

# SPIS TREŚCI

Od autorów . . . . .	13
Przedmowa . . . . .	15

## CZĘŚĆ I

### Co należy wiedzieć przed przystąpieniem do pracy eksperymentalnej w laboratorium chemii organicznej

<b>1. Praca i zasady bezpieczeństwa w laboratorium chemicznym . . . . .</b>	<b>19</b>
1.1. Regulamin organizacyjny ćwiczeń laboratoryjnych w pracowni chemii organicznej Wydziału Chemii UAM . . . . .	19
1.2. Zalecenia ogólne . . . . .	20
1.3. Postępowanie w razie wypadku . . . . .	23
1.4. Oznaczenia na odczynnikach . . . . .	28
1.5. Oznaczenia spotykane na gaśnicach . . . . .	37
<b>2. Techniki laboratoryjne . . . . .</b>	<b>39</b>
2.1. Pomiary . . . . .	39
2.2. Sprzęt laboratoryjny . . . . .	42
2.3. Podstawowe techniki laboratoryjne . . . . .	59
Literatura . . . . .	102
<b>3. Bazy danych i użyteczne oprogramowanie dla chemika organika . . . . .</b>	<b>103</b>
3.1. Bazy danych płatne . . . . .	104
3.2. Bazy danych bezpłatne . . . . .	105

## CZĘŚĆ II

### Preparatyki

Mapy przekształceń syntetycznych . . . . .	111
Preparaty jednoetapowe . . . . .	129

<b>1. Addycja do wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel</b> . . . . .	137
1.1. Otrzymywanie chlorków alkilów . . . . .	138
1.2. Uwodnienie alkenów . . . . .	139
1.3. Otrzymywanie alkoholi metodą hydroborowania . . . . .	140
1.4. Otrzymywanie dibromopochodnych . . . . .	141
1.5. Otrzymywanie bromohydrin i ich pochodnych . . . . .	142
1.6. Otrzymywanie wycylnalnych dioli . . . . .	143
1.7. Addycja do wiązania potrójnego . . . . .	144
1.1.1. ( <i>R</i> )-5-(2-Chloroprop-2-ylo)-2-metylocykloheks-2-en-1-on (addycja HCl do karwonu) . . . . .	148
1.2.1. <i>rac</i> -( <i>R</i> )-Heksan-2-ol . . . . .	150
1.3.1. <i>rac</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> )-2-Fenylocykloheksanol . . . . .	152
1.3.2. 2,3-Dihydro-1 <i>H</i> -inden-2-ol (indan-2-ol) . . . . .	154
1.4.1. <i>rac</i> -( <i>R</i> )-1,2-Dibromo-1-fenyloetan (dibromostyren) . . . . .	156
1.4.2. <i>rac</i> -(3 <i>R</i> ,4 <i>S</i> )-3,4-Dibromo-4-fenylobutan-2-on (dibromek benzylidenoacetonu) . . . . .	158
1.4.3. <i>rac</i> -(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )-2,3-Dibromo-1,3-difenylopropan-1-on (dibromek benzalacetofenonu) . . . . .	160
1.4.4. (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> )-1,2-Dibromo-1,2-difenyloetan (dibromostilben) . . . . .	162
1.4.5. Kwas <i>rac</i> -(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )-2,3-dibromo-3-fenylopropionowy . . . . .	164
1.5.1. <i>rac</i> -( <i>R</i> )-1-Bromo-2-fenylopropan-2-ol . . . . .	168
1.5.2. <i>rac</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> )-2-Bromo-1-fenylocykloheksanol . . . . .	170
1.5.3. <i>rac</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> )-2-Bromo-1,2-difenyloetan (erytro-2-bromo-1,2-difenyloetan) . . . . .	172
1.5.4. <i>rac</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-2-Bromo-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -inden-1-ol (1-hydroksy-2-bromoindan) . . . . .	174
1.5.5. <i>rac</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-2-Bromo-1-metoksy-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -inden (1-metoksy-2-bromoindan) . . . . .	176
1.5.6. <i>rac</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> )-1-Bromo-1,2-difenylo-2-metoksyetan (1-metoksy-2-bromostilben) . . . . .	178
1.6.1. 1,2-Dihydroksycykloheksan (cykloheksano-1,2-diol) . . . . .	180
1.6.2. <i>rac</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-1,2-Dihydroksycykloheksan ( <i>trans</i> -1,2-dihydroksycykloheksan, <i>trans</i> -cykloheksano-1,2-diol) . . . . .	182
1.7.1. Acetylobenzen (acetofenon) . . . . .	184
1.7.2. 1,2-Difenyloetan-2-on (2-fenyloacetofenon) . . . . .	186
<b>2. Reakcje rodnikowe w preparatyce organicznej</b> . . . . .	189
2.1. Kwas 4-(bromometylo)benzoesowy (kwas $\alpha$ -bromo- <i>p</i> -toluilowy) . . . . .	192
2.2. <i>rac</i> -( <i>R</i> )-1-Bromo-1-fenyloetan . . . . .	194
2.3. 2,3-Dimetylobutano-2,3-diol (hydrat pinakolu) . . . . .	196
2.4. <i>rac</i> -(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-2,3-Difenylobutano-2,3-diol . . . . .	200
<b>3. Reakcja substytucji nukleofilowej przy nasyconym atomie węgla</b> . . . . .	203
3.1. Jednocząsteczkowa substytucja nukleofilowa $S_N1$ . . . . .	203
3.2. Dwucząsteczkowa substytucja nukleofilowa $S_N2$ . . . . .	205
3.1.1. 2-Chloro-2-metylopropan (chlorek <i>t</i> -butylu) . . . . .	216
3.1.2. Chlorek tritylu . . . . .	218
3.1.3. Trifenyloetan . . . . .	220
3.1.4. Azydek tritylu (azydotrifenyloetan) . . . . .	222
3.1.5. Eter metylo-2-trifenyloetylowy (eter metylo-2-tritylowy) . . . . .	226

3.2.1. <i>rac</i> -( <i>R</i> )-2-Chloro-2-fenylooctan etylu . . . . .	228
3.2.2. <i>rac</i> -( <i>R</i> )-2-Chloro-2-fenyloacetofenon (chlorek desylu) . . . . .	230
3.2.3. 1-Chloro-2-metylopropan (chlorek izobutyli) . . . . .	232
3.2.4. 1-Jodo-3-metylobutan (jodek izoamylu) . . . . .	234
3.2.5. Tosylan (-)-(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-mentylu . . . . .	236
3.2.6. Eter allilowo-2-metoksyfenylowy (eter allilowy gwajakolu) . . . . .	238
3.2.7. Kwas 4-(metoksymetylo)benzoesowy (kwas $\alpha$ -metoksy- <i>p</i> -toluilowy) . . . . .	240
3.2.8. Eter metylowo-naft-2-ylowy (nerolina) . . . . .	242
3.2.9. <i>rac</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-1-Fenyl-1-hydroksy-2-(2-hydroksyetyloamino)etan . . . . .	246
3.2.10. <i>rac</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-2-Azydocykloheksanol . . . . .	248
3.2.11. Chlorek <i>N</i> -benzylcynchonidyniowy . . . . .	250
3.2.12. Bromek benzylotrifenylofosfoniowy . . . . .	252
3.2.13. Bromek 4-karboksybenzylotrifenylofosfoniowy . . . . .	254
<b>4. Reakcje eliminacji . . . . .</b>	<b>257</b>
4.1. Jednocząsteczkowa reakcja eliminacji E1 . . . . .	257
4.2. Dwucząsteczkowa reakcja eliminacji E2 . . . . .	259
4.1.1. 1,1-Difenyloeten (1,1-difenyloetylen) . . . . .	266
4.1.2. 1-Fenylocykloheks-1-en . . . . .	268
4.1.3. Cykloheksen . . . . .	270
4.1.4. 1,1,4,4-Tetrafenylbutadien . . . . .	272
4.2.1. ( <i>R</i> )-1-Metylo-4-izopropylcykloheks-3-en (ment-3-en) . . . . .	274
4.2.2. (3 <i>R</i> ,6 <i>S</i> )-3-metylo-6-(1-metyloetylo)cykloheksen [(3 <i>S</i> ,6 <i>R</i> )-ment-2-en] . . . . .	276
4.2.3. (2-Bromowinylo)benzen ( $\beta$ -bromostyren) . . . . .	278
4.2.4. Fenyloacetylen (metoda 1) . . . . .	280
4.2.5. Fenyloacetylen (metoda 2) . . . . .	282
4.2.6. Difenyloacetylen . . . . .	284
<b>5. Syntezy z wykorzystaniem związków Grignarda . . . . .</b>	<b>287</b>
5.1. Difenylometanol (benzhydrol) . . . . .	298
5.2. Trifenylometanol . . . . .	300
5.3. <i>rac</i> -1-Fenylocykloheksan-1-ol . . . . .	302
5.4. 1,1-Difenyloetanol . . . . .	304
5.5. Trifenylometanol . . . . .	306
5.6. 1,1,4,4-Tetrafenylbutano-1,4-diol . . . . .	308
5.7. Kwas benzoesowy . . . . .	310
5.8. <i>rac</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> )-2-Fenylocykloheksanol ( <i>trans</i> -2-fenylocykloheksan-1-ol) . . . . .	312
<b>6. Substytucja nukleofilowa w grupie karbonylowej, przebiegająca z utratą karbonylowego atomu tlenu . . . . .</b>	<b>315</b>
6.1. Acetal cykloheksanonu . . . . .	320
6.2. Bis-( <i>O</i> -izopropylideno)- <i>D</i> -mannitol . . . . .	322
6.3. Bis-( <i>O</i> -izopropylideno)- <i>D</i> -glukoza . . . . .	324
6.4. Acetal 3-nitrobenzaldehydu . . . . .	326
6.5. <i>N</i> -Benzylidenoanilina . . . . .	328

6.6. ( <i>E</i> )- <i>N</i> -Benzylidenometyloamina	330
6.7. <i>N</i> -(3-Nitrobenzylideno)anilina	331
6.8. Oksym cykloheksanonu	332
6.9. Oksym <i>D</i> -kamfory	334
6.10. Oksym benzofenonu	336
6.11. Fenylohydrazon cykloheksanonu	338
6.12. ( <i>E</i> )-1-Fenyl-2-(1-fenyletylideno)hydrazyna (fenylohydrazon acetofenonu)	340
6.13. Kwas 4-winylobenzoowy	342
<b>7. Substytucja nukleofilowa w grupie karbonylowej</b>	<b>343</b>
7.1. Synteza chlorków kwasowych	344
7.2. Synteza bezwodników kwasowych	345
7.3. Estryfikacja Fischera	345
7.4. Estryfikacja z wykorzystaniem DCC/DMAP	346
7.5. Estryfikacja z użyciem chlorków kwasowych	349
7.6. Estryfikacja z użyciem bezwodników kwasów karboksylowych	349
7.7. Synteza amidów i imidów	350
7.8. Hydroliza estrów i amidów	351
7.1.1. Dichlorek tereftaloilu	354
7.1.2. Dichlorek sukcylnyłu	356
7.2.1. Bezwodnik bursztynowy	357
7.3.1. Otrzymywanie estrów kwasów karboksylowych metodą Fischera (przepis ogólny)	358
7.3.2. Octan izopentylu (octan izoamylu)	360
7.3.3. Bursztynian dietylu	362
7.3.4. Salicylan izopentylu (salicylan izoamylu)	364
7.3.5. 4-Hydroksybenzoesan metylu (metylparaben)	366
7.3.6. Nikotynian etylu	368
7.4.1. Przepis ogólny na syntezę estrów z wykorzystaniem DCC/DMAP	370
7.5.1. Tereftalan dimetylu	372
7.5.2. Bursztynian dietylu	374
7.5.3. Benzoesan etylu	376
7.5.4. Nikotynian etylu	378
7.6.1. Kwas 2-acetoksybenzoowy (kwas acetylosalicylowy, aspiryna)	380
7.6.2. 1,2,3,4,6-Penta- <i>O</i> -acetylo- $\alpha$ - <i>D</i> -glukopiranoza	382
7.7.1. <i>N</i> -Benzoiloglicyna (kwas hipurowy)	384
7.7.2. <i>N</i> -Fenylacetamid (acetanilid)	386
7.7.3. 4-Hydroksyacetanilid (paracetamol)	388
7.7.4. 2-Hydroksybenzamid (salicylamid)	390
7.7.5. Nikotynoamid (amid kwasu nikotynowego, witamina B <sub>3</sub> )	392
7.7.6. <i>N</i> -Fenylmaleimid	394
7.8.1. Kwas 3-nitrobenzoowy (kwas <i>m</i> -nitrobenzoowy)	396
7.8.2. Kwas tetradekanowy (kwas mirystynowy)	398
7.8.3. 4-Nitroanilina ( <i>p</i> -nitroanilina)	400

<b>8. Aromatyczna substytucja elektrofilowa (<math>S_EAr</math>)</b> . . . . .	403
8.1. Nitrowanie związków aromatycznych . . . . .	408
8.2. Sulfonowanie związków aromatycznych . . . . .	412
8.3. Halogenowanie związków aromatycznych . . . . .	414
8.4. Acylowanie Friedela–Craftsa . . . . .	417
8.5. Alkilowanie Friedela–Craftsa . . . . .	419
8.1.1. 4-Bromonitrobenzen ( <i>p</i> -nitrobromobenzen) . . . . .	422
8.1.2. 2,4-Dinitrobromobenzen . . . . .	424
8.1.3. 4-Nitroacetanilid ( <i>p</i> -nitroacetanilid) . . . . .	426
8.1.4. Aldehyd 3-nitrobenzoesowy ( <i>m</i> -nitrobenzaldehyd) . . . . .	428
8.1.5. 3-Nitrobenzoesan metylu/etylu ( <i>m</i> -nitrobenzoesan metylu/etylu) . . . . .	430
8.1.6. Kwas 5-nitrobarbiturowy . . . . .	434
8.1.7. Kwas 3,5-dinitrobenzoesowy . . . . .	436
8.2.1. Kwas 4-metylobenzenosulfonowy (kwas <i>p</i> -toluenosulfonowy) . . . . .	438
8.2.2. Kwas 4-aminobenzenosulfonowy (kwas sulfanilowy) . . . . .	440
8.3.1. 4-Bromoacetanilid ( <i>p</i> -bromoacetanilid) . . . . .	442
8.3.2. 2,4,6-Tribromoanilina . . . . .	444
8.3.3. 2,4,6-Tribromofenol . . . . .	446
8.3.4. Aldehyd 2,5-dibromotereftalowy . . . . .	448
8.3.5. 4-Jodoanilina ( <i>p</i> -jodoanilina) . . . . .	450
8.4.1. Kwas 4-(4-bromofenilo)-4-oksobutanowy [kwas 3-(4-bromobenzoilo)propanowy] . . . . .	452
8.5.1. 4,4'-(Cykloheksano-1,1-dylo)difenol (bisfenol Z) . . . . .	454
8.5.2. 4-(Trifenylometrylo)anilina ( <i>p</i> -trityloanilina) . . . . .	456
8.5.3. 4-(Trifenylometrylo)anilina ( <i>p</i> -trityloanilina) . . . . .	460
<b>9. Aromatyczna substytucja nukleofilowa (<math>S_NAr</math>)</b> . . . . .	463
9.1. <i>N</i> -(2,4-Dinitrofenylo)glicynian etylu . . . . .	468
9.2. 2,4-Dinitrofenylohydrazyna . . . . .	470
9.3. 2,4-Dinitro- <i>N</i> -fenyloanilina . . . . .	472
9.4. 1-(2,4-Dinitrofenylo)piperydyna . . . . .	474
<b>10. Sole diazoniowe i ich zastosowanie w syntezie organicznej</b> . . . . .	477
10.1. Podstawienie soli diazoniowych . . . . .	478
10.2. Sprzęganie soli diazoniowych – barwniki diazowe . . . . .	481
10.1.1. Kwas 2-chlorobenzoesowy . . . . .	484
10.1.2. 4-Jodonitrobenzen ( <i>p</i> -jodonitrobenzen) . . . . .	486
10.1.3. Kwas 2-jodobenzoesowy . . . . .	488
10.1.4. 2-Azydotereftalan dimetylu . . . . .	490
10.1.5. 3-Nitrofenol ( <i>m</i> -nitrofenol) . . . . .	492
10.1.6. 1,3,5-Tribromobenzen . . . . .	494
10.2.1. Oranz metylowy {[4-(4-dimetyloaminofenilo)azo]benzenosulfonian sodu, heliantyna} . . . . .	496
10.2.2. Żółcień alizarynowa {sól sodowa kwasu 5-[(3-nitrofenylo)azo]salicylowego} . . . . .	500
10.2.3. Czerwień <i>p</i> -nitroanilinowa [1-( <i>p</i> -nitrofenyloazo)naft-2-ol, czerwień para] . . . . .	502

<b>11. Podstawowe reakcje kondensacji związków karbonylowych</b>	505
11.1. 1,3-Difenyloprop-2-en-1-on (benzylidenoacetofenon, chalkon)	514
11.2. ( <i>E</i> )-4-Fenylobut-3-en-2-on (benzylidenoaceton)	516
11.3. Dibenzylidenoaceton	518
11.4. Kwas <i>trans</i> -cynamonowy	520
11.5. Kwas barbiturowy	522
11.6. Kwas benzylidenobarbiturowy	524
11.7. 4-Benzylideno-2-fenyloksazol-5-on	525
11.8. Acetylooctan etylu	526
11.9. Cynamonian etylu	528
11.10. Alkohol benzyloowy i kwas benzoesowy	530
11.11. Alkohol 4-metylobenzyloowy (alkohol <i>p</i> -metylobenzyloowy)	534
<b>12. Wybrane reakcje alkilowania enolanów</b>	537
12.1. Reakcje alkilowania malonianu dietylu i kwasu malonowego	539
12.2. Reakcje alkilowania acetylooctanu etylu	542
12.2.1. Ester dietylowy kwasu cyklobutano-1,1-dikarboksylowego	544
12.2.2. Kwas cyklopropano-1,1-dikarboksylowy	546
12.2.3. Kwas cykloheksano-1,1-dikarboksylowy	548
12.2.4. Kwas 3,3,3-trifenylopropionowy	550
12.2.1. 2-Acetyloheksanian etylu (2-acetylokapronian etylu)	552
12.2.2. Heptan-2-on	554
<b>13. Utlenianie związków organicznych</b>	561
13.1. Utlenianie węglowodorów (wiązania C–H)	565
13.2. Utlenianie alkoholi	566
13.3. Utlenianie z rozszczepieniem szkieletu węglowego	569
13.1.1. Kwas 4-nitrobenzoesowy (kwas <i>p</i> -nitrobenzoesowy)	572
13.1.2. Kwas 2-chlorobenzoesowy (kwas <i>o</i> -chlorobenzoesowy)	574
13.1.3. Kwas nikotynowy (kwas pirydyno-3-karboksylowy)	576
13.1.4. Aldehyd 4-nitrobenzoesowy (aldehyd <i>p</i> -nitrobenzoesowy)	578
13.1.5. 1,4-Naftochinon	580
13.1.6. Antrachinon	582
13.2.1. Dekan-1-al	584
13.2.2. (2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-2-Izopropyl-5-metylocykloheksanon [(–)-menton]	586
13.2.3. Benzofenon	588
13.2.4. Maślan <i>n</i> -butylu	590
13.3.1. Kwas homoftalowy	592
13.3.2. Aldehyd ( <i>R</i> )-2,3- <i>O</i> -izopropylidenglicerynowy	594
13.3.3. 1,2- <i>O</i> -Izopropylideno- $\alpha$ - <i>D</i> -ksylo-pentodialdo-1,4-furanoza	596
<b>14. Redukcja związków organicznych</b>	599
14.1. Redukcja związków organicznych zawierających grupę karbonylową	600
14.2. Redukcja związków organicznych zawierających azot w grupie funkcyjnej (imin, związków nitrowych i azydów)	604

14.3. Redukcja związków organicznych zawierających wiązanie wielokrotne węgiel-węgiel	608
14.1.1. (S)-1,2-O-Izopropylidenglicerol	610
14.1.2. 1,2-O-Izopropylideno- $\alpha$ -D-ksylofuranaza	612
14.1.3. Difenylometanol (benzhydrol)	614
14.1.4. Cykloheksanol	616
14.1.5. 1-Fenyletanol	618
14.1.6. Izoborneol	620
14.2.1. N-Benzyloanilina	622
14.2.2. N-(3-Nitrobenzylo)anilina	624
14.2.3. Anilina	626
14.2.4. 5-Aminopirymidyno-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i> )-trion (kwas aminobarbiturowy, uramil)	628
14.2.5. Kwas 4-aminobenzoesowy (kwas <i>p</i> -aminobenzoesowy)	630
14.2.6. 3-Nitroanilina ( <i>m</i> -nitroanilina)	632
14.2.7. Trifenylometyloamina (trityloamina)	634
<b>15. Reakcja Dielsa-Aldera</b>	637
15.1. Cyklopentadien	642
15.2. Bezwodnik kwasu <i>endo</i> -norborn-5-eno-2,3-dikarboksylowego	643
15.3. Bezwodnik kwasu <i>endo</i> -7-oksabicyklo[2.2.1]hept-2-eno-5,6-dikarboksylowego	644
15.4. Bezwodnik kwasu <i>cis</i> -9,10-dihydro-9,10-etanoantraceno-11,12-dikarboksylowego	646
15.5. Kwas 5-metylo-3-okso-1,3,3a,4,5,7a-heksahydroizobenzofurano-4-karboksylowy	648
15.6. ( <i>cis,cis,cis</i> )-3a,4-Dihydro-3-hydroksy-3 <i>H</i> -cyklopenta[b]furan-2(6a <i>H</i> )-on	650
15.7. ( $\pm$ )-2,3,5,6 Dibezwodnik kwasu 8-fenilo-(4 <i>ar</i> )-1,2,3,4,4a,5,6,7-oktahydro-1 <i>t</i> ,4 <i>t</i> -etynylnaftaleno-2 <i>t</i> ,3 <i>t</i> ,5 <i>t</i> ,6 <i>t</i> -tetrakarboksylowego	652
15.8. Bezwodnik 1,2,3,6-tetrahydroftalowy	654
<b>16. Przegrupowania związków organicznych</b>	657
16.1. 3,3-Difenylobutan-2-on	664
16.2. 3,3-Dimetylobutanon (pinakolina, pinakolon)	665
16.3. Kwas 2-hydroksy-2,2-difenylooctowy (kwas benzylowy)	666
16.4. Kaprolaktam	668
16.5. N-Fenylbenzamid (benzanilid)	672
16.6. Kwas antranilowy	674