



Daniela Buza, Aleksandra Ćwil



Zadania

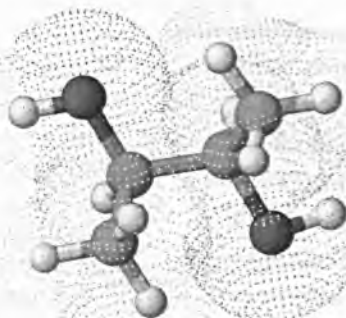
z chemii organicznej z rozwiazaniami

OFICYNA WYDAWNICZA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

Daniela Buza Aleksandra Ćwil

Zadania

z chemii organicznej z rozwiazaniami



OFICYNA WYDAWNICZA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
WARSZAWA 2006



Opiniodawca

Ewa Bialecka-Florjańczyk



5 5790

Opracowanie redakcyjne

Teresa Woźniak

Projekt okładki

Katarzyna Potkańska

Skład komputerowy

Joanna Błazejewska

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003

Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich

ISBN 83-7207-654-5

Księgarnia internetowa Oficyny Wydawniczej PW www.wpw.pw.edu.pl
tel. 0-22 234-75-03, fax 0-22 234-70-60, e-mail: oficyna@wpw.pw.edu.pl

Oficyna Wydawnicza PW, ul. Polna 50, 00-644 Warszawa. Wydanie II popr. Zam. nr 122/2006

410744 1028-09

Przedmowa	5
Skróty, symbole i nazwy reagentów	6
Część pierwsza – zadania	
1. Alkany i cykloalkany	7
2. Węglowodory nienasycone (alkeny, alkiny, dieny)	15
3. Węglowodory aromatyczne (areny)	28
4. Fluorowcozwiązki	40
5. Związki metaloorganiczne	52
6. Stereochemia	55
7. Hydroksyzwiązki (alkohole i fenole)	65
8. Etery i epoksydy	75
9. Aldehydy i ketony	81
10. Kwasy karboksylowe oraz ich pochodne (chlorki, estry, bezwodniki, amidy, nityle) ..	93
11. Synteza i reakcje związków β -dikarbonylowych oraz α , β -nienasyconych związków karbonylowych	102
12. Aminy	110
13. Zadania dodatkowe	118
Część druga – rozwiązania zadań	
1. Alkany i cykloalkany	125
2. Węglowodory nienasycone (alkeny, alkiny, dieny)	141
3. Węglowodory aromatyczne (areny)	168
4. Fluorowcozwiązki	200
5. Związki metaloorganiczne	226
6. Stereochemia	233
7. Hydroksyzwiązki (alkohole i fenole)	261
8. Etery i epoksydy	281
9. Aldehydy i ketony	292
10. Kwasy karboksylowe oraz ich pochodne (chlorki, estry, bezwodniki, amidy, nityle) ..	320
11. Synteza i reakcje związków β -dikarbonylowych oraz α , β -nienasyconych związków karbonylowych	335
12. Aminy	354
13. Zadania dodatkowe	371

Skrypt pt. „Zadania z chemii organicznej z rozwiązaniami” jest przeznaczony przede wszystkim dla studentów Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, kierunku Technologia Chemiczna. Zakres materiału jest dostosowany do obecnie obowiązującego programu przedmiotu Chemia Organiczna – B (kurs podstawowy), realizowanego przez pracowników Zakładu Chemii Organicznej. Zajęcia z tego przedmiotu obejmują wykład, ćwiczenia audytoryjne oraz laboratorium preparatyki związków organicznych. Opanowanie materiału zawartego w skrypcie powinno umożliwić zaliczenie ćwiczeń audytoryjnych oraz wydatnie ułatwić zdanie egzaminu. Z pewnością będzie również pomocne przy zaliczaniu sprawdzianów przewidzianych programem laboratorium.

Niniejszy skrypt może być również przydatny dla studentów kierunku Biotechnologia (choć nie ma w nim zadań z chemii związków naturalnych) oraz dla studentów innych wydziałów, których program zawiera przedmiot Chemia Organiczna (np. Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej).

Stosowane w skrypcie nazwy związków organicznych są zgodne z regułami nazewnictwa systematycznego, które zostały opracowane przez Komisję Nomenklaturową PTChem i wydane drukiem przez PWN (1978–1981) jako „Nomenklatura związków organicznych”, części A, B, C, D i E.

Przy opracowywaniu treści niniejszego skryptu korzystano z następujących podręczników akademickich:

1. R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Chemia Organiczna*, PWN, Warszawa, 1985 (tłumaczenie wydania III).
2. K.P.C. Vollhardt, *Organic Chemistry*, H.W. Freeman & Co., New York, 1987.
3. T.W.G. Solomons, *Organic Chemistry*, J. Wiley & Sons Inc., New York wyd. VI, 1996.
4. J. McMurry, *Chemia Organiczna*, PWN, Warszawa, 2000 (tłumaczenie wyd. IV).

Ponadto w rozdziale 13 korzystano z przykładów podanych w monografii W.C. Groutasa, *Organic Reaction Mechanisms*, J. Wiley & Sons Inc., New York, 2000.

Koleżankom i Kolegom z Zakładu Chemii Organicznej dziękuję za życzliwą i inspirującą atmosferę, a w szczególności dr. hab. Przemysławowi Szczecińskiemu, prof. nzw. PW oraz dr. hab. Wojciechowi Sasowi za liczne konsultacje i rady.

Szczególnie serdeczne podziękowania kieruję do Pana dr. hab. Michała Fedoryńskiego, który zechciał przeczytać maszynopis skryptu, wykonując bardzo wnikliwą korektę tekstu oraz wnosząc wiele cennych uwag i sugestii merytorycznych.

Na koniec wyrażam moje uznanie młodej Współautorce Oli za to, że zgodziła się brać udział w tym przedsięwzięciu.

Daniela Buza

SKRÓTY, SYMBOLE I NAZWY REAGENTÓW

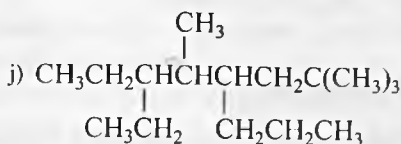
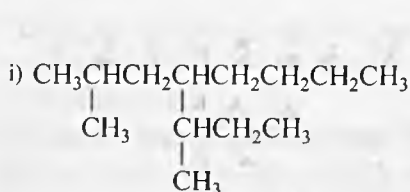
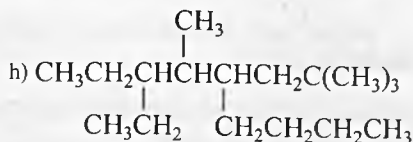
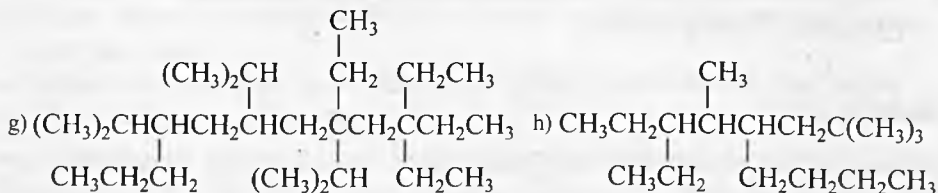
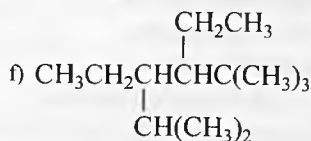
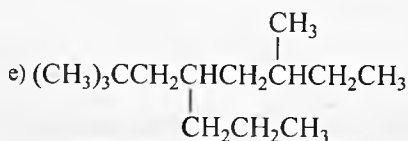
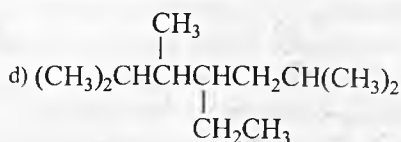
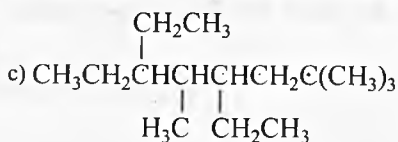
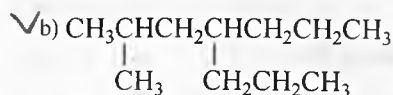
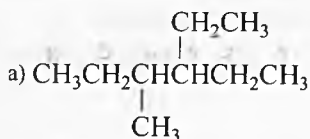
Ac	grupa acetylowa $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$
Bu	grupa butylowa $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$
<i>tert</i> -Bu	grupa <i>tert</i> -butylowa $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$
Et	grupa etylowa CH_3CH_2-
katalizator Lindlara	$\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{Pb}(\text{AcO})_2 + \text{chinolina}$
Me	grupa metylowa CH_3-
MCPBA	kwasy <i>m</i> -chloroperoksybenzoesowy
odczynnik Collinsa	$\text{CrO}_3, 2 \text{ Py}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$
odczynnik Jonesa	$\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{aceton}$
Ph	grupa fenylowa C_6H_5-
Py	pirydyna $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
PCC	$\text{CrO}_3, \text{Py}, \text{HCl}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (chlorochromian pirydyniowy)
THF	tetrahydrofuran
THP	tetrahydropiran
DIBAL-H (lub DIBAL)	wodorek diizobutyloglinowy $[(i\text{-Bu})_2\text{AlH}]$

ALKANY I CYKLOALKANY

1

Zadanie 1.1

Podaj nazwy systematyczne następujących związków:



✓ Zadanie 1.2

Narysuj wzory strukturalne oraz podaj nazwy systematyczne grup alkilowych, których nazwy zwyczajowe są podane poniżej:

- ✓ a) izopropyl, ✓ c) *sec*-butyl, e) izopentyl,
✓ b) izobutyl, ✓ d) *tert*-butyl, f) neopentyl.

Zadanie 1.3

Narysuj wzory strukturalne węglowodorów o następujących nazwach systematycznych:

- a) 3,4-dimetylooktan, f) 2,3-dimetylo-4-propyloheptan,
b) 4-etylo-2,2-dimetylooktan, g) 4-(1,1-dimetyloetylo)heptan,
c) 3-etylo-4,4-dimetyloheptan, h) 5-(1,2-dimetylopropylo)-2-metylononan,
d) 2,3,5-trimetylo-4-propyloheptan, i) 3-etylo-2-metyloheksan,
e) 4-etylo-2-metyloheksan, j) 5-(1,2,2-trimetylopropylo)nonan.

Zadanie 1.4

Na podstawie poniższych nazw narysuj wzory strukturalne, a następnie sprawdź, czy podane tu nazwy są zgodne z regułami IUPAC. W przypadku stwierdzenia błędu, podaj nazwy właściwe:

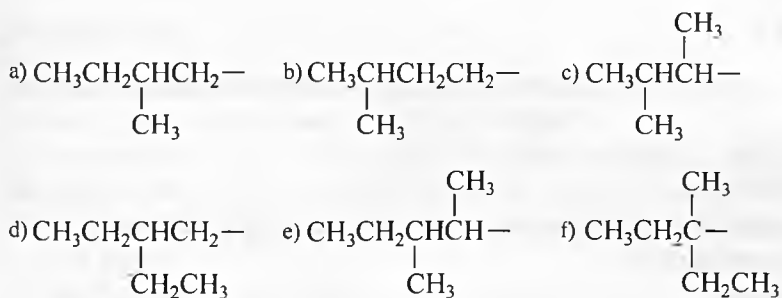
- a) 2-metylo-3-propylopentan,
b) 2,3,4-trimetylo-4-butyloheptan,
c) 4-*tert*-butylo-5-izopropyloheksan,
d) 4-(2-etylobutylo)dekan,
e) 2,4,4-trimetylopentan,
f) 4-*sec*-butyloheptan,
g) 3-etylo-2,4,4-trimetyloheptan,
h) 3-(1,1-dimetyloetylo)heptan,
i) 7-butylo-6,8-dimetylo-5-(1,1-dimetylopropylo)-9-etylundekane,
j) 4-propylo-5-izopropylooktan.

Zadanie 1.5

Narysuj wzory strukturalne oraz podaj nazwy systematyczne wszystkich izomerycznych alkanów o wzorach sumarycznych: a) C_6H_{14} (5 izomerów), b) C_7H_{16} (9 izomerów).

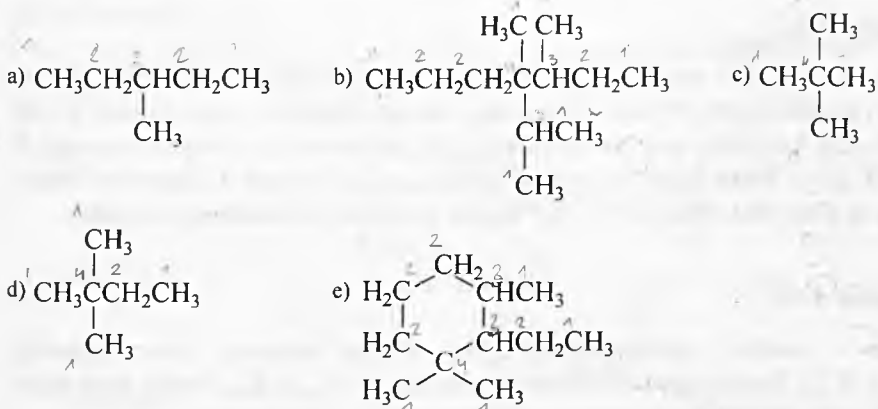
Zadanie 1.6

Podaj nazwy systematyczne wymienionych grup alkilowych oraz określ je jako pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowe:



Zadanie 1.7

Wskaż pierwszorzędowe, drugorzędowe, trzeciorzędowe i czwartorzędowe atomy węgla na podanych wzorach:



Zadanie 1.8

Podaj przykłady alkanów, które spełniają następujące kryteria:

- alkan, który ma tylko pierwszorzędowe atomy węgla,
 - alkan, który ma dwa trzeciorzędowe atomy węgla, a nie ma w ogóle drugorzędowych,
 - alkan, który ma jeden czwartorzędowy i jeden drugorzędowy atom węgla.
- Narysuj ich wzory strukturalne.

Zadanie 1.9

W jaki sposób można otrzymać butan, wychodząc kolejno z każdego z poniżej podanych substratów oraz stosując inne niezbędne reagenty:

- bromek etylu,
- bromek propylu (1-bromopropan),
- bromek butylu (1-bromobutan),
- but-1-en.

Napisz schematy poszczególnych reakcji.

✓ Zadanie 1.10

Który z poniżej podanych alkanów można otrzymać stosując reakcję Wurtza:

- a) butan,
- b) 2-metylobutan,
- c) 2,3-dimetylobutan,
- d) heptan,
- e) oktan?

Napisz równania tych reakcji oraz wyjaśnij nieskuteczność tej metody syntezy w pozostałych przypadkach.

Zadanie 1.11

Zaproponuj wszystkie możliwe sposoby wykonania syntezy pentanu z wykorzystaniem związków miedziorganicznych (dialkilomiedzianów litu).

Zadanie 1.12

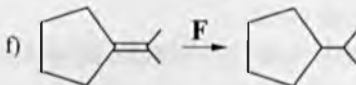
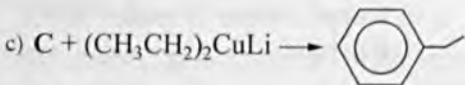
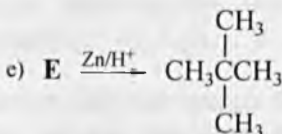
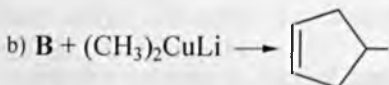
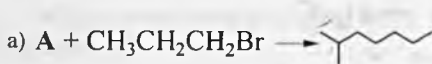
Alkan **A** o wzorze sumarycznym C_6H_{14} można otrzymać przez redukcję cynkiem i kwasem solnym ($Zn + H^+$) **tylko** z dwóch różnych chloroalkanów **B** i **B₁** ($C_6H_{13}Cl$) lub przez uwodornienie (H_2, Pt) **tylko** dwóch różnych alkenów **C** i **C₁** (C_6H_{12}). Podaj budowę i nazwy systematyczne: alkanu **A**, chlorków alkilowych **B** i **B₁** oraz alkenów **C** i **C₁**; napisz schematy wymienionych reakcji.

Zadanie 1.13

Alkan o wzorze sumarycznym C_6H_{14} można otrzymać przez redukcję ($Zn + H^+$) z pięciu różnych chlorków alkilowych ($C_6H_{13}Cl$). Podaj wzór alkanu i wzory chlorków alkilowych oraz ich nazwy systematyczne.

Zadanie 1.14

Podaj wzory strukturalne brakujących reagentów (**A–F**) w każdej z poniższych syntez:



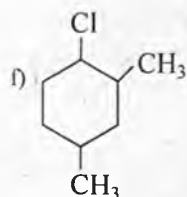
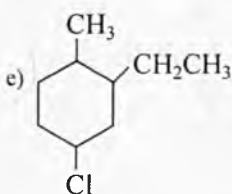
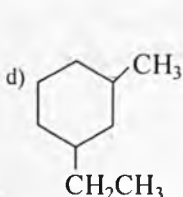
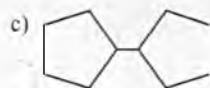
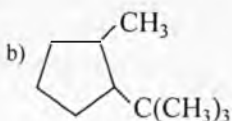
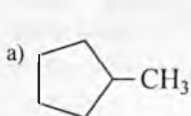
Zadanie 1.15

Narysuj wzory strukturalne alkanów lub cykloalkanów o podanym wzorze sumarycznym spełniających następujące kryteria:

- węglowodór C_8H_{18} , który ma jedynie pierwszorzędowe*¹⁾ atomy wodoru,
- węglowodór C_6H_{12} , który ma tylko drugorzędowe atomy wodoru,
- węglowodór C_6H_{12} , który ma tylko pierwszorzędowe i drugorzędowe atomy wodoru,
- węglowodór C_8H_{14} , który ma 12 drugorzędowych i 2 trzeciorzędowe atomy wodoru.

Zadanie 1.16

Podaj nazwy systematyczne następujących cykloalkanów (pomijając budowę przestrzenną):



Zadanie 1.17

Narysuj wzory i podaj nazwy wszystkich izomerów strukturalnych cykloalkanów o wzorze sumarycznym C_6H_{12} . Które spośród tych związków wykazują izomerię *cis/trans*? Narysuj wzory tych stereoizomerów. Które spośród nich są związkami chiralnymi? Narysuj wzory enancjomerów.

Zadanie 1.18

Narysuj wzory strukturalne związków o poniższych nazwach:

- bicyklo[2.2.2]oktan,
- bicyklo[4.4.0]dekan,

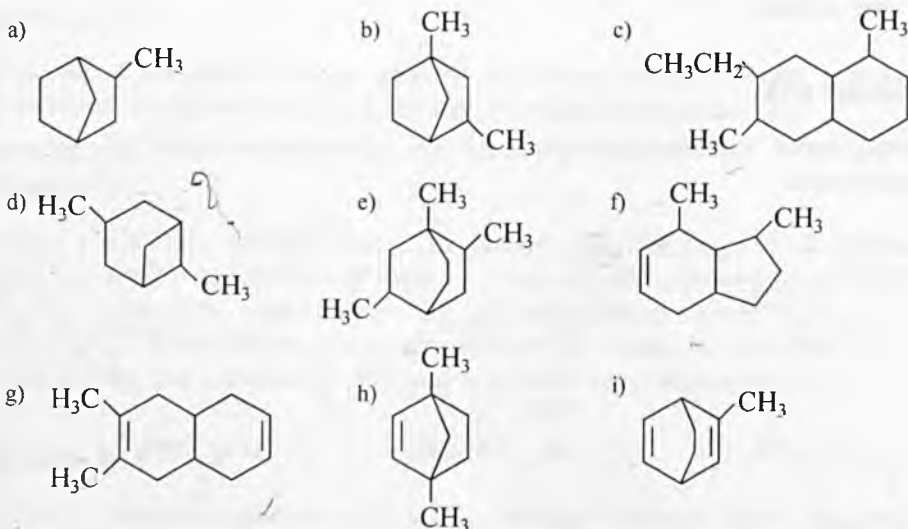
- bicyklo[3.1.1]heptan,
- bicyklo[2.2.1]heptan,

*¹⁾ Termin *pierwszorzędowy atom wodoru* oznacza atom wodoru związany z pierwszorzędowym atomem węgla itp.

- e) bicyklo[3.3.1]nonan, f) 2-chlorobicyklo[3.2.0]heptan,
 g) 7-metylobicyklo[2.2.1]heptan, h) 3,8-dimetylobicyklo[4.3.0]nonan,
 i) 2-metylobicyklo[4.3.0]non-3-en, j) 3,4-dimetylobicyklo[4.4.0]dec-3-en,
 k) 3-metylobicyklo[4.4.0]deka-3,8-dien, l) bicyklo[4.4.0]dec-1(6)-en.

Zadanie 1.19

Podaj nazwy systematyczne związków bicyklicznych, których wzory podano niżej:



Zadanie 1.20

Posługując się wzorami rzutowymi Newmana i biorąc pod uwagę obrót wokół wiązania C2—C3 narysuj wszystkie konformacje naprzemianległe i naprzeciwległe dla:

- a) butanu,
 b) 2-metylobutanu,
 c) 2,3-dimetylobutanu.

Dla butanu wskaż konformację antyperiplanarną, antyklinalną, synklinalną i synperiplanarną. Dla 2,3-dimetylobutanu wskaż konformację, w której maksymalna liczba grup metylowych znajduje się w położeniach antyperiplanarnych oraz konformację, w której maksymalna liczba grup metylowych znajduje się w położeniach synperiplanarnych.

Zadanie 1.21

Narysuj wzory „płaskie” wymienionych izomerycznych dimetylocykloheksanów (pomijając enancjomery) oraz wzory obu konformacji krzesłowych:

- cis*-1,2-dimetylocykloheksanu,
- trans*-1,2-dimetylocykloheksanu,
- cis*-1,3-dimetylocykloheksanu,
- trans*-1,3-dimetylocykloheksanu,
- cis*-1,4-dimetylocykloheksanu,
- trans*-1,4-dimetylocykloheksanu.

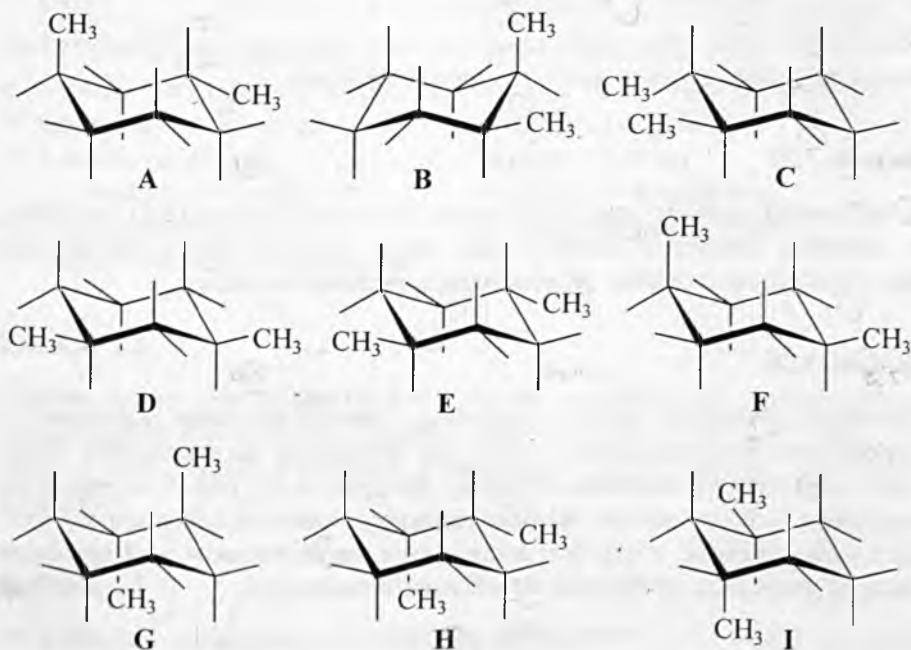
Która z dwóch konformacji krzesłowych danego związku powinna być trwalsza?

Zadanie 1.22

Które z dimetylocykloheksanów wymienionych w zadaniu 1.21 są związkami chiralnymi? Dla każdego z enancjomerów narysuj obie konformacje krzesłowe.

Zadanie 1.23

Które z poniższych wzorów przedstawiają izomery *cis*-, a które *trans*-? Podaj pełne nazwy każdego z tych związków, wskaż, które z nich są chiralne i wyszukaj wśród nich pary enancjomerów.



Zadanie 1.24

Narysuj obie konformacje krzesłowe podanych pochodnych cykloheksanu, zaznaczając który z konformerów jest przeważający w stanie równowagi (jest trwalszy):

- a) *cis*-1-*tert*-butylo-3-metylocykloheksanu,
- b) *trans*-1-*tert*-butylo-3-metylocykloheksanu,
- c) *cis*-1-*tert*-butylo-4-metylocykloheksanu,
- d) *trans*-1-*tert*-butylo-4-metylocykloheksanu.

Zadanie 1.25

Równomolową mieszaninę izopentanu i chloru poddano działaniu światła UV. Podaj wzory i nazwy monochloropochodnych, jakie mogą powstać w tej reakcji oraz (na przykładzie jednego z produktów) przedstaw mechanizm reakcji, wskazując etap limitujący szybkość całego procesu. Oblicz procentową zawartość poszczególnych produktów, przyjmując, że względna reaktywność atomów wodoru 1°, 2° i 3° wynosi: 1 : 3,8 : 5,0.

Zadanie 1.26

Porównaj regioselektywność reakcji rodnikowego bromowania (w temperaturze 125°C) izobutanu i 1,4-dimetylocykloheksanu, przyjmując dla obu reakcji, że względna reaktywność atomów wodoru 1°, 2° i 3° wynosi: 1 : 82 : 1600.

Wskazówka: oblicz procentową zawartość poszczególnych monobromopochodnych uzyskiwanych w obu reakcjach i porównaj wyniki.

Zadanie 1.27

W mieszaninie poreakcyjnej reakcji monochlorowania metanu ($h\nu$) stwierdzono obecność niewielkich ilości chlorku etylu. Wyjaśnij sposób powstawania tego produktu na podstawie przedstawienia mechanizmu reakcji.

Zadanie 1.28

Głównym produktem reakcji rodnikowego monobromowania 1,4-dimetylocykloheksanu (w temperaturze 125°C) jest mieszanina stereoizomerów 1-bromo-1,4-dimetylocykloheksanu. Wyjaśnij dlaczego w tej reakcji uzyskuje się mieszaniny o takim samym składzie zarówno z substratu o konfiguracji *cis*-, jak i *trans*-. Narysuj wzory przestrzenne tych stereoizomerów oraz przedstaw inwersję pierścienia, posługując się wzorami krzesłowymi.

WĘGLOWODORY NIENASYCONE (ALKENY, ALKINY, DIENY)

2

Zadanie 2.1

Narysuj wzory strukturalne związków, których nazwy systematyczne (zgodne z regułami IUPAC) są podane poniżej (w punktach a)–j) nie trzeba podawać budowy przestrzennej):

- | | |
|--|--------------------------------------|
| a) 3-metylopent-1-en, | k) (Z)-2-fenylobut-2-en, |
| b) 2-metyloheks-3-en, | l) (E)-1-fenylopropen, |
| c) 4-metylopent-2-en, | m) (E)-2,5-dibromo-3-etylopent-2-en, |
| d) 3-(1-metyloetylo)heks-2-en, | n) (E)-2-bromobut-2-en, |
| e) 1-chloro-3-etylo-4-metylohept-3-en, | o) (Z)-3-chloro-4-metyloheks-3-en, |
| f) 3-propylopenta-1,3-dien, | p) (Z)-penta-1,3-dien, |
| g) 3-metylocykloheksen, | r) penta-2,3-dien, |
| h) 1,3-dimetylocyklopenten, | s) (2E,4E)-heksa-2,4-dien, |
| i) 3,4-dimetylocyklopenten, | t) (2Z,4Z)-heksa-2,4-dien. |
| j) 1-etylo-2,4-dimetylocykloheksen, | |

Zadanie 2.2

Narysuj wzory strukturalne i podaj nazwy systematyczne węglowodorów nienasyconych acyklicznych o wzorach sumarycznych: a) C_5H_{10} , b) C_5H_8 . Które z nich wykazują izomerię geometryczną (E/Z)? Narysuj wzory tych izomerów.

Zadanie 2.3


Na podstawie podanych nazw związków narysuj wzory strukturalne, a następnie sprawdź, czy nazwy te są zgodne z regułami IUPAC (w przypadku zauważenia błędu, podaj poprawną nazwę):

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| a) 2-metylopent-3-en, | g) 3-alliloheks-1-en, |
| b) 2-etyloheks-4-en, | h) heks-2-en-5-yn, |
| c) 3-etenilo-6-etylookt-4-en, | i) 3-metylocykloheksa-1,4-dien, |

- d) penta-2,4-dien, j) 3-etylo-2-metylocyklopenten,
 e) 5-etenylhepta-1,3-dien-6-yn, k) 1,3-dimetylocyklopenten.
 f) 3-winyloheks-3-en,

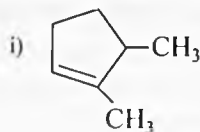
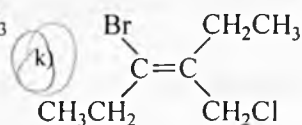
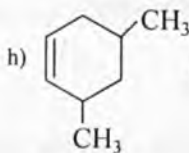
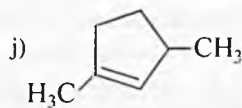
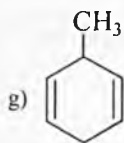
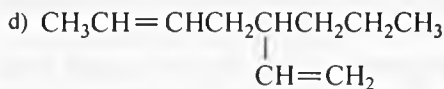
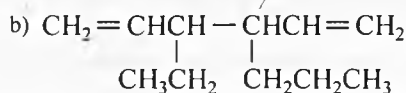
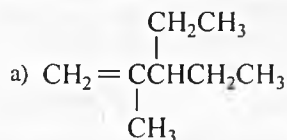
Zadanie 2.4

Podaj nazwy systematyczne następujących grup alkenylowych i alkinylowych (dla punktów a) i c) podaj również nazwy zwyczajowe):

- a) $\text{CH}_2=\text{CH}-$ f) $\text{HC}\equiv\text{C}-$
 b) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$ g) $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2-$
 c) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ h) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2-$
 d) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ i) $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}-$
 e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ j) 

Zadanie 2.5

Podaj nazwy systematyczne następujących węglowodorów nienasyconych:



Zadanie 2.6

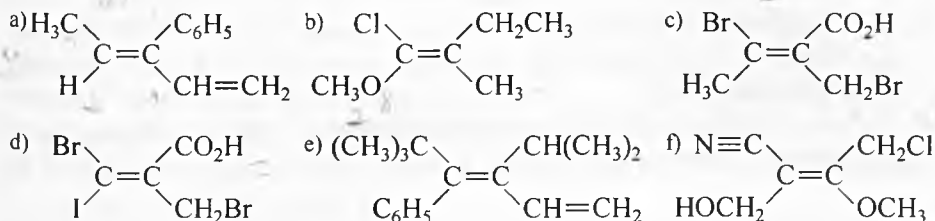
Dla których z następujących związków możliwa jest izomeria geometryczna:

- a) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, d) 1-metylocyklopenten,

- b) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, e) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$,
 c) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$, f) 1-etylo-2-metylocyklopentan,
 Narysuj wzory izomerów.

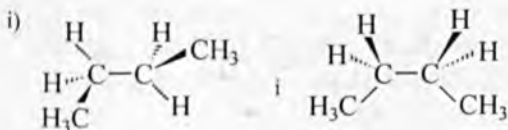
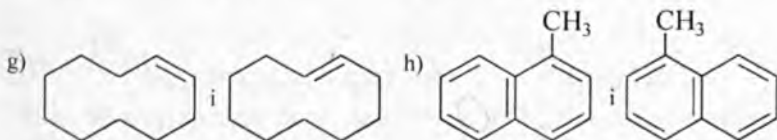
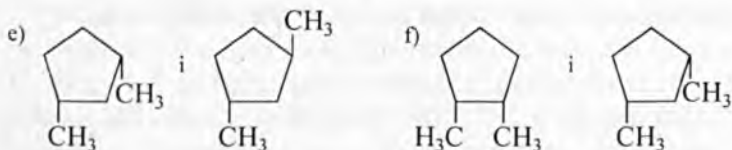
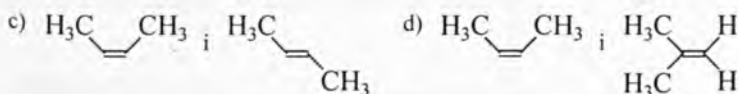
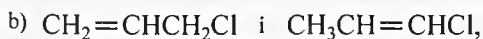
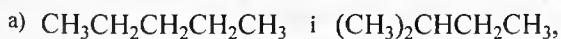
Zadanie 2.7

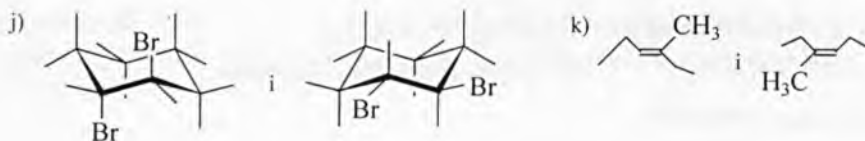
Określ konfigurację (*E/Z*) następujących związków:



Zadanie 2.8

Jakie zależności strukturalne występują między związkami wymienionymi w poniższych parach (czy są to wzory cząsteczek identycznych, czy izomerów konstytucyjnych, czy izomerów geometrycznych):





Zadanie 2.9

Narysuj wzory strukturalne związków, których nazwy podano poniżej:

- (Z)-3-fenylpenta-1,3-dien,
- (Z)-3-chloro-4-metyloheks-3-en,
- (E)-2-bromobut-2-en,
- (E)-4-fenyl-5,5-dimetylo-3-(1-metyloetylo)heksa-1,3-dien,
- (E)-1-chloro-1-metoksy-2-metylobut-1-en.

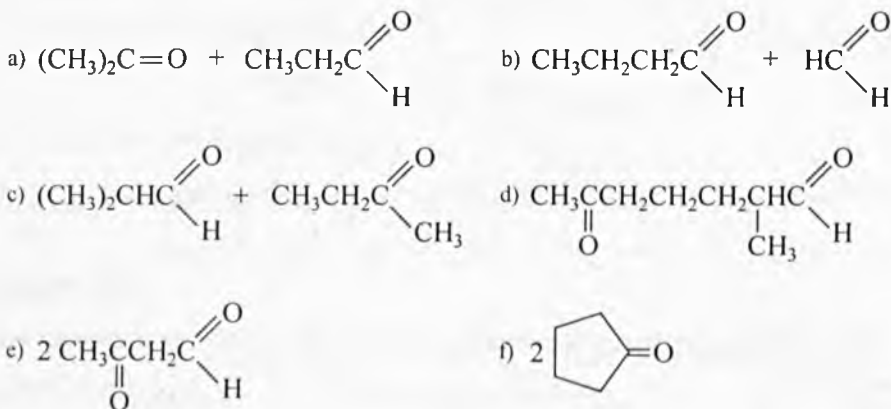
Zadanie 2.10

Podaj wzory produktów, jakie otrzymamy w wyniku ozonolizy, a następnie hydrolizy prowadzonej wobec Zn następujących związków oraz napisz schematy obu etapów reakcji:

- 3-metylopent-2-enu,
- 2-metylobut-1-enu,
- 2-metyloheks-3-enu,
- 3-etylo-4-metyloheks-3-enu,
- 1-metylocyklopentenu,
- 1,2,4,5-tetrametylocykloheksa-1,4-dienu,
- 2,3-dimetylobuta-1,3-dienu,
- metylenocyklopentanu,
- bicyklo[4.4.0]dec-1(6)-enu,
- bicyklo[2.2.2]okt-2-enu.

Zadanie 2.11

Określ budowę i podaj nazwę związku nienasyconego na podstawie poniżej podanych produktów jego ozonolizy; napisz schematy tych reakcji ozonolizy:



Zadanie 2.12

Dwa związki **A** i **B** o wzorze sumarycznym C_8H_{12} dają po ozonolizie taki sam, jeden produkt o wzorze CH_3COCH_2CHO . Podaj wzory i nazwy obydwu substratów. Przedstaw przebieg reakcji ozonolizy. Podaj wzór produktu reakcji obydwu substratów z $KMnO_4$ na gorąco.

Zadanie 2.13

Bromek alkiłowy **A** w reakcji z KOH w etanolu (Δt) daje (jako produkt główny) alken **B**, z którego po ozonolizie powstaje aceton i aldehyd octowy (etanal). Alken **B** reaguje z bromowodorem w obecności nadtlenczków $[(RO)_2]$, dając produkt **C** będący izomerem strukturalnym bromku **A**.

- Napisz schematy wymienionych w zadaniu reakcji oraz podaj budowę i nazwy związków **A**, **B** i **C**.
- Podaj stechiometryczne równania reakcji związku **B** z $KMnO_4$ aq zachodzącej: (1) na zimno oraz (2) na gorąco.
- Podaj mechanizm reakcji związku **B** z HBr wobec nadtlenczków.

Zadanie 2.14

Āromek alkiłowy **A** ($C_6H_{13}Br$) poddano działaniu KOH w $EtOH$ (Δt), a otrzymany produkt główny **B** poddano ozonolizie, otrzymując (po hydrolizie ozonku w obecności Zn) aldehyd izomasłowy ($(CH_3)_2CHCHO$) i aldehyd octowy (CH_3CHO). Podaj wzory strukturalne związków **A** i **B** oraz schematy wszystkich reakcji wymienionych w zadaniu.

Zadanie 2.15

Alken **A**, który po uwodornieniu (H_2/Pt) daje 2-metylobutan, można otrzymać działając KOH w $EtOH$ (Δt) na bromek alkiłowy **B** lub na bromek alkiłowy **C**. Bromek **C** jest głównym produktem reakcji alkenu **A** z HBr w środowisku polarnym. Ustal wzory związków **A**, **B** i **C**, podaj ich nazwy, napisz schematy reakcji wymienionych w zadaniu oraz przedstaw (krótko) tok rozumowania.

Zadanie 2.16

Dane są trzy izomeryczne węglowodory **A**, **B** i **C** o wzorze sumarycznym C_5H_{10} . Należy je zidentyfikować na podstawie następujących informacji:

- A** jest związkiem cyklicznym, który reaguje z bromem w środowisku polarnym, dając 1,3-dibromopentan jako jeden z produktów organicznych,
- związek **B** odbarwia wodę bromową i wykazuje izomerię geometryczną (*E/Z*),

3) w wyniku utleniania związku **C** za pomocą KMnO_4 (Δt) otrzymuje się kwas butanowy ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) jako jeden z produktów reakcji.

Napisz schematy wszystkich reakcji wymienionych w zadaniu.

Zadanie 2.17

Ustal wzory strukturalne trzech izomerycznych, acyklicznych węglowodorów **A**, **B** i **C** o wzorze sumarycznym C_5H_{10} , wiedząc, że:

- 1) wszystkie dają taki sam produkt (C_5H_{12}) po uwodornieniu (H_2 , Pt),
- 2) związki **A** i **B** w reakcji z HBr w środowisku polarnym dają związek **D** jako produkt główny,
- 3) związek **C** w reakcji z HBr w środowisku polarnym daje związek **E**, który również można otrzymać w reakcji związku **B** z HBr wobec nadtlenu.

Napisz schematy wszystkich wymienionych w zadaniu reakcji, podając wzory i nazwy związków **A–E**. Który z węglowodorów **A–C** wykazuje izomerię *E/Z*?

Zadanie 2.18

Trzy izomery konstytucyjne (strukturalne) **A**, **B** i **C** mają wzór sumaryczny C_6H_{10} i dają taki sam produkt redukcji wodorem wobec Pt. W wyniku ozonolizy związku **A** otrzymuje się produkt o budowie: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$. Związek **B** jest cząsteczką chiralną. Związki **A** i **C** dają taki sam produkt addycji HBr w środowisku polarnym. Podaj wzory i nazwy związków **A**, **B** i **C** oraz przedstaw tok rozumowania.

Zadanie 2.19

Wykaż regioselektywność reakcji addycji do propenu następujących reagentów (na podstawie przedstawienia ich mechanizmów):

- a) HBr (środowisko polarne),
- b) HBr wobec $(\text{RO})_2$,
- c) $[\text{HOBr}]$,
- d) 1) $[\text{BH}_3]$, 2) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}^-$.

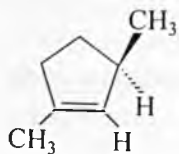
Zadanie 2.20

Wykaż stereoselektywność reakcji addycji do 1-metylocyklopentenu następujących reagentów (na podstawie przedstawienia ich mechanizmów):

- a) Br_2 w środowisku polarnym,
- b) $[\text{HOBr}]$,
- c) KMnO_4 aq (ok. 0°C),
- d) 1) $[\text{BH}_3]$, 2) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}^-$.

Zadanie 2.21

Przedstaw mechanizm reakcji 1,3-dimetylocyklopentenu (o podanej budowie) z wodą w obecności kwasu siarkowego. Ile produktów otrzymuje się w tej reakcji? Czy reakcja ta jest: a) regioselektywna, b) stereoselektywna? Jaka jest relacja steryczna między produktami?



Zadanie 2.22

Na podstawie mechanizmu reakcji wytłumacz następujące obserwacje:

- w reakcji addycji chlorowodoru do 3-metylobut-1-enu otrzymuje się dwa produkty: 2-chloro-3-metylobutan i 2-chloro-2-metylobutan,
- w reakcji addycji chlorowodoru do 3,3-dimetylobut-1-enu otrzymuje się dwa produkty: 3-chloro-2,2-dimetylobutan i 2-chloro-2,3-dimetylobutan.

Zadanie 2.23

W reakcji 1-metylocyklopentenu z bromem zachodzącej w obecności LiCl, oprócz oczekiwanych dibromopochodnych, otrzymuje się również produkty zawierające brom i chlor. Wyjaśnij sposób powstawania tych związków oraz podaj ich budowę.

Zadanie 2.24

Ile izomerycznych produktów otrzymuje się w następujących reakcjach:

- 1,2-dimetylocyklopenten + HBr (środowisko polarne),
- 1-metylocyklopenten + $[BH_3]$, a następnie H_2O_2/HO^- ?

Podaj budowę przestrzenną tych produktów oraz określ, jakie są steryczne relacje między nimi (czy są to enancjomery, czy diastereoizomery).

Zadanie 2.25

Których z podanych alkoholi nie można s e l e k t y w n i e otrzymać w reakcji borowodorowania—utleniania odpowiedniego alkenu? Odpowiedź uzasadnij.

- pentan-2-ol, c) *cis*-2-metylocykloheksanol,
- 2,3-dimetylobutan-2-ol, d) 1-metylocykloheksanol.

Zadanie 2.26

W reakcji 1-metylocykloheksenu z NBS wobec nadtlenczków można oczekiwać utworzenia trzech rodników „allilowych” o budowie mezomerycznej. Narysuj struktury graniczne tych rodników oraz podaj wzory i nazwy wszystkich produktów, jakie mogłyby powstać w tej reakcji.

Zadanie 2.27

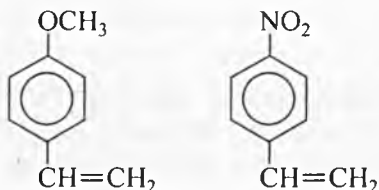
Wyjaśnij dlaczego addycja chlorowodoru do chlorku winylu (reakcja (1)) zachodzi trudniej niż do etylenu (reakcja (2)):



Wskazówka: napisz schematy obu etapów tych reakcji i porównaj trwałość cząstek powstających w etapie decydującym o szybkości całej reakcji.

Zadanie 2.28

Która z podanych pochodnych styrenu powinna szybciej reagować z HBr?



Wskazówka: rozważ wpływy elektronowe podstawników na trwałość pośrednich karbokationów.

Zadanie 2.29

Zaproponuj schematy syntez następujących związków z podanych substratów:

- a) propan-2-olu z propan-1-olu,
- b) propan-1-olu z propan-2-olu,
- c) 1-chloropropan-2-olu z propan-2-olu,
- d) 1-bromo-3-chloropropanu z propenu,
- e) 3-bromopropan-1-olu z propenu,
- f) 1,3-dichloropropan-2-olu z propenu,
- g) 1,3-dibromopropanu z propenu,
- h) 1,2,3-tribromopropanu z propenu,
- i) 1-bromo-2-chloropropanu z propenu,
- j) 2-metylopropanu z 2-metylopropenu,

- k) 1-bromo-2-metylopropanu z 1-chloro-2-metylopropanu,
- l) 2-bromo-2-metylopentanu z 1-bromo-2-metylopentanu,
- m) 3-bromo-2-metylopentan-2-olu z 1-bromo-2-metylopentanu,
- n) 2-metylocyklopentanolu z 1-metylocyklopentanolu,
- o) 1-bromo-2-metylocyklopentanu z metylocyklopentanu,
- p) 3-bromocykloheksenu z bromku cykloheksylu,
- r) *cis*- i *trans*-cyklopentano-1,2-diolu z cyklopentanolu,
- s) *cis*-1,2-dideuterocyklopentanu z cyklopentanu.

W kolejnych syntezach nie trzeba powtarzać reakcji wcześniej „wykonanych” w tym zadaniu.

Zadanie 2.30

Głównym produktem monobromowania 2-metylobutanu ($h\nu$, Δt) jest związek o wzorze $C_5H_{11}Br$, który może być zastosowany jako substrat w syntezach poniżej wymienionych związków:

- a) 2-metylobut-2-enu,
- b) 2-metylobutan-2-olu,
- c) 3-metylobutan-2-olu,
- d) 2-bromo-3-metylobutanu,
- e) 3-metylobut-1-enu,
- f) 1-bromo-3-metylobutanu,
- g) 1-jodo-3-metylobutanu,
- h) 3-metylobut-1-ynu,
- i) $(CH_3)_2CHCOCH_3$,
- j) $(CH_3)_2CHCHO$.

Przedstaw schematy syntezy.

W kolejnych syntezach nie trzeba powtarzać reakcji wcześniej „wykonanych” w tym zadaniu.

Zadanie 2.31

Jaki terminalny alkin i jaki halogenek należy zastosować w syntezie następujących związków? Podaj schematy reakcji, uwzględniając różne możliwości przeprowadzenia danej syntezy (o ile jest to możliwe):

- a) heks-2-yn,
- b) 2,2-dimetyloheks-3-yn,
- c) 5-metyloheks-2-yn,
- d) 4-metyloheks-2-yn,
- e) etynylocykloheksan,
- f) 1-fenylobut-1-yn,
- g) heks-1-en-4-yn.

Zadanie 2.32

Podaj wzory produktów reakcji but-1-ynu z następującymi reagentami lub zaznacz, że dana reakcja nie zachodzi:

- a) HBr (1 mol),
- b) HBr (2 mol),
- g) $NaNH_2$ w NH_3 ($-33^\circ C$), a następnie CH_3I ,
- h) $NaNH_2$ w NH_3 ($-33^\circ C$), a następnie $(CH_3)_3CBr$,

- | | |
|--|---|
| c) Br ₂ (1 mol), | i) CH ₃ MgBr w Et ₂ O, a następnie D ₂ O, |
| d) H ₂ (nadmiar)/Pt, | j) Ag(NH ₃) ₂ OH, |
| e) H ₂ /Pd-BaSO ₄ , | k) Cu(NH ₃) ₂ OH, |
| f) H ₂ O/H ₂ SO ₄ /Hg ²⁺ , | l) 1) [BH ₃], 2) H ₂ O ₂ /HO ⁻ . |

Zadanie 2.33

Podaj wzory produktów reakcji but-2-ynu z następującymi reagentami lub zaznacz, że dana reakcja nie zachodzi:

- | | |
|---|---|
| a) HBr (1 mol), | g) Li (metal)/NH ₃ (-33°C), |
| b) HBr (2 mol), | h) H ₂ O/H ₂ SO ₄ /Hg ²⁺ , |
| c) Br ₂ (1 mol), | i) Ag(NH ₃) ₂ OH, |
| d) Br ₂ (2 mol), | j) NaNH ₂ , |
| e) H ₂ (nadmiar)/Pt, | k) 1) [BH ₃], 2) H ₂ O ₂ /HO ⁻ . |
| f) H ₂ /Pd-BaSO ₄ , | |

Zadanie 2.34

Podaj wzory produktów reakcji pent-2-ynu z następującymi reagentami lub zaznacz, że dana reakcja nie zachodzi:

- | | |
|-----------------|---|
| a) HBr (1 mol), | c) H ₂ O/H ₂ SO ₄ /Hg ²⁺ , |
| b) HBr (2 mol), | d) 1) [BH ₃], 2) H ₂ O ₂ /HO ⁻ . |

Zadanie 2.35

Jak można odróżnić od siebie związki wymienione poniżej parami:

- | | |
|-----------------------------|---------------------------------|
| a) pentan od pent-1-ynu, | d) pent-1-yn od pent-2-ynu, |
| b) pentan od pent-1-enu, | e) pentan od etylocyklopropanu? |
| c) pent-1-en od pent-1-ynu, | |

Napisz równania odpowiednich reakcji i omów (krótko) wynik przeprowadzonej próby.

Zadanie 2.36

Zaproponuj schemat syntezy 2,2-dibromoheptanu z 1,1-dibromopentanu i acetyleny jako jedynych substratów organicznych.

Zadanie 2.37

Napisz schematy wszystkich etapów syntez następujących związków z podanych substratów:

- butanu z acetyleny,
- butan-1-olu z acetyleny,

- c) butan-2-olu z acetyleny,
- d) buta-1,3-dieny z acetyleny,
- e) heks-2-ynu z propynu,
- f) (*E*)-heks-2-enu z propynu,
- g) (*E*)- i (*Z*)-heks-3-enów (osobno) z acetyleny,
- h) 2-metylopent-1-en-4-ynu z acetyleny i 2-metylopropenu,
- i) 4-metylopentan-2-onu z acetyleny i alkoholu izobutylowego,
- j) 2,2-dibromo-4-metylopentanu z acetyleny i 2-metylopropenu,
- k) (*E*)- i (*Z*)-2,7-dimetylookta-1,4-dienów (osobno) z acetyleny i bromku *tert*-butylu,
- l) cykloheksa-1,4-dieny z acetyleny.

W kolejnych syntezach nie trzeba powtarzać reakcji wcześniej „wykonanych” w tym zadaniu.

Zadanie 2.38

Podaj wzory i nazwy trzech izomerów strukturalnych **A**, **B** i **C** o wzorze sumarycznym C_6H_{10} na podstawie następujących informacji:

- 1) zarówno **A**, jak i **B** przyłączają dwa mole bromu, natomiast **C** przyłącza tylko jeden mol bromu,
- 2) **A** i **B** ulegają redukcji wodorem (wobec Pt), dając taki sam alkan C_6H_{14} ,
- 3) **A** reaguje z sodem metalicznym w ciekłym amoniaku, dając produkt, z którego po ozonolizie otrzymuje się aldehyd propionowy (CH_3CH_2CHO),
- 4) **B** strąca osad z amoniakalnego roztworu soli $Ag(I)$,
- 5) w wyniku ozonolizy **C** otrzymuje się $CH_3CO(CH_2)_3CHO$.

Napisz schematy wszystkich reakcji wymienionych w zadaniu.

Zadanie 2.39

Podaj schematy następujących reakcji oraz wzory i nazwy produktów:

- a) penta-1,3-dien + HBr (1 mol), d) 2-metylobuta-1,3-dien + HBr (1 mol),
- b) heksa-1,3-dien + HBr (1 mol), e) 3-metyloheksa-2,4-dien + HBr (1 mol).
- c) cykloheksa-1,3-dien + Br_2 (1 mol),

Zadanie 2.40

Zaproponuj schematy syntez następujących związków z podanych substratów:

- a) 2-metylopenta-1,4-dieny z acetyleny i dowolnego alkeny C_4 ,
- b) 1,2,4,5-tetrametylocykloheksa-1,4-dieny z dwóch dowolnych węglowodorów nienasyconych,
- c) 2-etylobicyklo[2.2.1]hepta-2,5-dieny z dwóch dowolnych węglowodorów nienasyconych,
- d) *cis*-4,5-dietylocykloheksenu z heks-3-ynu i buta-1,3-dieny.

Zadanie 2.41

Napisz schematy reakcji Dielsa-Aldera, w których substratami są następujące związki:

- 2,3-dimetylobuta-1,3-dien + cyklopenten,
- 1,4-dimetylocyklopenta-1,3-dien + propyn,
- heksa-2,4-dien + cykloheksa-1,4-dien,
- 2,3-dimetylobuta-1,3-dien + (*E*)-but-2-en.

Podaj nazwy powstałych produktów.

Zadanie 2.42

Z jakich substratów w reakcji Dielsa-Aldera otrzyma się następujące związki bicykliczne:

- bicyklo[4.4.0]deka-3,8-dien,
- 3,8-dimetylobicyklo[4.3.0]non-3-en,
- bicyklo[4.4.0]dec-1(6)-en?

Napisz schematy tych reakcji i podaj nazwy substratów.

Zadanie 2.43

W reakcji Dielsa-Aldera dienu **A** i alkenu **B** o konfiguracji (*Z*) otrzymano produkt **C**, który poddano działaniu ozonu, a następnie wody w środowisku redukującym, otrzymując 4,5-dietylooktano-2,7-dion $[\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COCH}_3]$. Przedstaw schematy wymienionych reakcji, podaj ich warunki oraz nazwy związków **A**, **B** i **C**.

Narysuj również wzory produktów, jakie otrzyma się w reakcji związku **C** z wodorem wobec niklu, zaznaczając przestrzenne rozmieszczenie podstawników. Dla uproszczenia występujące w tych produktach pierścienie można przedstawić jako płaskie.

Zadanie 2.44

W wyniku reakcji Dielsa-Aldera dwóch węglowodorów **A** i **B** otrzymano **tylko jeden produkt C**, który poddano ozonolizie (1. O_3 , 2. $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$), otrzymując jako jedyny produkt heksano-2,4-dion ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3$). Przedstaw schematy wymienionych reakcji, podaj ich warunki i nazwy związków **A**, **B** i **C**.

Narysuj również wzory produktów, jakie otrzyma się w reakcji związku **C** z nadmiarem wodoru wobec platyny, zaznaczając przestrzenne rozmieszczenie podstawników. Dla uproszczenia występujące w tych produktach pierścienie można przedstawić jako płaskie.

Zadanie 2.45

Dwa izomeryczne węglowodory **A** i **B** o wzorze sumarycznym C_6H_{10} reagują (Δt , Δp) z utworzeniem 2-etylo-8-metylobicyklo[4.3.0]non-3-enu (związek **C**). Po całkowitym uwodornieniu (H_2 , Pt) ze związku **A** uzyskuje się produkt **D** (C_6H_{14}), a ze związku **B** – produkt **E** (C_6H_{12}).

- Podaj wzory i nazwy związków **A**, **B**, **D** i **E**, wzór związku **C** oraz napisz równania reakcji: $A + B \rightarrow C$, $A \rightarrow D$, $B \rightarrow E$.
- Podaj równanie reakcji związku **A** z HBr (1 mol) oraz nazwy produktów tej reakcji.

Zadanie 2.46

Podaj budowę trzech izomerycznych węglowodorów **A**, **B** i **C** o wzorze C_6H_{10} na podstawie następujących informacji:

- związki **A** i **B** po uwodornieniu wobec Pt dają taki sam alkan C_6H_{14} ,
- związek **A** w reakcji z metalicznym sodem w ciekłym amoniaku ($-33^\circ C$) daje produkt **D** (C_6H_{12}), z którego w wyniku ozonolizy powstaje **tylko** aldehyd propionowy (CH_3CH_2CHO),
- związek **B** tworzy osad z amoniakalnym roztworem soli $Cu(I)$,
- produktem ozonolizy związku **C** jest $CH_3COCH_2CH_2CH_2CHO$.

Napisz schematy reakcji wymienionych w zadaniu, podając reagenty, jakie należy w nich zastosować. Podaj nazwy związków **A**, **B**, **C** i **D** oraz budowę przestrzenną związku **D**.

Zadanie 2.47

Zidentyfikuj węglowodory **A**, **B**, **C** i **D** o wzorze sumarycznym C_5H_8 na podstawie następujących informacji:

- związki **A** i **B** reagują w reakcji Dielsa-Aldera, tworząc produkt bicykliczny,
- związek **A** przyłącza tylko jeden mol bromu – pozostałe związki przyłączają dwa mole bromu,
- związek **C** reaguje z $NaNH_2$, a następnie z CH_3I , dając produkt **E** o wzorze C_6H_{10} , związek **D** nie ulega analogicznej reakcji,
- związki **C** i **D** przyłączają wodę wobec H_2SO_4 i $HgSO_4$ (reakcja Kuczero-wa), przy czym jeden z produktów uzyskiwanych w reakcji związku **D** jest identyczny z produktem powstającym w reakcji związku **C**.

Napisz równania wszystkich reakcji oraz podaj nazwy związków wymienionych w zadaniu.

3

WĘGLOWODORY AROMATYCZNE (ARENY)

Zadanie 3.1

Narysuj wzory strukturalne i podaj nazwy wszystkich izomerycznych węglowodorów aromatycznych o wzorze sumarycznym C_9H_{12} .

Zadanie 3.2

Narysuj wzory strukturalne poniższych związków:

- | | |
|--|--------------------------------|
| a) toluenu, | g) 1,3-dietylobenzenu, |
| b) <i>o</i> -, <i>m</i> - i <i>p</i> -ksylenu, | h) kumenu (izopropylobenzenu), |
| c) etylobenzenu, | i) 2-metylnaftalenu, |
| d) <i>tert</i> -butylobenzenu, | j) 1,5-dimetylnaftalenu, |
| e) <i>p</i> -chlorotoluenu, | k) 9,10-dimetyloantracenu. |
- f) 1,2,4-trimetylobenzenu,

Zadanie 3.3

Narysuj wzory strukturalne związków o podanych „podwójnych” nazwach:

- 2-fenylobut-2-en [(1-metyloprop-1-enylo)benzen],
- 3-fenylopropen (prop-2-enylobenzen),
- 1,2-difenyloetan [(2-fenyletylo)benzen],
- fenyloacetylen (etynylobenzen),
- 1-(*p*-nitrofenylo)but-1-en [1-(but-1-enylo)-4-nitrobenzen],
- styren (etynylobenzen),
- chlorek benzylu (chlorometylobenzen).

Zadanie 3.4

Narysuj wzory strukturalne poniższych związków aromatycznych:

- o*-dibromobenzenu (1,2-dibromobenzenu),
- p*-bromotoluenu (1-bromo-4-metylobenzenu),

- c) *m*-dinitrobenzenu (1,3-dinitrobenzenu),
- d) 1,3,5-tribromobenzenu,
- e) *p*-nitrofenolu,
- f) kwasu *p*-nitrobenzoesowego,
- g) 2,4-dinitrofenolu,
- h) *m*-krezolu,
- i) *p*-metyloacetofenonu,
- j) *p*-bromoanizolu (1-bromo-4-metoksybenzenu),
- k) *p*-hydroksyacetofenonu,
- l) kwasu *o*-hydroksybenzoesowego (kwasu salicylowego),
- ł) kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego,
- m) 1,3-dibromo-5-metylobenzenu.

Zadanie 3.5

Podziel poniżej wymienione podstawniki na dwie grupy:

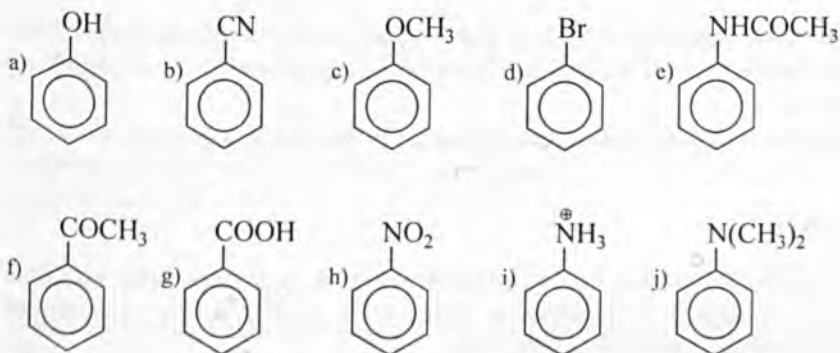
- a) kierujące w pozycje *orto* i *para*,
- b) kierujące w pozycję *meta*.

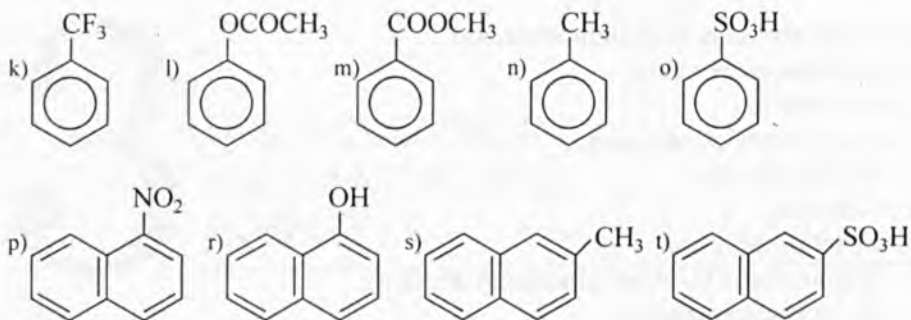
W obrębie każdej z tych grup wskaż podstawniki aktywujące i podstawniki deaktywujące pierścień aromatyczny w reakcjach substytucji elektrofilowej oraz podaj symbole efektów elektronowych danego podstawnika (+I, -I, +M, -M):

$-\text{NO}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CHO}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, $-\text{CO}_2\text{H}$,
 $-\text{NH}_2$, $-\text{OCOCH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{Br}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{F}$, $[-\text{NH}(\text{CH}_3)_2]^+$,
 $-\text{NHCOCH}_3$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{O}^-$.

Zadanie 3.6

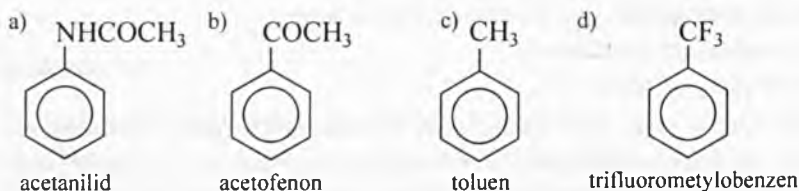
Podaj wzory i nazwy głównych produktów otrzymywanych w reakcji nitrowania następujących związków:





Zadanie 3.7

Na przykładzie wymienionych związków wyjaśnij wpływ efektów elektronicznych podstawników na aktywację bądź deaktywację pierścienia aromatycznego w reakcjach elektrofilowej substytucji:



Zadanie 3.8

Przedstaw mechanizmy:

- reakcji nitrowania acetanilidu,
- reakcji bromowania nitrobenzenu.

W ilu etapach zachodzą te reakcje? Który z etapów określa szybkość całego procesu?

Zadanie 3.9

Wyjaśnij regioselektywność reakcji nitrowania poniżej wymienionych związków, porównując zależność między trwałością kompleksów σ a kierunkiem podstawienia:

- acetanilidu,
- nitrobenzenu,
- toluenu,
- trifluorometylobenzenu.

Zadanie 3.10

Narysuj struktury rezonansowe σ kompleksów głównych produktów otrzymywanych w reakcjach elektrofilowej substytucji następujących pochodnych benzenu (elektrofil oznacz symbolem E):

a) anizolu (metoksybenzenu), b) *N,N*-dimetyloaniliny, c) aldehydu benzooesowego, d) kwasu benzooesowego, e) octanu fenylu, f) chlorobenzenu, g) benzonitrylu, h) kwasu benzenosulfonowego.

Zadanie 3.11

Które z wymienionych reakcji Friedela-Craftsa (prowadzonych wobec AlCl_3) dadzą pozytywny wynik:

- a) chlorobenzen + chlorek acetylu,
- b) acetofenon + chlorek butylu,
- c) toluen + bezwodnik octowy,
- d) benzoesan etylu + chlorek acetylu,
- e) chlorobenzen + chlorek propylu?

Napisz schematy tych reakcji oraz przedstaw mechanizmy reakcji c) i e).

Zadanie 3.12

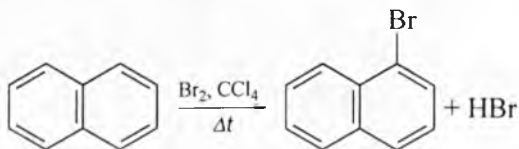
Podane w grupach a)–d) związki uszereguj według ich malejącej reaktywności w reakcjach substytucji elektrofilowej:

- a) kwas benzoesowy, fenol, benzen, chlorobenzen,
- b) toluen, nitrobenzen, fenol, benzen,
- c) bromobenzen, acetofenon, benzen, anilina,
- d) acetanilid, trichlorometylobenzen, benzen, anilina.

Oznacz odpowiednimi symbolami (+I, -I, +M, -M) efekty elektronowe wywierane przez poszczególne podstawniki.

Zadanie 3.13

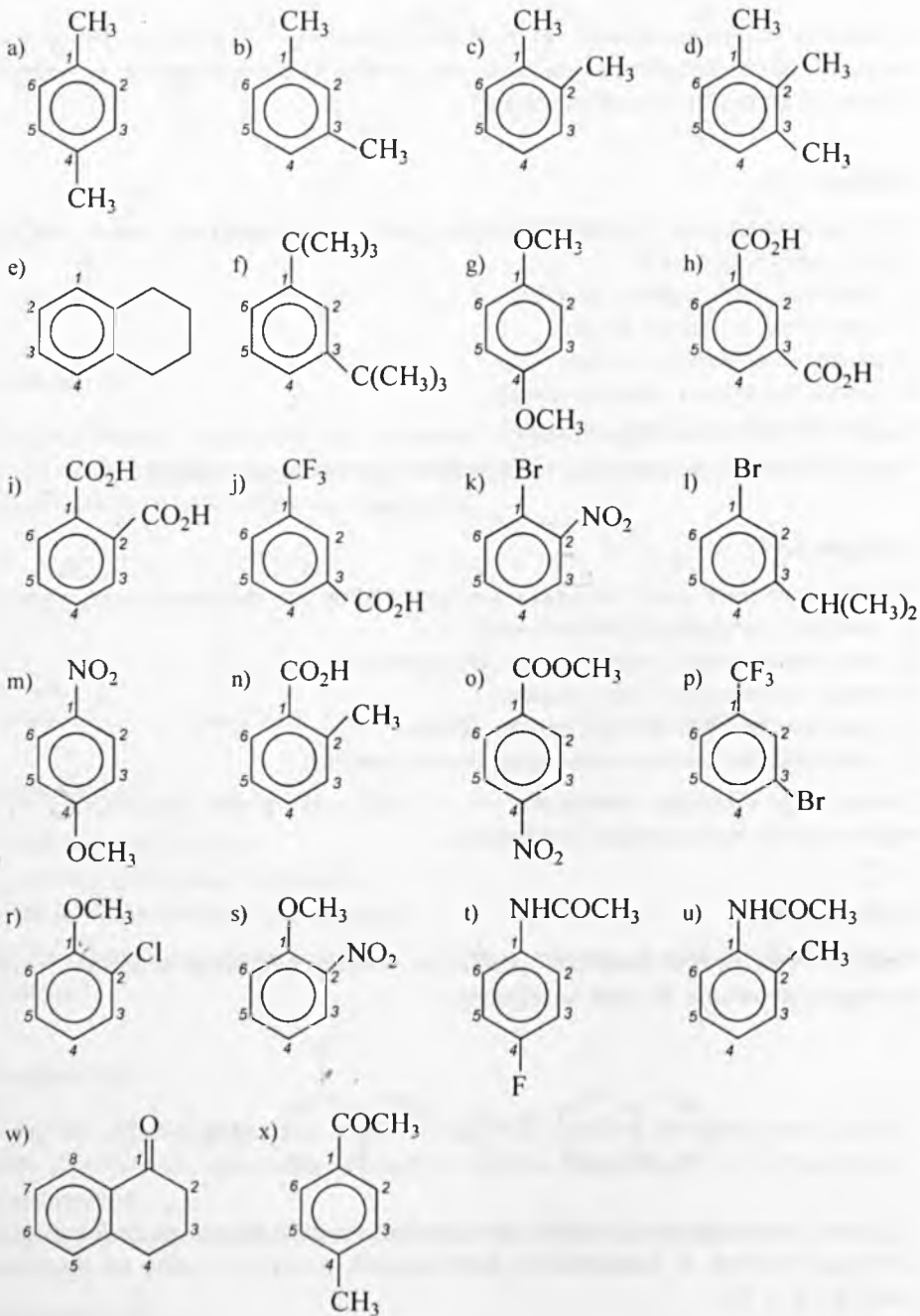
Reakcja bromowania naftalenu przebiega według podanego schematu i nie wymaga stosowania Fe jako katalizatora



Wyjaśnij, dlaczego w tej reakcji brom podstawia się tylko w pozycję α , porównując budowę σ kompleksów powstających w wyniku ataku na obydwie pozycje (α i β).

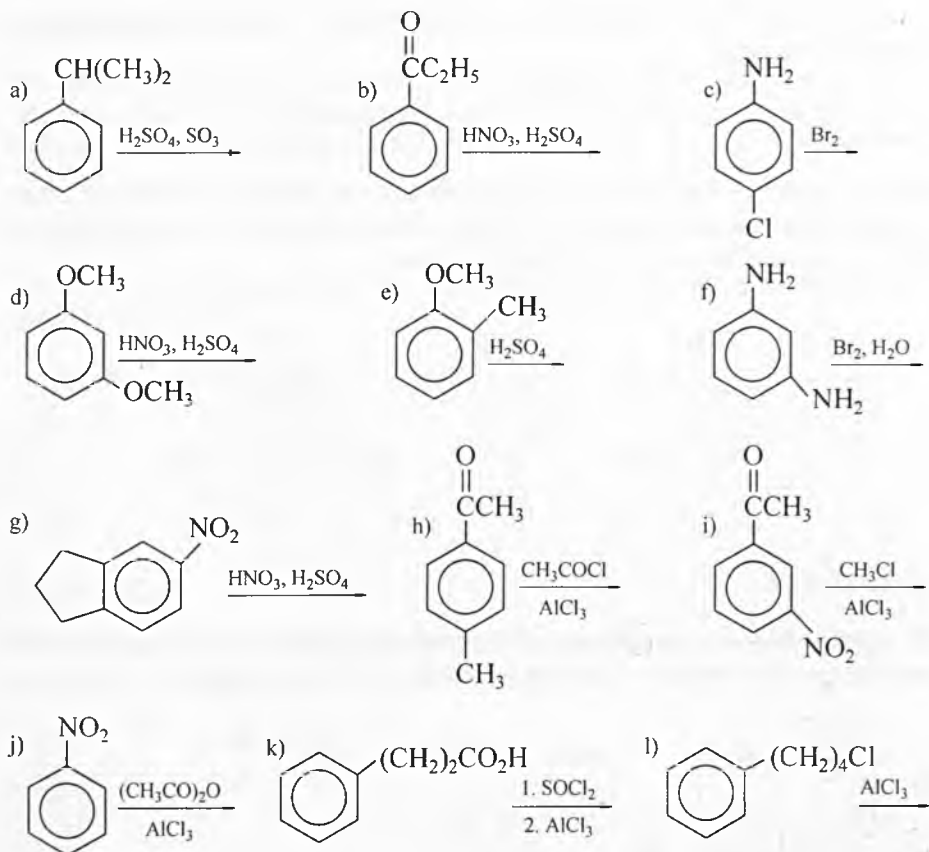
Zadanie 3.14

Wskaż pozycje, które należy uznać za preferowane w reakcjach substytucji elektrofilowej następujących związków:



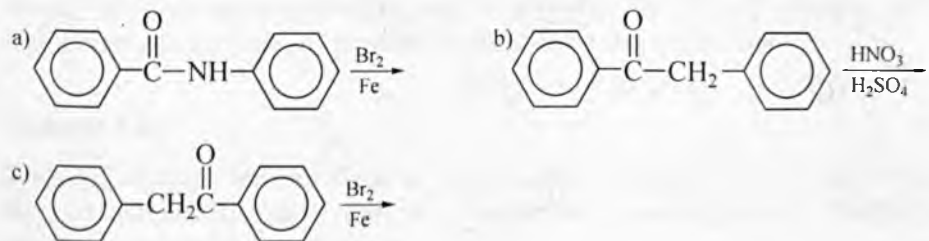
Zadanie 3.15

Jakiego głównego produktu (produktów) należy oczekiwać w następujących reakcjach substytucji elektrofilowej? Czy wszystkie te reakcje zachodzą?



Zadanie 3.16

W którym z dwóch pierścieni aromatycznych nastąpi podstawienie w przypadku podanych związków? Podaj wzory produktów.



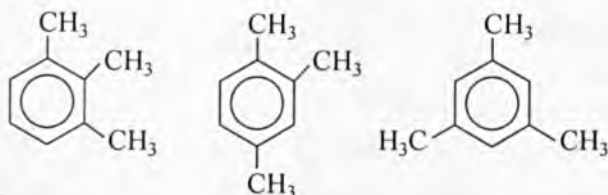
Zadanie 3.17

Zaproponuj wyjaśnienie następującej obserwacji: w reakcji 2,4,6-tribromofenolu z bromem w środowisku wodnym obserwuje się zanik barwy bromu i wydzielanie bromowodoru, a otrzymany produkt jest niearomatycznym ketonem

o wzorze $C_6H_2Br_4O$. Jaką budowę ma ten produkt i jaki jest mechanizm zachodzącej reakcji?

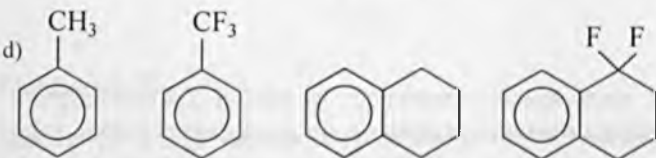
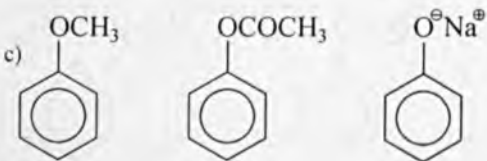
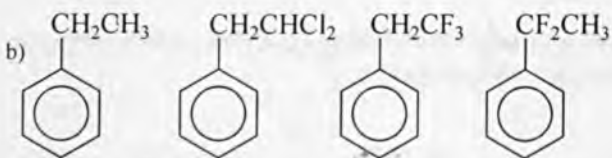
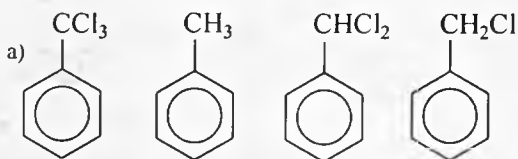
Zadanie 3.18

Który z trzech izomerycznych trimetylobenzenów powinien najłatwiej ulegać reakcji substytucji elektrofilowej? Podaj tok rozumowania oraz produkt (produkty) mononitrowania tego trimetylobenzenu.



Zadanie 3.19

W obrębie każdej z poniższych grup uszereguj podane związki zgodnie z ich malejącą reaktywnością w reakcjach substytucji elektrofilowej:

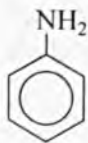


Zadanie 3.20

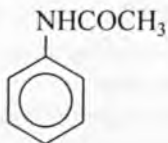
Jak można wytłumaczyć obserwację, że bifenyl ($C_6H_5-C_6H_5$) łatwiej ulega nitrowaniu niż benzen (produktami nitrowania bifenyłu są: 1-nitro-2-fenylobenzen i 1-nitro-4-fenylobenzen)?

Zadanie 3.21

Uzasadnij dlaczego acetanilid jest mniej reaktywny od aniliny w reakcji substytucji elektrofilowej.



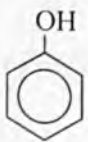
anilina



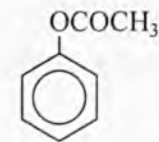
acetanilid

Zadanie 3.22

Uzasadnij dlaczego octan fenylu jest mniej reaktywny od fenolu w reakcji substytucji elektrofilowej.



fenol



octan fenylu

Zadanie 3.23

Wyjaśnij dlaczego w środowisku silnie kwaśnym anilina znacznie wolniej ulega reakcji substytucji elektrofilowej (np. reakcji nitrowania), dając w tych warunkach znaczący udział produktu podstawienia w pozycję *meta*.

Zadanie 3.24

Wyjaśnij dlaczego chlorek benzylu ulega reakcji nitrowania ok. 35 razy wolniej niż toluen, dając przy tym więcej produktu z grupą nitrową w pozycji *meta* (w porównaniu z toluenem).

Zadanie 3.25

Podaj interpretację następujących danych dotyczących reakcji nitrowania kilku pochodnych benzenu, z podstawnikami podanymi w załączonej tabelce.

Podstawnik (R)	Względna szybkość reakcji nitrowania	% udziału izomeru <i>orto</i>	% udziału izomeru <i>meta</i>	% udziału izomeru <i>para</i>
H	1			
CH ₃	25	58	4	38
CH ₂ Cl	0,71	32	15,5	52,5
CF ₃	$2,6 \cdot 10^{-5}$	6	91	3

Zadanie 3.26

Zaproponuj schematy syntez następujących związków, mając do dyspozycji benzen, toluen, inne niezbędne reagenty organiczne zawierające nie więcej niż dwa atomy węgla oraz dowolne reagenty nieorganiczne:

- | | |
|---------------------------------------|--|
| a) <i>p</i> -bromonitrobenzenu, | g) 4-metylo-3-nitroacetofenonu, |
| b) <i>m</i> -bromonitrobenzenu, | h) <i>m</i> -nitroacetofenonu, |
| c) 2,4-dinitrochlorobenzenu, | i) <i>p</i> -etyloacetofenonu, |
| d) 3,5-dinitrochlorobenzenu, | j) <i>p</i> -chloroacetofenonu, |
| e) kwasu <i>p</i> -nitrobenzoesowego, | k) kwasu <i>m</i> -chlorobenzenosulfonowego, |
| f) kwasu <i>m</i> -nitrobenzoesowego, | l) kwasu <i>p</i> -bromobenzenosulfonowego. |

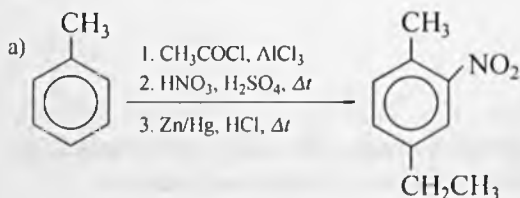
Zadanie 3.27

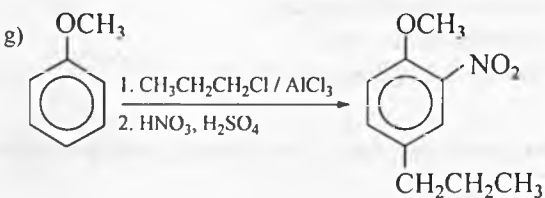
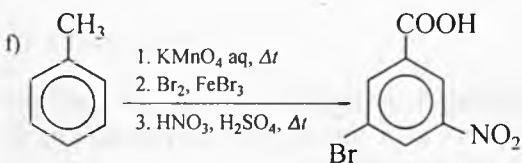
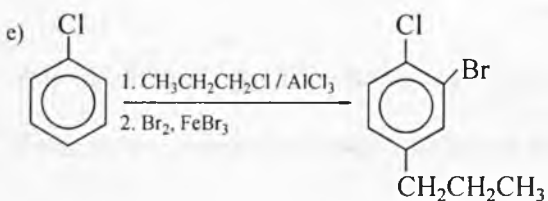
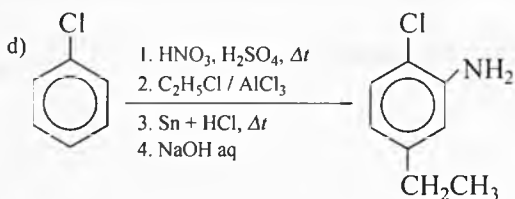
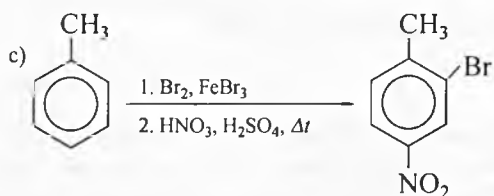
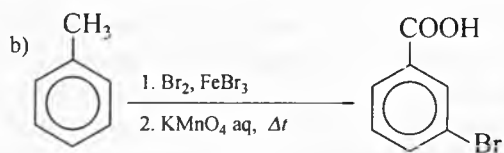
Zaproponuj schematy syntez następujących pochodnych kwasu benzoowego z toluenu i dowolnych reagentów nieorganicznych:

- kwasu 2-bromo-4-nitrobenzoesowego,
- kwasu 3-bromo-5-nitrobenzoesowego,
- kwasu 4-bromo-3-nitrobenzoesowego,
- kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego,
- kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego,
- kwasu 4-bromo-2-nitrobenzoesowego.

Zadanie 3.28

Wskaż ewentualne błędy w przedstawionych propozycjach syntez, a następnie zaproponuj właściwy tok syntezy danego produktu z podanego substratu (o ile jest to możliwe):

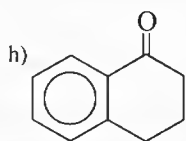




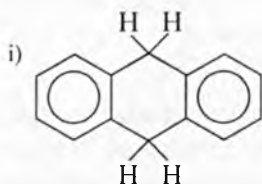
Zadanie 3.29

Zaproponuj schematy syntez poniższych związków, w których co najmniej jednym z etapów jest reakcja acylowania Friedla-Craftsa, a substratami są: benzen lub toluen oraz odpowiedni chlorek lub bezwodnik kwasowy:

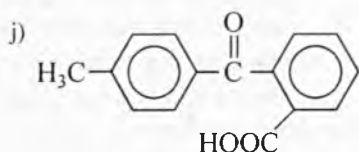
- a) butylobenzenu,
 b) 1-fenylo-3-metylobutanu,
 c) benzofenonu ($C_6H_5COC_6H_5$),
 d) 4-metylo-4'-nitrobenzofenonu,
 e) ketonu benzylo- fenylowego ($C_6H_5COCH_2C_6H_5$),
 f) 3-metylobenzofenonu,
 g) kwasu β -benzoilopropionowego ($C_6H_5COCH_2CH_2COOH$),



α -tetralon



9,10-dihydroantracen



kwas 2-(*p*-metylobenzoilo)benzoesowy

W syntezach g), h) i) oraz j) należy zastosować cykliczne bezwodniki (bezwodniki kwasów dikarboksylowych).

W kolejnych syntezach nie trzeba powtarzać reakcji wcześniej „wykonanych” w danym zadaniu.

Zadanie 3.30

Zaproponuj schematy syntez następujących związków, stosując jako substrat podstawowy w przykładach a)–d) etylobenzen, natomiast w przykładach e)–g) propylobenzen oraz dowolne odczynniki nieorganiczne:

- a) fenyloacetylenu, e) 2-bromo-1-fenylopropanu,
 b) 1-fenylopropynu, f) 1-fenylopropan-1-olu,
 c) (*Z*)-1-fenylopropenu, g) 2-bromo-1-fenylopropan-1-olu.
 d) (*E*)-1-fenylopropenu,

W kolejnych syntezach nie trzeba powtarzać reakcji wcześniej „wykonanych” w danym zadaniu.

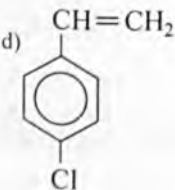
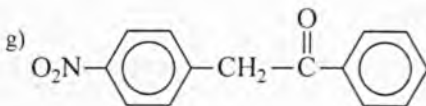
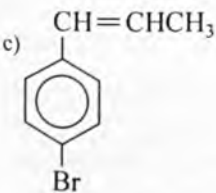
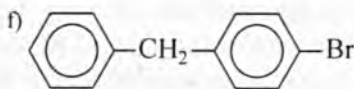
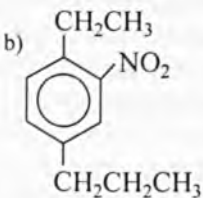
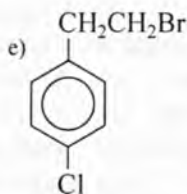
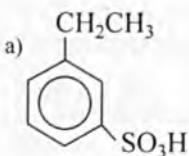
Zadanie 3.31

Zaproponuj schematy syntez następujących związków, dysponując benzenem lub toluenem oraz innymi reagentami zawierającymi nie więcej niż cztery atomy węgla oraz dowolnymi odczynnkami nieorganicznymi:

- a) 1-bromo-2-fenyletanu,
 b) 2-chloro-1-fenyletanolu,
 c) 4-fenylbut-1-ynu,
 d) difenylometanu,
 e) 2-fenyletanolu,
 f) (Z)-1-fenylheks-3-enu,
- g) chlorku *p*-bromobenzylu,
 h) bromku *p*-nitrobenzylu,
 i) *p*-bromopropylobenzenu,
 j) *p*-nitrobutylobenzenu,
 k) *m*-nitroetylobenzenu.

Zadanie 3.32

Podaj schematy syntez poniższych związków, w których substratami są benzen i/lub toluen oraz inne reagenty zawierające nie więcej niż trzy atomy węgla oraz dowolne odczynniki nieorganiczne:



4

FLUOROWCOZWIĄZKI

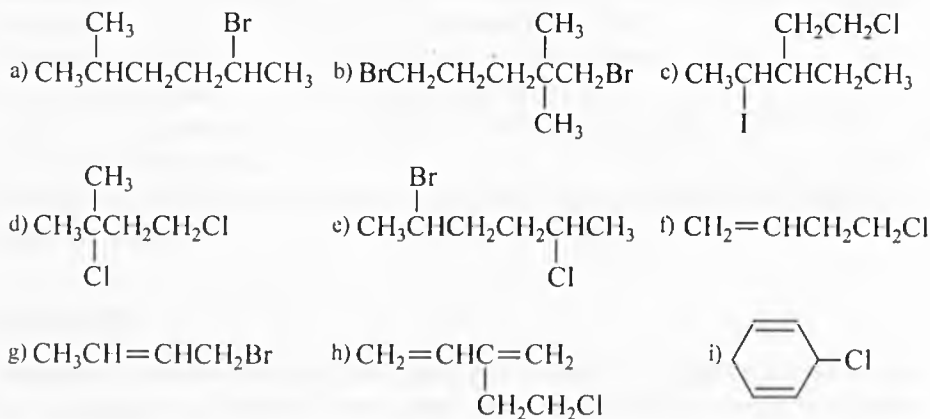
Zadanie 4.1

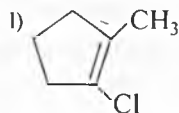
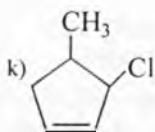
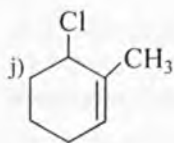
Narysuj wzory strukturalne związków o podanych nazwach systematycznych:

- | | |
|---------------------------------------|--|
| a) 5-bromo-2,4-dimetyloheptan, | k) 4-chlorobut-1-en, |
| b) 2-bromo-4,5-dimetyloheptan, | l) 1,1-dichloro-4-metylocykloheksan, |
| c) 1-bromo-4-chloro-3-metylopentan, | ł) (1-jodoetylo)cyklopentan, |
| d) 2-bromo-5-metyloheksan, | m) 1-(chlorometylo)-4-metylocykloheksan, |
| e) 4-bromo-2,2-dimetylopentan, | n) 1,3-dichlorocyklopenten, |
| f) 2-bromo-3,3-dimetyloheksan, | o) 1,5-dibromocykloheksen, |
| g) 3,3-dibromo-2-metyloheksan, | p) 4-chloro-1-metylocykloheksen, |
| h) 5-(1-chloro-2-metylopropylo)dekan, | r) 2-chloro-1,4-dimetylobenzen, |
| i) 2-chloro-4-(1-metylopropylo)nonan, | s) 1,5-dichloronaftalen, |
| j) 5-chloro-3-metyloheks-2-en, | t) 6-chloro-1-metylnaftalen. |

Zadanie 4.2

Podaj nazwy systematyczne następujących halogenków:





Zadanie 4.3

Narysuj wzory strukturalne halogenków o podanych nazwach zwyczajowych i określ ich rzędowość:

- | | |
|---------------------------------|-----------------------|
| a) bromek propylu, | f) bromek izopentylu, |
| b) jodek izopropylu, | g) jodek neopentylu, |
| c) chlorek <i>sec</i> -butylu, | h) bromek benzylu, |
| d) chlorek izobutylu, | i) chlorek winylu, |
| e) chlorek <i>tert</i> -butylu, | j) bromek allilu. |

Zadanie 4.4

Narysuj wzory strukturalne halogenków o podanych nazwach grupowo-funkcyjnych, a następnie nazwij je według reguł nomenklatury podstawnikowej (np. 2-bromopropan) oraz określ ich rzędowość:

- | | |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| a) bromek 1-metyloetylu, | g) chlorek 2-fenyletylu, |
| b) bromek 1-metylopropylu, | h) bromek 1,2-dimetylocykloheksylu, |
| c) bromek 1,1-dimetylobutylu, | i) bromek prop-1-enylu, |
| d) chlorek 1,4-dimetylopentylu, | j) chlorek prop-2-enylu, |
| e) bromek 1-etylobutylu, | k) bromek 2-metyloprop-2-enylu. |
| f) bromek 1-etylo-1-metylobutylu, | |

Zadanie 4.5

Narysuj wzory i podaj nazwy izomerycznych bromozwiązków o wzorze sumarycznym $C_3H_{11}Br$. Które z nich mają centra chiralności? Zaznacz gwiazdką asymetryczne atomy węgla i narysuj wzory enancjomerów.

Zadanie 4.6

Podaj wzory i nazwy wszystkich możliwych produktów monochlorowania rodnikowego 2-metylopentanu oraz określ rzędowość każdego z nich. Które spośród nich są związkami chiralnymi? Zaznacz gwiazdką asymetryczne atomy węgla.

Zadanie 4.7

Zaproponuj jednoznaczne syntezy następujących związków z propanu:

- a) 1-chloropropanu, d) 2-bromopropanu,

- a) 1,6-dijodoheksan, d) 1-bromo-1-metylocyklopentan,
 b) 3-chloro-3-etylopentan, e) 1-chlorobutan,
 c) 1-bromo-3-metyloheksan, f) 2-jodo-3-metylobutan?

Napisz schematy reakcji.

Zadanie 4.12

W każdej z poniższych grup uszereguj poszczególne reagenty z punktu widzenia: 1) ich zasadowości, 2) ich nukleofilowości (w odniesieniu do reakcji S_N2).

- a) H_2O , HO^- , $CH_3CO_2^-$, d) H_2O , H_2S , NH_3 ,
 b) Br^- , Cl^- , F^- , I^- , e) F^- , HO^- , NH_2^- ,
 c) NH_2^- , NH_3 , NH_4^+ , f) CH_3O^- , CH_3S^- .

Zadanie 4.13

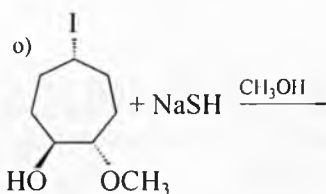
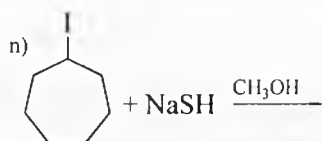
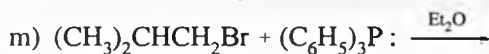
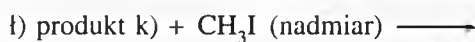
W każdej z poniższych grup uszereguj halogenki zgodnie z rosnącą łatwością reagowania według mechanizmu S_N2 :

- a) CH_3Br , $CH_3CH_2CH_2Br$, $(CH_3)_2CHBr$,
 b) $(CH_3)_2CHCl$, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2Cl$, $(CH_3)_2CHCH_2Cl$,
 c) $CH_3CH_2CH_2I$, $CH_3CH_2CH_2Cl$, chlorocykloheksan,
 d) $C_6H_5CH_2CH_2Cl$, $C_6H_5CH_2Cl$, C_6H_5Cl .

Zadanie 4.14

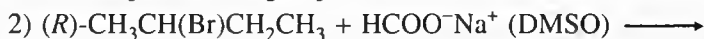
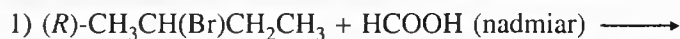
Podaj produkt (produkty) poniższych reakcji lub napisz, że dana reakcja nie zachodzi:

- a) $CH_3CH_2Cl + CH_3ONa \xrightarrow{CH_3OH}$
 b) $CH_3CH_2CH_2CH_3 + NaCl \xrightarrow{CH_3OH}$
 c) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br + KOH \xrightarrow{H_2O}$
 d) (S)-2-bromobutan + NaI $\xrightarrow{\text{aceton}}$
 e) $C_6H_5CH_2Cl + CH_3CH_2OLi \xrightarrow{C_2H_5OH}$
 f) $CH_3CH_2CH_2F + LiCl \xrightarrow{CH_3OH}$
 g) (S)-2-chlorobutan + $CH_3SNa \xrightarrow{\text{aceton}}$
 h) $CH_3I + CH_3SNa \xrightarrow{CH_3OH}$
 i) $(CH_3)_2CHBr + NaCN \xrightarrow{DMSO}$
 j) $CH_3CH_2I + CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow{C_2H_5OH}$
 k) $CH_3I + NaNH_2 \xrightarrow{NH_3}$



Zadanie 4.15

(*R*)-2-Bromobutan poddano następującym reakcjom:



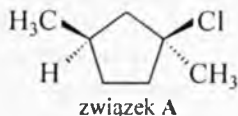
Podaj schematy obu reakcji, nazwy (symbole) mechanizmów oraz porównaj budowę steryczną produktów otrzymanych w obu reakcjach.

Zadanie 4.16

2-Bromo-2-metylopropan w reakcji z roztworem etanol – woda daje trzy produkty. Podaj budowę tych produktów oraz przedstaw mechanizm reakcji.

Zadanie 4.17

Wyjaśnij dlaczego w wyniku hydrolizy związku A uzyskuje się dwa diastereoizomeryczne alkohole; podaj ich budowę i przebieg reakcji.



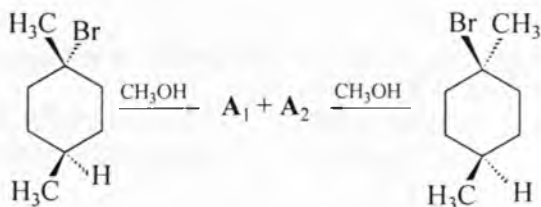
Zadanie 4.18

W reakcji solwolizy chlorku *tert*-butylu w metanolu otrzymuje się jako produkt główny eter *tert*-butylo-metylowy, natomiast w obecności azydki sodowego głównym produktem reakcji jest azydek *tert*-butylu $[(\text{CH}_3)_3\text{CN}_3]$. Stwierdzono, że obie reakcje przebiegają z taką samą szybkością; wyjaśnij tę obserwację rozważając mechanizm reakcji.

(Źródło: K.P.C. Vollhardt, *Organic Chemistry*, W.H. Freeman & Co. New York, 1987, s. 240)

Zadanie 4.19

Wyjaśnij dlaczego w podanych reakcjach solwolizy dwóch diastereoizomerów 1-bromo-1,4-dimetylocykloheksanu uzyskuje się mieszaninę takich samych produktów. Jaka relacja steryczna zachodzi pomiędzy tymi produktami?



Podaj budowę produktów powstających w obu tych reakcjach w wyniku ubocznie przebiegającej eliminacji E1.

Zadanie 4.20

Które z poniższych związków ulegają reakcji E2 w środowisku zasadowym:

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$, b) $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$, c) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Cl}$, d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$,
e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, f) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_3$, g) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$?

Podaj wzory i nazwy produktów tych reakcji, wskazując produkt główny.

Na przykładzie reakcji f) przedstaw mechanizm reakcji eliminacji E2 oraz posługując się wzorami Newmana wyjaśnij, dlaczego przeważającym produktem reakcji eliminacji jest izomer (*E*).

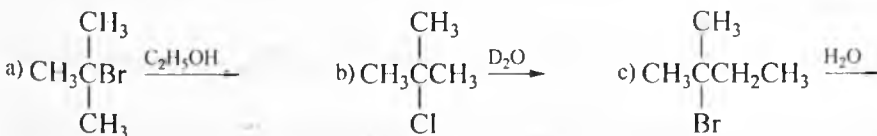
Zadanie 4.21

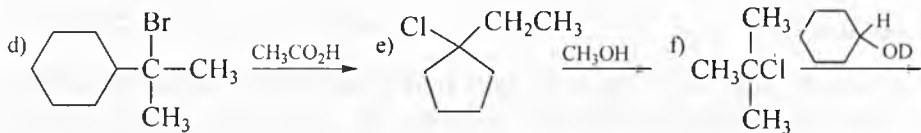
Wyjaśnij dlaczego *trans*-1-bromo-4-(1,1-dimetyloetylo)cycloheksan ulega reakcji E2 pod wpływem CH_3ONa znacznie wolniej niż izomer *cis*- tego związku.

Rozważ przebieg reakcji, posługując się konformacjami krzesłowymi oraz projekcjami Newmana obu diastereoizomerów.

Zadanie 4.22

Podaj budowę produktów następujących reakcji solwolizy ($\text{S}_{\text{N}}1$) oraz ubocznej reakcji eliminacji (E1):





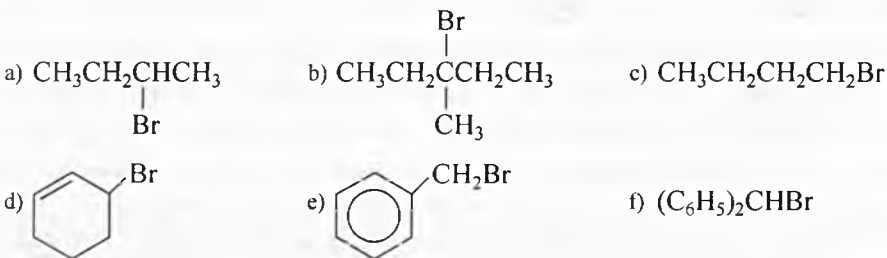
Zadanie 4.23

Uzereguj bromozwiązki a)–g) w kolejności wzrastającej reaktywności w reakcjach substytucji nukleofilowej S_N2 :

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$, c) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$, d) CH_3Br ,
 e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$, f) $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$, g) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHBr}$.

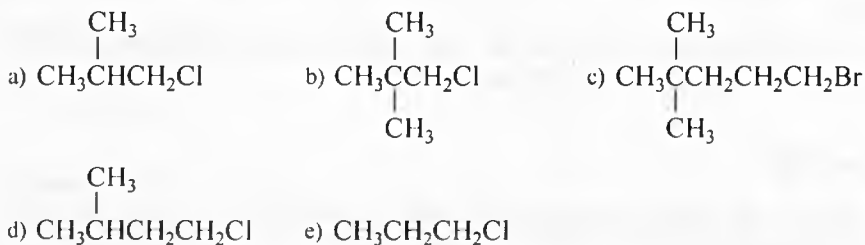
Zadanie 4.24

Uzereguj bromozwiązki a)–f) według ich rosnącej szybkości solwolizy w wodnym roztworze kwasu mrówkowego:



Zadanie 4.25

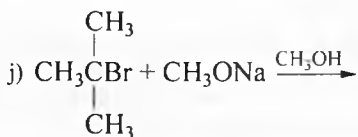
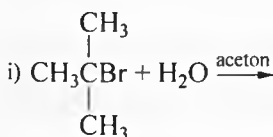
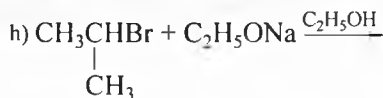
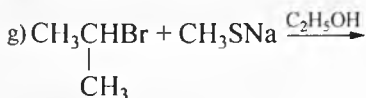
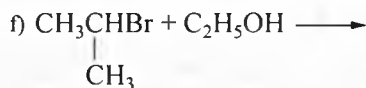
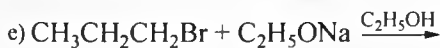
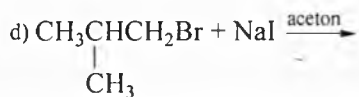
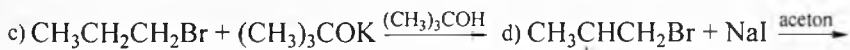
Uzereguj chlorki alkilowe a)–e) według ich wzrastającej reaktywności z jodkiem sodu w acetonie:



Zadanie 4.26

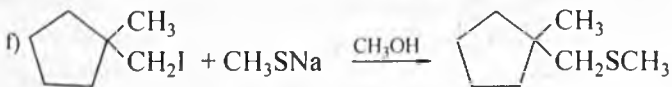
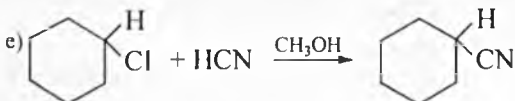
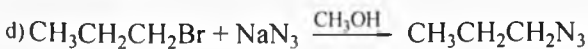
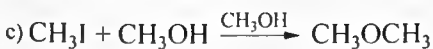
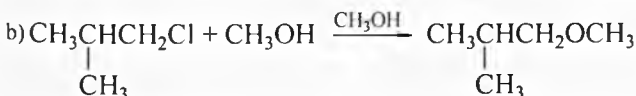
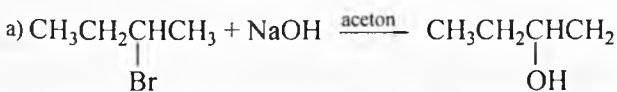
Podaj główne produkty reakcji a)–j) oraz nazwy (symbole) ich mechanizmów:

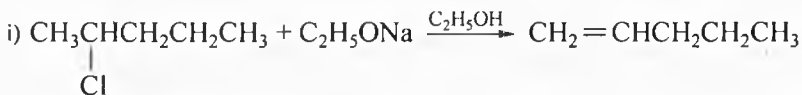




Zadanie 4.27

Oceń, czy przedstawione na poniższych schematach reakcje zachodzą bez przeszkód, czy z trudnościami, czy też w ogóle nie zachodzą. Jeśli któraś z reakcji ma inny przebieg niż podano na schemacie, napisz jaki produkt powinien powstać w tej reakcji.





Zadanie 4.28

Jak można wyjaśnić fakt, że 3-bromobut-1-en i 1-bromobut-2-en ulegają reakcji $\text{S}_{\text{N}}1$ z podobną szybkością, choć jeden jest halogenkiem drugorzędowym, a drugi – pierwszorzędowym?

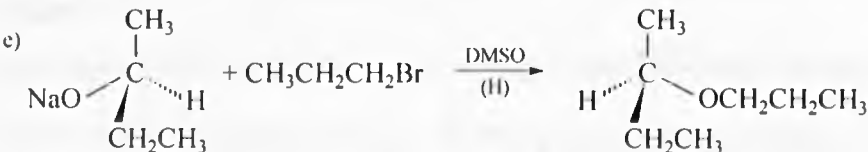
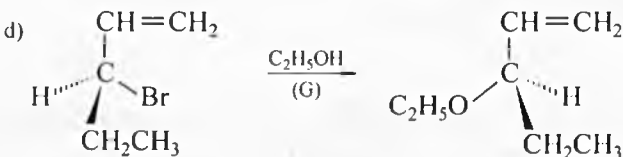
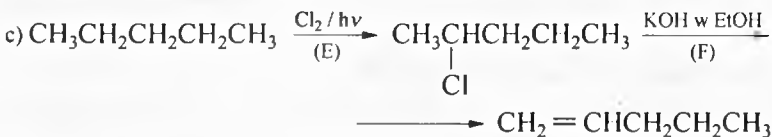
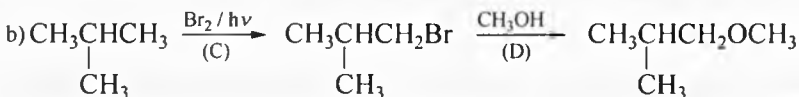
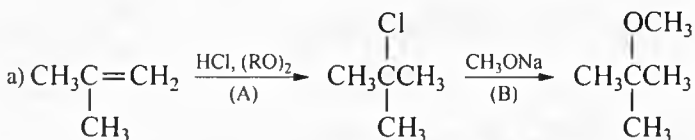
Zadanie 4.29

Dla którego z dwóch podanych reagentów w reakcji z 1-bromo-2-metylopropanem należy oczekiwać powstania więcej produktu eliminacji E2 niż substytucji $\text{S}_{\text{N}}2$? Odpowiedź uzasadnij.

- a) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ czy $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, b) H_2N^- czy $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{N}^-$ (LDA),
 c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ czy $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$, d) CH_3COO^- czy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$.

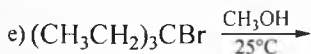
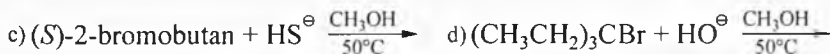
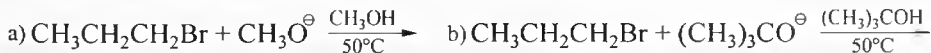
Zadanie 4.30

Wskaż ewentualne błędy w podanych schematach syntez i omów je:



Zadanie 4.31

Podaj budowę i nazwy produktów, jakich należy oczekiwać w następujących reakcjach:



Wskaż, jaki jest mechanizm reakcji prowadzącej do utworzenia danego produktu (S_N1 , S_N2 , E1 czy E2) oraz określ, czy dany związek jest jedynym produktem reakcji, czy jest to produkt główny, czy uboczny.

Zadanie 4.32

Podaj budowę i nazwy produktów głównych (i ewentualnie ubocznych) powstających w reakcjach poniżej podanych halogenków (a)–h):

- | | |
|-----------------------------------|---|
| a) jodku metylu, | e) (1-bromoetylo)cyklopentanu, |
| b) 1-bromopentanu, | f)*) (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-2-chloro-3-etyloheksanu, |
| c) 2-bromopentanu, | g)*) (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-2-chloro-3-etyloheksanu, |
| d) 1-chloro-1-metylocykloheksanu, | h)*) (2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)-2-chloro-3-etyloheksanu, |

z następującymi reagentami: 1) z etanolanem sodu w etanolu, 2) z *tert*-butoksylanem potasu w alkoholu *tert*-butylowym.

Zadanie 4.33

Zaproponuj schematy syntez następujących związków ze wskazanych substratów oraz dowolnych reagentów nieorganicznych:

- | | |
|--------------------------------|-------------------------------|
| a) heksanu z jodku propylu, | d) bromku allilu z propanu, |
| b) propynu z jodku izopropylu, | e) propynu z acetonu, |
| c) chlorku winylu z etanolu, | f) heksa-1,4-dienu z propenu. |

Zadanie 4.34

Z bromku propylu oraz odpowiednich reagentów nieorganicznych otrzymaj:

- | | |
|--|-----------------------|
| a) bromek allilu, | d) heksa-1,5-dien, |
| b) 2-bromopropen, | e) 2,2-dibromopropan. |
| c) eter diallilowy $[(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{O}]$, | |

*) Przy rozwiązywaniu zadań f)–h) można skorzystać ze wskazówek podanych w rozdz. 5, „Stereochemia reakcji” (zad. 5.23 i 5.24).

W kolejnych przykładach można stosować jako substraty wcześniej otrzymane związki bez powtarzania ich syntezy od początku.

Zadanie 4.35

Zaproponuj schematy syntez z podanych substratów i dowolnych reagentów nieorganicznych:

- 2-jodobutanu z butanu,
- 1-jodobutanu z butanu,
- cykloheksenu z cykloheksanu,
- cykloheksa-1,3-dienu z cykloheksanu,
- 1,3-dibromopropanu z propanu,
- eteru *tert*-butyloowo-metylowego z izobutanu i metanolu,
- 1,2-dibromopropanu z bromku allylu,
- cykloheks-2-en-1-olu z cykloheksanu.

Zadanie 4.36

Narysuj wzory strukturalne związków:

- | | |
|-------------------------------------|--|
| a) <i>m</i> -bromonitrobenzenu, | e) 1-chloronaftalenu (α -chloronaftalenu), |
| b) <i>p</i> -chlorotoluenu, | f) <i>p</i> -bromoaniliny, |
| c) kwasu <i>p</i> -bromobenzoowego, | g) chlorku <i>p</i> -bromobenzylu, |
| d) bromku benzylu, | h) kwasu <i>p</i> -bromobenzenosulfonowego. |

Zadanie 4.37

Podaj wzory i nazwy produktów oraz schematy reakcji bromobenzenu z podanymi odczynnikami lub zaznacz, że reakcja nie zachodzi:

- | | |
|--|--|
| a) AgNO ₃ w EtOH, | h) Mg/Et ₂ O, |
| b) CH ₃ COCl/AlCl ₃ , | i) Br ₂ /Fe, |
| c) Fe/HCl, Δt , | j) HC \equiv CNa, |
| d) CH ₃ ONa w CH ₃ OH, | k) HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (stęż.), |
| e) NaCN aq, Δt , | l) KMnO ₄ aq, Δt , |
| f) H ₂ SO ₄ dym., | m) toluen/AlCl ₃ , |
| g) KOH w EtOH, Δt , | n) 1-chloropropan/AlCl ₃ . |

Zadanie 4.38

Dysponując *p*-bromotoluenum oraz niezbędnymi reagentami organicznymi (do C₂) i dowolnymi nieorganicznymi, zaproponuj laboratoryjne metody syntezy następujących związków:

- | | |
|--------------------------------------|---|
| a) bromku <i>p</i> -bromobenzylu, | h) kwasu <i>p</i> -bromofenylooctowego, |
| b) kwasu <i>p</i> -metylobenzoowego, | i) <i>p</i> -metylostyrenu, |

- c) kwasu *p*-bromobenzoesowego, j) *p*-metyloacetofenonu,
 d) alkoholu *p*-bromobenzylowego, k) bromku 2-(*p*-metylofenylo)etylu,
 e) alkoholu *p*-metylobenzylowego,
 f) alkoholu 2-(4-metylofenylo)etylowego,
 g) kwasu tereftalowego (benzeno-1,4-dikarboksylowego),

W kolejnych przykładach można stosować jako substraty wcześniej otrzymane związki bez powtarzania ich syntezy od początku.

Zadanie 4.39

Zaproponuj sposób przekształcenia bromobenzenu w następujące związki:

- a) *p*-bromonitrobenzen, g) *p*-bromostyren,
 b) kwas *p*-bromobenzoesowy, h) *p*-bromoacetofenon,
 c) *p*-nitrofenol, i) butylobenzen,
 d) *p*-bromoetylobenzen, j) *p*-bromobutylobenzen,
 e) kwas *m*-bromobenzoesowy, k) alkohol 1-(*p*-bromofenylo)etylowy,
 f) alkohol 2-fenyloetylowy, l) kwas benzoesowy.

W syntezach tych oprócz bromobenzenu można stosować niezbędne reagenty alifatyczne oraz dowolne reagenty nieorganiczne.

W kolejnych przykładach można stosować jako substraty wcześniej otrzymane związki bez powtarzania ich syntezy od początku.

Zadanie 4.40

Podaj produkty następujących reakcji lub zaznacz, że dana reakcja nie zachodzi:

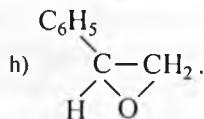
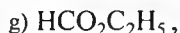
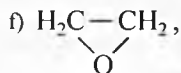
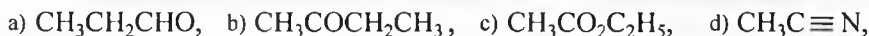
- a) *p*-chlorotoluen + KMnO_4 aq, Δt ,
 b) 1,2-dichloro-4-nitrobenzen + NaOH aq, Δt ,
 c) *p*-chlorotoluen + NaOH aq, 350°C , Δp ,
 d) *p*-bromotoluen + Cl_2 (1 mol), $h\nu$, Δt ,
 e) *o*-bromotoluen + KNH_2/NH_3 liq., -33°C ,
 f) bromek *p*-bromobenzylu + CH_3ONa w CH_3OH ,
 g) *m*-dibromobenzen + $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (stęż.),
 h) 2-bromo-1,3-dimetylobenzen + $\text{NaNH}_2 / \text{NH}_3$ liq., -33°C ,
 i) bromobenzen + CH_3MgBr w Et_2O .

5

ZWIĄZKI METALOORGANICZNE

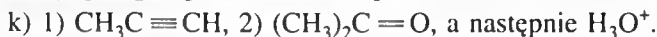
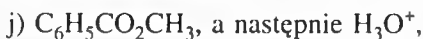
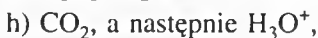
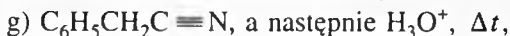
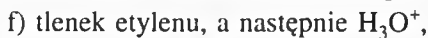
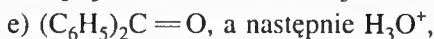
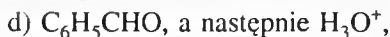
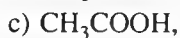
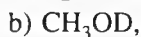
Zadanie 5.1

Przedstaw schematy poszczególnych etapów reakcji bromku metylomagnezowego z następującymi związkami:



Zadanie 5.2

Podaj wzory produktów reakcji bromku etylomagnezowego z następującymi odczynnikami (po hydrolizie):



Zadanie 5.3

Podaj wzory i nazwy produktów reakcji bromku izobutyłu z następującymi reagentami (po hydrolizie H_3O^+):

- a) 1) Li/Et₂O, 2) (CH₃)₂C=O, f) 1) Li/Et₂O, 2) CH₃C≡N, 3) H₃O⁺, Δt,
 b) 1) Mg/Et₂O, 2) (CH₃)₂CHCHO, g) 1) Li/Et₂O, 2) CH₃C≡CH,
 c) 1) Mg/Et₂O, 2) CH₃CH₂CO₂CH₃, h) 1) Mg/Et₂O, 2) HCO₂C₂H₅,
 d) 1) Mg/Et₂O, 2) $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$ i) 1) Mg/Et₂O, 2) $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$

e) 1) Mg/Et₂O, 2) HCHO,

Zadanie 5.4

Podaj wzory i nazwy produktów reakcji butylolitu z następującymi reagentami (po hydrolizie H₃O⁺):

- a) (CH₃)₂CHCHO, f) 1) CuI, 2) bromek cykloheksylu,
 b) (CH₃)₂CHCOCH₃, g) 1) CuI, 2) jodobenzen,
 c) 1) CH₃C≡CH, 2) (CH₃)₂C=O, h) 1) CuI, 2) (*E*)-1-jodobut-1-en,
 d) CH₃CH₂OH, i) 1) CuI, 2) 3-bromocykloheksen,
 e) 1) CuI, 2) CH₂=CHCH₂Br, j) 1) CuI, 2) 1-bromopentan.

Zadanie 5.5

Przedstaw możliwe sposoby przeprowadzenia syntezy poniższych węglowodórów z odpowiednich halogenków metodą Coreya-Posnera (stosując związki miedziorganiczne):

- a) butanu, e) 4-metylocyklopentenu,
 b) pentanu, f) izopropylocykloheksanu,
 c) 2-metylobutanu, g) *p*-propylotoluenu.
 d) 2,5-dimetyloheksanu,

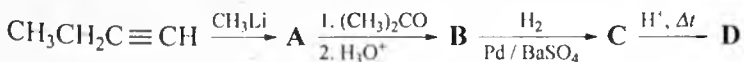
Zadanie 5.6

Podaj schematy reakcji bromku butylomagnezowego z następującymi estrami:

- a) mrówczanem etylu,
 b) węglanem dietylu.

Zadanie 5.7

Uzupełnij poniższy schemat syntezy, podając wzory i nazwy związków A–D:



Zadanie 5.8

Zaproponuj syntezę następujących związków z podanych substratów, wykorzystując związki miedzioorganiczne:

- a) 2,5-dimetyloheks-1-enu z alkoholu *tert*-butylowego,
- b) izobutylobenzenu z benzenu i alkoholu *tert*-butylowego,
- c) 2,2,5,5-tetrametyloheksanu z 2,2-dimetylopropanu.

STEREOCHEMIA

6

Zadanie 6.1

We wzorach podanych związków oznacz gwiazdką * centra chiralności (asymetryczne atomy węgla):

- a) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$,
b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$,
c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$,
d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{OH}$,
e) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$,
- f) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$,
g) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$,
h) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
i) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Dla każdego z tych związków podaj liczbę możliwych stereoizomerów (izomerów konfiguracyjnych).

Zadanie 6.2

Które z izomerycznych alkoholi o wzorze sumarycznym: a) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, b) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ wykazują izomerię konfiguracyjną (enancjomerię)? Narysuj wzory tych alkoholi i oznacz gwiazdką centra chiralności (asymetryczne atomy węgla).

Zadanie 6.3

Która z grup w podanych parach ma pierwszeństwo ustalone według reguł Cahn, Ingolda, Preloga?

- a) $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ czy $-\text{CH}=\text{CH}_2$,
b) $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ czy $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$,
c) $-\text{C}\equiv\text{N}$ czy $-\text{CH}_2\text{OH}$,
d) $-\text{CH}_2\text{OH}$ czy $-\text{CH}_2\text{COOH}$,
- e) $-\text{COOH}$ czy $-\text{COOCH}_3$,
f) $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ czy $-\text{C}_6\text{H}_5$,
g) $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ czy $-\text{Cyclopentyl}$

Zadanie 6.4

Uzereguj według pierwszeństwa ustalonego zgodnie z regułami Cahna, Ingolda, Preloga następujące grupy:

- a) $-\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{OCH}_2\text{Br}$, $-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$,
 $-\text{OCOCH}_3$,
b) $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{OCH}_2\text{OCH}_3$,
 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$,
c) $-\text{COCH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$,
d) $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{NHCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{SCH}_3$,
e) $-\text{COOH}$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Zadanie 6.5

Narysuj wzory przestrzenne (perspektywiczne) i wzory Fischera następujących związków oraz określ pierwszeństwo podstawników w centrach chiralności:

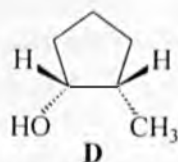
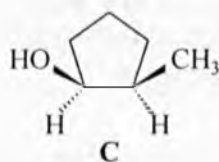
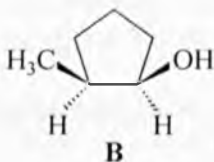
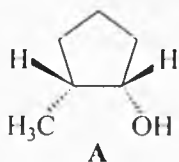
- a) (*R*)-butan-2-ol, f) (*R*)-3-etylo-2,3-dimetyloheksan,
b) (*S*)-1,2-dichlorobutan, g) (*R*)-3-metoksy-2-metylopropanonitryl,
c) (*S*)-1-bromo-2-fenylpropan, h) (*S*)-4-bromo-5-fenylpent-1-en,
d) (*S*)-1-bromo-1-fenylpropan, i) (*S*)-3-etylopent-1-en-4-yn,
e) (*S*)-3-chloropent-1-en, j) (*S*)-3-chloroheks-4-en-1-yn.

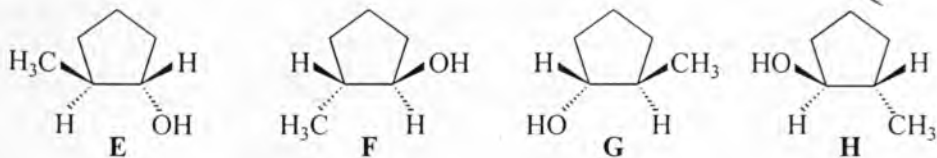
Zadanie 6.6

Narysuj wzory przestrzenne i podaj nazwy wszystkich izomerów dichlorocyklobutanu. Jakie rodzaje izomerii można wyróżnić w tym zbiorze związków? Wskaż pary izomerów geometrycznych (*cis/trans*). Zaznacz gwiazdką asymetryczne atomy węgla (centra chiralności). Które z izomerów są związkami chiralnymi? Określ steryczne relacje między odpowiednimi parami stereoisomerów.

Zadanie 6.7

Które z poniższych wzorów przedstawiają tę samą cząsteczkę (są identyczne)? Wskaż pary enancjomerów oraz pary diastereoizomerów.





Zadanie 6.8

Dla każdego z poniższych związków podaj liczbę możliwych stereoisomerów; narysuj ich wzory Fischera oraz odczytaj konfigurację absolutną asymetrycznych atomów węgla. Które spośród tych stereoisomerów są achiralne?

- a) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{OH}$, b) $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$,
 c) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$, d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$,
 e) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$.

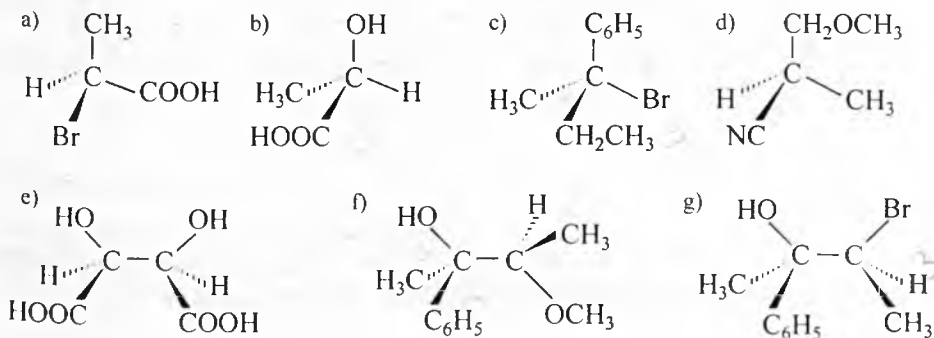
Zadanie 6.9

Dla każdego z podanych związków narysuj wzory Fischera takich stereoisomerów, w których jedno centrum chiralności ma konfigurację *S*, a drugie konfigurację *R*. Które z nich mają konfigurację *mezo*?

- a) butano-2,3-diol,
 b) pentano-2,3-diol,
 c) pentano-2,4-diol.

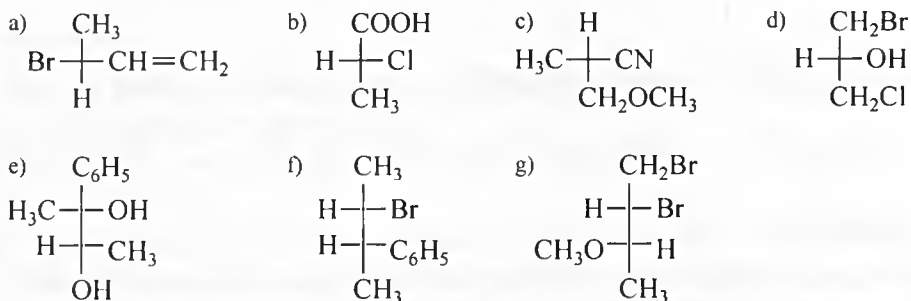
Zadanie 6.10

Określ konfigurację absolutną (*R* lub *S*) asymetrycznych atomów węgla (centrów chiralności) oraz podaj nazwy następujących związków:



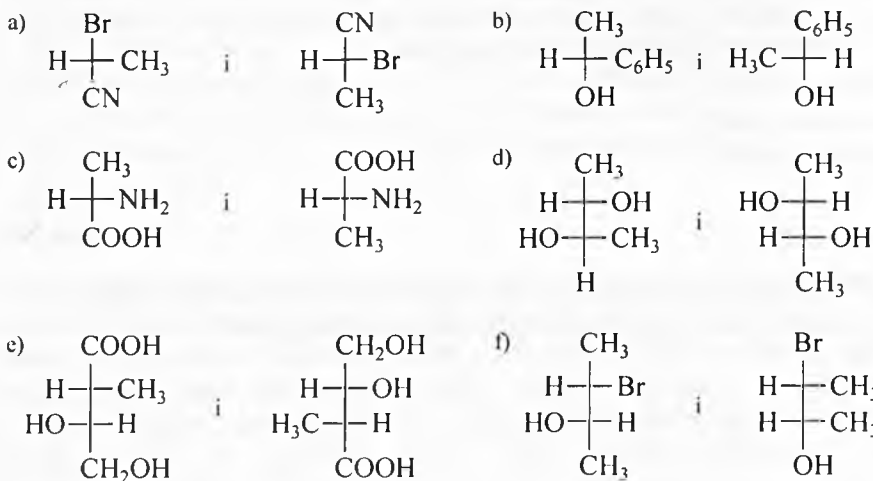
Zadanie 6.11

Odczytaj konfigurację absolutną (*R* lub *S*) centrów chiralności (asymetrycznych atomów węgla) oraz podaj nazwy związków, których wzory Fischera są podane niżej:



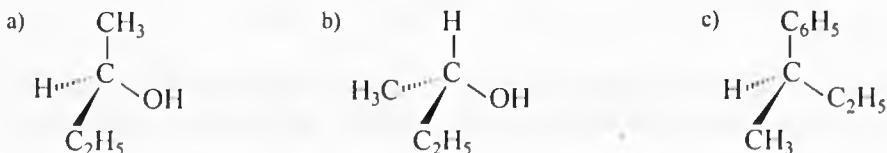
Zadanie 6.12

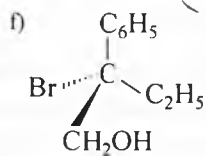
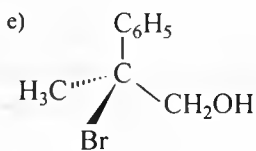
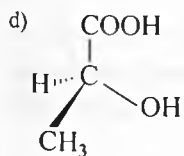
Określ, czy podane parami projekcje Fischera przedstawiają wzór tej samej cząsteczki, czy są wzorami enancjomerów, czy też są wzorami diastereoizomerów. Odczytaj konfigurację absolutną centrów chiralności (asymetrycznych atomów węgla).



Zadanie 6.13

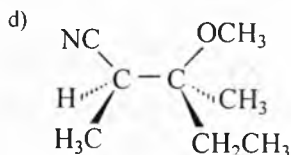
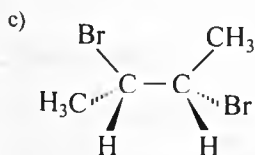
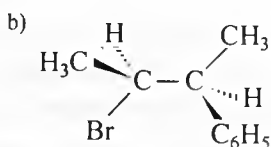
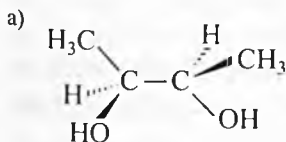
Przekształć podane wzory przestrzenne we wzory rzutowe Fischera oraz podaj nazwy tych związków i konfigurację absolutną centrów chiralności (C*).





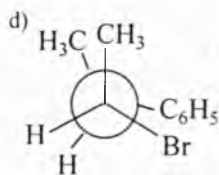
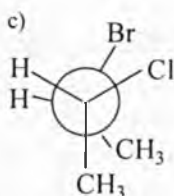
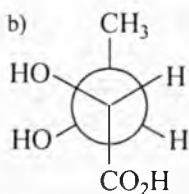
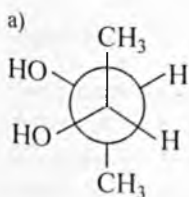
Zadanie 6.14

Przekształć poniższe wzory przestrzenne: 1) we wzory Fischera, 2) we wzory Newmana (biorąc pod uwagę obrót wokół wiązania C2–C3); podaj też nazwy związków i konfigurację absolutną C*:



Zadanie 6.15

Przekształć poniższe wzory Newmana: 1) we wzory Fischera, 2) we wzory przestrzenne:

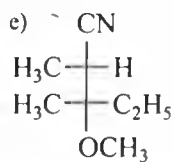
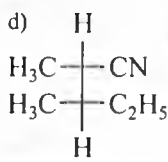
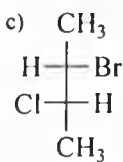
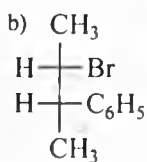
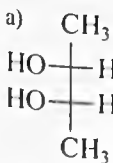


Zadanie 6.16

Przekształć poniższe wzory Fischera:

1) we wzory przestrzenne,

2) we wzory Newmana (biorąc pod uwagę obrót wokół wiązania C2–C3):



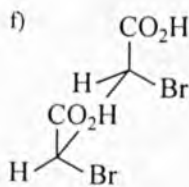
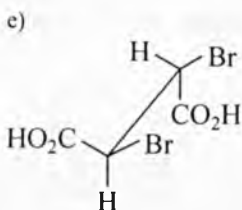
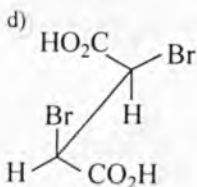
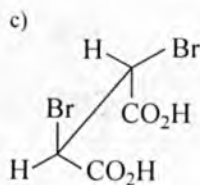
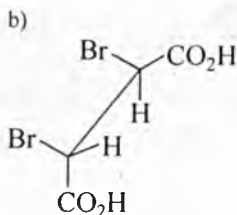
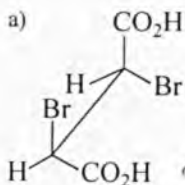
Zadanie 6.17

Narysuj wzory rzutowe Fischera, wzory przestrzenne oraz wzory Newmana (konformacja naprzemianległa, wynikająca z obrotu wokół wiązania C2–C3) dla następujących związków:

- (2*S*,3*S*)-2-bromo-3-fenylbutan,
- (2*R*,3*R*)-3-fenyl-2-metylobutanonitryl,
- kwas (2*R*,3*R*)-2,3-dihydroksybutanodiowy (kw酸 winowy),
- (2*R*,3*S*)-1,2-dibromo-3-metoksybutan,
- (2*S*,3*S*)-2-bromometylo-3-metoksybutanonitryl.

Zadanie 6.18

Które z poniższych wzorów przedstawiają: kwas (2*R*,3*R*)-2,3-dibromobutanodiowy, kwas (2*S*,3*S*)-2,3-dibromobutanodiowy, kwas *mezo*-2,3-dibromobutanodiowy?



Zadanie 6.19

Podaj wzory produktów poniższych reakcji, zaznaczając gwiazdką asymetryczne atomy węgla oraz określając liczbę i rodzaj powstających stereoisomerów (przez podanie symboli konfiguracyjnych (*R/S*)). Dla produktów reakcji f)–j) narysuj wzory pokazujące ich budowę przestrzenną.

- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH} + \text{Br}_2$,
- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2$,
- $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH} + \text{KMnO}_4 \text{ aq (ok. } 0^\circ\text{C)}$,
- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{KMnO}_4 \text{ aq (ok. } 0^\circ\text{C)}$,
- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + [\text{HOBr}]$,
- 1-metylocyklopenten + HBr wobec $(\text{RO})_2, \Delta t$,
- 1-metylocyklopenten + $[\text{HOBr}]$,

- h) cyklopenten + KMnO_4 aq (ok. 0°C),
- i) 1,2-dimetylocyklopenten + HBr ,
- j) 1-metylocyklopenten + 1) $[\text{BH}_3]$, 2) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}^-$.

Zadanie 6.20

Przedstaw steryczny przebieg następujących reakcji:

- a) kwas (*E*)-but-2-enowy (kwas krotonowy) + KMnO_4 aq (ok. 0°C),
- b) (*Z*)-but-2-en + Br_2 (w CCl_4),
- c) (*Z*)-2-fenylbut-2-en + 1) $[\text{BH}_3]$, 2) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}^-$,
- d) 1-metylocyklopenten + $[\text{HOBr}]$,
- e) 1-metylocykloheksen + 1) $[\text{BH}_3]$, 2) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}^-$ – narysuj wzory konformacji krzesłowych produktów tej reakcji.

Dla produktów reakcji a), b) i c) narysuj wzory Fischera oraz określ konfigurację absolutną centrów chiralności (asymetrycznych atomów węgla).

Zadanie 6.21

Zaprojektuj syntezę następujących związków, w których substratem jest bu-2-tyl:

- a) *mezo*-butano-2,3-diol,
- b) *mezo*-2,3-dibromobutan,
- c) (*Z*)-2-bromobut-2-en.

W kolejnych syntezach nie trzeba powtarzać wcześniej wykonanych reakcji.

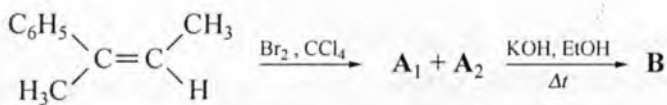
Zadanie 6.22

Jaką budowę steryczną ma nienasycony kwas dikarboksylowy **A**, z którego w reakcji z KMnO_4 aq (ok. 0°C) otrzymuje się kwas *mezo*-2,3-dihydroksybutanodiowy? Podaj mechanizm tej reakcji, posługując się wzorami przestrzennymi lub wzorami Newmana, narysuj wzór Fischera produktu tej reakcji oraz wzory Newmana najtrwalszej i najmniej trwałej konformacji tego produktu.

Zadanie 6.23

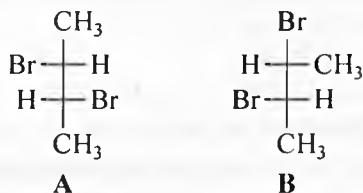
Uzupełnij poniższy schemat reakcji podając:

- a) nazwę i konfigurację substratu,
- b) przebieg obydwu reakcji posługując się wzorami perspektywicznymi (lub Newmana),
- c) nazwy związków **A**₁ i **A**₂ oraz ich wzory Fischera z określeniem konfiguracji centrów chiralności oraz z podaniem szeregu pierwszeństwa podstawników,
- d) wzór perspektywiczny i nazwę produktu **B**



Zadanie 6.24

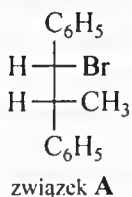
Który z podanych 2,3-dibromobutanów (związek **A** czy **B**) należy zastosować jako substrat w reakcji eliminacji jednej cząsteczki HBr, aby otrzymać (*E*)-2-bromobut-2-en?



- Narysuj wzór przestrzenny tego substratu;
- Odczytaj konfigurację absolutną centrów chiralności (asymetrycznych atomów węgla) w związkach **A** i **B**;
- Przedstaw mechanizm reakcji eliminacji E2, posługując się wzorami przestrzennymi lub wzorami Newmana;
- Narysuj wzory Newmana wszystkich konformacji naprzemianległych tego substratu.

Zadanie 6.25

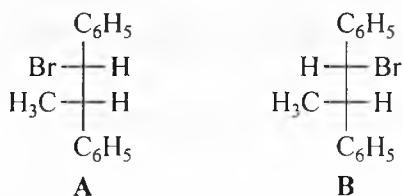
Na bromozwiązek **A** podziałano KOH w EtOH, Δt (reakcja pierwsza), otrzymując związek **B**, który następnie potraktowano KMnO_4 aq (ok. 0°C), otrzymując mieszaninę związków **C**₁ i **C**₂ (reakcja druga).



- Przedstaw przebieg reakcji pierwszej, posługując się wzorami perspektywicznymi;
- Podaj nazwę i konfigurację związku **B**;
- Przedstaw przebieg reakcji drugiej, posługując się wzorami Newmana;
- Podaj wzory przestrzenne i wzory Fischera związków **C**₁ i **C**₂;
- Określ konfigurację centrów chiralności (asymetrycznych atomów węgla) w związkach: **A**, **C**₁ i **C**₂, podając pierwszeństwo podstawników.

Zadanie 6.26

Posługując się wzorami przestrzennymi oraz wzorami Newmana, przedstaw przebieg reakcji eliminacji E2 (KOH w EtOH) halogenków **A** i **B**; podaj nazwy substratów i produktów oraz określ ich konfigurację (*E/Z* lub *R/S*).



Zadanie 6.27

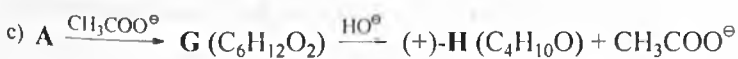
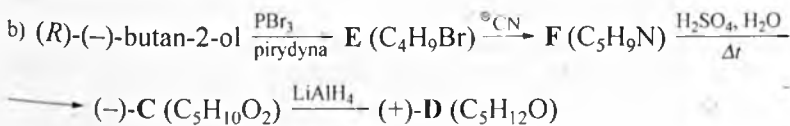
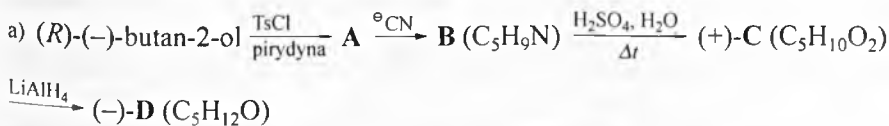
Narysuj wzory Newmana czterech stereoizomerów konformacyjnych 2-bromo-3-metylopentanu w takich konformacjach, które są wymagane dla przebiegu reakcji E2. Sprawdź, czy są to konformacje najtrwalsze (o najniższej energii). Podaj schematy reakcji eliminacji każdego z tych stereoizomerów oraz przestrzenną budowę produktów.

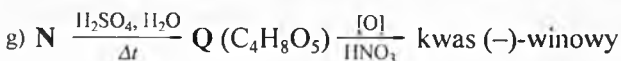
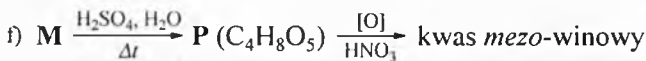
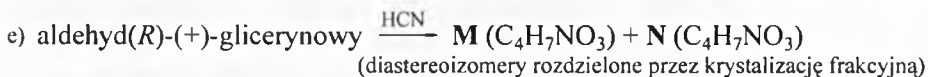
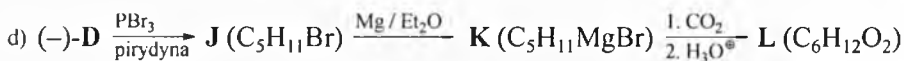
Zadanie 6.28

Przeprowadzono redukcję (*S*)-3-fenylopentan-2-onu za pomocą NaBH₄, uzyskując mieszaninę, którą rozdzielono na dwa izomeryczne związki wykazujące czynność optyczną. Podaj schemat reakcji oraz budowę przestrzenną produktów. Jaka steryczna zależność występuje między tymi izomerami?

Zadanie 6.29

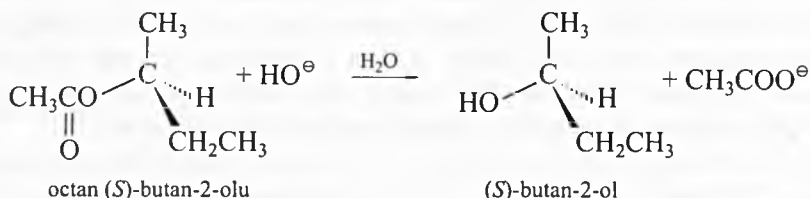
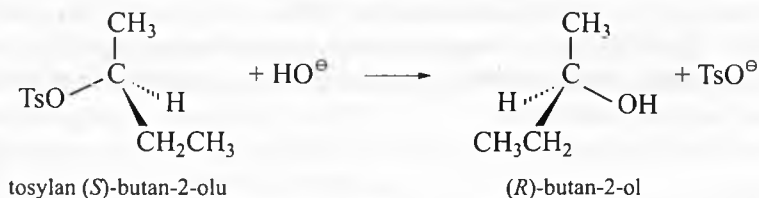
Uzupełnij schematy następujących przekształceń, podając wzory przestrzenne oraz nazwy związków oznaczonych literami **A–R**:





Zadanie 6.30

Na podstawie porównania mechanizmów podanych reakcji wytłumacz różnice w ich przebiegu sterecznym.



Zadanie 6.31

Na but-1-yn podziałano amidkiem sodu, otrzymując związek **A**, który następnie poddano reakcji z jodkiem metylu, otrzymując związek **B**. Związek ten z kolei poddano uwodornieniu (H_2 wobec Pd-BaSO_4), otrzymując związek **C**, do którego przyłączono brom, otrzymując produkt **D**.

- Podaj wzory i nazwy związków **A–D** oraz napisz schematy powyższych reakcji.
- Podaj przebieg reakcji związku **C** z bromem, posługując się wzorami perspektywicznymi oraz odczytaj konfigurację absolutną asymetrycznych atomów węgla. Czy produkt reakcji z bromem wykazuje czynność optyczną?
- W jaki sposób należałoby przeprowadzić redukcję związku **B**, aby jej produktem był diastereoizomer związku **C** (tj. **C**₁)? Napisz schemat tej reakcji.

7

HYDROKSYZWIĄZKI (ALKOHOLE I FENOLE)

Zadanie 7.1

Podaj nazwy systematyczne (podstawnikowe) oraz narysuj wzory strukturalne następujących alkoholi:

- | | |
|-----------------------------------|--------------------------|
| a) alkohol propylowy, | g) alkohol pentyłowy, |
| b) alkohol izopropylowy, | h) alkohol izopentyłowy, |
| c) alkohol butylowy, | i) alkohol neopentyłowy, |
| d) alkohol izobutylowy, | j) alkohol benzylowy, |
| e) alkohol <i>sec</i> -butylowy, | k) alkohol allilowy. |
| f) alkohol <i>tert</i> -butylowy, | |

Zadanie 7.2

Narysuj wzory i podaj nazwy systematyczne wszystkich izomerycznych alkoholi o wzorze sumarycznym $C_5H_{12}O$. Które z tych alkoholi są chiralne? Zaznacz gwiazdką centra chiralności (asymetryczne atomy węgla) oraz narysuj wzory przestrzenne enancjomerów.

Zadanie 7.3

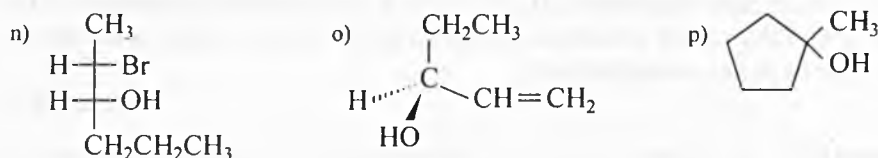
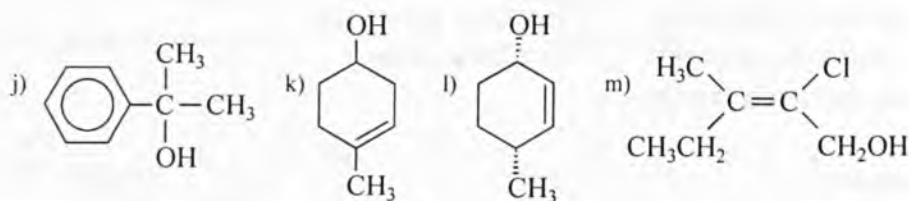
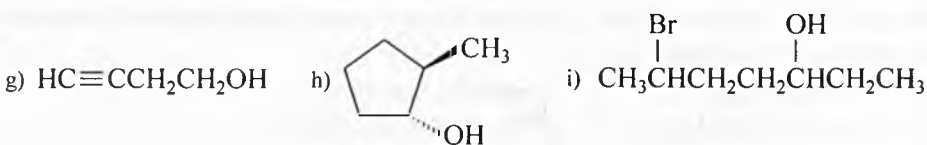
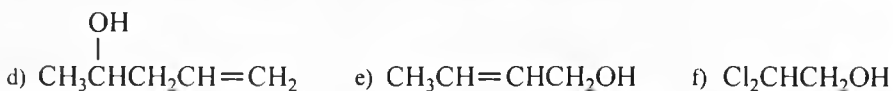
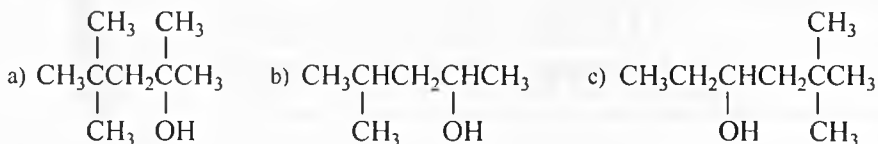
Narysuj wzory strukturalne związków na podstawie poniższych nazw:

- | | |
|---|--|
| a) (Z)-pent-2-en-1-ol, | g) ^{*)} 1, <i>t</i> -4-dimetylocykloheksan- <i>r</i> -1-ol, |
| b) (R)-pent-4-en-2-ol, | h) cykloheksa-2,4-dien-1-ol, |
| c) 2-cykloheksyloetanol, | i) (R)-propano-1,2-diol, |
| d) <i>trans</i> -cykloheksano-1,2-diol, | j) 6-metylo-4-(1-metyloetylo)heptan-1-ol, |
| e) <i>cis</i> -2-metylocyklopentanol, | k) (Z)-2-etylobut-2-en-1-ol. |
| f) cyklopent-2-en-1-ol, | |

^{*)} Patrz: „Nomenklatura związków organicznych”, cz. E, reg. E-2.3.4. PWN 1979, s. 19.

Zadanie 7.4

Podaj nazwy systematyczne i rzędowność następujących alkoholi oraz określ konfigurację związków h), l), m) i związków n), o):



Zadanie 7.5

Napisz schematy reakcji butan-1-olu z następującymi reagentami oraz podaj nazwy powstających produktów:

- | | |
|---|---|
| a) wodorek sodu, | f) chlorek tionylu, |
| b) produkt a) + bromek etylu, | g) KMnO_4 aq, Δt , |
| c) chlorek <i>p</i> -toluenosulfonylu (pirydyna), | h) H_2SO_4 stęż., 140°C , |
| d) produkt c) + CH_3ONa , | i) kwas octowy (H^+ , Δt), |
| e) HBr stęż., Δt , | j) H_2SO_4 stęż., 180°C . |

Zadanie 7.6

Napisz równania reakcji kwasowo-zasadowych, jakie zajdą (lub nie), po dodaniu alkoholu etylowego do roztworów zawierających następujące związki:

- a) amidek sodu, e) chlorek litu,
b) acetylenek sodu, f) wodorek sodu,
c) butylolit, g) fenolan sodu,
d) jodek metylomagnezowy, h) octan sodu.

Zadanie 7.7

Zaznacz strzałką, w którą stronę (w lewo czy w prawo) są przesunięte stany równowagi następujących reakcji:

- a) $(\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{K}^+\text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{CO}^- \text{K}^+ + \text{H}_2\text{O}$,
b) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}^- + \text{NH}_4^+$ ($\text{pK}_a = 9,2$),
c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + [(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{N}^- \text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \text{Li}^+ + [(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NH}$ ($\text{pK}_a \approx 40$),
d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{K}^+\text{H}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \text{K}^+ + \text{H}_2$,
e) $(\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Na}^+\text{NH}_2^- \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{CO}^- \text{Na}^+ + \text{NH}_3$.

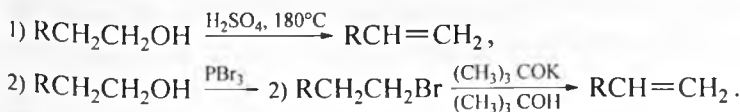
Zadanie 7.8

Jaki alken należy zastosować i jaki sposób wykonania reakcji należy wybrać, aby otrzymać następujące alkohole z dobrą wydajnością:

- a) 2-metylobutan-1-ol, c) 2-metylobutan-2-ol,
b) 3-metylobutan-1-ol, d) 3-metylobutan-2-ol.

Zadanie 7.9

Poniżej podane są dwie propozycje syntezy terminalnego alkenu z pierwszorzędowego alkoholu. Omów wady i zalety każdej z nich:



Zadanie 7.10

Jakie alkeny należy zastosować jako substraty w reakcji borowodorowania-utleniania, aby otrzymać następujące alkohole:

- a) heksan-1-ol, e) 3,3-dimetylobutan-1-ol,
b) 2-metylopentan-1-ol, f) 2-fenyletanol,

- c) 3-metylopentan-2-ol, g) *trans*-2-metylocyklopentanol,
d) 2-metylopentan-3-ol, h) cykloheksylometanol.

Zadanie 7.11

Jakie alkeny należy poddać reakcji hydroksyrtęciowania–redukcji, aby otrzymać następujące alkohole:

- a) pentan-2-ol, c) 1-cyklopentyloetanol,
b) 2-metylopentan-2-ol, d) 1-etylocyklopentanol.

Jeśli możliwe są dwie różne drogi otrzymania któregoś z tych alkoholi, to należy podać obydwa schematy syntezy.

Zadanie 7.12

Podane poniżej alkeny (cykloalkeny) poddano reakcji z $[BH_3]$, a uzyskane związki boroorganiczne potraktowano CH_3COOD . Podaj budowę uzyskanych produktów. Które z nich są związkami chiralnymi? Zaznacz gwiazdką centra chiralności:

- a) 3-metylobut-1-en, d) 1-metylocyklopenten,
b) 2-metylobut-2-en, e) 1,2-dimetylocyklopenten.
c) 2-metylobut-1-en,

Zadanie 7.13

Wyjaśnij dlaczego reakcja 3,3-dimetylobut-1-enu z wodą w obecności kwasu siarkowego nie jest właściwą metodą syntezy 3,3-dimetylobutan-2-olu; produktem głównym tej reakcji jest izomeryczny alkohol. Podaj budowę tego produktu oraz napisz przebieg reakcji.

Zadanie 7.14

W jaki sposób należy przeprowadzić syntezę 3,3-dimetylobutan-2-olu z 3,3-dimetylobut-1-enu? Podaj schemat tej syntezy.

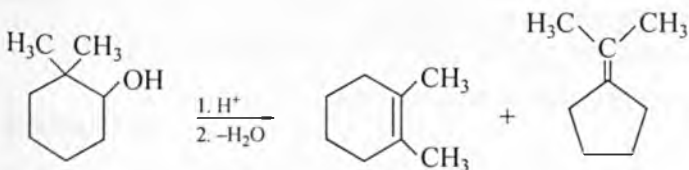
Zadanie 7.15

Podane poniżej alkohole poddano reakcjom dehydratacji zachodzącym pod wpływem stężonego kwasu siarkowego. Podaj budowę otrzymanych alkenów (wskaz produkt przeważający) oraz wyjaśnij przebieg reakcji.

- a) butan-1-ol, c) 2,2-dimetylobutan-1-ol,
b) heksan-3-ol, d) cykloheksylometanol.

Zadanie 7.16

Wytlumacz, w jaki sposób przebiega następująca reakcja:



Zadanie 7.17

Podaj alternatywne sposoby zastosowania związków Grignarda w syntezie następujących alkoholi:

- 2-metylobutan-2-olu (trzy sposoby),
- 3-metylopentan-3-olu (trzy sposoby),
- 3-etylopentan-2-olu (dwa sposoby),
- 2-fenylopentan-2-olu (trzy sposoby),
- pentan-1-olu (dwa sposoby),
- trifenylometanolu (dwa sposoby).

Zadanie 7.18

Zaproponuj schematy syntez poniższych związków z alkoholi zawierających nie więcej niż cztery atomy węgla:

- 2,5-dimetyloheksan-3-onu,
- heksan-2-olu,
- 2,4-dimetylopentan-3-onu,
- heksan-1-olu,
- 2-metylopentan-3-olu,
- 2-metylopentan-2-olu.

Zadanie 7.19

Zaproponuj schematy syntez następujących alkoholi z podanych substratów jako jedynych związków organicznych:

- 2-cyklopentylloetanolu z cyklopentanu i etylenu,
- 1-fenylobutan-1-olu z benzenu i etylenu,
- 1-fenylobutan-2-olu z benzenu i buten-1-enu.

Zadanie 7.20

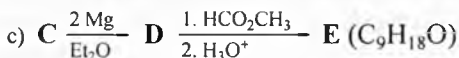
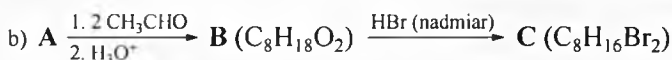
Podaj wzory i nazwy produktów następujących reakcji (wszystkie reakcje prowadzono w środowisku bezwodnym Et_2O , a produkty wydzielano po podziałaniu H_3O^+):

- bromek cyklopropylomagnezowy + HCHO ,
- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{MgCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$,

- c) $C_6H_5CH_2Li + C_6H_5COCH_3$,
- d) $(CH_3)_2CHMgBr + \text{cykloheksanon}$,
- e) $2 CH_3MgI + C_6H_5COOC_2H_5$,
- f) $C_6H_5CH_2MgCl + \text{epoksyetan (tlenek etylenu)}$,
- g) $2 CH_3CH_2MgBr + HCOOC_2H_5$,
- h) $C_6H_5MgBr + \text{fenyloepoksyetan (tlenek styrenu)}$.

Zadanie 7.21

Uzupełnij poniższe schematy, podając wzory strukturalne związków oznaczonych literami A–E:



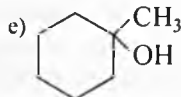
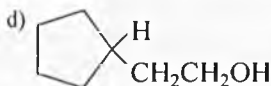
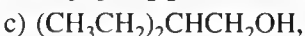
Zadanie 7.22

Zaproponuj cztery różne sposoby wykonania syntezy 2-metyloheksan-2-olu ze związków a)–d); pozostałe reagenty mogą być dowolne:

- a) CH_3COCH_3 ,
- b) $CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_3$,
- c) $CH_3CH_2CH_2CH_2COOCH_3$,
- d) $(CH_3)_2C=CH_2$.

Zadanie 7.23

Wskaż kilka możliwych sposobów wykonania syntezy każdego z następujących alkoholi z dowolnych substratów:



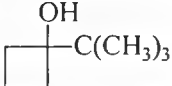
Zadanie 7.24

Zaproponuj schematy syntez następujących alkoholi z podanych substratów:

- a) 3-metylobutan-1-olu z propenu i etylenu,
- b) 4-metylopentan-2-olu z propenu,
- c) 2,5-dimetyloheksan-2-olu z izobutenu,
- d) 3-metylopentan-3-olu z etylenu,
- e) 2,4-dimetylopentan-3-olu z propan-1-olu i mrówczanu etylu.

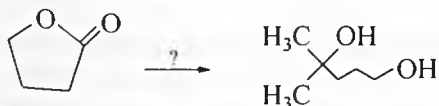
Zadanie 7.25

Zaproponuj syntezę następujących alkoholi z substratów zawierających nie więcej niż cztery atomy węgla w cząsteczce:

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$, c) $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, d) 

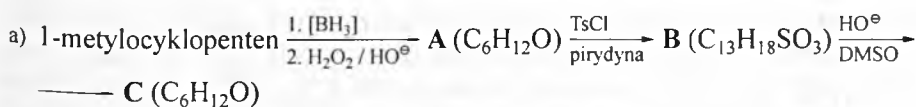
Zadanie 7.26

Podaj, jaki odczynnik Grignarda należy zastosować, aby wykonać następującą syntezę oraz napisz dokładny schemat wszystkich etapów tej syntezy.

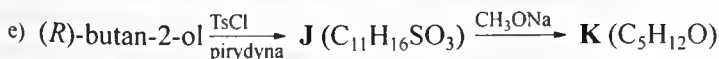
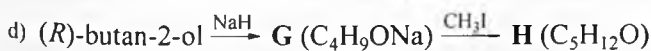
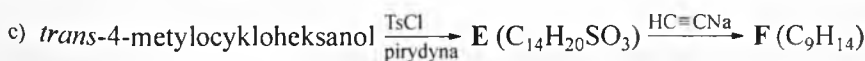
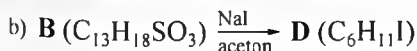


Zadanie 7.27

Podaj wzory przestrzenne związków oznaczonych literami A–L oraz odpowiedz na dodatkowe pytania:



Jaka jest zależność steryczna między A i C?



Jaka jest zależność steryczna między H i K?

Zadanie 7.28

Dysponując (*R*)-butan-2-olem oraz innymi niezbędnymi reagentami, zaproponuj syntezę następujących związków:

- a) (*S*)-2-bromobutanu, f) (*R*)-2-*tert*-butoksybutanu,
b) (*S*)-2-chlorobutanu, g) (*R*)-2-jodobutanu,
c) (*S*)-butan-2-olu, h) (*S*)- i (*R*)-3-metylopentan-2-onów.
d) (*R*)- i (*S*)-2-metoksybutanów,
e) (*S*)- i (*R*)-2-fenoksybutanów,

W kolejnych przykładach można stosować jako substraty wcześniej otrzymane związki bez powtarzania ich syntezy od początku.

Zadanie 7.29

Na (*R*)-2-jodobutan podziałano octanem sodu (w DMSO), a produkt poddano reakcji z NaOH aq, otrzymując optycznie czynny alkohol. Jaka jest konfiguracja absolutna tego alkoholu? Wyjaśnij przebieg obu etapów syntezy, posługując się wzorami przestrzennymi.

Zadanie 7.30

4-Chloro-4-metylopentan-1-ol w polarnym, obojętnym środowisku ulega przekształceniu w związek o wzorze $C_6H_{12}O$. Z tego samego substratu w środowisku zasadowym uzyskuje się produkt o takim samym wzorze sumarycznym, lecz o zupełnie innej strukturze. Wyjaśnij obserwowane różnice w sposobie reagowania substratu i napisz przebieg obu reakcji.

Zadanie 7.31

Stwierdzono, że (*E*)-hept-5-en-1-ol w reakcji z HCl (reakcja a) daje produkt o wzorze sumarycznym $C_7H_{14}O$ (nie zawierający chloru), a w reakcji z Br_2 (reakcja b) daje produkt o wzorze sumarycznym $C_7H_{13}OBr$ (zawierający tylko jeden atom bromu). Podaj budowę tych produktów oraz mechanizmy reakcji prowadzących do ich utworzenia.

Zadanie 7.32

Narysuj wzory strukturalne następujących związków:

- | | |
|-----------------------------------|---|
| a) <i>p</i> -krezolu, | g) hydrochinonu (1,4-dihydroksybenzenu), |
| b) <i>m</i> -nitrofenolu, | h) <i>p</i> -aminofenolu, |
| c) 2,4,6-tribromofenolu, | i) kwasu pikrynowego (2,4,6-trinitrofenolu), |
| d) octanu fenylu, | j) floroglucyny (1,3,5-trihydroksybenzenu), |
| e) 2-naftolu (β -naftolu), | k) kwasu salicylowego (kwasu <i>o</i> -hydroksybenzoesowego), |
| f) anizolu, | l) salicylanu etylu. |

Zadanie 7.33

W obrębie każdej z grup uszereguj związki według ich rosnącej kwasowości:

- p*-nitrofenol, fenol, 2,4-dinitrofenol,
- p*-krezol, alkohol benzylowy, *p*-chlorofenol,
- p*-bromofenol, 2,4-dibromofenol, fenol,
- p*-metoksyfenol, *p*-chlorofenol, fenol,
- kwas *p*-hydroksybenzoesowy, fenol, alkohol benzylowy.

Zadanie 7.34

Uzereguj następujące związki według ich malejącej kwasowości:

- a) butan-1-ol, b) 2-metylopropan-2-ol, c) *p*-metylofenol, d) fenol, e) but-1-yn,
f) but-1-en, g) woda, h) kwas octowy, i) *p*-nitrofenol, j) *o*-nitrofenol.

Zadanie 7.35

Które z podanych reagentów przereagują z fenolem z utworzeniem jego soli:

- a) NaOH aq, f) $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{ONa}$,
b) NaHCO_3 , g) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$,
c) CH_3COONa , h) NaBr,
d) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CNa}$, i) CH_3MgBr ?
e) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$,

Napisz równania tych reakcji.

Zadanie 7.36

Podaj produkty poniższych reakcji kwasowo-zasadowych lub zaznacz, że reakcja nie zachodzi:

- a) fenolan sodu + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,
b) *p*-nitrofenolan sodu + HCl aq,
c) fenolan sodu + CH_3COOH ,
d) *p*-metylofenolan sodu + $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
e) fenolan sodu + 2,4,6-trinitrofenol (kwas pikrynowy),
f) fenolan sodu + propyn.

Zadanie 7.37

Podaj wzory i nazwy produktów uzyskiwanych w reakcji fenolu z następującymi reagentami:

- a) Br_2 w kwasie octowym, g) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2/\text{H}^+$,
b) H_2SO_4 stęż., temp. pokojowa, h) Br_2 w CS_2 ,
c) H_2SO_4 stęż., 100°C , i) $\text{CHCl}_3 + \text{KOH}$,
d) NaOH aq, a następnie CH_3I , j) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$,
e) 20% HNO_3 , ok. 10°C , k) NaOH, a następnie CO_2 (125°C).
f) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, a następnie AlCl_3 , Δt ,

Zadanie 7.38

Zaproponuj schematy syntez następujących związków ze wskazanych substratów, oprócz których można również wykorzystać niezbędne reagenty nieorganiczne oraz organiczne zawierające co najwyżej trzy atomy węgla:

- a) 4-bromometoksybenzen z benzenu,
- b) *p*-izopropylofenol z benzenu i propenu,
- c) kwas 2-hydroksy-5-metylobenzoowy z toluenu,
- d) benzoesan fenylu z chlorobenzenu,
- e) β -naftol z naftalenu,
- f) 2,4-dinitrofenol z benzenu.

Zadanie 7.39

Zaproponuj schematy syntezy następujących związków, stosując fenol jako podstawowy substrat:

- a) *o*-bromofenolu,
- b) *p*-metoksyacetofenonu,
- c) 2-hydroksymetylofenolu,
- d) *o*- i *p*-hydroksyacetofenonu.

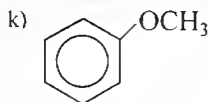
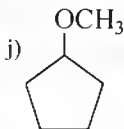
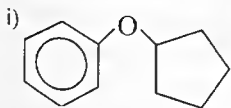
ETERY I EPOKSYDY^{*)}

8

Zadanie 8.1

Podaj nazwy grupowo-funkcyjne (złożone z dwóch słów) następujących eterów:

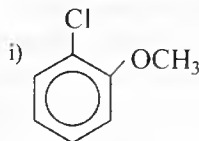
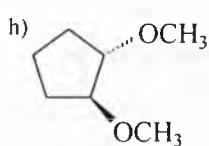
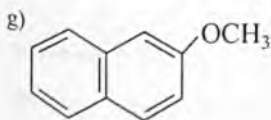
- a) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$, e) $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$,
 b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, f) $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CH}_2$,
 c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, g) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$,
 d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$, h) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$,



Zadanie 8.2

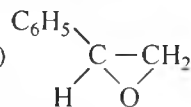
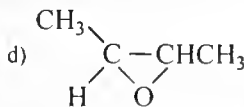
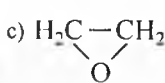
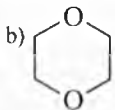
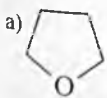
Podaj nazwy podstawnikowe następujących eterów:

- a) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, c) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$,
 d) $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CH}_2$, e) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, f) $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$,



Zadanie 8.3

Podaj nazwy podanych niżej „eterów cyklicznych”:



^{*)} Powszechnie stosowana nazwa epoksyd jest zgodna z regułami IUPAC; inne, też zalecane nazwy tego układu to: oksiran, oksacyklopropan.

Zadanie 8.4

Które z wymienionych eterów można otrzymać z odpowiednich halogenopochodnych i alkoholanów (lub fenolanów), tj. w reakcji Williamsona? Napisz schematy reakcji, uwzględniając dwa sposoby wykonania syntezy (o ile jest to możliwe).

- | | |
|------------------------------|--|
| a) 2-etoksybutan, | e) eter <i>tert</i> -butyloowo-cyklopentylowy, |
| b) eter butyloowo-propylowy, | f) etoksybenzen, |
| c) eter diizopropylowy, | g) 2,4-dinitroanizol, |
| d) 2-metoksy-2-metylopropan, | h) eter difenylowy. |

Zadanie 8.5

Które z wymienionych eterów można otrzymać z odpowiednich alkenów w reakcji alkoksyrzędziowania–redukcji? Napisz schematy tych reakcji, uwzględniając w poszczególnych przykładach dwa sposoby wykonania syntezy (o ile jest to możliwe).

- | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| a) 2-etoksybutan, | b) 2-etoksy-2-metylopropan, |
| c) 1-metoksy-1-metylocyklopentan, | d) 1-metoksy-2,2-dimetylopropan, |
| e) 2-etoksy-3-metylobutan, | f) eter di- <i>tert</i> -butylowy, |
| g) 1-etoksy-2-metylocykloheksan, | h) eter benzyloowo-fenylowy, |
| i) eter dibutylowy. | |

Zadanie 8.6

Który z wymienionych eterów można otrzymać w reakcji solwolizy z odpowiednich halogenopochodnych? Napisz schematy tych reakcji.

- 1-etoksy-1-metylocykloheksan,
- eter benzyloowo-metylowy,
- 1-metoksy-2,2-dimetylopropan,
- eter (1,1-dimetylopropylowo)-izopropylowy,
2-metylo-2-(1-metyloetoksy)butan,
- eter butyloowo-etylowy.

Zadanie 8.7

W celu otrzymania 3-metoksy-2,2-dimetylobutanu przeprowadzono następującą reakcję:



Jednak obok oczekiwanego eteru otrzymano również znaczną ilość jego izomeru strukturalnego. Wyjaśnij przebieg oraz podaj budowę i nazwę drugiego produktu tej reakcji. Jak należy przeprowadzić syntezę, aby pożądaný eter był jej jedynym produktem?

Zadanie 8.8

Eter *tert*-butylowo-metylowy, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, otrzymuje się w reakcji 2-metylopropenu (izobutylenu) z metanolem wobec mocnego kwasu (np. H_2SO_4). Napisz mechanizm reakcji.

Zadanie 8.9

Przedstaw przebieg następujących reakcji:

- a) butano-1,4-diol + H^+ \longrightarrow tetrahydrofuran
b) 5-metyloheksano-1,5-diol + H^+ \longrightarrow 2,2-dimetyloksacykloheksan
(2,2-dimetylotetrahydropiran)
c) (2*R*,3*R*)-3-chlorobutan-2-ol + NaOH \longrightarrow *cis*-2,3-epoksybutan

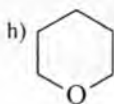
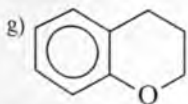
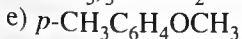
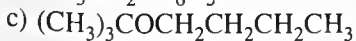
(Źródło: K.P.C. Vollhardt *Organic Chemistry*, W.H. Freeman & Co. New York, 1987, zad. 9–13, s. 335 i A–15)

Zadanie 8.10

Podaj produkty, jakie uzyska się w wyniku rozszczepiania wiązania eterowego pod wpływem ogrzewania ze stężonym HBr następujących związków:

1) wobec równomolowej ilości HBr,

2) wobec nadmiaru HBr.



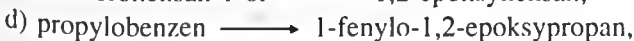
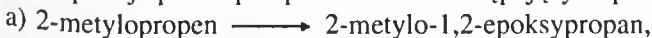
Zadanie 8.11

Według jakiego mechanizmu ($\text{S}_{\text{N}}1$ czy $\text{S}_{\text{N}}2$) ulegają reakcji rozszczepiania pod wpływem stężonego HBr następujące etery:

- a) eter dibutyłowy, b) eter di-*tert*-butylowy, c) eter allilowo-butyłowy, d) eter diizobutyłowy, e) eter diizopropylowy, f) eter dibenzylowy.

Zadanie 8.12

Zaproponuj sposób przeprowadzenia następujących przekształceń:



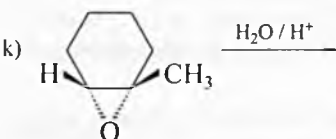
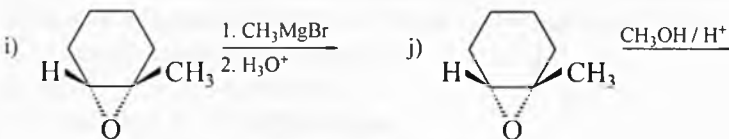
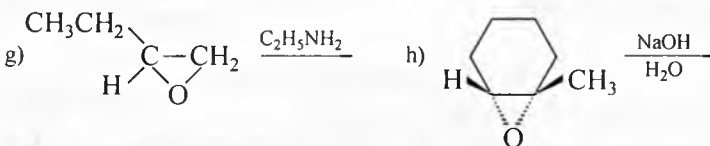
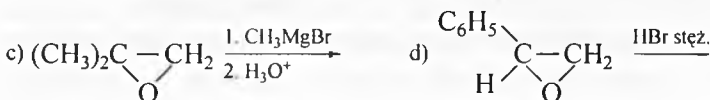
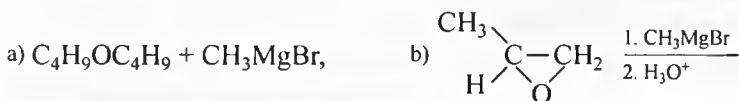
e) 5-chloropent-1-en \longrightarrow tetrahydropirany,

f) 5-chloropent-1-en \longrightarrow 2-metylotetrahydrofuran.

Napisz schematy wszystkich etapów tych syntez, podając niezbędne reagenty.

Zadanie 8.13

Podaj wzory i nazwy produktów następujących reakcji lub napisz, że dana reakcja nie zachodzi:



Zadanie 8.14

Zaproponuj schematy syntez następujących związków ze wskazanych substratów oraz innych niezbędnych reagentów:

a) 1-fenylheksan-2-olu z heks-1-enu,

b) 2-metoksyheksan-1-olu z heks-1-enu,

c) *trans*-1-metoksy-2-metylocykloheksanu z metylenocykloheksanu,

d) propoksycyklopentanu z cyklopentenu i propan-1-olu,

- e) eteru butylowo-fenyłowego (butoksybenzenu) z chlorobenzenu i butan-1-olu,
- f) 1-metylocykloheksano-1,2-diolu (grupy OH w pozycji *trans*) z 1-metylocykloheksanolu,
- g) 1-fenylpropan-1-olu ze etylobenzenu,
- h) 1,2-dimetylocykloheksanolu (grupy CH₃ w pozycji *cis*) z 1-metylocykloheksanolu.

Zadanie 8.15

(2*S*,3*S*)-2,3-Epoksy-3-metylopentan potrautowano wodnym roztworem mocnego kwasu, dokonując otwarcia pierścienia epoksydowego.

- a) Narysuj wzór przestrzenny epoksydu.
- b) Podaj przebieg reakcji i budowę przestrzenną produktu.
- c) Czy otrzymany produkt jest związkiem chiralnym i czy wykazuje czynność optyczną?

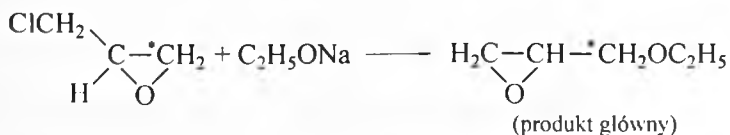
Zadanie 8.16

Trans-2-bromocyklopentanol z łatwością reaguje z NaOH aq, dając produkt A o wzorze C₅H₈O, natomiast izomer *cis* jest mniej reaktywny w takich samych warunkach, dając mieszaninę dwóch produktów: B (C₅H₈O) i C (C₅H₁₀O₂). Napisz schematy obu reakcji, podaj wzory produktów A, B i C oraz wyjaśnij przyczynę tak różnego reagowania obu diastereoizomerów.

(Źródło: K.P.C. Vollhardt *Organic Chemistry*, W.H. Freeman & Co. New York, 1987, zad. 9-11, s. 333 i A-14)

Zadanie 8.17

Podaj wyjaśnienie przebiegu poniższej reakcji (*C oznacza znaczone izotopowo atom węgla):



Zadanie 8.18

Podaj wzory i nazwy produktów uzyskiwanych w następujących reakcjach:

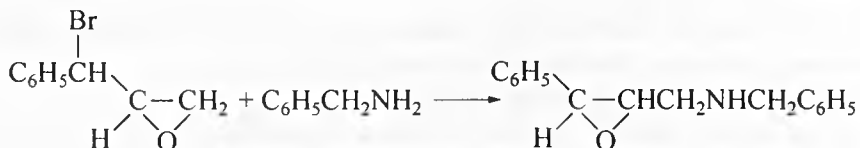
- a) 2,2-dimetylooksiran + H₂¹⁸O/H⁺ \longrightarrow
- b) 2,2-dimetylooksiran + Na¹⁸OH/H₂¹⁸O \longrightarrow

Zadanie 8.19

- a) 2,2-Difenylooksiran potraktowano wodnym roztworem kwasu, otrzymując aldehyd difenylooctowy. Wyjaśnij przebieg tej reakcji.
- b) Jaki byłby produkt analogicznej reakcji, gdyby substratem był 1,1-difenylo-1,2-epoksypropan?

Zadanie 8.20

Zaproponuj wyjaśnienie przebiegu następującej reakcji:



(Źródło: W.C. Groutas *Organic Reaction Mechanisms*, J. Wiley & Sons, Inc. New York 2000, zad. 42, s. 101 i 108)

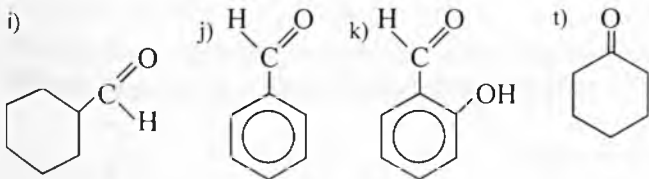
9

ALDEHYDY I KETONY

Zadanie 9.1

Podaj nazwy systematyczne (IUPAC) i zwyczajowe następujących związków karbonylowych:

- | | |
|---|--|
| a) HCHO, | l) CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃ , |
| b) CH ₃ CHO, | ł) CH ₃ CH ₂ CH ₂ COCH ₃ , |
| c) CH ₃ CH ₂ CHO, | m) (CH ₃) ₂ CHCOCH ₂ CH ₃ , |
| d) CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO, | n) CH ₃ COCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ , |
| e) (CH ₃) ₂ CHCHO, | o) CH ₂ =CHCOCH ₃ , |
| f) C ₆ H ₅ CH ₂ CHO, | p) (CH ₃) ₂ C=CHCOCH ₃ , |
| g) CH ₃ CH=CHCHO, | r) (C ₆ H ₅) ₂ C=O, |
| h) CH ₂ =CHCHO, | s) C ₆ H ₅ COCH ₃ , |



Zadanie 9.2

Narysuj wzory strukturalne związków karbonylowych, których nazwy podano poniżej:

- | | |
|---|--|
| a) 2,2-dimetylocyklopentanon, | h) hepta-3,5-dien-2-on, |
| b) 4-hydroksybutanal, | i) 5,5-dimetylocykloheksano-1,3-dion, |
| c) cykloheks-2-en-1-on, | j) <i>trans</i> -3-metylocyklopentanokarboaldehyd, |
| d) (<i>E</i>)-4-chlorobut-2-enal, | k) kwas 2-etanoilbenzoesowy (2-acetylo-
-benzoesowy), |
| e) 3-oksobutanal, | l) kwas <i>p</i> -formylofenylooctowy. |
| f) 4-bromocykloheksanon, | |
| g) <i>cis</i> -4-bromocykloheksano-
karbo-aldehyd, | |

Zadanie 9.3

Podaj wzory i nazwy alkoholi, z których w wyniku utleniania można uzyskać następujące aldehydy i ketony; wskaż również właściwe środki utleniające:

- a) 2-metylobutanal,
- b) aldehyd fenyl-octowy,
- c) keton izopropylowo-propylowy,
- d) cykloheksanon,
- e) aldehyd izomasłowy,
- f) acetofenon.

Zadanie 9.4

Podane związki poddano ozonolizii i następnej hydrolizii wobec Zn. Podaj wzory i nazwy produktów końcowych oraz napisz schematy obu etapów reakcji:

- a) pent-1-en,
- b) cykloheksen,
- c) 1-metylocykloheksen,
- d) cykloheksyліденocykloheksan,
- e) cykloheksa-1,4-dien,
- f) 2,3-dimetylopent-2-en,
- g) bicyklo[4.4.0]dec-1(6)-en.

Zadanie 9.5

Zaproponuj sposoby otrzymywania aldehydu benzoowego, stosując jako substrat każdy z poniżej podanych związków oraz dysponując innymi niezbędnymi reagentami:

- a) alkohol benzyłowy,
- b) toluen,
- c) chlorek benzoilu,
- d) benzoesan etylu,
- e) styren,
- f) benzonitryl.

Zadanie 9.6

Zaproponuj sposoby otrzymywania ketonu etylowo-fenylowego, stosując jako substrat każdy z poniżej wymienionych związków oraz dysponując innymi niezbędnymi reagentami:

- a) benzen,
- b) chlorek benzoilu,
- c) benzonitryl,
- d) aldehyd benzoowy.

Zadanie 9.7

Podaj co najmniej trzy sposoby otrzymywania ketonu fenylowo-propylowego (butyrofenonu) z benzenu i innych niezbędnych reagentów, a następnie zaproponuj trzy sposoby przekształcenia tego ketonu w butylobenzen. Napisz schematy wszystkich reakcji.

Zadanie 9.8

Podaj wzory strukturalne i nazwy produktów, jakie powstaną w reakcjach butanalu (aldehydu masłowego) z podanymi reagentami:

- a) NaBH_4 , i) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}^+$,
 b) LiAlH_4 , j) NH_2OH ,
 c) KMnO_4 aq, a następnie H_3O^+ , k) $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$,
 d) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, l) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2/\text{H}^+$,
 e) NaHSO_3 aq nasyc., m) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}/\text{H}^+$,
 f) HCN/CN^- , n) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}/\text{BF}_3$,
 g) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, a następnie H_3O^+ , o) produkt reakcji n) + Ni-Raneya,
 h) CH_3OH (nadmiar)/ H^+ , p) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$.

Zadanie 9.9

Podaj wzory strukturalne i nazwy produktów, jakie powstaną w reakcjach cykloheksanonu z reagentami wymienionymi w zadaniu 9.8. Czy keton ten przereaguje ze wszystkimi reagentami?

Zadanie 9.10

Podaj wzory i nazwy produktów, jakie powstaną w następujących reakcjach:

- a) acetofenon + $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \longrightarrow$
 b) produkt reakcji a) + KOH w $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Δt) \longrightarrow
 c) acetofenon + $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$
 d) acetofenon + $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \longrightarrow$
 e) acetofenon + $\text{NH}_2\text{OH} \longrightarrow$
 f) produkt reakcji e) + $\text{LiAlH}_4 \longrightarrow$
 g) acetofenon + $\text{NaBH}_4 \longrightarrow$
 h) acetofenon + $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2/\text{H}^+$, $\Delta t \longrightarrow$

Zadanie 9.11

Podaj wzory produktów powstających w poniższych reakcjach:

- a) cyklopentanon + butyloamina $\xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{H}^+, \Delta t}$ **A** $\xrightarrow{\text{LiAlH}_4}$ **B**
 b) butanal + benzyloamina $\xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{H}^+, \Delta t}$ **C** $\xrightarrow{\text{LiAlH}_4}$ **D**
 c) cyklopentanon + dietyloamina $\xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{H}^+}$ **E**

Zadanie 9.12

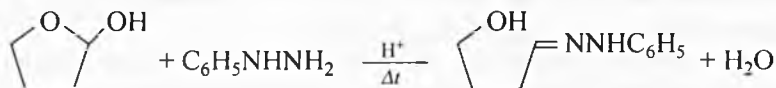
Wyjaśnij dlaczego w reakcjach hydroksyloaminy (oraz innych pochodnych amoniaku) z aldehydami i ketonami najkorzystniejsze jest środowisko umiarkowanie

kwaśne (pH \approx 4); w środowisku silnie kwaśnym (pH \approx 2) i zasadowym (pH $>$ 7) reakcje te zachodzą bardzo powoli.

Wskazówka. Należy rozważyć mechanizm reakcji.

Zadanie 9.13

Wyjaśnij przebieg następującej reakcji:



Zadanie 9.14

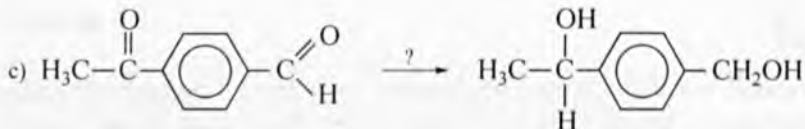
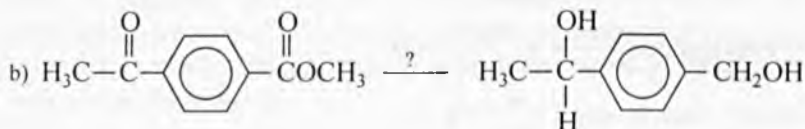
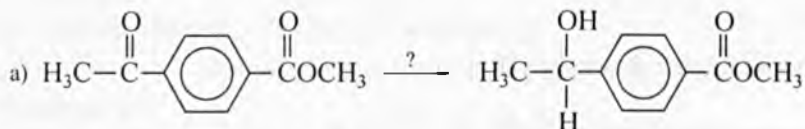
Wskaż sposoby przekształcenia aldehydu benzoesowego w następujące związki:

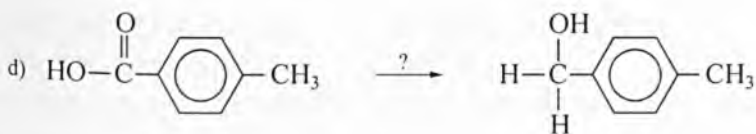
- | | |
|--|---|
| a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, | g) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, |
| b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, | h) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHDOH}$, |
| c) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$, | i) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$, |
| d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$, | j) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_3$, |
| e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, | k) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$, |
| f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$, | l) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$. |

Napisz schematy wszystkich etapów reakcji oraz podaj zastosowane reagenty. W kolejnych przykładach można stosować jako substraty wcześniej otrzymane związki bez powtarzania ich syntezy od początku.

Zadanie 9.15

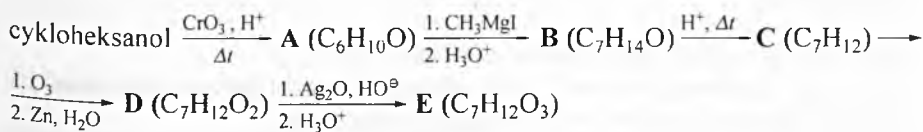
Wskaż, jaki środek redukujący należy zastosować w celu przeprowadzenia następujących reakcji:





Zadanie 9.16

Uzupełnij poniższy schemat reakcji, podając wzory i nazwy związków oznaczonych literami A–E:



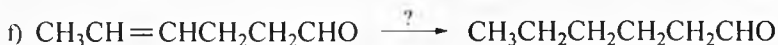
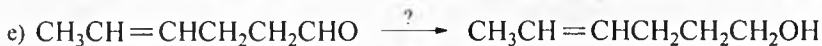
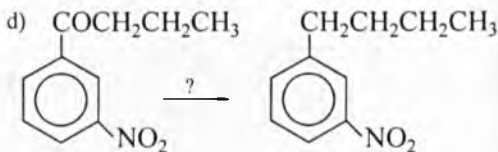
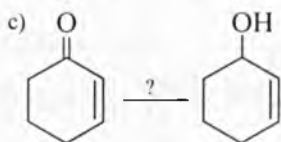
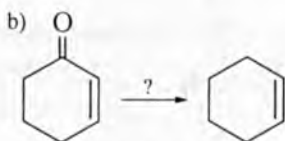
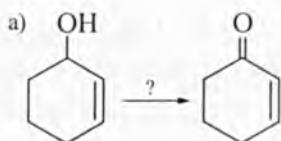
Zadanie 9.17

Jakich reagentów należy użyć do przeprowadzenia następujących przekształceń? Zapisz wzorami równania odpowiednich reakcji.

- benzen \rightarrow bromobenzen \rightarrow bromek fenylomagnezowy \rightarrow alkohol benzylový \rightarrow aldehyd benzoesowy,
- toluen \rightarrow kwas benzoesowy \rightarrow chlorek benzoilu \rightarrow aldehyd benzoesowy,
- bromek etylu \rightarrow acetylen \rightarrow but-1-yn \rightarrow butan-2-on,
- but-2-yn \rightarrow butan-2-on,
- 1-fenylotanol \rightarrow acetofenon,
- benzen \rightarrow acetofenon,
- benzonitryl \rightarrow benzofenon,
- toluen \rightarrow bromek benzylu \rightarrow cyjanek benzylu \rightarrow 1-fenylbutan-2-on,
- benzen \rightarrow 1,2-difenylotanon (keton benzylovo-fenylowy, deoksybenzoina),
- cyjanek benzylu \rightarrow 2-fenylotanal (aldehyd fenylotowy),
- kwas benzoesowy \rightarrow acetofenon,
- butanal \rightarrow 2-hydroksypentanonitryl \rightarrow kwas 2-hydroksypentanowy,
- toluen \rightarrow aldehyd *p*-bromobenzoesowy,
- etylobenzen \rightarrow aldehyd *p*-etylobenzoesowy,
- chlorek *p*-nitrobenzoilu \rightarrow *p*-nitroacetofenon.

Zadanie 9.18

Jakich reagentów należy użyć w celu wykonania następujących przekształceń?



Zadanie 9.19

Zaproponuj schematy następujących przekształceń:

a) propenal (akroleina) $\rightarrow \rightarrow$ 2,3-dihydroksypropanal (aldehyd glicerynowy),

b) 6-bromoheksan-2-on $\rightarrow \rightarrow$ 7-hydroksyheptan-2-on,

c) pentano-1,2,5-triol $\rightarrow \rightarrow$ 6-metyloheptano-1,2,6-triol.

W syntezach można stosować również inne niezbędne reagenty.

Zadanie 9.20

Zaproponuj schemat postępowania mającego na celu otrzymanie cyklodekana z bicyklo[4.4.0]dec-1(6)-enu.

Zadanie 9.21

Zaproponuj schematy syntez poniższych związków, stosując wskazany związek jako jeden (lub jedyny) z substratów organicznych:

a) kwasu 1-hydroksycyklopentanokarboksylowego z cyklopentanolu,

b) 1-metylocykloheksenu z cykloheksanolu,

c) kwasu cykloheks-1-enokarboksylowego z cykloheksanonu,

d) ketonu cykloheksylo-etylowego z cykloheksanokarbonyldehydu,

e) 5-oksoheksanal z 1-metylocyklopentenu,

f) cyklopentanonu z butano-1,4-diolu,

g) cyklopentanonu z cykloheksenu,

h) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ z pentan-3-olu.

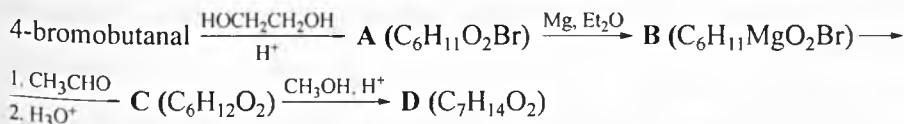
Zadanie 9.22

Zaproponuj schematy syntez następujących związków z bromku benzylu i innych niezbędnych reagentów:

- a) $C_6H_5CH_2CH_2CH_2OH$, d) $C_6H_5CH_2COCH_2CH_3$,
 b) $C_6H_5CH_2CH_2CHO$, e) $C_6H_5CH_2CHO$,
 c) $C_6H_5CH_2CH_2CH(OH)CH_3$, f) $C_6H_5CH=CH-CH=CHC_6H_5$.

Zadanie 9.23

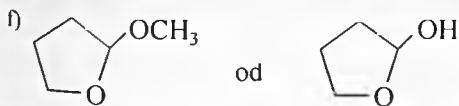
Uzupełnij poniższy schemat, podając wzory związków oznaczonych literami A–D. Czy któryś z tych związków daje pozytywny wynik próby Tollensa? Napisz równanie tej reakcji.



Zadanie 9.24

Podaj proste próby chemiczne umożliwiające odróżnienie od siebie następujących związków:

- aldehydu benzoowego od alkoholu benzyłowego,
- pentanal od pentan-2-onu,
- cykloheksanonu od cykloheksanu,
- heksan-2-olu od heksan-2-onu,
- $C_6H_5CH=CHCOC_6H_5$ od $C_6H_5COC_6H_5$,



Należy napisać równania poszczególnych reakcji.

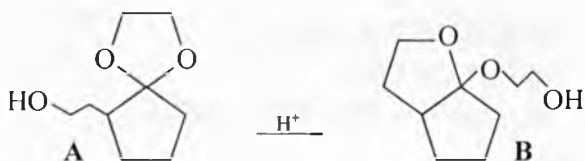
Zadanie 9.25

Zaproponuj sposób przeprowadzenia następującej syntezy:



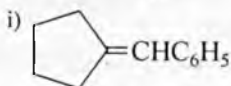
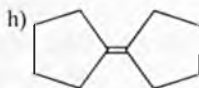
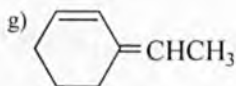
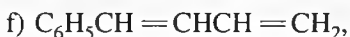
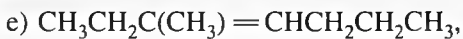
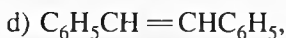
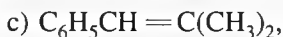
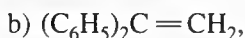
Zadanie 9.26

Stwierdzono, że związek A podczas przechowywania w środowisku słabo kwaśnym ulega izomeryzacji do związku B. Zaproponuj przebieg tego przekształcenia.



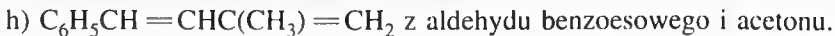
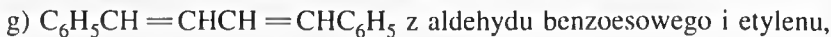
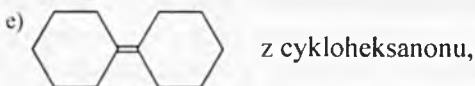
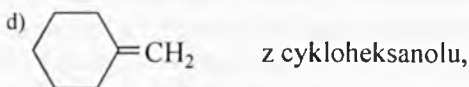
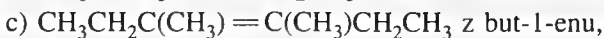
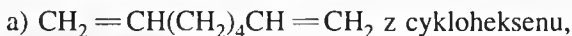
Zadanie 9.27

Jaki związek karbonylowy i jaki ylid fosforowy należy zastosować w syntezach poniżej podanych związków? Jeśli możliwe są alternatywne sposoby przeprowadzenia danej syntezy, podaj obie drogi, zaznaczając, która wydaje się być bardziej wskazana. Przedstaw dokładny schemat reakcji Wittiga dla przykładu d).



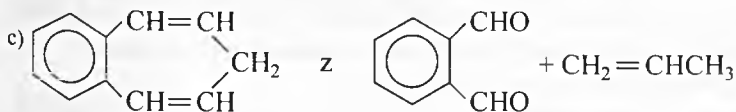
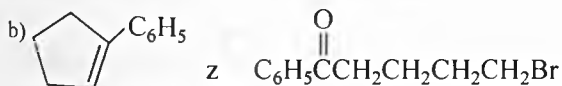
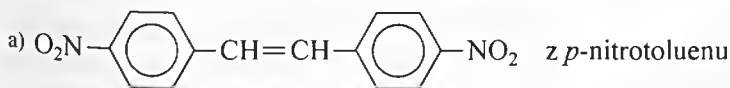
Zadanie 9.28

Zaproponuj schematy syntez następujących związków, wykorzystując w co najmniej jednym etapie reakcję Wittiga oraz wskazany reagent jako jeden z substratów organicznych:



Zadanie 9.29

Zaproponuj schematy syntez następujących związków z podanych substratów z wykorzystaniem reakcji Wittiga:



Zadanie 9.30

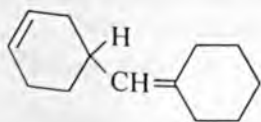
Które z poniższych związków dają pozytywny wynik próby jodoformowej:

- | | |
|-----------------|-----------------------|
| a) acetofenon, | f) 1-fenyletanol, |
| b) benzofenon, | g) 2-fenyletanol, |
| c) butanal, | h) alkohol benzyłowy, |
| d) pentan-2-on, | i) pentan-2-ol, |
| e) pentan-3-on, | j) pentan-3-ol? |

Napisz równania tych reakcji.

Zadanie 9.31

Zaproponuj racjonalną syntezę związku o podanym wzorze, stosując jako jeden z substratów buta-1,3-dien; pozostałe substraty mogą zawierać co najwyżej trzy atomy węgla w cząsteczce.



Zadanie 9.32

Podaj budowę i nazwy wszystkich produktów, jakie powstają w reakcji kondensacji aldolowej z mieszaniny aldehydu octowego (etanal) i propionowego (propanalu) oraz napisz schematy zachodzących reakcji. Przedstaw mechanizm kondensacji aldolowej na przykładzie reakcji aldehydu propionowego.

Zadanie 9.33

Które z poniższych związków można otrzymać z zadowalającą wydajnością na drodze mieszanej kondensacji aldolowej zachodzącej wobec NaOH aq? Napisz schematy reakcji.

- a) $\text{CH}_2 = \text{CHCHO}$, d) $\text{CH}_3\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$,
 b) $\text{CH}_2 = \text{CHCOCH}_3$, e) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CHCOCH}_3$.
 c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCOC}_6\text{H}_5$,

Zadanie 9.34

Napisz schematy poniższych reakcji **kondensacji aldolowej**, podając nazwy związków oznaczonych literami **A–J**; podaj również wzory i nazwy produktów uzyskiwanych przed eliminacją wody (jeśli ta reakcja jest możliwa):

- a) cykloheksanokarboaldehyd $\rightarrow \rightarrow$ produkt **A**,
 b) butanal + metanal $\rightarrow \rightarrow$ produkt **B**,
 c) aldehyd izomasłowy $\rightarrow \rightarrow$ produkt **C**,
 d) 2-fenylpropanal $\rightarrow \rightarrow$ produkt **D**,
 e) **E** + **F** $\rightarrow \rightarrow$ 2-metylopenta-2,4-dienal,
 f) **G** + **H** $\rightarrow \rightarrow$ 1,3-difenylopropenon (benzylidenoacetofenon),
 g) aldehyd benzoesowy + keton izopropylowo-metylowy $\rightarrow \rightarrow$ produkt **J**.

Zadanie 9.35

W wyniku kondensacji aldolowej 3-metylocykloheksanonu uzyskuje się dwa produkty będące **izomerami strukturalnymi**. Podaj ich budowę oraz schematy reakcji.

W odpowiedzi można pominąć powstawanie różnych stereoisomerów.

Zadanie 9.36

Aldehyd octowy jest substratem w przemysłowej metodzie syntezy butan-1-olu. Napisz schemat wszystkich etapów tej syntezy. Jaki substrat należy zastosować, aby w taki sam sposób przeprowadzić syntezę 2-etyloheksan-1-olu?

Zadanie 9.37

Przedstaw schematy reakcji wewnątrzcząsteczkowej kondensacji aldolowej następujących związków dikarbonylowych oraz podaj nazwy uzyskiwanych produktów:

- a) heksanodial, d) heptano-2,6-dion,
 b) 5-oksoheksanal, e) heksano-2,5-dion,
 c) 1-fenylpentano-1,4-dion, f) oktano-2,7-dion.

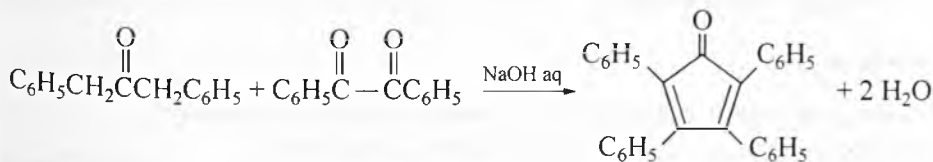
Zadanie 9.38

Przedstaw przebieg wewnątrzcząsteczkowych kondensacji aldolowych, jakim ulegają następujące związki dikarbonyłowe z utworzeniem produktów bicyklicznych (podaj ich nazwy):

- a) cyklodekano-1,5-dion,
 b) cyklodekano-1,6-dion,
 c) 2-(2-oksoheksylo)cyklopentanon.

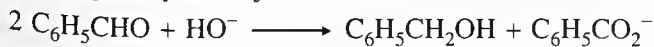
Zadanie 9.39

Napisz schemat następującej syntezy:



Zadanie 9.40

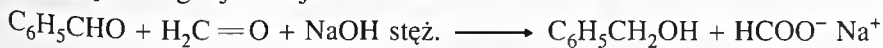
Aldehyd benzoesowy poddany reakcji Cannizzaro ulega dysproporcjonowaniu zgodnie z podanym niżej równaniem



Podaj mechanizm reakcji Cannizzaro. W którym z produktów znajdują się atomy deuteru, gdy substratem reakcji będzie $\text{C}_6\text{H}_5\text{CDO}$?

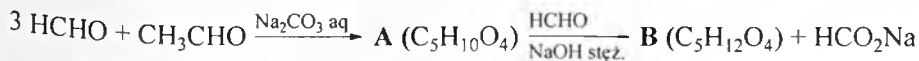
Zadanie 9.41

Tak zwana „krzyżowa” reakcja Cannizzaro, w której substratami są aldehyd benzoesowy i aldehyd mrówkowy, przebiega według podanego schematu. Uzasadnij przebieg tej reakcji.



Zadanie 9.42

Uzupełnij poniższy schemat reakcji, podając wzory związków oznaczonych literami A i B.



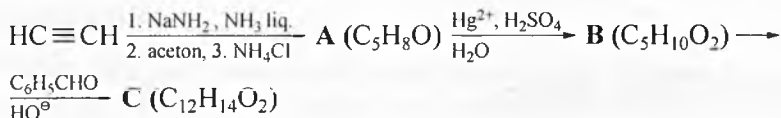
Zadanie 9.43

Jakim reagentem należy podzielać, aby przeprowadzić następującą reakcję? Jak nazywa się ta reakcja?



Zadanie 9.44

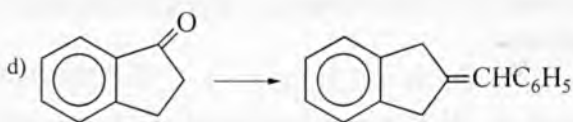
Podaj wzory strukturalne i nazwy związków **A**, **B** i **C** oraz napisz schematy wszystkich etapów tej syntezy.



Zadanie 9.45

Zaproponuj sposób przeprowadzenia następujących przekształceń:

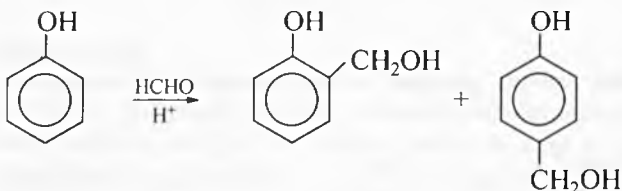
- a) $\text{CH}_3\text{COC(CH}_3)_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{COC(CH}_3)_3$
b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$
c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH(CH}_2\text{OH)}_2$



W tych kilkuetapowych syntezach można stosować wszelkie inne niezbędne reagenty.

Zadanie 9.46

Wyjaśnij przebieg poniższej reakcji. Jaka rolę w tej reakcji spełnia kwas (H^+)? Czy analogiczna reakcja może również przebiegać w obecności NaOH aq? Jeśli tak, to napisz schemat jej przebiegu.



KWASY KARBOKSYLOWE ORAZ ICH POCHODNE (chlorki, estry, bezwodniki, amidy, nityle)

10

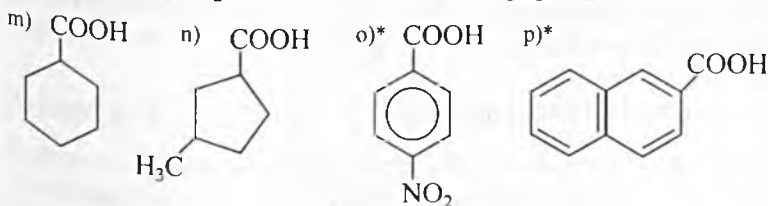
Zadanie 10.1

Podaj wzory strukturalne oraz nazwy systematyczne (IUPAC) i zwyczajowe alifatycznych, nasyconych kwasów karboksylowych zawierających od C_1 do C_5 .

Zadanie 10.2

Podaj nazwy systematyczne (IUPAC) następujących kwasów karboksylowych; dla przykładów oznaczonych * podaj również nazwy zwyczajowe:

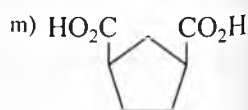
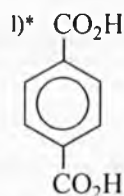
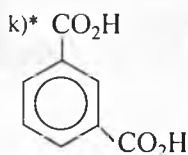
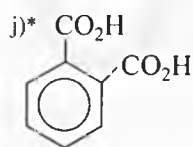
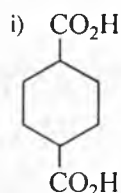
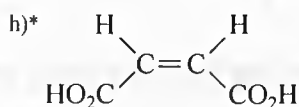
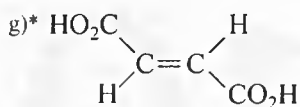
- a) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2COOH$, g)* F_3CCOOH ,
 b) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)COOH$, h) $CH_3C \equiv CCH_2CH_2COOH$,
 c)* $CH_3(CH_2)_{14}COOH$, i) $CH_3CH = CHCH_2COOH$,
 d)* $CH_2 = CHCOOH$, j) $CH_2 = C(CH_3)CH = CHCOOH$,
 e)* $CH_2 = C(CH_3)COOH$, k)* C_6H_5COOH ,
 f)* $BrCH_2CH_2CH_2COOH$, l)* $C_6H_5CH_2COOH$



Zadanie 10.3

Podaj nazwy systematyczne (IUPAC) następujących kwasów dikarboksylowych; dla przykładów oznaczonych * podaj również nazwy zwyczajowe:

- a)* $HOOCCH_2COOH$, d) $HOOCCH(CH_3)CH_2CH(CH_3)COOH$,
 b)* $HOOCCH_2CH_2COOH$, e)* $HOOC(CH_2)_3COOH$,
 c) $HOOCCH_2CH(CH_2CH_3)COOH$, f)* $HOOC(CH_2)_4COOH$,



Zadanie 10.4

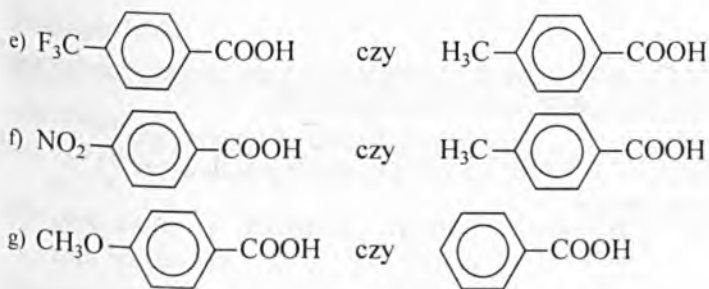
Narysuj wzory strukturalne następujących pochodnych kwasowych:

- propanian metylu (propionian metylu),
- propanodionian dietylu (malonian dietylu),
- but-2-enian etylu (krotonian etylu),
- cyjanoetanian etylu (cyjanooctan etylu),
- 3-oksobutanian etylu (acetylooctan etylu),
- chlorek etanoilu (chlorek acetylu),
- bezwodnik etanowy (bezwodnik octowy),
- etanoamid (acetamid),
- N,N*-dimetylometanoamid (*N,N*-dimetyloformamid, DMF),
- etanonitryl (acetonitryl),
- propanodinitryl (malonodinitryl),
- 3-nitrobenzenokarboksylan etylu (*m*-nitrobenzoesan etylu),
- chlorek benzenokarbonylu (chlorek benzoilu),
- bezwodnik ftalowy,
- benzenokarboksyamid (benzamid),
- benzenokarbonitryl (benzonitryl),
- cykloheksanokarboksyamid,
- sukcynoimid (imid kwasu bursztynowego),
- ftalimid.

Zadanie 10.5

W każdej z podanych par kwasów wskaż, który jest mocniejszym kwasem oraz podaj nazwę i znak efektu elektronowego wpływającego na kwasowość:

- CH_3COOH czy ClCH_2COOH ,
- ClCH_2COOH czy FCH_2COOH ,
- $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ czy $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$,
- HCOOH czy CH_3COOH ,



Zadanie 10.6

Zaznacz strzałkami (\rightarrow lub \leftarrow), w którą stronę jest przesunięte położenie stanu równowagi w następujących reakcjach:

- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\rightarrow \text{ lub } \leftarrow) \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} (\rightarrow \text{ lub } \leftarrow) \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\rightarrow \text{ lub } \leftarrow) \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{NaOH aq} (\rightarrow \text{ lub } \leftarrow) \text{C}_6\text{H}_5\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH aq} (\rightarrow \text{ lub } \leftarrow) \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH aq} (\rightarrow \text{ lub } \leftarrow) \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 \text{ aq} (\rightarrow \text{ lub } \leftarrow) \text{C}_6\text{H}_5\text{COONa} + [\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}]$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaHCO}_3 \text{ aq} (\rightarrow \text{ lub } \leftarrow) \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + [\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}]$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaHCO}_3 \text{ aq} (\rightarrow \text{ lub } \leftarrow) \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + [\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}]$

Zadanie 10.7

Zaproponuj sposoby syntezy kwasu pentanowego (walerianowego) z podanych substratów:

- | | |
|-------------------|---------------|
| a) pentan-1-olu, | d) pentanal, |
| b) 1-bromobutanu, | e) dec-5-enu, |
| c) pent-1-enu, | f) but-1-enu. |

Zadanie 10.8

Zaproponuj sposoby syntezy kwasu benzoesowego z podanych substratów:

- | | |
|------------------|--------------------------|
| a) etylobenzenu, | d) alkoholu benzyłowego, |
| b) bromobenzenu, | e) styrenu, |
| c) acetofenonu, | f) benzaldehydu. |

Zadanie 10.9

Podaj sposoby przekształcenia *p*-chlorotoluenu w następujące związki:

- | | |
|--------------------------------------|---|
| a) kwas <i>p</i> -chlorobenzoesowy, | c) $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, |
| b) kwas <i>p</i> -chlorofenyloctowy, | d) kwas tereftalowy. |

Zadanie 10.10

Dysponując but-1-enem jako jedynym substratem organicznym, zaproponuj schematy syntez następujących kwasów karboksylowych:

- a) kwasu propanowego,
- b) kwasu pentanowego,
- c) kwasu 2-metylobutanowego,
- d) kwasu 2-hydroksybutanowego,
- e) kwasu 2-etylopropanodiowego.

Zadanie 10.11

Dysponując kwasem fenylloctowym oraz innymi niezbędnymi reagentami zawierającymi co najwyżej dwa atomy węgla, zaproponuj syntezę następujących związków:

- a) alkoholu 2-fenyletylowego,
- b) kwasu 3-fenylpropanowego,
- c) fenyletanal,
- d) 1-fenylbutan-2-onu,
- e) 1-fenyl-2-metylopropan-2-olu,
- f) styrenu,
- g) fenylloctanu 2-fenyletylu,
- h) bezwodnika etanowo-fenyletanolowego.

Zadanie 10.12

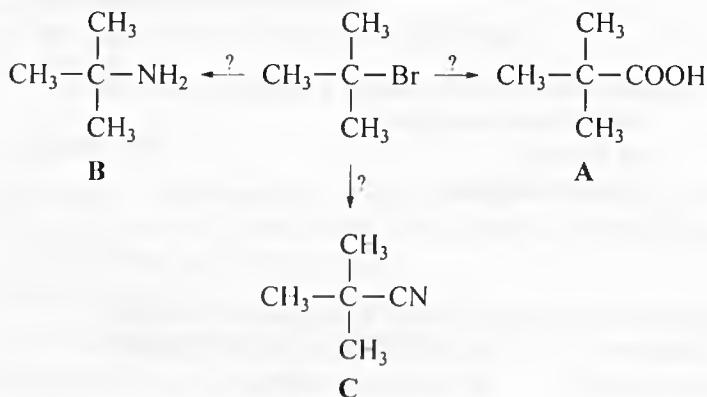
Zaproponuj syntezę następujących kwasów dikarboksylowych z podanych substratów:

- a) kwasu malonowego z kwasu octowego,
- b) kwasu bursztynowego z butano-1,4-diolu,
- c) kwasu bursztynowego z etylenu,
- d) kwasu adypinowego (heksanodiowego) z cykloheksanolu.

Zadanie 10.13

Zaproponuj sposoby syntez następujących związków z bromku *tert*-butylu:

- a) kwasu 2,2-dimetylopropanowego **A** (kwasu piwalowego),
- b) *tert*-butyloaminy **B**,
- c) 2,2-dimetylopropanonitrylu **C** (cyjanku *tert*-butylu).

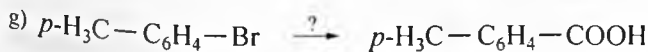
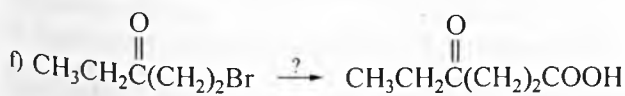
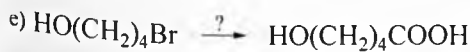
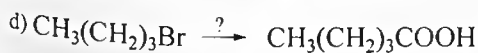
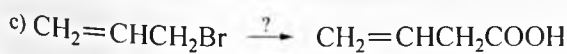
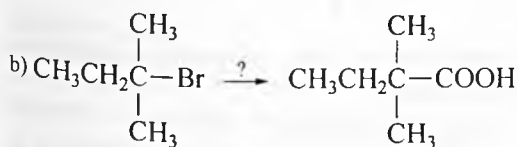
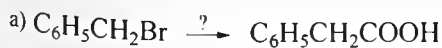


Zadanie 10.14

Kwasy karboksylowe można otrzymywać z odpowiednich halogenków dwiema drogami:

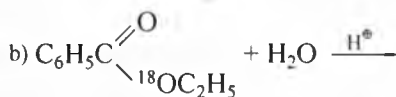
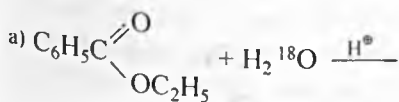
- A) otrzymanie z halogenku odczynnika Grignarda, a następnie jego reakcja z CO_2 ,
B) otrzymanie z halogenku nitrilu, a następnie jego hydroliza (patrz zad. 10.10a i b).

Wskaż, które z poniższych syntez można wykonać stosując drogę A, które – stosując drogę B, a które z tych syntez można przeprowadzić obiema metodami (zarówno A, jak i B).



Zadanie 10.15

Na podstawie rozważenia mechanizmu reakcji hydrolizy estrów kwasów karboksylowych w środowisku kwaśnym, podaj budowę produktów uzyskiwanych w poniższych reakcjach:



Zadanie 10.16

Uzupełnij poniższe schematy, podając wzory przestrzenne związków oznaczonych literami A–F oraz krótki komentarz na temat stereochemii reakcji:

- a) *cis*-3-metylocyklopentanol + C₆H₅SO₂Cl → A $\xrightarrow{\text{HO}^\ominus, \text{aceton}}$ B + C₆H₅SO₃[⊖]
b) *cis*-3-metylocyklopentanol + C₆H₅COCl → C $\xrightarrow{\text{HO}^\ominus, \text{H}_2\text{O}, \Delta t}$ D + C₆H₅COO[⊖]
c) (*R*)-2-bromobutan + CH₃COO[⊖]Na[⊕] $\xrightarrow{\text{DMSO}}$ E + NaBr $\xrightarrow{\text{HO}^\ominus, \text{H}_2\text{O}, \Delta t}$ F + CH₃COO[⊖]
d) (*R*)-2-bromobutan + HO[⊖] → F + Br[⊖]

W której z dwóch reakcji – c) czy d) – można oczekiwać lepszej wydajności produktu F? Odpowiedź uzasadnij.

Zadanie 10.17

Podaj wzory i nazwy produktów organicznych, jakie powstaną w reakcjach chlorku propionylu z następującymi reagentami:

- | | |
|--|---|
| a) H ₂ O, | h) (C ₂ H ₅) ₂ NH/pirydyna, |
| b) NH ₃ (nadmiar), | i) C ₆ H ₅ NH ₂ /pirydyna, |
| c) (CH ₃) ₃ COH/pirydyna, | j) C ₆ H ₅ OH/pirydyna, |
| d) C ₆ H ₅ Cl/AlCl ₃ (1,2 mol), | k) C ₆ H ₅ ONa, |
| e) NaOH aq, | l) CH ₃ CH ₂ COONa, |
| f) LiAlH[OC(CH ₃) ₃] ₃ , | m) (CH ₃) ₂ Cd, |
| g) (C ₂ H ₅) ₂ CuLi, | n) Br ₂ . |

Napisz schematy tych reakcji.

Zadanie 10.18

Podaj wzory i nazwy produktów, jakie powstaną w reakcjach bezwodnika octowego z następującymi reagentami:

- | | |
|--|--|
| a) NH ₃ (nadmiar), | f) CH ₃ CH ₂ NH ₂ , |
| b) H ₂ O/Δt, | g) produkt reakcji c) + AlCl ₃ , Δt, |
| c) C ₆ H ₅ OH, | h) (CH ₃) ₂ CHOH, |
| d) NaOH aq, | i) CH ₃ CH ₂ CH(OH)CH ₃ , |
| e) C ₆ H ₆ /AlCl ₃ (ile moli?), | |

Napisz schematy tych reakcji.

Zadanie 10.19

Napisz schematy reakcji oraz podaj wzory i nazwy produktów, jakie powstaną w reakcjach benzoesu etylu z następującymi reagentami:

- a) $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$, Δt ,
 b) NaOH , H_2O , Δt ,
 c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, HCl (gaz), Δt ,
 d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ (2 mole), a następnie H_3O^+ ,
 e) LiAlH_4 ,
 f) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (stęż.),
 g) Br_2/Fe .

Zadanie 10.20

Napisz schematy reakcji oraz podaj wzory i nazwy produktów, jakie powstaną w reakcjach butanoamidu z następującymi reagentami:

- a) $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$, Δt , d) LiAlH_4 ,
 b) NaOH , H_2O , Δt , e) $\text{Br}_2 + \text{NaOH}$,
 c) P_2O_5 , Δt , f) produkt reakcji c) + $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, a następnie $\text{H}_3\text{O}^+/\Delta t$.

Zadanie 10.21

Napisz schematy reakcji oraz podaj wzory i nazwy produktów reakcji cyjanku benzylu z następującymi reagentami:

- a) $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$, Δt , d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, a następnie H_3O^+ ,
 b) NaOH , H_2O , Δt , e) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (stęż.).
 c) LiAlH_4 ,

Zadanie 10.22

Napisz schematy reakcji, w których z chlorku butanoilu oraz innych niezbędnych reagentów otrzymasz następujące związki:

- a) butanian butylu, e) butanal,
 b) bezwodnik butanowo-etanowy, f) butanian fenylu,
 c) heksan-3-on, g) butanoaminę,
 d) *N,N*-dimetylobutanoamid, h) butanonitryl.

Zadanie 10.23

Napisz równania prostych reakcji, jakie można wykonać, aby odróżnić od siebie następujące związki:

- a) kwas benzoesowy i β -naftol,
 b) kwas butanowy i butanian etylu,
 c) benzoesan etylu i benzamid,
 d) benzoesan metylu i chlorek benzoilu,
 e) kwas butanowy i kwas 2-chlorobutanowy,
 f) kwas cynamonowy i kwas benzoesowy,
 g) alkohol benzylowy i benzoesan etylu.

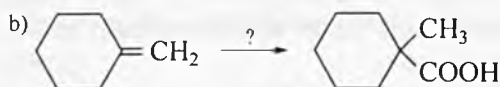
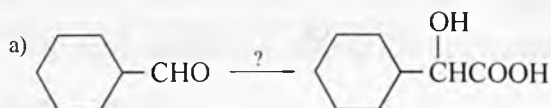
Zadanie 10.24

Zaproponuj schematy reakcji, w których można przekształcić kwas 2-metylobutanowy w następujące związki:

- a) 3-metylopentan-2-on, d) 2-bromo-2-metylobutanian etylu,
b) 2-metylobutanian etylu, e) 2-metylobutan-1-ol,
c) 2-metylobutanal, f) 1-metylopropyloamina.

Zadanie 10.25

Zaproponuj sposoby wykonania następujących przekształceń:

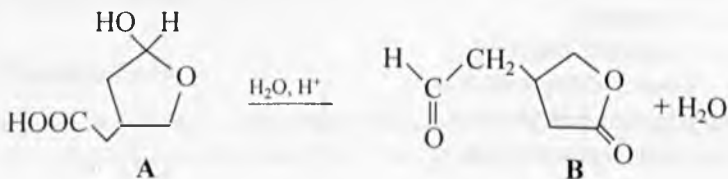


Zadanie 10.26

Bezwodnik bursztynowy (butanodiowy) reaguje z amoniakiem w podwyższonej temperaturze, dając związek o wzorze sumarycznym $C_4H_5NO_2$. Jąką budowę ma ten związek? Napisz przebieg reakcji.

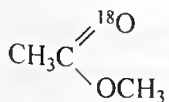
Zadanie 10.27

Wytlumacz przebieg przemiany hemiacetalu **A** w lakton **B**.



Zadanie 10.28

Octan metylu poddano hydrolizie, stosując H_2^{18}O w środowisku kwaśnym, przy czym reakcji tej nie doprowadzono do końca. Stwierdzono, że zregenerowany ester, oprócz substratu, zawiera również ester o wzorze:



Wytłumacz wynik tego doświadczenia, rozważając mechanizm hydrolizy estru w środowisku kwaśnym.

11

SYNTEZA I REAKCJE ZWIĄZKÓW β -DIKARBONYLOWYCH ORAZ α, β -NIENASYCONYCH ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH

Zadanie 11.1

Podaj szczegółowy przebieg wszystkich etapów kondensacji Claisena na przykładzie reakcji propanianu etylu zachodzącej wobec etanolanu sodu.

Zadanie 11.2

Które z wymienionych poniżej estrów ulegają kondensacji Claisena wobec etanolanu sodu, dając odpowiedni β -ketoester z zadawalającą wydajnością? Podaj wzory i nazwy produktów tych reakcji oraz krótki komentarz do odpowiedzi.

- | | |
|-----------------------------|-----------------------|
| a) butanian etylu, | d) benzoesan etylu, |
| b) 2-metylopropanian etylu, | e) fenylooctan etylu, |
| c) 3-metylobutanian etylu, | f) mrówczan etylu. |

Zadanie 11.3

Wyjaśnij dlaczego w kondensacji Claisena 2-metylopropanianu etylu wobec etanolanu sodu uzyskuje się bardzo małą wydajność produktu (zadanie 11.2b).

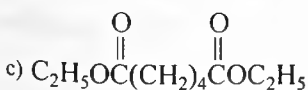
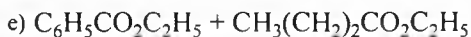
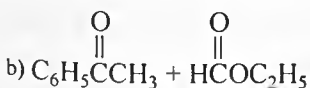
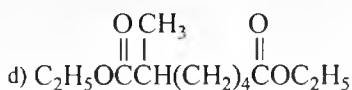
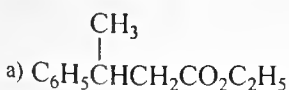
Zadanie 11.4

Podaj wzory i nazwy substratów, jakie należy zastosować w mieszanej kondensacji Claisena, aby otrzymać:

- 3-oksopentanian etylu,
- 3-fenylo-2-metylo-3-oksopropanian etylu,
- 3-fenylo-3-oksopropanian etylu,
- fenylomalonian dietylu (2-fenylopropanodionian dietylu),
- pentano-2,4-dion,
- 1-fenylobutano-1,3-dion,
- 2-oksocykloheksanokarbonyldehyd (2-formylocykloheksanon),
- 3-oksoheksanian etylu,
- 2-oksocykloheksanokarbonyl etylu (2-etoksykarbonylocykloheksanon).

Zadanie 11.5

Napisz schematy wszystkich etapów reakcji kondensacji Claisena (lub Dieckmanna) zachodzących pod wpływem C_2H_5ONa , w których substratami są następujące związki:



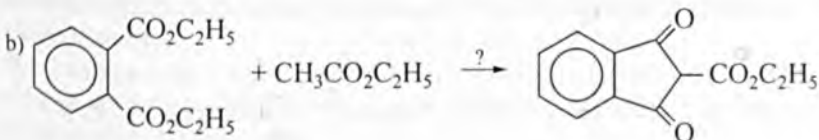
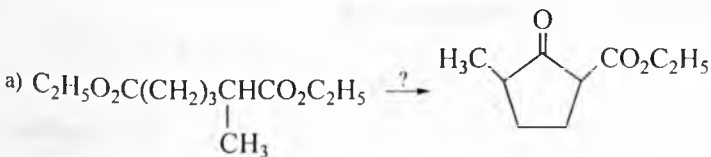
Zadanie 11.6

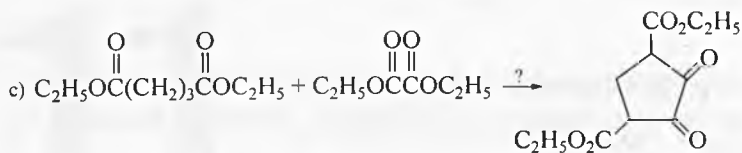
Jakie substraty należy zastosować w reakcjach kondensacji Dieckmanna, aby otrzymać poniżej podane związki?

- 2-oksocykloheksanokarboksylan etylu,
- cykloheksano-1,3-dion,
- 2-etanoilocyklopentanon (2-acetylocyklopentanon),
- 3-metylo-2-oksocyklopentanokarboksylan etylu,
- 2-formylocykloheksanon.

Zadanie 11.7

Przedstaw schematy poszczególnych etapów poniższych syntez zachodzących pod wpływem etanolanu sodu:





(Źródło: K.P.C. Vollhardt *Organic Chemistry*, W.H. Freeman & Co. New York, 1987, s. 1016 i A-51)

Zadanie 11.8

Podaj wzory i nazwy substratów, jakie należy zastosować w „mieszanej” kondensacji Claisena, aby otrzymać następujące β -diketony:

- a) 2,6-dimetyloheptano-3,5-dion, d) 1,2,3-trifenylopropano-1,3-dion,
 b) 1,3-difenylopropano-1,3-dion, e) 1,4-difenylobutano-1,3-dion.
 c) heksano-2,4-dion,

Napisz schematy tych reakcji.

Zadanie 11.9

Podaj wzory i nazwy produktów, jakie powstaną w „mieszanej” kondensacji Claisena z następujących substratów:

- a) acetofenon + mrówczan etylu,
 b) fenylloctan etylu + węgiel dietylu,
 c) cykloheksanon + węgiel dietylu.
 d) ftalan dietylu + octan etylu (wzór sumaryczny produktu: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$).

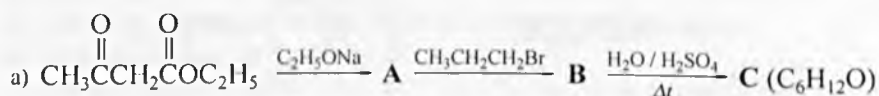
Zadanie 11.10

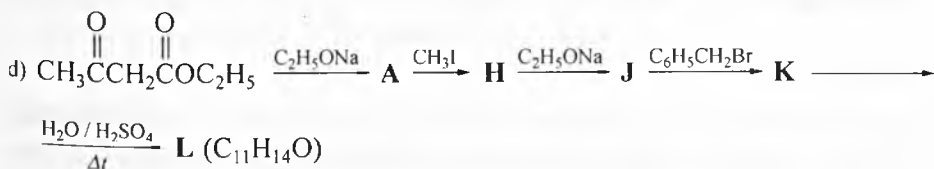
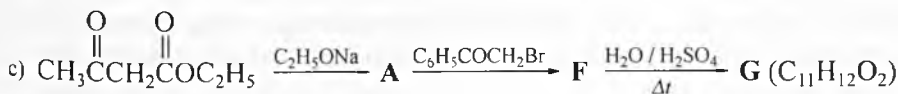
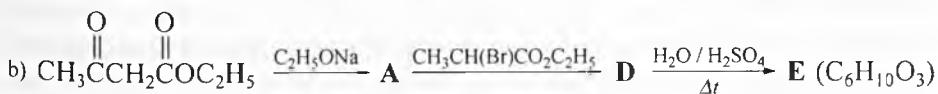
Wskaż, które z wymienionych halogenków mogą służyć do alkirowania soli sodowych acetylooctanu etylu lub malonianu dietylu:

- a) 1-bromobutan, e) bromek benzylu,
 b) 2-bromobutan, f) *p*-bromotoluen,
 c) 2-bromo-2-metylobutan, g) 1-bromobut-2-en.
 d) 1-bromobut-1-en,

Zadanie 11.11

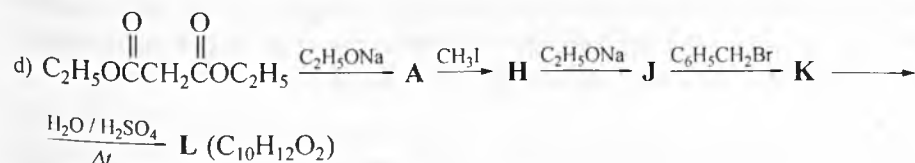
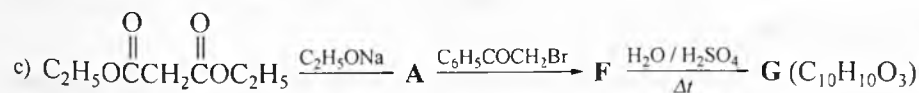
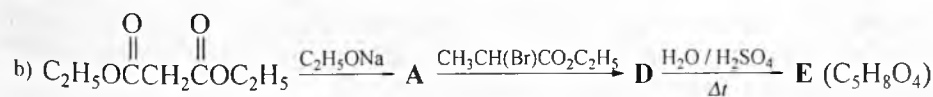
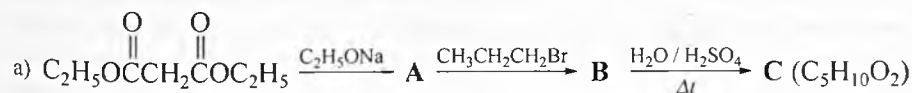
Przedstaw schematy kolejnych etapów poniższych syntez oraz podaj wzory związków oznaczonych literami i nazwy produktów końcowych (C, E, G i L):





Zadanie 11.12

Przedstaw schematy kolejnych etapów poniższych syntez oraz podaj wzory związków oznaczonych literami i nazwy produktów końcowych (C, E, G i L):



Zadanie 11.13

Podaj propozycje schematów syntez poniżej wymienionych ketonów, diketonów i ketokwasów, w których jednym z substratów jest acetylooctan etylu:

- | | |
|---------------------------|--------------------------------------|
| a) pentan-2-onu, | e) 3-benzylpentan-2-onu, |
| b) 4-fenylbutan-2-onu, | f) 1-fenylpentano-1,4-dionu, |
| c) cyklopentylacetanu, | g) kwasu 2-metylo-4-oksopentanowego. |
| d) 3-propyloheksan-2-onu, | |

Zadanie 11.14

Podaj propozycje schematów syntez poniżej wymienionych kwasów mono- i dikarboksylowych oraz ketokwasów, w których jednym z substratów jest malonian dietylu:

- a) kwasu heksanowego, d) kwasu heksanodiowego (adypinowego),
b) kwasu pent-4-enowego, e) kwasu 3,4-difenylo-4-oksobutanowego.
c) kwasu butanodiowego
(bursztynowego),

Zadanie 11.15

Na acetylooctan etylu podziałano kolejno: 1) C_2H_5ONa , 2) I_2 (0,5 mol), 3) H_2O/H^+ , Δt , otrzymując (po hydrolizie i dekarboksylacji) heksano-2,5-dion. Wyjaśnij przebieg tej syntezy.

Zadanie 11.16

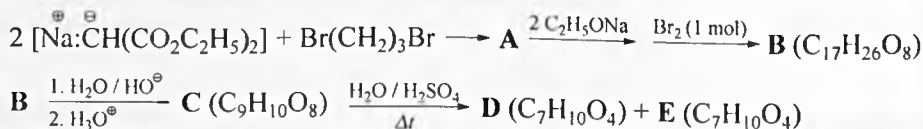
Jaki produkt końcowy (po hydrolizie i dekarboksylacji) powstanie w reakcji acetylooctanu etylu (1 mol) i 1,4-dibromobutanu (1 mol) prowadzonej wobec 2 moli etanolanu? Napisz przebieg tej reakcji.

Zadanie 11.17

Jaki produkt końcowy (po hydrolizie i dekarboksylacji) powstanie w reakcji malonianu dietylu (1 mol) i 1,5-dibromopentanu (1 mol) prowadzonej wobec 2 moli etanolanu sodu? Napisz przebieg tej reakcji.

Zadanie 11.18

W roku 1885 Perkin przeprowadził syntezę związków **D** i **E** będących pochodnymi cyklopentanu według poniższego schematu. Podaj budowę związków oznaczonych literami **A–E** oraz schemat tej syntezy. Produkty końcowe (**D** i **E**) są diastereoizomerami, przy czym związek **D** można rozdzielić na enancjomery; w przypadku związku **E** jest to niemożliwe.



(Źródło: T.W.G. Solomons *Organic Chemistry*, J. Wiley & Sons, Inc. New York, 1996, s. 894)

Zadanie 11.19

Kondensacja Perkina jest reakcją typu kondensacji aldolowej, w której substratami są aldehydy aromatyczne ($ArCHO$) i bezwodniki alifatycznych kwasów

karboksylowych $[(RCH_2CO)_2O]$, a produktami – α, β -nienasycone kwasy karboksylowe $[ArCH=C(R)COOH]$. Rolę zasady w tej reakcji pełni najczęściej sól potasowa kwasu, którego pochodną jest stosowany bezwodnik (RCH_2COOK) .

- Podaj schematy wszystkich etapów kondensacji Perkina, w której substratami są benzaldehyd i bezwodnik propanowy, a zasadą – propanian potasu; podaj nazwę produktu tej reakcji.
- Jakich substratów należy użyć w kondensacji Perkina, aby otrzymać kwas *p*-chlorocynamonowy [3-(*p*-chlorofenyl)propenowy]?

Zadanie 11.20

Kondensacja Knoevenagla jest reakcją typu kondensacji aldolowej, polegającej na addycji anionów enolanowych generowanych ze związków β -dikarbonylowych (oraz ich analogów) do grupy karbonylowej aldehydów (ketonów) oraz następczej eliminacji cząsteczki wody. Najczęściej stosowanymi w tej reakcji zasadami są drugo- lub trzeciorzędowe aminy alifatyczne, np. Et_2NH , Et_3N (w ilości katalitycznej).

Podaj przebieg kondensacji Knoevenagla, w której substratami są związki wymienione w punkcie a) oraz schematy reakcji dla pozostałych substratów (b–e).

- pentanal i malonian dietylu,
- cykloheksanon i cyjanooctan etylu,
- metanal i 1,3-difenylopropano-1,3-dion,
- benzaldehyd i acetyloctan etylu,
- acetofenon i malononitryl (propanodinitryl).

Zadanie 11.21

Podaj wzory i nazwy związków, jakie powstaną, gdy produkty reakcji z zadania 11.20a i d podda się hydrolizie i dekarboksylacji (działaniem H_2SO_4/H_2O , Δt).

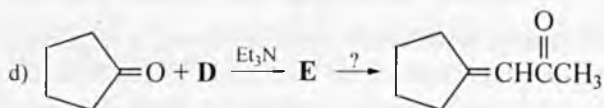
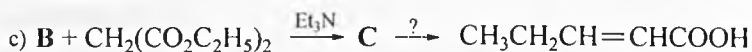
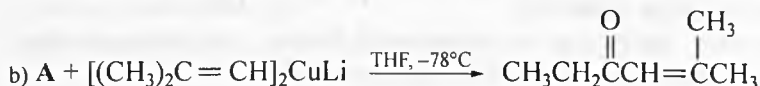
Zadanie 11.22

Podaj wzory i nazwy produktów, jakie powstaną w reakcjach ketonu etylowo-winyloвого z następującymi reagentami:

- | | |
|--------------------------------------|--|
| a) HBr , | h) $(CH_3CH_2)_2CuLi$, |
| b) H_2O/H^+ , | i) $CH_3COCH_2CO_2C_2H_5$ (Et_3N), a następnie H_2SO_4/H_2O , Δt , |
| c) $C_2H_5NH_2$, | j) $[(C_2H_5)_2Al]CN$, |
| d) Br_2 w CCl_4 , | k) $CH_3CH_2NO_2$ wobec $NaOH$ aq, |
| e) $NaBH_4$, | l) $KMnO_4$ aq, ok. $0^\circ C$. |
| f) $[BH_3]$, a następnie H_3O^+ , | |
| g) CH_3Li , a następnie H_3O^+ , | |

Zadanie 11.23

Uzupełnij poniższe schematy syntez α, β -nienasyconych związków karbonylowych („enonów”), podając wzory związków oznaczonych literami oraz zastępując znaki zapytania wzorami odpowiednich reagentów:



Zadanie 11.24

1) Zapisz wzorami schematy reakcji addycji Michaela malonianu dietylu do poniżej wymienionych „enonów” (zachodzącej wobec Et_3N):

- krotonianu etylu,
- ketonu metyloowo-winyloвого,
- akrylonitrylu,
- estru dietylowego kwasu maleinowego,
- benzylidenoacetofenonu,
- tlenku mezytylu (4-metylopent-3-en-2-onu).

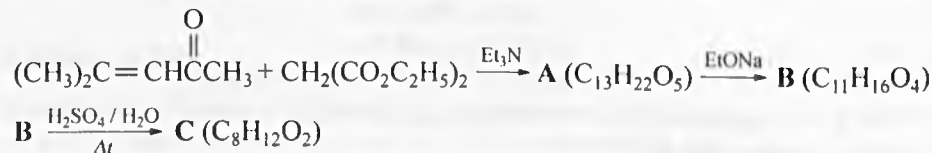
2) Podaj wzory i nazwy związków, jakie otrzyma się po hydrolizie i dekarboksylacji każdego z powyższych produktów addycji.

Zadanie 11.25

Rozwiąż poprzednie zadanie, stosując do reakcji addycji Michaela acetyloctan etylu (zamiast malonianu dietylu).

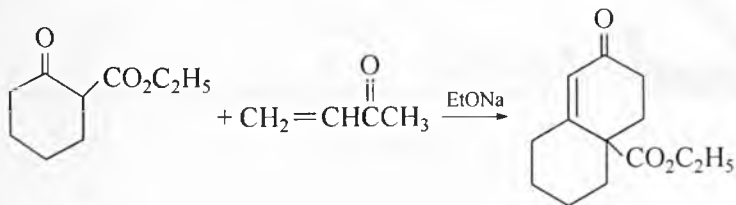
Zadanie 11.26

Uzupełnij poniższy schemat syntezy, podając wzory związków oznaczonych literami A–C oraz nazwę produktu końcowego:



Zadanie 11.27

Wyjaśnij przebieg następującej syntezy, w której zastosowano reakcję annulacji Robinsona:



(Źródło: T.W.G. Solomons *Organic Chemistry*, J. Wiley & Sons, Inc. New York, 1996, s. 894)

12

AMINY

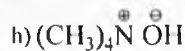
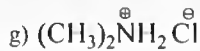
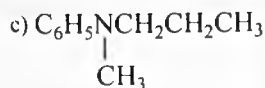
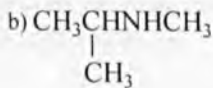
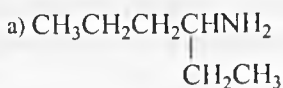
Zadanie 12.1

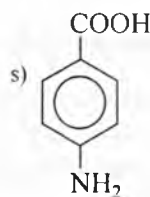
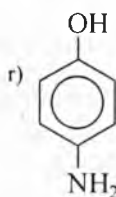
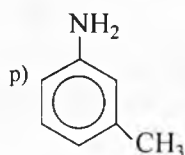
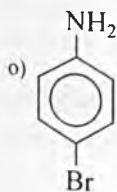
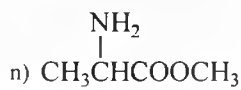
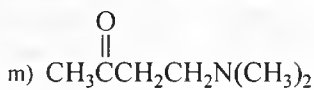
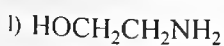
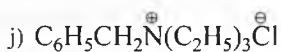
Narysuj wzory strukturalne następujących amin:

- 2-metylopropyloamina (izobutyloamina),
- 1-metylopropyloamina (*sec*-butyloamina),
- 1-metyloetyloamina (izopropyloamina),
- 1,1-dimetyloetyloamina (*tert*-butyloamina),
- benzyloamina,
- prop-2-enyloamina (alliloamina),
- diizopropyloamina,
- N*-metylobenzyloamina,
- N*-metyloanilina,
- difenyloamina,
- N*-allilbenzyloamina,
- N*-etylo-2,2-dimetylopropyloamina,
- N*-metylo-1,1-dimetyloetyloamina (*N*,1,1-trimetyloetyloamina, *N*-metylo-*tert*-butyloamina),
- trietyloamina,
- N,N*-dimetyloanilina,
- N,N*-dimetylopropyloamina.

Zadanie 12.2

Podaj nazwy następujących amin oraz pochodnych amin:





Zadanie 12.3

Którą (które) z trzech możliwych metod otrzymywania amin pierwszorzędowych – (A) redukcję amidu, (B) redukcję oksymu, (C) redukcję nitrylu – można zastosować do przeprowadzenia następujących przekształceń:

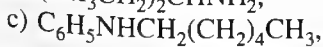
- kwas benzoesowy \rightarrow *N*-etylobenzyloamina,
- 1-bromopentan \rightarrow heksyloamina,
- kwas propanowy \rightarrow tripropyloamina,
- butan-2-on \rightarrow *sec*-butyloamina.

Napisz schematy wszystkich etapów tych syntez.

Zadanie 12.4

Jakich substratów należy użyć, aby metodą aminowania redukcyjnego otrzymać następujące aminy:

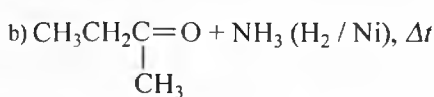
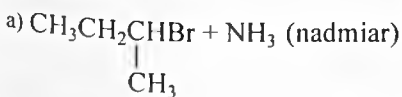
- $CH_3(CH_2)_4NH_2$,
- $(CH_3CH_2)_2CHNH_2$,
- $C_6H_5CH_2NH(CH_3)_2$,
- $C_6H_5CH_2NH_2$?



Napisz schematy poszczególnych reakcji.

Zadanie 12.5

Która z podanych reakcji jest lepszą metodą syntezy *sec*-butyloaminy? Odpowiedź uzasadnij.



Zadanie 12.6

Zaproponuj metodę otrzymywania benzyloaminy z każdego z następujących substratów:

- a) benzonitrylu,
- b) benzamidu,
- c) bromku benzylu (dwa sposoby),
- d) tosylanu benzylu,
- e) benzaldehydu,
- f) fenylonitrometanu,
- g) feniloacetamidu.

Zadanie 12.7

Zaproponuj metodę otrzymywania aniliny z każdego z poniższych związków:

- a) benzenu,
- b) bromobenzenu,
- c) benzamidu,
- d) toluenu.

Zadanie 12.8

Wskaż, w jaki sposób można otrzymać poniżej podane aminy (nie zanieczyszczane aminami innych rzędów), dysponując alkoholem butylowym jako jednym z substratów:

- a) butyloaminę,
- b) pentyloaminę,
- c) propyloaminę,
- d) dibutyloaminę,
- e) *N*-metylobutyloaminę.

Zadanie 12.9

Zaproponuj odpowiednią drogę przeprowadzenia syntezy butyloaminy z następujących substratów:

- a) propenu,
- b) but-1-enu,
- c) butanalę,
- d) etylenu,
- e) kwasu pentanowego.

Zadanie 12.10

Napisz schematy reakcji benzyloaminy z następującymi reagentami i podaj nazwy produktów:

- a) z HCl aq,
- b) z H₂SO₄ aq,
- c) z (CH₃CO)₂O,
- d) z acetonem (H⁺), a następnie LiAlH₄,
- e) z benzaldehydem (H⁺, Δt), a następnie LiAlH₄,
- f) z 1,2-epoksypropanem,
- g) z bromkiem metylomagnezowym (CH₃MgBr),
- h) z NaNO₂ + HCl aq, 0°C,
- i) z BuLi,
- j) z CH₃I (nadmiar).

Zadanie 12.11

Zaproponuj schematy syntez następujących amin ze wskazanych substratów organicznych oraz niezbędnych reagentów nieorganicznych:

- N*-izopropylpropyloaminy z acetonu i pentan-1-olu,
- dibenzylaminy z toluenu,
- N*-etylocykloheksyloaminy z cykloheksanolu i alkoholu etylowego,
- 2,2-dimetylopropyloaminy z chlorku *tert*-butylu,
- dibutyloaminy z butan-1-olu,
- N*-benzylaniliny z benzenu i toluenu.

Zadanie 12.12

Zaproponuj schematy syntez następujących związków z prostych reagentów organicznych (benzen, toluen, etylen, alkohol etylowy) oraz niezbędnych odczynników nieorganicznych:

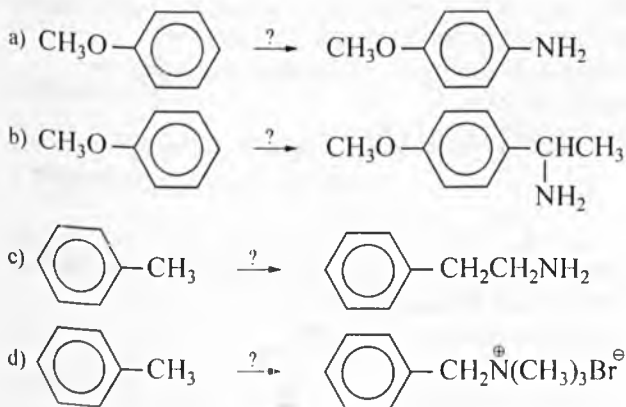
- | | |
|--|---------------------------------------|
| a) <i>p</i> -toluidyny, | e) <i>m</i> -nitroaniliny, |
| b) <i>m</i> -aminoetylobenzenu, | f) <i>m</i> -bromoaniliny, |
| c) <i>p</i> -bromoaniliny (dwa sposoby), | g) kwasu <i>p</i> -aminobenzoesowego, |
| d) <i>p</i> -nitroaniliny, | h) kwasu <i>m</i> -aminobenzoesowego. |

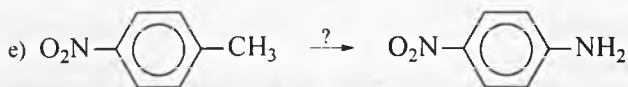
Zadanie 12.13

Uszereguj zgodnie z wzrastającą zasadowością następujące aminy: benzylamina, anilina, *N*-metyloanilina, *m*-chloroanilina, *m*-nitroanilina, *m*-toluidyna, 2,4-dinitroanilina. Odpowiedź krótko uzasadnij.

Zadanie 12.14

Zaproponuj sposób wykonania następujących przekształceń, stosując dla każdego z podanych przykładów inną (najbardziej racjonalną) metodę postępowania:





Zadanie 12.15

Napisz równania poniższych reakcji lub zaznacz, że dana reakcja nie zachodzi; podaj również nazwy uzyskiwanych produktów:

- N*-propyloanilina + NaNO₂ + HCl aq, 0°C,
- p*-propyloanilina + NaNO₂ + HCl aq, 0°C,
- N,N*-dipropyloanilina + NaNO₂ + HCl aq, 0°C,
- dipropyloamina + NaNO₂ + HCl aq, 0°C,
- tripropyloamina + NaNO₂ + HCl aq, 0°C,
- trietyloamina + butanal,
- dietyloamina + cyklopentanon (H⁺),
- trietyloamina + bezwodnik octowy,
- cyklopentylometyloamina + CH₃I (nadmiar), a następnie Ag₂O/H₂O,
- produkt powstały w reakcji i), Δ*t*.

Zadanie 12.16

N,N-Dimetyloanilina ulega reakcji C-nitrozowania pod wpływem NaNO₂ i HCl aq, z utworzeniem *p*-nitrozo-*N,N*-dimetyloaniliny (po zneutralizowaniu). Napisz mechanizm tej reakcji, jako elektrofilowej substytucji, w której elektrofilem jest kation nitrozoniowy (NO⁺). Podaj również sposób wytwarzania tego elektrofilu.

Zadanie 12.17

Napisz równania poniższych reakcji i podaj nazwy produktów:

- etyloamina + chlorek benzoilu →
- metyloamina + bezwodnik bursztynowy (Δ*t*) →
- anilina + chlorek acetylu
- wodorotlenek trimetylocykloheksylometyloamoniowy (Δ*t*) →
- wodorosiarczan *p*-nitrobenzenodiazoniowy + *N,N*-dimetyloanilina →
- p*-toluidyna + Br₂ (nadmiar), H₂O →
- m*-dinitrobenzen + H₂S/NH₄OH/C₂H₅OH (Δ*t*) →

Zadanie 12.18

Zaproponuj schematy syntez następujących amin aromatycznych, wychodząc z benzenu i **nie stosując reakcji soli diazoniowych**:

- m*-nitroaniliny,
- m*-chloroaniliny,
- m*-bromoaniliny,
- p*-bromoaniliny,
- p*-nitroaniliny,
- p*-chloroaniliny.

Zadanie 12.19

Zaproponuj schematy syntez następujących związków, wychodząc z toluenu i wykorzystując reakcje soli diazoniowych:

- a) *m*-chlorotoluenu, f) *m*-fluorotoluenu,
b) *m*-bromotoluenu, g) kwasu *m*-jodobenzoowego,
c) *m*-nitrotoluenu, h) *m*-toluonitrylu ($m\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$),
d) *m*-toluidyny, i) kwasu izoftalowego (benzeno-1,3-dikarboksylowego),
e) *m*-jodotoluenu, j) 3,5-dibromotoluenu.

W kolejnych przykładach można stosować jako substraty wcześniej otrzymane związki bez powtarzania ich syntezy od początku.

Zadanie 12.20

Wychodząc z *p*-nitroaniliny oraz wykorzystując reakcje soli diazoniowych, zaproponuj schematy syntezy następujących związków:

- a) 1,3-dibromo-5-nitrobenzenu, d) 1,2,4-tribromobenzenu,
b) 1,2,3-tribromobenzenu, e) 3,4,5-tribromofenolu,
c) 1,2,4,5-tetrabromobenzenu, f) 1,3-dibromo-5-fluorobenzenu.

W kolejnych przykładach można stosować jako substraty wcześniej otrzymane związki bez powtarzania ich syntezy od początku.

Zadanie 12.21

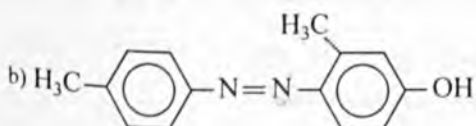
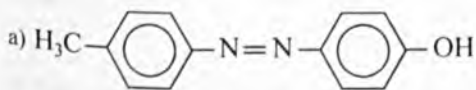
Wychodząc z benzenu lub toluenu i wykorzystując reakcje soli diazoniowych, zaproponuj schematy syntez następujących związków:

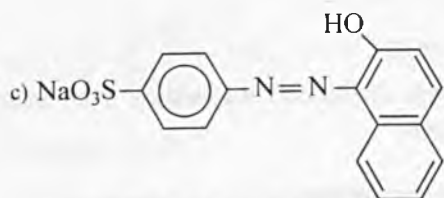
- a) *o*-krezolu, d) *m*-dichlorobenzenu, g) $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$,
b) *p*-krezolu, e) *m*-chlorobenzonitrylu, h) 3,5-dibromoaniliny,
c) *m*-krezolu, f) *m*-jodofenolu, i) 1,3-dibromo-2-jodobenzenu.

W kolejnych przykładach można stosować jako substraty wcześniej otrzymane związki bez powtarzania ich syntezy od początku.

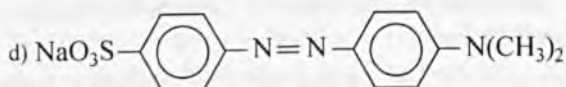
Zadanie 12.22

Zaproponuj pełną syntezę następujących barwników azowych, wychodząc z odpowiednich węglowodorów:

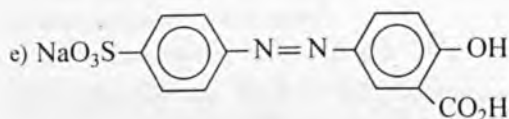




Oranż β -naftolowy (Oranż II)



Oranż metylowy (Heliantyna)



Żółcień alizarynowa

Zadanie 12.23

Napisz równania prostych reakcji, na podstawie których można odróżnić od siebie związki podane parami:

- benzyloamina i benzamid,
- p*-toluidyna i *N*-metyloanilina,
- benzyloamina i anilina,
- dietyloamina i trietyloamina,
- tributyloamina i *N,N*-dimetyloanilina,
- chlorek tetrametyloamoniowy i wodorotlenek tetrametyloamoniowy.

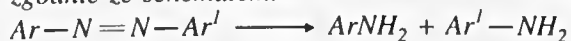
Zadanie 12.24

Omów (krótko) tryb postępowania przy rozdzielaniu na drodze chemicznej następujących mieszanin:

- cykloheksyloamina + cykloheksanol,
- anilina + *N,N*-dimetyloanilina,
- 2-naftyloamina + 2-naftol + naftalen,
- kwasy *p*-nitrobenzoesowy + kwas *p*-aminobenzoesowy.

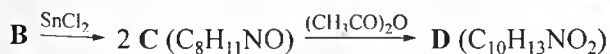
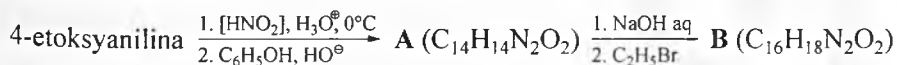
Zadanie 12.25

Azozwiązki można zredukować do odpowiednich amin, np. za pomocą SnCl_2 , zgodnie ze schematem:



Reakcja ta jest niekiedy wykorzystywana w syntezie amin.

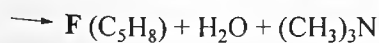
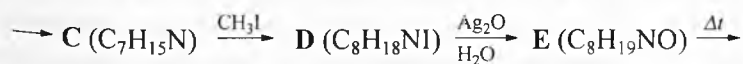
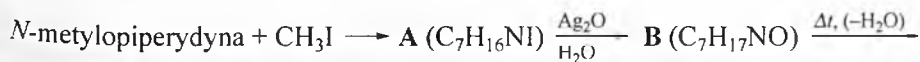
Uzupełnij podany schemat syntezy związku **D**.



Produkt **D**, o nazwie handlowej *fenacetyna*, jest jednym z leków o działaniu przeciwbólowym i przeciwzapalnym; podaj nazwę chemiczną fenacetyny.

Zadanie 12.26

Podaj wzory i nazwy związków oznaczonych na schemacie literami **A–F**.



13

ZADANIA DODATKOWE

Zadanie 13.1

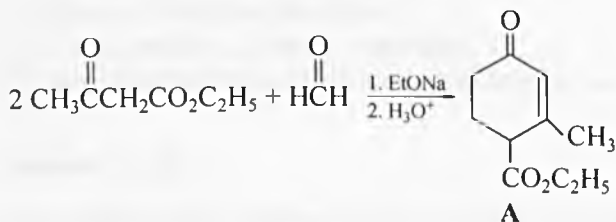
W reakcji Michaela zachodzącej między dibenzylidenoacetonem i malonianem dietylu można otrzymać trzy różne produkty addycji (addukty): **A** ($C_{24}H_{26}O_5$) lub **B** ($C_{31}H_{38}O_9$), lub **C** ($C_{24}H_{26}O_5$) – w zależności od proporcji substratów i warunków reakcji. Po hydrolizie i dekarboksylacji ze związku **A** otrzymuje się kwas 3,7-difenylo-5-oksohept-6-enowy, ze związku **B** – kwas 3,7-difenylo-5-oksononanodiowy, a ze związku **C** – kwas 2,6-difenylo-4-oksocykloheksano-1-karboksylowy.

Podaj wzory związków **A–C** oraz wyjaśnij przebieg każdej z tych reakcji, zwracając uwagę na proporcje substratów.

(Źródło: A. Zwierzak *Zadania i ćwiczenia z chemii organicznej*, cz. II, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 1997, s. 68 i 357)

Zadanie 13.2

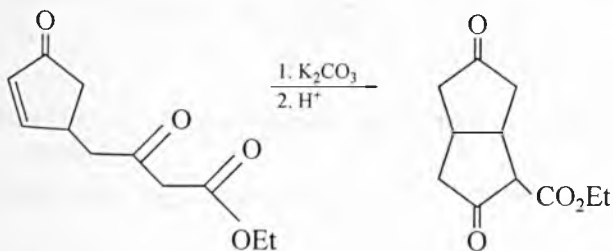
Związek o wzorze **A**, nazywany estrem Hagemanna, jest otrzymywany przez działanie $EtONa$ na mieszaninę acetylooctanu etylu i formaldehydu, a następnie ogrzewanie produktu w środowisku rozcieńczonego H_2SO_4 . Przedstaw schematy poszczególnych etapów tej syntezy.



(Źródło: J. McMurry *Chemia Organiczna*, PWN Warszawa, 2000 s. 936–937, tłumaczenie z języka angielskiego)

Zadanie 13.3

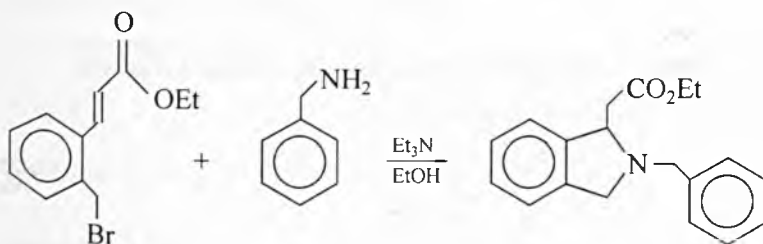
Wyjaśnij przebieg następującej syntezy:



(Źródło: W.C. Groutas *Organic Reaction Mechanisms*, J. Wiley & Sons, Inc. New York 2000, s. 122 i 131)

Zadanie 13.4

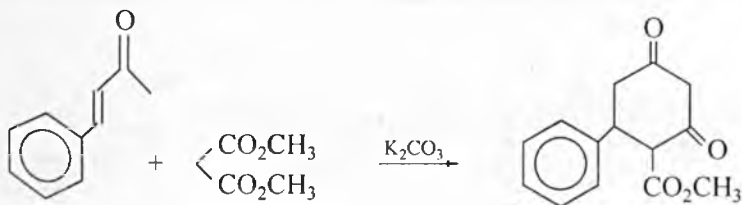
Wyjaśnij przebieg następującej syntezy:



(Źródło: jak wyżej, s. 120 i 127)

Zadanie 13.5

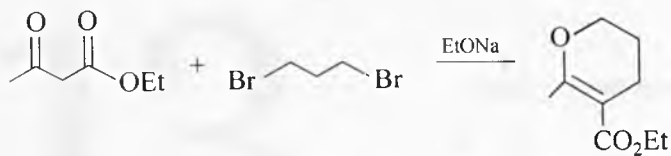
Wyjaśnij przebieg następującej syntezy:



(Źródło: jak wyżej, s. 146 i 162)

Zadanie 13.6

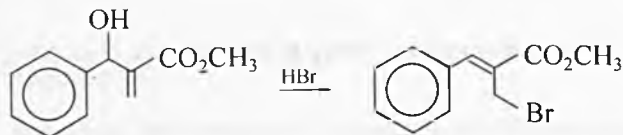
Wyjaśnij przebieg następującej syntezy:



(Źródło: jak wyżej, s. 101 i 108)

Zadanie 13.7

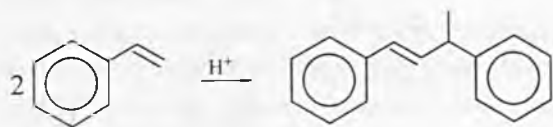
Wyjaśnij przebieg następującej reakcji:



(Źródło: jak wyżej, s. 55 i 66)

Zadanie 13.8

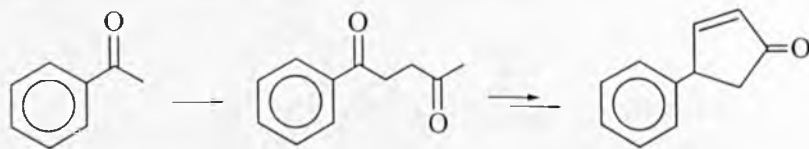
Wyjaśnij przebieg reakcji „dimeryzacji” styrenu w środowisku kwaśnym.



(Źródło: jak wyżej, s. 20)

Zadanie 13.9

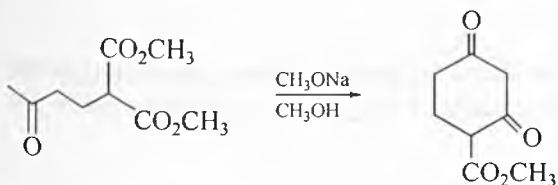
Zaproponuj schemat przeprowadzenia następującej kilkietapowej syntezy, w której jednym z substratów jest acetofenon.



(Źródło: jak wyżej, s. 21 i 22)

Zadanie 13.10

a) Wyjaśnij przebieg następującej reakcji:

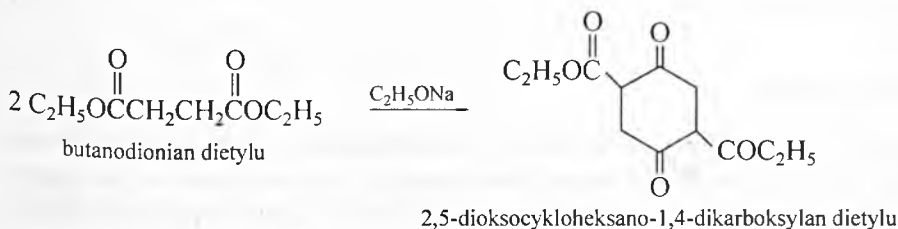


b) Otrzymaj również substrat do tej reakcji z typowych odczynników organicznych.

(Źródło: jak wyżej, s. 143 i 157)

Zadanie 13.11

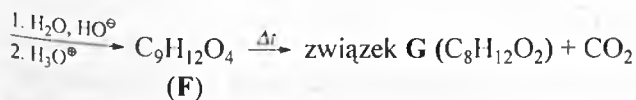
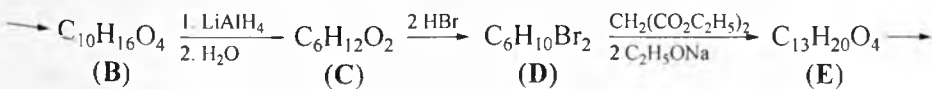
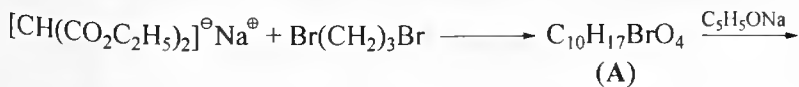
Wyjaśnij przebieg następującej reakcji:



(Źródło: jak wyżej, s. 144 i 157)

Zadanie 13.12

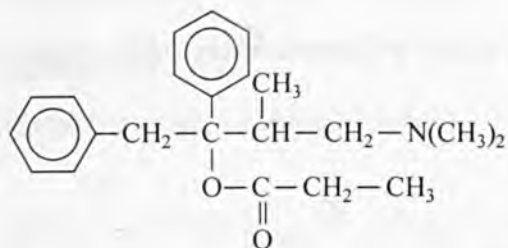
Związek G, zbudowany z dwóch czterocłonowych pierścieni, został otrzymany w sposób podany poniżej. Napisz schematy poszczególnych etapów tej syntezy.



(Źródło: T.W.G. Solomons *Organic Chemistry*, J. Wiley & Sons, Inc. New York 1996, s. 896)

Zadanie 13.13

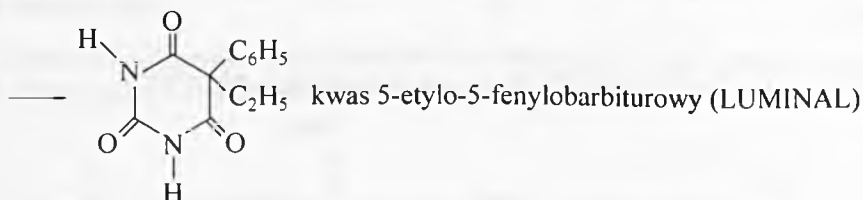
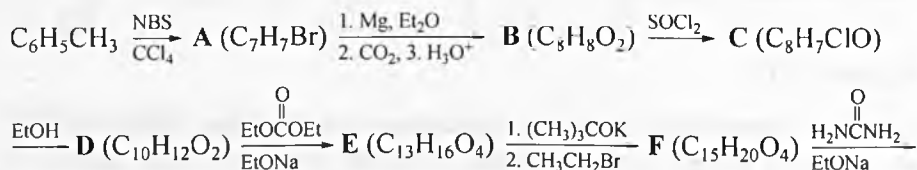
Stosując jako podstawowy substrat keton etylowo-fenylowy, zaproponuj drogę syntezy DARVONU (wzór podany niżej), który w postaci chlorowodoru jest lekiem przeciwbólowym.



(Źródło: jak wyżej, s. 897)

Zadanie 13.14

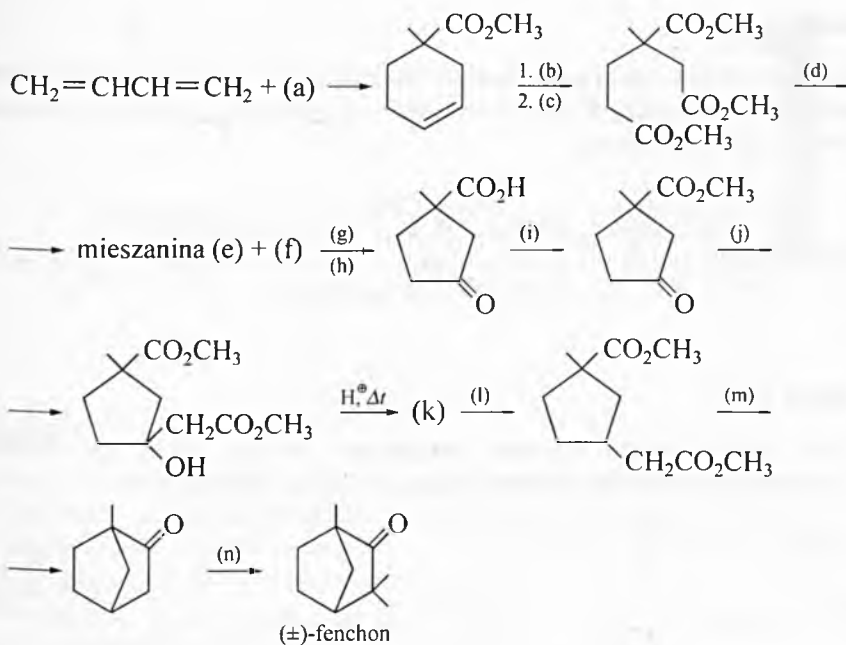
Jedną z metod syntezy LUMINALU, leku o działaniu uspakajającym i nasennym, który jest pochodną kwasu barbiturowego, przedstawiono na poniższym schemacie; uzupełnij ten schemat, podając wzory i nazwy związków oznaczonych literami A–F.



(Źródło: jak wyżej, s. 890)

Zadanie 13.15

(+)-Fenchon jest naturalnym ketonem terpenowym, występującym w olejku koprowym. Jedną z metod syntezy racemicznego fenchonu przedstawiona jest na poniższym schemacie. Podaj odczynniki, warunki reakcji oraz budowę wszystkich związków pośrednich.



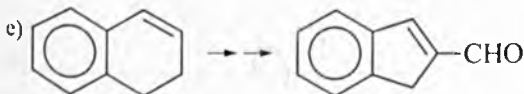
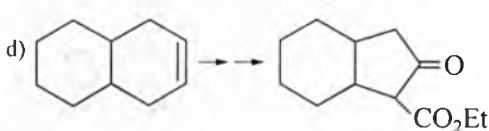
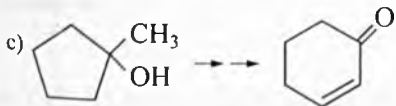
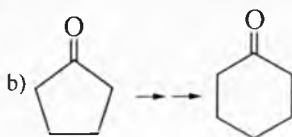
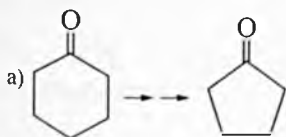
(Źródło: jak wyżej, s. 897 i A-8, zad. 19-39)

Zadanie 13.16

Zaproponuj schemat kilkietapowej syntezy 1-fenylheksa-1,3,5-trieniu, w której substratami są: toluen i alkohole do C3.

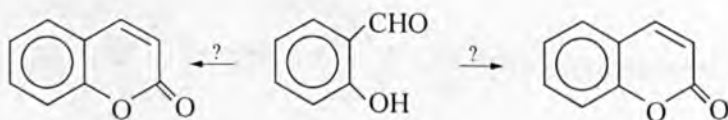
Zadanie 13.17

Zaproponuj sposoby wykonania następujących przekształceń:



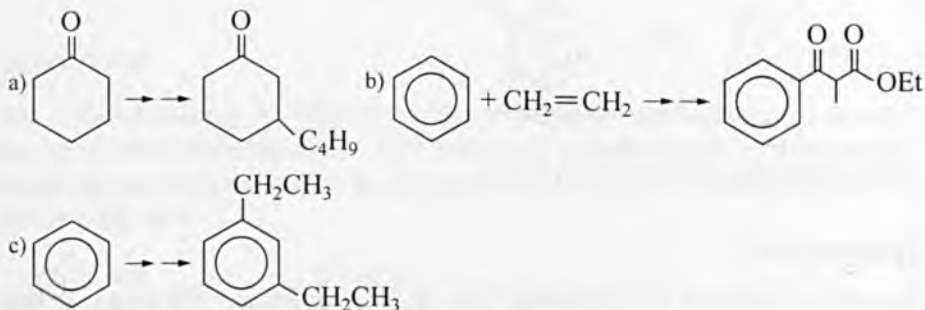
Zadanie 13.18

Kumarynę można otrzymać dwiema metodami; w obu reakcjach jednym z substratów jest aldehyd salicylowy. Jakie są pozostałe substraty w obu reakcjach? Podaj ich schematy.



Zadanie 13.19

W jaki sposób można wykonać następujące syntezy? Podaj ich schematy (w syntezach tych można stosować inne, niezbędne reagenty).



ALKANY I CYKLOALKANY

1

ROZWIĄZANIA ZADAŃ

Zadanie 1.1

- a) 3-etylo-4-metyloheksan,
c) 4,6-dietylo-2,2,5-trimetylooktan,
e) 2,2,6-trimetylo-4-propylooktan,
g) 3,3,5-trietylo-5,7,9-tris(1-metyloetylo)dodekan,
h) 5-(2,2-dimetylopropylo)-3-etylo-4-metylononan^{*)},
i) 2-metylo-4-(1-metylopropylo)oktan,
j) 6-etylo-2,2,5-trimetylo-4-propylooktan.
- b) 2-metylo-4-propyloheptan,
d) 4-etylo-2,3,6-trimetyloheptan,
f) 3,4-dietylo-2,2,5-trimetyloheksan,

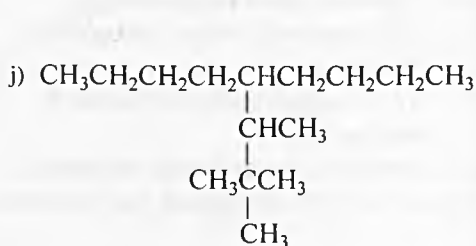
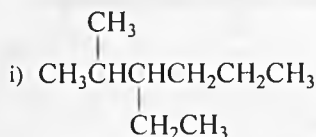
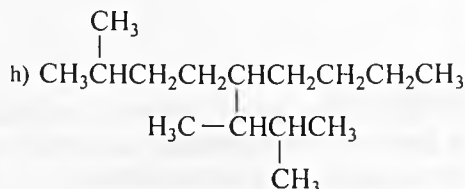
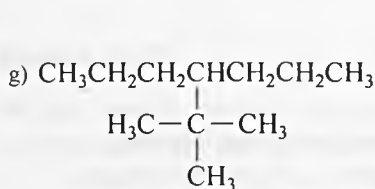
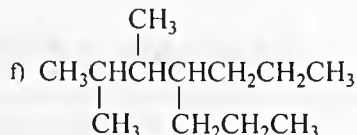
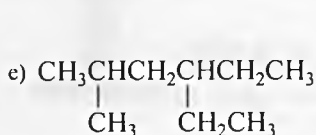
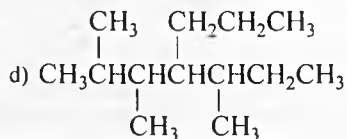
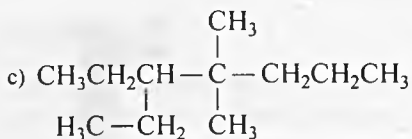
Zadanie 1.2

- a) $\text{CH}_3\text{CH}-$
|
 CH_3
1-metyloetyl
- b) $\text{CH}_3\text{CHCH}_2-$
|
 CH_3
2-metylopropyl
- c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-$
|
 CH_3
1-metylopropyl
- d) $\text{CH}_3\text{C}-$
|
 CH_3
|
 CH_3
1,1-dimetyloetyl
- e) $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$
|
 CH_3
3-metylobutyl
- f) CH_3CCH_2-
|
 CH_3
2,2-dimetylopropyl

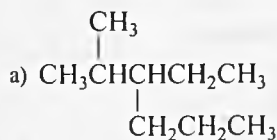
Zadanie 1.3

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- b) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

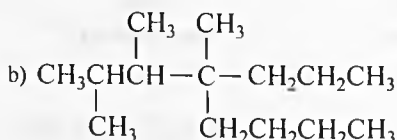
^{*)} 2,2-Dimetylopropyl, jako złożoną grupę alkilową, wymienia się w nazwie pod literą „d”.



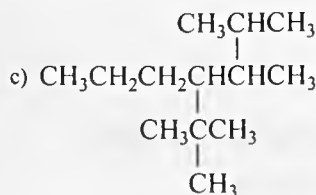
Zadanie 1.4



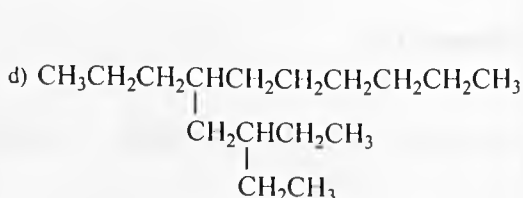
3-etylo-2-metyloheksan



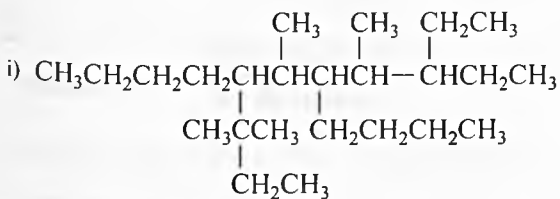
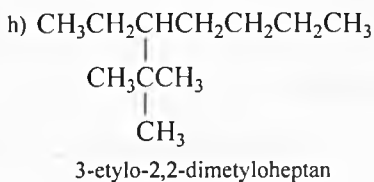
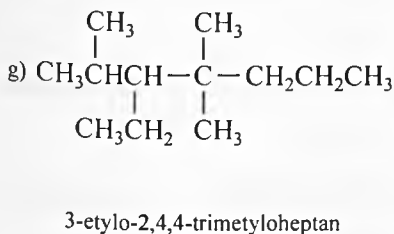
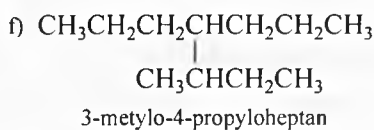
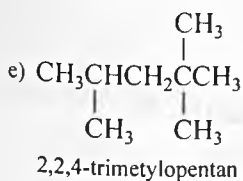
2,3,4-trimetylo-4-propyloktan



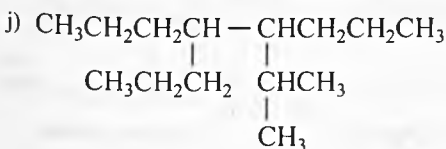
4-(1,1-dimetyloetylo)-2,3-dimetyloheptan



3-etylo-5-propyloundekan



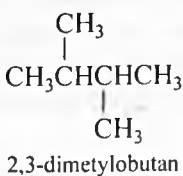
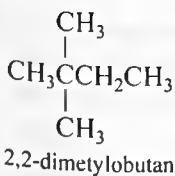
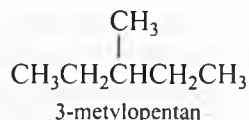
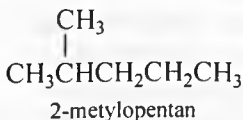
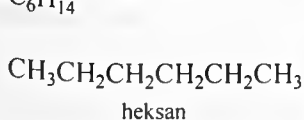
5-butylo-7-(1,1-dimetylopropylo)-3-etylo-4,6-dimetyloundekan



4-izopropylo-5-propylooktan lub 4-(1-metyloetylo)-5-propylooktan*)

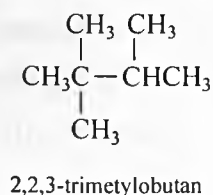
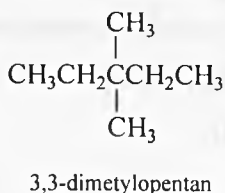
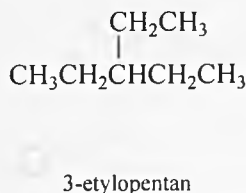
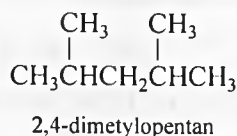
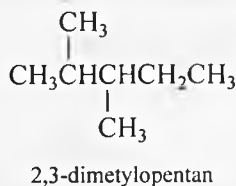
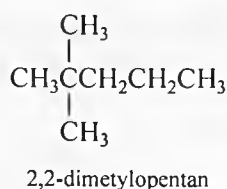
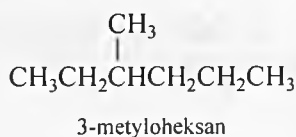
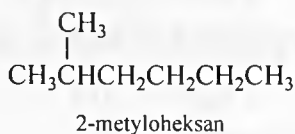
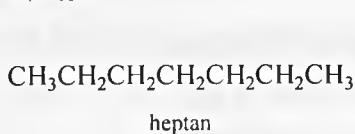
Zadanie 1.5

a) C_6H_{14}



*) W przypadku identycznego położenia dwóch łańcuchów bocznych, niższy lokant przypisuje się grupie o nazwie zgodnej z kolejnością alfabetyczną.

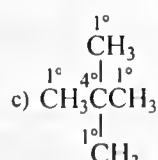
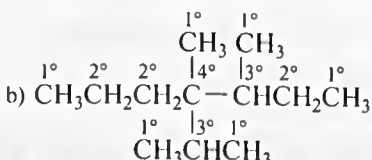
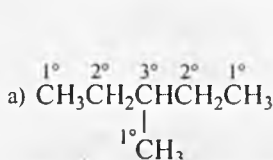
b) C₇H₁₆

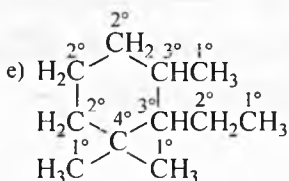
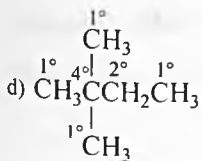


Zadanie 1.6

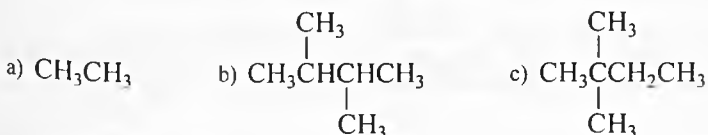
- 2-metylobutyl (grupa pierwszorzędowa),
- 3-metylobutyl (grupa pierwszorzędowa),
- 1,2-dimetylopropyl (grupa drugorzędowa),
- 2-etylobutyl (grupa pierwszorzędowa),
- 1,2-dimetylobutyl (grupa drugorzędowa),
- 1-etylo-1-metylopropyl (grupa trzeciorzędowa).

Zadanie 1.7

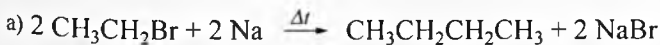




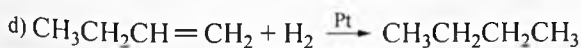
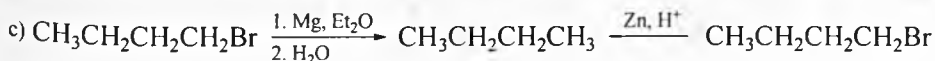
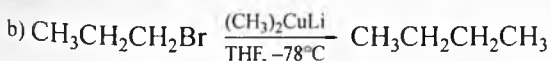
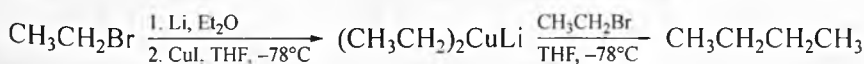
Zadanie 1.8



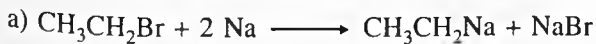
Zadanie 1.9



lub



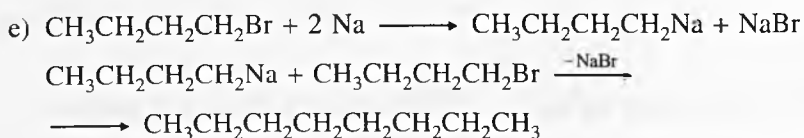
Zadanie 1.10



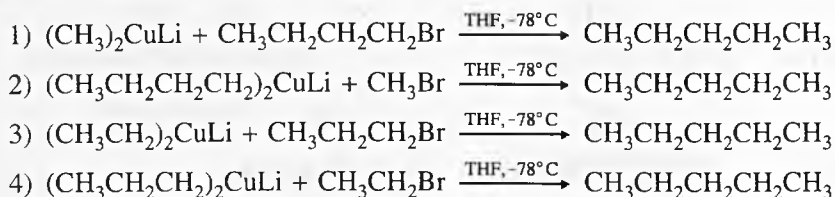
b) 2-Metylobutanu nie można otrzymać w reakcji Wurtza, ponieważ jest to alkan niesymetryczny; metoda ta jest skuteczna jedynie w przypadku otrzymywania alkanów o budowie symetrycznej i parzystej liczbie atomów węgla.

c) 2,3-Dimetylobutanu nie można otrzymać w reakcji Wurtza; w reakcji tej substratami mogą być jedynie pierwszorzędowe halogenki alkilowe.

d) Heptanu nie można otrzymać w reakcji Wurtza – jest to alkan o nieparzystej liczbie atomów węgla.

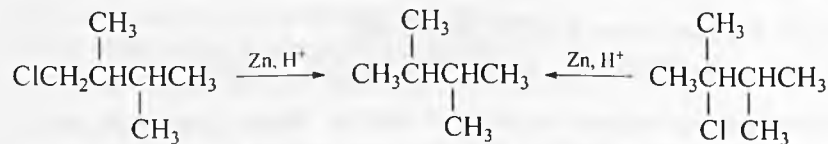
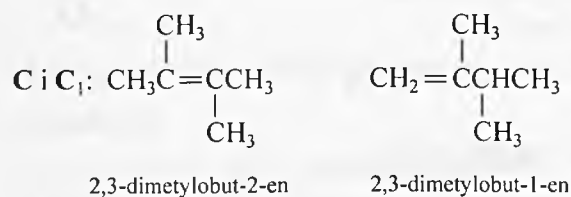
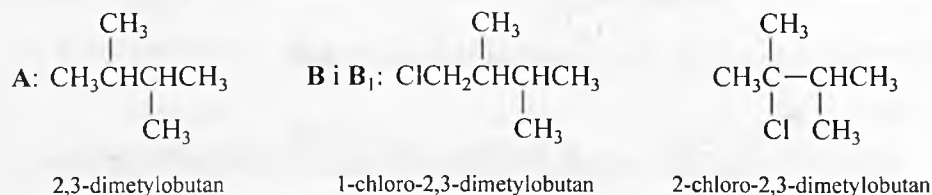


Zadanie 1.11

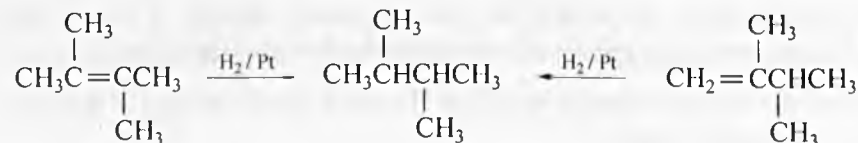


Zadanie 1.12

Szukany alkan A to 2,3-dimetylobutan.

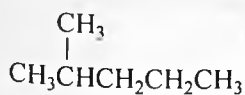


(inne odczynniki redukujące: H_2 / Pd lub LiAlH_4)

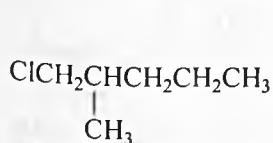


Zadanie 1.13

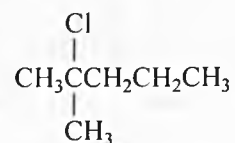
Szukany alkan to 2-metylopentan.



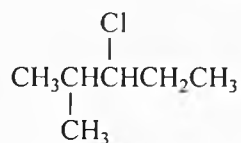
Wzory chlorków alkilowych:



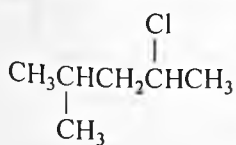
1-chloro-2-metylopentan



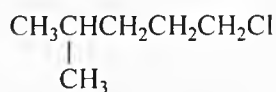
2-chloro-2-metylopentan



3-chloro-2-metylopentan

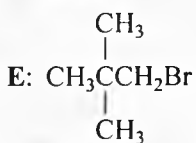
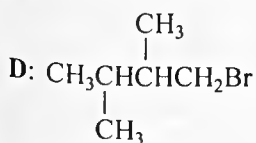
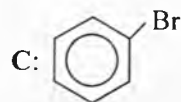


2-chloro-4-metylopentan

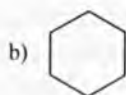
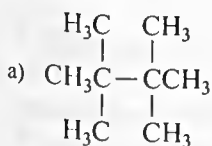


1-chloro-4-metylopentan

Zadanie 1.14



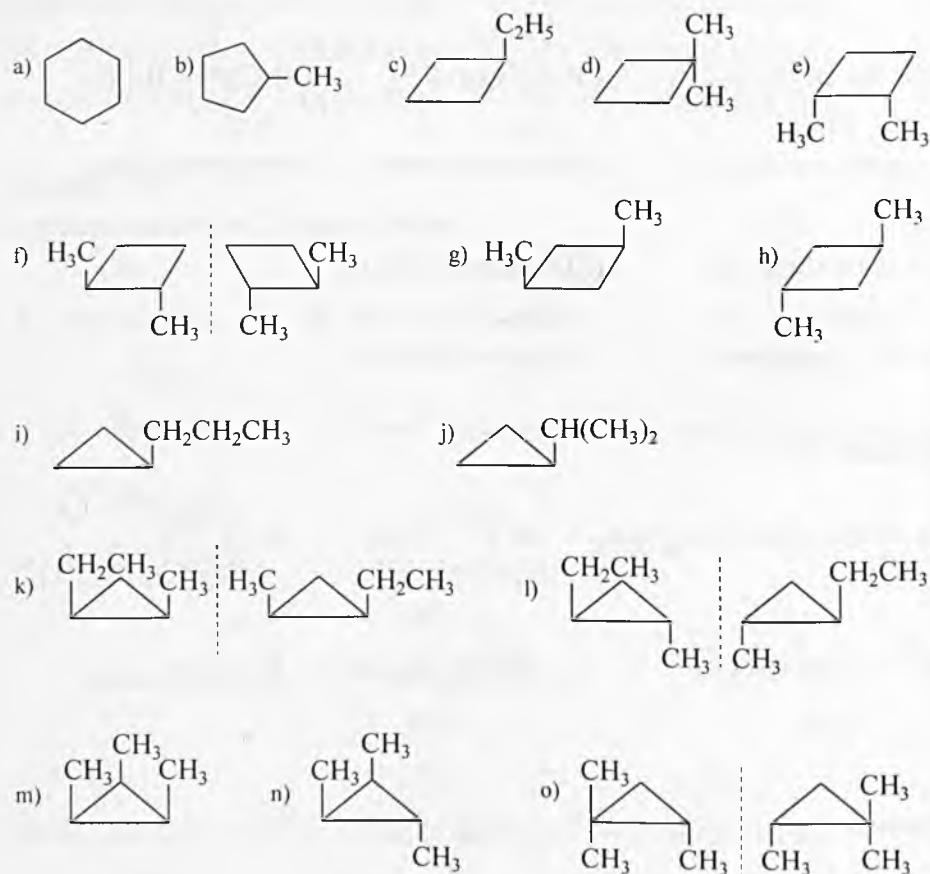
Zadanie 1.15



Zadanie 1.16

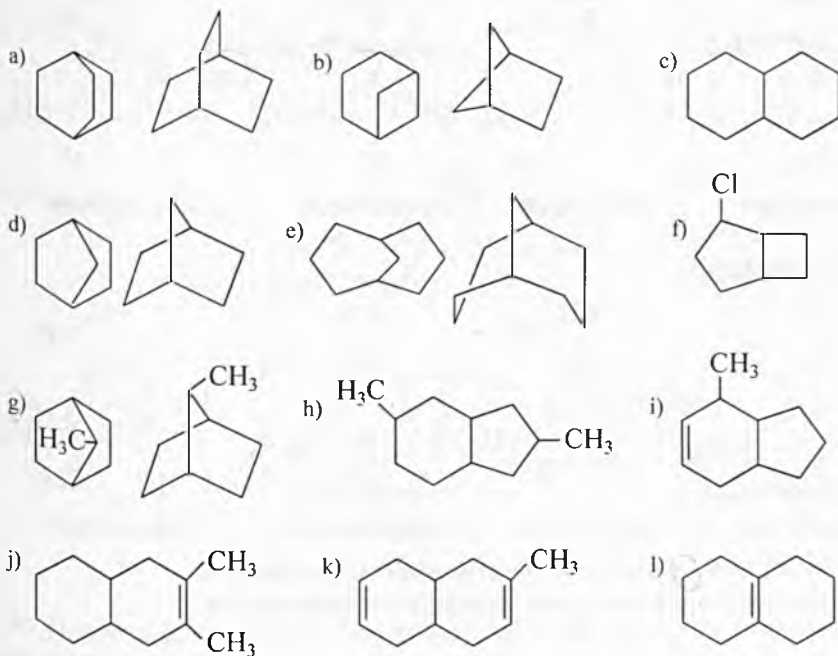
- a) metylocyklopentan, b) 1-*tert*-butylo-2-metylocyklopentan,
 c) cykloptylocyklopentan, d) 1-etylo-3-metylocykloheksan,
 e) 4-chloro-2-etylo-1-metylocykloheksan,
 f) 1-chloro-2,4-dimetylocykloheksan.

Zadanie 1.17



- a) cykloheksan, b) metylocyklopentan, c) etylocyklobutan, d) 1,1-dimetylocyklobutan, e) *cis*-1,2-dimetylocyklobutan, f) *trans*-1,2-dimetylocyklobutan (dwa enancjomery), g) *cis*-1,3-dimetylocyklobutan, h) *trans*-1,3-dimetylocyklobutan, i) propylocyklopropan, j) izopropylocyklopropan, k) *cis*-1-etylo-2-metylocyklopropan (dwa enancjomery), l) *trans*-1-etylo-2-metylocyklopropan (dwa enancjomery), m) *cis/cis*-1,2,3-trimetylocyklopropan, n) *cis/trans*-1,2,3-trimetylocyklopropan, o) 1,1,2-trimetylocyklopropan (dwa enancjomery).

Zadanie 1.18

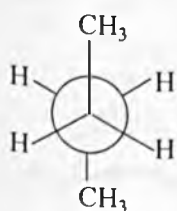


Zadanie 1.19

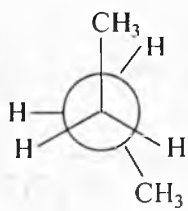
- 2-metylobicyklo[2.2.1]heptan,
- 1,3-dimetylobicyklo[2.2.1]heptan,
- 9-etylo-2,8-dimetylobicyklo[4.4.0]dekan,
- 3,6-dimetylobicyklo[3.1.1]heptan,
- 1,2,5-trimetylobicyklo[2.2.2]oktan,
- 2,9-dimetylobicyklo[4.3.0]non-3-en,
- 3,4-dimetylobicyklo[4.4.0]deka-3,8-dien,
- 1,4-dimetylobicyklo[2.2.1]hept-2-en,
- 2-metylobicyklo[2.2.2]okta-2,5-dien.

Zadanie 1.20

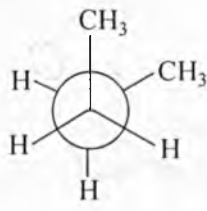
- a) butan



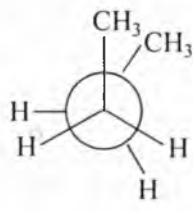
antyperiplanarna



antyklinalna

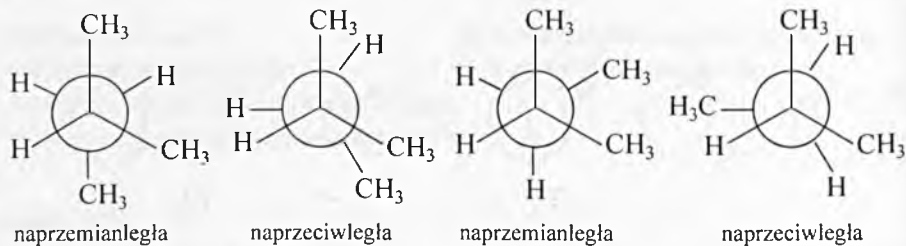


synklinalna

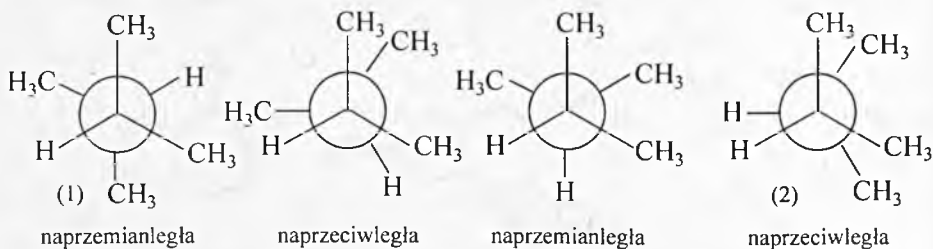


synperiplanarna

b) 2-metylobutan



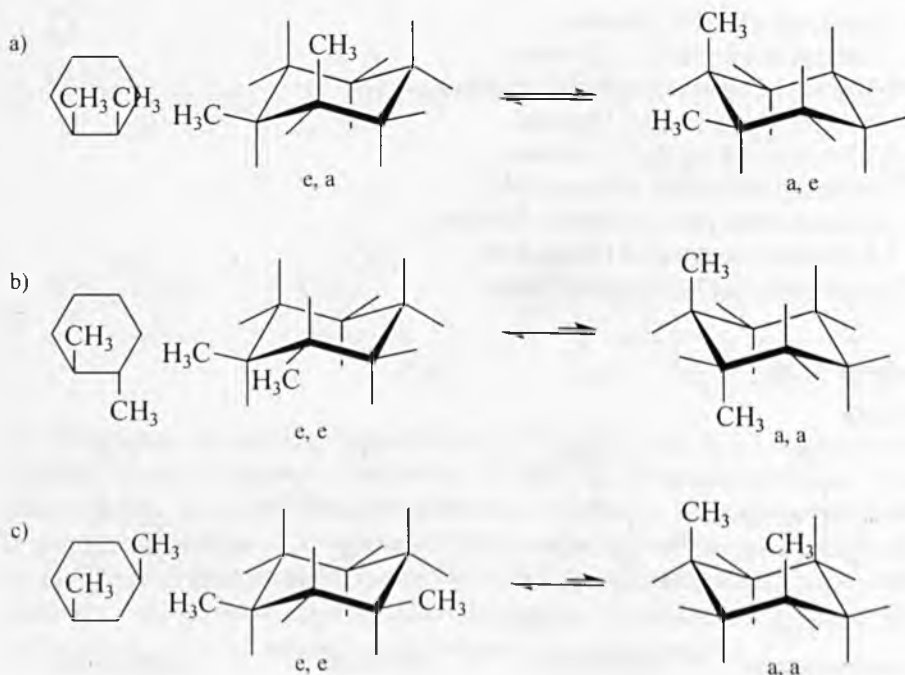
c) 2,3-dimetylobutan

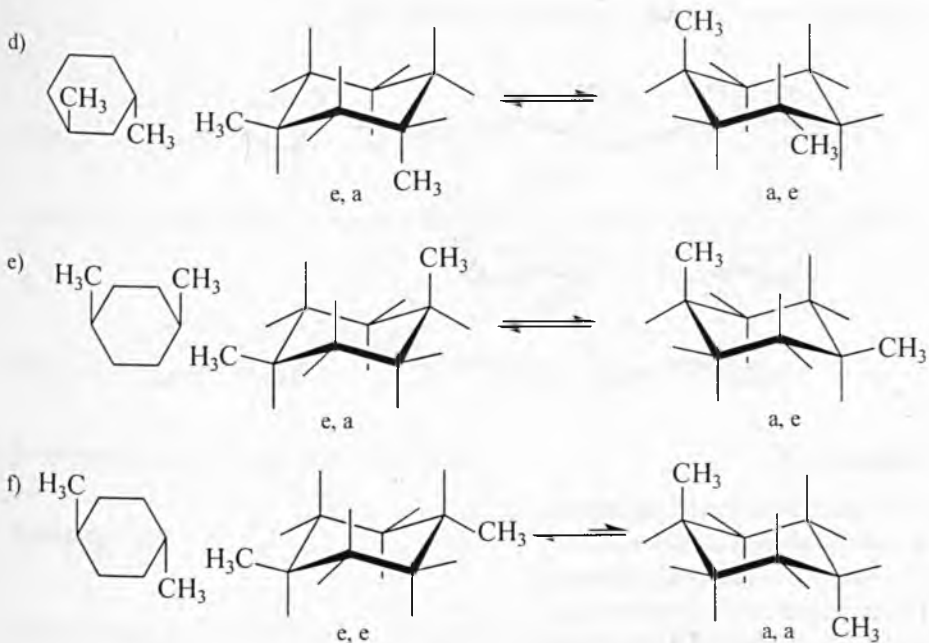


(1) – maksymalna liczba grup metylowych w położeniach antyperiplanarnych,

(2) – maksymalna liczba grup metylowych w położeniach synperiplanarnych.

Zadanie 1.21



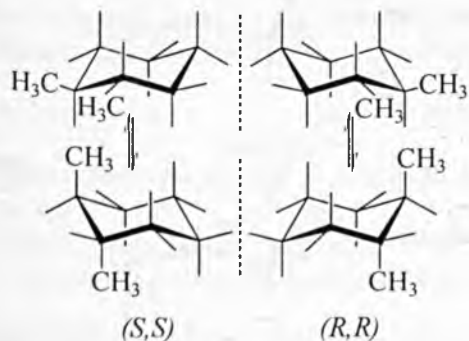


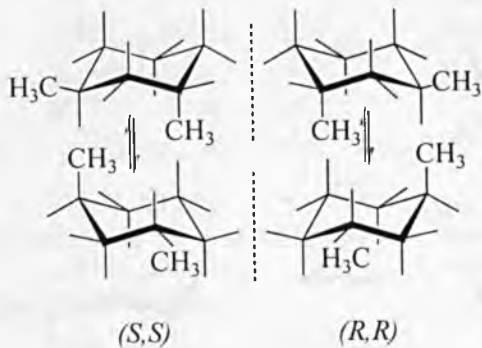
W przykładach b), c) i f) konformacje diekwatorialne (e,e) są trwalsze od konformacji diaksjalnych (a,a); w pozostałych przykładach trwałość obu konformacji (e,a i a,e) jest taka sama.

Zadanie 1.22

Chiralne są: b) *trans*-1,2-dimetylocykloheksan oraz d) *trans*-1,3-dimetylocykloheksan.

Enancjomery *trans*-1,2-dimetylocykloheksanu (zadanie 1.21b)



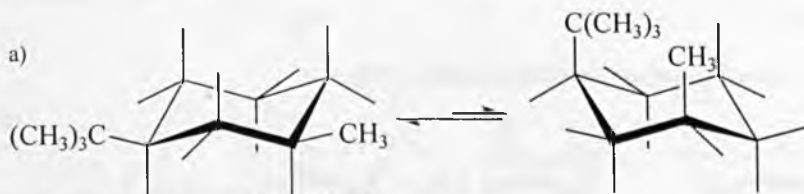


Zadanie 1.23

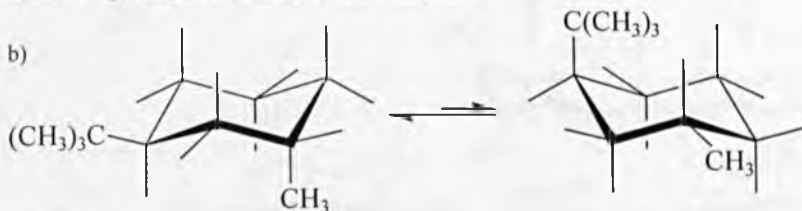
- A: *trans*-1,3-dimetylocykloheksan,
- B: *cis*-1,2-dimetylocykloheksan,
- C: *trans*-1,2-dimetylocykloheksan,
- D: *cis*-1,3-dimetylocykloheksan,
- E: *trans*-1,4-dimetylocykloheksan,
- F: *cis*-1,4-dimetylocykloheksan,
- G: *trans*-1,2-dimetylocykloheksan,
- H: *cis*-1,2-dimetylocykloheksan,
- I: *trans*-1,3-dimetylocykloheksan.

Chiralne związki to: *trans*-1,3-dimetylocykloheksan (para enancjomerów to A i I) oraz *trans*-1,2-dimetylocykloheksan (para enancjomerów to C i G).

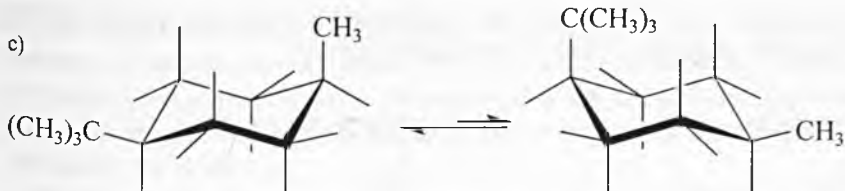
Zadanie 1.24



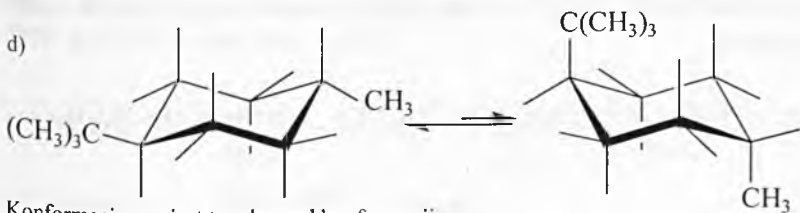
Konformacja e, e jest trwalsza od konformacji a, a.



Konformacja, w której grupa *tert*-butylowa znajduje się na wiązaniu ekwatorialnym jest trwalsza.

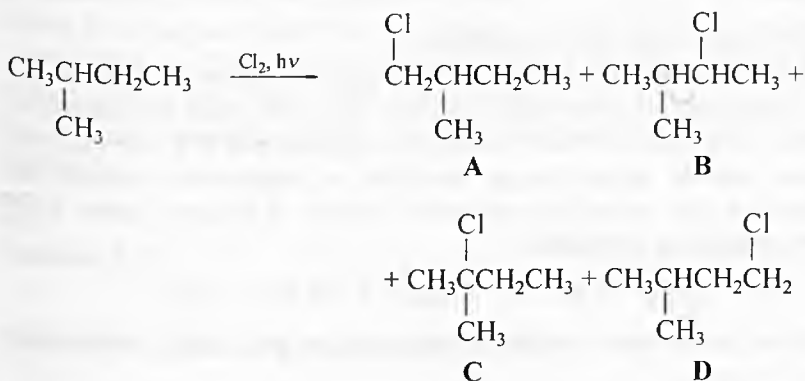


Konformacja, w której grupa *tert*-butylowa znajduje się na wiązaniu ekwatorialnym jest trwalsza.



Konformacja e, e jest trwalsza od konformacji a, a.

Zadanie 1.25



A: 1-chloro-2-metylobutan

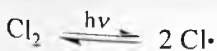
C: 2-chloro-2-metylobutan

B: 2-chloro-3-metylobutan

D: 1-chloro-3-metylobutan

Jest to reakcja substytucji rodnikowej, obejmująca następujące etapy:

1. Inicjacja łańcucha reakcji – to rozpad cząsteczki chloru na dwa atomy



2. Wzrost łańcucha reakcji – obejmuje dwie, cyklicznie powtarzające się reakcje:

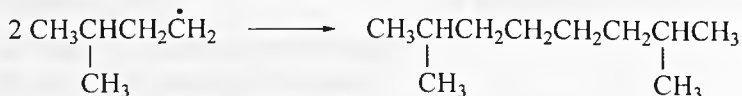
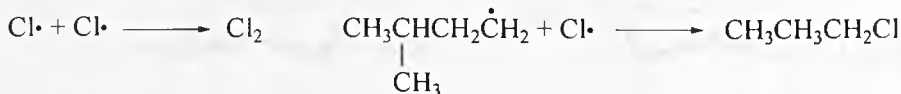
a) etap pierwszy, najwolniejszy, a więc decydujący o szybkości całego procesu – to utworzenie rodnika węglowego



b) etap drugi – to reakcja rodnika węglowego z cząsteczką chloru, prowadząca do produktu i odtworzenia atomu chloru



3. Przerywanie łańcucha reakcji – to wszelkie możliwe reakcje dwóch rodników (atomów)



Obliczenie procentowego składu produktów.

Cząsteczka 2-metylobutanu zawiera dziewięć pierwszorzędowych atomów wodoru (1°), dwa drugorzędowe atomy wodoru (2°) oraz jeden trzeciorzędowy atom wodoru (3°). Iloczyn liczby danego rodzaju atomów H i ich względnej reaktywności określa udział danego produktu w mieszaninie poreakcyjnej. Suma iloczynów dla wszystkich rodzajów atomów H stanowi zatem 100% mieszaniny powstałych produktów

$$(9 \cdot 1) + (2 \cdot 3,8) + (1 \cdot 5,0) = 9 + 7,6 + 5,0 = 21,6$$

Chcąc obliczyć procentowe udziały poszczególnych produktów, wykonujemy następujące działania:

$$\% \text{RCl}_{1^\circ} = \frac{9 \cdot 100\%}{21,6} = 41,67\%, \quad \% \text{RCl}_{2^\circ} = \frac{7,6 \cdot 100\%}{21,6} = 35,19\%$$

$$\% \text{RCl}_{3^\circ} = \frac{5,0 \cdot 100\%}{21,6} = 23,14\%$$

Zadanie 1.26

Cząsteczka izobutanu zawiera dziewięć 1° atomów wodoru i jeden 3° atom wodoru. Postępując w sposób analogiczny, jak w zadaniu 1.25, otrzymujemy wynik:

$$\% \text{RBr}_{1^\circ} = \frac{9 \cdot 100\%}{1609} = 0,56\%, \quad \% \text{RBr}_{3^\circ} = \frac{1600 \cdot 100\%}{1609} = 99,44\%$$

Z tego wynika, że reakcja bromowania izobutanu jest wysoce regioselektywna; bromek *tert*-butylu stanowi ponad 99% zawartości mieszaniny poreakcyjnej; pierwszorzędowy bromek izobutyłu powstaje w ilości śladowej. Spowodowane jest to bardzo dużą różnicą w reaktywności pozycji trzeciorzędowych i pierwszorzędowych (1600:1).

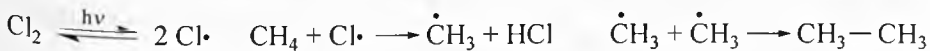
Cząsteczka 1,4-dimetylocykloheksanu zawiera sześć 1° atomów wodoru, osiem 2° atomów wodoru i dwa 3° atomy wodoru. Po wykonaniu analogicznych obliczeń uzyskujemy wynik:

$$\% \text{RBr}_{1^{\circ}} = \frac{6 \cdot 100\%}{3862} = 0,15\%, \quad \% \text{RBr}_{2^{\circ}} = \frac{656 \cdot 100\%}{3862} = 16,99\%$$

$$\% \text{RBr}_{3^{\circ}} = \frac{3200 \cdot 100\%}{3862} = 82,86\%$$

Z porównania procentowej zawartości produktów wynika, że reakcja bromowania 1,4-dimetylocykloheksanu jest mniej regioselektywna od reakcji bromowania izobutanu. Wprawdzie 3° bromozwiązek jest nadal głównym produktem reakcji (ok. 83%), ale udział drugorzędowej pochodnej jest znaczący – ok. 17% mieszaniny produktów (stosunek reaktywności pozycji 3° i 2° wynosi 1600:82).

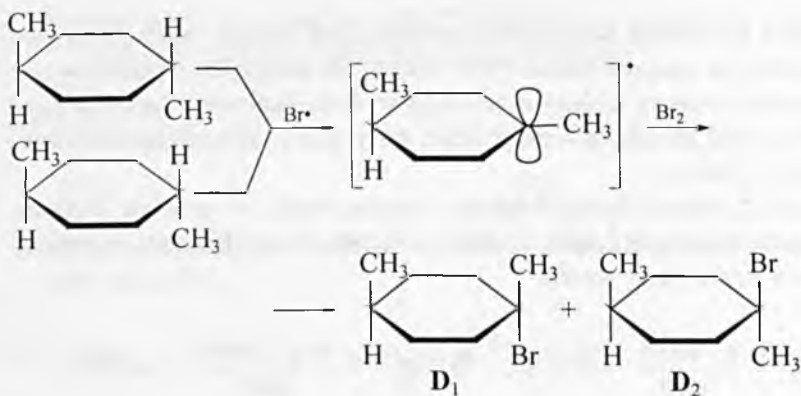
Zadanie 1.27



Chlorek etylu może powstać (w ilości śladowej) z etanu, który z kolei może być jednym z produktów tworzących się w fazie przerywania łańcucha reakcji substytucji rodnikowej (patrz zadanie 1.25).

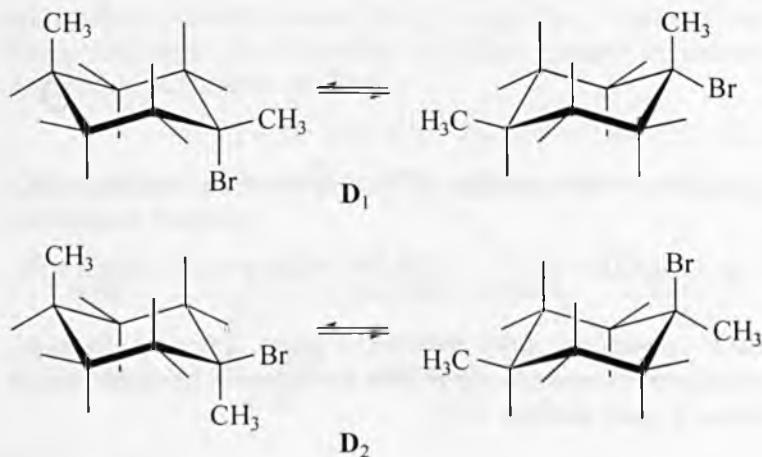
Zadanie 1.28

W reakcji obydwu stereoizomerów 1,4-dimetylocykloheksanu uzyskuje się mieszaninę diastereoizomerów 1-bromo-1,4-dimetylocykloheksanu **D**₁ i **D**₂, które różnią się położeniem grup metylowych względem płaszczyzny pierścienia cykloheksanowego: w izomerze **D**₁ grupy metylowe są w pozycji *cis*, a w izomerze **D**₂ – w pozycji *trans*.



Zarówno z izomeru *cis*-, jak i z izomeru *trans*- w pierwszym etapie reakcji powstaje taki sam, płaski rodnik, który w następnym etapie jest atakowany „od dołu” lub „od góry”. Dlatego w obu przypadkach otrzymujemy taką samą mieszaninę dwóch diastereoizomerów.

Atom węgla, na którym znajduje się niesparowany elektron, ma hybrydyzację sp^2 lub bardzo do niej zbliżoną; niesparowany elektron „przebywa” na orbitalu p , a więc zarówno na „dolnej”, jak i na „górnej” części tego orbitalu.

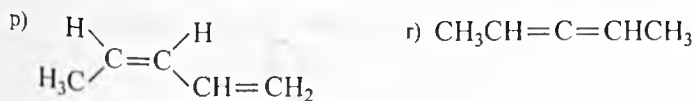
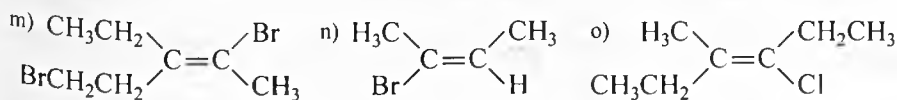
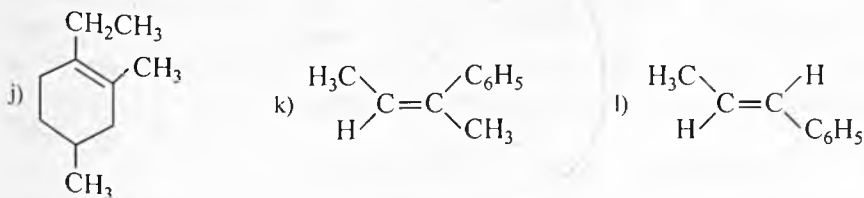
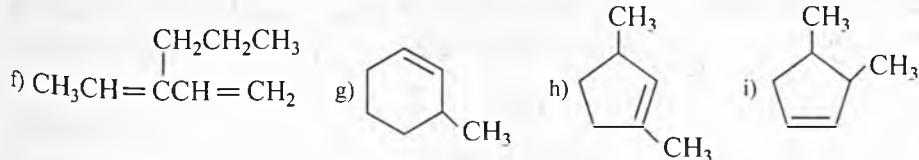
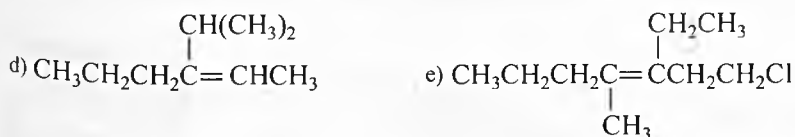
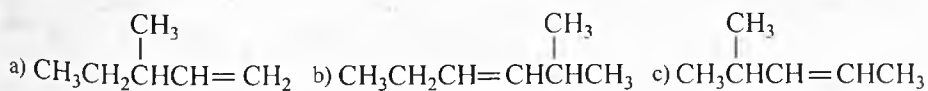


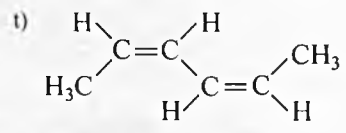
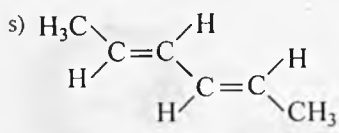
WĘGLOWODORY NIENASYCONE (ALKENY, ALKINY, DIENY)

2

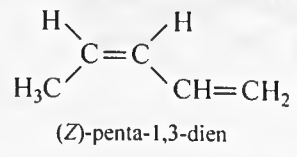
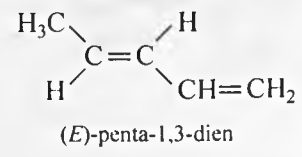
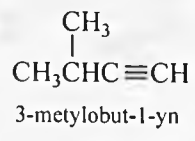
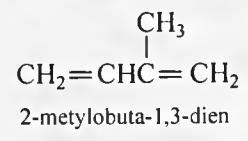
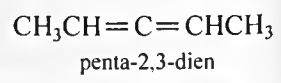
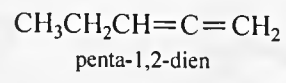
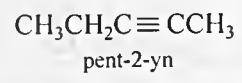
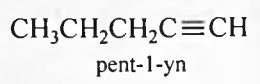
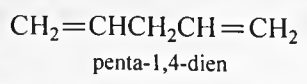
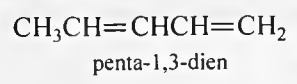
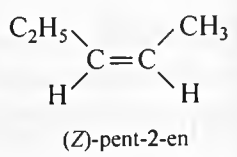
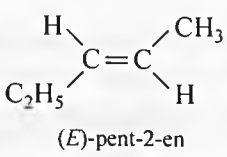
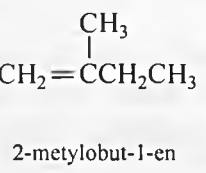
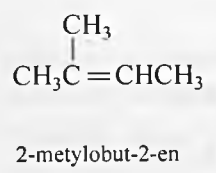
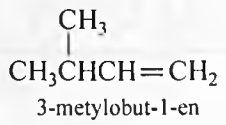
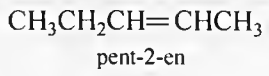
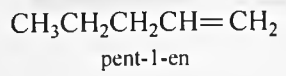
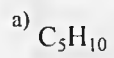
ROZWIĄZANIA ZADAŃ

Zadanie 2.1

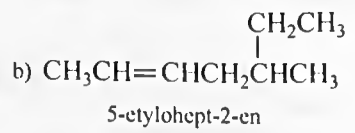
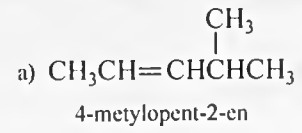


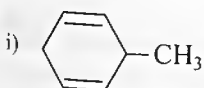
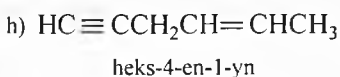
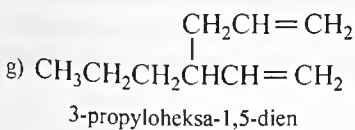
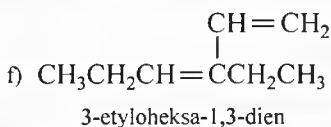
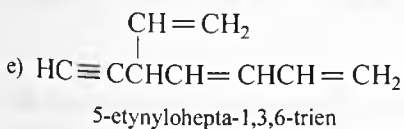
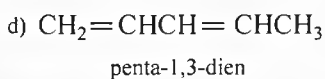
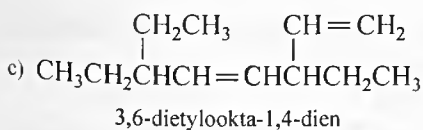


Zadanie 2.2

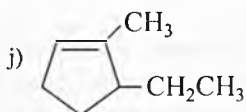


Zadanie 2.3

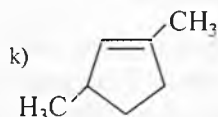




3-metylocykloheksa-1,4-dien



5-etylo-1-metylocyklopenten



1,3-dimetylocyklopenten

Zadanie 2.4

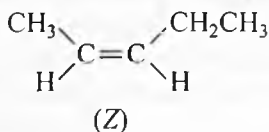
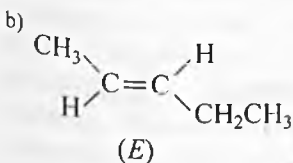
- a) etenyl (winyl),
b) prop-1-enyl,
c) prop-2-enyl (allil),
d) 1-metyloetenyl (izopropenyl),
e) but-1-enyl,
f) etynyl,
g) prop-2-ynyl,
h) but-2-enyl,
i) buta-1,3-dienyl,
j) cykloheks-2-enyl.

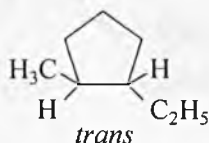
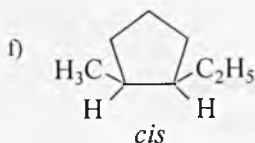
Zadanie 2.5

- a) 3-etylo-2-metylopent-1-en, b) 3-etylo-4-propyloheksa-1,5-dien, c) heks-1-en-5-yn, d) 3-propylohepta-1,5-dien, e) heks-4-en-1-yn, f) hept-2-en-5-yn, g) 3-metylocykloheksa-1,4-dien, h) 3,5-dimetylocykloheksen, i) 1,5-dimetylocyklopenten, j) 1,3-dimetylocyklopenten, k) (E)-3-bromo-4-chlorometyloheks-3-en.

Zadanie 2.6

Izomeria geometryczna (*cis/trans* lub *E/Z*) możliwa jest w przypadku b) i f).





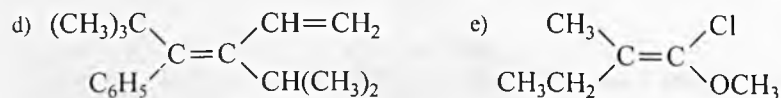
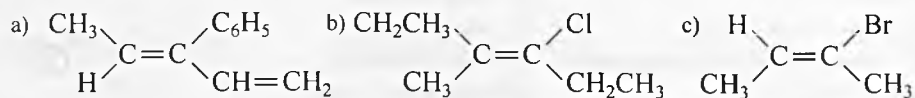
Zadanie 2.7

- a) (Z)-3-fenylopenta-1,3-dien, b) (Z)-1-chloro-1-metoksy-2-metylobut-1-en,
 c) kwas (E)-3-bromo-2-bromometylobut-2-enowy, d) kwas (Z)-3-bromo-2-bromometylo-3-jodoprop-2-enowy, e) (Z)-4-fenyl-5,5-dimetylo-3-(1-metyloetylo)heksa-1,3-dien, f) (Z)-4-chloro-2-hydroksymetylo-3-metoksybut-2-enonitryl.

Zadanie 2.8

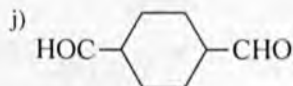
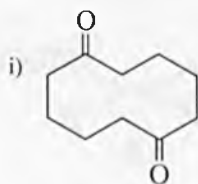
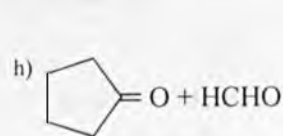
- a) izomery konstytucyjne, b) izomery konstytucyjne, c) stereoizomery E/Z,
 d) izomery konstytucyjne, e) stereoizomery cis/trans, f) izomery konstytucyjne,
 g) stereoizomery cis/trans, h) identyczne cząsteczki, i) różne konformacje tej samej cząsteczki, j) różne konformacje tej samej cząsteczki, k) stereoizomery E/Z.

Zadanie 2.9

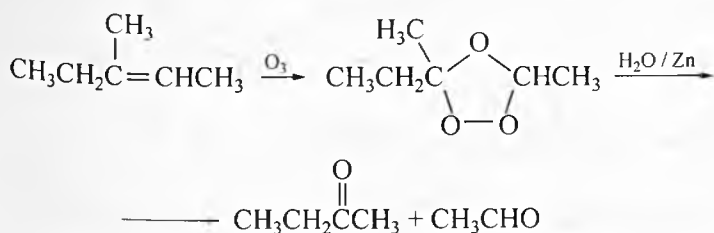


Zadanie 2.10

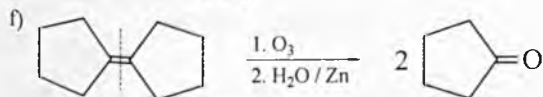
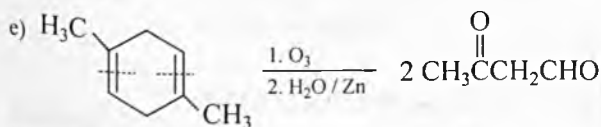
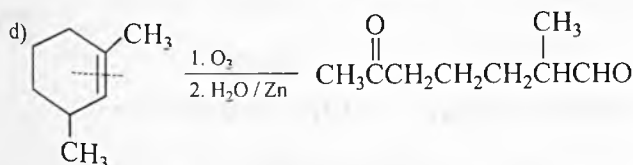
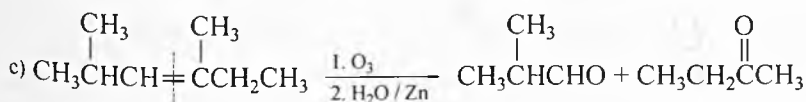
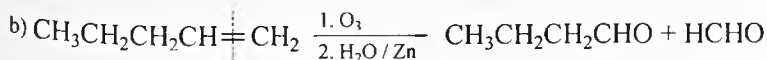
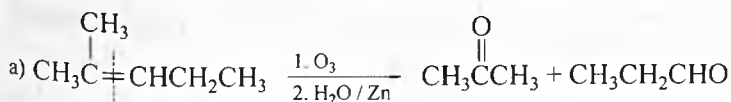
- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO}$, b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3 + \text{HCHO}$,
 c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$, d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$,
 e) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, f) $2 \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$,
 g) $2 \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{COCOCH}_3$,



Schemat reakcji ozonolizy (przykład a))

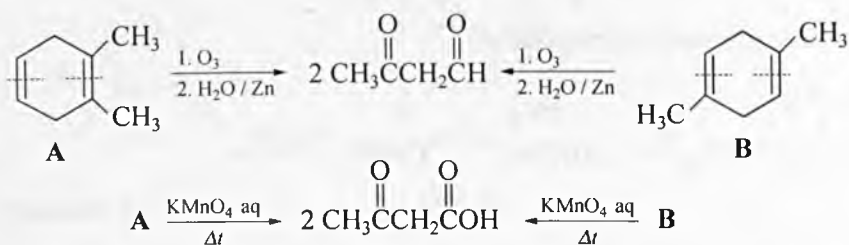


Zadanie 2.11

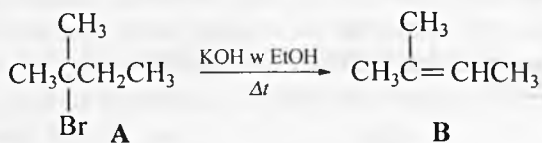
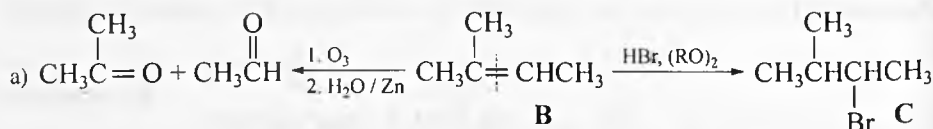


Zadanie 2.12

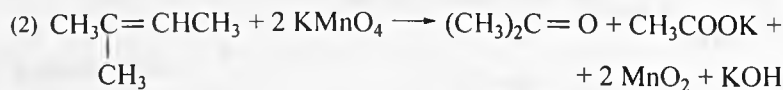
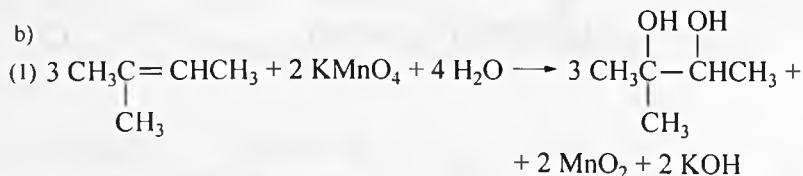
Porównanie wzorów sumarycznych substratu (C_8H_{12}) i produktu ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$) wskazuje, że z jednej cząsteczki substratu powstają dwie cząsteczki produktu, czyli że w substracie są dwa wiązania $\text{C}=\text{C}$; ponadto wzór sumaryczny substratu ($\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$) sugeruje, że może to być związek cykliczny. Warunki te spełniają dwa izomeryczne związki: 1,2-dimetylocykloheksa-1,4-dien **A** oraz 1,4-dimetylocykloheksa-1,4-dien **B**.



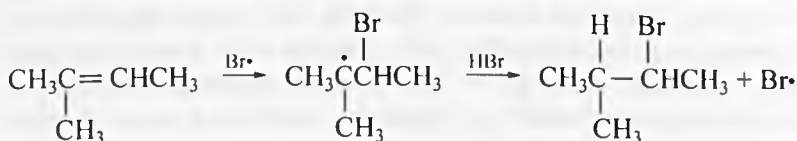
Zadanie 2.13



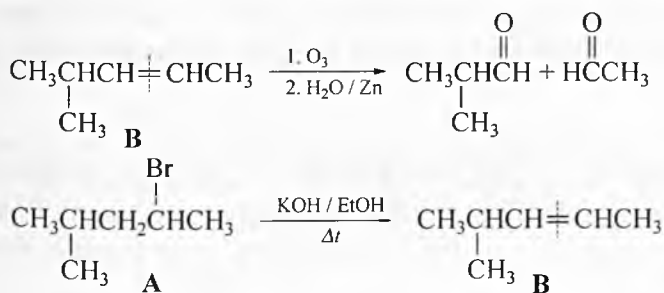
Nazwy: **A**: 2-bromo-2-metylobutan, **B**: 2-metylobut-2-en, **C**: 2-bromo-3-metylobutan



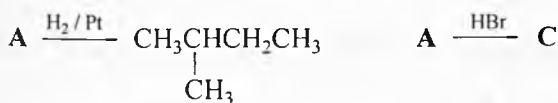
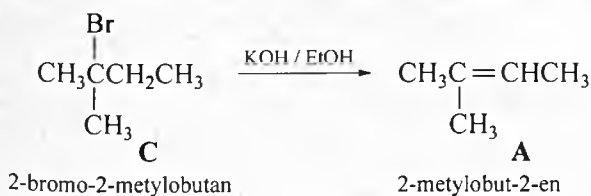
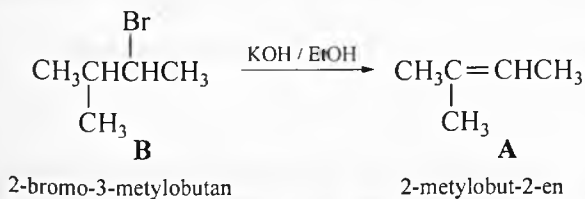
Mechanizm reakcji Kharascha



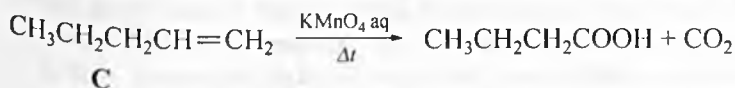
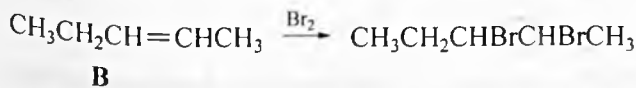
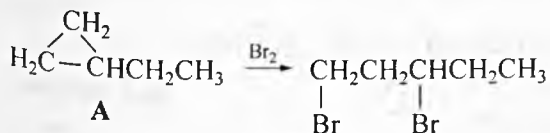
Zadanie 2.14



Zadanie 2.15

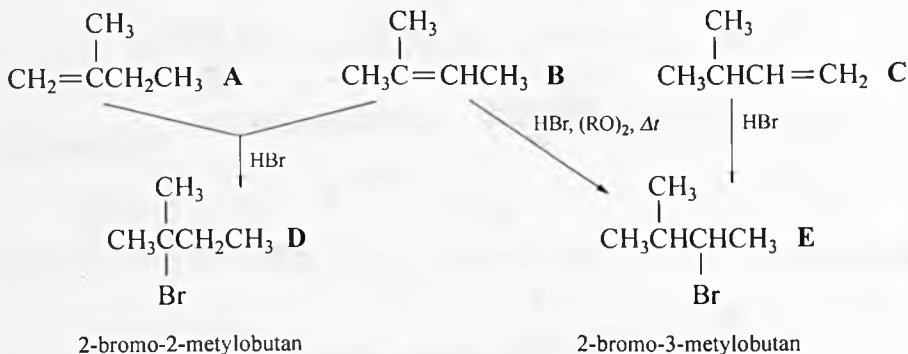


Zadanie 2.16

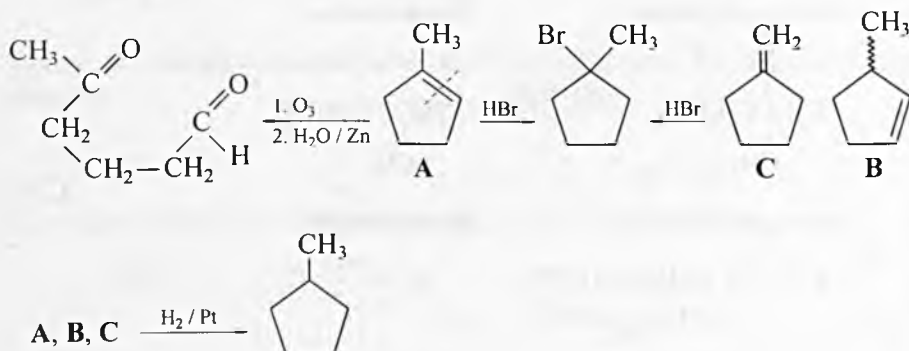


Zadanie 2.17

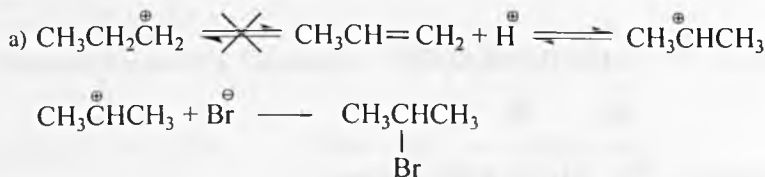
Warunki zadania spełniają: 2-metylobut-1-en (A), 2-metylobut-2-en (B) i 3-metylobut-1-en (C). Żaden ze związków A–C nie wykazuje izomerii *E/Z*.



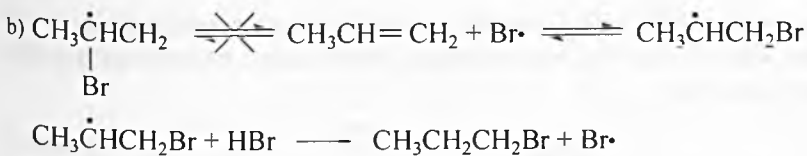
Zadanie 2.18



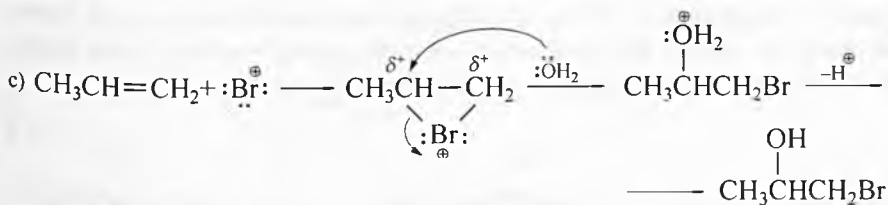
Zadanie 2.19



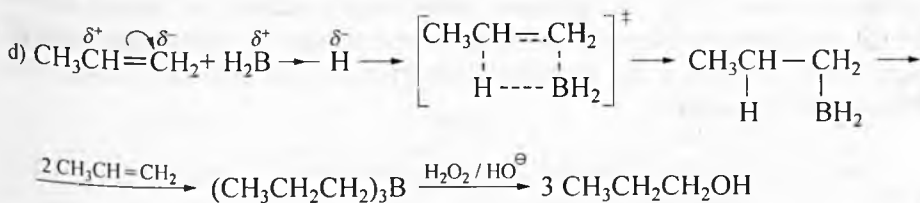
W pierwszym etapie reakcji proton łączy się preferencyjnie z niższ rzedowym atomem węgla, co prowadzi do utworzenia najtrwalszego z możliwych karbokationów (w tym przypadku karbokation 2° jest trwalszy od karbokationu 1°). Trwałość przejściowego karbokationu decyduje o regioselektywności reakcji.



W pierwszym etapie reakcji następuje atak atomu bromu na niżej rzędowy atom węgla, co prowadzi do utworzenia trwalszego (2°) rodnika węglowego. Trwałość powstającego rodnika decyduje o regioselektywności reakcji (generowanie atomu bromu – patrz zadanie 2.13).

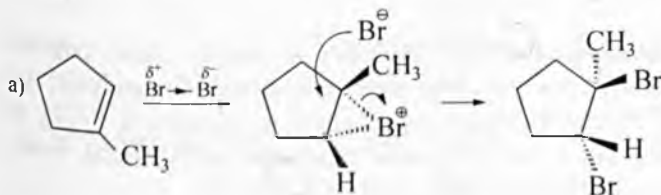


O regioselektywności reakcji decyduje drugi jej etap: nukleofil (H_2O) atakuje wyżej rzędowy atom węgla, na którym jest większy cząstkowy ładunek dodatni (analogia do wyżej rzędowego karbokationu).

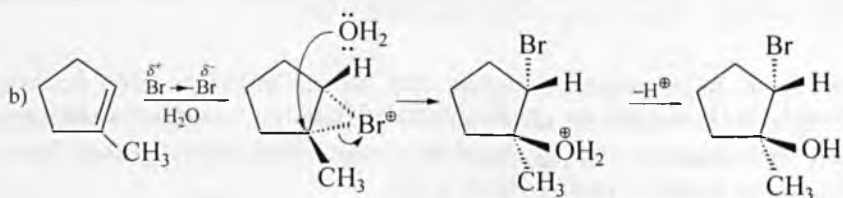


Reakcja borowodorowania jest jednoetapową *syn*-addycją $[\text{BH}_3]$ do wiązania podwójnego; o kierunku tej addycji, czyli regioselektywności reakcji, decydują: kierunek polaryzacji wiązania bor-wodór i wiązania π oraz względy steryczne.

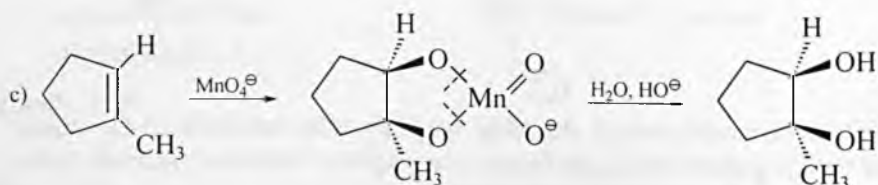
Zadanie 2.20



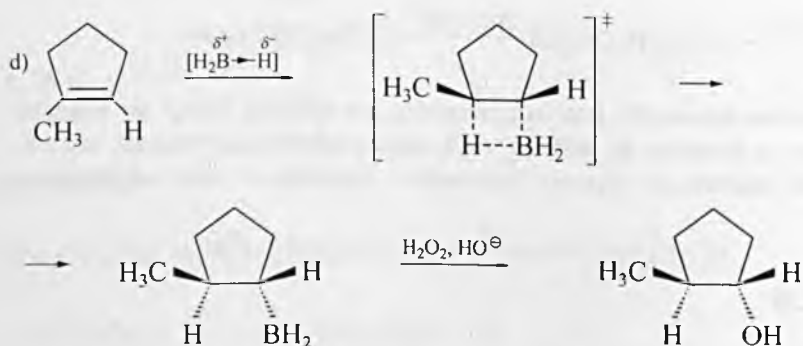
W drugim etapie atak anionu bromkowego następuje stereoselektywnie, tj. od strony przeciwnej do mostka bromoniowego, utworzonego w pierwszym etapie reakcji (*anty*-addycja).



Również w tej reakcji atak wody następuje stereoselektywnie, tj. od strony przeciwnej do mostka bromoniowego, oraz na wyżej rzędowy atom węgla; reakcja jest więc zarówno stereo-, jak i regioselektywna.



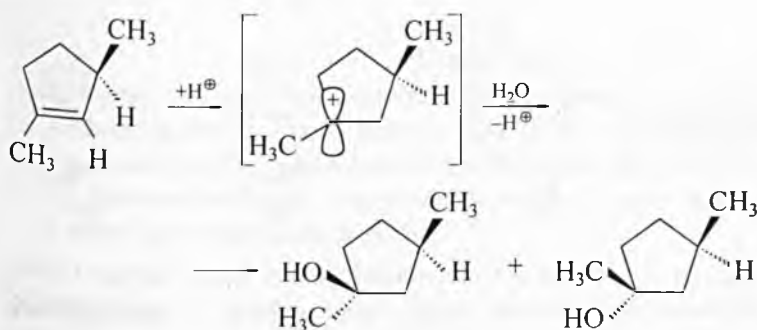
Addycja anionu MnO_4^- do wiązania podwójnego zachodzi w jednym etapie, jest to więc stereoselektywna *syn*-addycja prowadząca do utworzenia cyklicznego estru, z którego po hydrolizie uzyskuje się (w przypadku związków cyklicznych) *cis*-diol.



Addycja $[\text{BH}_3]$ do wiązania podwójnego zachodzi w jednym etapie poprzez cykliczny stan przejściowy, jest to więc stereoselektywna *syn*-addycja; po utlenieniu i hydrolizie boranu uzyskuje się produkt, w którym H i OH są względem siebie w położeniu *cis* (w przypadku związków cyklicznych). Reakcja ta jest również regioselektywna – patrz zadanie 2.19d).

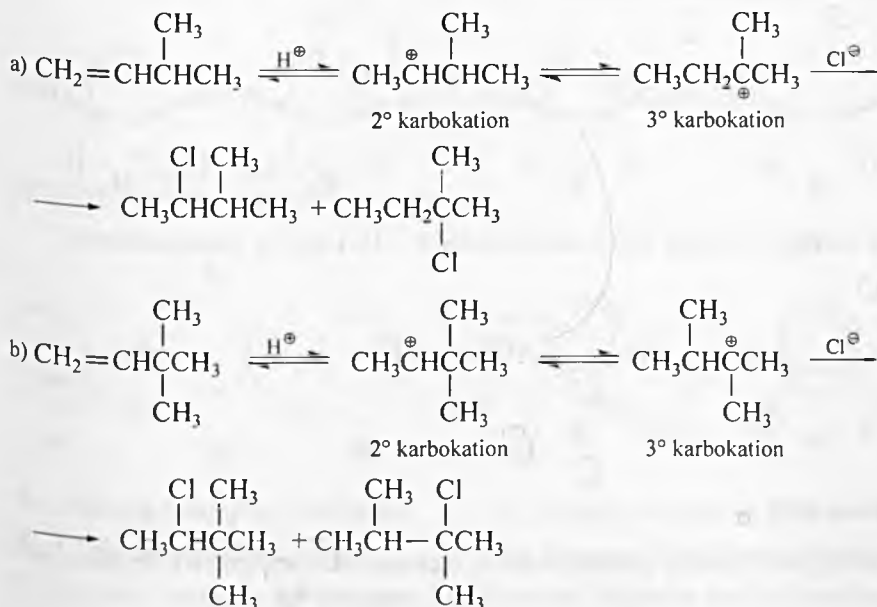
We wszystkich przykładach pokazano wzory tylko jednego z powstających enancjomerów.

Zadanie 2.21



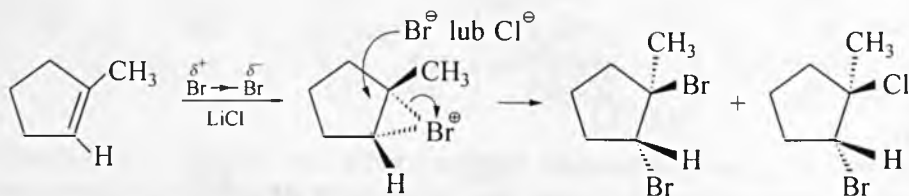
W reakcji otrzymuje się dwa izomeryczne 1,3-dimetylocyklopentanoły; reakcja jest regioselektywna (addycja zgodna z regułą Markownikowa), natomiast nie jest stereoselektywna (produktem pośrednim jest płaski karbokation, który może być atakowany przez nukleofil „od góry” i „od dołu”). Produkty są diastereoizomerami.

Zadanie 2.22



W obu reakcjach obserwujemy przegrupowanie 2° karbokationu w trwalszy 3° karbokation; w reakcji a) następuje to przez migrację anionu H⁻, natomiast w reakcji b) – przez migrację grupy CH₃ razem z parą elektronową.

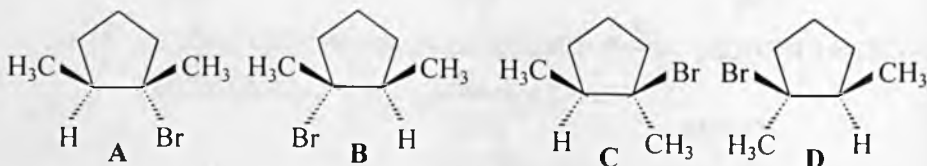
Zadanie 2.23



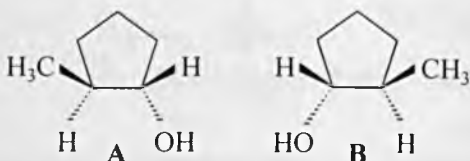
Produktami reakcji są: 1,2-dibromo-1-metylocyklopentan oraz 2-bromo-1-chloro-1-metylocyklopentan (narysowano wzory tylko jednego z enancjomerów tych produktów). W drugim etapie reakcji kation bromoniowy może być atakowany zarówno przez Br⁻, jak i przez Cl⁻. Atak ten następuje w sposób zarówno stereoselektywny (od strony przeciwnej do mostka), jak i regioselektywny, tj. na wyżej rzędowy atom węgla.

Zadanie 2.24

a) W reakcji powstają cztery stereoizomery: A, B, C i D; pary A i B oraz C i D są względem siebie enancjomerami, pary A i C, A i D, B i C oraz B i D – są diastereoizomerami.



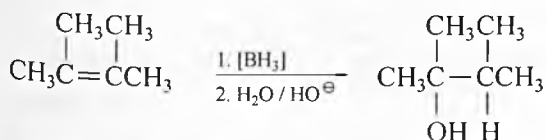
b) W reakcji powstają dwa stereoizomery A i B, które są enancjomerami.



Zadanie 2.25

a) Selektywna synteza pentan-2-olu tą metodą nie jest możliwa (z pent-2-enu powstałyby dwa alkohole: pentan-2-ol i pentan-3-ol).

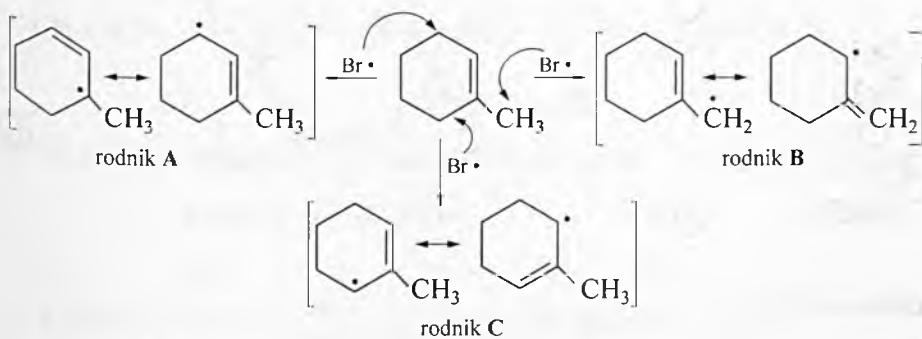
b) Synteza jest możliwa, choć niełatwa ze względów sterycznych.



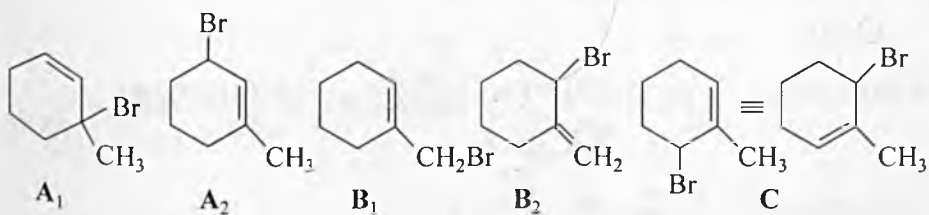
- c) Synteza *cis*-2-metylocykloheksanolu tą metodą nie jest możliwa, gdyż reakcja borowodorowania jest *cis*-addycją (patrz zadanie 2.20d).
 d) Synteza 1-metylocykloheksanolu tą metodą nie jest możliwa, gdyż w reakcji borowodorowania 1-metylocykloheksenu atom boru połączyłby się z niżej rzędomowym atomem węgla.

Zadanie 2.26

W substracie są trzy różne pozycje „allilowe”, które może atakować atom bromu. Można więc oczekiwać powstania trzech rodników: **A**, **B** i **C**.



Możliwe produkty reakcji:



A₁: 3-bromo-3-metylocykloheksen,

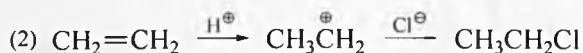
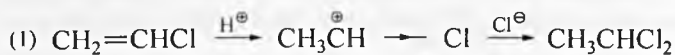
A₂: 3-bromo-1-metylocykloheksen,

B₁: 1-bromometylocykloheksen,

B₂: 1-bromo-2-metylenocykloheksan,

C: 6-bromo-1-metylocykloheksen,

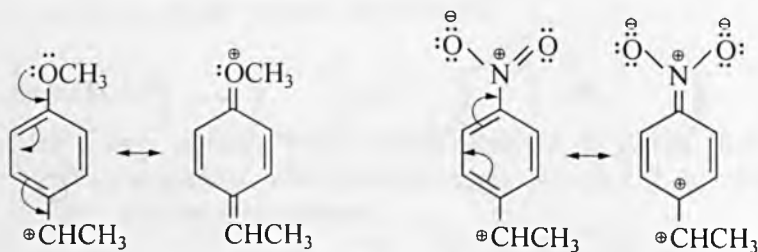
Zadanie 2.27



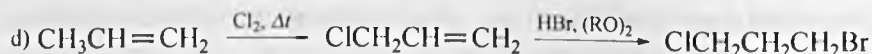
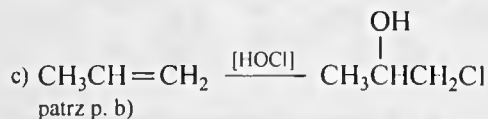
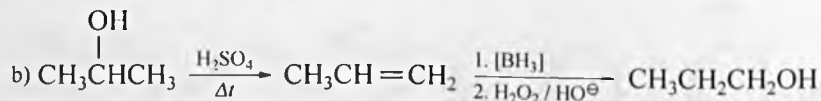
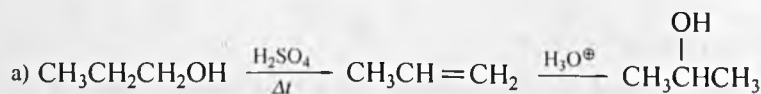
Karbokation chloroetylowy powstający w reakcji (1) jest destabilizowany efektem $-I$ atomu chloru, czyli jest mniej trwały od karbokationu etylowego, a więc trudniej powstaje; dlatego chlorek winylu jest mniej reaktywny od etylenu.

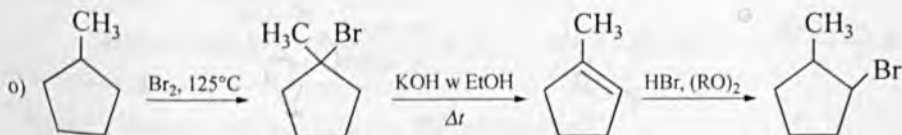
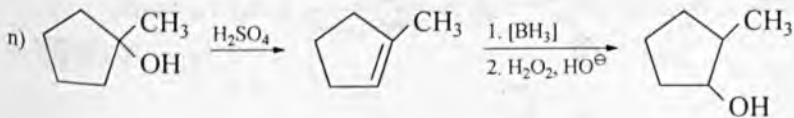
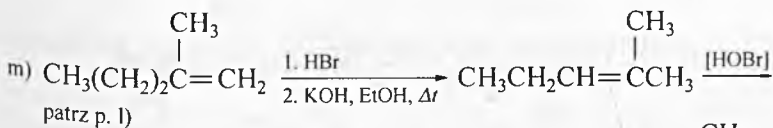
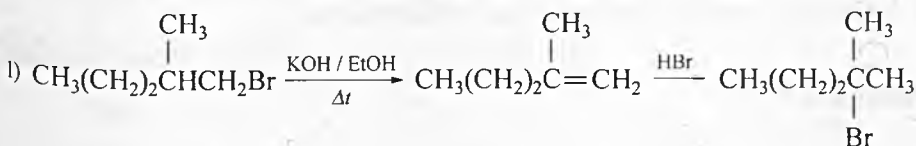
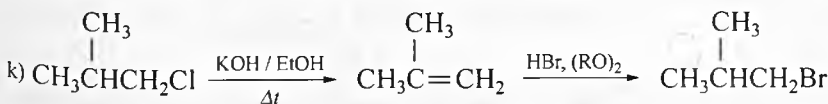
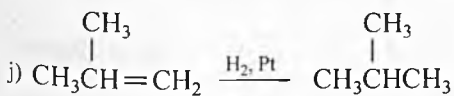
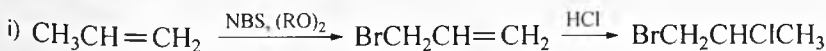
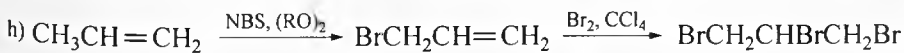
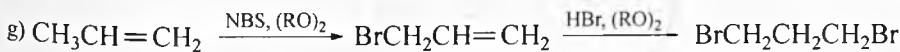
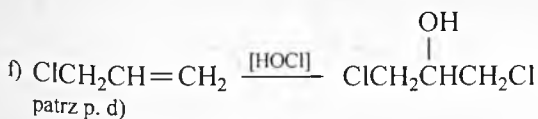
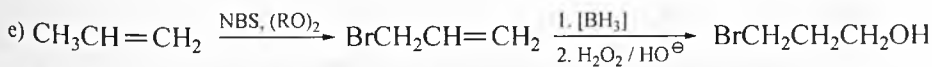
Zadanie 2.28

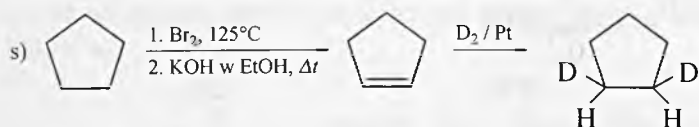
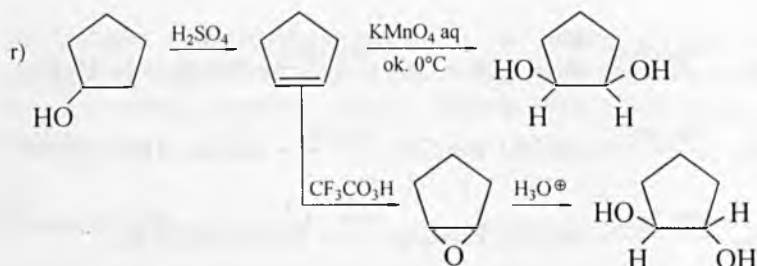
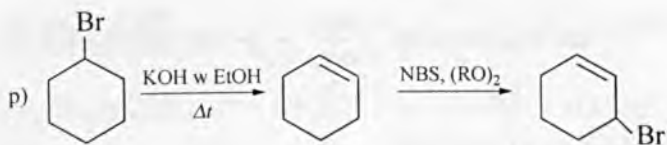
p-Metoksystyren powinien być bardziej reaktywny od *p*-nitrostyrenu. Elektrodonorowy efekt $+M$ grupy CH_3O stabilizuje powstający przejściowo karbokation, natomiast elektroakceptorowa grupa NO_2 ($-I$, $-M$) destabilizuje karbokation.



Zadanie 2.29

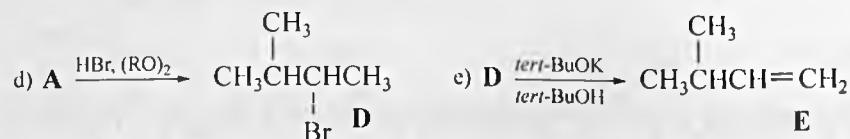
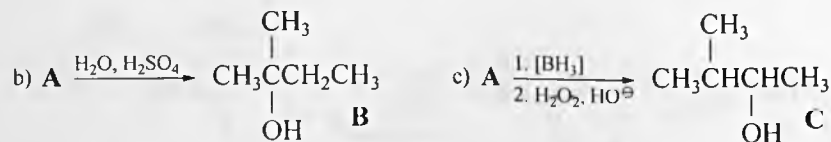
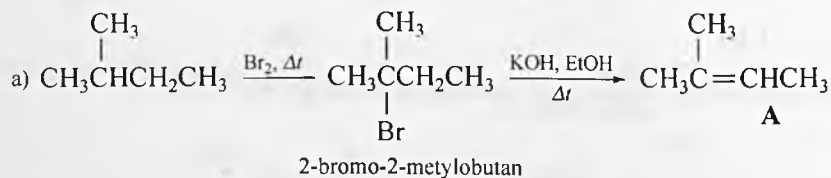


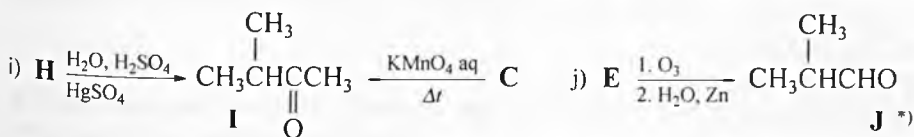
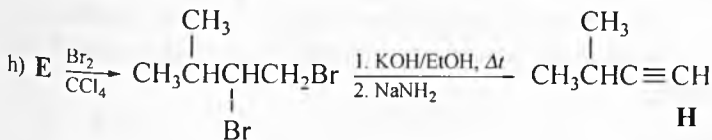
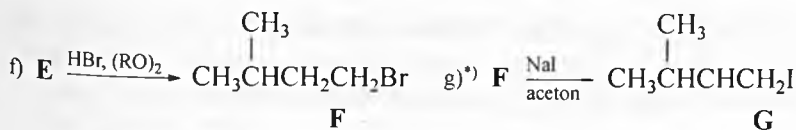




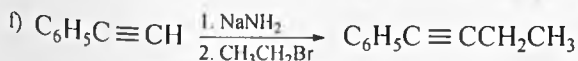
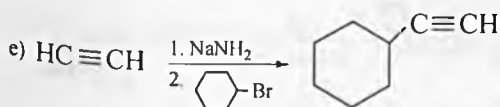
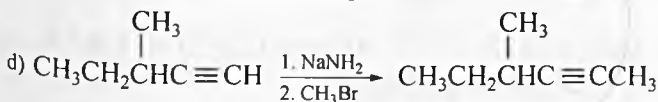
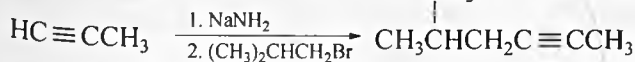
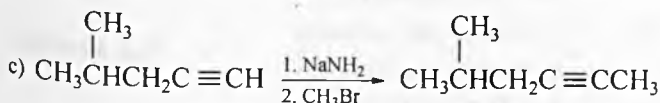
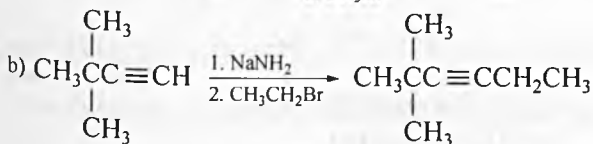
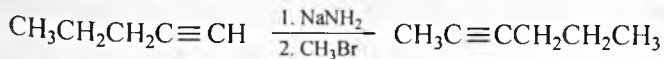
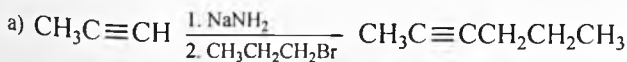
Uwaga. W przypadku produktów chiralnych powstaje mieszanina racemiczna, a w reakcji o) powstają dwie mieszaniny racemiczne.

Zadanie 2.30

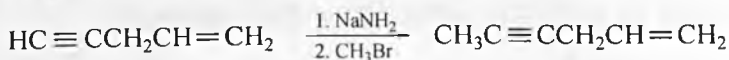
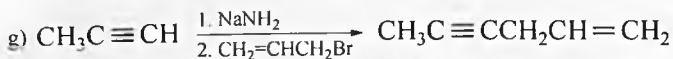




Zadanie 2.31



* Reakcja Finkelsteina – patrz rozdział 4 „Fluorowcozwiązki”.



Zadanie 2.32

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{Br})=\text{CH}_2$,
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CBr}_2\text{CH}_3$,
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{Br})=\text{CHBr}$ (*E*),
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$,
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$,
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$,
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CNa}$, a następnie $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$,
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CNa}$, a następnie $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ i $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (substrat),
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CMgBr}$, a następnie $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CD}$,
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAg}\downarrow$,
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCu}\downarrow$,
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$.

Zadanie 2.33

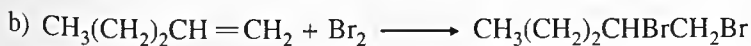
- | | |
|---|---|
| a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CBrCH}_3$, | g) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (<i>E</i>), |
| b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CBr}_2\text{CH}_3$, | h) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$, |
| c) $\text{CH}_3\text{CBr}=\text{CBrCH}_3$ (<i>E</i>), | i) reakcja nie zachodzi, |
| d) $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CBr}_2\text{CH}_3$, | j) reakcja nie zachodzi, |
| e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, | k) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$. |
| f) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (<i>Z</i>), | |

Zadanie 2.34

- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CBrCH}_2\text{CH}_3$ i $\text{CH}_3\text{CBr}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$,
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CBr}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ i $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$,
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ i $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$,
- jak w p. c).

Zadanie 2.35

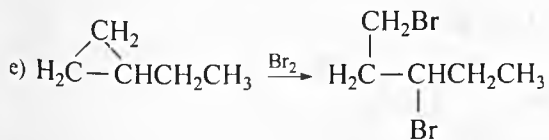
- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH} + \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+\text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CAg}\downarrow$
Pent-1-yn reaguje z jonami Ag^{1+} , dając bezbarwny osad soli srebrowej; pentan tej reakcji nie ulega.



Pent-1-en przyłącza brom na zimno i w ciemności (odbarwia roztwór bromu); pentan reaguje z bromem dopiero po naświetleniu lub po ogrzaniu do ok. 125°C.

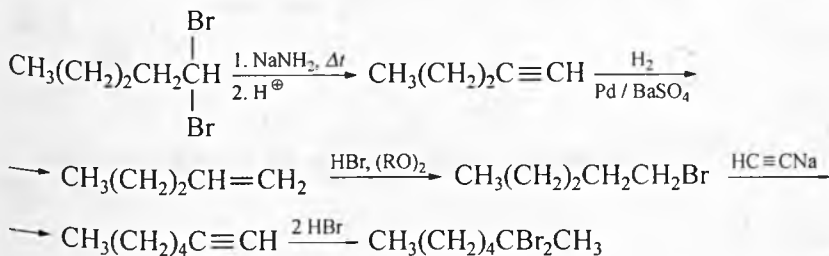
c) Reakcja jak w p. a); pent-1-en tej reakcji nie ulega.

d) Reakcja jak w p. a); pent-2-yn tej reakcji nie ulega.

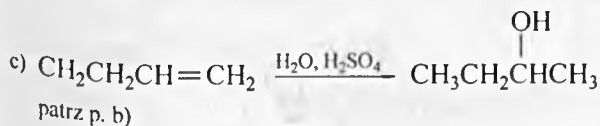
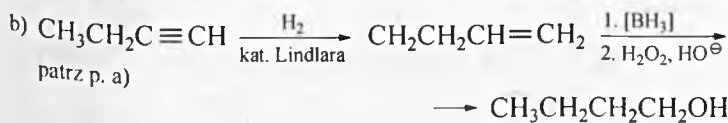
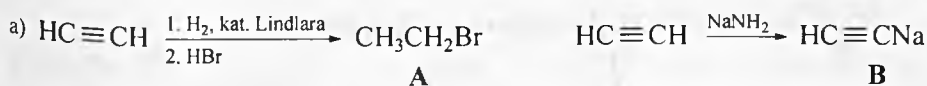


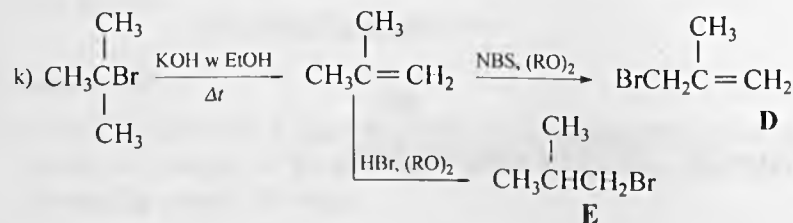
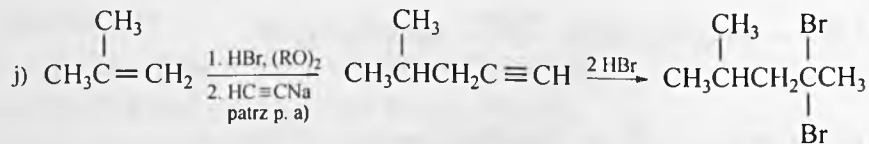
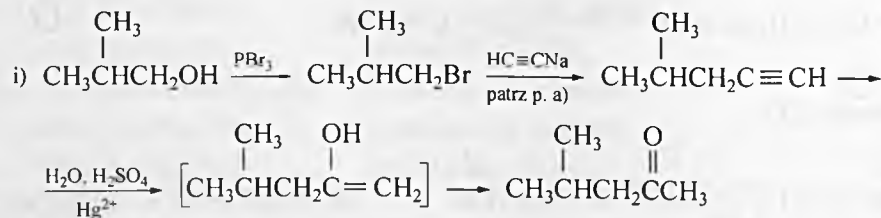
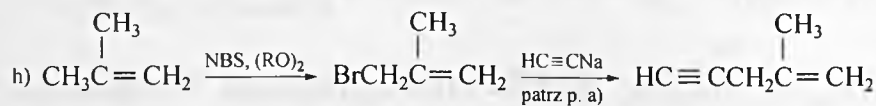
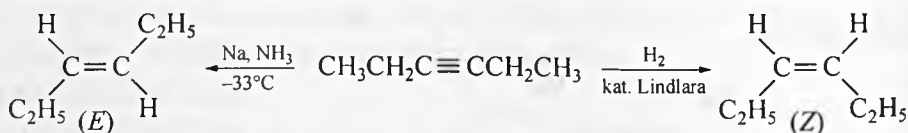
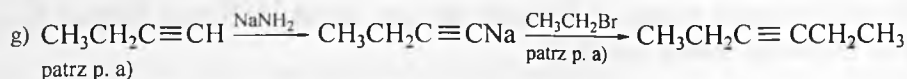
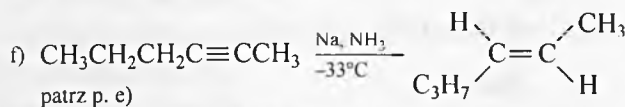
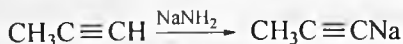
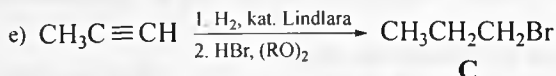
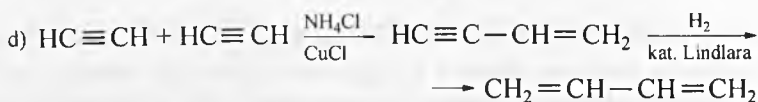
Etylocyklopropan reaguje z bromem tak, jak alkeny (odbarwia roztwór bromu); pentan tej reakcji nie ulega.

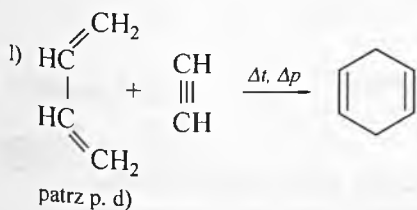
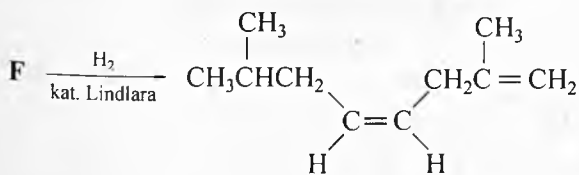
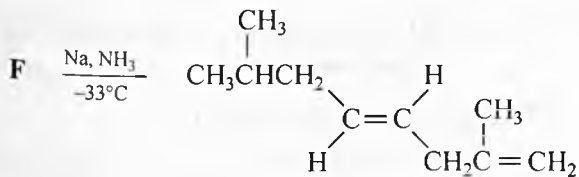
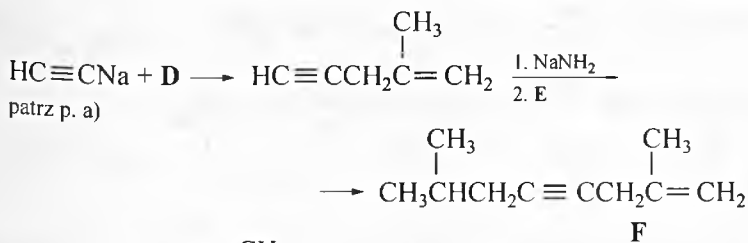
Zadanie 2.36



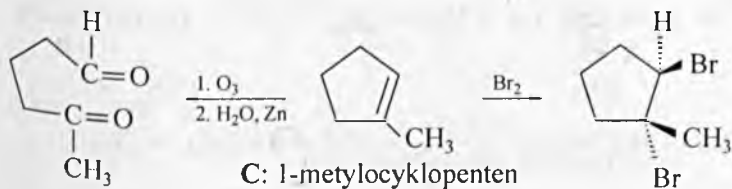
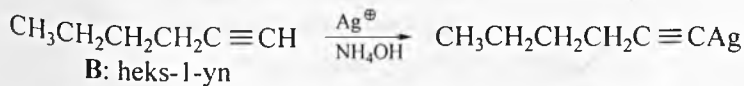
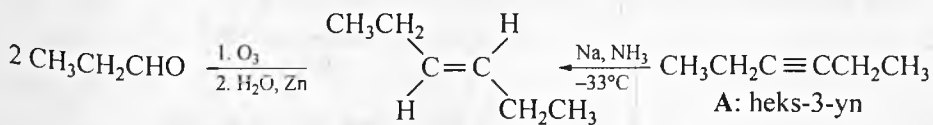
Zadanie 2.37

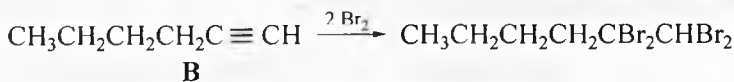
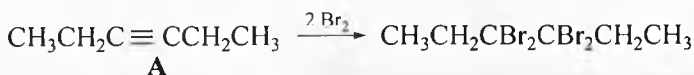




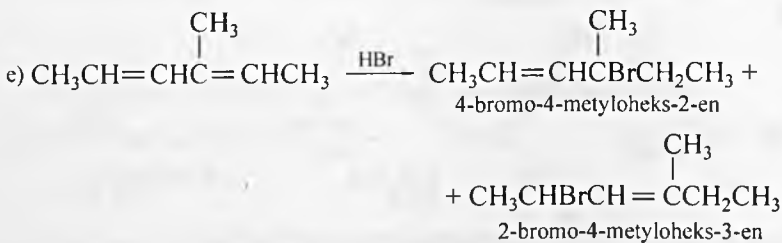
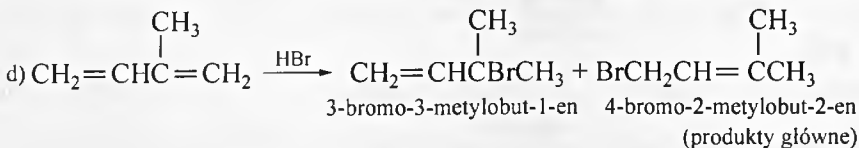
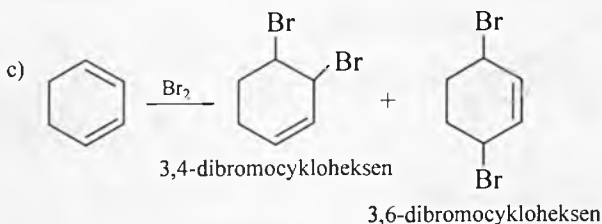
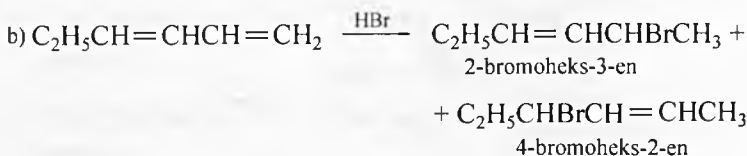
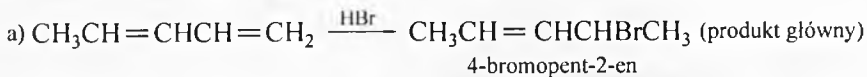


Zadanie 2.38

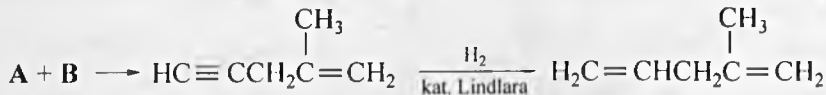
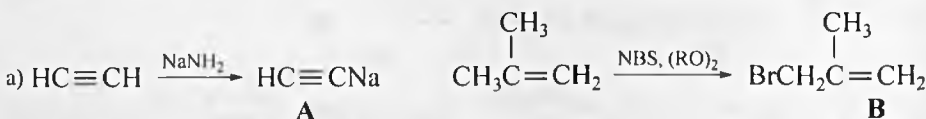


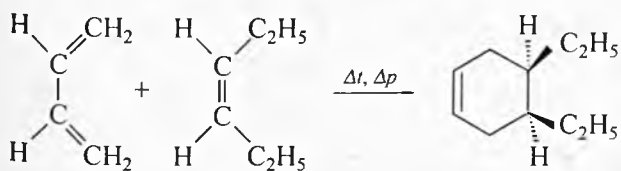
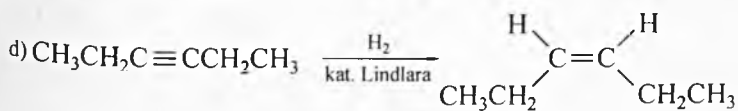
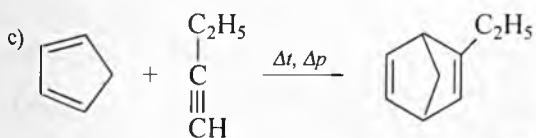
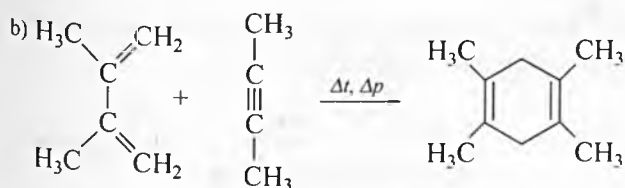


Zadanie 2.39

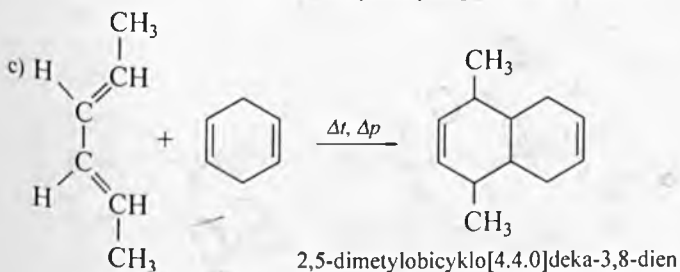
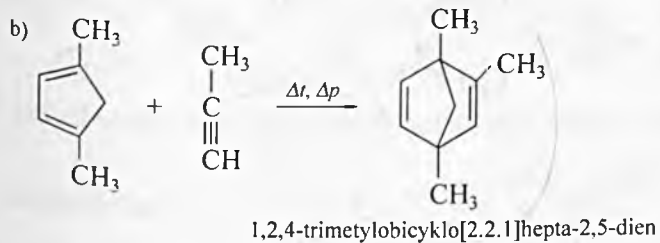
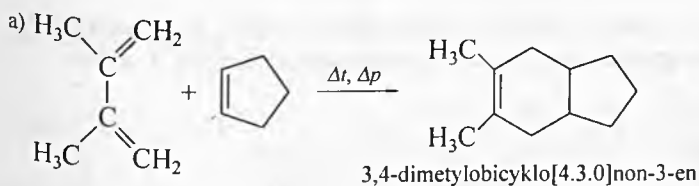


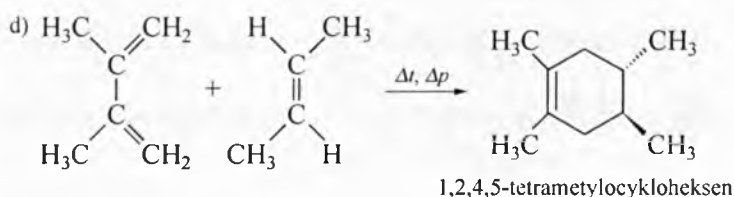
Zadanie 2.40



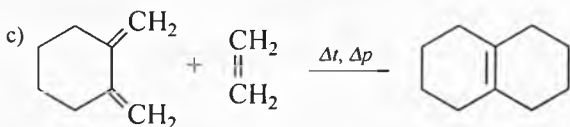
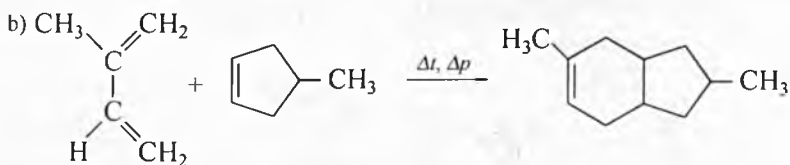
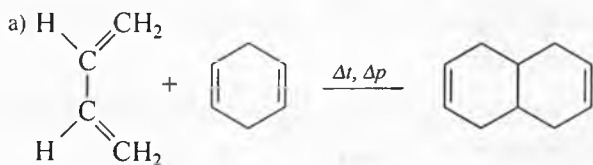


Zadanie 2.41



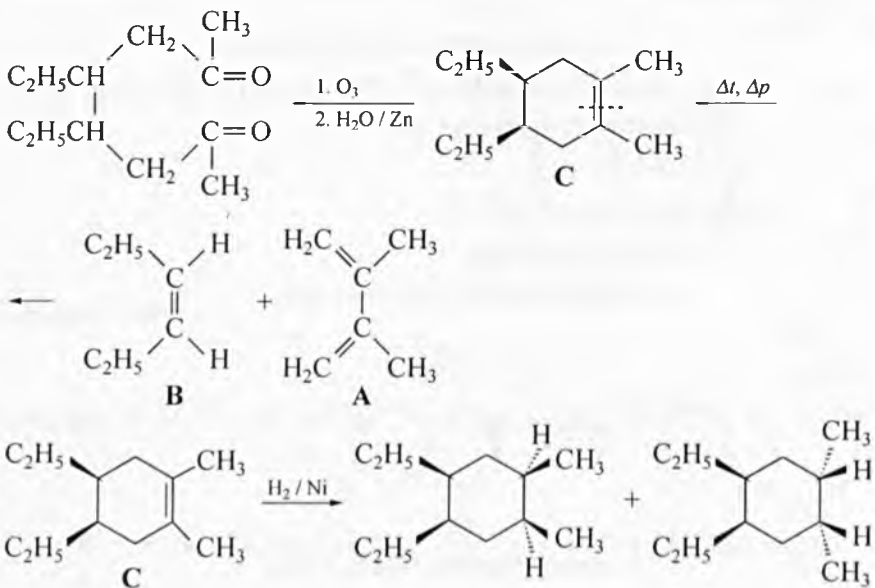


Zadanie 2.42



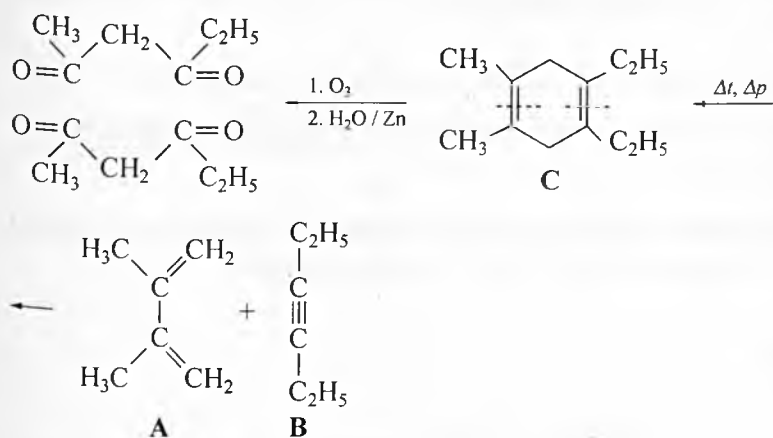
Nazwy substratów: a) buta-1,3-dien + cykloheksa-1,4-dien, b) 2-metylobuta-1,3-dien + 4-metylocyklopenten, c) 1,2-bismetylenocykloheksen + etylen.

Zadanie 2.43



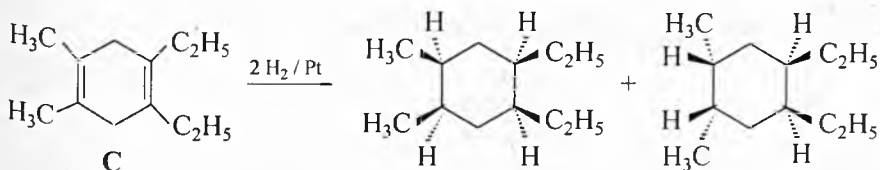
Nazwy związków: **A**: 2,3-dimetylobuta-1,3-dien, **B**: (Z)-heks-3-en,
C: 4,5-dietylo-1,2-dimetylocykloheksen.

Zadanie 2.44



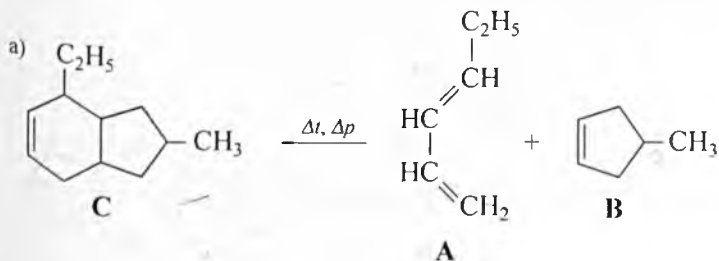
Nazwy związków: **A**: 2,3-dimetylobuta-1,3-dien, **B**: heks-3-yn,
C: 1,2-dietylo-4,5-dimetylocykloheksa-1,4-dien.

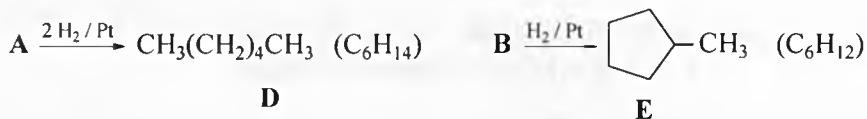
Redukcja związku **C**:



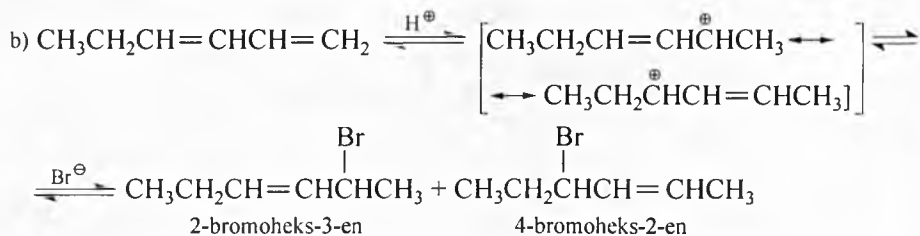
(Możliwa jest druga wersja rozwiązania tego zadania. Jaka?)

Zadanie 2.45

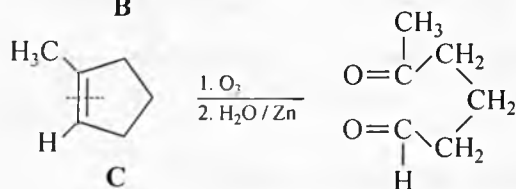
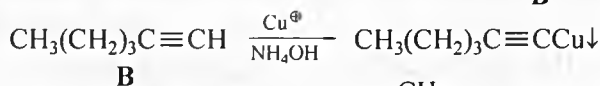
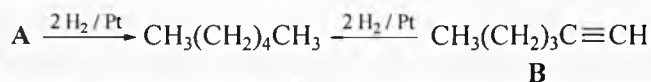
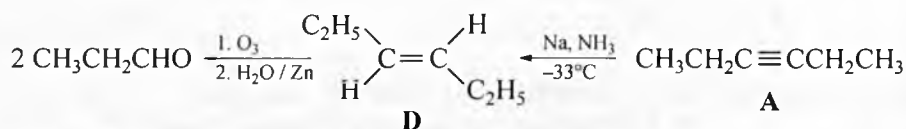




Nazwy związków: **A**: heksa-1,3-dien, **B**: 4-metylocyklopenten, **D**: heksan, **E**: metylocyklopentan.

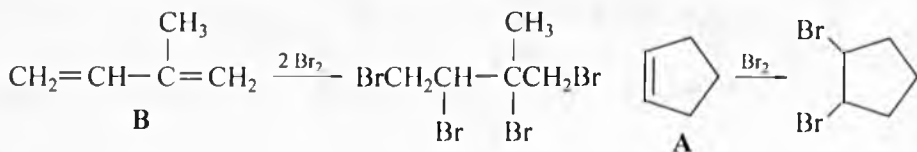


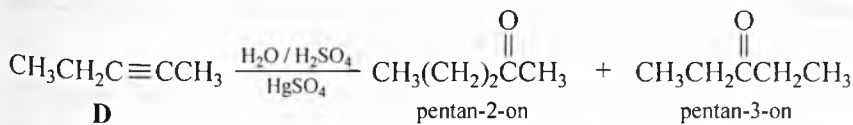
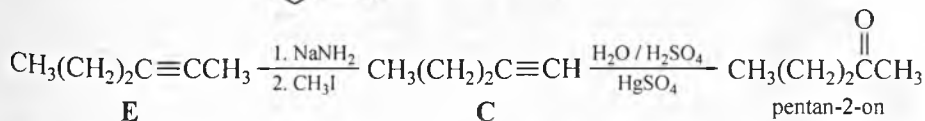
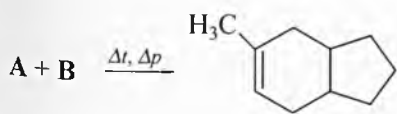
Zadanie 2.46



Nazwy związków: **A**: heks-3-yn, **B**: heks-1-yn, **C**: 1-metylocyklopenten, **D**: (E)-heks-3-en.

Zadanie 2.47





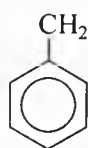
Nazwy związków: **A**: cyklopenten, **B**: 2-metylobuta-1,3-dien, **C**: pent-1-yn,
D: pent-2-yn, **E**: heks-2-yn.

3

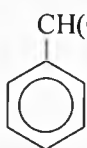
WĘGLOWODORY AROMATYCZNE (ARENY)

ROZWIĄZANIA ZADAŃ

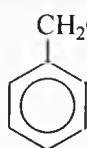
Zadanie 3.1



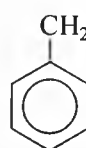
propylobenzen



izopropylobenzen



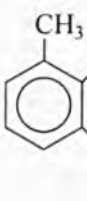
1-etylo-2-metylobenzen



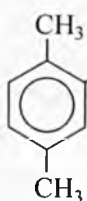
1-etylo-3-metylobenzen



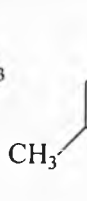
1-etylo-4-metylobenzen



1,2,3-trimetylobenzen

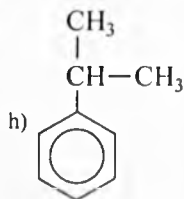
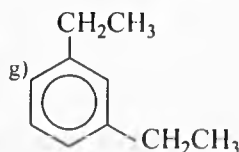
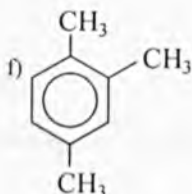
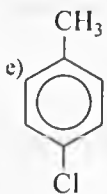
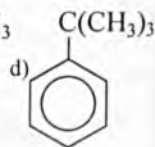
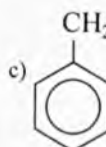
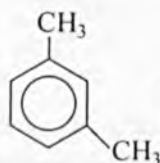
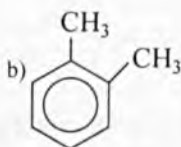
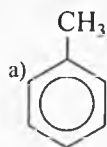


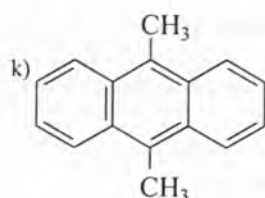
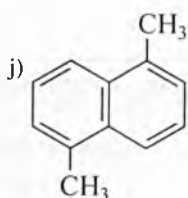
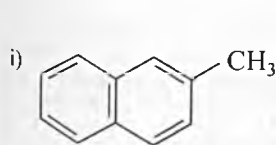
1,2,4-trimetylobenzen



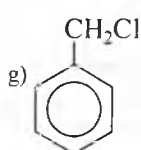
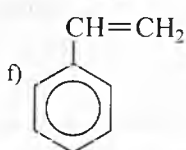
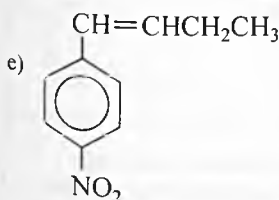
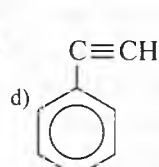
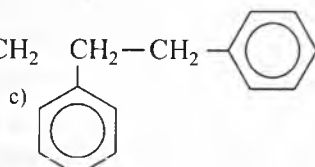
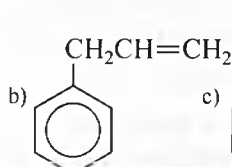
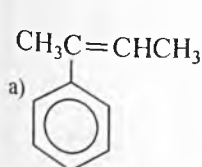
1,3,5-trimetylobenzen

Zadanie 3.2

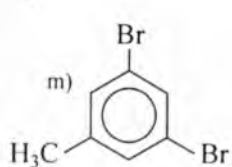
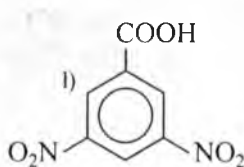
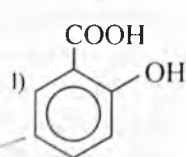
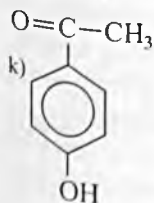
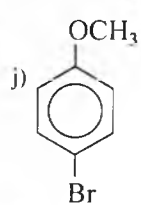
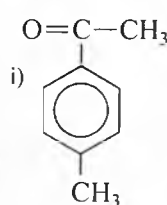
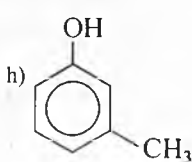
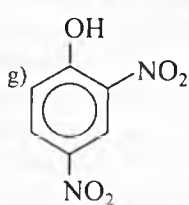
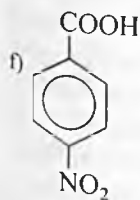
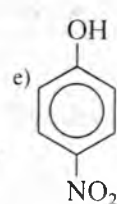
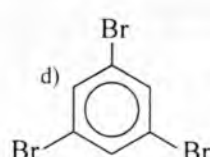
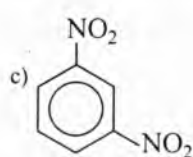
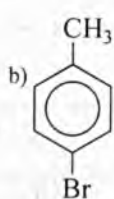
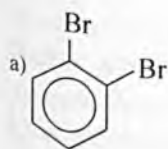




Zadanie 3.3



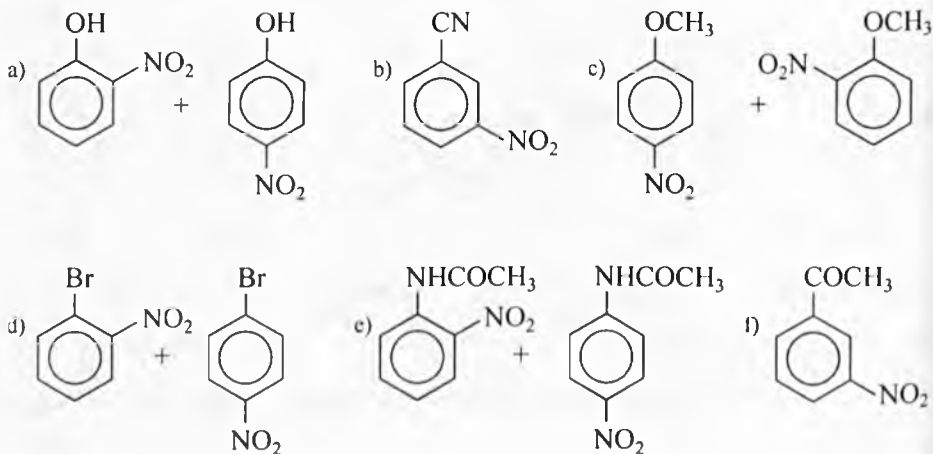
Zadanie 3.4

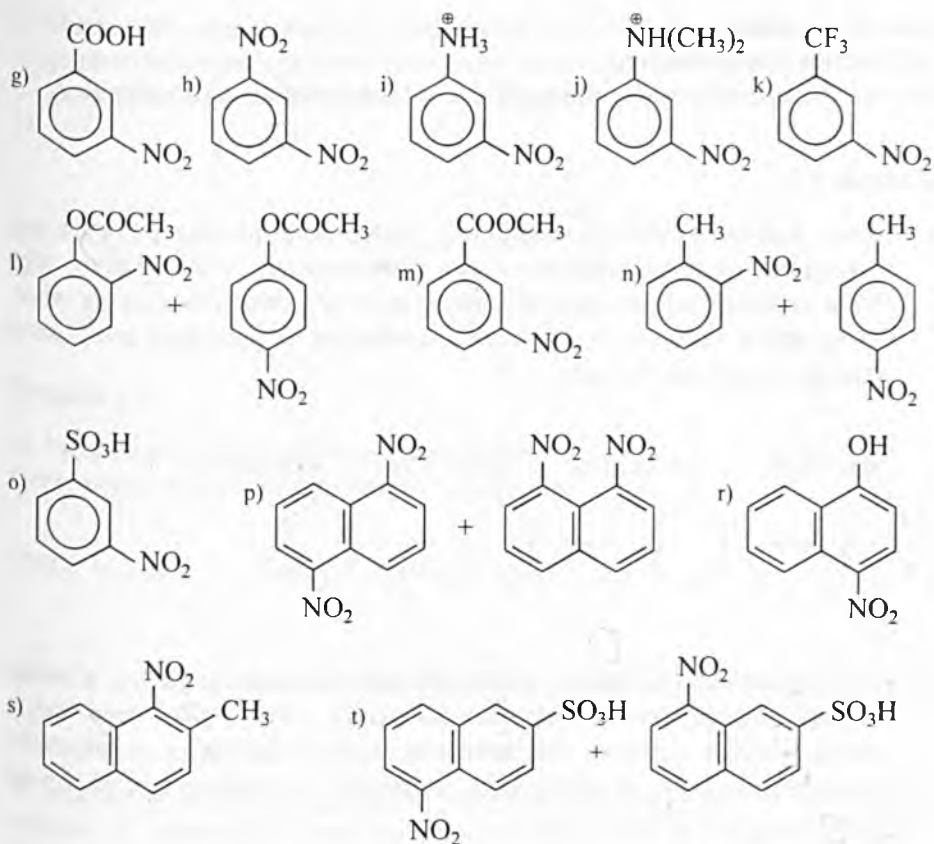


Zadanie 3.5

Podstawniki kierujące w pozycje <i>orto</i> i <i>para</i>	Podstawniki kierujące w pozycję <i>meta</i>
<p>Silnie aktywujące:</p> <p>—OH (+M, -I) —NH₂⁺, —N(CH₃)₂⁺ (+M, -I) —O⁻ (***) (+M, +I)</p> <p>Umiarkowanie aktywujące:</p> <p>—NHCOCH₃ (+M, -I) —OCOCH₃ (+M, -I) —OCH₃ (+M, -I)</p> <p>Słabo aktywujące:</p> <p>—CH₃ (+I)</p> <p>Słabo deaktywujące:</p> <p>—F, —Cl, —Br (+M, -I)</p>	<p>Umiarkowanie deaktywujące:</p> <p>—CN (-M, -I) —CHO (-M, -I) —COCH₃ (-M, -I) —CO₂H (-M, -I) —CO₂CH₃ (-M, -I) —SO₃H (-M, -I)</p> <p>Silnie deaktywujące:</p> <p>—NO₂ (-M, -I) —[NH(CH₃)₂]⁺ (-I) —CF₃ (-I)</p>
<p>*) Grupy te są podstawnikami aktywującymi i kierującymi w pozycje <i>orto</i> i <i>para</i>, jeśli w środowisku reakcji nie nastąpi protonowanie atomu azotu; w przeciwnym przypadku grupy te zostają przekształcone w odpowiednie kationy amoniowe, które są podstawnikami deaktywującymi i kierującymi w pozycję <i>meta</i>.</p> <p>**) Przykłady reakcji elektrofilowej substytucji zachodzących z udziałem anionów fenolowych (grupa O⁻): reakcja Kolbego, reakcja Gattermana-Kocha, reakcje sprzęgania z solami diazoniowymi.</p>	

Zadanie 3.6





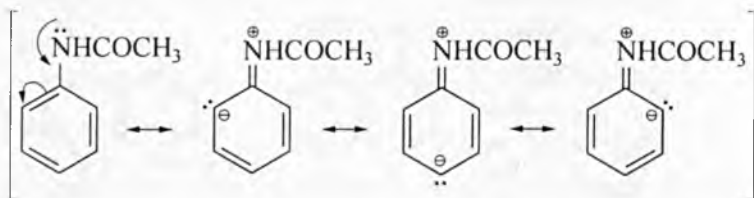
Nazwy produktów:

- a) *o*-nitrofenol + *p*-nitrofenol,
- b) *m*-nitrobenzonieryl,
- c) *p*-nitroanizol + *o*-nitroanizol,
- d) *o*-bromonitrobenzen + *p*-bromonitrobenzen,
- e) *o*-nitroacetanilid + *p*-nitroacetanilid,
- f) *m*-nitroacetofenon,
- g) kwas *m*-nitrobenzoesowy,
- h) *m*-dinitrobenzen,
- i) sól *m*-nitroaniliniowa,
- j) sól *m*-nitro-*N,N*-dimetyloaniliniowa,
- k) *m*-nitrotrifluorometylobenzen,
- l) octan *o*-nitrofenylu + octan *p*-nitrofenylu,
- m) *m*-nitrobenzoesan metylu,
- n) *o*-nitrotoluen + *p*-nitrotoluen,
- o) kwas *m*-nitrobenzenosulfonowy,
- p) 1,5-dinitronaftalen + 1,8-dinitronaftalen,

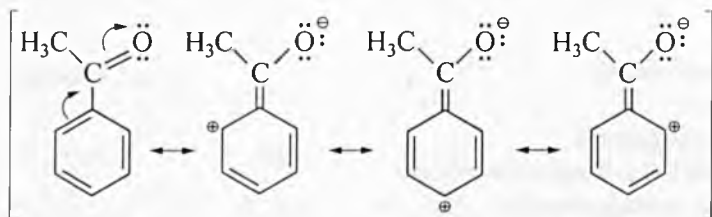
- r) 4-nitro-1-naftol,
 s) 2-metylo-1-nitronaftalen,
 t) kwas 5-nitronaftaleno-2-sulfonowy + kwas 8-nitronaftaleno-2-sulfonowy.

Zadanie 3.7

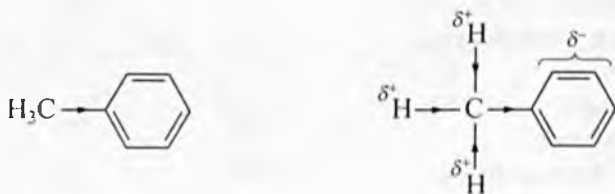
- a) Grupa acetyloaminowa (acetamidowa) jest podstawnikiem aktywującym, z uwagi na elektronodonorowy efekt mezomeryczny (+M). Wpływ tego efektu opisują poniższe struktury mezomeryczne, które wskazują na większą gęstość elektronów w pierścieniu, zwłaszcza w pozycjach *orto* i *para* względem grupy aktywującej.



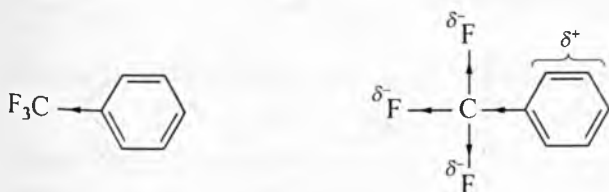
- b) Grupa acetylowa (ketonowa) jest podstawnikiem deaktywującym, z uwagi na elektronoakceptorowy efekt mezomeryczny (-M). Wpływ tego efektu opisują poniższe struktury mezomeryczne, które wskazują na zmniejszenie gęstości elektronów w pierścieniu, zwłaszcza w pozycjach *orto* i *para* względem grupy deaktywującej.



- c) Grupa metylowa jest podstawnikiem słabo aktywującym, z uwagi na elektronodonorowy efekt indukcyjny (+I), który powoduje nieznaczne zwiększenie gęstości elektronów w pierścieniu.

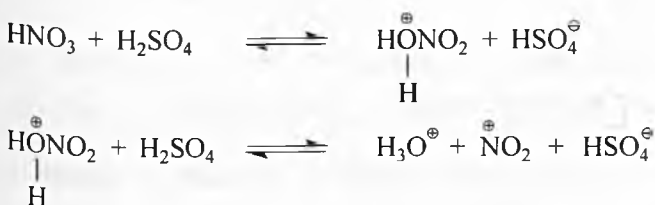


- d) Grupa trifluorometylowa jest podstawnikiem silnie deaktywującym, z uwagi na elektronoakceptorowy efekt indukcyjny ($-I$), który powoduje znaczne zmniejszenie gęstości elektronów w pierścieniu.

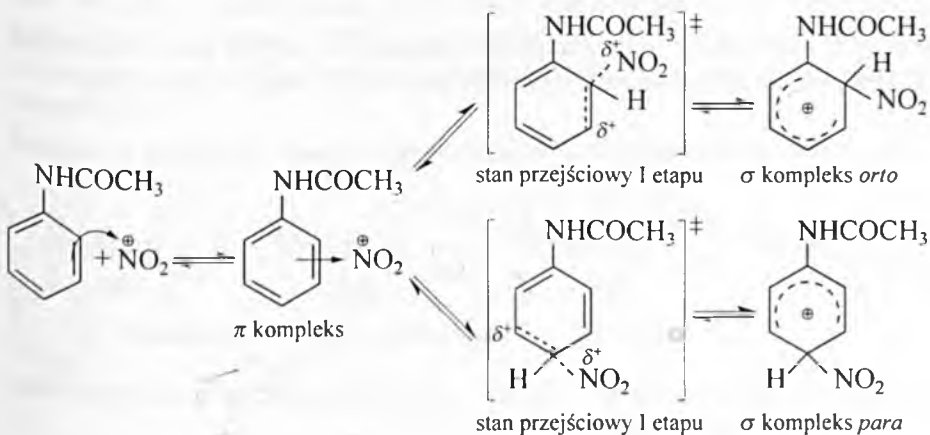


Zadanie 3.8

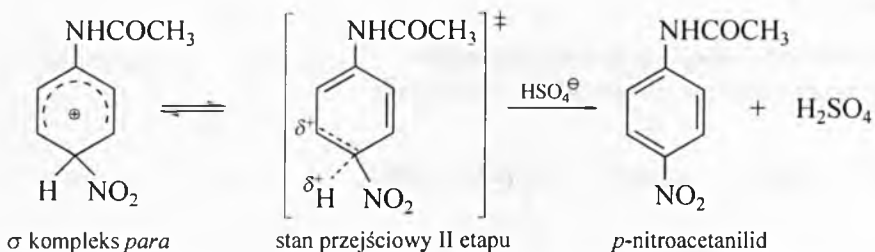
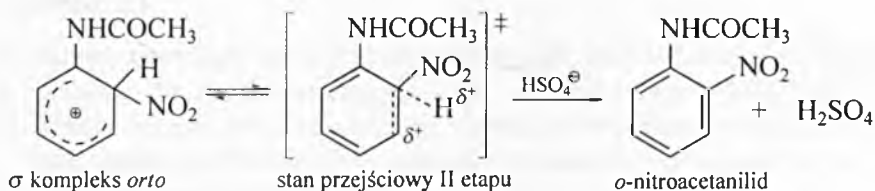
- a) Mechanizm reakcji nitrowania acetanilidu
Generowanie kationu nitroniowego – elektrofilu



W pierwszym etapie reakcji elektrofil pobiera dwa elektrony z aromatycznego sekstetu π elektronów, łączy się z pierścieniem, tworząc wiązanie σ z jednym z atomów węgla (w omawianym przykładzie preferowane są pozycje *orto* i *para* – patrz następne zadanie). W wyniku tego powstaje produkt pośredni, który jest niearomatycznym karbokationem, stabilizowanym rezonansem; ten stan przereagowania najczęściej jest nazywany **kompleksem σ** .



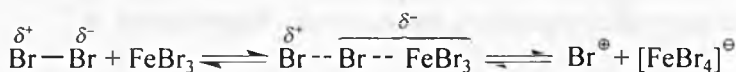
W drugim etapie reakcji następuje odejście protonu od tego atomu węgla, z którym połączył się elektrofил, a para elektronów (pozostała po odejściu H⁺) „powraca” do pierścienia, odtwarzając aromatyczny sekstet π elektronów; produktami reakcji są *o*- i *p*-nitroacetanilid.



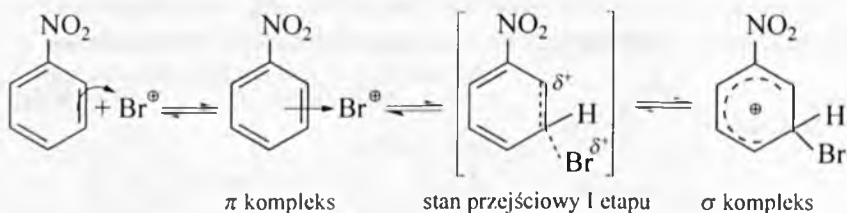
Nitrowanie acetanilidu w pozycji *meta* zachodzi w minimalnym stopniu – patrz zadanie następane.

Pierwszy etap reakcji, tj. utworzenie σ kompleksu, jest etapem najwolniejszym, o najwyższej energii aktywacji; limituje on szybkość całego procesu.

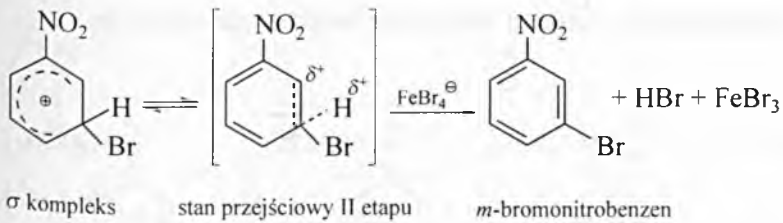
b) Mechanizm reakcji bromowania nitrobenzenu
Generowanie kationu bromoniowego – elektrofилu



Pierwszy etap reakcji – przyłączenie elektrofилu w pozycji *meta* i utworzenie σ kompleksu (szczegółowe wyjaśnienie przebiegu reakcji – patrz p. a)).



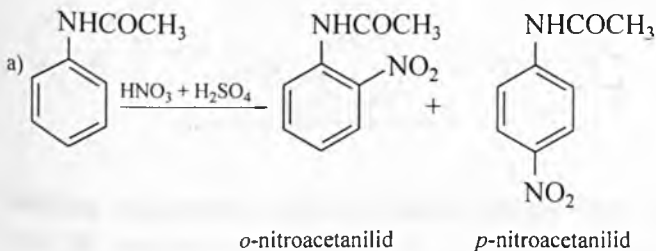
Drugi etap reakcji – odejście protonu i utworzenie produktu *m*-bromonitrobenzenu (szczegółowe wyjaśnienie – patrz p. a)).



Bromowaniu nitrobenzenu w pozycjach *orto* i *para* zachodzi w minimalnym stopniu – patrz następne zadanie.

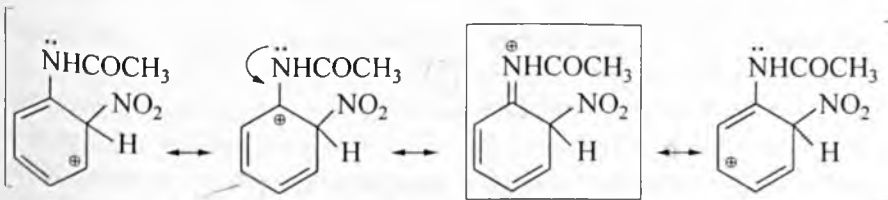
Pierwszy etap reakcji, tj utworzenie σ kompleksu, jest etapem najwolniejszym, o najwyższej energii aktywacji; limituje on szybkość całego procesu.

Zadanie 3.9



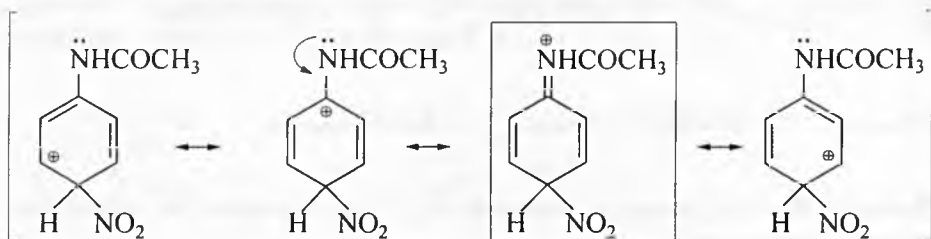
Regioselektywność reakcji można wyjaśnić porównując trwałość σ kompleksów. Utworzenie trwalszego σ kompleksu (karbokationu) wymaga mniejszego nakładu energii, a więc powstaje on szybciej (energia aktywacji takiej reakcji jest mniejsza). Podstawnik obecny w pierścieniu może zwiększać lub zmniejszać trwałość σ kompleksu; podstawniki elektronodonorowe, stabilizujące karbokation, zwiększają trwałość kompleksu σ , a podstawniki elektronoakceptorowe powodują destabilizację karbokationu, czyli zmniejszają trwałość kompleksu σ .

Budowę σ kompleksu *orto* opisują następujące struktury rezonansowe:



dotatkowa struktura rezonansowa

Budowę σ kompleksu *para* opisują następujące struktury rezonansowe:



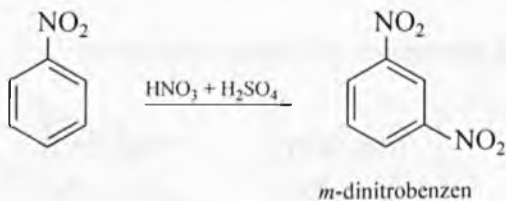
dotatkowa struktura rezonansowa

Budowę σ kompleksu *meta* opisują następujące struktury rezonansowe:



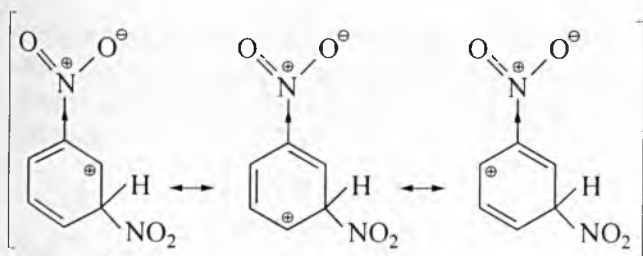
Grupa NHCOCH_3 działa dość silnym, elektronodonorowym efektem rezonansowym +M, co stabilizuje σ kompleksy, czyli zwiększa ich trwałość. W przypadku podstawienia w pozycje *orto* i *para* można napisać dodatkową strukturę rezonansową (z ładunkiem dodatnim na atomie azotu), co wydatnie zwiększa trwałość tych karbokationów; struktury takiej nie można napisać dla σ kompleksu *meta*. Utworzenie pochodnej *meta* wymagałoby zatem większego nakładu energii niż utworzenie pochodnych *orto* i *para*. Reakcja jest więc regioselektywna.

b)

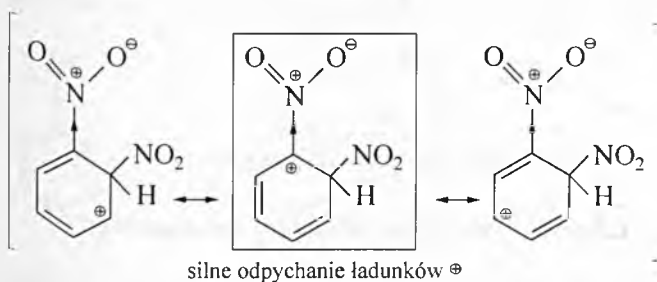


Jak poprzednio, porównamy trwałość σ kompleksów.

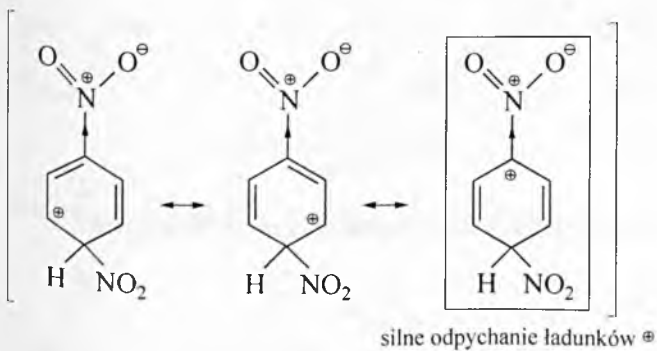
Budowę σ kompleksu *meta* opisują następujące struktury rezonansowe:



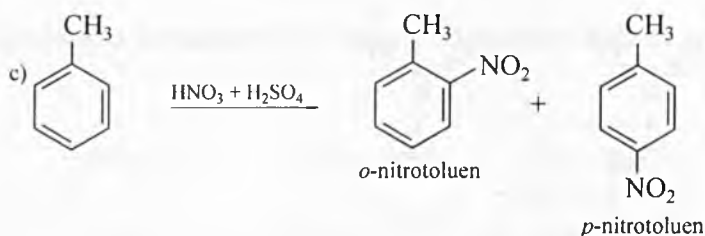
Budowę σ kompleksu *orto* opisują następujące struktury rezonansowe:



Budowę σ kompleksu *para* opisują następujące struktury rezonansowe:

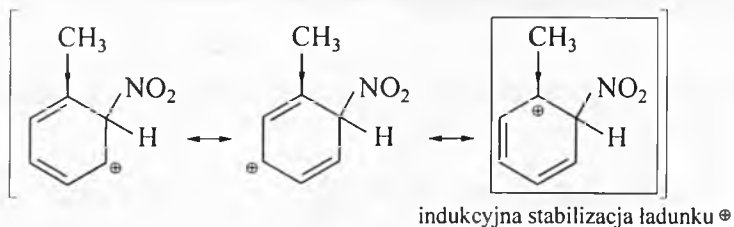


Grupa NO_2 , działając silnym, elektronoakceptorowym efektem indukcyjnym $-I$, destabilizuje σ kompleksy (karbokationy), czyli zmniejsza ich trwałość. Szczególnie niekorzystne energetycznie struktury rezonansowe można napisać w przypadku podstawienia w pozycje *orto* i *para*; taka niekorzystna energetycznie struktura nie występuje w przypadku σ kompleksu *meta*. Utworzenie pochodnych *orto* i *para* wymagałoby zatem większego nakładu energii niż utworzenie pochodnej *meta*. Reakcja jest więc regioselektywna.

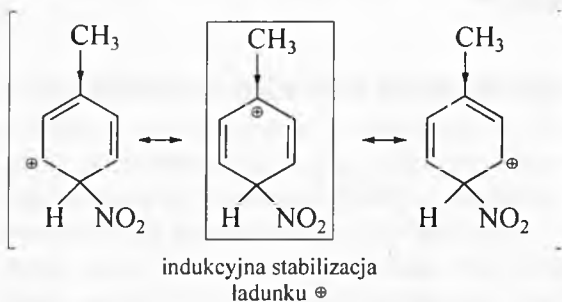


Jak poprzednio, porównamy trwałość σ kompleksów.

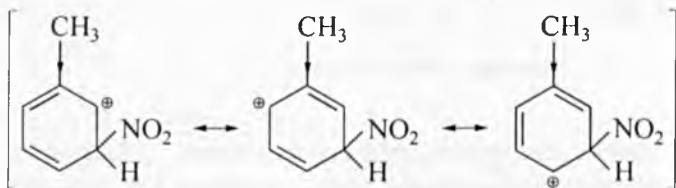
Budowę σ kompleksu *orto* opisują następujące struktury rezonansowe:



Budowę σ kompleksu *para* opisują następujące struktury rezonansowe:

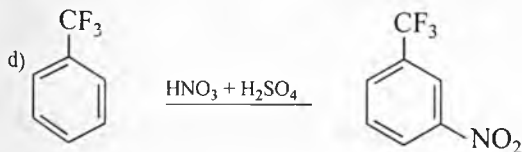


Budowę σ kompleksu *meta* opisują następujące struktury rezonansowe:



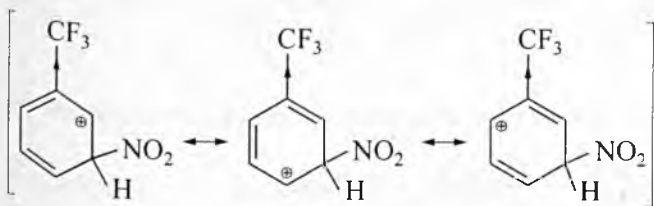
Grupa CH_3 działająca słabym, elektronodonorowym efektem indukcyjnym stabilizuje σ kompleksy, czyli zwiększa ich trwałość. Stabilizacja ładunku dodatniego jest szczególnie skuteczna w przypadku podstawienia w pozycje *orto* i *para*, a więc gdy ładunek dodatni znajduje się na atomie węgla podstawionego

grupą metylową; nie jest to możliwe w przypadku podstawienia w pozycję *meta*. Zatem utworzenie pochodnej *meta* wymagałoby większego nakładu energii niż utworzenie pochodnych *orto* i *para* – dlatego reakcja jest regioselektywna.

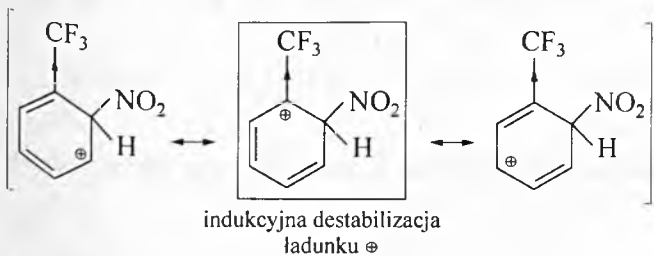


Jak poprzednio, porównamy trwałość σ kompleksów.

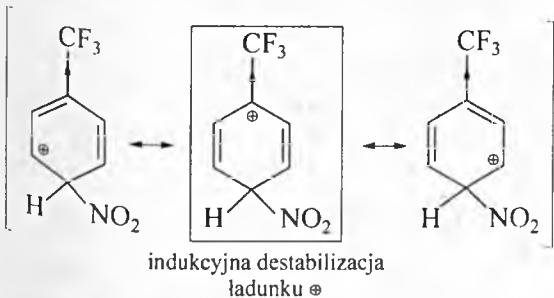
Budowę σ kompleksu *meta* opisują następujące struktury rezonansowe:



Budowę σ kompleksu *orto* opisują następujące struktury rezonansowe:



Budowę σ kompleksu *para* opisują następujące struktury rezonansowe:

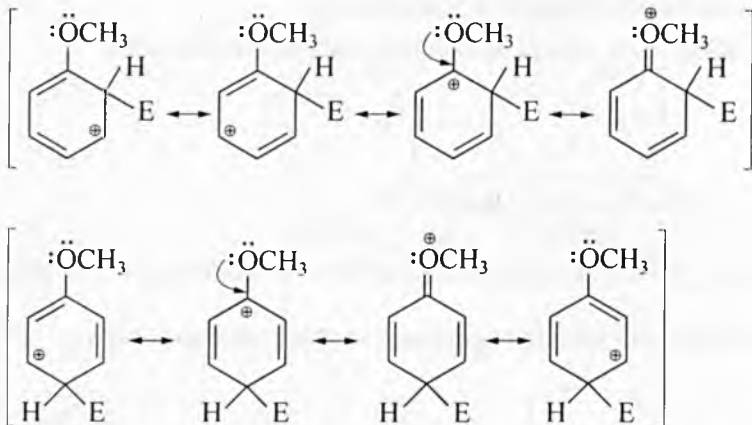


Grupa CF_3 działająca silnym, elektronoakceptorowym efektem indukcyjnym destabilizuje σ kompleksy (karbokationy), czyli zmniejsza ich trwałość.

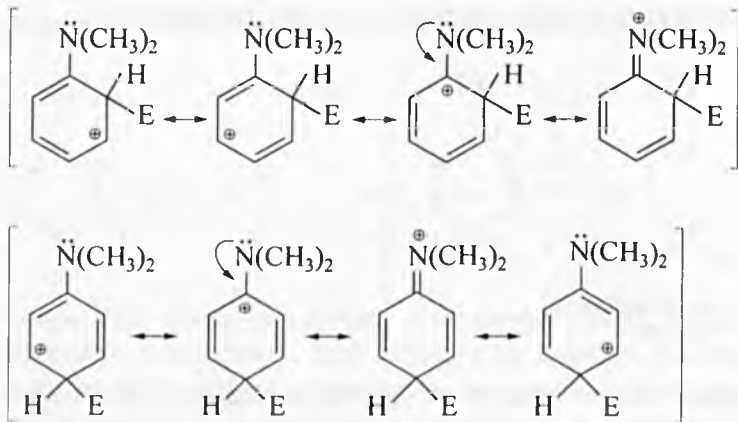
Szczególnie niekorzystne energetycznie struktury rezonansowe można napisać w przypadku podstawienia w pozycje *orto* i *para*; taka niekorzystna struktura nie występuje w przypadku σ kompleksu *meta*. Zatem utworzenie pochodnych *orto* lub *para* wymagałoby większego nakładu energii niż utworzenie pochodnej *meta*. Reakcja jest więc regioselektywna.

Zadanie 3.10

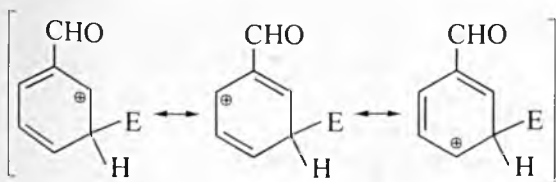
a) Produkty podstawienia w pozycjach *orto* i *para*.



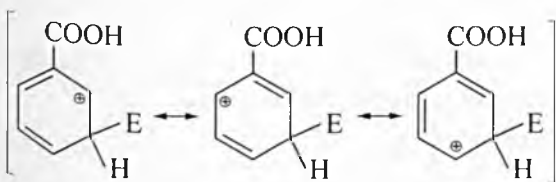
b) Produkty podstawienia w pozycjach *orto* i *para* (patrz przypis w zadaniu 3.5, s. 170).



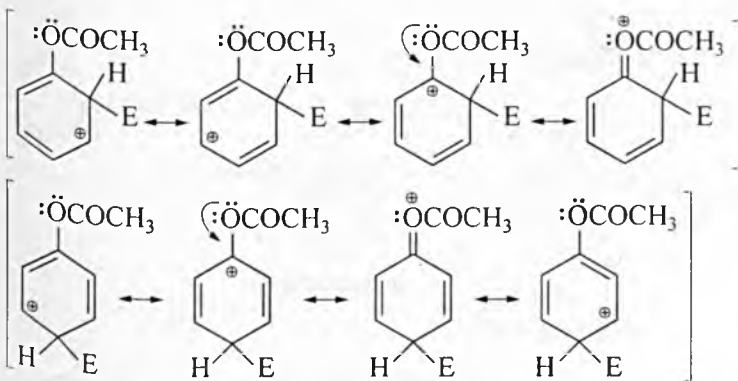
c) Produkt podstawienia w pozycji *meta*.



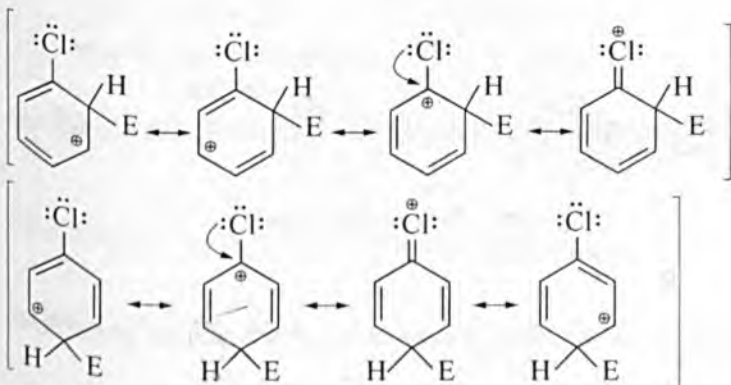
d) Produkt podstawienia w pozycji *meta*



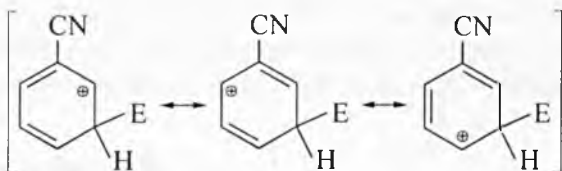
e) Produkty podstawienia w pozycjach *orto* i *para*.



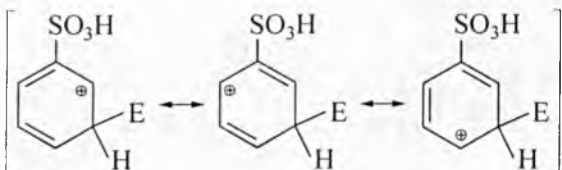
f) Produkty podstawienia w pozycjach *orto* i *para*.



g) Produkt podstawienia w pozycji *meta*.

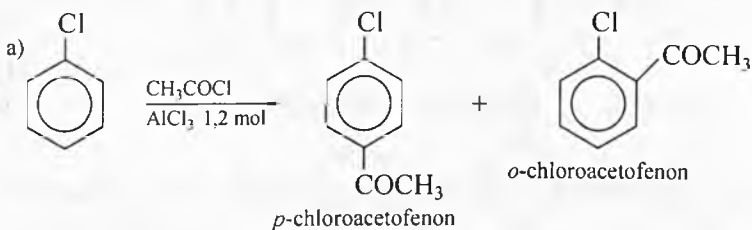


h) Produkt podstawienia w pozycji *meta*.

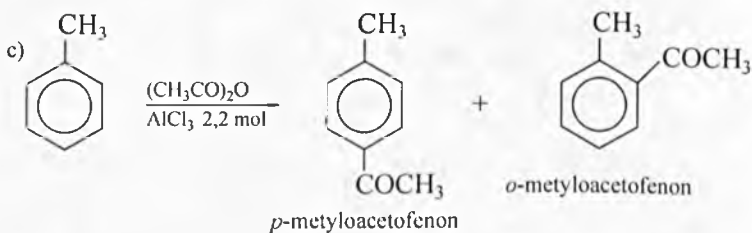


Zadanie 3.11

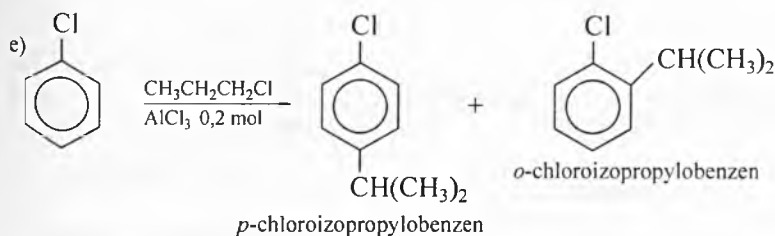
Pozytywny wynik dadzą reakcje: a), c) i e).



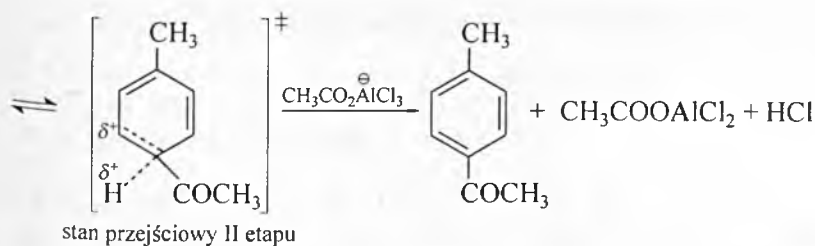
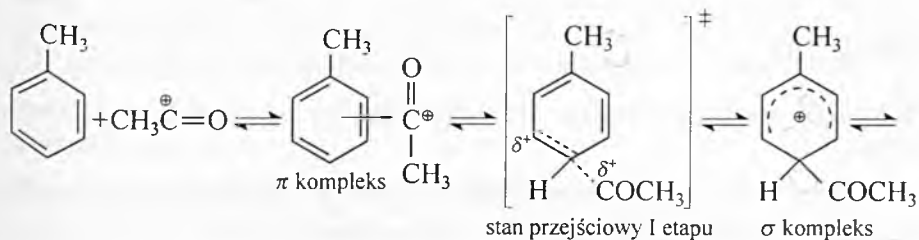
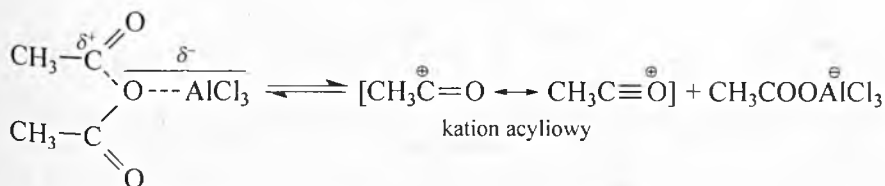
b) Reakcja alkilowania nie zachodzi, ponieważ w pierścieniu jest grupa deaktywująca.



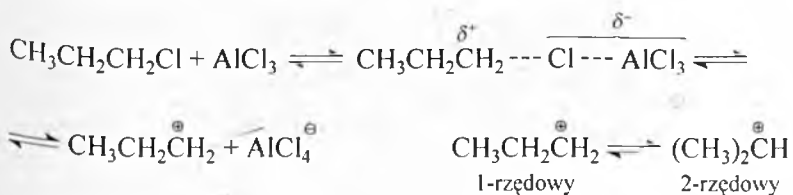
d) Reakcja acylowania nie zachodzi, ponieważ w pierścieniu jest grupa deaktywująca.

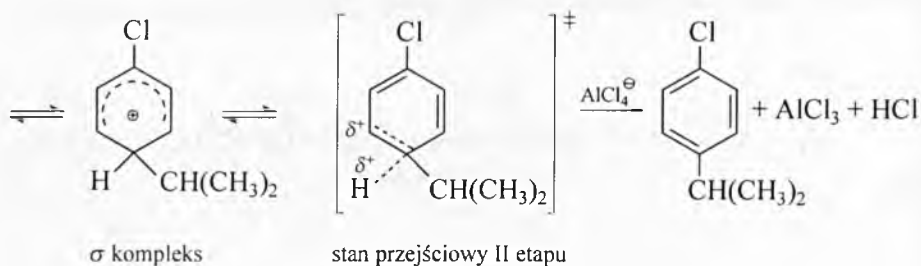
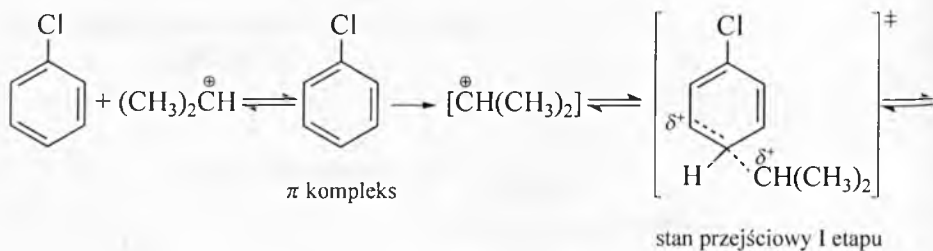


Mechanizm reakcji acylowania Friedela-Craftsa (reakcja c))



Mechanizm reakcji alkilowania Friedela-Craftsa (reakcja e))



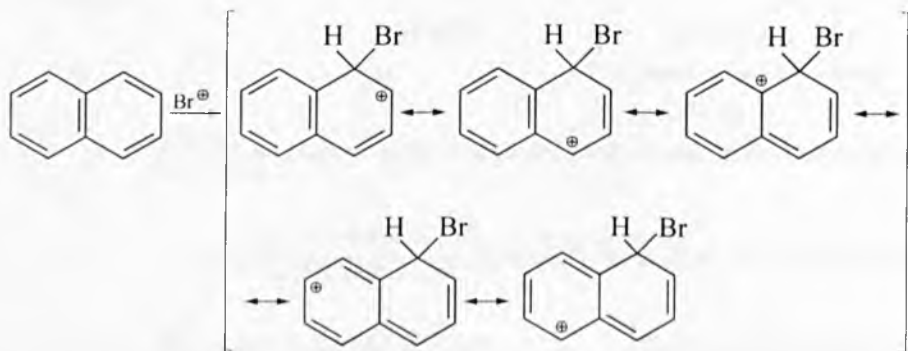


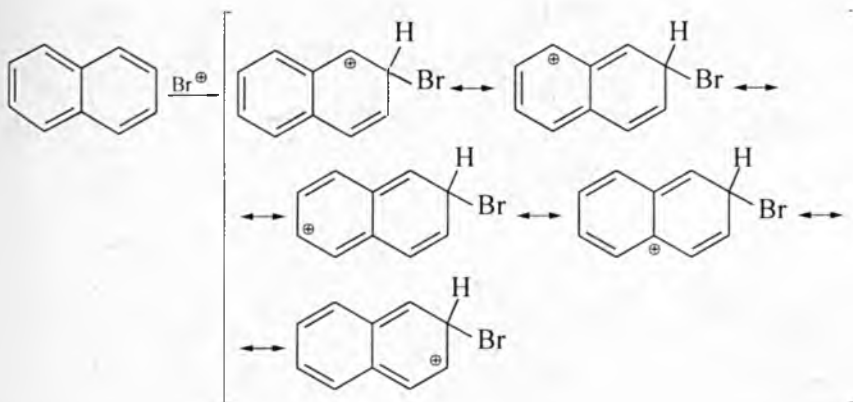
Zadanie 3.12

Najbardziej reaktywne związki są wymienione na początku każdego z szeregów:

- fenol (-I, +M), benzen, chlorobenzen (-I, +M), kwas benzoesowy (-I, -M),
- fenol (-I, +M), toluen (+I), benzen, nitrobenzen (-I, -M),
- anilina (-I, +M), benzen, bromobenzen (-I, +M), acetofenon (-I, -M),
- anilina (-I, +M), acetanilid (-I, +M), benzen, trichlorometylobenzen (-I).

Zadanie 3.13



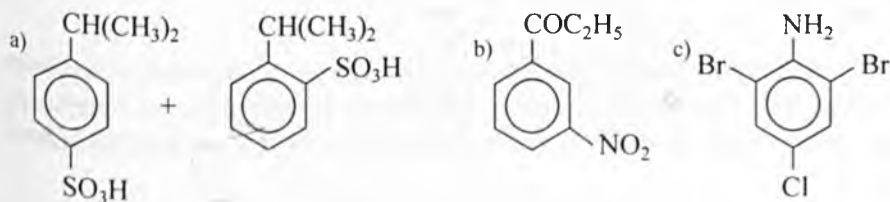


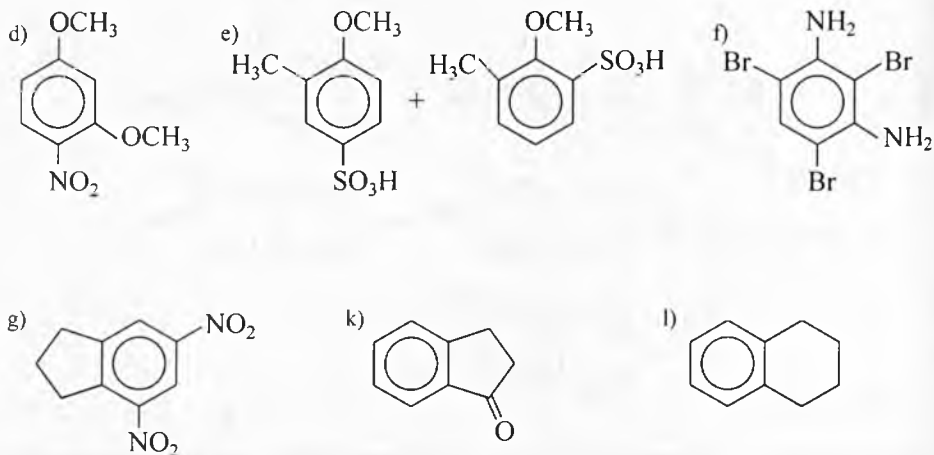
Budowę obu σ kompleksów (α i β) można opisać pięcioma strukturami rezonansowymi. Jednakże, w przypadku σ kompleksu α , powstającego w wyniku ataku na C1, w dwóch z tych pięciu struktur jest zachowana aromaticzność pierścienia benzenowego, a w przypadku σ kompleksu β , powstającego w wyniku ataku na C2, tylko w jednej z pięciu struktur występuje pierścień aromatyczny. Zatem σ kompleks α (powstający w wyniku ataku na C1) jest trwalszy (bardziej stabilizowany), co uzasadnia kierunek reakcji.

Zadanie 3.14

- a) wszystkie pozycje równocenne, b) C4 (= C6) i C2,
 c) C3 (= C6) i C4 (= C5), d) C4 (= C6) i C5,
 e) C1 (= C4) i C2 (= C3), f) C4 (= C6) (głównie) i C2 (bardzo mało),
 g) wszystkie pozycje równocenne, h) C5 (głównie),
 i) C3 (= C6) i C4 (= C5), j) C5,
 k) C4 (głównie) i C6, l) C6 (głównie) i C4,
 m) C3 (= C5), n) C5 (głównie) i C3,
 o) C3 (głównie) i C5 (niewiele), p) C6 i C4,
 r) C4 i C6, s) C4 i C6,
 t) C2 (= C6), u) C4 i C6,
 w) C5 i C7, x) C3 (= C5).

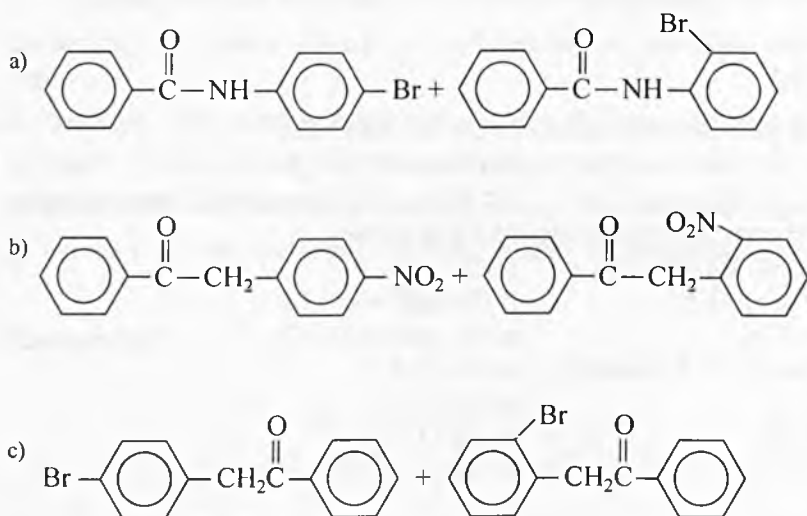
Zadanie 3.15





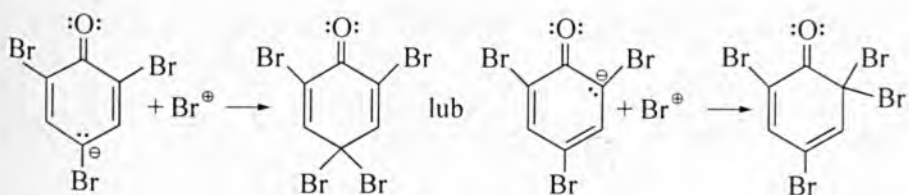
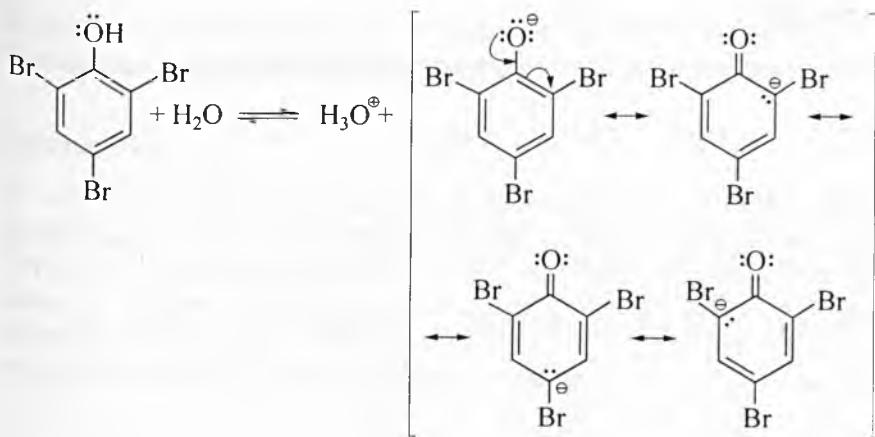
Reakcje h), i) oraz j) nie zachodzą (patrz zadanie 3.11).

Zadanie 3.16



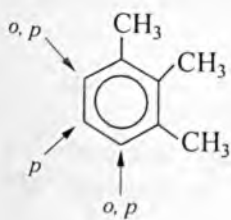
Zadanie 3.17

2,4,6-Tribromofenol jest na tyle mocnym kwasem, że w środowisku wodnym jest częściowo zdysocjowany. Anion fenolanowy o strukturze mezomerycznej może reagować z elektrofilem (Br^+); reakcja ta zachodzi w pozycjach *para* i/lub *orto*.

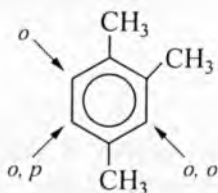


Zadanie 3.18

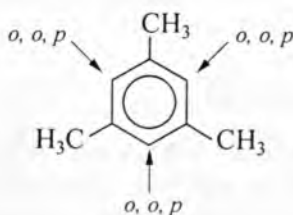
Najbardziej reaktywnym związkiem (z podanych w zadaniu) jest 1,3,5-trimetylobenzen (mezytylen), co ilustrują poniższe wzory (każda pozycja jest potrójnie aktywowana).



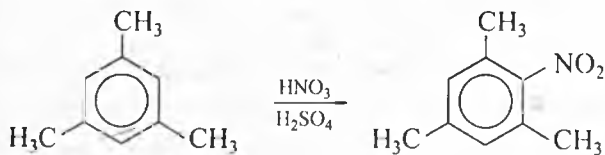
1,2,3-trimetylobenzen



1,2,4-trimetylobenzen



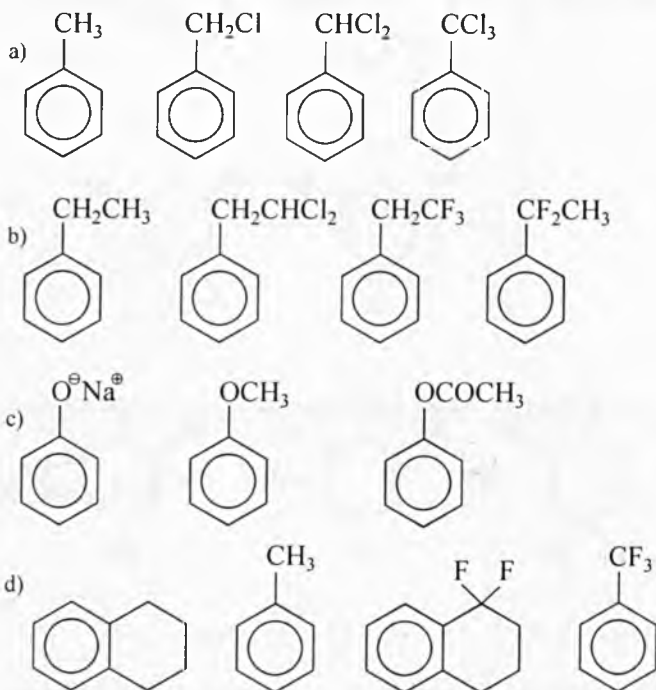
1,3,5-trimetylobenzen



1,3,5-trimetylo-2-nitrobenzen

Zadanie 3.19

Najmniej reaktywne związki umieszczone są na końcu każdego z szeregów.

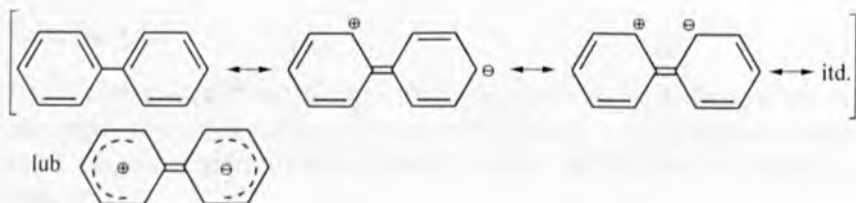


Reaktywność fenolanu sodu (punkt c)) można zaobserwować w reakcji Kolbe'go (synteza kwasu salicylowego) oraz w reakcji sprzęgania z solami diazoniowymi.

Zadanie 3.20

Zwiększona reaktywność bifenyłu wynika z delokalizacją elektronów π w obrębie obydwu pierścieni, wskutek czego jeden z pierścieni jest zaktywowany, a drugi – zdeaktywowany.

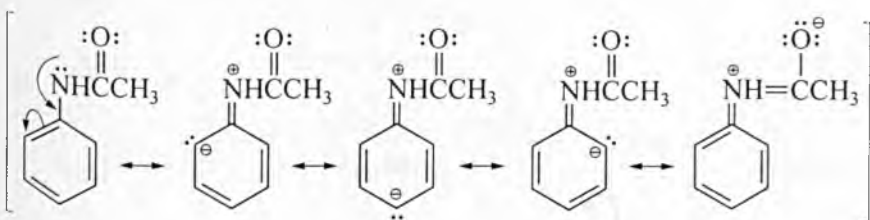
Wyrażają to następujące struktury rezonansowe:



W jednym z pierścieni pozycje *orto* i *para* są zaktywowane i dlatego bifenył łatwiej ulega reakcji nitrowania niż benzen.

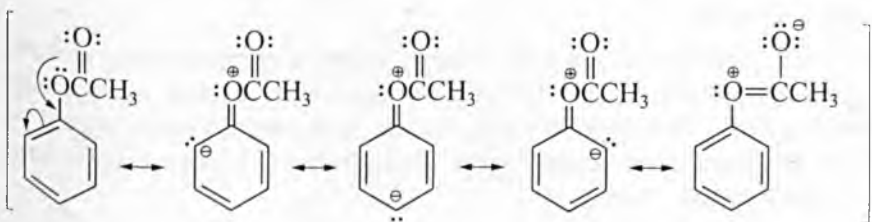
Zadanie 3.21

W acetanilidzie (który jest amidem) para elektronowa z atomu azotu jest sprzężona nie tylko z aromatycznym układem elektronów π (efekt +M), ale również z π elektronami wiązania C=O; opisuje to ostatnia struktura rezonansowa. Dlatego acetanilid jest mniej reaktywny od aniliny w reakcjach elektrofilowej substytucji. Ponadto, jako amid, nie ulega protonowaniu np. pod wpływem mieszaniny nitrującej (patrz rozdział „Aminy”).



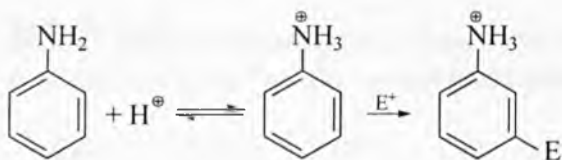
Zadanie 3.22

Podobnie jak w przypadku acetanilidu, w octanie fenyłu para elektronowa z atomu tlenu jest sprzężona z π elektronami grupy C=O (ostatnia struktura). Ogranicza to zwiększenie gęstości elektronów w pierścieniu aromatycznym (wywołany efektem +M), a zatem zmniejsza reaktywność tego pierścienia w reakcjach substytucji elektrofilowej w porównaniu z fenolem.



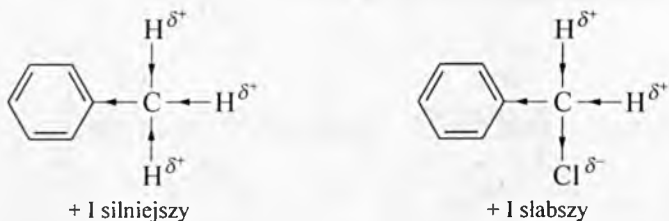
Zadanie 3.23

W środowisku silnie kwaśnym anilina ulega protonowaniu, wskutek czego grupa NH_2 zostaje przekształcona w grupę NH_3^+ , która jest podstawnikiem deaktywującym i kierującym głównie w pozycję *meta*. Dlatego reakcja substytucji elektrofilowej zachodzi znacznie wolniej, dając w tych warunkach znaczący udział produktu podstawionego w pozycję *meta*.



Zadanie 3.24

Chlorek benzylu ulega wolniej reakcji nitrowania niż toluen ze względu na obecność chloru w podstawniku; chlor, który działa efektem indukcyjnym $-I$, osłabia aktywujące działanie efektu $+I$ grupy CH_3 na pierścień aromatyczny.



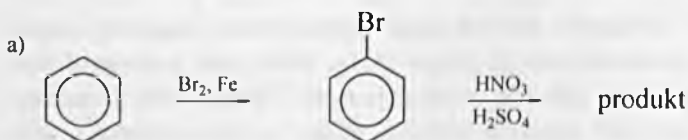
Zadanie 3.25

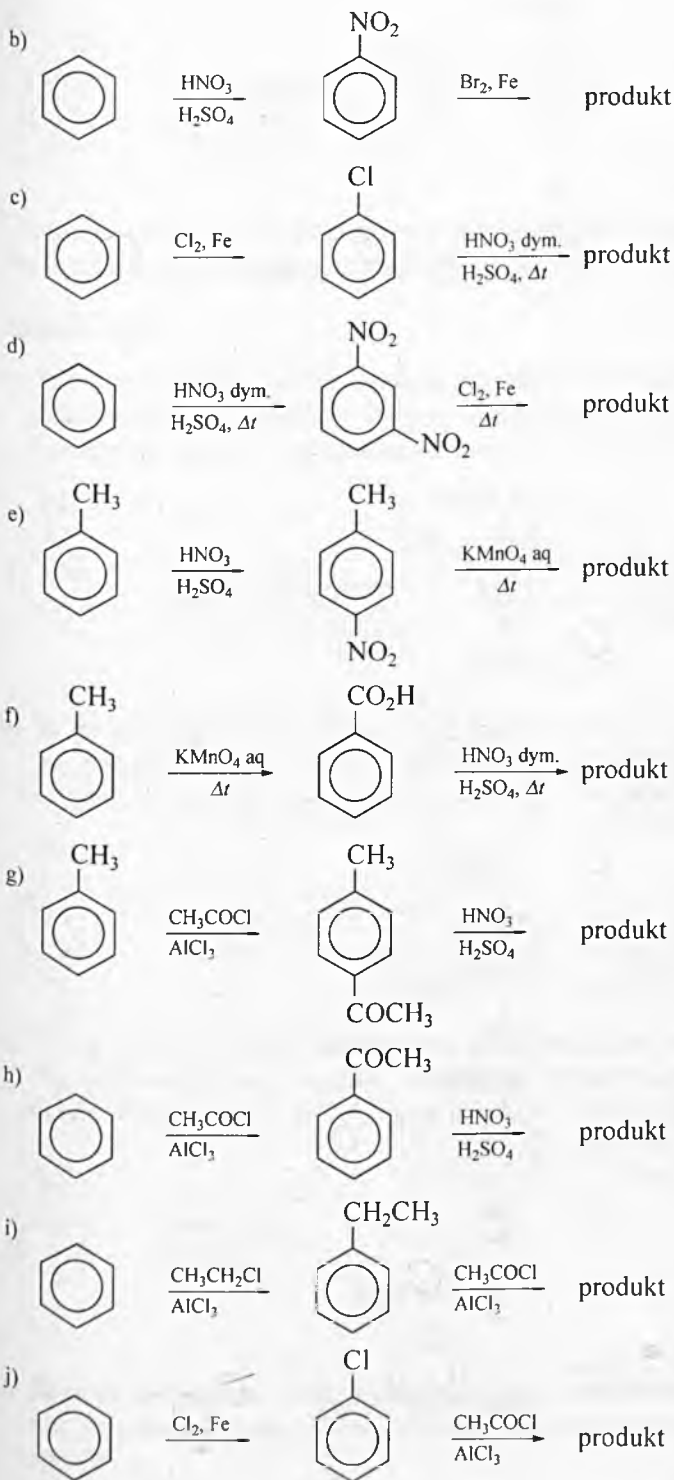
Grupa $-\text{CH}_3$ aktywuje pierścień słabym, elektronodonorowym efektem indukcyjnym $+I$, co korzystnie wpływa na szybkość oraz regioselektywność reakcji, dając przewagę izomerów *orto* i *para* (stabilizacja σ kompleksów – patrz zadanie 3.9c)).

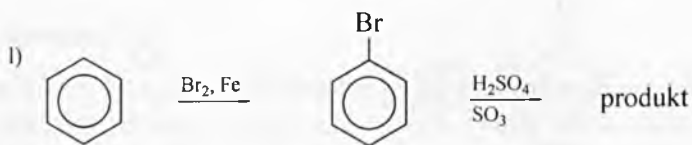
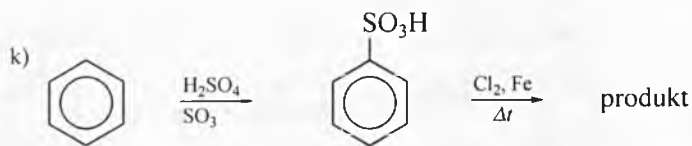
Grupa $-\text{CH}_2\text{Cl}$ w znacznie mniejszym stopniu aktywuje pierścień aromatyczny (słabszy efekt $+I$ ze względu na polaryzację wiązania $\text{C}\rightarrow\text{Cl}$); dlatego reakcja zachodzi wolniej, a jej regioselektywność jest znacznie gorsza w porównaniu z tolueniem.

Grupa $-\text{CF}_3$ deaktywuje pierścień silnym, elektronoakceptorowym efektem $-I$ (polaryzacja trzech wiązań $\text{C}\rightarrow\text{F}$), co powoduje znaczne zmniejszenie szybkości reakcji. Następuje również zmiana regioselektywności reakcji – głównym produktem jest izomer *meta* (destabilizacja σ kompleksów *orto* i *para* – patrz zadanie 3.9d)).

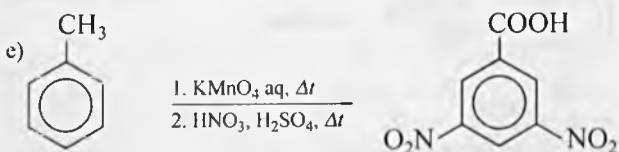
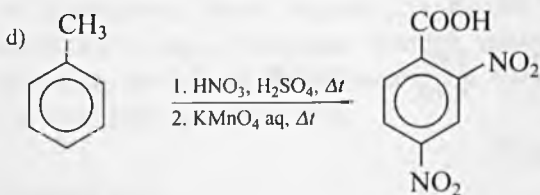
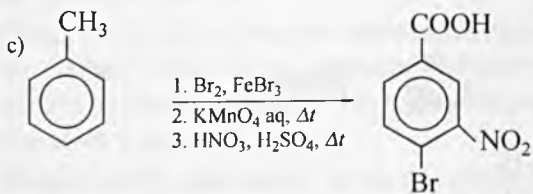
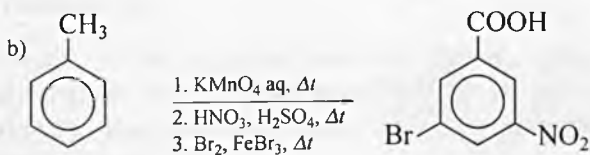
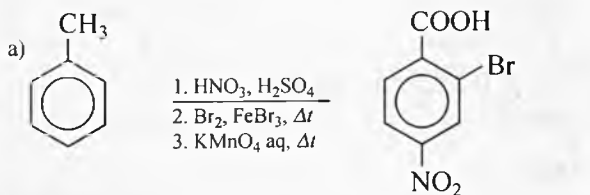
Zadanie 3.26

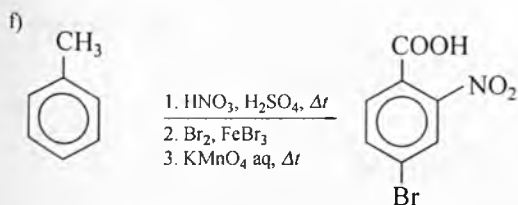






Zadanie 3.27

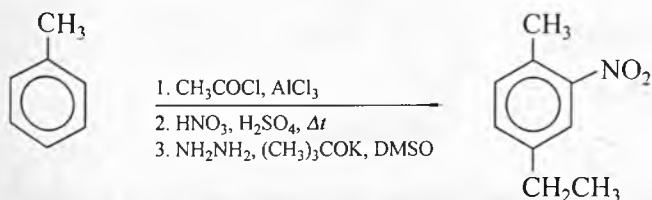




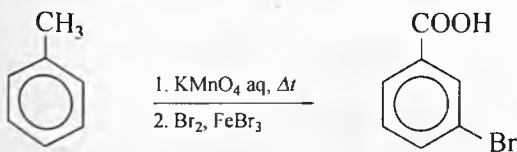
Uwaga: w syntezie a) reakcji bromowania poddajemy *p*-nitrotoluen, a w syntezie f) reakcji bromowania poddajemy *o*-nitrotoluen.

Zadanie 3.28

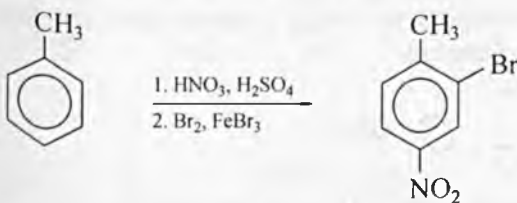
- a) W tej syntezie nie można zastosować reakcji Clemmensena, ponieważ podczas tej reakcji nastąpiłaby również redukcja grupy NO_2 . W trzecim etapie syntezy należy więc przeprowadzić reakcję Wolffa-Kishnera.



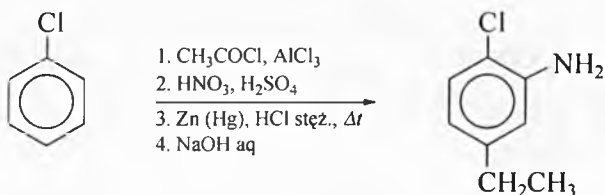
- b) W tej syntezie reakcje powinny być przeprowadzone w odwrotnej kolejności, ponieważ grupa $-\text{CH}_3$ kieruje w pozycję *orto* i *para*, a grupa karboksylowa w pozycję *meta*.



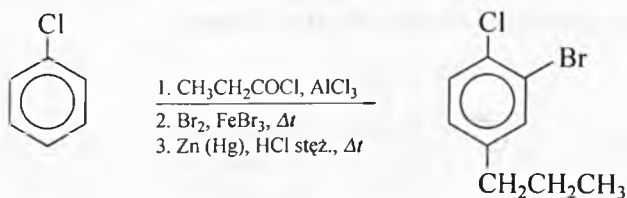
- c) W tej syntezie reakcje powinny być przeprowadzone w odwrotnej kolejności, czyli najpierw nitrowanie, a następnie bromowanie – wtedy w drugim etapie obydwie grupy kierują atom bromu we właściwą pozycję.



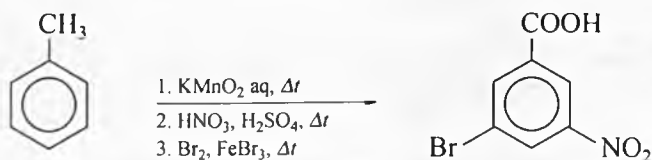
- d) Synteza jest błędna: reakcja Friedela-Craftsa nie zachodzi, gdy w pierścieniu jest obecna grupa nitrowa. Produkt ten można otrzymać w następujący sposób:



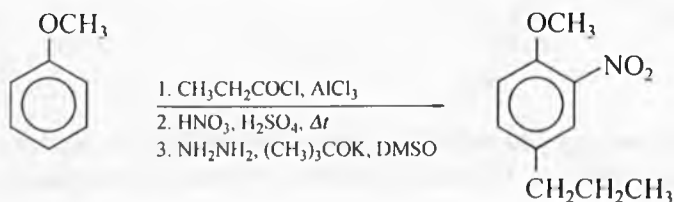
- e) Synteza jest błędna – nie można wprowadzić do pierścienia grupy propylowej w reakcji alkilowania, ponieważ nastąpiłoby (przynajmniej częściowe) przegrupowanie do grupy izopropylowej. Musimy najpierw przeprowadzić acylowanie, potem bromowanie, a na końcu redukcję grupy acylowej do alkilowej, stosując metodę Wolffa-Kishnera lub Clemmensena.



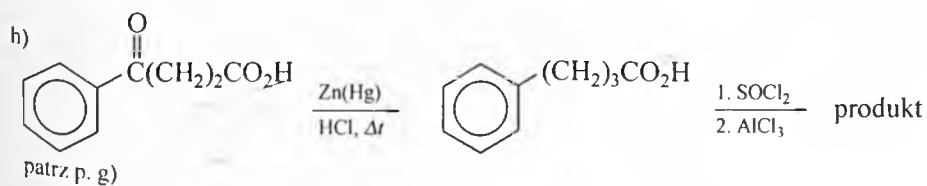
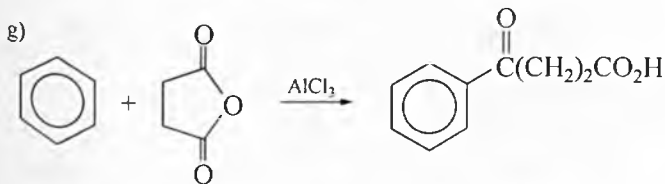
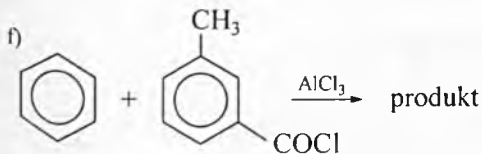
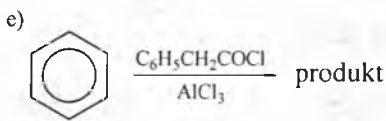
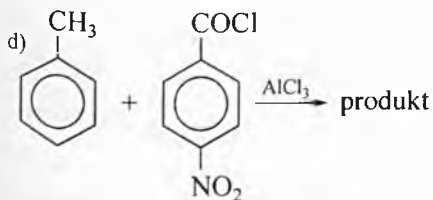
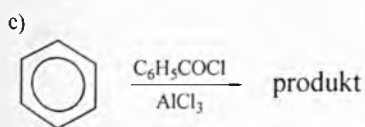
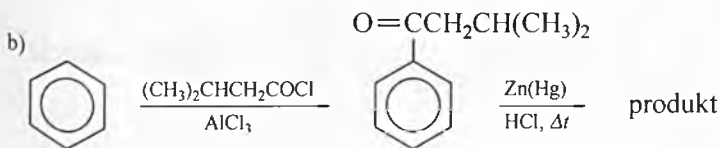
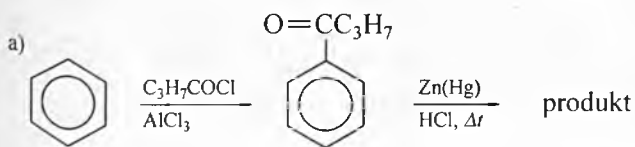
- f) W tej syntezie drugi i trzeci etap powinny być przeprowadzone w odwrotnej kolejności, ponieważ po zbromowaniu kwasu benzoowego podstawnikiem najmniej deaktywującym byłby brom, który kierowałby grupę nitrową w pozycje *orto* i *para* względem siebie. Poprawny tok syntezy przedstawiono na schemacie.



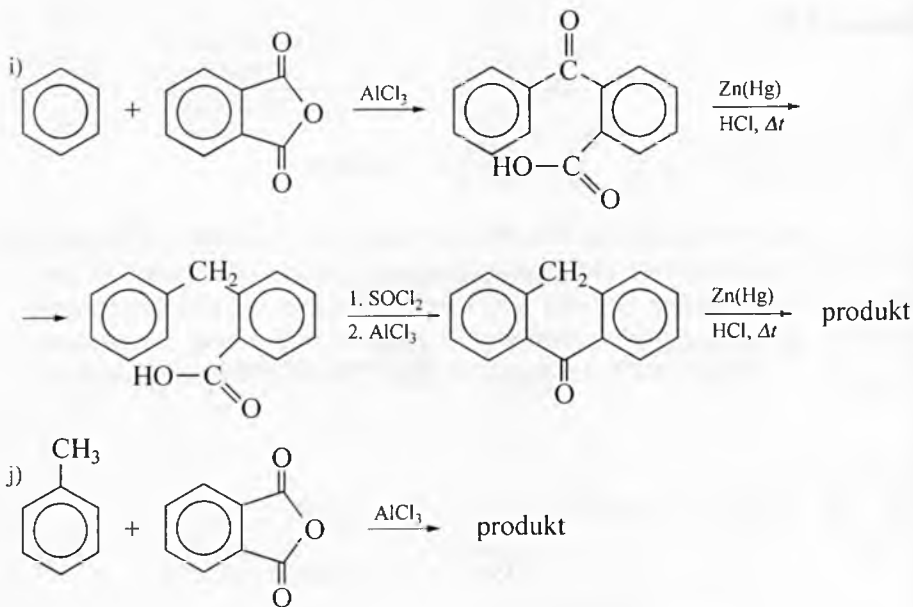
- g) W tej syntezie nie można wprowadzić podstawnika propylowego metodą alkilowania (patrz punkt e)); substrat należy najpierw poddać reakcji acylowania, następnie reakcji nitrowania, a na końcu przeprowadzić redukcję grupy acylowej metodą Wolffa-Kishnera.



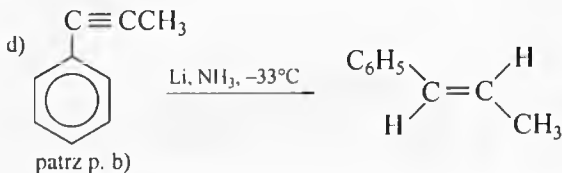
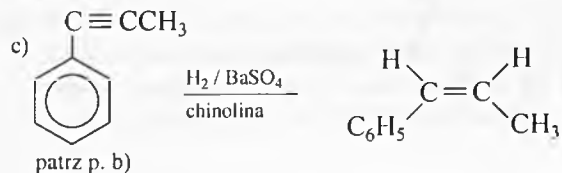
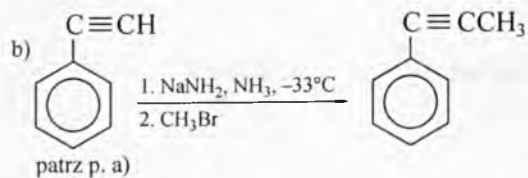
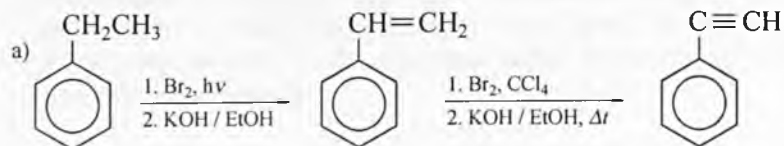
Zadanie 3.29

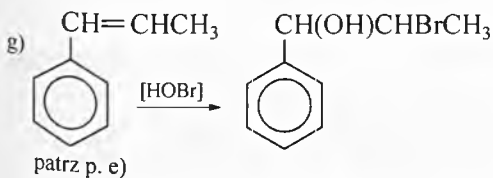
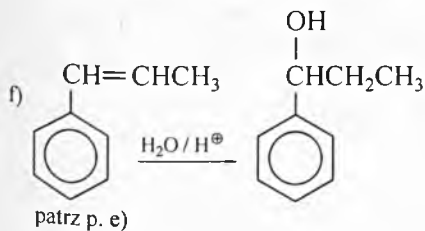
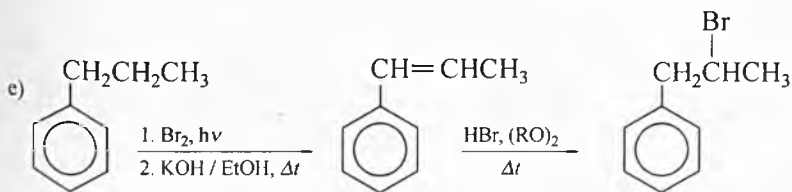


patrz p. g)

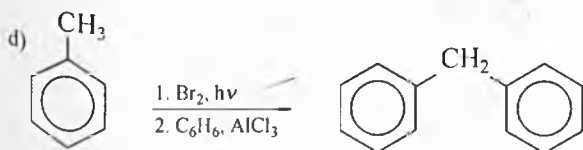
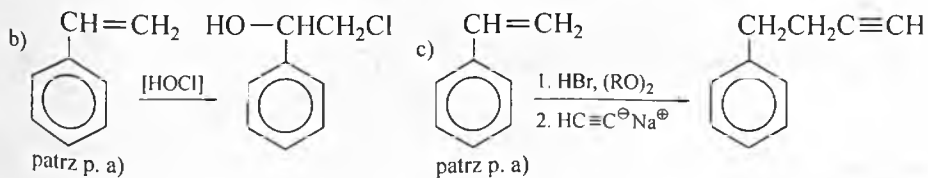
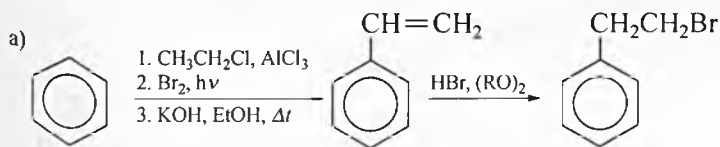


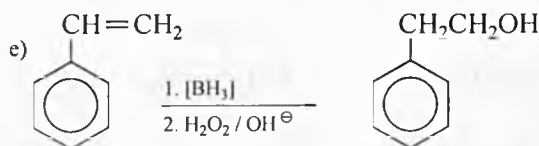
Zadanie 3.30



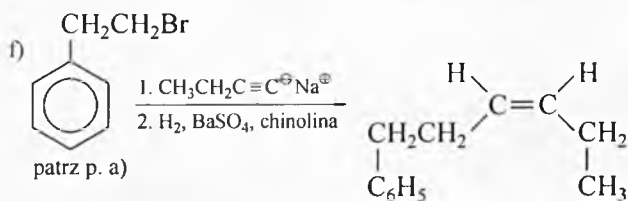


Zadanie 3.31

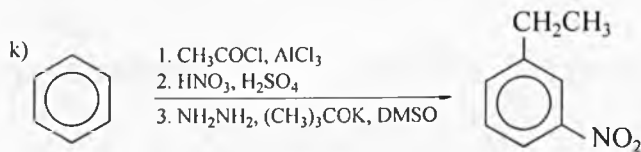
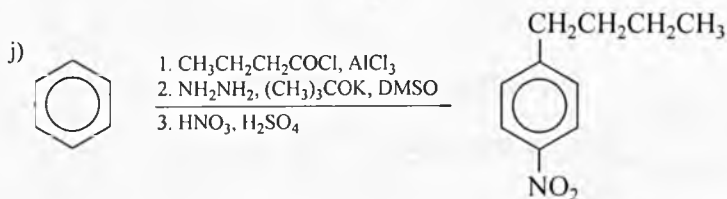
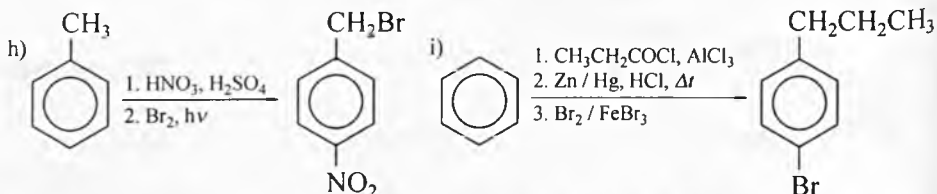
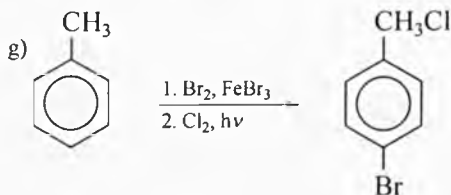




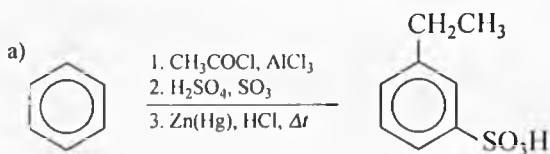
patrz p. a)

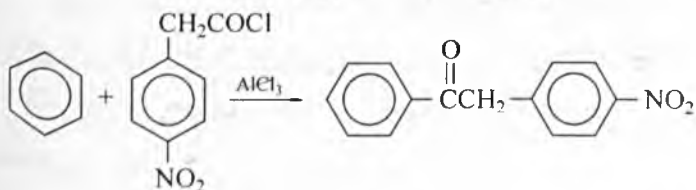
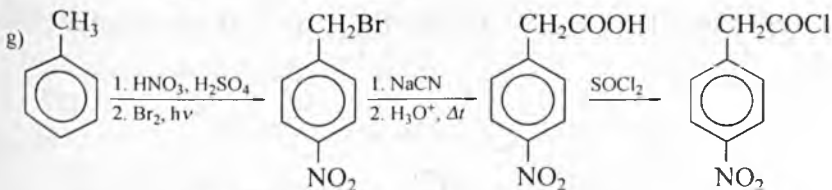
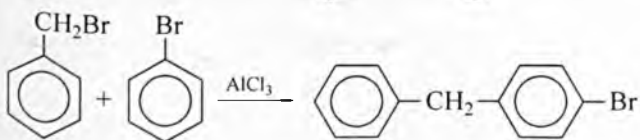
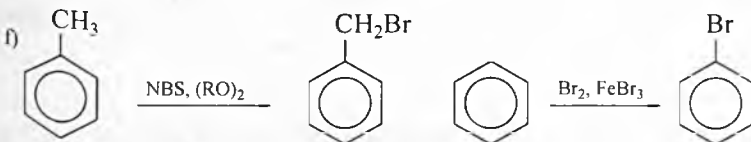
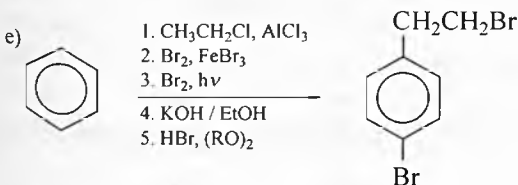
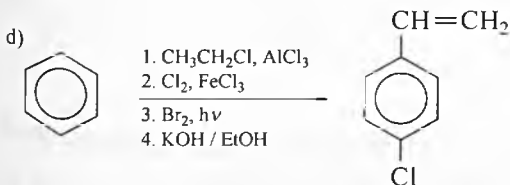
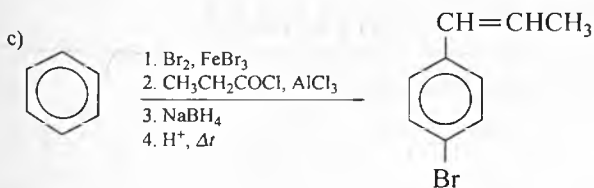
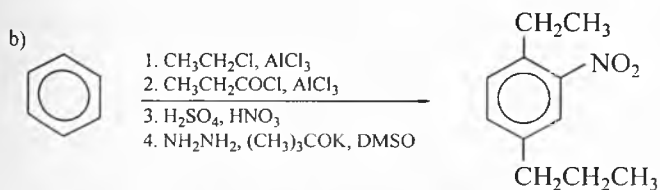


patrz p. a)



Zadanie 3.32



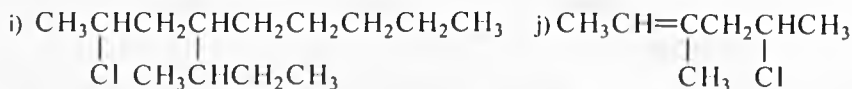
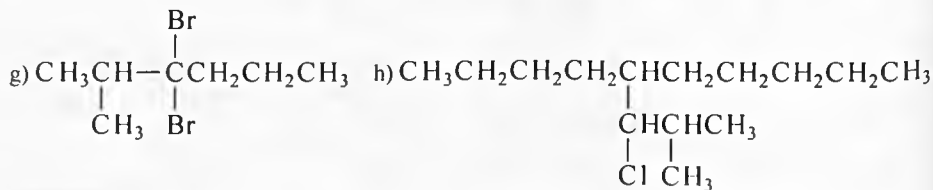
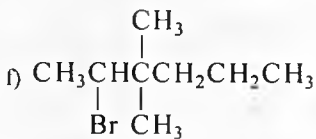
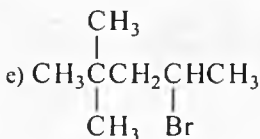
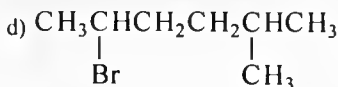
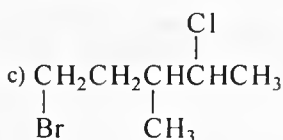
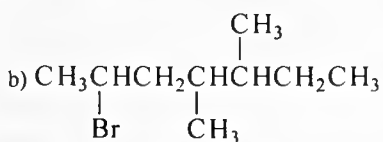
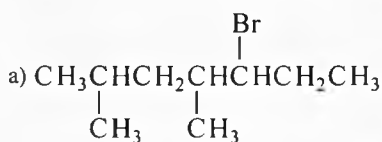


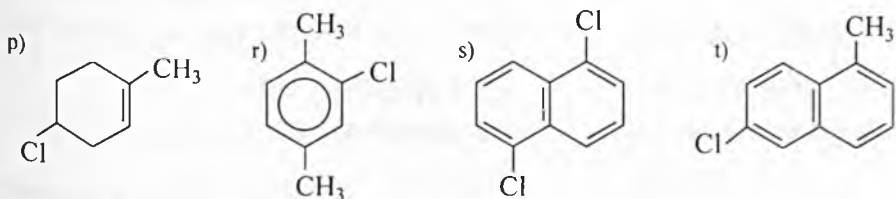
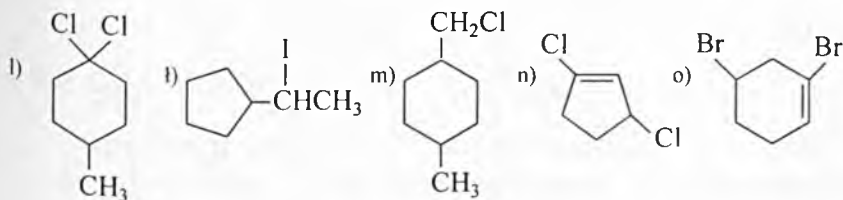
4

FLUOROWCOZWIĄZKI

ROZWIĄZANIA ZADAŃ

Zadanie 4.1

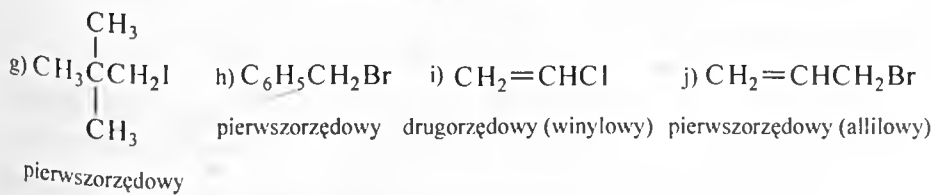
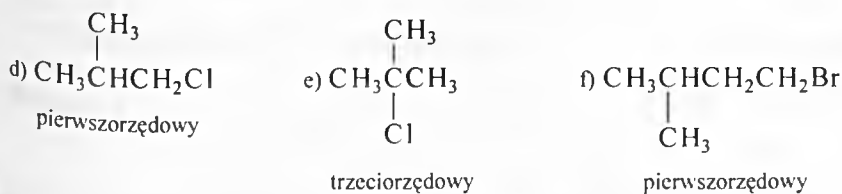
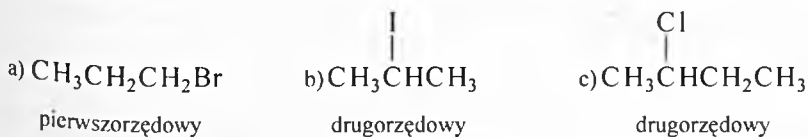




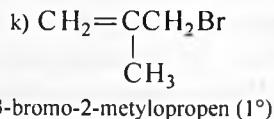
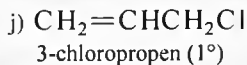
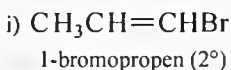
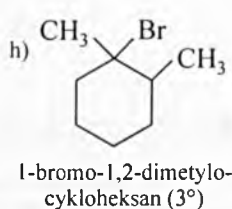
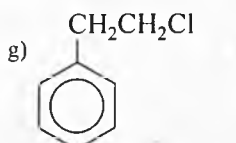
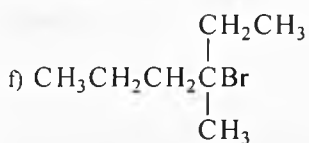
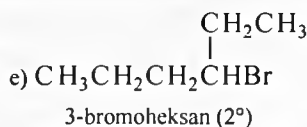
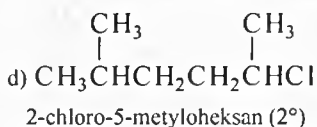
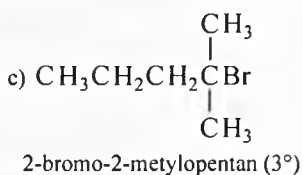
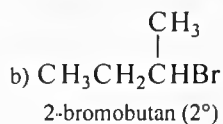
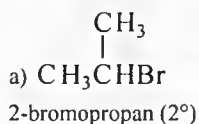
Zadanie 4.2

- a) 2-bromo-5-metyloheksan, b) 1,5-dibromo-2,2-dimetylopentan, c) 1-chloro-3-etylo-4-jodopentan, d) 1,3-dichloro-3-metylobutan, e) 2-bromo-5-chloroheksan, f) 4-chlorobut-1-en, g) 1-bromobut-2-en, h) 2-(2-chloroetylo)buta-1,3-dien, i) 3-chlorocykloheksa-1,4-dien, j) 6-chloro-1-metylocykloheksen, k) 3-chloro-4-metylocyklopenten, l) 1-chloro-2-metylocyklopenten.

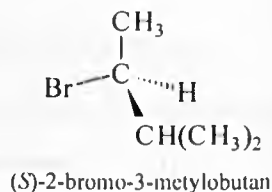
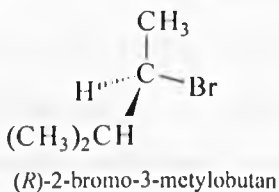
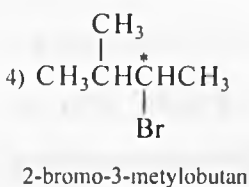
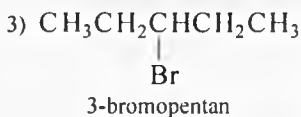
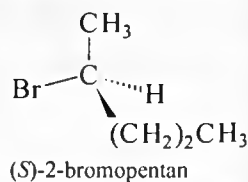
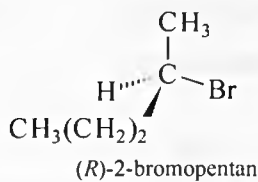
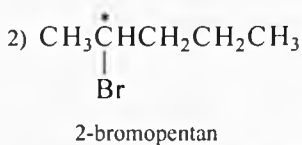
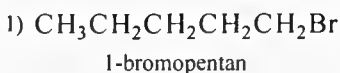
Zadanie 4.3

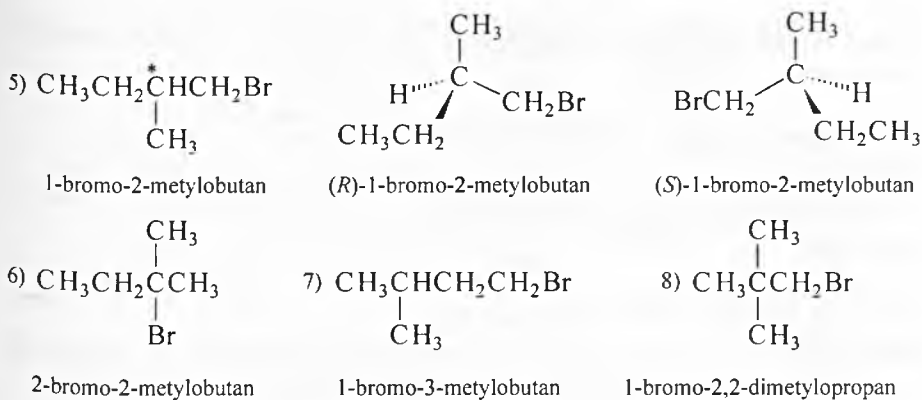


Zadanie 4.4

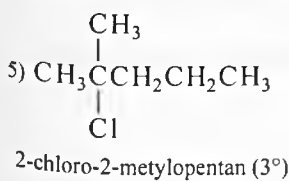
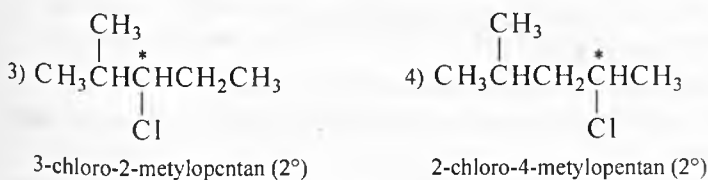
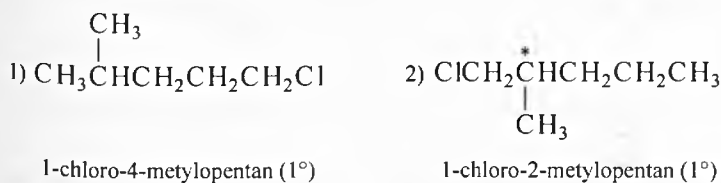


Zadanie 4.5

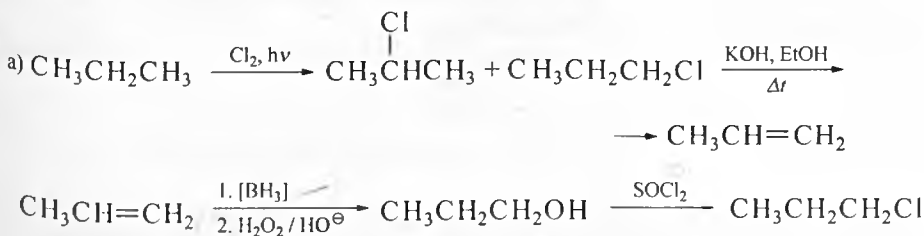




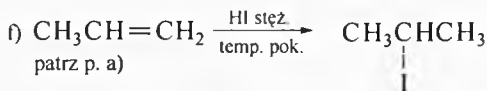
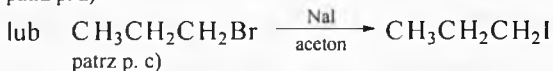
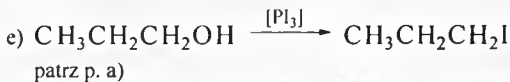
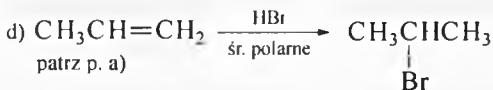
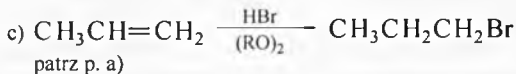
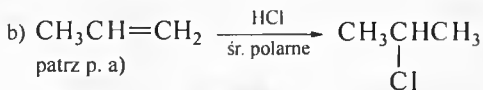
Zadanie 4.6



Zadanie 4.7



(reakcja borowodorowania-utleniania – patrz rozdz. 2, zadanie 2.20d)



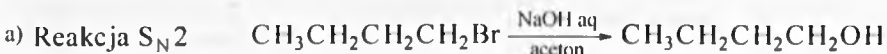
Zadanie 4.8

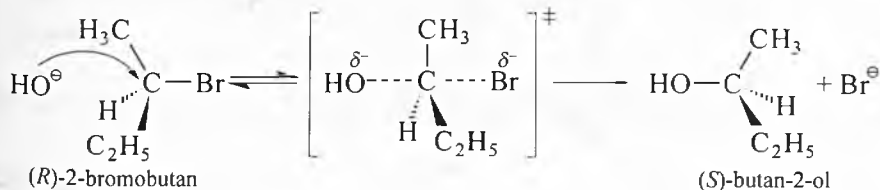
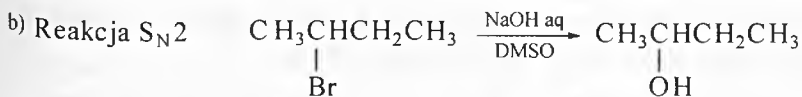
- 1-chloroheksan (1° halogenek),
- 2-chloropentan (Cl^- jest lepszą grupą opuszczającą),
- 1-bromopentan (1° halogenek),
- 2-bromo-5-metyloheksan (mniejsze zatłoczenie steryczne),
- bromek benzylu (stabilizacja stanu przejściowego reakcji $\text{S}_{\text{N}}2$ przez pierścień aromatyczny),
- jodek metylu (halogenki metylowe łatwiej ulegają reakcji $\text{S}_{\text{N}}2$ niż halogenki 1°),
- 1-bromopropan (grupa metylowa przy C_β stanowi zawadę przestrzenną).

Zadanie 4.9

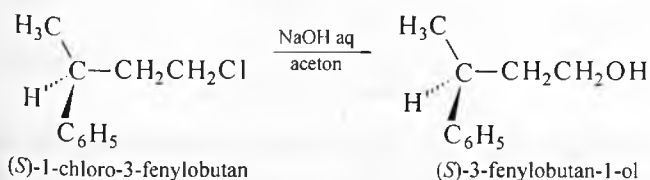
- | | |
|---|---|
| a) nie zachodzi, | f) nie zachodzi, |
| b) nie zachodzi, | g) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$, |
| c) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, | h) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (produkt główny), |
| d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, | i) nie zachodzi, |
| e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$, | j) nie zachodzi. |

Zadanie 4.10

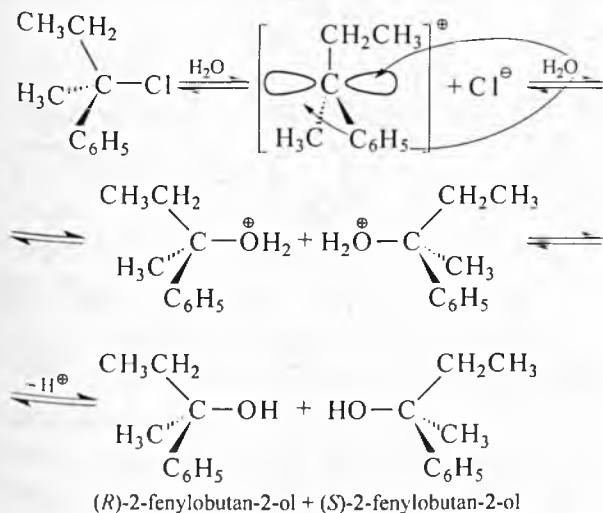




c) Reakcja S_N2 przebiega poza centrum chiralności, a więc bez zmiany konfiguracji na asymetrycznym atomie węgla

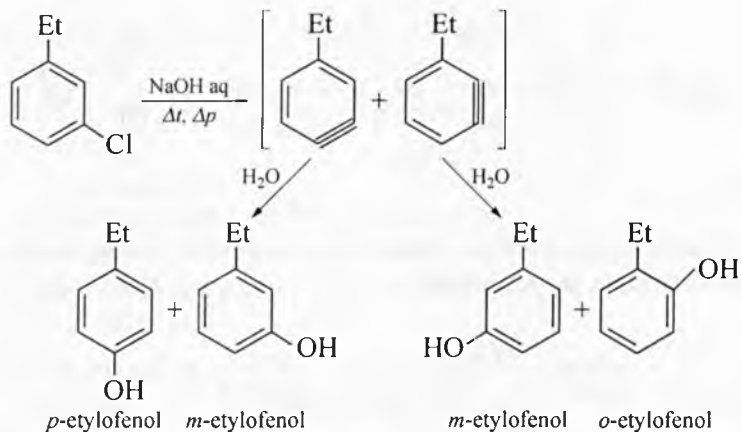


d) Reakcja S_N1 przebiega w dwóch etapach – pierwszy etap to utworzenie płaskiego (achiralnego) karbokationu, który w drugim etapie może być atakowany przez nukleofil (H₂O) z dwóch stron; dlatego powstaje mieszanina enancjomerów.

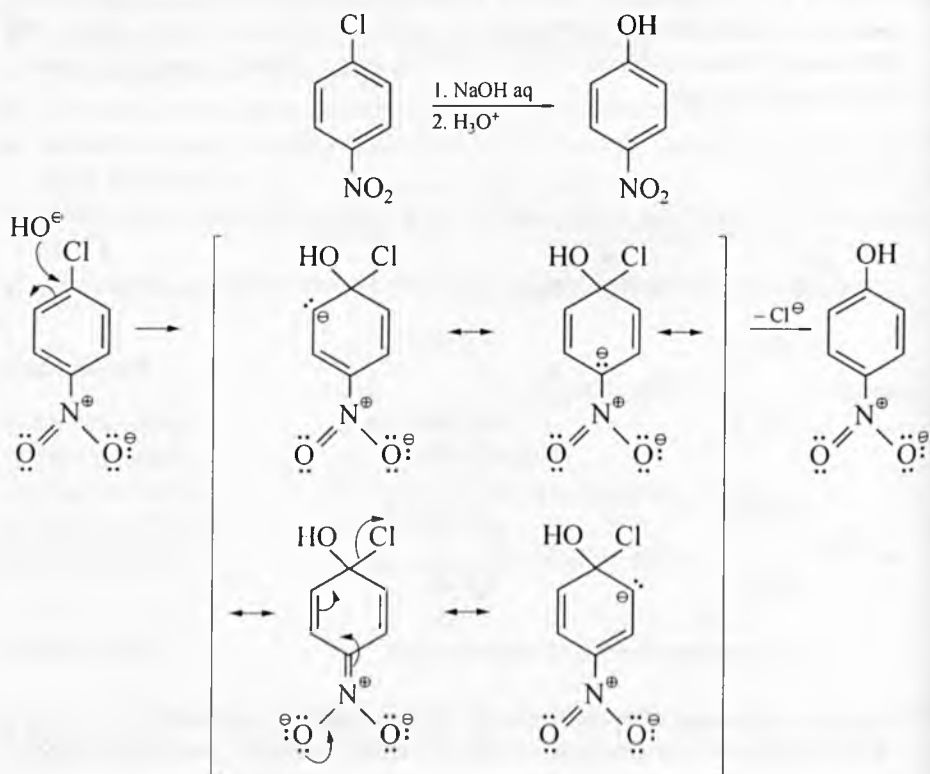


e) Reakcja eliminacji-addycji wymaga bardzo ostrych warunków (Δt , Δp). W pierwszym etapie następuje eliminacja chlorowodoru i powstaje przejście „aryn”, z którego w drugim etapie w wyniku addycji powstaje produkt.

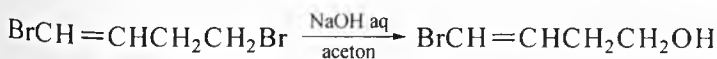
W rozważanym przypadku jest możliwość utworzenia dwóch „arynow”, co prowadzi do powstania trzech izomerycznych fenoli.



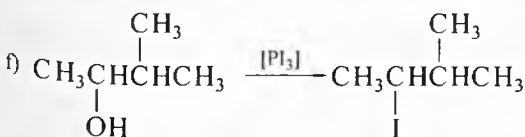
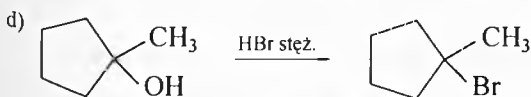
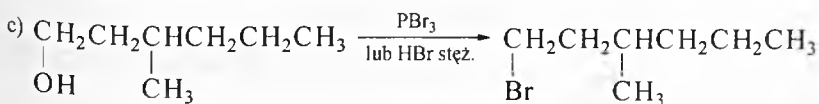
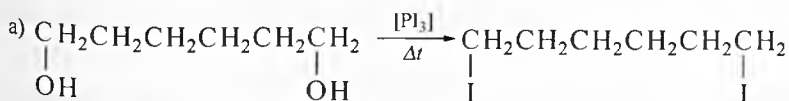
f) Reakcja addycji-eliminacji (S_N arom). Warunkiem przebiegu reakcji jest obecność w pierścieniu aromatycznym grup elektroakceptorowych (np. NO_2) w pozycji *orto* i/lub *para* względem fluorowca.



- g) Reakcja substytucji nie zachodzi (atom chloru w pozycji winylowej).
 h) Reakcji substytucji S_N2 zachodzi tylko na C4 (pierwszorzędowy atom bromu); atom bromu przy C1 (pozycja winylowa) nie ulega reakcji substytucji.



Zadanie 4.11



Zadanie 4.12

Zasadowość:


- a) $\text{HO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{H}_2\text{O}$, b) $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, c) $\text{NH}_2^- > \text{NH}_3 > \text{NH}_4^+$,
 d) $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S}$, e) $\text{NH}_2^- > \text{HO}^- > \text{F}^-$, f) $\text{CH}_3\text{O}^- > \text{CH}_3\text{S}^-$.

Nukleofilowość:

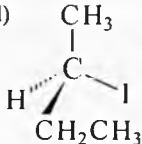
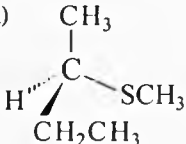
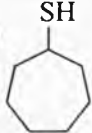
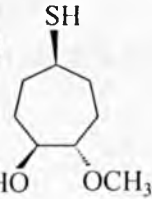
- a) $\text{HO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{H}_2\text{O}$, b)*) $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$, c) $\text{NH}_2^- > \text{NH}_3 > \text{NH}_4^+$,
 d) $\text{H}_2\text{S} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$, e) $\text{NH}_2^- > \text{HO}^- > \text{F}^-$, f) $\text{CH}_3\text{S}^- > \text{CH}_3\text{O}^-$.

*) Podana kolejność odnosi się do reakcji zachodzących w rozpuszczalnikach protonowych i może ulegać zmianie w rozpuszczalnikach aprotonowych.

Zadanie 4.13

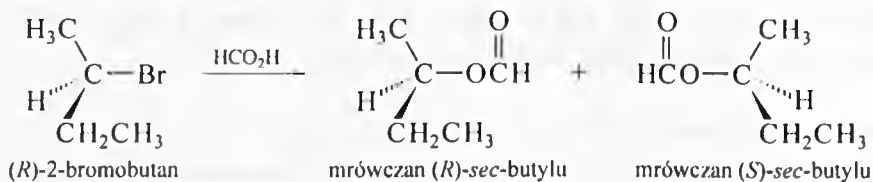
- a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} < \text{CH}_3\text{Br}$,
 b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl} < (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl} < (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$,
 c)  $\text{Cl} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$,
 d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$.

Zadanie 4.14

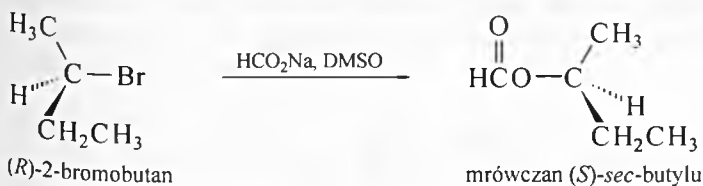
- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$,
 b) nie zachodzi,
 c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
 d) 
 e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$,
 f) nie zachodzi,
 g) 
 h) CH_3SCH_3 ,
 i) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$ ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$),
 j) $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]^+\text{I}^-$,
 k) CH_3NH_2 ,
 l) $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$,
 ł) $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{I}^-$,
 m) $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}^-]$,
 n) 
 o) 

Zadanie 4.15

1. Reakcja $\text{S}_{\text{N}}1$



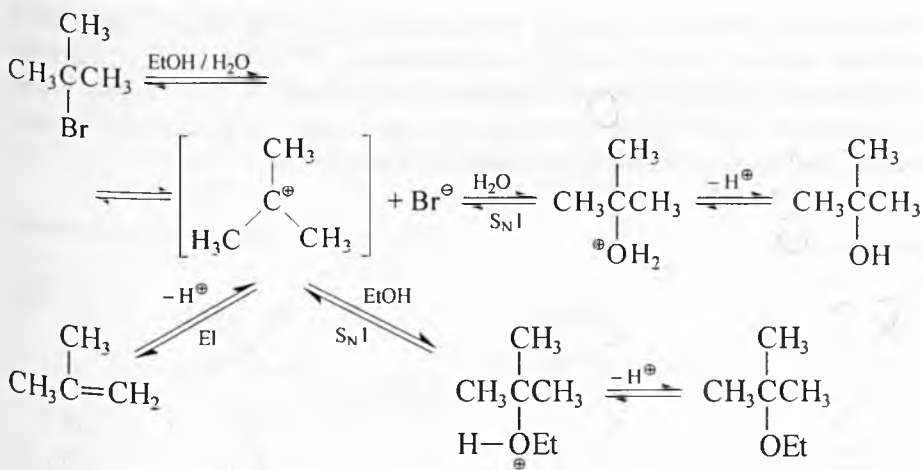
2. Reakcja S_N2



W reakcji S_N1 otrzymuje się oba enancjomery, natomiast reakcja S_N2 zachodzi z inwersją na asymetrycznym atomie węgla.

Zadanie 4.16

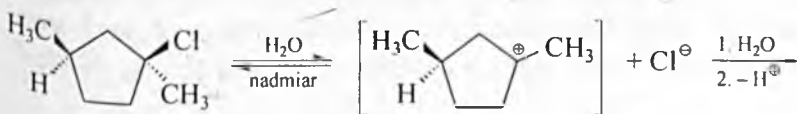
Zachodzą obok siebie dwie reakcje: S_N1 (dwa produkty) i E1 (jeden produkt).

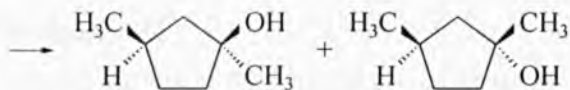


Proporcje produktów reakcji: 2-metylopropan-2-ol (60%), 2-etoksy-2-metylopropan (30%), 2-metylopropen (10%).

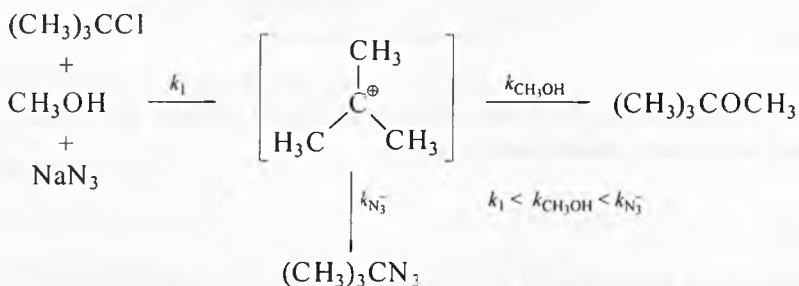
Zadanie 4.17

Reakcja przebiega według mechanizmu S_N1. W pierwszym etapie powstaje karbokation; w następnym etapie atom węgla sp² może zostać zaatakowany przez nukleofil (H₂O) z dwóch stron (patrz zadanie 4.11), co daje mieszaninę dwóch diastereoizomerycznych alkoholi.



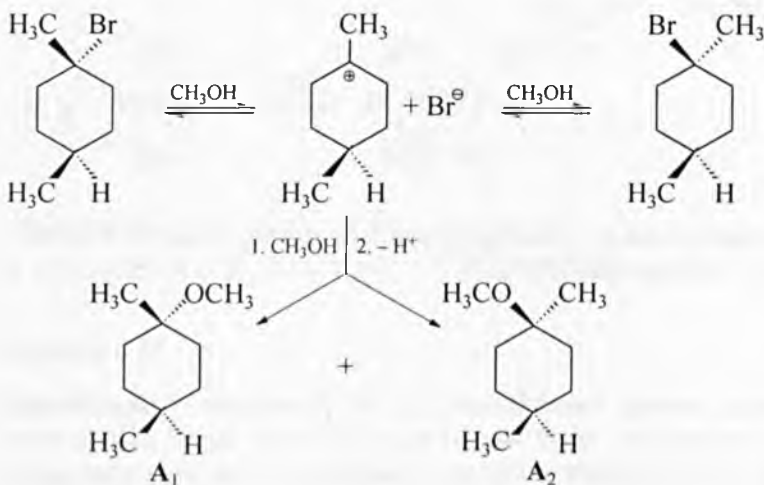


Zadanie 4.18

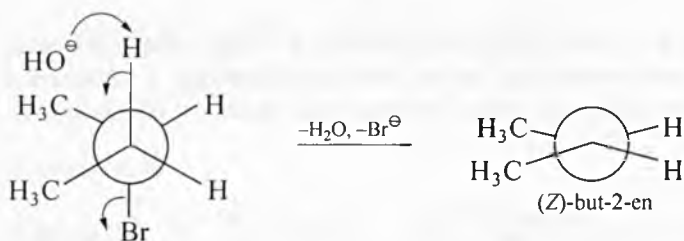


Obie reakcje przebiegają według mechanizmu $\text{S}_{\text{N}}1$; o szybkości obu reakcji decyduje pierwszy etap (wspólny i najwolniejszy). W drugim etapie karbokation znacznie szybciej reaguje z lepszym nukleofilem (N_3^-), a wolniej z gorszym (CH_3OH); jest to etap określający produkt reakcji, a generowanie karbokationu jest etapem określającym szybkość reakcji.

Zadanie 4.19

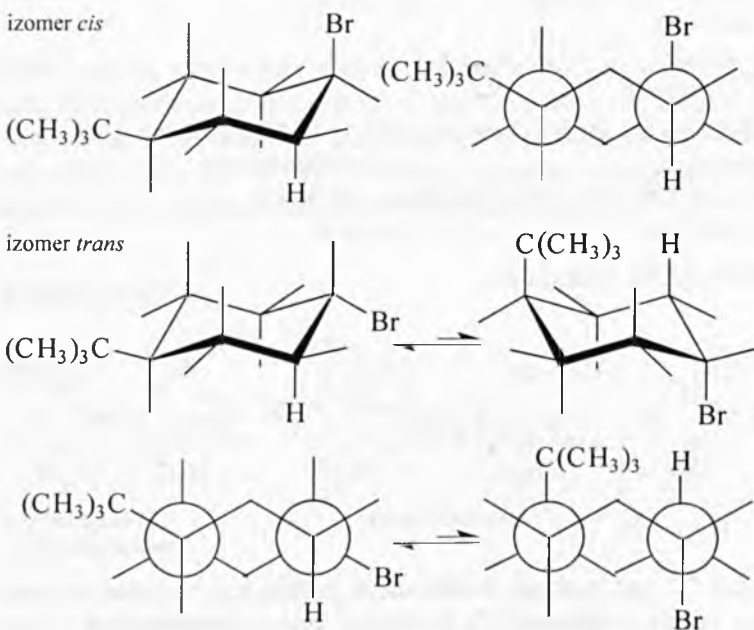


Reakcja solwolizy przebiega według mechanizmu $\text{S}_{\text{N}}1$. Z obu substratów powstaje **taki sam**, płaski karbokation, który w drugim etapie reaguje z metanolem, dając mieszaninę takich samych produktów; związki A_1 i A_2 są diastereoizomerami.



Konformacja substratu, z której powstaje izomer (*E*) jest korzystniejsza energetycznie (grupy CH_3 w położeniu antyperiplanarnym) od konformacji, z której powstaje izomer *Z* (grupy CH_3 w położeniu antyklinalnym).

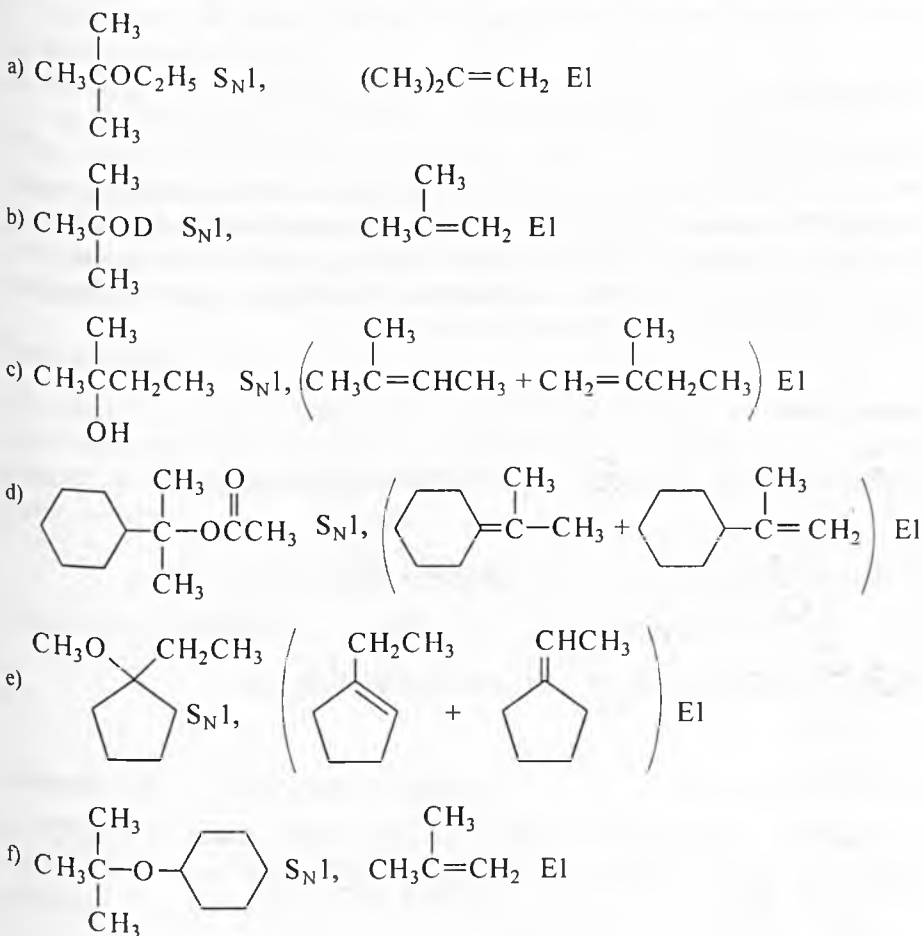
Zadanie 4.21



Grupa *tert*-butylowa w obu izomerach preferuje pozycję ekwatorialną; w konsekwencji tego w izomerze *cis* atom bromu znajduje się na wiązaniu aksjalnym, czyli jest w położeniu antyperiplanarnym względem atomów wodoru na obu C_β . W tym przypadku eliminacja *E2* zachodzi bez przeszkód. Natomiast w izomerze *trans* atom bromu znajduje się na wiązaniu ekwatorialnym, czyli jest w pozycji synklinalnej (lub antyklinalnej) względem atomów wodoru na obu C_β . Aby mogła zajść eliminacja *E2* w przypadku izomeru *trans*, najpierw musi nastąpić przekształcenie konformacyjne pierścienia, co wymaga nakładu energii ok. 5,5 kcal/mol (grupa *tert*-butylowa znajdzie się wtedy na wiązaniu

aksjalnym). Dlatego izomer *trans* ulega reakcji E2 znacznie wolniej niż izomer *cis*.

Zadanie 4.22



Zadanie 4.23

Szereg rosnącej reaktywności w reakcjach $\text{S}_{\text{N}}2$: $g \approx f < b < a < d \approx c < e$.

Reaktywność halogenków w reakcjach $\text{S}_{\text{N}}2$ rośnie w szeregu: winyl \approx 3° alkil $<$ 2° alkil $<$ 1° alkil $<$ metyl \approx allyl $<$ benzyl. Halogenki winylowe oraz 3° alkilowe praktycznie nie ulegają substytucji według mechanizmu $\text{S}_{\text{N}}2$.

Zadanie 4.24

Szybkość reakcji solwolizy rośnie wraz ze wzrostem trwałości odpowiednich karbokationów powstających przejściowo w tej reakcji, która jest procesem $\text{S}_{\text{N}}1$.



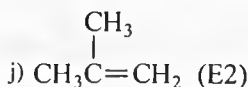
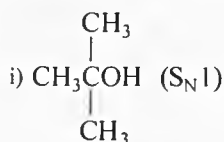
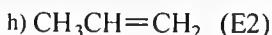
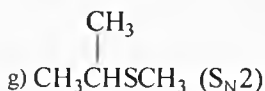
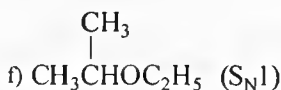
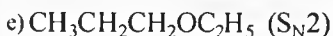
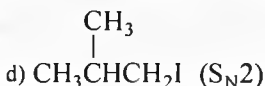
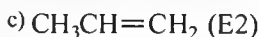
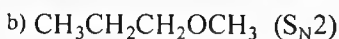
Trwałość porównywanych karbokationów zwiększa się w szeregu: 1° alkilowy < 2° alkilowy ≈ allilowy < benzyłowy ≈ 3° alkilowy < difenyłometyłowy. (Szereg trwałości podano wg monografii: J. March *Advanced Organic Chemistry*, wyd. IV, John Wiley & Sons, 1992, str. 171)

Zadanie 4.25



W reakcjach S_N2 ważnym czynnikiem określającym szybkość reakcji jest dostępność do atomu węgla atakowanego przez nukleofil od strony przeciwnej do grupy odchodzącej, czyli brak przeszkód sterycznych w halogenku (również w nukleofilu). Grupa *tert*-Bu oddzielona od centrum reakcji trzema grupami CH_2 nie stanowi już zawady przestrzennej.

Zadanie 4.26



S_N2 – substytucja nukleofilowa dwucząsteczkowa,
 S_N1 – substytucja nukleofilowa jednocząsteczkowa,
 E2 – eliminacja dwucząsteczkowa (β -eliminacja).

Zadanie 4.27

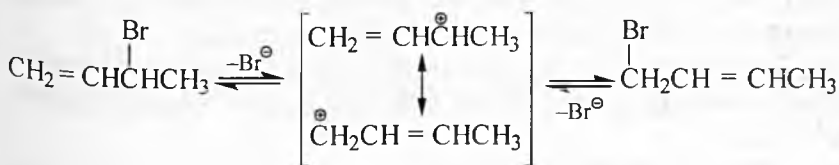
- a) Reakcja zachodzi bez przeszkód, ale ubocznie powstaje (*E*) + (*Z*) but-2-en ($CH_3CH=CHCH_3$) w reakcji E2.
 b) Reakcja nie zachodzi; niemożliwa jest zarówno reakcja S_N2 (za słaby nukleofil), jak i S_N1 (nie powstanie 1° karbokation).
 c) Reakcja nie zachodzi (patrz p. b).

- d) Reakcja zachodzi (S_N2), choć lepszym rozpuszczalnikiem byłby DMSO.
- e) Reakcja zachodzi z trudnością (prawdopodobnie $S_N1 + S_N2$). Możliwa jest również uboczna reakcja eliminacji, której produktem będzie cykloheksen.
- f) Reakcja zachodzi (S_N2), pomimo użycia protonowego rozpuszczalnika (atom siarki jest bardzo dobrym nukleofilem).
- g) Reakcja nie zachodzi.
- h) Reakcja ma inny przebieg, a mianowicie S_N2 (reakcja Williamsona):

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaCl}$$
 Produktem głównym jest eter butylo-etylowy, a but-1-en jest produktem ubocznej reakcji E2.
- i) Zachodzi reakcja eliminacji E2, ale głównym jej produktem jest alken bardziej postawiony (*E*) + (*Z*) pent-2-en (reguła Zajcewa); pent-1-en jest produktem ubocznym tej reakcji (patrz zadanie 4.20f).

Zadanie 4.28

W reakcji S_N1 etapem limitującym szybkość jest generowanie karbokationu; z obu substratów powstaje taki sam, mezomeryczny karbokation (o budowie podanej niżej) z podobną szybkością. W obu reakcjach uzyskuje się takie same produkty.



Zadanie 4.29

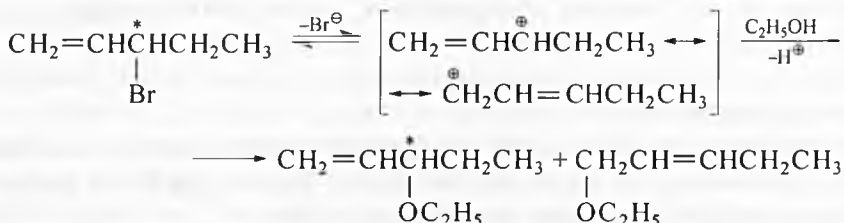
- a) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (silniejsza zasada), b) LDA (objętościowa zasada), c) $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ (objętościowa oraz nieco silniejsza zasada), d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ (znacznie silniejsza zasada).

Zadanie 4.30

- a) Reakcja (A) jest poprawna – nadtlenki nie zmieniają kierunku addycji w przypadku HCl.
 Reakcja (B) jest błędna – 3° halogenek pod wpływem silnej zasady ulegnie eliminacji E2 z utworzeniem izobutyleny $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$.
- b) Reakcja (C) jest mało prawdopodobna; głównym produktem rodnikowego bromowania izobutanu jest bromek *tert*-butylu $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$. Reakcja (D) jest błędna – 1° bromek nie reaguje z metanolem.
- c) Oprócz wskazanego produktu w reakcji (E) powstaną jeszcze 1-chloropentan $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ oraz 3-chloropentan $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCl}$. Zgodnie z regułą

Zajcewa w reakcji (F) głównym produktem eliminacji E2 powinien być pent-2-en $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (*E*) + (*Z*); pent-1-en jest produktem ubocznym tej reakcji.

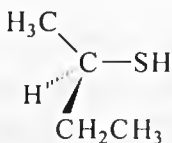
- d) Reakcja (G) jest błędna; substrat jest bromkiem typu allilowego i z etanolem ulega reakcji $\text{S}_{\text{N}}1$, dając mieszaninę produktów: (*R*) + (*S*) 3-etoksy-pent-1-enu oraz (*E*) + (*Z*) 1-etoksy-pent-2-enu.



- e) Błędna jest stereochemia reakcji (H); substytucja $\text{S}_{\text{N}}2$ nie zachodzi na asymetrycznym atomie węgla, więc produktem jest (*S*)-2-propoksybutan (nie ma zmiany konfiguracji).

Zadanie 4.31

- a) Produkt główny $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ eter metylo-wo-propylo-owy ($\text{S}_{\text{N}}2$ reakcja Williamsona), produkt uboczny $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ propen (E2).
 b) Produkt główny $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ propen (E2), produkt uboczny powstający w bardzo niewielkiej ilości $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ eter *tert*-butylo-wo-propylo-owy ($\text{S}_{\text{N}}2$).
 c) Produkt główny (*R*)-butano-2-tiol ($\text{S}_{\text{N}}2$);



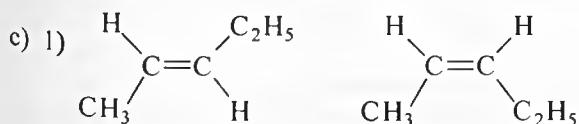
w minimalnej ilości mogą powstać: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (*E*) + (*Z*) but-2-en i $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ but-1-en (reakcja uboczna E2).

- d) Praktycznie jedyny produkt $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$ 3-etylo-pent-2-en (E2).
 e) Produkt główny $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{COCH}_3$ 3-metoksy-3-etylo-pentan ($\text{S}_{\text{N}}1$), produkt uboczny $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$ 3-etylo-pent-2-en (E1).

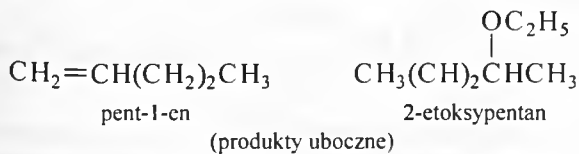
Zadanie 4.32

- a) 1) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$ eter etylo-wo-metylo-owy,
 2) $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ eter *tert*-butylo-wo-metylo-owy.
 b) 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ eter etylo-wo-pentylo-owy (produkt główny) oraz $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ pent-1-en (produkt uboczny),

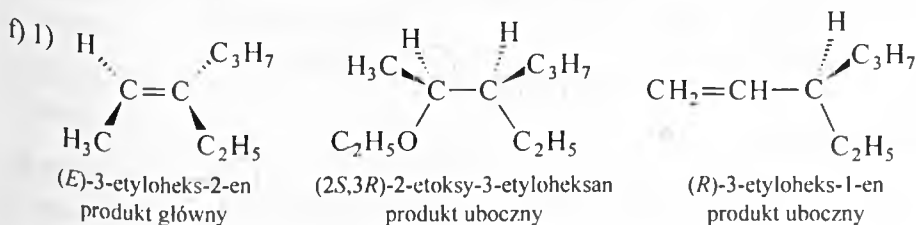
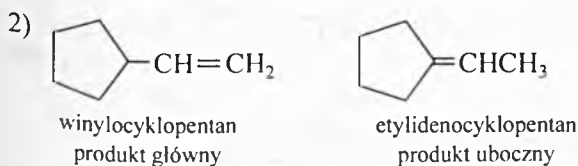
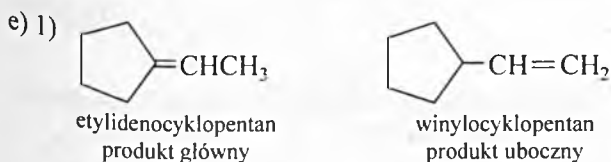
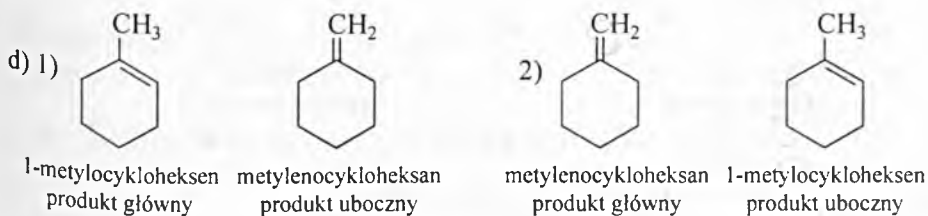
2) $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ pent-1-en (produkt główny), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ eter *tert*-butyloowo-pentylowy (produkt uboczny).

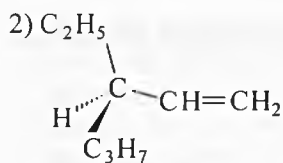


(*E*)-pent-2-en + (*Z*)-pent-2-en
(produkt główny z przewagą izomeru *E*)

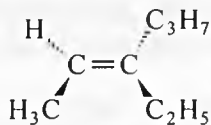


2) $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$
pent-1-en produkt główny (*E*) + (*Z*) pent-2-en (produkt uboczny)

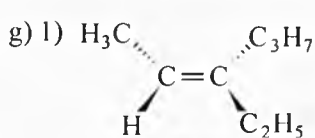




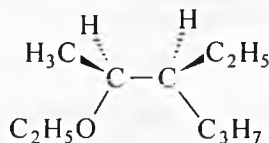
(*R*)-3-etyloheks-1-en
 produkt główny



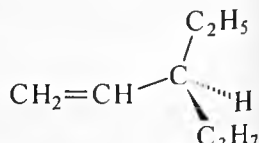
(*E*)-3-etyloheks-2-en
 produkt uboczny



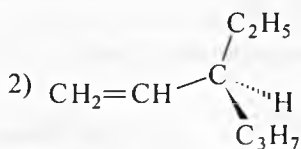
(*Z*)-3-etyloheks-2-en
 produkt główny



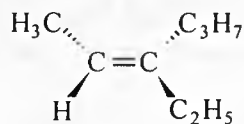
(*2S,3S*)-2-ektoksy-3-etyloheksan
 produkt uboczny



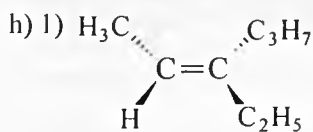
(*S*)-3-etyloheks-1-en
 produkt uboczny



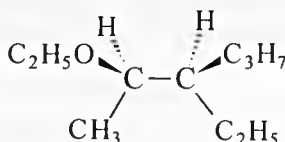
(*S*)-3-etyloheks-1-en
 produkt główny



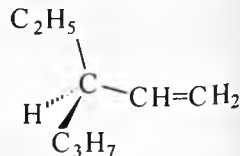
(*Z*)-3-etyloheks-2-en
 produkt uboczny



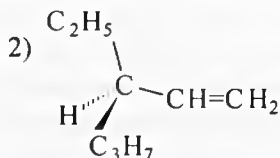
(*Z*)-3-etyloheks-2-en
 produkt główny



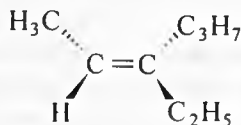
(*2R,3R*)-2-ektoksy-3-etyloheksan
 produkt uboczny



(*R*)-3-etyloheks-1-en
 produkt uboczny



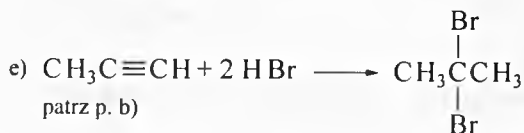
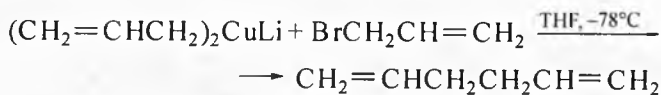
(*R*)-3-etyloheks-1-en
 produkt główny



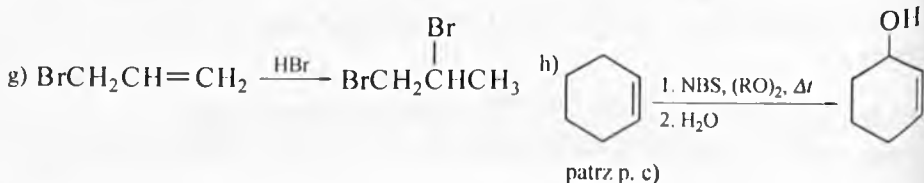
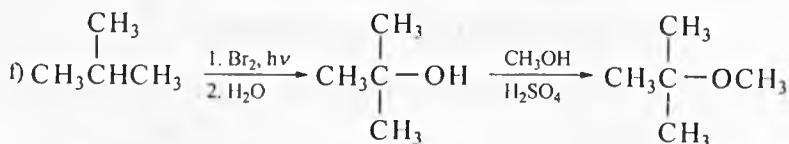
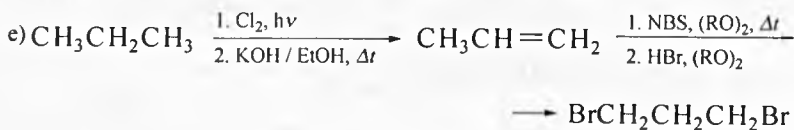
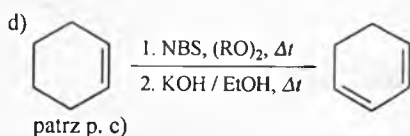
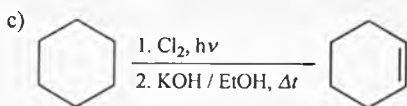
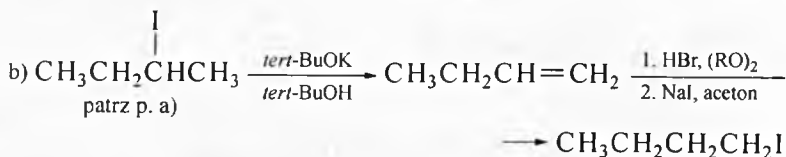
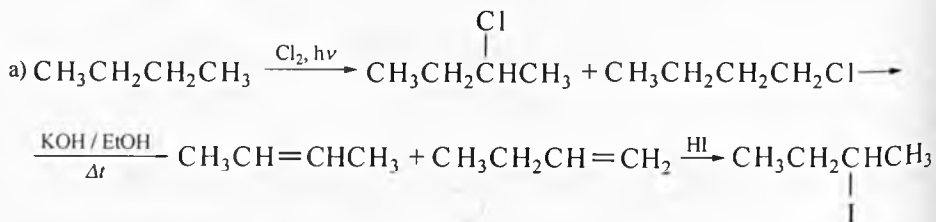
(*Z*)-3-etyloheks-2-en
 produkt uboczny

Zadanie 4.33

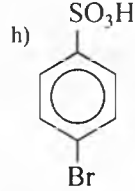
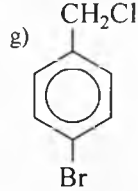
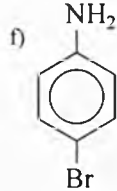
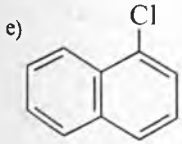
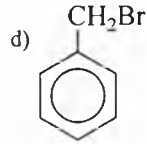
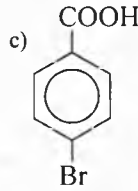
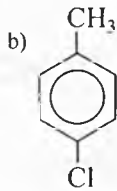
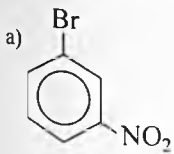




Zadanie 4.35

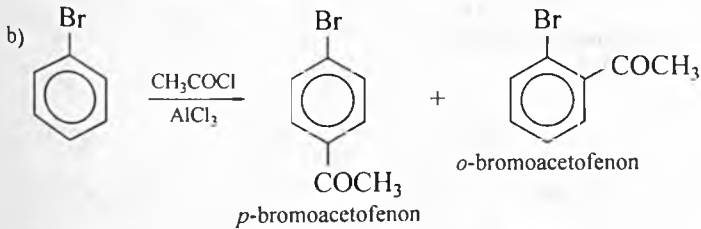


Zadanie 4.36



Zadanie 4.37

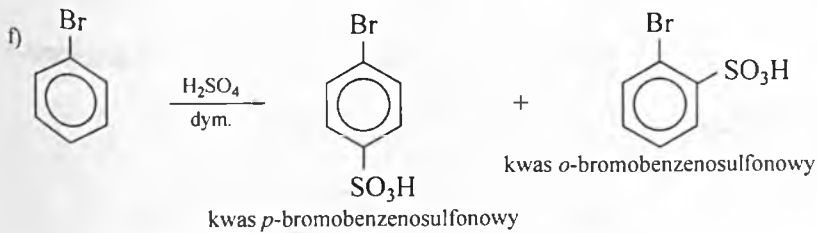
a) reakcja nie zachodzi,



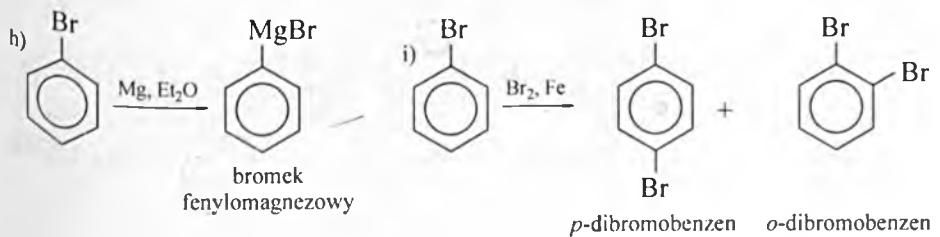
c) reakcja nie zachodzi,

d) reakcja nie zachodzi,

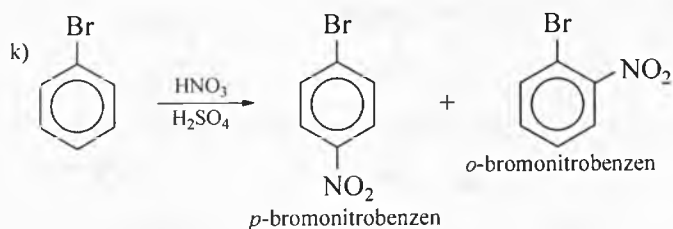
e) reakcja nie zachodzi,



g) reakcja nie zachodzi,

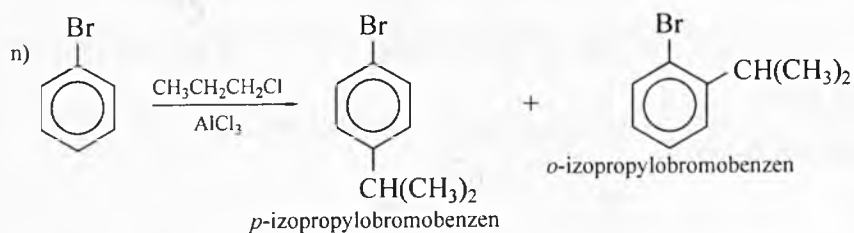


j) reakcja nie zachodzi,

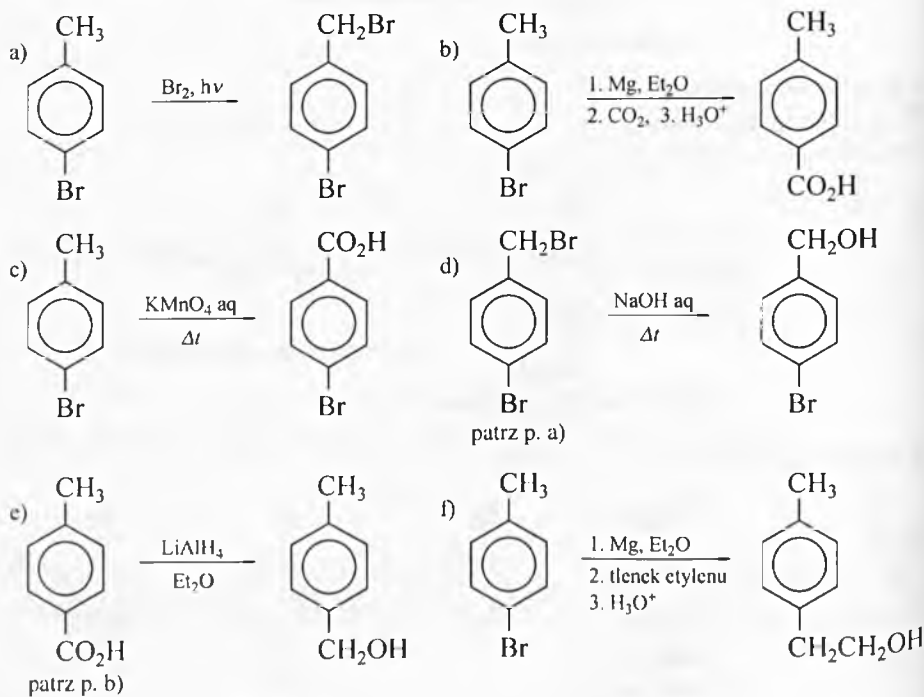


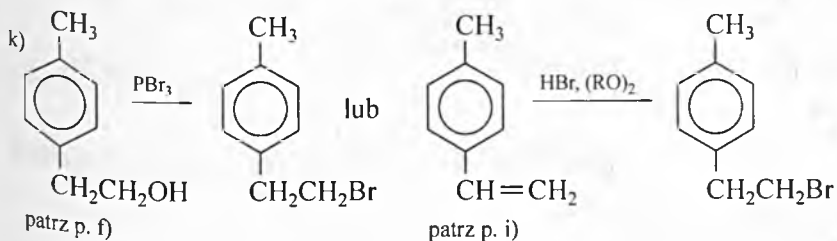
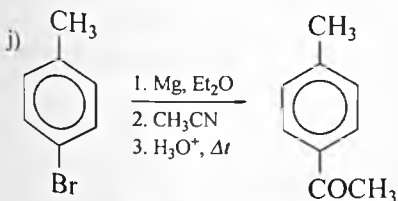
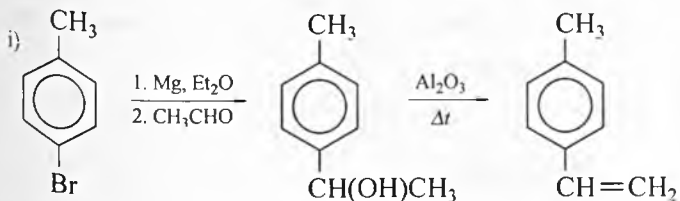
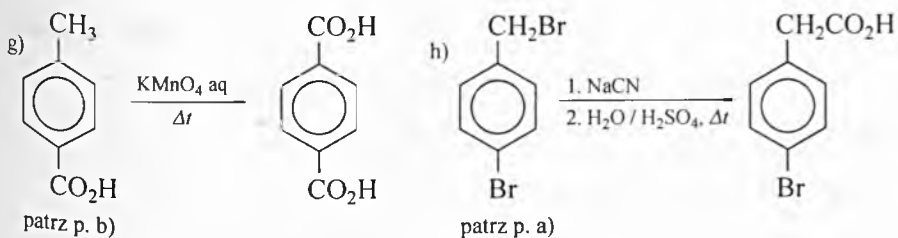
l) reakcja nie zachodzi,

m) reakcja nie zachodzi,

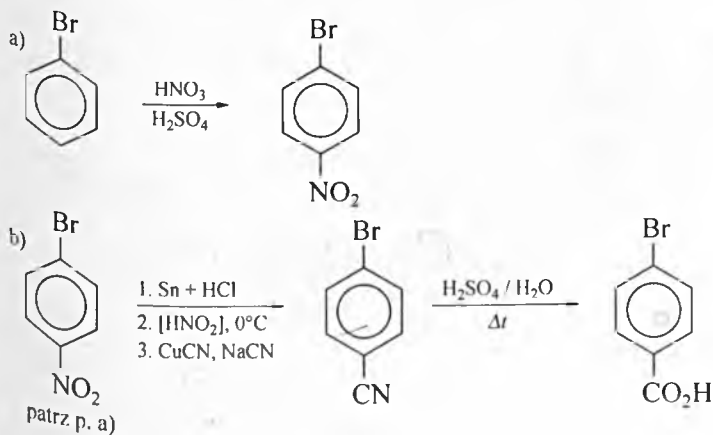


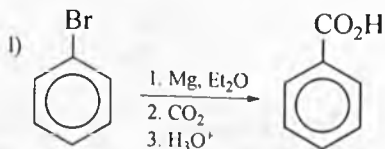
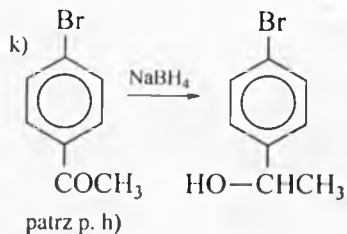
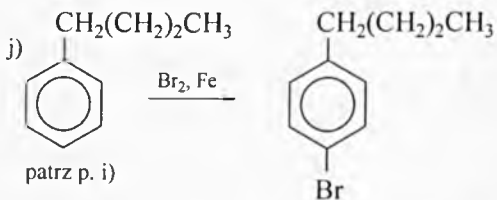
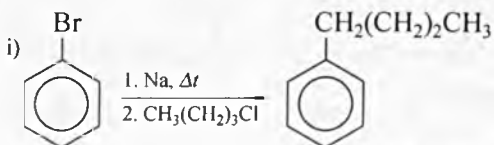
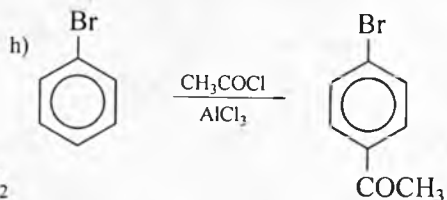
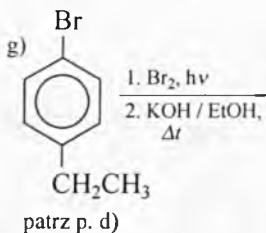
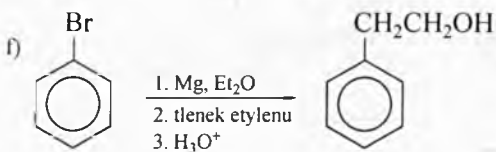
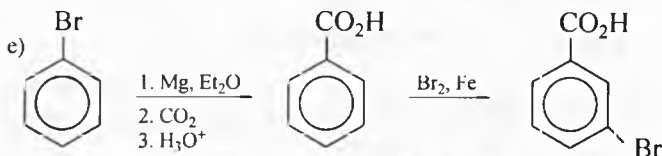
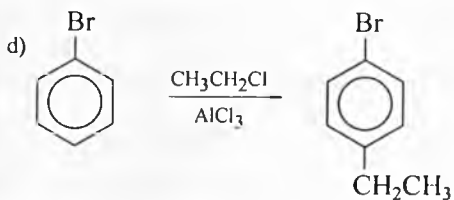
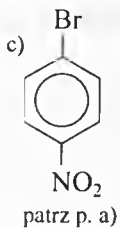
Zadanie 4.38



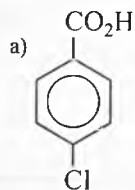


Zadanie 4.39

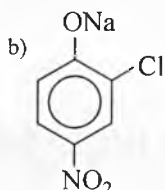




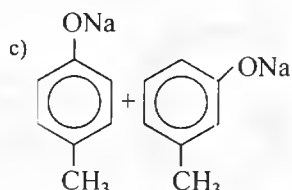
Zadanie 4.40



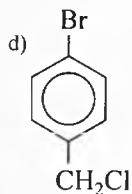
kwas *p*-chlorobenzoesowy



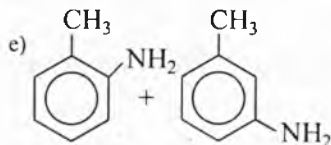
2-chloro-4-nitrofenolan sodu



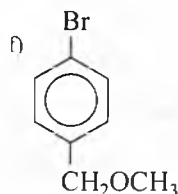
p- i *m*-krezolan sodu



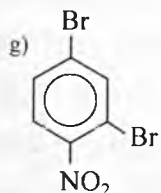
chlorek *p*-bromobenzylu



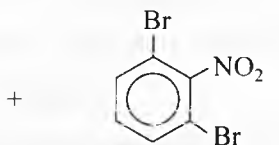
o- i *m*-toluidyna



eter *p*-bromobenzylowo-metylowy



2,4-dibromo-1-nitrobenzen



1,3-dibromo-2-nitrobenzen

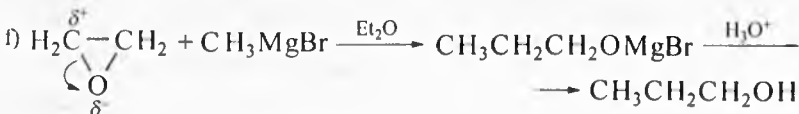
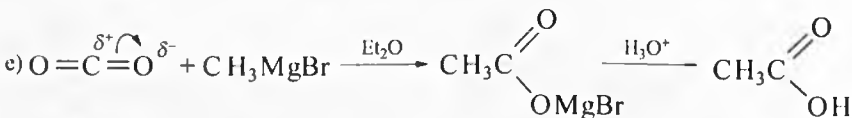
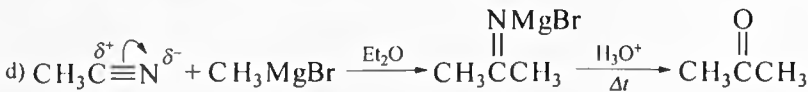
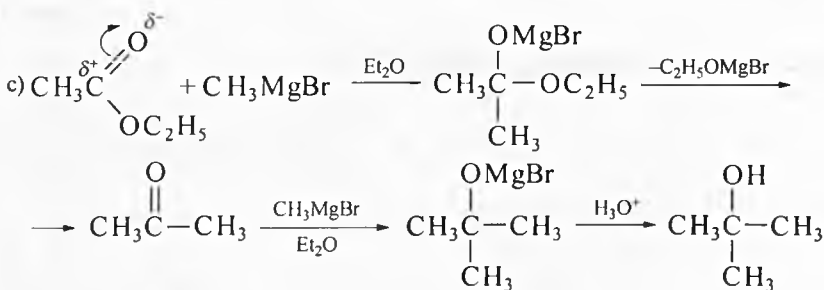
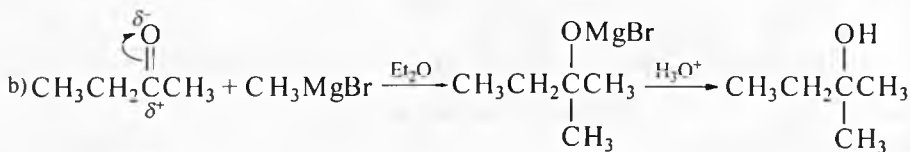
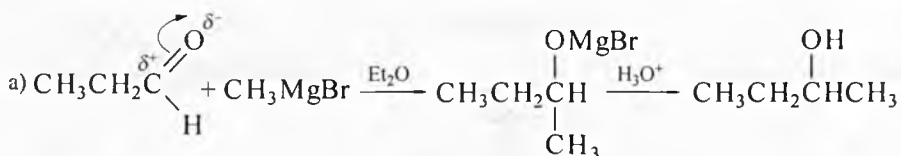
Reakcje h) oraz i) – nie zachodzą.

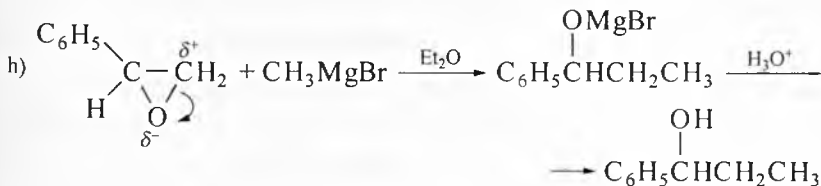
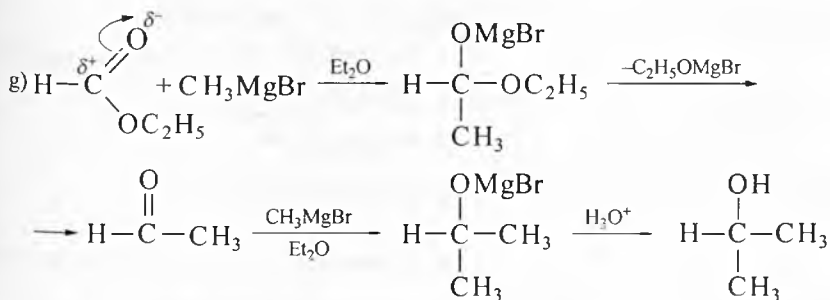
5

ZWIĄZKI METALOORGANICZNE

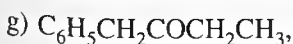
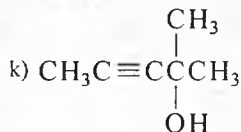
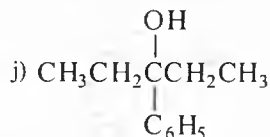
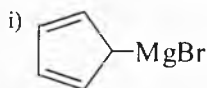
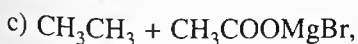
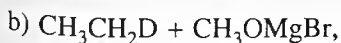
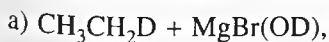
ROZWIĄZANIA ZADAŃ

Zadanie 5.1

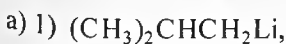




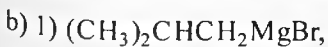
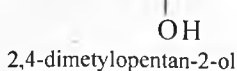
Zadanie 5.2



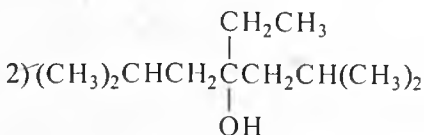
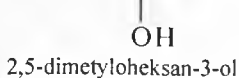
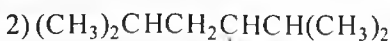
Zadanie 5.3



izobutyrolit



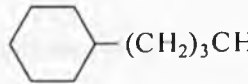
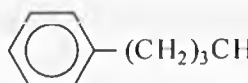
bromek izobutylo-magnezowy

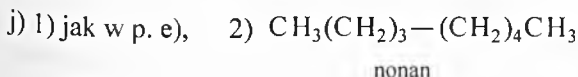
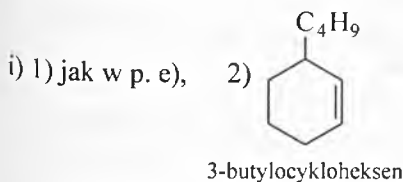
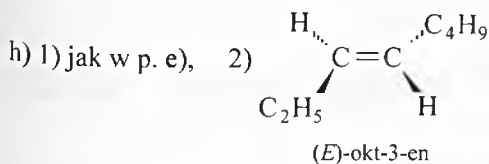


4-etylo-2,6-dimetyloheptan-4-ol

- d) 1) jak w p. b), 2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
4-metylopentan-1-ol
- e) 1) jak w p. b), 2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
3-metylobutan-1-ol
- f) 1) jak w p. a), 2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{CH}_3$
4-metylopentan-2-on
- g) 1) jak w p. a), 2) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CLi} + (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$
propynylolit + izobutan
- h) 1) jak w p. b), 2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
2,6-dimetyloheptan-4-ol
- i) 1) jak w p. b), 2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$
5-metyloheksan-2-ol

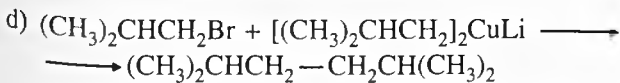
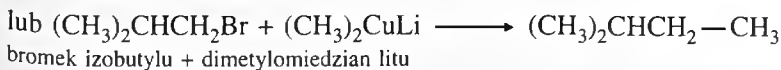
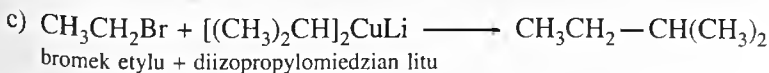
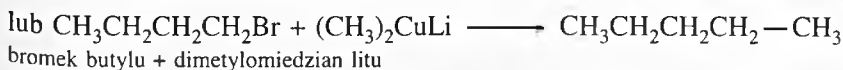
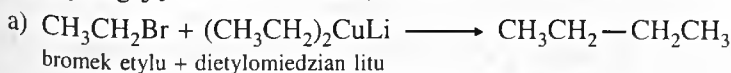
Zadanie 5.4

- a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 2-metyloheptan-3-ol
- b) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 2,3-dimetyloheptan-3-ol
- c) 1) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CLi}$ propynylolit 2) $\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\equiv\text{CCH}_3$ 2-metylobut-3-yn-2-ol
- d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ butan etanol
- e) 1) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CuLi}$ dibutylośredzian litu 2) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ hept-1-en
- f) 1) jak w p. e), 2)  butylocykloheksan
- g) 1) jak w p. e), 2)  butylobenzen

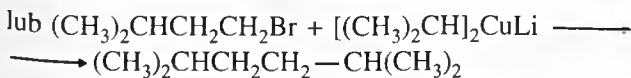


Zadanie 5.5

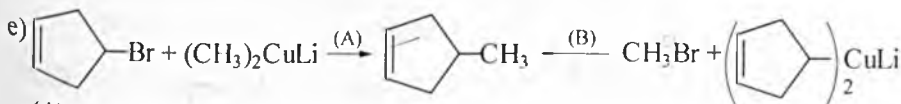
Reakcje dialkylmiedzianów litu z pierwszorzędowymi bromkami (jodkami) zachodzą z lepszymi wydajnościami, niż z drugorzędowymi. Wszystkie reakcje wymagają warunków: THF, -78°C .



bromek izobutyli + diizobutyliomiedzian litu

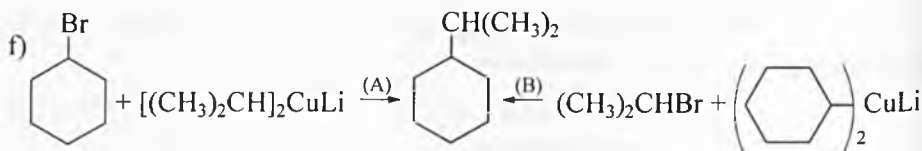


bromek izopentyli + diizopropylomiedzian litu



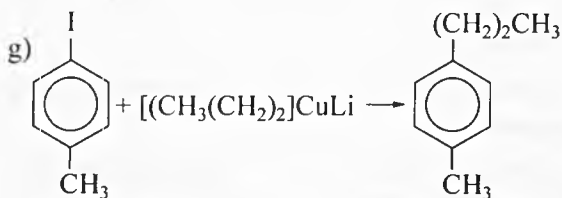
(A): 4-bromocyklopenten + dimetylomiedzian litu,

(B): bromek metylu + bis(cyklopent-3-enylo)miedzian litu.



(A): bromek cykloheksylu + diizopropylomiedzian litu.

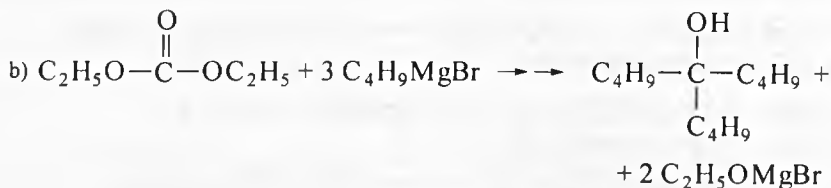
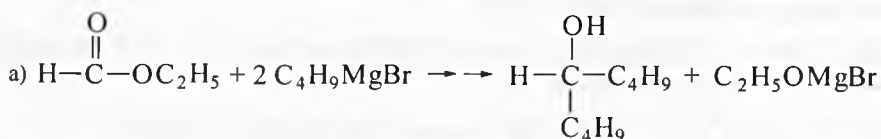
(B): bromek izopropylu + dicykloheksylomiedzian litu.



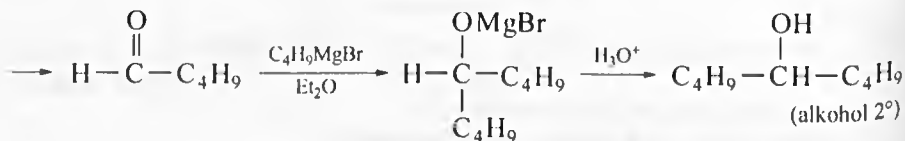
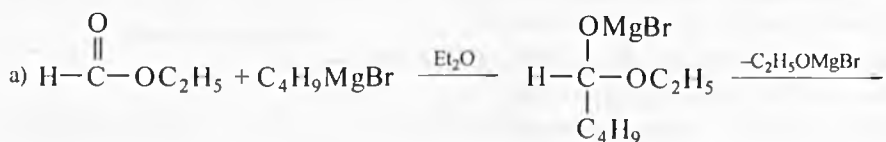
p-jodotoluen + dipropylomiedzian litu

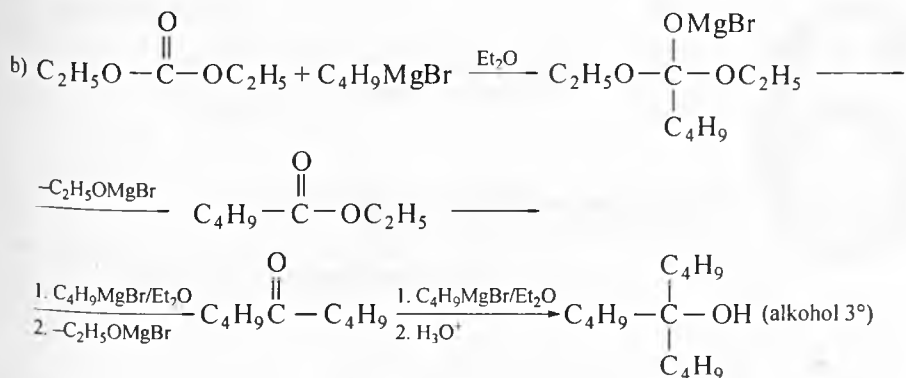
Zadanie 5.6

Schematy reakcji:

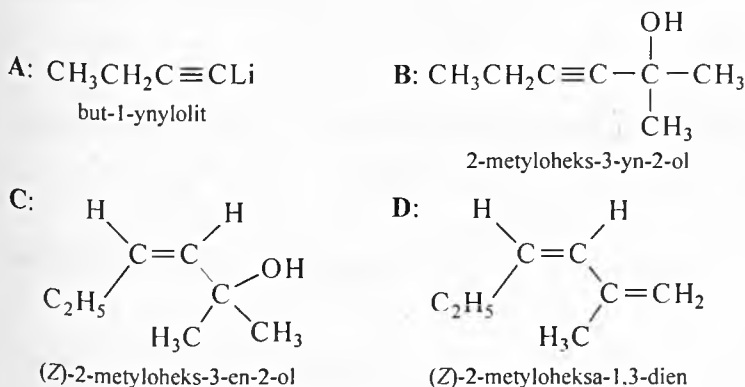


Przebieg reakcji:

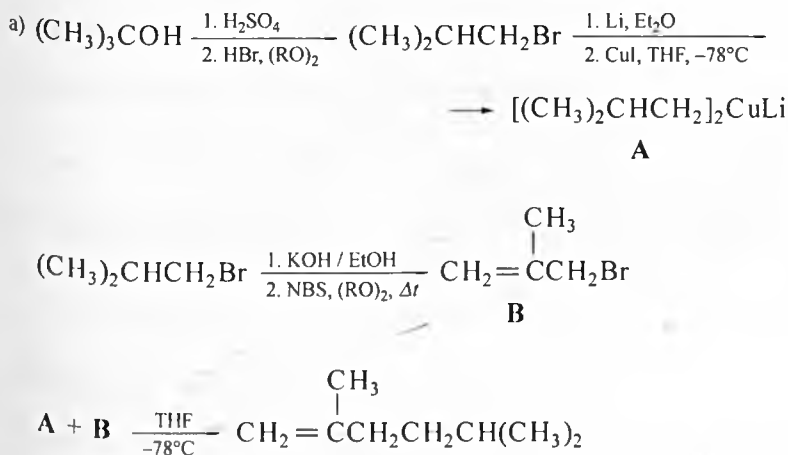


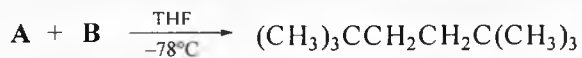
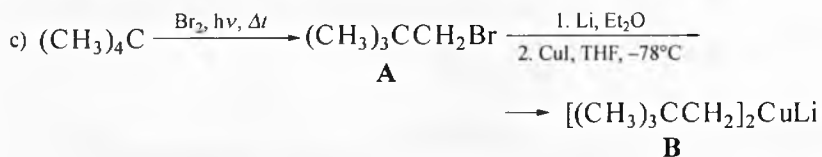
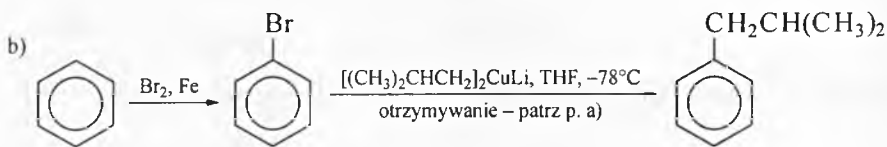


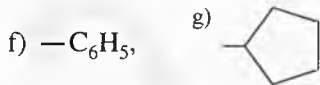
Zadanie 5.7



Zadanie 5.8



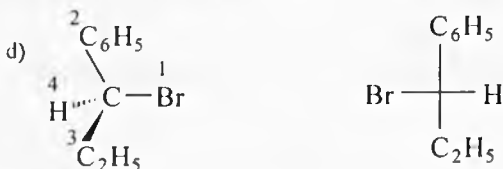
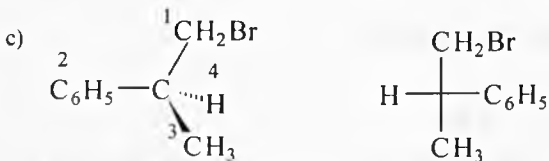
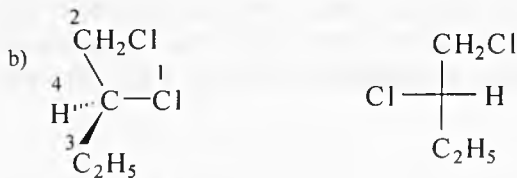
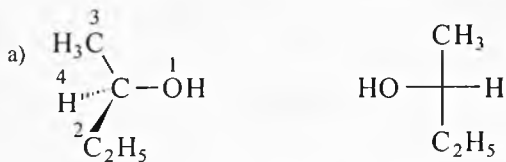


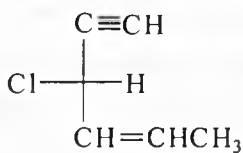
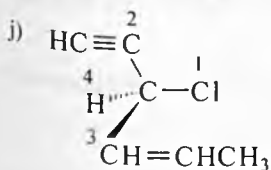
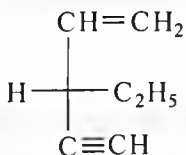
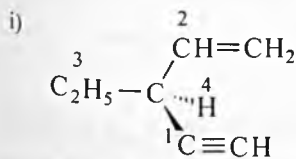
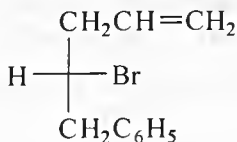
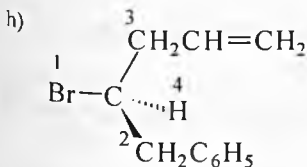
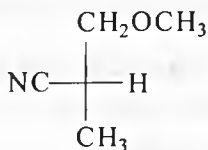
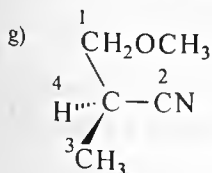
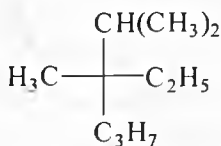
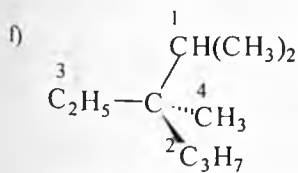
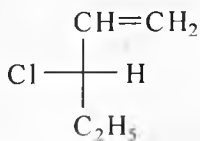
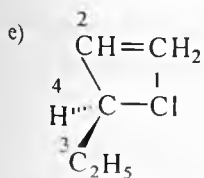


Zadanie 6.4

- a) $-\text{OCH}_2\text{Br} > -\text{OCOCH}_3 > -\text{CH}_2\text{Br} > -\text{CH}(\text{OCH}_3)_2 > -\text{C}(\text{CH}_3)_3 > -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$,
- b) $-\text{OCH}_2\text{OCH}_3 > -\text{OC}(\text{CH}_3)_3 > -\text{CH}_2\text{OCH}_3 > -\text{C}\equiv\text{N} > -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} > -\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$,
- c) $-\text{SO}_3\text{H} > -\text{OCH}_3 > -\text{NO}_2 > -\text{NH}_2 > -\text{CONH}_2 > -\text{COCH}_3 > -\text{C}(\text{CH}_3)_3$,
- d) $-\text{SCH}_3 > -\text{NHCH}_3 > -\text{CH}_2\text{Br} > -\text{C}\equiv\text{N} > -\text{CH}_2\text{NH}_2 > -\text{C}_6\text{H}_5$,
- e) $-\text{COOH} > -\text{COCH}_3 > -\text{C}\equiv\text{CH} > -\text{C}(\text{CH}_3)_3 > -\text{CH}=\text{CH}_2$.

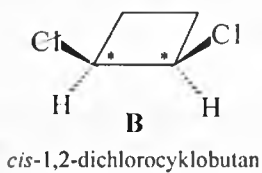
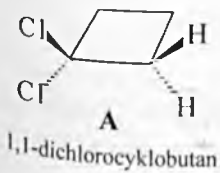
Zadanie 6.5

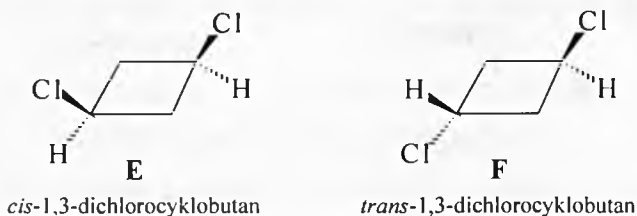
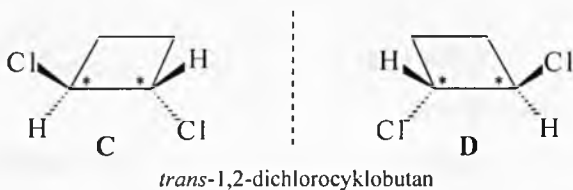




Liczby na wzorach określają pierwszeństwo podstawników: $1 > 2 > 3 > 4$.

Zadanie 6.6





Izomery konstytucyjne: 1) **A**, 2) **B**, **C** i **D**, 3) **E** i **F**

[**A** z każdym z grupy 2) i 3), **E** i **F** z każdym z grupy 2)].

Izomery *cis/trans*: **B** i **C** oraz **E** i **F**.

Izomery konfiguracyjne (enancjomery): **C**: (*S,S*)-1,2-dichlorocyklobutan
i **D**: (*R,R*)-1,2-dichlorocyklobutan.

Chiralne są: **C** i **D**; achiralne są: **A**, **E** i **F** (brak centrum chiralności) oraz **B** (*mezo*).

Pary diastereoizomerów: **B** i **C**, **B** i **D** oraz **E** i **F**.

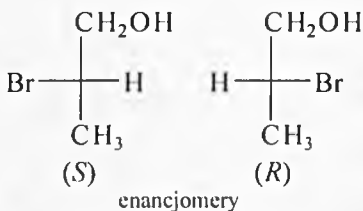
Zadanie 6.7

Identyczne są: **A** \equiv **C** (*1S,2R*) i **B** \equiv **D** (*1R,2S*) – są to enancjomery *cis*-2-metylocyklopentanolu oraz **E** \equiv **H** (*1S,2S*) i **F** \equiv **G** (*1R,2R*) – są to enancjomery *trans*-2-metylocyklopentanolu.

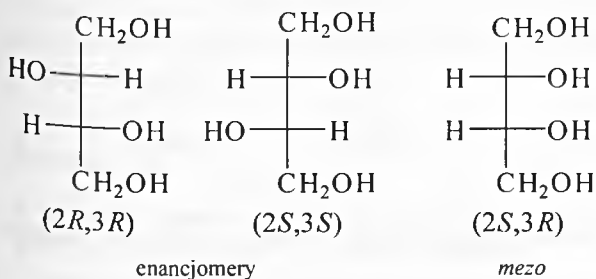
Diastereoizomerami są: każdy stereoizomer *cis* z każdym ze stereoizomerów *trans*.

Zadanie 6.8

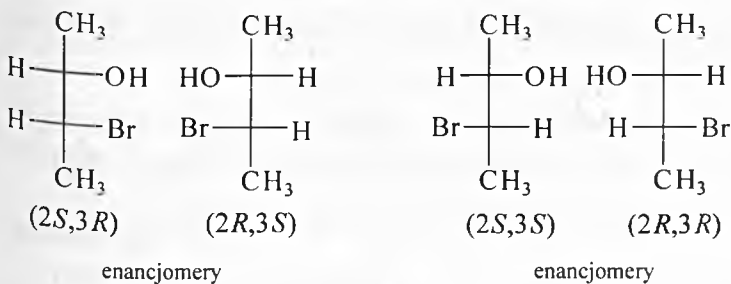
a) (jeden C^*): dwa stereoizomery – para enancjomerów,



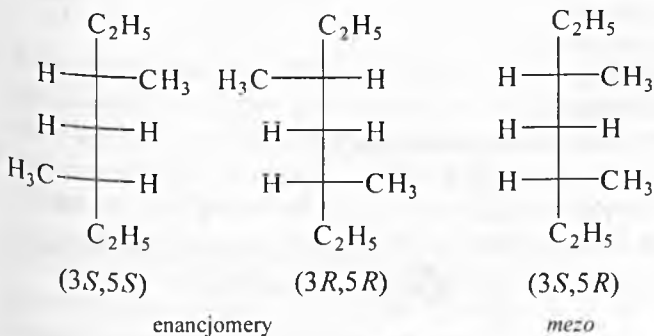
b) (dwa C*): trzy stereoizomery – para enancjomerów oraz diastereoizomer o konfiguracji *mezo*,



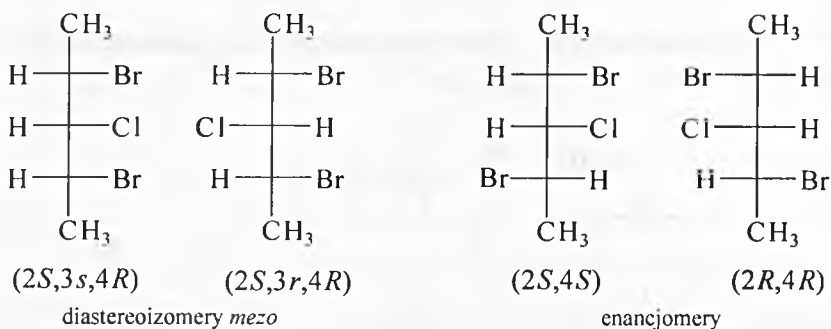
c) (dwa C*): cztery stereoizomery – dwie pary enancjomerów,



d) (dwa C*): trzy stereoizomery – para enancjomerów oraz diastereoizomer o konfiguracji *mezo*,



e) (dwa C* oraz jeden C3 pseudoasymetryczny): cztery stereoizomery – jedna para enancjomerów oraz dwa diastereoizomery o konfiguracji *mezo*,

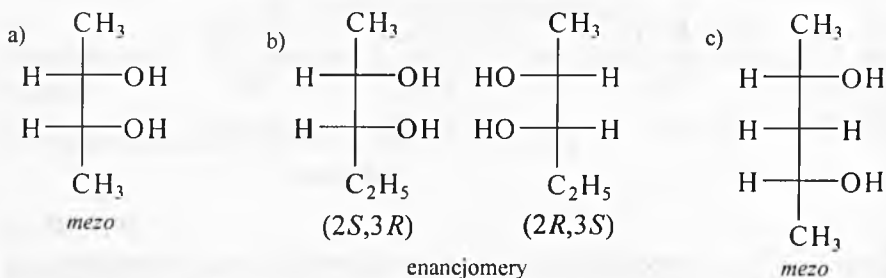


Konfigurację pseudoasymetrycznego atomu węgla oznacza się małymi literami *r* lub *s*.

Achiralne są wszystkie stereoizomery o konfiguracji *mezo*.

Zadanie 6.9

Konfiguracja *mezo* jest możliwa w przypadku butano-2,3-diolu (p. a) oraz pentano-2,4-diolu (p. c).



Zadanie 6.10

- kwas (*S*)-2-bromopropanowy,
- kwas (*R*)-2-hydroksypropanowy,
- (*S*)-2-bromo-2-fenylbutan,
- (*S*)-2-cyano-1-metoksypropan,
- kwas *mezo*-winowy (2,3-dihydroksybutanodiowy),
- (2*R*,3*R*)-2-fenyl-3-metoksybutan-2-ol,
- (2*R*,3*S*)-3-bromo-2-fenylbutan-2-ol.

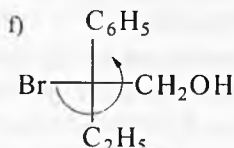
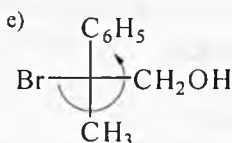
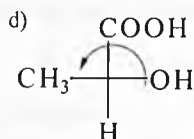
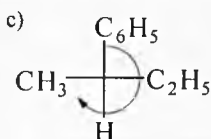
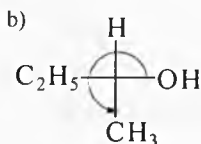
Uwaga. Wzór b) można przekształcić tak, aby wodór był skierowany za płaszczyzną; wówczas odczyt konfiguracji absolutnej jest ułatwiony.

Zadanie 6.11

- | | |
|---|--|
| a) (<i>S</i>)-3-bromobut-1-en, | d) (<i>R</i>)-1-bromo-3-chloropropan-2-ol, |
| b) kwas (<i>R</i>)-2-chloropropanowy, | e) (2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)-2-fenylbutano-2,3-diol, |

ostatni w szeregu pierwszeństwa podstawnik (H) jest skierowany przed płaszczyznę.

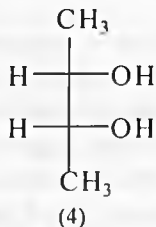
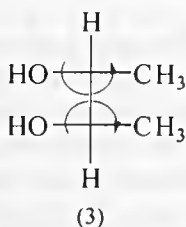
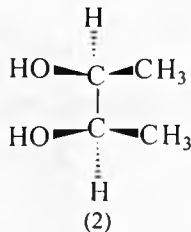
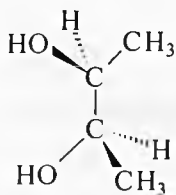
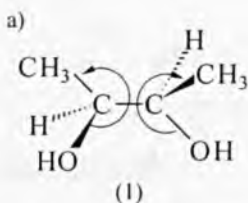
Pozostałe przykłady należy rozwiązać w analogiczny sposób. Niżej zostały podane wzory Fischera typu (3) związków b)–f); proszę samodzielnie narysować wzory Fischera typu (4).



Nazwy związków: a) (*R*)-butan-2-ol, b) (*S*)-butan-2-ol, c) (*R*)-2-fenylbutan, d) kwas (*S*)-2-hydroksypropanowy (kwas mlekowy), e) (*S*)-2-bromo-2-fenylpropan-1-ol, f) (*S*)-2-bromo-2-fenylbutan-1-ol.

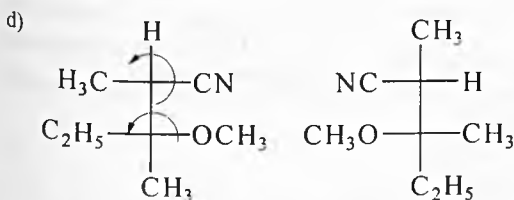
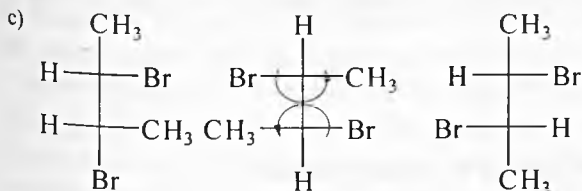
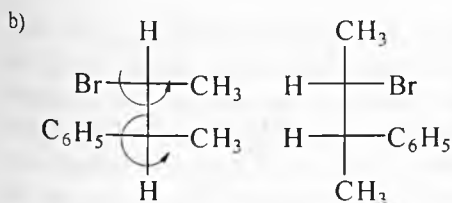
Zadanie 6.14

1) Przekształcanie wzorów przestrzennych we wzory rzutowe Fischera



Wzór przestrzenny (1) ustawiamy tak, aby wiązanie C2–C3 było pionowe, a następnie postępujemy według wskazówek podanych w zadaniu 13a), uzyskując wzór Fischera typu (3) oraz typu (4). Konfigurację absolutną na C^{*} można odczytać z wzorów (1) lub (3).

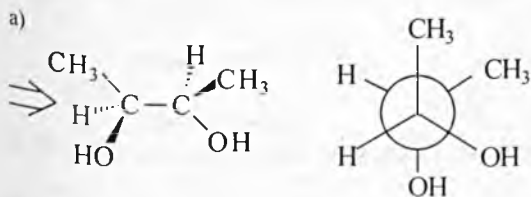
Pozostałe przykłady (b)–d)) rozwiązujemy w taki sam sposób, otrzymując:



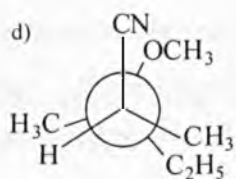
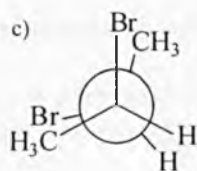
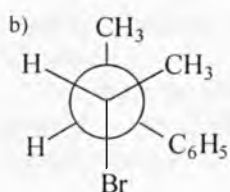
Nazwy związków: a) *mezo*-butano-2,3-diol, b) (2*S*,3*S*)-2-bromo-3-fenyl-3-metylobutan, c) (2*S*,3*S*)-2,3-dibromobutan, d) (2*S*,3*S*)-3-metoksy-2,3-dimetylopentanonitryl.

Uwaga. Jeżeli na wzorze Fischera ostatni w szeregu pierwszeństwa podstawnik nie znajduje się na osi pionowej, to dla odczytania konfiguracji absolutnej można wykonać jego przekształcenie – patrz przykład c).

2) Przekształcanie wzorów przestrzennych we wzory Newmana



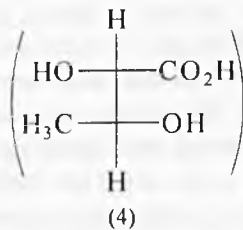
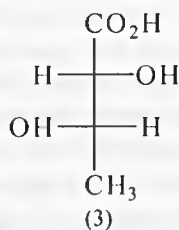
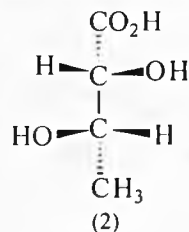
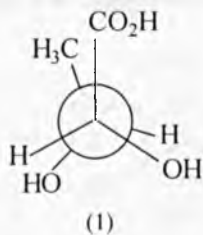
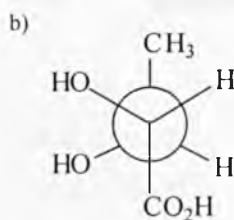
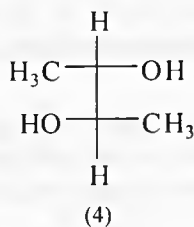
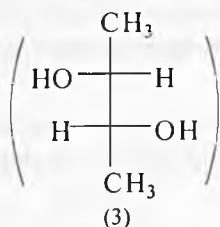
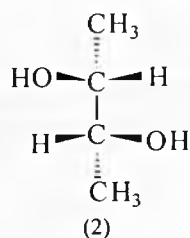
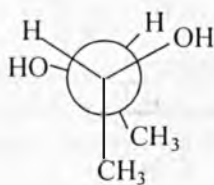
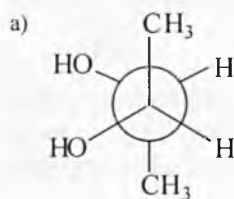
Patrzmy na wzór przestrzeny wzdłuż wiązania C2–C3 (strzałka po lewej stronie wzoru) i rzuty wiązań bliższego (lewego) atomu węgla doprowadzamy do środka koła, natomiast rzuty wiązań dalszego (prawego) atomu węgla doprowadzamy tylko do okręgu. Zauważmy, że „patrząc” na wzór przestrzeny w ten sposób wiązania skierowane przed płaszczyzną „widzimy” po naszej prawej stronie i tak też są one usytuowane na wzorze Newmana. Postępując w taki sam sposób w pozostałych przykładach otrzymujemy następujące wzory:



Wzory a) i b) przedstawiają konformacje naprzemianległe, a wzory c) i d) - konformacje naprzeciwległe.

Zadanie 6.15

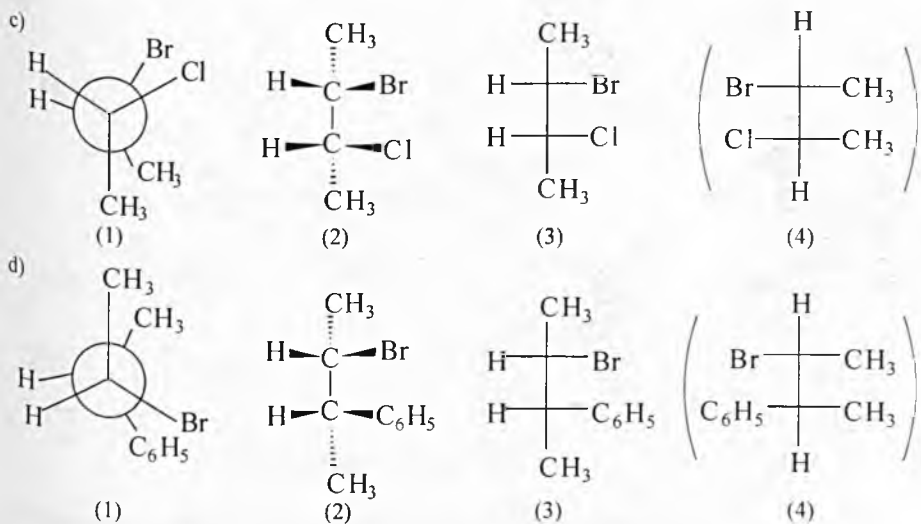
1) Przekształcanie wzoru Newmana we wzór Fischera



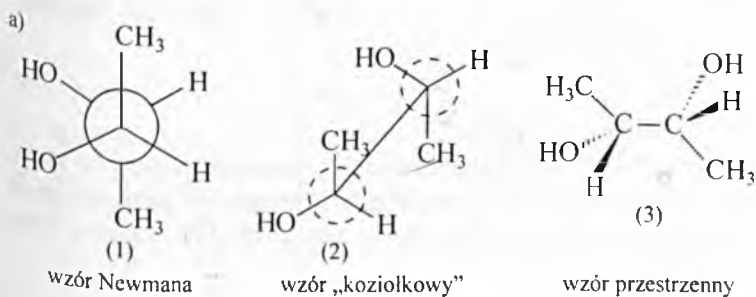
Jeśli wzór Newmana przedstawia konformację naprzemianległą (przykłady a i b), to należy ją przekształcić w naprzeciwległą, w taki sposób, aby dwa wiązania były skierowane pionowo w dół (przykład a) lub pionowo w górę (przykład b). Następnie należy wyobrazić sobie wykonanie tym wzorem obrotu o kąt 90° ku tyłowi (od siebie), wskutek czego wiązania „pionowe” znajdą się za płaszczyzną, wiązanie C2–C3 przyjmie kierunek pionowy, a pozostałe wiązania „wyjdą” przed płaszczyznę. Wynik tej operacji ilustrują wzory przestrzenne (2). Następnie wykonuje się rzut wzoru przestrzennego na płaszczyznę (patrz zadanie 6.14a), uzyskując wzór Fischera (3) lub po przekształceniu – wzór Fischera (4), z którego można odczytać konfigurację absolutną C*.

Uwaga. Jeśli na wyjściowym wzorze wiązania „pionowe” są skierowane w dół (przykład a), to przedni atom węgla z wzoru Newmana staje się dolnym atomem na wzorze Fischera; jeśli te wiązania „pionowe” są skierowane ku górze (przykład b) – to przedni atom węgla z wzoru Newmana staje się górnym atomem na wzorze Fischera.

Rozwiązania pozostałych przykładów:

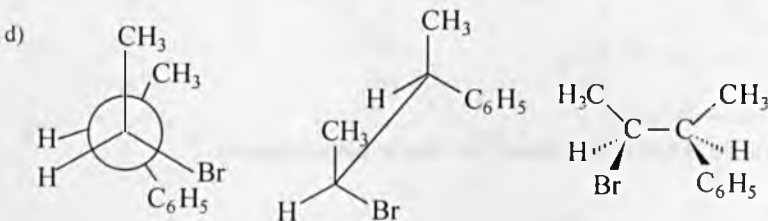
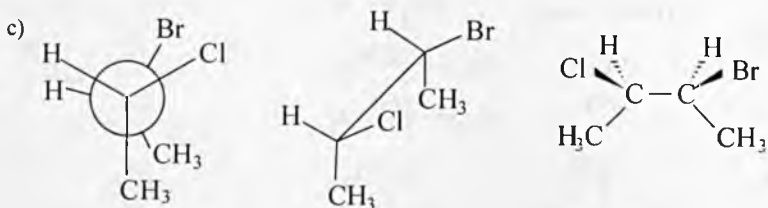
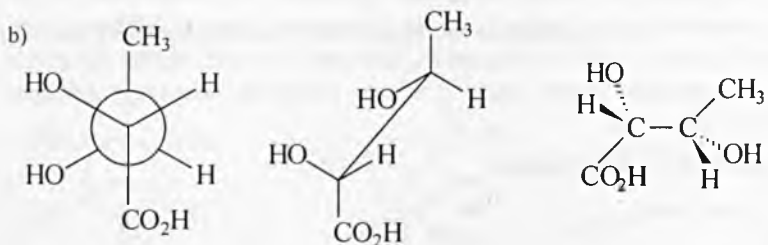


2) Przekształcanie wzoru Newmana we wzór przestrzenny



Wzór Newmana (1) należy „rozsunąć” tak, aby tylny atom węgla znalazł się np. po prawej stronie i nieco powyżej przedniego atomu węgla. Wówczas obydwa atomy węgla oraz wszystkie związane z nimi grupy stają się widoczne; taki zapis budowy cząsteczki jest nazywany wzorem „koziółkowym” (2). Wzór „koziółkowy” może być pomocą w narysowaniu klasycznego wzoru perspektywicznego (3), w którym zwykłą linią zaznacza się wiązania leżące w płaszczyźnie, linią przerywaną – wiązania skierowane za płaszczyznę, a klinami – wiązania skierowane przed płaszczyznę. Przy pewnej wprawie rysowanie wzoru „koziółkowego” pomija się.

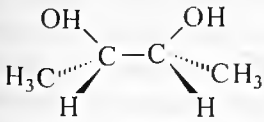
Rozwiązania pozostałych przykładów:



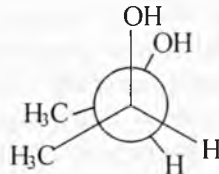
Zadanie 6.16

Wykorzystując wskazówki podane w poprzednich zadaniach, podany w zadaniu wzór Fischera przekształcamy we wzór przestrzenny (1) oraz we wzór Newmana (2); jeśli trzeba, to możemy następnie narysować oba wzory w konformacji naprzemianległej (3) i (4).

a)

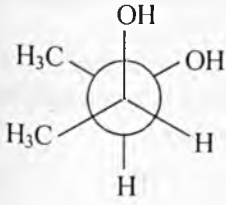


(1)

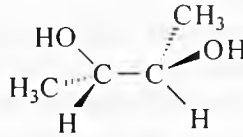


(2)

konformacja naprzeciwległa



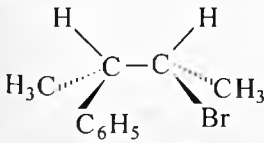
(3)



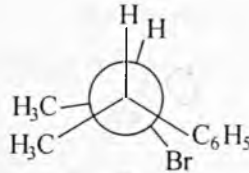
(4)

konformacja naprzemianległa

b)

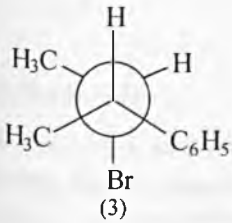


(1)

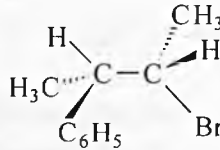


(2)

konformacja naprzeciwległa



(3)

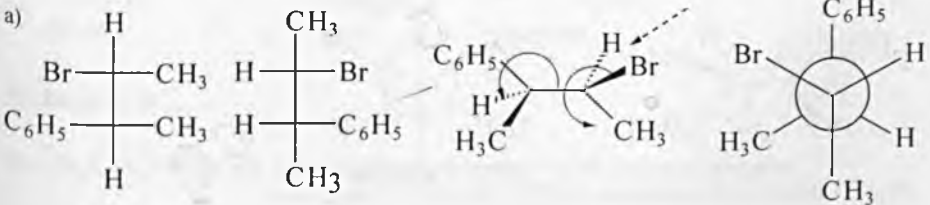


(4)

konformacja naprzemianległa

Pozostałe przykłady należy rozwiązać według powyższego wzoru.

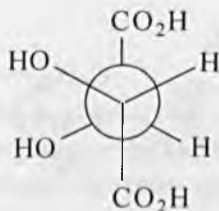
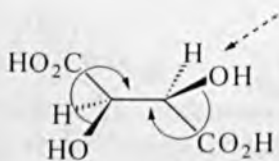
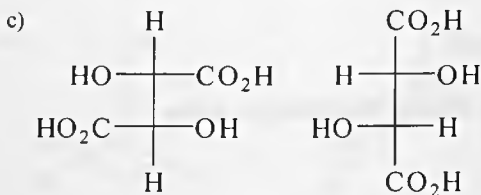
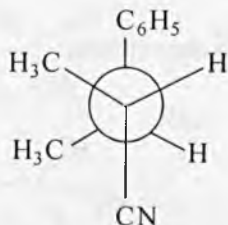
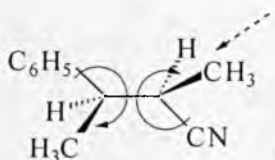
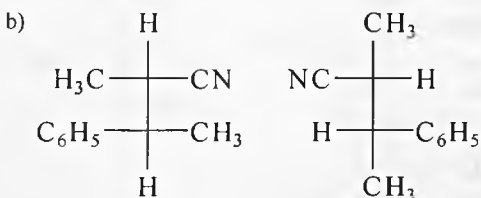
Zadanie 6.17

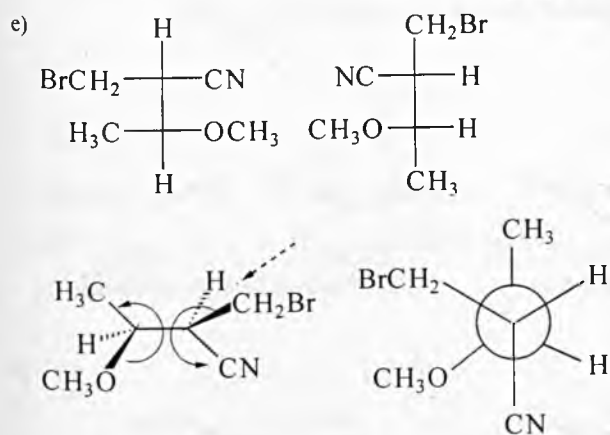
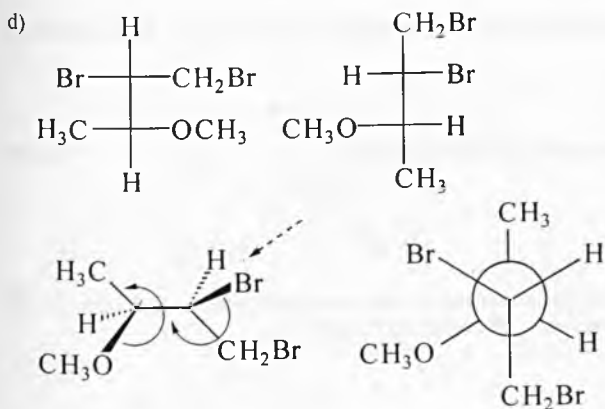


Najpierw rysujemy wzór Fischera w taki sposób, aby ostatnie w szeregu pierwszeństwa podstawniki obydwu atomów C* (w tym przykładzie atomy H) znalazły się na linii pionowej (są wtedy skierowane za płaszczyznę), a następnie przekształcamy ten wzór w klasyczny wzór Fischera (łańcuch węglowy w pionie). Rysując wzór przestrzenny konformacji naprzemianległej, ostatnie w szeregu pierwszeństwa podstawniki (atomy H) umieszczamy na wiązaniach skierowanych za płaszczyznę (narysowanych linią przerywaną), a następnie pozostałe rozmieszczamy tak, aby ich położenia odpowiadały wskazanym konformacjom (*S* lub *R*).

Wzór Newmana rysujemy według wskazówek podanych w zadaniu 6.14; w omawianym przykładzie „patrzmy” na cząsteczkę wzdłuż wiązania C2–C3 (strzałka na wzorze); węgiel C2 znajduje się bliżej obserwatora.

Pozostałe przykłady rozwiązujemy w taki sam sposób.



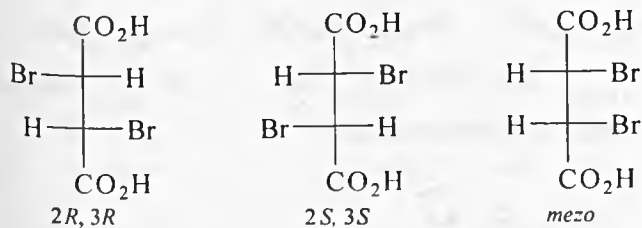


Zadanie 6.18

Wzory a) i d) przedstawiają stereoizomer (2*R*,3*R*).

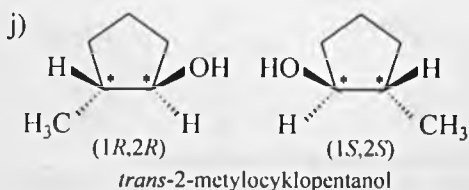
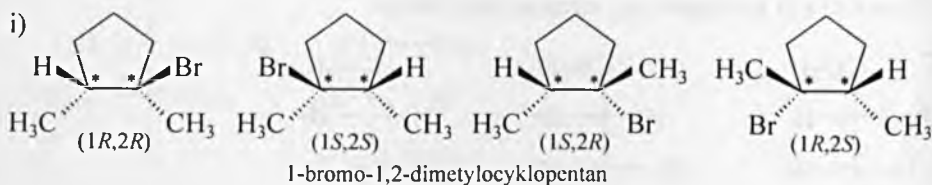
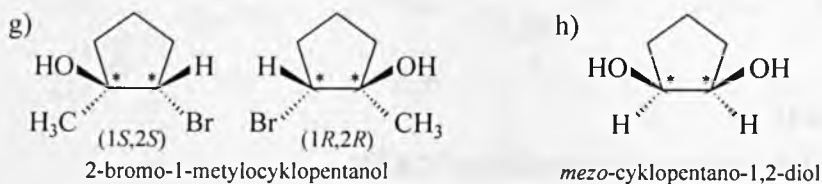
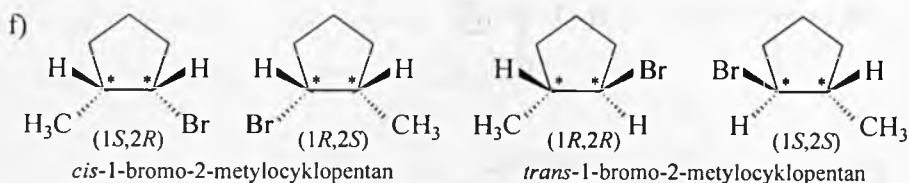
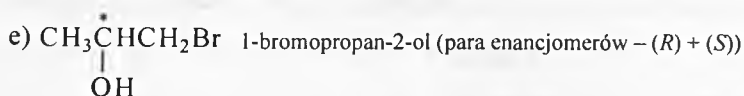
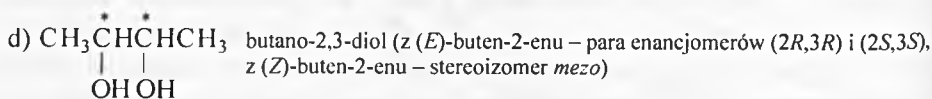
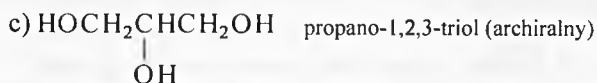
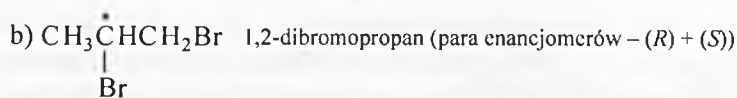
Wzory b) i e) przedstawiają stereoizomer (2*S*,3*S*).

Wzory c) i f) przedstawiają stereoizomer *mezo*.

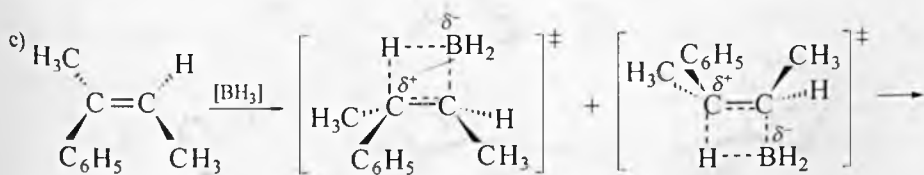
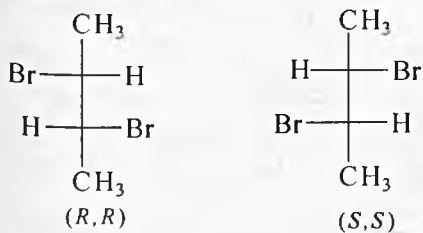
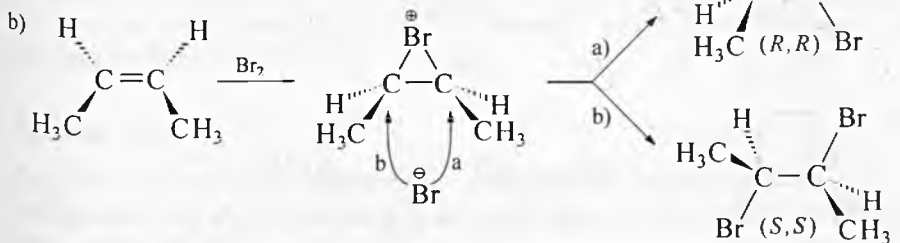
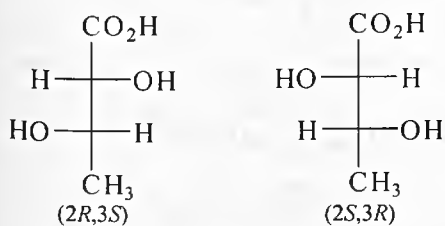
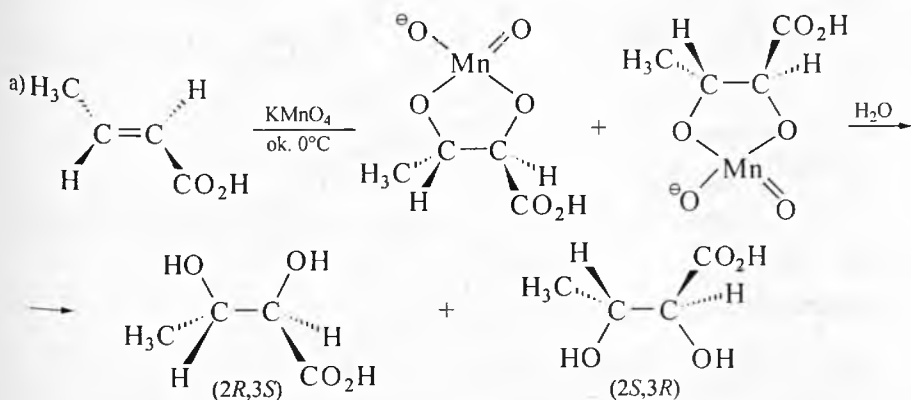


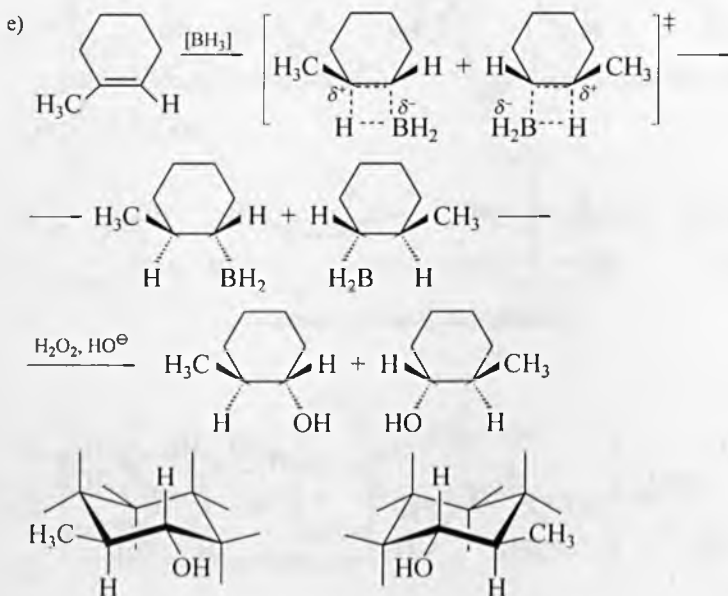
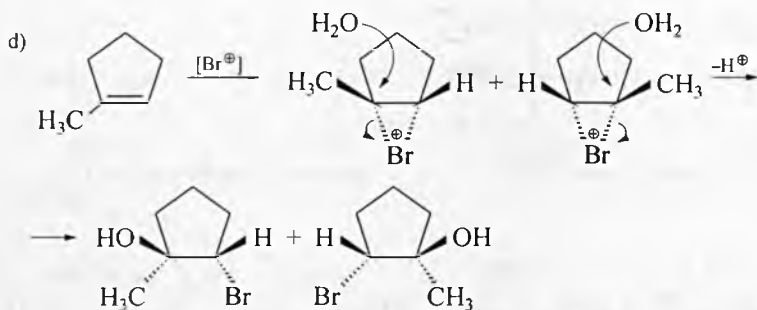
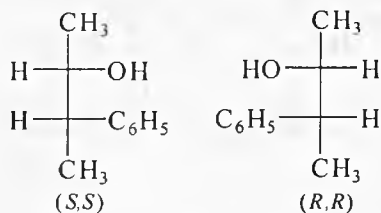
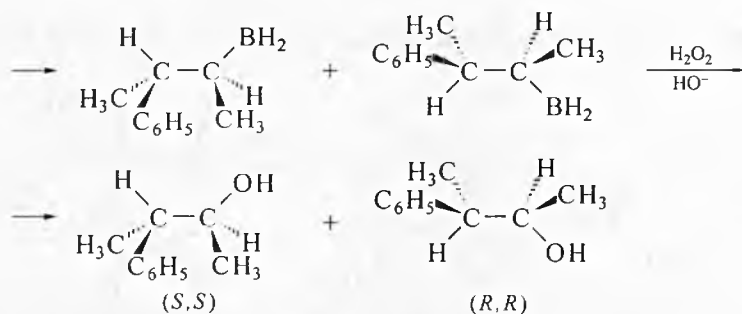
Zadanie 6.19

a) $\text{CH}_3\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{HCOOH}$ kwas 2,3-dibromobutanowy – dwie pary enancjomerów z izomeru (*Z*) – (2*R*,3*R*) + (2*S*,3*S*), z izomeru (*E*) – (2*R*,3*S*) + (2*S*,3*R*)

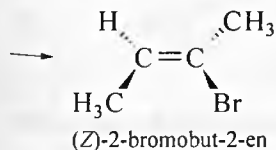
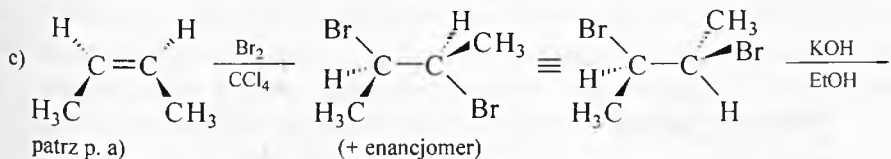
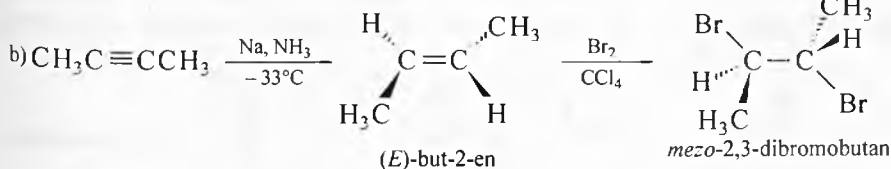
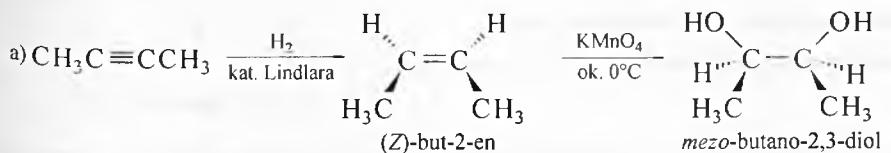


Zadanie 6.20





Zadanie 6.21

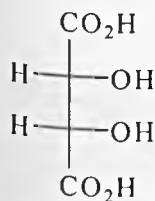
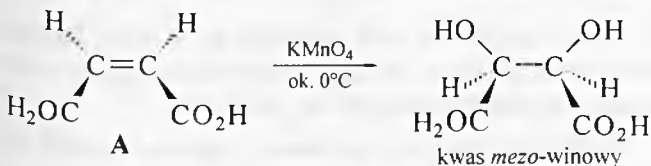


W pierwszym etapie syntezy c) powstaje mieszanina racemiczna (na schemacie pokazano tylko enancjomer *R,R*); w kolejnym etapie oba enancjomery dają ten sam produkt eliminacji E2.

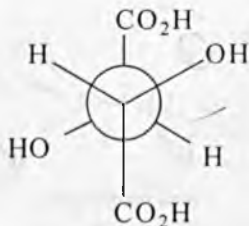
Zadanie 6.22

Związek A jest to kwas maleinowy – kwas *(Z)*-but-2-endiowy.

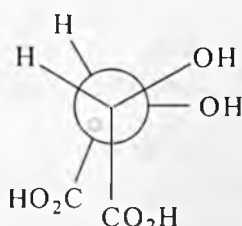
Mechanizm reakcji *cis*-hydroksylowania nadmanganianem potasu na zimno – patrz zadanie 6.20a.



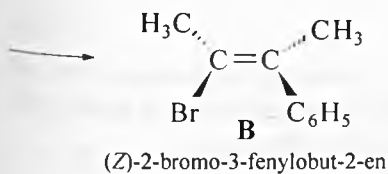
wzór Fischera



konformacja najtrwalsza



konformacja najmniej trwała



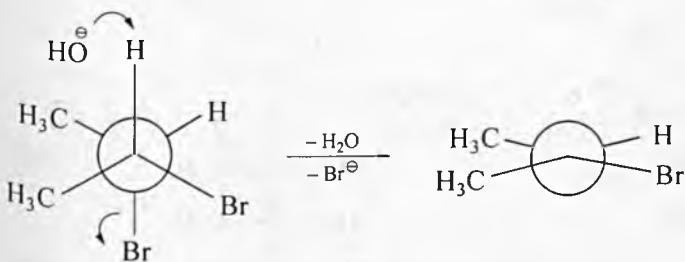
Postępując w identyczny sposób z enancjomerem A_2 przekonamy się, że produktem eliminacji jest ten sam stereoisomer **B**, tj. (Z)-2-bromo-3-fenylobut-2-en.

Zadanie 6.24

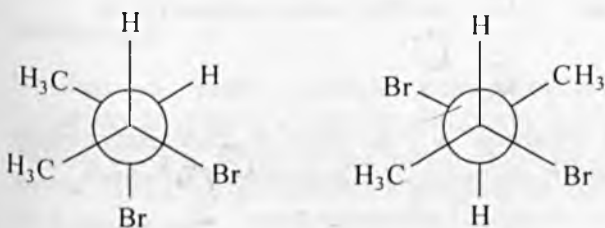
- a) Związek **A**: (2*R*,3*R*)-2,3-dibromobutan; związek **B**: *mezo*-2,3-dibromobutan,
 b) Reakcji eliminacji jednej cząsteczki HBr należy poddać związek **B**. Wzór stereoisomeru **B** należy narysować w takiej konformacji, aby H i Br znalazły się w pozycjach antyperiplanarnych (patrz zadanie poprzednie).



- c) Również wzór Newmana substratu należy narysować w takiej konformacji, aby H i Br były w pozycjach antyperiplanarnych, tj. odpowiednich dla reakcji E2.



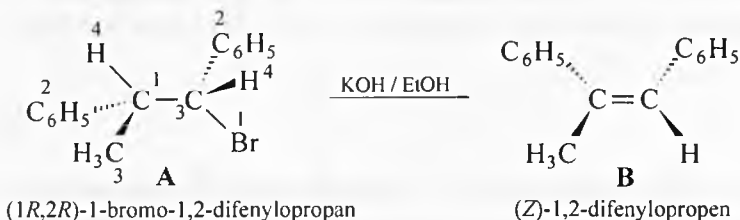
- d) Wzory Newmana konformacji naprzemianległych:



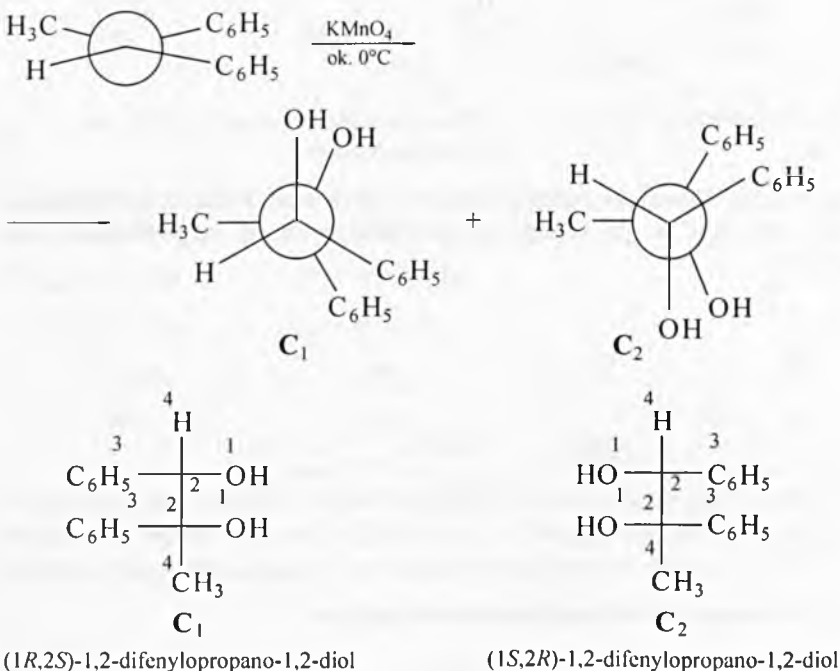
Zadanie 6.25

Odczytujemy konfigurację absolutną centrów chiralności w substracie (1*R*,2*R*) i rysujemy jego wzór przestrzenny w konformacji wymaganej dla reakcji E2, tj. tak, aby H i Br znalazły się w pozycjach antyperiplanarnych.

Przebieg reakcji pierwszej – patrz zadanie 6.23.



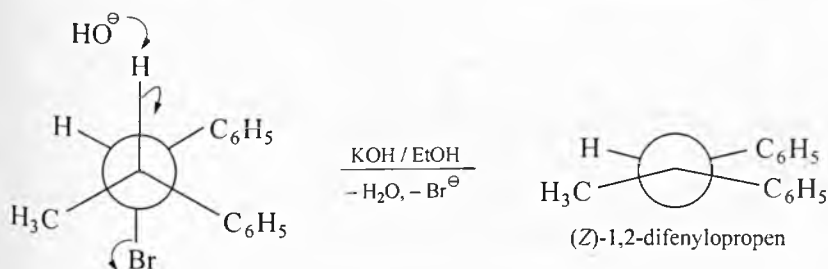
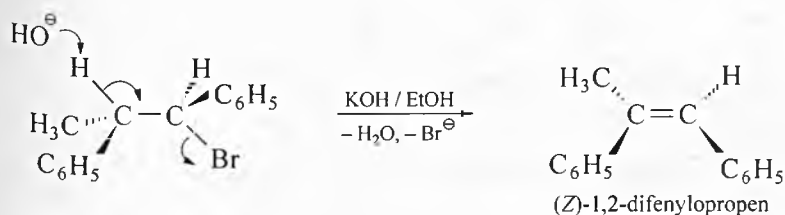
Przebieg reakcji drugiej – patrz zadanie 6.20a.



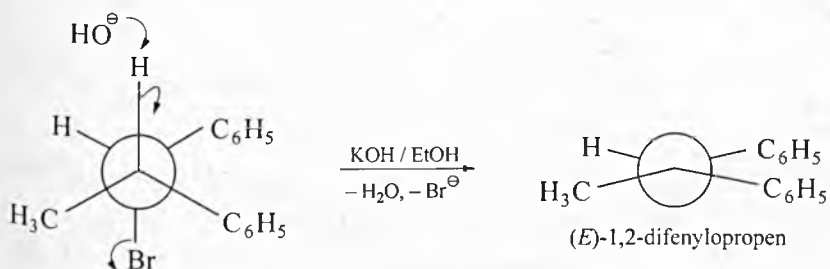
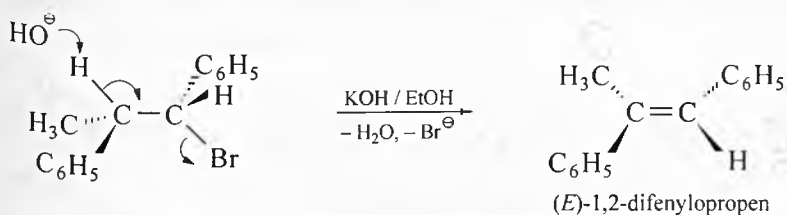
Zadanie 6.26

Przebieg reakcji eliminacji związków **A** i **B**, które są diastereoizomerami, należy przedstawić według reguł omówionych w poprzednich zadaniach.

Reakcja związku **A**: (1*S*,2*S*)-1-bromo-1,2-difenylopropanu



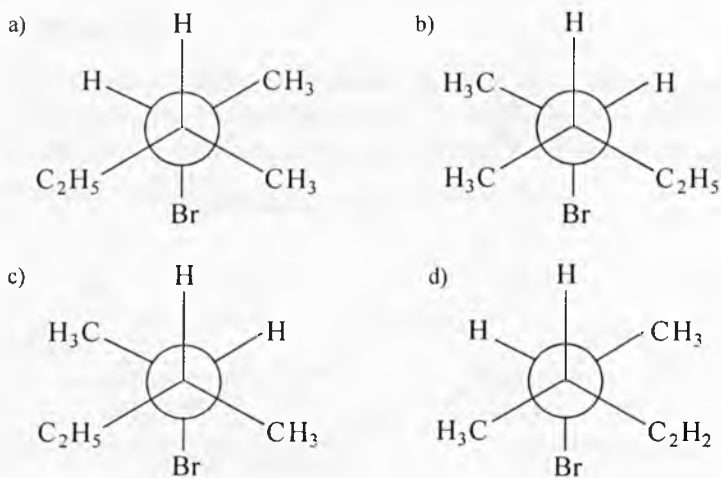
Reakcja związku **B**: (1*R*,2*S*)-1-bromo-1,2-difenylopropanu



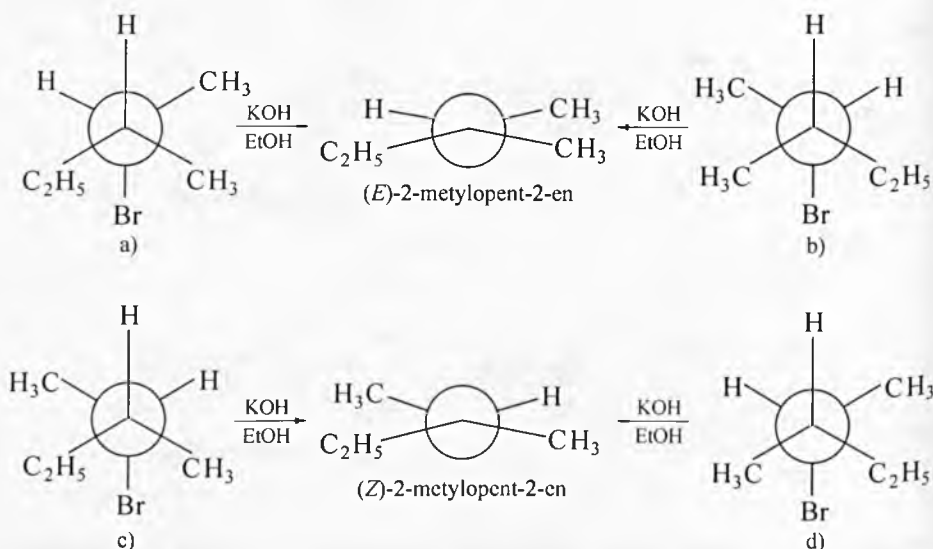
W reakcji E2 z (1*R*,2*R*)-1-bromo-1,2-difenylopropanu otrzymuje się również (Z)-1,2-difenylopropen, czyli taki sam stereoisomer jaki powstaje z enancjomeru (1*S*,2*S*) – patrz zadanie 6.25.

Zadanie 6.27

Możliwe są cztery izomery konfiguracyjne 2-bromo-3-metylopentanu: a) (2*R*,3*R*), b) (2*S*,3*S*), c) (2*R*,3*S*), d) (2*S*,3*R*). Na rysunku podano konformacje najkorzystniejsze do przebiegu reakcji eliminacji E2 dla każdego z tych izomerów. Widać, że we wszystkich przypadkach nie są to konformacje najtrwalsze z możliwych.



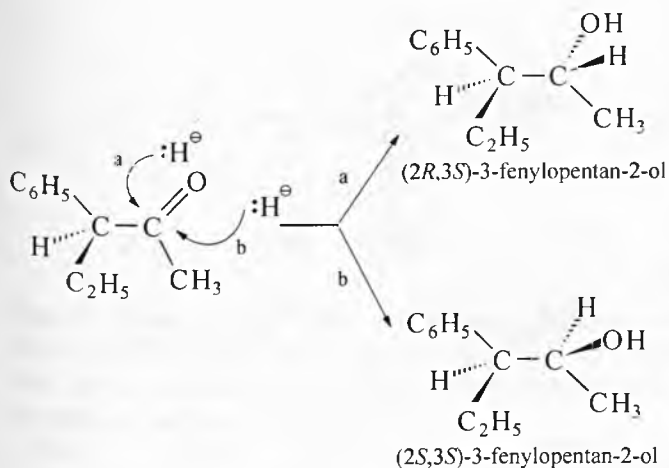
Schematy reakcji E2 dla enancjomerów a) i b) oraz dla enancjomerów c) i d).



Produktem reakcji E2 enancjomerów a) i b) jest (E) -2-metylopent-2-en, natomiast produktem reakcji E2 enancjomerów c) i d) jest (Z) -2-metylopent-2-en.

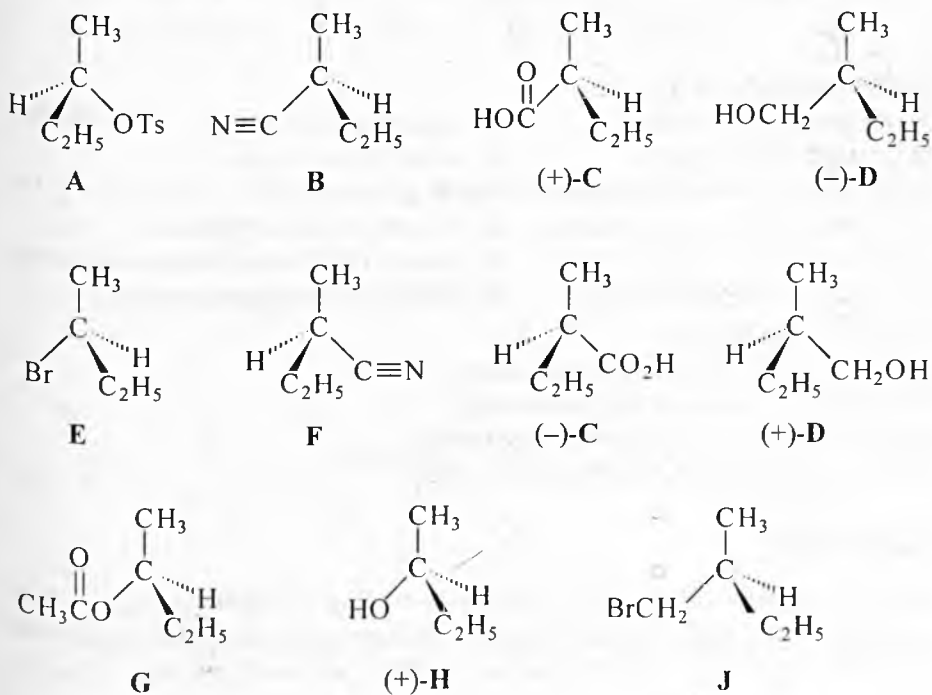
Zadanie 6.28

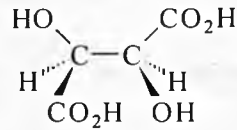
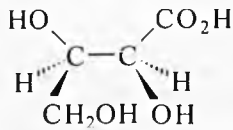
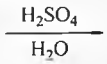
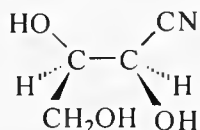
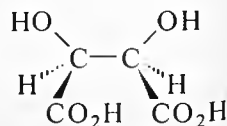
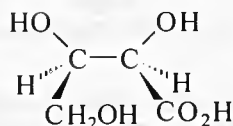
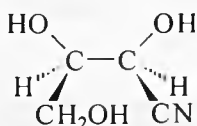
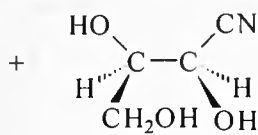
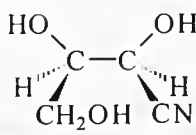
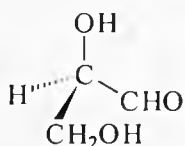
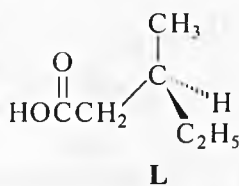
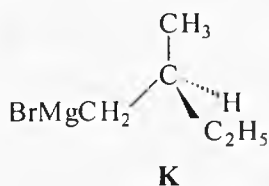
Schemat reakcji redukcji, która polega na addycji anionu wodorkowego do grupy $C=O$:



Otrzymany produkt reakcji jest mieszaniną dwóch diastereoizomerów różniących się konfiguracją na C2, którą można rozdzielić metodami fizycznymi. Po rozdeleniu każdy z diastereoizomerów wykazuje optyczną czynność, ponieważ są to związki chiralne.

Zadanie 6.29





Nazwy związków A–Q:

A: tosyłan (*R*)-*sec*-butylu,

B: cyjanek (*S*)-*sec*-butylu,

(+)-**C:** kwas (*S*)-2-metylobutanowy, (+)-**H:** (*S*)-butan-2-ol,

(-)-**C:** kwas (*R*)-2-metylobutanowy, **J:** (*S*)-1-bromo-2-metylobutan,

(-)-**D:** (*S*)-2-metylobutan-1-ol,

(+)-**D:** (*R*)-2-metylobutan-1-ol,

E: (*S*)-2-bromobutan,

M: (2*S*,3*R*)-2,3,4-trihydroksybutanonitryl,

N: (2*R*,3*R*)-2,3,4-trihydroksybutanonitryl,

P: kwas (2*R*,3*R*)-2,3,4-trihydroksybutanowy,

Q: kwas (2*S*,3*R*)-2,3,4-trihydroksybutanowy.

F: cyjanek (*R*)-*sec*-butylu,

G: octan (*S*)-*sec*-butylu,

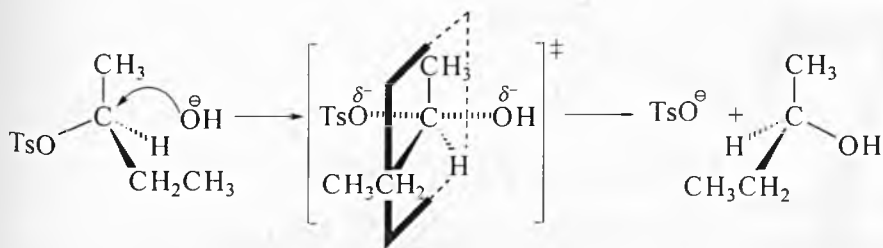
J: (*S*)-1-bromo-2-metylobutan,

K: bromek (*S*)-2-metylobutyłomagnezowy,

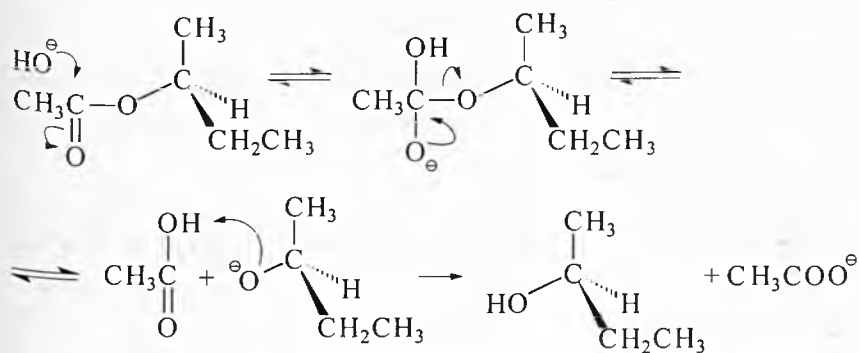
L: kwas (*S*)-2-metylopentanowy,

Zadanie 6.30

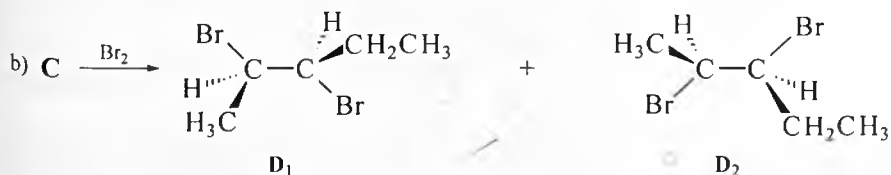
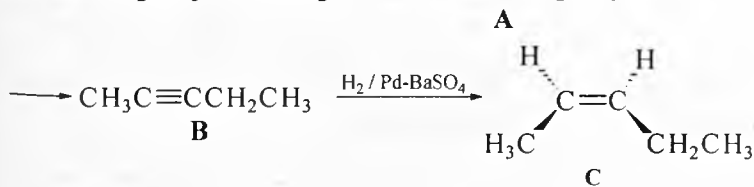
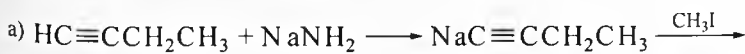
Reakcja tosyłanu (*S*)-*sec*-butylu przebiega według mechanizmu S_N2, a więc polega na ataku nukleofilu (HO⁻) na C*, dlatego w jej trakcie następuje zmiana konfiguracji na tym atomie węgla; produktem jest więc (*R*)-butan-2-ol.



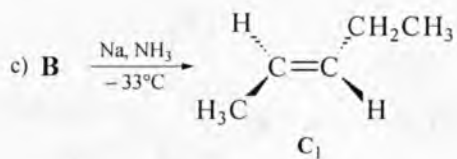
Reakcja octanu (*S*)-*sec*-butylu jest reakcją hydrolizy estru i polega na ataku nukleofilu (HO^-) na węgiel grupy karbonylowej; zachodzi zatem poza centrum stereogenicznym i w jej trakcie nie następuje zmiana konfiguracji na C^* ; produktem jest więc (*S*)-butan-2-ol.



Zadanie 6.31



W reakcji z bromem powstaje mieszanina racemiczna, która nie wykazuje czynności optycznej.



Nazwy związków:

A: butynylosód, **B**: pent-2-yn, **C**: (*Z*)-pent-2-en, **C₁**: (*E*)-pent-2-en,

D₁: (*2R,3R*)-2,3-dibromobutan, **D₂**: (*2S,3S*)-2,3-dibromobutan.

7

HYDROKSYZWIĄZKI (ALKOHOLE I FENOLE)

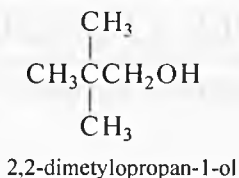
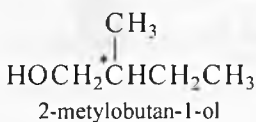
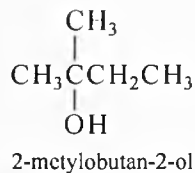
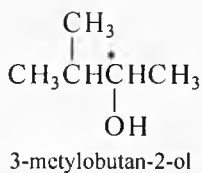
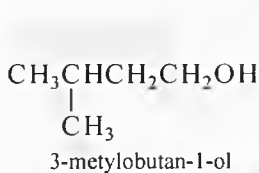
ROZWIĄZANIA ZADAŃ

Zadanie 7.1

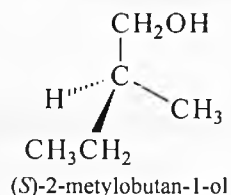
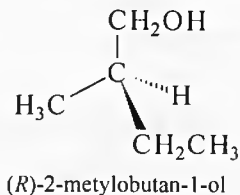
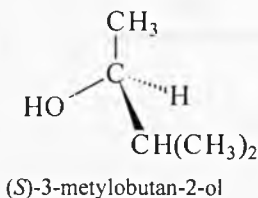
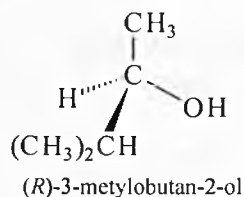
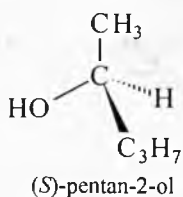
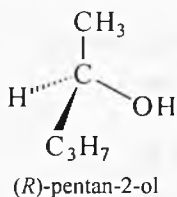
- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
propan-1-ol
- b) $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$
propan-2-ol
- c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
butan-1-ol
- d) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OH} \end{array}$
2-metylopropan-1-ol
- e) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$
butan-2-ol
- f) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$
2-metylopropan-2-ol
- g) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
pentan-1-ol
- h) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
3-metylobutan-1-ol
- i) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2,2-dimetylopropan-1-ol
- j) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$
fenylometanol
- k) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$
prop-2-en-1-ol

Zadanie 7.2

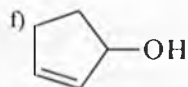
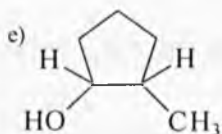
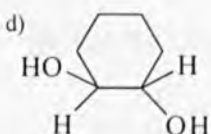
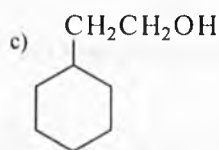
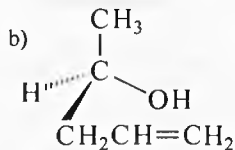
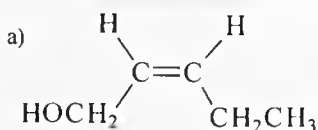
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
pentan-1-ol
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2\overset{*}{\text{C}}\text{HCH}_3$
 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$
pentan-2-ol
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{*}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$
 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$
pentan-3-ol

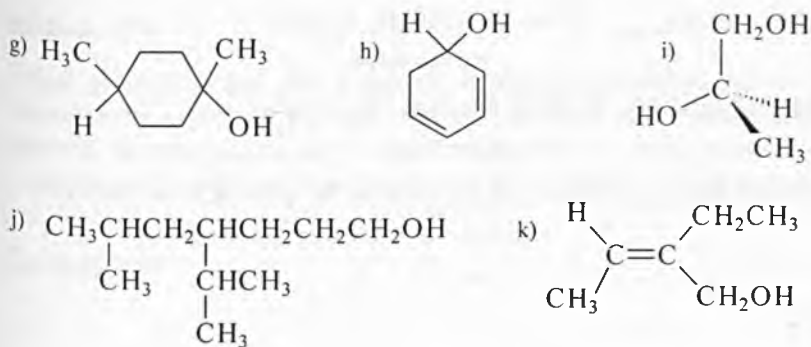


Wzory enancjomerów:



Zadanie 7.3

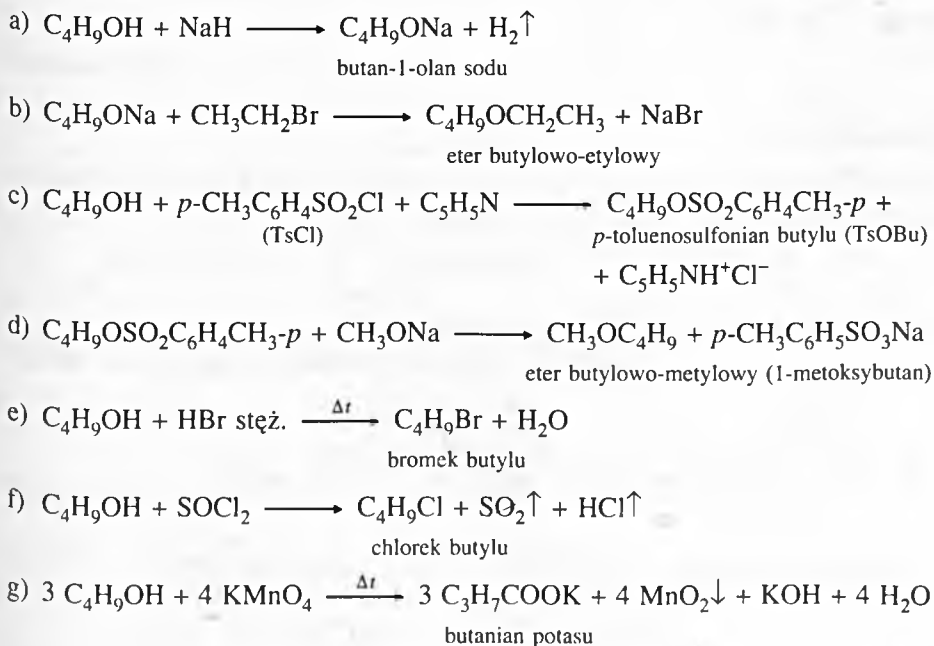


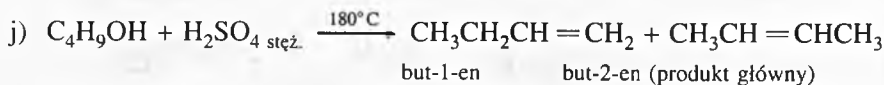
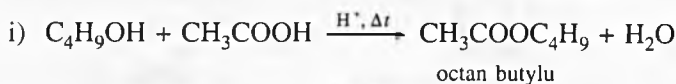
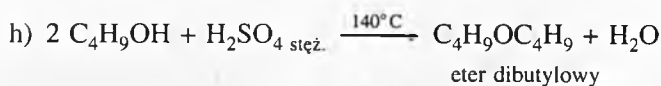


Zadanie 7.4

a) 2,4,4-trimetylopentan-2-ol (3°), b) 4-metylopentan-2-ol (2°), c) 5,5-dimetyloheksan-3-ol (2°), d) pent-4-en-2-ol (2°), e) but-2-en-1-ol (1°), f) 2,2-dichloroetan-1-ol (1°), g) but-3-yn-1-ol (1°), h) *trans*-2-metylocyklopentanol (2°), i) 6-bromoheptan-3-ol (2°), j) 2-fenylpropan-2-ol (3°), k) 4-metylocykloheks-3-en-1-ol (2°), l) *cis*-4-metylocykloheks-2-en-1-ol (2°), m) (*E*)-2-chloro-3-metylopent-2-en-1-ol (1°), n) (2*S*,3*R*)-2-bromoheksan-3-ol (2°), o) (*S*)-pent-1-en-3-ol (2°), p) 1-metylocyklopentanol (3°).

Zadanie 7.5





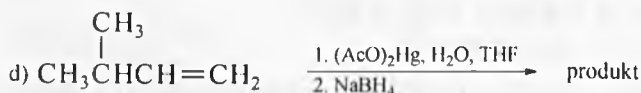
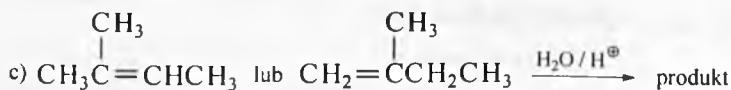
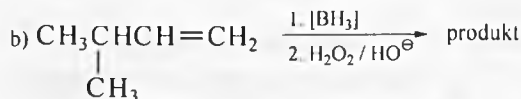
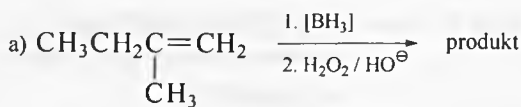
Zadanie 7.6

- a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaNH}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{NH}_3$
 b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HC}\equiv\text{CNa} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{HC}\equiv\text{CH}$
 c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{BuLi} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OLi} + \text{Bu}-\text{H}$
 d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{MgI} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OMgI} + \text{CH}_3-\text{H}$
 e) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiCl}$ reakcja nie zachodzi,
 f) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\uparrow$
 g) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ reakcja nie zachodzi,
 h) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ reakcja nie zachodzi.

Zadanie 7.7

- a) \leftarrow d) \rightarrow
 b) \leftarrow e) \rightarrow
 c) \rightarrow

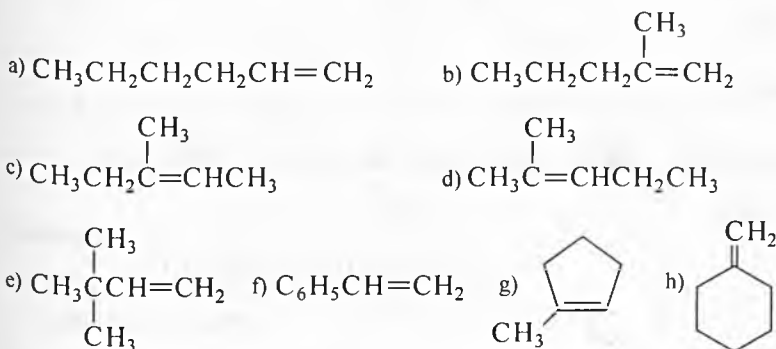
Zadanie 7.8



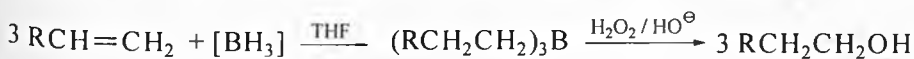
Zadanie 7.9

Druga propozycja jest lepszą metodą syntezy terminalnego alkenu. W reakcji odwodnienia alkoholu (pierwszy sposób) oprócz oczekiwanego alkenu może powstać produkt zawierający wiązanie podwójne w innym miejscu, co wynika z możliwości przegrupowania powstającego przejściowo karbokationu.

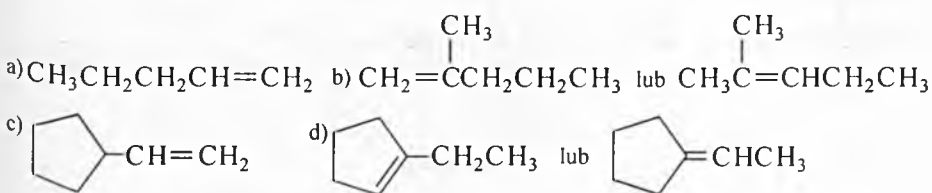
Zadanie 7.10



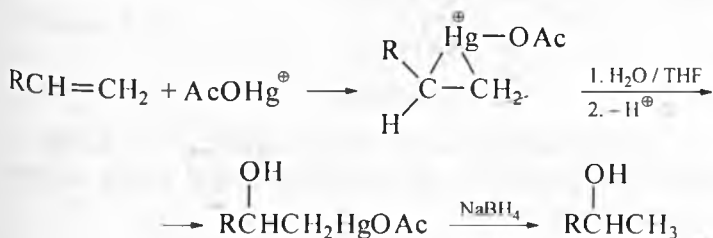
Ogólny schemat reakcji borowodorowania–utleniania:



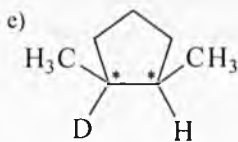
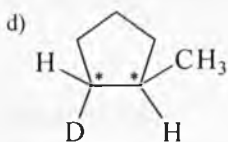
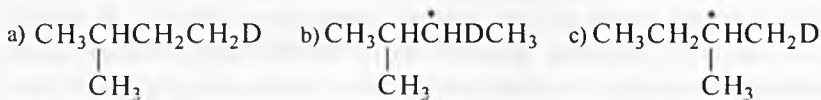
Zadanie 7.11



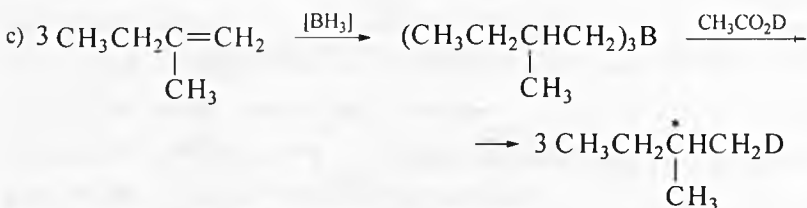
Ogólny schemat reakcji hydroksyrtęciowania–redukcji:



Zadanie 7.12



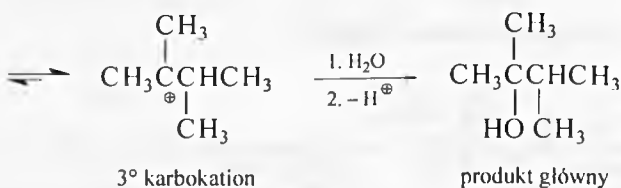
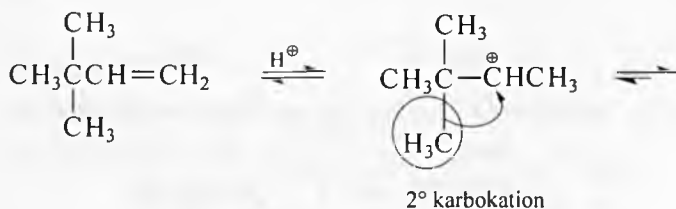
Schemat reakcji c):



Produkt reakcji a) jest związkiem achiralnym; produkty pozostałych reakcji są mieszaninami racemicznymi związków chiralnych.

Zadanie 7.13

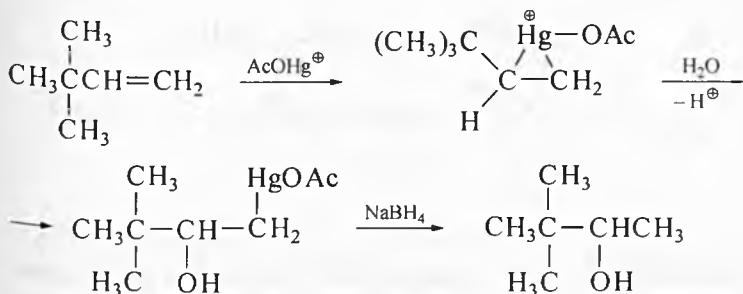
Produktem głównym tej reakcji jest 2,3-dimetylobutan-2-ol. Przebieg reakcji:



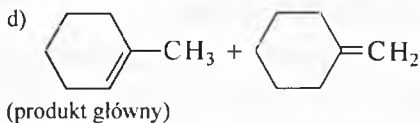
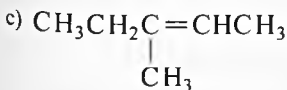
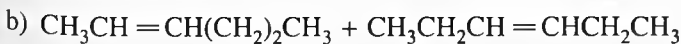
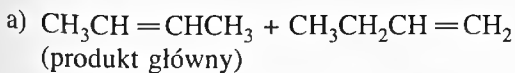
Podczas reakcji dochodzi do przegrupowania 2° karbokationu w trwalszy – trzeciorzędowy; polega to na migracji grupy metylowej razem z parą elektronów do sąsiedniego atomu węgla.

Zadanie 7.14

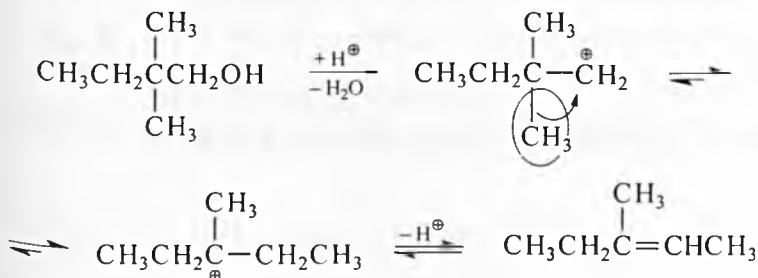
Należy wykonać reakcję hydroksyrtęciowania–redukcji, w wyniku której następuje przyłączenie wody do C=C zgodnie z regułą Markownikowa (bez przegrupowania)



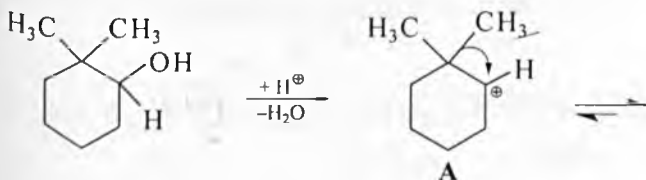
Zadanie 7.15

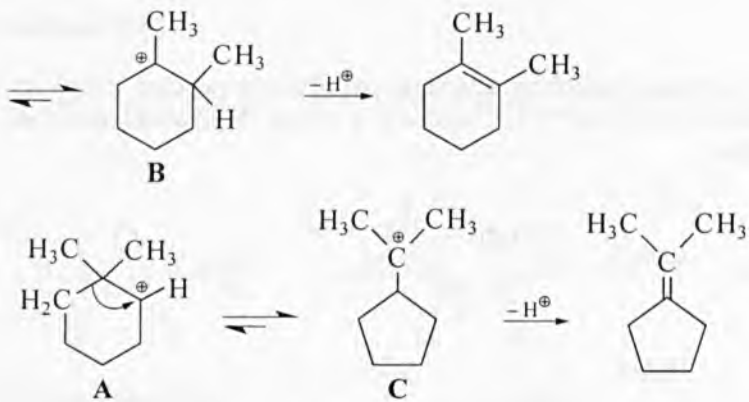


Przebieg reakcji dla punktu c)



Zadanie 7.16



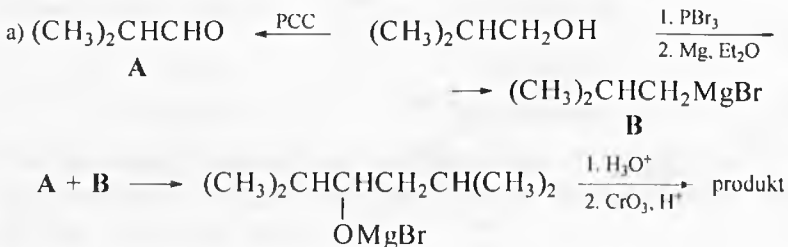


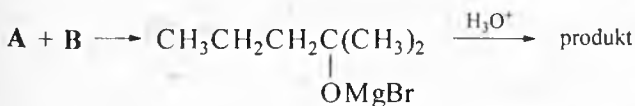
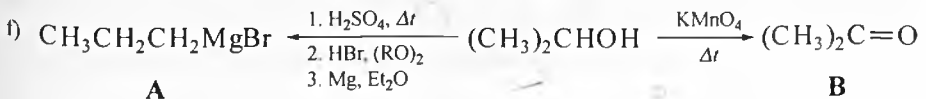
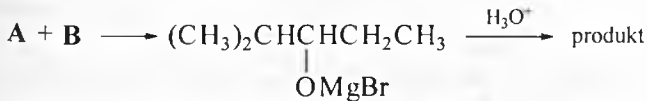
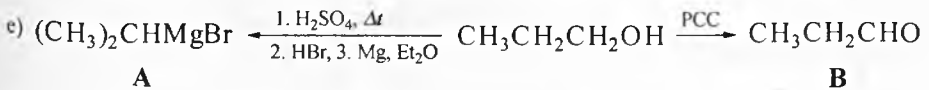
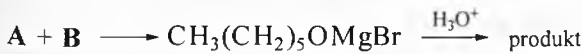
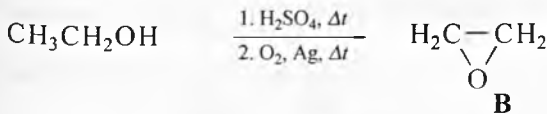
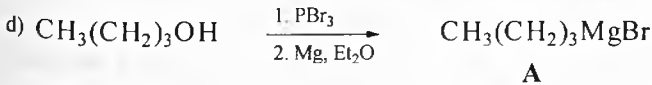
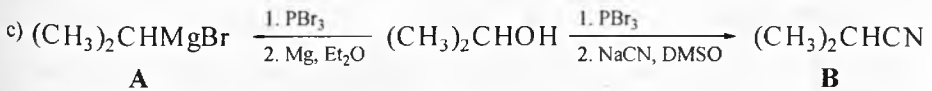
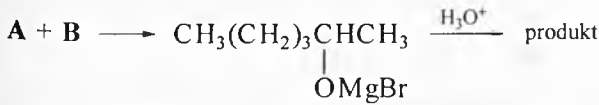
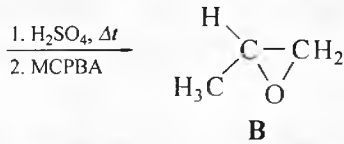
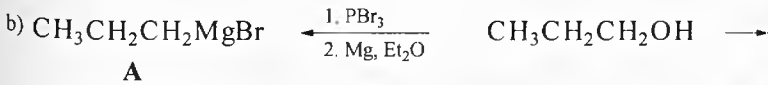
Drugorzędowy karbokation **A** ulega przegrupowaniu, dając dwa różne karbokationy trzeciorzędowe (**B** – migracja grupy CH_3 lub **C** – migracja grupy CH_2 z pierścienia).

Zadanie 7.17

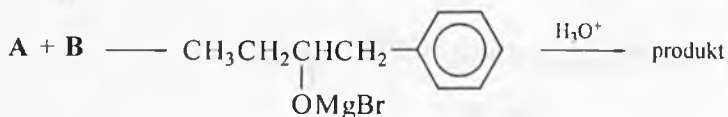
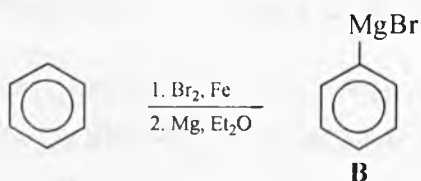
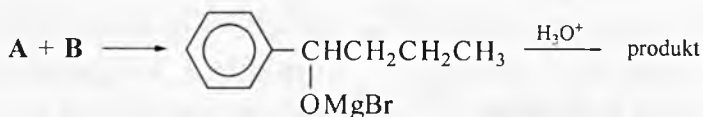
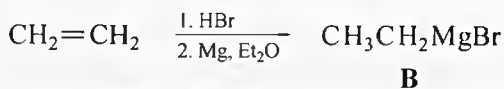
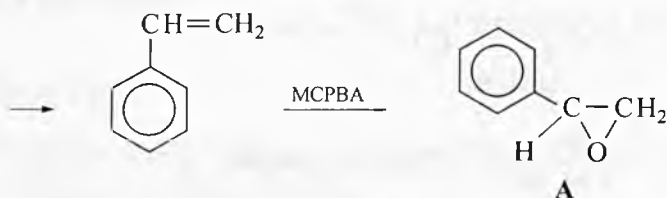
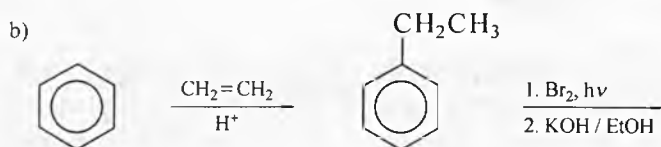
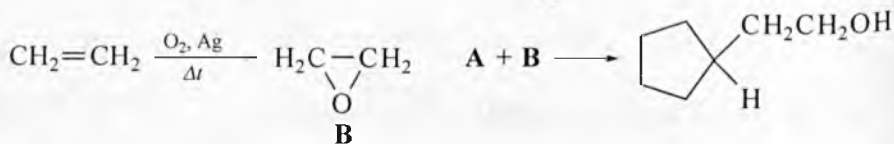
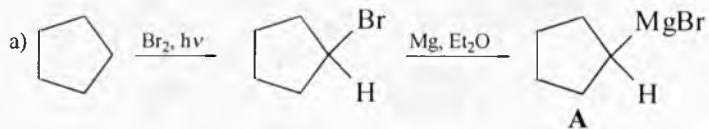
- a) $\text{CH}_3\text{MgI} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3,$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI} + (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O},$
 $2 \text{CH}_3\text{MgI} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3,$
- b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3,$ $\text{CH}_3\text{MgI} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O},$
 $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{MgI} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3,$
- c) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHMgI} + \text{CH}_3\text{CHO},$ $\text{CH}_3\text{MgI} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHCHO},$
- d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI} + \text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}_3,$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgI} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3,$
 $\text{CH}_3\text{MgI} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_3\text{H}_7,$
- e) $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr} + \text{HCHO},$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr} + \text{tlenek etylenu},$
- f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr},$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}.$

Zadanie 7.18

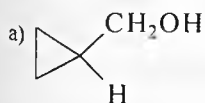




Zadanie 7.19



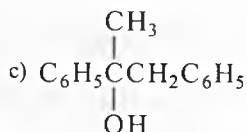
Zadanie 7.20



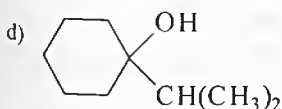
cyklopropylometanol



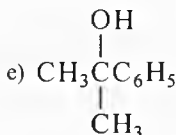
1-fenylo-3-metylobutan-1-ol



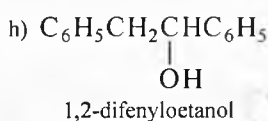
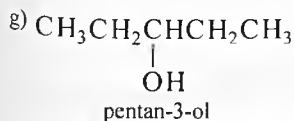
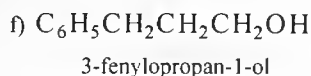
1,2-difenylopropan-2-ol



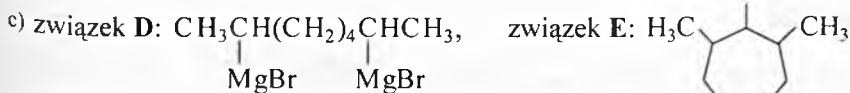
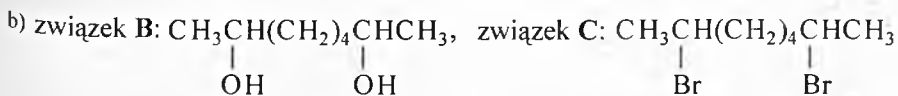
1-izopropylocykloheksanol



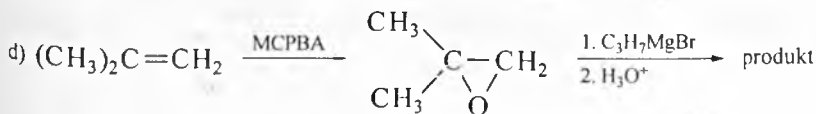
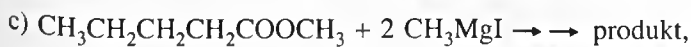
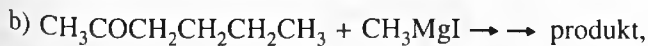
2-fenylopropan-2-ol



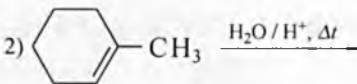
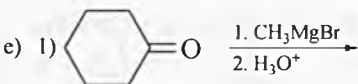
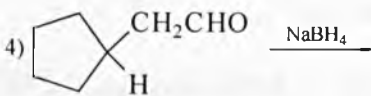
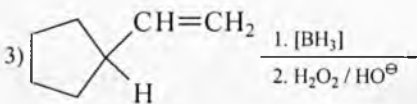
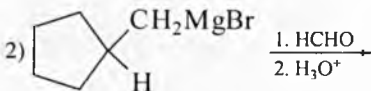
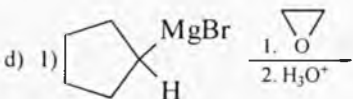
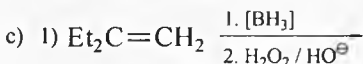
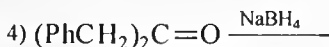
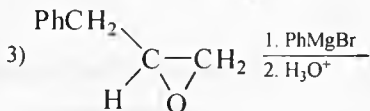
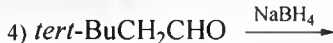
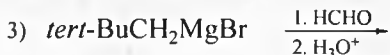
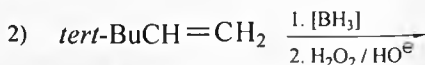
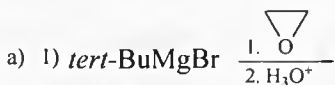
Zadanie 7.21



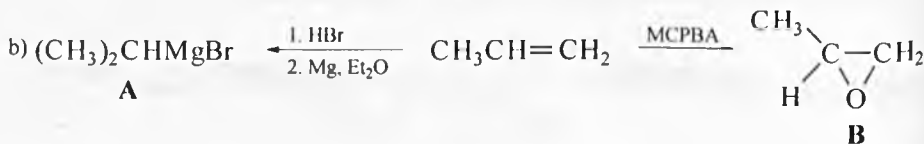
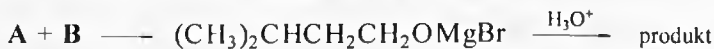
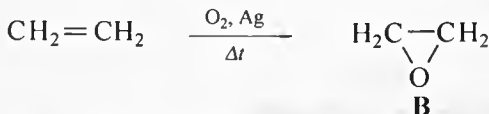
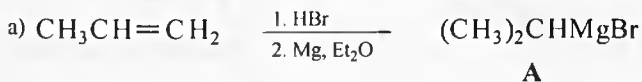
Zadanie 7.22



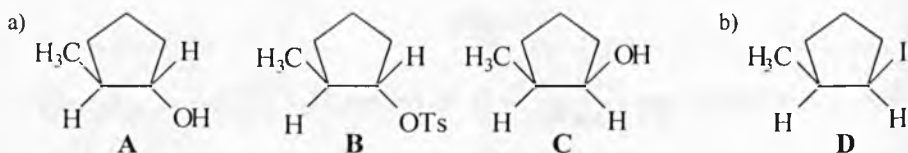
Zadanie 7.23



Zadanie 7.24



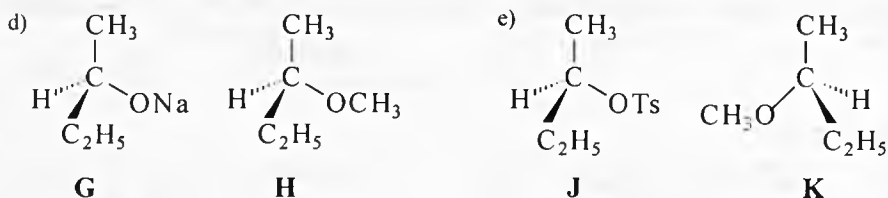
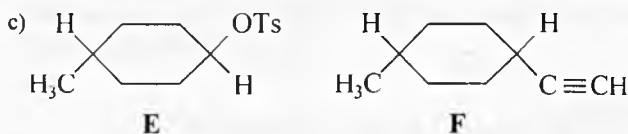
Zadanie 7.27



Związki **A** i **C** są diastereoizomerami (izomerami *cis/trans*).

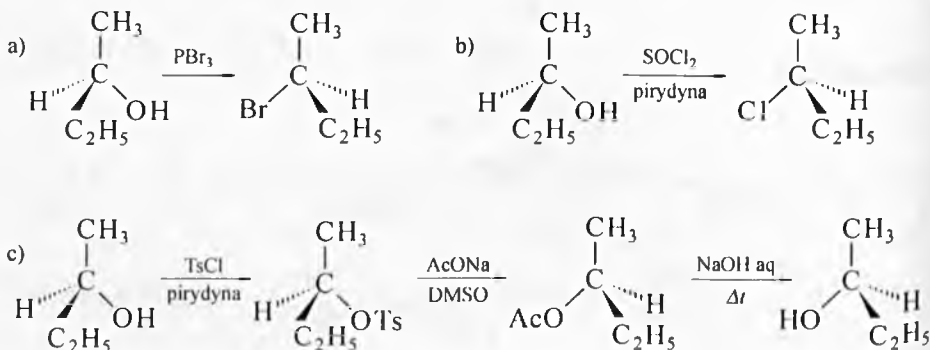
W reakcji borowodorowania–utleniania (reakcja a) uzyskuje się mieszaninę racemiczną związków **A**. Dla uproszczenia podano wzór tylko jednego enancjomeru i przebieg reakcji:

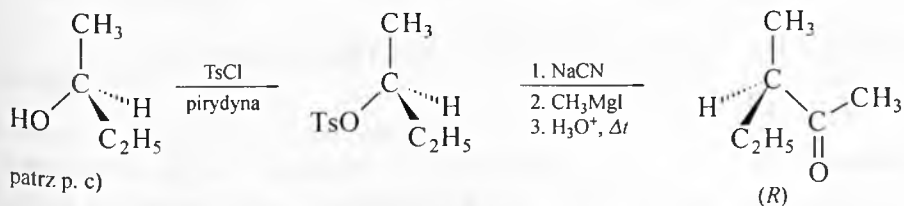
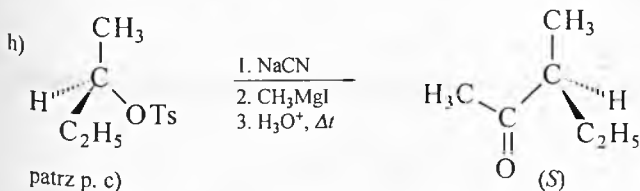
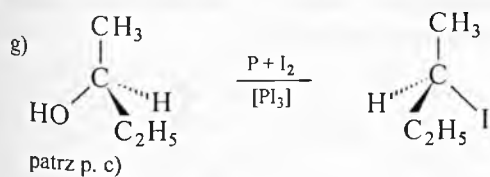
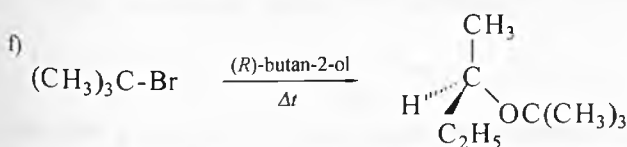
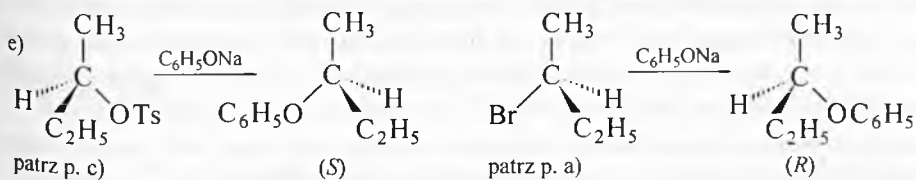
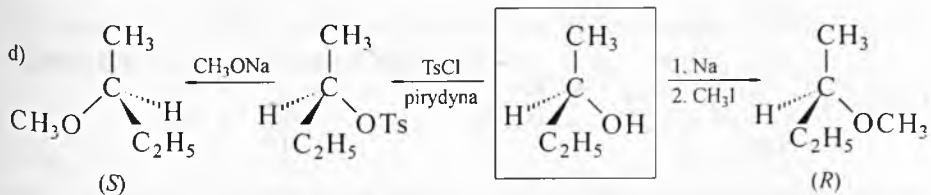
A \longrightarrow **B**, **B** \longrightarrow **C**, **B** \longrightarrow **D** przedstawiono na przykładzie tego enancjomeru.



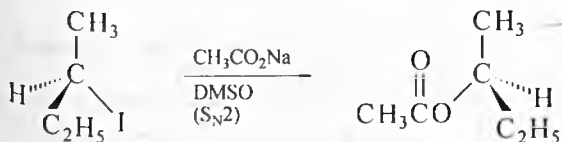
Związki **H** i **K** są enancjomerami.

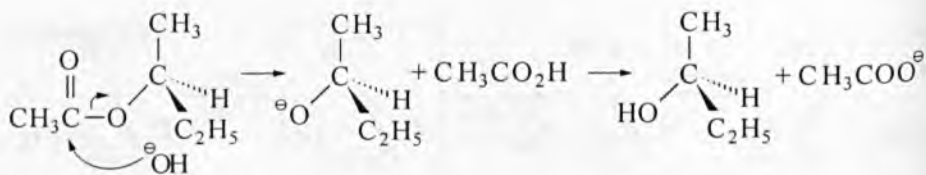
Zadanie 7.28





Zadanie 7.29



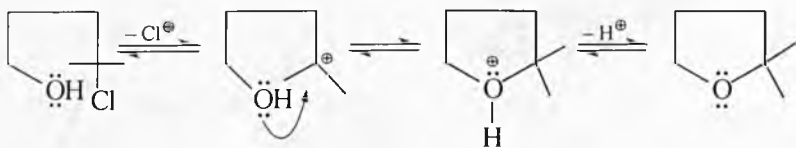


Pierwszy etap syntezy to reakcja S_N2 , w której anion CH_3CO_2^- atakuje C^* , czemu towarzyszy zmiana konfiguracji. Drugi etap – to reakcja hydrolizy estru kwasu karboksylowego, która polega na ataku anionu HO^- na atom węgla grupy $\text{C}=\text{O}$ i odejściu anionu alkoksylanowego. Reakcja ta zachodzi poza centrum chiralności i dlatego konfiguracja na C^* w alkoholu pozostaje niezmienną.

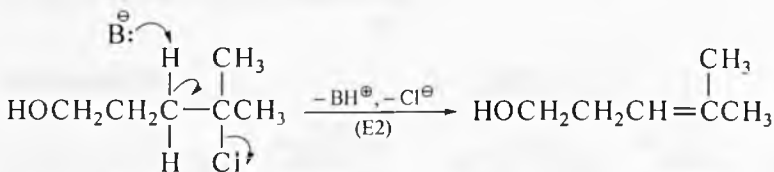
Natomiast hydroliza estrów kwasów sulfonowych obejmuje atak anionu HO^- na atom węgla grupy alkoksylowej, dlatego w reakcji tej następuje zmiana konfiguracji na C^* w alkoholu – patrz zadanie 6.29a), reakcja $\mathbf{A} \longrightarrow \mathbf{B}$ oraz zadanie 6.30, rozdział „Stereochemia reakcji”.

Zadanie 7.30

W środowisku polarnym trzeciorzędowy chlorek ulega dysocjacji, a powstały karbokation w wyniku wewnątrzcząsteczkowej reakcji z nukleofilem (grupą OH) daje po odejściu protonu 2,2-dimetylotetrahydrofuran.

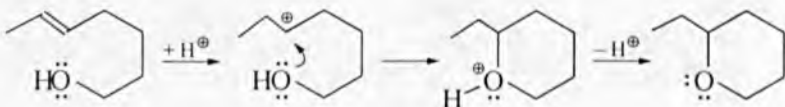


W środowisku zasadowym zachodzi reakcja eliminacji HCl według mechanizmu $\text{E}2$.

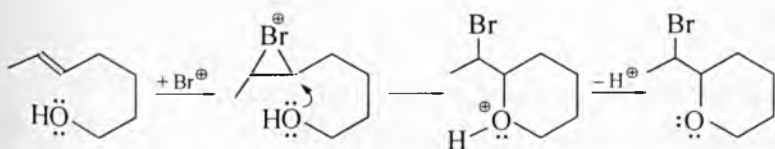


Zadanie 7.31

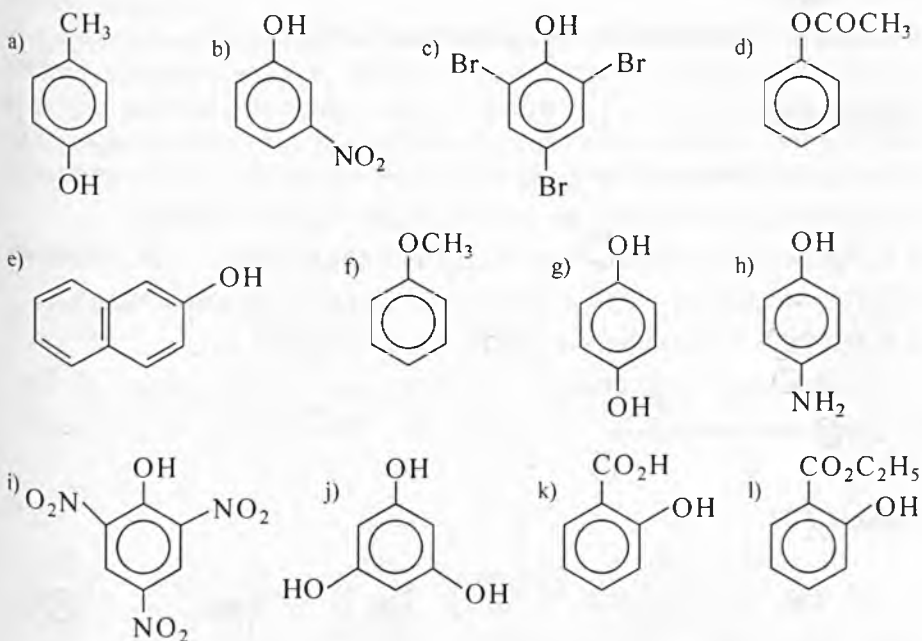
W reakcji a) (z HCl) po addycji protonu do $\text{C}=\text{C}$ następuje nukleofilowy atak grupy OH na centrum elektrofilowe (karkobkation), co prowadzi do zamknięcia pierścienia tetrahydropiranyowego.



W reakcji b) (z Br_2) powstaje cykliczny kation bromoniowy, który reaguje z grupą OH, dając pochodną THP.



Zadanie 7.32



Zadanie 7.33

- fenol < *p*-nitrofenol < 2,4-dinitrofenol,
- alkohol benzytowy < *p*-krezol < *p*-chlorofenol,
- fenol < *p*-bromofenol < 2,4-dibromofenol,
- p*-metoksyfenol < fenol < *p*-chlorofenol,
- alkohol benzytowy < fenol < kwas *p*-hydroksybenzoesowy.

Zadanie 7.34

kwas octowy > *o*-nitrofenol > *p*-nitrofenol > fenol > *p*-metylofenol > woda > butan-1-ol > 2-metylobutan-2-ol > but-1-yn > but-1-en.

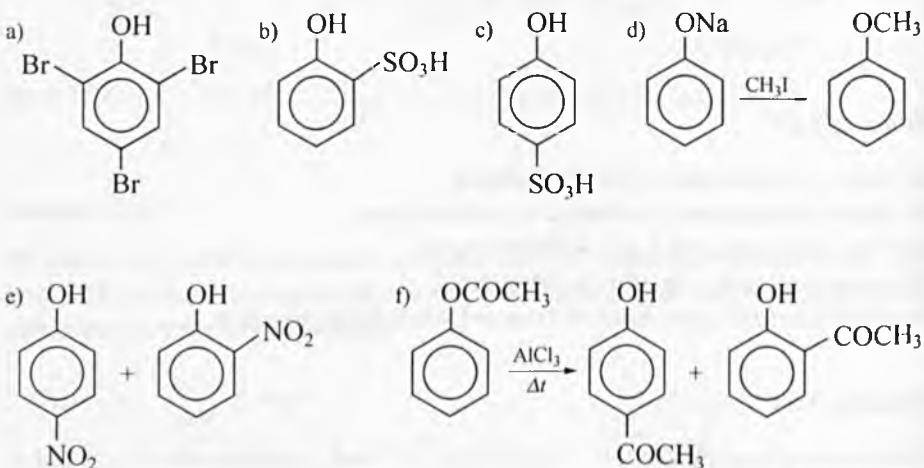
Zadanie 7.35

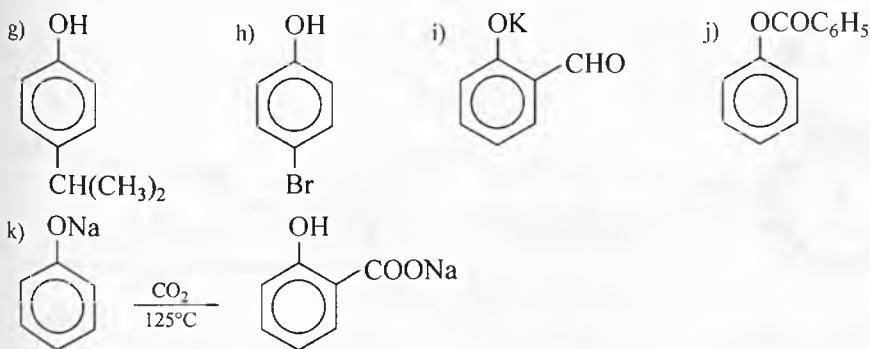
- a) $C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$
b) nie reaguje,
c) nie reaguje,
d) $C_6H_5OH + CH_3C \equiv CNa \longrightarrow C_6H_5ONa + CH_3C \equiv CH$
e) $C_6H_5OH + C_2H_5ONa \longrightarrow C_6H_5ONa + C_2H_5OH$
f) nie reaguje,
g) $C_6H_5OH + C_4H_9Li \longrightarrow C_6H_5OLi + C_4H_{10}$
h) nie reaguje,
i) $C_6H_5OH + CH_3MgBr \longrightarrow C_6H_5OMgBr + CH_4$

Zadanie 7.36

- a) reakcja nie zachodzi,
b) $p-O_2N-C_6H_4ONa + HCl \text{ aq} \longrightarrow p-O_2N-C_6H_4OH + NaCl$
c) $C_6H_5ONa + CH_3COOH \longrightarrow C_6H_5OH + CH_3COONa$
d) $p-H_3C-C_6H_4ONa + CO_2 + H_2O \longrightarrow p-H_3C-C_6H_4OH + NaHCO_3$
e) $C_6H_5ONa + 2,4,6-(O_2N)_3-C_6H_2OH \longrightarrow C_6H_5OH +$
 $+ 2,4,6-(O_2N)_3-C_6H_2ONa$
f) reakcja nie zachodzi.

Zadanie 7.37

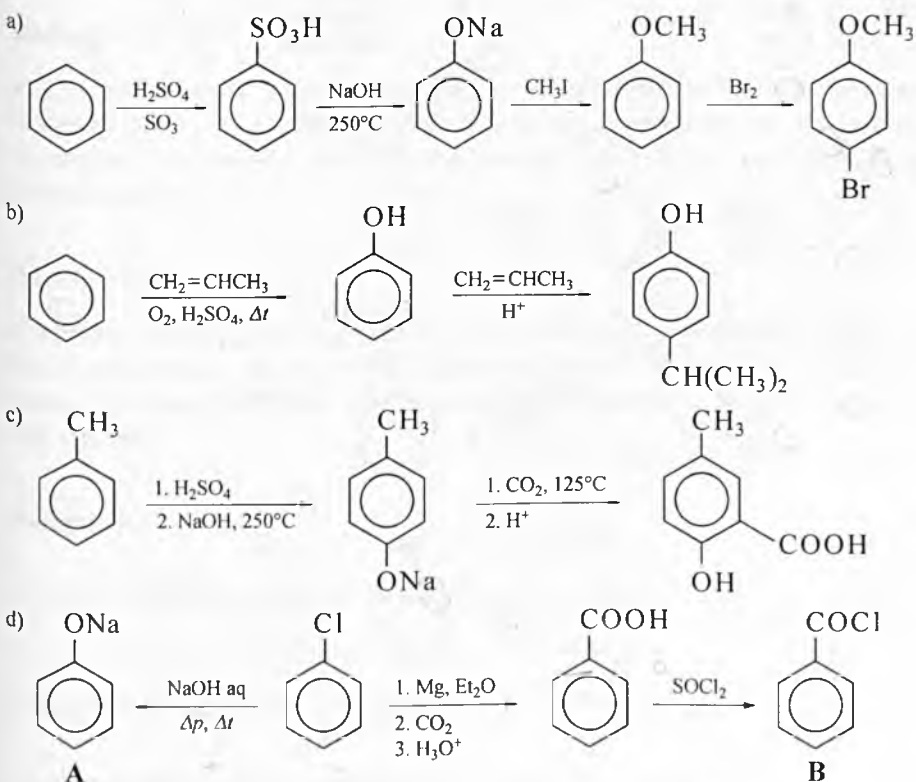


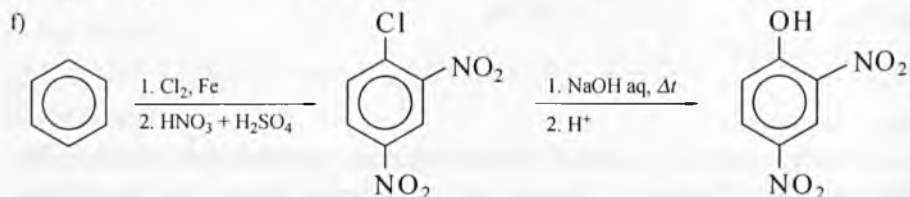
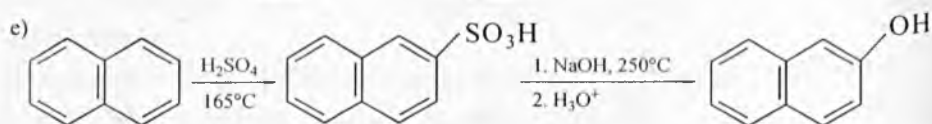
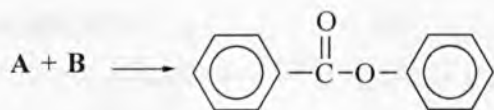


Nazwy związków:

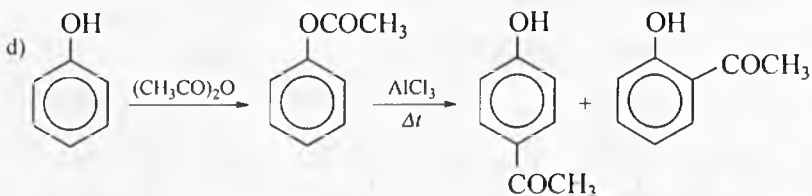
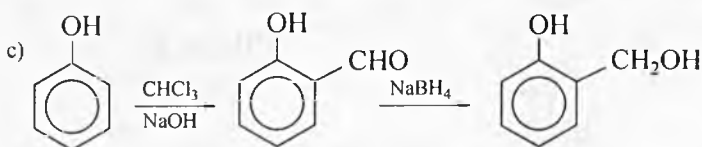
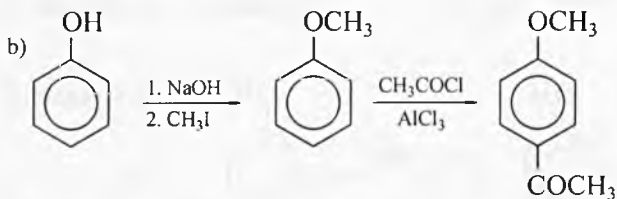
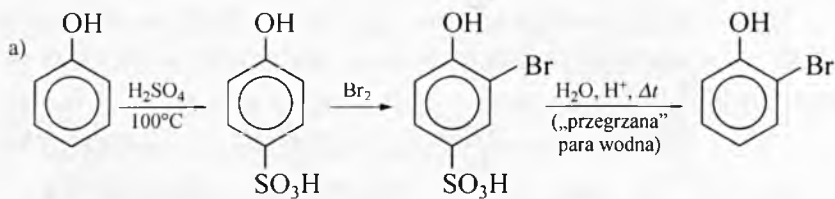
a) 2,4,6-tribromofenol, b) kwas *o*-hydroksybenzenosulfonowy, c) kwas *p*-hydroksybenzenosulfonowy, d) fenolan sodu, a następnie metoksybenzen (anizol), e) *p*- i *o*-nitrofenol, f) octan fenylu, a następnie *p*- i *o*-hydroksyacetofenon, g) *p*-izopropylfenol, h) *p*-bromofenol, i) sól potasowa aldehydu salicylowego, j) benzoesan fenylu, k) fenolan sodu, a następnie salicylan sodu.

Zadanie 7.38





Zadanie 7.39



8

ETERY I EPOKSYDY

ROZWIĄZANIA ZADAŃ

Zadanie 8.1

a) eter etylowo-metylowy, b) eter dietylowy, c) eter *tert*-butylowo-fenylowy, d) eter difenylowy, e) eter *tert*-butylowo-etylowy, f) eter metylowo-winylowy, g) eter butylowo-metylowy, h) eter bis(2-chloroetylowy), i) eter cyklopentylowo-fenylowy, j) eter cyklopentylowo-metylowy, k) eter fenylowo-metylowy (anizol).

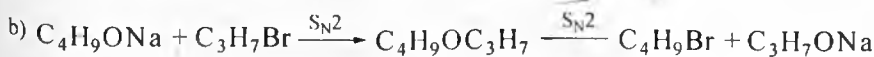
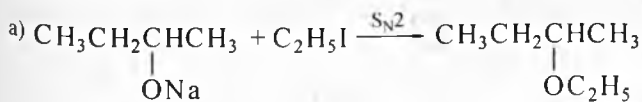
Zadanie 8.2

a) 1-metoksypropan, b) 2-etoksypropan, c) 1,2-dimetoksyetan, d) metoksyeten (metoksyetylen), e) 2-metoksyetanol, f) 2-etoksy-2-metylopropan, g) 2-metoksy-naftalen, h) *trans*-1,2-dimetoksy-cyklopentan, i) 1-chloro-2-metoksybenzen (*o*-chloroanizol).

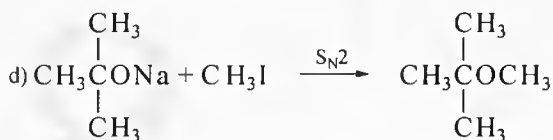
Zadanie 8.3

a) tetrahydrofuran, oksacyklopentan, b) 1,4-dioksan, 1,4-dioksacykloheksan, c) 1,2-epoksyetan, oksiran, oksacyklopropan (tlenek etylenu), d) 2,3-epoksybutan, 2,3-dimetyloksiran, e) (1,2-epoksyetylo)benzen, 2-fenyloksiran (tlenek styrenu).

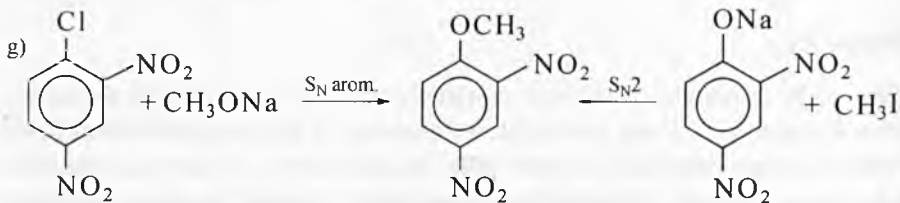
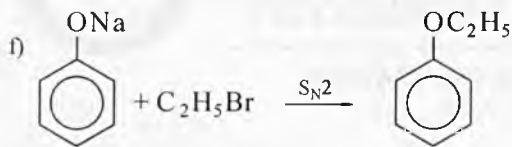
Zadanie 8.4



c) eteru diizopropylowego nie można otrzymać w tej reakcji,

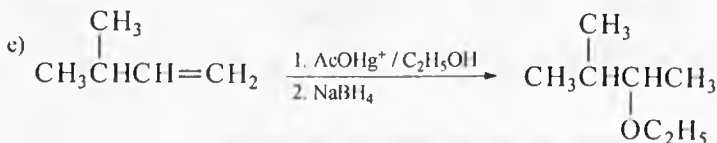
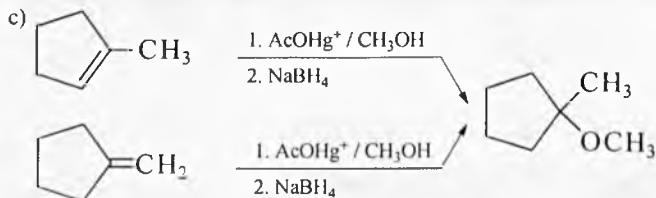
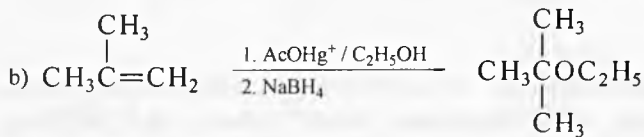
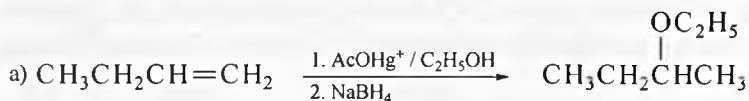


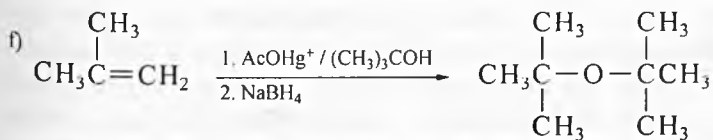
e) eteru *tert*-butylowo-cyklopentylowego nie można otrzymać w tej reakcji,



h) eteru difenylowego nie można otrzymać w tej reakcji.

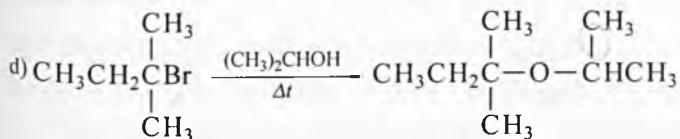
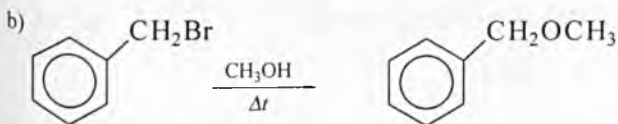
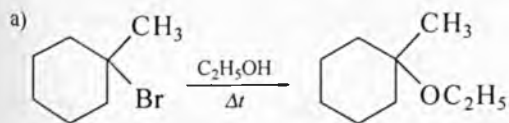
Zadanie 8.5





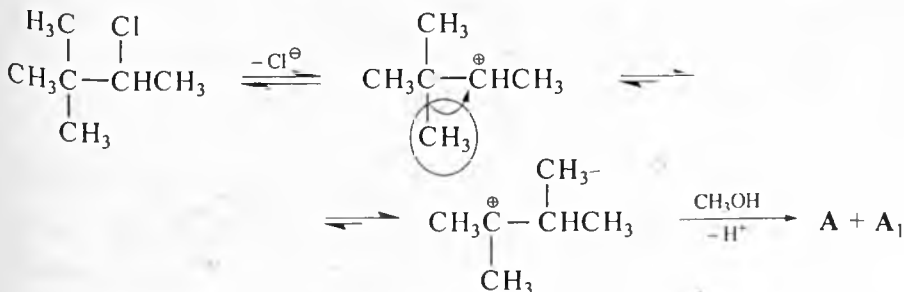
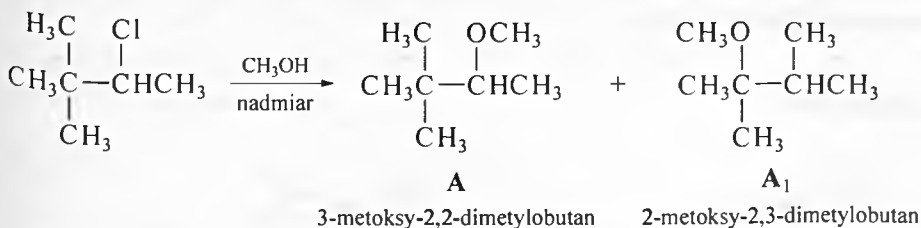
Pozostałych eterów – tj. d), g), h), i) – nie można otrzymać w tej reakcji.

Zadanie 8.6

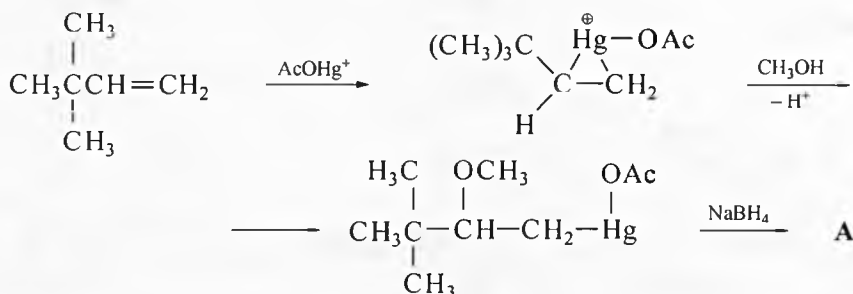


Pozostałych eterów – tj. c) i e) – nie można otrzymać w tej reakcji.

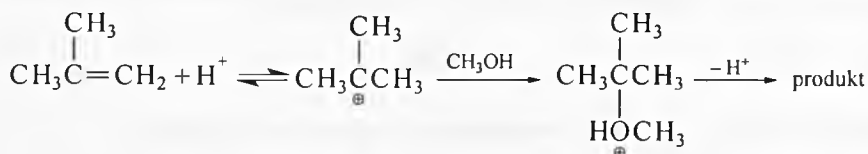
Zadanie 8.7



Drugim produktem reakcji jest 2-metoksy-2,3-dimetylobutan (A_1), który powstaje w wyniku przegrupowania 2° karbokationu w trwalszy 3° karbokation; przegrupowanie to polega na przesunięciu grupy metylowej razem z parą elektronów. Chcąc otrzymać 2,2-dimetylo-3-metoksybutan (**A**) jako jedyny produkt reakcji należy odpowiedni alken poddać reakcji alkoksyręciowania-redukcji, co ilustruje poniższy schemat.

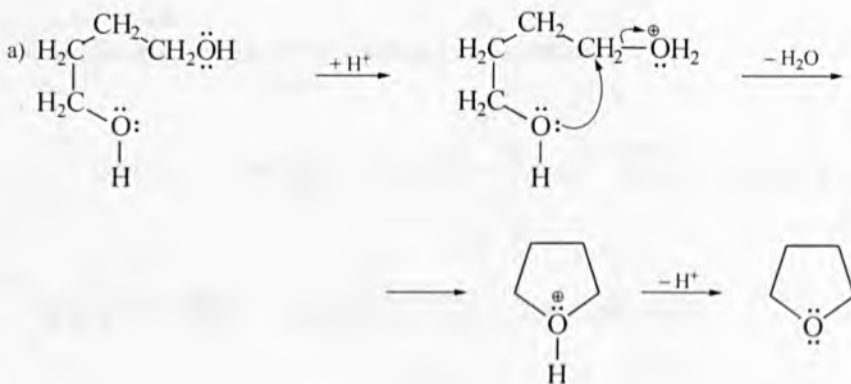


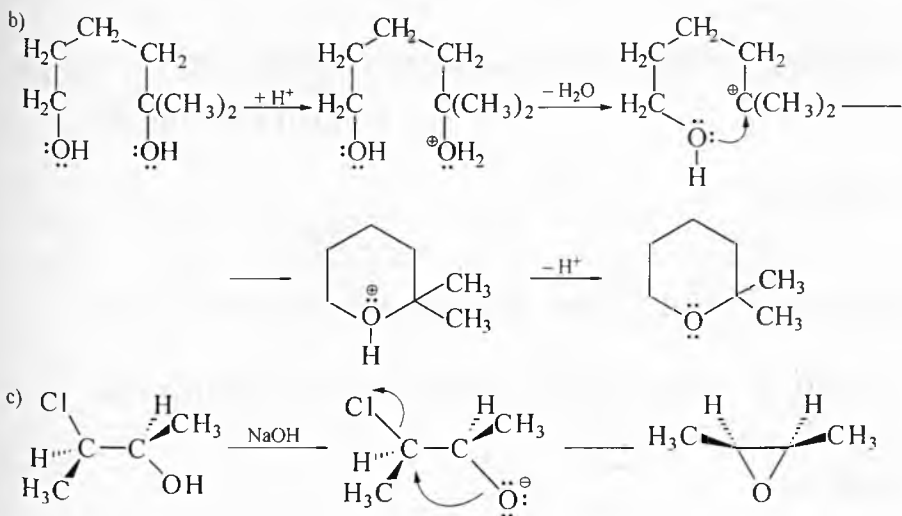
Zadanie 8.8



Pierwszy etap reakcji to addycja protonu prowadząca do utworzenia 3° karbokationu, który następnie reaguje z alkoholem metylowym, dając – po odejściu protonu – produkt końcowy.

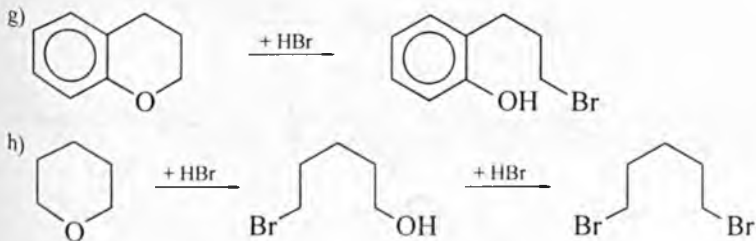
Zadanie 8.9





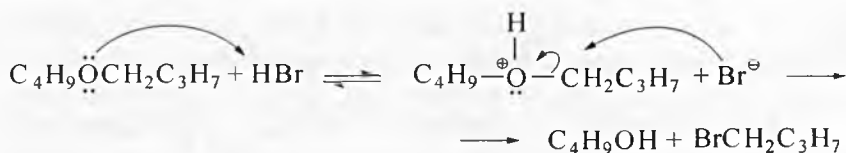
Zadanie 8.10

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\text{HBr}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
 b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HBr}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$
 c) $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{HBr}} (\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$
 $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH} \xrightarrow{\text{HBr}} (\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Br}$
 d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\text{HBr}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
 e) $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \xrightarrow{\text{HBr}} p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{CH}_3\text{Br}$
 f) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{HBr}} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Br} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH} +$
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Br} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Br} +$
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Br}$

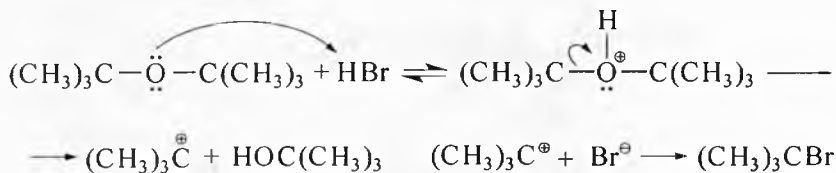


Zadanie 8.11

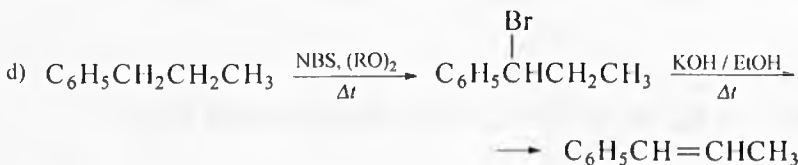
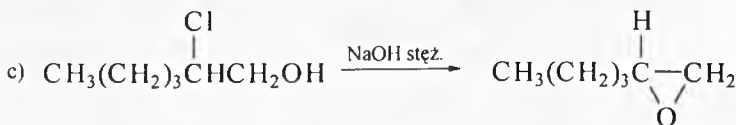
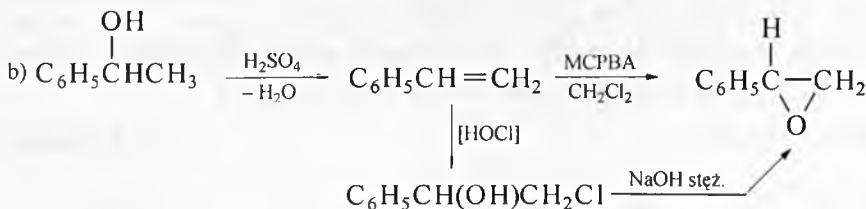
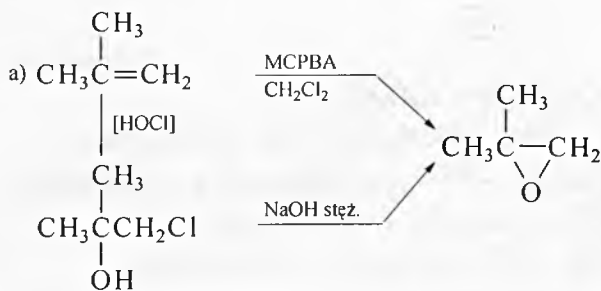
- a) $\text{S}_{\text{N}}2$, b) $\text{S}_{\text{N}}1$, c) $\text{S}_{\text{N}}1$, d) $\text{S}_{\text{N}}2$, e) $\text{S}_{\text{N}}1$ ($\text{S}_{\text{N}}2$ reakcja uboczna), f) $\text{S}_{\text{N}}1$.
 Mechanizm $\text{S}_{\text{N}}2$

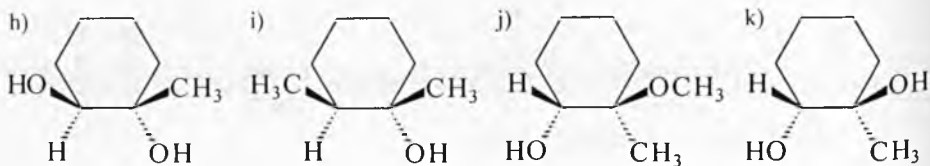


Mechanizm S_N1



Zadanie 8.12





h) (1*S*,2*S*)-1-metylocykloheksano-1,2-diol,

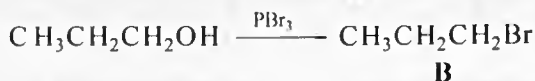
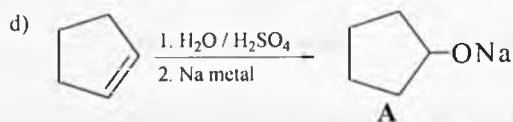
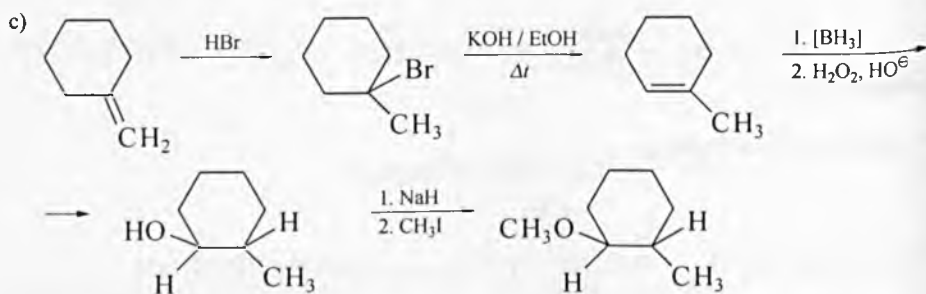
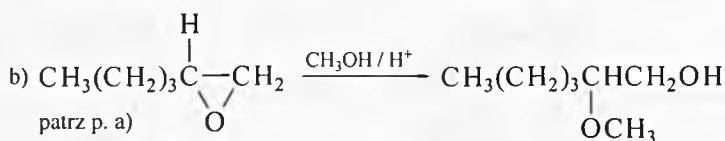
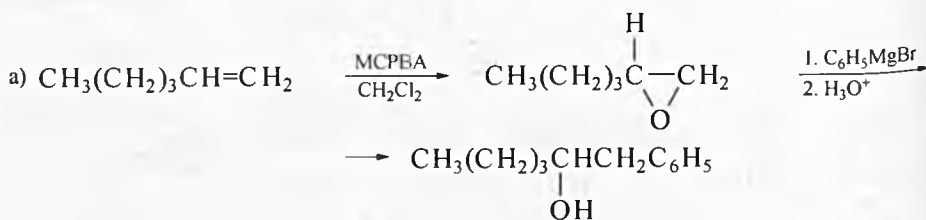
i) (1*S*,2*S*)-1,2-dimetylocykloheksanol,

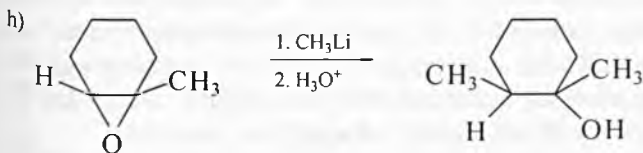
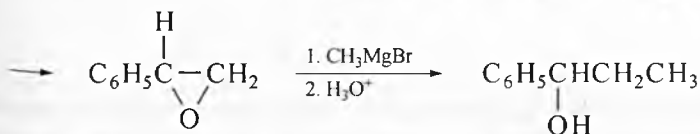
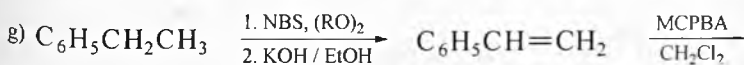
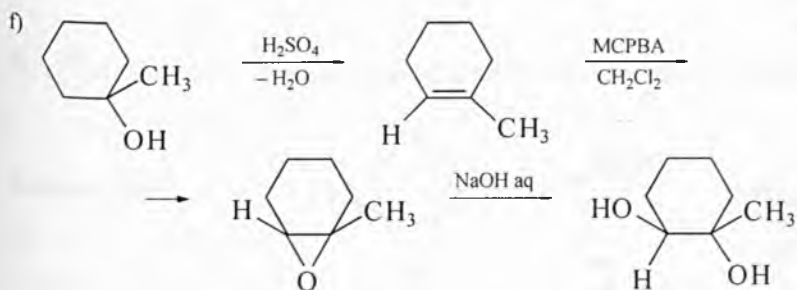
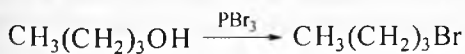
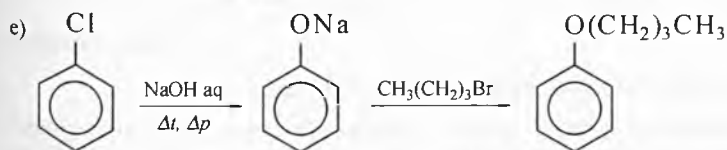
j) (1*R*,2*R*)-2-metoksy-2-metylocykloheksanol,

k) (1*R*,2*R*)-1-metylocykloheksano-1,2-diol

Związki h) i k) są enancjomerami.

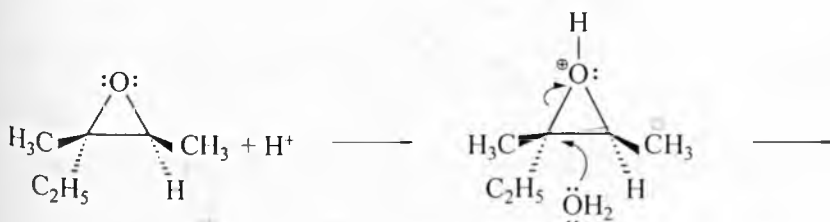
Zadanie 8.14

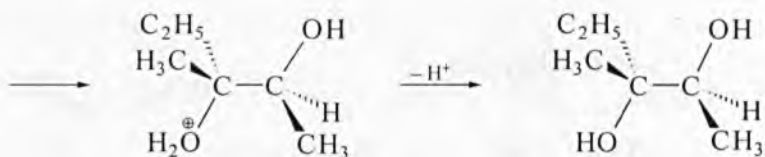




patrz p. f)

Zadanie 8.15

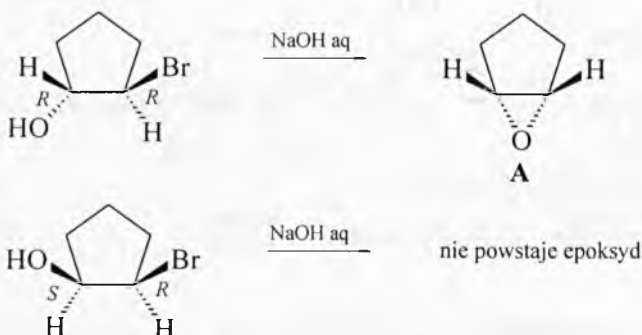




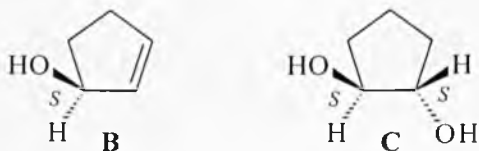
Produktem reakcji jest (2*S*,3*R*)-2-metylopentano-2,3-diol.

Uwaga. Jeśli substratem reakcji regio- i stereoselektywnej jest enancjomer (a nie mieszanina racemiczna), to jej produktem jest jeden stereoizomer; w rozważanym przypadku produkt jest związkiem chiralnym i wykazuje optyczną czynność.

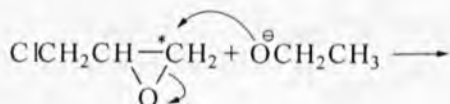
Zadanie 8.16

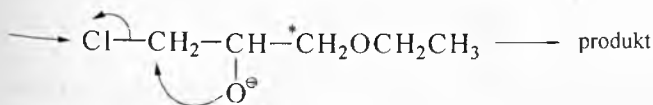


Stereoizomer *trans* (1*R*,2*R*) w tych warunkach ulega łatwo reakcji wewnątrzcząsteczkowej substytucji nukleofilowej prowadzącej do zamknięcia pierścienia epoksydowego (patrz zad. 8.9c). W przypadku diastereoizomeru *cis* (1*S*,2*R*) taka reakcja nie zachodzi z uwagi na niewłaściwe usytuowanie stereyczne grup OH i Br; możliwe są natomiast dwie inne reakcje: eliminacja *E2* oraz substytucja *S_N2*, które zachodzą wolniej niż tworzenie epoksydu.

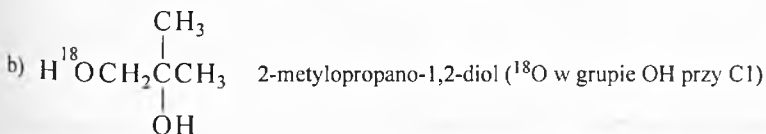
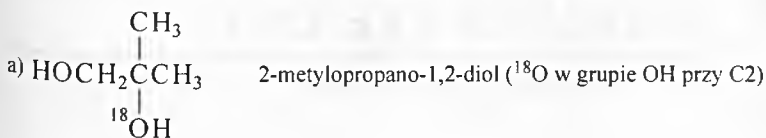


Zadanie 8.17

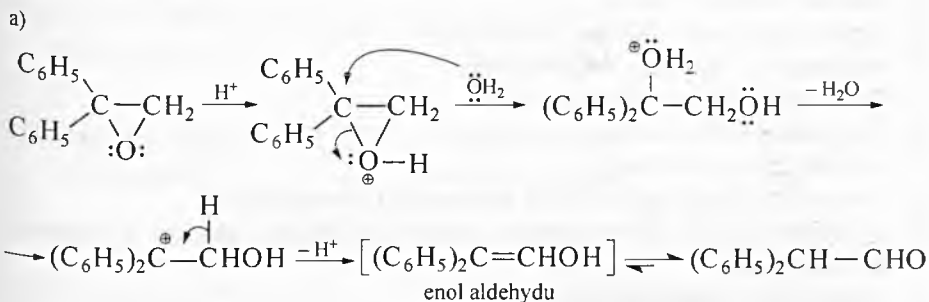




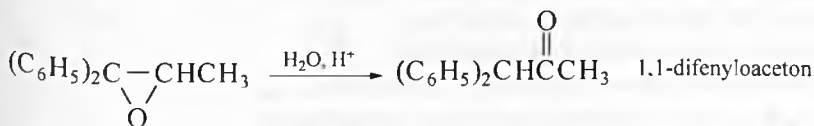
Zadanie 8.18



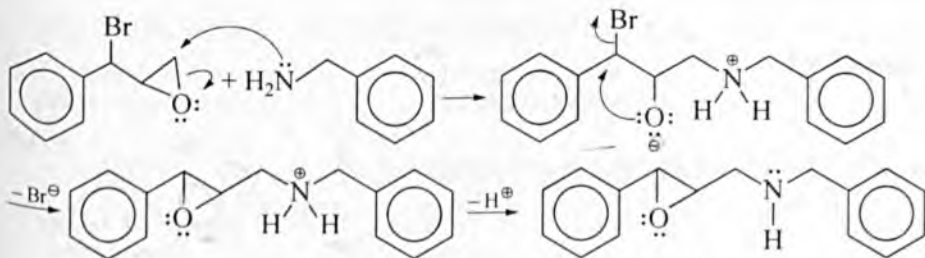
Zadanie 8.19



b) Reakcja przebiegałaby w sposób całkowicie analogiczny do poprzednio omówionej.



Zadanie 8.20



9

ALDEHYDY I KETONY

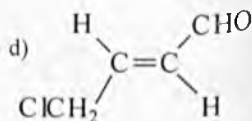
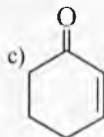
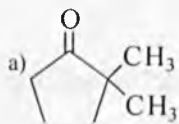
ROZWIĄZANIA ZADAŃ

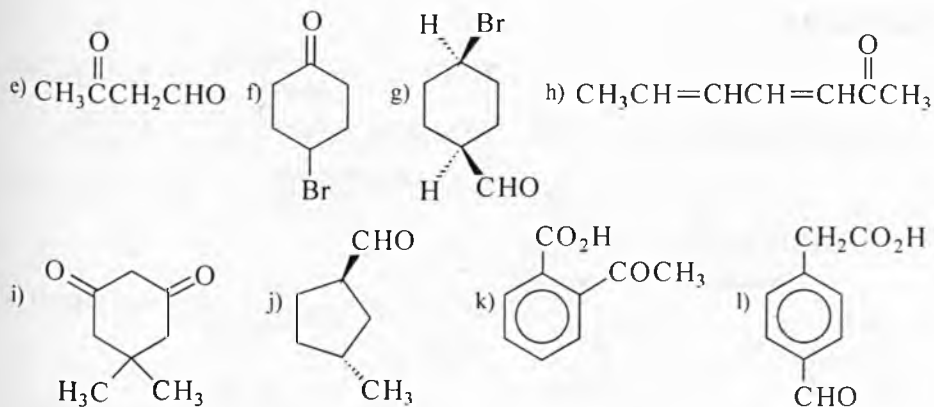
Zadanie 9.1

- metanal (aldehyd mrówkowy, formaldehyd),
- etanal (aldehyd octowy),
- propanal (aldehyd propionowy),
- butanal (aldehyd masłowy),
- 2-metylopropanal (aldehyd izomasłowy),
- fenyloetanal (aldehyd fenylloctowy),
- but-2-enal (aldehyd krotonowy),
- propenal (aldehyd akrylowy, akroleina),
- cykloheksanokarboaldehyd,
- benzenokarboaldehyd (aldehyd benzoesowy, benzaldehyd),
- 2-hydroksybenzenokarboaldehyd (aldehyd salicylowy, aldehyd *o*-hydroksybenzoesowy),
- pentan-3-on, keton dietylowy,
- pentan-2-on, keton metyloowo-propylowy,
- 2-metylopentan-3-on, keton etyloowo-izopropylowy,
- 3-metylopentan-2-on, keton *sec*-butyloowo-metylowy,
- but-3-en-2-on, keton metyloowo-winylowy,
- 4-metylopent-3-en-2-on (tlenek mezytylu),
- difenyloetanon, keton difenyloowy (benzofenon),
- fenyloetanon, keton fenylowo-metylowy (acetofenon),
- cykloheksanon.

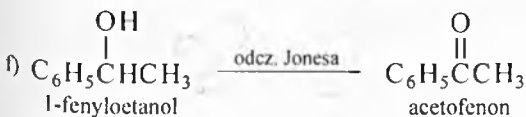
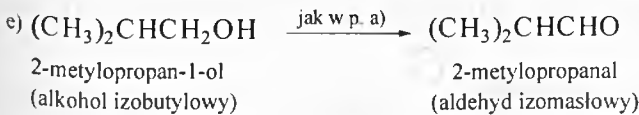
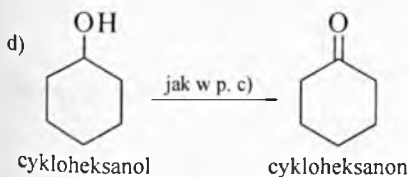
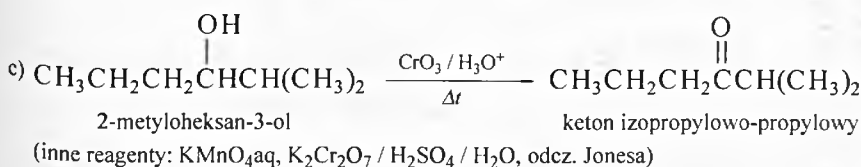
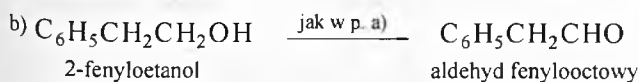
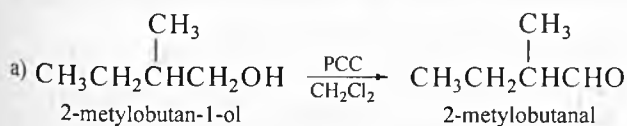
Nazwy zwyczajowe podano w nawiasach.

Zadanie 9.2

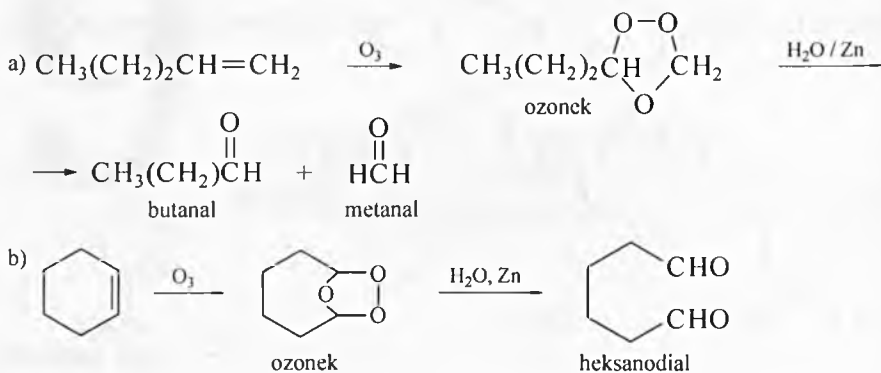




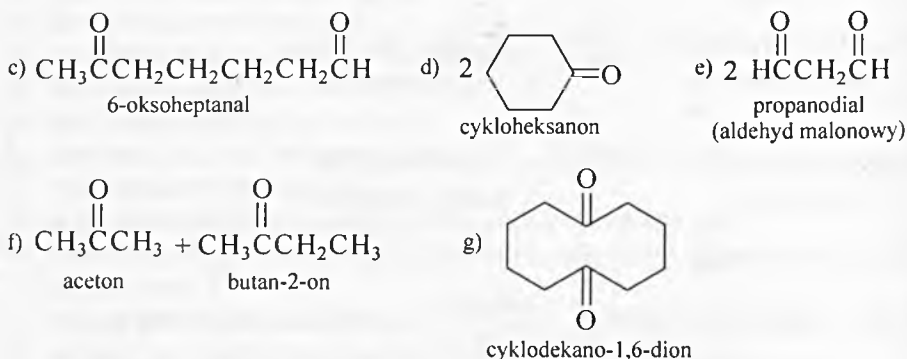
Zadanie 9.3



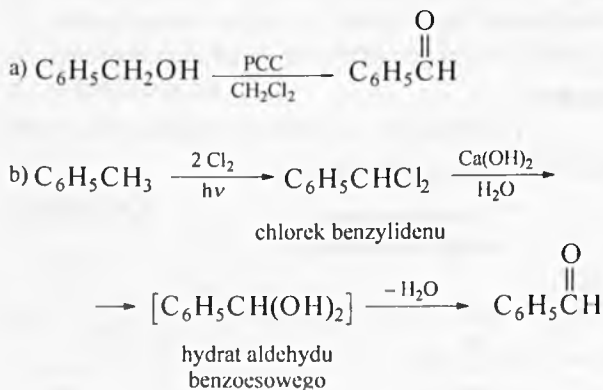
Zadanie 9.4

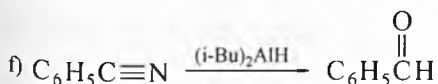
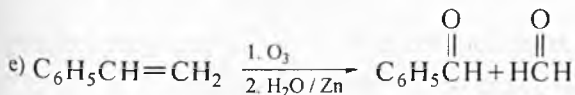
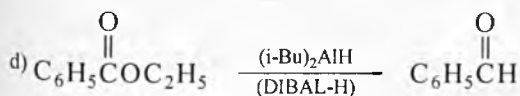
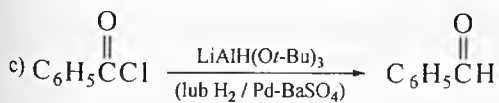


Należy napisać analogiczne schematy reakcji dla pozostałych przykładów.

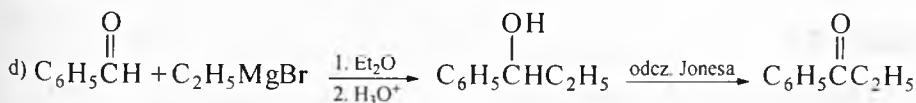
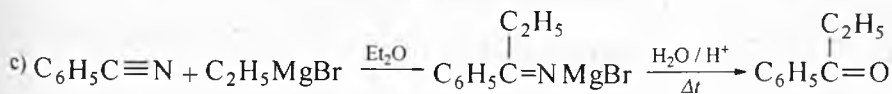
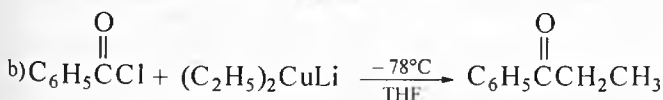
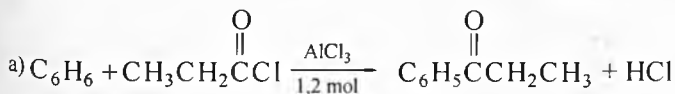


Zadanie 9.5

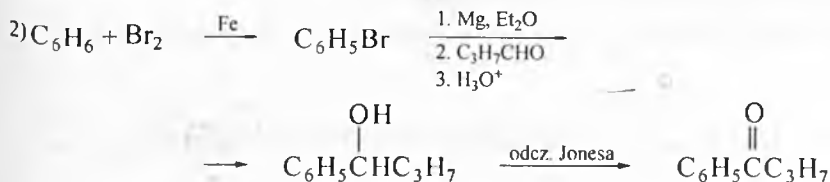
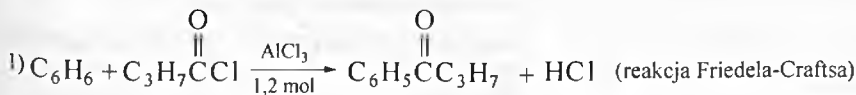


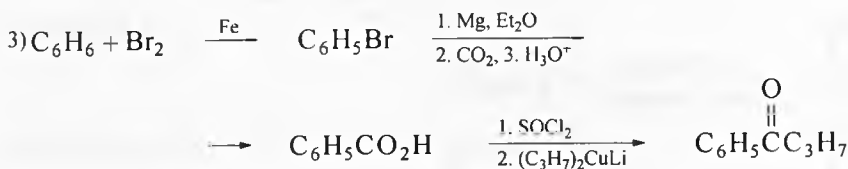


Zadanie 9.6

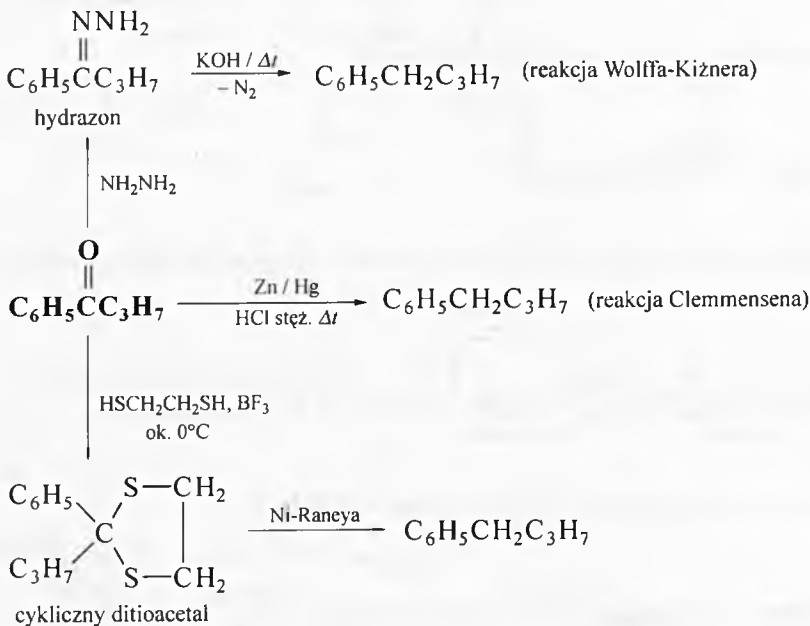


Zadanie 9.7



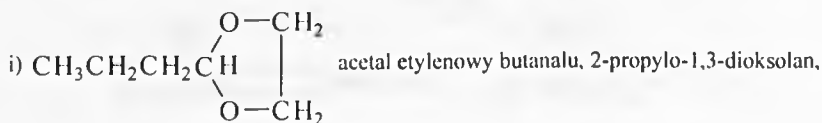


Trzy sposoby otrzymania butylobenzenu z butyrofenonu:



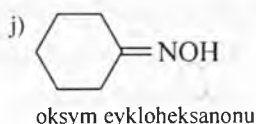
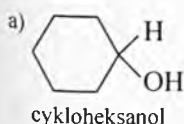
Zadanie 9.8

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ butan-1-ol,
- jak w p. a),
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ kwas butanowy (kwas masłowy),
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \text{NH}_4^+ + \downarrow \text{Ag}^\circ$ butanian amonu,
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$ 1-hydroksybutanosulfonian sodu,
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{N}$ 2-hydroksypentanonitryl (α -cyjanohydryna butanalu),
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ 1-fenylbutan-1-ol,
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ 1,1-dimetoksybutan (acetal dimetylowy butanalu),

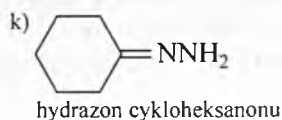


- j) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{NOH}$ oksym butanal,
 k) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$ hydrazon butanal,
 l) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$ *N*-butylidenoanilina (aldoimina, „zasada Schiffa”),
 m) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ *N*-(but-1-enylo)dietyloamina (enamina),
 n) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{S}-\text{CH}_2)_2\text{H}$ ditioacetal etylenowy butanal, 2-propylo-1,3-ditiolan,
 o) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ butan,
 p) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ pent-1-en.

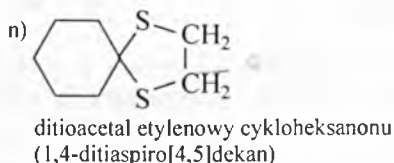
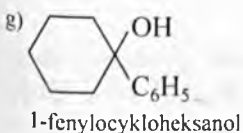
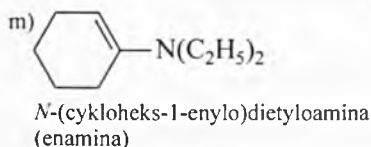
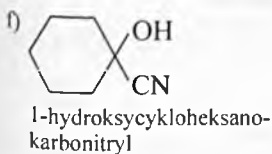
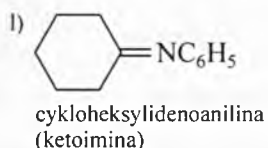
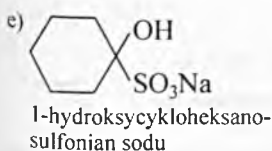
Zadanie 9.9

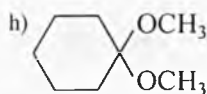


b) jak w p. a),



c) i d) brak reakcji,

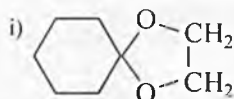




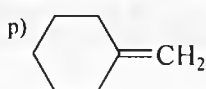
1,1-dimetoksy cycloheksan
acetal dimetylowy cycloheksanonu



cycloheksan



acetal etylenowy cycloheksanonu
(1,4-diokspiro[4,5]dekan)

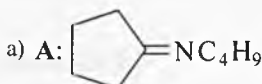


metylenocycloheksan

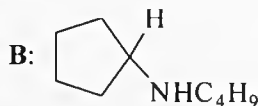
Zadanie 9.10

- $C_6H_5 - C(CH_3) = N - NH_2$ hydrazone acetofenonu,
- $C_6H_5 - CH_2CH_3$ etylobenzen,
- $m-O_2N - C_6H_4 - COCH_3$ *m*-nitroacetofenon,
- $C_6H_5C(CH_3) = CHC_6H_5$ 1,2-difenylopropen,
- $C_6H_5C(CH_3) = N - OH$ oksym acetofenonu,
- $C_6H_5CH(CH_3)NH_2$ 1-fenyletoaminy,
- $C_6H_5CH(OH)CH_3$ 1-fenyletanol,
- $C_6H_5C(CH_3) = N - C_6H_5$ *N*-(1-fenyletylideno)anilina (zasada Schiffa).

Zadanie 9.11

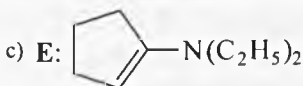


N-cyklopentylidenobutyloamina



N-butylcyklopentylamina

- b) C: $CH_3CH_2CH_2CH = NCH_2C_6H_5$ *N*-butylidenobenzylamina
D: $CH_3CH_2CH_2CH_2NHCH_2C_6H_5$ *N*-butylbenzylamina



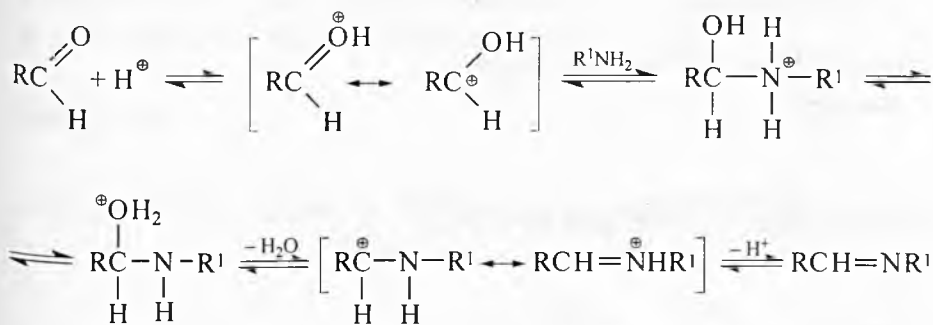
N-(cyklopent-1-enyl)dietyloamina

Zadanie 9.12

W reakcjach aldehydów i ketonów z pochodnymi amoniaku (aminami) obecność katalitycznej ilości kwasu sprzyja reakcji, gdyż: 1) protonowanie grupy karbonylowej ułatwia atak nukleofilu, 2) ułatwia (a właściwie umożliwia) eliminację cząsteczki wody z aminoalkoholu, tj. produktu addycji pochodnej

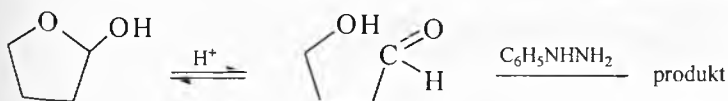
aminowej do grupy C=O. Jeśli jednak środowisko jest silnie kwaśne, to znaczące staje się protonowanie grupy NH₂ w substracie, przez co substrat ten traci właściwości nukleofilowe. Zasadowe środowisko nie ułatwia eliminacji cząsteczki wody, a ponadto może promować reakcję kondensacji aldolowej (zwłaszcza w przypadku aldehydów). Dlatego w reakcjach tych najbardziej wskazane jest środowisko umiarkowanie kwaśne.

Mechanizm reakcji:

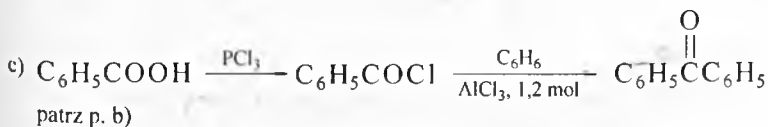
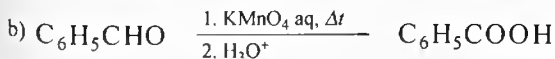
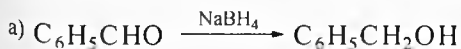


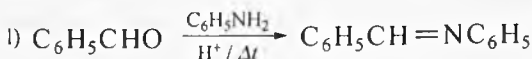
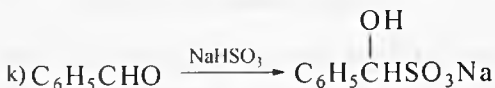
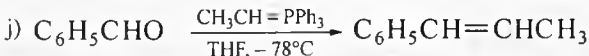
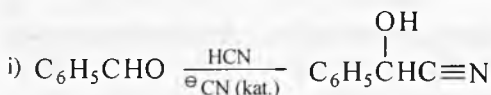
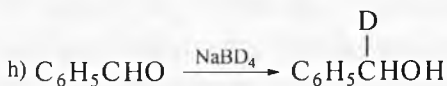
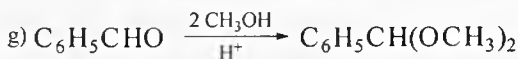
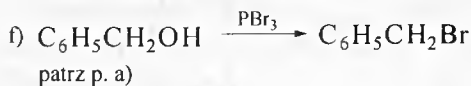
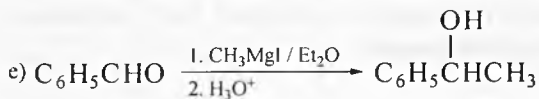
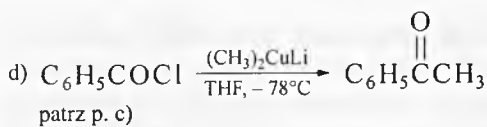
Zadanie 9.13

Substrat jest wewnątrzcząsteczkowym hemiacetalem 4-hydroksybutanal i w środowisku kwaśnym istnieje w stanie równowagi z tym hydroksyaldehydem, który reaguje z fenylhydrazyną, dając produkt – fenylhydrazon 4-hydroksybutanal.



Zadanie 9.14





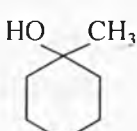
Zadanie 9.15

- a) NaBH_4 , d) LiAlH_4 ,
 b) LiAlH_4 , e) HCHO , NaOH 40% (krzyżowa reakcja Cannizzaro).
 c) NaBH_4 ,

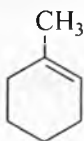
Zadanie 9.16



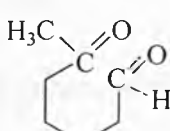
A



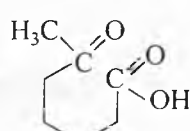
B



C



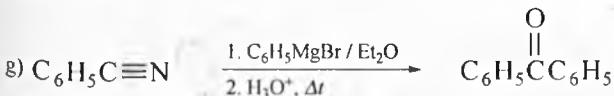
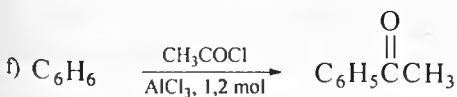
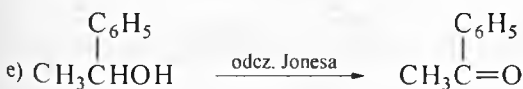
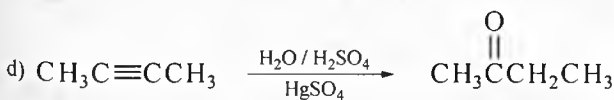
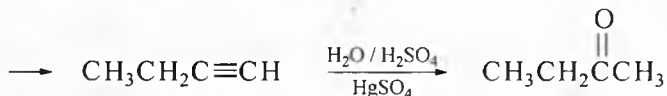
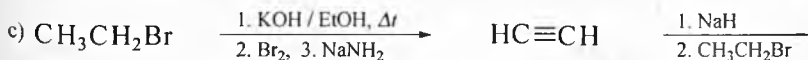
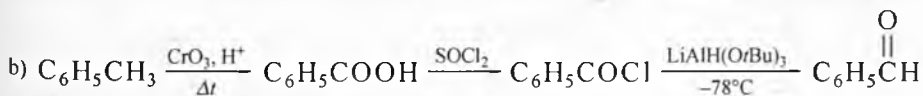
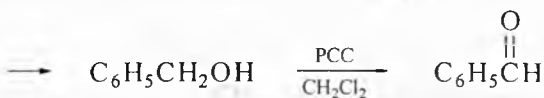
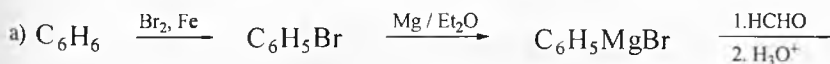
D

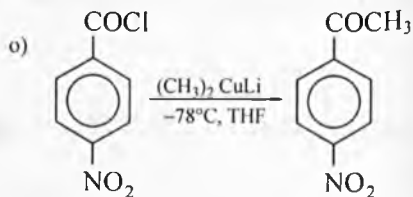
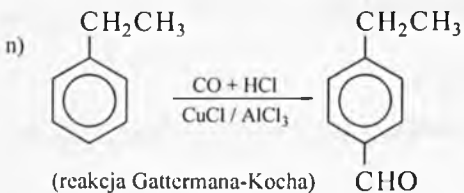
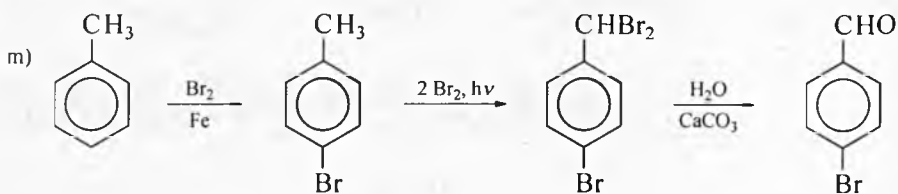
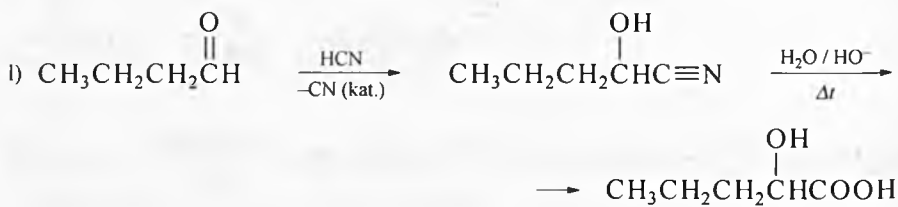
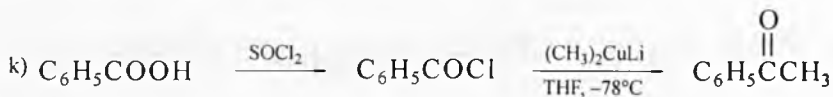
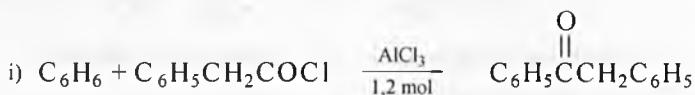
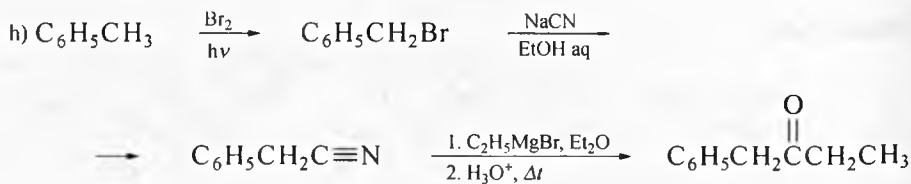


E

A: cykloheksanon, B: 1-metylocykloheksanol, C: 1-metylocykloheksen,
D: 6-oksoheptanal, E: kwas 6-oksoheptanowy.

Zadanie 9.17





Zadanie 9.18

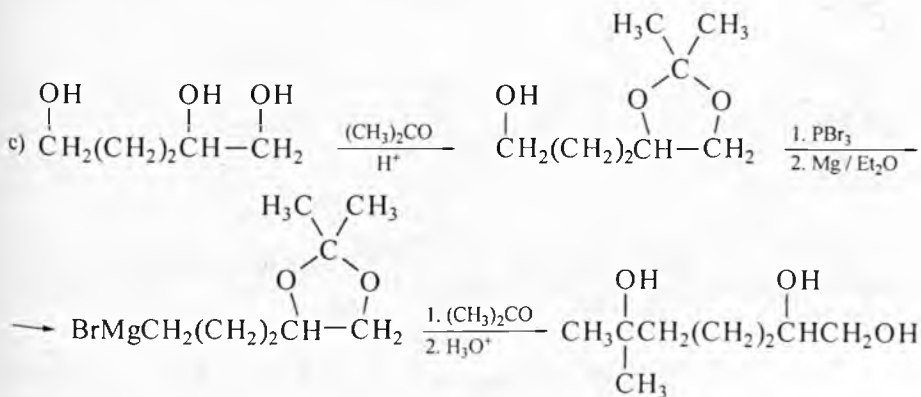
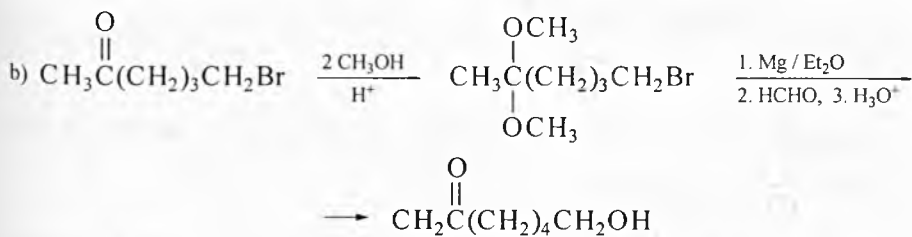
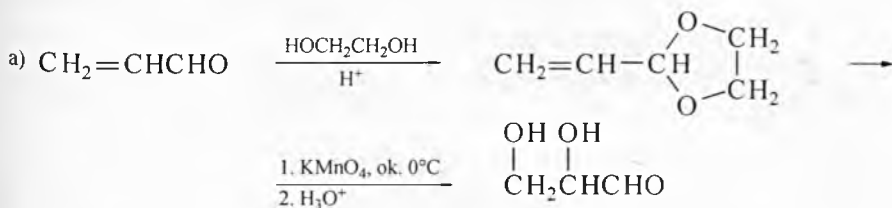
a) odczynnik Jonesa,

b) I sposób: 1. $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, 2. $t\text{-BuOK}$ w $t\text{-BuOH}$,

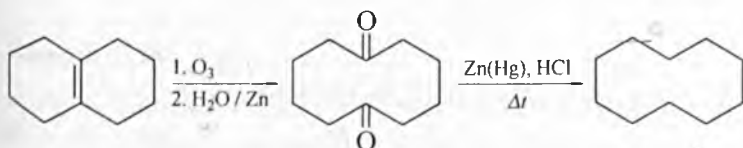
II sposób: 1. $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}/\text{BF}_3$ 2. Ni-Raneya,

- c) NaBH_4 ,
 d) 1. $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$; 2. $t\text{-BuOK}$ w $t\text{-BuOH}$,
 e) I sposób: NaBH_4 ,
 II sposób: $\text{HCHO} + \text{NaOH}$ aq stęż. (reakcja Cannizzaro),
 f) 1. $[\text{BH}_3]$, 2. RCOOH .

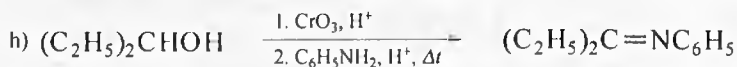
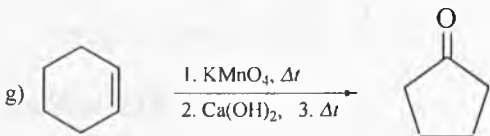
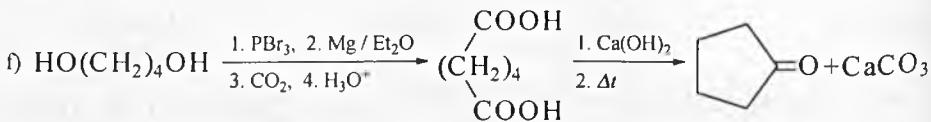
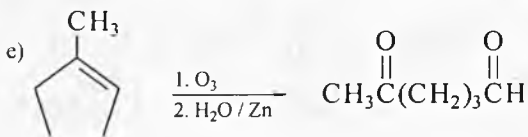
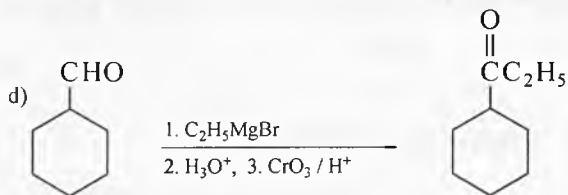
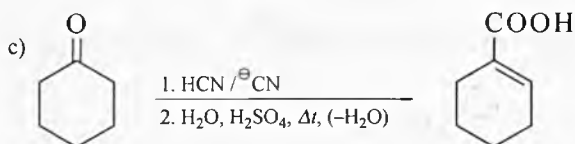
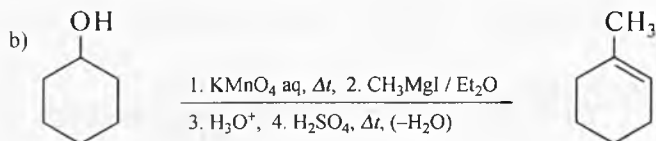
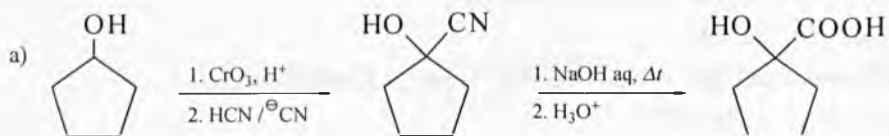
Zadanie 9.19



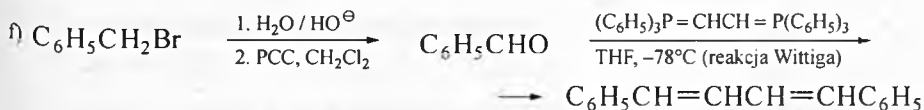
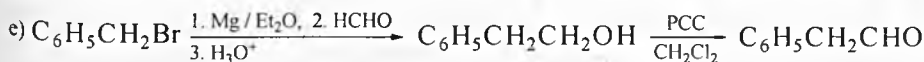
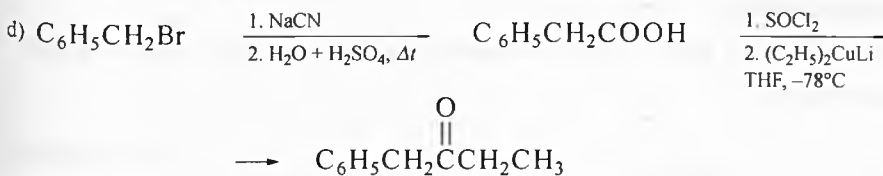
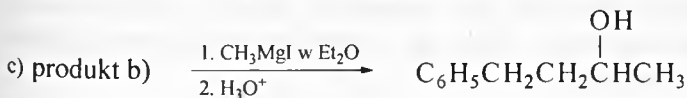
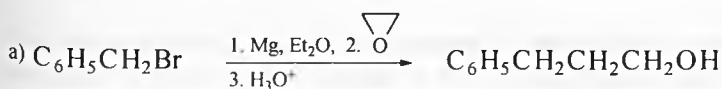
Zadanie 9.20



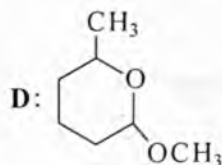
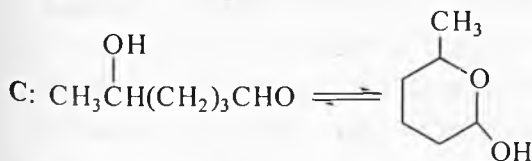
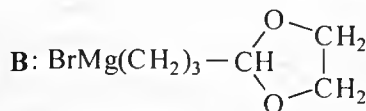
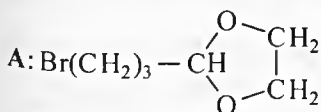
Zadanie 9.21



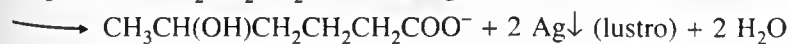
Zadanie 9.22



Zadanie 9.23



Pozytywny wynik próby Tollensa daje związek C: 5-hydroksyheksanal.



Zadanie 9.24

a) Próba Tollensa – aldehyd benzoesowy da wynik pozytywny.

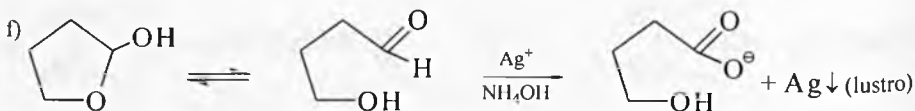
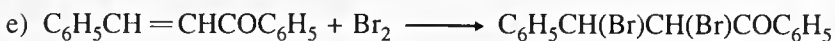
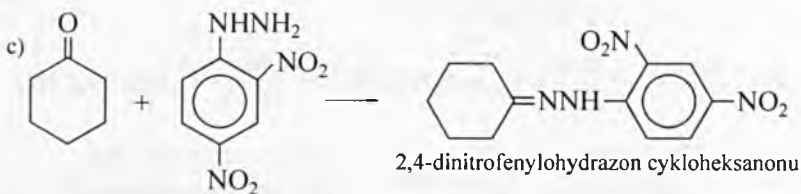
b) Próba Tollensa – pentanal da wynik pozytywny.

- c) Reakcja z 2,4-dinitrofenylohydrazyną – cykloheksanon utworzy krystaliczną pochodną.
- d) Reakcja z sodem metalicznym – heksan-2-ol reaguje z wydzielaniem pęcherzyków H_2 lub reakcja jak w p. c) – heksan-2-on utworzy krystaliczną pochodną.
- e) Reakcja z Br_2 w CCl_4 – benzylidenoacetofenon odbarwia ten roztwór.
- f) Związek zawierający grupę OH, jako hemiacetal, istnieje w stanie równowagi z odmianą aldehydową, a więc daje pozytywny wynik próby Tollensa; drugi związek jest acetalem.

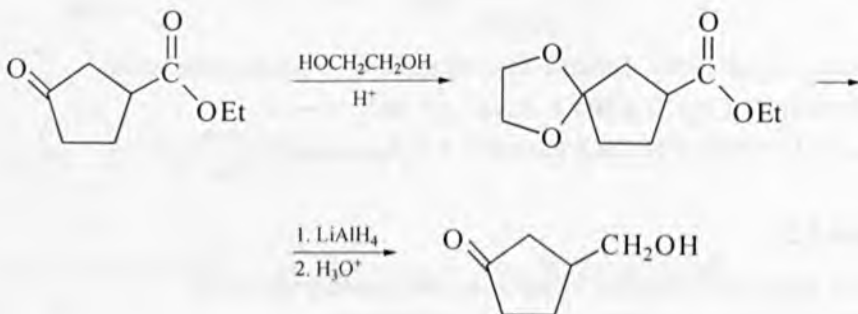
Schematy reakcji:



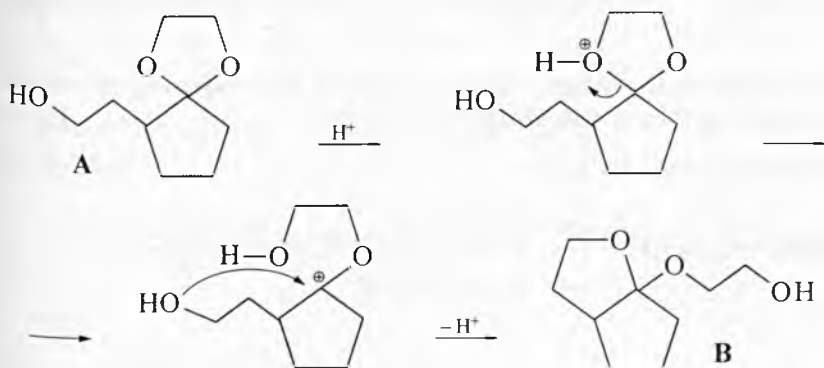
b) jak w p. a),



Zadanie 9.25



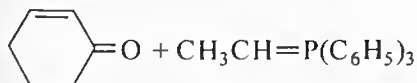
Zadanie 9.26



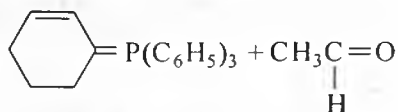
Zadanie 9.27

- a) I sposób: $C_6H_5COCH_3 + CH_2 = P(C_6H_5)_3$
 II sposób: $H_2C = O + C_6H_5C(CH_3) = P(C_6H_5)_3$
- b) I sposób: $(C_6H_5)_2C = O + CH_2 = P(C_6H_5)_3$
 II sposób: $H_2C = O + (C_6H_5)_2C = P(C_6H_5)_3$
- c) I sposób: $(CH_3)_2C = O + C_6H_5CH = P(C_6H_5)_3$
 II sposób: $C_6H_5CHO + (CH_3)_2C = P(C_6H_5)_3$
- d) $C_6H_5CHO + C_6H_5CH = P(C_6H_5)_3$
- e) I sposób: $CH_3CH_2COCH_3 + CH_3(CH_2)_2CH = P(C_6H_5)_3$
 II sposób: $CH_3CH_2CH_2CHO + CH_3CH_2C(CH_3) = P(C_6H_5)_3$
- f) I sposób: $C_6H_5CH = CHCHO + CH_2 = P(C_6H_5)_3$
 II sposób: $CH_2 = CH-CHO + C_6H_5CH = P(C_6H_5)_3$
 III sposób: $H_2C = O + C_6H_5CH = CHCH = P(C_6H_5)_3$
 IV sposób: $C_6H_5CHO + CH_2 = CHCH = P(C_6H_5)_3$

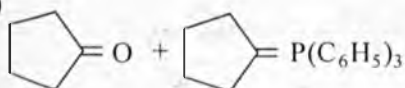
g) I sposób:



II sposób:



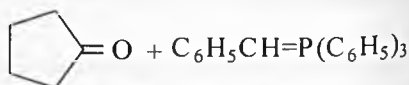
h)



i) I sposób:

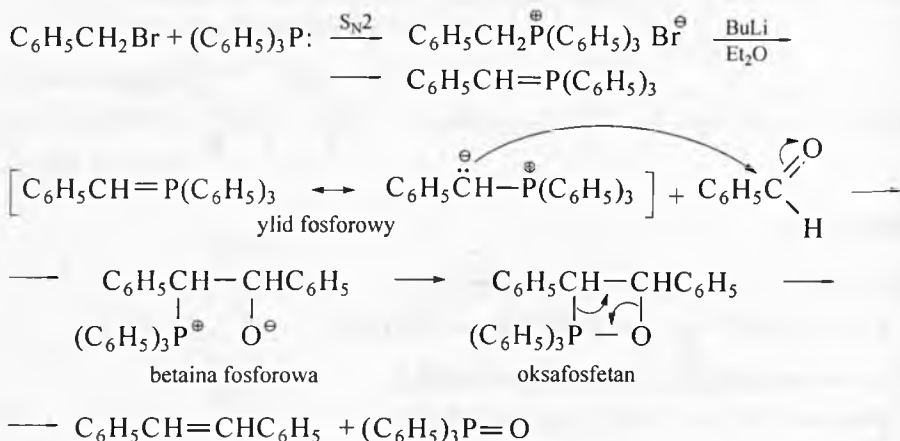


II sposób:

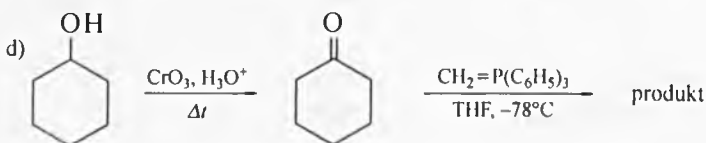
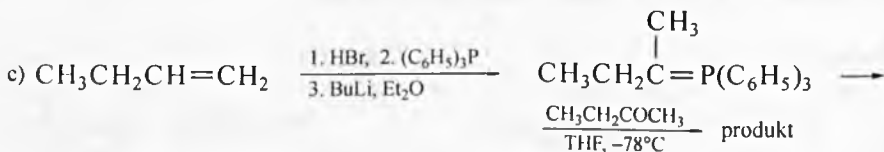
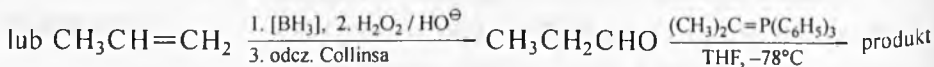
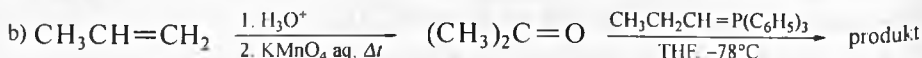
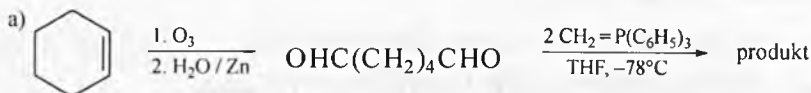


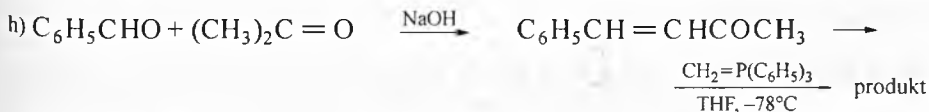
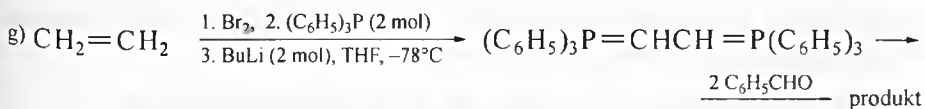
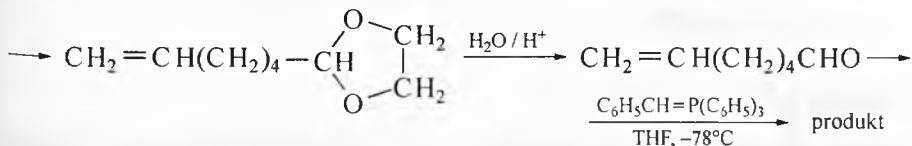
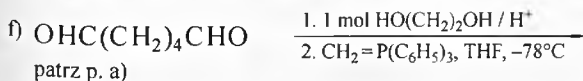
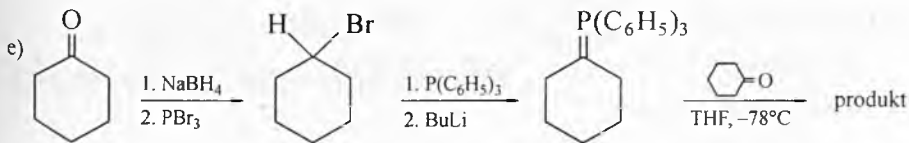
Bardziej wskazane są te warianty syntezy, w których ylid fosforowy jest otrzymywany z niższej rzędowego halogenku.

Przebieg reakcji Wittiga dla p. d):

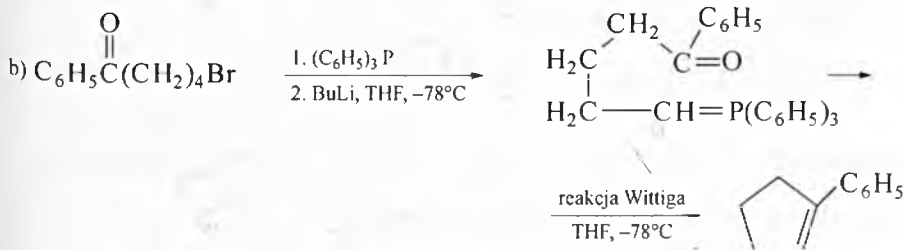
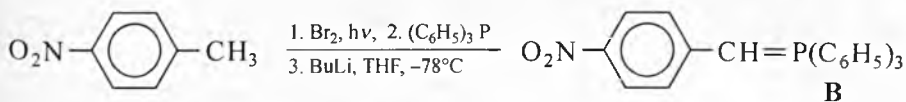
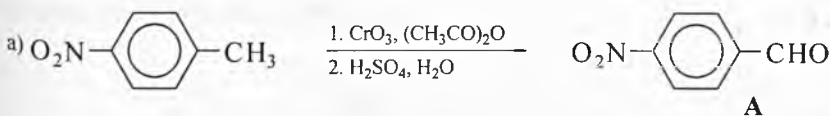


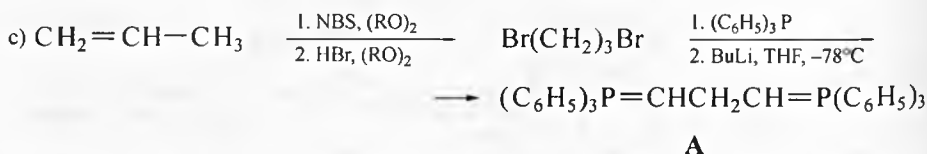
Zadanie 9.28





Zadanie 9.29



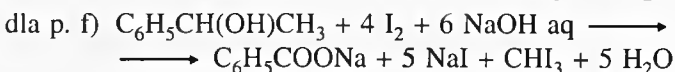
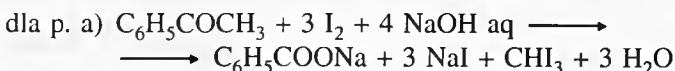


Zadanie 9.30

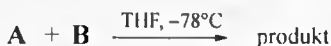
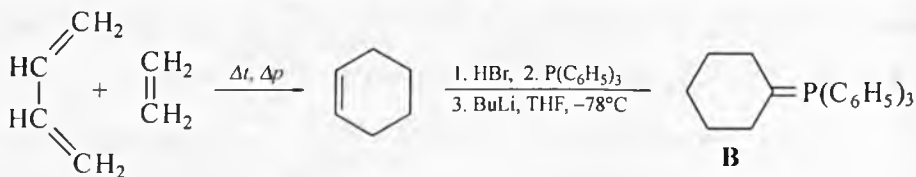
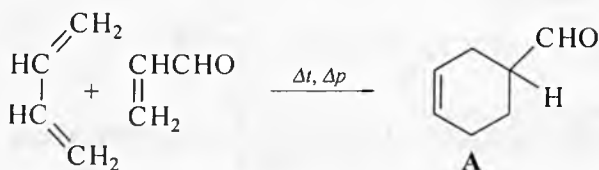
Dodatni wynik próby jodoformowej dają: metyloketony (RCOCH_3), alkohole drugorzędowe o budowie $\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_3$, które w warunkach reakcji utleniają się dając metyloketony oraz aldehyd octowy.

a) tak, b) nie, c) nie, d) tak, e) nie, f) tak, g) nie, h) nie, i) tak, j) nie.

Przykłady schematów reakcji:

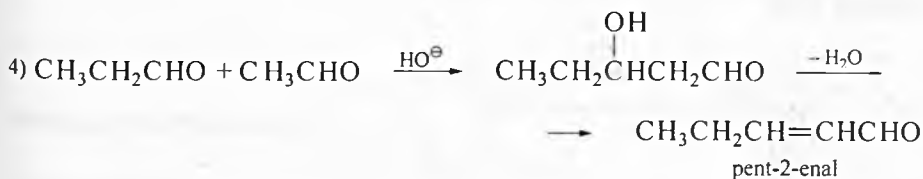
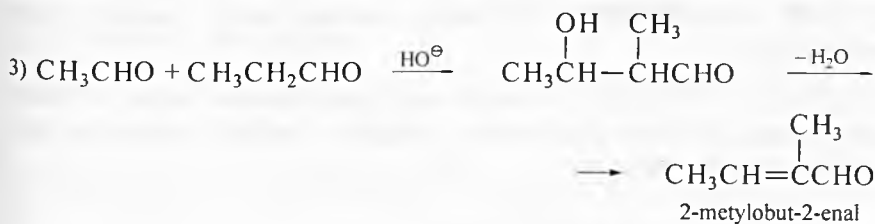
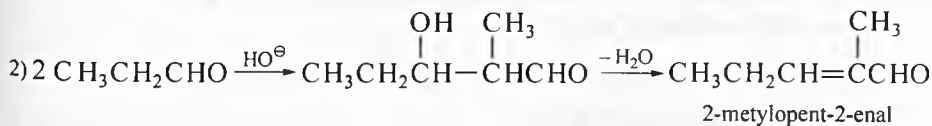
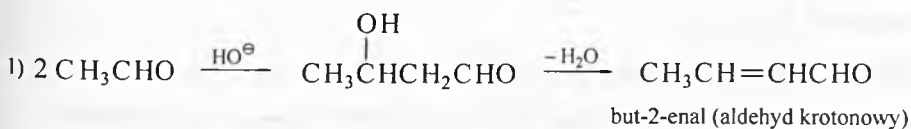


Zadanie 9.31

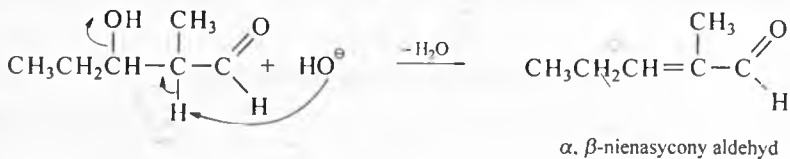
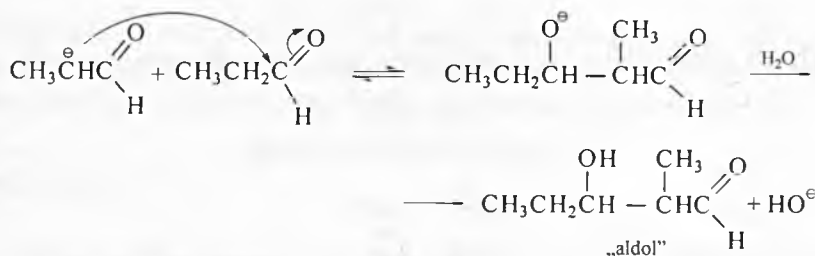
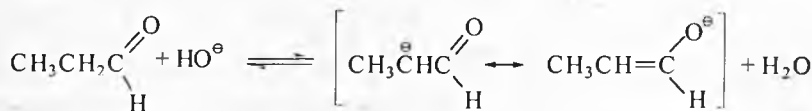


Zadanie 9.32

W reakcji powstaje mieszanina czterech produktów:

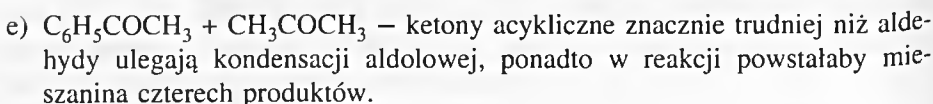
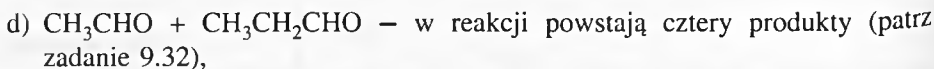
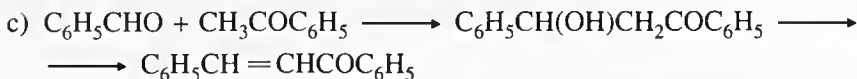
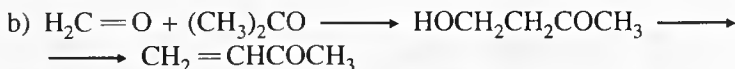


Mechanizm kondensacji aldolowej:

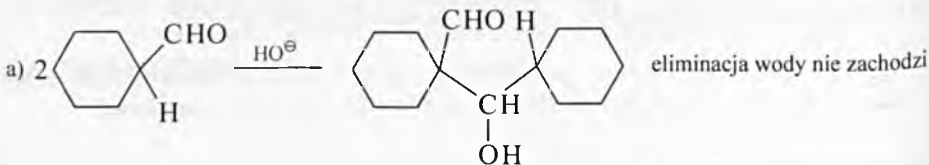


Zadanie 9.33

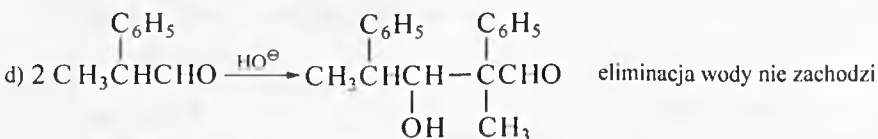
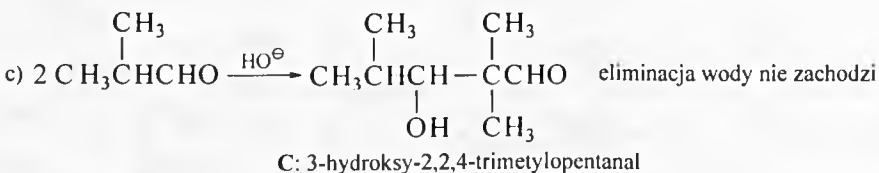
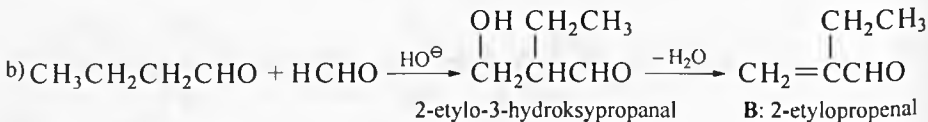
Pozytywny wynik uzyskamy w reakcjach a), b) i c).



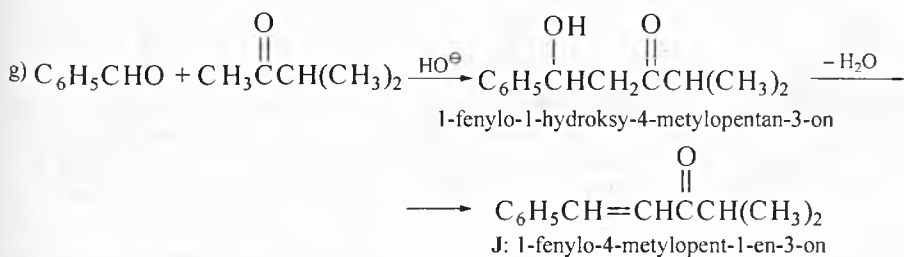
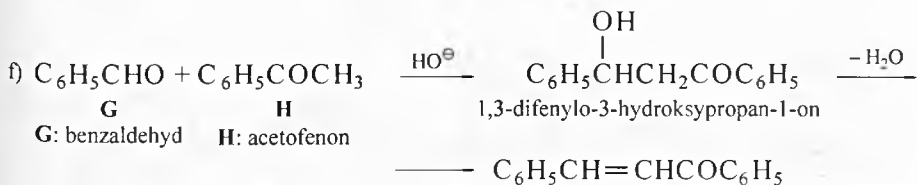
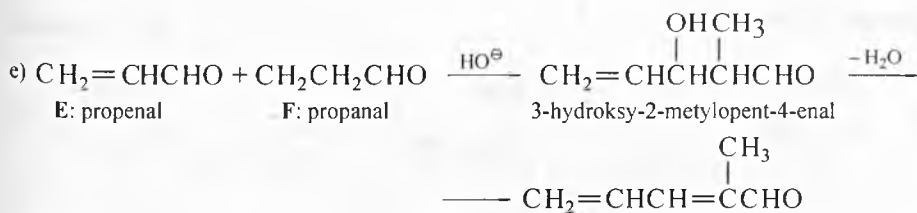
Zadanie 9.34



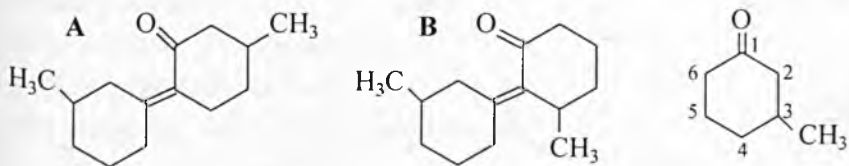
A: 1-(cykloheksylohydroksymetylo)cykloheksanokarboaldehyd



D: 2,4-difenylo-2-metylo-3-hydroksypentanal

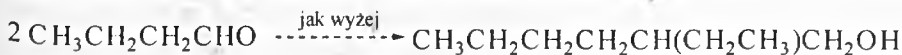
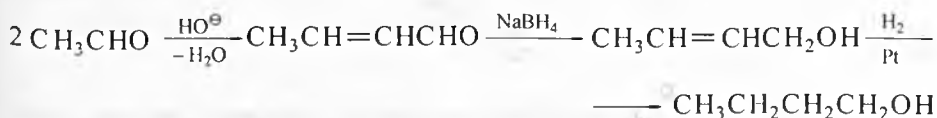


Zadanie 9.35

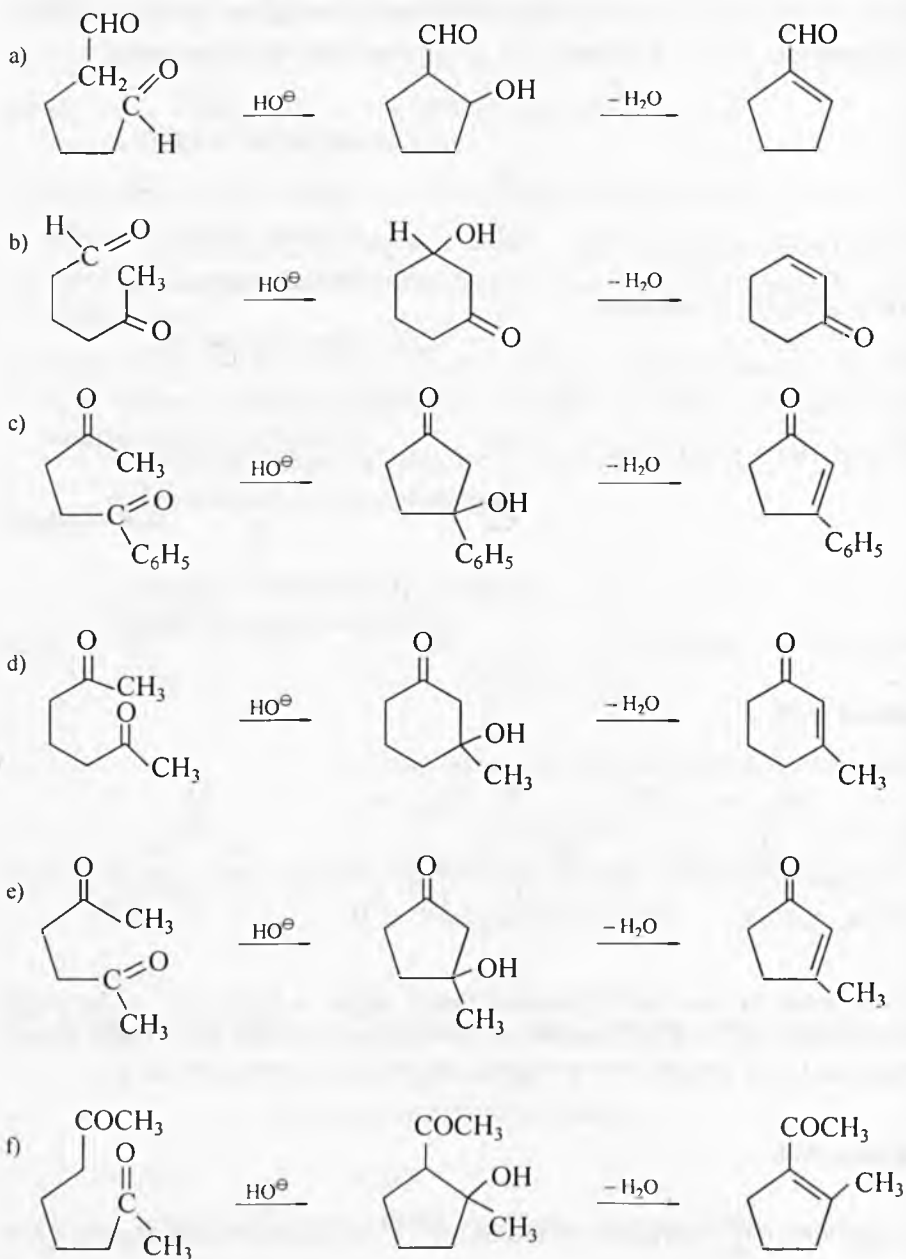


W substracie są dwa nierównocenne atomy węgla w pozycjach α do grupy karbonylowej (C2 i C6). Produkt A powstaje w wyniku utworzenia karboanionu na C6, a produkt B – w wyniku utworzenia karboanionu na C2.

Zadanie 9.36

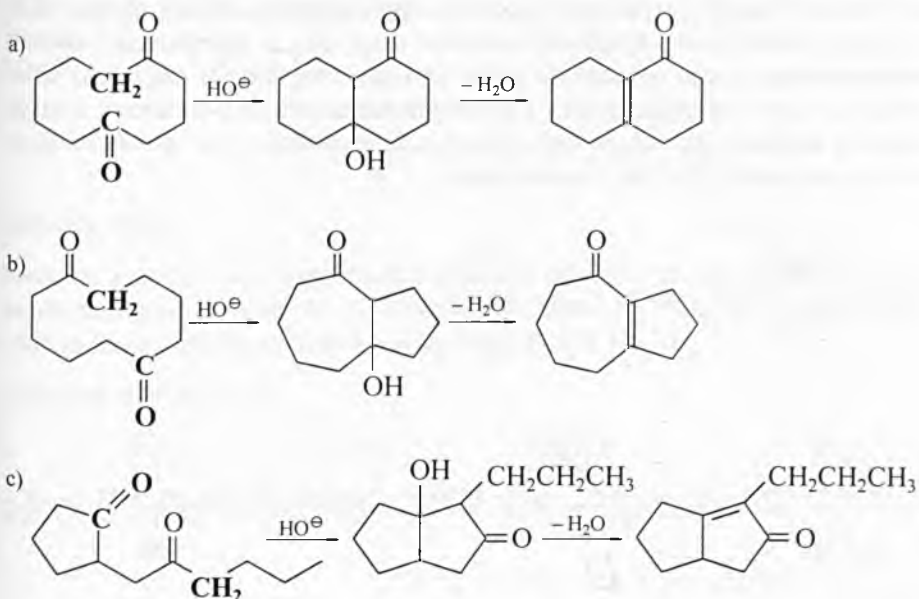


Zadanie 9.37



Nazwy produktów: a) 1-cyklopietenokarboaldehyd, b) cykloheks-2-en-1-on, c) 3-fenylocyklopent-2-en-1-on, d) 3-metylocykloheks-2-en-1-on, e) 3-metylocyklopent-2-en-1-on, f) 1-acetylo-2-metylocyklopenten (1-etanoilo-2-metylocyklopenten).

Zadanie 9.38



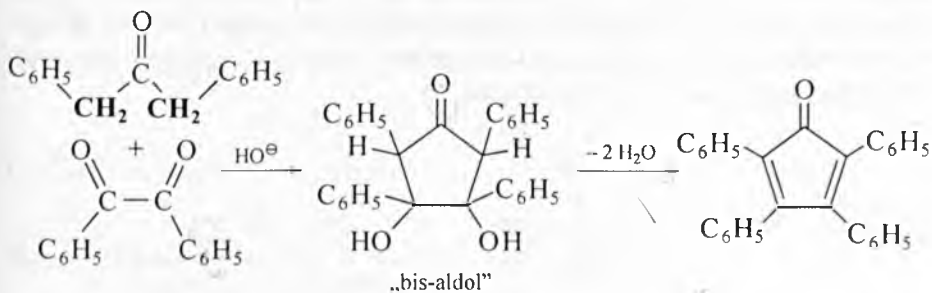
W substratach tłustym drukiem zaznaczone są grupy CH_2 , na których są generowane karboaniony (aniony enolanowe) oraz grupy $\text{C}=\text{O}$, które są atakowane przez te karboaniony.

Nazwy produktów:

- bicyklo[4.4.0]dec-1(6)-en-2-on,
- bicyklo[5.3.0]dec-1(7)-en-2-on,
- 2-propylobicyklo[3.3.0]okt-1-en-3-on

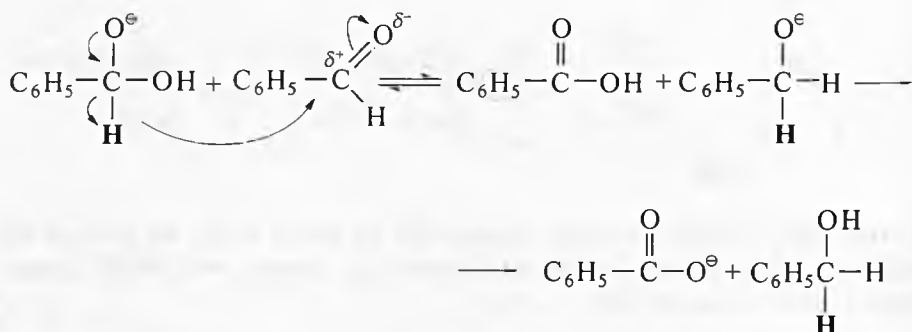
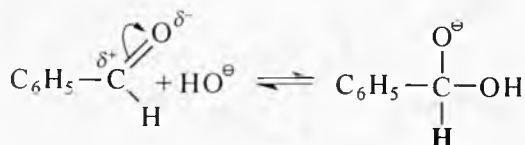
Zadanie 9.39

Reakcja polega na kondensacji aldolowej między ketonem dibenzylowym i α -diketonem (dibenzoilem).



Zadanie 9.40

Mechanizm reakcji Cannizzaro: pierwszy etap obejmuje addycję anionu HO^- do grupy karbonylowej aldehydu, natomiast drugi etap – przeniesienie **anionu wodorkowego** z tego adduktu do grupy karbonylowej drugiej cząsteczki aldehydu, po czym następuje szybka i **nieodwracalna** kwasowo-zasadowa reakcja kwasu z anionem alkoholanowym. Ten ostatni etap reakcji jest nieodwracalny, a więc cała reakcja też jest nieodwracalna.

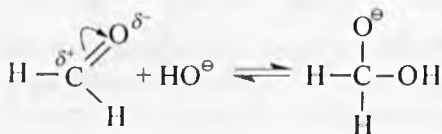


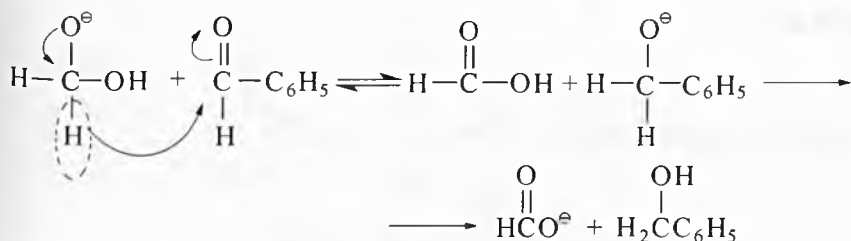
Taki sam przebieg ma reakcja z udziałem $\text{C}_6\text{H}_5\text{CDO}$. Obydwa atomy deuteru znajdują się w cząsteczce alkoholu benzyłowego.



Zadanie 9.41

Aldehyd benzoesowy jest znacznie mniej reaktywny od aldehydu mrówkowego (sprężenie elektronów π pierścienia aromatycznego z π elektronami grupy $\text{C}=\text{O}$ zmniejsza deficyt elektronów na karbonyłowym atomie węgla), dlatego anion HO^- przyłącza się prawie wyłącznie do grupy $\text{C}=\text{O}$ w aldehydzie mrówkowym. W wyniku tej „krzyżowej” reakcji Cannizzaro otrzymuje się alkohol benzyłowy i mrówczan sodu.

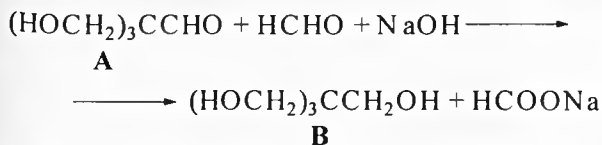
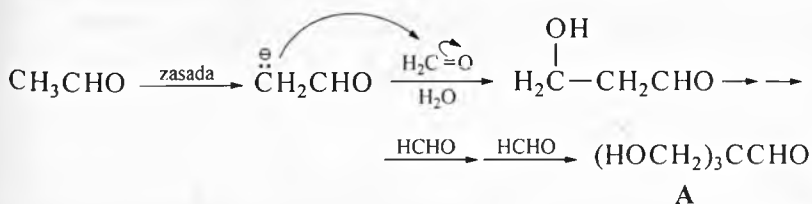




Zadanie 9.42

Pierwsza reakcja – to trzykrotna kondensacja aldolowa bez wydzielenia wody; produktem jest związek A: $(\text{HOCH}_2)_3\text{CCHO}$. Druga reakcja to „krzyżowa” reakcja Cannizzaro; produktem jest związek B: $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$.

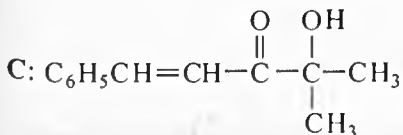
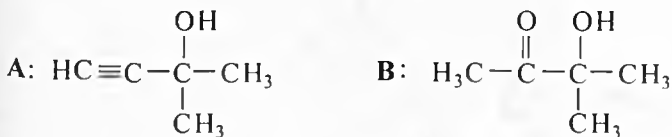
Schematy obu reakcji:



Zadanie 9.43

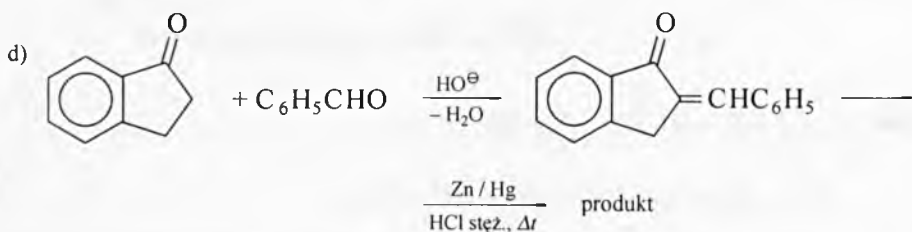
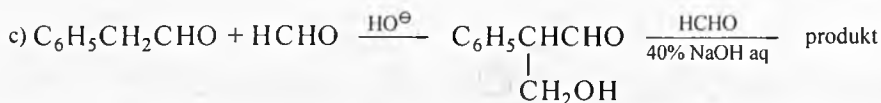
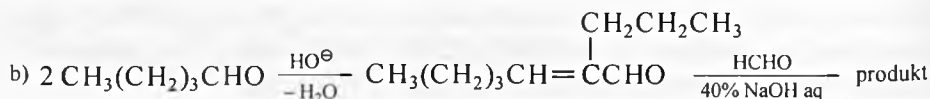
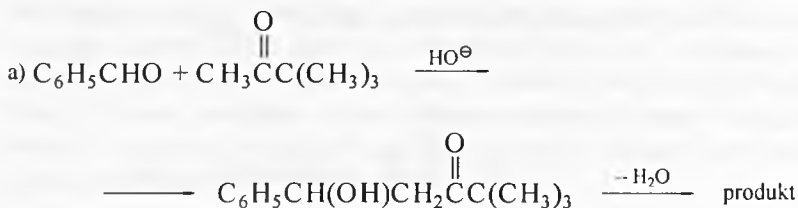
Należy podzielać ok. 40% roztworem NaOH, aby zaszła wewnątrzcząsteczkowa reakcja Cannizzaro.

Zadanie 9.44



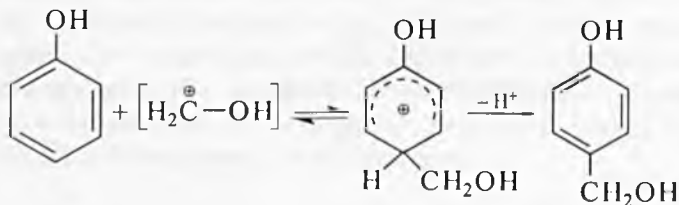
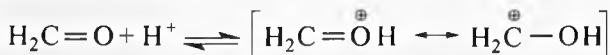
Nazwy: A: 2-metylobut-3-yn-2-ol, B: 3-hydrokso-3-metylobutan-2-on,
C: 1-fenylo-4-hydrokso-4-metylopent-1-en-3-on.

Zadanie 9.45

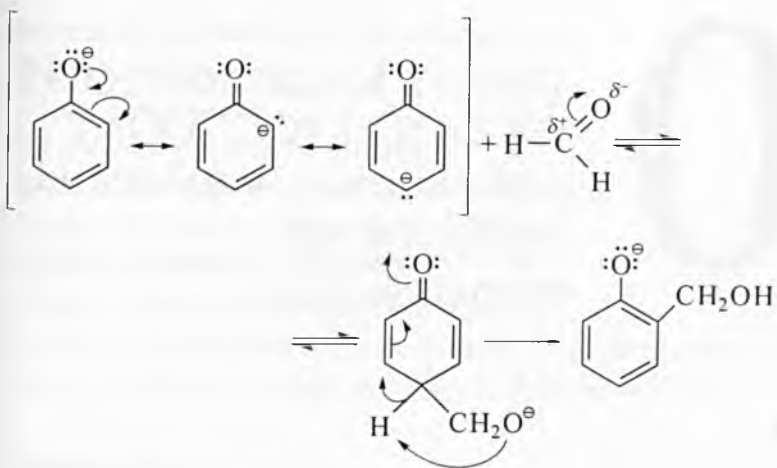


Zadanie 9.46

Jest to reakcja elektrofilowej substytucji aromatycznej; elektrofilem jest protonowany aldehyd mrówkowy.



W środowisku alkalicznym reakcji ulega anion fenolanowy, a elektrofilem jest aldehyd mrówkowy.



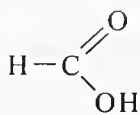
(drugim produktem reakcji jest izomer *orto*).

10

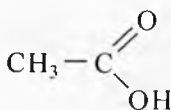
KWASY KARBOKSYLOWE ORAZ ICH POCHODNE (chlorki, estry, bezwodniki, amidy, nityle)

ROZWIĄZANIA ZADAŃ

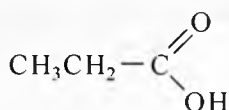
Zadanie 10.1



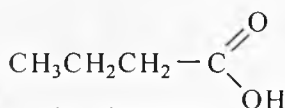
kwasy metanowy
(kwasy mrówkowy)



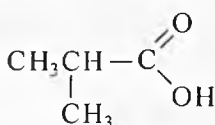
kwasy etanowy
(kwasy octowy)



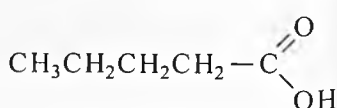
kwasy propanowy
(kwasy propionowy)



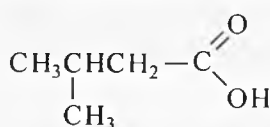
kwasy butanowy
(kwasy masłowy)



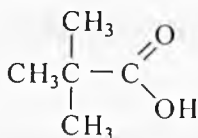
kwasy 2-metylopropanowy
(kwasy izomasłowy)



kwasy pentanowy
(kwasy walerianowy)



kwasy 3-metylobutanowy
(kwasy izowalerianowy)



kwasy 2,2-dimetylopropanowy
(kwasy piwalowy)

Zadanie 10.2

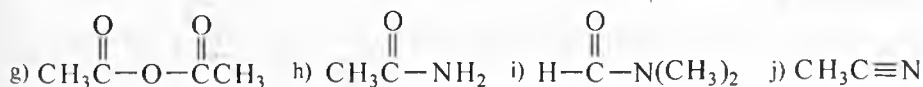
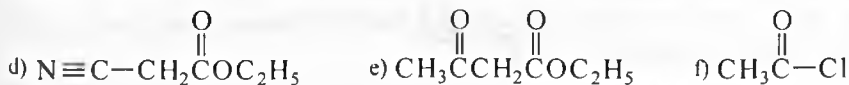
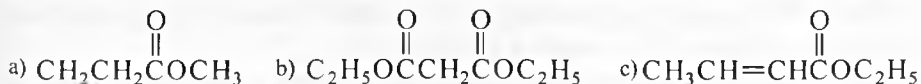
- kwasy 4-metylopentanowy,
- kwasy 2-etylopentanowy,
- kwasy heksadekanowy (kwasy palmitynowy),
- kwasy propenowy (kwasy akrylowy),
- kwasy 2-metylopropenowy (kwasy metakrylowy),
- kwasy 4-bromobutanowy (kwasy γ -bromomasłowy),

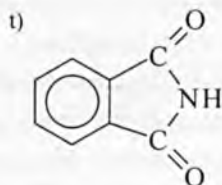
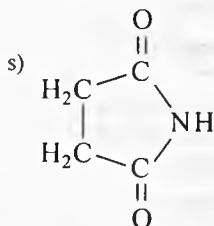
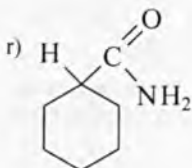
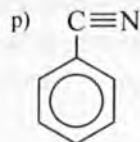
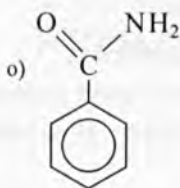
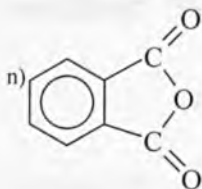
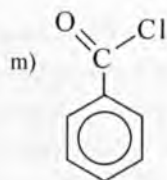
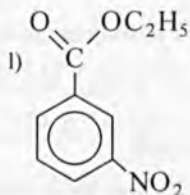
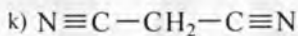
- g) kwas trifluoroetanowy (kwas trifluorooctowy),
- h) kwas heks-4-ynowy,
- i) kwas pent-3-enowy,
- j) kwas 4-metylopenta-2,4-dienowy,
- k) kwas benzenokarboksylowy (kwas benzoesowy),
- l) kwas fenyloetanowy (kwas fenylooctowy),
- m) kwas cykloheksanokarboksylowy,
- n) kwas 3-metylocyklopentanokarboksylowy,
- o) kwas 4-nitrobenzenokarboksylowy (kwas *p*-nitrobenzoesowy),
- p) kwas naftaleno-2-karboksylowy (kwas β -naftoesowy).

Zadanie 10.3

- a) kwas propanodiowy (kwas malonowy),
- b) kwas butanodiowy (kwas bursztynowy),
- c) kwas 2-etylobutanodiowy,
- d) kwas 2,4-dimetylopentanodiowy,
- e) kwas pentanodiowy (kwas glutarowy),
- f) kwas heksanodiowy (kwas adypinowy),
- g) kwas (*E*)-butenodiowy (kwas fumarowy),
- h) kwas (*Z*)-butenodiowy (kwas maleinowy),
- i) kwas cykloheksano-1,4-dikarboksylowy,
- j) kwas benzeno-1,2-dikarboksylowy (kwas ftalowy),
- k) kwas benzeno-1,3-dikarboksylowy (kwas izoftalowy),
- l) kwas benzeno-1,4-dikarboksylowy (kwas tereftalowy),
- m) kwas *cis*-cyklopentano-1,3-dikarboksylowy.

Zadanie 10.4





Zadanie 10.5

- Kwas chlorooctowy (elektronoakceptorowy efekt indukcyjny $-I$ atomu Cl zwiększa kwasowość),
- kwas fluoroocowy (atom F wywiera silniejszy efekt indukcyjny $-I$ niż atom Cl),
- kwas α -chloropropionowy (efekt $-I$ atomu Cl słabnie z odległością od grupy COOH),
- kwas mrówkowy (elektronodonorowy efekt indukcyjny $+I$ grupy CH_3 zmniejsza kwasowość),
- kwas *p*-trifluorometylobenzoowy (silny elektronoakceptorowy efekt indukcyjny $-I$ grupy CF_3 zwiększa kwasowość),
- kwas *p*-nitrobenzoowy (silne elektronoakceptorowe efekty: indukcyjny $-I$ i mezomeryczny $-M$ grupy NO_2 zwiększają kwasowość),
- kwas benzoowy (efekt elektronodonorowy mezomeryczny $+M$ grupy OCH_3 osłabia kwasowość).

Zadanie 10.6

- a) \leftarrow b) \leftarrow c) \leftarrow d) \rightarrow e) \rightarrow f) \leftarrow g) \rightarrow h) \leftarrow i) \leftarrow

Zadanie 10.7

- a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[2. \text{H}_3\text{O}^+]{1. \text{KMnO}_4 \text{ aq.}, \Delta t} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
- b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow[2. \text{CO}_2, 3. \text{H}_3\text{O}^+]{1. \text{Mg} / \text{Et}_2\text{O}} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
- c) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}_2, \text{HO}^-]{1. [\text{BH}]_3} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{jak w p. a)}} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
- d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \xrightarrow{\text{jak w p. a)}} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
- e) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{jak w p. a)}} 2 \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
- f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{1. \text{HBr}, (\text{RO})_2} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{jak w p. b)}} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$

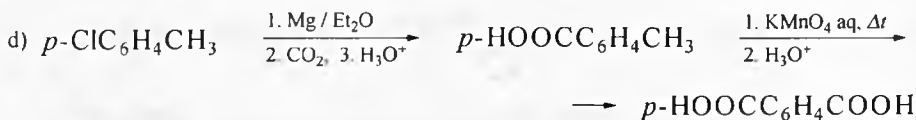
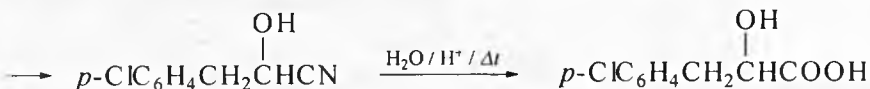
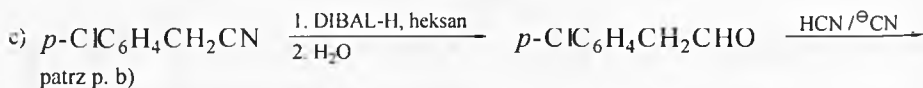
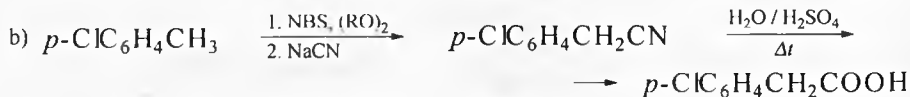
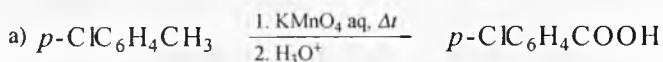
W zadaniach a), c), d) i e) jako środek utleniający można również zastosować: $\text{CrO}_3 / \text{H}_3\text{O}^+$ lub $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_3\text{O}^+$.

Zadanie 10.8

- a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{CrO}_3 / \text{H}_3\text{O}^+, \Delta t} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{CO}_2$
- b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \xrightarrow[2. \text{CO}_2, 3. \text{H}_3\text{O}^+]{1. \text{Mg} / \text{Et}_2\text{O}} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
- c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 \xrightarrow[2. \text{H}_3\text{O}^+]{1. \text{Br}_2 / \text{NaOH}} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (reakcja haloformowa)
- d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{jak w p. a)}} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
- e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{jak w p. a)}} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{CO}_2$
- f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \xrightarrow{\text{jak w p. a)}} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

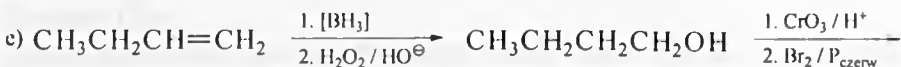
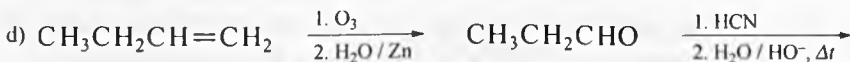
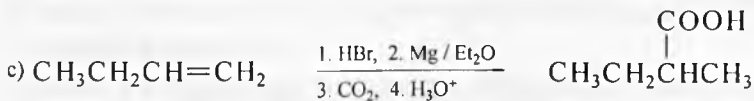
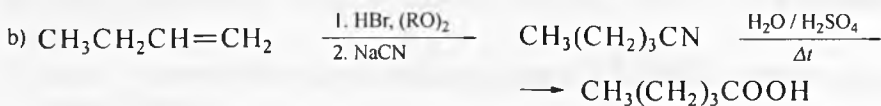
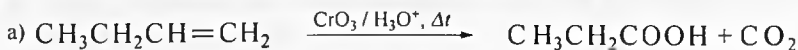
W zadaniach a), d), e) i f) jako środek utleniający można również zastosować: $\text{KMnO}_4 \text{ aq}$ lub $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_3\text{O}^+$.

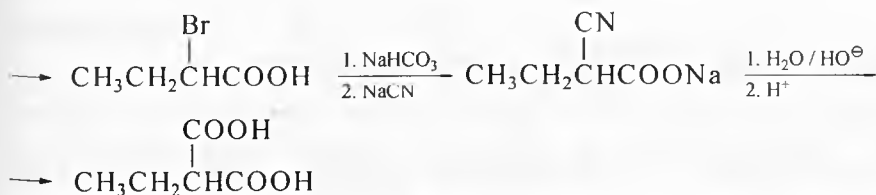
Zadanie 10.9



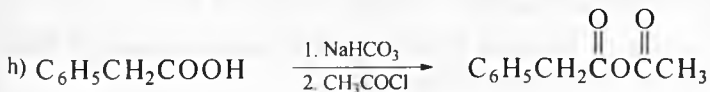
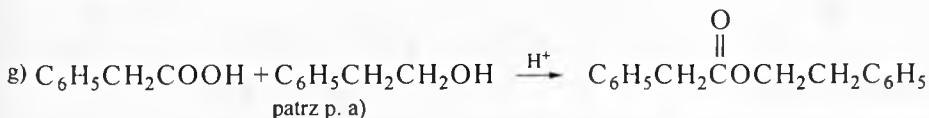
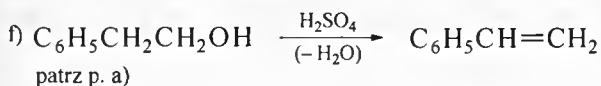
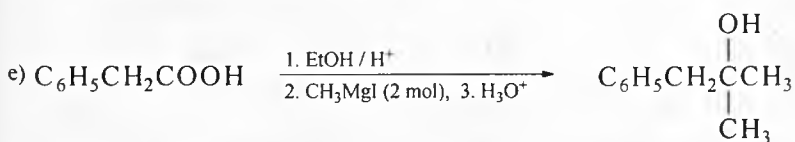
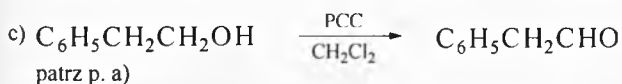
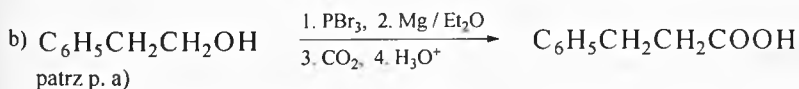
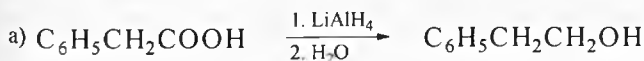
W zadaniach a) i d) jako środek utleniający można również zastosować $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_3\text{O}^+$ lub $\text{CrO}_3 / \text{H}^+$ (Δt).

Zadanie 10.10

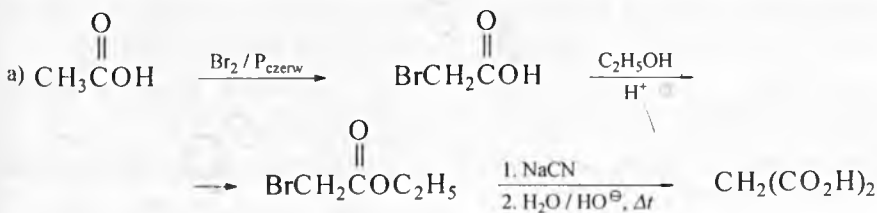


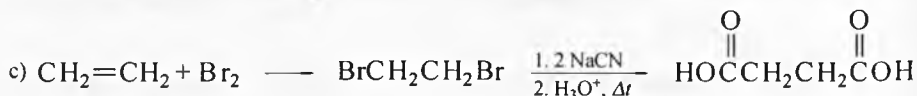
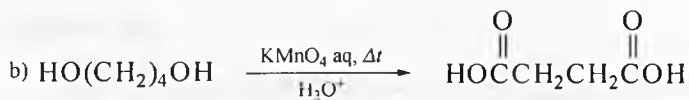


Zadanie 10.11

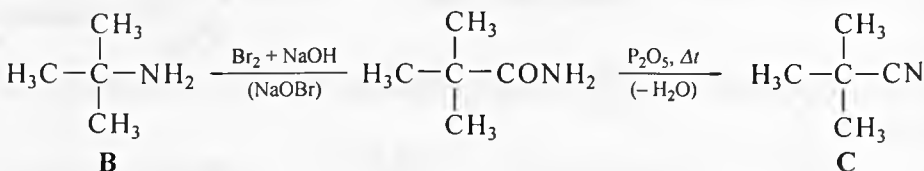
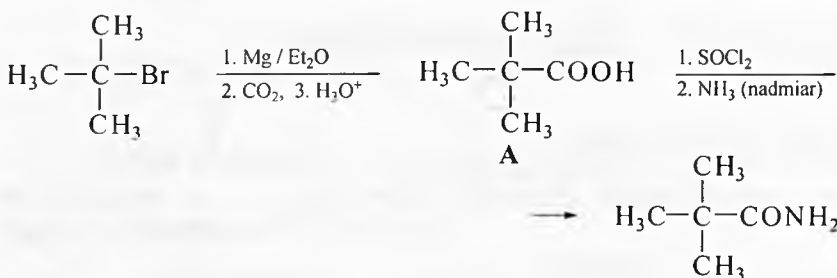


Zadanie 10.12





Zadanie 10.13

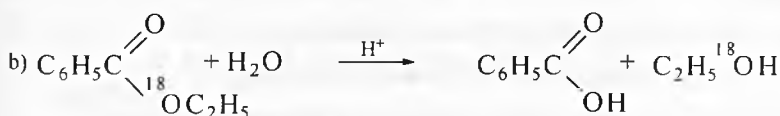
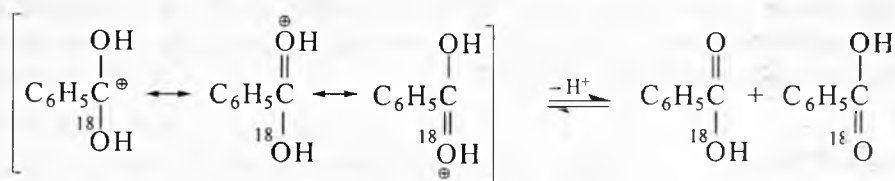
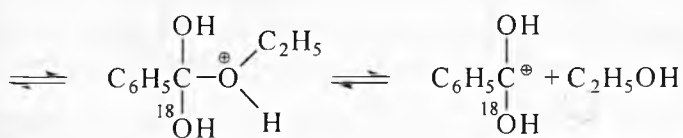
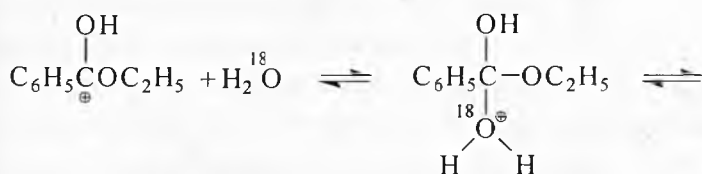
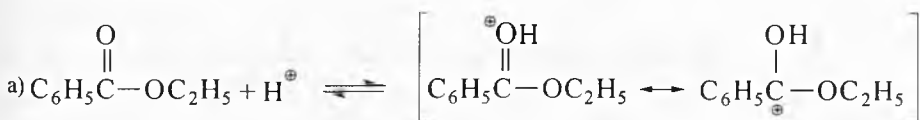


Zadanie 10.14

- Możliwe są obydwie drogi (A i B).
- Właściwa jest droga A – wymiana Br na C≡N w trzeciorzędowych halogenkach jest praktycznie niemożliwa (dlaczego?).
- Możliwe są obydwie drogi (A i B).
- Możliwe są obydwie drogi (A i B).
- Bezpośrednio możliwa jest droga B; chcąc zastosować drogę A, należy najpierw „zabezpieczyć” grupę OH, np. otrzymując eter *tert*-butylowy.
- Bezpośrednio możliwa jest droga B; chcąc zastosować drogę A, należy najpierw „zabezpieczyć” grupę C=O, np. otrzymując acetal.
- Możliwa tylko droga A, gdyż atom Br w *p*-bromotoluenu nie ulega reakcji wymiany nukleofilowej (dlaczego?).

Zadanie 10.15

Rozważenie mechanizmu reakcji hydrolizy estru w środowisku kwaśnym wskazuje, że w przypadku reakcji a) atom tlenu ^{18}O znajdzie się w cząsteczce kwasu benzoowego (w obu atomach tlenu); w przypadku reakcji b) atom tlenu ^{18}O znajdzie się w cząsteczce alkoholu.

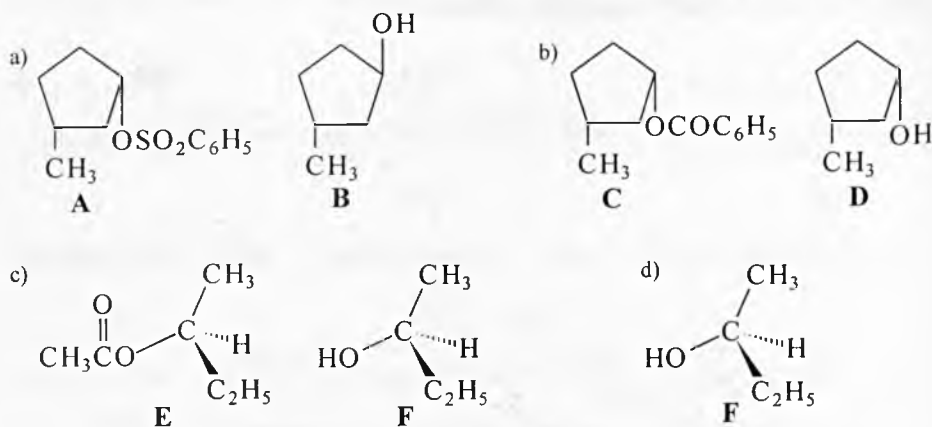


Przebieg reakcji b) należy napisać samodzielnie, wzorując się na schemacie reakcji a).

Zadanie 10.16

- a) Pierwsza reakcja – estryfikacja chlorkiem benzenosulfonylu – zachodzi poza centrum chiralności, a więc bez zmiany konfiguracji na węglu C1 w substracie; druga reakcja ($\text{S}_{\text{N}}2$) zachodzi ze zmianą konfiguracji na C1, gdyż nukleofil (HO^-) atakuje ten atom węgla od strony przeciwnej.
- b) Pierwsza reakcja – estryfikacja chlorkiem benzoilu – zachodzi bez zmiany konfiguracji na C1; druga reakcja – hydroliza benzoesu – zachodzi również bez zmiany konfiguracji na C1, gdyż atak HO^- następuje na węgiel grupy karbonylowej (a nie na C1).

- c) Pierwsza reakcja (S_N2) zachodzi ze zmianą konfiguracji na C2; druga reakcja – hydroliza estru (octanu) – zachodzi bez zmiany konfiguracji na C2 (HO^- atakuje karbonylowy atom węgla).
- d) Reakcja S_N2 zachodzi ze zmianą konfiguracji na C2.



Nieco lepszej wydajności produktu **F** można oczekiwać w reakcji c). Wprawdzie synteza c) jest dwuetapowa, ale w przypadku syntezy d) z substytucją S_N2 będzie konkurowała eliminacja $E2$ (zwłaszcza w polarnym rozpuszczalniku), co obniży wydajność produktu **F**.

Zadanie 10.17

Produkty reakcji:

- CH_3CH_2COOH kwas propanowy (kwas propionowy),
- $CH_3CH_2CONH_2$ propanoamid (amid kwasu propionowego),
- $CH_3CH_2COOC(CH_3)_3$ propanian *tert*-butylu (propionian *tert*-butylu),
- o*- i *p*- $ClC_6H_4COCH_2CH_3$ *o*- i *p*-chloropropiofenon,
- CH_3CH_2COONa propanian sodu (propionian sodu),
- CH_3CH_2CHO propanal (aldehyd propionowy),
- $CH_3CH_2COCH_2CH_3$ pentan-3-on (keton dietylowy),
- $CH_3CH_2CON(C_2H_5)_2$ *N,N*-dietylopropanoamid (*N*-propanoilodietylamina),
- $CH_3CH_2CONHC_6H_5$ *N*-fenylopropanoamid (*N*-propanoiloanilina),
- $CH_3CH_2COOC_6H_5$ propanian fenylu (propionian fenylu),
- jak w p. j),
- $CH_3CH_2C(O)O(O)CCH_2CH_3$ bezwodnik propanowy (bezwodnik propionowy),
- $CH_3CH_2COCH_3$ butan-2-on (keton etylowo-metylowy),

- n) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{COCl}$ chlorek 2-bromopropanoilu (chlorek kwasu α -bromopropionowego).

Schematy reakcji należy napisać samodzielnie.

Zadanie 10.18

Produkty reakcji:

- CH_3CONH_2 etanoamid (amid kwasu octowego, acetamid),
- CH_3COOH kwas etanowy (kwas octowy),
- $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$ etanian fenylu (octan fenylu),
- CH_3COONa etanian sodu (octan sodu),
- $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$ acetofenon (keton fenylowo-metylowy), 2,2 moli AlCl_3 ,
- $\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{CH}_3$ *N*-etyloetanoamid (*N*-acetyloetyloamina),
- o*- i *p*- $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{OH}$ *o*- i *p*-hydroksyacetofenon,
- $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ etanian izopropylu (octan izopropylu),
- $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ etanian 1-metylopropylu, etanian *sec*-butylu, (octan 1-metylopropylu, octan *sec*-butylu)*).

Schematy reakcji należy napisać samodzielnie.

Zadanie 10.19

Produkty reakcji:

- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kwas benzoesowy + etanol,
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ benzoesan sodu + etanol,
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ benzoesan benzylu + etanol (etanol należy usuwać ze środowiska reakcji przez oddestylowanie, jest to reakcja transestryfikacji),
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 3-fenylopentan-3-ol,
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ alkohol benzylowy + etanol,
- $m\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}_2\text{H}_5$ *m*-nitrobenzoesan etylu,
- $m\text{-Br}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$ *m*-bromobenzoesan etylu.

Schematy reakcji należy napisać samodzielnie.

Zadanie 10.20

Produkty reakcji:

- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ kwas butanowy (kwas masłowy),

* Nazwa octan 2-butylu (etanian 2-butylu) jest nieprawidłowa.

- b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COONa}$ butanian sodu (maślan sodu),
 c) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C} \equiv \text{N}$ butanonitryl (nitryl kwasu masłowego),
 d) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ butanoamina (butyloamina),
 e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ propanoamina (propyloamina),
 f) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COC}_2\text{H}_5$ heksan-3-on (keton etylowo-propylowy).
 Schematy reakcji należy napisać samodzielnie.

Zadanie 10.21

Produkty reakcji:

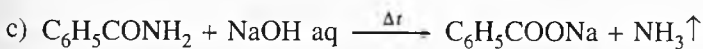
- a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ kwas fenylooctowy,
 b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COONa}$ fenylooctan sodu,
 c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 2-fenyloetyloamina,
 d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$ 1-fenylobutan-2-on (keton benzylowo-etylowy),
 e) $p\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{N}$ 4-nitrofenyloetanonitryl (cyjanek *p*-nitrobenzylu).
 Schematy reakcji należy napisać samodzielnie.

Zadanie 10.22

- a) $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} (\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - \text{pirydyna}) \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$
 b) $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl} + \text{CH}_3\text{COONa} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{O})\text{CCH}_3 + \text{NaCl}$
 c) $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl} + (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CuLi} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}_2\text{CH}_3$
 d) $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl} + 2 (\text{CH}_3)_2\text{NH} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{CON}(\text{CH}_3)_2 + (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$
 e) $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl} + \text{LiAlH}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$
 f) $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_6\text{H}_5 + \text{NaCl}$
 g) $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl} + \text{NH}_3$ (nadmiar) $\longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{CONH}_2$
 $\text{C}_3\text{H}_7\text{CONH}_2 + \text{LiAlH}_4 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_2$
 h) $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl} + \text{NH}_3$ (nadmiar) $\longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{CONH}_2$
 $\text{C}_3\text{H}_7\text{CONH}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 \xrightarrow{\Delta t} \text{C}_3\text{H}_7\text{C} \equiv \text{N}$

Zadanie 10.23

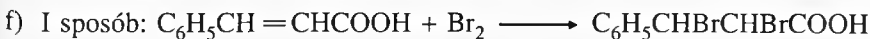
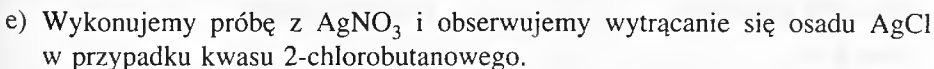
- a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 \text{ aq} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COONa} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
 Obserwujemy wydzielanie pęcherzyków gazu (CO_2) oraz rozpuszczanie powstałego benzoesu sodu w wodzie; β -naftol nie ulega tej reakcji.
 b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 \text{ aq} \longrightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COONa} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
 Obserwujemy wydzielanie pęcherzyków gazu (CO_2) i rozpuszczenie powstałego benzoesu sodu; ester nie ulega tej reakcji.



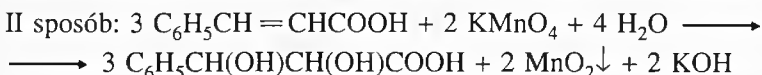
W trakcie hydrolizy stwierdzamy wydzielanie się amoniaku tylko w przypadku amidu; obecność amoniaku wykrywamy za pomocą papierka wskaźnikowego.



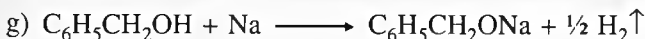
Po dodaniu roztworu AgNO_3 w EtOH stwierdzamy szybkie wytrącanie się osadu chlorku srebra tylko w przypadku chlorku benzoilu; ester nie reaguje z AgNO_3 .



Obserwujemy odbarwienie bromu tylko w przypadku kwasu cynamonowego.

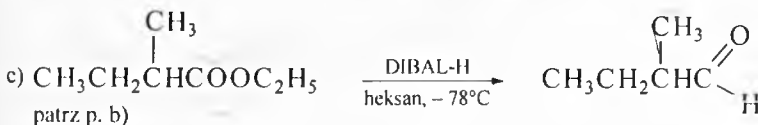
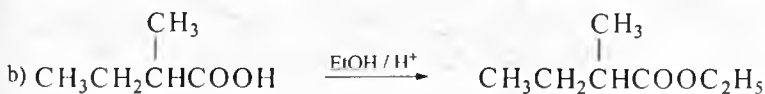
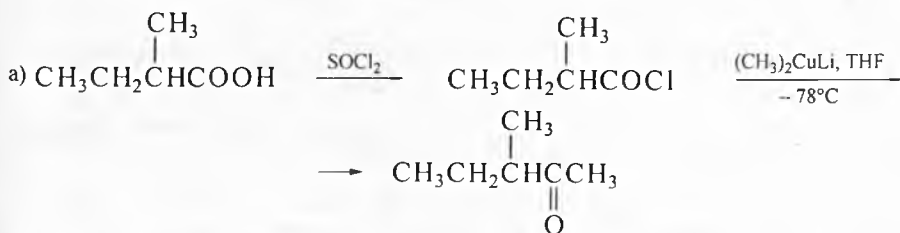


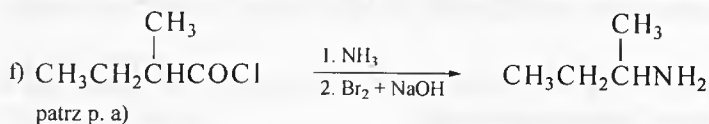
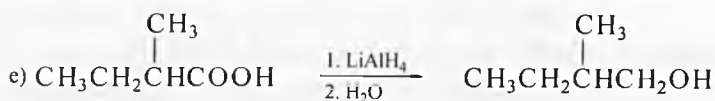
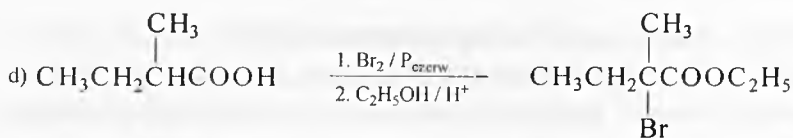
Przeprowadzamy próbę Bayera; tylko w przypadku kwasu cynamonowego obserwujemy odbarwienie roztworu KMnO_4 i wytrącanie brunatnego osadu MnO_2 .



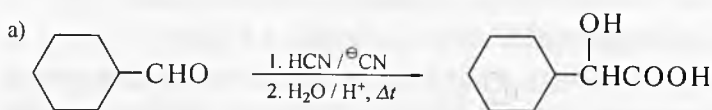
Po dodaniu małej grudki sodu do alkoholu benzylowego obserwujemy wydzielanie się pęcherzyków gazu (wodoru); próbkę alkoholu należy przed wykonaniem tej próby osuszyć, np. MgSO_4 . Można również podzielić odczynnikiem utleniającym, np. odczynnikiem Jonesa – tylko alkohol benzylowy ulegnie utlenieniu (zaobserwujemy zmianę barwy odczynnika).

Zadanie 10.24

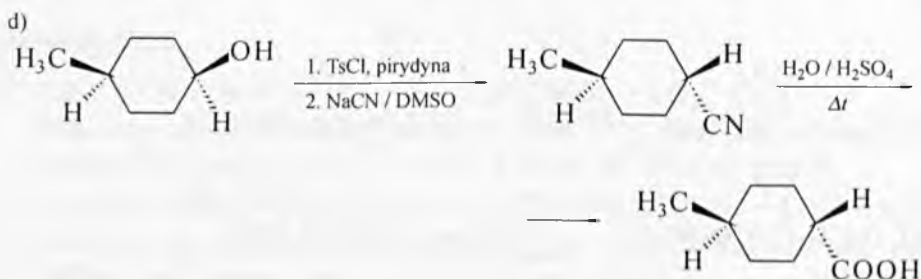
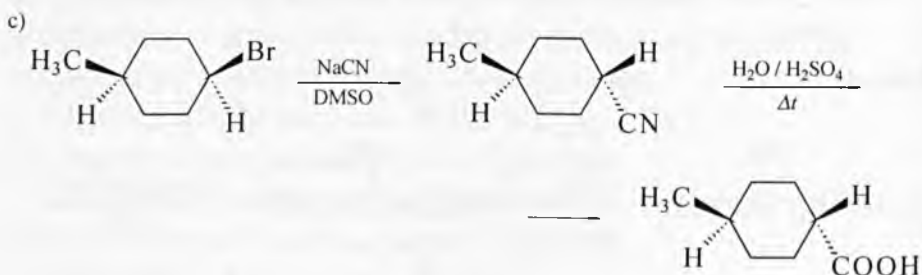
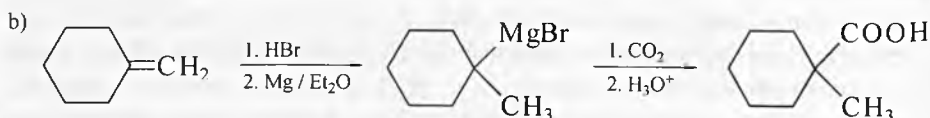




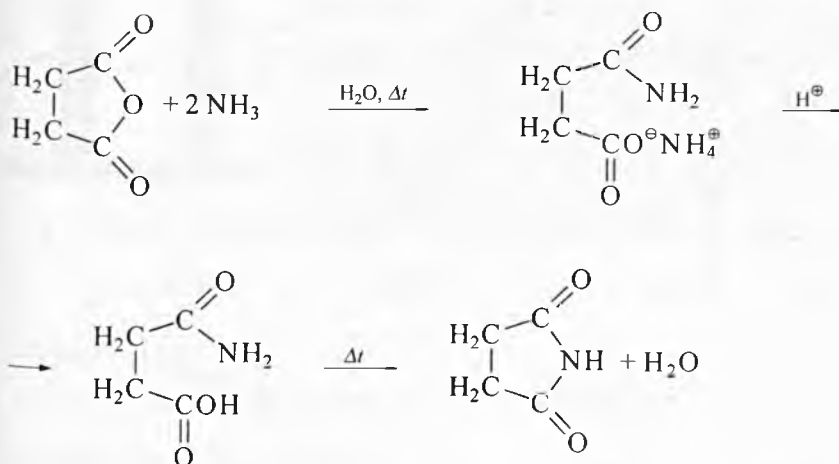
Zadanie 10.25



(do hydrolizy grupy CN nie należy stosować kwasu siarkowego)

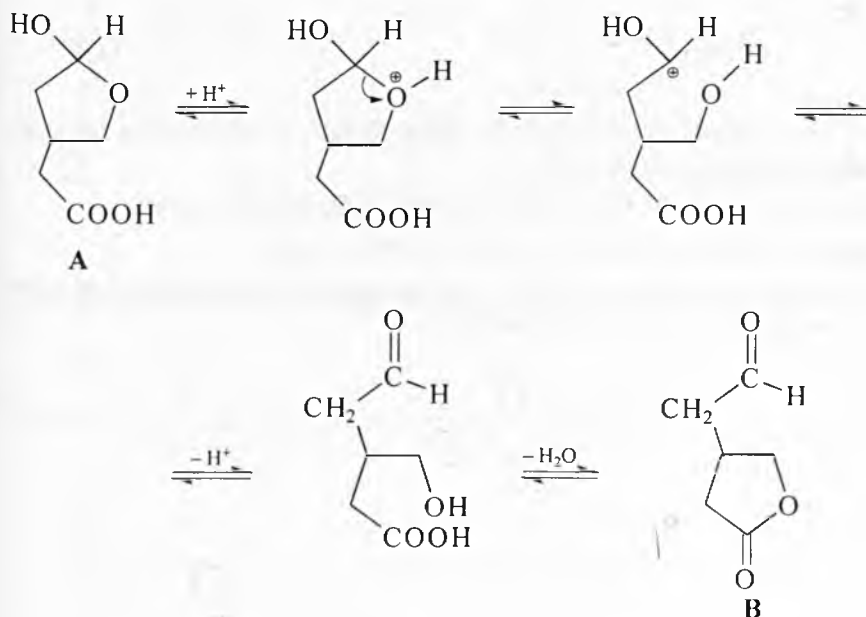


Zadanie 10.26

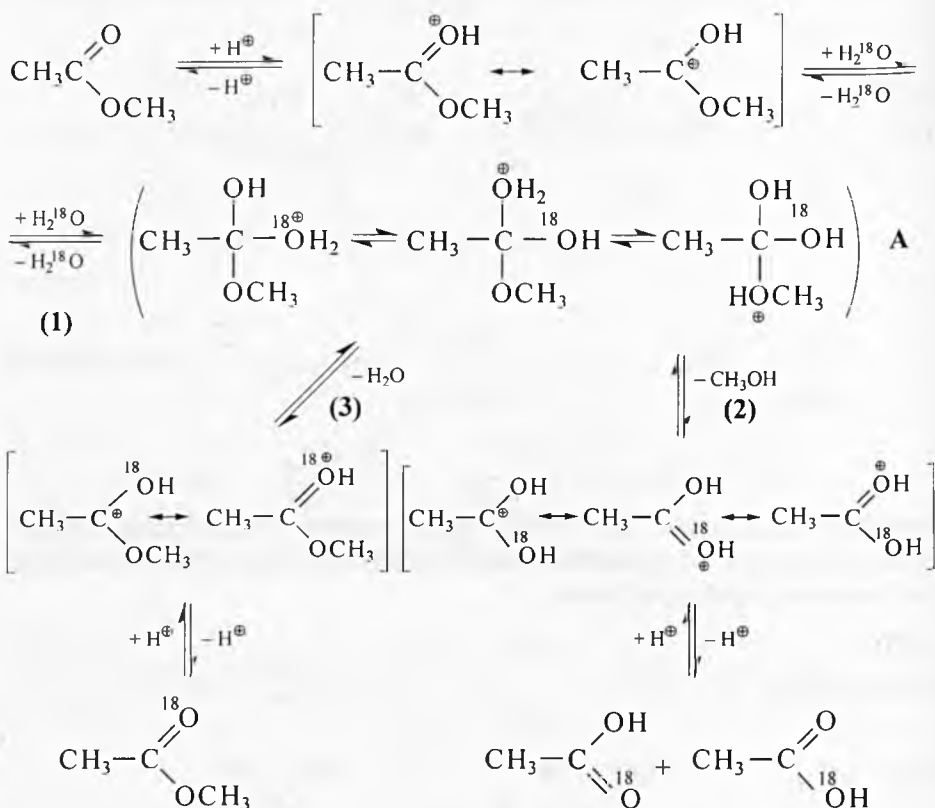


Produktem reakcji jest imid kwasu bursztynowego (sukcynoimid), którego *N*-bromopochodna (*N*-bromosukcynoimid, NBS) jest odczynnikiem służącym do bromowania pozycji alilowej.

Zadanie 10.27



Zadanie 10.28

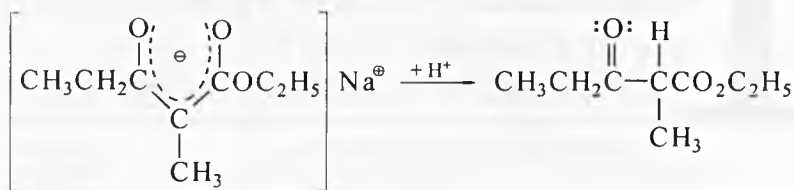


Protonowany substrat reaguje z H_2^{18}O , dając addukt **A**. Możliwe są następujące drogi przemiany adduktu (**A**):

- (1) eliminacja cząsteczki H_2^{18}O , czyli powrót do wyjściowego estru,
- (2) eliminacja cząsteczki metanolu, czyli hydroliza estru,
- (3) eliminacja cząsteczki wody H_2O , czyli przekształcenie adduktu **A** w ester zawierający ^{18}O w grupie karbonylowej.

Jedynie etap (3) jest reakcją korzystną termodynamicznie i dlatego ten etap warunkuje uzyskanie dobrej wydajności produktu reakcji.

(4) Zakwaszenie mieszaniny poreakcyjnej – uzyskanie β -ketoestru



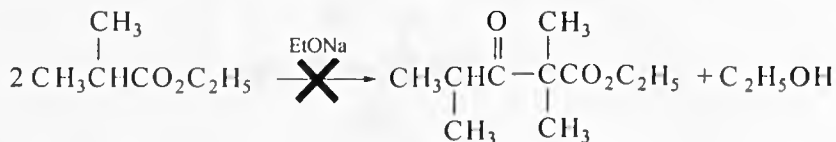
Zadanie 11.2

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ulega, dając $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (2-etylo-3-oksoheksanian etylu),
- $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ w tych warunkach nie ulega (tylko jeden atom H na C_α),
- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ulega, dając $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (2-izopropyl-5-metylo-3-oksoheksanian etylu),
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ nie ulega – brak H na C_α ,
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ulega, dając $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (2,4-difenylo-3-oksobutanian etylu),
- $\text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ nie ulega – brak C_α .

Warunkiem uzyskania dobrej wydajności produktu kondensacji Claisena zachodzącej wobec etanolanu sodu jest obecność **dwóch** atomów wodoru na węglu α w wyjściowym estrze (czyli ester ten musi mieć wzór $\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{R}'$).

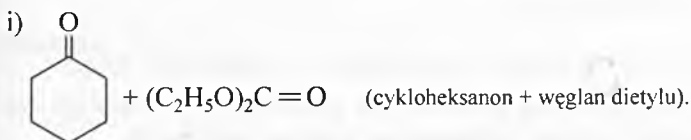
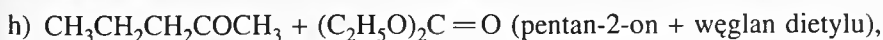
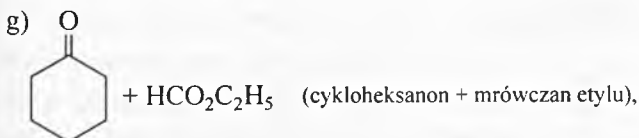
Zadanie 11.3

2-Metylopropanian etylu ma tylko jeden atom wodoru na C_α , wobec czego β -ketoester, jaki może powstać w kondensacji Claisena (wzór poniżej) nie ma atomu wodoru na C2 i dlatego niemożliwe jest utworzenie karboanionu enolowego (etap (3) w zadaniu 11.1), czyli niemożliwa jest reakcja przesuwająca położenie stanu równowagi całego procesu kondensacji Claisena na prawo, tj. reakcja warunkująca uzyskanie dobrej wydajności produktu.



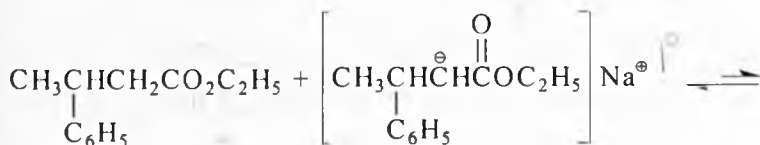
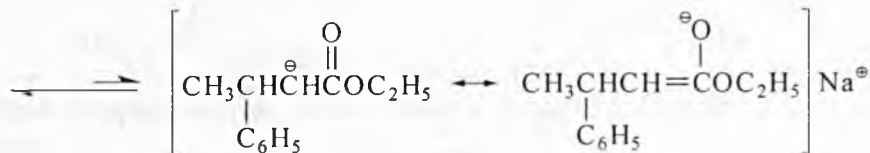
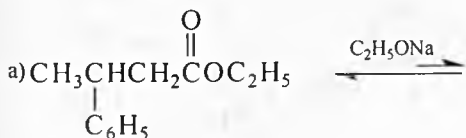
Zadanie 11.4

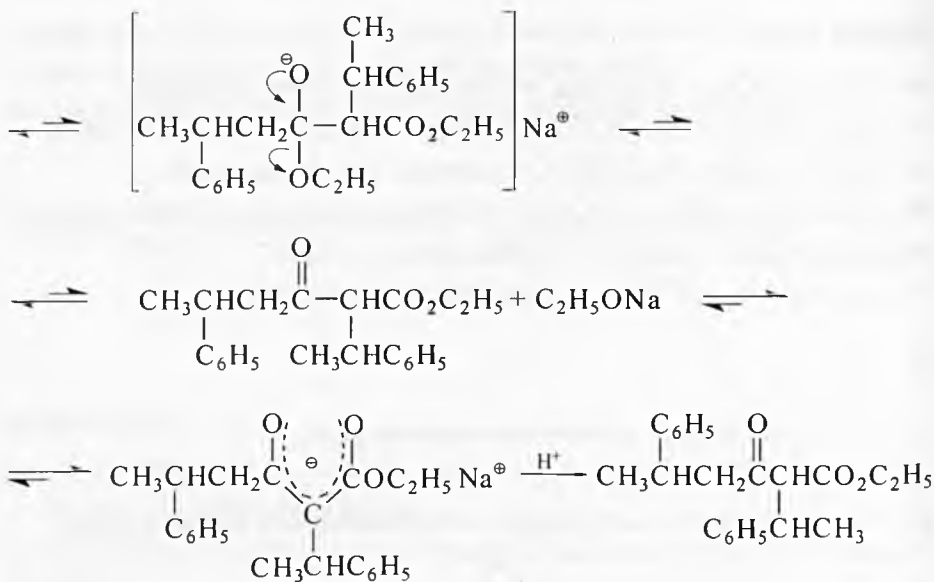
- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}=\text{O}$ (butan-2-on + węgiel dietylu),
 b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (benzoesan etylu + propionian etylu),
 c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (benzoesan etylu + octan etylu),
 d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}=\text{O}$ (fenyloctan etylu + węgiel dietylu),
 e) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ (octan etylu + aceton),
 f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ (benzoesan etylu + aceton),



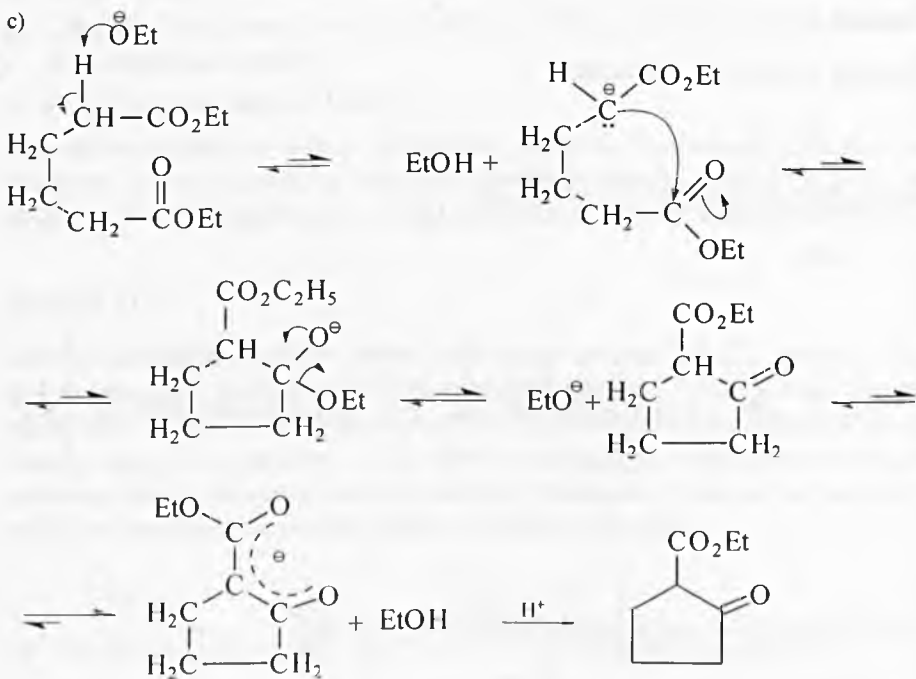
Zadanie 11.5

Przebieg kondensacji Claisena:

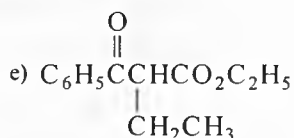
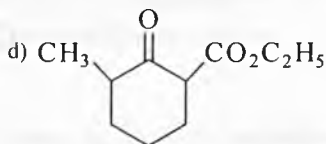
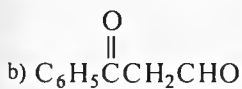




Przebieg reakcji b) i e) należy napisać samodzielnie w analogiczny sposób. Przebieg kondensacji Dieckmanna pokazano na przykładzie c); wzorując się na tym przykładzie należy napisać samodzielnie przebieg reakcji d).



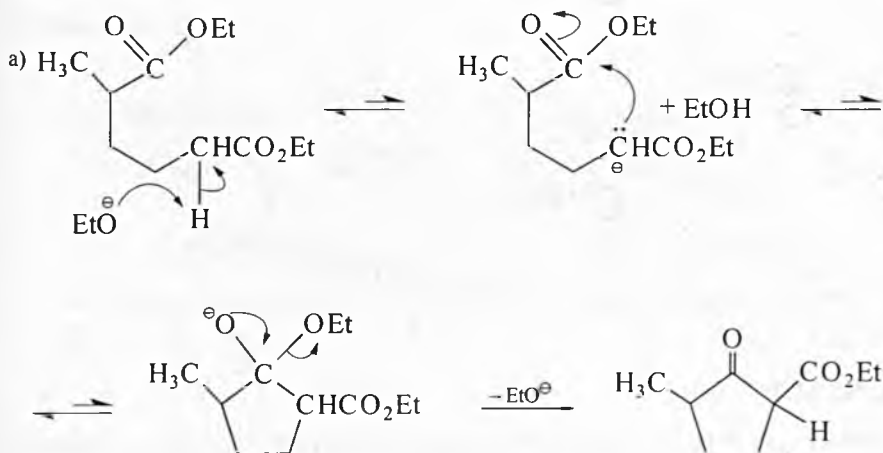
Produkty pozostałych reakcji:



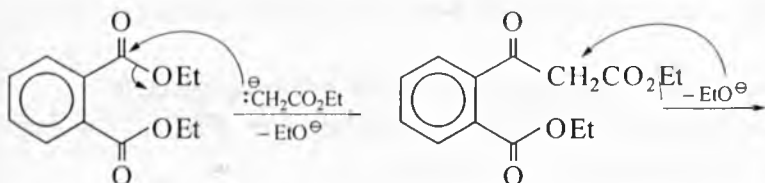
Zadanie 11.6

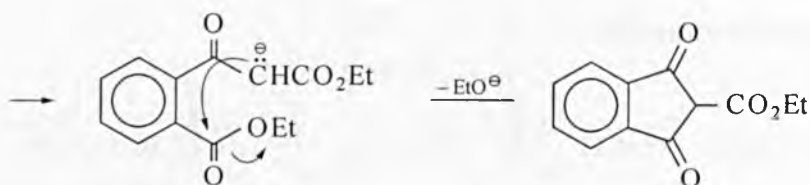
- heptanodionian dietylu [$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$],
- 5-oksoheksanian etylu [$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$],
- 6-oksoheptanian etylu [$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$],
- 2-metyloheksanodionian dietylu [$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$],
- 7-oksoheptanian etylu [$\text{OHC}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$].

Zadanie 11.7

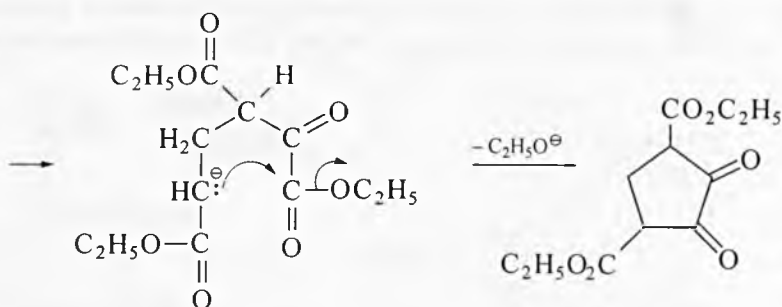
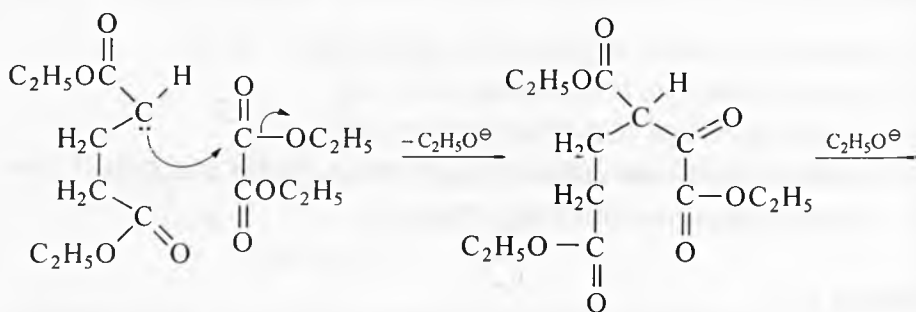


- b) Przedstawiono skrócony schemat syntezy, tj. podano jedynie kluczowe jej etapy.





c) Przedstawiono skrócony schemat syntezy, tj. podano jedynie kluczowe jej etapy.



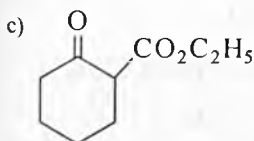
Zadanie 11.8

- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (3-metylobutan-2-on + izomaślan etylu),
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (acetofenon + benzoesan etylu),
- $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ lub $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ (aceton + propionian etylu lub octan etylu + butan-2-on),
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (keton benzyloowo-fenylowy + benzoesan etylu),
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (acetofenon + fenylooctan etylu).

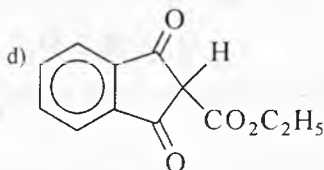
Schematy reakcji należy napisać samodzielnie; tłustym drukiem wskazano miejsca, w których generowane są karboaniony.

Zadanie 11.9

- a) $C_6H_5COCH_2CHO$ 3-fenyl-3-oksopropanal,
 b) $C_6H_5CH(CO_2C_2H_5)_2$ fenylmalonian dietylu,



2-oksocykloheksanokarboksylan etylu

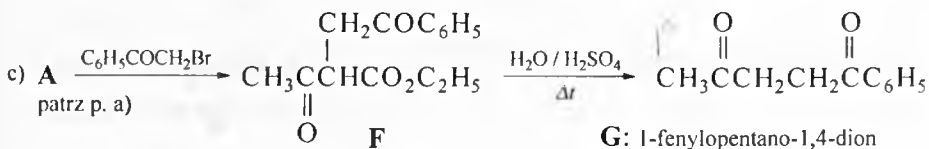
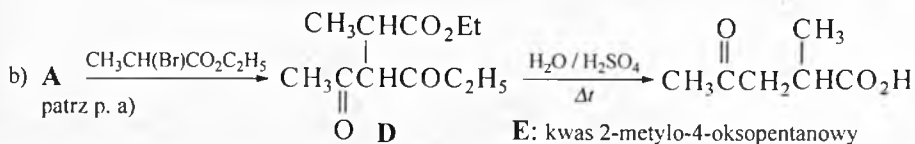
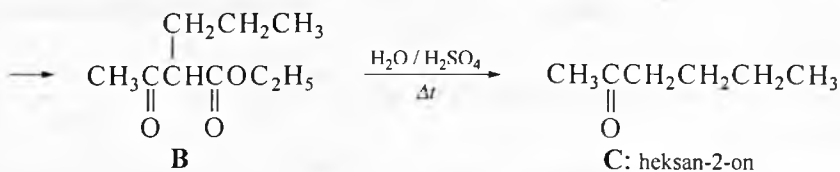
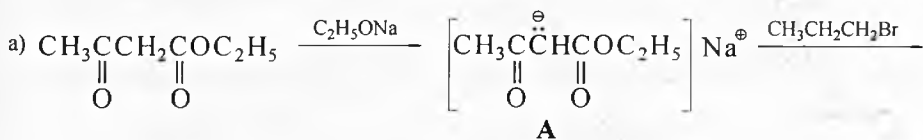


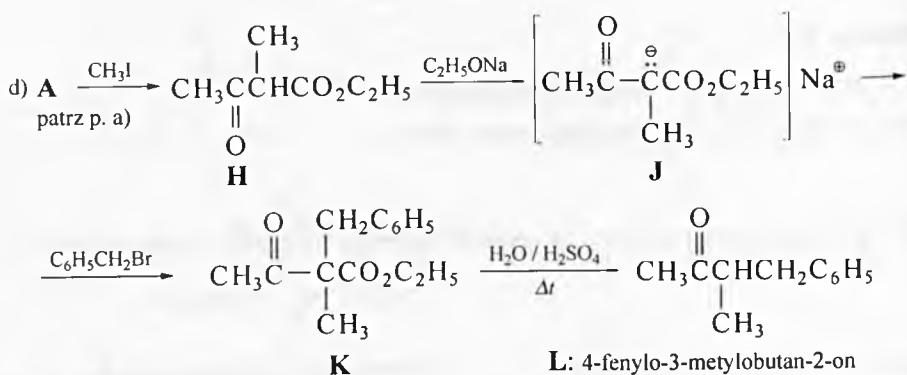
1,3-dioksoidano-2-karboksylan etylu

Zadanie 11.10

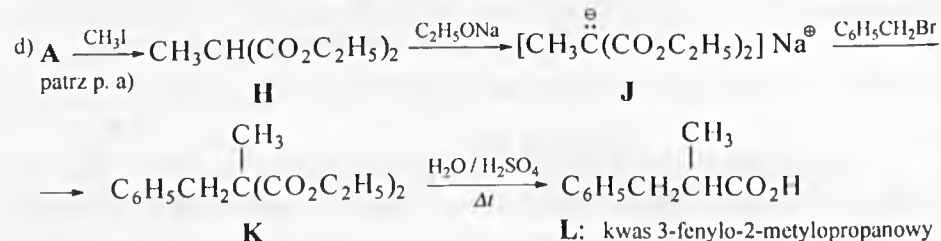
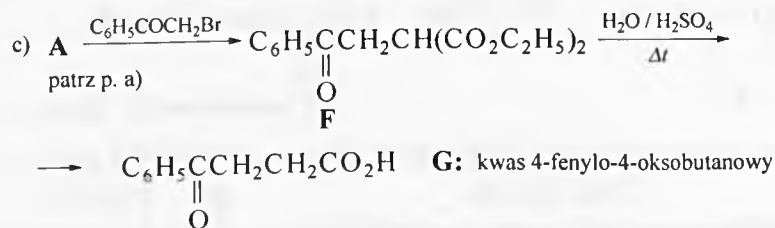
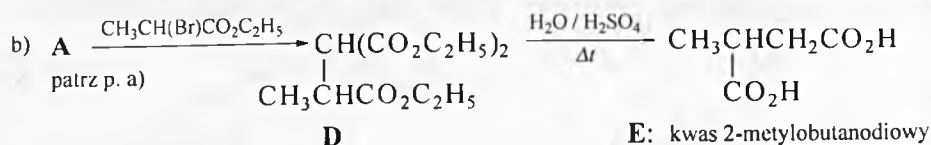
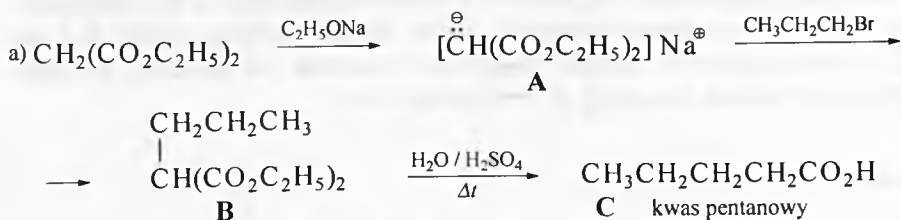
W reakcjach alkilowania soli sodowych acetylooctanu etylu i malonianu dietylu mogą być stosowane halogenki, które ulegają szybciej reakcji S_N2 niż $E2$; z wymienionych w zadaniu halogenków warunk ten spełniają: a) 1-bromobutan, e) bromek benzylu i g) 1-bromobut-2-en.

Zadanie 11.11

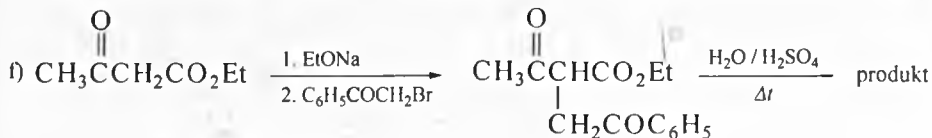
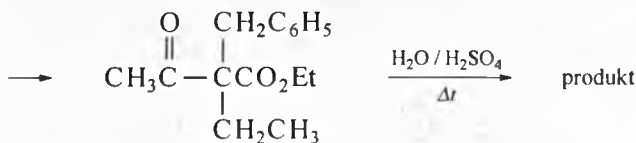
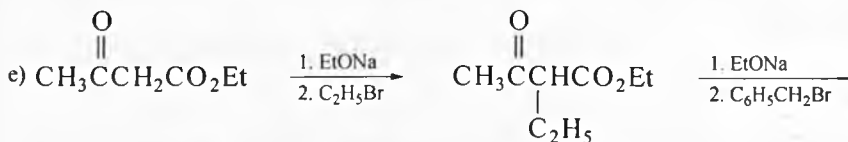
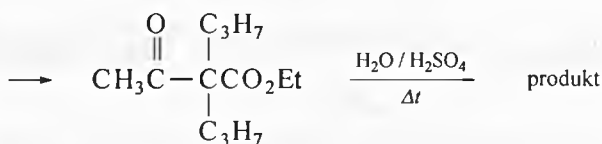
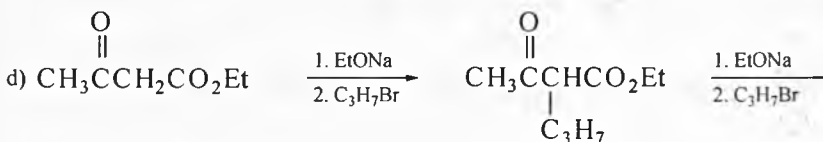
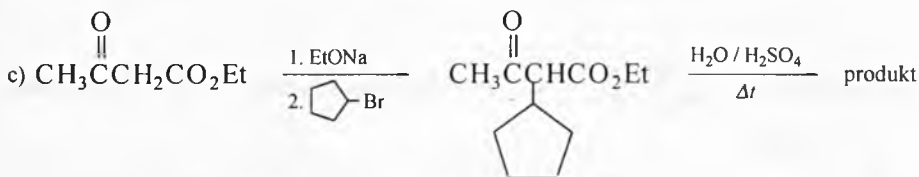
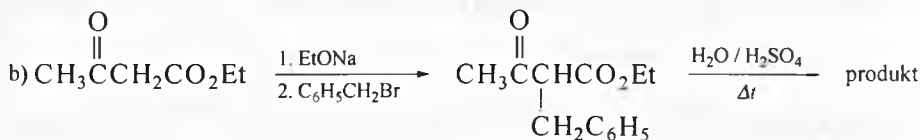
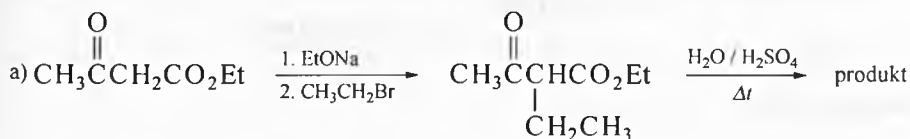


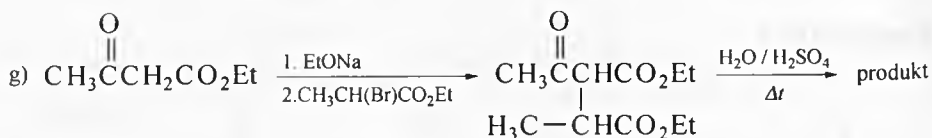


Zadanie 11.12

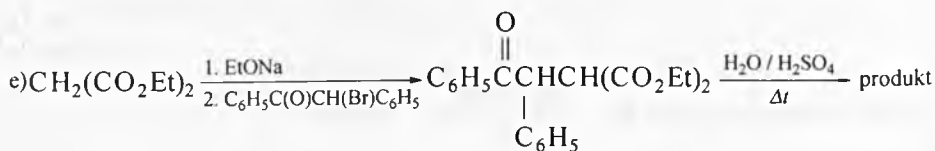
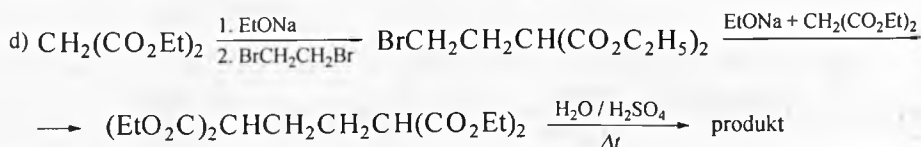
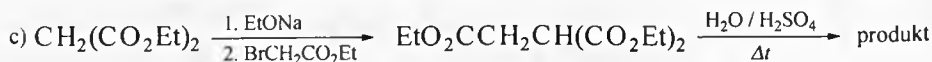
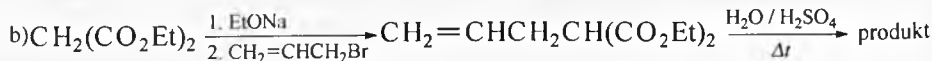
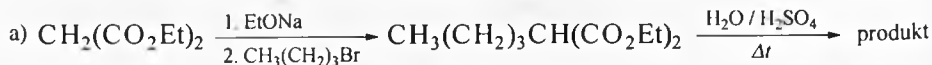


Zadanie 11.13

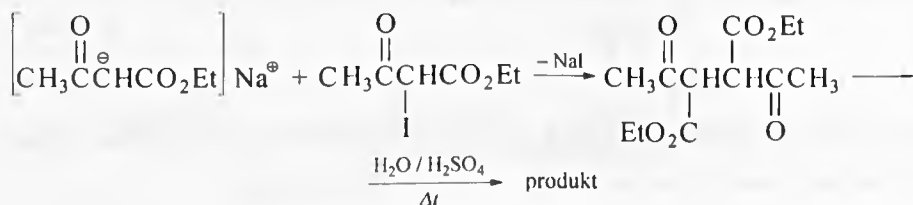
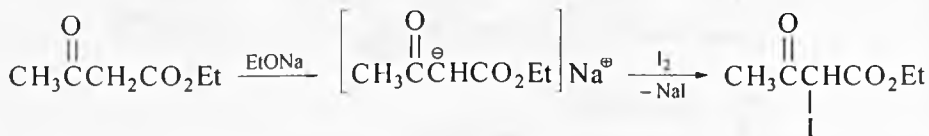




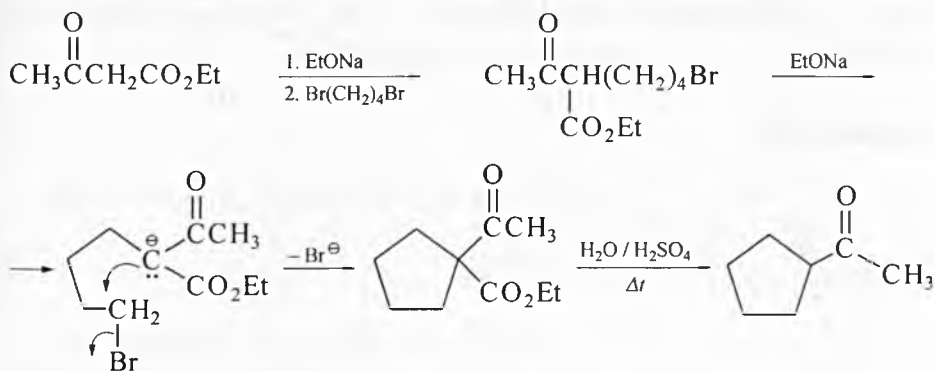
Zadanie 11.14



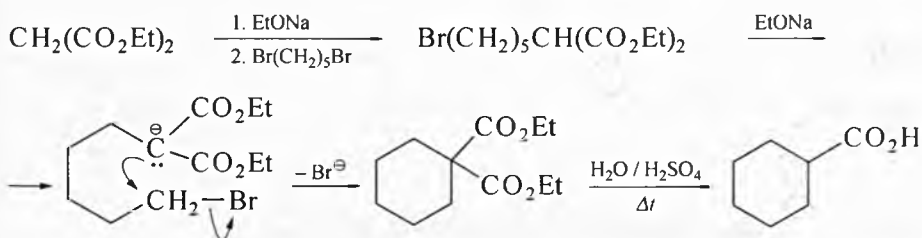
Zadanie 11.15



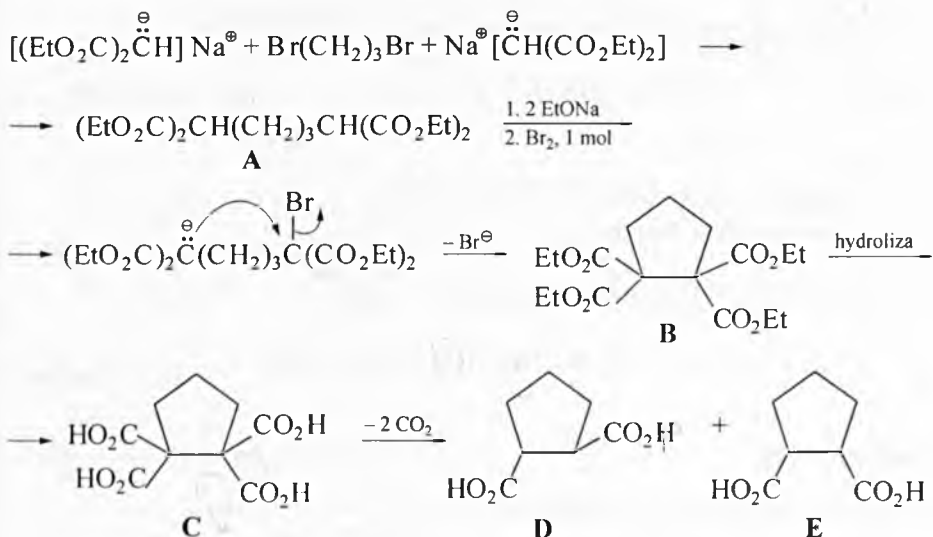
Zadanie 11.16



Zadanie 11.17

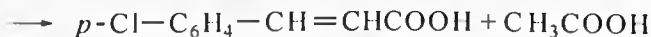
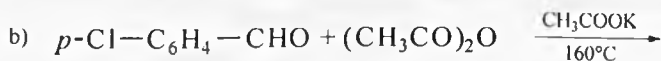
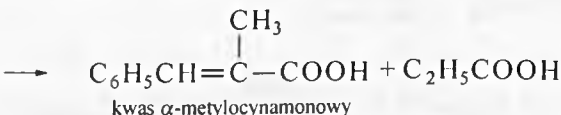
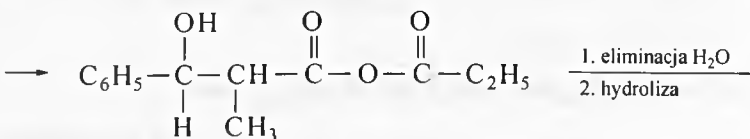
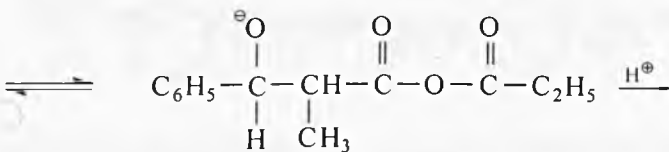
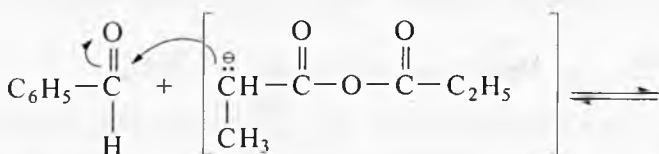
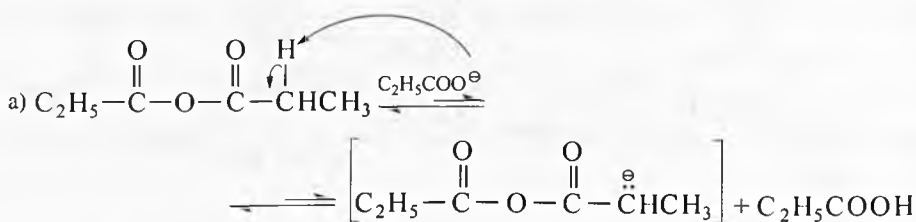


Zadanie 11.18



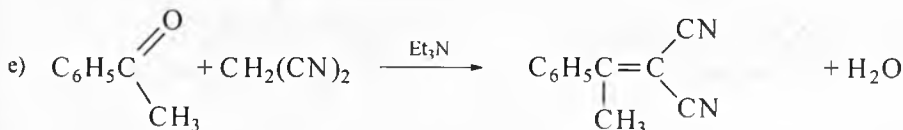
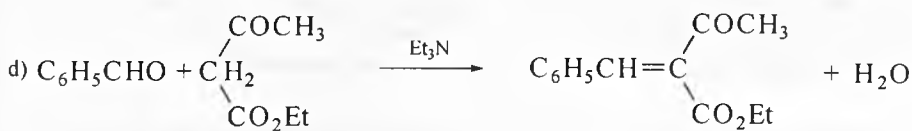
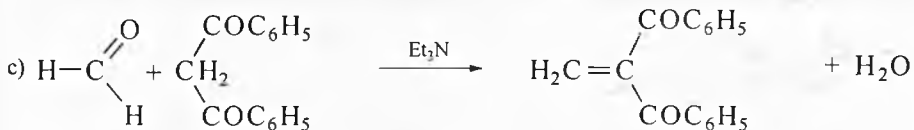
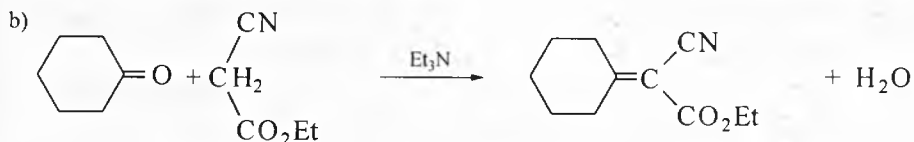
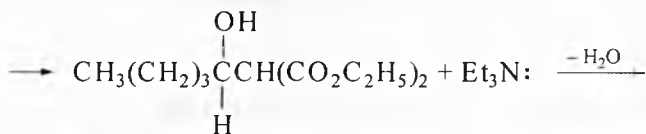
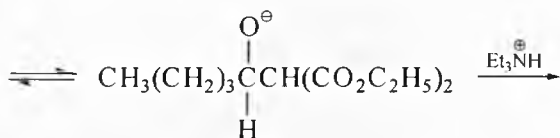
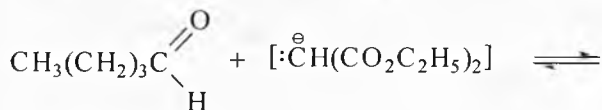
Związek **D** – kwas *trans*-cyklopentano-1,2-dikarboksylowy – otrzymano w formie racematu, który można rozdzielić na enancjomery; związek **E** – kwas *cis*-cyklopentano-1,2-dikarboksylowy – jest formą *mezo* (cząsteczka achiralna).

Zadanie 11.19

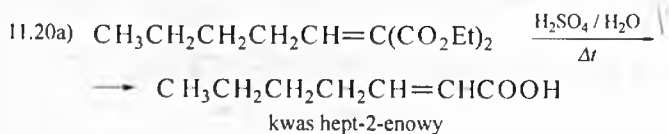


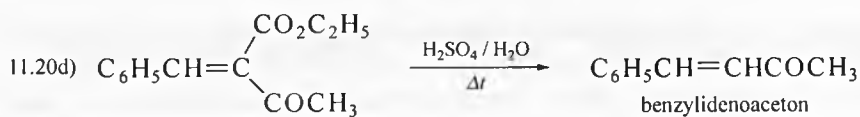
Zadanie 11.20

a) Przebieg reakcji Knoevenagla:

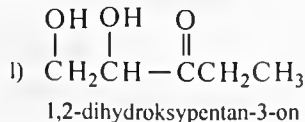
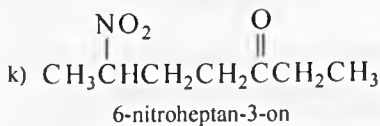
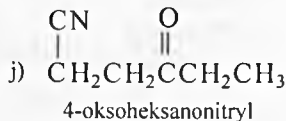
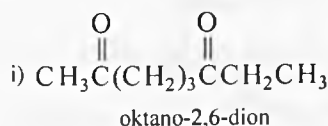
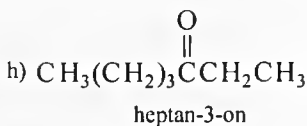
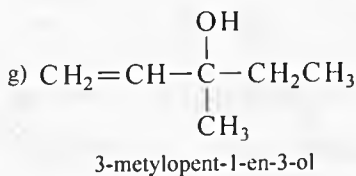
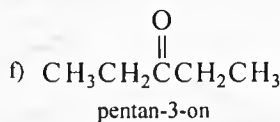
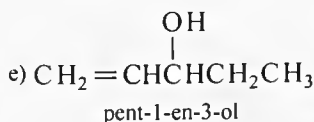
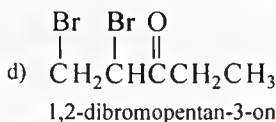
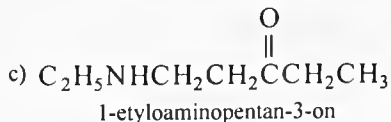
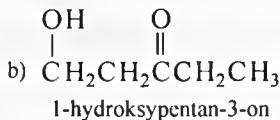
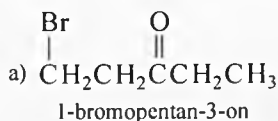


Zadanie 11.21

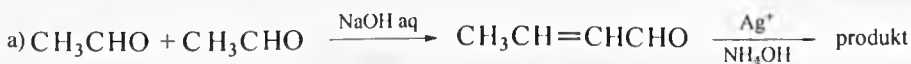




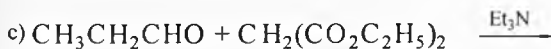
Zadanie 11.22



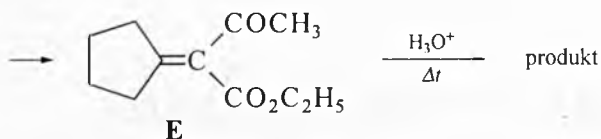
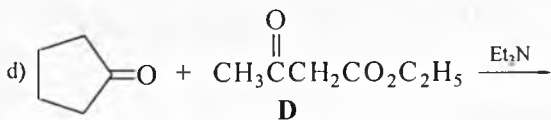
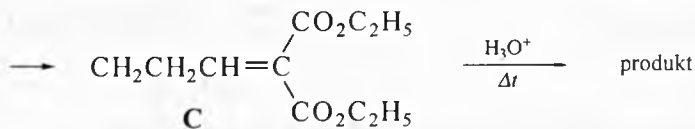
Zadanie 11.23



A

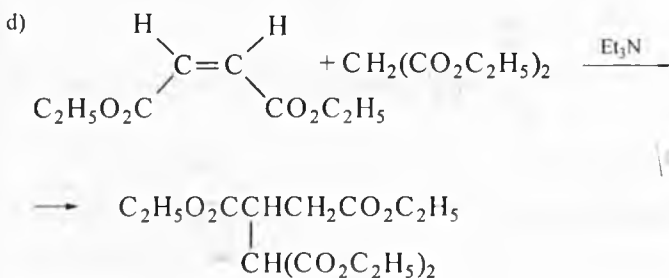
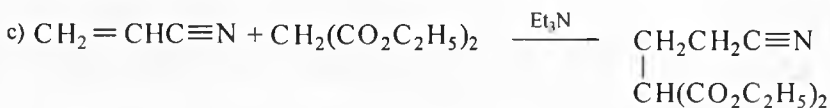
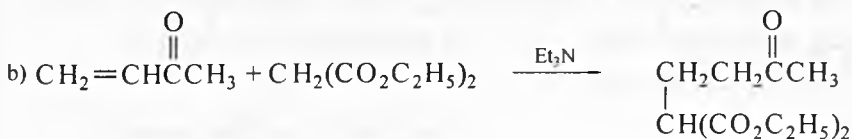
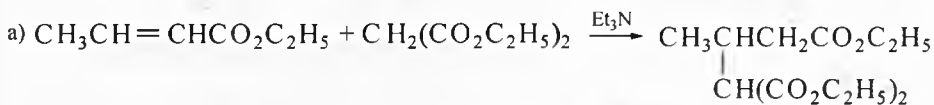


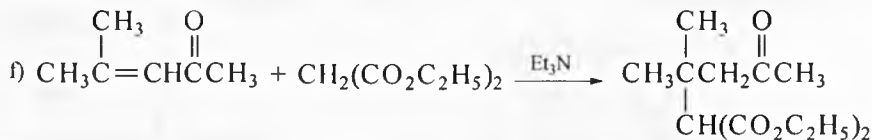
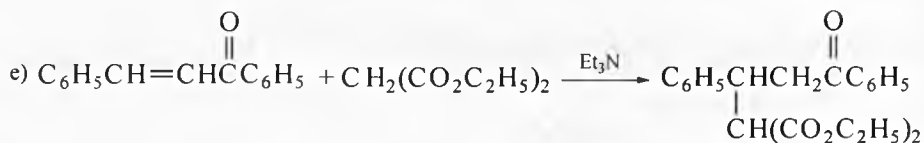
B



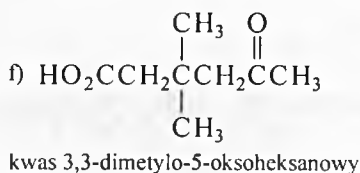
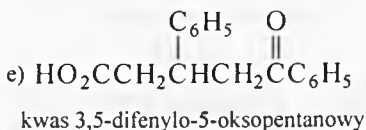
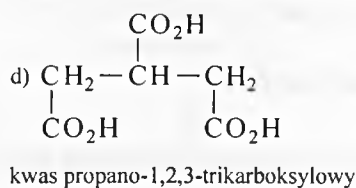
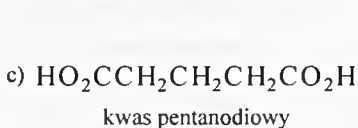
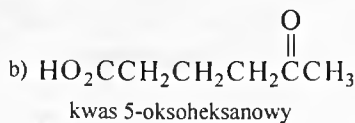
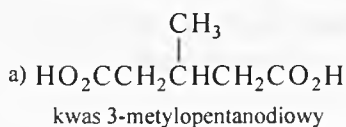
Zadanie 11.24

1) Produkty addycji:



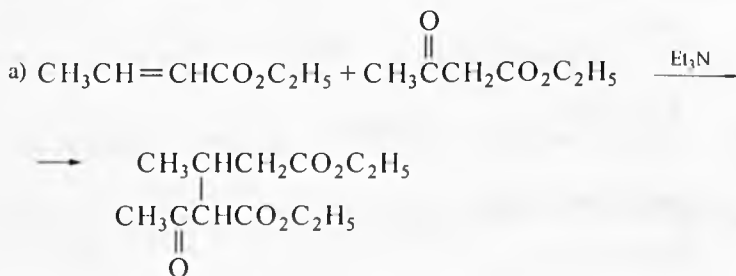


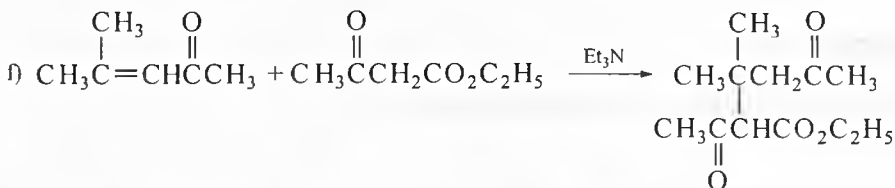
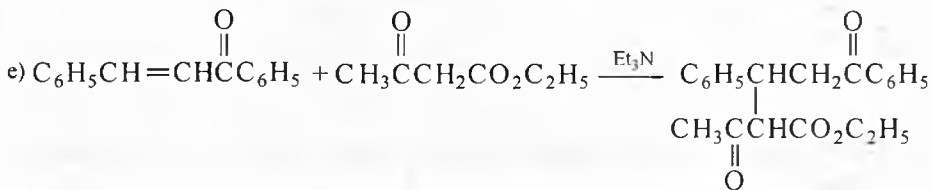
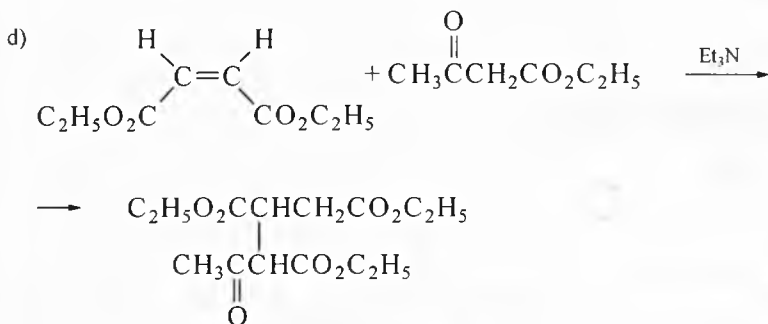
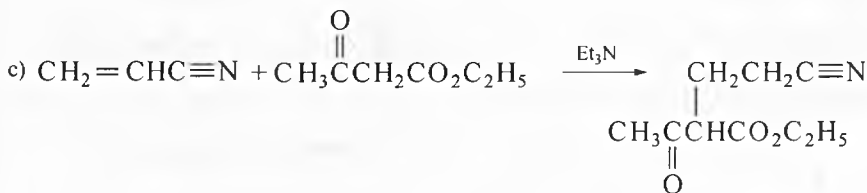
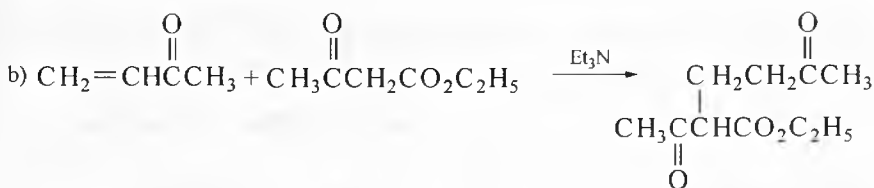
2) Produkty hydrolizy i dekarboksylacji:



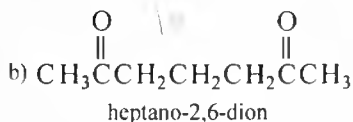
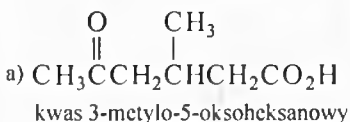
Zadanie 11.25

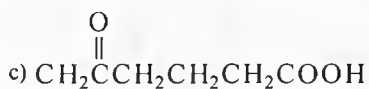
1) Produkty addycji:



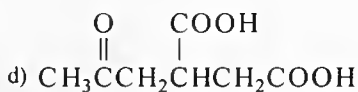


2) Produkty hydrolizy i dekarboksylacji:

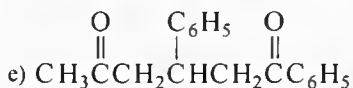




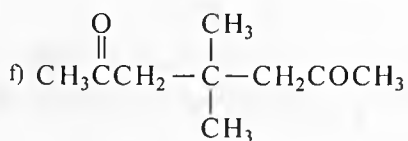
kwas 5-oksoheksanowy



kwas 2-(2-oksopropylo)butanodiowy

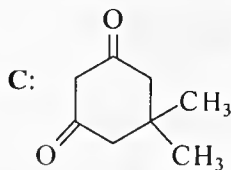
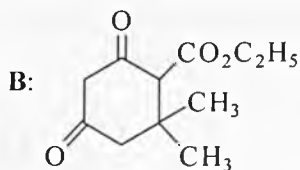
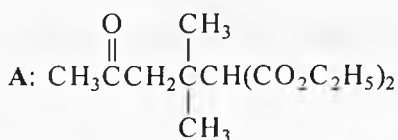


1,3-difenyloheksano-1,5-dion



4,4-dimetyloheptano-2,6-dion

Zadanie 11.26

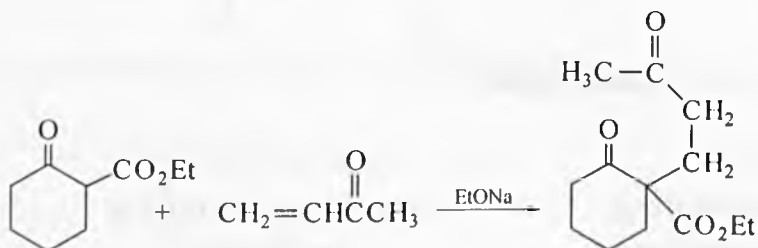


5,5-dimetylocykloheksano-1,3-dion

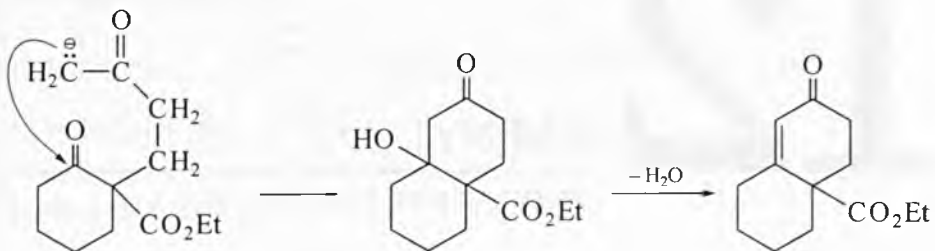
Pierwsza reakcja – to addycja Michaela, druga reakcja – to kondensacja Dieckmanna.

Zadanie 11.27

Pierwszy etap syntezy – to addycja Michaela.



Drugi etap syntezy – to wewnątrzcząsteczkowa kondensacja aldolowa.

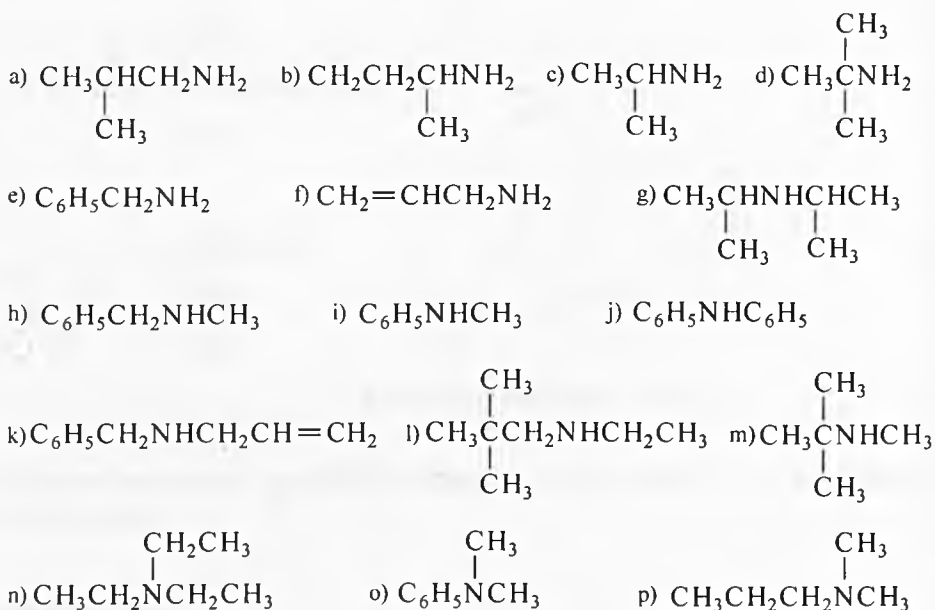


12

AMINY

ROZWIĄZANIA ZADAŃ

Zadanie 12.1

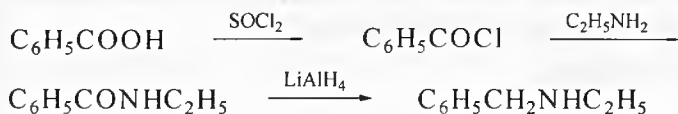


Zadanie 12.2

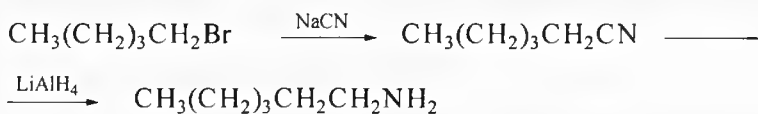
a) 1-etylobutyloamina, b) *N*-metyloizopropylloamina (*N*,1-dimetyloetyloamina), c) *N*-metylo-*N*-propyloanilina, d) *N*-etylo-2-fenylloetyloamina, e) *N,N*-dietyloalliloamina (*N,N*-dietyloprop-2-enyloamina), f) jodek izopropylotrimetyloamoniowy, g) chlorek dimetyloamoniowy, h) wodorotlenek tetrametyloamoniowy, i) wodorosiarczan aniliniowy, j) chlorek benzylotrietyloamoniowy, k) *N*-acetyloanilina lub *N*-fenyloacetamid (acetanilid), l) 2-aminoetanol, m) 4-(dimetyloamino)butan-2-on, n) 2-aminopropanian metylu, o) *p*-bromoanilina, p) *m*-toluidyna (3-metyloanilina), r) *p*-aminofenol, s) kwas *p*-aminobenzoesowy.

Zadanie 12.3

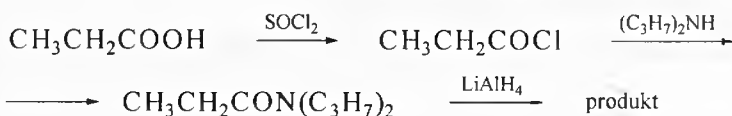
a) redukcja amidu (A)



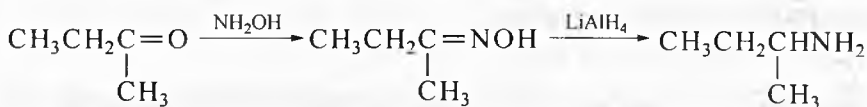
b) redukcja nitylu (C)



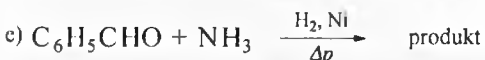
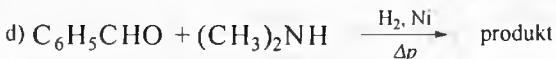
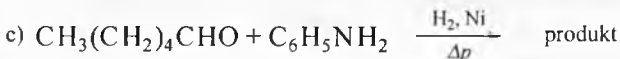
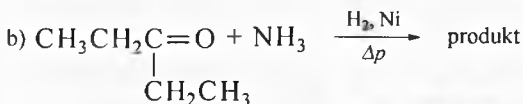
c) redukcja amidu (A)



d) redukcja oksymu (B)



Zadanie 12.4



W reakcjach tych zamiast H_2 / Ni można zastosować NaBH_3CN lub LiBH_3CN jako czynnik redukujący.

Zadanie 12.5

W metodzie a), polegającej na reakcji drugorzędowego bromoalkanu z amoniakiem (nadmiar), oprócz reakcji substytucji w znaczącym stopniu zaszłyby też reakcja eliminacji E2, obniżając wydajność aminy.

Metoda b) jest bardziej wskazana.

Zadanie 12.6

Na podane substraty należy podzielać:

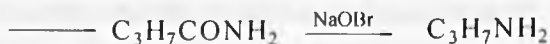
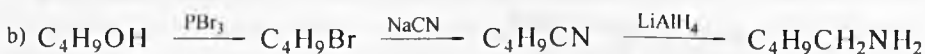
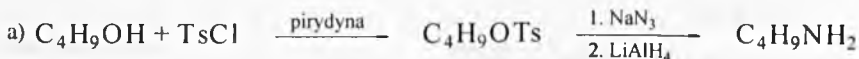
- LiAlH_4 ,
- LiAlH_4 ,
1. NaN_3 , 2. LiAlH_4 (lub 1. NaNO_2 / DMSO, 2. $\text{Sn} + \text{HCl}$),
- jak w punkcie c),
1. NH_2OH , 2. LiAlH_4 (lub $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ / Ni, Δt),
- H_2 / Pt (lub $\text{Sn} + \text{HCl}$),
- LiAlH_4 .

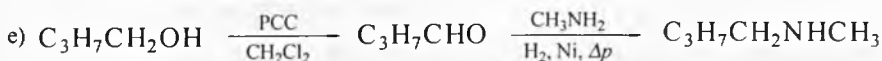
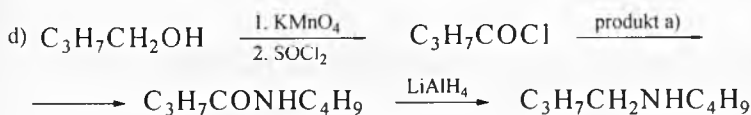
Zadanie 12.7

Na podane substraty należy podzielać:

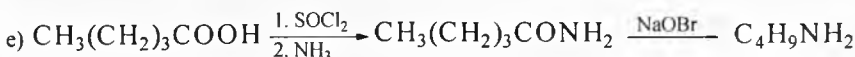
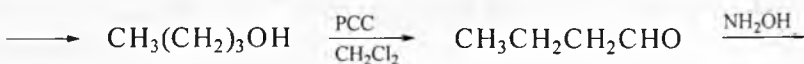
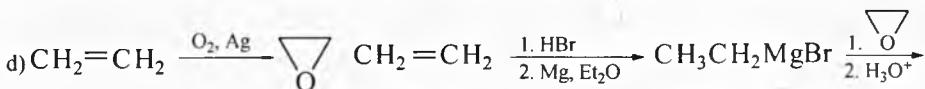
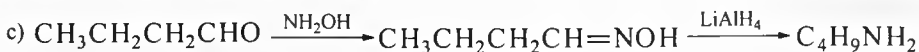
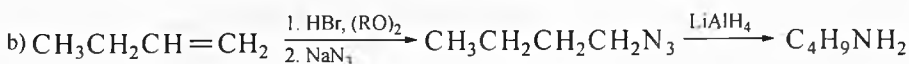
1. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, 2. $\text{Sn} + \text{HCl}$,
1. Mg w Et_2O , 2. CO_2 , a następnie H_3O^+ , 3. SOCl_2 , 4. NH_3 , 5. NaOBr lub NaNH_2 , NH_3 (-33°C).
- NaOBr,
1. KMnO_4 , 2. SOCl_2 , 3. NH_3 , 4. NaOBr.

Zadanie 12.8





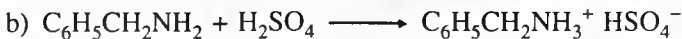
Zadanie 12.9



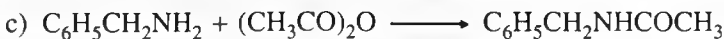
Zadanie 12.10



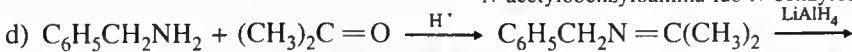
chlorek benzyloamoniowy



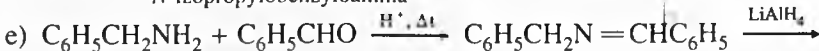
wodorosiarczan benzyloamoniowy



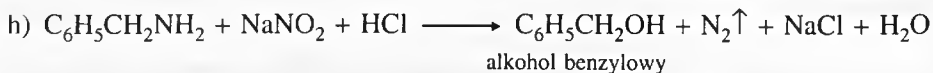
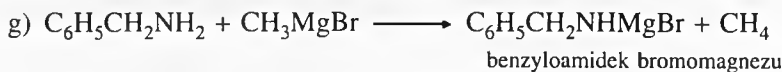
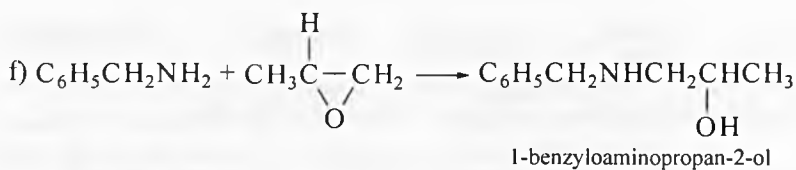
N-acetylobenzyloamina lub *N*-benzyloacetamid



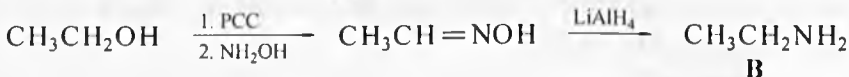
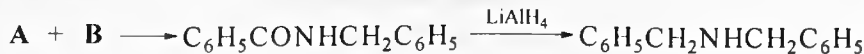
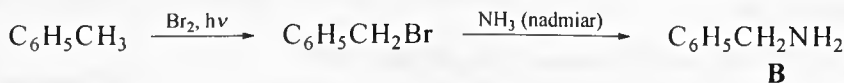
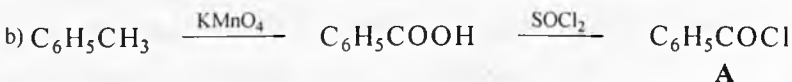
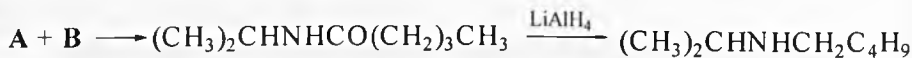
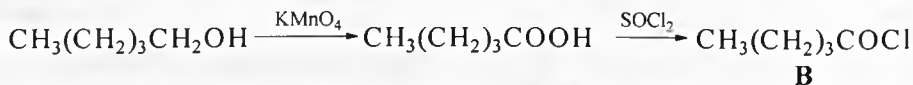
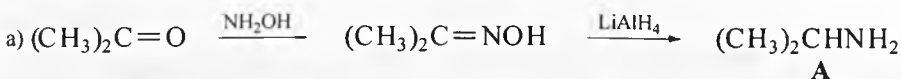
N-izopropylbenzyloamina

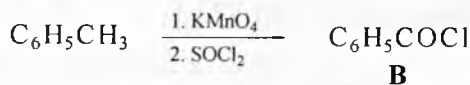
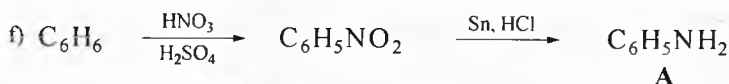
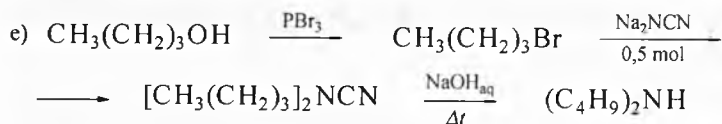
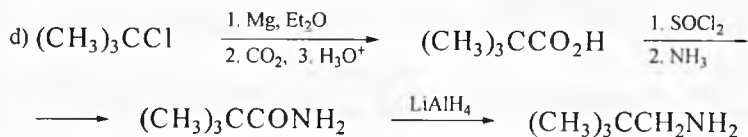
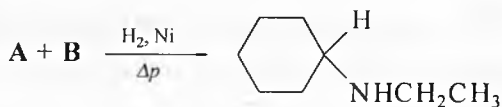


dibenzyloamina

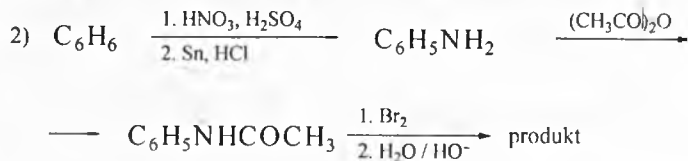
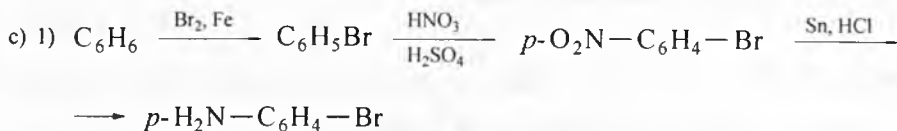
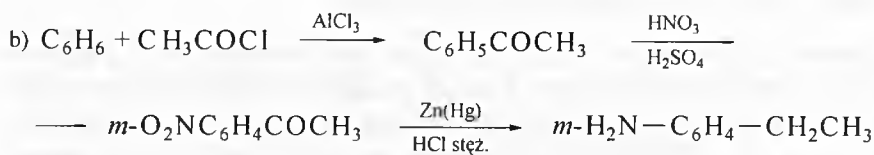
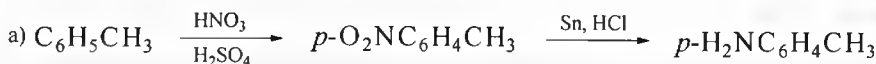


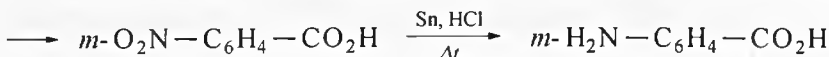
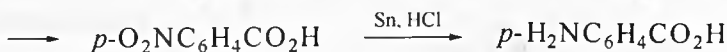
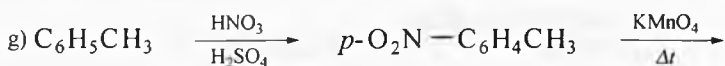
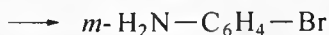
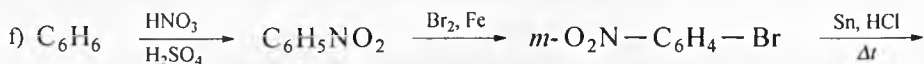
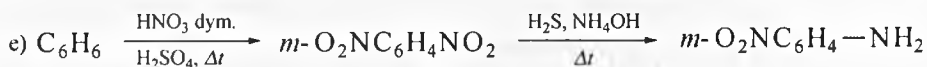
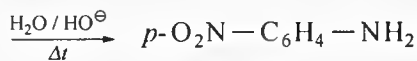
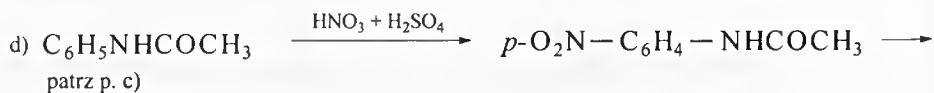
Zadanie 12.11



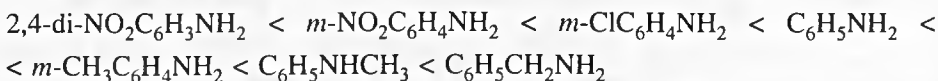


Zadanie 12.12





Zadanie 12.13

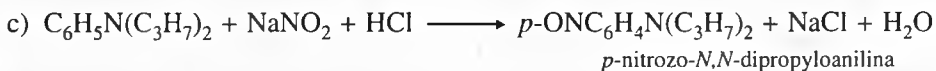
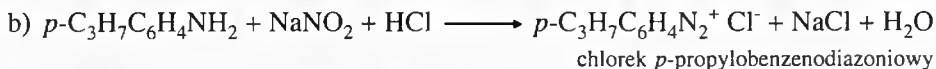
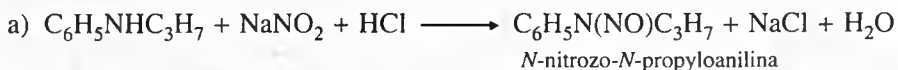


Benzyloamina, jako amina alifatyczna, jest najsilniejszą zasadą; pozostałe aminy są aminami aromatycznymi i na ich zasadowość mają wpływ podstawniki obecne w pierścieniu oraz przy atomie azotu. Podstawniki elektronodonorowe (grupa CH_3) zwiększają zasadowość, natomiast elektroakceptorowe (Cl , NO_2) zmniejszają zasadowość amin.

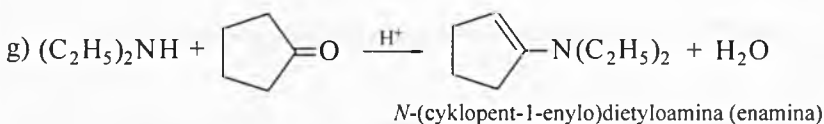
Zadanie 12.14

1. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (temp. pok.), 2. $\text{Sn} + \text{HCl}$,
1. CH_3COCl , AlCl_3 , 2. NH_3 , H_2 , Ni , Δp (lub 2. NH_2OH , 3. LiAlH_4),
1. Br_2 , $h\nu$, 2. NaCN , 3. LiAlH_4 ,
1. NBS , $h\nu$, 2. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$,
1. KMnO_4 , 2. SOCl_2 , 3. NH_3 , 4. NaOBr .

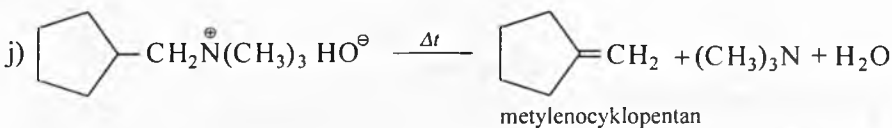
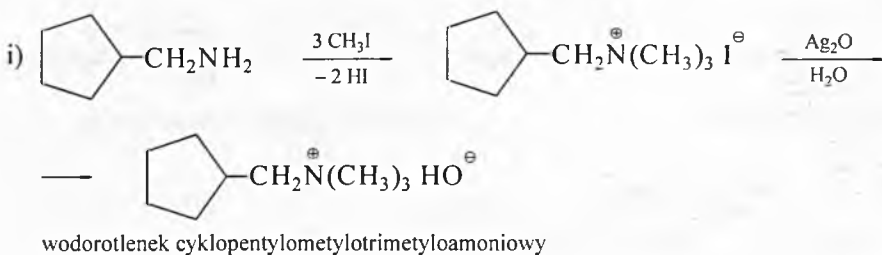
Zadanie 12.15



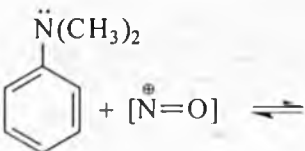
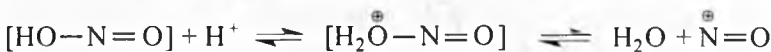
e) i f) – reakcje nie zachodzą,

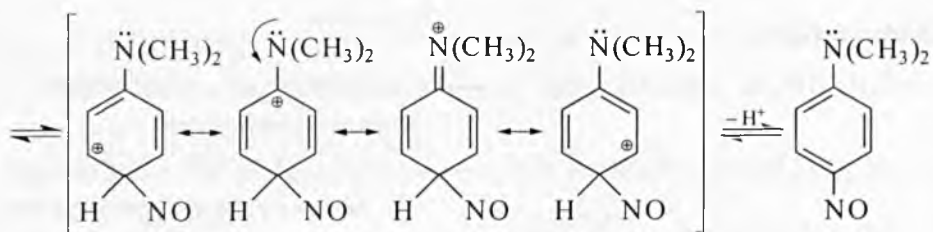


h) – reakcja nie zachodzi,



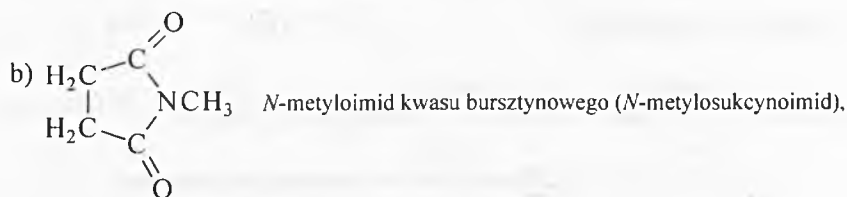
Zadanie 12.16



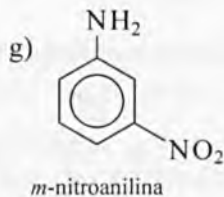
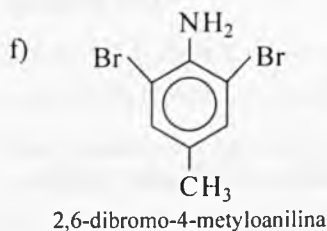
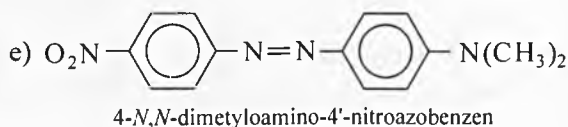
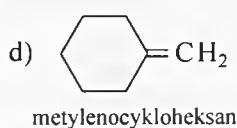


Zadanie 12.17

a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ *N*-benzoiloetyloamina lub *N*-etylobenzamid,



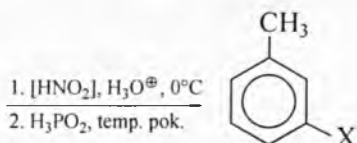
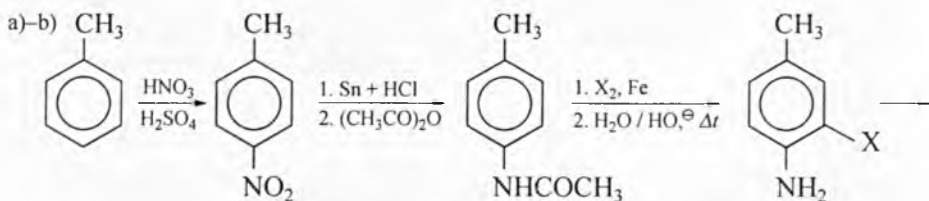
c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$ *N*-acetyloanilina lub *N*-fenyloacetamid lub acetanilid.



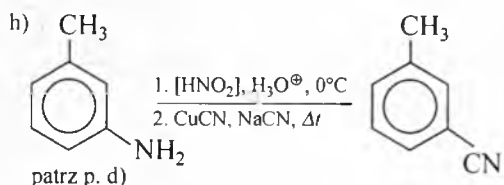
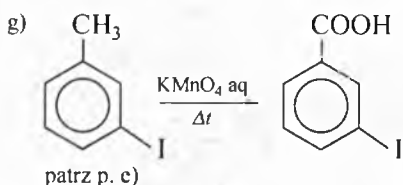
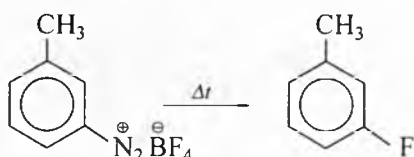
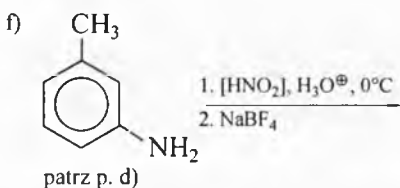
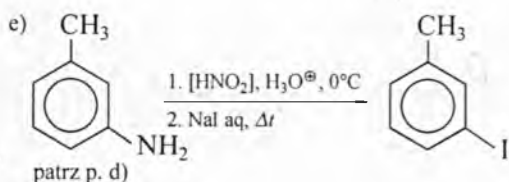
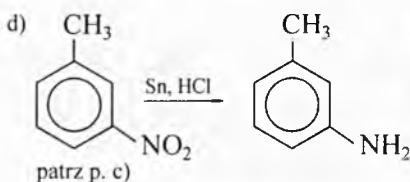
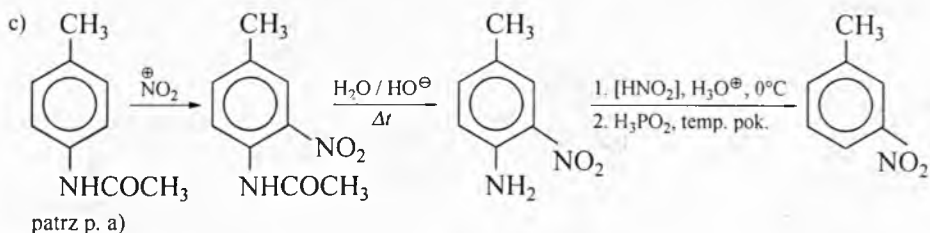
Zadanie 12.18

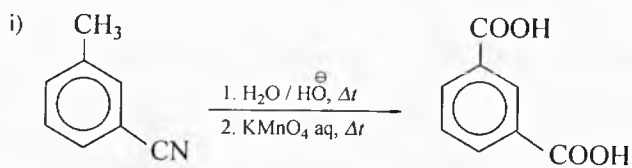
1. HNO_3 dym. + H_2SO_4 stęż., Δt , 2. H_2S / NH_4OH / Δt ,
1. HNO_3 stęż. + H_2SO_4 stęż., 2. Cl_2 / Fe , 3. Sn + HCl ,
1. HNO_3 stęż. + H_2SO_4 stęż., 2. Br_2 / Fe , 3. Sn + HCl ,
1. Br_2 / Fe , 2. HNO_3 stęż. + H_2SO_4 stęż., 3. Sn + HCl ,
1. HNO_3 stęż. + H_2SO_4 stęż., 2. Sn + HCl , 3. CH_3COCl , 4. HNO_3 stęż. + H_2SO_4 stęż., 5. H_2O / H^+ / Δt ,
1. Cl_2 / Fe , dalej analogicznie jak w punkcie d).

Zadanie 12.19

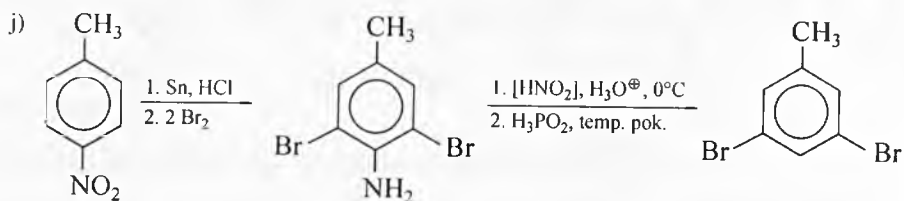


a) X = Cl b) X = Br



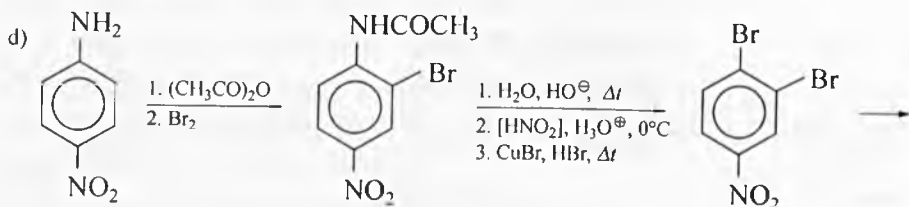
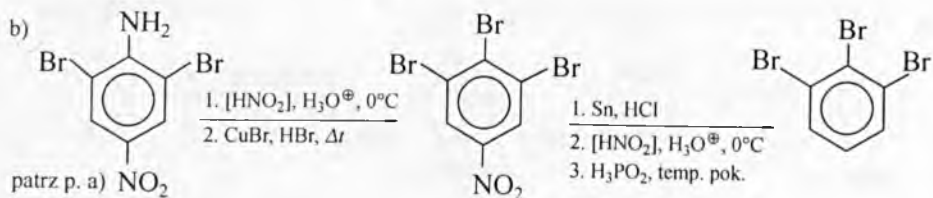
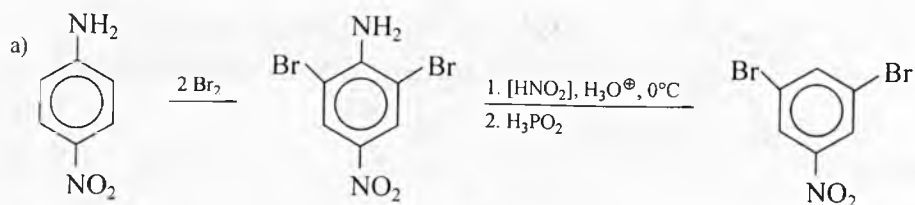


patrz p. h)

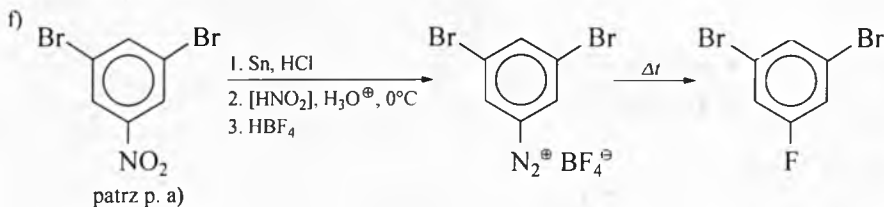
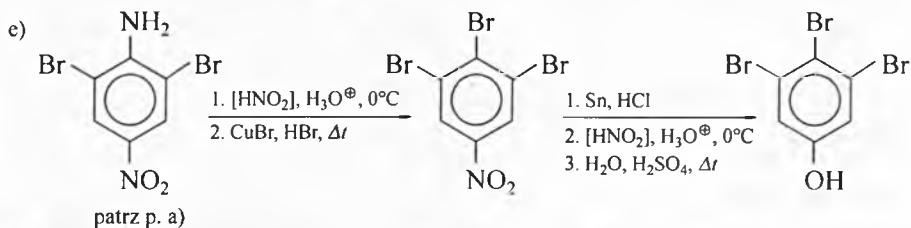
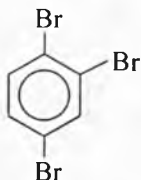


patrz p. a)

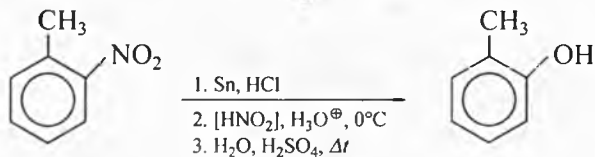
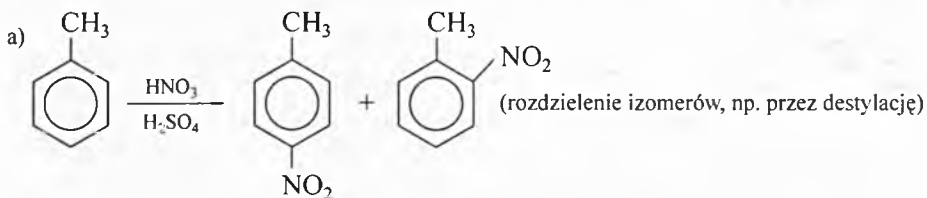
Zadanie 12.20



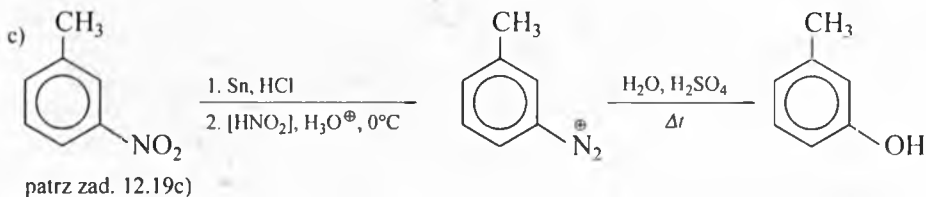
1. Sn, HCl
2. [HNO₂], H₃O[⊕], 0°C
3. CuBr, HBr, Δt

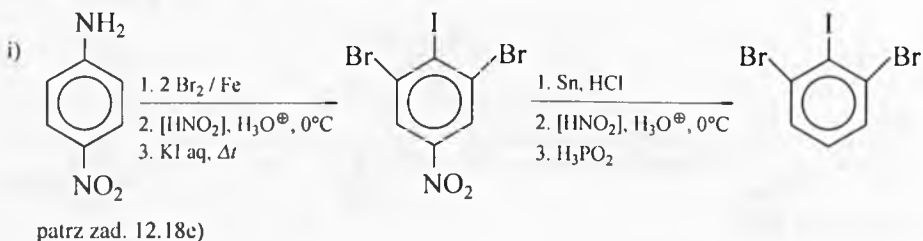
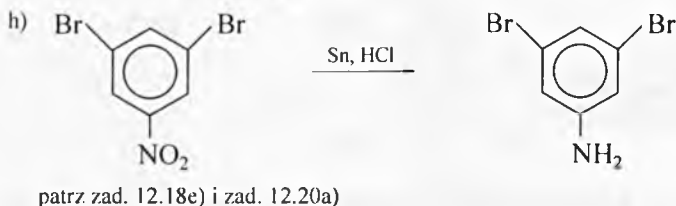
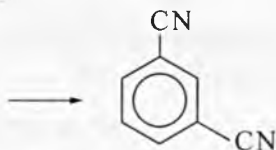
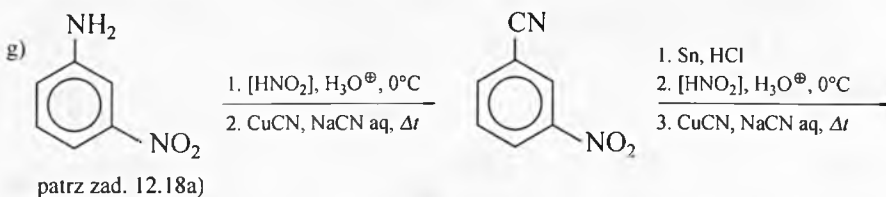
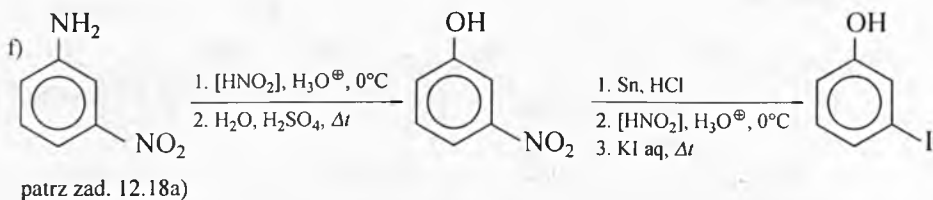
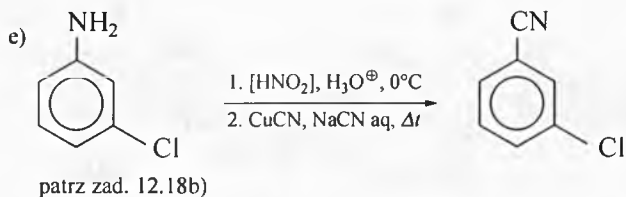
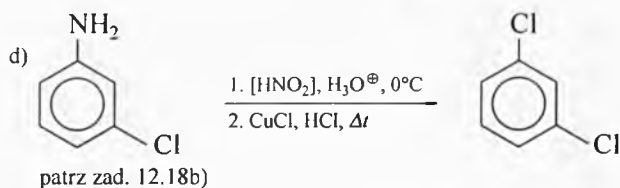


Zadanie 12.21

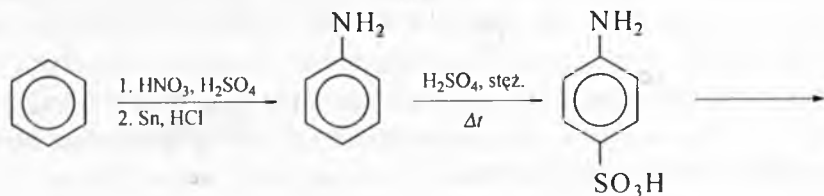
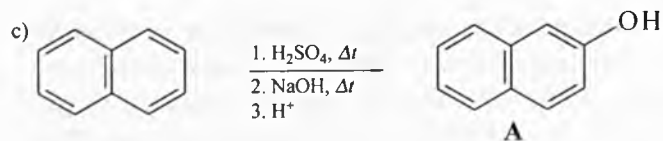
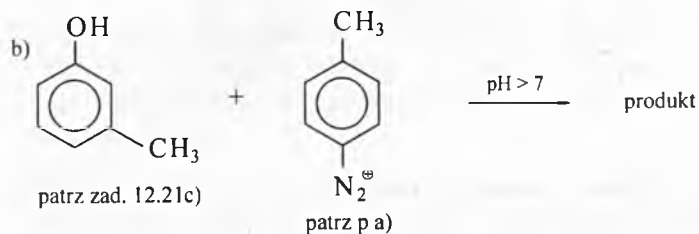
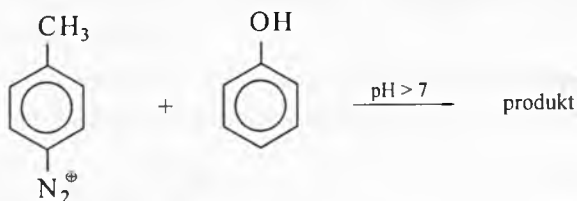
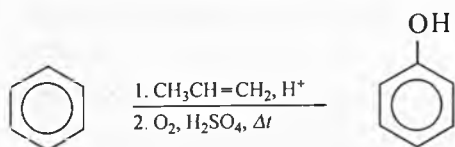
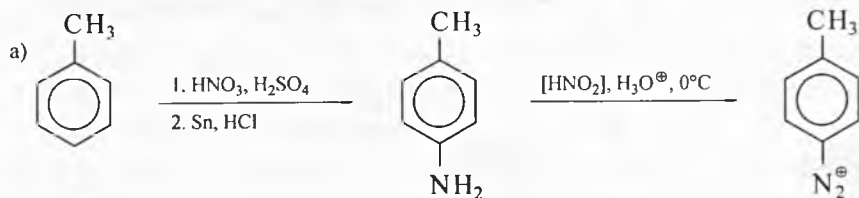


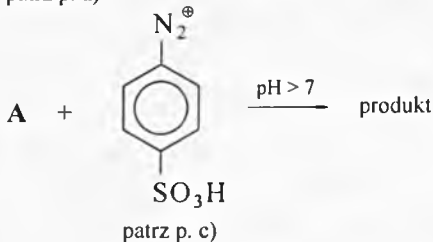
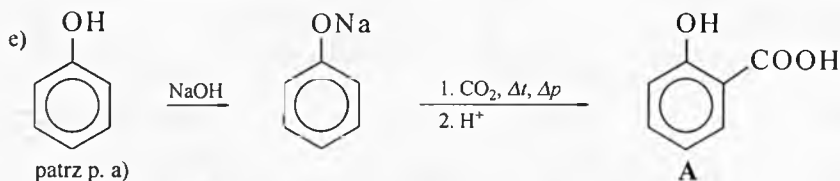
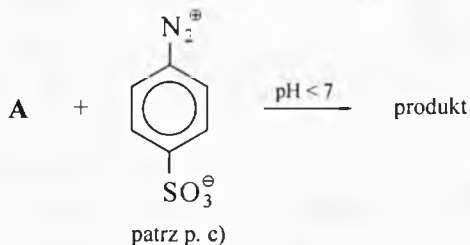
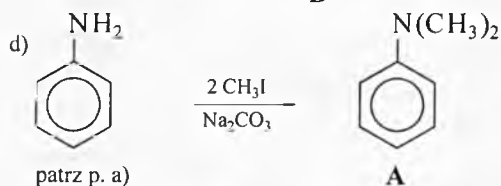
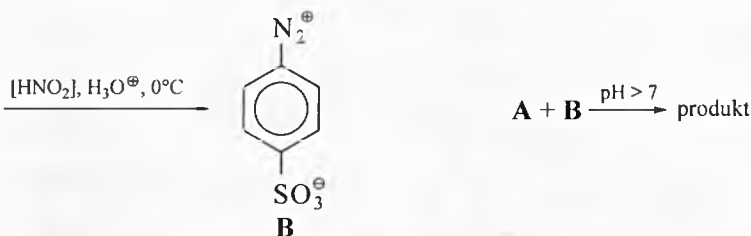
b) *p*-krezol otrzymuje się z *p*-nitrotoluenu tak samo, jak izomer *orto* (patrz p. a).





Zadanie 12.22





Zadanie 12.23

a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{HCl aq} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$ (sól aminy jest rozpuszczalna w wodzie; amid nie reaguje z HCl aq, a więc nie rozpuszcza się w rozc. kwasie).

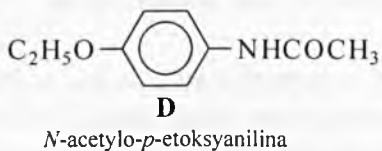
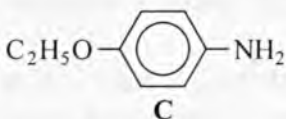
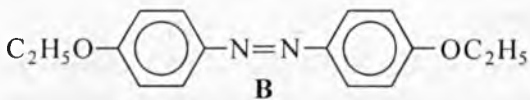
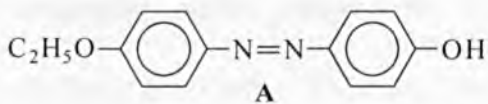
b) $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{NaNO}_2 + 2 \text{HCl} \longrightarrow p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{Cl}^- + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (sól diazoniowa w reakcji sprzęgania np. z β -naftolem daje barwnik diazowy, czyli reakcję barwną).

- $C_6H_5NHCH_3 + NaNO_2 + HCl \longrightarrow C_6H_5N(NO)CH_3 + NaCl + H_2O$ (powstaje *N*-nitrozo-*N*-metyloanilina o intensywnym żółtym zabarwieniu, nierozpuszczalna w rozcieńczonym kwasie).
- c) $C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + 2 HCl \longrightarrow C_6H_5N_2^+ Cl^- + NaCl + H_2O$ (sól diazoniowa ulega reakcji sprzęgania np. z β -naftolem, dając barwnik azowy; reakcji tej nie ulega benzyloamina).
- d) $(C_2H_5)_2NH + C_6H_5COCl \longrightarrow (C_2H_5)_2NCOC_6H_5 + HCl$ (amina 2° w reakcji np. z chlorkiem benzoilu daje pochodną *N*-benzoilową, która jest nierozpuszczalna w rozc. kwasie, amina 3° nie ulega reakcji z chlorkiem benzoilu).
- e) $C_6H_5N(CH_3)_2 + NaNO_2 + HCl \longrightarrow p\text{-ON}C_6H_4N(CH_3)_2 + NaCl + H_2O$ (3° amina aromatyczna ulega reakcji C-nitrozowania w pierścieniu, dając krystaliczny związek o barwie pomarańczowej – w środowisku H^+ – lub szmaragdowej w środowisku zasadowym; 3° amina alifatyczna nie ulega takiej reakcji).
- f) $(CH_3)_4N^+Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl\downarrow$ (w przypadku wodorotlenku tetraetyloamoniowego nie obserwujemy wytrącania osadu chlorku srebra).

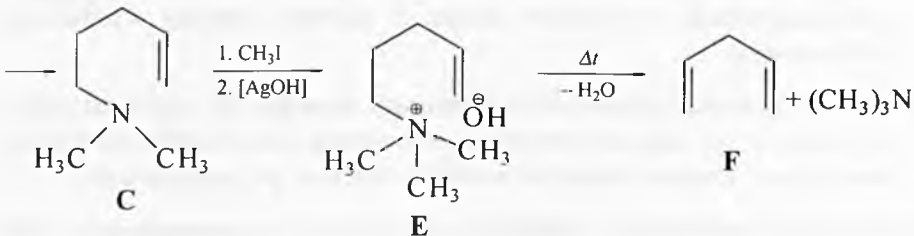
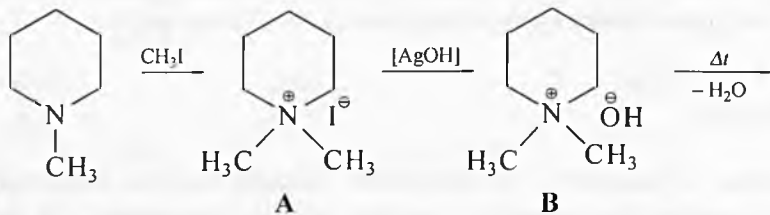
Zadanie 12.24

- a) Mieszaninę wytrząsamy z rozcieńczonym kwasem solnym, ekstrahujemy eterem i rozdzielamy warstwy; z warstwy wodnej zawierającej sól aminy (po zubożeniu) wydzielamy aminę. Z warstwy eterowej wydzielamy cykloheksanol.
- b) Mieszaninę trzeba poddać reakcji acylowania (działając np. chlorkiem acetylu); amina 3° nie ulega acylowaniu, a więc można ją oddzielić przez wytrąsanie z rozc. kwasem solnym, a następnie odzyskać po zubożeniu.
- c) Mieszaninę ekstrahujemy najpierw rozcieńczonym kwasem solnym w celu oddzielenia aminy; pozostałość (nierozpuszczalną w kwasie) ekstrahujemy rozcieńczonym NaOH aq, w celu oddzielenia 2-naftolu; pozostałość (nierozpuszczalną w kwasie, ani w NaOH) stanowi naftalen. Z kwaśnego ekstraktu odzyskujemy aminę (przez zalkalizowanie), a z alkalicznego – 2-naftol (przez zakwaszenie).
- d) Mieszaninę traktujemy rozcieńczonym kwasem solnym; aminokwas tworzy sól amoniową, która rozpuszcza się w wodzie, natomiast kwas *p*-nitrobenzoesowy pozostaje nierozpuszczony.
- Z warstwy wodnej odzyskujemy aminokwas przez ostrożne zubożenie.

Zadanie 12.25



Zadanie 12.26



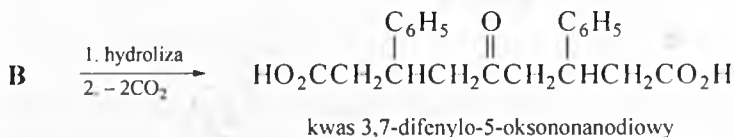
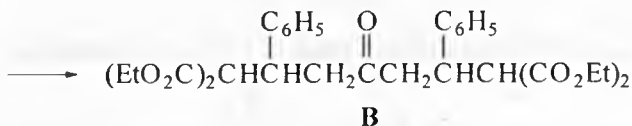
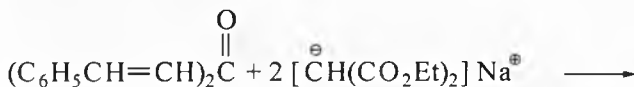
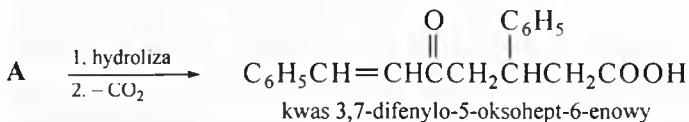
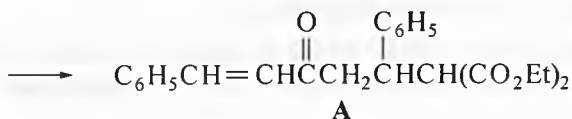
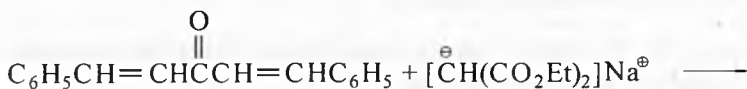
Nazwy związków: **A**: jodek *N,N*-dimetylopiperydyniowy, **B**: wodorotlenek *N,N*-dimetylopiperydyniowy, **C**: *N,N*-dimetylopent-4-enyloamina, **E**: wodorotlenek *N,N,N*-trimetylopent-4-enyloamoniowy, **F**: penta-1,4-dien.

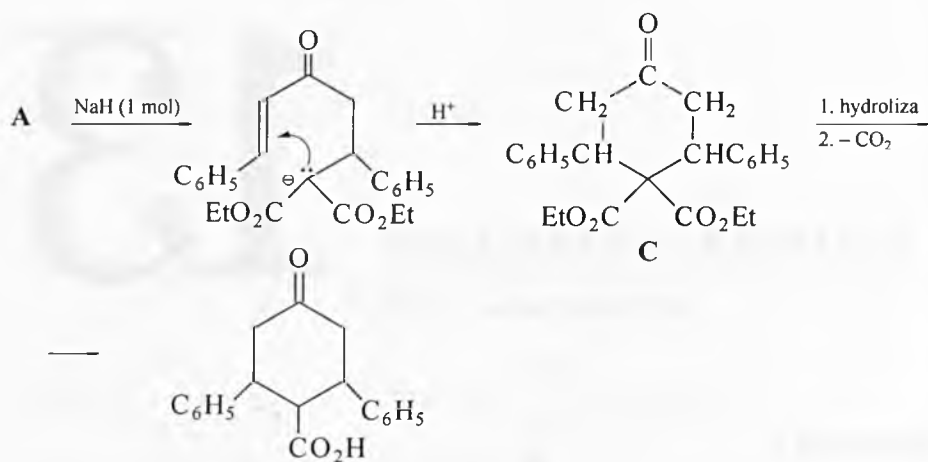
13

ZADANIA DODATKOWE

ROZWIĄZANIA ZADAŃ

Zadanie 13.1





kwasy 2,6-difenyl-4-oksocykloheksanokarboksylowy

Aby otrzymać związek **A**, należy do jednego mola dibenzylidenoacetonu dodać 1 mol soli sodowej malonianu dietylu.

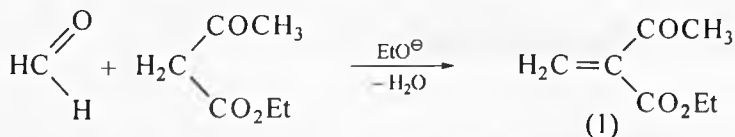
Aby otrzymać związek **B**, należy wytworzyć sól sodową z dwóch moli malonianu dietylu, a następnie dodać 1 mol dibenzylidenoacetonu.

Związek **C** powstaje ze związku **A** w wyniku wewnątrzcząsteczkowej addycji Michaela; do związku **A** należy dodać wodorek sodu (1 mol) i kontynuować reakcję do utworzenia związku **C**.

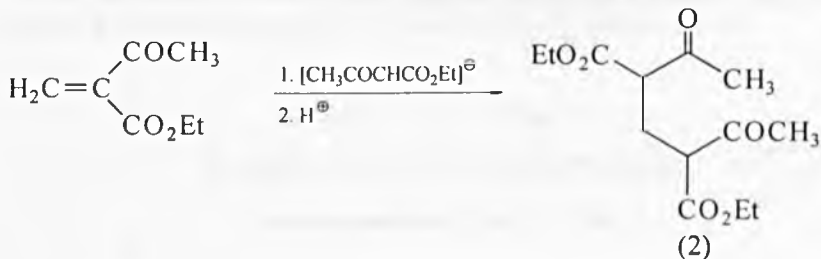
Zadanie 13.2

Synteza obejmuje kilka etapów:

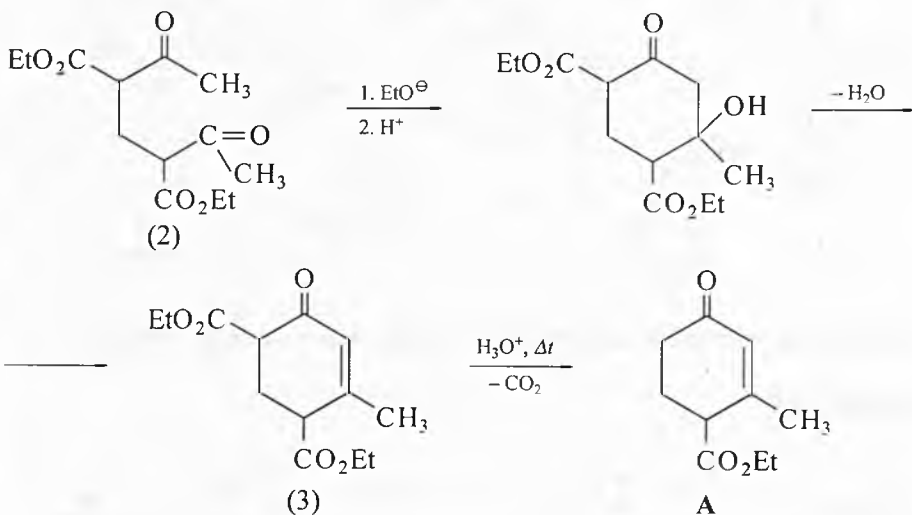
I etap – kondensacja typu aldolowego (acetylooctan + formaldehyd) daje produkt (1)



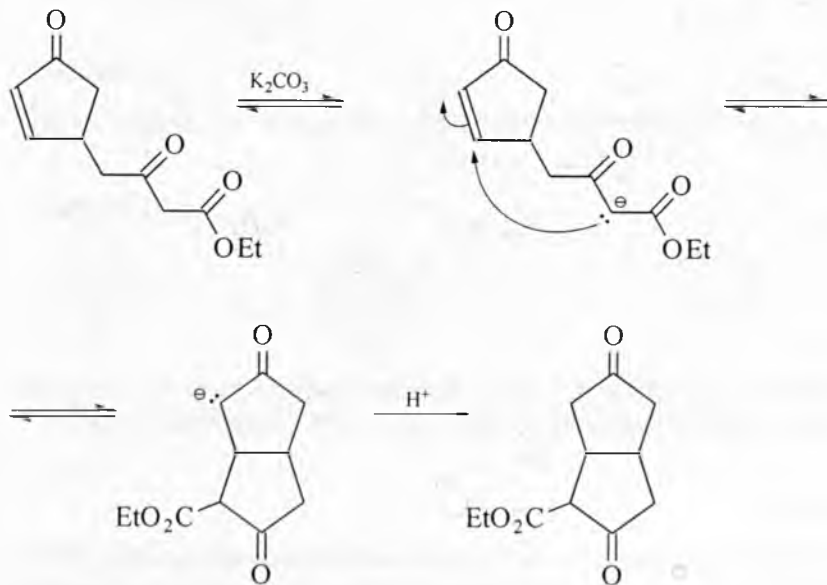
II etap – addycja Michaela – acetylooctan etylu + produkt (1) – daje produkt (2)



III etap – wewnątrzcząsteczkowa kondensacja aldolowa związku (2) daje produkt (3); po hydrolizie i dekarboksylacji związku (3) uzyskuje się ester Hagemanna

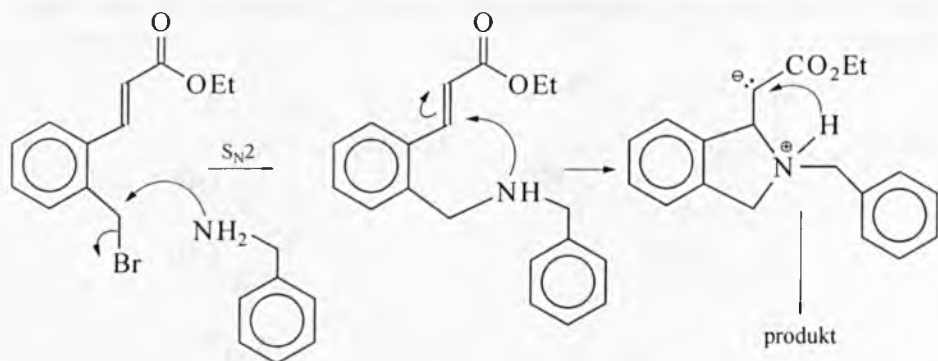


Zadanie 13.3



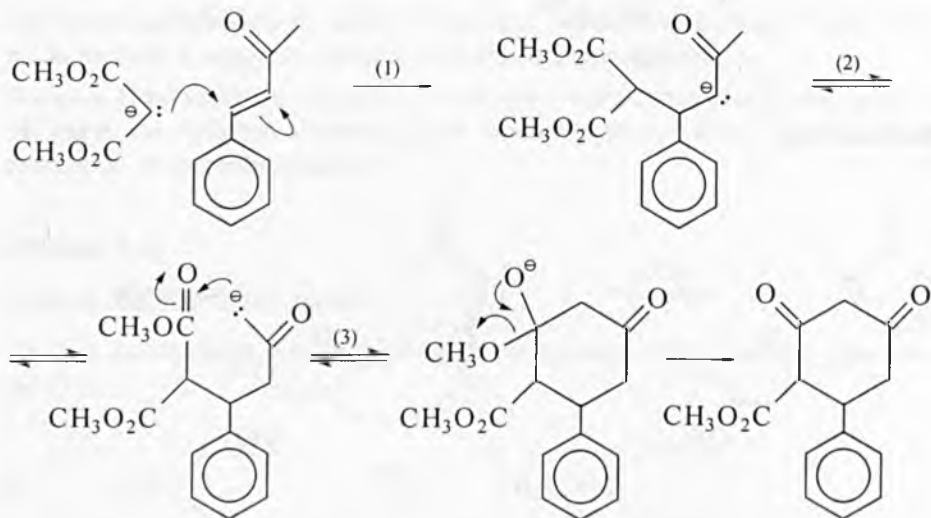
Reakcja polega na generowaniu karboanionu i jego wewnątrzcząsteczkowej addycji Michaela do układu „enonowego”.

Zadanie 13.4



Pierwszy etap to reakcja substytucji S_N2 , drugi etap – addycja Michaela.

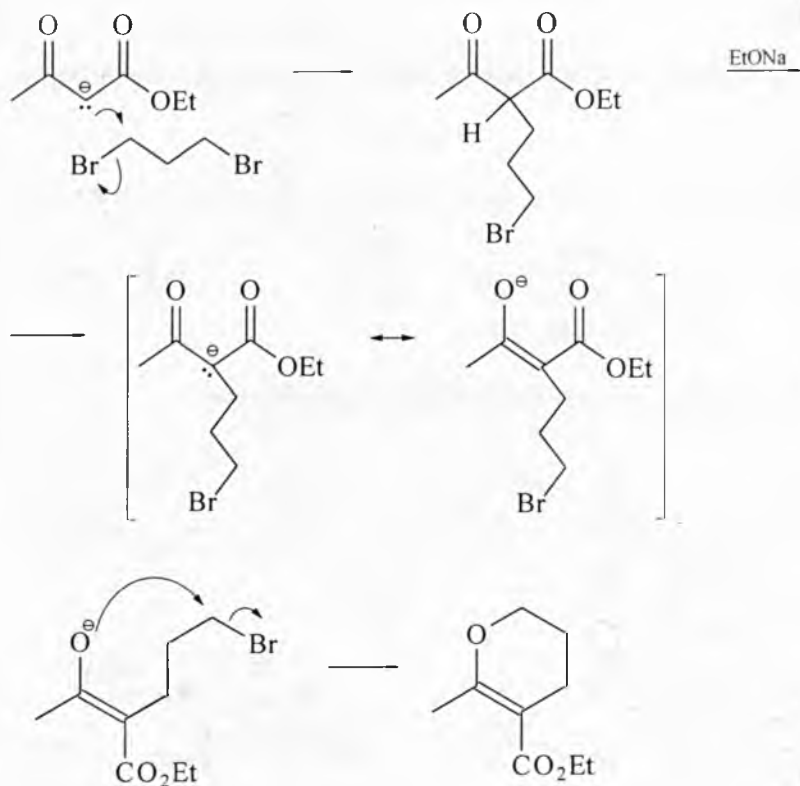
Zadanie 13.5



Synteza obejmuje następujące reakcje: addycję Michaela (etap 1), przegrupowanie anionu enolanowego (etap 2) oraz kondensację Dieckmanna (etap 3).

Zadanie 13.6

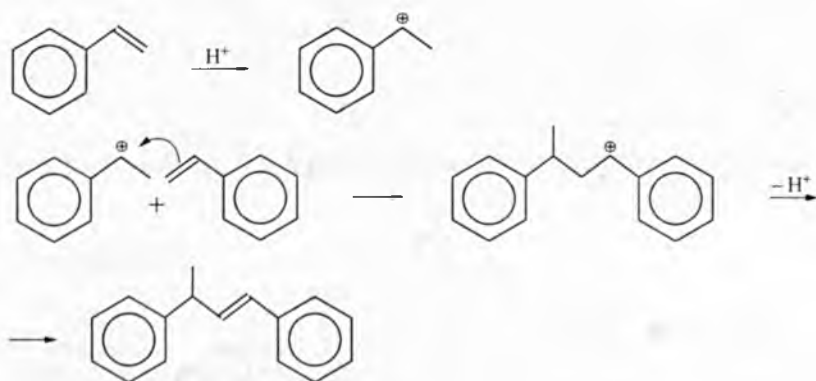
Synteza obejmuje dwa etapy: I – C-alkilowanie anionu enolanowego acetylooctanu etylu, a II etap – to O-alkilowanie anionu enolanowego otrzymanego z produktu powstałego w pierwszym etapie reakcji (C-alkilowanie w drugim etapie prowadziłoby do zamknięcia pierścienia 4-członowego, dlatego nie zachodzi).



Zadanie 13.7

Jest to reakcja S_N1 zachodząca z przegrupowaniem allilowym.

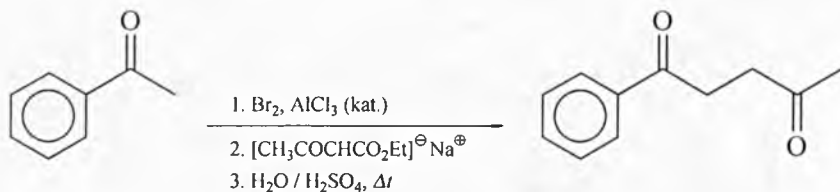
Zadanie 13.8



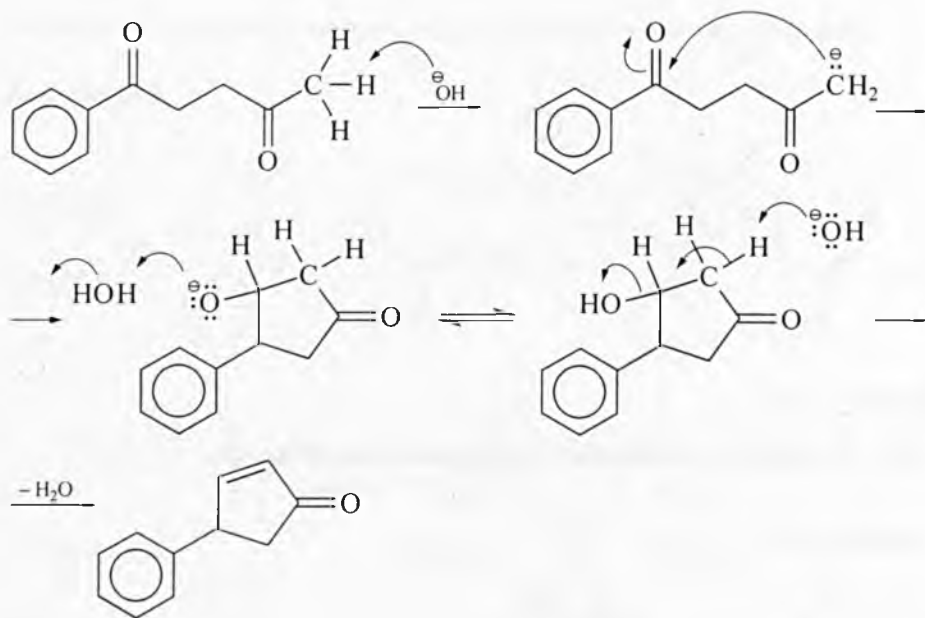
Reakcja polega na addycji karbokationu do wiązania $C=C$ w łańcuchu bocznym.

Zadanie 13.9

Pierwszy etap syntezy to C-alkilowanie anionu enolanowego acetylooctanu etylu.

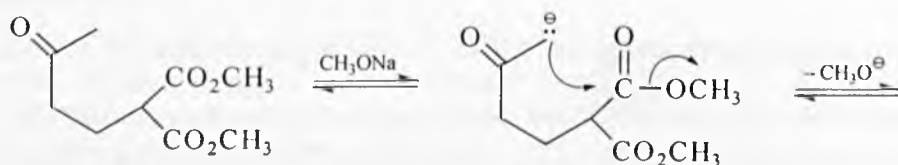


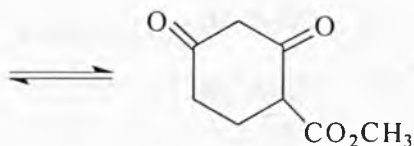
Drugi etap – to wewnątrzcząsteczkowa kondensacja aldolowa.



Zadanie 13.10

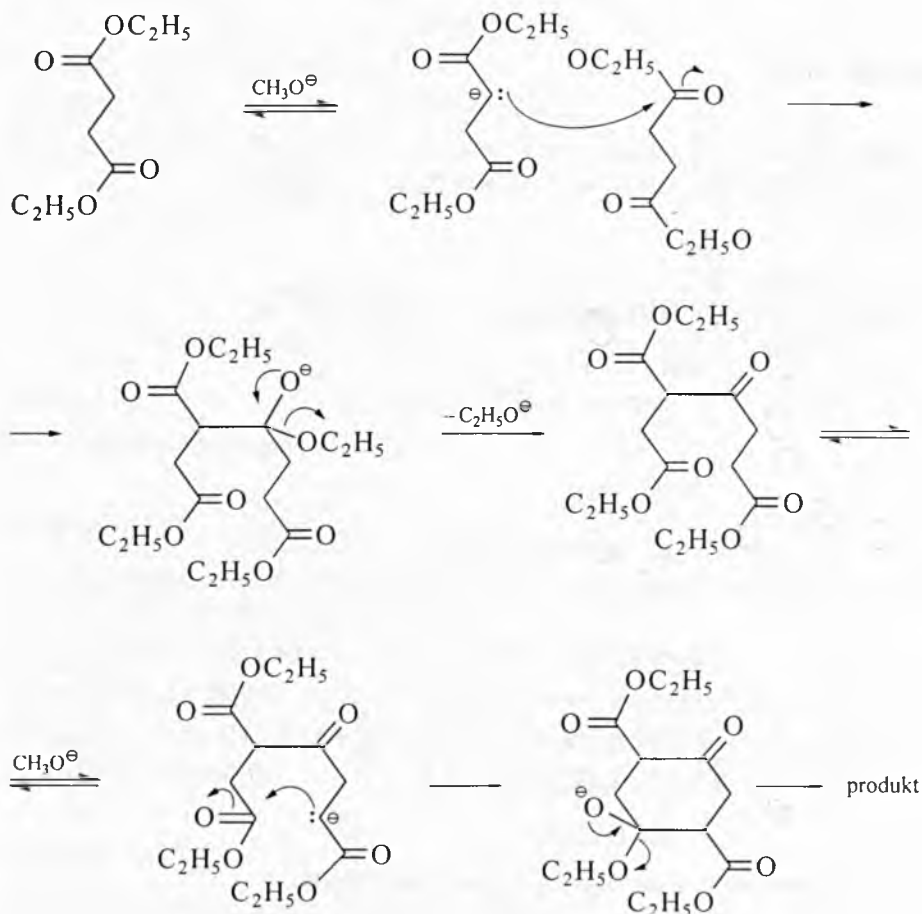
a) Jest to reakcja kondensacji Dieckmanna; karboanion jest generowany z grupy CH_3 .



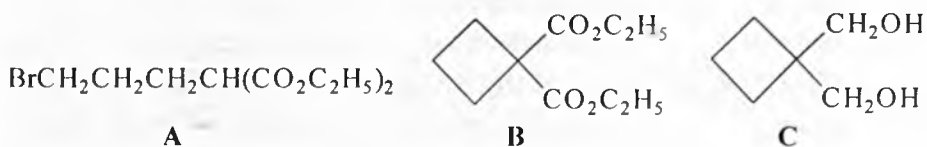


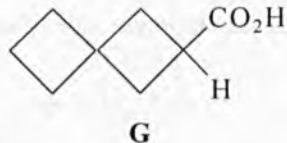
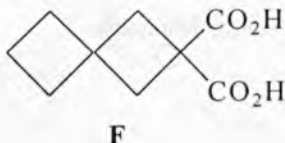
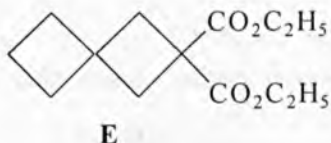
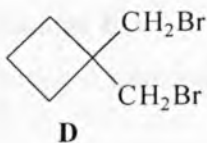
b) 3-Oksobutylomalonian dimetylu należy otrzymać w reakcji Michaela.

Zadanie 13.11

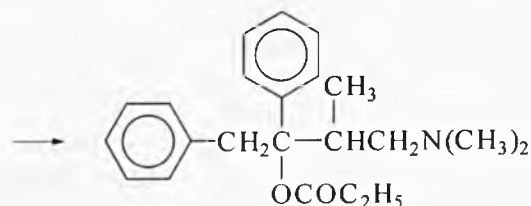
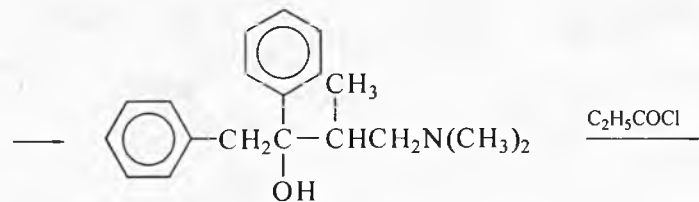
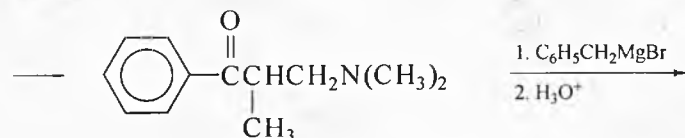
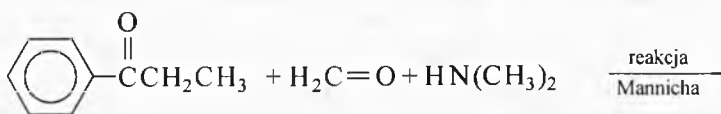


Zadanie 13.12





Zadanie 13.13



Przedstawiono jedną z możliwych syntez DARVONU.

Zadanie 13.14

A: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$
bromek benzylu

B: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$
kwas fenyloctowy

C: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl}$
chlorek fenacetylu

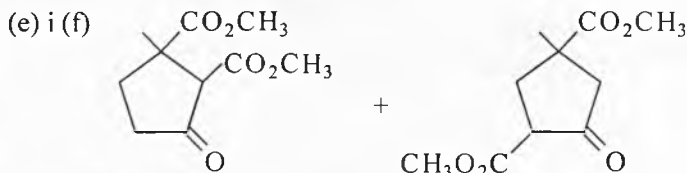
D: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
fenyloctan etylu

E: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$
fenylmalonian dietylu

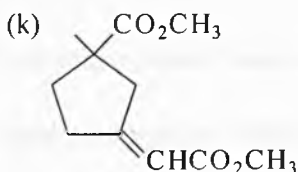
F: $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$
etylofenylmalonian dietylu

Zadanie 13.15

- (a) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$, (b) $\text{KMnO}_4, \text{HO}^-; \text{H}_3\text{O}^+$, (c) $\text{CH}_3\text{OH}, \text{H}^+$,
(d) CH_3ONa , a następnie H^+ ,



- (g) HO^- , H_2O , a następnie H_3O^+ ,
(h) Δt , $(-\text{CO}_2)$, (i) $\text{CH}_3\text{OH}, \text{H}^+$,
(j) $\text{Zn}, \text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 / \text{Et}_2\text{O}$, a następnie H_3O^+ (reakcja Reformatsky'ego),



- (l) H_2 / Pt , (m) CH_3ONa , a następnie H^+ ,
(n) 2NaNH_2 a następnie $2 \text{CH}_3\text{I}$.

Zadanie 13.16

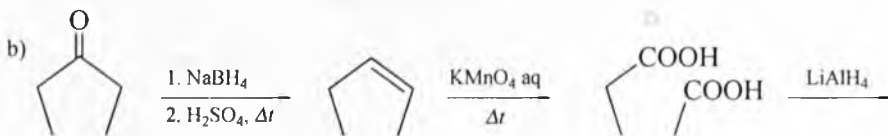
W toku syntezy należy wykonać dwukrotnie kondensację aldolową (np. jeden z możliwych przykładów postępowania):

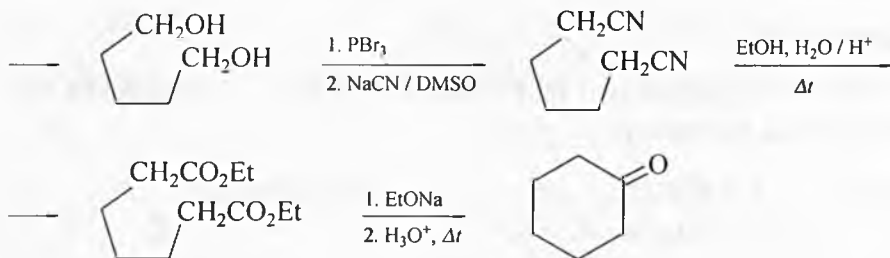
- 1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO} + \text{H}_2\text{O}$
2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO} + \text{CH}_2=\text{CHCHO} \longrightarrow \text{produkt} + \text{H}_2\text{O}$

Przedtem trzeba otrzymać odpowiednie związki karbonylowe ze wskazanych w zadaniu substratów.

Zadanie 13.17

Wszystkie przekształcenia polegają na „otwarciu” pierścienia i następnej cyklizacji uzyskanej pochodnej (ewentualnie po jej przekształceniu). Przykładowe postępowanie:



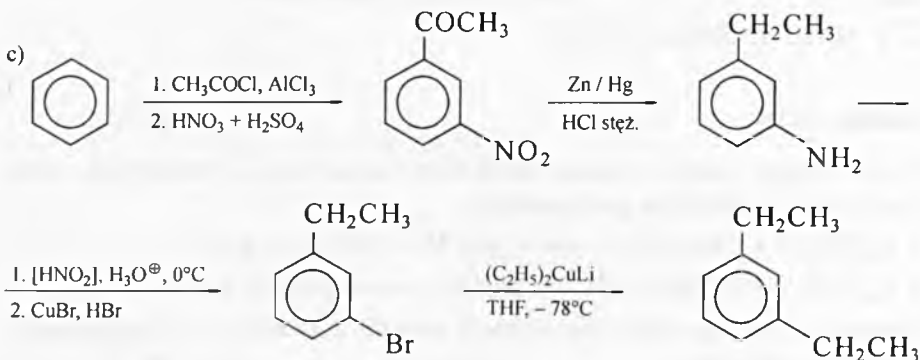


Zadanie 13.18

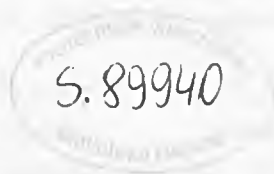
Kumaryna jest laktonem kwasu kumarynowego, który należy otrzymać w reakcji Perkina lub w reakcji kondensacji typu aldolowego.

Zadanie 13.19

- a) W jednym z etapów syntezy należy zastosować związek miedziorganiczny $[(\text{R}_2\text{Cu})\text{Li}]$.
- b) Zauważ, że produkt jest β -ketoestrem – należy zatem wykorzystać kondensację Claisena.



Podany cykl reakcji jest jedną z możliwych dróg syntezy *m*-dietylobenzenu; zastanów się nad innymi sposobami wykonania tej syntezy.



BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Warszawskiej

CH-S.005790

Biblioteka Wydz. Chemicznego



403000000030585

Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej
prezentuje pełną ofertę swoich publikacji w Internecie pod adresem

<http://www.wpw.pw.edu.pl>

Zapraszamy do księgarń

- naukowo-technicznych na terenie całego kraju
- uczelni technicznych na terenie całego kraju

a także księgarń na terenie Politechniki Warszawskiej

- ul. Noakowskiego 18/20
- w Gmachu Głównym PW, Pl. Politechniki 1
- w Gmachu Architektury, ul. Koszykowa 55
- w Gmachu Wydziału Samochodów i Maszyn Roboczych, ul. Narbutta 84

oraz

- Księgarni Akademickiej w Płocku, ul. Łukasiewicza 17

Oficyna Wydawnicza PW prowadzi również sprzedaż wysyłkową

tel. 0-22 234-75-03

fax 0-22 234-70-60

e-mail: oflcyna@wpw.pw.edu.pl

**Publikacje Oficyny Wydawniczej Politechniki Warszawskiej
i jej katalogi wydawnicze dostępne są w wypożyczalniach
oraz czytelnich bibliotek uczelnianych**



ISBN 83-7207-654-5



9 788372 076540