

## OBSAH

Isomerisace ( <i>K. Kochloefl</i> ) . . . . .	9
Přesuny substituentů na aromatickém jádře ( <i>M. Kraus</i> ) . . . . .	115
Pyrolytické štěpení vazeb C—C ( <i>M. Kraus</i> ) . . . . .	179
Dealkylace alkylaromatických sloučenin ( <i>M. Kraus</i> ) . . . . .	199
Dekarbonylace ( <i>M. Kraus</i> ) . . . . .	209
Dekarboxylace ( <i>K. Kochloefl</i> ) . . . . .	247
Rejstřík předpisů . . . . .	449
Věcný rejstřík . . . . .	451

# Isomerisace

Všeobecná charakteristika a rozdělení . . . . .	11
Isomerisace alkanů a cykloalkanů . . . . .	13
Obecná část . . . . .	13
Katalysátory . . . . .	13
Katalysátory s kyselostí Lewisova typu . . . . .	14
Katalysátory s protonickou kyselostí . . . . .	15
Kovové katalysátory . . . . .	15
Katalysátory na basi kysličníků a sírnků niklu, molybdenu a wolframu . . . . .	16
Provedení isomerisace . . . . .	17
Termická isomerisace . . . . .	17
Katalytická isomerisace . . . . .	17
Isomerisace uhlovodků v průmyslovém měřítku . . . . .	19
Termodynamika isomerizačních reakcí . . . . .	20
Kinetika isomerizačních reakcí . . . . .	23
Kinetika termických isomerizací . . . . .	23
Kinetika isomerizací uhlovodků probíhajících v kapalně fázi za přítomnosti homogenních katalysátorů . . . . .	24
Kinetika isomerizačních reakcí probíhajících na tuhých katalysátorech . . . . .	27
Mechanismus isomerizačních reakcí . . . . .	27
Termické isomerisace . . . . .	27
Mechanismus reakcí katalysovaných homogenními katalysátory . . . . .	28
Mechanismus reakcí probíhajících na tuhých katalysátorech . . . . .	35
Vliv struktury na reaktivitu některých alkanů a cykloalkanů . . . . .	36
Vedlejší reakce . . . . .	38
Speciální část . . . . .	40
Racemisace alkanů . . . . .	40
Isomerisace alkanů . . . . .	41
Isomerisace v postranním řetězci alkybenzenů . . . . .	45
Isomerisace cykloalkanů . . . . .	47
Cyklopropan a alkykyclopropany . . . . .	47
Cyklobutan a alkykyclobutany . . . . .	48
Alkykyclopentany . . . . .	48
Cyklohexan a alkykyclohexany . . . . .	50
Cykloheptan, cyklooktan a vyšší cykloalkany . . . . .	51

Bicyklické uhlovodíky . . . . .	52
Tricyklické uhlovodíky . . . . .	55
Spirocyclické uhlovodíky . . . . .	56
Isomerisace stereoisomerních cykloalkanů . . . . .	56
Isomerisace nenasyčených uhlovodíků . . . . .	58
Obecná část . . . . .	58
Katalysátory . . . . .	59
Katalysátory kyselé povahy . . . . .	59
Katalysátory basické povahy . . . . .	60
Tuhé katalysátory . . . . .	60
Provedení isomerisace nenasyčených uhlovodíků . . . . .	62
Termická isomerisace . . . . .	62
Katalysované isomerisace . . . . .	63
Termodynamika isomerisace nenasyčených uhlovodíků . . . . .	65
Kinetika isomerizačních reakcí nenasyčených uhlovodíků . . . . .	66
Termické isomerisace . . . . .	66
Kinetika isomerizačních reakcí probíhajících v kapalně fázi s homogenními katalysátory . . . . .	68
Kinetika isomerizačních reakcí olefinů probíhajících na tuhých katalysátorech . . . . .	69
Mechanismus isomerisace nenasyčených uhlovodíků . . . . .	71
Speciální část . . . . .	79
Posuny násobných vazeb . . . . .	79
Alkeny . . . . .	79
Cykloalkeny . . . . .	83
Vzájemné přeměny <i>endo</i> - a <i>exo</i> -cyklických uhlovodíků . . . . .	84
Alkiny a alkadieny . . . . .	86
Cykloalkiny a cykloalkadieny . . . . .	90
Isomerisace nenasyčených uhlovodíků . . . . .	91
Vzájemné přeměny stereoisomerních olefinů . . . . .	91
Alkeny . . . . .	92
Cykloalkeny . . . . .	95
Bicykloalkeny . . . . .	97
Alkadieny a cykloalkadieny . . . . .	101
Alkatrieny, cykloalkatrieny a další nenasyčené uhlovodíky . . . . .	104
Isomerisace nenasyčených karbonových kyselin . . . . .	106
Obecná část . . . . .	106
Katalysátory . . . . .	106
Provedení isomerisace . . . . .	107
Kinetika a mechanismus isomerisace nenasyčených kyselin . . . . .	107
Speciální část . . . . .	109
Posuny násobných vazeb v nenasyčených kyselinách . . . . .	109
Kyseliny alkenové a cykloalkenové . . . . .	109
Kyseliny alkadienové a cykloalkadienové . . . . .	109
Kyseliny alkinové (acetylenkarbonové) . . . . .	110
Isomerisace nenasyčených kyselin . . . . .	111
Vzájemné přeměny <i>cis</i> - a <i>trans</i> -isomerních kyselin . . . . .	111

# Přesuny substituentů na aromatickém jádře

Úvod . . . . .	119
Přesuny alkyl- a arylskupin . . . . .	120
Celková charakteristika reakcí . . . . .	120
Termodynamika a kinetika . . . . .	121
Katalysátory . . . . .	123
Chlorid a bromid hlinitý . . . . .	123
Jiné Lewisovy kyseliny . . . . .	124
Chlorid železitý, zinečnatý a cíničitý a bromid gallitý . . . . .	124
Fluorid boritý a titaničitý . . . . .	125
Fluorovodík . . . . .	125
Kyselina sírová . . . . .	126
Tuhé katalysátory . . . . .	126
Vliv povahy alkylskupiny . . . . .	127
Vliv dalších substituentů . . . . .	128
Mechanismy přesunů . . . . .	128
Přesuny katalysované Lewisovými kyselinami . . . . .	128
Jacobsenova reakce . . . . .	130
Vedlejší reakce . . . . .	131
Dealkylace . . . . .	131
Isomerisace alkylskupin . . . . .	131
Vznik nedefinovaných produktů . . . . .	133
Přesuny jednotlivých skupin . . . . .	133
Přesuny methylskupiny . . . . .	133
Reakce toluenu, xylenů a trimethylbenzenů . . . . .	133
Reakce tetra- a pentamethylbenzenů . . . . .	135
Reakce halogenmethylbenzenů . . . . .	136
Reakce methyl- a dimethylfenolů . . . . .	137
Reakce methylacylbenzenů . . . . .	137
Reakce methylbenzensulfonových kyselin a sulfonů . . . . .	138
Reakce methylnaftalenů a methylhydronaftalenů . . . . .	139
Přesuny ethylskupiny . . . . .	140
Reakce ethylbenzenů a diethylbenzenů . . . . .	140
Reakce polyethylbenzenů a polymethylethylbenzenů . . . . .	141
Reakce ethylnaftalenů a ethyltetrahydronaftalenů . . . . .	142
Reakce ethylfenolů . . . . .	142
Reakce ethylacylbenzenů . . . . .	142

Přesuny propyl- a isopropylskupiny . . . . .	143
Reakce propyl- a isopropylbenzenů . . . . .	143
Reakce isopropyltoluenů a isopropylxylenů . . . . .	143
Reakce propyl- a isopropyltetrahydronaftalenů . . . . .	144
Reakce propyl- a isopropylfenolů . . . . .	144
Přesuny butylových skupin . . . . .	145
Reakce mono- a dibutylbenzenů . . . . .	145
Reakce substituovaných butylbenzenů . . . . .	146
Přesuny anelovaných kruhů . . . . .	147
Přesuny arylskupin . . . . .	147
Přesuny acylskupin . . . . .	149
Přesuny karboxyskupiny . . . . .	150
Celková charakteristika reakcí . . . . .	150
Vliv povahy kationtu . . . . .	151
Katalysátory . . . . .	151
Mechanismus reakcí . . . . .	151
Vedlejší reakce . . . . .	152
Reakce jednotlivých typů sloučenin . . . . .	152
Reakce solí kyseliny benzoové, ftalové a isoftalové . . . . .	152
Reakce solí polycyklických aromatických karbonových kyselin . . . . .	153
Reakce solí heterocyklických karbonových kyselin . . . . .	154
Reakce solí hydroxyaromatických kyselin . . . . .	154
Přesuny halogensubstituentů . . . . .	156
Celková charakteristika reakcí . . . . .	156
Termodynamika a kinetika . . . . .	156
Katalysátory . . . . .	157
Chlorid a bromid hlinitý . . . . .	157
Jiné Lewisovy kyseliny . . . . .	158
Kyselina sírová . . . . .	158
Tuhé kyselé katalysátory . . . . .	159
Jiné katalysátory . . . . .	160
Vliv povahy halogenu . . . . .	160
Mechanismus přesunu halogenů . . . . .	161
Vedlejší reakce . . . . .	161
Přesuny jednotlivých halogensubstituentů . . . . .	162
Přesuny chloru . . . . .	162
Reakce chlor-, dichlor- a trichlorbenzenů . . . . .	162
Reakce substituovaných chlorbenzenů . . . . .	163
Reakce chlornaftalenů . . . . .	165
Přesuny bromu . . . . .	165
Reakce brom- a dibrombenzenů . . . . .	165
Reakce alkylsubstituovaných brombenzenů . . . . .	166
Reakce bromfenolů . . . . .	168
Reakce brom- a dibromnaftalenů . . . . .	168
Přesuny jodu . . . . .	169

Přesuny sulfoskupin . . . . .	170
Celková charakteristika reakcí . . . . .	170
Mechanismus reakcí a katalysátory . . . . .	170
Přesuny skupiny $-\text{SO}_3\text{H}$ . . . . .	170
Přesuny skupin $-\text{SO}_3\text{M}$ . . . . .	171
Vedlejší reakce . . . . .	171
Reakce jednotlivých typů sloučenin . . . . .	172
Reakce benzensulfonových kyselin, jejich solí a jejich derivátů . . . . .	172
Reakce naftalensulfonových kyselin a jejich solí . . . . .	173
Reakce hydroxy-, amino- a chlorderivátů naftalensulfonových kyselin a jejich solí . . . . .	174
Reakce alkyl- a arylnaftylylsulfonů . . . . .	175
Přesuny nitroskupiny . . . . .	176

# Pyrolytické štěpení vazeb C—C

Úvod . . . . .	181
Pyrolysa cyklických nenasyčených sloučenin . . . . .	181
Celková charakteristika . . . . .	181
Pyrolysa cyklohexenu a jeho derivátů . . . . .	183
Pyrolysa dihydropyranů a jejich derivátů . . . . .	185
Pyrolysa terpenických uhlovodíků . . . . .	185
Pyrolysa bi- a tricyklických uhlovodíků . . . . .	187
Pyrolysa aduktů cyklohexadienů na kyslíkaté dienofily . . . . .	188
Pyrolysa aduktů furanů a fulvenů s acetylendikarbonovou kyselinou . . . . .	191
Pyrolysa dienových aduktů s ketonickým můstkem . . . . .	191
Pyrolysa polymerů . . . . .	194
Pyrolysa acetonu . . . . .	194
Pyrolysa kyseliny ricinolejové a jejích derivátů . . . . .	197

# Dealkylace alkylaromatických sloučenin

Celková charakteristika, mechanismus, termodynamika a kinetika . . . . .	201
Katalysátory . . . . .	204
Dealkylace různých typů sloučenin . . . . .	205
Dealkylace alkylbenzenů . . . . .	205
Dealkylace alkylfenolů . . . . .	206
Dealkylace alkylpyridinů . . . . .	207



# Dekarbonylace

Dekarbonylace aldehydů . . . . .	211
Celková charakteristika . . . . .	211
Radikálové dekarbonylace . . . . .	211
Dekarbonylace katalysované silnými kyselinami . . . . .	213
Dekarbonylace katalysované silnými zásadami . . . . .	214
Dekarbonylace katalysované tuhými katalysátory . . . . .	215
Dekarbonylace různých typů aldehydů . . . . .	216
Alifatické aldehydy s normálním řetězcem . . . . .	216
Alifatické aldehydy s rozvětveným řetězcem . . . . .	216
Alifatické aldehydy substituované heteroatomy v $\alpha$ -poloze . . . . .	216
Aldehydy s fenylskupinou v $\alpha$ -, $\beta$ - nebo $\delta$ -poloze . . . . .	217
Nenasycené aldehydy . . . . .	219
Alicyklické aldehydy . . . . .	219
Aromatické aldehydy . . . . .	222
Dekarbonylace ketonů . . . . .	225
Celková charakteristika . . . . .	225
Dekarbonylace di-, tri- a tetraarylketonů . . . . .	225
Dekarbonylace cyklických ketonů . . . . .	226
Dekarbonylace triketonů . . . . .	230
Dekarbonylace karbonových kyselin . . . . .	230
Disubstituované kyseliny . . . . .	231
Trisubstituované kyseliny . . . . .	231
Dekarbonylace chloridů a esterů kyselin . . . . .	232
Dekarbonylace $\alpha$ -hydroxykyselin . . . . .	233
Celková charakteristika . . . . .	233
Dekarbonylace hydroxymonokarbonových kyselin . . . . .	234
Dekarbonylace hydroxydi- a hydroxytrikarbonových kyselin . . . . .	236
Dekarbonylace $\alpha$ -halogen- a $\alpha$ -aminokyselin . . . . .	237
Dekarbonylace ketokyselin a jejich funkčních derivátů . . . . .	238
Dekarbonylace $\alpha$ -ketokyselin, jejich chloridů a nitrilů . . . . .	238
Dekarbonylace esterů $\alpha$ -ketokyselin . . . . .	239
Dekarbonylace esterů $\beta$ -ketokyselin . . . . .	243
Dekarbonylace $\alpha$ -keto- $\gamma$ -laktónů . . . . .	244

# Dekarboxylace

Definice . . . . .	251
Úvod a rozdělení . . . . .	252
Obecná část . . . . .	252
Mechanismus a kinetika . . . . .	252
Obecné rysy dekarboxylace karbonových kyselin . . . . .	253
Provádění kinetických měření . . . . .	254
Výpočet rychlostní konstanty dekarboxylace . . . . .	255
Dekarboxylace kyselin probíhající monomolekulárním mechanismem . . . . .	256
Dekarboxylace kyselin probíhající bimolekulárním mechanismem . . . . .	270
Provedení dekarboxylace . . . . .	275
Termický rozklad karbonových kyselin a jejich derivátů . . . . .	275
Rozklad karbonových kyselin v inertních rozpouštědlech . . . . .	277
Homogenně katalysovaná dekarboxylace karbonových kyselin . . . . .	279
Dekarboxylace karbonových kyselin katalysovaná kovovými ionty . . . . .	282
Přímá dekarboxylace esterů a nitrilů karbonových kyselin . . . . .	282
Heterogenně katalysovaná dekarboxylace karbonových kyselin . . . . .	283
Pyrolysa některých kovových solí karbonových kyselin. . . . .	285
Speciální část . . . . .	286
Dekarboxylace alifatických a alicyklických karbonových kyselin. . . . .	286
Alifatické monokarbonové kyseliny . . . . .	286
Aralkylkyseliny . . . . .	288
Aryl-, diaryl- a triaryloctové kyseliny . . . . .	288
Cykloalkyloctové kyseliny . . . . .	290
Alicyklické monokarbonové kyseliny . . . . .	290
Alifatické a alicyklické substituované monokarbonové kyseliny . . . . .	292
Nenasycené monokarbonové kyseliny . . . . .	292
Alifatické a alicyklické kyseliny s jednou dvojnou vazbou . . . . .	292
Alifatické a alicyklické kyseliny s více dvojnými vazbami. . . . .	299
Alifatické kyseliny s trojnou vazbou . . . . .	301
$\beta$ -Alkyl- $\beta$ -alkoxyakrylové kyseliny . . . . .	302
Alifatické halogenkyseliny . . . . .	303
Alifatické hydroxykyseliny . . . . .	304
Polyhydroxyalkankarbonové (cukerné) kyseliny . . . . .	306
Alifatické hydroxyhalogenkyseliny . . . . .	307

Glycidkyseliny . . . . .	307
Laktony $\beta$ -hydroxykyselin . . . . .	312
Ketokyseliny . . . . .	313
Alifatické $\alpha$ -ketokyseliny . . . . .	313
Alifatické $\beta$ -ketokyseliny . . . . .	316
Alicyklické $\beta$ -ketokyseliny . . . . .	321
Alifatické nitrokyseliny . . . . .	323
Alifatické aminokyseliny . . . . .	326
Karbonové kyseliny některých alifatických sirných sloučenin . . . . .	328
Alifatické dikarbonové kyseliny . . . . .	329
Kyseliny alkan-1,1-dikarbonové (alkyl- a dialkylmalonové) . . . . .	329
Kyseliny alkylaryl-, aryl- a diarylmalonové . . . . .	332
Kyseliny alkan- $\alpha,\beta$ - a alkan- $\alpha,\omega$ -dikarbonové . . . . .	333
Alicyklické dikarbonové kyseliny . . . . .	334
Kyseliny cykloalkan-1,1-dikarbonové . . . . .	335
Alifatické a alicyklické substituované dikarbonové kyseliny . . . . .	336
Kyseliny alkyliden- a arylidenmalonové . . . . .	336
Kyseliny 1-halogenalkan-1,1-dikarbonové . . . . .	340
Kyseliny 1-hydroxyalkan-1,1-dikarbonové . . . . .	340
Laktony 2- a 3-hydroxyalkan-1,1-dikarbonových kyselin . . . . .	342
Kyseliny 1-alkoxyalkan-1,1-dikarbonové . . . . .	342
Kyseliny 1-acyl- a 1-aroylalkan-1,1-dikarbonové . . . . .	343
Ostatní substituované alkan-1,1-dikarbonové kyseliny . . . . .	344
Nenasycené alifatické $\alpha,\beta$ - a $\beta,\gamma$ -dikarbonové kyseliny . . . . .	344
Hydroxyalkan-1,2-dikarbonové kyseliny . . . . .	346
Oxoalkan-1,2- a oxoalkan-1,3-dikarbonové kyseliny . . . . .	346
Alifatické a alicyklické trikarbonové kyseliny . . . . .	348
Kyseliny alkantrikarbonové . . . . .	348
Kyseliny cykloalkantrikarbonové . . . . .	350
Alifatické substituované trikarbonové kyseliny . . . . .	350
Alifatické a alicyklické tetrakarbonové kyseliny . . . . .	352
Kyseliny alkan-x,y,y,z-tetrakarbonové . . . . .	353
Kyseliny alkan-x,x,y,y-tetrakarbonové . . . . .	353
Kyseliny cykloalkantetrakarbonové . . . . .	354
Dekarboxylace aromatických karbonových kyselin . . . . .	355
Aromatické monokarbonové kyseliny . . . . .	355
Mononukleární . . . . .	355
Bi- a polynukleární . . . . .	356
Aromatické monokarbonové substituované kyseliny . . . . .	357
Aromatické halogenkyseliny . . . . .	357
Aromatické hydroxykyseliny . . . . .	357
<i>o</i> - a <i>p</i> -Hydroxybenzoové kyseliny . . . . .	357
<i>m</i> -Hydroxybenzoové kyseliny . . . . .	359
Di- a trihydroxybenzoové kyseliny . . . . .	359

Aromatické alkoxykyseliny . . . . .	361
Aromatické aminokyseliny . . . . .	361
Aromatické nitrokyseliny . . . . .	362
Aromatické monokarbonové kyseliny s více různými substituenty . . . . .	363
Aromatické dikarbonové kyseliny . . . . .	367
Mononukleární . . . . .	367
Bi- a polynukleární . . . . .	367
Aromatické dikarbonové substituované kyseliny . . . . .	369
Aromatické tri- a polykarbonové kyseliny . . . . .	370
Dekarboxylace heterocyklických karbonových kyselin . . . . .	371
Karbonové kyseliny dusíkatých heterocyklů . . . . .	371
Kyseliny pyrrolkarbonové . . . . .	371
Kyseliny pyrazol- a imidazolkarbonové . . . . .	372
Kyseliny triazol- a tetrazolkarbonové . . . . .	374
Kyseliny pyridin- a chinolinkarbonové . . . . .	374
Kyseliny pyridinmonokarbonové . . . . .	374
Kyseliny pyridindi- a pyridinpolykarbonové . . . . .	375
Substituované pyridinkarbonové kyseliny . . . . .	376
Kyseliny chinolin- a isochinolinkarbonové . . . . .	378
Substituované chinolin- a isochinolinkarbonové kyseliny . . . . .	379
Kyseliny akridinkarbonové . . . . .	381
Kyseliny pyridazin-, pyrimidin- a pyrazinkarbonové . . . . .	382
Kyseliny chinoxalin- a chinazolinkarbonové . . . . .	383
Ostatní karbonové kyseliny dusíkatých heterocyklů . . . . .	384
Karbonové kyseliny kyslíkatých heterocyklů . . . . .	385
Kyseliny furankarbonové . . . . .	385
Substituované kyseliny furankarbonové . . . . .	386
Kyseliny benzofurankarbonové . . . . .	387
Kyseliny pyronkarbonové . . . . .	387
Kyseliny kumarin- a isokumarinkarbonové . . . . .	388
Karbonové kyseliny heterocyklických sloučenin obsahující síru . . . . .	389
Karbonové kyseliny cyklických sloučenin s různými heteroatomy . . . . .	390
Kyseliny isoxazolkarbonové . . . . .	390
Kyseliny thiazolkarbonové . . . . .	390
Dekarboxylace a konkurenční reakce . . . . .	391
Isomerisace . . . . .	392
Posuny násobných vazeb . . . . .	392
Skeletální isomerisace . . . . .	393
Dehydratace . . . . .	393
Dehydrohalogenace . . . . .	394
Esterifikace . . . . .	395
Acetylace . . . . .	395
Hydrolysa . . . . .	395
Kondenzační reakce . . . . .	396

Dekarboxylace spojená s jinými substitučními reakcemi . . . . .	396
Acetylativní dekarboxylace . . . . .	396
Hammickova reakce . . . . .	398
Halogenační dekarboxylace . . . . .	400
Oxidativní dekarboxylace . . . . .	402
Elektrolytická dekarboxylace alkalických solí karbonových kyselin . . . . .	405
Kolbeho elektrosynthesa . . . . .	405
Vliv podmínek a struktury karbonových kyselin na průběh elektrosynthesy . . . . .	405
Hoferova a Moestova reakce . . . . .	408
Ostatní elektrodekarboxylační reakce . . . . .	409
Mechanismus anodických dekarboxylací . . . . .	409
Termická dekarboxylace diacetyl- a dibenzoylperoxidů . . . . .	411
Dekarboxylace derivátů kyseliny uhličitě a chloruhličitě . . . . .	411