

SPIS TREŚCI

Od autorów	13
Przedmowa	15

CZĘŚĆ I

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

1. Praca i zasady bezpieczeństwa w laboratorium chemicznym	19
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
2. Techniki laboratoryjne	39
2.1. Pomiary	39
2.2. Sprzęt laboratoryjny	42
2.3. Podstawowe techniki laboratoryjne	59
Literatura	102
3. Bazy danych i użyteczne oprogramowanie dla chemika organika	103
3.1. Bazy danych płatne	104
3.2. Bazy danych bezpłatne	105

CZĘŚĆ II

Preparatyki

Mapy przekształceń syntetycznych	111
Preparaty jednoetapowe	129

1. Addycja do wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel	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 bromohydryn i ich pochodnych	142
1.6. Otrzymywanie wycinalnych dioli	143
1.7. Addycja do wiązania potrójnego	144
1.1.1. (R)-5-(2-Chloroprop-2-yl)-2-metylocykloheks-2-en-1-on (addycja HCl do karwonu)	148
1.2.1. <i>rac</i> -(R)-Heksan-2-ol	150
1.3.1. <i>rac</i> -(1R,2S)-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> -(R)-1,2-Dibromo-1-fenyletan (dibromostyren)	156
1.4.2. <i>rac</i> -(3R,4S)-3,4-Dibromo-4-fenylbutan-2-on (dibromek benzylidenoacetonu)	158
1.4.3. <i>rac</i> -(2R,3S)-2,3-Dibromo-1,3-difenylopropan-1-on (dibromek benzalacetofenonu)	160
1.4.4. (1R,2S)-1,2-Dibromo-1,2-difenyloetan (dibromostilben)	162
1.4.5. Kwas <i>rac</i> -(2R,3S)-2,3-dibromo-3-fenylpropionowy	164
1.5.1. <i>rac</i> -(R)-1-Bromo-2-fenylpropan-2-ol	168
1.5.2. <i>rac</i> -(1R,2S)-2-Bromo-1-fenylocykloheksanol	170
1.5.3. <i>rac</i> -(1R,2S)-2-Bromo-1,2-difenyloetanol (<i>erythro</i> -2-bromo-1,2-difenyloetanol)	172
1.5.4. <i>rac</i> -(1R,2R)-2-Bromo-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -inden-1-ol (1-hydroksy-2-bromoidan)	174
1.5.5. <i>rac</i> -(1R,2R)-2-Bromo-1-metoksy-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -inden (1-metoksy-2-bromoidan)	176
1.5.6. <i>rac</i> -(1R,2S)-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> -(1R,2R)-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-fenylacetofenon)	186
2. Reakcje rodnikowe w preparatyce organicznej	189
2.1. Kwas 4-(bromometylo)benzoesowy (kwas α -bromo- <i>p</i> -toluilowy)	192
2.2. <i>rac</i> -(R)-1-Bromo-1-fenyletan	194
2.3. 2,3-Dimetylobutano-2,3-diol (hydrat pinakolu)	196
2.4. <i>rac</i> -(2R,3R)-2,3-Difenylobutano-2,3-diol	200
3. Reakcja substytucji nukleofilowej przy nasyconym atomie węgla	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. Trifenylometanol	220
3.1.4. Azydek tritylu (azydotrifenyloetan)	222
3.1.5. Eter metylowo-trifenylometylowy (eter metylowo-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 izobutyłu)	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 α -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-Fenylo-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 benzylotrifenylfosfoniowy	252
3.2.13. Bromek 4-karboksybenzylotrifenylfosfoniowy	254
4. Reakcje eliminacji	257
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 (β -bromostyren)	278
4.2.4. Fenyloacetylen (metoda 1)	280
4.2.5. Fenyloacetylen (metoda 2)	282
4.2.6. Difenylacetylen	284
5. Syntezy z wykorzystaniem związków Grignarda	287
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
6. Substytucja nukleofilowa w grupie karbonylowej, przebiegająca z utratą karbonyłowego atomu tlenu	315
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-Fenilo-2-(1-feniloetylideno)hydrazyna (fenylohydrazon acetofenonu)	340
6.13. Kwas 4-winylobenzoesowy	342
7. Substytucja nukleofilowa w grupie karbonylowej	343
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 sukcyneu	356
7.2.1. Bezwodnik bursztynowy	357
7.3.1. Otrzymywanie estrów kwasów karboksylowych metodą Fischera (przepis ogólny)	358
7.3.2. Octan izopentyu (octan izoamylu)	360
7.3.3. Bursztynian dietylu	362
7.3.4. Salicylan izopentyu (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-acetoksybenzoesowy (kwas acetylosalicylowy, aspiryna)	380
7.6.2. 1,2,3,4,6-Penta- <i>O</i> -acetylo- α - <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 ₃)	392
7.7.6. <i>N</i> -Fenylomaleimid	394
7.8.1. Kwas 3-nitrobenzoesowy (kwas <i>m</i> -nitrobenzoesowy)	396
7.8.2. Kwas tetradekanowy (kwas mirystynowy)	398
7.8.3. 4-Nitroanilina (<i>p</i> -nitroanilina)	400

8. Aromatyczna substytucja elektrofilowa (S_EAr)	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-bromofenylo)-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-(Trifenylometylo)anilina (<i>p</i> -trityloanilina)	456
8.5.3. 4-(Trifenylometylo)anilina (<i>p</i> -trityloanilina)	460
9. Aromatyczna substytucja nukleofilowa (S_NAr)	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)piperidyna	474
10. Sole diazoniowe i ich zastosowanie w syntezie organicznej	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-dimetyloaminofenylo)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

11. Podstawowe reakcje kondensacji związków karbonylowych	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-fenyllooksaol-5-on	525
11.8. Acetylooctan etylu	526
11.9. Cynamonian etylu	528
11.10. Alkohol benzylowy i kwas benzoesowy	530
11.11. Alkohol 4-metylobenzylowy (alkohol <i>p</i> -metylobenzylowy)	534
12. Wybrane reakcje alkilowania enolanów	537
12.1. Reakcje alkilowania malonianu dietylu i kwasu malonowego	539
12.2. Reakcje alkilowania acetylooctanu etylu	542
12.1.1. Ester dietylowy kwasu cyklobutano-1,1-dikarboksylowego	544
12.1.2. Kwas cyklopropano-1,1-dikarboksylowy	546
12.1.3. Kwas cykloheksano-1,1-dikarboksylowy	548
12.1.4. Kwas 3,3,3-trifenylopropionowy	550
12.2.1. 2-Acetyloheksanian etylu (2-acetylokapronian etylu)	552
12.2.2. Heptan-2-on	554
13. Utlenianie związków organicznych	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-Izopropylo-5-metylocykloheksanon [(<i>-</i>)-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> -izopropylidenoglicerynowy	594
13.3.3. 1,2- <i>O</i> -Izopropylideno- α - <i>D</i> -ksylo-pentodialdo-1,4-furanoza	596
14. Redukcja związków organicznych	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-Izopropylidenoglicerol	610
14.1.2. 1,2-O-Izopropylideno- α -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(1H,3H,5H)-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
15. Reakcja Dielsa-Aldera	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-3H-cyklopenta[b]furan-2(6aH)-on	650
15.7. ($\pm$)-2,3;5,6 Dibezwodnik kwasu 8-fenilo-(4ar)-1,2,3,4,4a,5,6,7-oktahydro-1 <i>t</i> ,4 <i>t</i> - -etylnonaftaleno-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
16. Przegrupowania związków organicznych	657
16.1. 3,3-Difenylobutan-2-on	664
16.2. 3,3-Dimetylobutanon (pinakolina, pinakolon)	665
16.3. Kwas 2-hydroksy-2,2-difenyllooctowy (kwas benzylowy)	666
16.4. Kaprolaktam	668
16.5. N-Fenylbenzamid (benzanilid)	672
16.6. Kwas antranilowy	674

Autorki dziękują wszystkim pracownikom Wydawnictwa Chemia UAM, którzy pomogli w testowaniu procedur podczas pracy ze studentami w ramach ćwiczeń laboratoryjnych z Podstaw Chemii Organicznej oraz za cenne rady i wskazówki. Szczególne podziękowania kierujemy do dr. Jarosława Rutkowskiego.