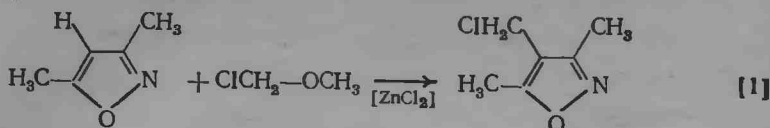
ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ

Введение хлорметильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода с использованием следующих основных способов.

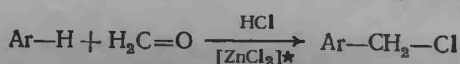
1. Взаимодействие с хлорметилалкиловыми эфирами:



Например:

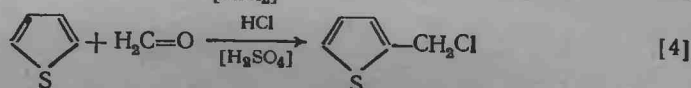
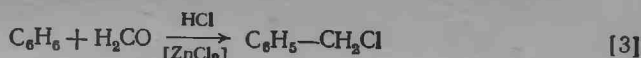


2. Взаимодействие ароматических соединений с формальдегидом и хлористым водородом в присутствии кислот Льюиса* или протонных кислот:

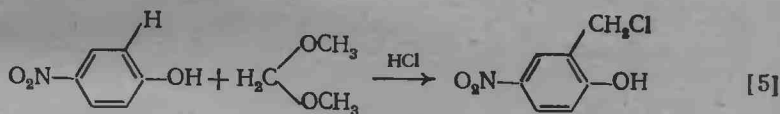


* AlCl_3 , SnCl_4 и др.

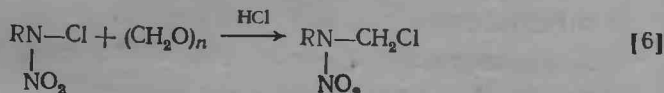
Например:



В некоторых случаях вместо формальдегида успешно используют метилаль, например:



Хлорметилированием называют также введение хлорметильной группы в азотсодержащие соединения к атому азота замещением атома хлора**:



1. Поконова Ю. В. Галоидэфиры. Л., Химия, 1966, с. 73, 131.

2. Физер, т. 4, с. 135; т. 7, с. 618.

3. Именные реакции, с. 61.

4. Бельский Л. И. и др. — Усп. хим., 1977, т. 46, с. 1698—1719.

5. Физер, т. 2, с. 256.

6. Фридман А. Л. и др. — Ж. орг. хим., 1975, т. 11, с. 1187.

* Это превращение получило название реакции БЛАНА.

** По номенклатуре реакций замещения эта реакция может быть названа более точно — N-хлорметилдехлорирование.

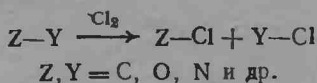
ХЛОРМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ см. Метоксихлорирование

ХЛОРНИТРОЗИЛИРОВАНИЕ см. Нитрозохлорирование

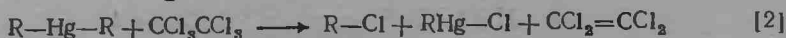
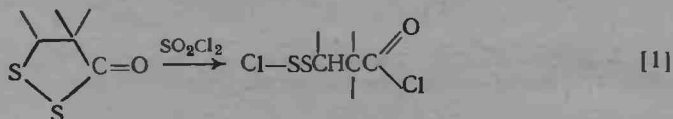
ХЛОРОЛИЗ

(Хлориолиз)

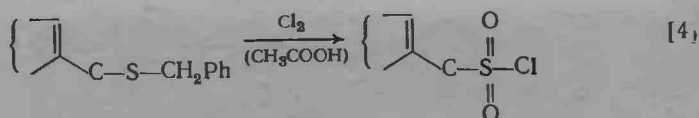
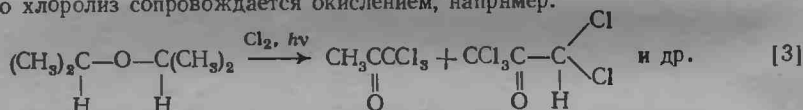
Расщепление молекулы под действием хлора или его соединений с образованием новых связей элемент — хлор:



Например:



Часто хлоролиз сопровождается окислением, например:



1. Васильева Т. П. и др. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 643.
2. Nugent W. A., Kochi J. K. — J. Organometal. Chem., 1977, v. 124, p. 357.
3. Пат. 3996272, 1976 г. (США); CA, v. 86, 89178.
4. Baker W. B. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, p. 2636.
5. Traynham J. G., Forster A. W. — Ibid., 1971, v. 93, p. 6216.

ХЛОРСУЛЬФИРОВАНИЕ см. Хлорсульфонирирование

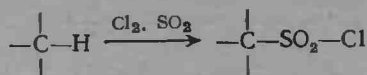
ХЛОРСУЛЬФОНИЛИРОВАНИЕ см. Хлорсульфонирирование

ХЛОРСУЛЬФОНИРОВАНИЕ

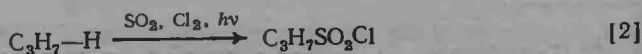
(Сульфохлорирование; Хлорсульфирование; Хлорсульфонилирование)

Введение хлорсульфонильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода с помощью следующих основных способов.

1. Взаимодействие алканов и циклоалканов с сернистым газом и хлором при действии УФ-света* или в присутствии катализаторов в темноте:

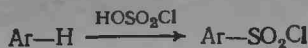


Например:



* Этот процесс называют также реакцией РИДА [1].

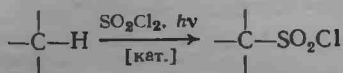
2. Взаимодействие ароматических соединений с хлорсульфоновой кислотой:



Например:



3. Взаимодействие с сульфурилхлоридом:



В качестве катализаторов используют азотсодержащие гетероциклы (например, пиридин), тиокарбамид и др.

Хлорсульфонирование имеет промышленное значение для получения полупродуктов в синтезе заменителей мыла, поверхностно-активных веществ, пластификаторов и т. д.

1. Именные реакции, с. 353.

2. РИМИОС, т. 2, с. 209.

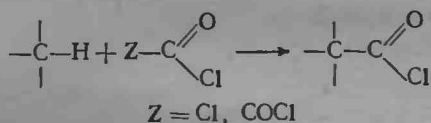
3. Фьюзон, с. 46.

4. Hedayatullah M. e. a. — C. r. Acad. sci., 1971, v. 273, p. 1444.

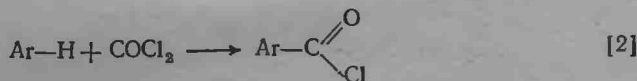
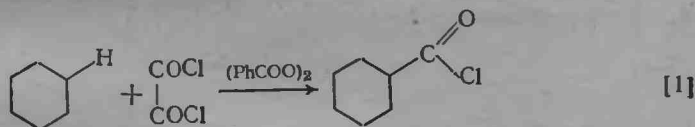
ХЛОРФОРМИЛИРОВАНИЕ

(Карбохлорирование; Хлоркарбонилирование)

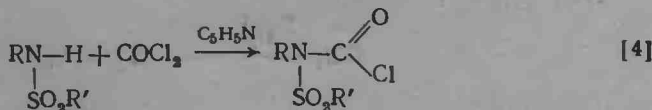
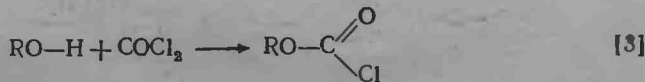
Введение хлорформильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



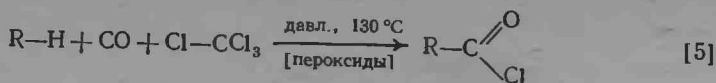
Например:



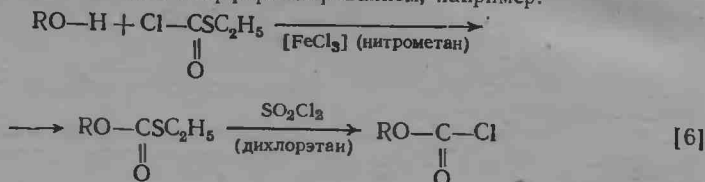
Аналогично под действием фосгена осуществляют хлорформилирование по атомам кислорода (О-хлорформилирование) и азота (N-хлорформилирование), например:



Хлорформилированием называют иногда введение хлорформильной группы, образовавшейся в процессе реакции из монооксида углерода и тетрахлорида углерода:



Непрямой способ замещения атома водорода на хлорформильную группу через стадию образования S-этилтиокарбоната с последующим действием сульфурилхлоридом также называют хлорформилированием, например:



См. также Фосгенирование.

1. Физер, т. 3, с. 15.
2. Пат. 77151181, 1977 г. (Япония); CA, v. 88, 136669.
3. Flatow L. e. a. — J. Chem. Communs, 1974, p. 614.
4. Bartholomew D. — J. Chem. Res. (S), 1977, p. 237.
5. Нефёдов Б. К. Синтезы органических соединений на основе окиси углерода. М., Наука, 1978, с. 157.
6. Gilligan W. H., Stafford S. L. — Synthesis, 1979, p. 600.

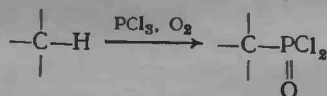
ХЛОРФОСФОНИЛИРОВАНИЕ см. Хлорфосфонирование

ХЛОРФОСФОНИРОВАНИЕ

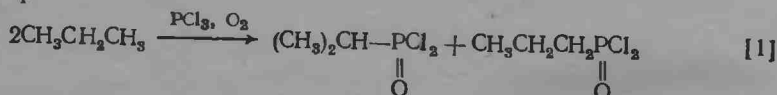
(Хлорфосфонилирование)

Введение хлорфосфонильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

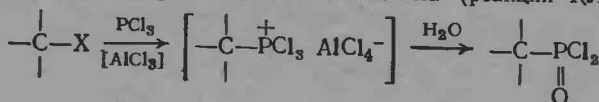
1. Взаимодействие с трихлоридом фосфора и окислителем (окислительное хлорфосфонирование):



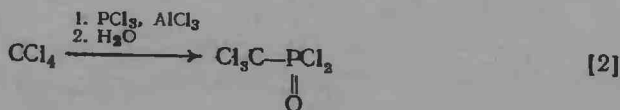
Например:



2. Взаимодействие с трихлоридом фосфора и хлоридом алюминия с последующим гидролизом образовавшегося комплекса (реакция КЛЕЯ):



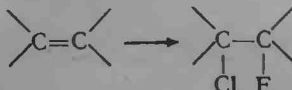
Например:



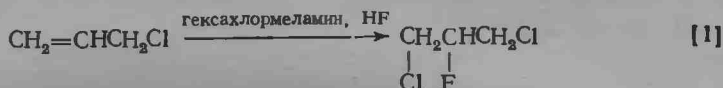
1. Пурдела Д., Вилчану Р. Химия органических соединений фосфора. — Пер. с рум./Под ред. М. И. Кабачника. М., Химия, 1972, с. 377.
2. Именные реакции, с. 207.

ХЛОРФТОРИРОВАНИЕ

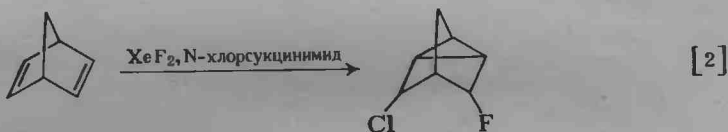
Введение атомов хлора и фтора в молекулу органического соединения путем присоединения по двойной углерод-углеродной связи:



Хлорфторирование осуществляют обычно действием фтористого водорода и хлора, гексахлормеламин, N-хлорсукцинимид или *трет*-бутилгипохлорита, например:



Кроме того, хлорфторирование осуществляют в условиях электролиза на платиновом электроде в водном растворе фторида калия в присутствии хлорнона, а также при действии N-хлорсукцинимид и дифторида ксенона, например:



Хлорфторированием называют также присоединение хлорфторида по кратной связи углерод — азот, например:

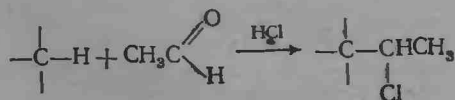


(рекомендуемый термин — $\text{C}\equiv\text{N}$ -фторхлорирование)

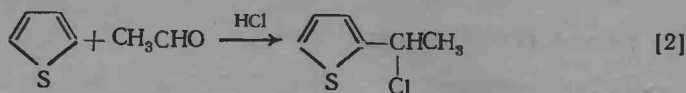
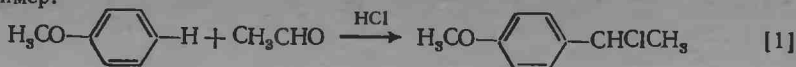
1. Богуславская Л. С., Буловятова А. Б. — Ж. орг. хим., 1971, т. 7, 1811.
2. Gregorcic A., Zupan M. — Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 3243.
3. Sekiya A., DesMarteau D. D. — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 7640.
4. Langer S. H. e. a. — J. Appl. Chem. and Biotechnol., 1977, v. 27, p. 176.
5. OR, v. 21, p. 137.

ХЛОРЕТИЛИРОВАНИЕ

Введение хлорэтильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода при взаимодействии с уксусным альдегидом и соляной кислотой:



Например:



1. ОР, т. 1, с. 94.

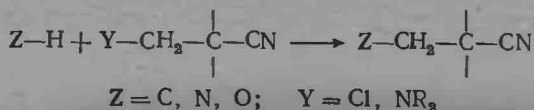
2. Фьюзон, с. 80.

3. Синицын В. В. и др. — Деп. ВИНТИ, 1974, с. 2165.

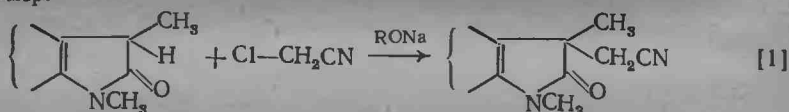
ЦИАНАЛКИЛИРОВАНИЕ

Введение цианалкильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных методов.

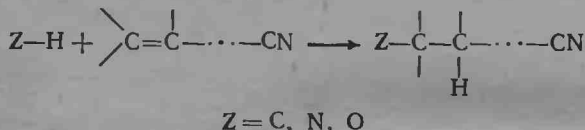
1. Замещение атома водорода на цианалкильную группу:



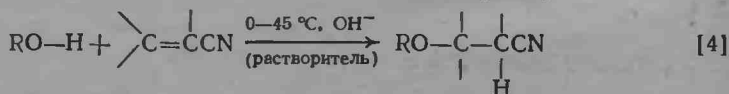
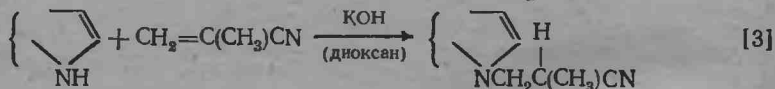
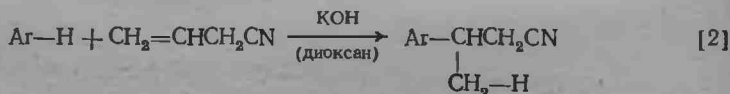
Например:



2. Присоединение молекулы органического соединения по двойной углерод-углеродной связи ненасыщенных нитрилов:



Например:



См. также Цианметилирование, Цианэтилирование.

1. Robinson B. — J. Chem. Soc., 1965, p. 3336.

2. Tucker S. H. — Ibid., 1949, p. 2182.

3. Алиев Н. А., Ташмурадов А. — Узб. хим. ж., 1974, т. 18, с. 44.

4. А. с. 155578, 1974 г. (ЧССР); РЖХим., 1976, 13Н107П.

ЦИАНГИДРИНИРОВАНИЕ см. Гидроцианирование

ЦИАНДЕМЕТИЛИРОВАНИЕ см. Аммоксидирование

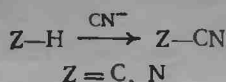
ЦИАНИЛИРОВАНИЕ см. Цианирование

ЦИАНИРОВАНИЕ

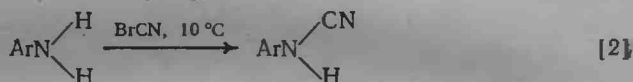
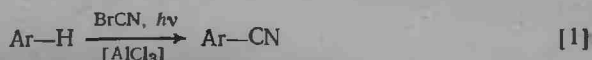
(Нитрирование; Цианилирование)

Введение цианогруппы в молекулу органического соединения с помощью следующих основных способов.

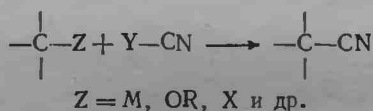
1. Замещение атома водорода на цианогруппу:



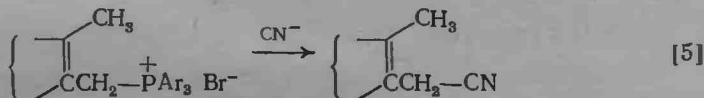
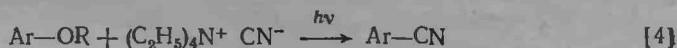
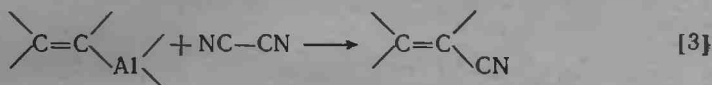
Например:



2. Замещение групп или атомов, отличных от водорода, на цианогруппу:



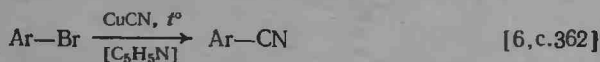
Например*:



Цианирование с замещением атома галогена в алкилгалогенидах получило название реакции КОЛЬБЕ:

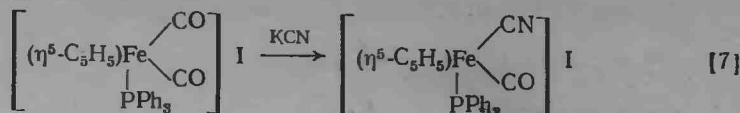


Превращение ароматических бромидов в нитрилы под действием цианида меди называют реакцией РОЗЕНМУНДА — БРАУНА:

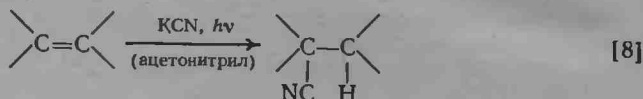


* По номенклатуре реакций замещения эти реакции могут быть названы более точно — циандеметаллирование, циандеалкоксилирование.

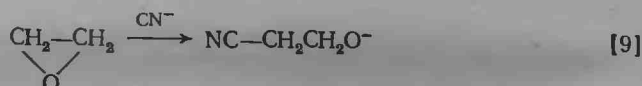
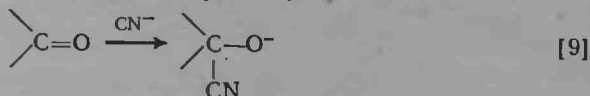
Цианированием называют также замену лиганда в комплексных соединениях на цианогруппу, например:



3. Присоединение цианогруппы по кратной связи или с размыканием оксранового кольца, например:



(рекомендуемый термин — C=C-гидроцианирование)

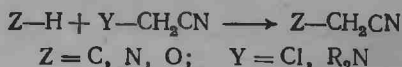


См. также Аммоксидирование, Гидроцианирование, Оксидианирование, Перенитрирование.

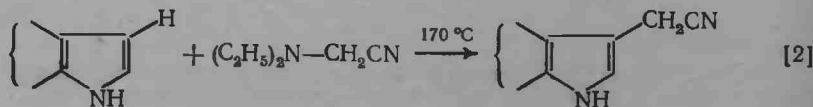
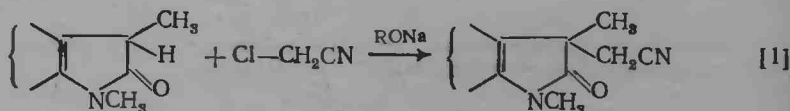
1. Eberson L., Helgeé B. — Acta chem. scand. B, 1975, v. 29B, p. 451.
2. Anatol J., Berecoechea J. — Synthesis, 1975, p. 111.
3. Winterfeldt E. — Ibid., p. 628.
4. Andreades S., Zahnow E. W. — J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 4181.
5. Patterson J. M. — Synthesis, 1976, p. 300.
6. Именные реакции.
7. Reger D. L. — Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 660.
8. Maroulis A. J. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 535.
9. Mathieu J., Allais J. Principes de synthese organique. Introduction an mecha-nisme des reactions. Paris, Masson, 1957, p. 192.

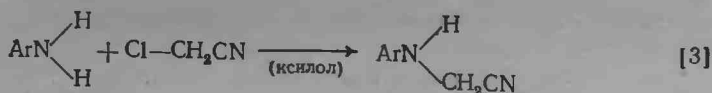
ЦИАНМЕТИЛИРОВАНИЕ

Введение цианметильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода или металла:

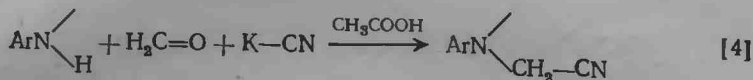


Например:





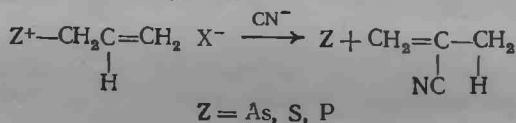
Цианметилирование по атому азота (N-цианметилирование) успешно осуществляют действием формальдегида и цианистого калия (цианметильная группа образуется в ходе реакции), например:



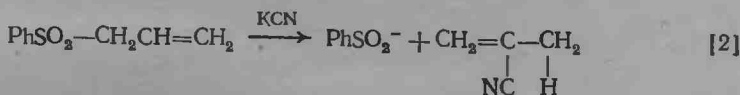
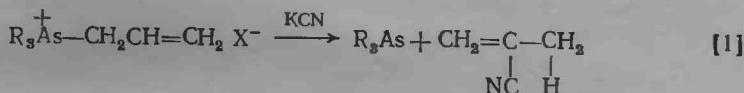
1. Robinson B. — J. Chem. Soc., 1965, p. 3336.
2. Eliel E. L., Murphy N. J. — J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 3589.
3. Sidhu G. S. e. a. — Indian J. Chem., 1964, v. 2, p. 170.
4. Walker G. N. e. a. — J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 3755.

ЦИАНОЛИЗ

Расщепление связей в молекуле органического соединения под действием цианид-иона с введением цианогруппы:



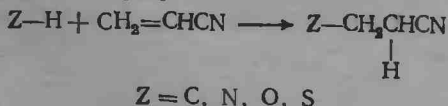
Например:



1. Horner L., Hofer W. — Tetrahedron Lett., 1966, p. 3321.
2. Horner L. e. a. — Chem. Ber., 1970, Bd. 103, S. 2718.
3. Horner L., Luckenbach R. — Phosphorus, 1971, v. 1, p. 73.

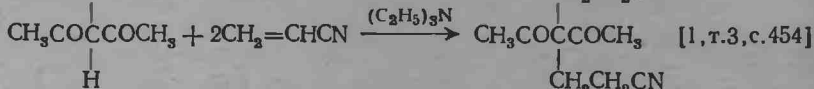
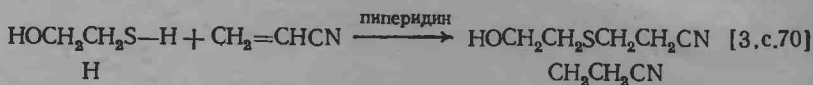
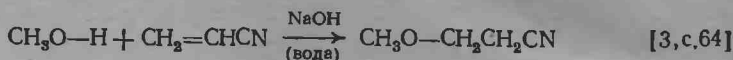
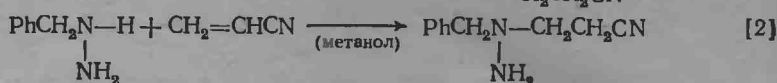
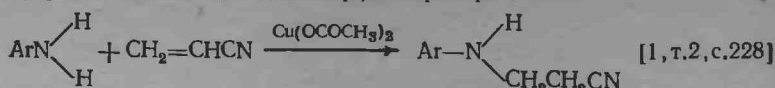
ЦИАНЭТИЛИРОВАНИЕ

Введение цианэтильной группы в молекулу органического соединения путем присоединения к акрилонитрилу:



В реакцию вступают соединения, обладающие подвижным атомом водорода (амины, спирты, меркаптаны), а также СН-кислоты (кетоны, альдегиды,

малоновый эфир, бензилцианид, инден и др.), например:



1. Физер.

2. Dorn H., Walter K. — Z. Chem., 1967, Bd. 7, S. 151.

3. РИМИОС, т. 2, с. 47—208.

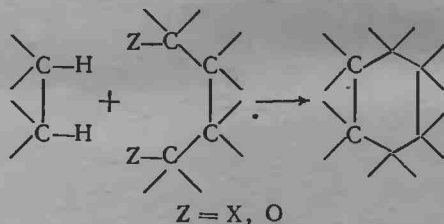
4. Фьюзон, с. 446.

5. Буцкус П. Ф. — Усп. хим., 1961, т. 11, с. 1352—1380.

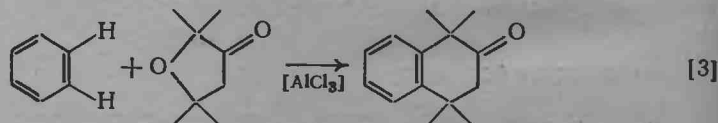
ЦИКЛИАЛКИЛИРОВАНИЕ

Алкилирование молекулы органического соединения с образованием цикла в результате внутримолекулярного или межмолекулярного превращения. При циклиалкилировании происходят процессы замещения, присоединения или элиминирования.

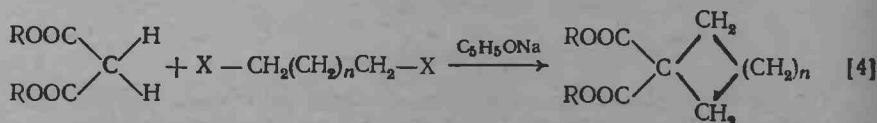
1. Замещение атома (или атомов) водорода на алкильную группу (образование связи углерод — углерод) с разрывом связи углерод — галоген или углерод — кислород:



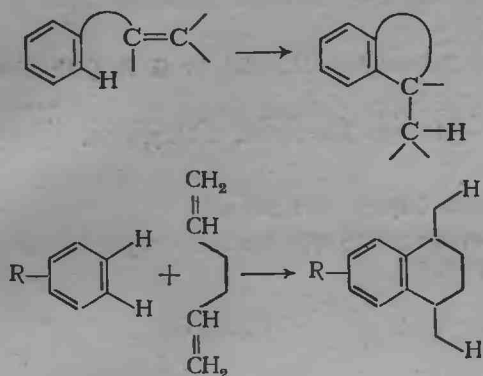
Например:



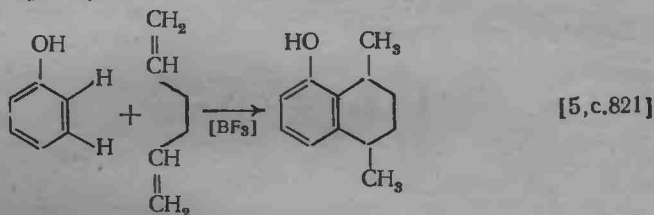
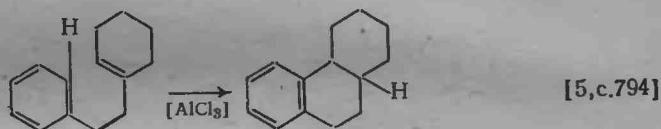
Циклиалкилирование β-дикарбонильных соединений дигалогеналканами под действием алкоголята натрия получило название реакции ПЕРКИНА:



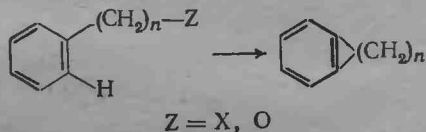
2. Присоединение молекулы ароматического соединения по двойной углерод-углеродной связи:



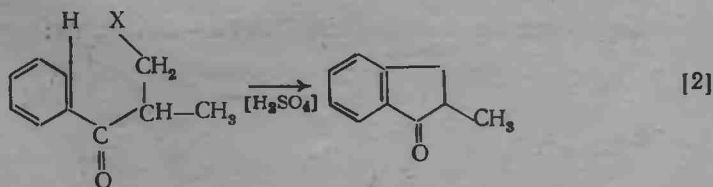
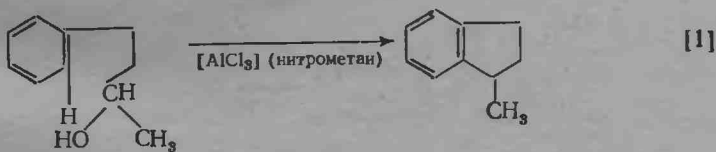
Например:



3. Элиминирование галогеноводорода или воды с увеличением числа циклов в соединении (внутримолекулярное алкилирование):



Например:



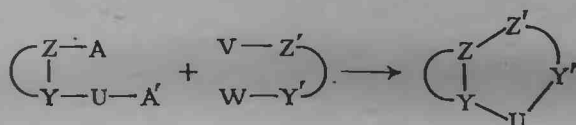
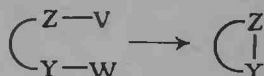
См. также Алкилирование, Спироаннелирование.

1. Khalaf A. A. — Rev. roum. chim., 1974, v. 19, p. 1373.
2. Pines S. H., Douglas A. W. — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 8119.
3. ОР, т. 3, с. 16.
4. Именные реакции, с. 311.
5. Friedel-Crafts and Related Reactions./Ed. by G. A. Olah. New York, Interscience Publ. Inc., 1964, v. 2.
6. Eisenbraun E. J. e. a. — J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 1967.
7. Ghatak U. R. e. a. — J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 1992.

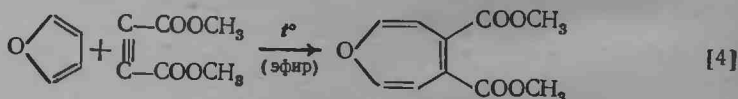
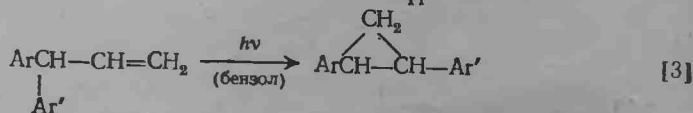
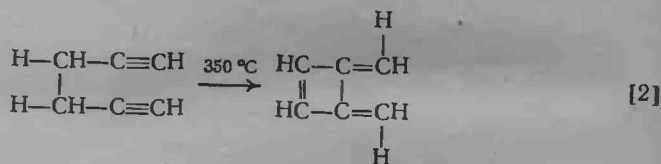
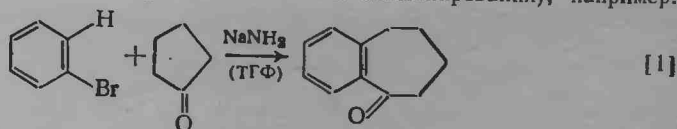
ЦИКЛИЗАЦИЯ

(Замыкание цикла; Образование цикла)

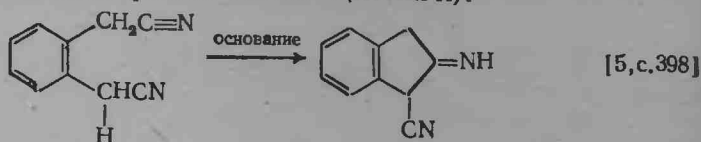
Преобразование ациклического фрагмента молекулы органического соединения в циклический, например:



Циклизация является результатом одного из четырех типов превращения (замещения, перегруппировки, присоединения или элиминирования), например:



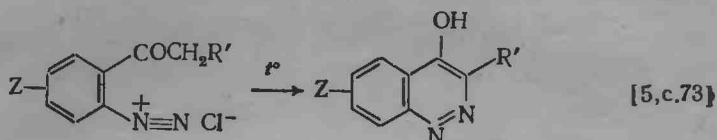
Результатом присоединения является циклизация динитрилов в иминонитрилы в присутствии оснований (реакция ТОРПА—ЦИГЛЕРА):



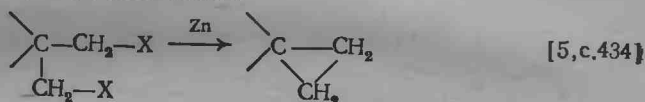
Значительное число реакций циклизации происходит в результате элиминирования, например:



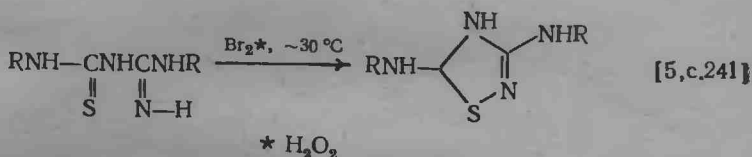
Циклизация солей диазония с элиминированием атома водорода и образованием 4-оксидинолинов получила название реакции БОРШЕ — КЕЛЬША:



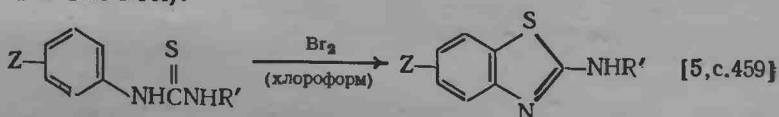
Циклизацию 1,3-дигалогеналканов в циклопропаны при действии цинковой пыли называют реакцией ГУСТАВСОНА:



Циклизация амидинотиокарбамидов с образованием кольца 1,2,4-тиадиазола носит название реакции КУРЦЕРА:



При циклизации арилтиокарбамидов под действием брома происходит элиминирование двух атомов водорода с образованием 2-аминобензотиазолов (реакция ХУТЕРСХОФФА):



См. также Аннелирование, Восстановительная циклизация, Галогенциклизация, Гетероциклизация, Дегидроциклизация, Лактонизация, Окислительная циклизация, Циклоацилирование, Циклодегидратация, Циклодегидрогалогенирование, Циклодимеризация, Циклоизомеризация, Циклокетонизация, Циклоконденсация, Циклоприсоединение, Циклотетрамеризация, Циклотримеризация, Эпоксидирование.

1. *Caubere P. e. a.* — Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 302.
2. *Hunstman W. D., Wristers H. J.* — J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 3308.
3. *Kumari D., Mukerjee S. K.* — Tetrahedron Lett., 1967, p. 4169.
4. *Prinzbach H. e. a.* — Angew. Chem., 1966, Bd. 78, S. 1057.
5. Именные реакции.
6. *Афони́на И. И., Персеев Ф. Ю.* — Ж. орг. хим., 1974, т. 10, с. 1168.
7. *Brown H. C.* — Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 2331.
8. ОР, т. 2, с. 129.

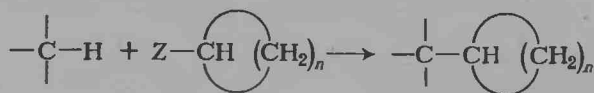
ЦИКЛИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ см. Циклоконденсация

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ТРИМЕРИЗАЦИЯ см. Циклотримеризация

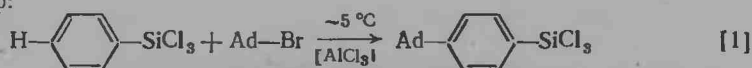
ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ*

Введение циклоалкильной группы в молекулу органического соединения с помощью следующих методов.

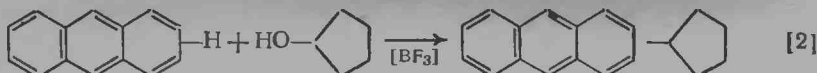
1. Замещение атома водорода на циклоалкильную группу при действии циклоалкилгалогенидов или соответствующих спиртов:



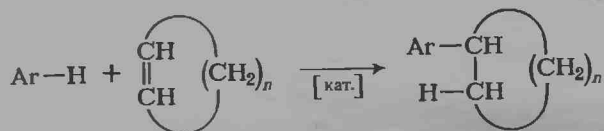
Например:



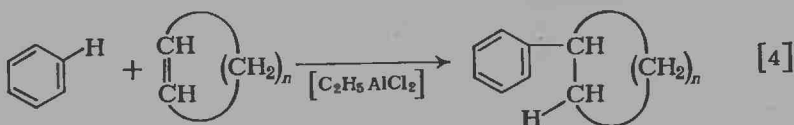
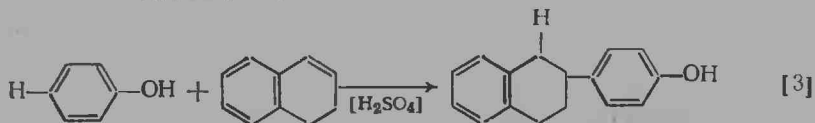
Ad—адамантил



2. Присоединение молекулы ароматического соединения к циклоолефинам в присутствии катализаторов:



В качестве катализаторов применяют серную кислоту, трифторид бора, хлорид алюминия и др., например:



$n = 10, 13$

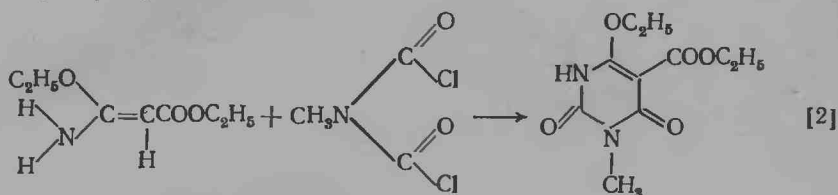
* Этот термин иногда используют для обозначения реакций алкилирования с образованием нового цикла. Для таких случаев более точным будет термин «циклиалкилирование».

См. также Циклогексилирование.

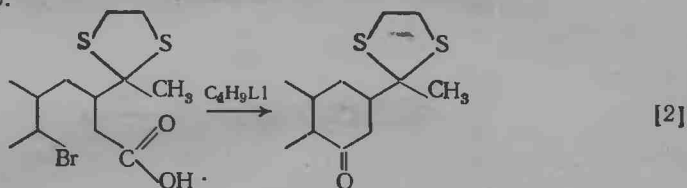
1. Новиков С. С. и др. — ЖОХ, 1979, т. 49, с. 772.
2. Саидова Ф. М., Сидорова Н. Г. — ДАН УзССР, 1968, № 2, с. 37.
3. Наумова С. Ф. и др. — ДАН БССР, 1972, т. 16, с. 342.
4. Wolovsky R. e. a. — Synthesis, 1970, p. 656.
5. Караханов Э. А. и др. — Вестн. Моск. ун-та, Химия, 1974, т. 15, с. 225.

ЦИКЛОАЦИЛИРОВАНИЕ

Ацилирование органического соединения, сопровождающееся образованием цикла, например:



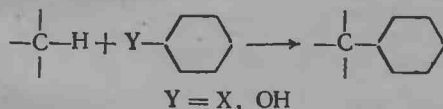
Циклоацилированием называют также аналогичные внутримолекулярные процессы, например:



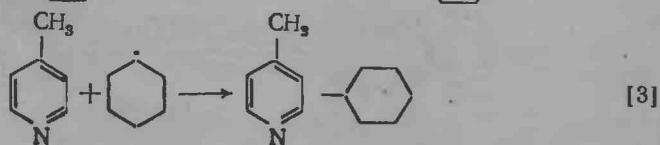
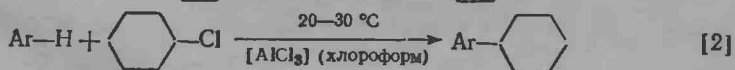
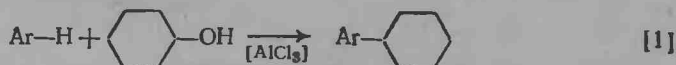
1. Grohe K., Heitzer H. — Synthesis, 1975, p. 647.
2. Boatman E. J. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4822.

ЦИКЛОГЕКСИЛИРОВАНИЕ

Введение циклогексильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



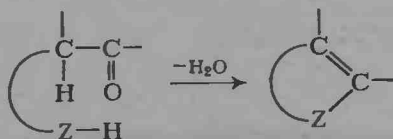
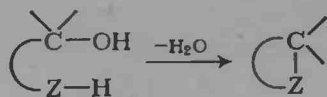
Например:



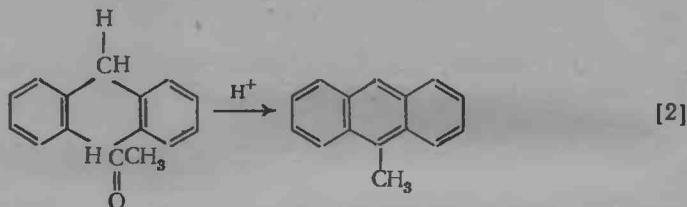
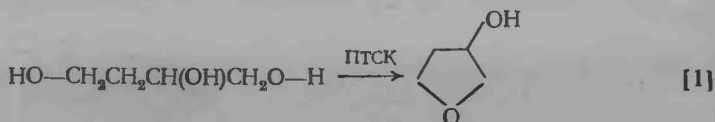
1. Вопросы химии. Научные труды Ташкент. Ун-та, Ташкент, 1974, вып. 462, с. 35—44.
2. Саидова Ф. М., Сидорова Н. Г. — ДАН УзССР, 1968, с. 37.
3. Doui H. J. M. e. a. — Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 3553.

ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИЯ

Отщепление воды от молекулы органического соединения с образованием цикла:

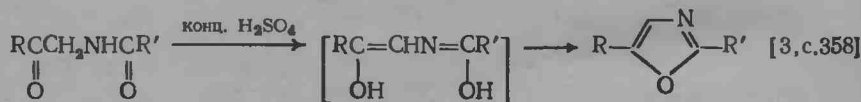


Например:

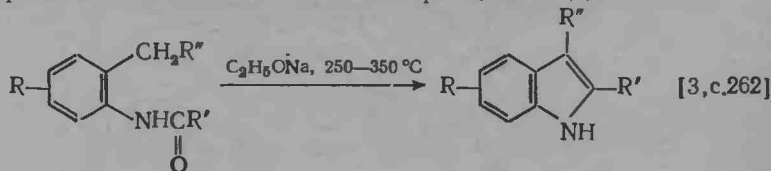


Циклодегидратация служит удобным методом синтеза разнообразных гетероциклов и конденсированных систем.

Циклодегидратация α -ациламинокетонов в оксазолы под действием серной кислоты получила название реакции РОБИНСОНА — ГАБРИЕЛЯ:

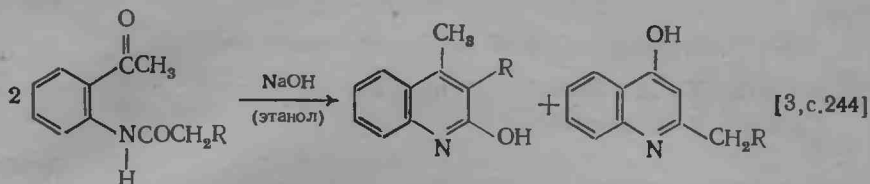


Циклодегидратацию N-ацил-o-алкиланилинов под действием сильных оснований с образованием алкилиндолов называют реакцией МАДЕЛЮНГА:

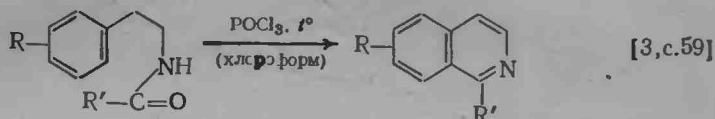


Некоторые реакции циклогидратации с образованием хиолинов и изохиолинов также получили именные названия:

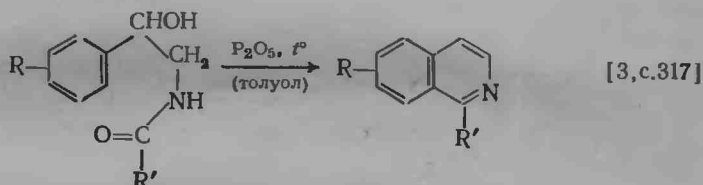
реакция КЭМПСА:



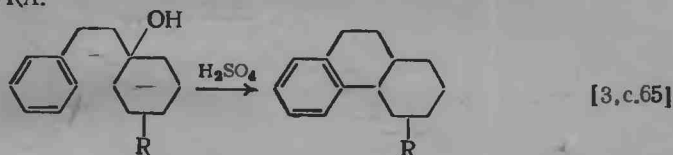
реакция БИШЛЕРА — НАПИРАЛЬСКОГО:



реакция ПИКТЕ — ГАМСА:

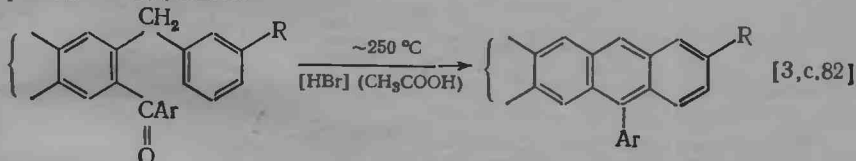


Циклогидратация 1-(β-фенилэтил)циклогексанолов-1 под действием серной кислоты с образованием октагидрофенантронов получила название реакции БОГЕРТА — КУКА:

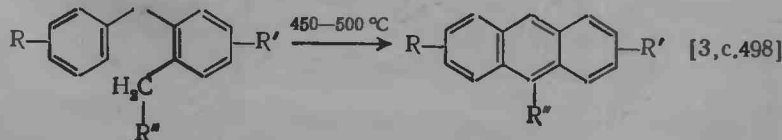


Циклогидратация замещенных диарилкетонов приводит к конденсированным ароматическим системам, например:

реакция БРЭДШЕРА:



реакция ЭЛЬБСА:



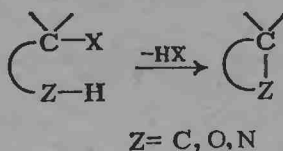
1. Физер, т. 3, с. 351.
2. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 52.
3. Именные реакции.

ЦИКЛОДЕГИДРИРОВАНИЕ см. Дегидроциклизация

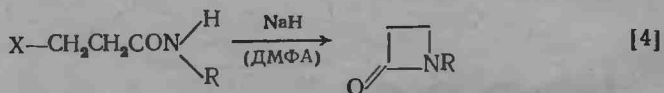
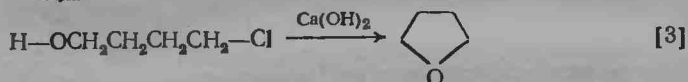
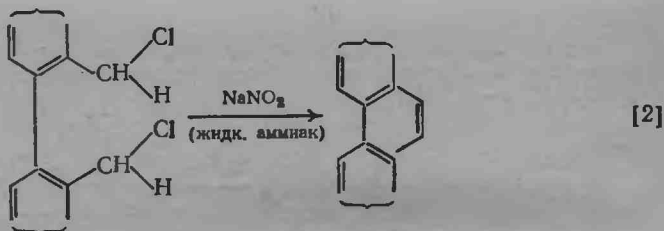
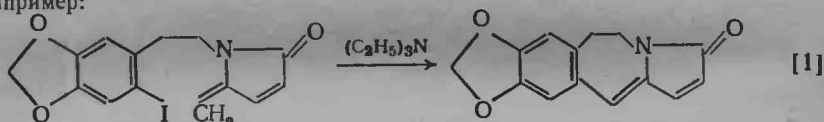
ЦИКЛОДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

(Циклодегидрогалоидирование)

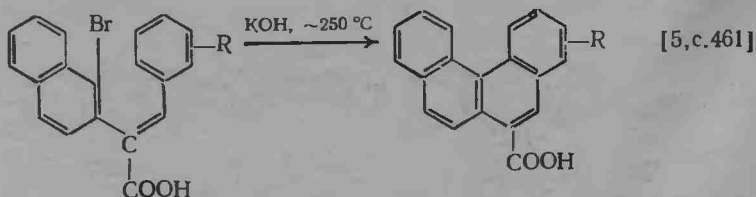
Замыкание цикла в результате отщепления галогеноводорода от молекулы органического соединения:



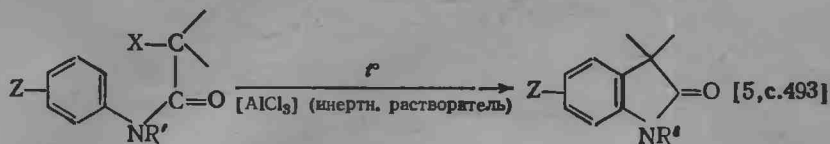
Например:



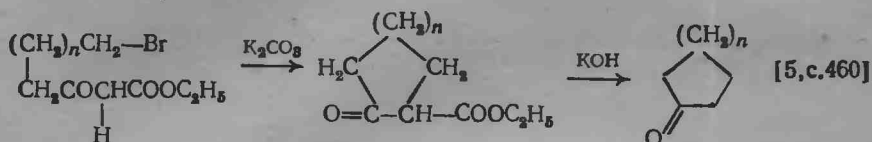
Циклодегидрогалогенирование α -(1-бромафтил-2)-коричных кислот в 3,4-бензофенантрен-10-карбоновые кислоты под действием едкого кали получило название реакции Хьюэтта:



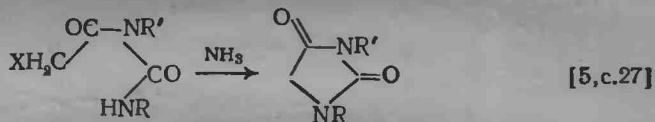
Циклодегидрогалогенирование анилидов α -галогенкарбоновых кислот в присутствии хлорида алюминия с образованием оксинолов называют реакцией ШТОЛЛЕ:



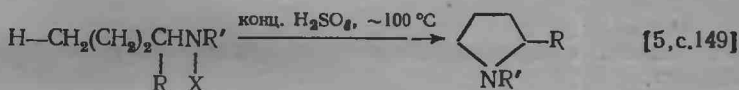
Циклодегидрогалогенирование является определяющей стадией синтеза макроциклических кетонов из ω -бромалкилацетоуксусных эфиров (реакция ХУНСДИККЕРА):



Циклодегидрогалогенирование N-галогенацетилкарбамидов в гидантоины под действием аммиака получило название реакции БАЙЕРА



Циклодегидрогалогенирование N-галогензамещенных вторичных аминов приводит к образованию пирролидинового кольца (реакция ГОФМАНА — ЛЕФЛЕРА — ФРАЙТАГА):

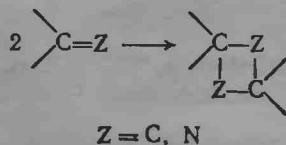


1. Tse I., Snieckus V. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, p. 505.
2. Newman M. S., Dali H. M. — J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 734.
3. Заявка 7879808, 1978 г. (Япония); CA, v. 89; 215205.
4. Wasserman H. H. e. a. — Tetrahedron Lett., 1979, p. 549.
5. Именные реакции.

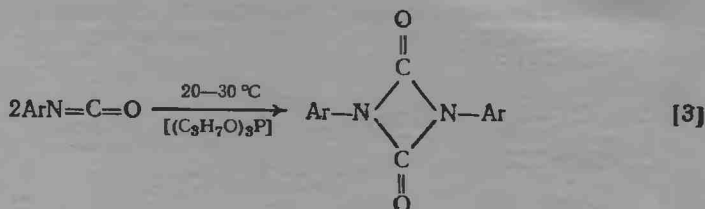
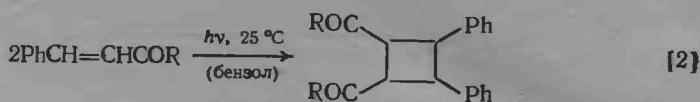
ЦИКЛОДЕГИДРОГАЛОИДИРОВАНИЕ см. Циклодегидрогалогенирование

ЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИЯ

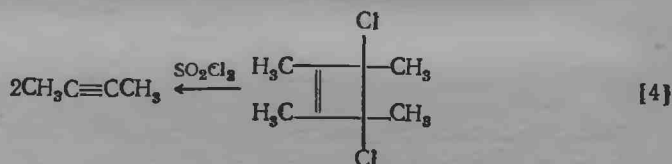
Замыкание цикла в результате присоединения по кратным связям одной молекулы ненасыщенного соединения к другой молекуле того же соединения:



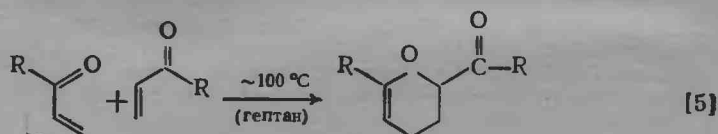
Например:



Известна циклодимеризация диметилацетилена с одновременным хлорированием (реакция СМЕРНОВА-ЗАМКОВА):



Циклодимеризация соединений с сопряженными кратными связями иногда приводит к образованию циклов, содержащих шесть (и более) членов, например:

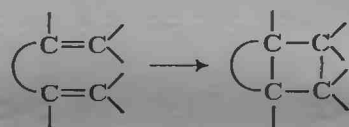
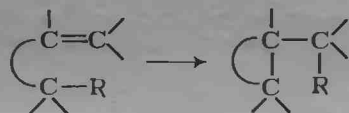
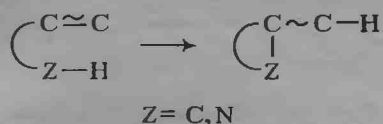


1. Нефедов О. М. и др. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1901.
2. Shoree C. W. e. a. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1976, p. 1880.
3. Клизман Ф. Л. и др. — Ж. орг. хим., 1976, т. 12, с. 2026.
4. Именные реакции, с. 377.
5. Jenner G., Rimmelin J. — Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 1107.
6. Bosmajian G. e. a. — Ind. and Eng. Chem. Prod. Res and Develop, 1964, v. 3, p. 117.
7. Brawerman S. e. a. — Tetrahedron Lett., 1979, p. 901.

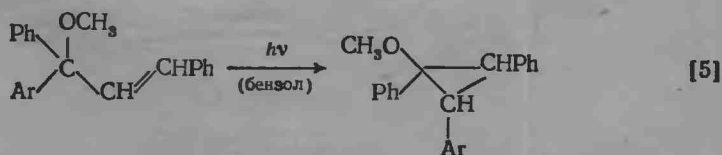
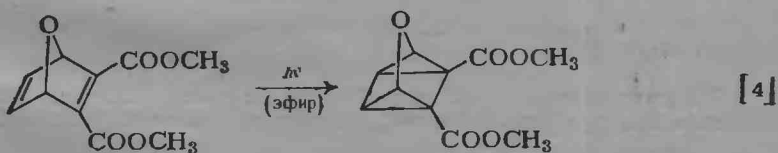
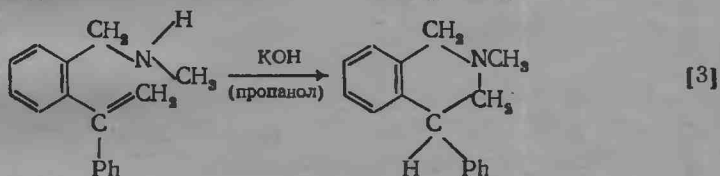
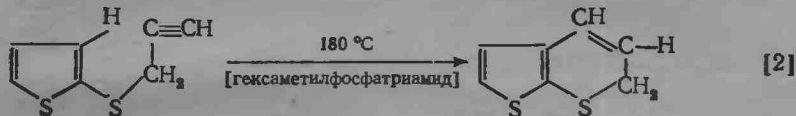
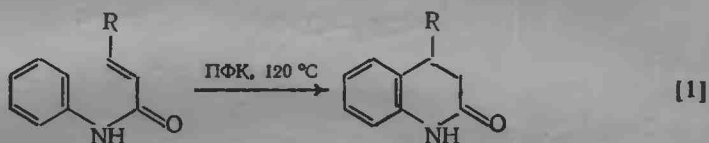
ЦИКЛОИЗОМЕРИЗАЦИЯ

(Цикломеризация)

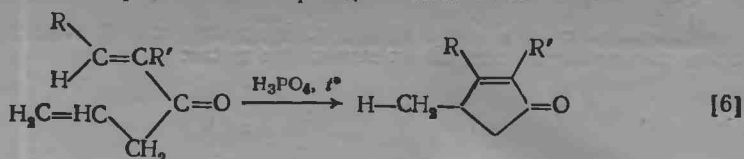
Миграция атомов и/или изменение кратности связей в молекуле органического соединения, приводящие к замыканию цикла:



Например:



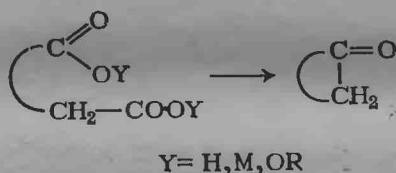
Циклоизомеризация аллилвинилкетонов под действием фосфорной кислоты в циклопентеноны получила название реакции НАЗАРОВА:



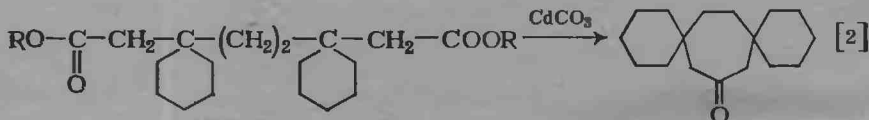
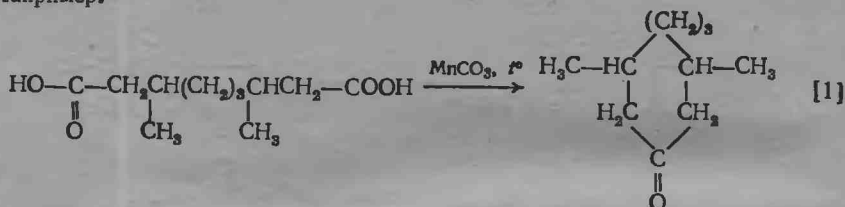
1. Conley R. T., Knopka W. N. — J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 496.
2. Brandsma L., Bos H. J. T. — Rec. trav. chim., 1969, v. 88, p. 732.
3. Freter K. e. a. — J. Heterocycl. Chem., 1970, v. 7, p. 159.
4. Merk W., Pettit R. — J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 4787.
5. Brophy J. J., Griffin G. W. — Tetrahedron Lett., 1970, p. 493.
6. Именные реакции, с. 289.

ЦИКЛОКЕТОНИЗАЦИЯ

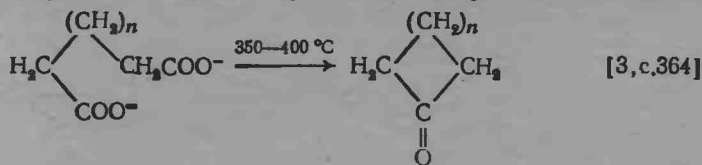
Превращение дикарбоновых кислот или их производных в циклические кетоны:



Например:

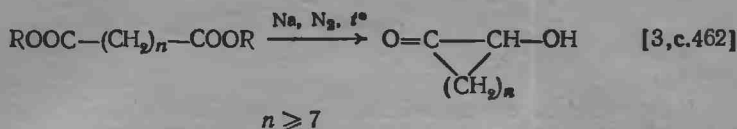


Циклокетонизация солей дикарбоновых кислот (кальция, тория, бария, свинца и др.) при пиролизе в вакууме получила название реакции РУЖИЧКИ:



$$n = 1 \div 31$$

Циклокетонизация эфиров дикарбоновых кислот под действием металлического натрия, приводящая к макроциклическим ацилоинам, называется реакцией ХЭНСЛИ — ПРЕЛОГА — ШТОЛЛЯ:

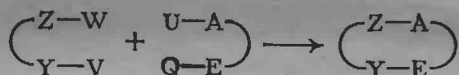


1. Васина Т. В. и др. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 1554.
2. Либерман А. Л., Васина Т. В. — Там же, с. 854.
3. Именные реакции.

ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ

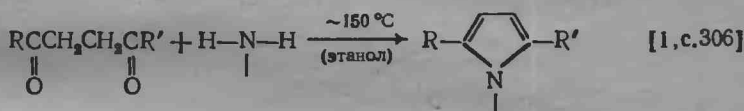
(Циклическая конденсация)

Конденсация двух или нескольких молекул органических соединений с образованием цикла, например: ~

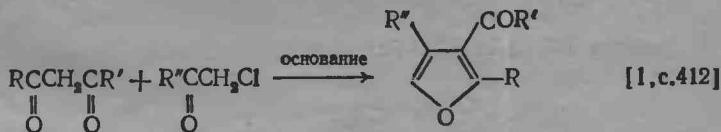


Циклоконденсация широко используется как метод синтеза разнообразных гетероциклических соединений.

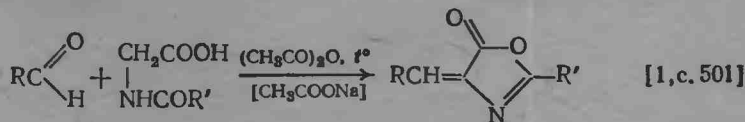
Циклоконденсация γ -дикарбонильных соединений с аммиаком или первичными аминами с образованием пирролов получила название реакции ПААЛЯ — КНОРРА:



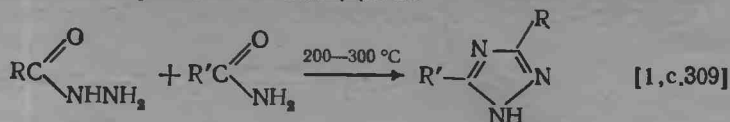
Циклоконденсация β -дикарбонильных соединений с α -галогенкетонами под действием оснований приводит к замещенным фуранам и называется реакцией ФАЙСТА — БЕНАРИ:



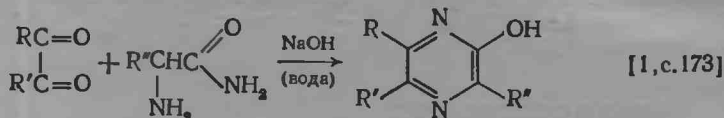
Циклоконденсацию альдегидов с N-ацилглицинами под действием уксусного ангидрида в азилактоны называют реакцией ЭРЛЕНМЕЙЕРА — ПЛЭХЛЯ:



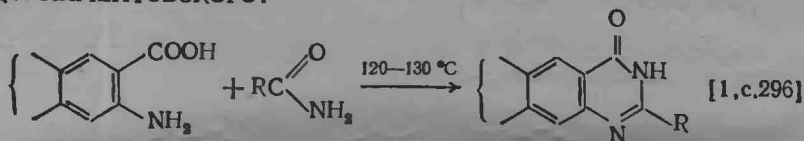
Циклоконденсация гидразидов кислот с амидами, приводящая к 1,2,4-триаминам, получила название реакции ПЕЛЛИЦАРИ:



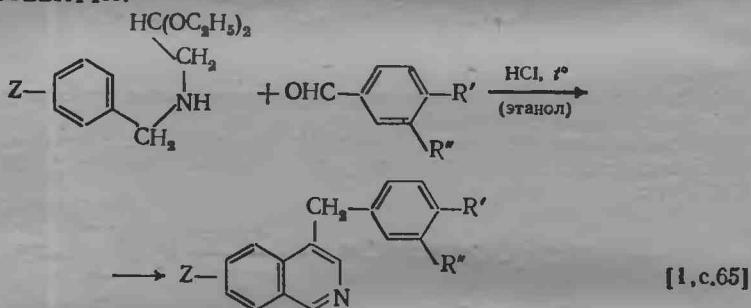
Многочисленные случаи циклоконденсации двух молекул с образованием соединений, содержащих гетероатомы в шестичленном цикле, например: реакция ДЖОНСА:



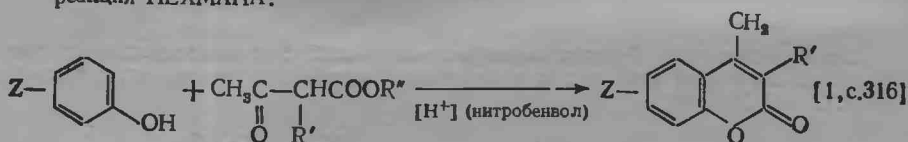
реакция НИМЕНТОВСКОГО:



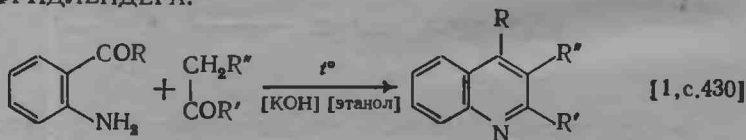
реакция БОББИТТА:



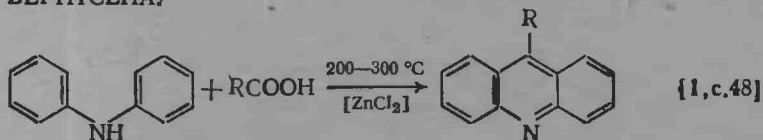
реакция ПЕХМАНА:



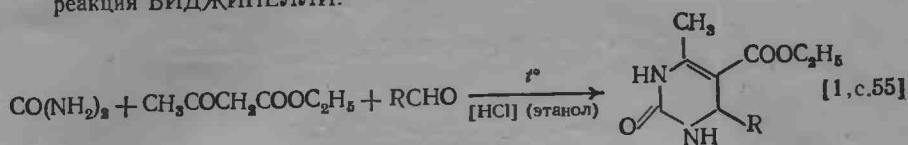
реакция ФРИДЛЕНДРА:



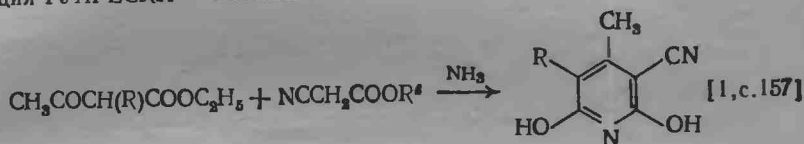
реакция БЕРНТСЕНА:



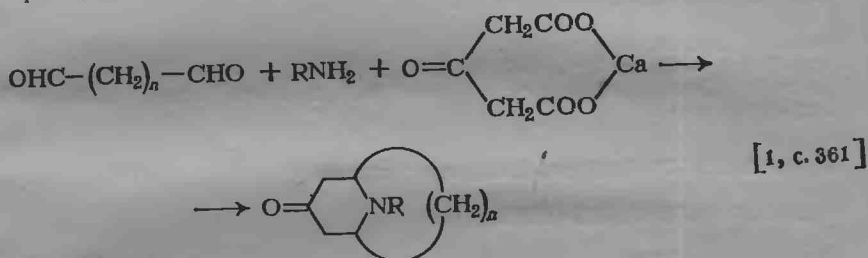
Примерами циклоконденсации с участием трех молекул могут служить следующие реакции:
реакция БИДЖИНЕЛЛИ:



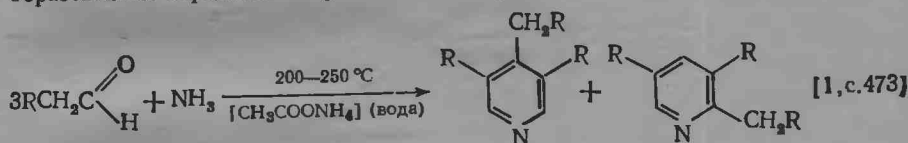
реакция ГУАРЕСКИ — ТОРПА:



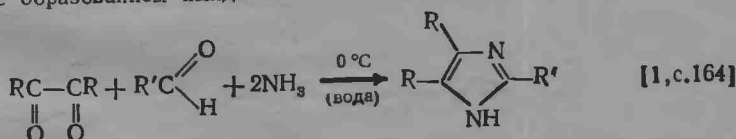
реакция РОБИНСОНА — ШЕПФА:



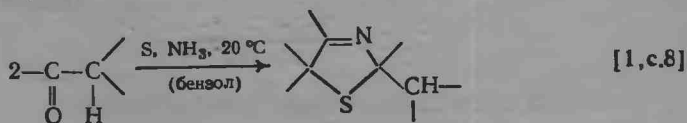
Циклоконденсация трех молекул альдегида и одной молекулы аммиака с образованием пиридинов получила название реакции ГАНЧА:



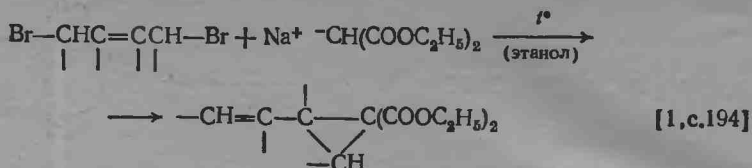
Циклоконденсация α-дикарбонильного соединения, альдегида и двух молекул аммиака с образованием имидазолов носит название реакции ДЕБУСА:



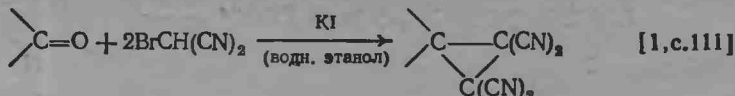
Примером циклоконденсации четырех «участников» является синтез Δ³-тиазолинов из двух молекул кетона, серы и аммиака (реакция АЗИНГЕРА):



Циклоконденсация используется и как метод синтеза алициклических соединений. Так, циклоконденсация 1,4-дибромолефинов с натриймалоновым эфиром приводит к замещенным циклопропанам (реакция ИПАТЬЕВА):



При циклоконденсации альдегидов или кетонов с двумя молекулами динитрила броммалоновой кислоты под действием нодида калия также образуется циклопропановое кольцо (реакция ВИДЕКВИСТА):



См. также Полициклоконденсация.

1. Именные реакции.

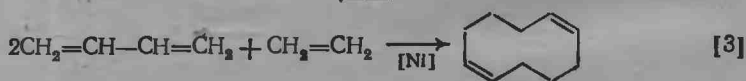
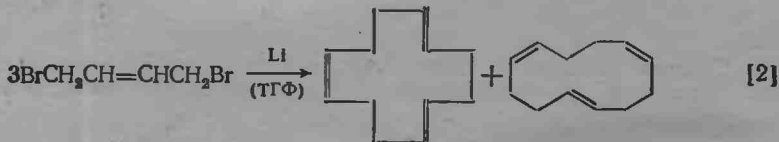
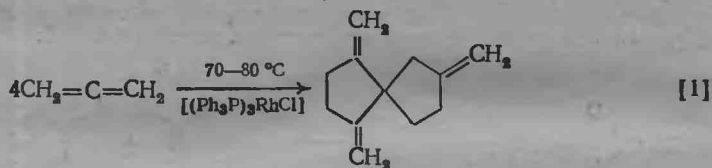
2. Stark E. e. a. — Chem. Ztg., 1977, Bd. 101, S. 161.

3. Topics in Current Chemistry. Berlin etc., Springer-Verlag, 1978, v. 73, p. 125—230.

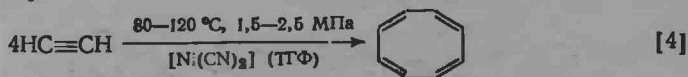
ЦИКЛОМЕРИЗАЦИЯ см. Циклонзомеризация

ЦИКЛООЛИГОМЕРИЗАЦИЯ

Образование циклических олигомеров из нескольких молекул одинаковых или различных ненасыщенных соединений, например:



Циклоолигомеризация ацетиленов в ароматические соединения и циклоолефины в присутствии никелевых катализаторов получила название реакции РЕППЕ, например:

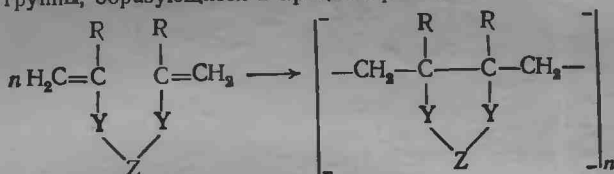


См. также Циклотетрамеризация, Циклотримеризация.

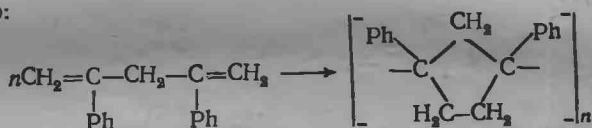
1. Физер, т. 6, с. 288.
2. Takabe K. e. a. — Chem. and Ind., 1977, p. 400.
3. Физер Л., Физер М. Органическая химия. Пер. с англ./Под ред. Н. С. Вульфсона. М., Химия, 1970, т. 2, с. 92.
4. Именные реакции, с. 350.
5. Heimbach P. — Angew. Chem. Int. Ed., 1973, v. 12, p. 975.
6. Otsuka S., Nakamura A. — Adv. Organometal. Chem., 1976, v. 14, p. 270.
7. Темкин О. Н., Флид Р. М. Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. М., Наука, 1968, 213 с.

ЦИКЛОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризация с образованием молекул, главные цепи которых содержат циклические группы, образующиеся в процессе реакции:



Например:



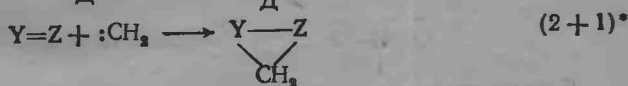
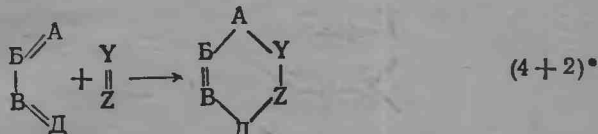
[1]

См. также Циклоолигомеризация.

1. Кронгауз Е. С. — Усп. хим., 1973, т. 42, с. 1854.
2. Corfield G. C. — Chem. Soc. Revs, 1972, v. 1, p. 523.
3. Коттер Р., Матцнер М. Полициклизация. М., Мир, 1972, 366 с.

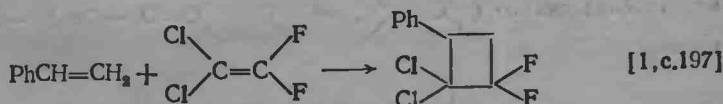
ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ

Образование цикла из молекул двух ненасыщенных органических соединений в результате присоединения друг к другу по кратным связям:



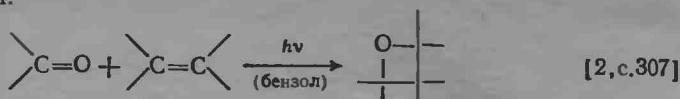
и др.

Например:

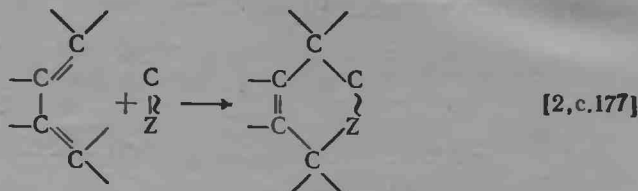


* Обозначение реакций циклоприсоединения по классификации, предложенной Хьюсеном, с учетом числа атомов каждого соединения, участвующих в образовании цикла.

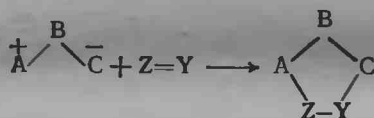
Циклоприсоединение альдегидов или кетонов к этиленовым соединениям под действием УФ-света с образованием оксетанов получило название реакции ПАТЕРНО — БЮХИ:



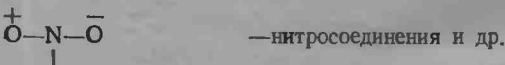
Циклоприсоединение молекул с активированной кратной связью к сопряженным диенам в положения 1,4 носит название реакции ДИЛЬСА — АЛЬДЕРА:



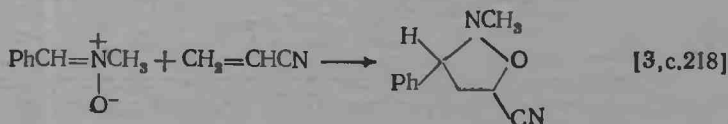
К (3+2)-циклоприсоединению принадлежит 1,3-диполярное циклоприсоединение — широкий класс реакций присоединения 1,3-диполей к кратной связи (диполярофилу):



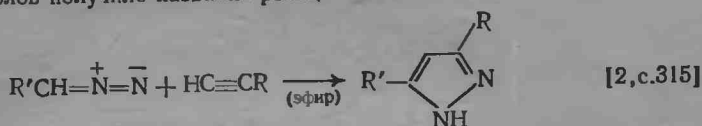
В качестве 1,3-диполей в реакции участвуют соединения, содержащие следующие фрагменты:



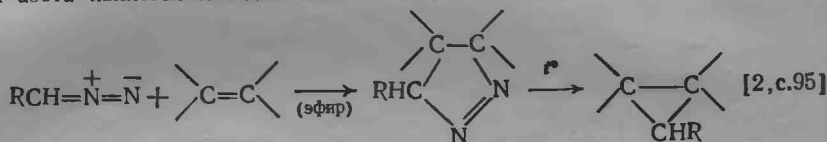
Диполярофилом может быть соединение практически с любой двойной или тройной связью (>C=C< , $\text{---C}\equiv\text{C---}$, >C=O , $\text{---C}\equiv\text{N}$, ---N=O и др.), например:



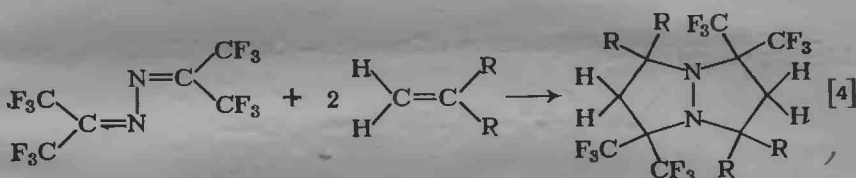
Циклоприсоединение алифатических диазосоединений к ацетиленам с образованием пиразолов получило название реакции ПЕХМАНА:



Циклоприсоединение алифатических диазосоединений к этиленовым соединениям с образованием пиразолинов и последующим элиминированием молекулы азота является методом синтеза циклопропанов (реакция БЮХНЕРА):



В реакциях циклоприсоединения могут участвовать три молекулы, например:



См. также Диеновый синтез, Циклополимеризация, Циклопропанирование.

1. Джилкрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. Пер. с англ. М., Мир, с. 100—262.
2. Именные реакции.
3. Керп — Сандберг, с. 185.
4. Burger K. e. a. — Chem. Ber., 1975, Bd. 108, S. 1460.
5. Firestone R. A. — Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 3009.
6. Krapcho A. P. — Synthesis, 1978, p. 77—126.
7. Хусаинова Н. Г., Пудовик А. Н. — Усп. хим., 1978, т. 47, с. 1507—1527.
8. Taylor E. S., Turchi I. J. — Chem. Rev., 1979, v. 79, p. 181.
9. Tsuge O. — Heterocycles, 1979, v. 12, p. 1067.

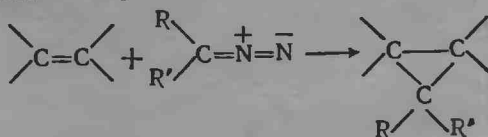
ЦИКЛОПРОПАНИЛИРОВАНИЕ см. Циклопропанирование

ЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЕ

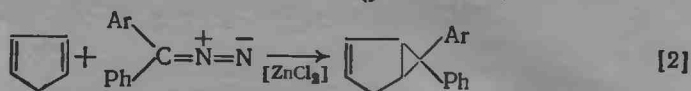
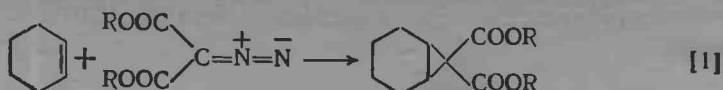
(Циклопропанилирование)

Превращение этиленовых соединений в циклопропаны с помощью следующих способов.

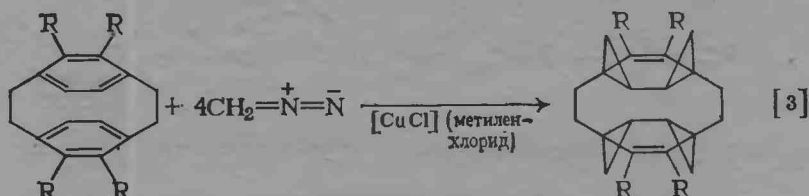
1. Взаимодействие с алифатическими диазосоединениями:



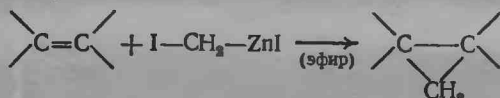
Например:



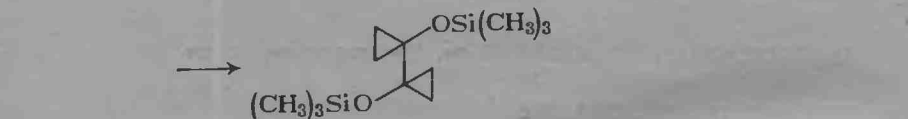
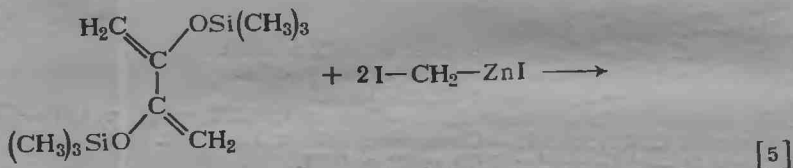
В некоторых случаях удается осуществить реакцию циклопропанирования с участием кратной связи ароматического ядра, например:



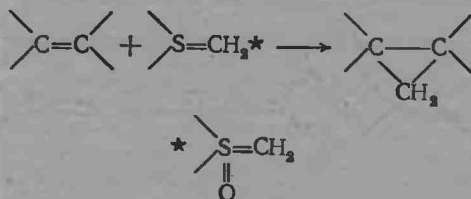
2. Взаимодействие с реактивом Симмонса — Смита (ICH_2ZnI) (реакция СИМОНСА — СМИТА):



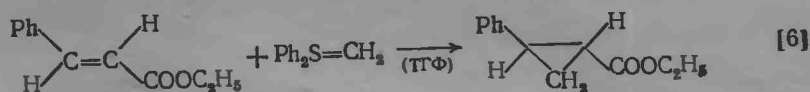
Например:



3. Взаимодействие с диметил- или дифенилсульфоний(сульфоксид) метил-лидом:



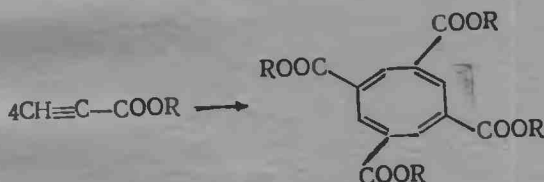
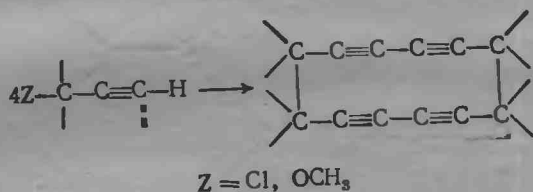
Например:



1. Wulfsberg D. S. e. a. — Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 1241.
2. Crumrine D. S., Yen H.-H. B. — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 297.
3. Menke K., Hopf H. — Angew. Chem., 1976, Bd. 88, S. 152.
4. Именные реакции, с. 372.
5. Физер, т. 7, с. 464.
6. Cohen T. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5627;
7. OR, v. 20, p. 1—131.
8. Conia J. M. — Pure Appl. Chem., 1975, v. 43, p. 317—326.
9. Moss R. A. — Acc. Chem. Res., 1980, v. 13, p. 58.

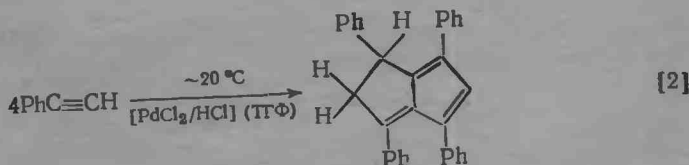
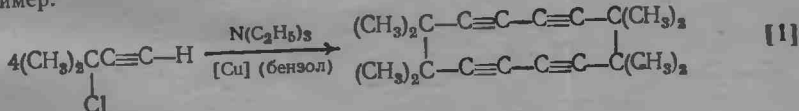
ЦИКЛОТЕТРАМЕРИЗАЦИЯ

Образование цикла из четырех молекул органического соединения в результате процессов замещения или присоединения:

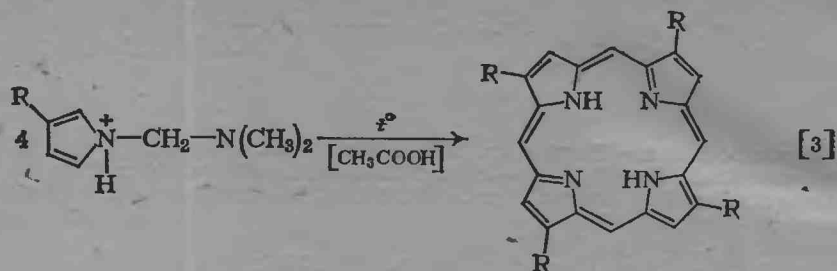


и др.

Например:



В некоторых случаях процессы замещения и присоединения протекают одновременно, например:

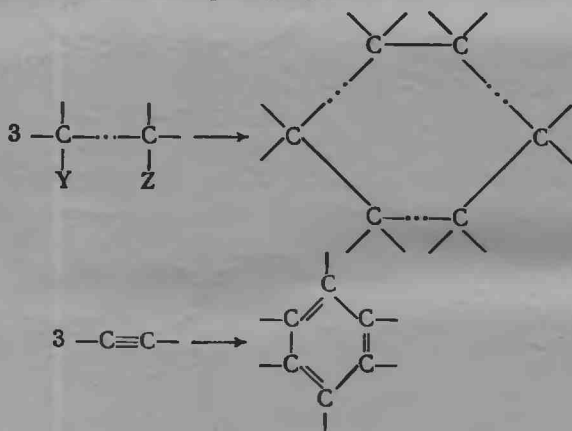


1. Büchi G., Luk K.-C. T. — J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 168.
2. Bailey P. M. e. a. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, p. 238.
3. Whitlock B. J. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 3959—3965.
4. Физер, т. 3, с. 368.

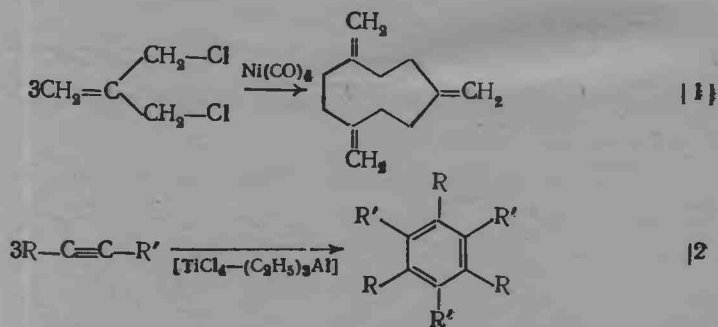
ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ

(Циклическая тримеризация)

Образование цикла из трех молекул органического соединения в результате процессов замещения или присоединения:



Например:



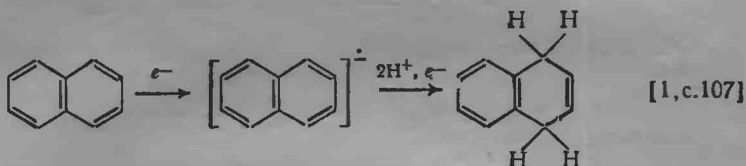
См. также Полнциклотримеризация.

1. *Физер*, т. 5, с. 329.
2. *Caporusso A. M. e. a.* — *Chim. Ind. (Milan)*, 1977, v. 59, p. 456; *Физер*, т. 3, с. 343.
3. *Мартин Д. и др.* — *Усп. хим.*, 1978, т. 47, с. 1814.

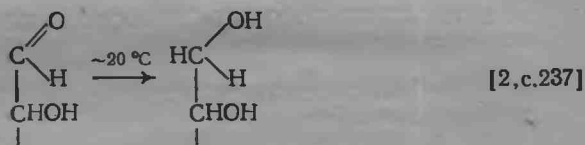
ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ

(Катодное восстановление; Электролитическое восстановление;
Электрохимическое восстановление)

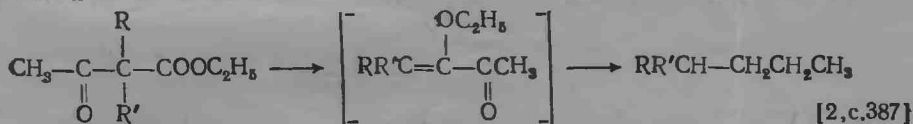
Восстановление органических соединений, протекающее на катоде, например:



Электровосстановление альдоз в соответствующие спирты на амальгамированном свинцовом или цинковом электроде в растворе сульфата натрия носит название реакции КРАЙТОНА:



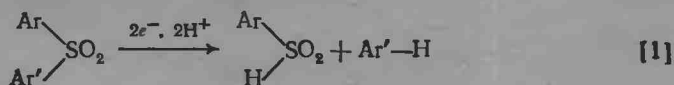
Реакции восстановления иногда сопровождаются другими процессами, например, перегруппировками. Так, при восстановлении β-кетозэфиров на свинцовом или кадмиевом электроде наблюдается перегруппировка углеродного скелета (реакция ТАФЕЛЯ):

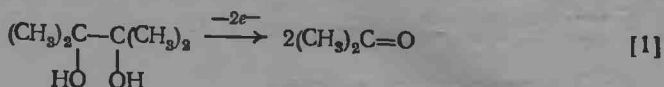
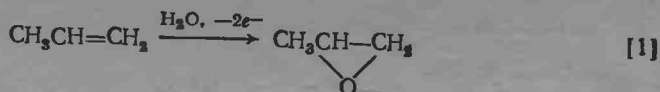


1. *Томилов А. П. и др.* *Электрохимия органических соединений*. Л., Химия, 1968. 591 с.
2. Именные реакции.
3. *Электрохимия органических соединений*. Пер. с англ./Под ред. А. П. Томилова и Л. Г. Феоктистова. М., Мир, 1976. 731 с.

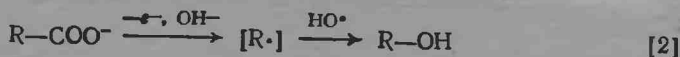
ЭЛЕКТРОЛИЗ

Расщепление связей в молекуле органического соединения под действием электрического тока с образованием продуктов различных превращений (восстановления, окисления, конденсации и др.), например:





Образование спиртов при электролизе карбоновых кислот в слабощелочной среде или в присутствия сильных электролитов носит название реакции ХОФЕРА — МЕСТА:



См. также Электровосстановление, Электроокисление, Электрохимические реакции.

1. Майрановский В. Г. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 334—348.
2. Именные реакции, с. 457.
3. Томилов А. П. и др. Электрохимия органических соединений. Л., Химия, 1968. 591 с.
4. Бюлер — Пирсон, т. 1, с. 80—82, 609—611.
5. УОХ, т. 6, с. 80, 609.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ

см. Электровосстановление

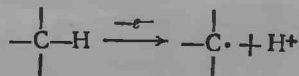
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

см. Электроокисление

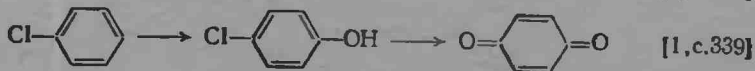
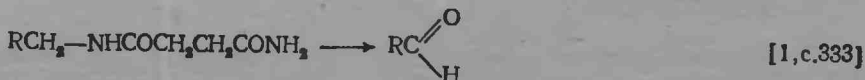
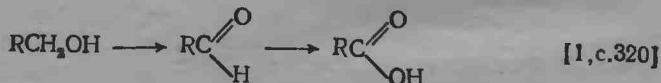
ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ

(Анодное окисление; Электролитическое окисление; Электрохимическое окисление)

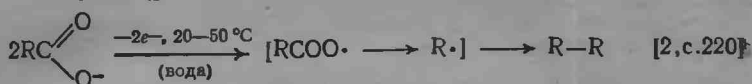
Окисление органических соединений, протекающее на аноде, например:



Электроокисление позволяет получать соединения разных классов, например:



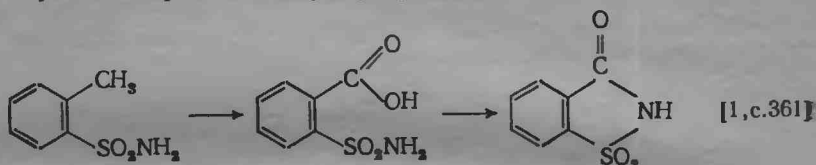
К процессам электроокисления относят также реакции анодной конденсации, продукты которой содержат удвоенное число атомов углерода по сравнению с исходным соединением. Так, из щелочных солей алифатических кислот получают углеводороды (реакция КОЛЬБЕ):



Анодная конденсация щелочных солей моноэфиров дикарбоновых кислот с образованием эфиров высших дикарбоновых кислот получила название реакции БРАУНА — УОКЕРА:



Некоторые реакции электроокисления имеют практическое применение, например получение сахарамина из *о*-толуолсульфамида:



1. Томилов А. П. и др. Электрохимия органических соединений. Л., Химия, 1968, 591 с.
2. Именные реакции.
3. Электрохимия органических соединений. Пер. с англ./Под ред. А. П. Томилова, Л. Г. Феоктистова. М., Мир, 1976, 731 с.
4. Майрановский В. Г. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 334—348.
5. Miller L. L. — Pure Appl. Chem., 1979, v. 51, p. 2125.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Реакции электронного обмена на электродах в растворах органических соединений. В число этих реакций входят и реакции замещения атома водорода на различные атомы или группы атомов.

Электрохимическое фторирование органических соединений в безводном фтористом водороде получило название реакции САЙМОНСА:



См. также Электровосстановление, Электролиз, Электроокисление.

1. Томилов А. П. и др. Электрохимия органических соединений. Л., Химия, 1968, с. 473.
2. Именные реакции, с. 368.
3. Электрохимия органических соединений. Пер. с англ./Под ред. А. П. Томилова и Л. Г. Феоктистова. М., Мир, 1976, 731 с.

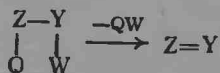
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ см. Электровосстановление

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ см. Электроокисление

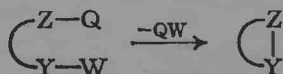
ЭЛИМИНИРОВАНИЕ

Тип превращения, при котором происходит удаление частиц (атомов или групп атомов) из молекулы органического соединения без замены их другими, с образованием:

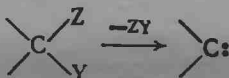
— кратной связи (при удалении частиц от соседних атомов — β -элиминирование), например:



— цикла (при удалении частиц от атомов, разделенных одним или несколькими атомами — γ -, δ -элиминирование), например:



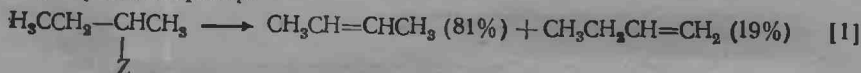
— карбена или карбеноидной частицы (при удалении частиц от одного атома — α -элиминирование), например:



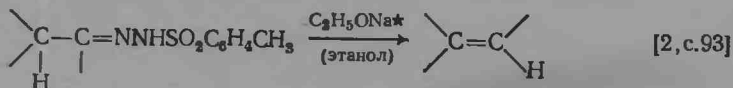
— новой σ -связи (при «выключении» частиц из структурного фрагмента линейной структуры*)



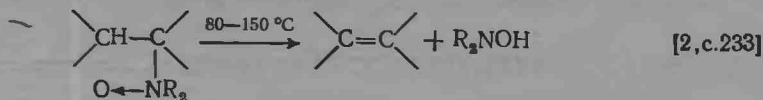
β -Элиминирование галогеноводородов из алкилгалогенидов, а также молекулы воды из спиртов в основном подчиняется правилу ЗАЙЦЕВА, согласно которому атом водорода отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода, например:



Элиминирование с образованием олефинов при разложении тозилгидразонов алифатических кетонов под действием оснований носит название реакции БЭМФОРДА — СТИВЕНСА:

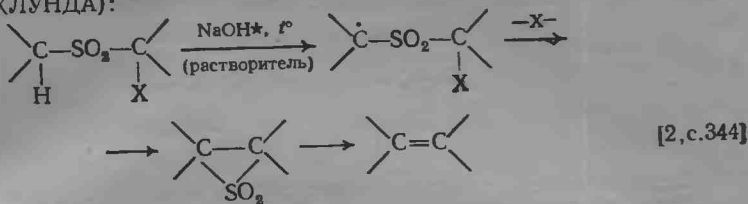


Элиминирование молекулы N,N-диалкилгидроксиламина при термическом разложении N-оксидов третичных аминов получило название реакции КОУПА — МАМЛОКА — ВОЛЬФЕНШТАЙНА:



* Реакции «выключения» обратны реакциям «внедрения».

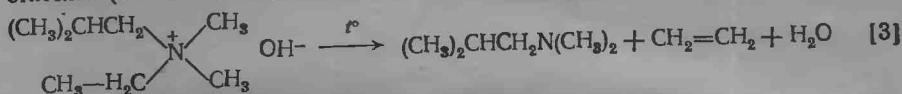
К реакциям β -элиминирования можно отнести также превращение α -галогенсульфонов в олефины под действием сильных оснований (реакция РАМ-БЕРГА — БЕКЛУНДА):



[2, с. 344]

*PhLi, C₂H₅ONa и др.

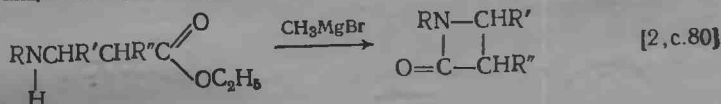
Процесс элиминирования при термическом разложении четвертичных аммониевых оснований подчиняется правилу ГОФМАНА: из нескольких возможных олефинов образуется тот, который содержит наименьшее число алкильных заместителей (обычно этилен), например:



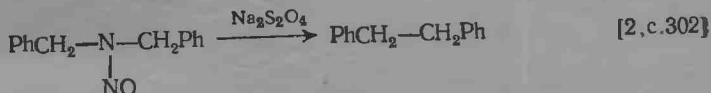
Образование кратной связи происходит и при α -элиминировании, например при превращении четвертичных фосфониевых оснований в фосфиноксиды и углеводороды под действием щелочей (реакция КАУРА — ГОФМАНА):



Примером превращения, приводящего к образованию цикла, может служить образование β -лактамов из эфиров β -аминокислот под действием реактива Гриньяра (реакция БРЕКПОТА):



Примером реакции элиминирования с образованием σ -связи является превращение дибензилнитрозамина в дибензил при действии гидросульфита натрия (реакция ОВЕРБЕРГЕРА — ЛОМБАРДИНО):

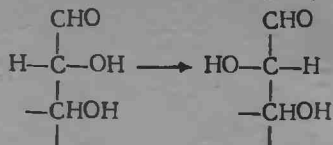


См. также Дегидратация, Дегидрогалогенирование, Дегидрометаллирование, Дегидротозилирование, Дегидроцианирование, Декарбонилирование, Деоксимеркурирование, Депротонирование, Десульфонилирование.

1. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. Л., Химия, 1968, с. 399.
2. Именные реакции.
3. Ингольд, с. 543.
4. РИМИОС, т. 21, с. 91.
5. Houben-Weyl, Bd 7/2c, S. 2113—2144.
6. Oae S., Furukawa N. — Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 2359—2367.
7. Алеккеров М. А. и др. — Усп. хим., 1978, т. 47, с. 235—259.
8. Reid S. T. — Photochemistry, 1978, v. 9, p. 526.
9. Baccocchi E. — Acc. Chem. Res., 1979, v. 12, p. 430.

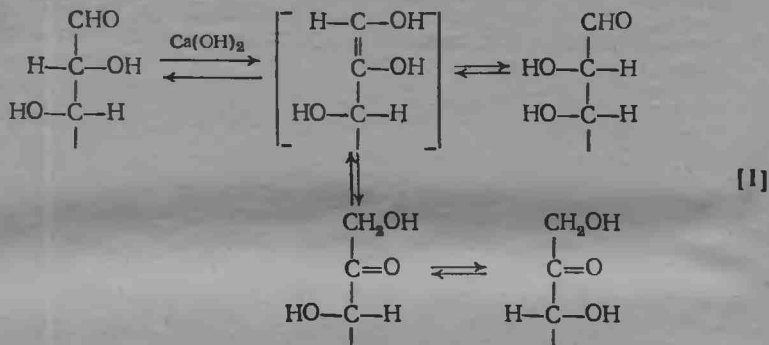
ЭПИМЕРИЗАЦИЯ

Обращение конфигурации одного асимметричного центра в молекуле, содержащей два и более асимметрических атомов углерода, например:

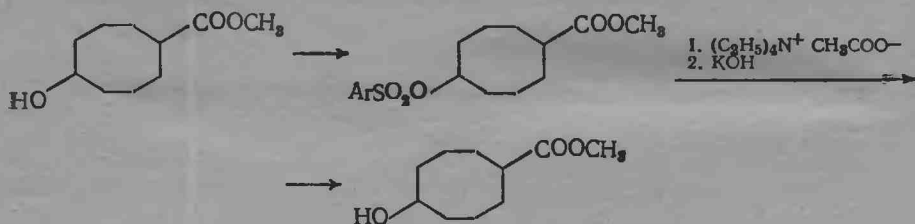


Процесс протекает под действием кислот, оснований, ферментов.

Эпимеризация альдоз и кетоз под действием оснований с обратимой изомеризацией альдоз в кетозы получила название реакции ЛОБРИ ДЕ БРЮИ-НА — ВАН ЭКЕНШТАЙНА:



Термин «эпимеризация» используется также в случаях обращения конфигурации соединений с несколькими хиральными центрами, например:

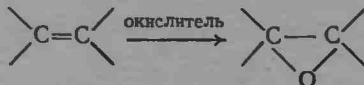


См. также Аномеризация.

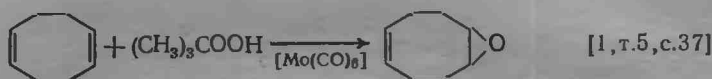
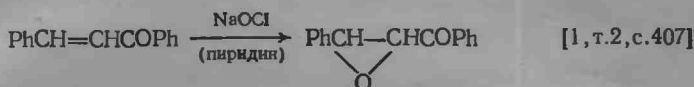
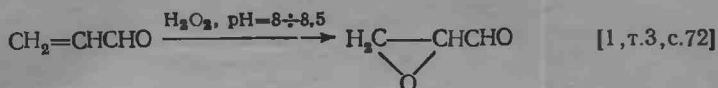
1. Именные реакции, с. 257.
2. Фишер, т. 5, с. 416; т. 3, с. 320; т. 7, с. 484.
3. Несмеянов, т. 1, с. 419.
4. Yochikawa S. e. a. — Pure Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 915.

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ

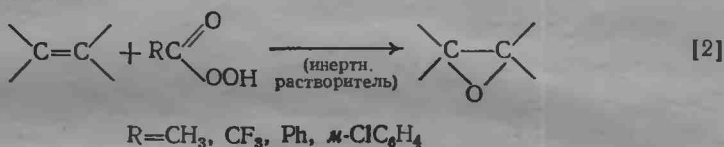
Превращение этиленовых соединений в оксираны (эпоксиды) под действием окислителей:



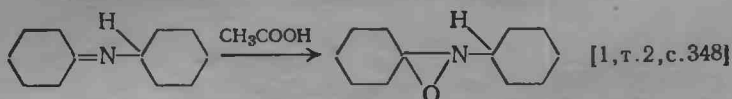
В качестве окислителя обычно используют органические надкислоты, пероксид водорода в щелочной среде, *трет*-бутилгидропероксид, хромовую кислоту, гипохлорит натрия в пиридине и др., например:



Эпоксидирование при действии органических надкислот получило название реакции ПРИЛЕЖАЕВА:



Термин «эпоксидирование» иногда используют для обозначения введения атома кислорода с разрывом кратной, но не углерод-углеродной связи*, например:



1. Физер.
2. Именные реакции, с. 328.
3. Кери — Сандберг, с. 314.
4. ОР, т. 7, с. 446.

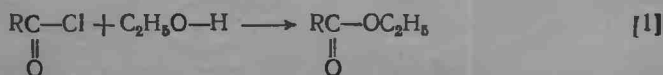
ЭСТЕРИФИКАЦИЯ см. Этерификация

ЭТАНОЛИЗ

Расщепление связей в молекуле под действием этанола, сопровождающееся введением этоксигруппы:

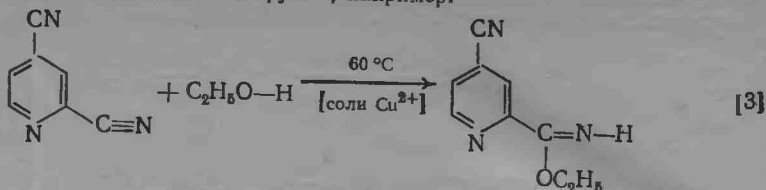


Например:



* Следует отметить, что хотя эта реакция и аналогична реакции эпоксидирования, более правильно ее называть оксазиранированием.

Иногда этанолизом называют и неполное расщепление кратной связи, сопровождающееся введением этоксигруппы, например:



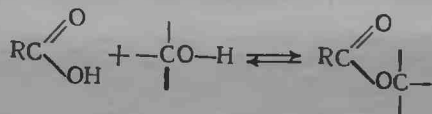
См. также Алкоголиз.

1. *Kevill D. N. e. a.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1975, p. 963.
2. *Braverman S., Duar Y.* — Tetrahedron Lett., 1975, p. 343.
3. *Watanabe K.-I., Kidokoro K.* — Chem. Lett., 1975, p. 67—70.
4. *Maitlis P. M.* The Organic Chemistry of Palladium. N. Y., Academic Press, 1971, v. 2, p. 122, 124, 126, 163.

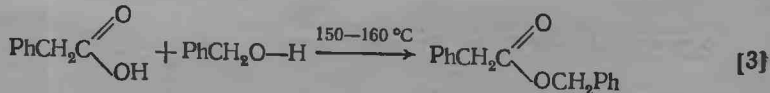
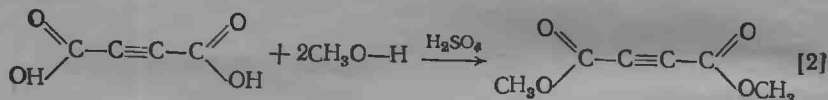
ЭТЕРИФИКАЦИЯ

(Эстерификация)

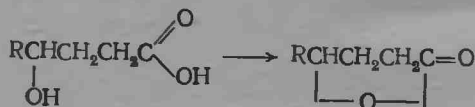
Получение сложных эфиров взаимодействием карбоновых кислот со спиртами:



Реакция обратима. Обычно этерификацию осуществляют в присутствии кислотных катализаторов* (серной, соляной, фосфорной кислот, арилсульфокислот и др.) или при повышенной температуре, например:



Циклизацию оксикислот в лактоны (лактонизацию) можно рассматривать как случай внутримолекулярной этерификации:

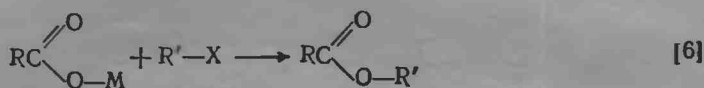
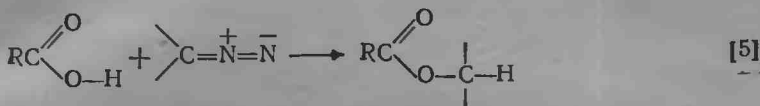
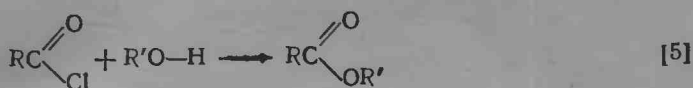


Получение эфира некарбоновой кислоты из кислоты и спирта также называют этерификацией, например:



* Называют также реакцией ФИШЕРА — ШПАЙЕРА [1].

Часто термин «этерификация» используют для обозначения синтезов сложных эфиров различными способами, в частности ацилированием спиртов, алкилированием кислот диазоалканами, алкилированием солей алкилгалогенидами, например:



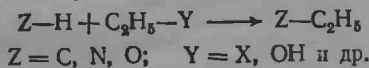
Этерификация имеет большое промышленное и препаративное значение, а также используется как способ защиты карбоксильных, спиртовых и тиольных групп.

См. также Алкоголиз, Полиэтерификация.

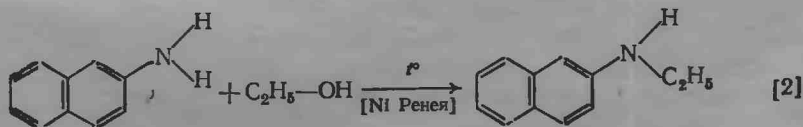
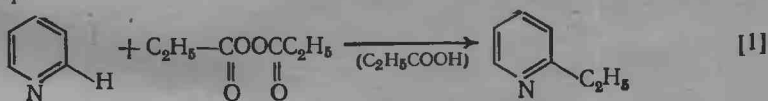
1. Именные реакции, с. 423.
2. Фьюзон, с. 293.
3. Вейганд — Хильгетаг, с. 343.
4. СОП, т. 2, с. 133.
5. Mathias L. J. — Synthesis, 1979, p. 561.
6. Керн — Сандберг, с. 365.
7. Физер, т. 7, с. 94.
8. МакОми, с. 178, 273.
9. Haslam E. — Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 2409.

ЭТИЛИРОВАНИЕ

Введение этильной группы в молекулу органического соединения с помощью обычных методов алкилирования, в частности:



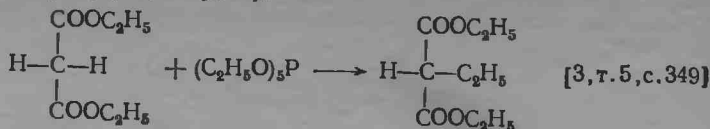
Например:



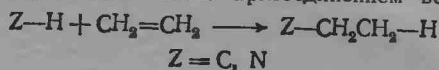
Для этилирования по кислороду (О-этилирование) спиртов, фенолов и карбоновых кислот успешно используют борфторид триэтилоксония:



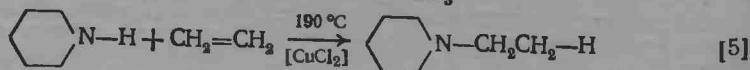
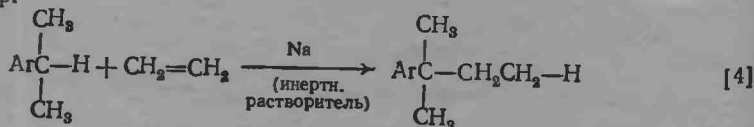
Эффективным этилирующим агентом для соединений различных классов является пентаэтоксифосфоран, например:



Этилирование осуществляют также присоединением вещества к этилену:



Например:



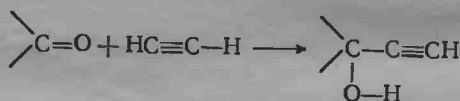
См. также Алкилирование.

1. Goldschmidt S., Minsinger M. — Chem. Ber., 1954, Bd. 87, S. 956.
2. Вейганд-Хильгетаг, с. 493.
3. Физер.
4. Pines H. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 554.
5. Saegusa T. e. a. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1967, v. 40, p. 2991.

ЭТИНИЛИРОВАНИЕ

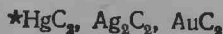
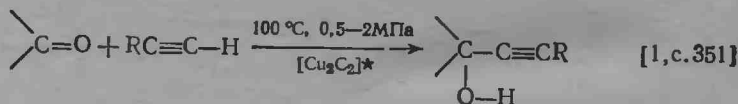
(Этинирование)

Введение этинильной группы в молекулу органического соединения путем присоединения ацетилена к карбонильной группе*:

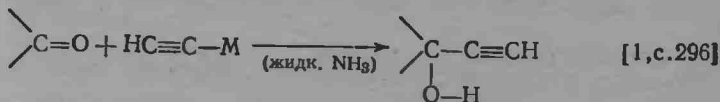


В более широком смысле под этинированием понимают также и присоединение монозамещенных ацетиленов.

Этинирование альдегидов или кетонов ацетиленами в присутствии ацетиленов тяжелых металлов получили название реакции РЕППЕ:

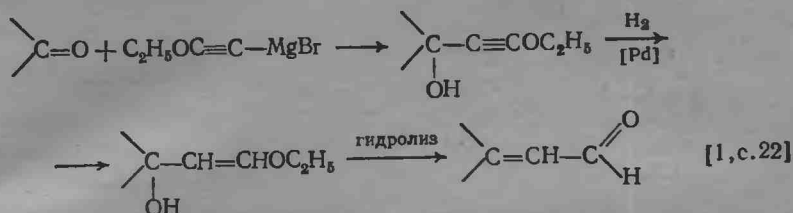


Этинирование кетонов ацетилендами щелочных металлов с последующим гидролизом носит название реакции НЕФА:

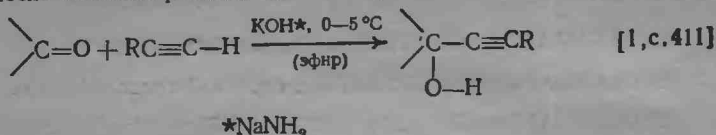


* Рекомендуемый термин — О=С-гидроэтинирование.

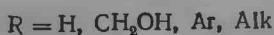
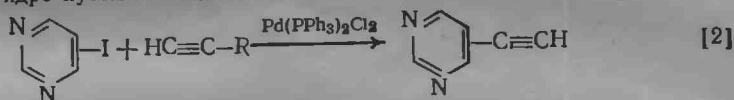
Этинилирование является первой стадией получения α,β -непредельных альдегидов из карбонильных соединений и этоксиэтинилмагнийбромида (реакция АРЕНСА — ВАН ДОРПА):



Этинилирование карбонильных соединений ацетиленами при действии сильных оснований носит название реакции ФАВОРСКОГО:



Этинилированием называют также введение этинильной группы в гетероароматическое ядро путем замещения:



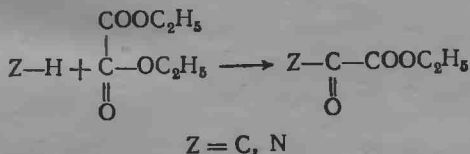
1. Именные реакции.
2. Kiyato E. e. a. — Chem. and Pharm. Bull., 1978, v. 26, p. 3843.
3. Mathieu J., Allais A. Cahiers de synthèse organique. Paris, Masson et Cie, 1957, v. 3, p. 136.
4. Foerst W. Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie, Berlin, Weinheim/Verl. Chem., 1966, Bd. 4. 303 S.
5. Вартанян Р. С. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, с. 781.

ЭТИНИРОВАНИЕ см. Этинилирование

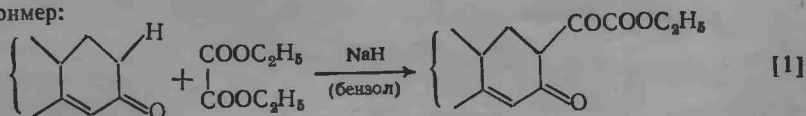
ЭТОКСАЛИЛИРОВАНИЕ

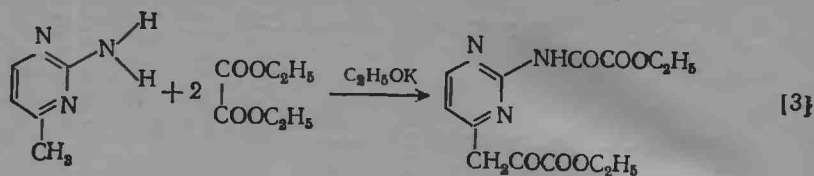
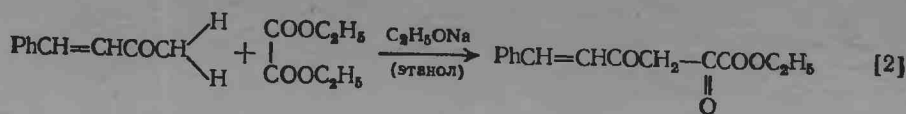
(Этоксалоилирование)

Введение этоксалильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода:



Например:





1. Yasuda K. — Chem. Pharm Bull., 1964, v. 12, p. 1217.

2. Harmon R. E. e. a. — Synthesis, 1974, p. 577.

3. Швачкин Ю. П., Коршунова Г. А. — Вестн. МГУ, Химия, 1968, т. 23, с. 105.

ЭТОКСАЛОНИЛИРОВАНИЕ см. Этоксалилирование

ЭТОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ см. Карбэтоксилирование

ЭТОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛИРОВАНИЕ см. Карбэтоксиметилирование

УКАЗАТЕЛЬ

КЛАССОВ СОЕДИНЕНИЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

(Условные обозначения: Р — реакции; П — получение; В — введение;
У — удаление)

- Азиридины, Р 40
 Азлактоны, П 413; Р 36, 121
 Азосоединения, П 10
 Азулены, П 43, 327
 Алкансультоны, Р 349
 Алкенилгалогениды, Р 91
 Алкенильная группа, В 11
 Алкены, П 144, 149, 178, 184, 276, 294, 314, 426, 427; Р 117, 208, 280, 320, 381
 Алкилацетоуксусные эфиры, Р 85
 Алкилбромиды, П 72, 74
 Алкилгалогениды, П 93, 94, 210, 328; Р 12, 41, 209, 242, 397
 Алкилиденфосфораны, Р 229, 294
 Алкилиденянтарные кислоты, П 245
 Алкилиндолы, П 406
 Алкилиодиды, П 134, 217, 300
 N-Алкилпиридиния соли, Р 212
 Алкилпиридины, П 212
 Алкилсульфаты, Р 12
 Алкилсульфонильная группа, В 350
 Алкилтиогликозиды, Р 98
 Алкилтиогруппа, В 347, 359, 360; У 185
 Алкилуксусные кислоты, П 319
 Алкильная группа, В 11, 12, 81, 82, 91, 195, 400; У 112, 134, 135
 Алкинилмагнийгалогениды, П 250
 Алкинильная группа, В 13, 14
 Алкоксалкильная группа, В 15, 16
 Алкоксигруппа, В 15, 16, 17, 18, 135; У 135
 Алкоксиметильная группа, В 18, 19
 Аллены, П 53, 327
 Аллилвинилкетоны, Р 42
 Аллилгалогениды, Р 20
 Аллильная группа, В 20
 Альдегиды см. также Карбонильные соединения, П 87, 88, 110, 114, 125, 244, 333, 372, 373, 374, 433
 Альдозы, Р 132, 133, 329, 423
 Алюминийалкилы, П 107
 Аминотиокарбамиды, Р 403
 Амидины, П 36
 Амидоалкильная группа, В 27, 28
 Амидогруппа, У 136
 Амидометильная группа, В 28
 Амиды, П 26, 35, 36, 41, 62, 63, 105, 213, 321, 328; Р 29, 136, 137, 182, 375, 414
 Аминоазосоединения, П 10
 Аминоалкенильная группа, В 31
 α-Аминоалкилфосфоновые кислоты, П 32
 Аминоалкильная группа, В 31, 32
 α-Аминоальдегиды, П 87
 Аминоарильная группа, В 32
 Аминоацильная группа, В 33
 2-Аминобензтиазолы, П 403
 Аминогалогениды, Р 31
 Аминогруппа, В 29, 30, 34, 35, 37, 385; У 26, 63, 137, 138, 274
 Амидифениламинны, П 333
 α-Амиокетоны, П 302
 Аминокислоты, П 32, 83, 85, 298; Р 25, 36, 41, 55, 87, 275
 Аминометиленовая группа, В 37
 1-Амиометилциклоалканы, Р 327
 Аминометильная группа, В 38, 39
 Аминонафталины, П 30
 α-Аминопиридины, П 29
 Аминоспирты, П 25, 31, 35; Р 31
 Аминосульфокислоты ароматические, П 86
 орто-Аминофенолы, П 119
 2-Амино-5-хлортиофенолы, П 353, 388
 Амнотильная группа, В 40
 Амины, П 30, 50, 67, 82, 170, 180; вторичные, П 12, 134; Р 328, 409
 третичные, П 85, 135, 303, 328; Р 134
 Аммония соли, Р 135, 143, 170, 174, 180, 427
 Ангидриды карбоновых кислот, П 9, 36, 41, 81, 177
 Анилиды α-галогенкарбоновых кислот, Р 409
 Анилы, П 303; Р 88
 Антроны, Р 44
 Ариалкильная группа, В 45
 Ариламиогруппа, В 46
 Ариларсоновые кислоты, П 51
 Арилбромиды, П 74; Р 397
 Арилгалогениды, П 94, 95; Р 47, 48, 209, 242
 Арилиодиды, П 217
 Арилмагнийбромиды, Р 40, 44
 Арилмеркургалогениды, П 249
 Арилсульфонилхлориды, Р 48
 Арилсульфонильная группа, В 48, 350
 Арилтиогруппа, В 347, 360
 Арилатиокарбамиды, Р 403
 Арильная группа, В 47, 92, 284, 385; У 139
 Ароилоксигруппа, В 48
 Ароксигруппа, В 49

Ароматические соединения, П 49, 160
 Ацетали, П 51, 243, 298; Р 15, 140
 Ацетамидная группа, В 53
 Ацетилгалогенозы, П 98, 210
 Ацетиленды, Р 341, 432
 Ацетиленовые соединения, П 151, 152, 154, 201, 341
 Ацетиленовая группа, В 54, 135, 196; У 141
 Ацетоацетиленовая группа, В 55
 Ацетоксигруппа, В 56, 57, 58; У 142
 Ацетоксиметиленовая группа, В 57, 58
 Ацетоэтиленовая группа, В 60
 N-Ацил-О-алкилалинилы, Р 406
 Ациламиногруппа, В 60, 61
 Ациламинокетоны, П 63; Р 406
 Ацилбромиды, П 75
 Ацилгалогениды, Р 41, 98, 247, 253, 320
 N-Ацилглицины, Р 413
 Ацилиндолы, П 62
 α-Ациллактоны, Р 64
 Ацилоины, П 413
 Ацилоксигруппа, В 66
 α-Ацилоксикетоны, П 210
 α-Ацилоксисульфиды, П 302
 Ацилпирролы, П 62
 Ацилхлориды, Р 61, 84, 87, 107, 110, 133
 Ацильная группа, В 61, 83, 107; У 142

Бензантроны, П 44
 Бензидины, П 67
 Бензиленовая группа, В 34, 67; У 143
 Бензильная группа, В 69
 Бензильная группа, В 68; У 144
 Бензойная кислота, производные, П 68, 69
 Бензойные кислоты, П 241
 Борорганические соединения, П 34, 71, 92, 108, 370
 Бром, В 16, 20, 56, 72, 73, 74, 75, 76, 109, 112, 144, 150, 256, 386; У 112, 144, 150
 β-Бромалкены, П 194
 Бромцетиленовая группа, В 72
 α-Бромкарбоновые кислоты, Р 227
 Бромлактоны, П 73
 Бромметиленовая группа, В 74
 Бромуксусная кислота, производные, П, Р 72
 Бромформильная группа, В 75
 Бутиленовая группа, В 76; У 145

Винилацетилены, П 201
 Винилкетоны, Р 237
 Виниловые эфиры, П 78
 Винильная группа, В 77

Галоген, В 17, 92, 93, 94, 96, 97, 99, 109, 129, 196; У 84, 145, 151, 397, 408
 Галогенангидриды карбоновых кислот см. Ацилгалогениды
 Галогенариламиды, П 212
 Галогенацильная группа, В 92
 Галогенгидриды, П 129
 Галогенкарбонильные соединения, П 95
 β-Галогенкетоны, П 320; Р 302, 413
 α-Галогенкислоты, П 94
 Галогенлактоны, П 96
 Галогенметилалкильные эфиры, Р 97
 Галогенметиленовая группа, В 96
 Галогенметилкетоны, П 253
 Галогеннитрилы, Р 277
 α-Галогенспирты, П 91
 N-Галогенсукцинимиды, Р 17
 Галогенсульфоны, Р 427
 Гексозы, П 25
 Германийорганические соединения, П 111
 Гетероциклические соединения, П 103, 220, 273, 413
 Гидантоины, П 409
 Гидразиды кислот, Р 414
 Гидразины, П 30, 104
 Гидразобензолы, Р 333
 Гидразоны, Р 81, 176, 426
 Гидразосоединения, Р 67
 Гидроароматические соединения, П 88
 Гидроксамовые кислоты, Р 27, 60
 Гидроксиалкильная группа см. Оксисалкильная группа
 Гидроксиариальная группа, В 284
 Гидроксигруппа см. Гидроксильная группа
 Гидроксиламы, Р 83
 Гидроксильная группа, В 105, 118, 129, 137, 175, 278, 284, 289; У 27, 30, 35, 155
 Гидропероксиды, П 23, 122
 Гликоли, П 119, 120, 319; Р 156, 279, 281, 333, 334
 Гриньяра реактивы, Р 40, 44, 320, 373, 374
 Дейтерий, В 79, 162, 164; У 11, 161, 164
 Диазоаминосоединения, П 10
 Диазокетоны, Р 302
 Диазония соли, П 194; Р 10, 43, 47, 51, 92, 94, 95
 Диазосоединения алифатические, П 121; Р 10, 13, 419
 Диалкиламидофосфаты, П 378
 Диалкилцианамиды, Р 134
 Диариламиды, П 213
 Диарилкетоны, Р 44, 407

Диарилы, П 243
 Диацетилены, П 341
 Дибромалкены, Р 416
 Дигалогеналканы, Р 90, 400, 403
 Дигидропираны, П 64
 Дигидрофураны, П 64
 Диены, Р 11, 129, 197, 201, 331, 418
 Дикарбонильные соединения, Р 12, 62, 73, 400, 413, 415
 Дикарбоновые кислоты, Р 412
 производные, Р 314, 413
 Дикетоны, Р 68, 105, 239, 311
 Дикетопиперазины, Р 121, 193
 Динитроалканы, П 263
 Динитрофенильная группа, В 202
 Диоксаны, П 319
 Диоксинафталины, Р 46
 Диоксоланы, П 51, 59
 Дипептиды, П 121
 Дисульфиды, Р 98
 Дитиокарбоксильная группа, В 205
 Дифениловые эфиры, Р 354
 Дифтораминогруппа, В 205
 Дифторметильная группа, В 207

 Енамины, П 31; Р 57
 Енолы, П 209; Р 57

 Золотоорганические соединения, П 51

 Изонитрилы, Р 321
 Изонитрозогруппа, В 288
 α -Изонитрозоефиры, Р 179
 Изопропильная группа, В 214
 Изотиоцианаты, П 329; Р 35
 Изохинолины, П 327, 407
 Изотианаты, П 375; Р 34
 Илиды, П 304
 Имидазолы, Р 62
 Имидазолы, П 415
 Имиды, Р 35
 Иминотрифенилфосфораны, Р 216
 Имнэофиры, Р 15, 36, 213
 Имины, П 215, 277; Р 90, 112
 Иод, П 56, 115, 216, 389; У 154, 162
 Иодлактоны, П 218
 Иодметильная группа, В 218

 Карбалдоксигруппа, В 116, 222; У 164
 Карбамиды, П 375; Р 409
 Карбамоильная группа, В 223; У 165
 Карбамоилэтильная группа, В 225
 Карбены, П 151
 Карбинолы, П 167
 Карбобензоксигруппа, В 225; У 165
 Карбо-трет-бутоксигруппа, В 226;
 У 166
 Карбоксиалкильная группа, В 227
 Карбоксильная группа, В 116; У 93,
 166, 228, 387

Карбоксиметильная группа, В 229
 Карбокснэтильная группа, В 230
 Карбометоксигруппа, В 117, 231;
 У 168
 Карбонильные соединения, П 105, 136,
 140, 159, 179, 182, 186, 267, 268, 269,
 275, 276, 279, 312
 α,β -непредельные, П 24, 244
 Карбоновые кислоты, П 136, 137, 228,
 229, 232, 268, 269, 270, 279, 285, 296,
 319, 344, 408; Р 9, 73, 88, 93, 96,
 133, 166, 276, 430
 алифатические, Р 227, 425
 α,β -непредельные, П 245
 Карботоксигруппа, В 117, 233; У 169
 Карботоксиметильная группа, В 234
 Кетены, П 302, 344; Р 55, 63
 β -Кетовинильная группа, В 237
 Кетозы, П 25, 273
 α -Кетокислоты, Р 83, 298
 2-Кетонафталины, Р 200
 α -Кетонитрилы, Р 36
 Кетоны см. также Карбонильные со-
 единения, П 23, 24, 42, 47, 48, 63,
 210, 239, 277, 334
 макроциклические, П 314, 409
 α,β -непредельные, П 42, 213
 Кетозифы, П 179, 337; Р 423
 Кислород, В 285
 Конденсированные системы, П 42
 Кремнийорганические соединения,
 П 86, 123, 307, 335

 Лактамы, П 427; Р 64, 121
 Лактоны, П, 246, 430; Р 121, 227
 Литийорганические соединения, П 209

 Мезильная группа, В 248; У 170
 Меркаптаны, Р 131
 Меркаптогруппа, У 185
 Металлорганические соединения,
 П 121, 183, 249, 250, 286, 305; Р 93,
 121, 156, 172, 336
 Метилкетоны, П 253
 Метилтиометильная группа, В 255
 Метильная группа, В 254; У 113, 173
 Метоксигруппа, В 251, 256, 258; У 174
 Муравьиная кислота, производные,
 П 374
 Мышьякорганические соединения,
 П 51

 γ -Нафтилмасляные кислоты, Р 44
 α -Нафтолы, П 200
 Непредельные соединения, П 21, 89,
 146, 150, 151, 154, 156—159, 185,
 189, 192, 275
 Нитрилы, П 40, 127, 275, 397; Р 27,
 83, 105, 125, 321, 416
 Нитроалканы, Р 383

Нитроалкильная группа, В 260
Нитробензолы, Р 241
Нитровинильная группа, В 264
Нитрогруппа, В 261, 266, 289; У 175
Нитрозоамины, Р 121, 212
п-Нитрозоанилины, П 213
Нитрозогруппа, В 264, 265, 278; У 175
Нитрозосоединения, П 381
α-Нитрокетоны, П 289
Нитросоединения, П 261; Р 26, 86, 87
Нуклеозиды, П 41

Озониды, П 267
N-Окисы см. N-Окисы
Оксазолы, П 406
Оксалильная группа, В 282
Оксетаны, П 381, 418
Оксалкильная группа, В 283; У 176
Оксальдегиды, П 25, 126; Р 65, 279
Оксигруппа см. Гидроксильная группа
N-Окисы, П 388; Р 173, 178, 388, 426
Оксикетоны, П 65, 68, 238
Оксикислоты, П 68, 228; Р 430
N-Оксиметиламиды, Р 29
Оксиметильная группа, В 287; У 178
Оксимы, П 288, 381; Р 90, 179, 213
Оксиндолы, П 409
Оксираны, П 253, 428; Р 31, 78, 126, 127
Оксистероиды, Р 147
Оксихалконы, Р 273
Оксицинолины, П 403
Оксиэтильная группа, В 293
Октагидрофенантроны, П 407
Олефины см. Алкены
Оловоорганические соединения, П 125; Р 181
Ортоэфиры, П 15

Палладийорганические соединения, П 122, 290
Пептиды, П 33, 36, 41, 193; Р 165, 202
Перкислоты, Р 118
Пероксиды, П 10, 309; Р 177
Перфторалкильная группа, В 310
Пинаконы, П 311
Пиперидины, П 139
Пиразолины, П 419
Пиразолы, П 419
Придазины, П 211
Придилкарбинолы, П 283
Придилэтильная группа, В 312
Придинны соли, Р 139
Придины, П 211, 415; Р 139
Прилиа соли, Р 211
Пирролидины, П 409
Пирролы, П 211, 413
Полимеры, П 314, 315—318, 339; Р 180

Полипептиды, Р 328
Полициклические соединения, Р 150
Пренильная группа, В 318
Пропаргильная группа, В 322
Простые эфиры, П 15, 17, 19, 49, 78; Р 98, 145
хлоралкиловые, Р 15, 19

Ртутьорганические соединения, П 37, 57, 61, 94, 210, 258, 286, 390; Р 171, 178, 322

Сахара, Р 59, 133, 141, 280, 281, 366
производные, Р 130, 171, 187
Свицеорганические соединения, П 123, 314
Селен, В 333
Сера, В 353; У 113
Силильная группа, У 180
Сложные эфиры, П 48, 62, 117, 148, 167, 274, 276, 308, 430, 431
Спирты, П 23, 26, 87, 118, 268, 269, 320, 326, 423, 424;
ацетиленовые, П 14; Р 55, 213
Спиросоединения, П 196, 342
Сульфаминовые кислоты, П 345
Сульфаты (эфиры), П 346
Сульфенилгалогениды, П 98
Сульфиды, П 353; Р 145, 270, 278
Сульфиногруппа, У 183
Сульфалкильная группа, В 349
Сульфогруппа, В 348; У 182, 183
Сульфокислоты, П 348, 351
Сульфоксиды, П 270; Р 178, 302
Сульфометильная группа, В 350
Сульфонильная группа, У 183, 184
Сульфоны, П 351
Сульфэтильная группа, В 352

Таллийорганические соединения, П 291, 354
Теломеры, П 340, 355
Терпены, Р 221
Тетраалкилсиланы, Р 219
Тетраарилстаннаны, Р 203
Тетрагидропиридины, Р 139
Тетразины, Р 211
1,2,4-Тиадиазолы, П 403
Тиазолины, П 415
Тиоацетали, П 357; Р 176, 186
Тиоацильная группа, В 357
Тиокарбамоильная группа, В 358
Тиокарбоновые кислоты, П 361; Р 114, 361
Тиокетоны, П 353
Тиолы, П 353; Р 98, 357
Тиофены, П 353
Тиоцианатогруппа, В 331
Тозильная группа, В 361
Толильная группа, В 362

Триазены, П, Р 138
Триазины, П 414
Триалкилбораны, Р 71
Триалкилсилильная группа, В 363
Триалкилстаннильная группа, У 181
Триарилметаны, П 242; Р 40
Триметилсилильная группа, В 364
Тритий, В 79, 366; У 188
Тритильная группа, В 365; У 187, 188
Трифенилены, П 44, 199
Трифенилметильная группа см. Тритильная группа
Трифторметильная группа, В 367
Трифторуксусная кислота, производные, П 366
Трихлорацетильная группа, В 368
Трихлорметильная группа, В 368
Трихлоруксусная кислота, производные, П 368
Трицианвинильная группа, В 369

Углеводороды, П 176, 425
Уксусная кислота, производные, П 56, 58; Р 54

Фенантрены, П 43, 44
Фенилселеногруппа, В 332
Фенилтриалкилметилкетоны, Р 328
Фенильная группа, В 291, 370
Феноксантины, П 354
Фенолы П 50, 119, 121, 199, 279
 производные, П 62, 213, 371
Флавоноиды, Р 173
Флавонолы, П 273
Формамиды, Р 38, 83, 372
Формильная группа, В 125, 126, 372;
 У 188
Фосфиноксиды, П 427; Р 178
Фосфины, Р 177
Фосфиты, Р 177
Фосфоний, основания, Р 427
Фосфорильная группа, В 378; У 189
Фосфорная кислота, производные,
 П 377
Фтор, В 75, 99, 126, 266, 383, 395;
 У 157, 190
Фторалкильная группа, В 382
Фураны, П 413; Р 211

Хинолины, П 407
О-Хинондиазиды, Р 344
Хиноны, Р 50, 379
Хлор, В 21, 58, 127, 208, 258, 265, 292,
 385—389, 392, 395, 410; У 158, 191
Хлораминогруппа, В 385
Хлорангидриды
 алкансульфокислот, П 381

Хлорангидриды
 алкилфосфоновых кислот, П 281
 карбоновых кислот см. Ацилхлориды
Хлорацетильная группа, В 207, 386
N-Хлоримины, П 158
Хлорметилсульфиды, Р 360
Хлорметильная группа, В 390, 391
Хлорсульфонильная группа, В 392
Хлорформильная группа, В 393, 394
Хлорфосфонильная группа, В 394
Хлорэтильная группа, В 395

Цианалкильная группа, В 396
Циангидрины, П 128; Р 159
Цианметильная группа, В 398
Цианогруппа, В 127, 292, 397, 398,
 399; У 192, 277
Цианэтильная группа, В 399; У 192
Циклоалканоны, Р 42, 83, 231, 342,
 344
Циклоалкены, П 326; Р 84, 150, 327,
 380, 404
Циклоалкилгалогениды, Р 404
Циклоалкильная группа, В 404
Циклогексадиеноны, П 140, 368
Циклогексанолы, Р 407
Циклогексеноны, оксимы, Р 50
Циклогексильная группа, В 405
Циклопентадиены, Р 43
Циклополиолефины, П 416
Циклопропаны, П 344, 403, 416
Циклопропилкарбинолы, Р 194
Циклопропилкетоны, П 277
Цинкорганические соединения, Р 320
Цирконийорганические соединения,
 П 128

Шиффовы основания, П 215, 216;
 Р 32

Элементарорганические соединения,
 Р 135, 146
Эпоксиды см. Оксираны
Этильная группа, В 431; У 194
Этинилкетоны, Р 238
Этинильная группа, В 432, 433
Этоксигруппа, В 429, 430; У 194
Эфиры
 алкилфосфоновых кислот, П 13
 ацетилендикарбоновой кислоты,
 Р 208
 дикарбоновых кислот, П 425;
 Р 337, 425
 карбоновых кислот см. Сложные
 эфиры
 муравьиной кислоты, Р 116

Эфиры
непредельных кислот, Р 280
 α -оксиалкилфосфоновых кислот,
П 283
пропиоловой кислоты, Р 208
простые см. Простые эфиры

Эфиры
фосфоновых кислот, П 376
фторуксусной кислоты, П 300

Янтарная кислота, производные,
П 344
солн, Р 353

ГАЛИНА ЛЬВОВНА МИЩЕНКО
КСЕНИЯ ВЯЧЕСЛАВОВНА ВАЦУРО

СИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

СПРАВОЧНИК

Редактор Г. И. БЕЛАН
Художественный редактор Н. В. НОСОВ
Художник Б. А. КОШЛАР
Технический редактор В. М. СКИТИНА
Корректор М. В. ЧЕРНИХОВСКАЯ

ИБ № 1123

Сдано в наб. 26.03.82. Подп. в печ. 23.08.82. Т. 16860. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2.
Гарн. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 27,5. Усл. кр.-отт. 27,5. Уч.-изд. л. 29,32.
Тираж 16 600 экз. Заказ № 223. Цена 1 р. 70 к. Изд. № 1997.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия».
107076, Москва, Стромынка, 13.

Московская типография № 11 Союзполнграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.