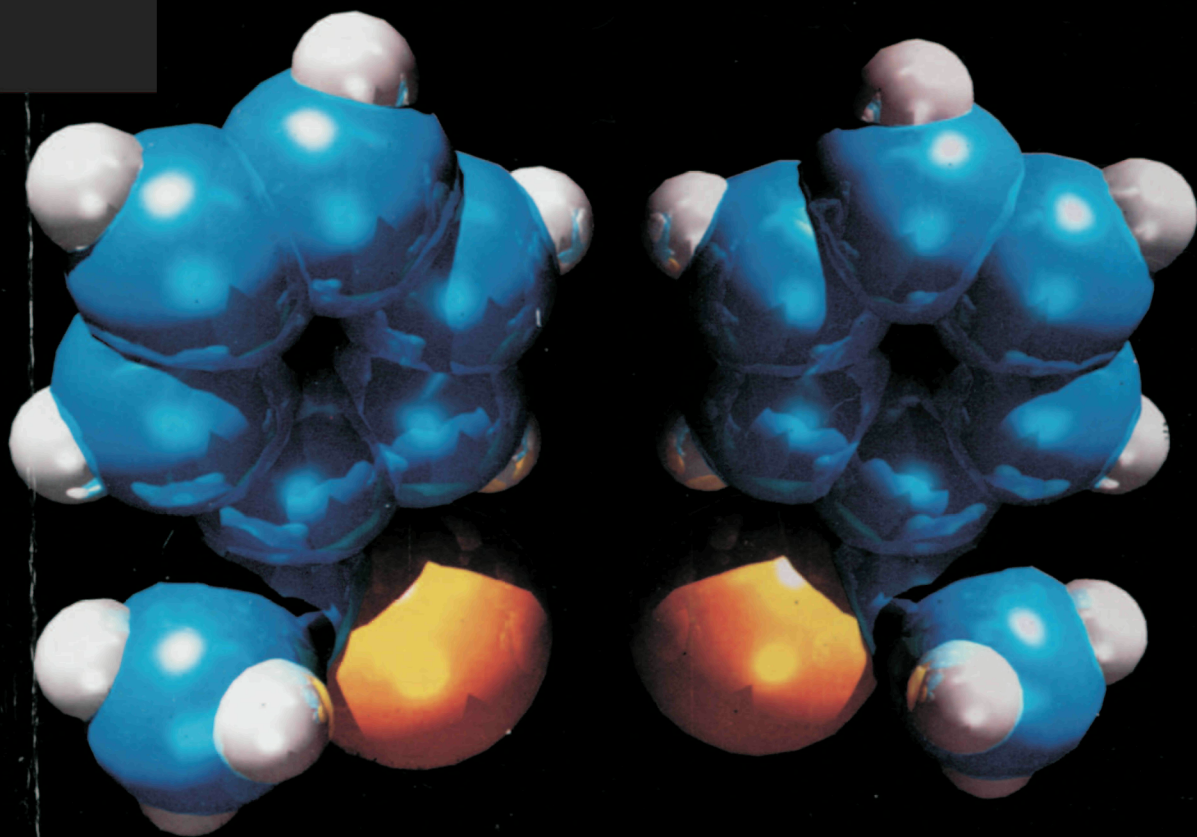


P O L I T E C H N I K A Ł Ó D Z K A

Anna Koziara, Karol Kociolek, Janusz Zabrocki
Jordan Zjawiony, Andrzej Zwierzak

ZADANIA I ĆWICZENIA Z CHEMII ORGANICZNEJ

Część II
pod redakcją Andrzeja Zwierzaka



ŁÓDŹ 2007

POLITECHNIKA ŁÓDZKA

**ANNA KOZIARA, KAROL KOCIOŁEK, JANUSZ ZABROCKI,
JORDAN ZJAWIONY, ANDRZEJ ZWIERZAK**

**ZADANIA I ĆWICZENIA
Z CHEMII ORGANICZNEJ**

Część II

pod redakcją

ANDRZEJA ZWIERZAKA

ŁÓDŹ 2007

Recenzent: prof. dr hab. Marcin Dramiński

**KOMITET REDAKCYJNY
WYDAWNICTW POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ**

Przewodniczący: prof. dr hab. Piotr Wodziński
Redaktor Naukowy Wydziału: dr hab. Bogdan Ptaszyński, prof. PŁ

Skrypt jest kontynuacją „Zadań i ćwiczeń z chemii organicznej”, część I, których trzecie wydanie ukazało się w 1995 r. Niniejszy skrypt (część II) zawiera zadania i rozwiązania z zakresu chemii organicznej z działów nie objętych w części I. Skrypt został opracowany przez pracowników naukowych Instytutu Chemii Organicznej Politechniki Łódzkiej i jest przeznaczony do nauczania chemii organicznej studentów Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej. Obie części mogą również z powodzeniem stanowić podstawę ćwiczeń audytoryjnych z chemii organicznej prowadzonych we wszystkich szkołach wyższych kształcących studentów w zakresie chemii organicznej.

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ

90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223
tel./fax (0-42) 684-07-93
e-mail: a-row-1@sir.p.lodz.pl

ISBN 978-83-7283-210-8

**Wydanie II
Nr 1161**

Spis treści

Zadania	5
1. Stereochemia	7
2. Węglowodory aromatyczne i reakcje elektrofilowego podstawienia aromatycznego	20
3. Aromatyczne chlorowcopochodne i fenole	30
4. Aminy aromatyczne i związki diazoniowe	38
5. Aromatyczne związki karbonylowe	50
6. Wielofunkcyjne alkohole i kwasy karboksylowe	55
7. Reakcje kondensacji katalizowane przez zasady	60
8. Syntezy malonowe oraz syntezy z użyciem estru acetylooctowego	71
9. Węglowodany	76
10. Aminokwasy i peptydy	83
Rozwiązania	89
1. Stereochemia	91
2. Węglowodory aromatyczne i reakcje elektrofilowego podstawienia aromatycznego	152
3. Aromatyczne chlorowcopochodne i fenole	191
4. Aminy aromatyczne i związki diazoniowe	215
5. Aromatyczne związki karbonylowe	276
6. Wielofunkcyjne alkohole i kwasy karboksylowe	294
7. Reakcje kondensacji katalizowane przez zasady	309
8. Syntezy malonowe oraz syntezy z użyciem estru acetylooctowego	370
9. Węglowodany	396
10. Aminokwasy i peptydy	426

ZADANIA

1. STEREOCHEMIA

Zadanie 1

Wyjaśnić co oznaczają następujące pojęcia?

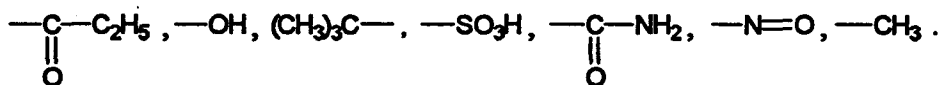
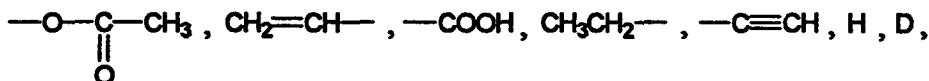
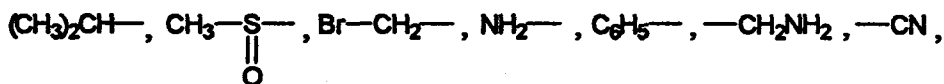
- a) chiralność,
- b) cząsteczka chiralna,
- c) centrum chiralności,
- d) stereoizomery,
- e) enancjomery,
- f) diastereoizomery,
- g) racemat,
- h) konfiguracja i izomery konfiguracyjne,
- i) konformacja i izomery konformacyjne,
- j) skręcalność właściwa.

Zadanie 2

Obliczyć skręcalność właściwą cholesterolu wiedząc, że chloroformowy roztwór cholesterolu ($6,15 \text{ g}$ w 100 cm^3 roztworu) umieszczony w 5 cm rurce polarymetrycznej skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego o kąt $-1,2^\circ$. Obliczyć również ile będzie wynosił kąt skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego, jeśli umieści się wyżej wymieniony roztwór w 10 cm rurce oraz ile będzie wynosił ten kąt jeżeli 10 ml tak przyrządzonego roztworu zostanie rozcieńczone do 20 ml i umieszczone w rurce o długości 5 cm .

Zadanie 3

Uporządkować podane niżej grupy w szereg o malejącym pierwszeństwie zgodnie z regułami Cahn'a, Ignolda i Preloga:



Zadanie 4

Narysować wzory rzutowe enancjomerów niżej podanych związków i określić ich konfigurację absolutną:

- 2-chloropentan,
- 3-chloro-2-metylopentan,
- 1-chloro-2-metylobutan,
- 3-chloroheksan,
- 3-fenilo-2-metylopentan,
- 2-bromo-2-fenilo-3-metylobutan.

Zadanie 5

Zaznaczyć centra chiralności (o ile istnieją) w niżej podanych związkach i narysować wzory rzutowe izomerów o konfiguracji (R) lub (R,R):

- 3-chloro-1-penten,
- 3-chloro-4-metylo-1-penten,
- $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{COOH}$,
- $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}_2$,
- 3-izopropilo-3-metyloheptan,
- $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$,
- $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$.

Zadanie 6

Które z alkoholi o wzorze sumarycznym C_4H_9OH i kwasów karboksylowych o wzorze $C_5H_{11}COOH$ mogą istnieć w postaci enancjomerów? Zaznaczyć centra chiralności.

Zadanie 7

Narysować wzory izomerów konfiguracyjnych (o ile istnieją) i konformacyjnych następujących związków:

- a) CH_2BrCH_2Cl ,
- b) $CH_3CH(Br)CH_2Cl$.

Oznaczyć pary enancjomerów konformacyjnych.

Zadanie 8

Narysować wzory projekcyjne (rzutowe) Fischera oraz wzory perspektywiczne następujących związków:

- a) (2S,3S)-2,3-dichloropentan,
- b) (2R,3S)-2,3-dibromobutan,
- c) (2S,3R)-2-chloro-3-metylopentan,
- d) (2S,3R)-3-fenilo-2-butanol [$CH_3-CH(OH)-CH(C_6H_5)-CH_3$].

Dla każdego związku narysować ponadto wzór projekcyjny Newmana dla dowolnej konformacji synklinalnej lub antiperiplanarnej.

Zadanie 9

Narysować wzory rzutowe następujących związków:

- a) (R)-3-chloro-2,2,5-trimetyloheksan,
- b) (S)-3-chloro-1-buten,
- c) (2S,3R)-1-bromo-2-chloro-3-izopropyl-2,6-dimetyloheptan.

Zadanie 10

Narysować wzory rzutowe i określić konfigurację absolutną centrów chiralności wszystkich stereoizomerów (o ile istnieją) niżej wymienionych związków:

- a) 3-bromoheksan,
- b) 3-chloro-3-metylopentan,
- c) 1,2-dibromo-2-metylobutan,
- d) 1,3-dibromopentan,
- e) 3-chloro-2,2,5-tribromoheksan,
- f) 1-chloro-1-deuterobutan.

Zadanie 11

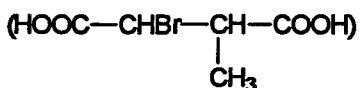
Narysować wzory rzutowe wszystkich stereoizomerów następujących związków. Wskazać enancjomery, diastereoizomery i związki *mezo*. Określić konfigurację absolutną centrów chiralności.

a) kwas α -bromo- β -chlorowalerianowy



b) 2,3-dibromobutan,

c) kwas α -metylo- α' -bromobursztynowy



Zadanie 12

Narysować wzory rzutowe wszystkich możliwych stereoizomerów niżej podanych związków:

- a) 1,2-dibromopropan,
- b) 3,4-dibromo-3,4-dimetyloheksan,
- c) 2,4-dibromopentan,
- d) 2,3,4-tribromoheksan,
- e) 1,2,3,4-tetrabromobutan,
- f) 2-bromo-3-chlorobutan,
- g) 1,3-dichloro-2-metylobutan.

Zaznaczyć pary enancjomerów i związki *mezo* oraz określić konfigurację absolutną każdego centrum chiralności.

Zadanie 13

Napisać wzory następujących alkenów:

- a) (E)-3,4-dimetylo-3-heksen,
- b) (E)-1-bromo-2-chloropropen,
- c) (Z)-3-chloro-4-metylo-3-heksen,
- d) (4S)-(E)-4-metylo-2-heksen.

Zadanie 14

Napisać wzory wszystkich izomerów alkenu C_5H_{10} . Podać ich nazwy oraz wskazać diastereoizomery E i Z.

Zadanie 15

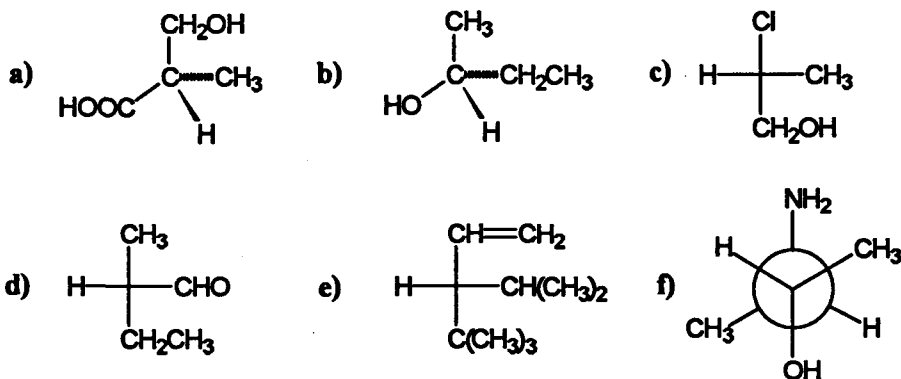
Narysować wzory wszystkich izomerycznych dimetylocyklopropanów, dichlorocyklobutanów oraz dibromocyklopentanów. Wskazać pary enancjomerów oraz związki *mezo*.

Zadanie 16

Stosując wzory perspektywiczne narysować wszystkie konformacje cykloheksanu. Wskazać konformację najtrwalszą. Odpowiedź uzasadnić.

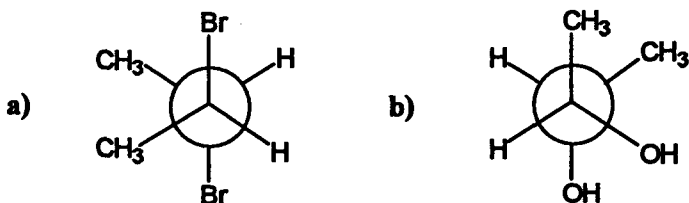
Zadanie 17

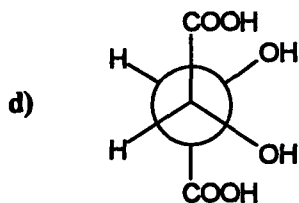
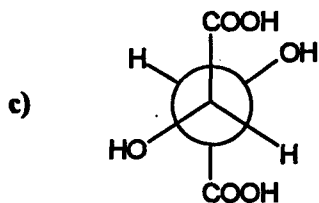
Podać konfigurację absolutną centrów chiralności w narysowanych poniżej wzorach:



Zadanie 18

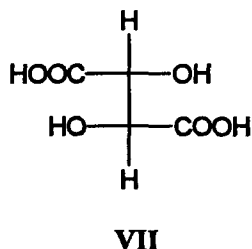
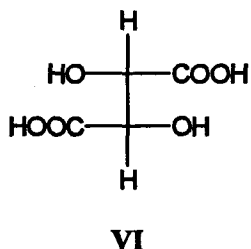
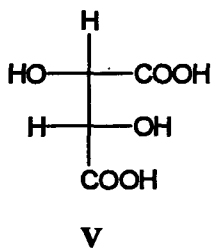
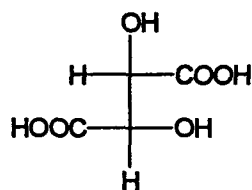
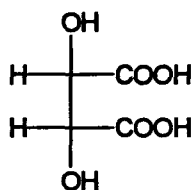
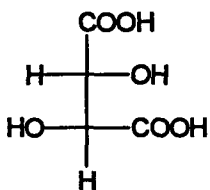
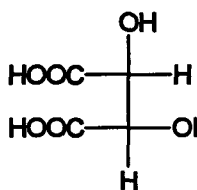
Poniższe wzory projekcyjne Newmana zastąpić wzorami rzutowymi Fischera i określić konfiguracje absolutne centrów chiralności:





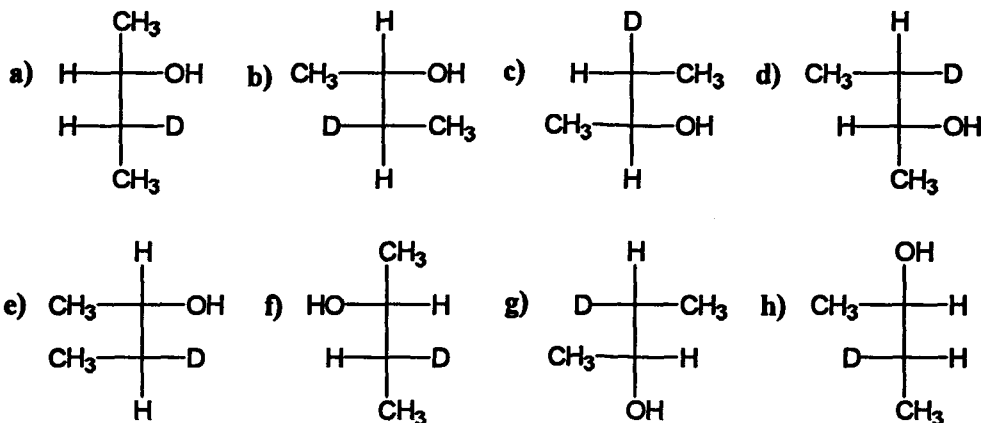
Zadanie 19

Które z następujących wzorów rzutowych kwasu winowego odpowiadają konfiguracji formy *mezo*?



Zadanie 20

Które z narysowanych poniżej wzorów rzutowych 3-deutero-2-butanolu przedstawiają te same izomery. Narysować poprawne wzory rzutowe, określić zależności stereochemiczne między poszczególnymi izomerami.



Zadanie 21

(S)-bromek *sec*-butylu poddano reakcji rodnikowego chlorowania. Narysować wzory rzutowe wszystkich produktów monochlorowania ($\text{C}_4\text{H}_9\text{BrCl}$) i określić konfigurację centrów chiralności.

Zadanie 22

W wyniku rodnikowego chlorowania (+) 1-chloro-2-metylobutanu powstaje siedem izomerycznych związków o wzorze sumarycznym $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$. Napisać wzory strukturalne utworzonych dihalogenów i wskazać, które z nich zachowały czynność optyczną.

Zadanie 23

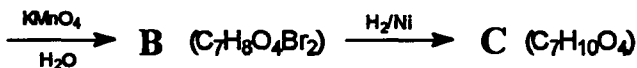
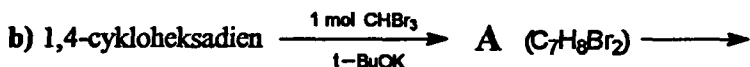
(S,S)-3,4-dimetyloheksan poddano reakcji rodnikowego bromowania otrzymując odpowiednie 3,4-dibromopochodne. Korzystając z wzorów rzutowych opisać produkty reakcji i określić ich relacje stereochemiczne.

Zadanie 24

Określić konfigurację absolutną związku, który utworzy się w wyniku redukcji Clemmensena (S)-5-fenyl-4-oktanonu. Narysować wzory rzutowe obydwu związków.

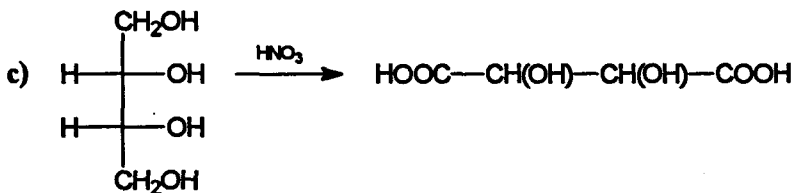
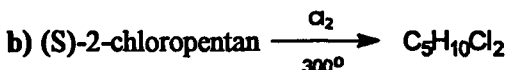
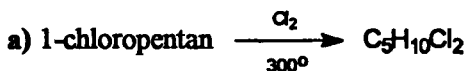
Zadanie 25

Podać wzory rzutowe wszystkich produktów tworzących się w wyniku niżej opisanych reakcji:



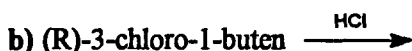
Zadanie 26

Produkty, które powstały w poniższych reakcjach rozdzielono za pomocą dokładnej destylacji frakcyjnej lub rekrystalizacji na odpowiednią ilość frakcji różniących się między sobą właściwościami fizycznymi. Wskazać ile frakcji zebrano dla każdej reakcji, napisać wzory rzutowe związku lub związków wchodzących w skład każdej frakcji i określić, które z frakcji są optycznie czynne:



Zadanie 27

Uwzględniając bieg przestrzenny reakcji podać wzory rzutowe produktów niżej wymienionych przemian:

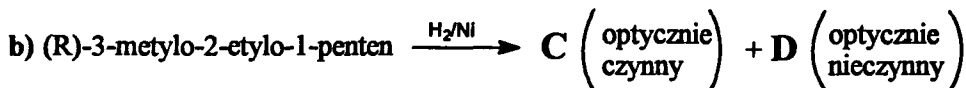
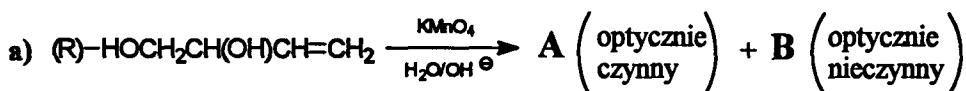


Zadanie 28

Dehydrohalogenacja chlorku *sec*-butylu daje *cis*- i *trans*-2-buten w stosunku 1:6. Zaproponować wyjaśnienie tego faktu.

Zadanie 29

Narysować wzory rzutowe i określić konfigurację absolutną dla związków oznaczonych literami:



Zadanie 30

Utlenianie kwasu fumarowego za pomocą wodnego roztworu nadmanganianu potasu w środowisku słabo zasadowym prowadzi do powstania racemicznego kwasu winowego, natomiast kwas maleinowy w tych samych warunkach przekształca się w kwas mezowinowy. Wyjaśnić stereochemiczny przebieg opisanych reakcji.

Zadanie 31

Podać jaki będzie wynik reakcji hydroborowania-utlenienia następujących alkenów:

- (E)-2-fenyl-2-buten,
- (Z)-2-fenyl-2-buten,
- 1-metylocyklopenten.

Napisać wzory rzutowe produktów i określić konfigurację absolutną centrów chiralności.

Zadanie 32

W wyniku selektywnej redukcji 2-pentynu otrzymano związek X o wzorze sumarycznym C_5H_{10} . Addycja bromu do związku X prowadzi do utworzenia racemicznej dibromopochodnej o konfiguracji *treo* (R,R i S,S).*

a) Jaka jest konfiguracja związku X i w jakich warunkach wykonano jego syntezę? Opisać bieg przestrzenny reakcji addycji bromu do związku X oraz narysować wzory rzutowe i perspektywiczne produktów reakcji.

b) Zakładając taką samą stereochemię reakcji, opisać jakie produkty powstaną w wyniku addycji bromu do diastereoizomeru związku X.

Zadanie 33

W wyniku kondensacji aldehydu benzoesowego z malonianem dietylu otrzymano po hydrolizie i dekarboksylacji α,β -nienasycony kwas X. W celu ustalenia konfiguracji tego kwasu przeprowadzono reakcję addycji bromu i stwierdzono, że tworzy się w niej racemiczna wicynalna dibromopochodna o konfiguracji (R,S) i (S,R) na obydwu centrach chiralności (konfiguracja *erythro*). Określić konfigurację kwasu X. Odpowiedź uzasadnić rysując bieg przestrzenny addycji bromu do kwasu X.

Zadanie 34

Wyjaśnić dlaczego addycja bromu do kwasu fumarowego daje kwas *mezo*-dibromobursztynowy. Jaki produkt utworzy się w reakcji bromu z kwasem maleinowym?

Zadanie 35

Dehydrohalogenacja 1-bromo-1,2-difenylobutanu (1) prowadzi do powstania 1,2-difenylo-1-buteny (E lub Z, w zależności od konfiguracji wyjściowego bromku). Narysować wzory rzutowe wszystkich stereoizomerów związku (1) oraz określić bieg przestrzenny eliminacji racemicznego bromku o konfiguracji *erythro* (1S, 2R) i (1R, 2S).^{*} Jaka będzie konfiguracja otrzymanej olefiny?

* Konwencję *treo* i *erythro* przyjęto w tym skrypcie wg. M. Hanack „Conformation Theory” seria „Organic Chemistry” Vol 3. str. 333. Academic Press 1965 r. oraz R.S. Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog, Experientia 12. 81. (1956), w której to izomer *treo* ma taką samą konfigurację absolutną obydwu centrów chiralności (R,R i S,S), natomiast izomer *erythro* ma konfigurację absolutną obydwu centrów chiralności przeciwną (R,S i S,R).

Zadanie 36

Addycja wodnego roztworu chloru do 2-butenu daje nie tylko 2,3-dichlorobutan ale również odpowiednią chlorohydrynę (3-chloro-2-butanol). W reakcji tej *cis*-2-buten daje głównie *treo*-chlorohydrynę (R,R i S,S), a *trans*-2-buten głównie *erytro*-chlorohydrynę (R,S i S,R). Jak można wytłumaczyć obserwowaną stereoselektywność reakcji?

Zadanie 37

Czwartorzędowy jodek amoniowy o wzorze



w reakcji z tlenkiem srebra w roztworze wodno-etanolowym ulega eliminacji tworząc odpowiedni alken. Wyjaśnić dlaczego z racematu o konfiguracji *treo** tworzy się (Z)-alken (izomer *cis*), a z racematu o konfiguracji *erytro*-(E)-alken (izomer *trans*).

Zadanie 38

1-Fenylopropyloaminę poddano wyczerpującemu metylowaniu, a następnie degradacji Hofmanna i otrzymano 1-fenylo-1-propen. Określić konfigurację tej olefiny (E lub Z) wiedząc, że w wyniku addycji bromu daje ona racemiczną dibromopochodną o konfiguracji *erytro* (R,S i S,R). Opisać stereochemię podanych przemian.

Zadanie 39

(3R, 4R)-4-Bromo-3-heksanol poddano działaniu wodnego roztworu NaOH, a utworzony w ten sposób związek (A) poddano działaniu wody w obecności kwasu mineralnego otrzymując związek (B). Podać wzory i określić konfigurację produktów (A) i (B) oraz bieg przestrzenny obydwu reakcji.

Zadanie 40

Mając do dyspozycji odpowiednie alkeny o tej samej liczbie atomów węgla zaproponować stereoselektywne syntezy następujących związków:

* patrz stopka strona 16

- a) *mezo*-3,4-heksanodiol,
- b) *treo*-3,4-dibromoheksan,
- c) *mezo*-3,4-dibromoheksan,
- d) *mezo*-2,3-dibromobutan,
- e) *treo*-2,3-dibromobutan,
- f) *mezo*-2,3-butanodiol.

Zadanie 41

Zaproponować stereospecyficzną syntezę:

- a) *mezo*-2,3-butanodiolu,
- b) ($\pm$)-2,3-butanodiolu,

z *trans*-2-butenu i dowolnych odczynników nieorganicznych. Przedstawić rozwiązanie za pomocą wzorów rzutowych i perspektywicznych.

Zadanie 42

Zaproponować stereoselektywną syntezę *mezo*-3,4-dibromoheksanu oraz *treo*-3,4-heksanodiolu z acetylenu, bromku etylu i dowolnych odczynników nieorganicznych.

Zadanie 43

Niepodstawiony węglowodór cykliczny (A) o wzorze sumarycznym C_5H_8 poddano reakcji bromowania przy pomocy NBS-u (N-bromoimidu kwasu bursztynowego) otrzymując związek (B), (C_5H_7Br). Związek (B) potraktowano bromem w roztworze czterochlorku węgla i otrzymano tribromopochodną (C) o wzorze sumarycznym $C_5H_7Br_3$. Podać równania zachodzących reakcji oraz wzory otrzymanych związków. Jakie są zależności stereochemiczne między nimi?

Zadanie 44

Mając do dyspozycji cykloheksen i dowolne odczynniki nieorganiczne zaprojektować syntezę niżej podanych związków:

- a) *trans*-1,2-dibromocykloheksan,
- b) *cis*-1,2-cykloheksanodiol,
- c) *trans*-1,2-cykloheksanodiol,
- d) *trans*-2-chlorocykloheksanol.

Zadanie 45

1-Metylocykloheksen w reakcji z kwasem m-chloronadbenzoesowym (MCPBA) tworzy odpowiedni epitenek, który po hydrolizie w środowisku zasadowym daje racemiczny 1-metylo-1,2-cykloheksanodiol. Stosując wzory perspektywiczne przedstawić stereochemiczny przebieg obydwu reakcji.

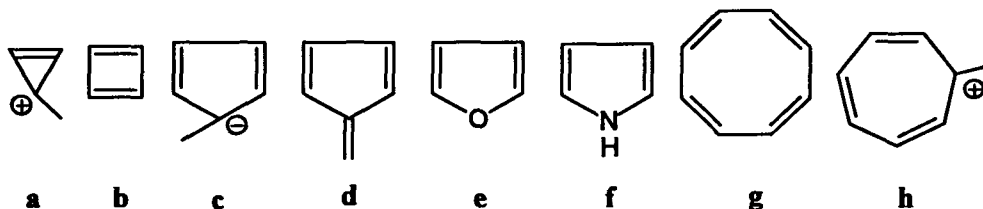
Zadanie 46

trans-2-Chlorocykloheksanol reagując z etanolem z roztworem NaOH tworzy odpowiedni epitenek. Natomiast *cis*-izomer w tych samych warunkach daje inny produkt. Jaki to jest związek? Wyjaśnić bieg przestrzenny tworzenia się epitenku z izomeru *trans* oraz przebieg i wynik reakcji zachodzącej w przypadku izomeru *cis*.

2. WĘGLOWODORY AROMATYCZNE I REAKCJE ELEKTROFILOWEGO PODSTAWIENIA AROMATYCZNEGO

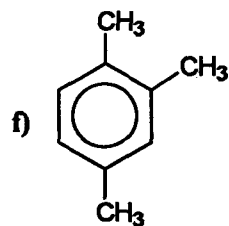
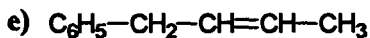
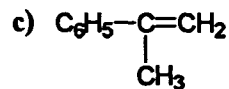
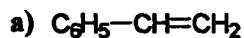
Zadanie 1

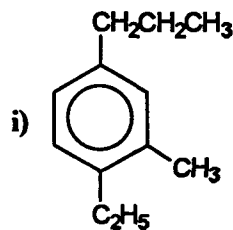
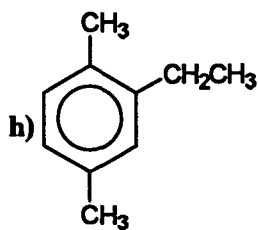
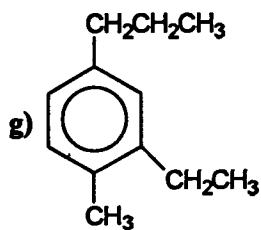
Wskazać i uzasadnić, które z następujących związków mają charakter aromatyczny:



Zadanie 2

Podać nazwy następujących związków:





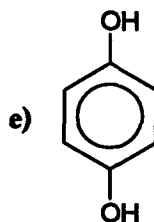
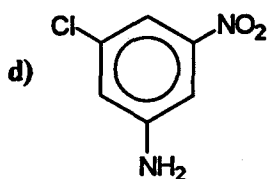
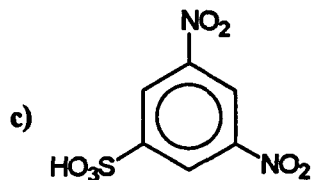
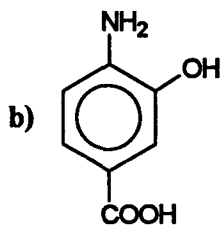
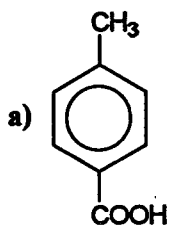
Zadanie 3

Napisać wzory następujących związków:

- 1-metylo-4-bromo-2,5-dihydroksybenzen,
- 1,3-dietylo-4-hydroksy-5-nitrobenzen,
- 2,4-dichlorofenyl,
- kwas 3,5-dinitrobenzoesowy,
- kumen,
- m-chloroanilina,
- 2,6-dinitrotoluen,
- p-ksylen,
- o-nitrofenol.

Zadanie 4

Podać nazwy następujących związków:



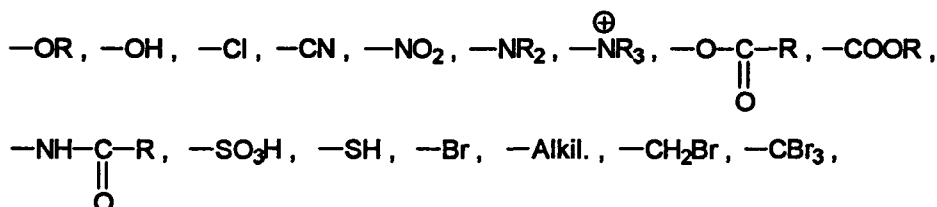
Zadanie 5

Narysować wzory i podać nazwy wszystkich możliwych izomerów:

- dibromobenzenów,
- dichloronitrobenzenów,
- bromochloroanilin.

Zadanie 6

Zaklasyfikować niżej podane podstawniki jako aktywujące i deaktywujące pierścień aromatyczny w reakcjach elektrofilowego podstawienia aromatycznego (S_EAr). Które z nich zaliczane są do grupy II (do podstawników kierujących w położenie meta):



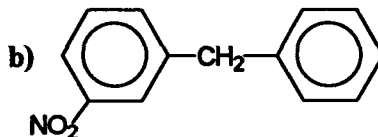
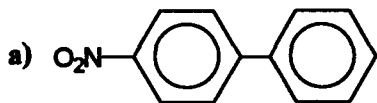
Zadanie 7

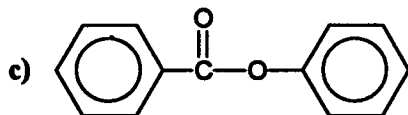
Podać wzory i nazwy głównych produktów tworzących się w wyniku działania mieszaniny nitrującej ($H_2SO_4-HNO_3$) na następujące związki:

- o-nitrotoluen,
- m-dibromobenzen,
- p-nitroacetanilid,
- acetanilid,
- kwas benzoesowy,
- kwas p-toluilowy.

Zadanie 8

Który pierścień i w którym położeniu będzie atakowany podczas nitrowania następujących związków:





Zadanie 9

Jakie bromopochodne powstaną w reakcji bromowania katalizowanej kwasem Lewisa następujących związków:

- fenolu,
- toluenu,
- bromobenzenu,
- acetanilidu,
- kw. benzoesowego,
- nitrobenzenu.

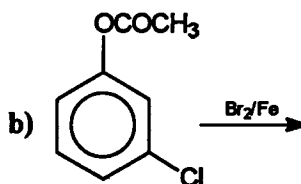
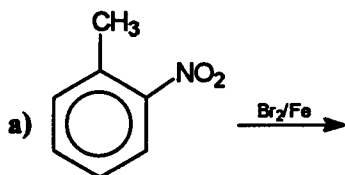
Zadanie 10

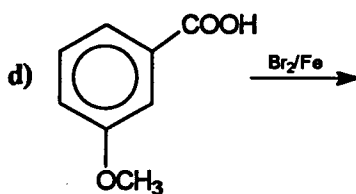
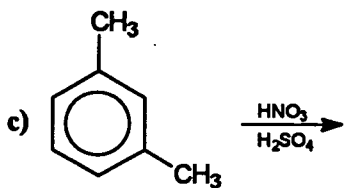
Podać wzory i nazwy związków jakie powstaną w wyniku reakcji p-krezolu z następującymi odczynnikami:

- ok. 20% kwasem azotowym,
- bromem,
- siarczanem dimetylu wobec NaOH aq.,
- bezwodnikiem octowym,
- chlorkiem acetylu,
- sodem, a następnie bromkiem etylu.

Zadanie 11

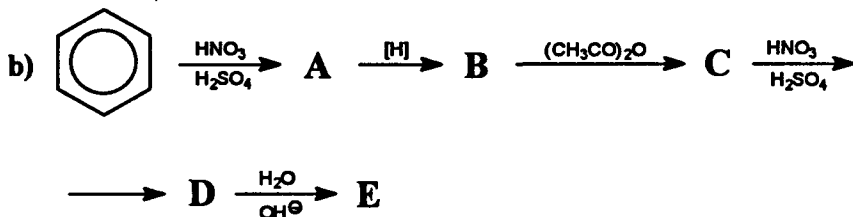
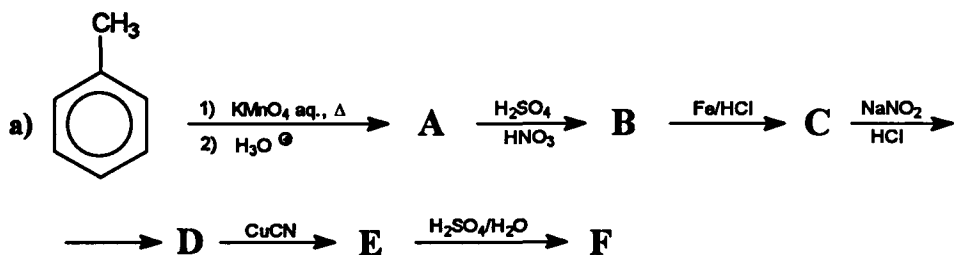
Podać wzory produktów reakcji:





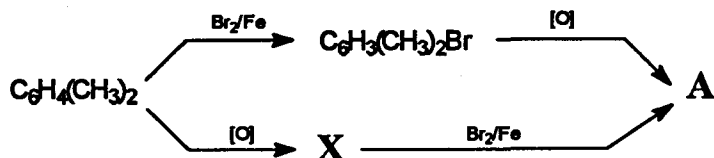
Zadanie 12

Uzupełnić schematy reakcji podając wzory i nazwy związków oznaczonych literami:



Zadanie 13

Podać wzór strukturalny jednego z izomerycznych ksylenów wiedząc, że:



Zadanie 14

Mając do dyspozycji benzen i odczynniki nieorganiczne otrzymać:

- a) 1,3,5-tribromobenzen,
- b) m-dichlorobenzen,
- c) benzonitryl,
- d) 2,4-dinitrofluorobenzen.

Zadanie 15

Mając do dyspozycji benzen, toluen i dowolne odczynniki nieorganiczne zaproponować syntezę:

- a) 2,4-dinitrochlorobenzenu,
- b) kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego,
- c) kwasu p-bromobenzenosulfonowego,
- d) kwasu 4-bromo-3-nitrobenzoesowego,
- e) kwasu p-chlorobenzenoesowego.

Zadanie 16

Mając do dyspozycji toluen i odczynniki nieorganiczne zaproponować syntezę:

- a) kwasu fenylooctowego,
- b) kwasu m-nitrobenzoesowego,
- c) kwasu p-nitrobenzoesowego.

Zadanie 17

Zaprojektować następujące syntezy:

- a) o-nitrotoluen → kwas 4-bromo-2-nitrobenzoesowy,
- b) m-ksylen → kwas 5-nitroizoftalowy (5-nitrobenzeno-1,3-dikarboksylowy),
- c) m-ksylen → kwas 4-nitroizoftalowy (4-nitrobenzeno-1,3-dikarboksylowy).

Zadanie 18

Zaproponować laboratoryjne metody przekształcenia bromobenzenu we wskazane poniżej związki wykorzystując do tego celu niezbędne odczynniki nieorganiczne oraz, jeżeli to konieczne, proste połączenia alifatyczne:

- a) benzen,
- b) p-bromonitrobenzen,

- c) 1,2,4-tribromobenzen,
- d) 2-fenilo-2-propanol,
- e) kwas benzoesowy,
- f) 2,4-dinitrofenol.

Zadanie 19

Używając benzenu lub toluenu jako materiałów wyjściowych oraz dowolnych odczynników nieorganicznych zaproponować syntezę następujących związków:

- a) p-nitrotoluen,
- b) p-bromonitrobenzen,
- c) kwas m-bromobenzenosulfonowy,
- d) kwas p-bromobenzoesowy,
- e) kwas o-jodobenzoesowy,
- f) 2-bromo-4-nitrotoluen,
- g) kwas 4-bromo-3-nitrobenzoesowy,
- h) 4-nitro-1,2-dibromobenzen.

Zadanie 20

Zaproponować laboratoryjną metodę syntezy:

- a) 2,6-dibromo-4-nitroanizolu z anizolu (metoksybenzenu),
- b) kwasu 2-nitrotereftalowego (2-nitrobenzeno-1,4-dikarboksylowego) z p-ksylenu,
- c) chlorku p-chlorobenzylowego z toluenu,
- d) 1-fenylpropenu z propylobenzenu,
- e) 1-bromo-2-fenylotanu z benzenu i etanolu.

Zadanie 21

W wyniku reakcji alkilowania benzenu 1-chloro-2-metylobutanem wobec AlCl_3 powstaje jako główny produkt 2-fenilo-2-metylobutan zamiast oczekiwanego 1-fenilo-2-metylobutanu. Wyjaśnić przebieg reakcji i zaproponować jednoznaczną metodę syntezy 1-fenilo-2-metylobutanu.

Zadanie 22

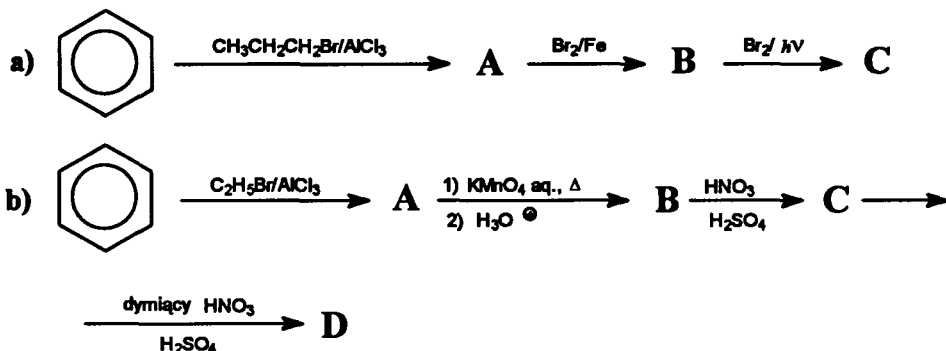
Napisać i nazwać główne produkty katalizowanej przy pomocy AlCl_3 reakcji benzenu z następującymi związkami:

- a) bromek neopentylu,
- b) bromek izobutylu.

Uzasadnić odpowiedź.

Zadanie 23

Uzupełnić następujące schematy reakcji oraz podać nazwy związków oznaczonych literami:



Zadanie 24

Sformułować mechanizm reakcji benzenu z:

- alkoholem t-butylovym wobec stężonego kwasu siarkowego,
- propylenem w obecności kwasu fosforowego.

Zadanie 25

W wyniku reakcji alkoholu benzylovego z zimnym stężonym H_2SO_4 otrzymuje się wysokowrzącą substancję o konsystencji żywicy. Jaka jest budowa tej substancji i w jaki sposób ona powstaje?

Zadanie 26

W wyniku bromowania monoalkilobenzenu katalizowanego przez kwas Lewisa jakim jest octan talu $\text{Ti}(\text{OCOCH}_3)_3$ otrzymuje się jako główny produkt izomer para. Podać wyjaśnienie regioselektywności tej reakcji.

Zadanie 27

Wykorzystując reakcję talowania trifluorooctanem talu zaprojektować syntezę kwasów: o-jodobenzoowego, m-jodobenzoowego i p-jodobenzoowego z toluenu i dowolnych odczynników nieorganicznych.

Zadanie 28

Dlaczego toluen ogrzewany z alkoholem propylowym w obecności fluorku boru i pięciotlenku fosforu tworzy p-cymen?

Zadanie 29

Mając do dyspozycji benzen, dowolne halogenki acylowe oraz odczynniki nieorganiczne zaproponować syntezę:

- a) n-propylobenzenu,
- b) izobutylobenzenu.

Zadanie 30

Podać dwa niezależne sposoby syntezy butylobenzenu z benzenu i odpowiednich halogenków alkilowych lub acylowych. Wyjaśnić dlaczego reakcja Würtza-Fittiga ma mniejsze walory syntetyczne.

Zadanie 31

Mając do dyspozycji acetylen, jodek metylu, benzen i toluen oraz odczynniki nieorganiczne zaproponować syntezę:

- a) kwasu 3-bromo-5-nitrobenzoesowego,
- b) p-nitropropylobenzenu.

Zadanie 32

Mając do dyspozycji toluen i odczynniki nieorganiczne otrzymać:

- a) 1,2-difenyloetylen (stilben),
- b) p-nitrodifenylometan.

Zadanie 33

Zaprojektować syntezę m-bromotoluenu z toluenu i niezbędnych odczynników nieorganicznych.

Zadanie 34

Węglowodór o wzorze C_9H_{10} przyłącza chlor tworząc produkt o składzie $C_9H_{10}Cl_2$, który w wyniku hydrolizy zasadowej daje związek $C_9H_{12}O_2$. Związek ten utleniany

wodnym roztworem nadmanganianu potasu w środowisku kwaśnym tworzy kwas benzoesowy i kwas octowy. Podać wzory wymienionych związków i schematy przeprowadzonych reakcji.

Zadanie 35

Związek o wzorze sumarycznym C_9H_8 odbarwia roztwór bromu w czterochlorku węgla przyłączając dwa mole bromu. Ten sam związek utleniany nadmanganianem potasu w środowisku kwaśnym tworzy kwas benzoesowy, a z amoniakalnym roztworem tlenku srebra daje osad soli srebrowej.

Podać wzór węglowodoru, jego nazwę oraz schematy przeprowadzonych reakcji.

Zadanie 36

Występujący w smole węglowej związek o wzorze cząsteczkowym C_9H_8 odbarwia roztwór bromu i nadmanganianu potasu. Węglowodór ten łatwo przyłącza 1 mol wodoru tworząc związek C_9H_{10} , zaś poddany uwodornieniu wobec platyny w środowisku kwaśnym daje połączenie o wzorze C_9H_{16} . Jaki jest wzór strukturalny związku C_9H_8 jeżeli wiadomo ponadto, że utleniany przekształca się on w kwas fiałowy?

Zadanie 37

Przy pomocy prostych reakcji testowych odróżnić:

- a) benzen od toluenu,
- b) bromobenzen od 3-bromo-1-heksenu,
- c) etylobenzen od alkoholu benzyłowego,
- d) styren od fenyloacetylenu.

Zadanie 38

W wyniku reakcji benzenu z chlorem pod wpływem promieniowania nadfioletowego powstaje stała substancja o ciężarze cząsteczkowym 291, której analiza elementarna wskazuje na wzór empiryczny $(CHCl)_n$.

- a) Jaki jest wzór cząsteczkowy i strukturalny otrzymanego związku?
- b) Z jakim typem reakcji mamy do czynienia?
- c) Czy otrzymany produkt jest związkiem aromatycznym?
- d) Otrzymany związek może występować w 9 formach stereoizomerycznych, w tym 2 formy stanowią parę enancjomerów. Narysować wzory wszystkich stereoizomerów.

3. AROMATYCZNE CHLOROWCOPOCHODNE I FENOLE

Zadanie 1

Napisać wzory strukturalne następujących związków:

a) m-bromonitrobenzen

d) bromek benzylu

b) jodobenzen

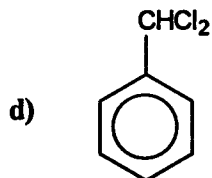
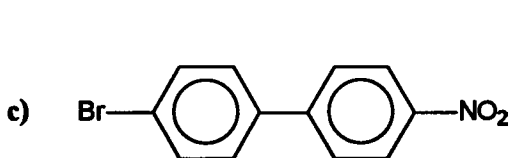
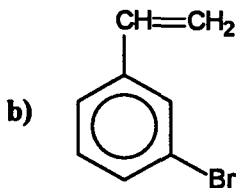
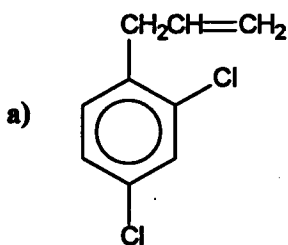
e) fenylocykloheksan

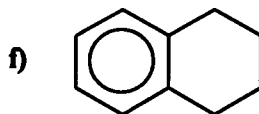
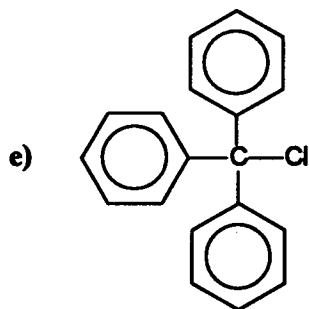
c) trifenylometan

f) p-allilostyren

Zadanie 2

Nazwać następujące związki:





Zadanie 3

Napisać wzory strukturalne następujących związków:

a) 2,4-dinitrofenol

b) m-krezol

c) hydrochinon

d) rezorcyna

e) pirokatechol

f) kwas pikrynowy

g) octan fenylu

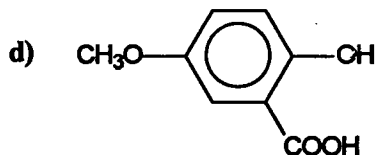
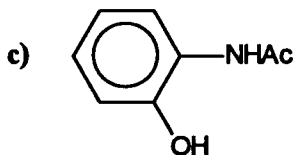
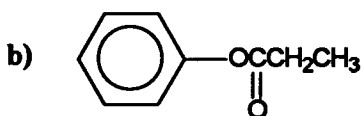
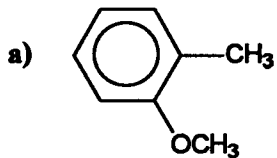
h) anizol

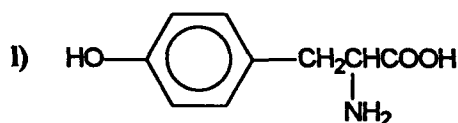
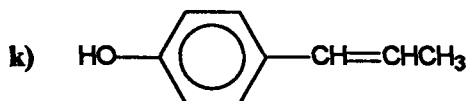
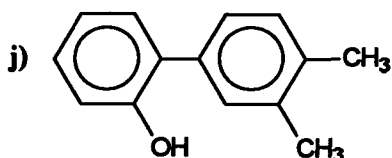
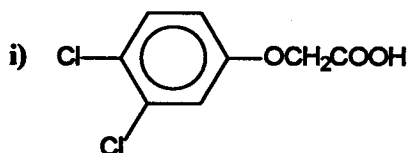
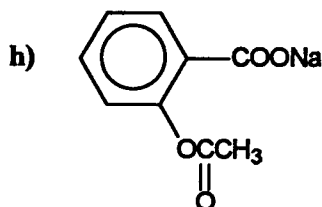
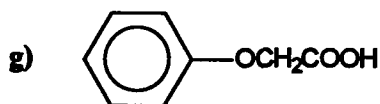
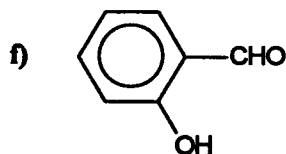
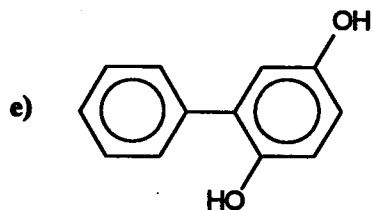
i) kwas salicylowy

j) salicylan etylu

Zadanie 4

Podać nazwy systematyczne i zwyczajowe następujących związków:





Zadanie 5

Ile izomerycznych związków może powstać z o-, m- i p-ksylenu po wprowadzeniu trzeciego podstawnika do pierścienia? Podać nazwy tych związków jeżeli wprowadzonym podstawnikiem jest brom.

Zadanie 6

Napisać wzory strukturalne związków spełniających następujące warunki:

- C_8H_{10} - jeden teoretycznie możliwy produkt chlorowania w pierścieniu
- $C_6H_3Br_3$ - teoretycznie możliwe trzy produkty nitrowania
- $C_6H_3Br_3$ - teoretycznie możliwy jeden produkt nitrowania

Zadanie 7

Jakie główne produkty organiczne powstaną w wyniku reakcji (jeżeli ma ona miejsce) bromobenzenu z następującymi odczynnikami:

- | | |
|---|---|
| a) Mg/eter | i) dymiący kwas siarkowy |
| b) wrzący 10% wodny roztwór NaOH | j) Cl_2/Fe |
| c) wrzący alkoholowy roztwór KOH | k) I_2/Fe |
| d) acetylenek sodu | l) benzen/ AlCl_3 |
| e) etanolan sodu | m) chlorek etylu/ AlCl_3 |
| f) $\text{NH}_3/100^\circ\text{C}$ | n) zimny wodny roztwór KMnO_4 |
| g) wrzący wodny roztwór NaCN | o) gorący wodny roztwór KMnO_4 |
| h) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ | |

Zadanie 8

Wykorzystując niezbędne odczynniki organiczne i nieorganiczne zaproponować laboratoryjne metody przekształcenia bromobenzenu w następujące związki:

- | | |
|---------------------------------|------------------------------------|
| a) benzen | h) alkohol α -fenyloetylowy |
| b) p-bromonitrobenzen | i) 2-fenylo-2-propanol |
| c) p-bromochlorobenzen | j) 2,4-dinitrofenol |
| d) kwas p-bromobenzenosulfonowy | k) alilobenzen |
| e) 1,2,4-tribromobenzen | l) kwas benzoesowy |
| f) p-bromotoluen | m) anilina |
| g) alkohol benzyłowy | |

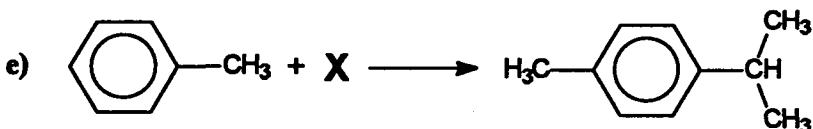
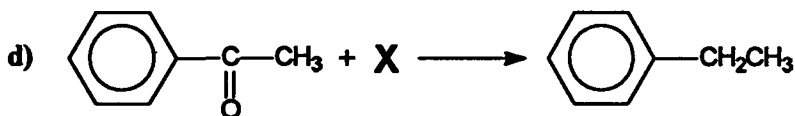
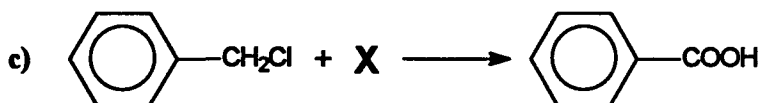
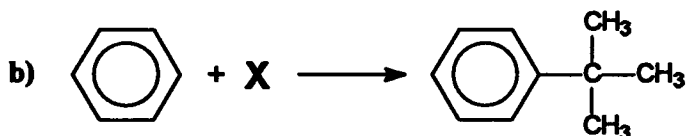
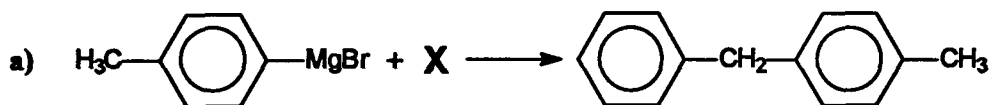
Zadanie 9

Jakie produkty powstaną w wyniku reakcji bromku fenylomagnezowego z następującymi odczynnikami?

- | | |
|---|---|
| a) H_2O | h) 1) CH_3COCH_3 ; 2) $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ |
| b) HBr (suchy) | i) 1) cykloheksanon; 2) $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ |
| c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | j) 1) 3,3-dimetylocykloheksanon; 2) $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ |
| d) bromek alilu | k) 1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$; 2) $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ |
| e) 1) HCHO; 2) $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ | l) 1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$; 2) $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ |
| f) 1) CH_3CHO ; 2) $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ | m) acetylen |
| g) 1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$; 2) $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ | |

Zadanie 10

Uzupełnić następujące równania reakcji:



Zadanie 11

Jakie główne produkty organiczne powstaną w wyniku następujących reakcji:

a) 2,3-dibromopropen + NaOH aq.

b) bromek p-bromobenzylu + NH_3 aq.

c) p-chlorotoluen + KMnO_4 , Δ

d) m-bromostyren + Br_2/CCl_4

e) 3,4-dichloronitrobenzen + CH_3ONa (1mol)

f) p-bromochlorobenzen + Mg/eter

g) alkohol p-bromobenzylowy + KMnO_4 aq., t. pok.

h) alkohol p-bromobenzylowy + HBr aq.

i) bromek 1-(o-chlorofenylo)etylu + KOH/EtOH

j) p-bromotoluen + Cl_2 (1mol)/ Δ /hv

k) o-bromotrifluorometylobenzen + $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$ ciekły

l) o-bromoanizol + $\text{K}^+ \text{Et}_2\text{N}^- / \text{Et}_2\text{NH}$

Zadanie 12

Przy pomocy prostych testów chemicznych rozróżnić:

- a) bromobenzen i bromek heksylu
- b) chlorobenzen i chlorek benzylu
- c) p-nitrochlorobenzen i m-nitrochlorobenzen
- d) p-chloroacetofenon i α -chloroacetofenon
- e) alkohol 1-(p-bromofenylo)etylowy i p-bromoheksylobenzen

Zadanie 13

Wychodząc z benzeny zaprojektować syntezę:

- a) p-fluoroaniliny
- b) p-chlorojodobenzenu
- c) 2,4-dibromonitrobenzeny
- d) 4-bromo-3-fluoro-t-butylobenzenu

Zadanie 14

Wychodząc z toluenu i odczynników nieorganicznych zaprojektować syntezę:

- a) p-bromotoluenu
- b) p-jodotoluenu
- c) m-bromotoluenu
- d) m-jodotoluenu
- e) o-bromotoluenu

Zadanie 15

Wyjaśnić, dlaczego działając CuCl na sól diazoniową otrzymaną przez diazowanie p-bromoaniliny wobec kwasu solnego otrzymuje się również pewną ilość p-dichlorobenzenu?

Zadanie 16

Zaprojektować następujące syntezy:

- a) p-nitrochlorobenzen $\longrightarrow$ eter etylowo-p-aminofenyłowy (p-fenetydyna)
- b) toluen $\longrightarrow$ 3-nitro-4-metoksytrichlorometylobenzen (chlorek p-metoksy-m-nitrobenzylidynu)
- c) benzen $\longrightarrow$ N-(2,4-dinitrofenylo)piperydyna

Zadanie 17

Zaprojektować następujące syntezy:

- a) benzen $\longrightarrow$ p-chlorofenyldimetylokarbinol
- b) naftalen $\longrightarrow$ kwas α -naftoesowy
- c) toluen $\longrightarrow$ p-deutero benzaldehyd

Zadanie 18

Wyjaśnić, który związek jest bardziej reaktywny w reakcji z anionem metoksylovym: chlorobenzen czy p-chloroanizol?

Zadanie 19

W syntezie 2,4-dinitrochlorobenzenu z chlorobenzenu po zakończeniu reakcji nitrowania usuwa się nadmiar kwasu azotowego i siarkowego. Czy lepiej użyć do tego celu wodny roztwór NaOH czy NaHCO₃ i dlaczego?

Zadanie 20

Jak wyjaśnić fakt, że reakcję 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenu z dimetyloaminą katalizują słabe zasady?

Zadanie 21

Wyjaśnić, dlaczego w reakcjach podstawienia nukleofilowego 2-chloropirydyna jest bardziej reaktywna od 3-chloropirydyny?

Zadanie 22

Który z dwóch następujących związków: p-bromonitrobenzen i chlorek p-bromofenylotrimetyloamoniowy jest bardziej reaktywny w reakcji podstawienia bromu przez anion etoksylovym i dlaczego?

Zadanie 23

Podczas ogrzewania p-nitrozo-N,N-dimetyloaniliny z wodnym roztworem KOH obserwuje się powstawanie między innymi dimetyloaminy. Reakcja ta bywa czasem

wykorzystywana do otrzymywania czystej dimetyloaminy, wolnej od metyloaminy i trimetyloaminy. Odpowiedzieć na następujące pytania:

- Jakie są pozostałe produkty tej reakcji?
- Do jakiej klasy reakcji organicznych ona należy?
- Jaką rolę odgrywa tu grupa nitrozowa w położeniu para?
- Jak zaprojektować wyżej wymienioną syntezę wychodząc z nitrobenzenu?

Zadanie 24

W wyniku reakcji 2,4,6-trinitroanizolu z etanolanem sodu powstaje produkt o wzorze sumarycznym $C_9H_{10}O_8N_3^- Na^+$. Produkt o tym samym wzorze sumarycznym tworzy się w reakcji 2,4,6-trinitrofenetolu z metanolanem sodu. Pod wpływem kwasu obydwa produkty dają tę samą mieszaninę 2,4,6-trinitroanizolu i 2,4,6-trinitrofenetolu. Jaka budowę mają produkty o wzorze $C_9H_{10}O_8N_3^- Na^+$?

Zadanie 25

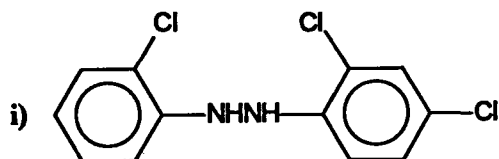
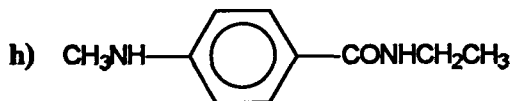
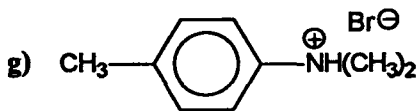
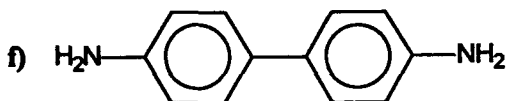
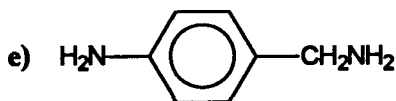
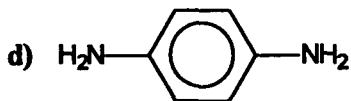
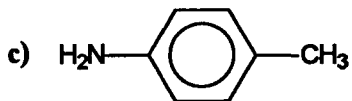
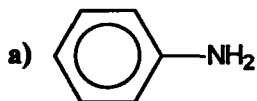
Jak wytłumaczyć następujące obserwacje:

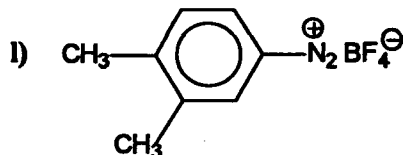
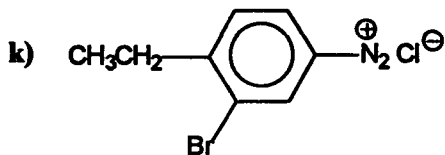
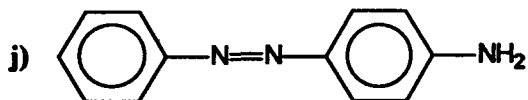
- Chociaż większość eterów jest odporna na działanie zasad 2,4-dinitroanizol można łatwo rozszcześcić na metanol i 2,4-dinitrofenol pod wpływem ogrzewania z wodnym roztworem NaOH.
- Chociaż amidy można hydrolizować zarówno w warunkach kwasowych jak i zasadowych hydrolizę p-nitroacetanilidu najlepiej prowadzić w roztworze kwaśnym.
- W wyniku reakcji o-chloronitrobenzenu z wodnym roztworem siarczyny sodu powstaje o-nitrobenzenosulfonian sodu. W jakiej relacji proces ten pozostaje do zwykłego sulfonowania?
- Czy opisana w punkcie (c) metoda może być ogólną metodą otrzymywania kwasów sulfonowych np.: kwasu benzenosulfonowego?
- Przemywanie surowego m-dinitrobenzenu wodnym roztworem siarczyny sodu usuwa domieszki o- i p-dinitrobenzenu. Dlaczego?

4. AMINY AROMATYCZNE I ZWIĄZKI DIAZONIOWE

Zadanie 1

Podać nazwy systematyczne lub zwyczajowe następujących związków:





Zadanie 2

Napisać wzory strukturalne następujących związków:

- | | |
|---|--------------------------------------|
| a) o-toluidyna | f) N,N-dimetyloanilina |
| b) chlorek aniliniowy (chlorowodorek aniliny) | g) difenyloamina |
| c) kwas p-aminobenzoowy | h) 2,4-dimetyloanilina |
| d) benzyloamina | i) p-anizydyna |
| e) o-fenylendiamina | j) chlorek m-chlorobenzenodiazoniowy |

Zadanie 3

Napisać jakie produkty powstaną w wyniku następujących reakcji:

- a) chlorek p-nitrofenyloamoniowy + anilina $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$
- b) 2,2'-dimetylohydrazobenzen + HCl aq. $\longrightarrow$
- c) N-benzyloanilina + HCl aq. $\longrightarrow$
- d) difenyloamina + HCl aq. $\longrightarrow$
- e) ftalimid + NaOH aq. (równomolowa ilość) $\longrightarrow$

Zadanie 4

Wyjaśnić, która z następujących substancji: p-aminoacetofenon czy m-aminoacetofenon jest mocniejszą zasadą?

Zadanie 5

Ułożyć w szereg malejącej zasadowości następujące związki:

- a) anilina, benzamid, benzyloamina
- b) anilina, p-nitroanilina, p-aminobenzoetan etylu, m-aminobenzoetan etylu
- c) p-chloro-N-metyloanilina, 2,4-dichloro-N-metyloanilina, 2,4,6-trichloro-N-metyloanilina

Zadanie 6

Napisać równania reakcji i nazwać powstające produkty:

- a) N-metyloanilina + bezwodnik octowy
- b) benzanilid + NaOH (gorący, wodny roztwór)
- c) anilina + mrówczan metylu
- d) N-metylo-m-nitroanilina + $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- e) anilina + Br_2 (nadmiar)
- f) acetanilid + $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- g) p-etyloanilina + CH_3I (nadmiar)
- h) benzanilid + $\text{Br}_2 + \text{Fe}$

Zadanie 7

Porównać reaktywność aniliny, N-metyloaniliny oraz N,N-dimetyloaniliny w stosunku do następujących odczynników, scharakteryzować produkty reakcji:

- a) rozcieńczony HCl
- b) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ (roztwór wodny)
- c) CH_3I
- d) chlorek benzenosulfonylowy + KOH (roztwór wodny)
- e) bezwodnik octowy
- f) chlorek benzoilu + pirydyna
- g) woda bromowa

Zadanie 8

Jakie produkty powstaną w wyniku reakcji azotynu sodowego i kwasu solnego z:

- | | |
|------------------------|--------------------|
| a) p-toluidyną | d) N-metyloaniliną |
| b) N,N-dietyloaniliną | e) benzydyną |
| c) kwasem sulfanilowym | f) benzyloaminą |

Zadanie 9

Podać warunki reakcji, jakie należy zastosować, aby przekształcić chlorek p-toluenodiazoniowy w :

- | | |
|-------------------|--|
| a) toluen | f) p-fluorotoluen |
| b) p-krezol | g) p-cyjanotoluen (toluilonitryl) |
| c) p-chlorotoluen | h) 4-metylo-4'-(N,N-dimetylo-
amino)azobenzen |
| d) p-bromotoluen | |
| e) p-jodotoluen | i) 2,4-dihydroksy-4'-metyloazobenzen |

Zadanie 10

Napisać produkty reakcji siarczanu p-nitrobenzenodiazoniowego z:

- | | |
|---|------------------------------|
| a) m-fenylenodiaminą | f) CuCl |
| b) gorącym rozcieńczonym H_2SO_4
(nadmiar) | g) CuCN |
| c) HBr + Cu | h) 1) $HB F_4$; 2) Δ |
| d) p-krezolem | i) H_3PO_2 aq. |
| e) KI | |

Zadanie 11

Wyjaśnić powód, dla którego w procesie dwuazowania używa się nadmiaru kwasu mineralnego.

Zadanie 12

Napisać wzory strukturalne związków odpowiadających następującemu opisowi:

- amina aromatyczna, która jest mocniejszą zasadą od aniliny
- podstawiony fenol, który nie ulega reakcji sprzęgania z chlorkiem benzenodiazoniowym
- podstawiony chlorek benzenodiazoniowy, który jest aktywniejszy w reakcji sprzęgania od chlorku benzenodiazoniowego

Zadanie 13

Reakcja sprzęgania soli diazoniowych z aminami pierwszo- i drugorzędowymi może przebiegać dwukierunkowo:

- na atomie azotu dając diazoaminozwiązki
- na atomie węgla pierścienia dając p-aminoazozwiązki

W środowisku kwaśnym nie obserwuje się produktów reakcji (a). Dlaczego?

Zadanie 14

Przy pomocy prostych testów chemicznych (reakcje barwne ze wskaźnikami wykluczone) odróżnić:

- a) N-metyloanilinę od o-toluidyny
- b) anilinę od cykloheksyloaminy
- c) chlorowodorek aniliny od o-chloroaniliny
- d) anilinę od acetanilidu
- e) siarczan aniliny od kwasu sulfanilowego

Zadanie 15

Podać dla każdej z następujących par związków reakcję chemiczną pozwalającą na ich odróżnienie:

- a) hydrazobenzen i benzydyna
- b) p-metoksyzobenzen i p-metyloazoksybenzen
- c) N-metyloanilina i p-toluidyna
- d) N-nitrozo-N-metyloanilina i p-nitrozo-N-metyloanilina

Zadanie 16

Opisać proste metody chemiczne, które można zastosować do rozdzielania następujących mieszanin:

- a) anilina i anizol
- b) o-nitroanilina i kwas sulfanilowy
- c) N-metyloanilina i N,N-dimetyloanilina
- d) o-nitrotoluen i o-toluidyna

Zadanie 17

Podane poniżej zestawy związków wrzą lub topią się w zbliżonych zakresach temperatur. Opisać proste testy chemiczne, dzięki którym można te związki odróżnić.

- a) anilina, benzyloamina, N,N-dimetylobenzyloamina
- b) o-chloroacetanilid, 1,3-diamino-4-chlorobenzen
- c) N-etylobenzyloamina, N-etylo-N-metyloanilina, β -fenyloetyloamina, o-toluidyna

Zadanie 18

W miejsce kolejnych liter (A, B, C, ...) wpisać wzory związków powstających w wyniku następujących przemian:

- a) anilina $\xrightarrow[\text{HCl aq.}]{\text{NaNO}_2}$ A $\xrightarrow[\Delta]{\text{CuCN}}$ B $\xrightarrow[\Delta]{\text{H}_3\text{O}^+}$ C
- b) acetanilid $\xrightarrow[\Delta]{\text{H}_3\text{O}^+}$ A $\xrightarrow[\text{HCl aq.}]{\text{NaNO}_2}$ B $\xrightarrow[\Delta]{\text{KI}}$ C
- c) p-toluidyna $\xrightarrow[\text{HCl aq.}]{\text{NaNO}_2}$ A $\xrightarrow[\Delta]{\text{CuBr}}$ B $\xrightarrow[\Delta]{\text{KMnO}_4 \text{ aq.}}$ C
- d) benzydyna $\xrightarrow[\text{HCl aq.}]{2 \text{ NaNO}_2}$ A $\xrightarrow[\Delta]{\text{CuCl}}$ B
- e) acetanilid $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$ A $\xrightarrow[\Delta]{\text{H}_3\text{O}^+}$ B $\xrightarrow[\text{HCl aq.}]{\text{NaNO}_2}$ C $\xrightarrow[\Delta]{\text{CuCl}}$ D
- f) p-toluidyna $\xrightarrow{2 \text{ Br}_2}$ A $\xrightarrow[\text{HCl aq.}]{\text{NaNO}_2}$ B $\xrightarrow{\text{CuCN}}$ C $\xrightarrow[\Delta]{\text{H}_3\text{O}^+}$ D
- g) aminoazobenzen $\xrightarrow[\text{HCl aq.}]{\text{NaNO}_2}$ A $\xrightarrow[\text{NaOH aq.}]{\text{fenol}}$ B
- h) azobenzen $\xrightarrow{[\text{H}]}$ A $\xrightarrow[\text{HCl aq.}]{\text{Sn}}$ B $\xrightarrow[\text{HCl aq.}]{\text{NaNO}_2}$ C $\xrightarrow{\text{Na}_2\text{SO}_3}$ D
- i) acetanilid $\xrightarrow{\text{Br}_2}$ A $\xrightarrow[\Delta]{\text{H}_3\text{O}^+}$ B $\xrightarrow[\text{HCl aq.}]{\text{NaNO}_2}$ C $\xrightarrow{\text{Na}_3\text{AsO}_3}$ D

Zadanie 19

Wykorzystując jako materiały wyjściowe benzen, toluen oraz związki nieorganiczne zaprojektować syntezę:

- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| a) p-toluidyny | g) kwasu p-toluilowego |
| b) m-chloroaniliny | h) o-krezolu |
| c) N-etyloaniliny | i) m-jodotoluenu |
| d) 2,4-dinitroaniliny | j) m-dibromobenzenu |
| e) m-nitrotoluenu | k) m-bromojodobenzenu |
| f) 1,3,5-tribromobenzenu | l) 3,5-dibromonitrobenzenu |

Zadanie 20

Wychodząc z benzenu, toluenu, alkoholi zawierających cztery lub mniej atomów węgla oraz związków nieorganicznych zaprojektować syntezę:

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| a) 4-amino-2-bromotoluenu | b) 4-amino-3-bromotoluenu |
|---------------------------|---------------------------|

- c) anilidu kwasu sulfanilowego
- d) p-nitrozo-N,N-dietyloaniliny
- e) kwasu 4-amino-3-nitrobenzoesowego

- f) p-aminobenzylaminy
- g) N-nitrozo-N-izopropylolaniliny

Zadanie 21

Wychodząc z toluenu i związków nieorganicznych zaprojektować syntezę sześciu izomerycznych dibromotoluenów.

Zadanie 22

Zaprojektować syntezę następujących związków z p-toluidyny i dowolnych odczynników nieorganicznych:

- a) kwas p-bromobenzoowy
- b) p-tolilohydrazyna
- c) 3,5-dibromotoluen
- d) 4,4'-dimetylobifenyl
- e) 3-amino-4-hidroksytoluen (m-amino-p-hidroksytoluen)
- f) N-metylo-p-toluidyna

Zadanie 23

Stosując jako materiały wyjściowe benzen lub toluen zaprojektować (wykorzystując do tego celu związki diazoniowe) syntezę następujących połączeń:

- a) p-aminotiofenol
- b) m-fluorochlorobenzen
- c) kwas 1,3-benzenodikarboksylowy (izoftalowy)
- d) 3,3'-dinitrobifenyl
- e) o-bromotiofenol

Zadanie 24

Wychodząc z łatwo dostępnych surowców, takich jak toluen, ksyleny, mezytylen oraz związków nieorganicznych zaprojektować syntezę:

- a) 2-hydroksy-1,3,5-trimetylobenzenu (2,4,6-trimetylofenolu)
- b) 2-cyjano-1,4-dimetylobenzenu (dwoma sposobami)
- c) kwasu 4-chloro-1,3-benzenodikarboksylowego
- d) 1,4-dimetylo-2-amino-5-hidroksybenzenu
- e) 3-amino-4-metyloacetofenonu

Zadanie 25

Zaprojektować następujące syntezy:

- a) benzen $\longrightarrow$ m-chloroanilina
- b) benzen $\longrightarrow$ m-bromochlorobenzen
- c) p-toluidyna $\longrightarrow$ m-krezol

Zadanie 26

Wykorzystując związki diazoniowe jako produkty pośrednie zaproponować syntezę następujących aromatycznych fluoropochodnych z benzenu:

- a) 1-fluoro-2-chloro-3-bromobenzen
- b) 1-fluoro-3-chloro-5-bromobenzen
- c) 1-fluoro-2-chloro-5-bromobenzen

Zadanie 27

Zaprojektować syntezę następujących pochodnych bifenyli wychodząc z benzenu lub toluenu:

- a) 4-bromo-4'-nitrobifenyl
- b) 4-amino-4'-nitrobifenyl
- c) 4,4'-dikarboksybifenyl

Zadanie 28

Zaprojektować następujące syntezy wykorzystując reakcje związków diazoniowych:

- a) toluen $\longrightarrow$ 3-bromo-4-karboksyfenyloalanina (z użyciem malonianu dietylowego)
- b) acetofenon $\longrightarrow$ 3-etylo-4'-(1-etylopropylo)bifenyl
- c) toluen $\longrightarrow$ kwas 3-(4'-jodo-6-fluorobifenilo)octowy
- d) benzen $\longrightarrow$ N-(m-metylobenzylo)-p-fenylendiamina

Zadanie 29

Zaprojektować syntezę kwasu ftalowego z o-toluidyny.

Zadanie 30

Związek (A) o wzorze sumarycznym $C_9H_{14}NCl$ praktycznie nie ulega reakcji bromowania niezależnie od warunków. Nie ulega on również reakcji utleniania $KMnO_4$ w środowisku alkalicznym. W wyniku reakcji związku (A) z wodnym roztworem $AgNO_3$ powstaje bezbarwny osad. Jaka jest struktura związku (A)?

Zadanie 31

Jeżeli 0,4 g zasadowej cieczy rozpuszczalnej w wodzie podda się reakcji z azotynem sodowym i kwasem solnym w temp. pokojowej, to wydzieli się 84 cm^3 azotu (objętość skorygowana do warunków normalnych). Jaka jest budowa tego związku wiedząc, że zawiera on pierścień aromatyczny?

Zadanie 32

Bezbarwną substancję o wzorze sumarycznym $C_9H_{11}ON$ ogrzewano do wrzenia przez 1 godzinę z rozcieńczonym roztworem $NaOH$, a otrzymany produkt destylowano z parą wodną. Destylat zawierał anilinę. Jaki wzór i nazwę należy przypisać substancji wyjściowej?

Zadanie 33

Badania substancji (A) wykazują, że jest to chlorowodorek aminy. Związek (A) zawiera 22,5% chloru i 8,9% azotu. Pod wpływem alkaliów z (A) wydzielą się oleista wolna zasada (B). Związek (B) nie reaguje z bezwodnikiem octowym. Podać nazwę i wzór związku (B) zakładając, że zawiera on pierścień aromatyczny.

Zadanie 34

Środek znieczulający miejscowo - prokaina - o wzorze sumarycznym $C_{13}H_{20}N_2O_2$ jest rozpuszczalna w roztworach kwasów i ulega reakcji dwuazowania. Prokaina ogrzewana z wodnym roztworem wodorotlenku sodu ulega zwolna hydrolizie dając dwa produkty. Jeden z nich (A) można wyizolować z roztworu przez ekstrakcję eterem i jest on identyczny z produktem reakcji dietyloaminy z tlenkiem etylenu. Drugi zaś (B) wytrącić można z wodnego roztworu przez zakwaszenie. Ma on wzór sumaryczny $C_7H_7NO_2$, temperaturę topnienia $185-186^\circ\text{C}$ i ulega ponownemu rozpuszczeniu po dodaniu większej ilości kwasu solnego (ma charakter amfoteryczny). Podać wzór strukturalny prokainy oraz zaprojektować jej syntezę z toluenu i innych dostępnych alifatycznych i nieorganicznych substratów.

Zadanie 35

Związek (A) ma ciężar cząsteczkowy 251 i zawiera 63,7% bromu. Dwuazowanie związku (A) i redukcja soli diazoniowej (deaminacja) prowadzi do produktu krystalicznego (B) zawierającego 67,8% bromu. Ze związku (B) można otrzymać tylko jedną mononitropochodną. Jaka jest nazwa i wzór związku (A)?

Zadanie 36

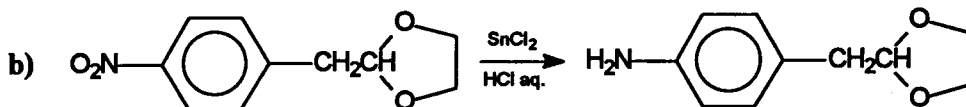
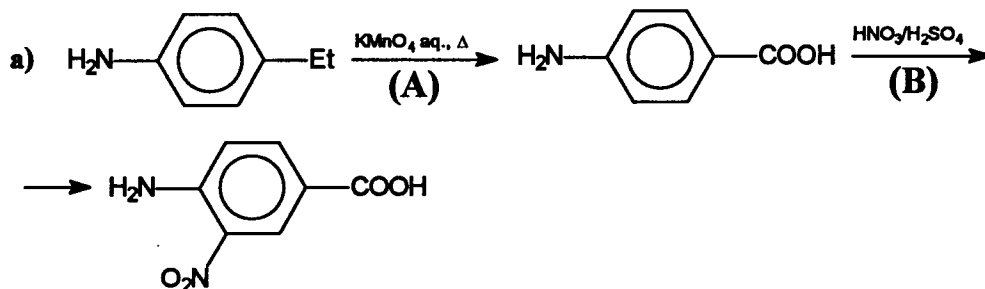
Związek (A) ma ciężar cząsteczkowy 251 i zawiera 63,7% bromu. Dwuazowanie tego związku i reakcja soli diazoniowej z bomkiem miedzi (I) prowadzi do substancji zawierającej 76,4% bromu, która pod działaniem mieszaniny nitrującej daje tylko jedną mononitropochodną. Jaka jest nazwa i wzór związku (A)?

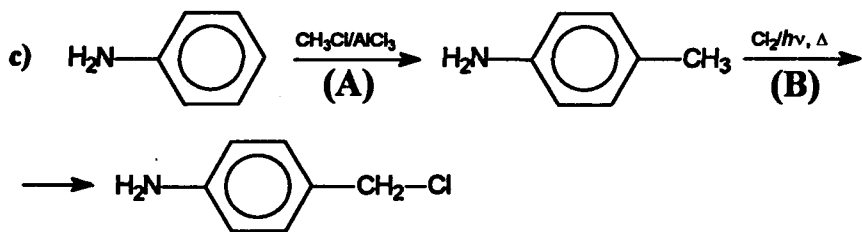
Zadanie 37

Obojętna substancja (A) ma wzór $C_{10}H_{13}NO_2$. Redukcja związku (A) prowadzi do aminy (B) o składzie $C_{10}H_{15}N$. W wyniku dwuazowania (B) i redukcji soli diazoniowej powstaje węglowodór (C) o wzorze $C_{10}H_{14}$. Utlenianie związku (C) prowadzi do otrzymania kwasu dikarboksylowego (D). Nitrowanie związku (C) lub (D) daje tylko jedną mononitropochodną. Jaka jest nazwa i wzór strukturalny związku (A)?

Zadanie 38

Wskazać błędy w przedstawionych poniżej schematach syntez:





Zadanie 39

Czyste drugorzędowe aminy alifatyczne, wolne od amin pierwszo- i trzeciorzędowych można często otrzymać przez rozpad p-nitrozo-N,N-dialkiloaniliny w środowisku silnie alkalicznym. Wykorzystując tę drogę zaprojektować syntezę dibutyloaminy z aniliny i bromku butylowego.

Zadanie 40

Zaprojektować syntezę p-amino-N,N-dimetyloaniliny z aniliny via związek azowy.

Zadanie 41

Chlorek cyny (II) w środowisku kwaśnym redukuje wiązanie azowe do funkcji aminowej. Jaka jest budowa azozwiązku, który w reakcji z SnCl_2 daje 3-bromo-4-aminotoluen i 5-amino-2-hydroksytoluen? Zaprojektować syntezę azozwiązku z toluenu i substratów nieorganicznych.

Zadanie 42

W wyniku reakcji aromatycznych amin drugo- i trzeciorzędowych z kwasem azotawym powstają różne produkty. Opisać mechanizm tych reakcji na przykładzie N-metyloaniliny i N,N-dimetyloaniliny.

Zadanie 43

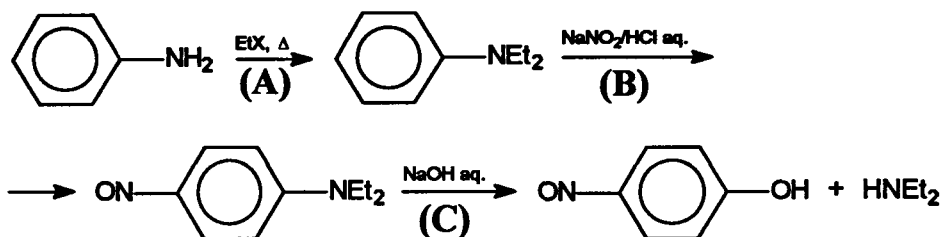
α -Naftol ulega sprzęganiu z chlorkiem benzenodiazoniowym w pozycji 4; 2-metylo-1-naftol również w pozycji 4 zaś 2-naftol w pozycji 1. Wyjaśnić dlaczego nie ulega sprzęganiu 1-metylo-2-naftol.

Zadanie 44

Podać trzy przykłady przegrupowań, w których grupa funkcyjna związana z atomem azotu aminy aromatycznej migruje do pierścienia aromatycznego.

Zadanie 45

Następujący schemat reakcji przedstawia jedną z dróg otrzymywania drugorzędowych amin alifatycznych z aniliny:



- Określić z jakimi, z punktu widzenia mechanizmu, typami reakcji mamy do czynienia w etapach (A), (B) i (C).
- Zakładając, że zależy nam na otrzymaniu czystej dietyloaminy, w jaki sposób oddzielić dietyloanilinę od towarzyszących jej po etapie (A) aniliny, N-etyloaniliny oraz soli trietyloaniliniowej?

Zadanie 46

Eter propylowy 2-amino-4-nitrofenolu jest jednym z najśłodszych związków z grupy pochodnych benzenu. Jest on 4000 razy słodszy od sacharozy, jednak z powodu toksyczności nie znalazł praktycznego zastosowania. Zaproponować syntezę tego związku z benzenu.

5. AROMATYCZNE ZWIĄZKI KARBONYLOWE

Zadanie 1

Napisać wzory strukturalne następujących związków:

- a) acetofenon,
- b) aldehyd anyżowy,
- c) benzofenon,
- d) 1,3-difenylo-2-propen-1-on (benzylidenoacetofenon),
- e) aldehyd m-toluilowy,
- f) 4,4'-dihydroksybenzofenon,
- g) keton benzylovo-fenylowy,
- h) kwas p-nitrobenzoesowy,
- i) kwas 2,4-dibromobenzoesowy,
- j) kwas p-toluilowy.

Zadanie 2

Napisać wzory strukturalne i podać nazwy zwyczajowe pięciu izomerycznych związków karbonylowych o wzorze C_8H_8O , z których każdy zawiera w cząsteczce pierścień benzenowy.

Zadanie 3

Wykorzystując benzen i toluen jako jedyne aromatyczne substraty zaproponować sposób syntezy m-nitrobenzofenonu.

Zadanie 4

Wykorzystując reakcję związków kadmoorganicznych zaproponować sposób syntezy p-nitroacetofenonu z toluenu. Czy można w takiej syntezie wykorzystać bis(p-nitrofenylo)kadm?

Zadanie 5

Mając do dyspozycji toluen zaproponować trzy sposoby syntezy aldehydu benzooesowego.

Zadanie 6

Wykorzystując jako substrat anilinę zaproponować schemat syntezy aldehydu salicylowego.

Zadanie 7

Zaproponować schemat reakcji umożliwiających przemianę toluenu w difenyłometan.

Zadanie 8

Dysponując toluenem i benzenem jako jedynymi substratami organicznymi zaproponować po dwa sposoby syntezy difenyłometanolu i trifenyłometanolu.

Zadanie 9

Podać wzory i nazwy produktów reakcji acetofenonu z następującymi odczynnikami:

- a) 1. LiAlH_4 ; 2. $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$,
- b) 1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$; 2. $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$,
- c) Zn , 6N HCl , Δ ,
- d) $\text{NH}_2\text{NH}_2/\text{KOH}$, Δ .

Zadanie 10

Podać wzory produktów reakcji kwasu p-toluilowego (p-metylobenzooesowego) z następującymi odczynnikami:

- д) 1. LiAlH_4 ; 2. H_3O^+ .

- d) acetofenon.**

Zadanie 16

Wykorzystując benzen i toluen jako jedyne organiczne substraty zaproponować schemat syntezy benzoesu m-bromofenyłu.

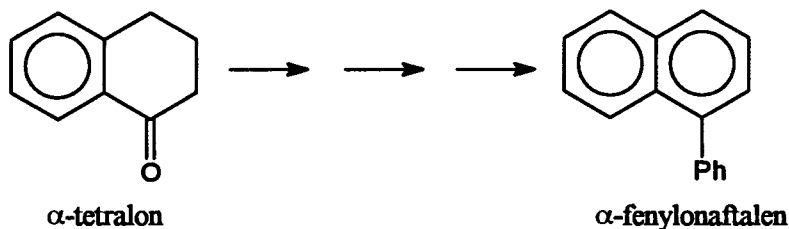
Zadanie 17

Stosując toluen jako jedyny substrat organiczny zaproponować sposób syntezy:

- a) kwasu p-bromobenzoesowego,
- b) kwasu m-bromobenzoesowego.

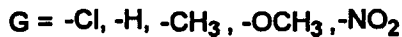
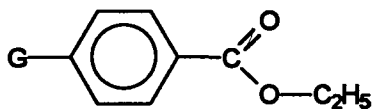
Zadanie 18

Zaproponować sposób realizacji następującej przemiany, uwzględniając jako jeden z etapów, reakcję z bromkiem fenylo-magnezowym.



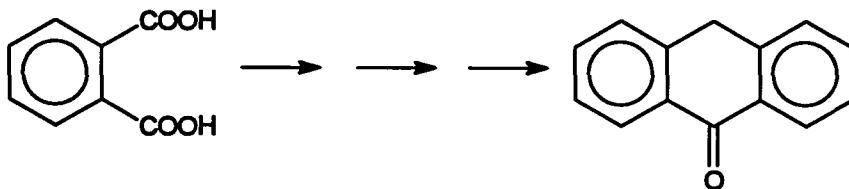
Zadanie 19

Porównać reaktywność p-podstawionych pochodnych benzoesu etylu w reakcji ich zasadowej hydrolizy.



Zadanie 20

Zaproponować sposób realizacji następującej przemiany:



Zadanie 21

Wyjaśnić dlaczego w reakcji chlorowania benzaldehydu (S_EAr) należy użyć nieco więcej niż stechiometrycznej ilości chlorku glinu, a nie jak to się zwykle robi ilości katalitycznych.

Zadanie 22

W wyniku przegrupowania Beckmanna fenylo-p-toliloketoksydu i następnej hydrolizy uzyskanych amidów otrzymano cztery produkty. Podać wzory strukturalne otrzymanych produktów i zilustrować przebieg procesu odpowiednimi schematami reakcji.

Zadanie 23

Napisać równania reakcji transformacji benzofenonu w benzanilid pod wpływem azydru sodu w środowisku kwaśnym.

6. WIELOFUNKCYJNE ALKOHOLE I KWASY KARBOKSYLOWE

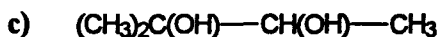
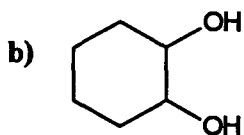
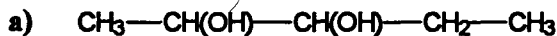
Zadanie 1

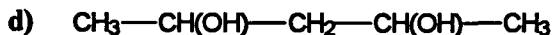
Napisać wzory strukturalne następujących połączeń:

- a) glikol propylenowy
- b) glicerol
- c) *cis*-1,2-cyklopentanol
- d) α -bromopropionian etylu
- e) β -hydroksy- α,β -dimetyloaślan etylu
- f) kwas akrylowy
- g) etanoloamina
- h) γ -walerolakton

Zadanie 2

Napisać wzory strukturalne produktów jakie powstaną w wyniku reakcji poniżej podanych związków z kwasem nadjodowym:





Zadanie 3

Mając do dyspozycji propen i dowolne odczynniki nieorganiczne zaproponować dwa różne sposoby syntezy glicerolu.

Zadanie 4

Zaproponować sposób otrzymywania 1,3-butanodiolu z acetylenu wykorzystując reakcję kondensacji aldolowej jako jeden z etapów reakcji.

Zadanie 5

Podać odczynniki jakich należy użyć w reakcjach z tlenkiem etylenu aby otrzymać:

- a) glikol etylenowy
- b) 2-metoksyetanol
- c) glikol dietylenowy ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)
- d) 2-bromoetanol
- e) etanoloaminę
- f) 2-(N,N-dietyloamino)etanol
- g) 3-butyń-1-ol ($\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$)

Zadanie 6

Napisać wzory strukturalne produktów jakie powstają w wyniku reakcji kwasu akrylowego z następującymi odczynnikiemami:

- a) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- b) Br_2
- c) 1) PCl_3 , 2) NH_3
- d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_3\text{O}^+$
- e) HBr

Zadanie 7

Wykorzystując reakcję Reformackiego zaproponować schemat syntezy:

- a) β -hydroksy- α,β -dimetyloakrylanu etylu
- b) β -fenylo- β -hydroksypropionianu etylu

Zadanie 8

Zaproponować metody syntezy *cis*-1,2-cyklopentanodiolu i *trans*-1,2-cyklopentanodiolu z cyklopentanolu.

Zadanie 9

Wykorzystując etylen jako materiał wyjściowy zaproponować sposób syntezy azyrydyny uwzględniając tworzenie się etanoloaminy jako jednego ze związków pośrednich.

Zadanie 10

Zaproponować sposób konwersji glicerolu w aldehyd glicerynowy.

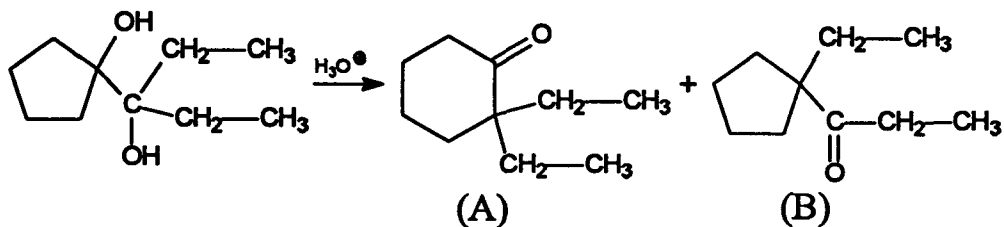
Zadanie 11

Napisać wzory strukturalne produktów jakie utworzą się w wyniku ogrzewania następujących połączeń:

- a) kwas glikolowy (α -hydroksyoctowy)
- b) kwas β -hydroksymasłowy
- c) kwas γ -hydroksywalerianowy
- d) kwas δ -hydroksykapronowy (5-hydroksyheksanowy)

Zadanie 12

Przedstawić najbardziej prawdopodobny mechanizm następującej przemiany:



Zadanie 13

Zaproponować sposób syntezy:

- γ -walerolaktonu z malonianu dietylu
- kwasu mlekowego z aldehydu octowego
- kwasu fumarowego z etyleny

Zadanie 14

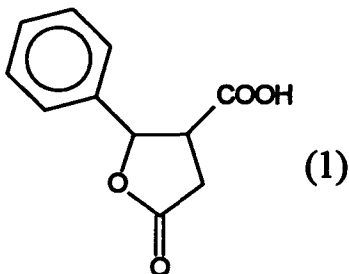
Wykorzystując formaldehyd i malonian dietylu jako jedyne substraty organiczne zaproponować sposób syntezy kwasu glutarowego.

Zadanie 15

Zaproponować najbardziej prawdopodobny przebieg reakcji 2-amino-1-anizylo-1-fenyl-1-propanolu z kwasem azotawym i napisać wzory strukturalne głównych produktów reakcji.

Zadanie 16

Dysponując etylenem i aldehydem benzoesowym zaproponować schemat syntezy γ -laktonu (1)



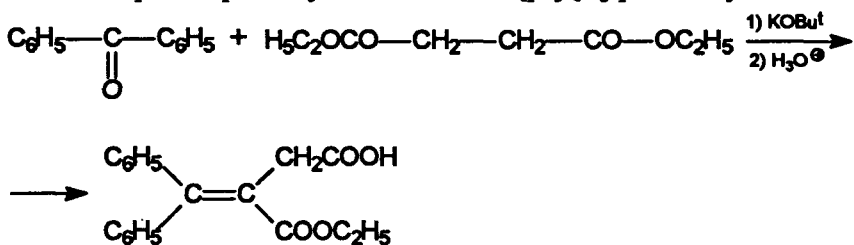
zakładając reakcję krzyżowej kondensacji aldolowej jako jeden z etapów procesu.

Zadanie 17

Wyjaśnić dlaczego działanie bromowodoru na optycznie czynny *treo*-2-bromo-3-pentanol prowadzi do utworzenia racemicznego 2,3-dibromopentanu?

Zadanie 18

Przedstawić prawdopodobny mechanizm następującej przemiany:



zakładając tworzenie się laktonu jako jeden z etapów reakcji.

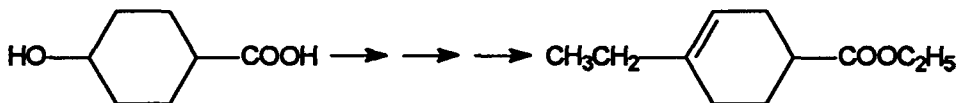
Zadanie 19

Stosując malonian dietylu jako główny substrat reakcji zaproponować sposób syntezy:

- 1,4-pentanodiolu
- 2,2-dimetylo-1,3-propanodiolu

Zadanie 20

Zaproponować sposób dokonania następującej przemiany:



zakładając tworzenie się pierścienia oksazolinowego jako jednego z etapów reakcji.

7. REAKCJE KONDENSACJI KATALIZOWANE PRZEZ ZASADY

Zadanie 1

Dlaczego (S)-3-fenylo-2-pentanon przechowywany w obecności śladowych ilości zasady ulega powoli racemizacji? Odpowiedź uzasadnić odpowiednim schematem reakcji.

Zadanie 2

Czy związek z zadania 1 będzie również racemizował w środowisku kwaśnym?

Zadanie 3

Podać główne produkty bromowania ketonu izopropylowo-metylowego w środowisku kwasowym oraz zasadowym. Uzasadnić kierunek reakcji.

Zadanie 4

Dlaczego w wyniku chlorowania (R)-3-fenylo-2-butanonu chlorkiem siarczyny w roztworze czterochlorku węgla otrzymuje się racemiczny 3-chloro-3-fenylo-2-butanon? Odpowiedź uzasadnić odpowiednim schematem reakcji.

Zadanie 5

W jaki sposób z etanolu można otrzymać aldehyd krotonowy (2-butenal)?

Zadanie 6

Podać schematy reakcji zachodzących podczas katalizowanej zasadami kondensacji acetonu i aldehydu propionowego. Podać nazwy powstałych produktów.

Zadanie 7

Podać schematy reakcji zachodzących podczas ogrzewania w środowisku alkalicznym następujących związków:

- a) aldehydu propionowego,
- b) acetonu,
- c) aldehydu trójmetylooctowego i aldehydu octowego,
- d) 2-butenalu i aldehydu mrówkowego.

Zadanie 8

Jakie aldehydy lub ketony należy poddać kondensacji aldolowej, aby po redukcji produktów tej reakcji wodorem wobec katalizatora niklowego lub borowodorkiem sodu w etanolu otrzymać następujące alkohole:

- a) 2-metylopentanol,
- b) 2-etyloheksanol,
- c) 5-etylo-4-metylo-3-heptanol,
- d) 2-metylo-2-penten-1-ol,
- e) 4-metylo-2-pentanol.

Zadanie 9

Mając do dyspozycji benzen lub toluen oraz łatwo dostępne odczynniki organiczne i nieorganiczne zaproponować syntezę następujących związków:

- a) 2-metylo-3-fenylopropenalu,
- b) 2,3-difenylopropanolu,
- c) 1,3-difenylopropanolu.

Zadanie 10

Kondensacja Tollensa aldehydu mrówkowego i aldehydu masłowego prowadzona wobec wodnego roztworu węglanu potasu daje z wydajnością 95% związek ulegający reakcji Cannizaro z nadmiarem aldehydu mrówkowego. Podać schemat zachodzących reakcji i nazwę końcowego produktu.

Zadanie 11

Pentaerytryt (alkohol czterowodorotlenowy) jest między innymi substratem do syntezy materiałów wybuchowych. Zaproponować jego syntezę z prostych aldehydów alifatycznych.

Zadanie 12

Jaki związek powstanie w wyniku kondensacji acetonu z nadmiarem aldehydu mrówkowego? Podać schemat zachodzących reakcji.

Zadanie 13

Napisać schematy reakcji zachodzących podczas ogrzewania:

a) równomolowych ilości aldehydu benzoowego i acetonu w wodnym roztworze wodorotlenku sodu,

b) aldehydu benzoowego i acetonu w stosunku molowym 2:1 w wodnym roztworze wodorotlenku sodu.

Zadanie 14

Sformułować mechanizm następujących reakcji katalizowanych roztworem wodorotlenku sodu:

a) benzaldehyd + aldehyd octowy,

b) benzaldehyd + acetofenon,

c) benzaldehyd (1 mol) + keton dietylowy (1 mol),

d) benzaldehyd (2 mole) + keton dietylowy (1 mol),

e) aldehyd anyżowy + cykloheksanon.

Zadanie 15

Sformułować mechanizm niżej podanych przemian:

- a) acetaldehyd + malonian dietylu $\rightarrow \dots \rightarrow$ kwas krotonowy,
- b) ? + malonian dietylu $\rightarrow \dots \rightarrow$ kwas 2-heksenowy.

Zadanie 16

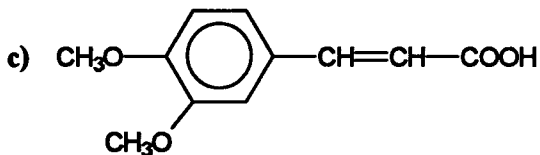
Zaproponować syntezę niżej podanych związków z aldehydu benzoesowego z wykorzystaniem reakcji Knoevenagla:

- a) kwas cynamonowy,
- b) cynamonian etylu,
- c) α -cyjanocynamonian etylu.

Zadanie 17

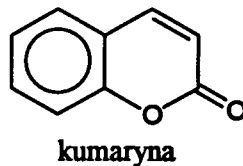
Zaproponować syntezę niżej podanych związków wykorzystując w reakcji Knoevenagla lub Knoevenagla-Doebnera odpowiedni związek karbonylowy i malonian dietylu lub kwas malonowy:

- a) $(C_6H_5)_2C=CH-COOH$
- b) $CH_3CH_2CH_2CH=CHCOOH$



Zadanie 18

Zaproponować syntezę kumaryny z aldehydu salicylowego wykorzystując do tego celu kondensację Knoevenagla oraz kondensację Perkina.



Zadanie 19

Acetylooctan etylu może być źródłem karboanionu w kondensacji Knoevenagla. Podać schemat reakcji takiego karboanionu z następującymi związkami:

- a) aldehyd propionowy,
- b) aceton,
- c) aldehyd benzoesowy,
- d) 2-butanon.

Jakie związki można otrzymać po hydrolizie utworzonych produktów?

Zadanie 20

Zaproponować syntezę następujących kwasów z wykorzystaniem do tego celu kondensacji Perkina:

- a) kwas α -metylocynamonowy,
- b) kwas m-nitrocynamonowy,
- c) kwas β -(p-tolilo)-akrylowy,
- d) kwas p-metoksycynamonowy.

Zadanie 21

Podać wzory i nazwy produktów następujących kondensacji estrów Claisena:

- a) octan etylu,
- b) propionian etylu,
- c) octan etylu i propionian etylu.

Wyjaśnić dlaczego kondensacja przedstawiona w punkcie (c) nie ma znaczenia preparatywnego.

Zadanie 22

Podać strukturę głównego produktu reakcji niżej podanych substratów w obecności etanolanu sodu:

- a) szczawian etylu + octan etylu,
- b) benzoesan etylu + fenyllooctan etylu,
- c) fenyllooctan etylu,
- d) bursztynian etylu.

Zadanie 23

Wykorzystując węglan dietylu i odpowiedni inny ester zaproponować syntezy:

- a) malonianu etylu,
- b) metylomalonianu etylu,
- c) fenylomalonianu etylu.

Zadanie 24

Wykorzystując kondensację Claisena octanu etylu oraz innego, odpowiednio dobranego komponenta karbonylowego zaproponować syntezę następujących związków:

- a) formylooctan etylu,
- b) benzoiloctan etylu,
- c) m-nitrobenzoiloctan etylu.

Zadanie 25

Napisać schematy wewnątrzcząsteczkowej kondensacji następujących estrów:

- a) adypinianu dietylu (ester dietylowy kwasu heksanodiowego),
- b) pimelinianu dietylu (ester dietylowy kwasu heptanodiowego),
- c) estru dietylowego kwasu korkowego (ester dietylowy kwasu oktanodiowego).

Jakie ketony można otrzymać po hydrolizie i dekarboksylacji otrzymanych β -ketonoestrów?

Zadanie 26

W jaki sposób z aldehydu propionowego można otrzymać aldehyd masłowy wykorzystując kondensację katalizowaną zasadami?

Zadanie 27

Mając do dyspozycji chloro- lub bromooctan etylu, odpowiedni keton lub aldehyd oraz dowolne odczynniki zaproponować syntezy:

- a) 2-metylobutanalu,
- b) aldehydu walerianowego,
- c) kwasu β -fenylopropionowego.

Zadanie 28

Chlorooctan etylu reaguje w reakcji katalizowanej zasadami również z ketonami alifatyczno-aromatycznymi. Fakt ten wykorzystano między innymi w syntezie Ibuprofenu (leku przeciwreumatycznego). Zaproponować syntezę tego leku [kwas α -(p-izobutylofenylo)-propionowy] z odpowiedniego ketonu i chlorooctanu etylu w warunkach kondensacji Darzensa.

Zadanie 29

W kondensacji Darzensa można wykorzystywać nie tylko chlorooctan etylu, ale również α -halogenoestry wyższych kwasów karboksylowych. Jakie związki będą się wówczas tworzyć? Napisać odpowiednie schematy reakcji dla następujących kondensacji:

- a) aldehyd propionowy + α -bromopropionian etylu,
- b) 2-butanon + α -bromopropionian etylu,
- c) acetofenon + α -bromomaślan etylu.

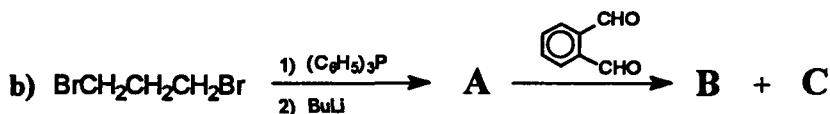
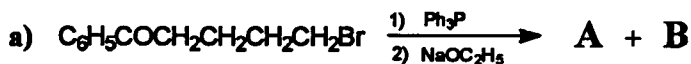
Zadanie 30

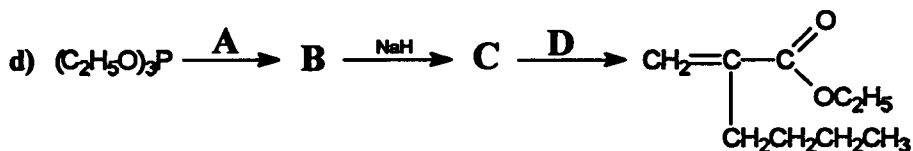
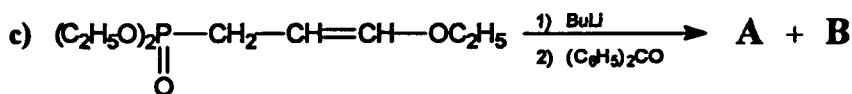
Jakich związków fosforoorganicznych należy użyć w reakcji Wittiga (lub jej modyfikacji fosfonianowej) aby otrzymać:

- a) izobutylen z acetonu,
- b) 2-metylo-1-buten z ketonu etylowo-metylowego,
- c) 3-penten-2-on z aldehydu octowego,
- d) p-nitrostyren z aldehydu mrówkowego,
- e) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ z acetonu.

Zadanie 31

Napisać wzory związków oznaczonych literami oraz wyjaśnić ich powstawanie:





Zadanie 32

Mając do dyspozycji trifenylofosfinę, toluen, alkohole posiadające nie więcej niż cztery atomy węgla w cząsteczce oraz odpowiednie związki nieorganiczne zaprojektować syntezę:

- stilbenu (1,2-difenyloetylen),
- 3-metylo-3-heptenu.

Zadanie 33

Mając do dyspozycji metanol, propanol, glicerol, fosforin trietylu oraz odczynniki nieorganiczne zaproponować syntezę estru metylowego kwasu 2-metylo-2,4-pentadienowego.

Zadanie 34

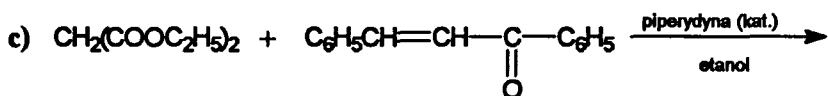
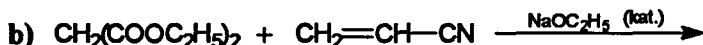
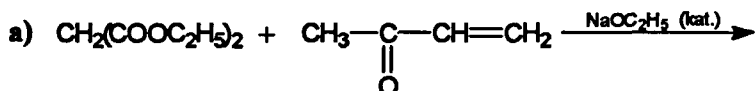
W obecności katalitycznej ilości zasady następujące związki ulegają addycji Michaela:

- krotonian etylu + malonian dietylu,
- benzylidenoacetofenon + acetofenon,
- akrylan etylu + malonian dietylu.

Podać strukturę otrzymanych produktów.

Zadanie 35

Podać produkty następujących reakcji Michaela:



Jakie kwasy karboksylowe można otrzymać z tych produktów po hydrolizie i częściowej dekarboksylacji?

Zadanie 36

Podać kolejne etapy syntezy 5,5-dimetylocykloheksano-1,3-dionu z malonianu dietylu i 4-metylo-3-penten-2-onu (tlenku mezytylu) w reakcji Michaela katalizowanej etanolanem sodu.

Zadanie 37

W obecności zasady następujące pary związków ulegają reakcji addycji Michaela. Podać strukturę oczekiwanych produktów:

- benzylidenoacetofenon + cyjanooctan etylu,
- ester dietylowy kwasu fumarowego + malonian dietylu,
- krotonian etylu + metylomalonian dietylu,
- ester dietylowy kwasu acetylenodikarboksylowego + (1 mol) malonian dietylu.

Zadanie 38

W zależności od warunków reakcji dibenzylidenoaceton i malonian dietylu może dać jeden z trzech produktów addycji Michaela. (Związki A, B lub C):

- dibenzylidenoaceton + 2 mole malonianu dietylu → A (brak wiązania podwójnego między atomami węgla),
- dibenzylidenoaceton + 1 mol malonianu dietylu → B (jedno wiązanie podwójne między atomami węgla),
- dibenzylidenoaceton + 1 mol malonianu dietylu → C (brak wiązania podwójnego między atomami węgla).

Podać strukturę tych związków oraz zaproponować warunki dla przeprowadzenia tych reakcji.

Zadanie 39

Mając do dyspozycji toluen, bezwodnik octowy, trifenylfosfinę, fosforyn trietylowy oraz alkohole zawierające nie więcej niż cztery atomy węgla w cząsteczce zaproponować syntezę następujących związków wykorzystując do tego celu reakcje katalizowane zasadami:

- a) 4-metylo-4-hydroksy-2-pentanon,
- b) 1-fenyl-1,3,5-heksatrien,
- c) aldehyd p-nitrocynamonowy,
- d) cyklopentylidenoetan,
- e) ester metylowy kwasu 2-metylo-2-pentenowego.

Zadanie 40

Wykorzystując dowolne odczynniki nieorganiczne zaprojektować syntezę, w których kluczowym etapem jest kondensacja katalizowana zasadami:

- a) 5-fenyl-2,4-pentadienalu z toluenu i aldehydu krotonowego,
- b) kwasu α -benzoiopropionowego z kwasu benzoowego i etanolu,
- c) 1,5-difenyl-1,4-pentadien-3-onu z aldehydu benzoowego i acetonu.

Zadanie 41

Podać wszystkie znane syntezy kwasu cynamonowego z wykorzystaniem do tego celu reakcji katalizowanych zasadami.

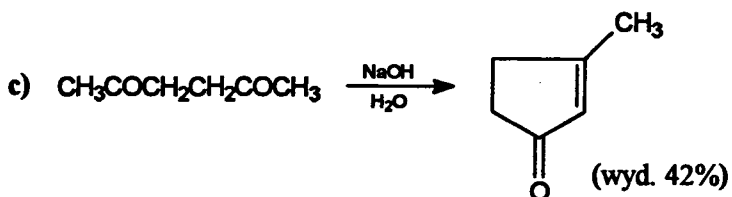
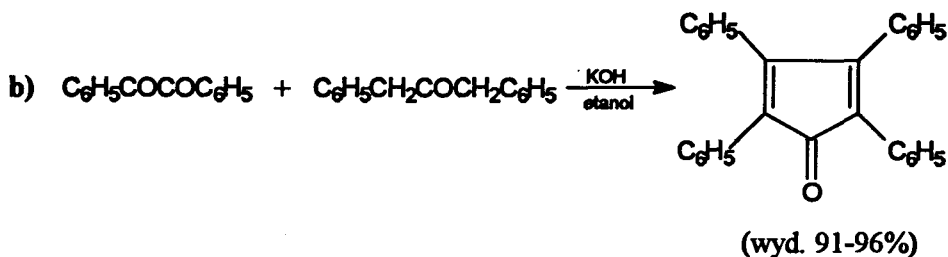
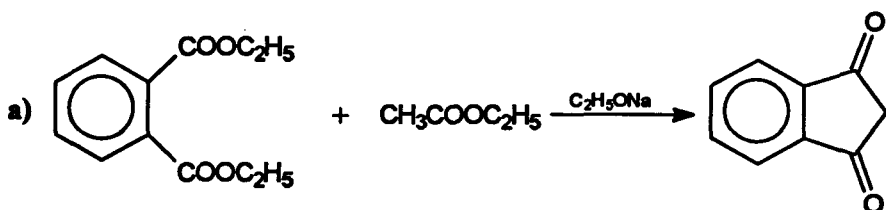
Zadanie 42

Podać mechanizm następujących reakcji kondensacji katalizowanych zasadami:

- a) węglan dietylu + acetofenon,
- b) węglan dietylu + 2-butanon,
- c) węglan dietylu + 2-heksanon.

Zadanie 43

Podane niżej reakcje zachodzą w warunkach katalizy zasadowej. Zaproponować mechanizm tworzenia się wskazanych produktów:



Zadanie 44

Wykorzystując reakcje kondensacji odpowiednich estrów z ketonami w warunkach katalizy zasadowej zaproponować syntezy następujących związków:

- acetyloaceton,
- 2,4-heksanodion,
- dibenzoilometan,
- 2,6-dimetylo-3,5-heptanodion.

8. SYNTEZY MALONOWE ORAZ SYNTEZY Z UŻYCIEM ESTRU ACETYLOOCTOWEGO

Zadanie 1

Mając do dyspozycji dowolne halogenki alkilowe i acetylooctan etylu (ester acetylooctowy) zaproponować syntezę następujących związków:

- a) keton metylo-2-propylowy
- b) 3-metylo-2-butanon
- c) 5-metylo-2-heksanon
- d) 4-metylo-2-pentanon
- e) 3-metylo-2-pentanon

Zadanie 2

Z acetylooctanu etylu i odpowiednich halogenków alkilowych zaproponować syntezę następujących kwasów:

- a) kwas masłowy
- b) kwas izomasłowy
- c) kwas izowalerianowy
- d) kwas 2-metylobutanowy

Zadanie 3

Zaproponować syntezę kwasów podanych w zadaniu (2) stosując jako substraty malonian dietylu (ester malonowy) i odpowiednie halogenki alkilowe.

Zadanie 4

Mając do dyspozycji acetylooctan etylu, toluen, metanol, etanol oraz odczynniki nieorganiczne zaprojektować syntezy:

- a) kwasu β -fenylopropionowego
- b) kwasu 2-metylo-3-fenylopropanowego
- c) 4-fenylo-2-butanonu
- d) 4-fenylo-3-metylo-2-butanonu

Zadanie 5

Mając do dyspozycji malonian dietylu, toluen, alkohole posiadające nie więcej niż cztery atomy węgla w cząsteczce oraz dowolne odczynniki nieorganiczne zaproponować schemat syntez następujących związków:

- a) kwasu walerianowego
- b) kwasu dibenzyllooctowego
- c) leucyny (kwas 2-amino-4-metylopentanowy)
- d) kwasu α,α' -dimetylobursztynowego
- e) kwasu α,β -dimetylomasłowego

Zadanie 6

Mając do dyspozycji malonian dietylu i alkohole posiadające nie więcej niż cztery atomy węgla w cząsteczce oraz dowolne odczynniki nieorganiczne zaproponować syntezy:

- a) kwasu allilooctowego
- b) kwasu α -metylowalerianowego (2-metylopentanowego)
- c) kwasu α -metylomasłowego (2-metylobutanowego)
- d) kwasu β -metylowalerianowego (3-metylopentanowego)

Zadanie 7

Mając do dyspozycji acetylooctan etylu oraz alkohole posiadające nie więcej niż cztery atomy węgla w cząsteczce i odpowiednie odczynniki nieorganiczne zaproponować syntezy następujących związków:

- a) kwasu α -metylobursztynowego
- b) kwasu γ -hydroksywalerianowego (4-hydroksypentanowego)
- c) 2-heksanonu
- d) 3-etylo-2-pentanonu
- e) 2,5-heksanodionu

Zadanie 8

Zaprojektować syntezę kwasu α -metylo- α' -etylobursztynowego z malonianu dietylu, etanolu i jodku metylu.

Zadanie 9

Mając do dyspozycji malonian dietylu, odpowiednie halogenki alkilowe, etanol oraz odczynniki nieorganiczne zaproponować syntezę:

- kwasu adypinowego
- kwasu glutarowego
- kwasu cyklopropanokarboksylowego
- kwasu cyklobutanokarboksylowego
- kwasu cyklopentanokarboksylowego

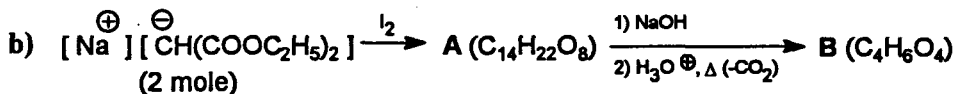
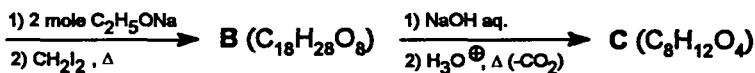
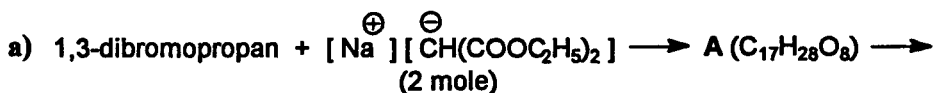
Zadanie 10

Z acetylooctanu etylu i odpowiednich halogenków alkilowych zaproponować syntezę:

- ketonu cyklopentylowo-metylowego
- 1-cyklopentyl-2-propanonu

Zadanie 11

Napisać wzory strukturalne związków oznaczonych literami:



Zadanie 12

Napisać równania reakcji otrzymywania z malonianu dietylu i odpowiednich halogenków następujących kwasów:

- kwas heksanowy

- b) kwas β -fenylopropionowy
- c) kwas lewulinowy (4-pentanonowy)
- d) kwas β -benzoilopropionowy

Zadanie 13

Pochodne kwasu barbiturowego otrzymuje się drogą kondensacji mocznika z pochodnymi malonianu dietylu. Niektóre z nich znalazły zastosowanie jako leki nasenne. Wykorzystując malonian dietylu zaproponuj syntezę następujących leków:

- a) Barbitalu (kwas 5,5-dietylobarbiturowy)
- b) Sekobarbitalu [kwas 5-allylo-5-(1-metylobutylo)-barbiturowy]
- c) Luminalu (kwas 5-etylo-5-fenylobarbiturowy)

W punkcie (c) należy zaprojektować najpierw syntezę fenylomalonianu dietylu z toluenu.

Zadanie 14

W jaki sposób można oznaczyć proporcje obydwu tautomerów (formy ketonowej i enolowej) w próbce acetylooctanu etylu? Czy można otrzymać obydwie te formy w stanie czystym?

Zadanie 15

Opisać tautomerię keto-enolową następujących związków:

- a) acetylooctan etylu (7% enolu w czystej substancji)
- b) acetyloaceton (76% enolu w czystej substancji)
- c) dwubenzoilometan (100% enolu w czystej substancji)
- d) benzoiloaceton (89% enolu w czystej substancji)

Podać przyczyny stabilizacji form enolowych.

Zadanie 16

Z malonianu dietylu i odpowiednich halogenków alkilowych zaproponować syntezę następujących związków:

- a) kwas 1,3-cyklopentanodikarboksylowy
- b) kwas 1,2-cyklopentanodikarboksylowy
- c) kwas 1,1-cyklopentanodikarboksylowy

Zadanie 17

Z acetylooctanu etylu i odpowiednich halogenków alkilowych zaproponować syntezy następujących związków:

- a) 2,6-heptanodion
- b) 2,7-oktanodion

Zadanie 18

Acetylooctan etylu ogrzewany przez kilka godzin wobec wodorowęglanu sodu ulega kondensacji z wydzieleniem dwóch cząsteczek etanolu i utworzeniem z wydajnością około 50% cyklicznego związku trójkarbonylowego o wzorze sumarycznym $C_8H_8O_4$. Zaproponować wzór strukturalny tego związku oraz schemat jego powstawania, jeżeli wiadomo, że jest on δ -laktone.

Zadanie 19

Zaproponować syntezę benzoilooctanu etylu z acetylooctanu etylu i chlorku benzoilu. Dlaczego podczas rozpadu powstającego jako produkt przejściowy związku trójkarbonylowego przeprowadzonego alkoholowym roztworem NaOH odszczępia się reszta acetylowa a nie benzoilowa?

Zadanie 20

Wykorzystując możliwości generowania dianionu z estru acetylooctowego zaproponować syntezy:

- a) ketonu dietylowego
- b) 4-etylo-3-heksanonu
- c) ketonu izopropylowo-propylowego

9. WĘGLOWODANY

Zadanie 1

Narysować wzory rzutowe następujących cukrów:

- a) L-arabinoza
- b) L-ksyloza
- c) D-ryboza
- d) 2-dezoksy-D-ryboza

Zadanie 2

Narysować wzory rzutowe wszystkich stereoizomerów D-fruktozy; wskazać enancjomery i diastereoizomery.

Zadanie 3

Zdefiniować niżej wymienione sformułowania. Odpowiedź zilustrować przykładami.

- | | |
|--------------------------|--------------------------------|
| a) epimery | e) degradacja Ruffa |
| b) anomery | f) synteza Kilianiego-Fischera |
| c) mutarotacja | g) disacharyd |
| d) disacharyd redukujący | h) polisacharyd |

Zadanie 4

Podać co oznaczają następujące nazwy:

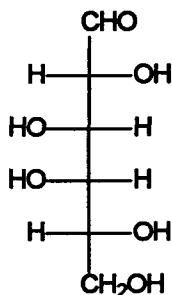
- | | |
|------------------|------------------|
| a) aldoza | d) kwas aldarowy |
| b) ketoza | e) alditol |
| c) kwas aldonowy | f) osazon |

g) oson

Odpowiedź zilustrować odpowiednimi przykładami.

Zadanie 5

Narysować wzory strukturalne i podać nazwy głównych produktów reakcji D-galaktozy z następującymi odczynnikami:



a) hydroksyloamina

b) $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$

c) nadmiar fenylhydrazyny

d) HNO_3

e) bezwodnik octowy (nadmiar)

f) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$

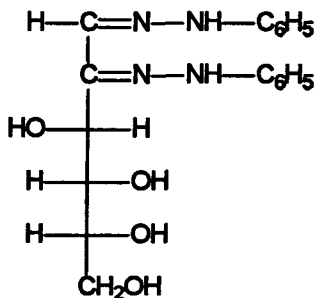
g) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ i potem
 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4/\text{NaOH aq.}$

Zadanie 6

Przedstawiając konfigurację związków za pomocą wzorów rzutowych narysować wzory wszystkich aldoz, które utworzą się z aldehydu (S)-glicerynowego w wyniku trzech kolejnych syntez Kilianiego-Fischera. Wskazać epimery.

Zadanie 7

Heksozę X ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) poddano reakcji z nadmiarem fenylhydrazyny otrzymując osazon o wzorze:



Podać jaki może być prawdopodobny wzór tej heksozy.

Zadanie 8

Posługując się wzorami rzutowymi i tam gdzie to konieczne wzorami taflowymi Hawortha opisać sposób przekształcenia D-glukozy w następujące związki:

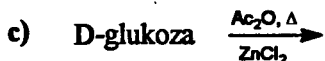
- | | |
|---|---------------------|
| a) metylo-β-D-glukopiranozyd | d) D-mannoza |
| b) metylo-β-2,3,4,6-tetra-O-metylo-D-glukopiranozyd | e) D-fruktoza |
| c) D-arabinoza | f) kwas mezo-winowy |

Zadanie 9

Narysować wzory rzutowe wszystkich możliwych tetroz, pentoz i heksoz należących do monosacharydów szeregu D wiedząc, że wzorcowa dla nich substancja odniesienia: aldehyd D-glicerynowy, ma konfigurację absolutną R. Wskazać wzory: D-erytrozy ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$, konfiguracja absolutna: 2R, 3R); D-arabinozy ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, konfiguracja absolutna: 2S, 3R, 4R) oraz D-mannozy ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, konfiguracja absolutna: 2S, 3S, 4R, 5R).

Zadanie 10

Uzupełnić poniższe równania:



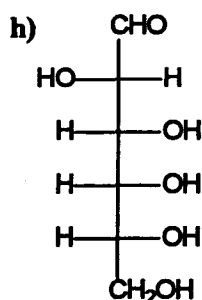
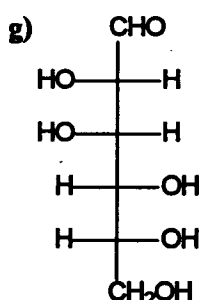
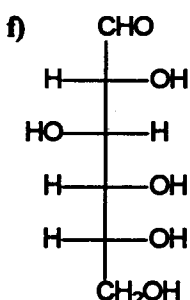
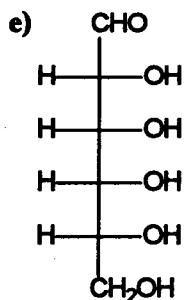
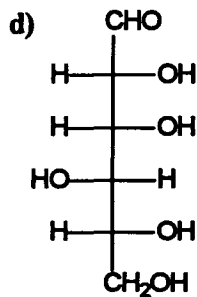
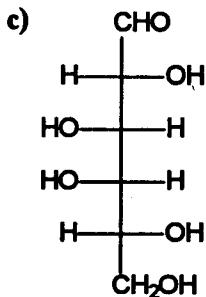
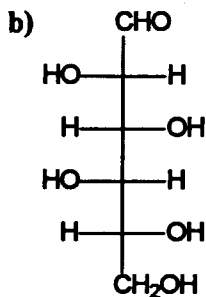
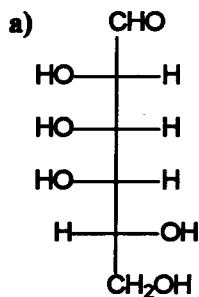


Zadanie 11

Narysować wzory rzutowe epimerycznych pentoz (D-rybozy i D-arabinozy) tworzących się z optycznie czynnej tetrazy (o konfiguracji absolutnej 2R, 3R). Przypisać nazwy odpowiednim strukturom wiedząc, że D-ryboza utleniona kwasem azotowym tworzy optycznie nieczynny kwas rybarowy. Jaką nazwę nosi wyjściowa tetroza?

Zadanie 12

Ustawić niżej podane związki w pary tworzące w reakcji z fenylohydrazyną taki sam osazon (pary epimerów):



Zadanie 13

Narysować wzory niżej wymienionych cukrów oraz ich anomerów:

a) α -D-glukopiranoza

c) metylo- α -D-glukopiranozyd

b) α -L-arabinopiranoza

d) α -2,3,4,6-tetra-O-metylo-D-glukopiranoza

e) α -D-ksylopiranoza

f) α -D-rybofuranaza

Wskazać cukry ulegające mutarotacji.

g) metylo- β -2,3,4,6-tetra-O-metylo-D-glukopiranozyd

h) metylo- β -D-mannopiranozyd

Zadanie 14

Narysować najbardziej trwałe konformacje niżej wymienionych cukrów:

a) β -D-glukopiranoza

b) α -D-galaktopiranoza

c) β -D-ksylopiranoza

d) β -D-fruktopiranoza

e) α -D-idopiranoza

Zadanie 15

Narysować wzory rzutowe wszystkich teoretycznie możliwych D-pentoz wiedząc, że utlenianie D-arabinozy kwasem azotowym prowadzi do utworzenia optycznie czynnego kwasu trihydroksydikarboksylowego zawierającego pięć atomów węgla w cząsteczce. Wskazać, która z tych pentoz mogłaby być D-arabinozą.

Zadanie 16

D-Pentozę poddano reakcji utlenienia za pomocą kwasu azotowego i otrzymano optycznie nieczynny kwas trihydroksydikarboksylowy (kwas ksylarowy). Podać wzór i nazwę tej pentozy wiedząc, że w wyniku jej degradacji i następnie utlenienia powstałej tetrozy tworzy się kwas D-winowy.

Zadanie 17

Narysować wzory rzutowe wszystkich możliwych D-heksoz i przypisać im odpowiednie nazwy wiedząc, że:

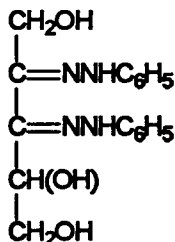
a) parami epimerów są: D-glukoza i D-mannoza, D-alloza i D-altroza, D-galaktoza i D-taloza oraz D-idoza i D-guloza;

b) D-alloza oraz D-galaktoza utleniane kwasem azotowym dają optycznie nieczynne kwasy tetrahydroksydikarboksylowe (kwasy aldarowe);

- c) optycznie czynne kwasy aldarowe tworzą się w wyniku utlenienia kwasem azotowym: D-glukozy, D-mannozy, D-altrozy, D-talozy, D-idozy oraz D-gulozy, przy czym kwas D-glukarowy jest enancjomerem kwasu D-gularowego;
- d) D-glukoza, D-mannoza, D-alloza i D-altroza poddane dwukrotnej degradacji Ruffa tworzą D-tetrozę, która utleniana kwasem azotowym przekształca się w kwas *mezo*-winowy;
- e) D-galaktoza, D-taloza, D-idoza i D-guloza po dwóch kolejnych degradacjach Ruffa i utlenieniu powstałej D-tetrozy kwasem azotowym tworzą optycznie czynny kwas D-winowy [o konfiguracji absolutnej (S, S)].

Zadanie 18

Pentulozę (X) poddano reakcji z nadmiarem fenylohydrazyny i otrzymano racemiczny osazon o wzorze:



Narysować wzór rzutowy tej pentulozy. Jaki będzie wynik reakcji z nadmiarem fenylohydrazyny diastereoizomeru ketozy (X)?

Zadanie 19

Optycznie czynną pentozę X ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$), redukującą odczynnik Tollensa, poddano reakcji z bezwodnikiem octowym i otrzymano odpowiedni tetraoctan. Stwierdzono też, że badana pentoza tworzy w reakcji z nadmiarem fenylohydrazyny optycznie nieczynny osazon. Narysować wszystkie możliwe wzory rzutowe tej pentozy biorąc pod uwagę fakt, że jej łańcuch węglowy nie musi być prosty.

Zadanie 20

Narysować wzory niżej podanych disacharydów oraz produktów ich hydrolizy:

- 4-O-(α -D-glukopiranozylo)-D-glukopiranoza
- 4-O-(β -D-glukopiranozylo)-D-glukopiranoza
- 4-O-(β -D-galaktopiranozylo)-D-glukopiranoza

d) α -D-glukopiranozylo- β -D-fruktofuranozyd

Wskazać wzór sacharozy wiedząc, że jest ona cukrem nieredukującym.

Zadanie 21

Wskazać, które z niżej wymienionych substancji można sklasyfikować jako cukry lub ich pochodne: celuloza, jedwab naturalny, celofan, jedwab wiskozowy, nylon, skrobia, glikogen, agar, pektyna, anilina, amyloza, jedwab octanowy, dekstryna, bawełna, wełna, celuloid, lakiery nitrocelulozowe, elana, kauczuk butylowy.

10. AMINOKWASY I PEPTYDY

Zadanie 1

Aminokwasy w roztworach wodnych istnieją głównie w formie jonów obojnych (dipolarnych) $\oplus \text{NH}_3 - \text{CHR} - \text{COO}^\ominus$. Z jakimi formami jonowymi mamy do czynienia w środowisku kwaśnym i zasadowym?

Zadanie 2

W jaki sposób można wytłumaczyć fakt, że cząsteczki kwasu p-aminobenzoowego nie występują w postaci jonów obojnych, a cząsteczki kwasu sulfanilowego w takiej postaci występują?

Zadanie 3

Aminokwasy ulegają reakcjom charakterystycznym dla amin i kwasów karboksylowych. W jaki sposób można zwiększyć szybkość przebiegu pożądanej reakcji np.:

- a) estyfikacji aminokwasu
- b) acylowania aminokwasu.

Zadanie 4

Sformułować pojęcie punktu izoelektrycznego aminokwasu. Jakim wartościom pH będą odpowiadały punkty izoelektryczne aminokwasów obojętnych, kwasowych i zasadowych?

Zadanie 5

Narysować wszystkie możliwe wzory projekcyjne (rztowe) Fischera izoleucyny i cystyny. Wskazać enancjomery, diastereoizomery i formy *mezo*.

Zadanie 6

Stosując malonian dietylu i aldehyd mrówkowy, jako substraty, zaproponować dwie metody syntezy seryny.

Zadanie 7

Stosując acetylen i bromek metylu, jako jedyne substraty organiczne, zaproponować schemat syntezy alaniny i kwasu α -aminoizomasłowego w warunkach reakcji Streckera.

Zadanie 8

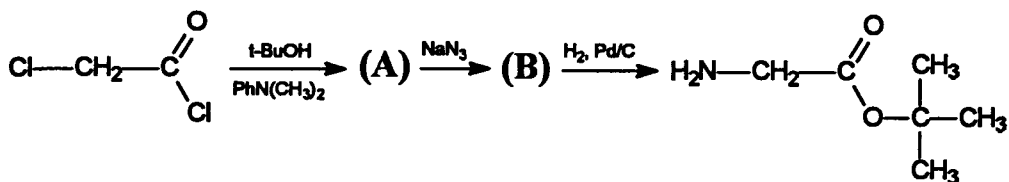
Jeden z ważniejszych neurohormonów, enkefalina leucynowa jest oligopeptydem o następującej sekwencji aminokwasowej:



Napisać wzór strukturalny tego związku.

Zadanie 9

Ester t-butyłowy glicyny można łatwo otrzymać według następującego schematu reakcji:



Podać wzory strukturalne związków oznaczonych literami (A) i (B).

Zadanie 10

Zaproponować chemiczny i enzymatyczny sposób rozdzielenia racemicznej fenyloalaniny na enancjomery.

Zadanie 11

Napisać schematy reakcji otrzymywania waliny, stosując następujące metody syntezy:

- a) bezpośrednia aminoliza
- b) syntezy Gabriela
- c) synteza z estru malonowego
- d) synteza z estru ftalimidomalonowego

Zadanie 12

Wykorzystując reakcję redukcyjnego aminowania zaproponować schemat syntezy kwasu glutaminowego.

Zadanie 13

Podać przewidywane produkty reakcji alaniny z następującymi odczynnikami:

- | | |
|---|--------------------------------------|
| a) wodny roztwór KOH | e) $C_2H_5OH + HCl$ |
| b) wodny roztwór HCl | f) chloromrówczan benzylu + NaOH aq. |
| c) chlorek p-nitrobenzoilu + NaOH aq.
(2 mole) | (2 mole) |
| d) bezwodnik propionowy | g) $NaNO_2 + HCl$ aq. |

Zadanie 14

Podać wzory przewidywanych produktów następujących reakcji:

- | | |
|-------------------------------------|--|
| a) ftaloiloalanina + $SOCl_2$ | e) kwas asparaginowy + nadmiar C_2H_5OH |
| b) produkt reakcji (a) + CH_3NH_2 | (H_2SO_4, Δ) |
| c) produkt reakcji (a) + C_2H_5OH | f) asparagina + gorący, wodny roztwór NaOH |
| d) produkt reakcji (c) + hydrazyna | g) tyrozyna + siarczan dimetylu + NaOH |

Zadanie 15

Ogrzewanie waliny w metanolu nasyconym gazowym chlorowodorem powoduje powstanie produktu (A). Związek (A) poddany działaniu trietyloaminy daje nietrwały oleisty produkt (B), który po kilku godzinach przekształca się w krystaliczny związek (C). Podać wzory strukturalne związków oznaczonych literami (A), (B) i (C).

Zadanie 16

Wiązanie peptydowe (amidowe) stanowi podstawowy element strukturalny cząsteczki peptydu. Jaka struktura (struktury) uczestnicząca w hybrydzie rezonansowej tłumaczy częściowo podwójny charakter wiązania peptydowego.

Zadanie 17

W wyniku analizy produktów hydrolizy białka otrzymano następujące wyniki (w g aminokwasu na 100g białka):

izoleucyna	1,28
alanina	0,89
walina	3,68
glicyna	3,01
seryna	7,29
prolina	6,90
arginina	86,40

Obliczyć wzór empiryczny białka tzn. stosunek liczbowy jego reszt aminokwasowych.

Zadanie 18

Tripeptyd Val-Ala-Phe poddano działaniu izotiocyanianu fenylu w środowisku zasadowym, otrzymując w wyniku reakcji związek (A), z którego w warunkach łagodnej hydrolizy kwasowej otrzymano dipeptyd Ala-Phe i związek (B). Podać wzory strukturalne związków oznaczonych literami (A) i (B) oraz napisać równania zachodzących reakcji.

Zadanie 19

Peptyd zawierający w swojej strukturze sekwencję aminokwasową -Asn-Gly- w czasie przechowywania w wodnym roztworze o pH~10 wydziela amoniak. Zaproponować schemat zachodzącej reakcji.

Zadanie 20

Benzoiloalanina ogrzewana w temperaturze około 80°C z bezwodnikiem octowym tworzy bardzo reaktywną substancję (A). Podać wzór strukturalny związku (A) i wyjaśnić dlaczego jego reakcja z estrem etylowym (S)-fenyloalaniny prowadzi do otrzymania dwóch diastereoizomerycznych dipeptydów (B) i (C).

Zadanie 21

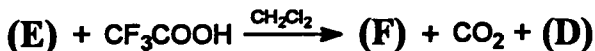
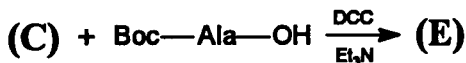
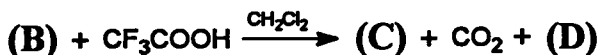
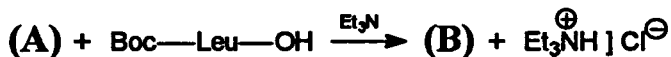
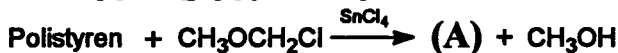
Zaproponować przebieg reakcji tworzenia się alanylofenyloalaniny (Ala-Phe) z karbobenzoksyalaniny i estru benzyloвого fenyloalaniny pod wpływem dicykloheksylokarbodiimidu (DCC) jako odczynnika kondensującego.

Zadanie 22

Zaproponować schemat syntezy tripeptydu Ala-Val-Leu używając jako substratów karbobenzoksyalaninę oraz estry etylowe waliny i leucyny i dysponując chloromrówczanem izobutyłu i dicykloheksylokarbodiimidem (DCC) jako odczynnikami kondensującymi.

Zadanie 23

Syntezę leucyloalaniny (Leu-Ala) na nośniku polimerowym można przedstawić sekwencją następujących reakcji:



Uzupełnić schematy powyższych reakcji i podać wzory strukturalne związków oznaczonych literami (A-H).

ROZWIĄZANIA

1. STEREOCHEMIA

Zadanie 1

a) Chiralność - właściwość polegająca na tym, że przedmiot nie jest identyczny ze swym odbiciem lustrzanym. Termin ten pochodzi od greckiego słowa „cheir” - ręka i wyraża zależność pomiędzy obiema dłońmi, które nie dają się na siebie nałożyć i mają się do siebie jak przedmiot do swego odbicia w lustrze.

b) Częsteczką chiralną - częsteczką, która nie pokrywa się ze swym odbiciem lustrzanym.

c) Centrum chiralności - środek chiralnej struktury tetraedrycznej, oktaedrycznej lub struktury piramidy tetragonalnej. Centrum chiralności stanowi najczęściej atom asymetryczny, tj. atom związany tetraedrycznie z czterema różnymi atomami lub grupami atomów, z których żadna nie jest odbiciem lustrzanym drugiej.

d) Stereoizomery - izomery różniące się od siebie jedynie przestrzennym rozmieszczeniem atomów.

e) Enancjomery - stereoizomery stanowiące nawzajem odbicia lustrzane. (Dawniej stosowany termin - izomery optyczne).

f) Diastereoizomery - wszystkie stereoizomery, które nie są enancjomerami.

g) Racemat - równomolowa mieszanina obydwu enancjomerów.

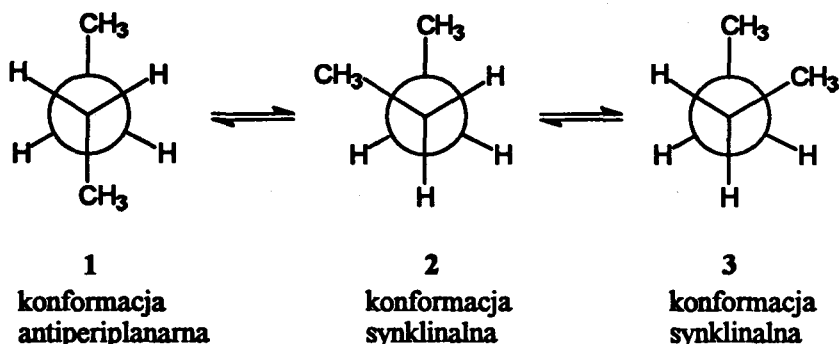
h) Konfiguracja - rozmieszczenie przestrzenne atomów charakterystyczne dla danego stereoizomeru.

Izomery konfiguracyjne - częsteczki różniące się rozmieszczeniem atomów w przestrzeni (konfiguracją).

i) Konformacjami częsteczki o określonej konfiguracji są różne rozmieszczenia jej atomów w przestrzeni, wynikające z możliwości rotacji wokół wiązań pojedynczych.

Izomery konformacyjne (konformery) - częsteczki różniące się konformacją.

Np.: Konformery butanu



2 i 3 są wzajemnym odbiciem lustrzanym (enancjomery konformacyjne)
1 i 2 lub 1 i 3 - to diastereoizomery konformacyjne.

j) Skręcalność właściwa. - własność charakterystyczna dla substancji optycznie czynnej, której wartość liczbową oblicza się wg wzoru:

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

α - zmierzony w polarymetrze kąt skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego,

l - długość rurki polarymetrycznej w dm.,

d - stężenie roztworu w g/cm³ lub gęstość w g/cm³,

t - temperatura pomiaru,

D - oznacza, że skręcalność mierzono w świetle o długości fali odpowiadającej żółtej linii sodu ($\lambda = 589$ nm).

Zadanie 2

Skręcalność właściwą obliczamy wg wzoru:

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

α - zmierzona wartość kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego,

l - długość rurki w dm.,

d - stężenie w g/cm³ lub gęstość cieczy.

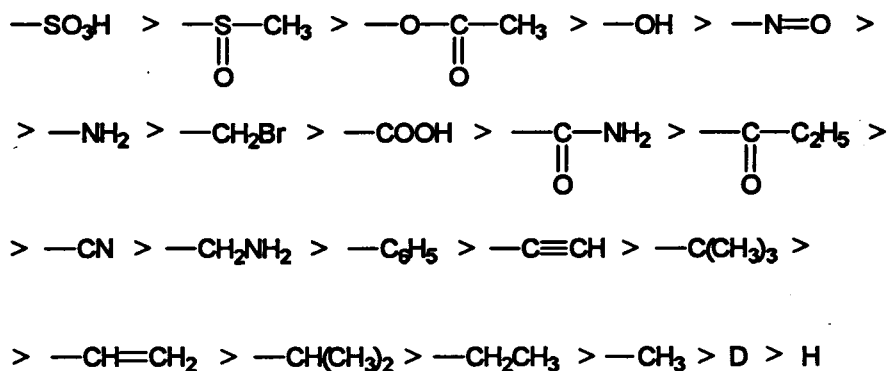
Skrećalność właściwa cholesterolu:

$$[\alpha]_D^t = \frac{-1,2^\circ}{0,5\text{dm} \cdot \frac{6,15}{100}} = -39,00$$

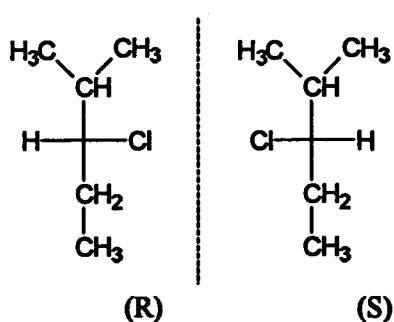
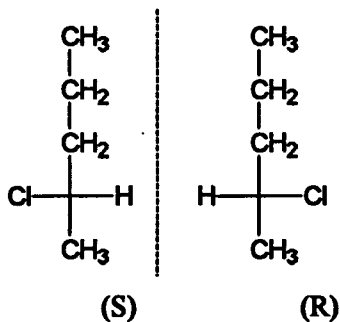
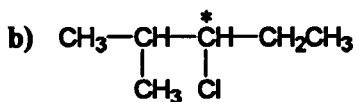
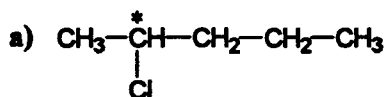
W 10 cm rurce $\alpha = -2,4^\circ$.

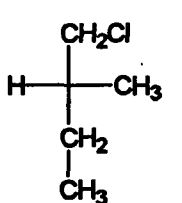
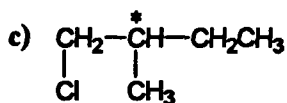
Po dwukrotnym rozcieńczeniu $\alpha = -0,6^\circ$.

Zadanie 3

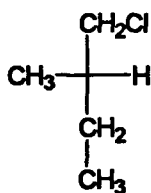


Zadanie 4

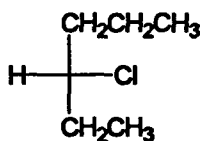
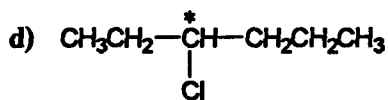




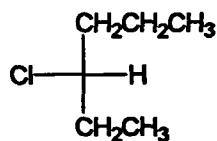
(R)



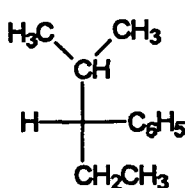
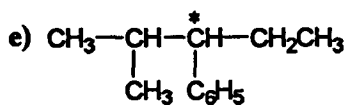
(S)



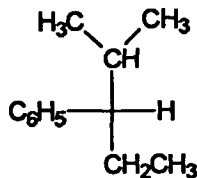
(R)



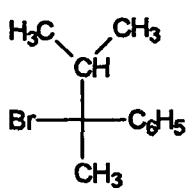
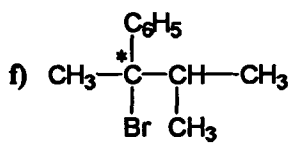
(S)



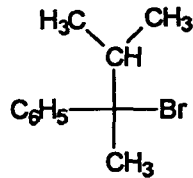
(R)



(S)

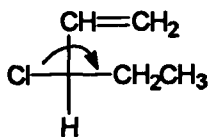
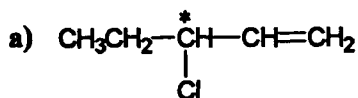


(S)

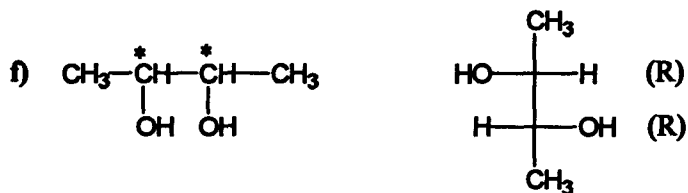
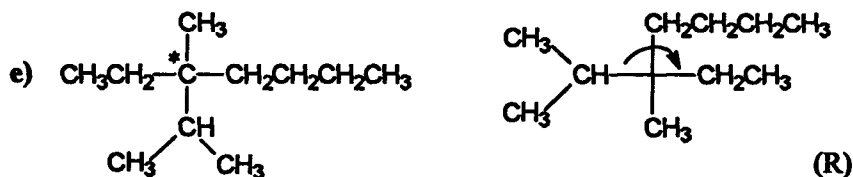
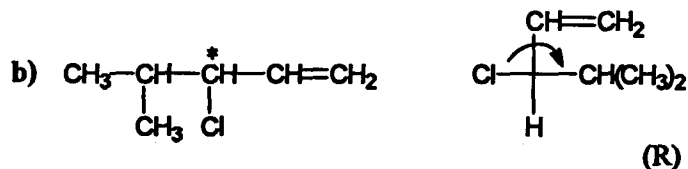


(R)

Zadanie 5

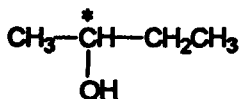


(R)

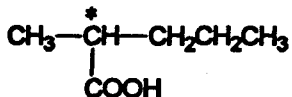


Zadanie 6

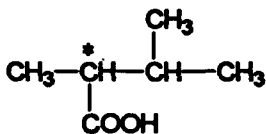
Spśród czterech izomerycznych alkoholi o wzorze sumarycznym $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ tylko alkohol *sec*-butylowy może występować w postaci dwóch enancjomerów.



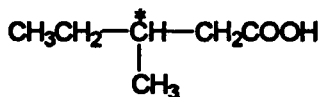
Istnieje siedem izomerów kwasów karboksylowych o wzorze sumarycznym $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$. Trzy z nich mogą występować w postaci enancjomerów.



kwas 2-metylopentanowy

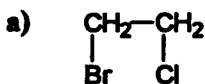


kwas 2,3-dimetylobutanowy



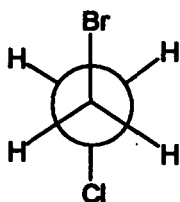
kwas 3-metylopentanowy

Zadanie 7

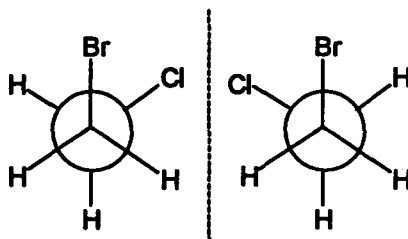


brak centrum chiralności - brak izomerów konformacyjnych

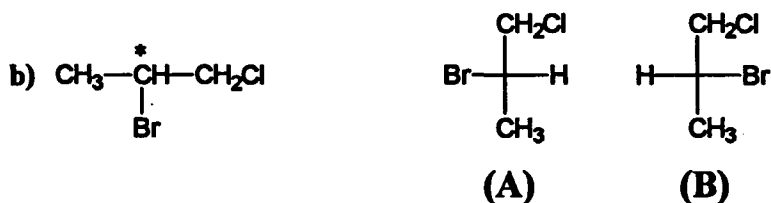
Najtrwalsze izomery konformacyjne:



konformacja
antiperiplanarna

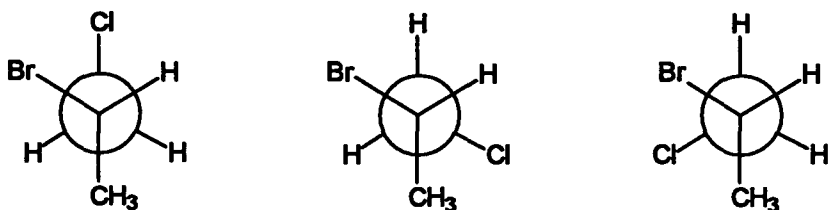


konformacje skośne
(synklinalne)
(enancjomery konformacyjne)

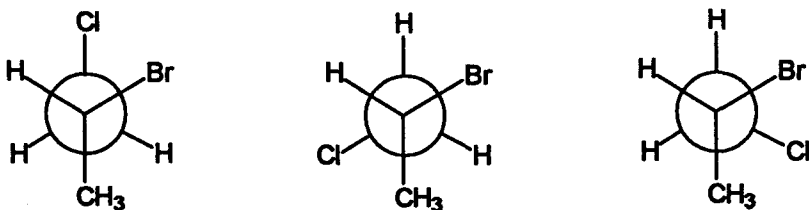


Związek ma jedno centrum chiralności i dwa izomery konfiguracyjne (A) i (B), które są enancjomerami.

Najtrwalsze izomery konformacyjne enancjomeru (A):

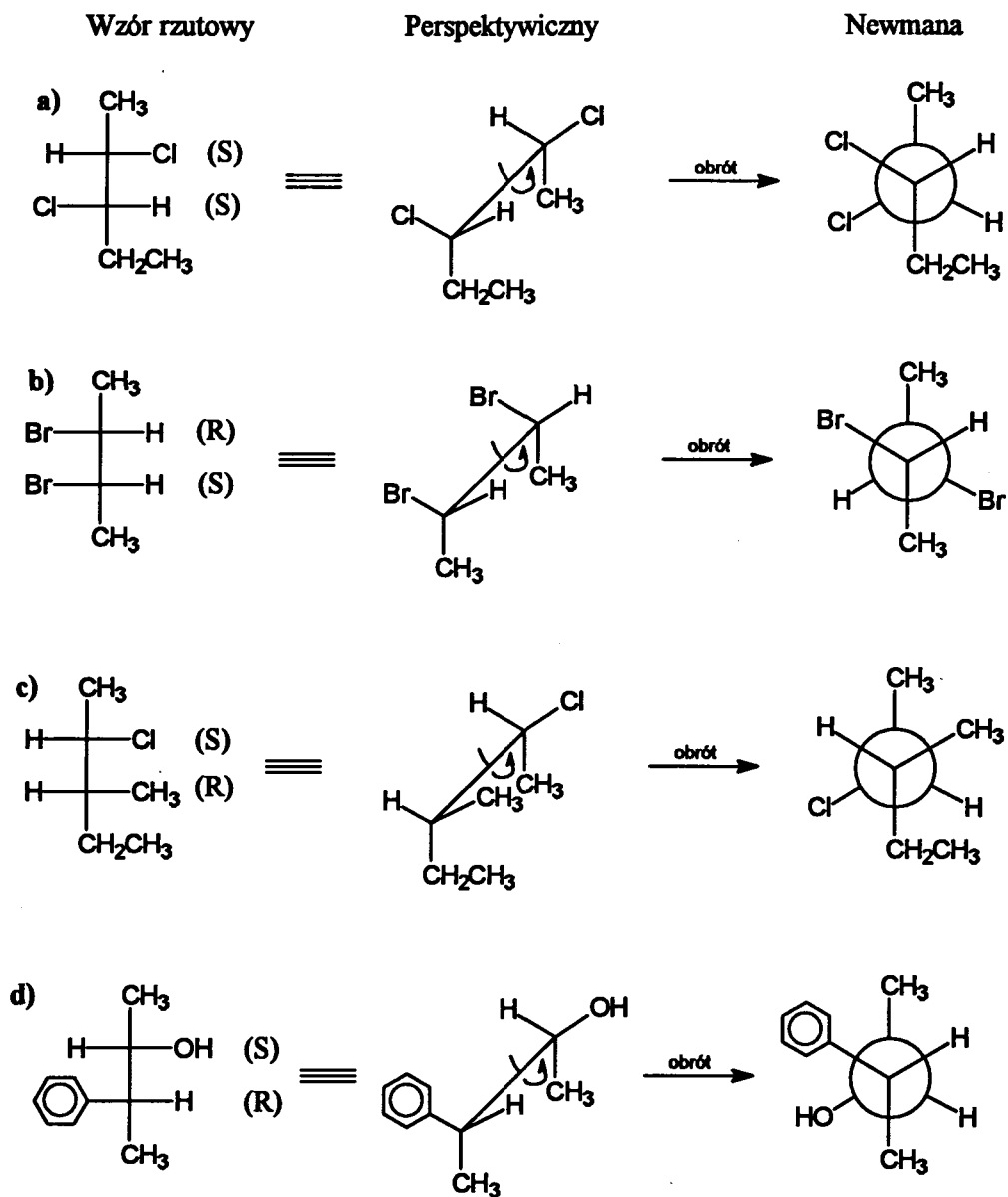


Najtrwalsze izomery konformacyjne enancjomeru (B):

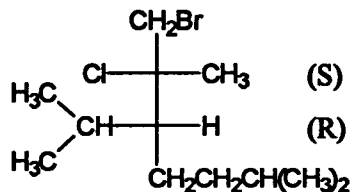
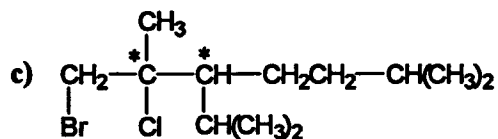
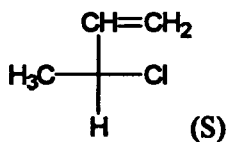
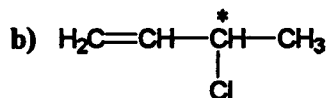
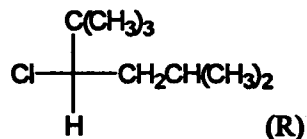
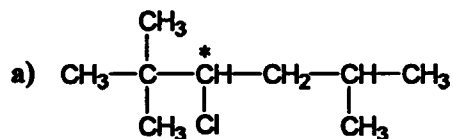


Podane wyżej izomery konformacyjne (konformery) charakteryzują się posiadaniem lokalnych minimów energii potencjalnej.

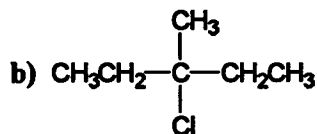
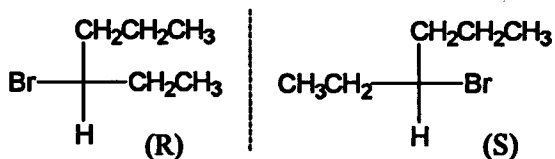
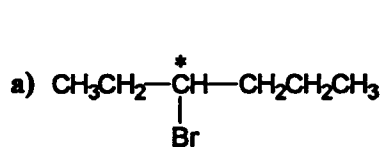
Zadanie 8



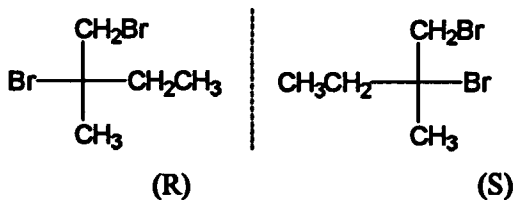
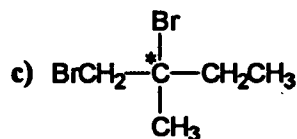
Zadanie 9

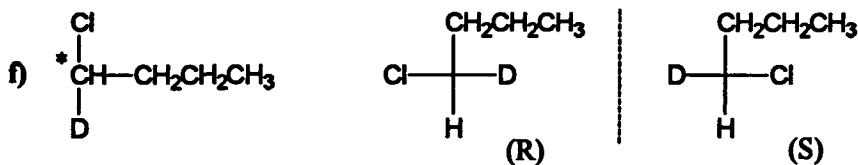
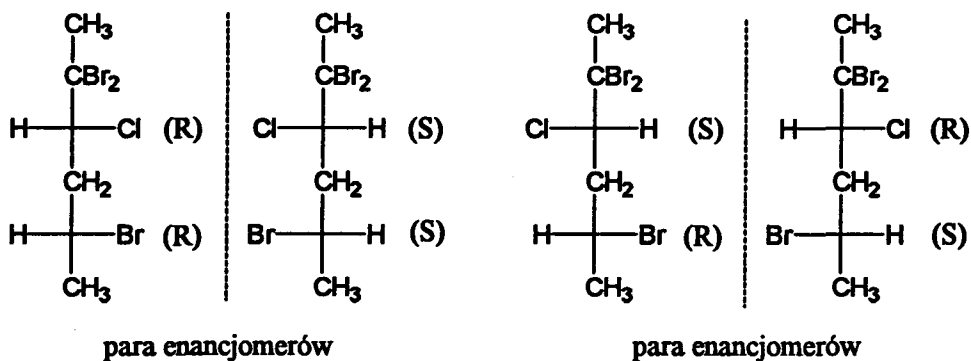
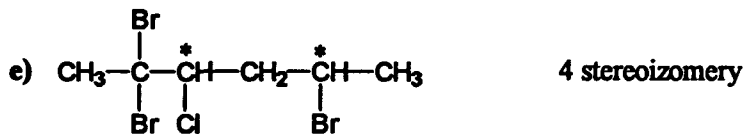
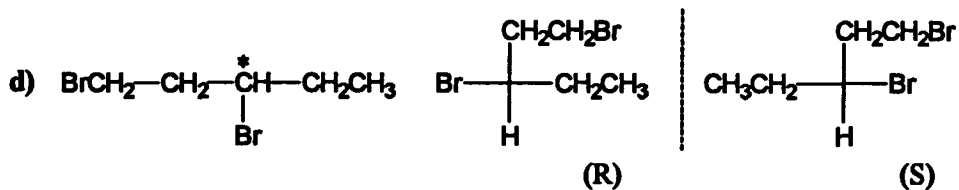


Zadanie 10

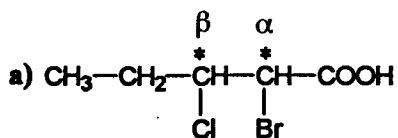


brak centrum chiralności

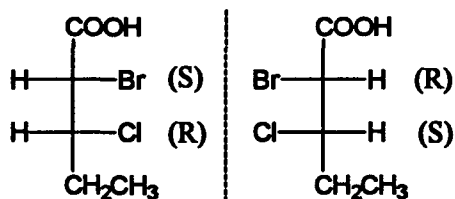




Zadanie 11



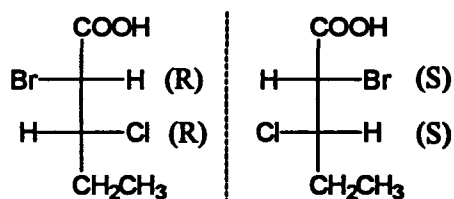
Związek ma dwa różne podstawione centra chiralności i występuje w postaci 4 stereoizomerów (2^2).



I

II

para enancjomerów

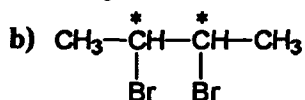


III

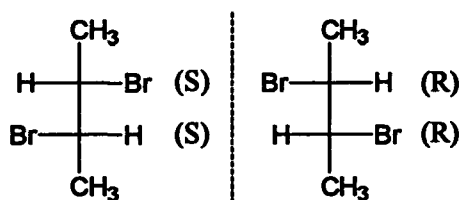
IV

para enancjomerów

Diastereoizomery to: I i III, I i IV, II i III oraz II i IV. Forma *mezo* dla tego związku nie istnieje.



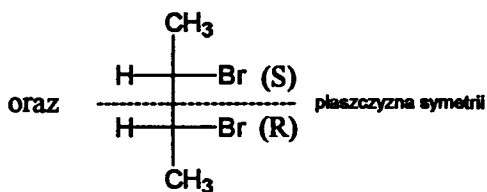
Związek ten ma dwa identycznie podstawione centra chiralności. W tym przypadku istnieją tylko trzy stereoizomery:



I

II

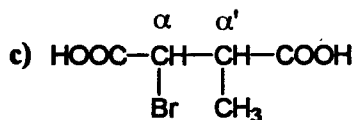
para enancjomerów



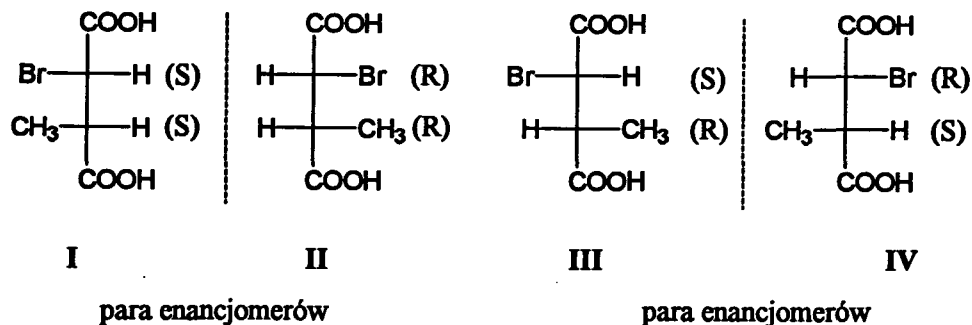
III

związek *mezo* optycznie nieczynny

Diastereoizomery to: I i III oraz II i III.

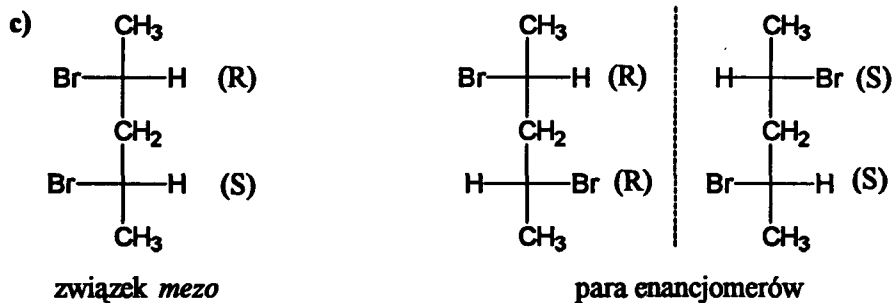
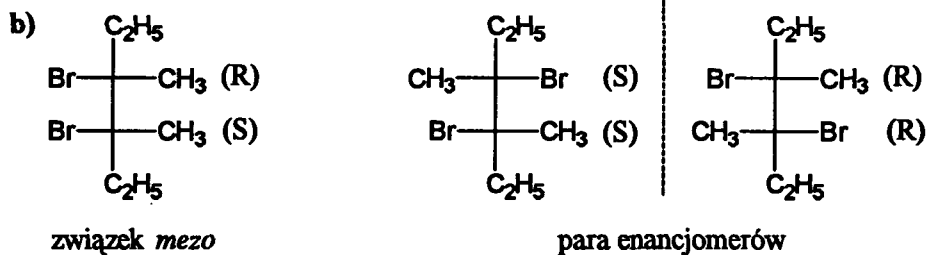
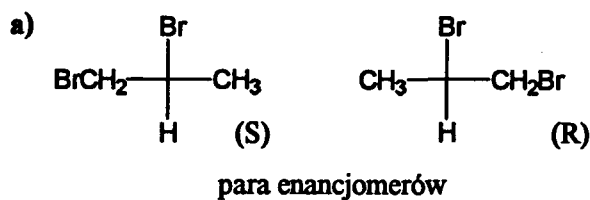


Związek ma dwa różnie podstawione centra chiralności i występuje w postaci 4 stereoizomerów.

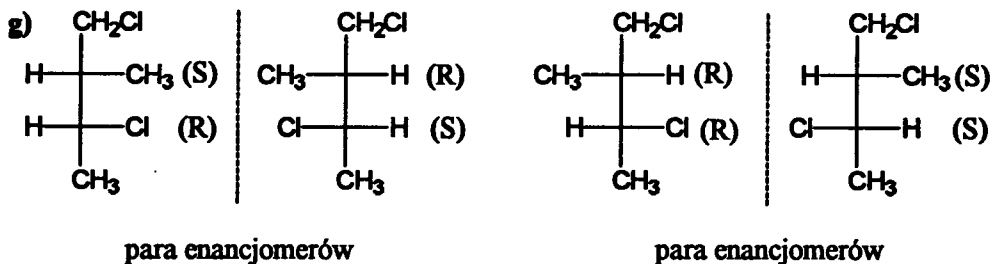


Pary: I i III, II i III, I i IV oraz II i IV są diastereoizomerami.

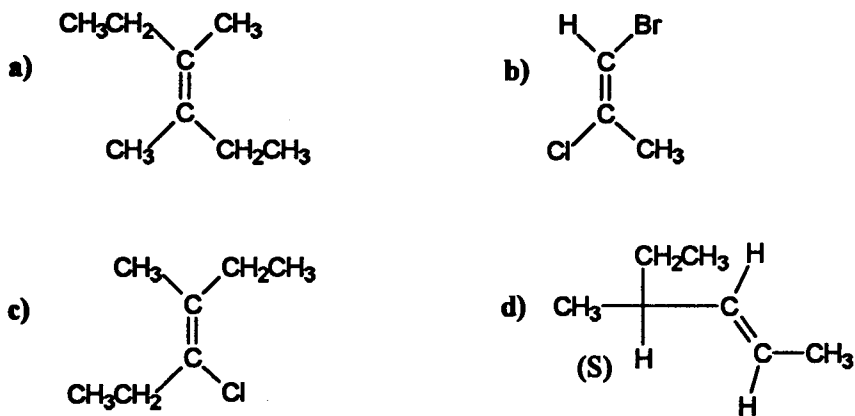
Zadanie 12



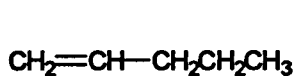




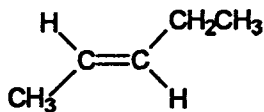
Zadanie 13



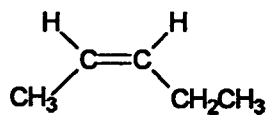
Zadanie 14



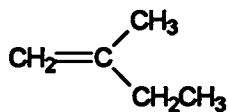
1-penten



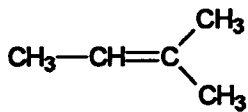
(E)-2-penten



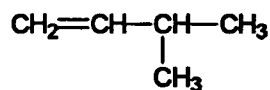
(Z)-2-penten



2-metylo-1-buten



2-metylo-2-buten



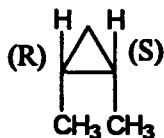
3-metylo-1-buten

Zadanie 15

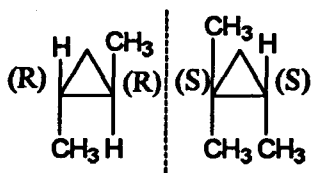
Dimetylocyklopropany:



1,1-dimetylocyklopropan
achiralny

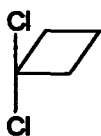


cis-1,2-dimetylocyklopropan
forma *mezo*

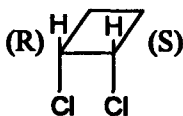


trans-1,2-dimetylocyklopropan
para enancjomerów

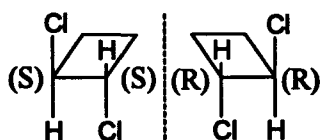
Dichlorocyklobutany:



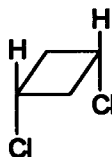
1,2-dichlorocyklobutan
achiralny



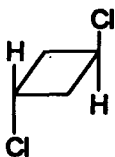
cis-1,2-dichlorocyklobutan
forma *mezo*



trans-1,2-dichlorocyklobutany
para enancjomerów

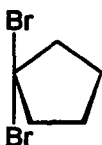


cis-1,3-dichlorocyklobutan
achiralny (brak centrów
chiralności)

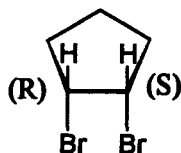


trans-1,3-dichlorocyklobutan
achiralny (brak centrów chiralności)

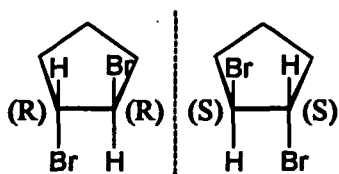
Dibromocyklopentany:



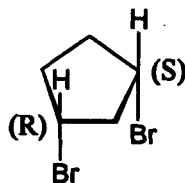
1,1-dibromocyklopentan
achiralny



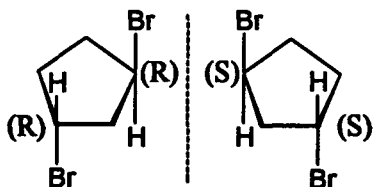
cis-1,2-dibromocyklopentan
forma *mezo*



trans-1,2-dibromocyklopentany
para enancjomerów

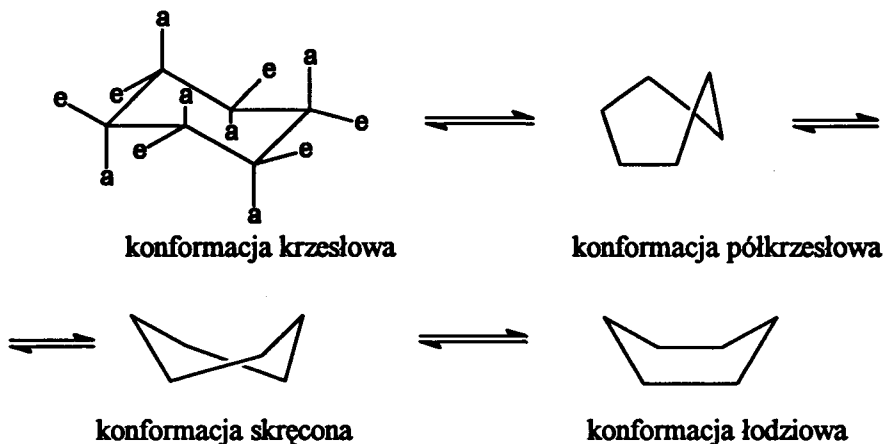


cis-1,3-dibromocyklopentan
forma *mezo*

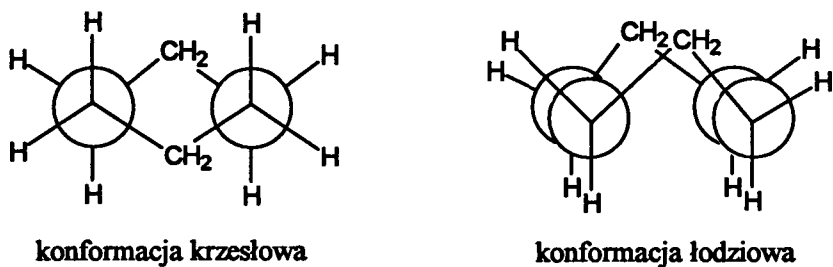


trans-1,3-dibromocyklopentany
para enancjomerów

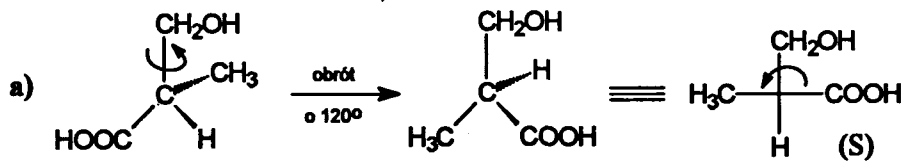
Zadanie 16

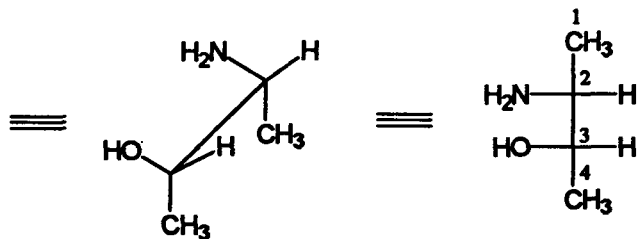
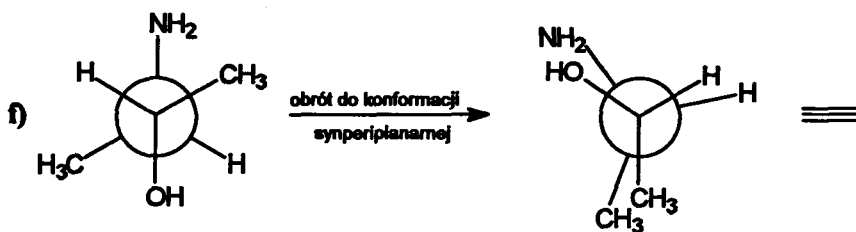
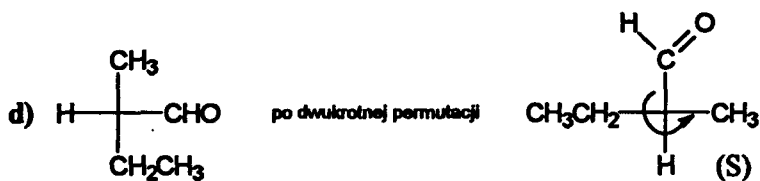
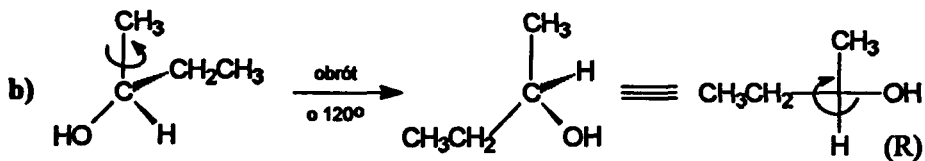


Najtrwalszą jest konformacja krzesłowa, gdyż taki układ atomów jest wolny od napięć kątowych i torsyjnych. Najlepiej widać to w projekcji Newmana:

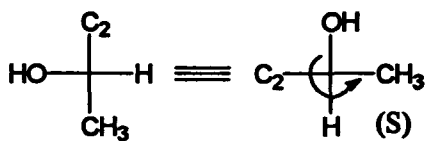
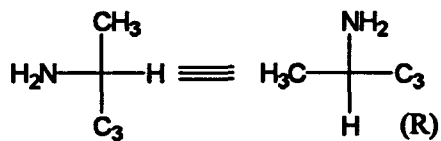


Zadanie 17

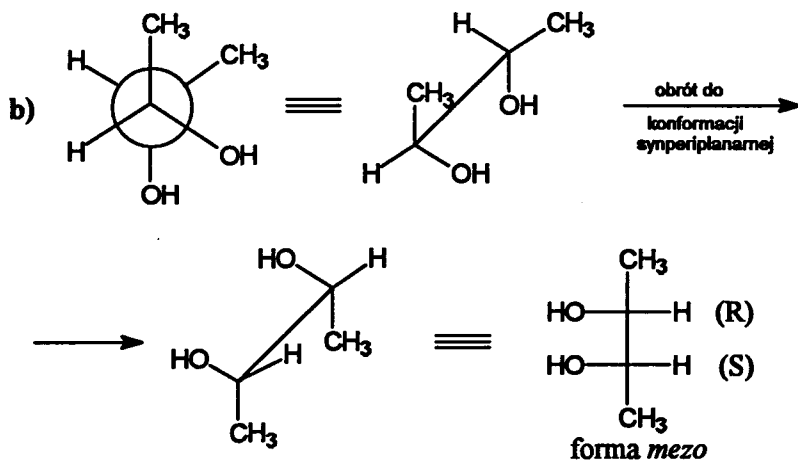
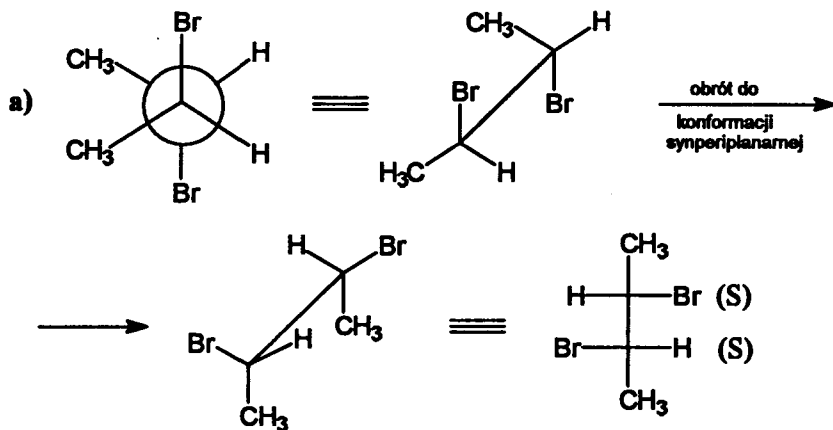


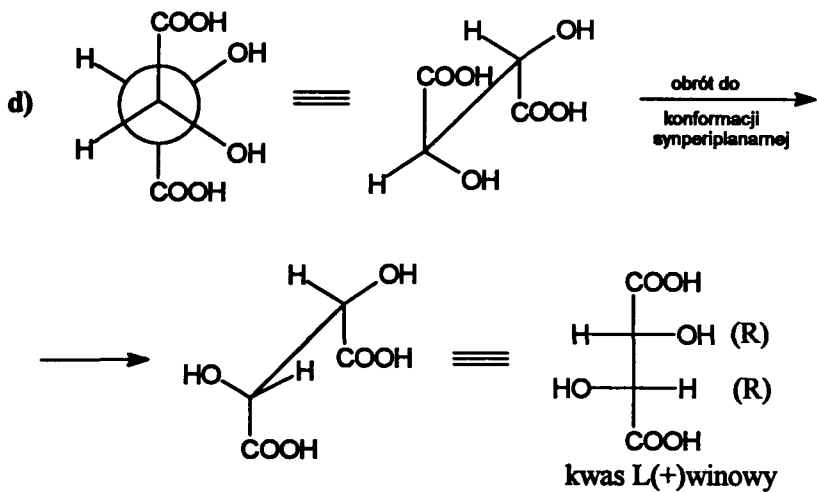
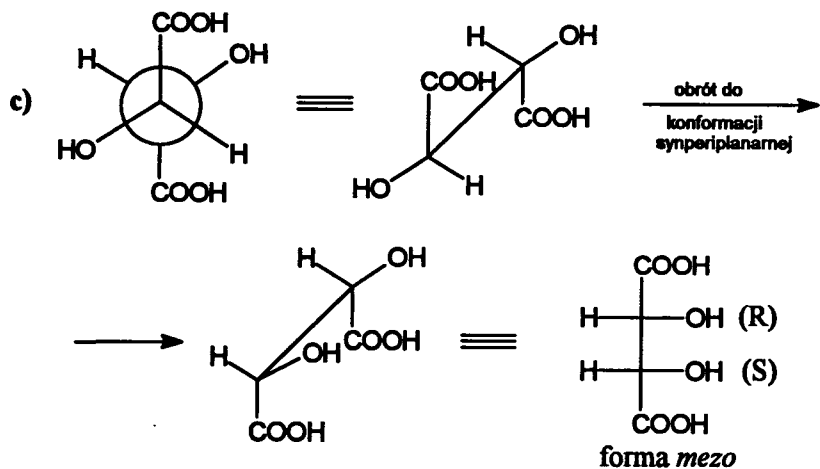


Po dwukrotnej permutacji przy każdym centrum chiralności:



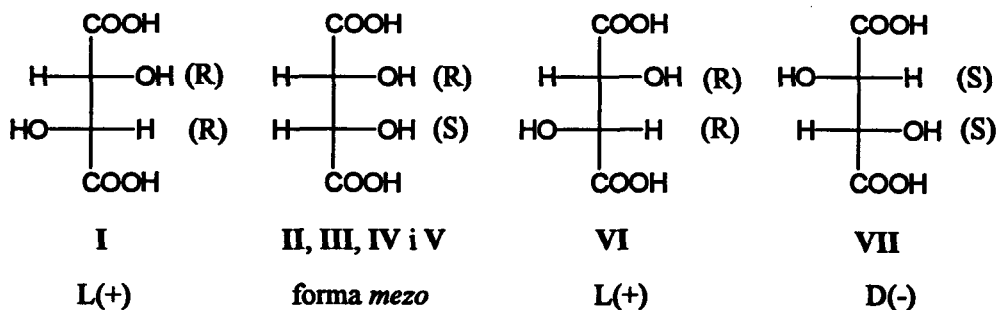
Zadanie 18





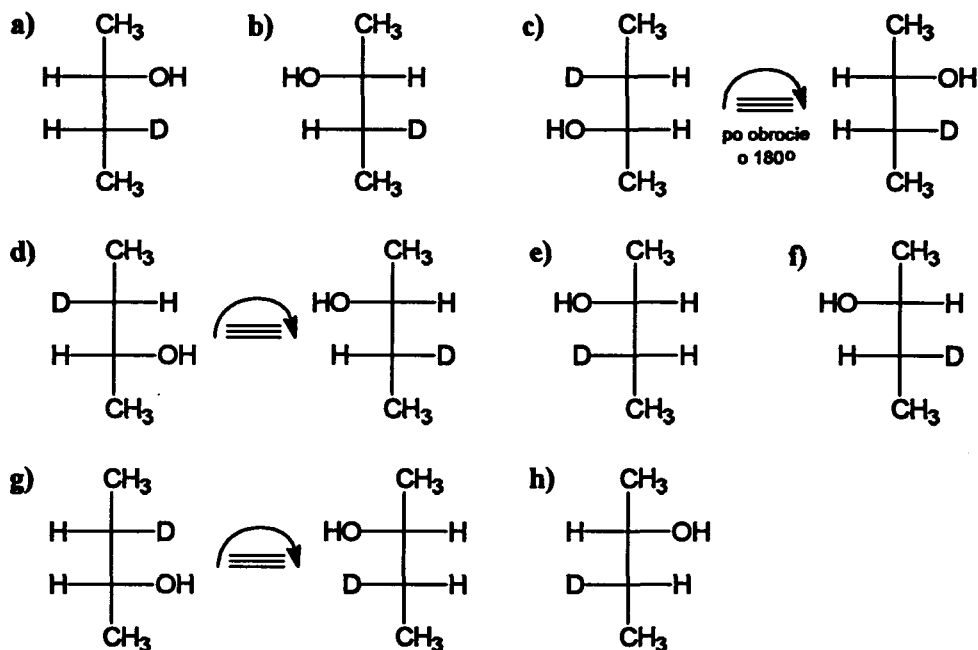
Zadanie 19

W prawidłowo narysowanym wzorze rzutowym w linii pionowej powinien znajdować się najdłuższy łańcuch węglowy. Po wykonaniu parzystej liczby permutacji na każdym centrum chiralności otrzymamy:



Kwas winowy przedstawiony wzorami I i VI jest prawoskrętną ($[\alpha]_D^{20} = +12^\circ$, $c = 20$, H_2O) odmianą o konfiguracji L występującą w przyrodzie. Jego enancjomer o konfiguracji absolutnej (S,S) przedstawiony wzorem VII jest odmianą lewoskrętną ($[\alpha]_D^{20} = -12^\circ$, $c = 20$, H_2O) o konfiguracji D (zgodnie z konwencją cukrową Fischera).

Zadanie 20



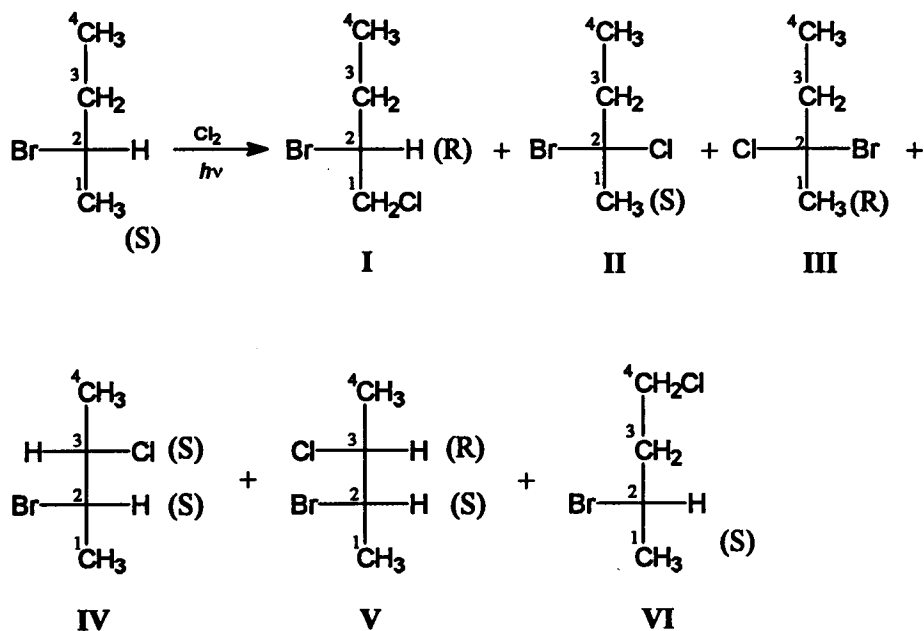
**a = c; b = d = f; e = g; a i e - enancjomery; b i h - enancjomery;
a i b lub a i h lub e i b lub e i h - diastereoizomery.**

Zadanie 21

Mamy tu do czynienia z nioselektywną reakcją rodnikowego chlorowania biegnącą przez tworzący się pośrednio płaski rodnik. Otrzymamy zatem wszystkie możliwe regioizomery. Reakcja podstawienia przy atomie węgla C₁ zachodzi poza centrum chiralności. Konfiguracja względna w związku I nie ulega zmianie, ale ze względu na zmianę pierwszeństwa podstawników zmienia się konfiguracja absolutna.

Reakcja podstawienia przy atomie węgla C₂ zachodzi z rozerwaniem wiązania przy centrum chiralności co w konsekwencji powoduje powstanie równomolowej mieszaniny obydwu enancjomerów II i III (racematu).

Podczas podstawienia przy atomie węgla C₃ generowane będzie nowe centrum chiralności (zarówno o konfiguracji R jak i S) i powstanie para diastereoizomerów IV i V. Jest to synteza asymetryczna ponieważ powstają niejednakowe ilości obydwu możliwych diastereoizomerów IV i V różniących się konfiguracją atomu węgla C₃. Reakcja podstawienia przy atomie węgla C₄ zachodzi poza centrum chiralności. Związek VI zachowuje konfigurację absolutną (S).

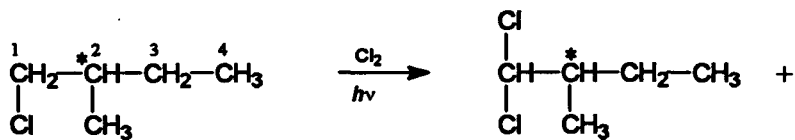


Zadanie 22

Rozwiązując ten problem należy przypomnieć sobie mechanizm rodnikowego halogenowania alkanów, a w szczególności fakt, że w tej reakcji związkiem pośrednim jest płaski rodnik alkilowy,



który w reakcji z cząsteczką chloru może tworzyć wiązanie C-Cl w obydwu możliwych konfiguracjach (atak z obydwu stron płaszczyzny jest jednakowo prawdopodobny). Dodatkowo należy uwzględnić fakt, że chlorowanie nie jest reakcją regioselektywną i konieczne jest rozpatrzenie w związku z tym możliwości podstawienia atomu wodoru przy każdym z atomów węgla:



(+)-1-chloro-2-metylobutan
optycznie czynny

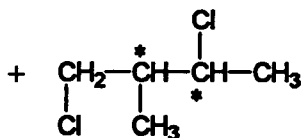
I

Podstawienie przy C₁. Reakcja
poza centrum chiralności.
Związek optycznie czynny.



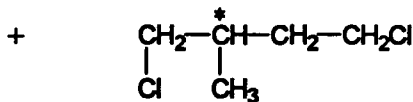
Podstawienie przy C₂, reakcja
z zerwaniem wiązania przy
centrum chiralności - tworzy się
para enancjomerów, w postaci
optycznie nieczynnego racematu.

Podstawienie w łańcuchu bocznym
powoduje zrównanie dwóch pod-
stawników i zanik centrum chiralności.
Związek optycznie nieczynny.



V i VI

Podstawienie przy C₃. Tworzy się nowe centrum chiralności o obydwu możliwych konfiguracjach. Otrzymujemy parę diastereoizomerów. Obydwa związki są optycznie czynne.

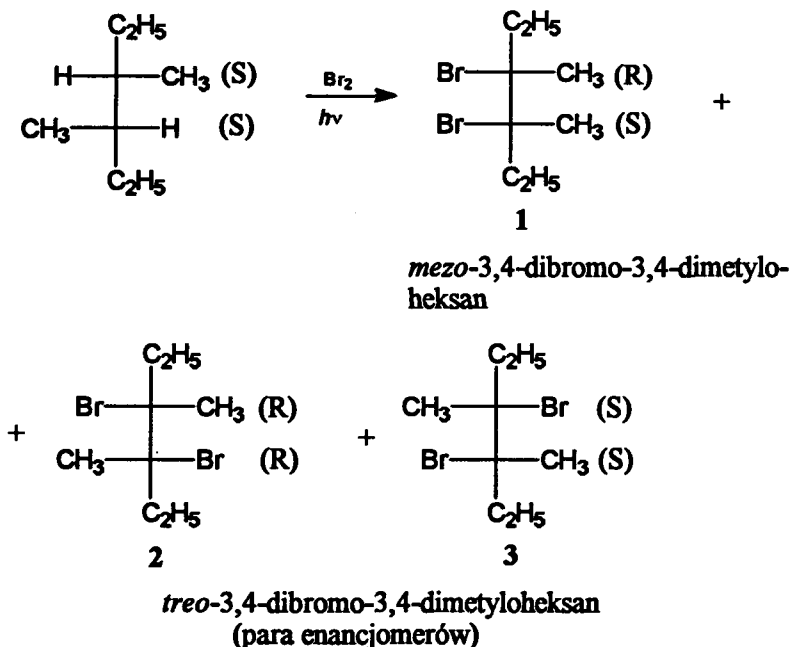


VII

Podstawienie przy C₄. Reakcja poza centrum chiralności. Związek optycznie czynny.

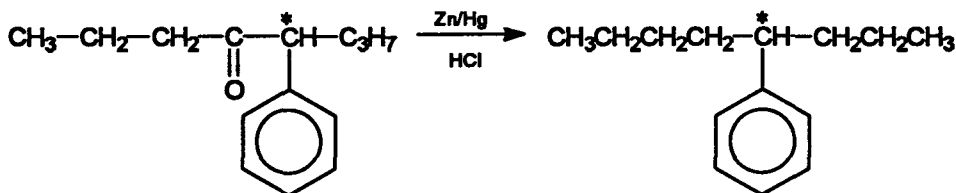
Zadanie 23

Podstawienie atomów wodoru przy atomach C₃ i C₄ biegnie przez tworzące się pośrednio odpowiednie płaskie rodniki, a zatem na każdym z tych atomów może powstać konfiguracja R lub S. Reakcja prowadzić więc będzie do utworzenia wszystkich możliwych stereoizomerów 3,4-dibromo-3,4-dimetyloheksanu.

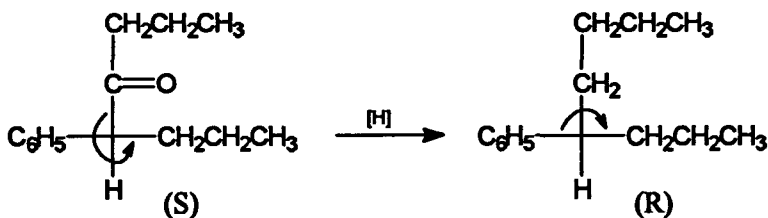


Związki 1 i 2 oraz 1 i 3 są diastereoizomerami.

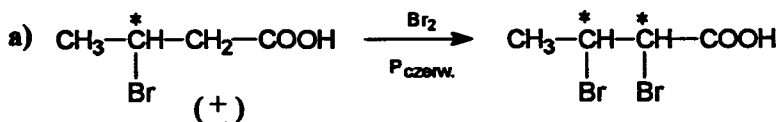
Zadanie 24



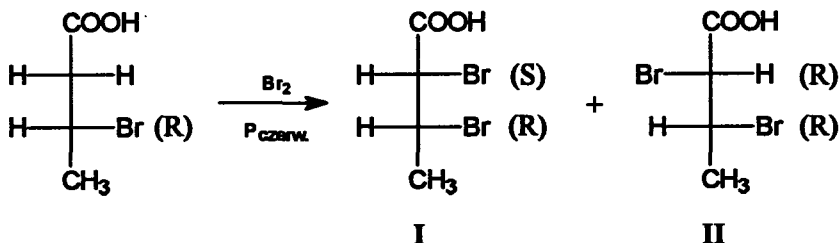
Redukcja Clemmensena zachodzi poza centrum chiralności i otrzymany w jej wyniku alkan ma nadal asymetryczny atom węgla. Zmianie ulega jednak pierwszeństwo podstawników w związku z czym utworzony związek ma konfigurację R.

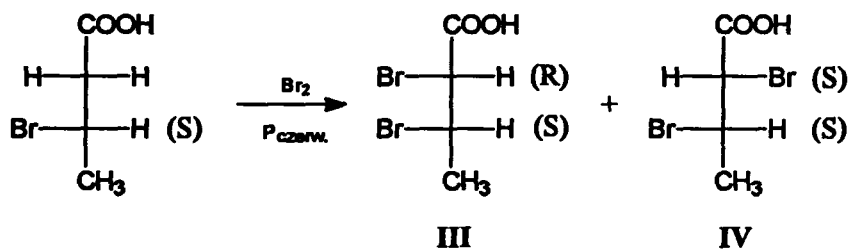


Zadanie 25



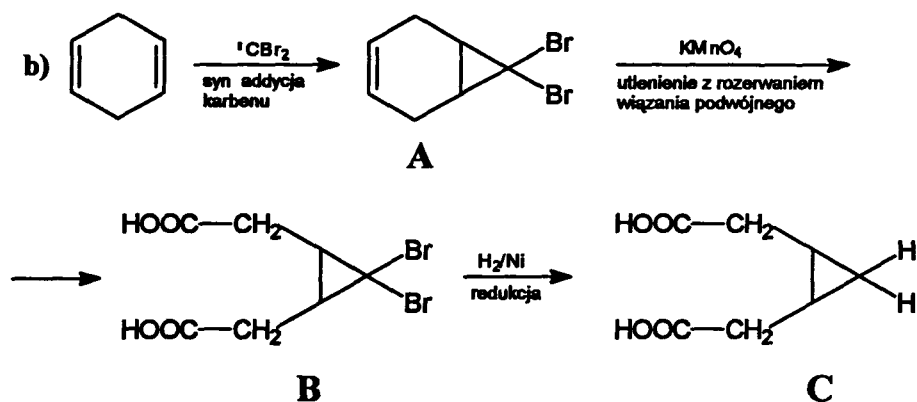
Jest to tzw. reakcja Hella-Volharda-Zielińskiego, w której powstaje α-bromopochodna kwasu karboksylowego. Podstawienie każdego z dwóch atomów wodoru przy C_α jest możliwe. W reakcji powstaną zatem wszystkie stereoizomery kwasu α,β-dibromomasłowego.



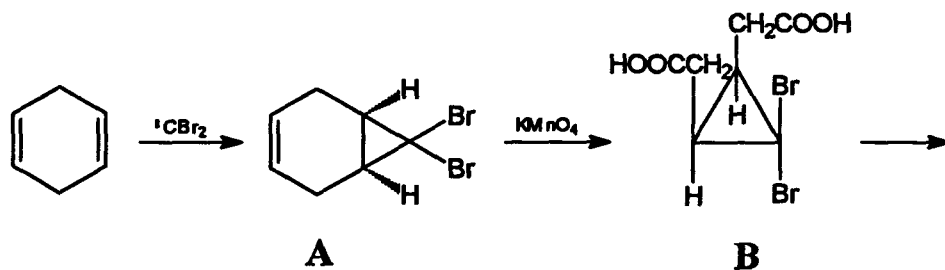


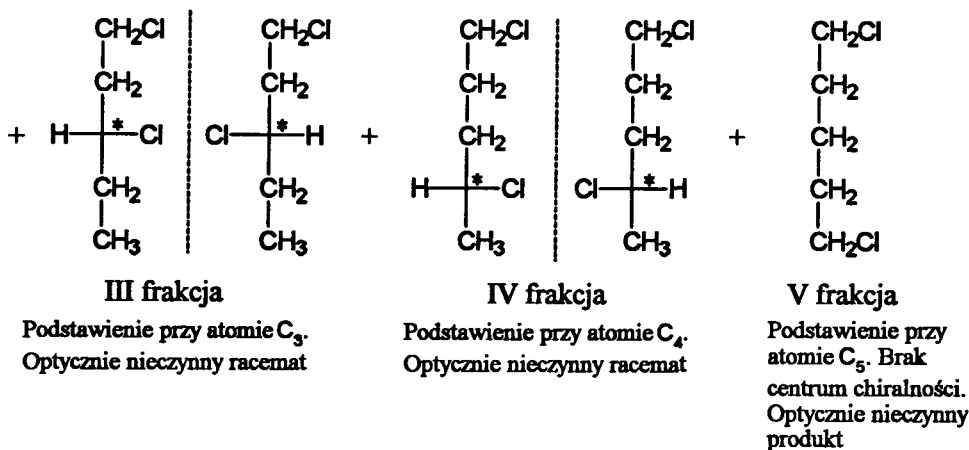
I i III stereoizomery o konfiguracji *erytro*

II i IV stereoizomery o konfiguracji *treo*

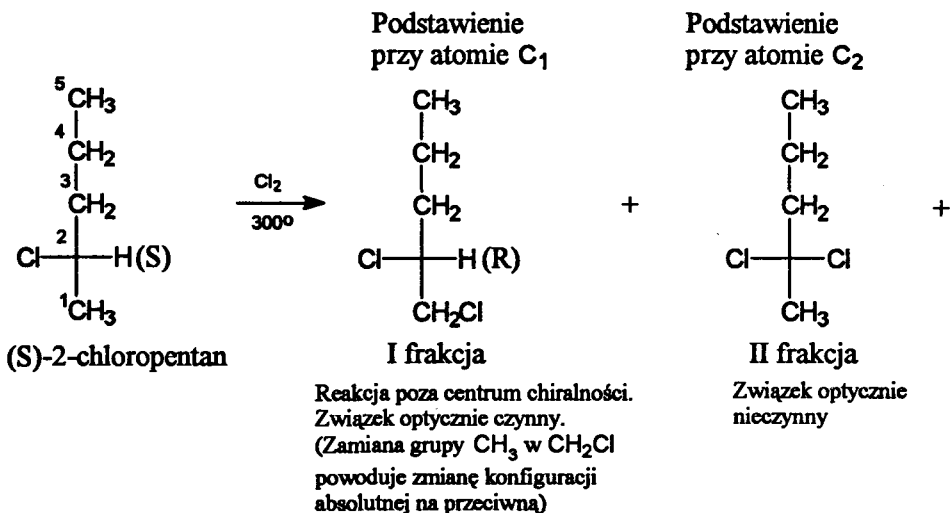


Bieg przestrzenny reakcji:

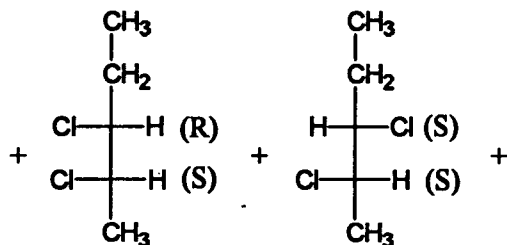




b) Podobnie jak w punkcie (a) również w tym przypadku należy uwzględnić fakt, że podstawienie atomu wodoru chlorem może nastąpić przy każdym z pięciu atomów węgla. Tym razem substrat jest jednak optycznie czynnym związkiem, a podczas podstawienia przy atomach C₃ i C₄ będzie generowane nowe centrum chiralności (*via* płaski rodnik). Na atomach C₃ i C₄ będzie generowana konfiguracja (R) lub (S) przy niezmienionej konfiguracji wokół istniejącego już centrum chiralności na atomie C₂. Tworzyć się będą zatem dwie pary diastereoizomerycznych dichlorków ale niekoniecznie w równych ilościach.



Podstawienie przy atomie C₃
Diastereoizomery



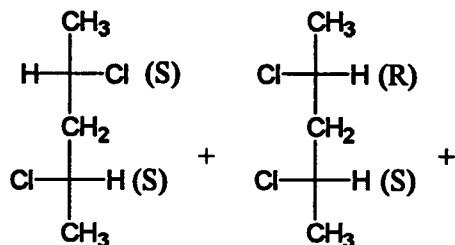
III frakcja

Związek optycznie czynny

IV frakcja

Związek optycznie czynny

Podstawienie przy atomie C₄
Diastereoizomery



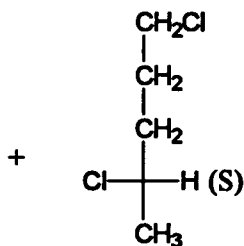
V frakcja

Związek optycznie czynny

VI frakcja

Związek optycznie nieczynny - forma *mezo*

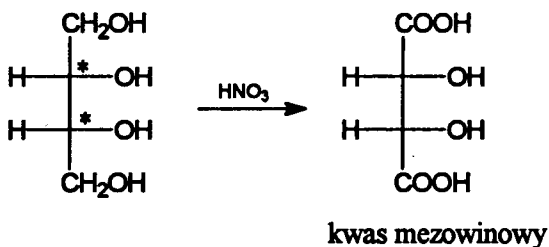
Podstawienie przy atomie C₅



VII frakcja

Związek optycznie czynny
1,4(S) - dichloropentan

c) Reakcja utlenienia biegnie poza centrum chiralności i konfiguracja względna nie ulega zmianie. Po utlenieniu obu grup hydroksymetylenowych powstaje forma *mezo* kwasu winowego.



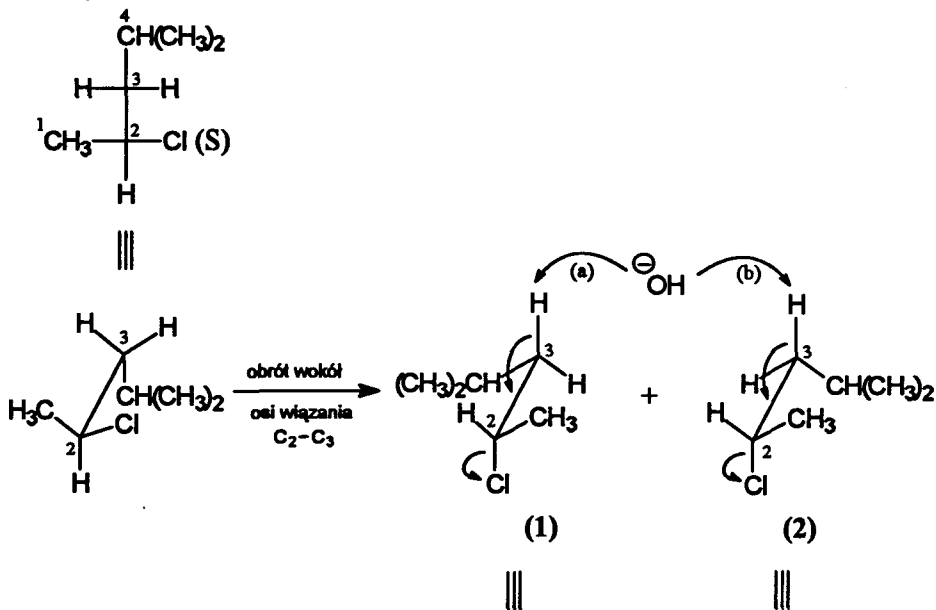
Zadanie 27

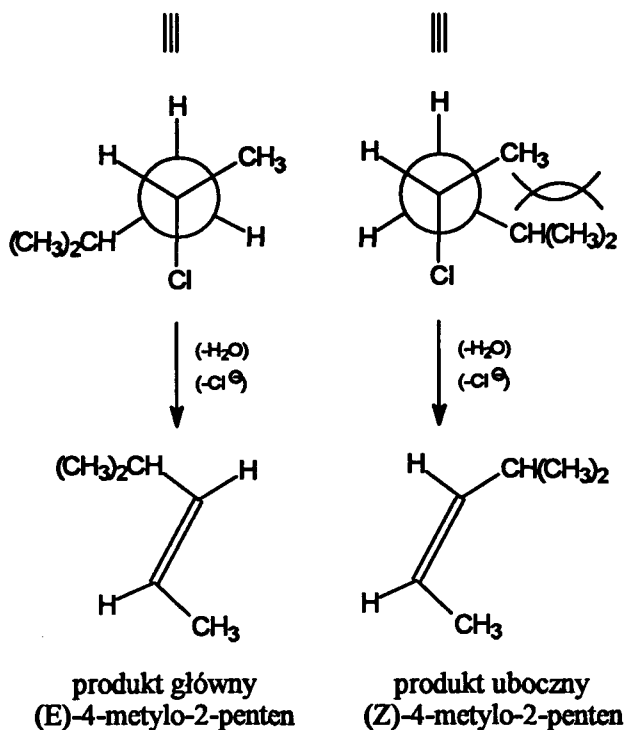
a) Jest to reakcja eliminacji E2, czyli *anti*-eliminacji prowadząca do odpowiedniego alkenu.



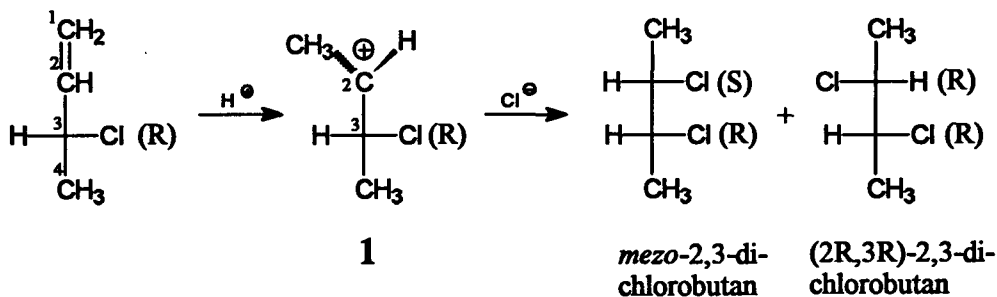
4-metylo-2-penten
(izomer główny powstający
zgodnie z regułą Zajcewa)

Stereoelektronowe wymagania tej reakcji powodują, że zachodzi ona najłatwiej z konformacji, w której atom chloru i atom wodoru przy węglu C₃ znajdują się w konformacji antiperiplanarnej. Z dwóch możliwych takich konformacji stanu przejściowego (1) i (2) jedna (1) jest bardziej uprzywilejowana (brak niekorzystnych oddziaływań pomiędzy dużymi grupami alkilowymi) i ona będzie źródłem głównego produktu eliminacji.





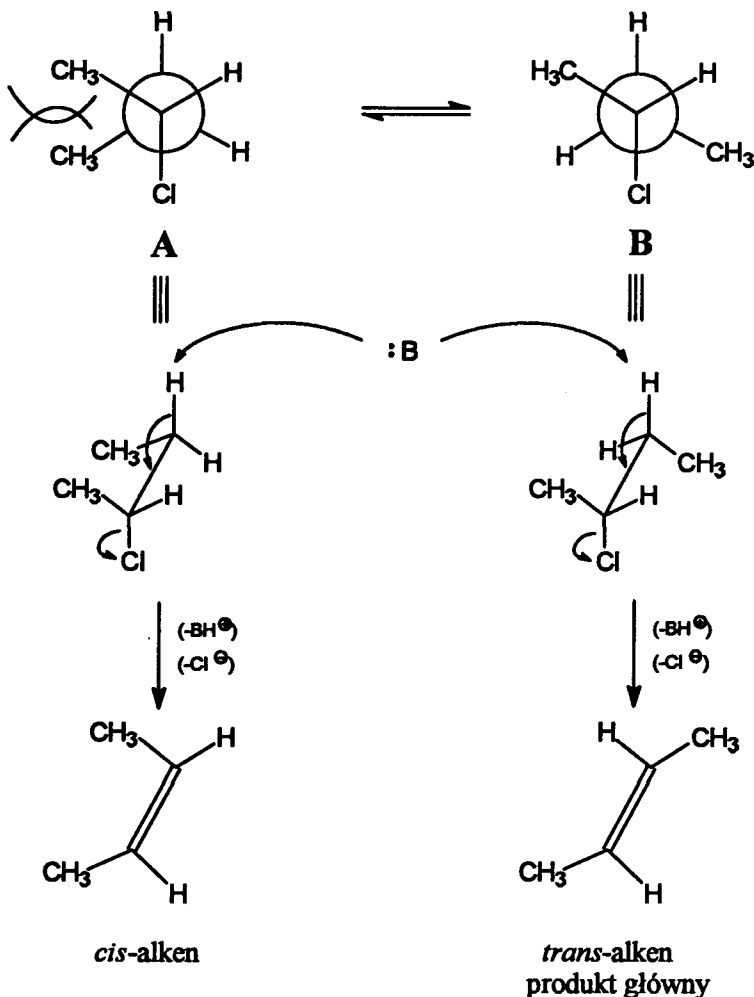
b) Addycja chlorowodoru do wiązania podwójnego C=C biegnie przez tworzący się pośrednio płaski karbokation 1. Płaski karbokation może tworzyć wiązanie z atomem chloru z obydwu stron płaszczyzny. Zatem na atomie C₂ może powstać zarówno konfiguracja R jak i S.



W reakcji powstają dwa diastereoizomeryczne dichlorki.

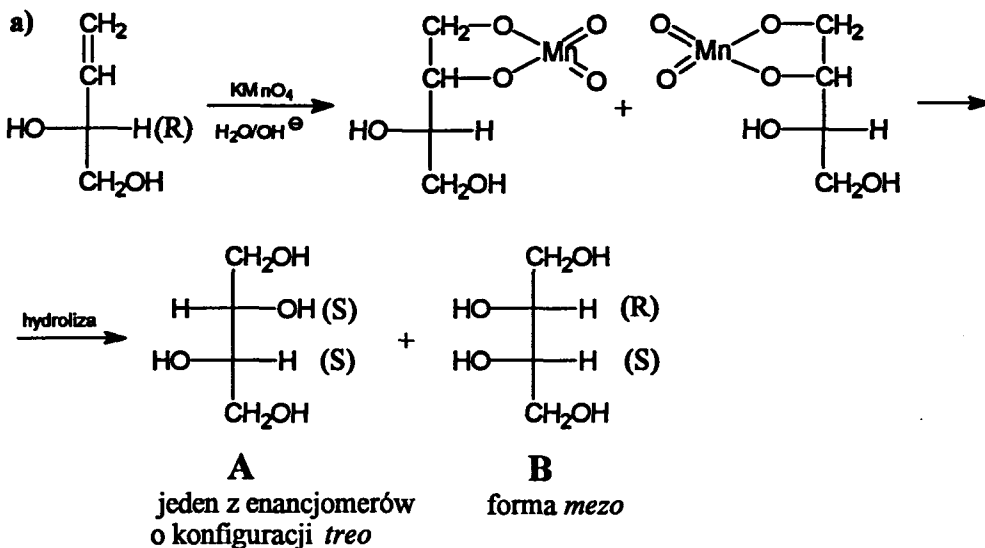
Zadanie 28

Opisana w zadaniu przemiana to reakcja eliminacji E2, tzw. *anti*-eliminacji. Oznacza to, że ma ona określone wymogi stereoelektronowe i zachodzi wtedy, gdy atom wodoru oraz grupa opuszczająca (anion $\text{Cl}^\ominus$) znajdują się w konformacji *anti*-periplanarnej. Dla chloroku *sec*-butylu są możliwe dwie takie konformacje: (A) i (B).

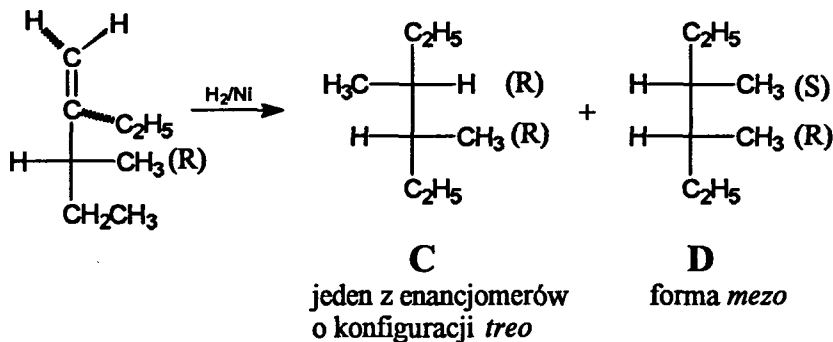


Wynik reakcji dowodzi, że eliminacja zachodzi łatwiej z konformacji (B), w której dwie duże grupy metylowe znajdują się możliwie najdalej od siebie. Dlatego w produktach reakcji obserwuje się znaczną przewagę izomeru *trans*.

Zadanie 29



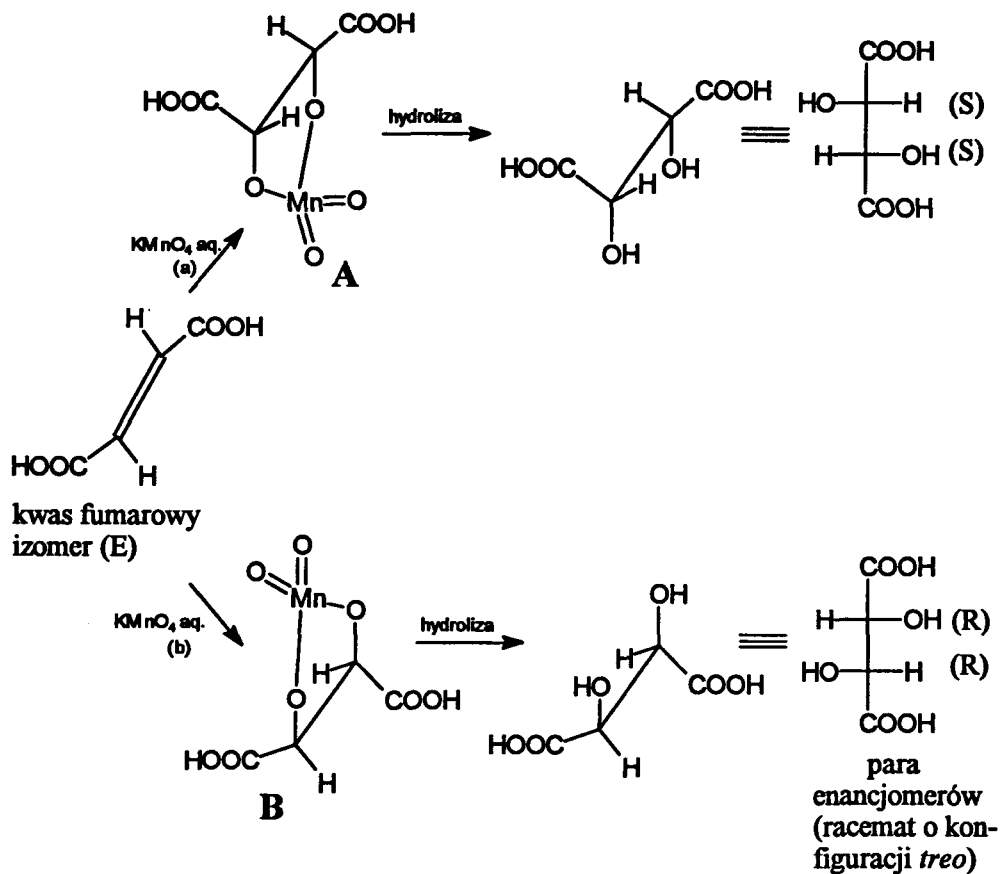
b) Redukcja alkenów wodorem w obecności katalizatora jest procesem *syn*-addycji, która jest równie prawdopodobna z obu stron płaszczyzny wiązania podwójnego.



Zadanie 30

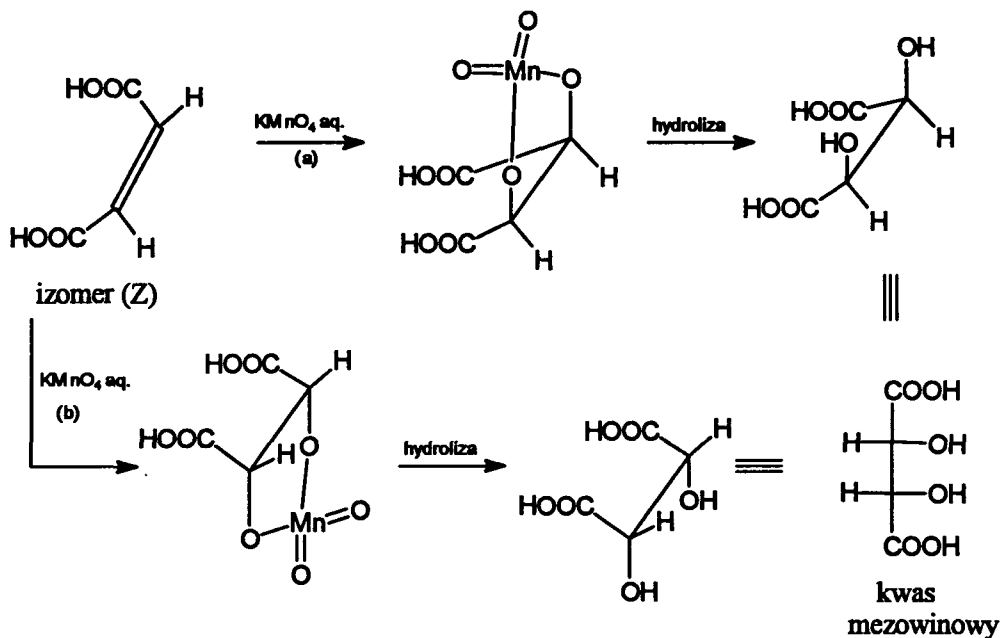
Utlenianie wiązania podwójnego za pomocą nadmanganianu potasu jest procesem *syn*-hydroksylacji - obydwa wiązania C-OH tworzą się po tej samej stronie płaszczyzny podwójnego wiązania cząsteczki alkenu. Przyczyną obserwowanej *syn*-addycji jest

powstawanie cyklicznego produktu przejściowego, który rozkłada się przez rozerwanie wiązań pomiędzy atomami tlenu i manganu.



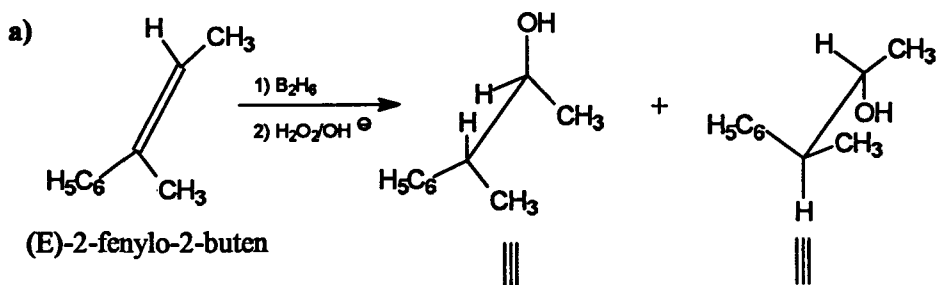
A i B enancjomeryczne związki pośrednie.

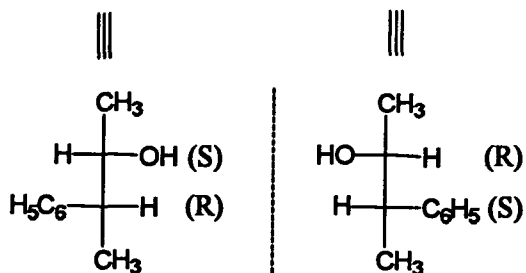
Dla kwasu maleinowego:



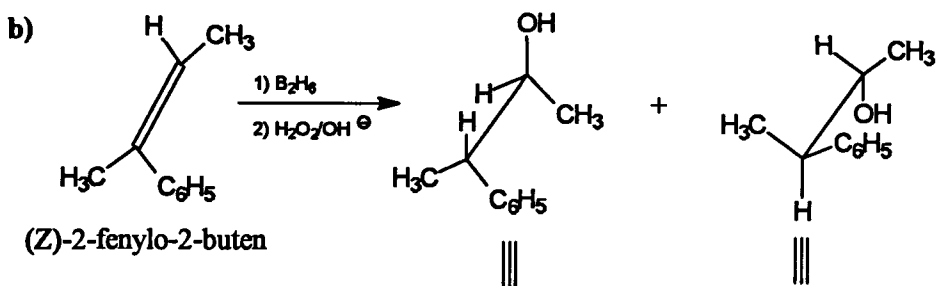
Zadanie 31

Reakcja hydroborowania - utlenienia jest reakcją *syn*-addycji jednakowo prawdopodobnej z obydwu stron płaszczyzny wiązania podwójnego. Regiochemia addycji jest niezgodna z regułą Markownikowa (atom wodoru przyłącza się do węgla o wyższej rzędowości).

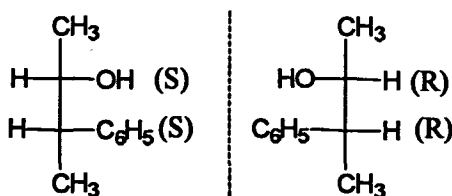




3-fenylo-2-butanol
para enancjomerów o konfiguracji
erytro* (racemat)

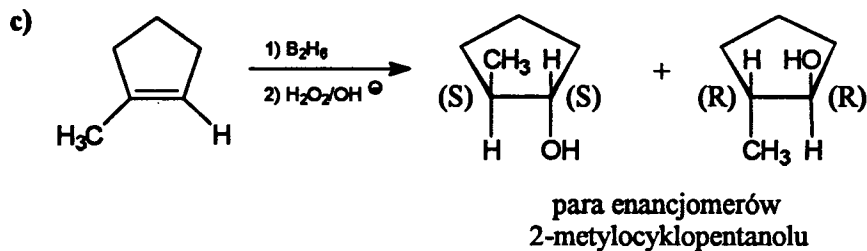


(Z)-2-fenylo-2-buten



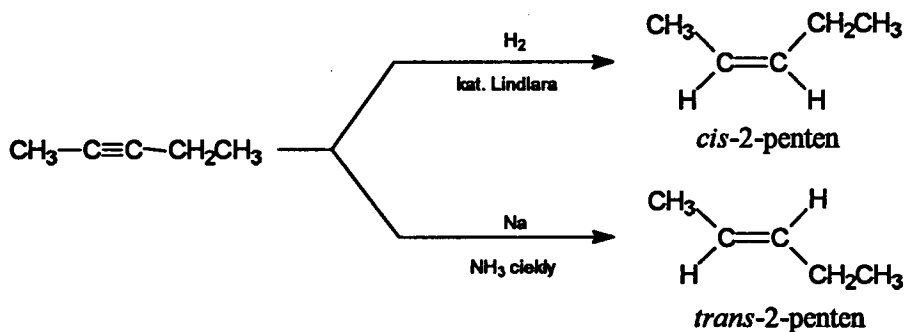
3-fenylo-2-butanol
para enancjomerów o konfiguracji
treo* (racemat)

* Konwencję *treo* i *erytro* przyjęto w tym skrypcie wg M.Hanack „Conformational Theory” seria „Organic Chemistry” Vol. 3. str. 333. Academic Press 1965 r. oraz R.S. Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog, *Experientia* 12. 81. (1956), w której to izomer *treo* ma taką samą konfigurację absolutną obydwu centrów chiralności (R,R i S,S), natomiast izomer *erytro* ma konfigurację absolutną obydwu centrów chiralności przeciwną (R, S i S, R).

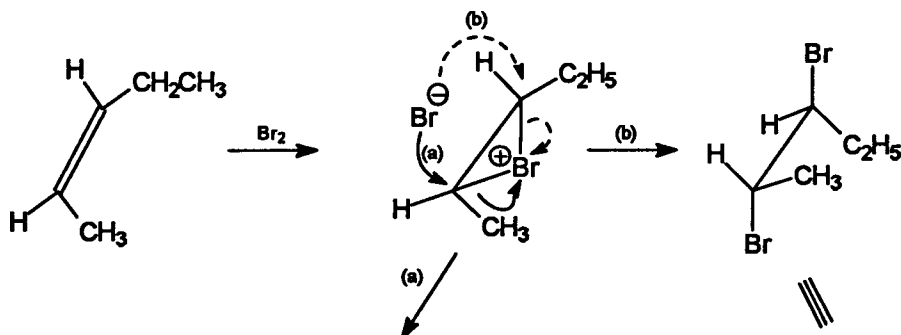


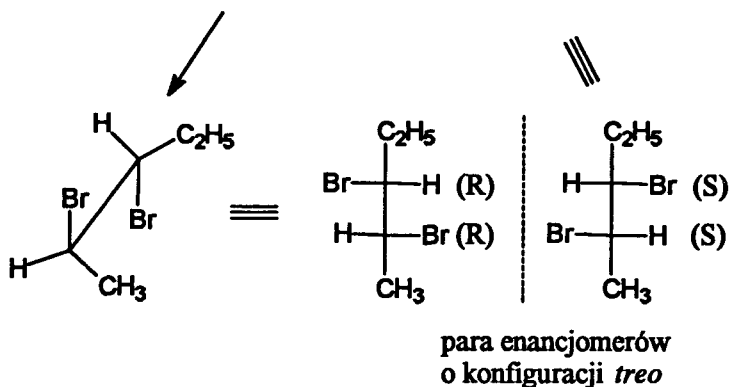
Zadanie 32

a) Selektywna redukcja 2-pentynu prowadzi do powstania 2-pentenu (C_5H_{10}) o konfiguracji *cis* lub *trans* w zależności od warunków reakcji.



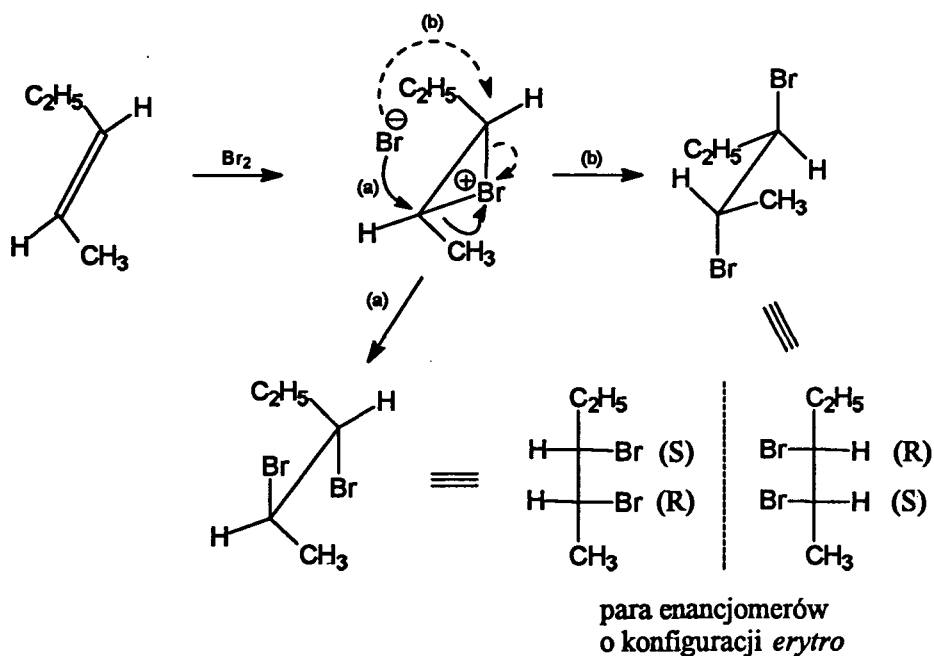
Założmy, że związek X jest *cis*-2-pentenem, wówczas addycja bromu *via* jon bromoniowy prowadzi do powstania *treo*-2,3-dibromopentanu.





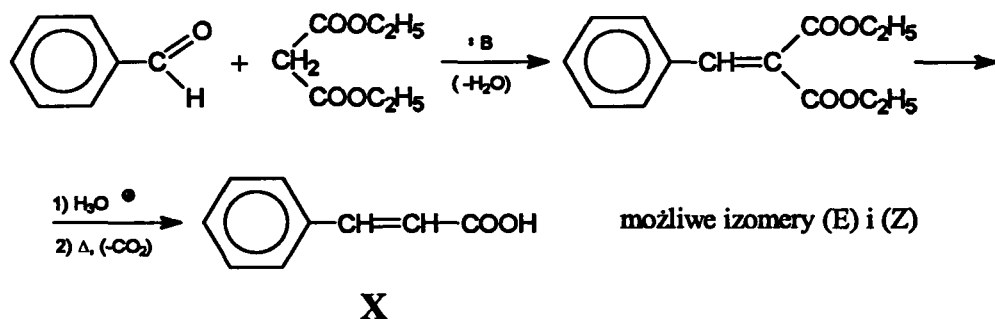
Zatem, zgodnie z założeniem związek X to *cis*-2-penten, który powstaje w wyniku redukcji 2-pentynu wodorem w obecności tzw. katalizatora Lindlara (Pd osadzony na BaSO₄ lub BaCO₃ z dodatkiem soli ołowiu).

b) Diastereoizomerem *cis*-2-pentenu jest *trans*-2-penten, który w reakcji z bromem tworzy *erythro*-2,3-dibromopentan.

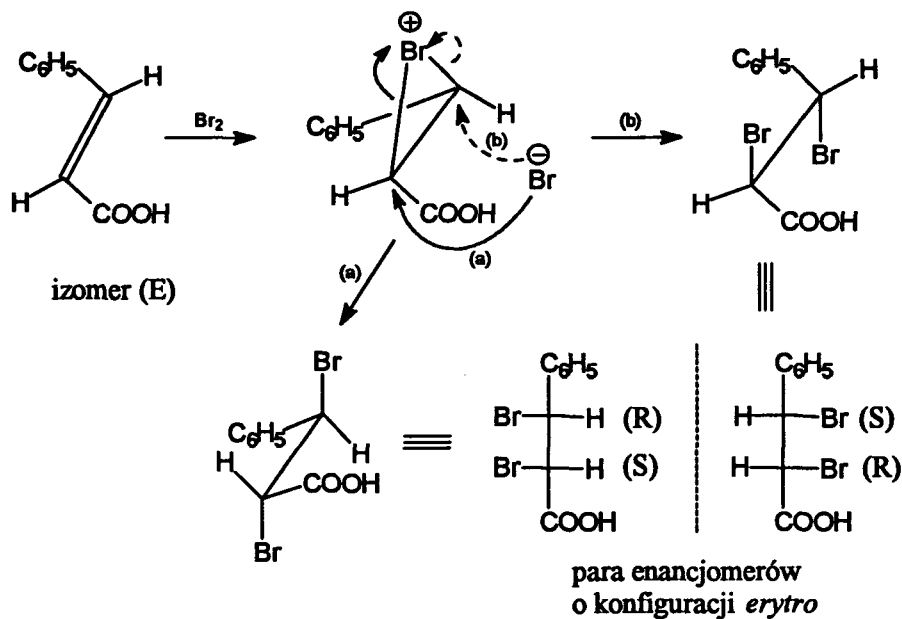


Zadanie 33

Schemat wykonanych przemian:



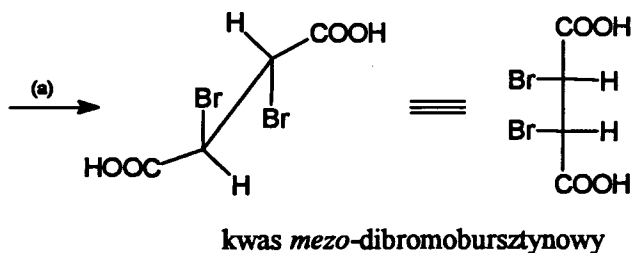
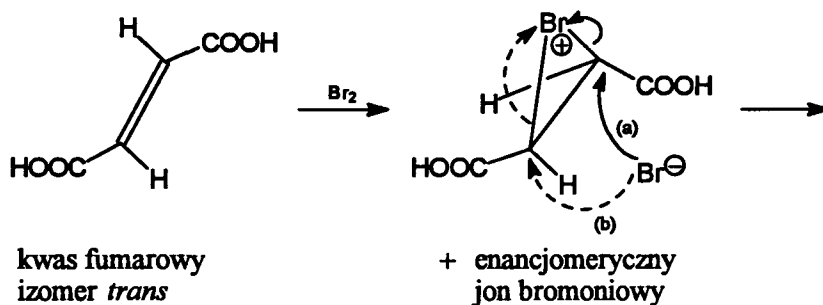
Aby udowodnić konfigurację otrzymanego kwasu X wystarczy prześledzić bieg przestrzennej addycji bromu do jednego z dwóch izomerycznych kwasów np.: do kwasu o konfiguracji (E).



Otrzymany kwas X jest kwasem (E)-cynamonowym.

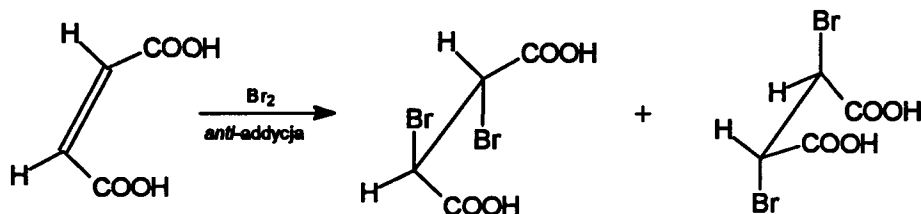
Zadanie 34

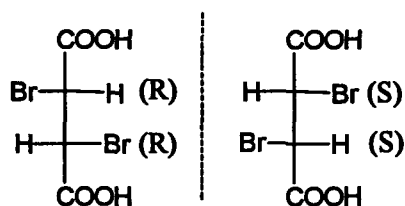
Jest to kolejny przykład *anti*-addycji bromu do wiązania podwójnego. Całkowicie stereoselektywny wynik reakcji świadczy o tym, że związkiem pośrednim w tej przemianie jest wyłącznie cykliczny jon bromoniowy.



Atak jonu bromkowego na jon bromoniowy drogą (b) prowadzi również do kwasu *mezo*-dibromobursztynowego.

Dla stereoizomeru kwasu fumarowego - kwasu maleinowego (izomer *cis*) otrzymamy w wyniku *anti*-addycji bromu obydwa enancjomery o konfiguracji *treo*:

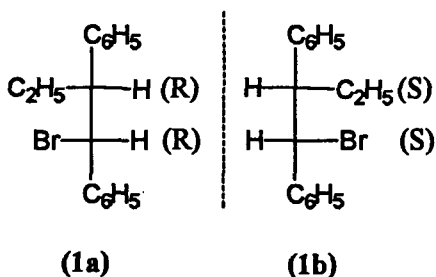




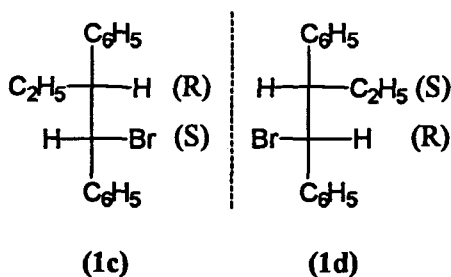
para enancjomerów
o konfiguracji *treo*

Zadanie 35

1-Bromo-1,2-difenylobutan ma dwa centra chiralności, a zatem może występować w postaci czterech stereoizomerów:



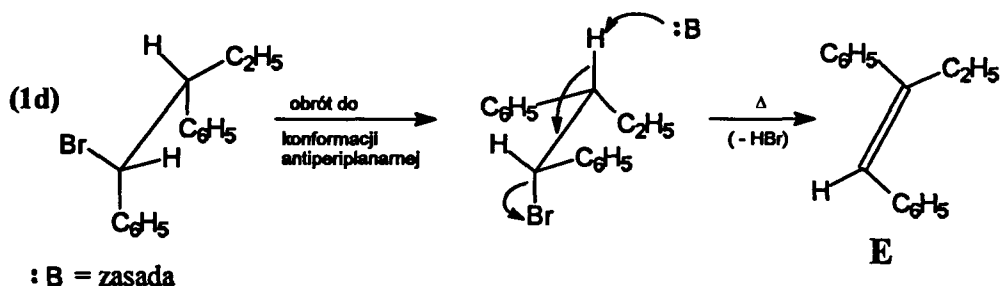
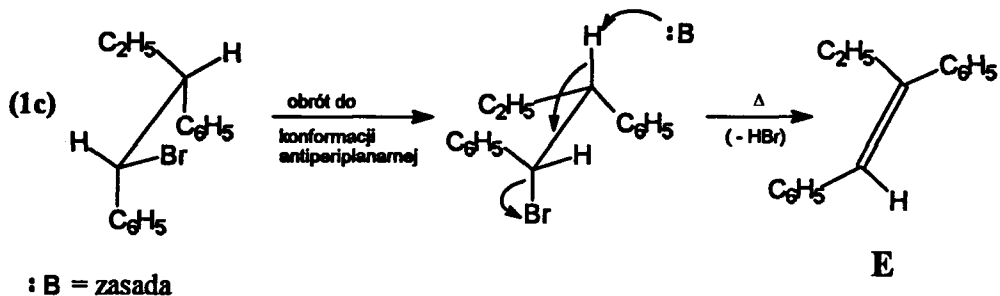
para enancjomerów o konfiguracji
*treo**



para enancjomerów o konfiguracji
*erythro**

Reakcja dehydrohalogenacji przebiega zgodnie z mechanizmem E2 (*anti*-eliminacja). Aby eliminacja bromowodoru była możliwa cząsteczki halogenków (1c) i (1d) muszą przyjąć konformację, w której atom wodoru będzie się znajdował w położeniu antyperiplanarnym w stosunku do grupy opuszczającej (atom bromu).

* patrz stopka strona 126.

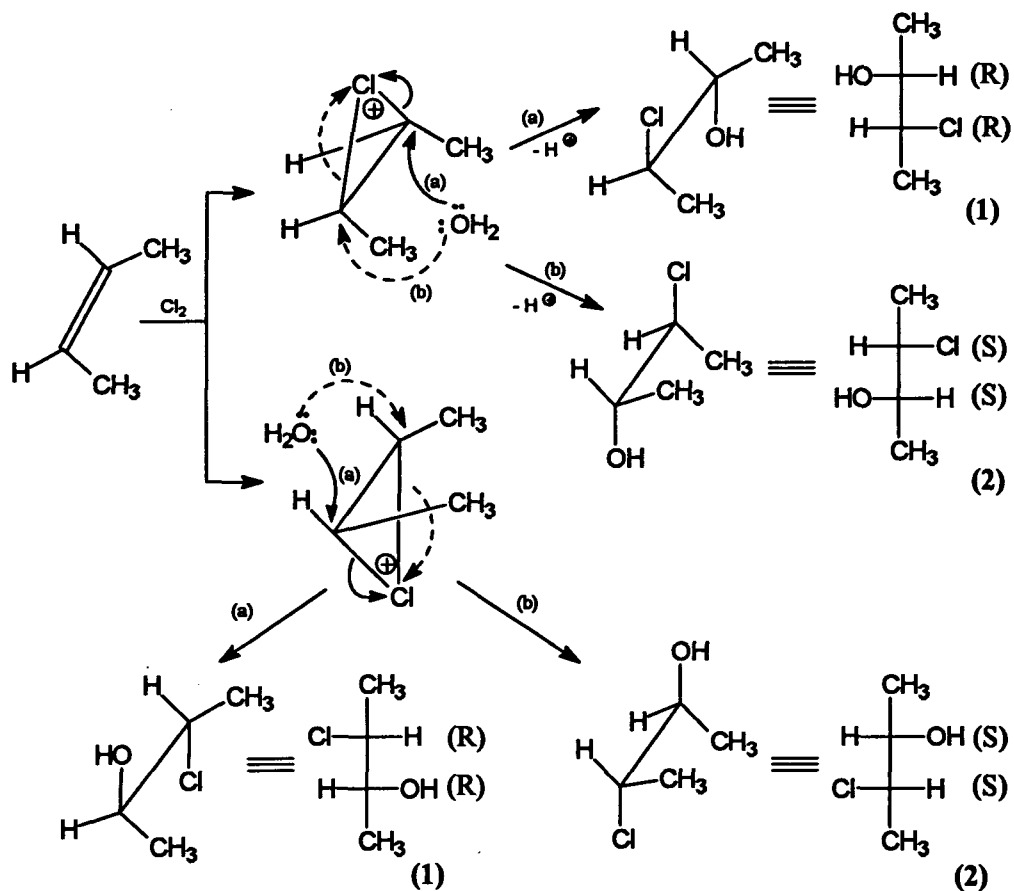


Obydwa enancjomery przekształcają się w wyniku eliminacji E2 w tę samą olefinę (E)-1,2-difenylo-1-buten.

Zadanie 36

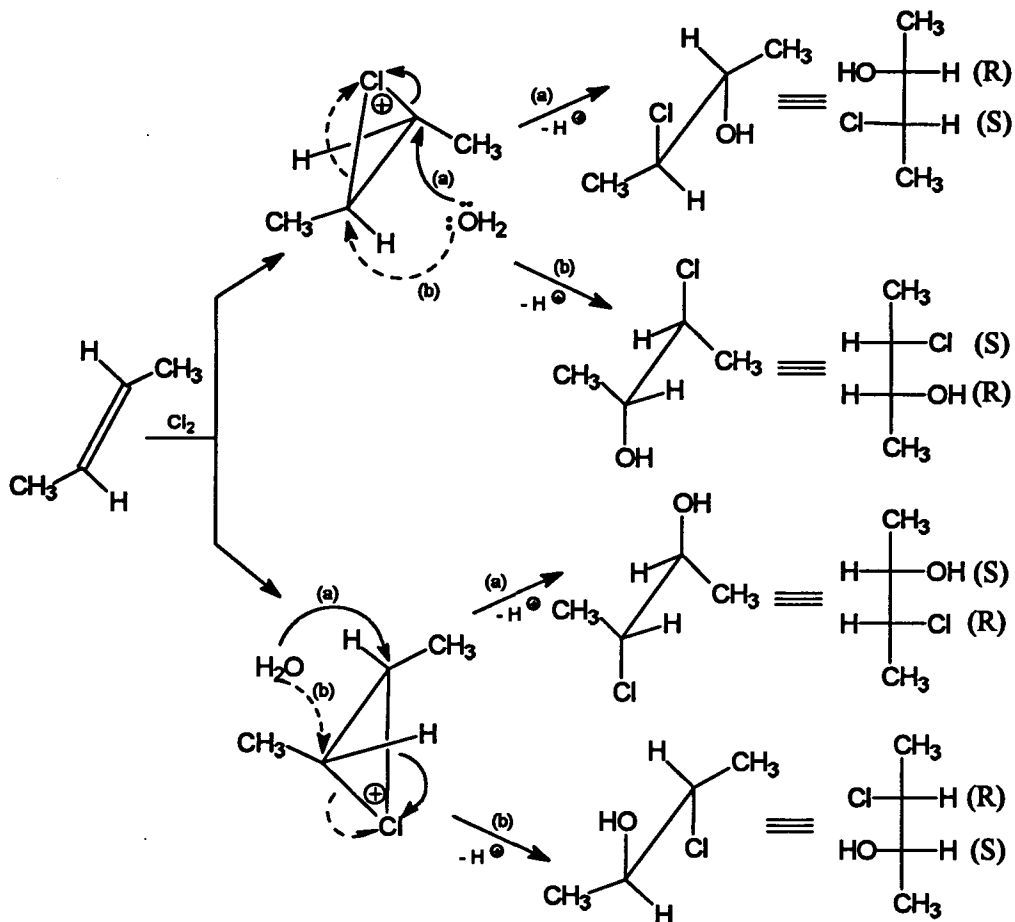
Tworzenie się chlorohydryny jest procesem *anti*-addycji. Podobnie jak w przypadku przyłączenia chloru reakcja ta przebiega przez tworzący się przejściowo cykliczny jon chloroniowy. Atak cząsteczki wody następuje od strony przeciwnej do atomu Cl w trójcłonowym pierścieniu kationu chloroniowego i jest równie prawdopodobny na każdy z dwóch atomów węgla. W reakcji tworzą się równe ilości obydwu enancjomerów.

Dla *cis*-2-buteny:



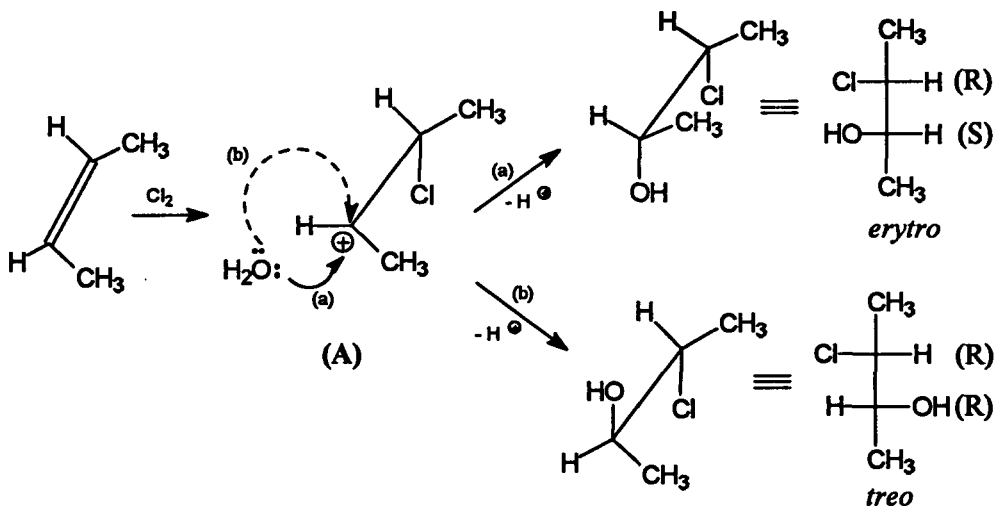
Otrzymana chlorohydryna jest mieszaniną obydwu enancjomerów o konfiguracji *trans*.

Dla *trans*-2-butenu:



Otrzymana chlorohydryna jest mieszaniną obydwu enancjomerów o konfiguracji *erythro*.

Przy założeniu, że reakcja może częściowo przebiegać poprzez otwarty karbokation (A), atak cząsteczki wody na płaski karbokation jest możliwy z obydwu stron płaszczyzny i wówczas z izomeru *cis*-2-butenu otrzymujemy pewne ilości izomeru o konfiguracji *erythro*.

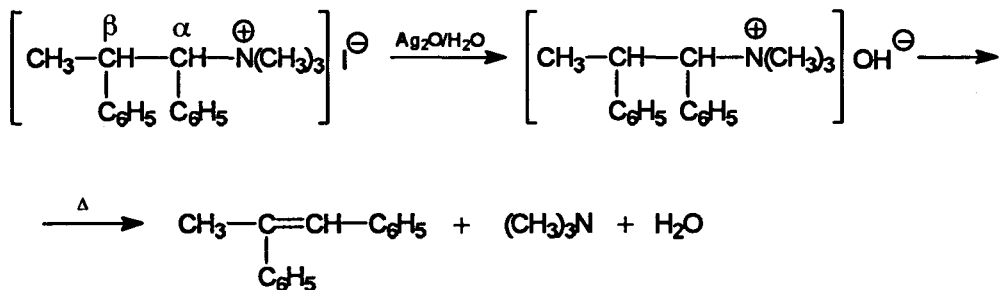


Podobnie z *trans*-2-butenem otrzymalibyśmy pewne ilości izomeru o konfiguracji *treo*.

Z powyższych rozważań wynika, że reakcja addycji wodnego roztworu chloru do alkenu przebiega głównie przez cykliczny jon chloroniowy bo tylko wtedy głównym produktem reakcji z *cis*-2-butenem jest *treo* chlorohydryna, a z *trans*-2-butenem jest *erythro* chlorohydryna.

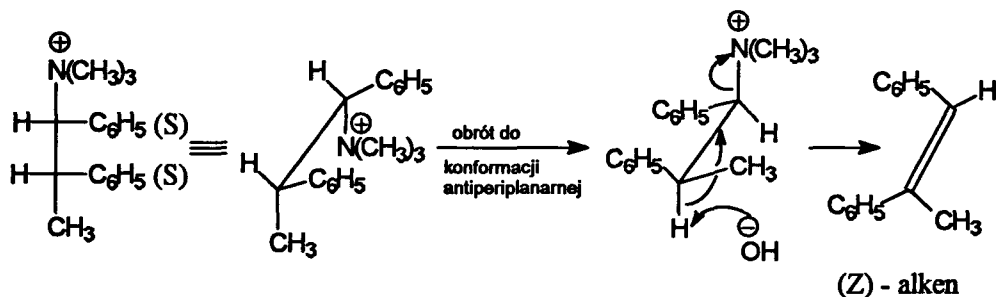
Zadanie 37

W wyniku działania wodnej zawiesiny tlenku srebra na roztwór czwartorzędowego jodku amoniowego tworzy się osad AgI , a sól przekształca się w odpowiedni wodorotlenek amoniowy, który podczas ogrzewania rozkłada się na wodę, alken i aminę:



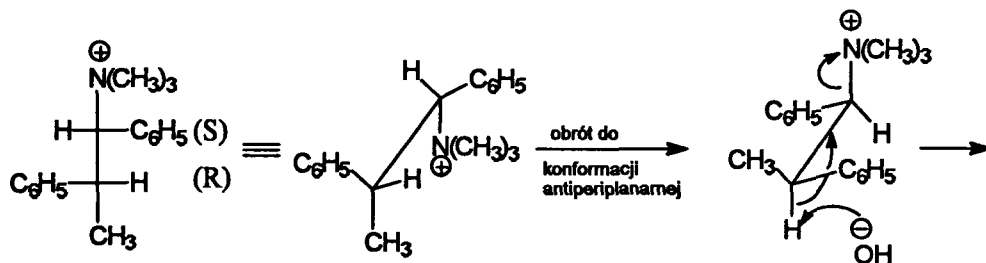
Reakcja ta znana jako eliminacja Hofmanna, jest analogiczna do reakcji dehydrohalogenacji halogenków alkilowych i najczęściej zachodzi według mechanizmu E2 (*anti*-eliminacja). Anion hydroksylowy odrywa proton od β -atomu węgla, przy czym atakowany przez zasadę atom wodoru musi znajdować się w pozycji antiperiplanarnej w stosunku do grupy trimetyloamoniowej.

Dla stereoizomerów o konfiguracji *treo**:

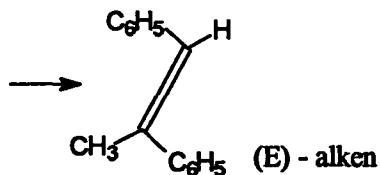


Analogicznie dla enancjomeru (R,R) powstaje również (Z)-alken.

Dla stereoizomerów o konfiguracji *erytro**:



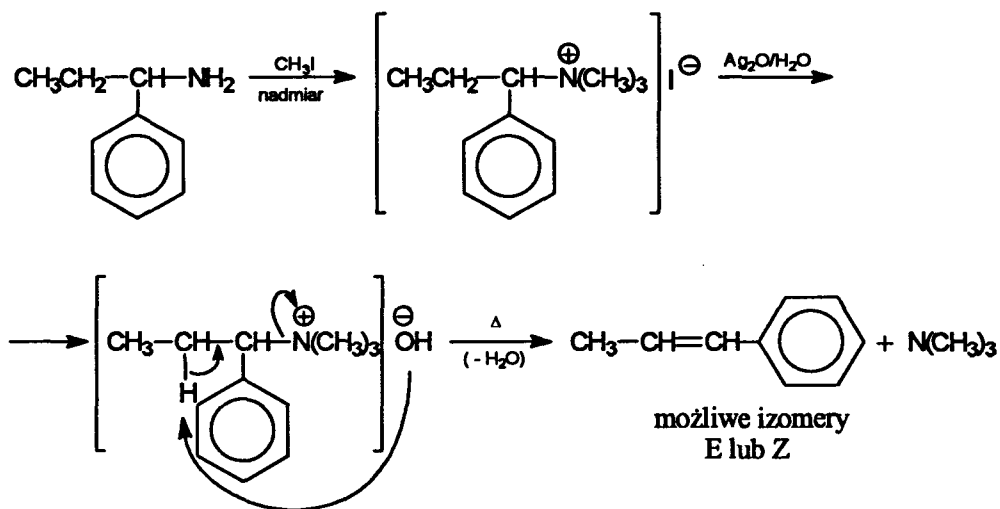
* patrz stopka strona 126.



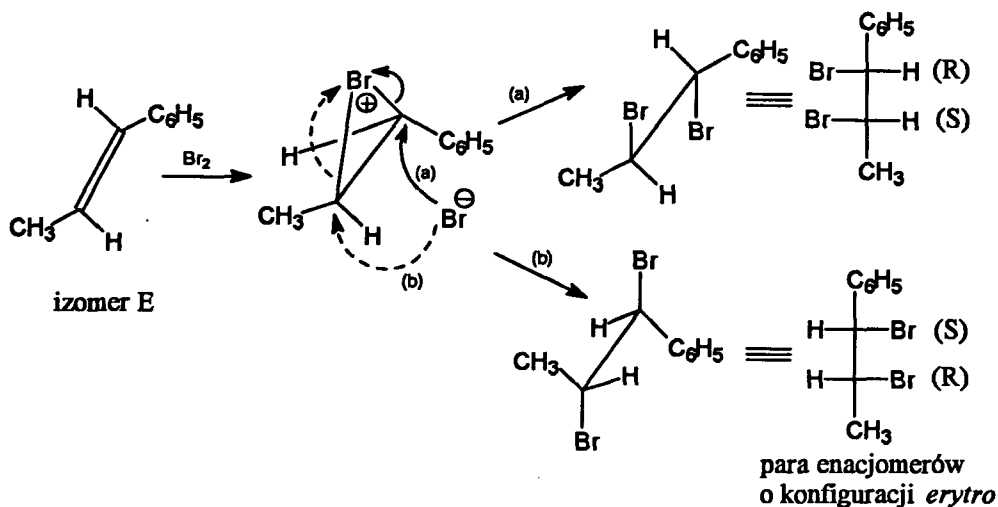
i analogicznie dla enancjomeru (R,S).

Zadanie 38

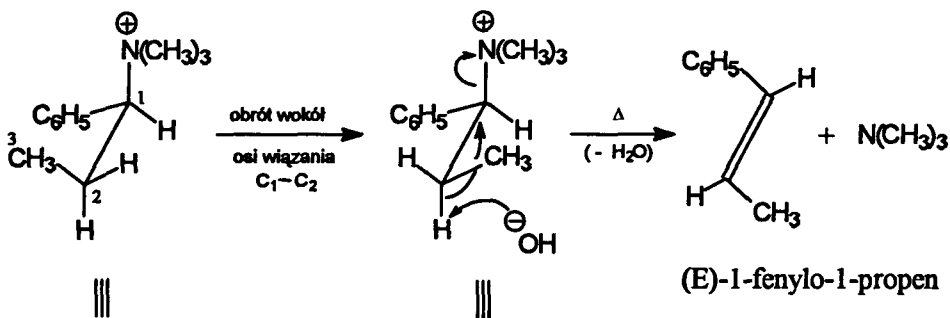
Schemat reakcji prowadzących do powstania olefiny:

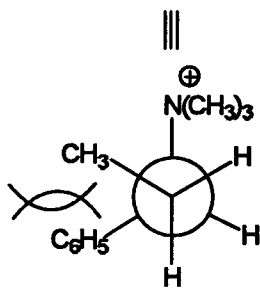


Aby określić konfigurację otrzymanej olefiny musimy prześledzić stereochemię *anti*-addycji bromu do przynajmniej jednego stereoizomeru, np. E:



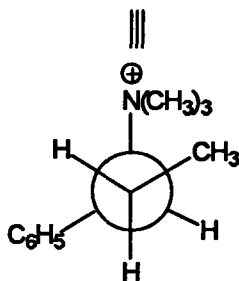
Jak widać z (E)-1-fenylo-1-propenu w wyniku addycji bromu powstaje para enancjomerów o konfiguracji *erythro* (R,S) i (S,R). Zatem powstająca w rozpatrywanej reakcji degradacji Hofmanna olefina ma konfigurację E. Taki wynik reakcji eliminacji sugeruje, że mamy tu do czynienia z eliminacją E2 oraz, że zachodzi ona najłatwiej w konformacji (A), w której występują najmniejsze oddziaływania dużych grup CH_3 i C_6H_5 , a jednocześnie atom wodoru atakowany przez zasadę znajduje się w pozycji *anti* w stosunku do grupy opuszczającej $[\text{N}(\text{CH}_3)_3]$.





(B)

konformacja nietrwała
(efekty torsyjne podstawników)

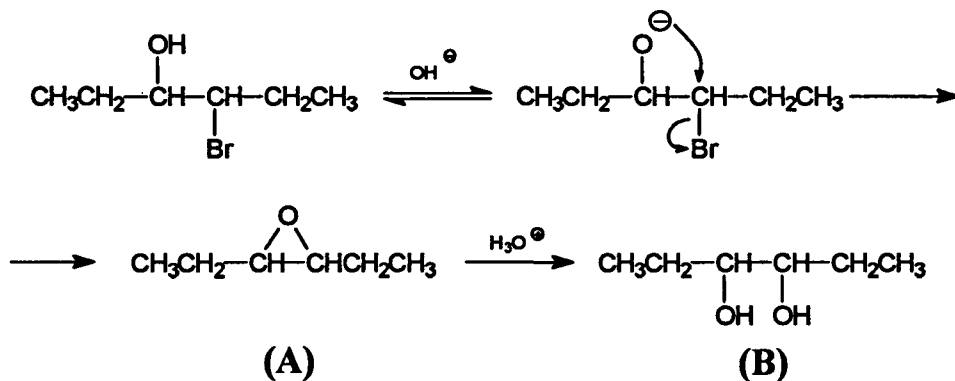


(A)

konformacja preferowana
(brak efektów torsyjnych)

Zadanie 39

Schemat reakcji:



(A)

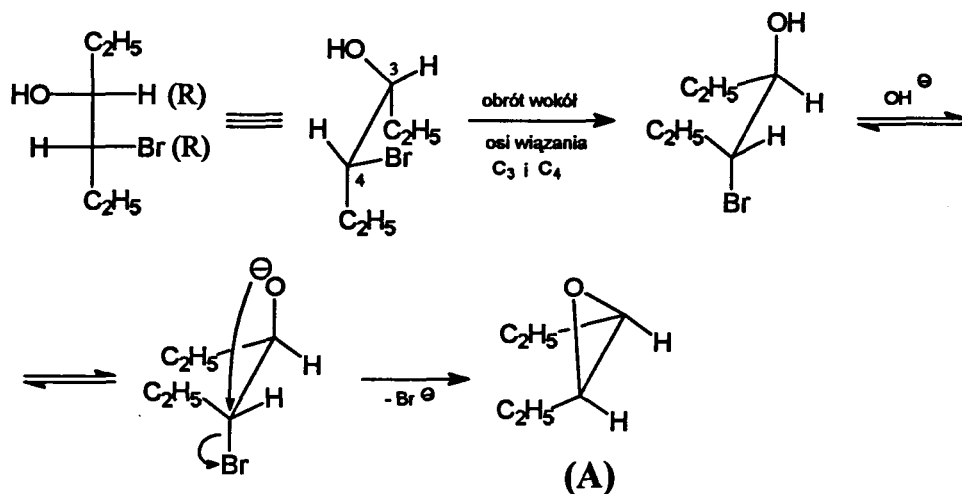
3,4-epoksyheksan

(B)

3,4-heksanodiol

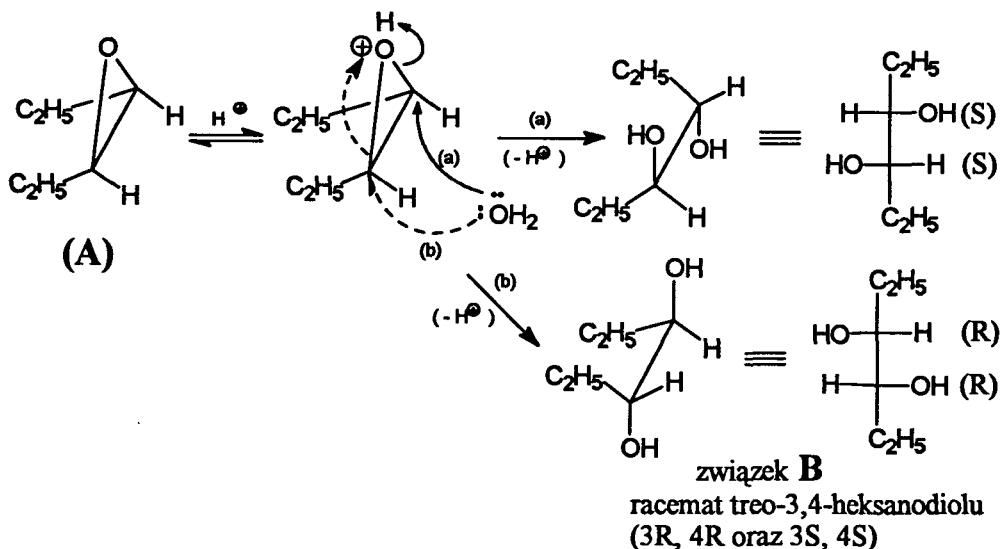
Pierwszy etap to przemiana wicynalnych halogenohydryn w epoksydy pod wpływem zasady. Jest to adaptacja syntezy Williamsona polegająca na wewnątrzcząsteczkowym ataku nukleofilowym anionu alkoholowego na sąsiedni atom węgla związany z atomem bromu.

Aby taki atak był możliwy cząsteczka bromohydryny musi przyjąć konformację, w której grupa atakująca (anion alkoksylanowy) i grupa opuszczająca (Br) są w konformacji antiperiplanarnej. Wynikiem tej reakcji jest związek (A) o konfiguracji *cis*.



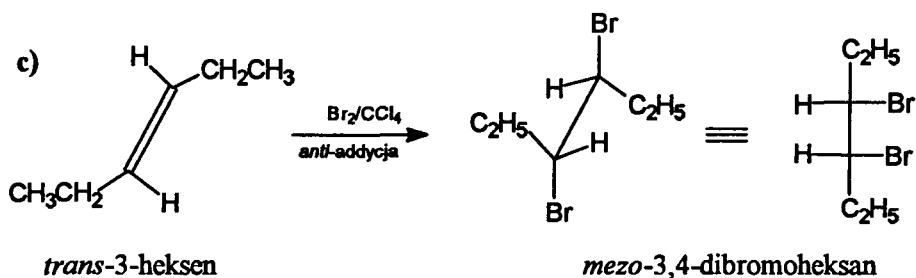
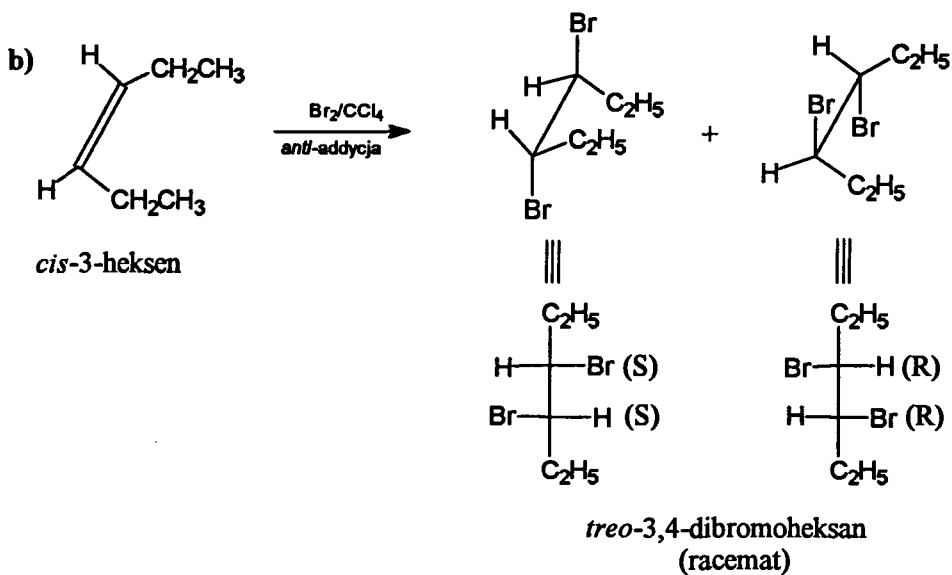
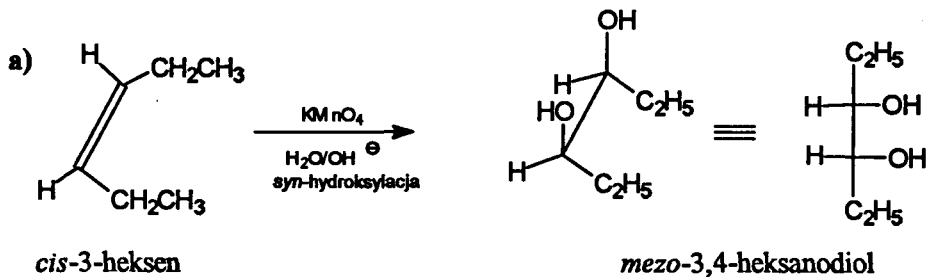
cis-3,4-epoksyheksan

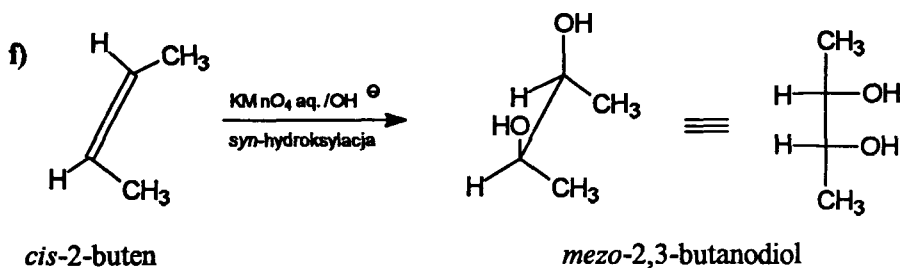
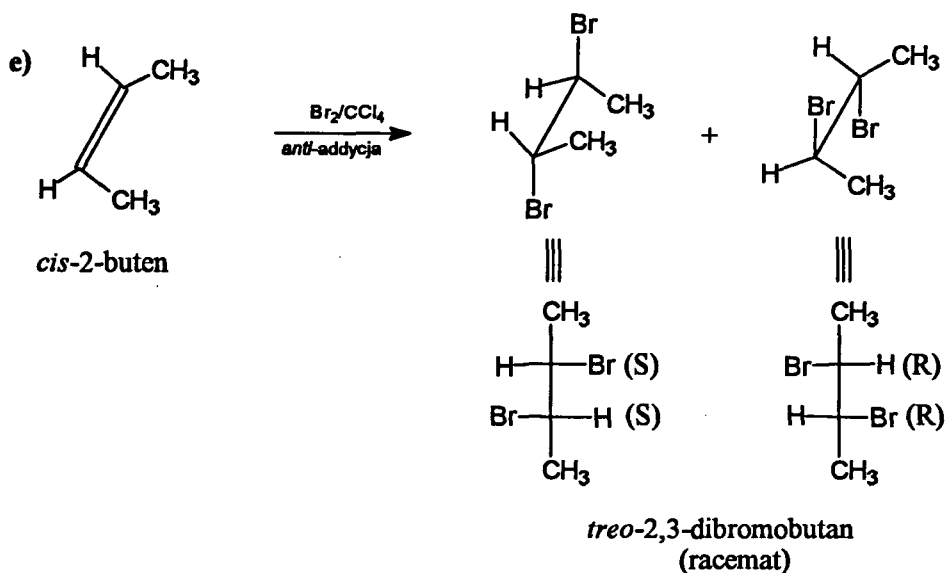
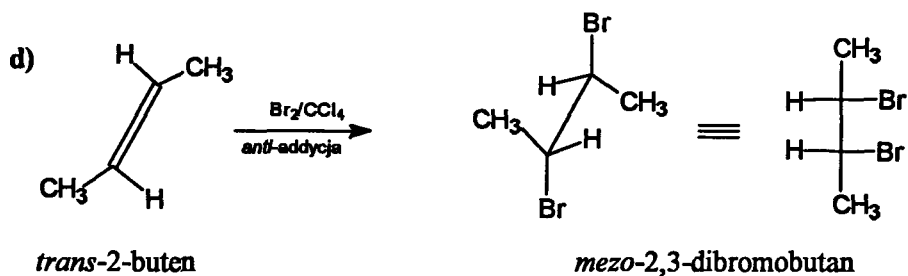
Drugi etap to rozszczepienie epoksydu katalizowane kwasem mineralnym. Uprotonowanie atomu tlenu epoksydu ułatwia atak nukleofilowy wody na jeden z atomów węgla od strony przeciwnej do atomu tlenu. Wynikiem tej reakcji jest diol o konfiguracji *treo* (związek B).



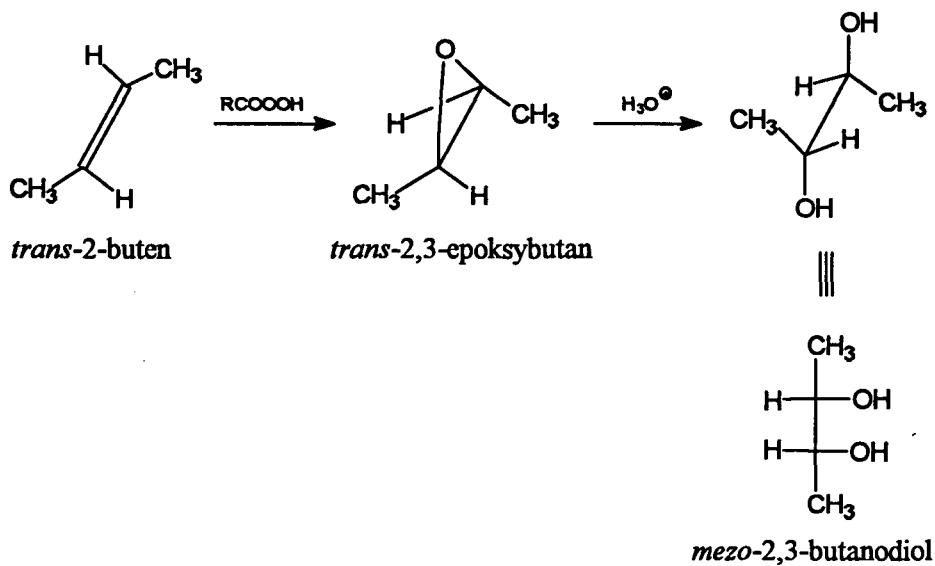
Przedstawiona sekwencja reakcji ilustruje jeden z wariantów *anti*-hydroksylacji alkenów.

Zadanie 40

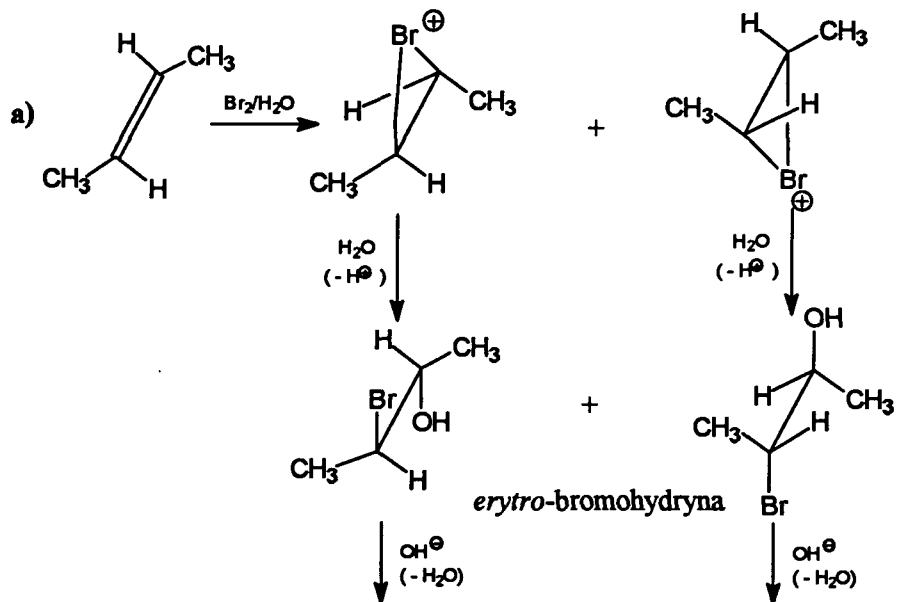


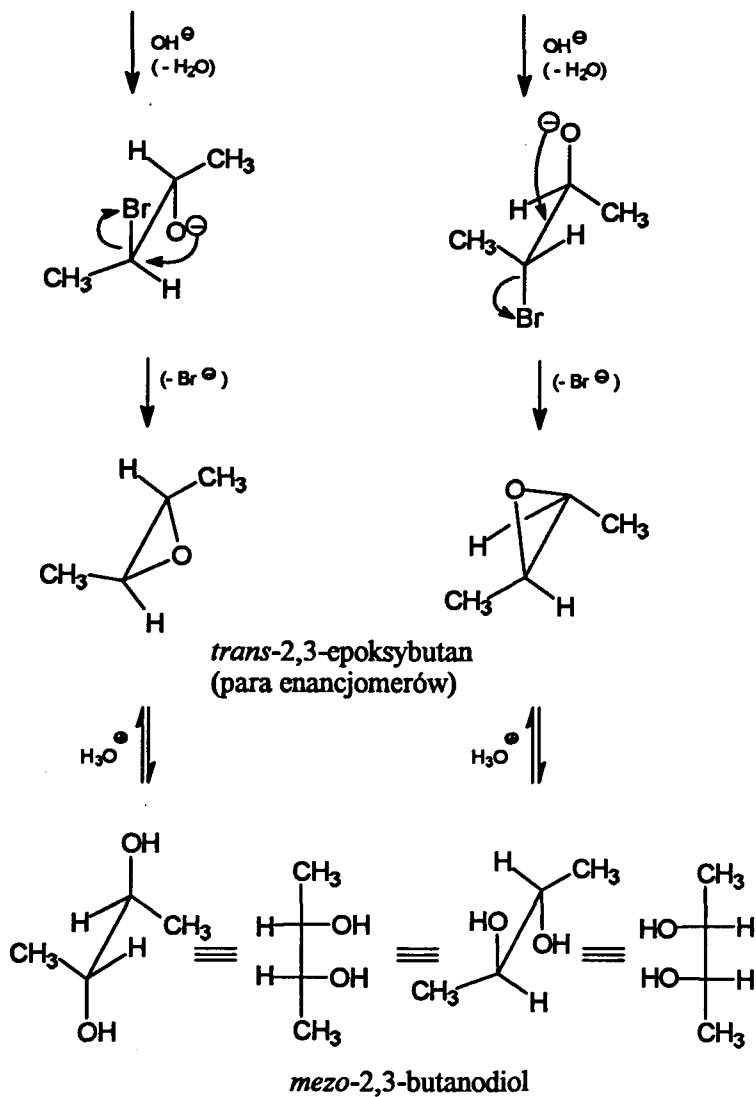


lub w reakcji *anti*-hydroksylacji poprzez pośredni epoksyd:

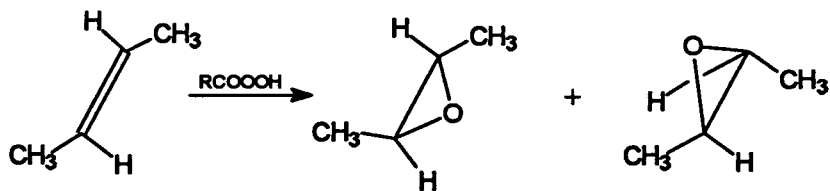


Zadanie 41



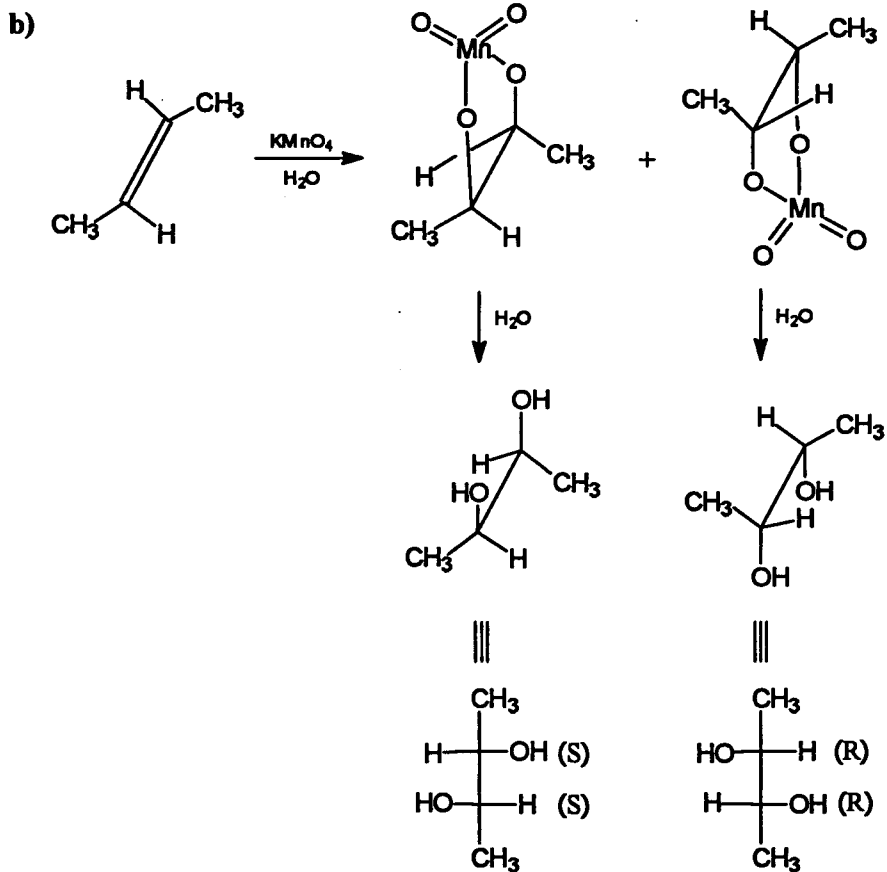


Identyczny wynik otrzymamy poddając najpierw *trans* alken reakcji z nadtlenokwasem,



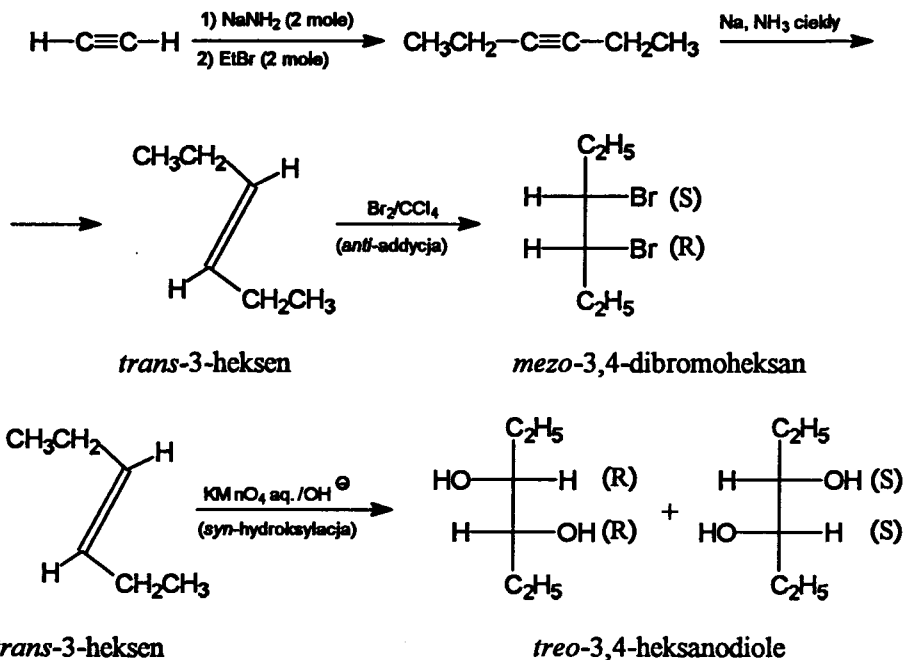
trans-2,3-epoksybutan (para enancjomerów)

a następnie reakcji otwarcia pierścienia epoksydowego wodą w środowisku kwaśnym (jak wyżej).



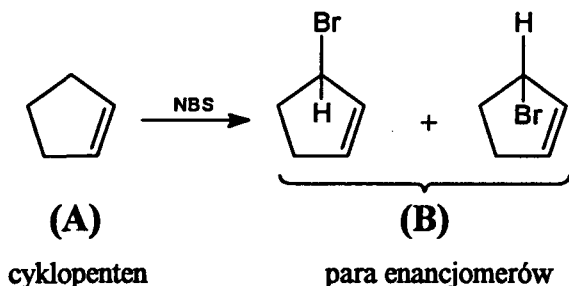
racemiczny 2,3-butanodiol

Zadanie 42

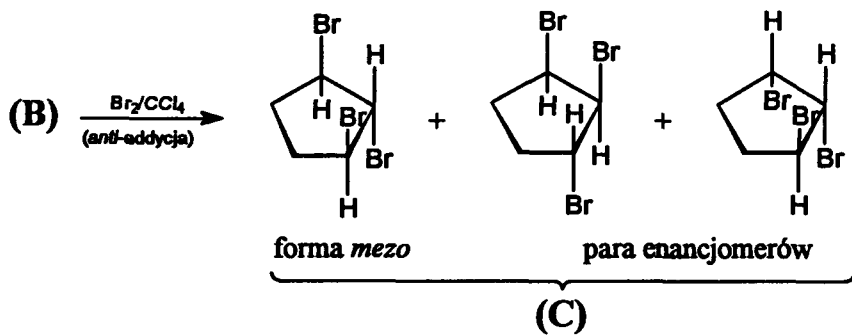


Zadanie 43

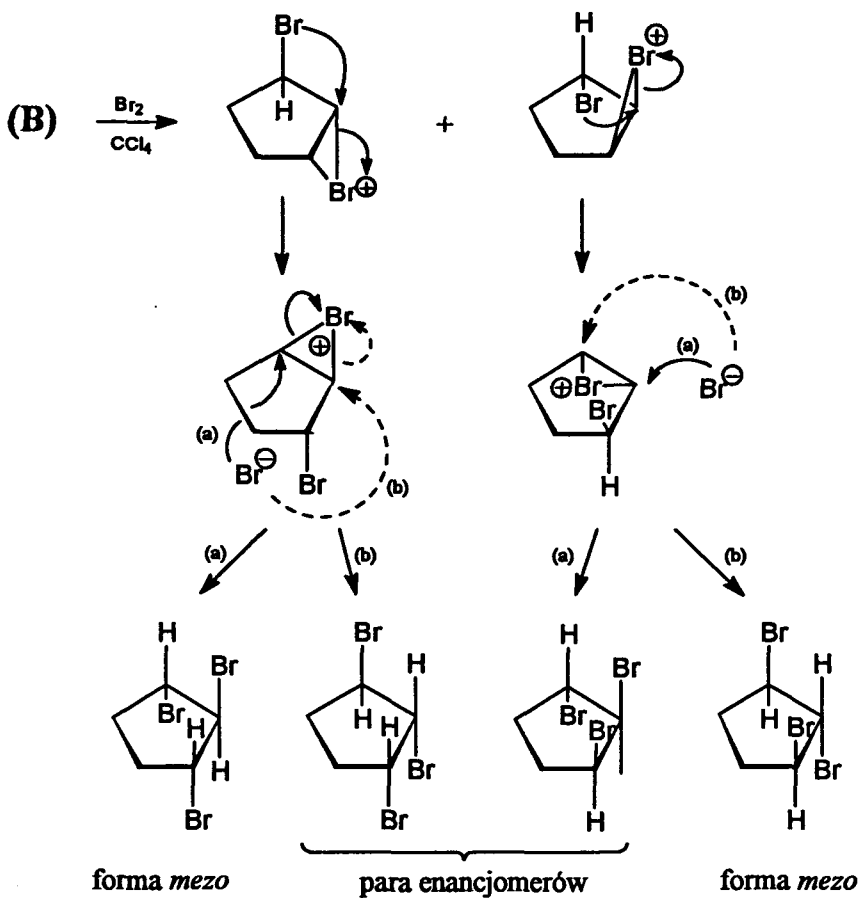
Pierwszym etapem reakcji jest rodnikowe (niestereoselektywne) bromowanie w położeniu alilowym. W drugim etapie zachodzi stereoselektywna *anti*-addycja bromu *via* kation bromoniowy. (Schemat I). Należy również uwzględnić możliwość otwarcia pierścienia w kationie bromoniowym z efektem wspomaganiania anchimerycznego przez już obecny w cząsteczce atom bromu, który pełni w tym przypadku rolę grupy sąsiadującej. (Schemat II).



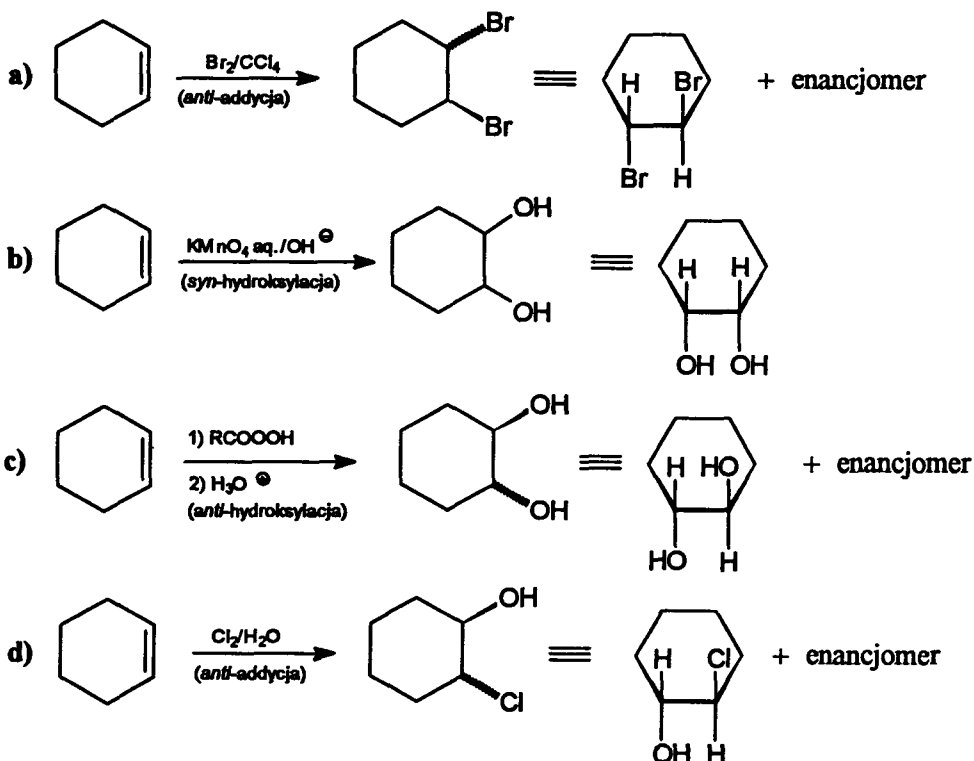
Schemat I



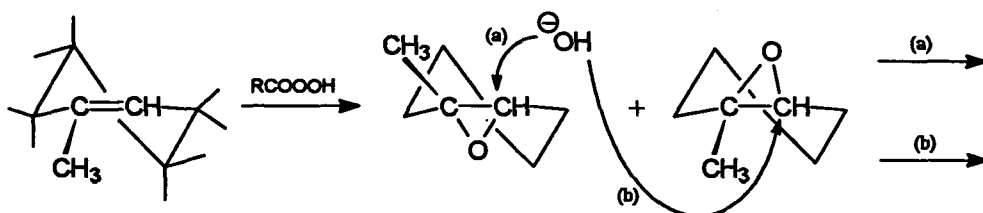
Schemat II



Zadanie 44



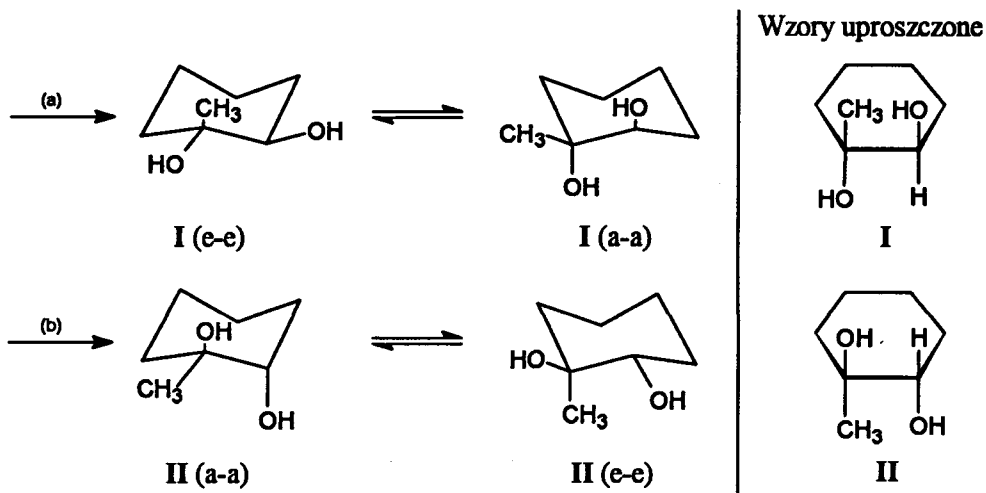
Zadanie 45



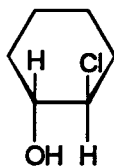
Konformacja półkrzesłowa
1-metylocykloheksenu
(konformacja o najniższej
energii)

Uprzywilejowaną konformacją
tego epitlenku jest także półkrzesło

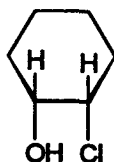
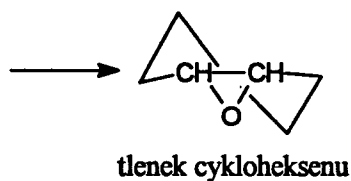
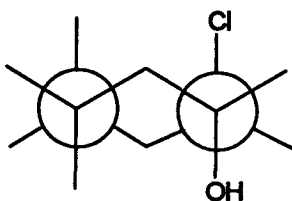
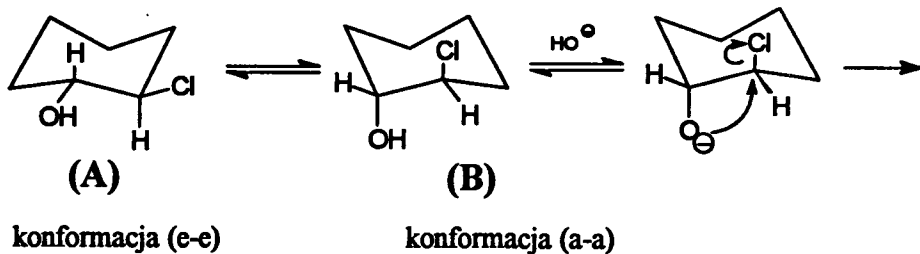
Podczas rozszczepienia pierścienia epoksydu w środowisku zasadowym atak nukleofila skierowany jest na mniej podstawiony atom węgla i ma miejsce od strony przeciwnej do mostka tlenowego. Po otwarciu pierścienia grupy hydroksylowe są względem siebie w pozycji *trans*. Kierunki ataku (a) i (b) są równocenne.



Zadanie 46



Trans-2-chlorocykloheksanol występuje w dwóch znajdujących się w równowadze konformacjach (A) i (B), z których jedna (B) spełnia wymogi stereoelektronowe wewnątrzcząsteczkowego podstawienia S_N2 prowadzącego do utworzenia epitlenku:



W żadnej z możliwych krzesłowych konformacji *cis*-2-chlorocykloheksanolu (C) i (D) nie jest możliwe osiągnięcie antiperiplanarnej konformacji atomu chloru i anionu alkoksylowego (koniecznej dla utworzenia epoksydu w wyniku wewnątrzcząsteczkowej reakcji S_N2).

W konformacji (D) w położeniu dogodnym dla *anti*-eliminacji znajdują się atom wodoru przy węglu C₁ i atom chloru przy węglu C₂. W tym przypadku anion OH[⊖] odrywa proton od atomu węgla C₁ i następuje eliminacja E2. Po odejściu anionu Cl[⊖] powstaje forma enolowa cykloheksanonu (E), znajdująca się w równowadze tautomerycznej z formą ketonową (F).

2. WĘGLOWODORY AROMATYCZNE I REAKCJE ELEKTROFILOWEGO PODSTAWIENIA AROMATYCZNEGO

Zadanie 1

Każdy płaski układ cykliczny zawierający $(4n+2)$ elektronów ($n = 0,1,2,3$ itd.) ma zgodnie z regułą Hückel'a charakter aromatyczny.

a - tak ($n=0$). Kation ten jest trwalszy od kationu allylowego i jest hybrydą rezonansową, którą można przedstawić wzorem:



b - nie.

c - tak ($n = 1$). Jest to anion cyklopentadienylowy.

d - nie, (2 elektrony π znajdują się poza pierścieniem).

e i f - tak ($n = 1$, wolna para elektronów p atomów tlenu i azotu sprzęga się z elektronami π pierścienia).

g - nie (ma łącznie 8π elektronów i nie spełnia reguły Hückel'a).

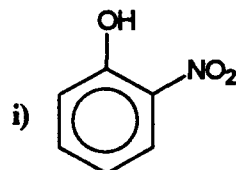
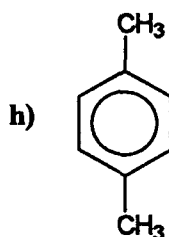
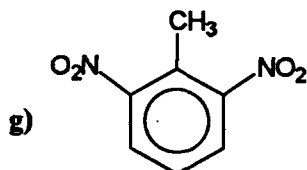
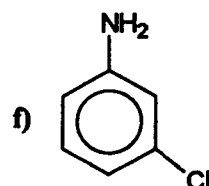
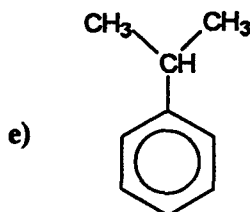
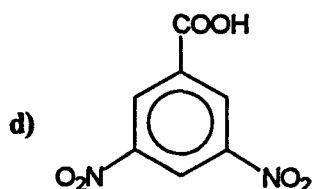
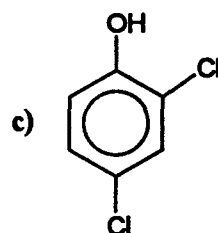
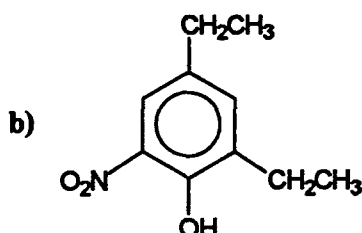
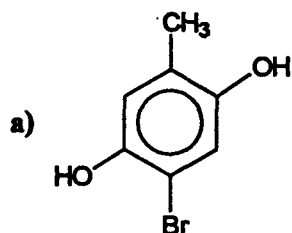
h - tak ($n = 1$). Jest to kation tropyliowy, w którym pusty orbital p kationu pozwala na sprzężenie π elektronów.

Zadanie 2

- a)** styren (fenyloetylen),
- b)** β -metylostyren (1-fenylopropen),
- c)** α -metylostyren (2-fenylopropen),
- d)** allylobenzen (3-fenylopropen),
- e)** 1-fenylo-2-buten,
- f)** 1,2,4-trimetylobenzen,

- g) 2-etylo-1-metylo-4-propylobenzen,
- h) 2-etylo-1,4-dimetylobenzen,
- i) 1-etylo-2-metylo-4-propylobenzen.

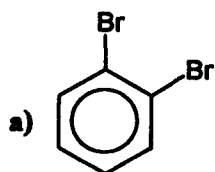
Zadanie 3



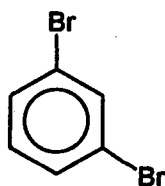
Zadanie 4

- a) kwas p-toluilowy (kwas 4-metylobenzoesowy; kwas p-metylobenzoesowy),
- b) kwas 4-amino-3-hydroksybenzoesowy (kwas p-amino-m-hydroksybenzoesowy),
- c) kwas 3,5-dinitrobenzenosulfonowy),
- d) 3-chloro-5-nitroanilina,
- e) hydrochinon (1,4-dihydroksybenzen).

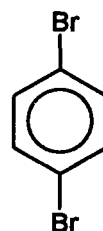
Zadanie 5



o-dibromobenzen
(1,2-dibromobenzen)

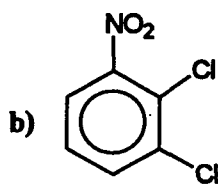


m-dibromobenzen
(1,3-dibromobenzen)

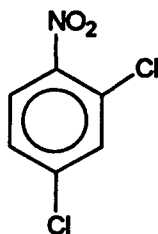


p-dibromobenzen
(1,4-dibromobenzen)

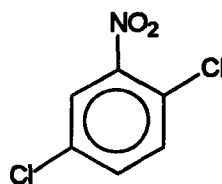
(3 izomery)



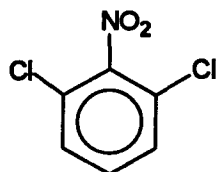
2,3-dichloronitro-
benzen



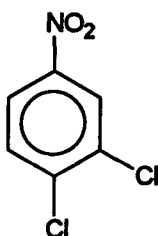
2,4-dichloronitro-
benzen



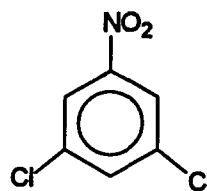
2,5-dichloronitro-
benzen



2,6-dichloronitro-
benzen

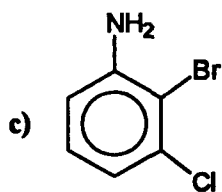


3,4-dichloronitro-
benzen

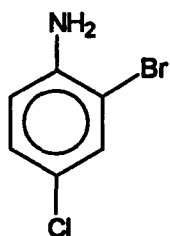


3,5-dichloronitro-
benzen

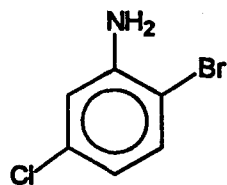
(6 izomerów)



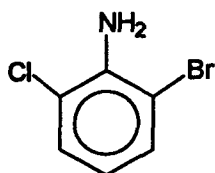
2-bromo-3-
-chloroanilina



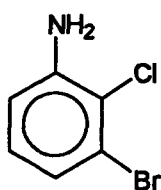
2-bromo-4-
-chloroanilina



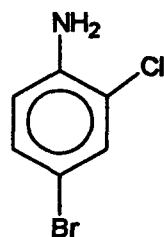
2-bromo-5-
-chloroanilina



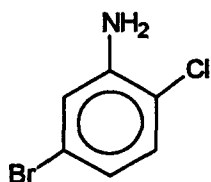
2-bromo-6-
-chloroanilina



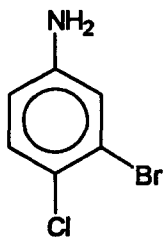
3-bromo-2-
-chloroanilina



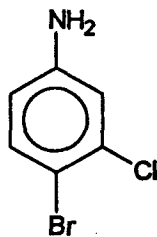
4-bromo-2-
-chloroanilina



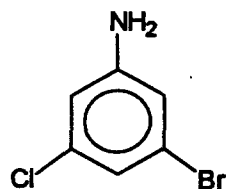
5-bromo-2-
-chloroanilina



3-bromo-4-
-chloroanilina



4-bromo-3-
-chloroanilina



3-bromo-5-
-chloroanilina

(10 izomerów)

Zadanie 6

Podstawniki silnie aktywujące: $-\text{OH}$, $-\text{NR}_2$,

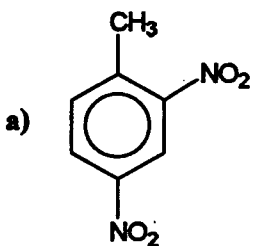
Podstawniki średnio aktywujące: $-\text{OR}$, $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\text{R}$, $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\text{R}$, $-\text{SH}$,

Podstawniki słabo aktywujące: $-\text{Alkil.}$, $-\text{CH}_2\text{Br}$,

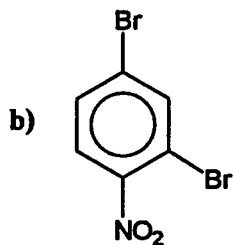
Podstawniki deaktywujące (kierujące w położenie o i p): $-\text{Br}$, $-\text{Cl}$,

Podstawniki deaktywujące (kierujące w położenie m): $-\text{NR}_3^+$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$,
 $-\text{COOR}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CBr}_3$.

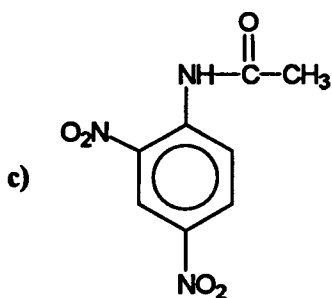
Zadanie 7



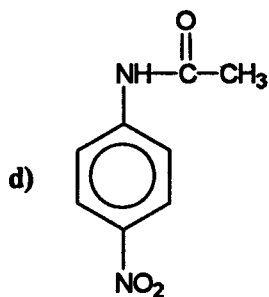
2,4-dinitrotoluen



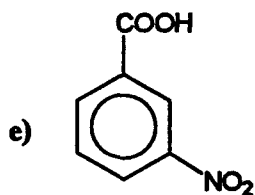
2,4-dibromonitrobenzen



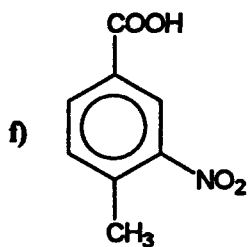
2,4-dinitroacetanilid



p-nitroacetanilid

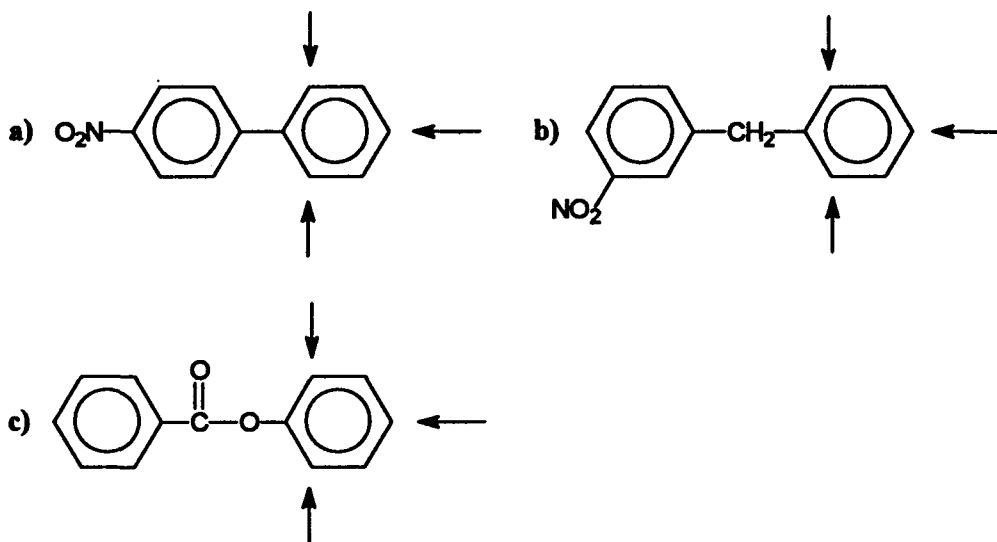


kwask m-nitrobenzoesowy



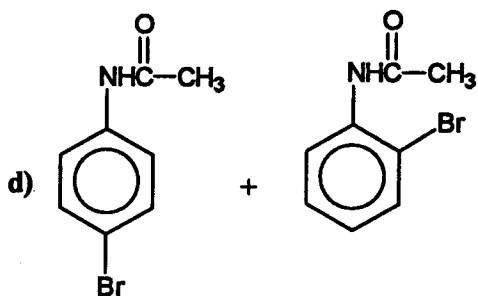
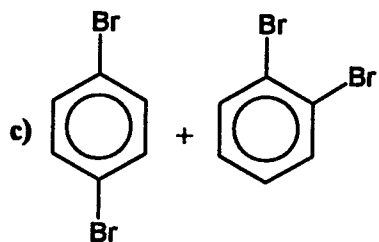
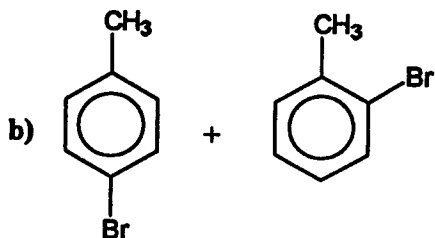
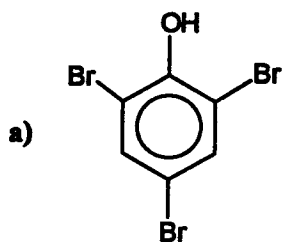
kwask m-nitro-p-toluilowy
(kwask 3-nitro-4-metylobenzoesowy)

Zadanie 8

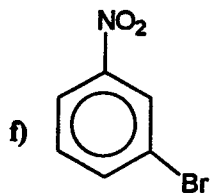
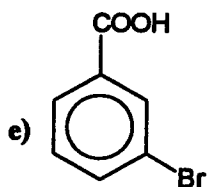


Strzałki oznaczają pozycje o największej gęstości ładunku ujemnego w pierścieniu atakowanym. We wszystkich trzech przykładach pozycja para jest ze względów sterycznych bardziej uprzywilejowana od pozycji orto.

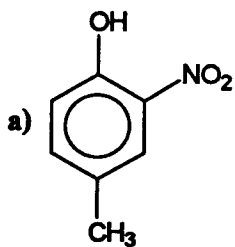
Zadanie 9



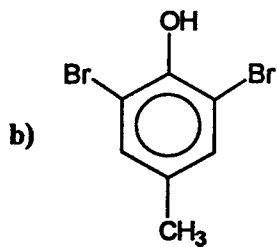
produkt główny



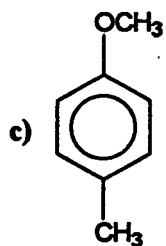
Zadanie 10



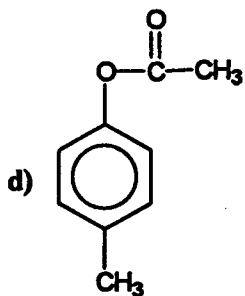
4-metylo-2-nitrofenol



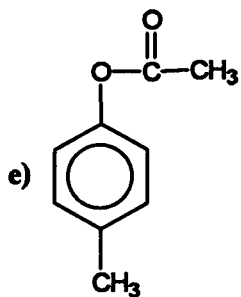
2,6-dibromo-4-metylofenol



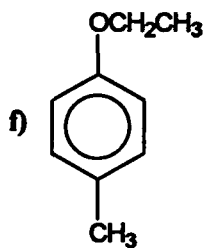
4-metoksytoluen



4-acetoksytoluen

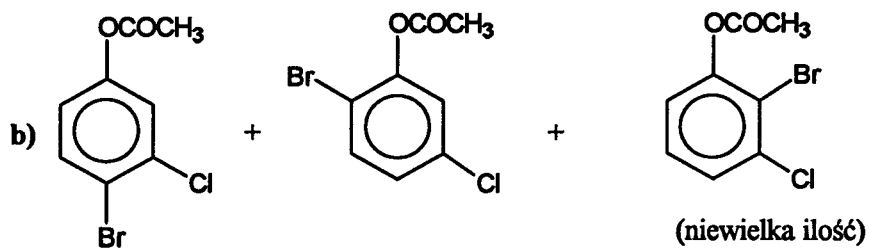
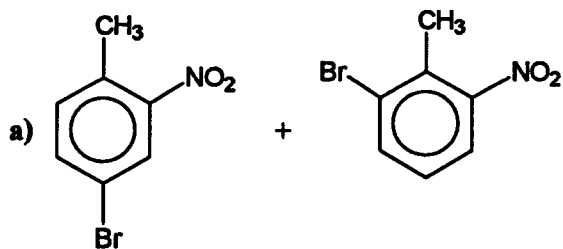


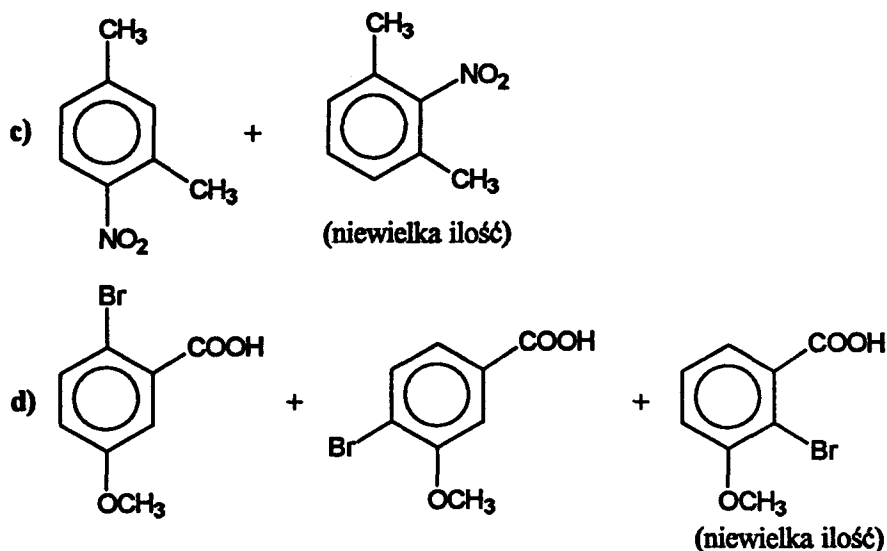
4-acetoksytoluen



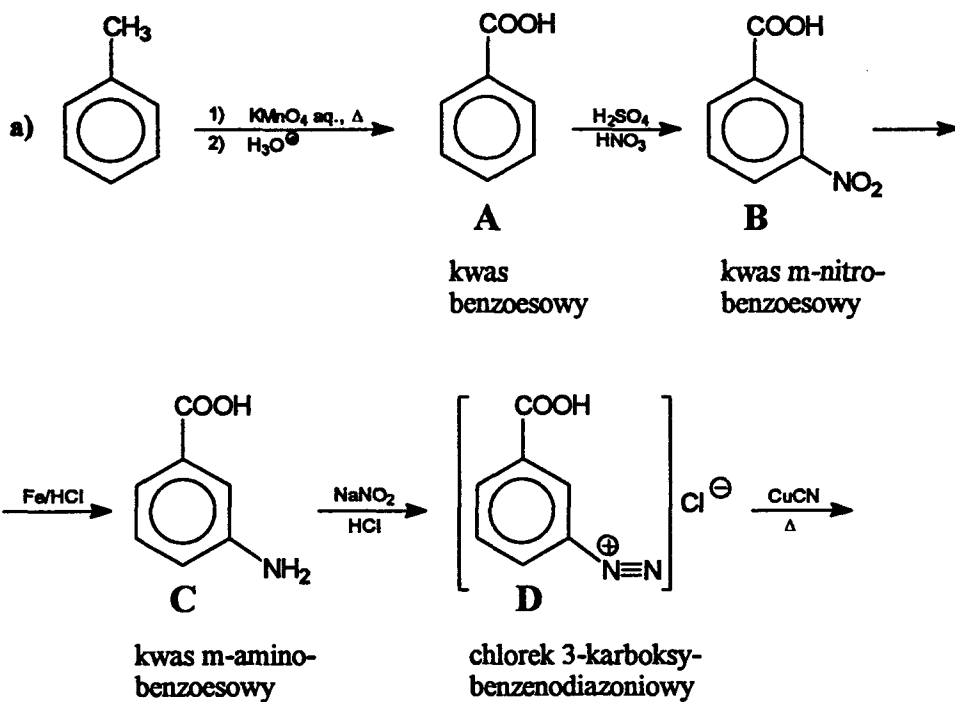
4-etoksytoluen

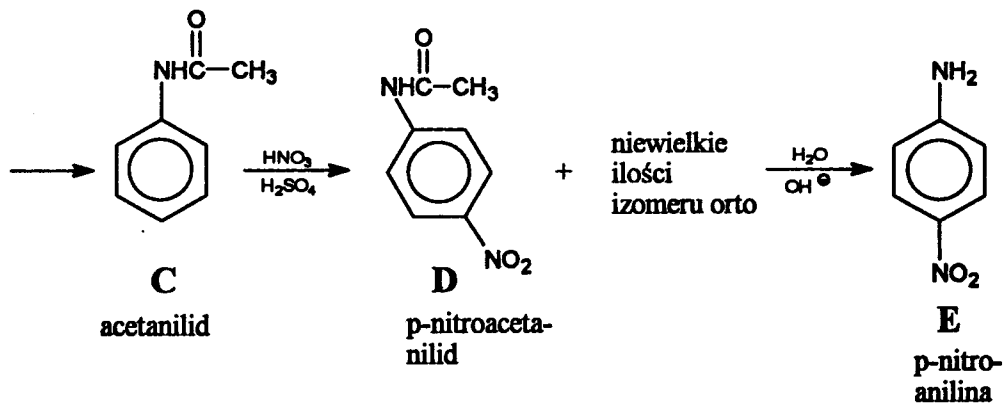
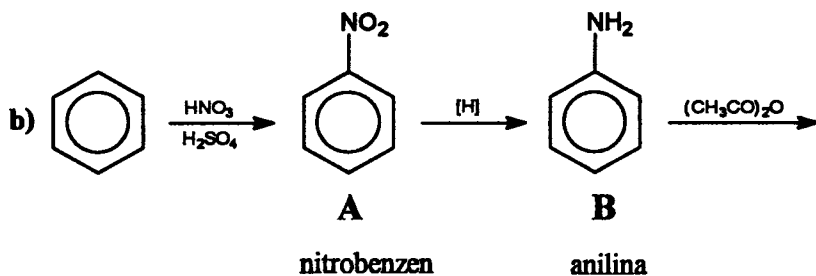
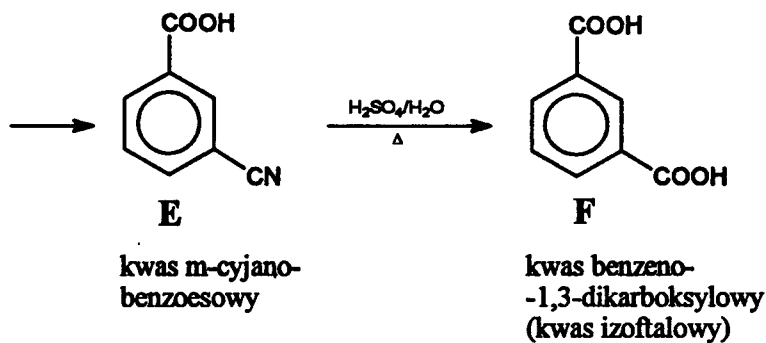
Zadanie 11



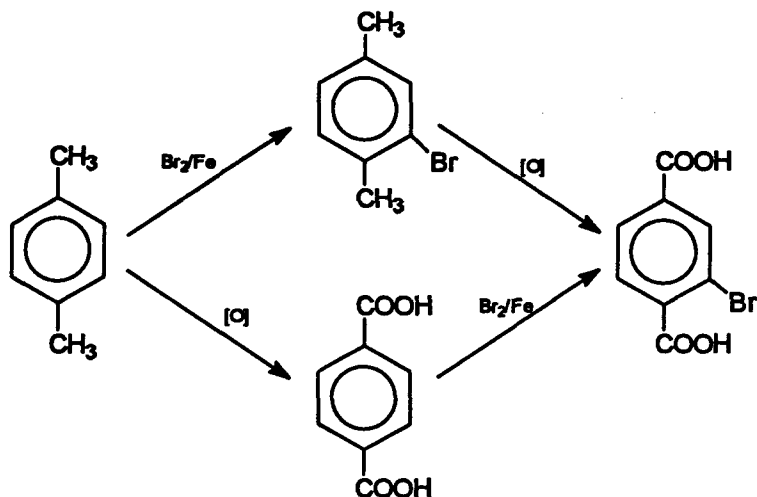


Zadanie 12

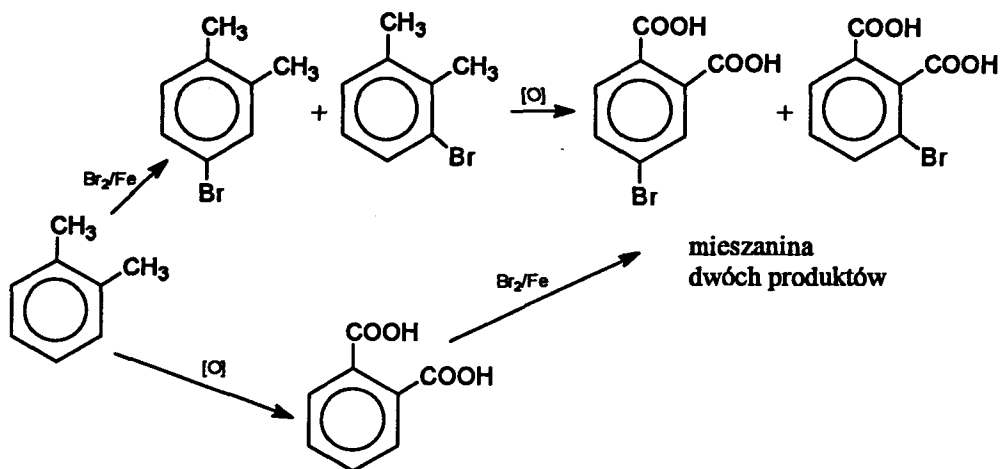




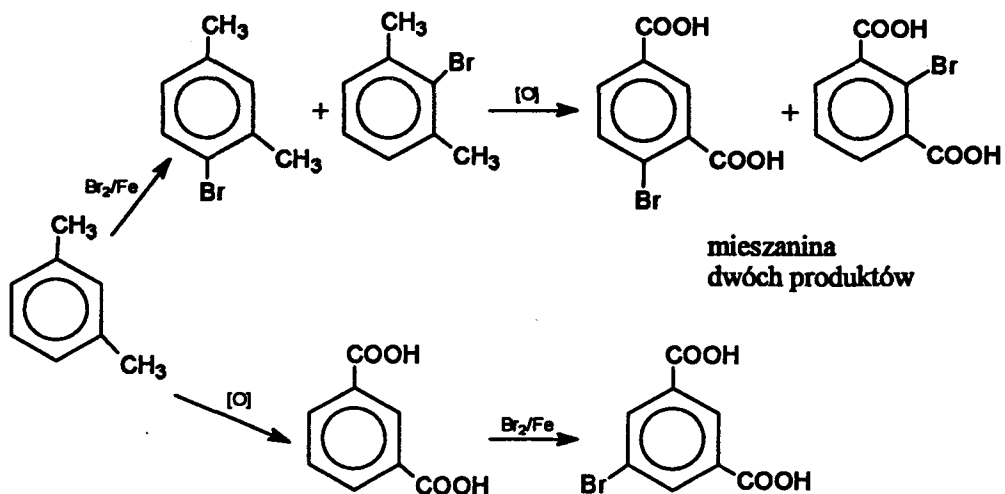
Zadanie 13



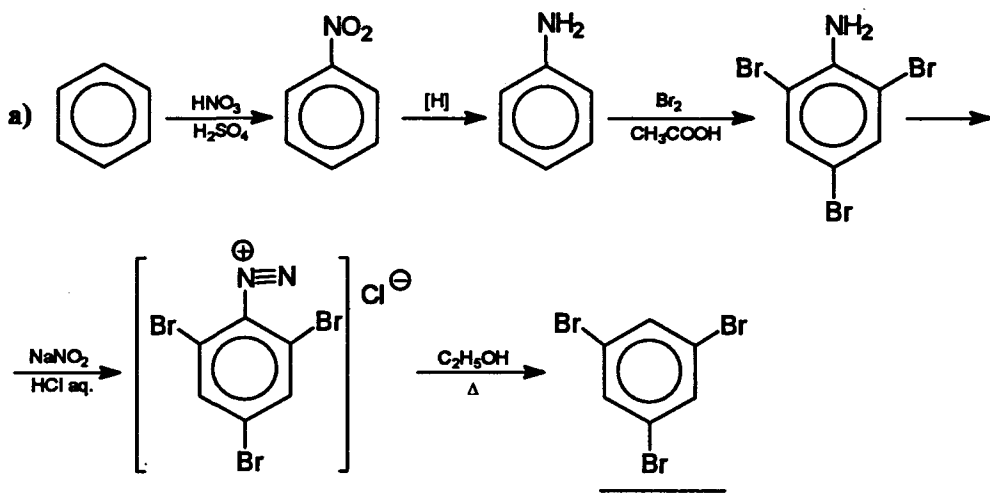
Tylko p-ksylen spełnia przedstawiony schemat reakcji. W przypadku o-ksylenu przemiany podane na schemacie prowadzą do dwóch produktów końcowych:

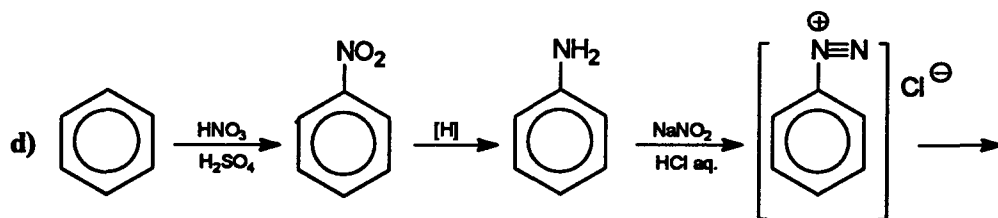
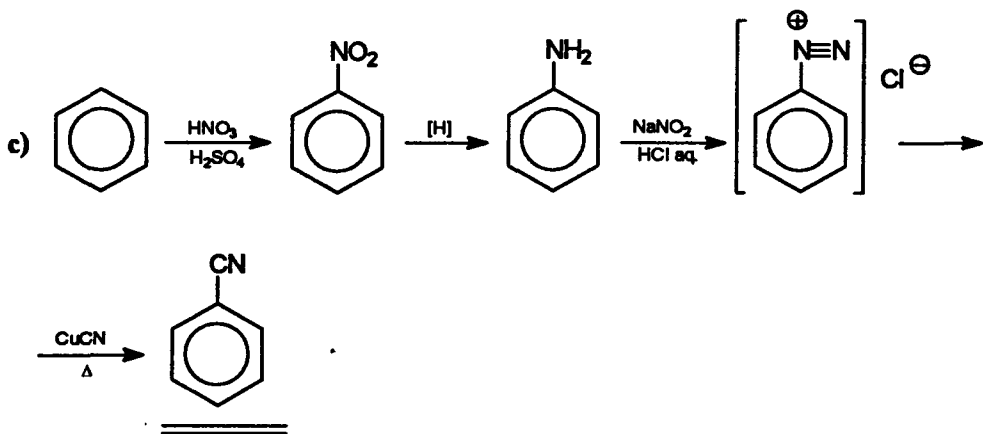
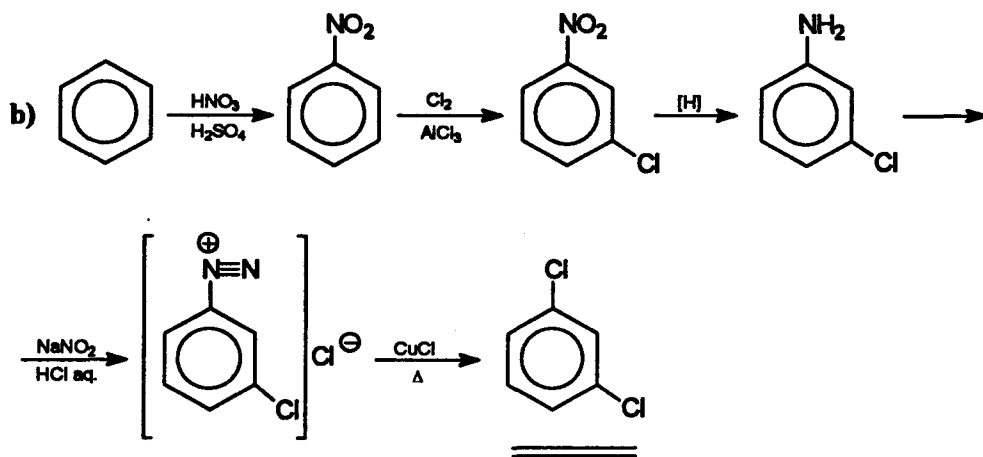


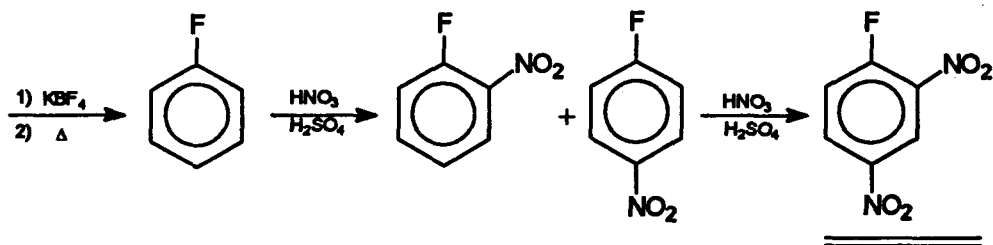
m-ksylen daje produkty końcowe zgodnie z poniższym schematem:



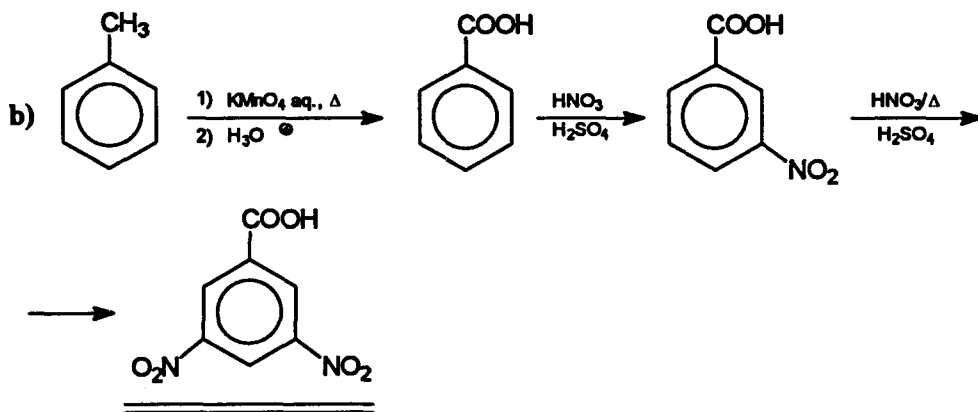
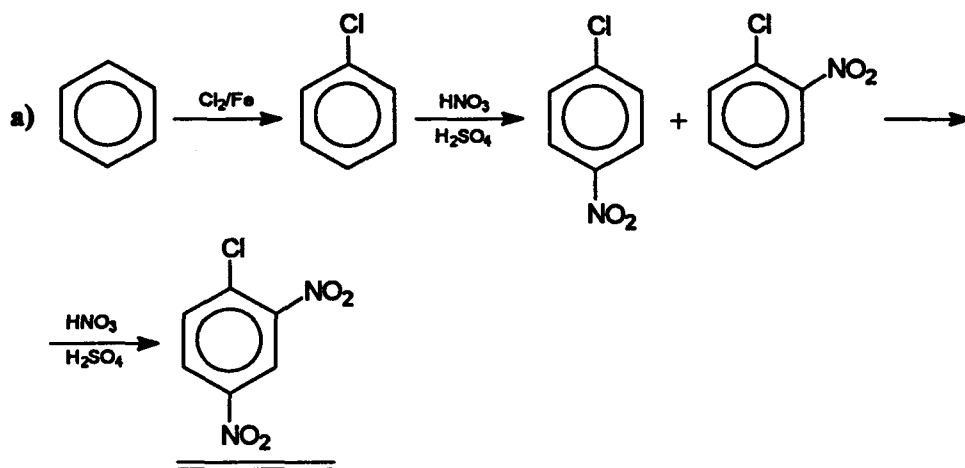
Zadanie 14

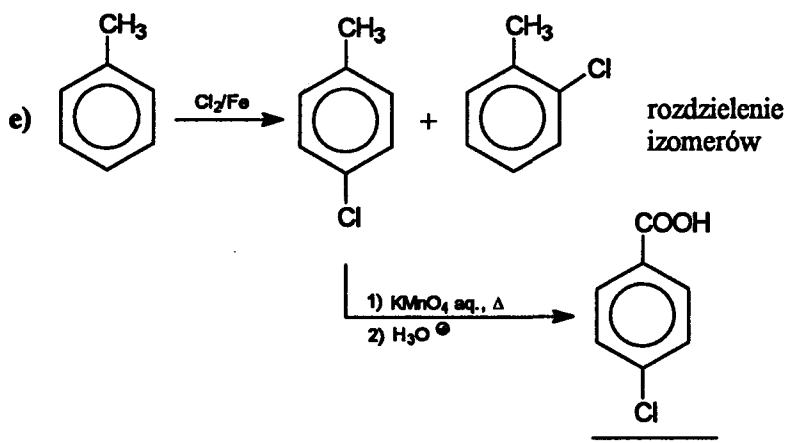
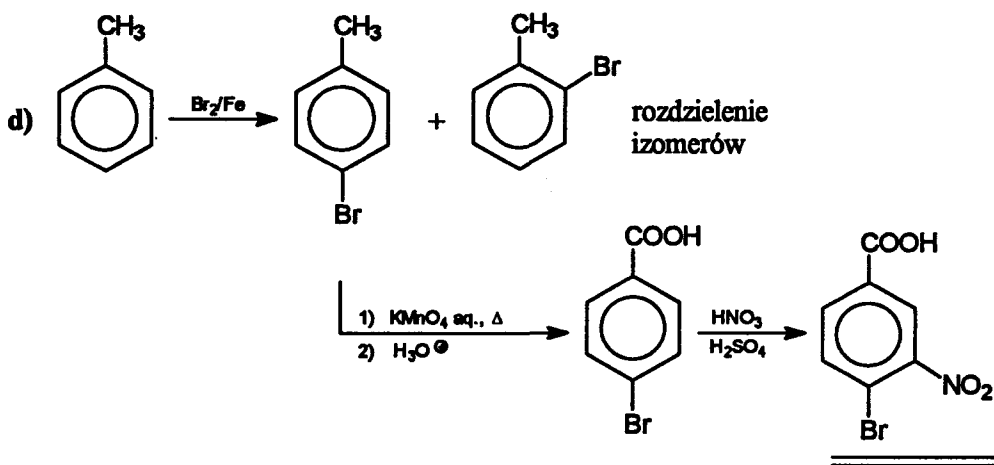
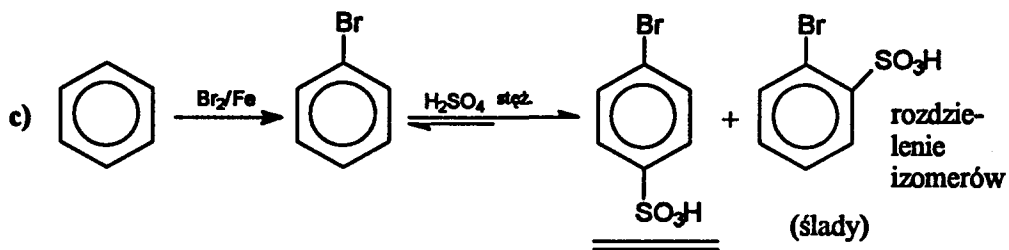




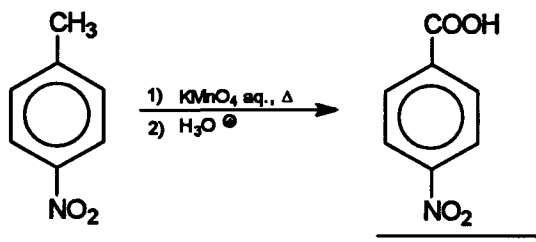
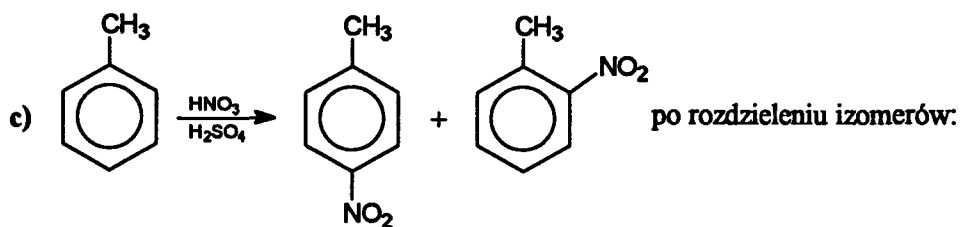
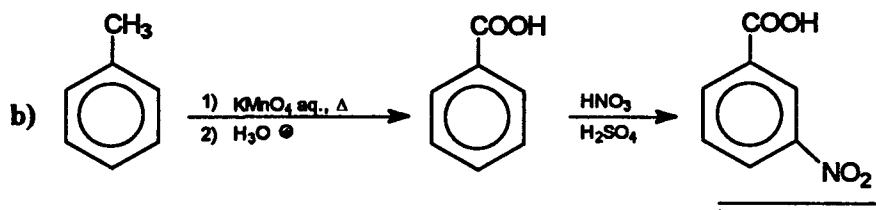
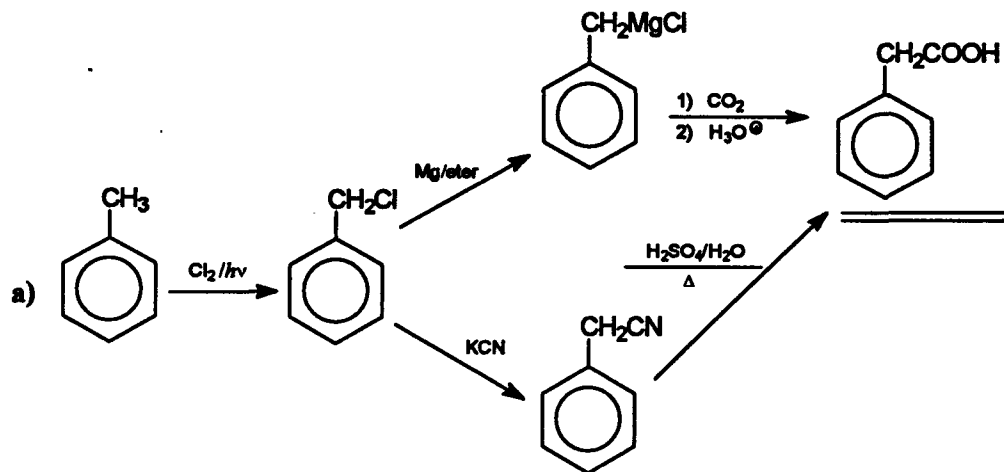


Zadanie 15

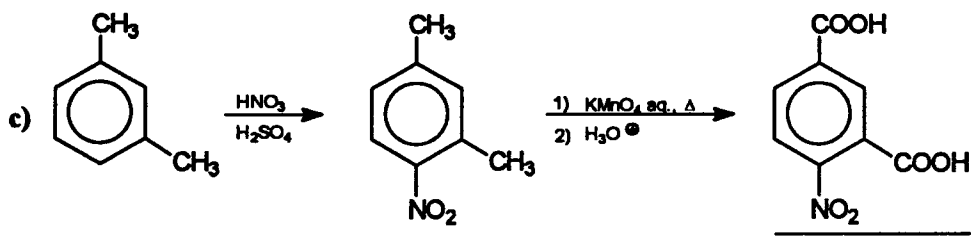
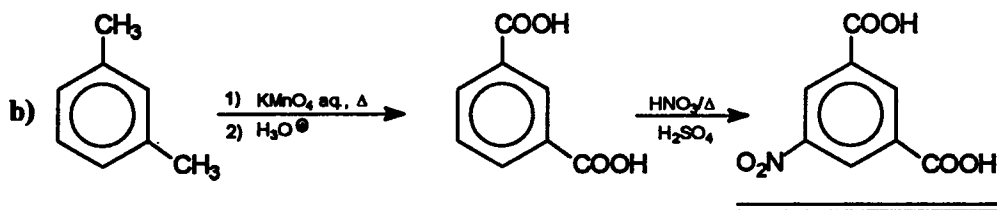
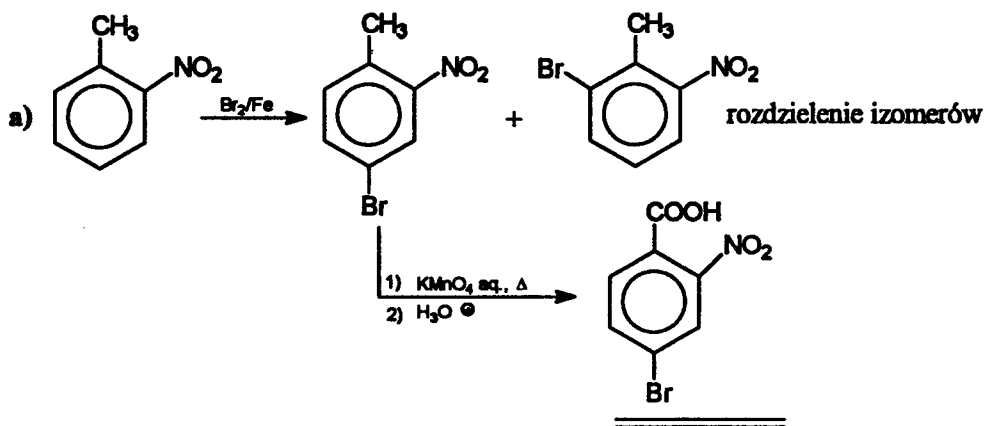




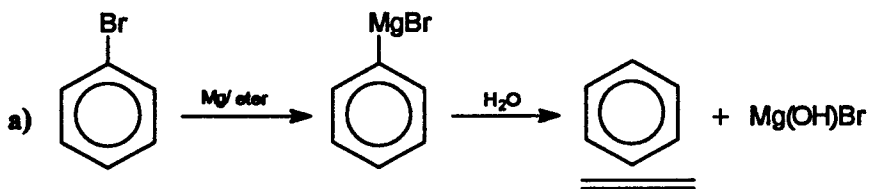
Zadanie 16

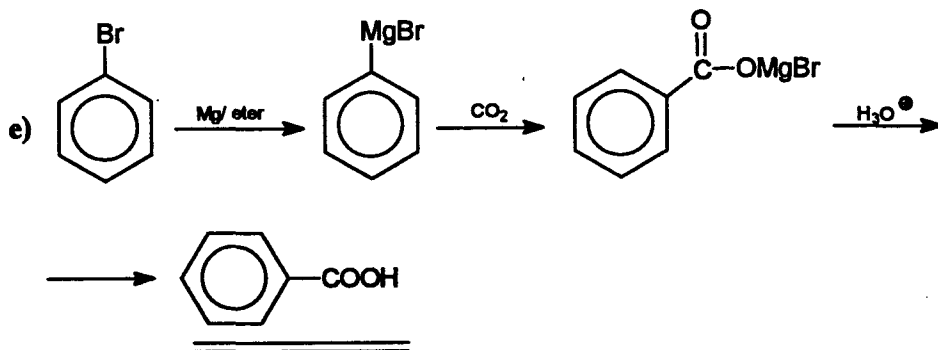
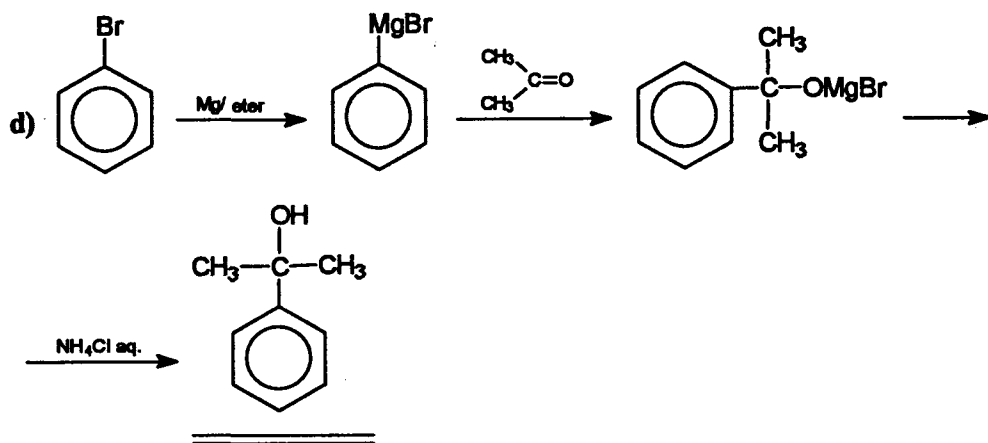
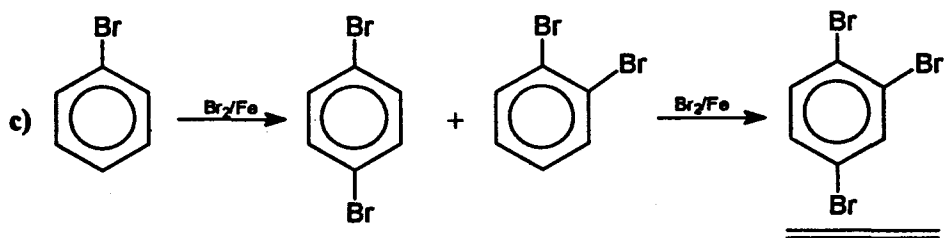
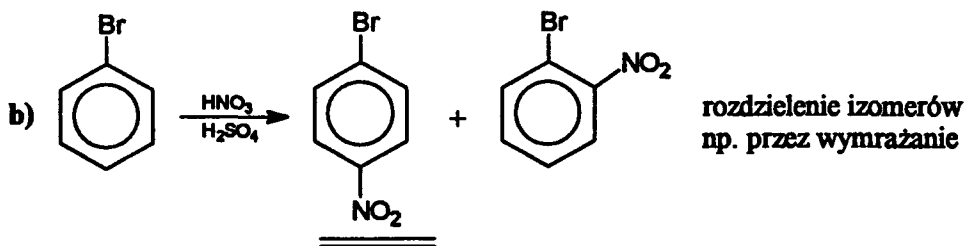


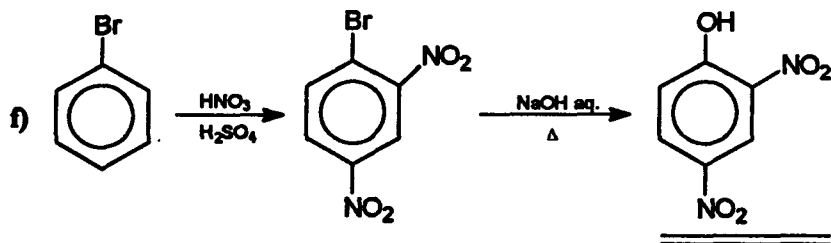
Zadanie 17



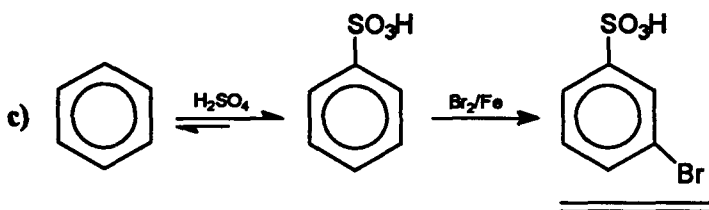
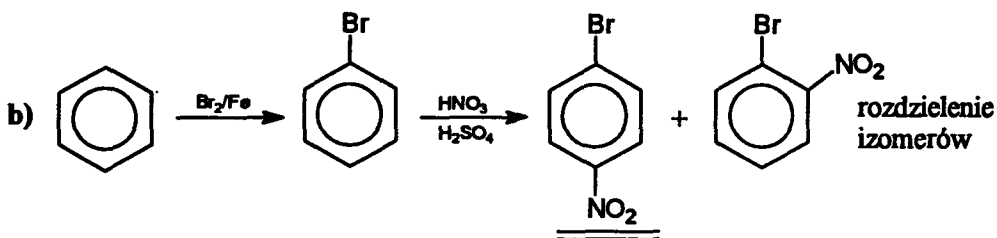
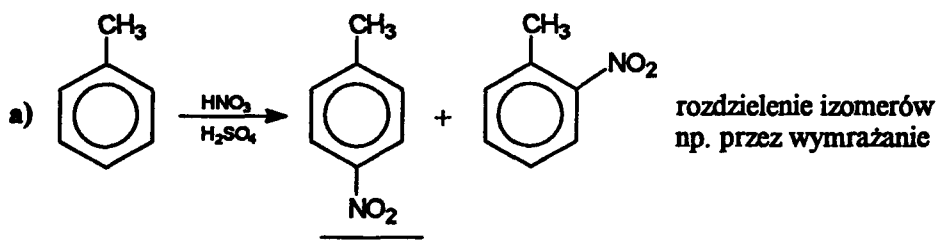
Zadanie 18

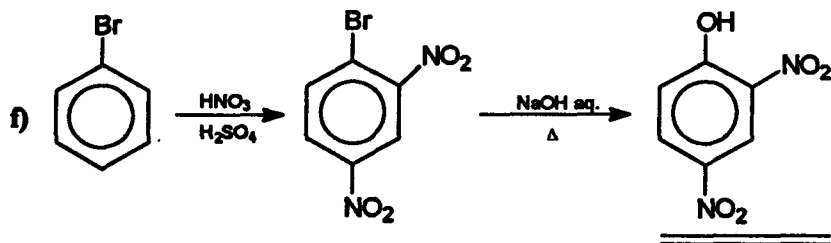




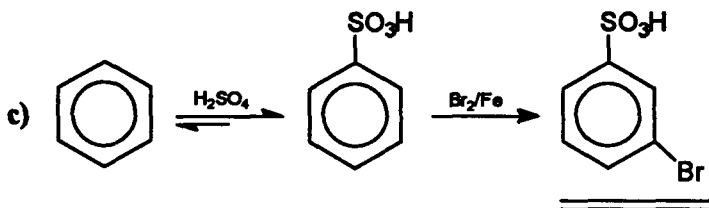
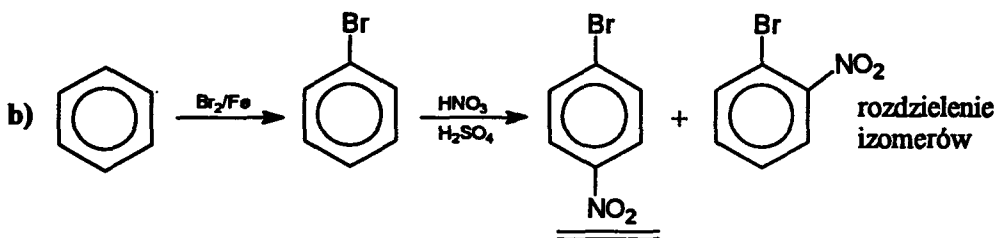
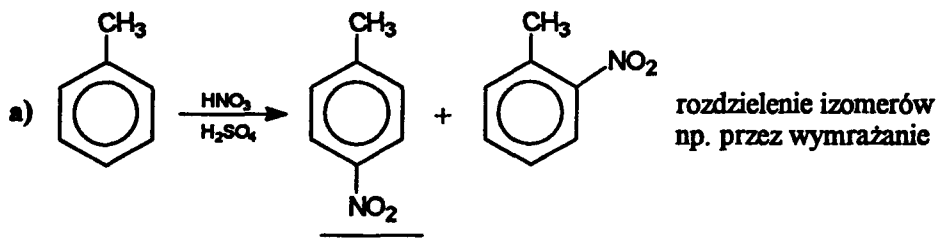


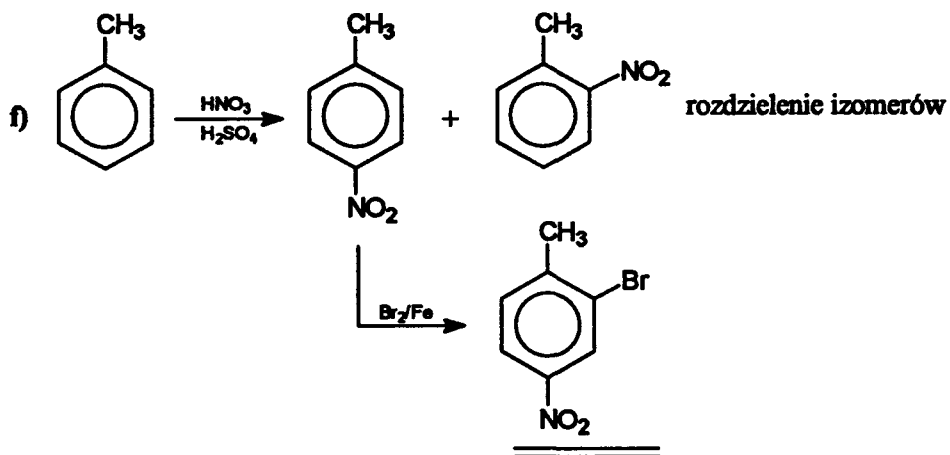
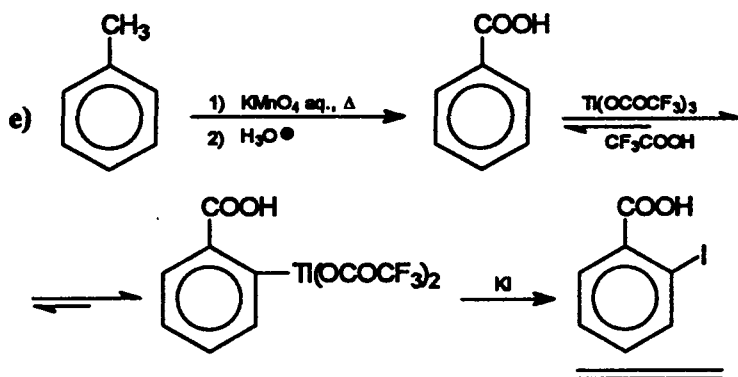
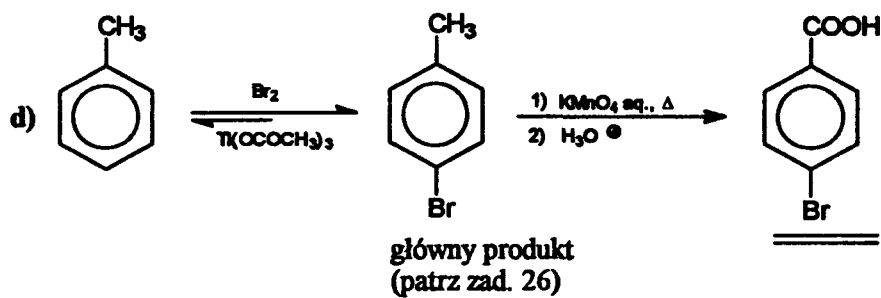
Zadanie 19

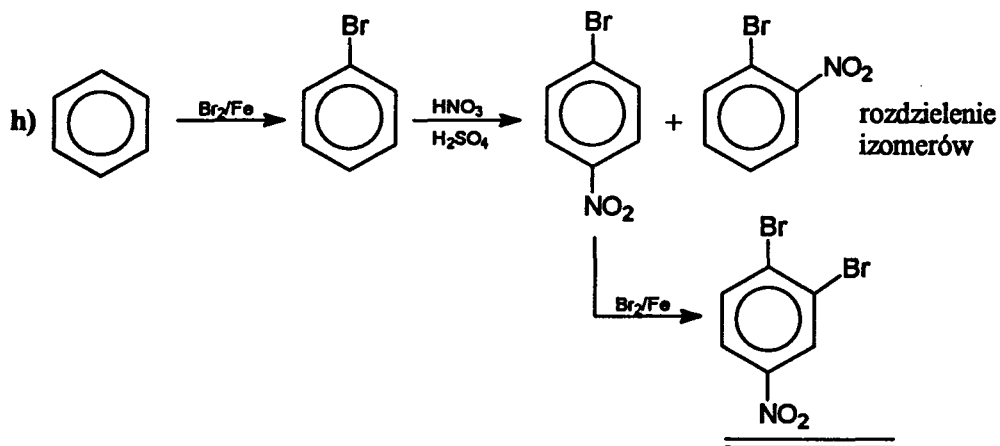
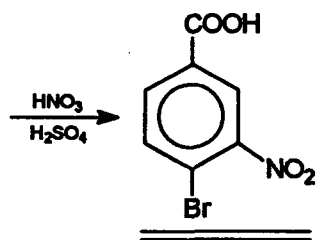
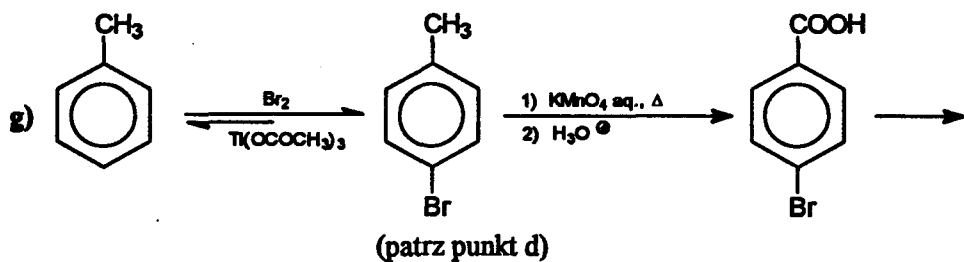




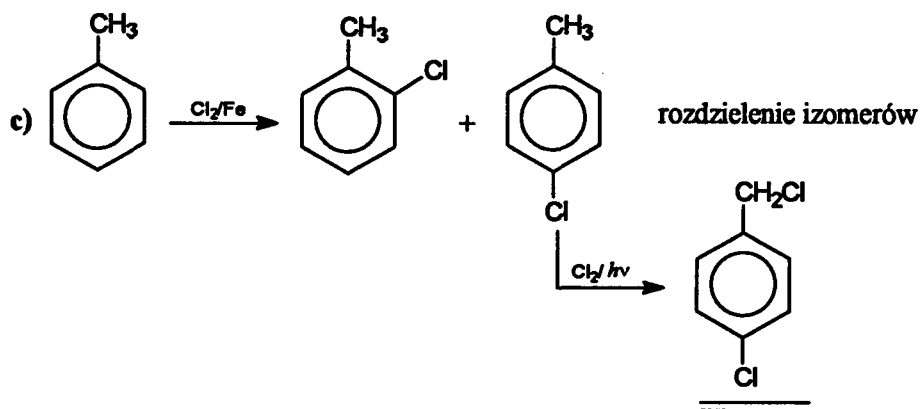
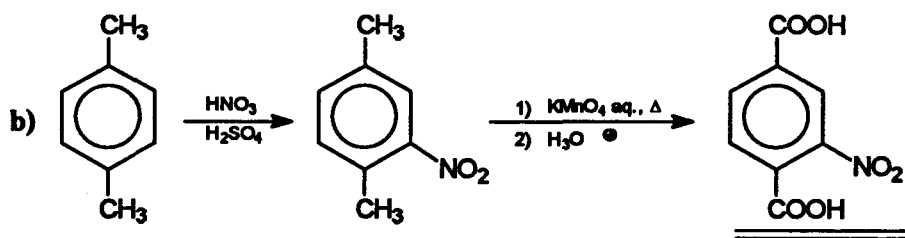
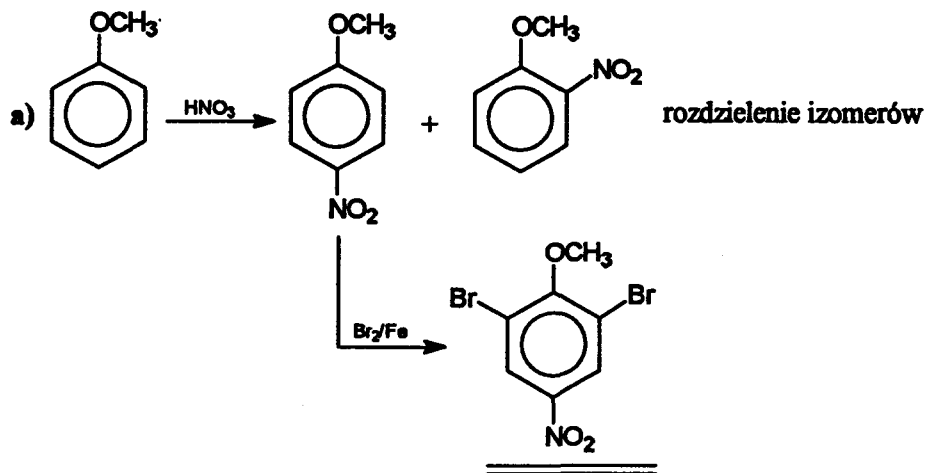
Zadanie 19

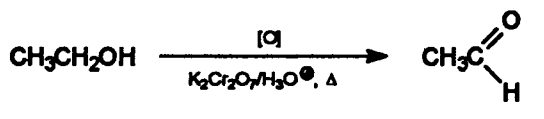
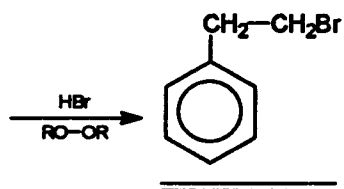
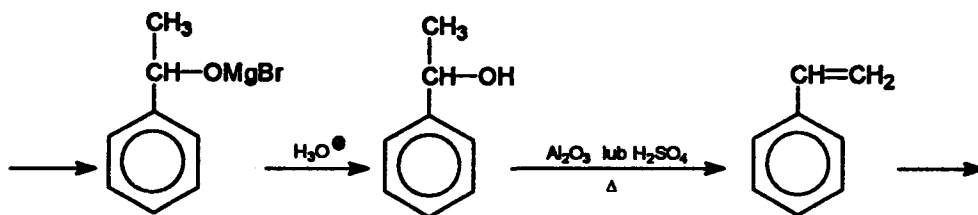
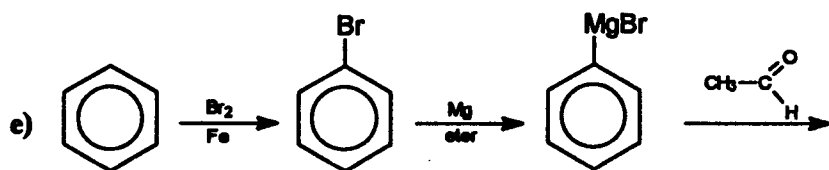
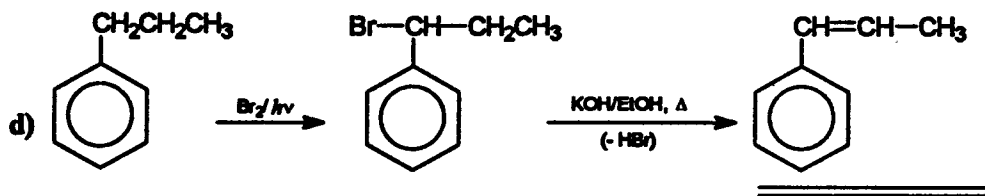




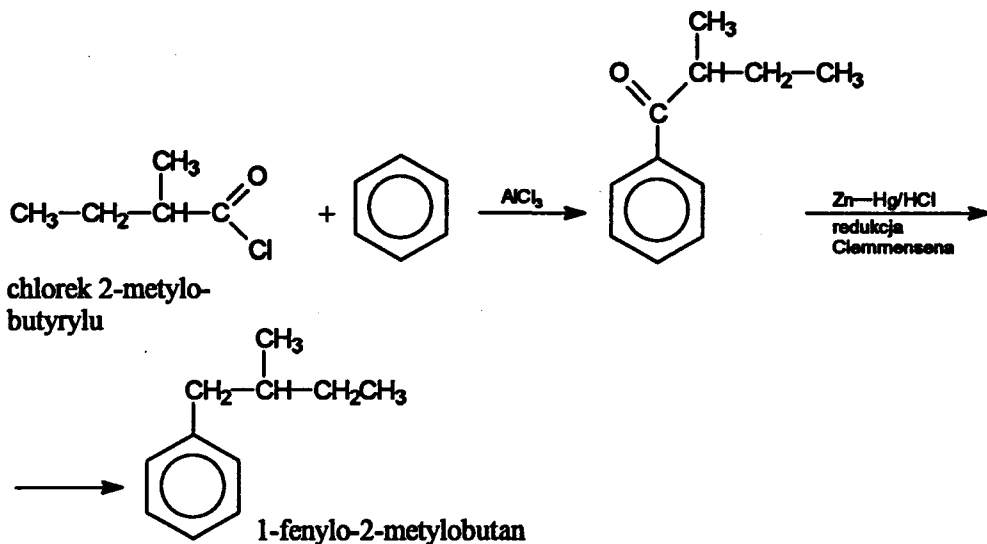
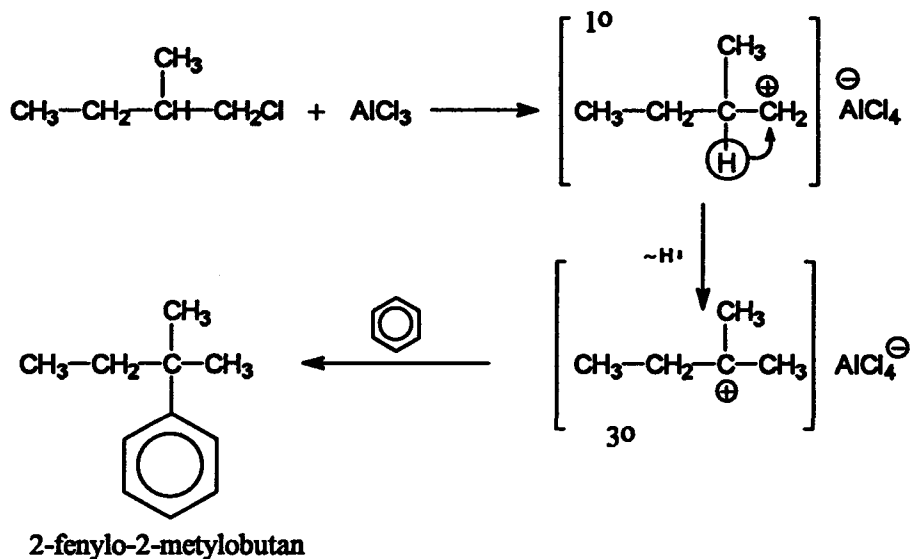


Zadanie 20



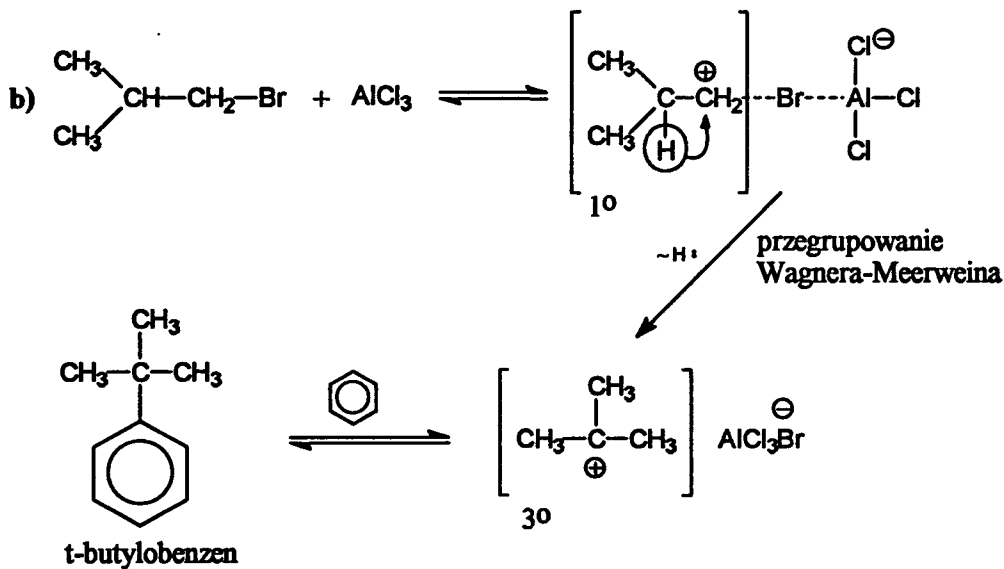
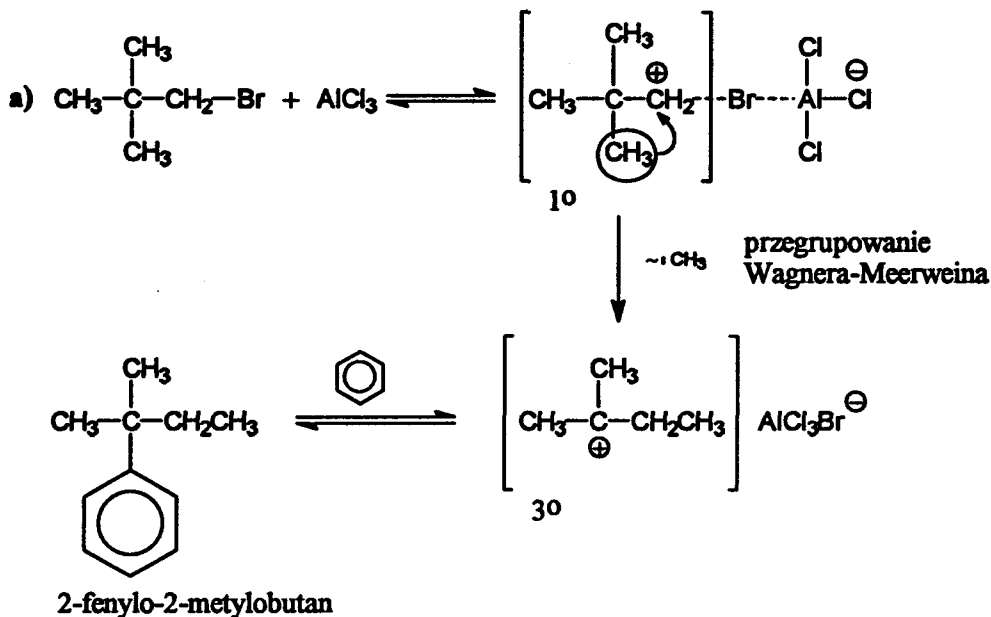


Zadanie 21

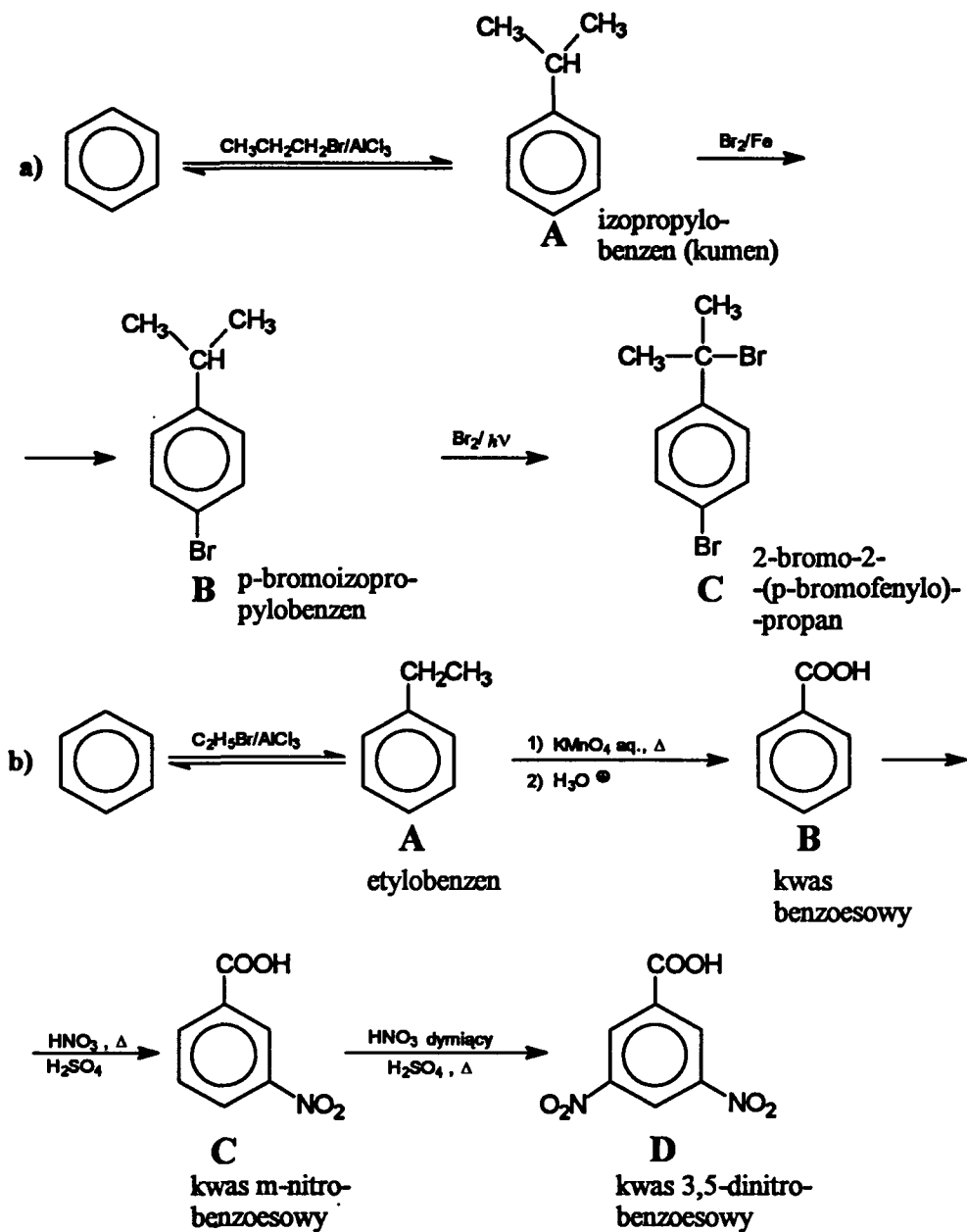


Redukcję ketonu na węglowodór przeprowadzić można również metodą Wolffa-Kiznera działaniem hydrazyny, a następnie zasady w temp. 180-200°C.

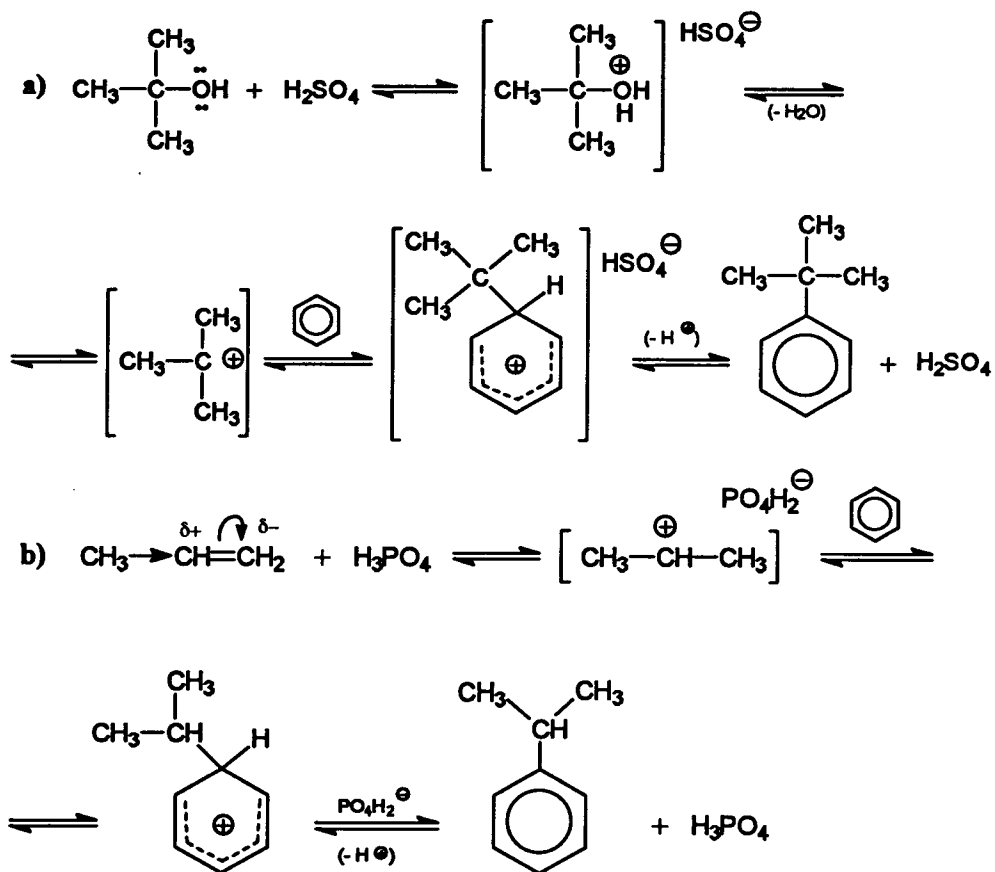
Zadanie 22



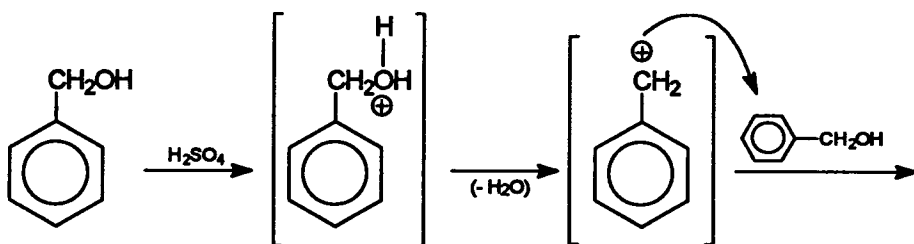
Zadanie 23

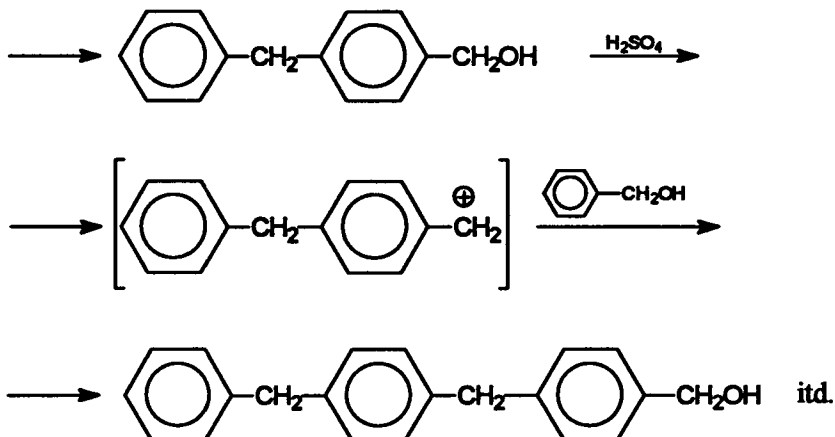


Zadanie 24



Zadanie 25



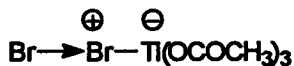


W reakcji tej atak karbokationu może zachodzić również w pozycję orto prowadząc do izomerów rozgałęzionych i usieciowanych, które również wchodzą w skład tworzącej się żywicy.

Zadanie 26

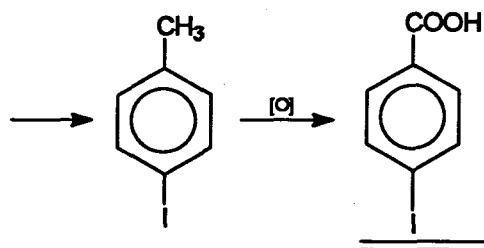
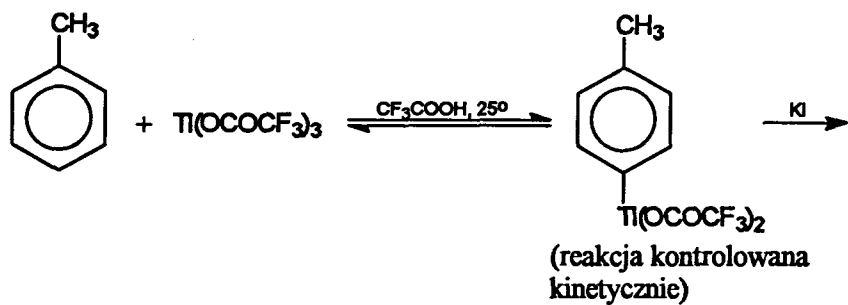
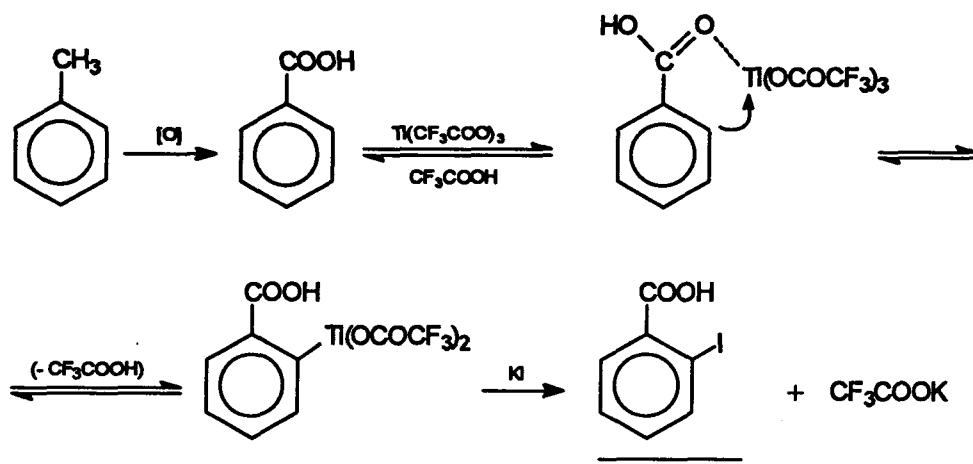


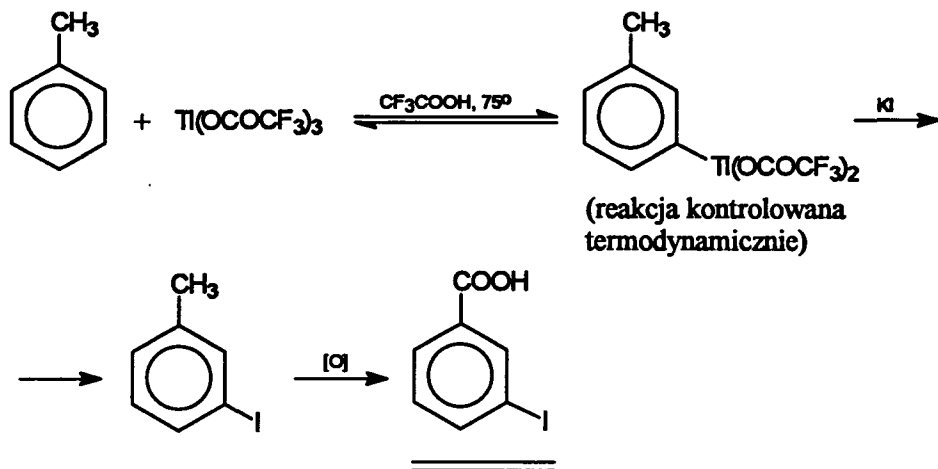
Octan talu jako stosunkowo słaby kwas Lewisa powoduje jedynie polaryzację cząsteczki Br_2 a nie jej heterolizę. Odczynnikiem elektrofilowym atakującym cząsteczkę węglowodoru jest kompleks,



który ze względów sterycznych preferuje pozycję para w stosunku do położenia orto częściowo osłoniętego przez grupę alkilową.

Zadanie 27



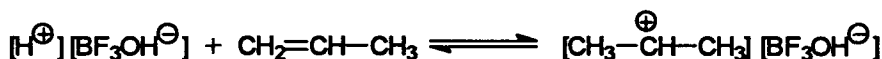


Zadanie 28

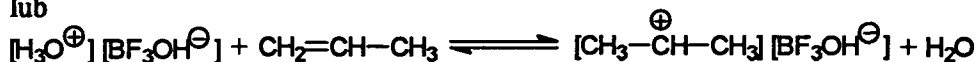
W warunkach reakcji pod wpływem P_2O_5 i BF_3 zachodzi eliminacja cząsteczki wody z cząsteczki alkoholu propylowego z utworzeniem cząsteczki propylenu. Wydzielona cząsteczka wody jest koordynowana przez BF_3 bądź wiązana przez P_2O_5



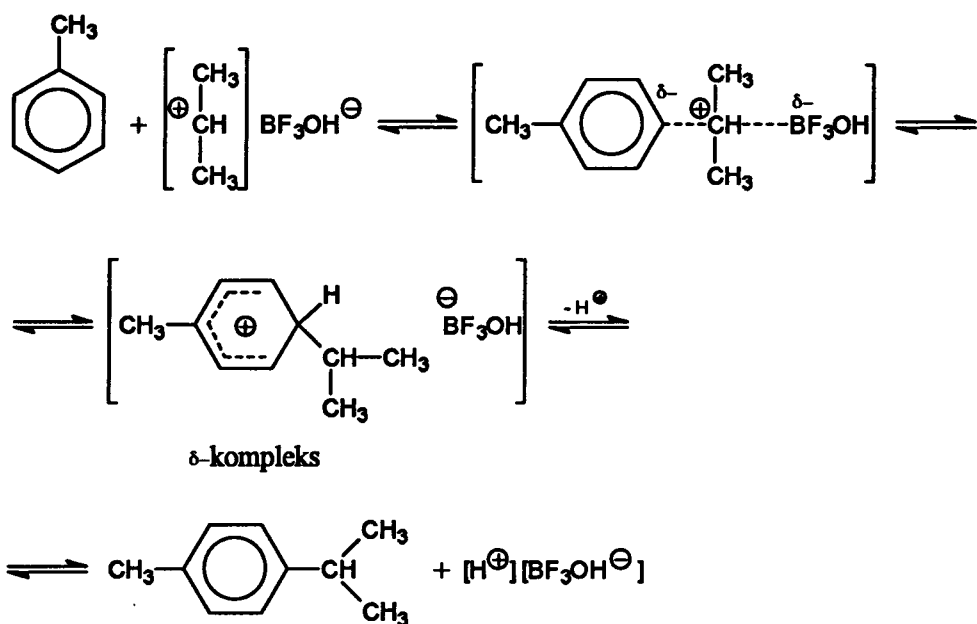
Propylen reaguje z utworzonymi solami boru wg równań:



lub

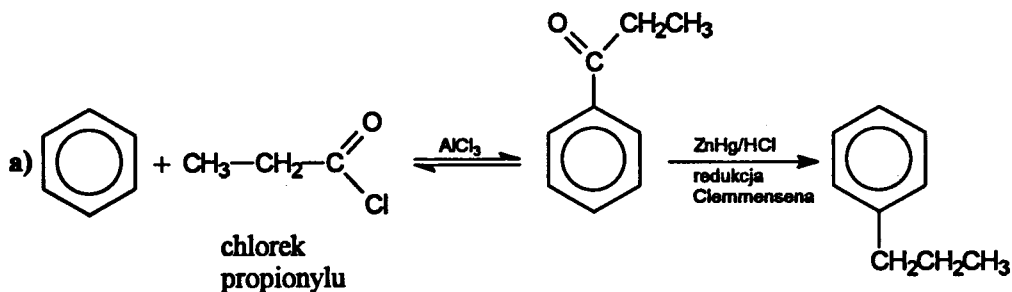


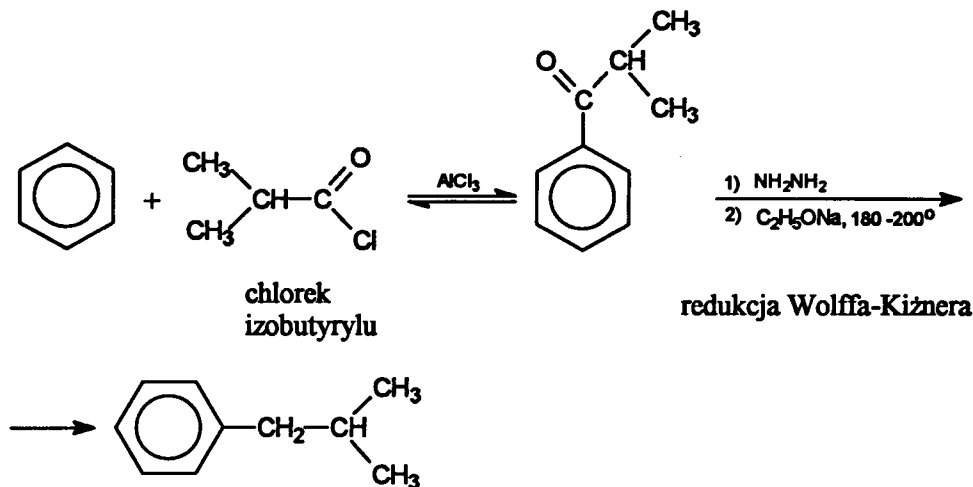
wydzielona cząsteczka wody wiązana jest przez P_2O_5 , a utworzony II rz. karbokation będący w parze jonowej z BF_3OH^- reaguje z toluenem dając p-cymen z wydajnością 76%.



Ze względów sterycznych nie obserwuje się w tej reakcji tworzenia o-cymenu.

Zadanie 29

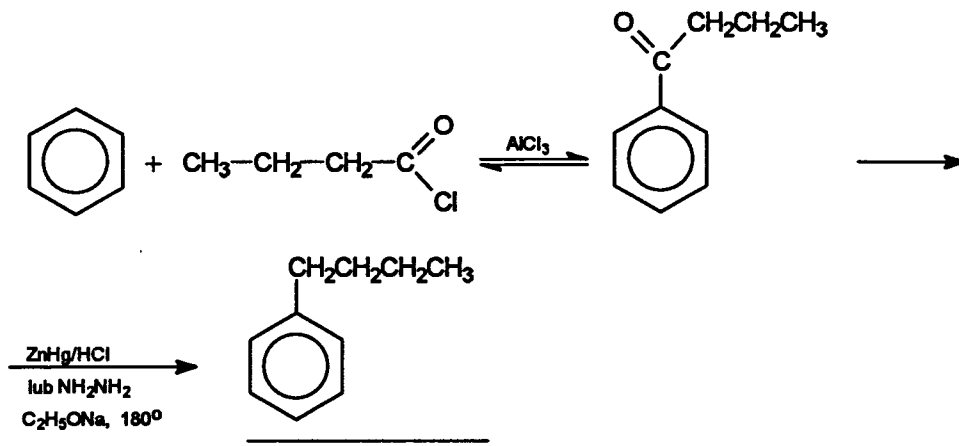


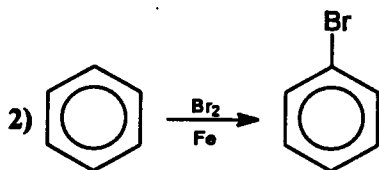


Bezpośrednie alkiłowanie benzenu odpowiednimi halogenkami alkiłowymi w reakcjach katalizowanych chlorkiem glinu prowadzi głównie do powstania produktów izomerycznych (izopropylobenzenu, t-butylobenzenu) w wyniku przegrupowań tworzących się bezpośrednio karbokationów. Redukcję ketonów alkiłowo-arylowych na odpowiednie węglowodory można prowadzić zamiennie metodą Clemmensena lub Wolffa-Kiznera.

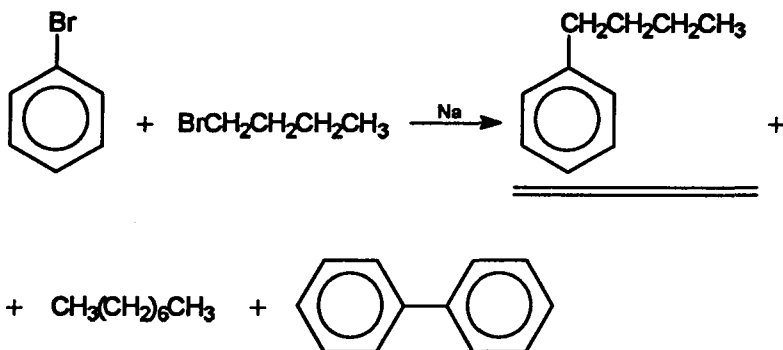
Zadanie 30

1) Reakcja Friedela-Craftsa i redukcja Clemmensena lub Wolffa-Kiznera



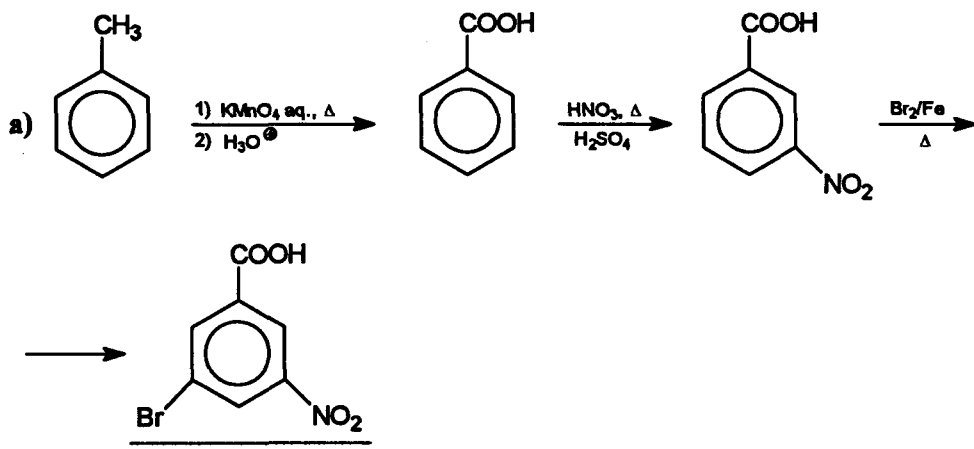


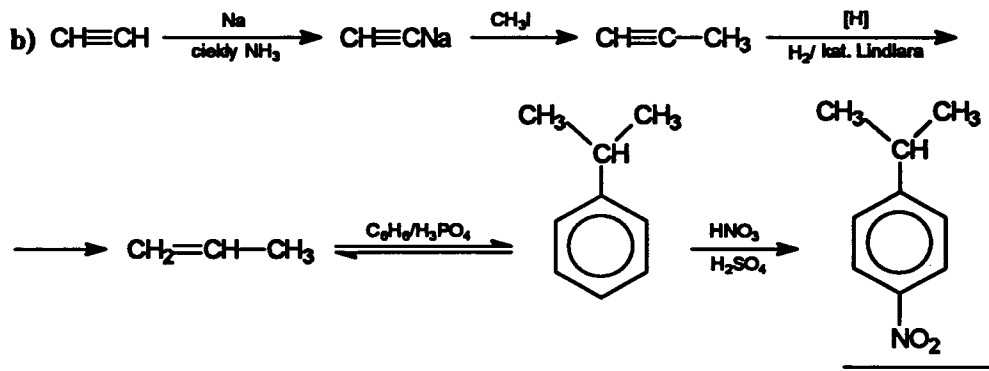
Reakcja Würtza-Fittiga



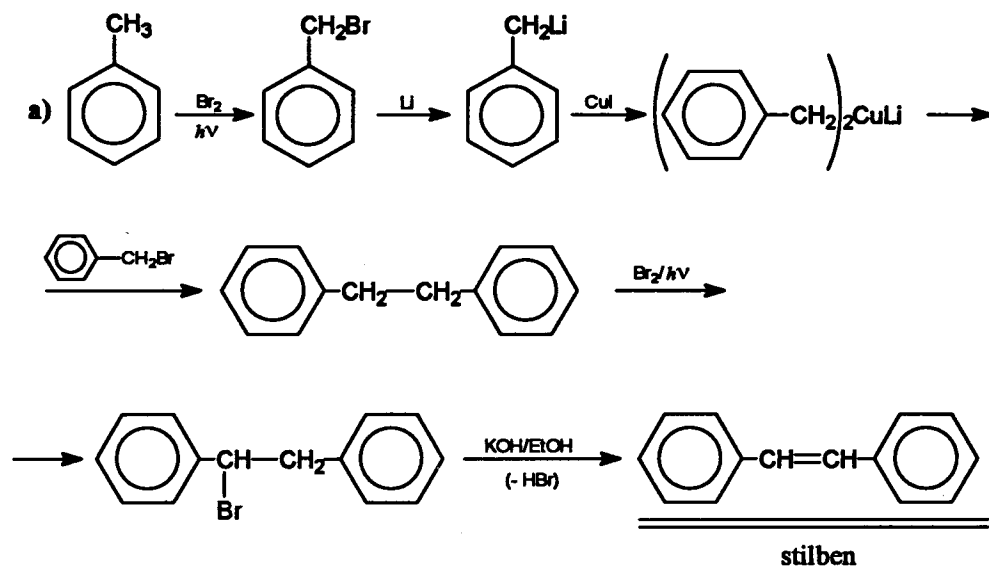
W reakcji Würtza-Fittiga tworzą się dwa dodatkowe produkty obniżające znacznie wydajność produktu głównego. Z tego względu walory syntetyczne tej reakcji są mniejsze.

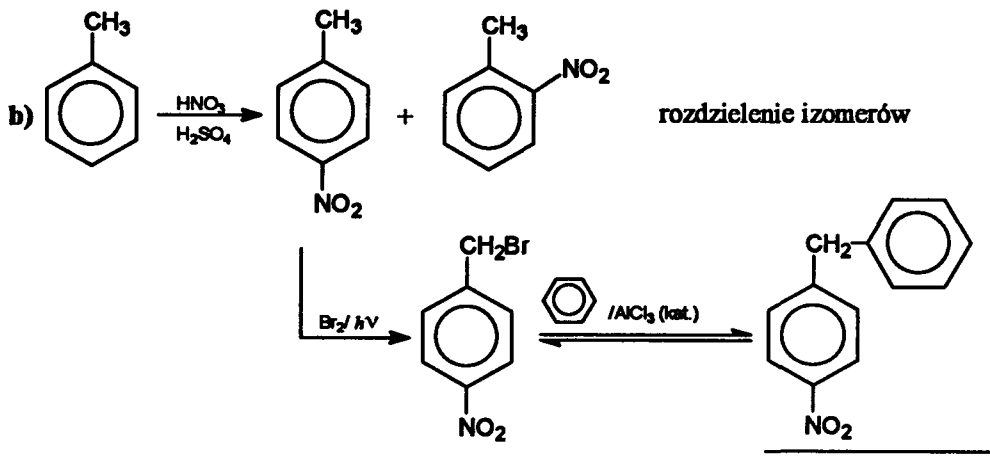
Zadanie 31





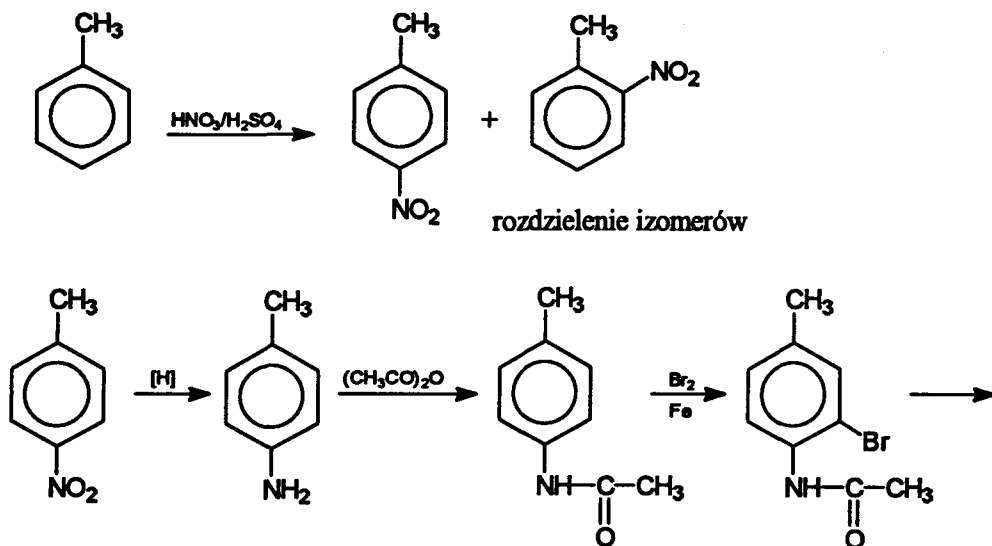
Zadanie 32

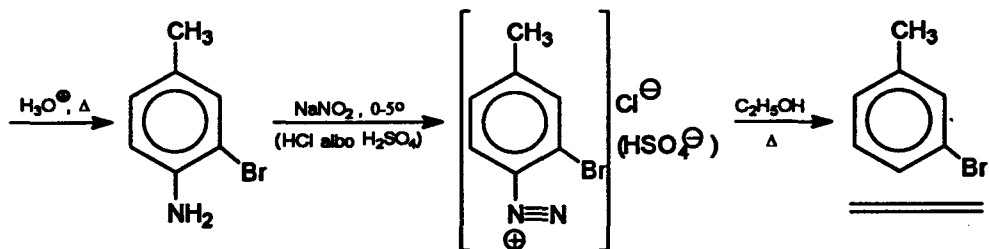




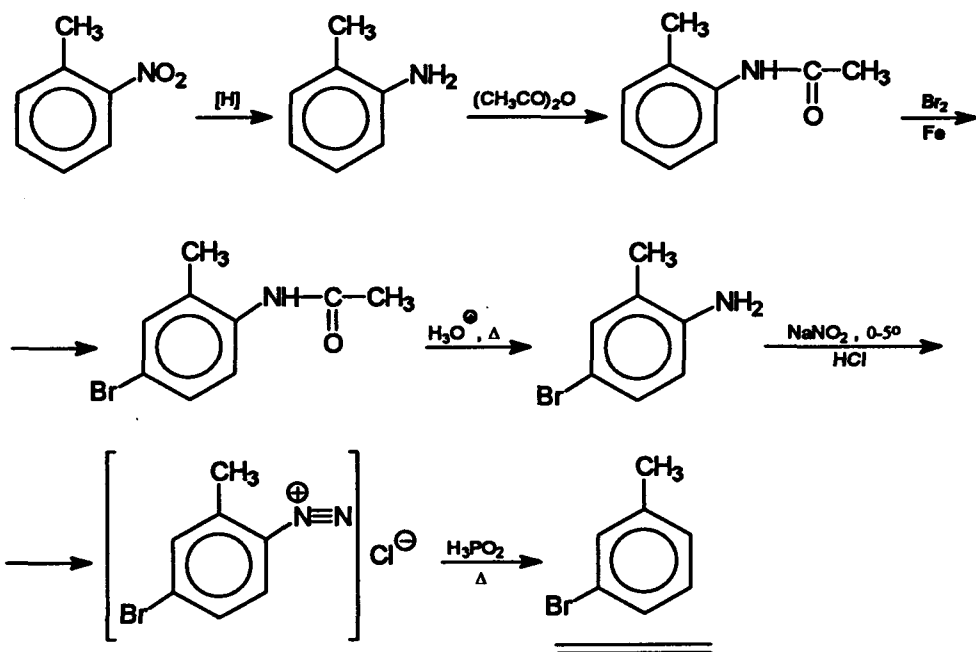
Zadanie 33

Syntezę m-bromotoluenu można zrealizować w następujący sposób:

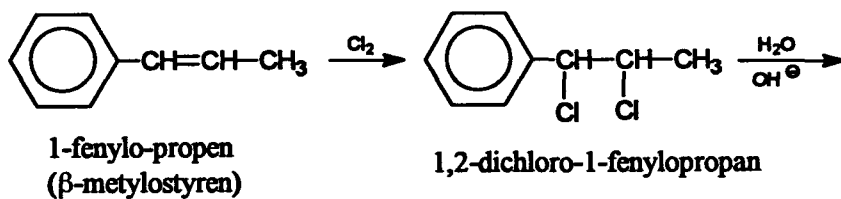


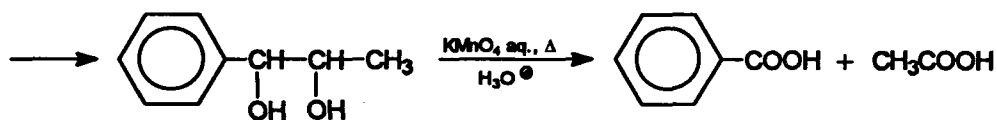


Otrzymany w reakcji nitrowania o-nitrotoluen może być również substratem do syntezy m-bromotoluenu:



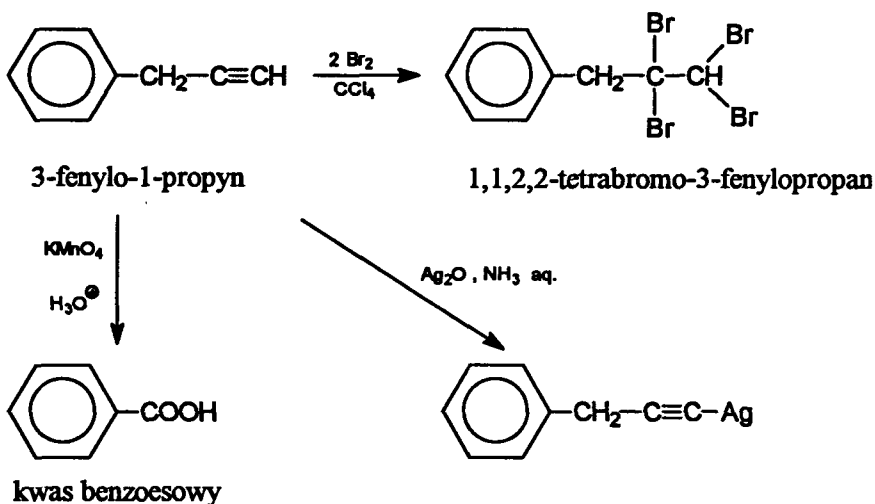
Zadanie 34





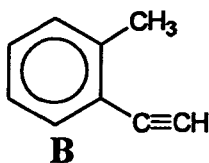
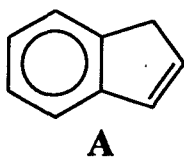
1-fenyl-1,2-propanodiol

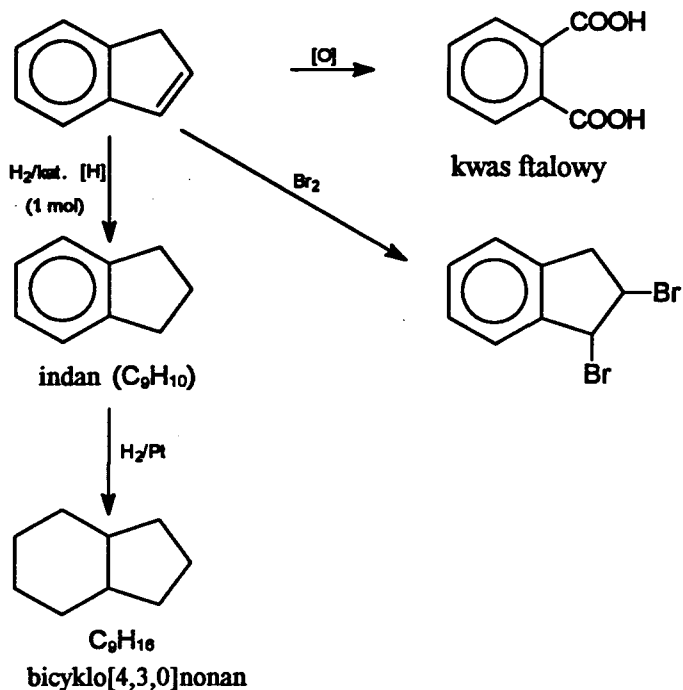
Zadanie 35



Zadanie 36

Ze związków o wzorze cząsteczkowym C_9H_8 dających po utlenieniu kwas fiałowy możliwe są jedynie układy przedstawione wzorami (A) i (B). Związek (B) przyłącza łatwo 2 mole wodoru tworząc połączenie C_9H_{12} . Związek (B) nie spełnia zatem warunków zadania.





Zadanie 37

a) Toluen ogrzewany z wodnym roztworem $KMnO_4$ ulega utlenieniu na kwas benzoesowy, co powoduje zanik fioletowego zabarwienia roztworu nadmanganianu i wydzielenie brunatnego osadu MnO_2 . Benzen jest w tych warunkach bierny.

b) 3-Bromo-1-heksen odbarwia roztwór bromu w czterochlorku węgla jak również odbarwia wodny roztwór $KMnO_4$. Bromobenzen jest w tych warunkach bierny.

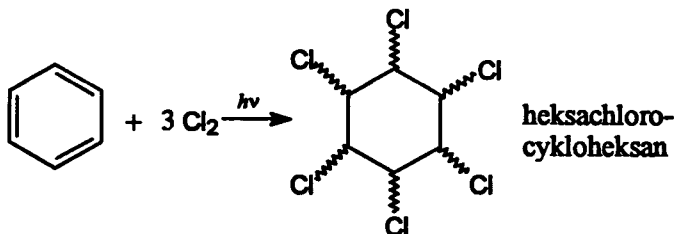
c) Alkohol benzyłowy utlenia się trójtlenkiem chromu w środowisku kwaśnym co powoduje zmianę barwy roztworu z pomarańczowej na zieloną. Etylobenzen wymaga użycia bardziej energicznych utleniaczy. Ponadto alkohol benzyłowy reaguje z metalicznym sodem z wydzieleniem wodoru i utworzeniem benzyloksylanu (benzylanu) sodowego. Etylobenzen jest bierny w stosunku do sodu.

d) Fenyloacetylen tworzy barwne i nierozpuszczalne w wodzie sole (acetylenki) z amoniakalnym roztworem wodorotlenku srebra lub amoniakalnym roztworem wodorotlenku miedzi(I). Styren jest nieaktywny w stosunku do obydwu wymienionych odczynników.

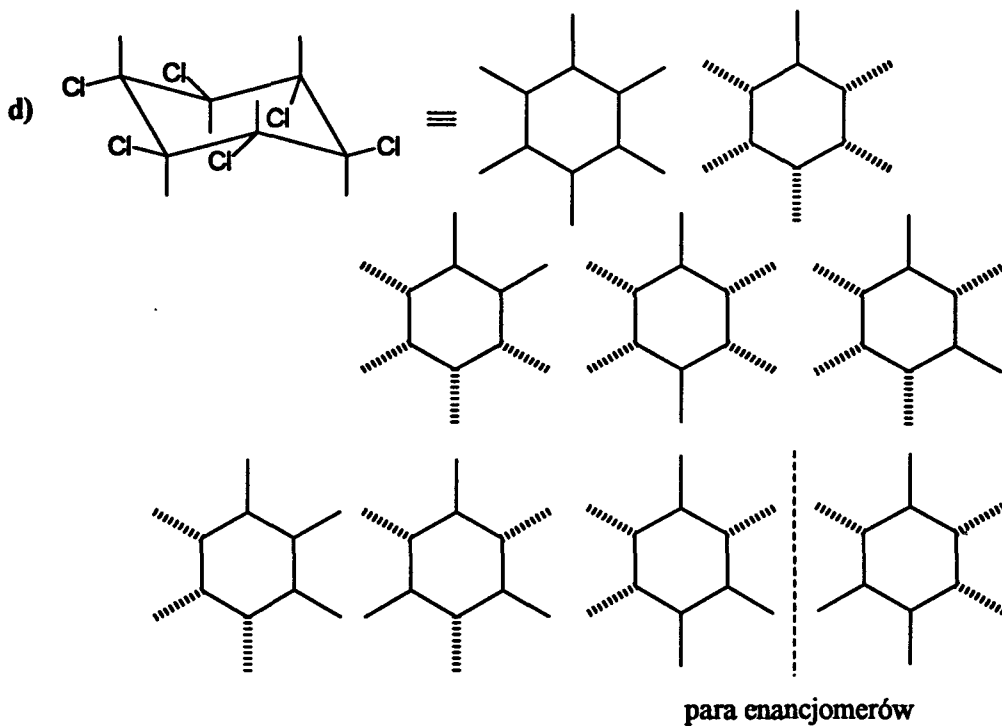
Zadanie 38

a) $\text{CHCl} = 48,5; \frac{291}{48,5} = 6$, czyli $n = 6$. Wzór cząsteczkowy: $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$

b) Addycja rodnikowa.

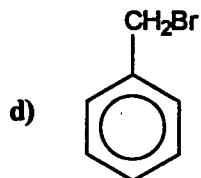
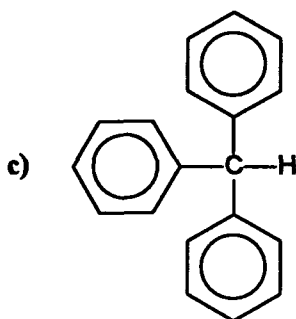
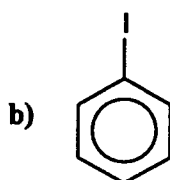
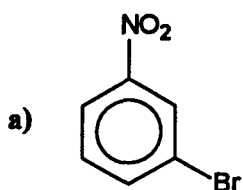


c) Nie.

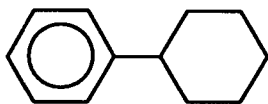


3. AROMATYCZNE CHLOROWCOPOCHODNE I FENOLE

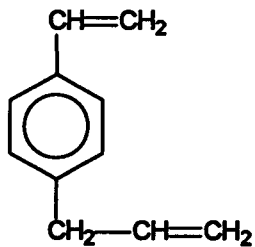
Zadanie 1



e)



f)



Zadanie 2

a) 2,4-dichloroallilobenzen

b) m-bromostyren

c) 4-bromo-4'-nitrobifenyl

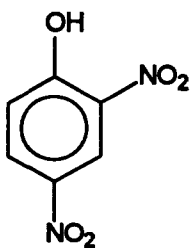
d) chlorek benzylidenu

e) chlorek trytylu

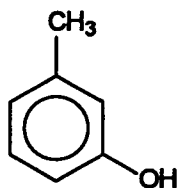
f) tetralina

Zadanie 3

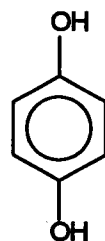
a)



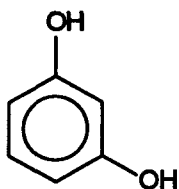
b)



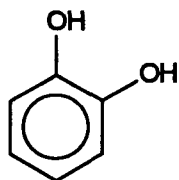
c)



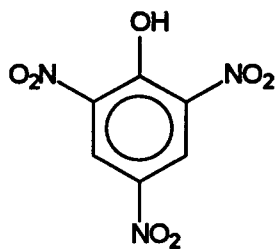
d)

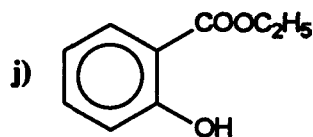
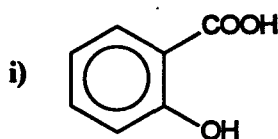
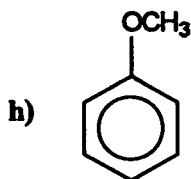
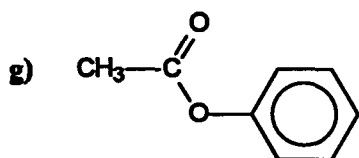


e)



f)



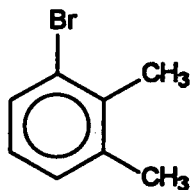


Zadanie 4

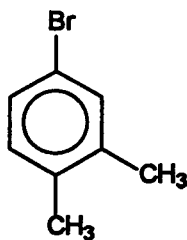
- a) 2-metoksytoluen, o-metyloanizol
- b) propionian fenylu
- c) 2-hydroksyacetanilid, o-hydroksyacetanilid
- d) kwas 2-hydroksy-5-metoksybenzoesowy, kwas 5-metoksysalicylowy
- e) 2,5-dihydroksybifenyl, 2-fenylohydrochinon
- f) aldehyd 2-hydroksybenzoesowy, aldehyd salicylowy
- g) kwas fenoksyoctowy
- h) acetylosalicylan sodu, sól sodowa aspiryny
- i) kwas 3,4-dichlorofenoksyoctowy
- j) 3',4'-dimetylobifenyl-2-ol
- k) 4-(1-propenyl)fenol, p-hydroksy-β-metylostyren
- l) kwas 2-amino-3-(p-hydroksyfenyl)propanowy, tyrozyna

Zadanie 5

- a) Z o-ksylenu mogą powstawać dwa produkty tripodstawione:

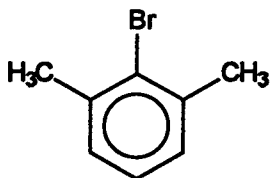


2,3-dimetylobromobenzen

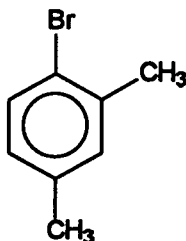


3,4-dimetylobromobenzen

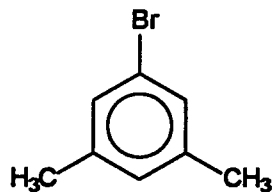
b) Z m-ksylenu mogą powstać trzy produkty tripodstawione:



2,6-dimetylobromobenzen

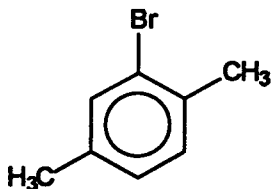


2,4-dimetylobromobenzen



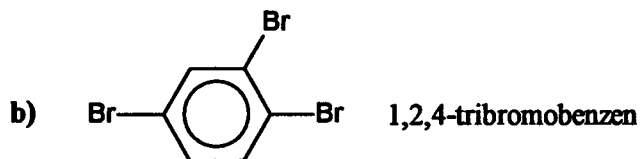
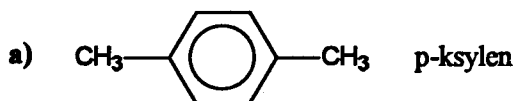
3,5-dimetylobromobenzen

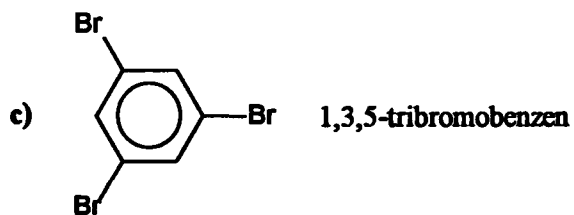
c) Z p-ksylenu może powstać tylko jeden produkt tripodstawiony:



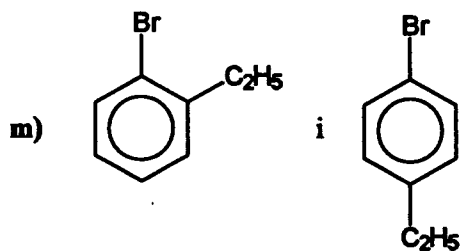
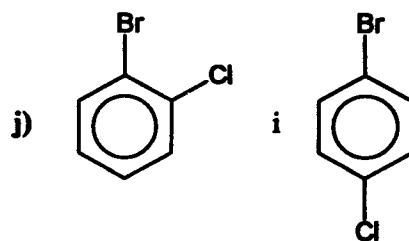
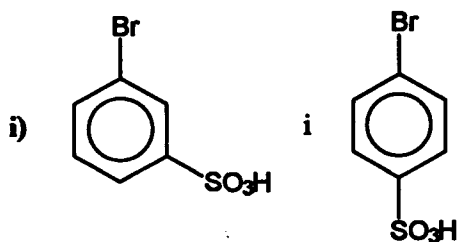
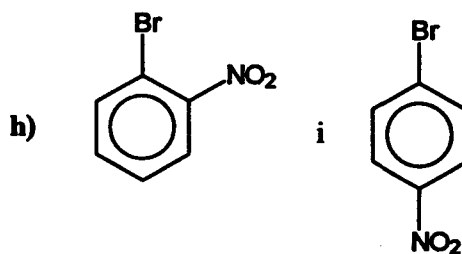
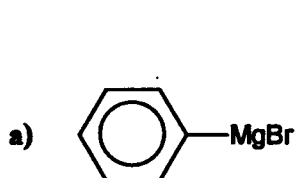
2,5-dimetylobromobenzen

Zadanie 6



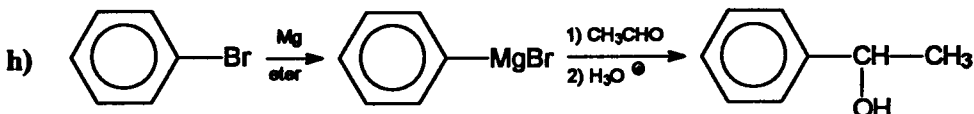
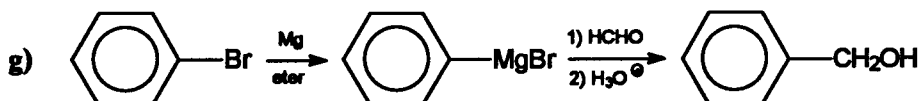
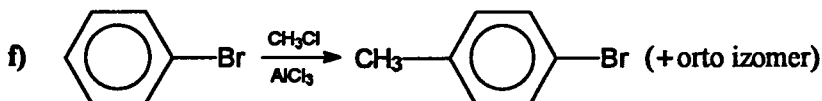
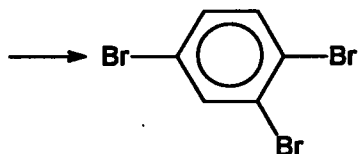
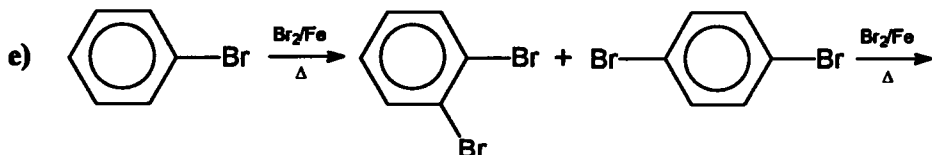
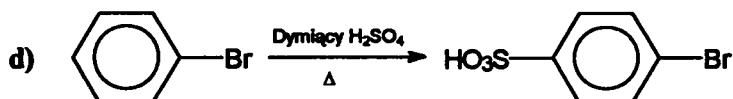
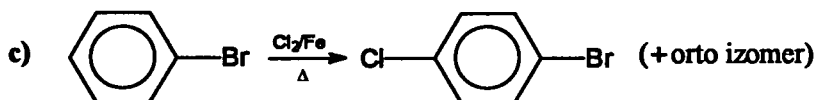
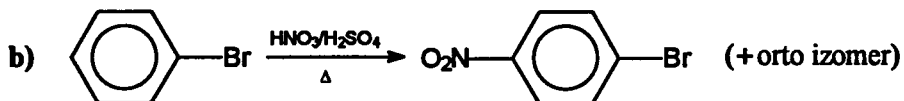
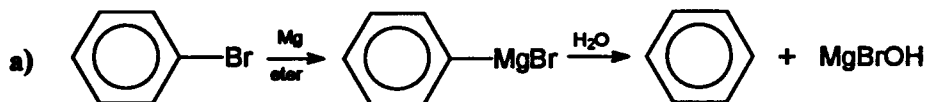


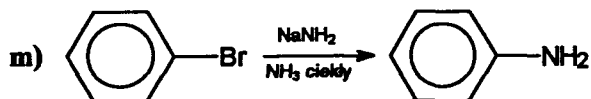
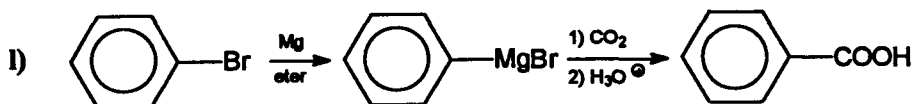
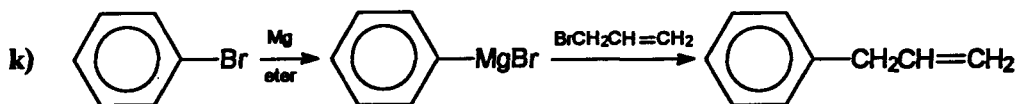
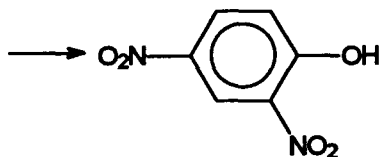
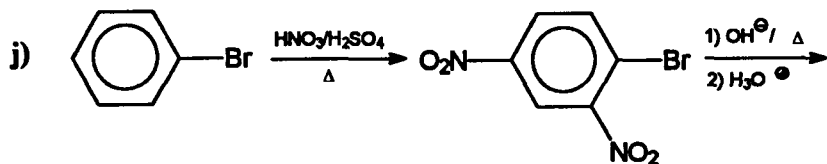
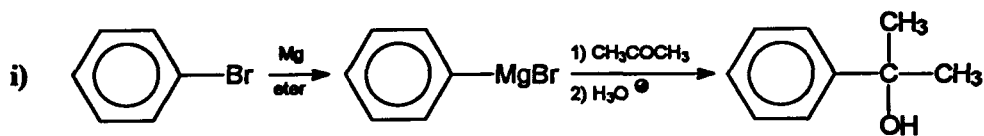
Zadanie 7



b, c, d, e, f, g, k, l, n, o - brak reakcji

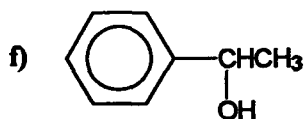
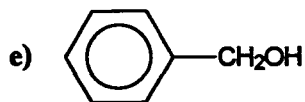
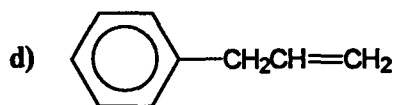
Zadanie 8

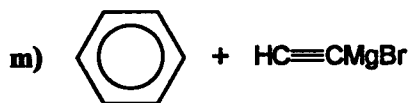
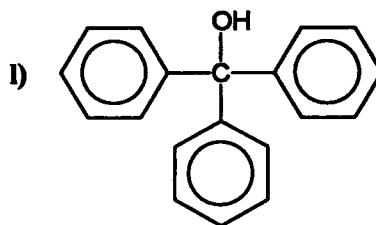
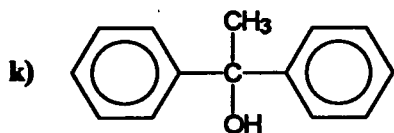
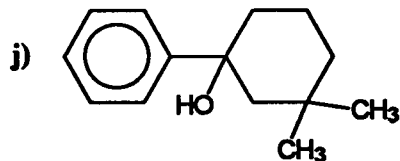
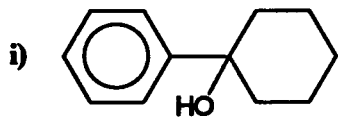
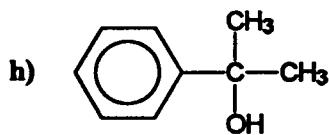
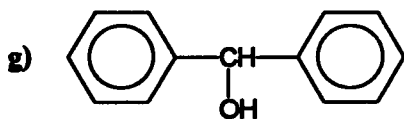




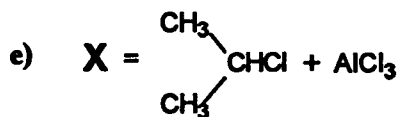
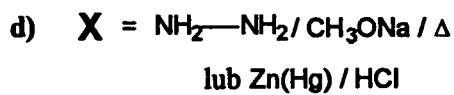
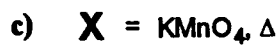
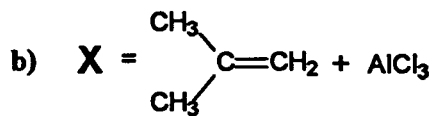
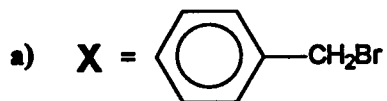
Zadanie 9

a, b, c) - benzen

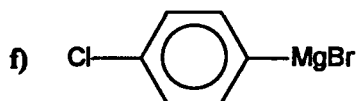
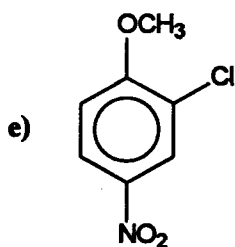
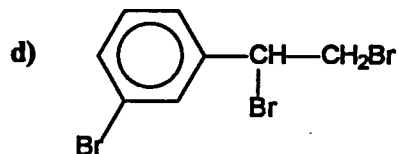
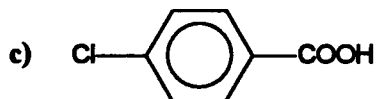
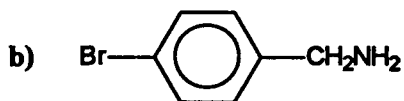
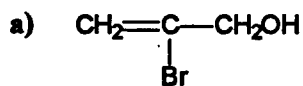




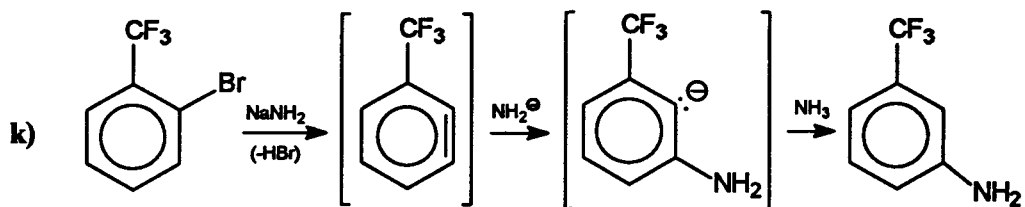
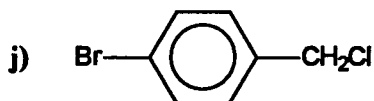
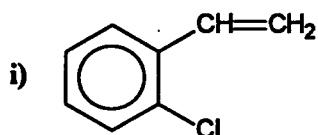
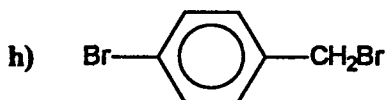
Zadanie 10

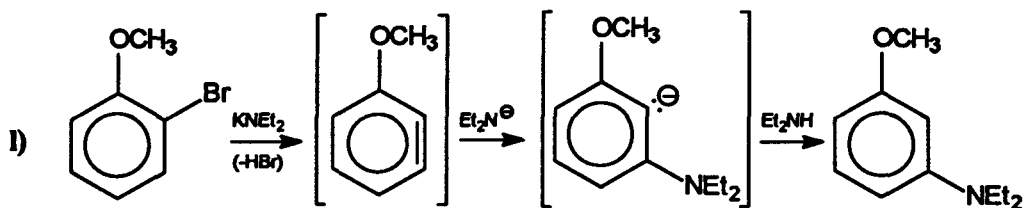


Zadanie 11



g) Brak reakcji





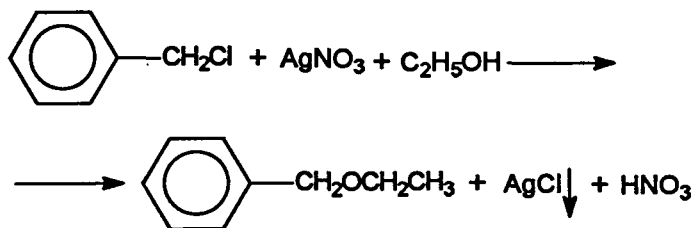
Zadanie 12

a) Reakcja z $\text{AgNO}_3/\text{EtOH}$, Δ

W reakcji z bromkiem heksylu powstaje nierozpuszczalny osad AgBr . Bromobenzen nie reaguje z AgNO_3 .

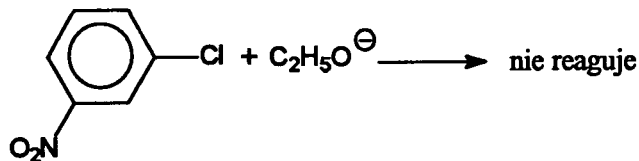
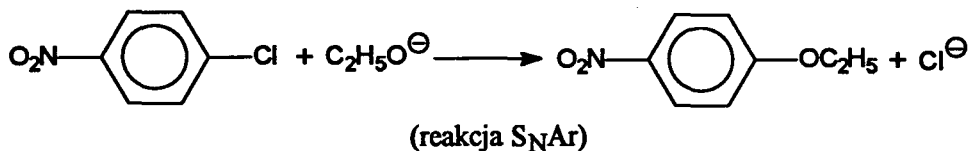
b) Reakcja z $\text{AgNO}_3/\text{EtOH}$, Δ

W reakcji z chlorkiem benzylu powstaje nierozpuszczalny osad AgCl



Chlorobenzen nie reaguje z AgNO_3

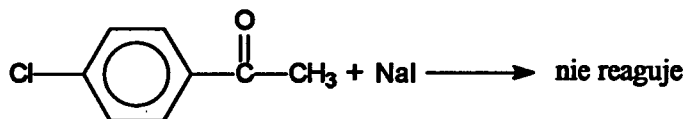
c) Reakcja z etanolanem sodu



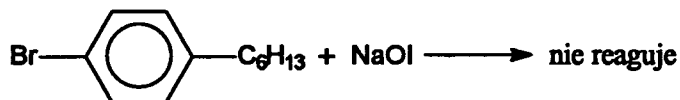
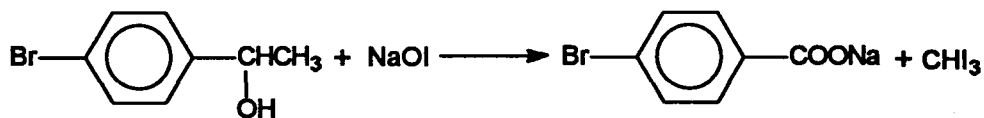
d) Reakcja z NaI



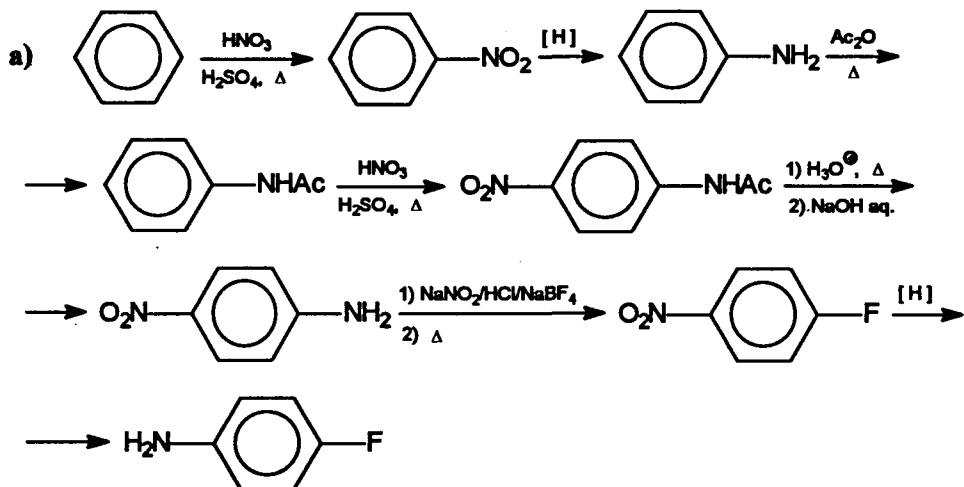
(reakcja Finkelsteina)

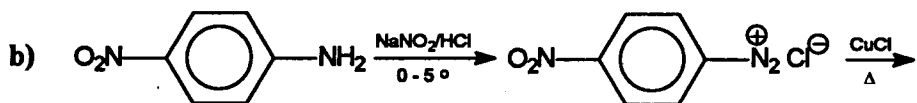


e) Reakcja z NaOI (test jodoformowy)

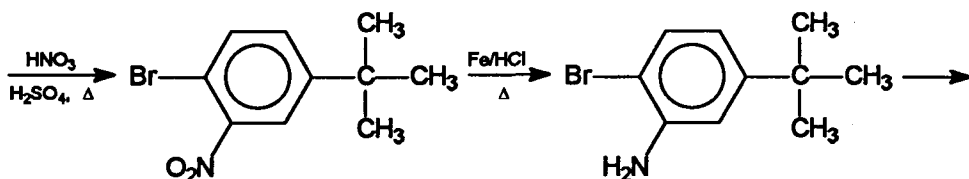
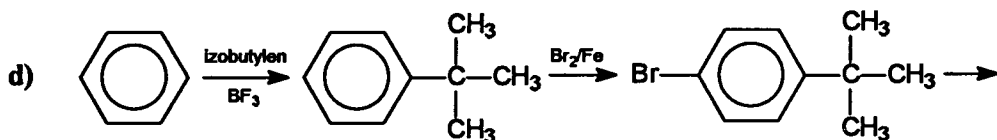
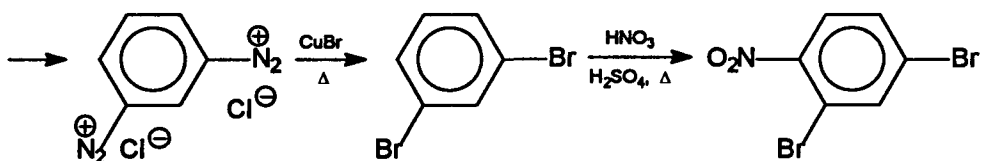
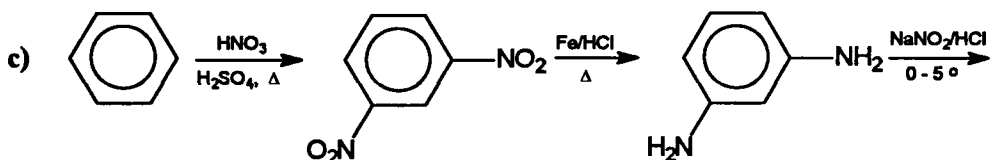
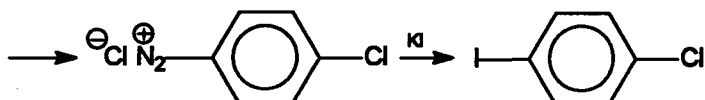
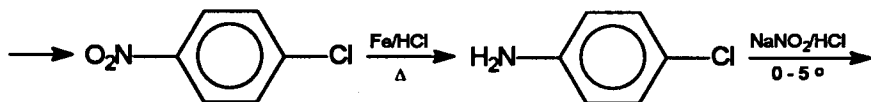


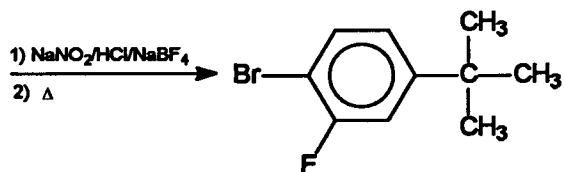
Zadanie 13





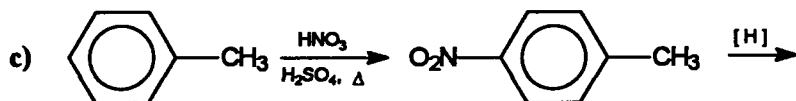
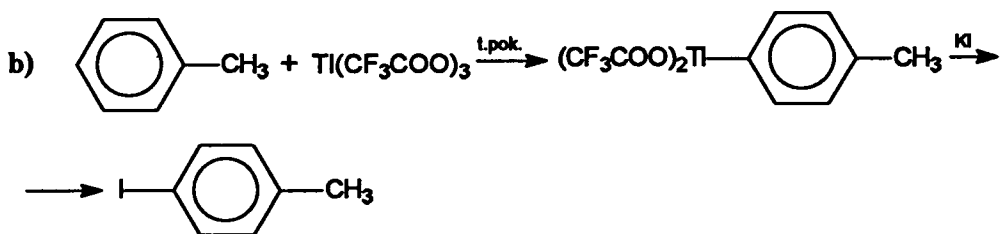
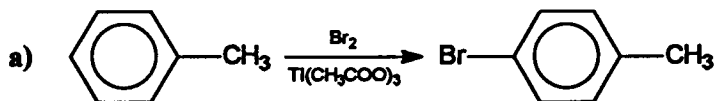
otrzymany jak w punkcie (a)



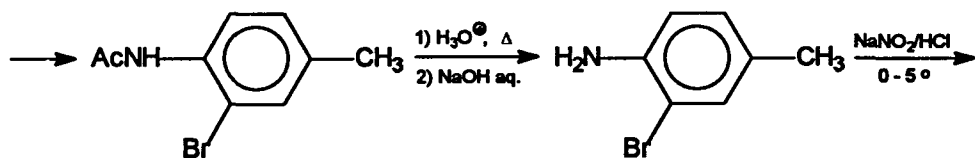
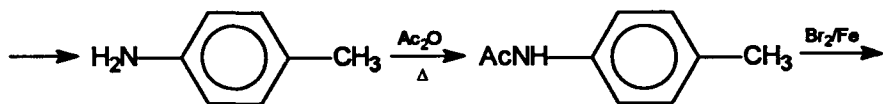


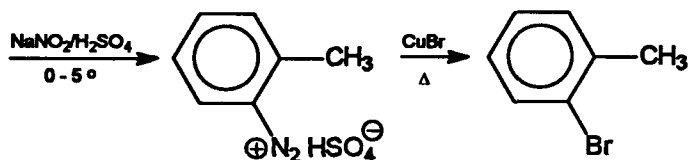
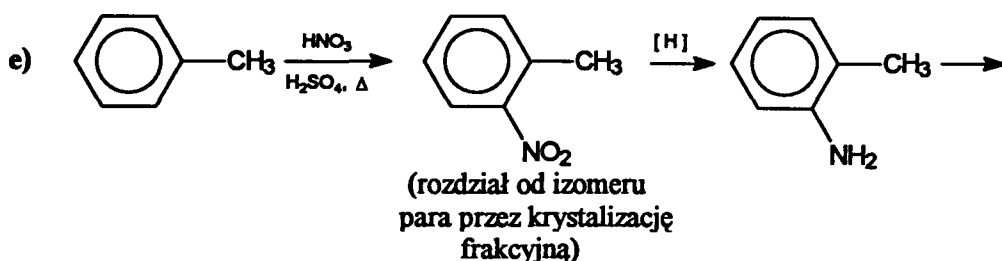
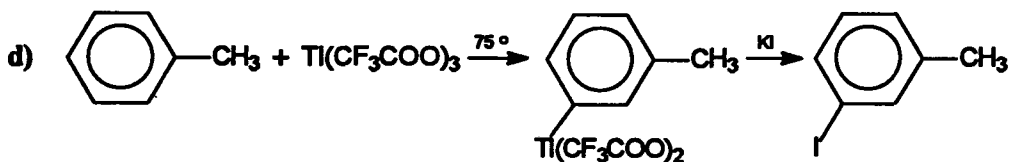
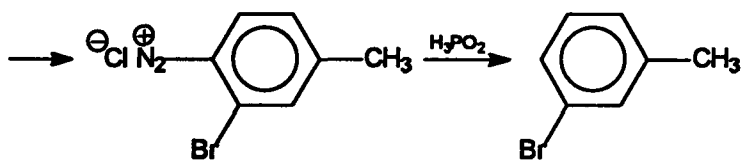
Zadanie 14

(Patrz również zadania 27 i 33 z rozdziału 2.)



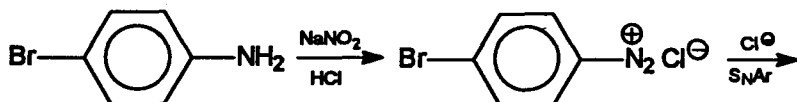
(rozdział od izomeru orto
przez krystalizację frakcyjną)

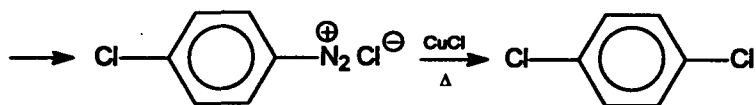




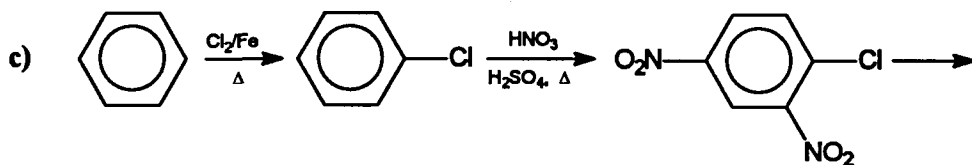
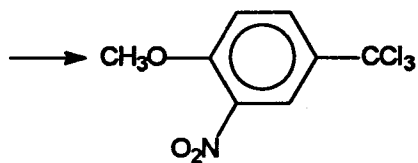
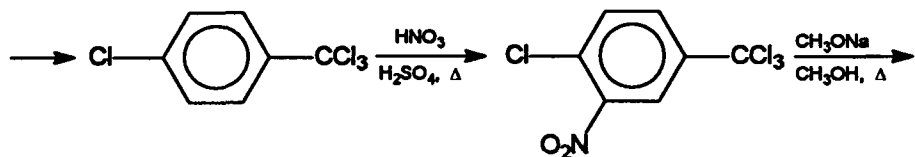
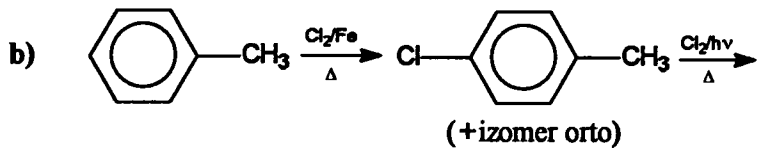
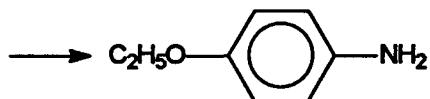
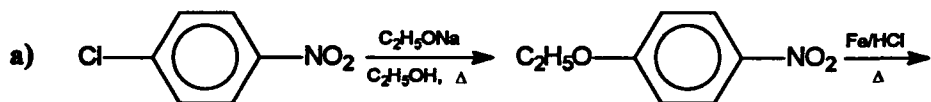
Zadanie 15

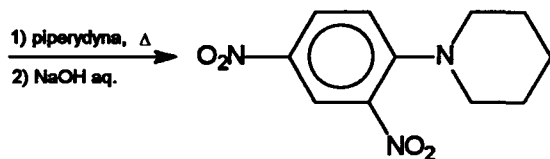
Grupa diazoniowa $-\text{N}_2^+$ jest grupą silnie elektronoakceptorową, w związku z czym aktywuje ona obecny w położeniu para atom Br czyniąc go podatnym na atak nukleofilowy (reakcja $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$). Tworząca się podczas diazowania p-bromoaniliny sól p-bromodiazoniowa ulega w obecności kwasu solnego atakowi anionu Cl^- i daje sól p-chlorodiazoniową, która pod wpływem CuCl przekształca się w p-dichlorobenzen.



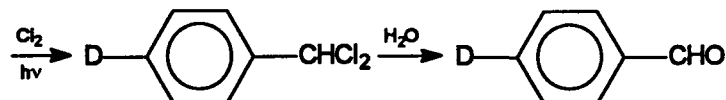
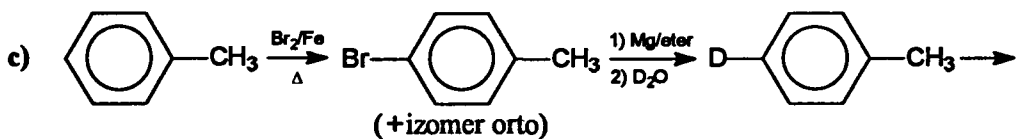
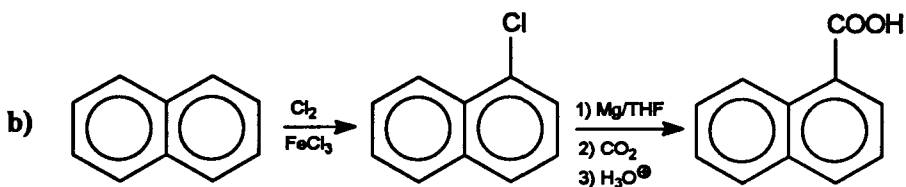
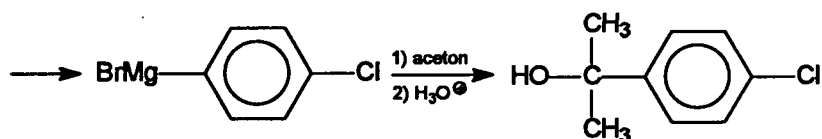
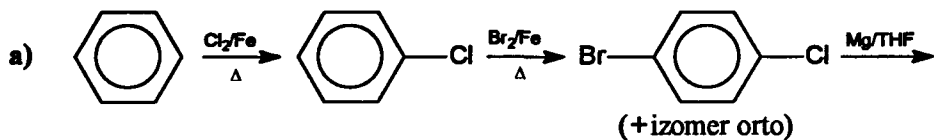


Zadanie 16

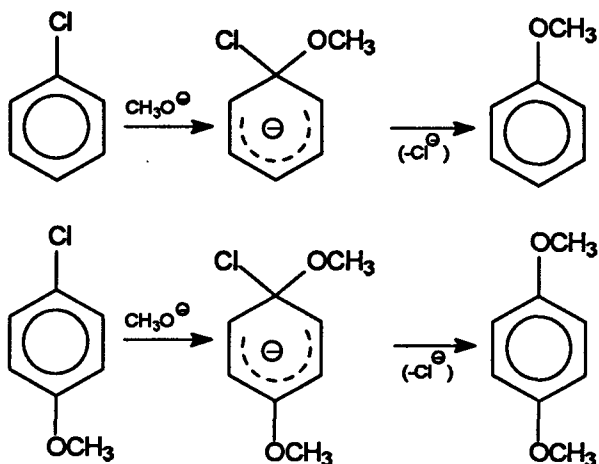




Zadanie 17



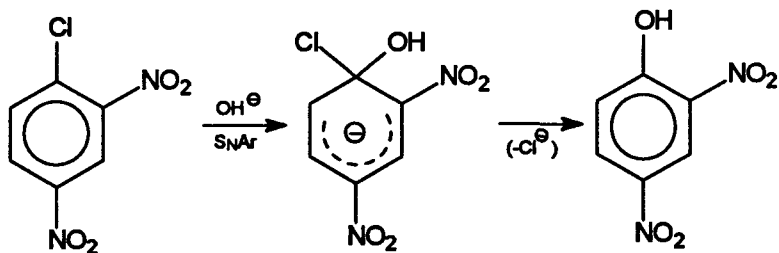
Zadanie 18



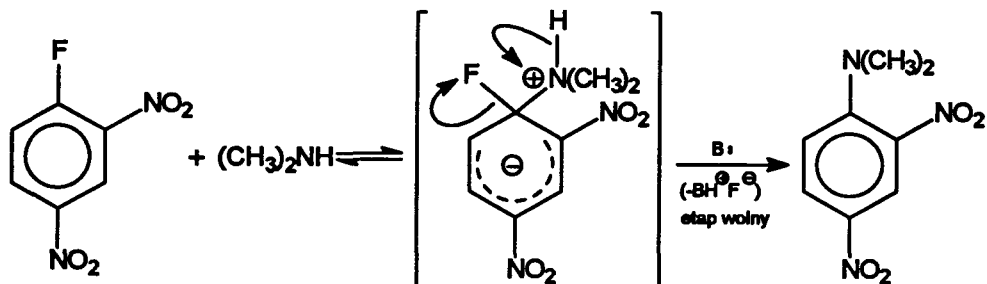
Znacznie bardziej reaktywny w reakcji z anionem metoksyłowym (reakcja S_NAr) jest chlorobenzen, ponieważ w przypadku p-chloroanizolu mamy do czynienia z elektrodonorowym podstawnikiem w położeniu para do atomu Cl , co destabilizuje karboanion, a tym samym zwalnia reakcję S_NAr .

Zadanie 19

Korzystniejsze jest użycie wodnego roztworu wodorowęglanu sodu. Zastosowanie roztworu $NaOH$ mogłoby spowodować częściową przemianę powstałego 2,4-dinitrochlorobenzenu w 2,4-dinitrofenol w reakcji nukleofilowego podstawienia aromatycznego.

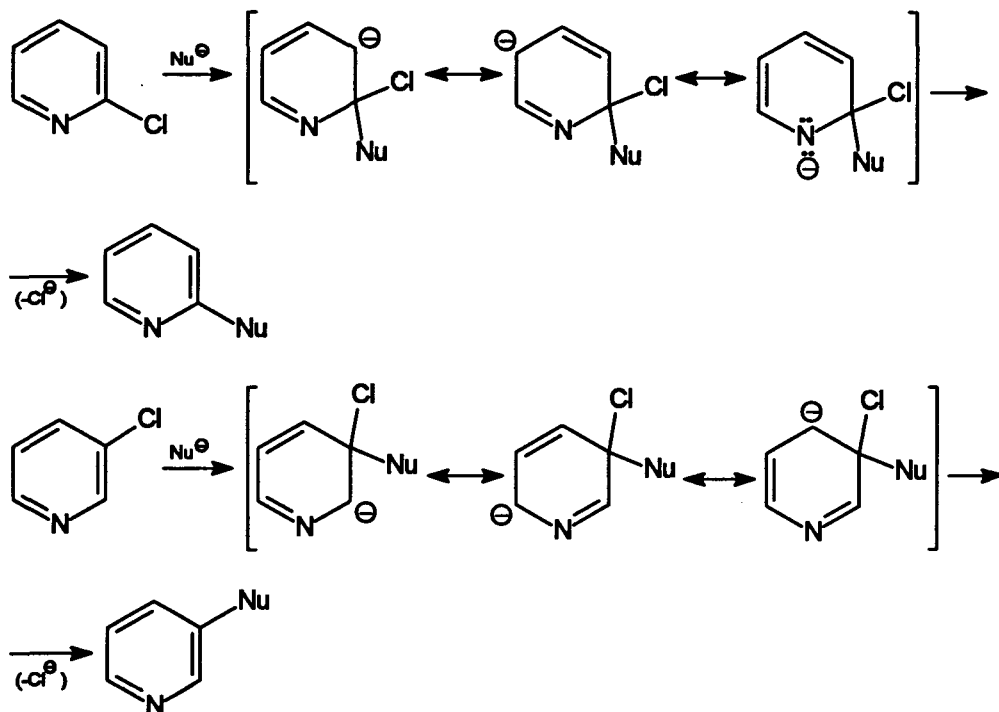


Zadanie 20



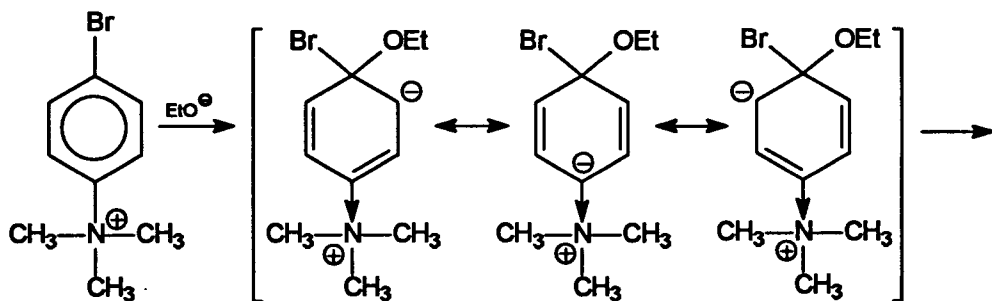
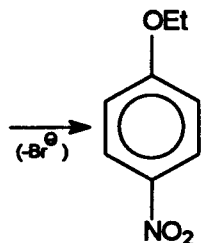
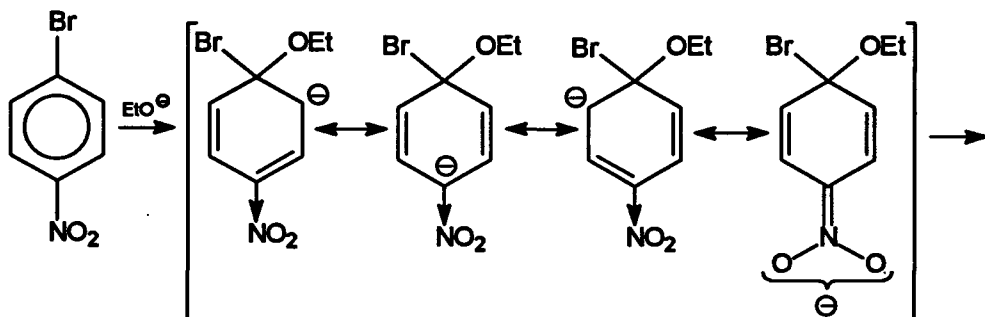
Kataliza zasadowa reakcji 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenu z dimetyloaminą pozwala przypuszczać, że najwolniejszym etapem procesu jest oderwanie protonu od związku pośredniego.

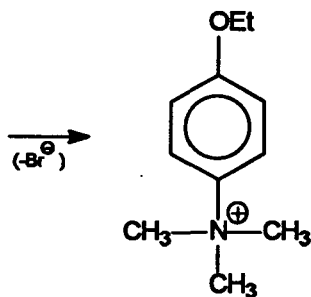
Zadanie 21



2-Chloropirydyna jest bardziej reaktywna od 3-chloropirydyny ponieważ powstający przejściowo karboanion jest w przypadku 2-chloropirydyny lepiej stabilizowany dzięki udziałowi atomu azotu w delokalizacji ładunku ujemnego.

Zadanie 22

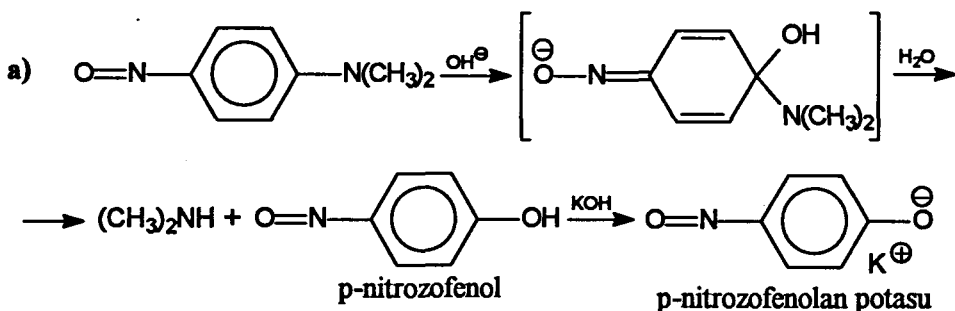




Zarówno grupa nitrowa jak i trimetyloamoniowa w położeniu para do obecnego w pierścieniu atomu bromu, ze względu na ich elektronoakceptorowy charakter „aktywują” atom bromu w reakcji z anionem etoksylovym (reakcja S_NAr). W reakcji nukleofilowego podstawienia aromatycznego (S_NAr) reaktywność związku określa szybkość pierwszego, wolnego etapu reakcji tj. tworzenia karboanionu. Szybkość ta zależy z kolei od trwałości powstającego karboanionu.

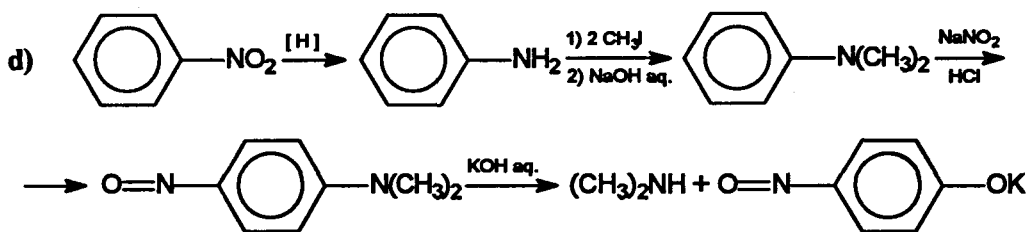
Powstający w reakcji p-bromonitrobenzenu z anionem etoksylovym karboanion jest trwalszy od karboanionu powstającego w przypadku chlorku p-bromofenylotrimetyloamoniowego, ponieważ jest lepiej stabilizowany rezonansem. Grupa nitrowa skuteczniej delokalizuje ładunek ujemny karboanionu wskutek oddziaływania obydwu efektów, tj. efektu indukcyjnego (-I) i efektu sprzężenia (-M). Jon trimetyloamoniowy może wywierać jedynie efekt indukcyjny (-I). W związku z tym w reakcji podstawienia S_NAr anionem etoksylovym p-bromonitrobenzen jest bardziej reaktywny niż chlorek p-bromofenylotrimetyloamoniowy.

Zadanie 23

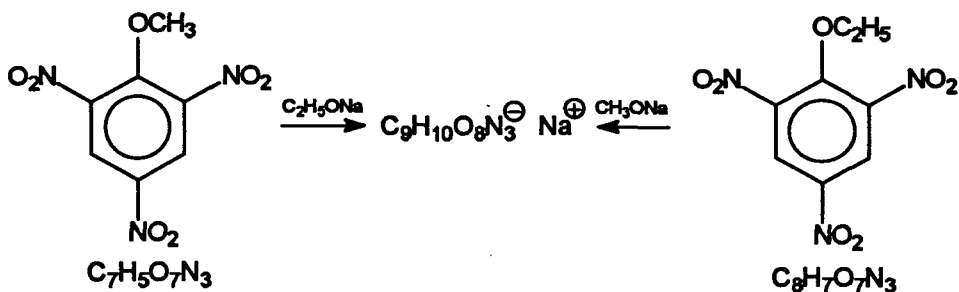


b) Nukleofilowe podstawienie aromatyczne (S_NAr).

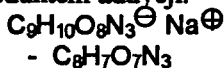
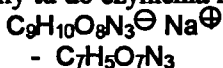
c) Grupa nitrozowa, jako podstawnik elektronoakceptorowy, w położeniu para do grupy dimetyloaminowej stabilizuje powstający przejściowo karboanion.



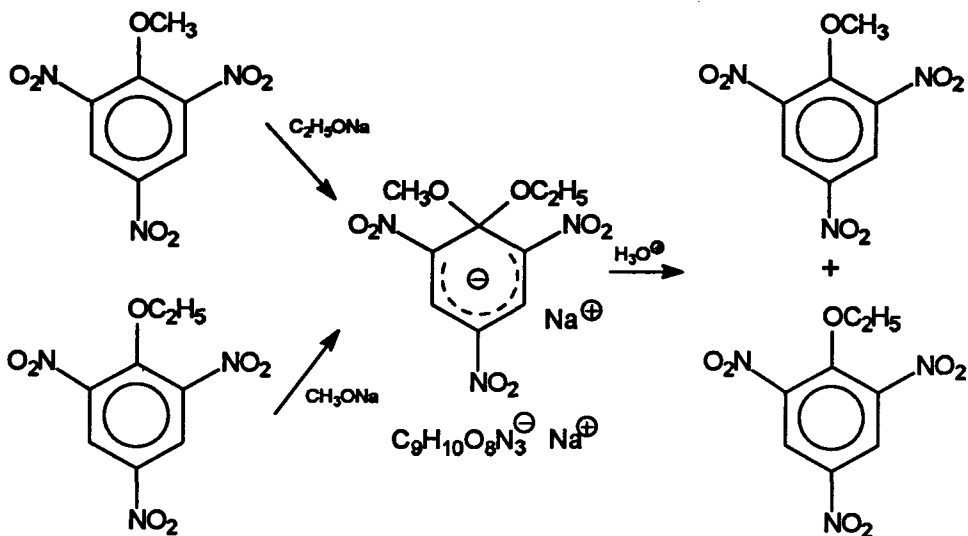
Zadanie 24



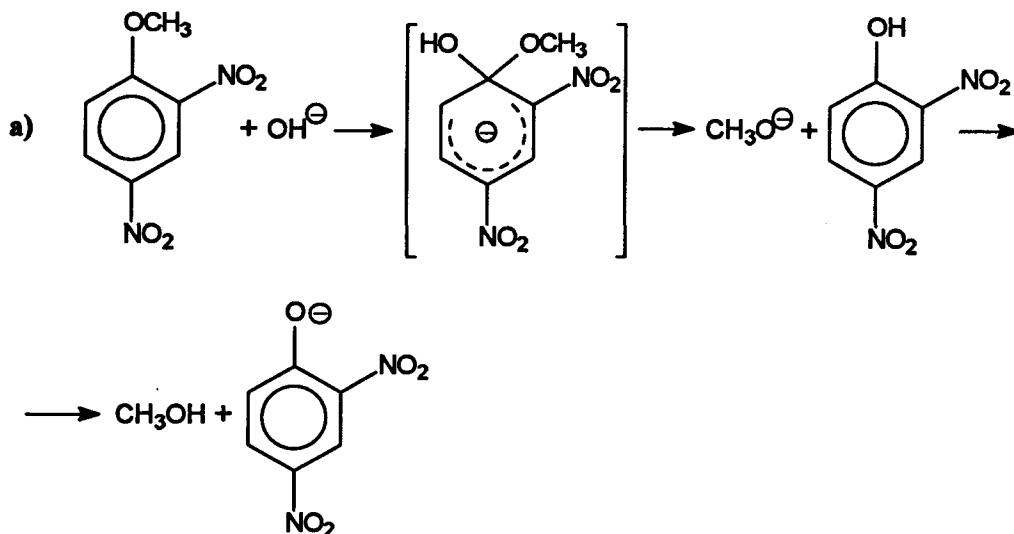
Po odjęciu od wzoru sumarycznego produktu wzorów odpowiednich substratów okazuje się, że mamy tu do czynienia z produktami lub produktem addycji.



Z analizy danych zadania można wywnioskować, że produkt $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_3^\ominus \text{Na}^\oplus$ jest taki sam dla obydwu reakcji i stanowi przykład trwałego związku przejściowego powstającego w dwucząsteczkowej reakcji nukleofilowego podstawienia aromatycznego ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$).

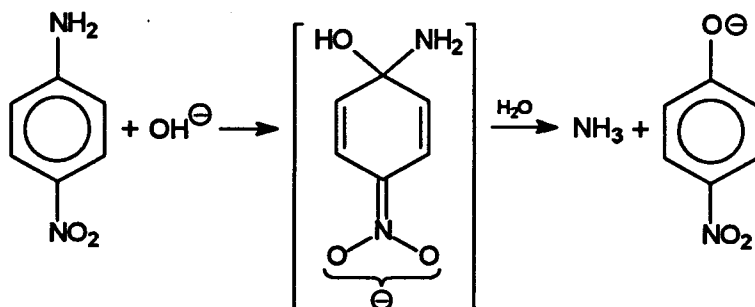


Zadanie 25

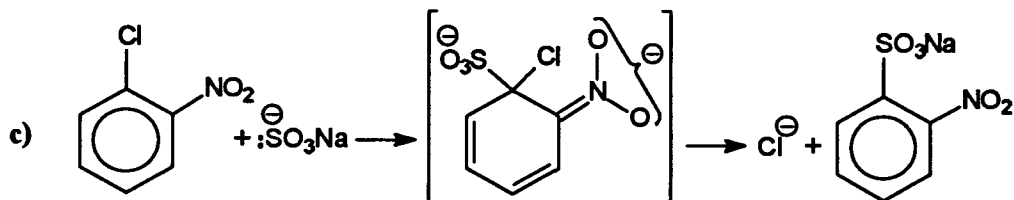


Mamy tu do czynienia z nukleofilowym podstawieniem aromatycznym grupy OCH_3 przez anion OH^- . Proces ten aktywują dwie grupy nitrowe w położeniu orto i para.

b) p-Nitroacetanilid można oczywiście hydrolizować zarówno w środowisku kwaśnym jak i zasadowym. Jednakże w środowisku zasadowym produkt hydrolizy - p-nitroanilina - może ulegać reakcji nukleofilowego podstawienia aromatycznego.



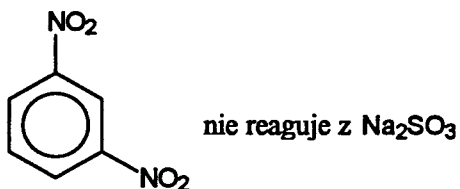
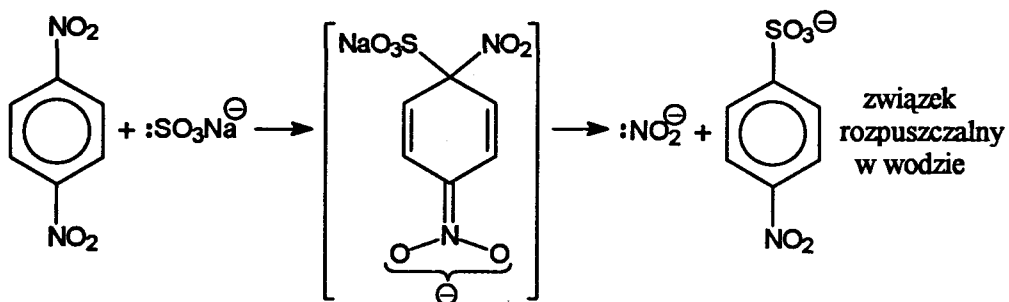
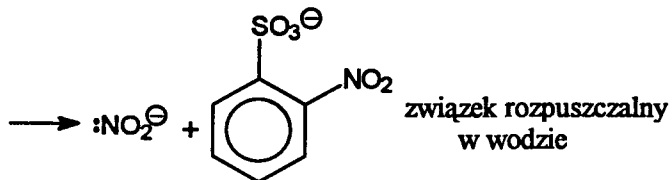
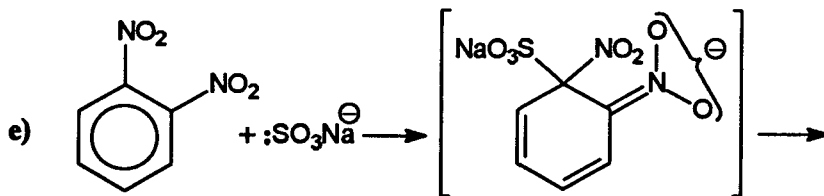
W reakcji tej dzięki obecności grupy nitrowej podstawienie grupy aminowej przez anion OH^- daje p-nitrofenol. Wydajność produktu hydrolizy p-nitroacetanilidu tj. p-nitroaniliny znacznie maleje, zaś obecność p-nitrofenolu i produktów jego utlenienia utrudnia proces wydrebniania i oczyszczania p-nitroaniliny.



Jest to nukleofilowe podstawienie aromatyczne grupy Cl przez anion SO_3Na^- . Wchodzący w reakcję anion siarczynowy jest odczynnikiem nukleofilowym z wolną parą elektronów na atomie siarki.

W procesie zwykłego sulfonowania w reakcji bierze udział odczynnik elektrofilowy (SO_3).

d) Metoda opisana w punkcie (c) nie może być ogólną metodą otrzymywania kwasów sulfonowych z uwagi na fakt, że reakcje nukleofilowego podstawienia aromatycznego wymagają obecności w pierścieniu podstawników elektronoakceptorowych stabilizujących powstający przejściowo karboanion (np.: NO_2 w położeniu orto lub para). Co więcej, w reakcji tej grupą odchodzącą nie może być bardzo silnie zasadowy anion wodorokowy H^- . Najczęściej grupą tą jest słabo zasadowy anion chlorkowy Cl^- .



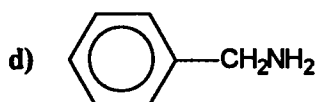
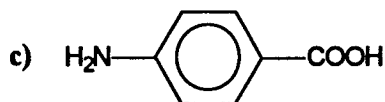
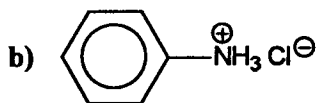
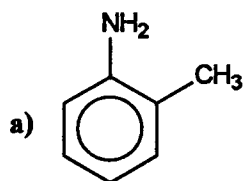
Tak jak w punkcie (c) mamy tu do czynienia z nukleofilowym podstawieniem aromatycznym jednej z grup NO_2 przez anion SO_3Na^- . Domieszki o- i p-dinitrobenzenu ulegają reakcji dając rozpuszczalne w wodzie sole sulfonowe, natomiast m-dinitrobenzen pozostaje niezmieniony.

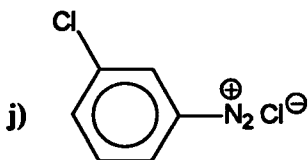
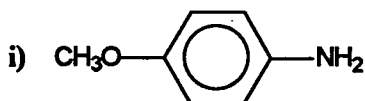
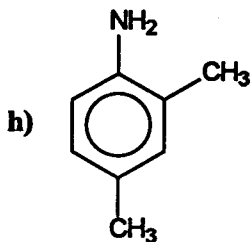
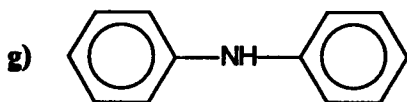
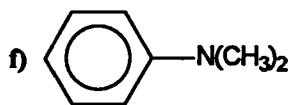
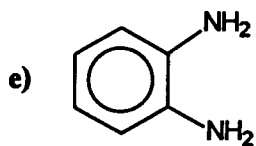
4. AMINY AROMATYCZNE I ZWIĄZKI DIAZONIOWE

Zadanie 1

- a) anilina
- b) difenylamina
- c) p-toluidyna
- d) p-fenylenodiamina
- e) p-aminobenzylamina
- f) 4,4'-diaminobifenyl (benzydyna)
- g) bromowodorek N,N-dimetylo-p-toluidyny
- h) p-metyloamino-N-etylobenzamid
- i) 2,2',4'-trichlorohydrazobenzen
- j) p-aminoazobenzen
- k) chlorek 3-bromo-4-etylobenzenodiazoniowy
- l) fluoroboran 3,4-dimetylobenzenodiazoniowy

Zadanie 2

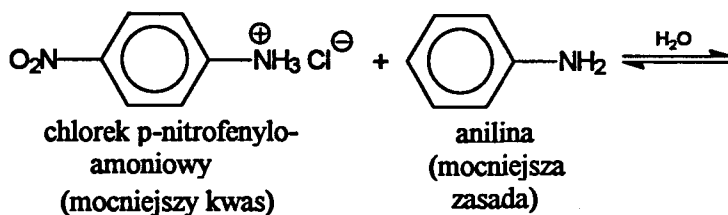


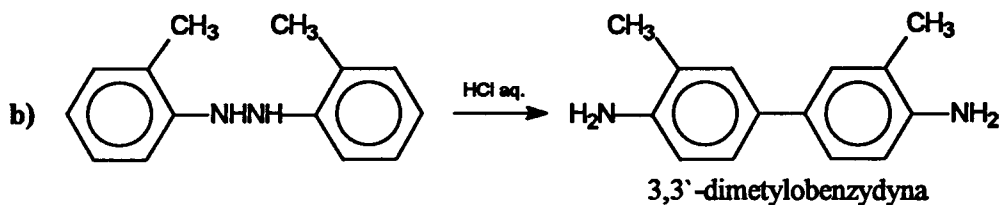
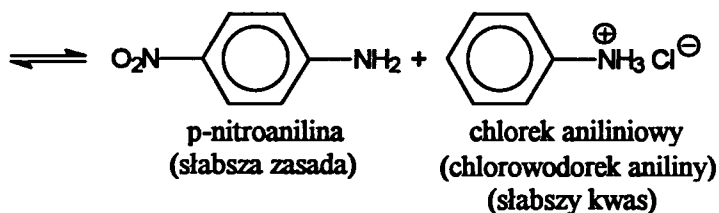


Zadanie 3

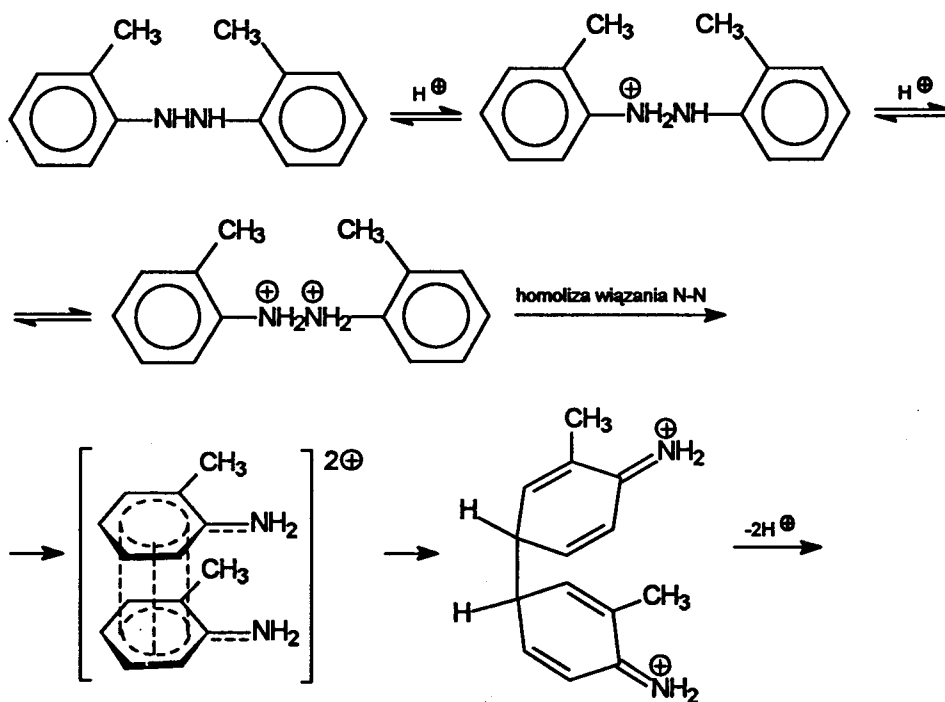
a) Aminy aromatyczne są słabymi zasadami. Dla aniliny $pK_b = 9,38$. Podstawniki elektroakceptorowe w pierścieniu zmniejszają jeszcze zasadowość grupy aminowej, np. pK_b dla p-nitroaniliny wynosi 13,02.

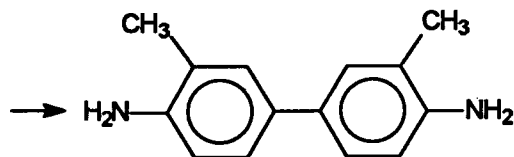
W omawianym przykładzie mamy do czynienia z równowagą kwasowo-zasadową, która zgodnie z teorią Lowry-Brönsteda uprzywilejowuje tworzenie się słabszego kwasu i słabszej zasady.



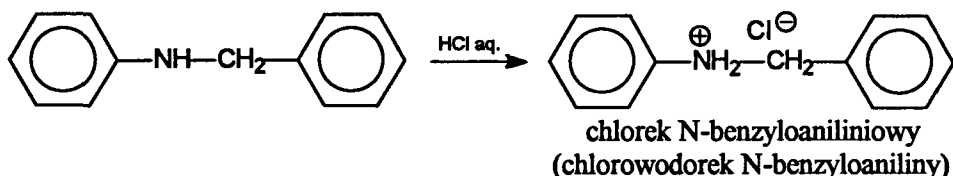


Mamy tu do czynienia z tzw. przegrupowaniem benzydynowym, które przebiega najprawdopodobniej w/g następującego mechanizmu:





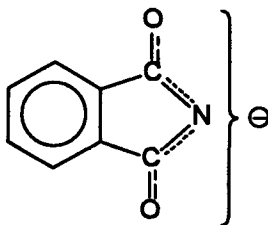
c) W reakcji z wodnym roztworem kwasu solnego N-benzyloanilina daje odpowiednią sól



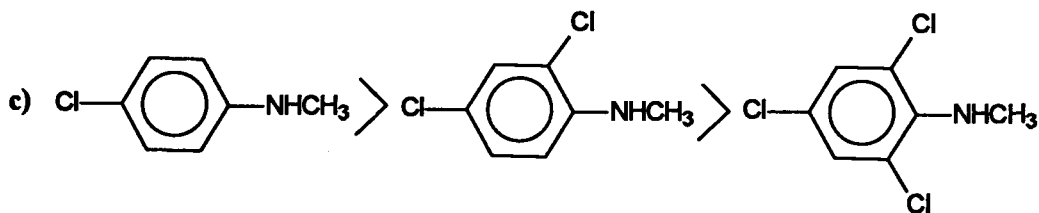
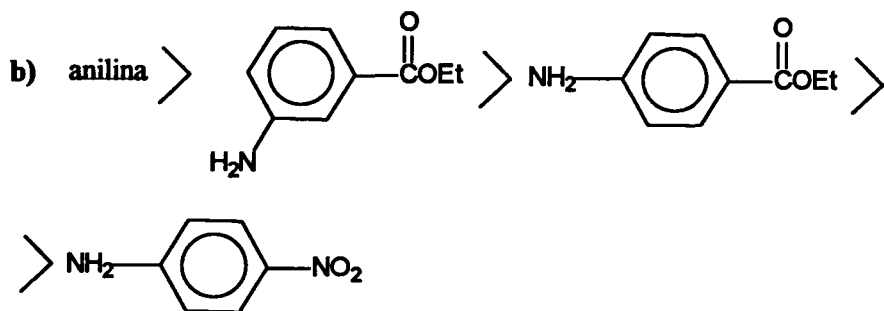
d) Aminy aromatyczne są znacznie słabszymi zasadami niż amoniak i aminy alifatyczne. Przyczyną tego stanu rzeczy jest znacznie większa stabilizacja przez rezonans wolnej aminy niż odpowiedniego kationu amoniowego.

Z uwagi na obecność dwóch pierścieni aromatycznych w difenylaminiu jej zasadowość w porównaniu z aniliną ($pK_b = 9,38$) spada do wartości $pK_b = 13,2$, co manifestuje się praktycznie brakiem reakcji z rozcieńczonym roztworem kwasu solnego.

e) W przeciwieństwie do amin, imidy nie wykazują w roztworach wodnych własności zasadowych. Para elektronowa znajdująca się na atomie azotu jest zdelokalizowana w obrębie obydwu grup karbonylowych.

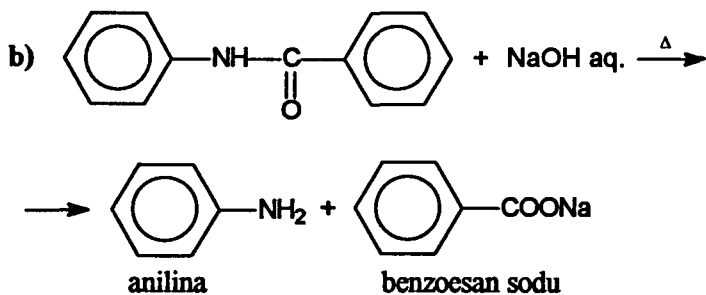
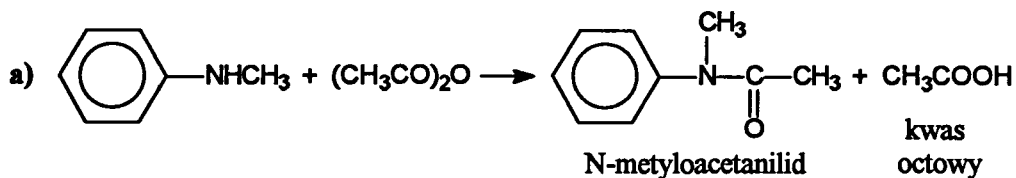


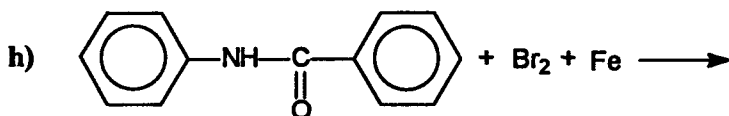
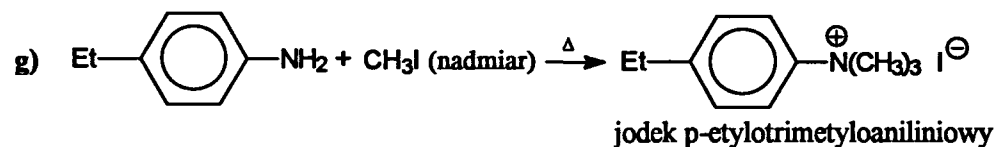
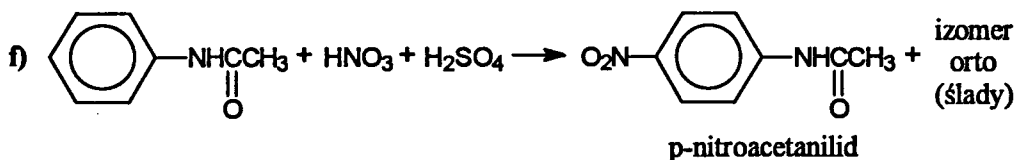
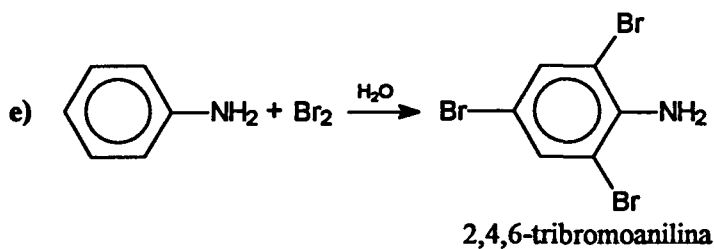
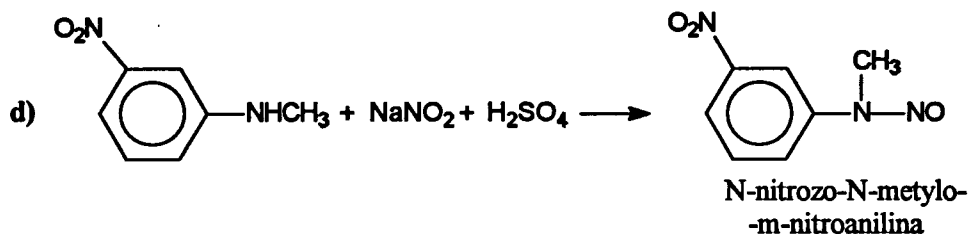
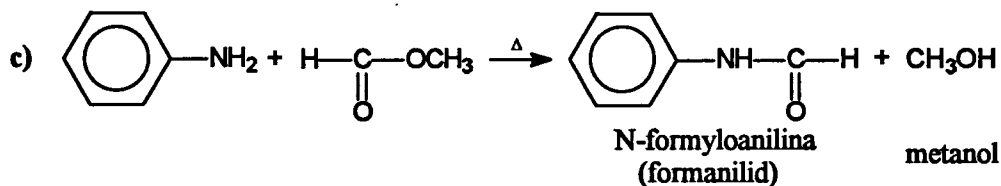
Stabilizacja anionu ftalimidowego jest większa niż stabilizacja samego ftalimidu dzięki czemu uwidacznia się kwasowy charakter tego związku ($K_a = 5 \times 10^{-9}$). Ftalimid jako kwas mocniejszy od wody rozpuszcza się w wodnych roztworach alkaliów, tworząc odpowiednie sole.

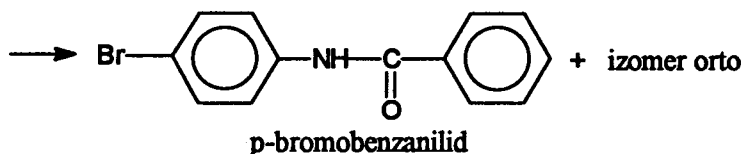


Podstawniki elektronoakceptorowe zmniejszają zasadowość pochodnych aniliny najefektywniej, jeżeli znajdują się w położeniach orto lub para do grupy aminowej.

Zadanie 6

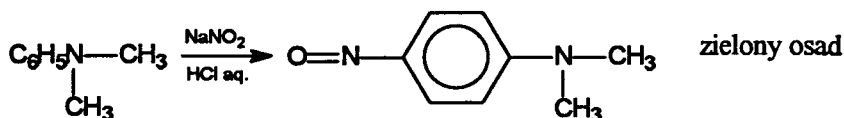
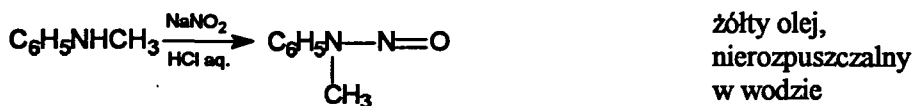




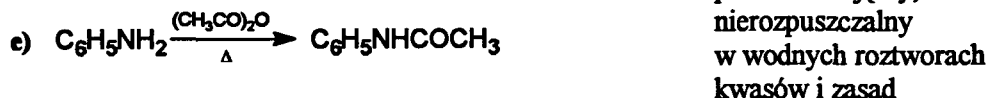
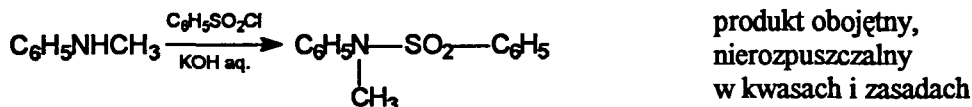
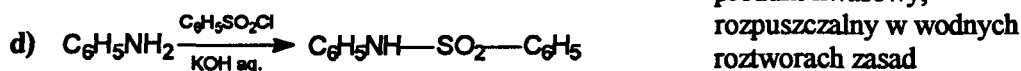


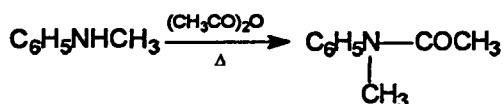
Zadanie 7

a) Wszystkie trzy związki tworzą rozpuszczalne w wodzie sole amoniowe.

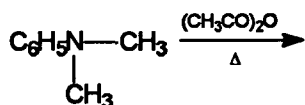


c) Wszystkie trzy związki tworzą czwartorzędowe sole amoniowe.





produkt obojętny,
nierozpuszczalny
w wodnych roztworach
kwasów i zasad

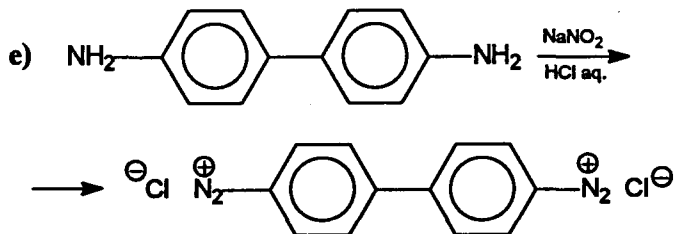
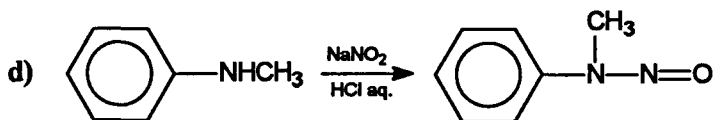
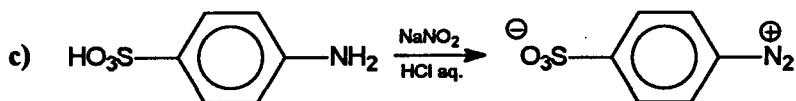
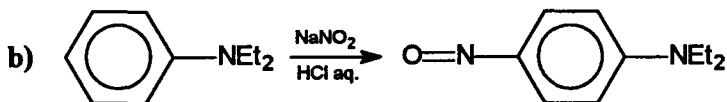
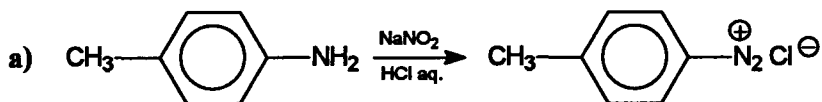


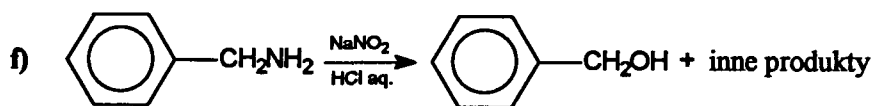
brak reakcji, substrat
zasadowy,
nierozpuszczalny
w zasadach,
rozpuszczalny w kwasach

f) Analogicznie jak w punkcie (e).

g) Wszystkie trzy związki ulegają bromowaniu w pierścieniu dając odpowiednie tribromopochodne.

Zadanie 8





Zadanie 9

a) $\text{H}_3\text{PO}_2/\text{H}_2\text{O}$.

b) $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (nadmiar), ogrzewanie do temp. 60°C i destylacja produktu z parą wodną.

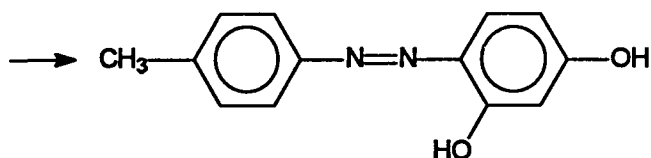
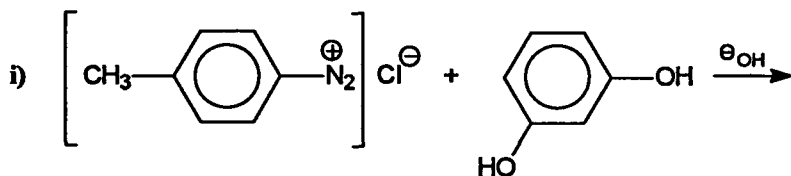
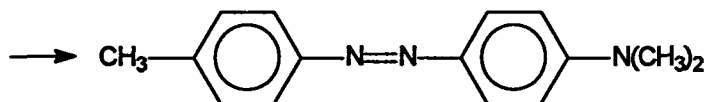
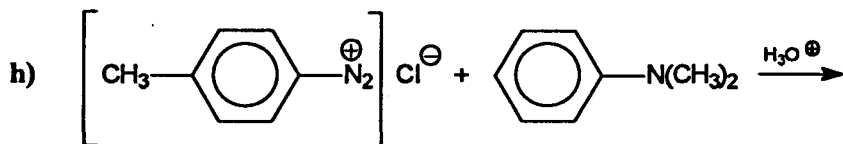
c) CuCl , ogrzewanie powstającego roztworu soli $\text{ArN}_2^+\text{CuCl}_2^-$

d) CuBr , ogrzewanie powstającego roztworu soli $\text{ArN}_2^+\text{CuBr}_2^-$

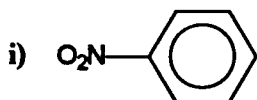
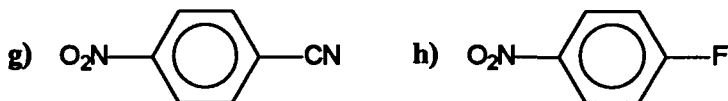
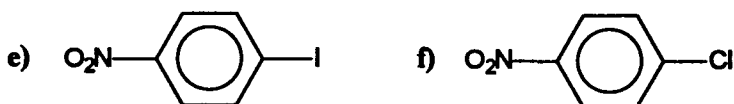
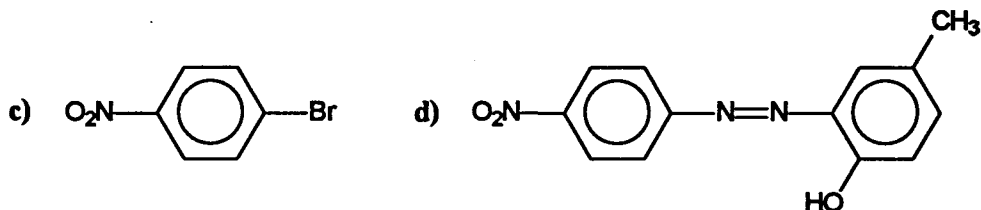
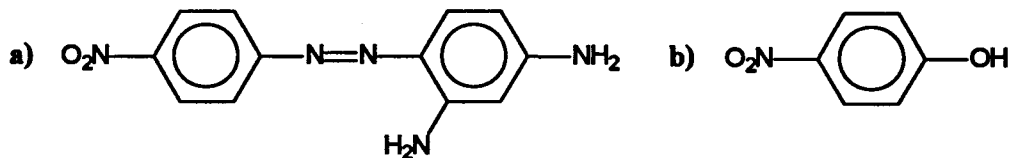
e) KI , temp. pokojowa.

f) HBF_4 , wyizolowanie soli $\text{ArN}_2^+\text{BF}_4^-$, termiczny rozkład suchej soli.

g) CuCN , ogrzewanie powstającego roztworu soli $\text{ArN}_2^+\text{Cu(CN)}_2^-$



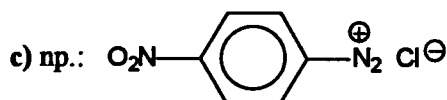
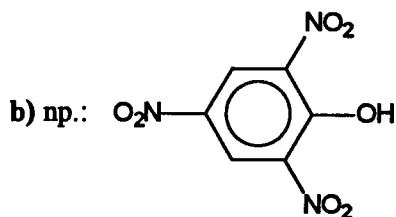
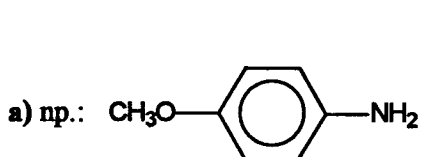
Zadanie 10



Zadanie 11

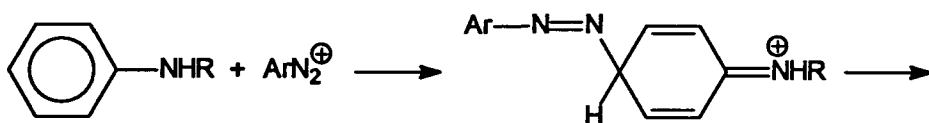
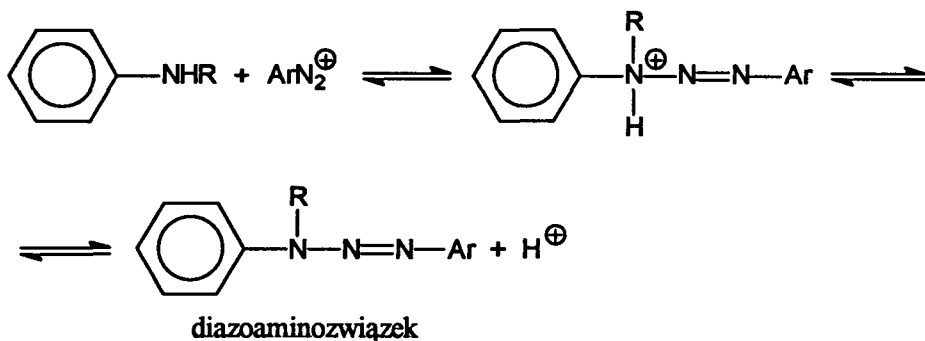
Nadmiar kwasu mineralnego (HCl lub H_2SO_4) w procesie dwuazowania amin aromatycznych jest konieczny, aby uniknąć niepożądanego sprzęgania utworzonej soli diazoniowej z niezdwuazowaną aminą. Wobec nadmiaru kwasu zdecydowana większość cząsteczek aminy istnieje w formie uprotonowanej (sól), która nie ulega reakcji sprzęgania.

Zadanie 12



Zadanie 13

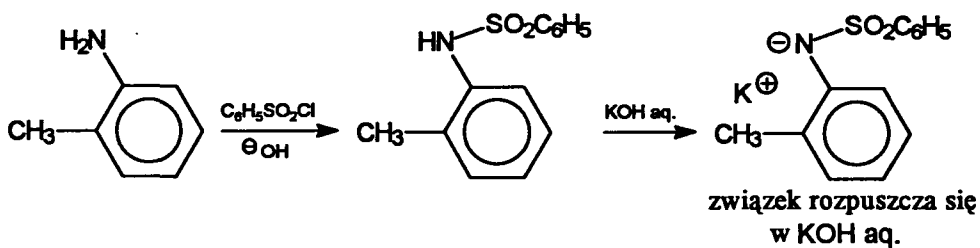
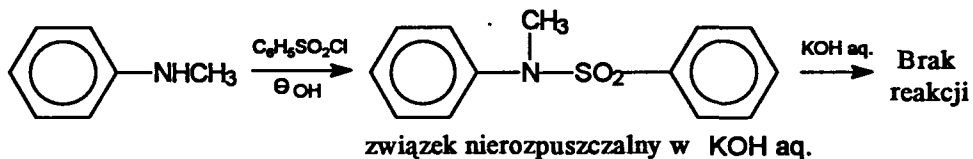
W aromatycznych aminach pierwszo- i drugorzędowych są dwa bogate w elektrony miejsca dostępne dla ataku elektrofilowego związku diazoniowego: atom azotu i atom węgla pierścienia w położeniu para. Reakcja podstawienia na atomie azotu (N-sprzęganie) jest szybsza ale jest procesem odwracalnym. W środowisku kwaśnym elektrofilowy atak protonu powoduje odtworzenie wyjściowej aminy i związku diazoniowego, które reagują z kolei w nieodwracalnym procesie podstawienia na atomie węgla (C-sprzęganie) dając odpowiedni p-aminoazozwiązek.



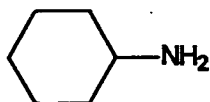
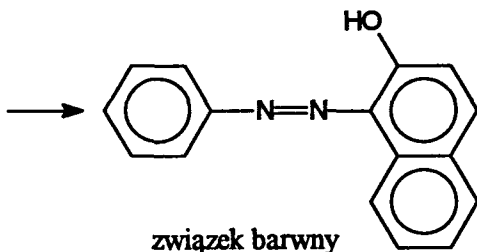
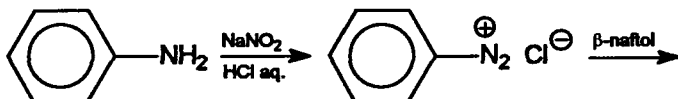


Zadanie 14

a) Przy pomocy testu Hinsberga ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}/\text{KOH aq.}$):

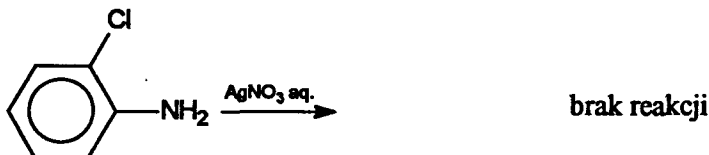
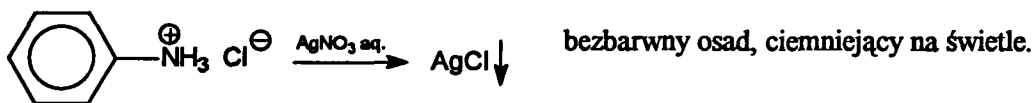


b) Dwuazowanie i sprzężanie z β -naftolem:



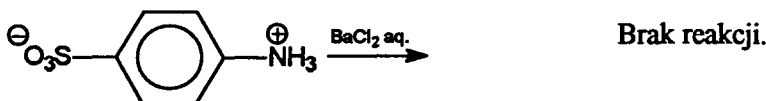
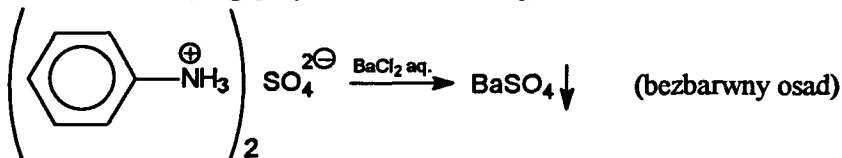
nie tworzy odpowiednio trwałej soli diazoniowej ulegającej sprzężaniu.

c) Reakcja z AgNO_3 :



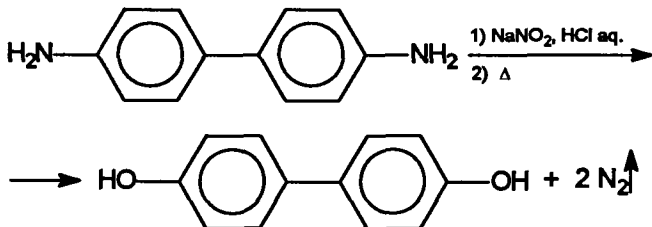
d) Test na rozpuszczalnosc w kwasie solnym (rozpuszcza sie tylko anilina tworzac chlorowoderek).

e) Test z BaCl_2 (reaguje tylko siarczan aniliny):



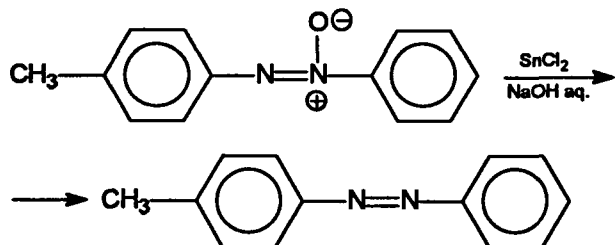
Zadanie 15

a) Reakcja dwuazowania, a nastepnie ogrzewanie wodnego roztworu soli diazoniowej. Hydrazobenzen nie ulega tej reakcji, natomiast w przypadku benzydyny obserwujemy wydzielanie sie azotu:

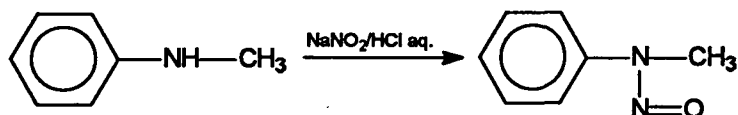
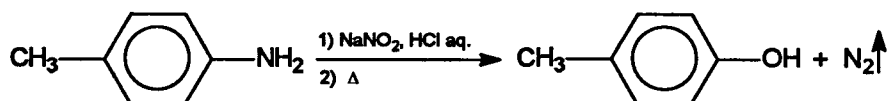


b) Redukcja przy pomocy $\text{SnCl}_2/\text{NaOH}$ aq.

W tych warunkach p-metoksyazobenzen nie ulega redukcji, natomiast p-metyloazoksybenzen redukuje sie na p-metyloazobenzen (zmiana barwy):

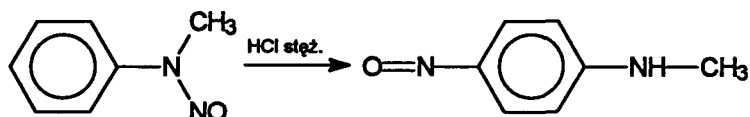


c) Reakcja dwuazowania, a następnie ogrzanie wodnego roztworu soli diazoniowej. N-metyloanilina daje oleistą, nierozpuszczalną w wodzie N-nitrozopochodną, natomiast w przypadku p-toluidyny obserwujemy wydzielanie się azotu.



d) Traktowanie stęż. kwasem solnym.

p-Nitrozo-N-metyloanilina nie ulega reakcji, natomiast N-nitrozo-N-metyloanilina przekształci się w pochodną p-nitrozową.

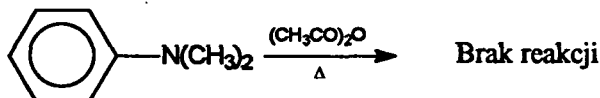
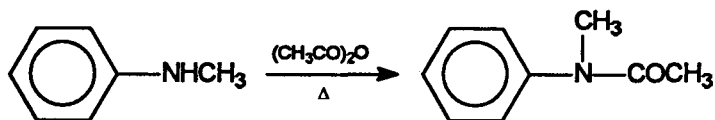


Zadanie 16

a), b) i d) Składniki aminowe (anilina, o-nitroanilina, o-toluidyna) rozpuszczają się w wodnych roztworach kwasów (np.: HCl). Związki obojętne (anizol, o-nitrotoluen) lub jony obojętne (kwas sulfanilowy) są w takich roztworach nierozpuszczalne i można

je oddzielić przez destylację lub odsączenie. Aminę odzyskuje się z roztworu kwaśnego przez zalkalizowanie.

c) Mieszaninę aminy drugorzędowej (N-metyloanilina) i trzeciorzędowej (N,N-dimetyloanilina) poddaje się acetylowaniu bezwodnikiem octowym.

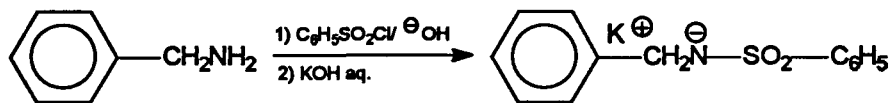


Otrzymany produkt zakwasza się przekształcając aminę trzeciorzędową w rozpuszczalną sól. N-metyloacetanilid odsącza się i po alkalicznej hydrolizie odzyskuje N-metyloanilinę. Kwaśny roztwór soli aminy trzeciorzędowej alkalizuje się odzyskując N,N-dimetyloanilinę.

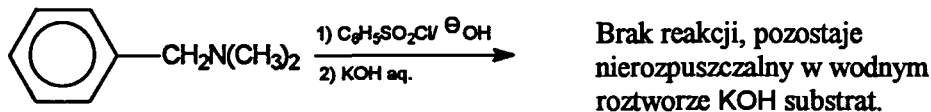
Zadanie 17

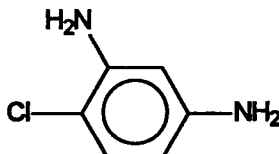
a)  - można rozpoznać przez reakcję z kwasem azotawym, a następnie sprzęganie z β -naftolem.

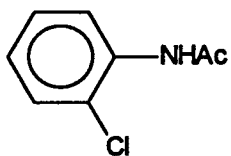
Benzyloaminę od N,N-dimetylobenzyloaminy można odróżnić przy pomocy testu Hinsberga:



Rozpuszczalna w wodzie sól.

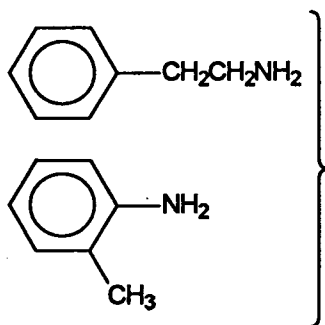
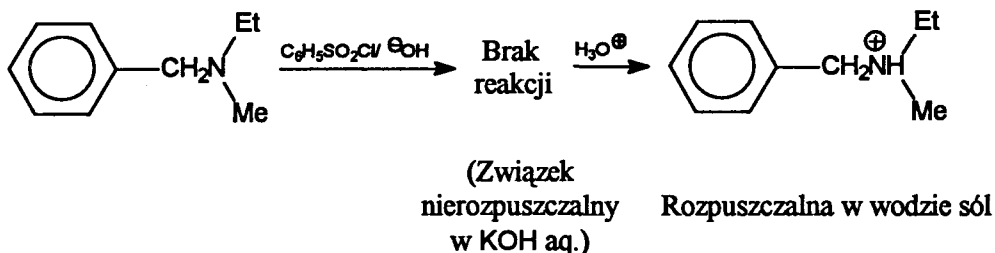
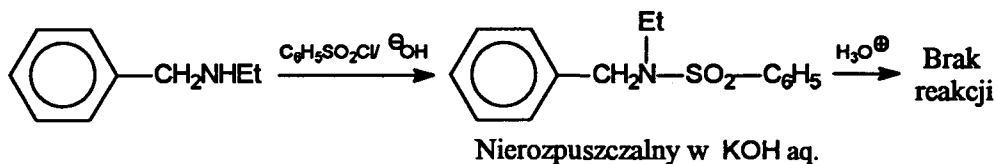


b)  Rozpuszczalny w wodnym roztworze HCl.



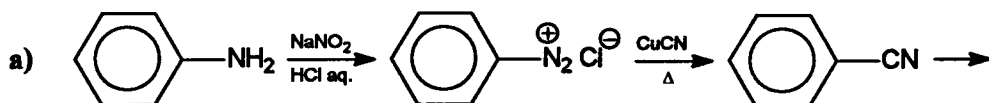
Nierozpuszczalny w wodnym roztworze HCl.

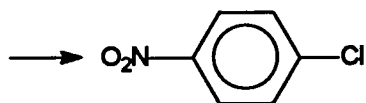
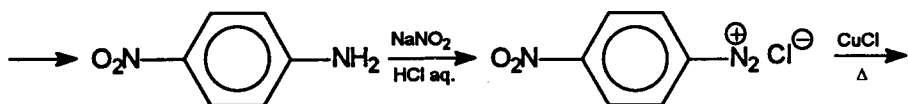
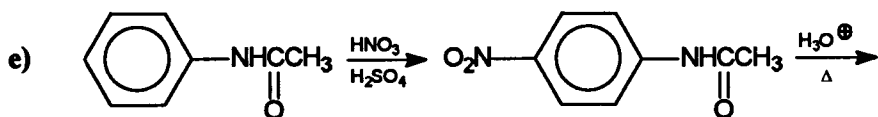
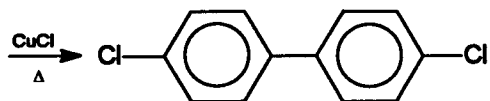
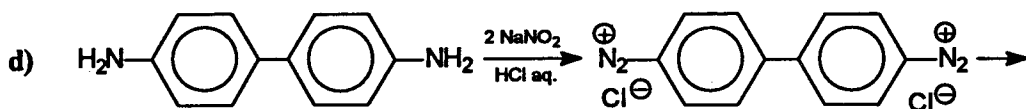
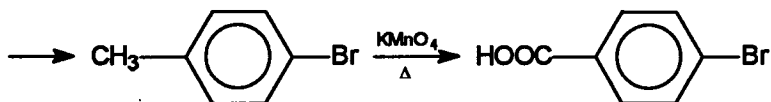
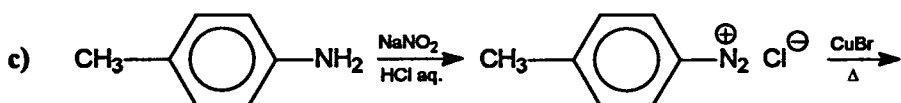
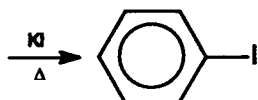
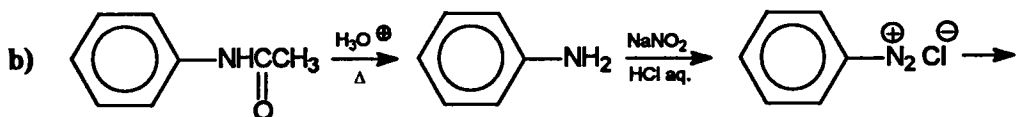
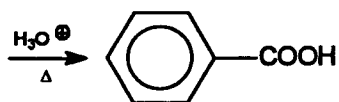
c) Przy pomocy testu Hinsberga można odróżnić aminę drugorzędową od trzeciorzędowej.

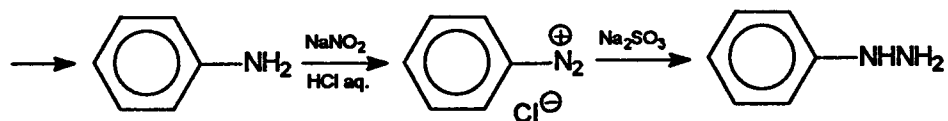
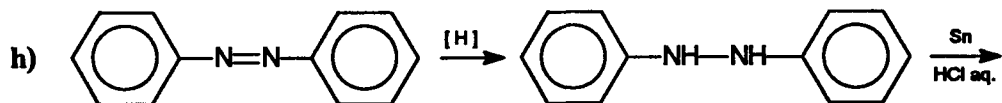
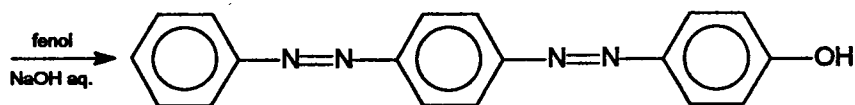
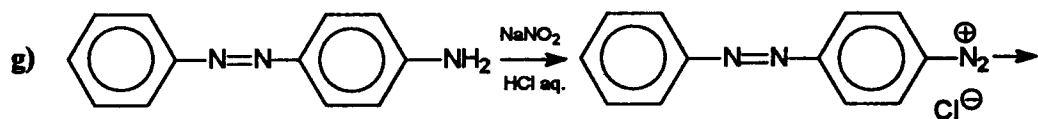
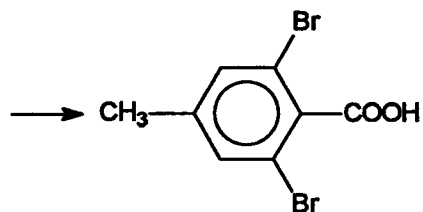
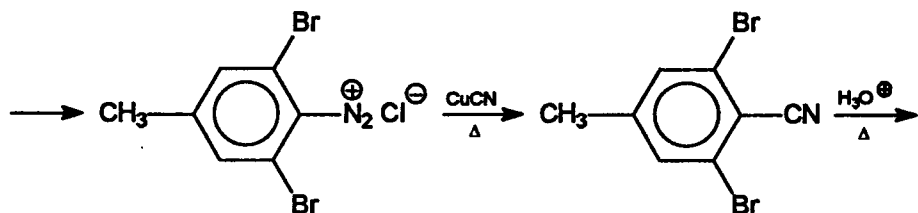
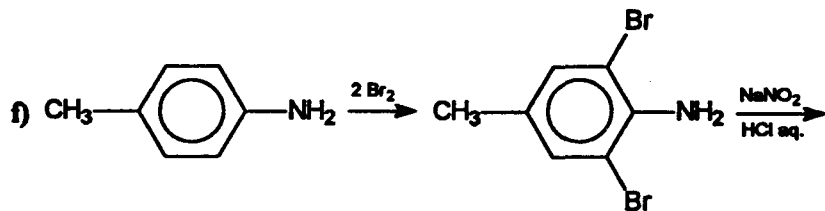


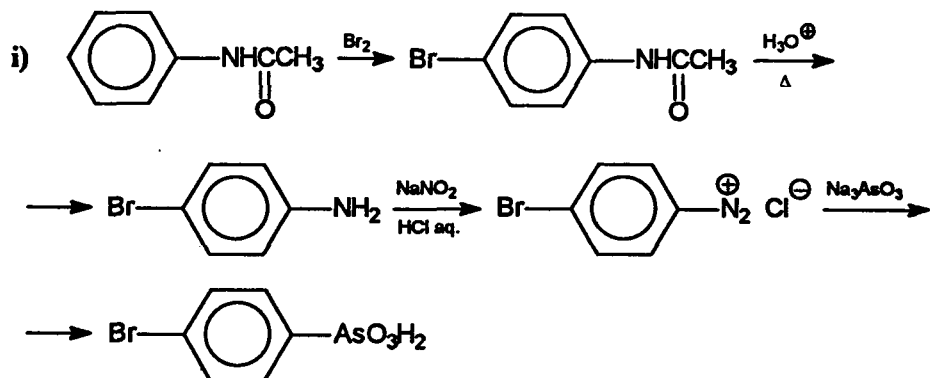
W teście Hinsberga dają sole rozpuszczalne w KOH aq. Obydwie pierwszorzędowe aminy można odróżnić przy pomocy reakcji dwuazowania i sprzęgania, którym ulega tylko o-toluidyna.

Zadanie 18

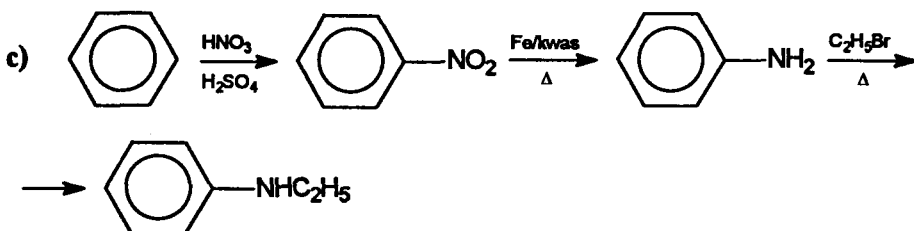
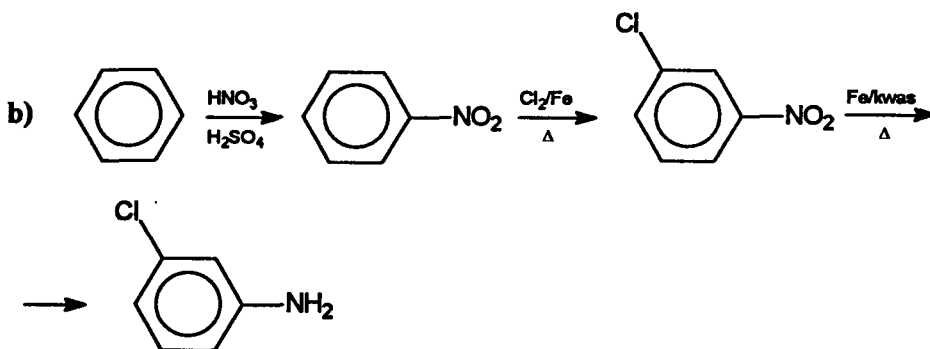
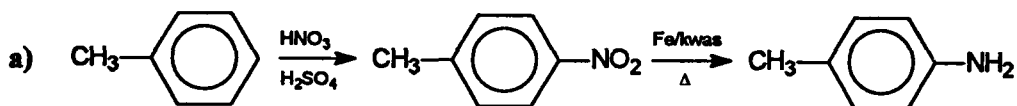


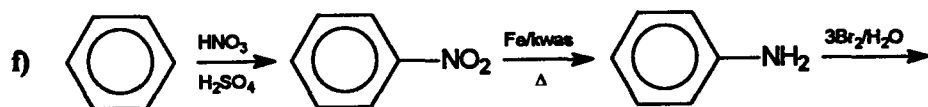
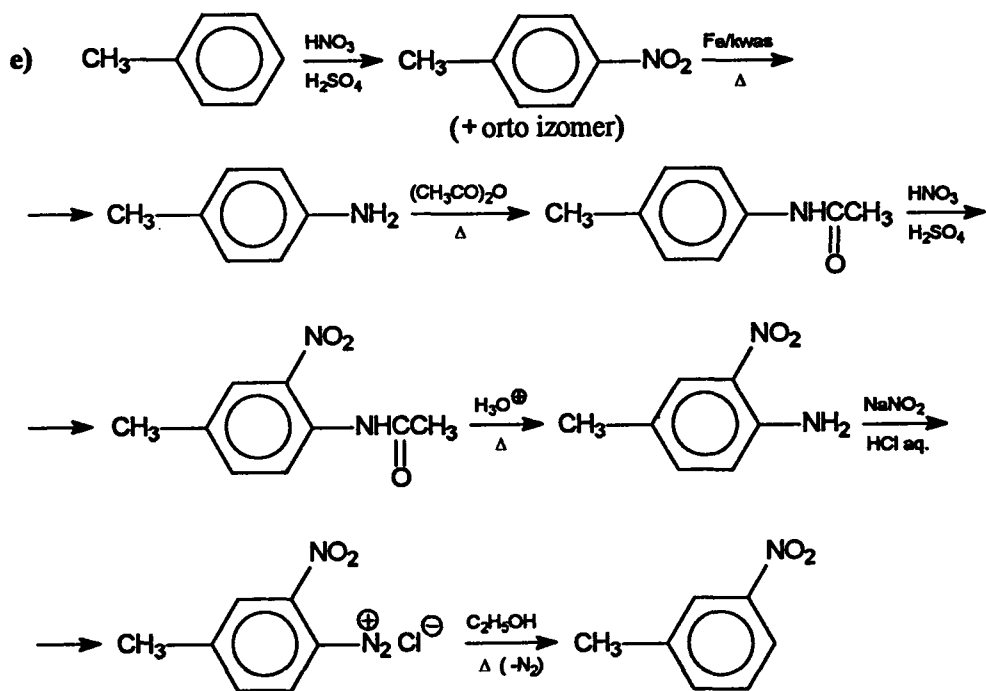
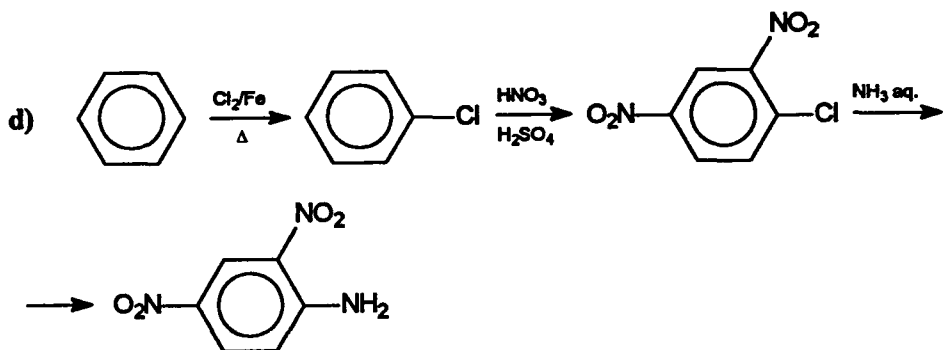


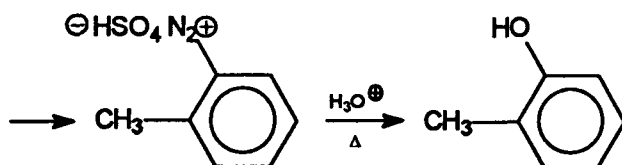
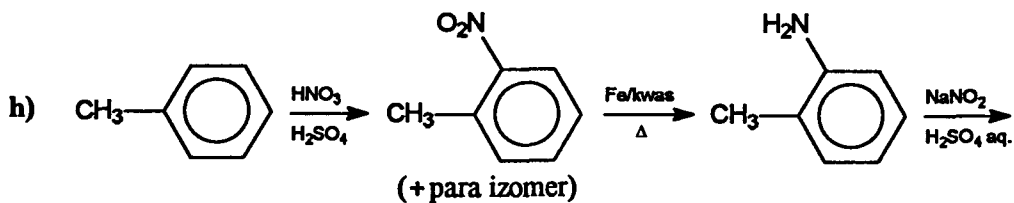
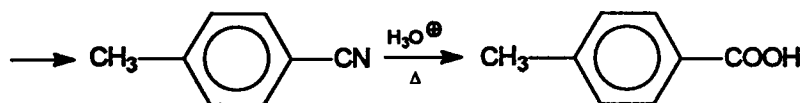
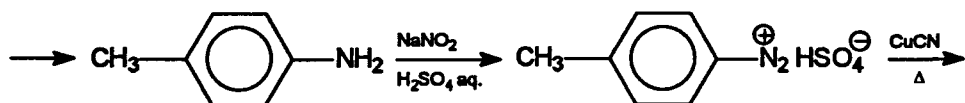
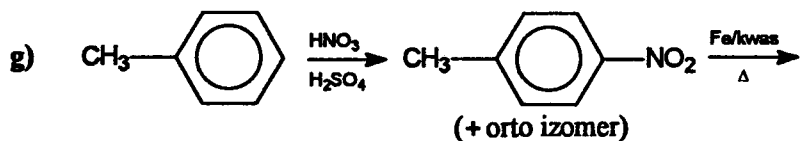
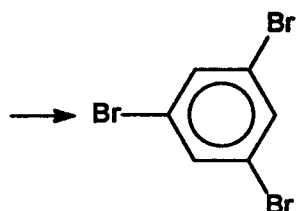
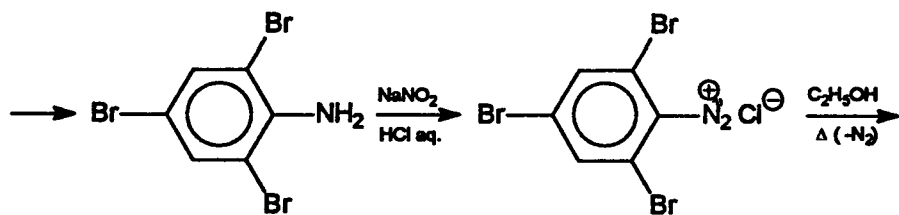


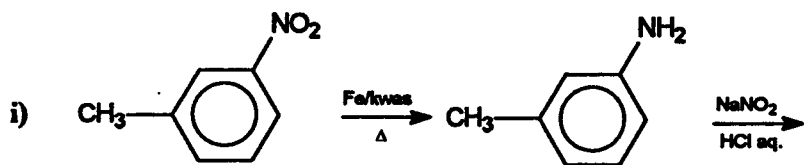


Zadanie 19

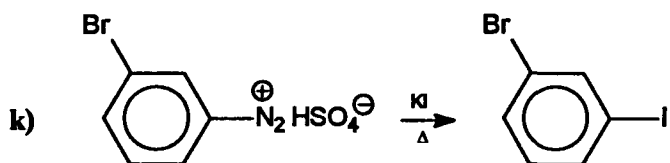
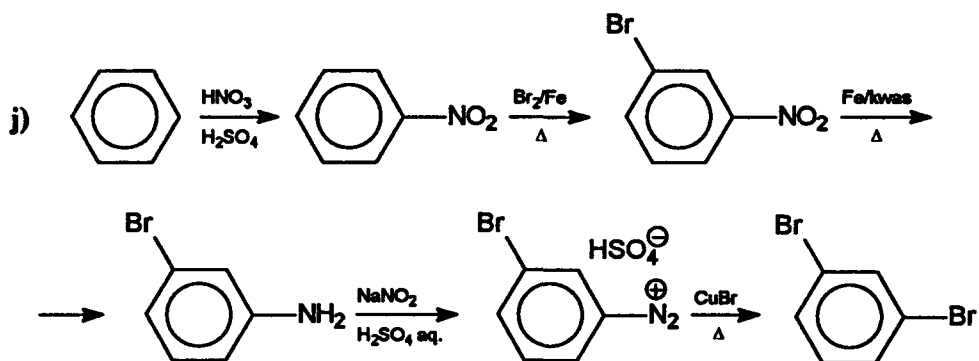
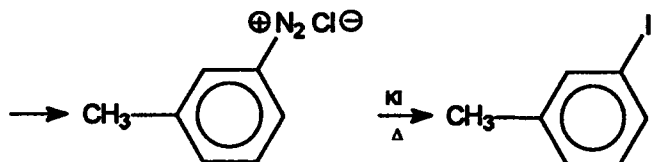




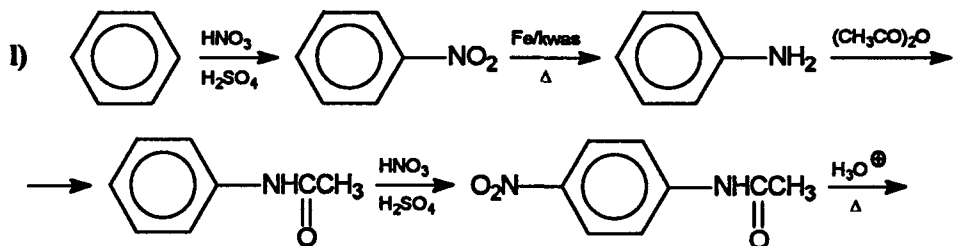


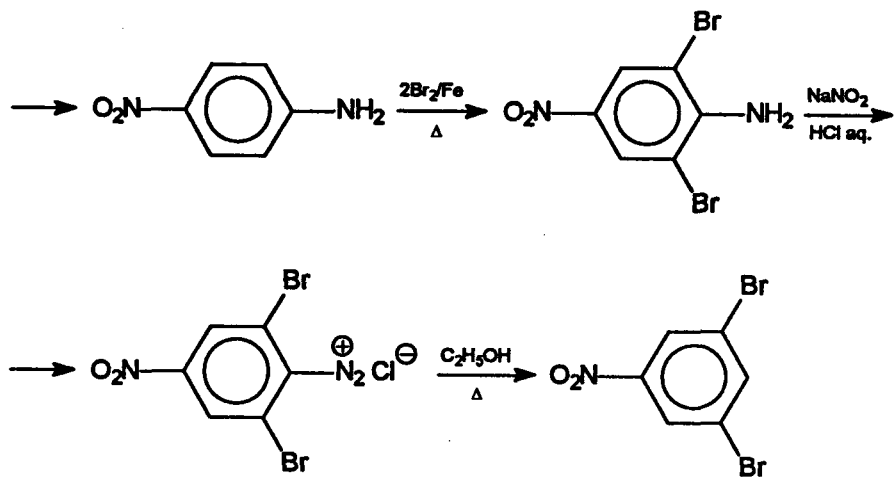


(otrzymany jak w punkcie (e))

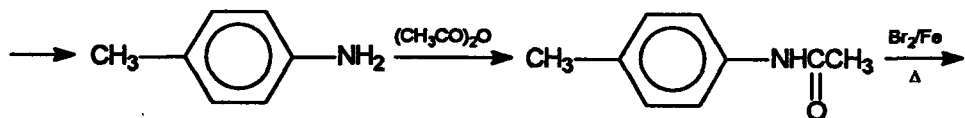
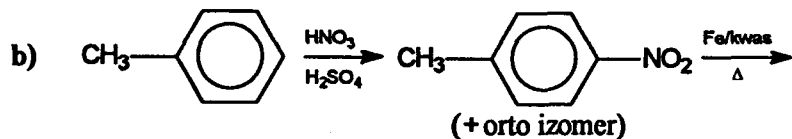
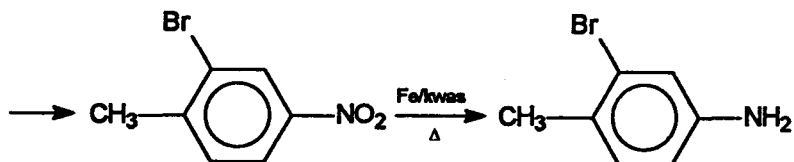
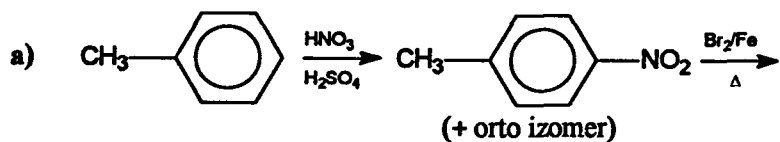


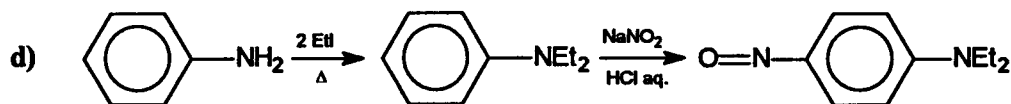
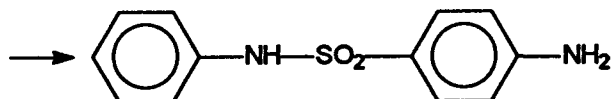
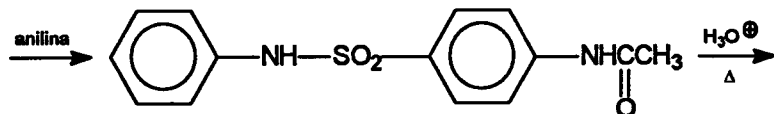
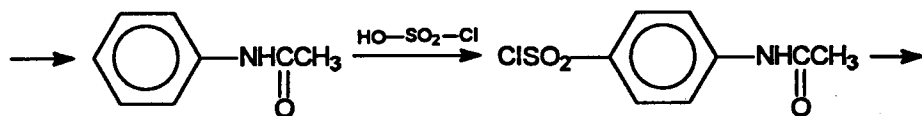
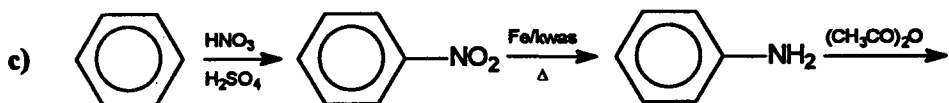
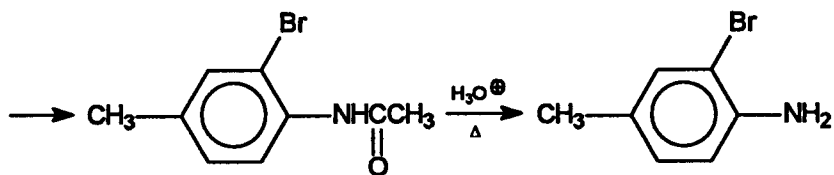
(otrzymany jak w punkcie (j))



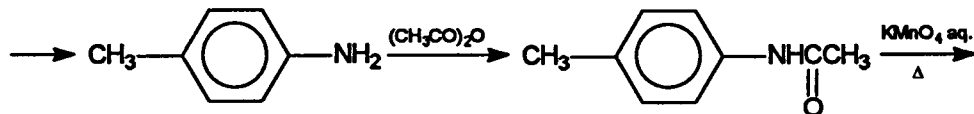
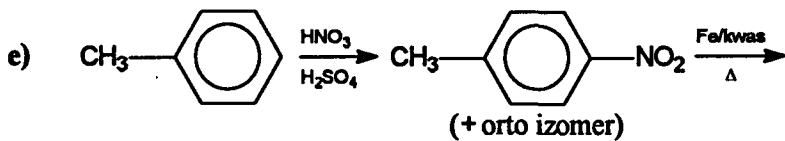


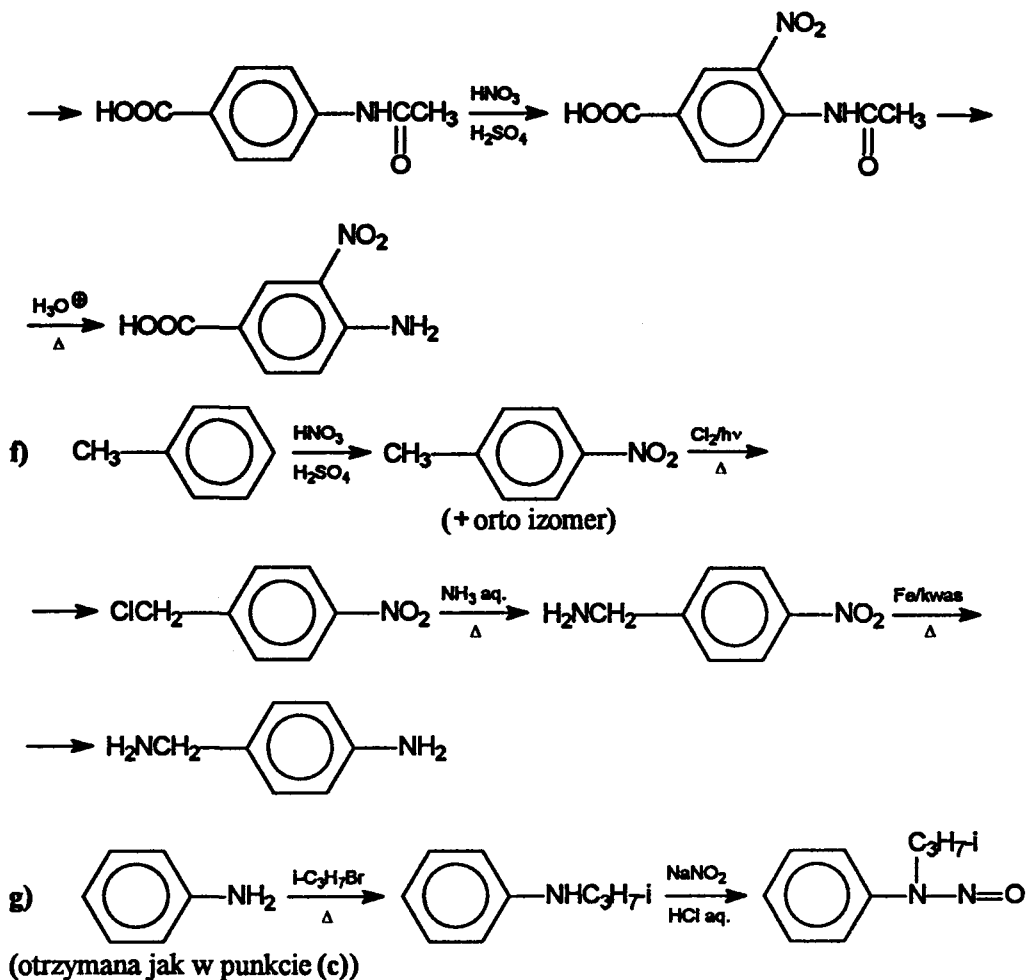
Zadanie 20



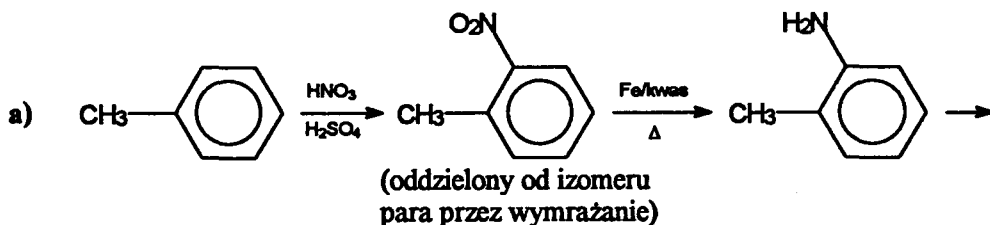


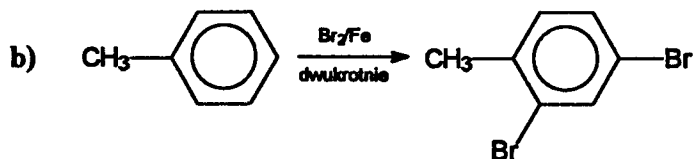
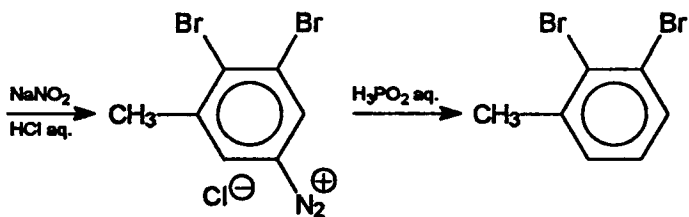
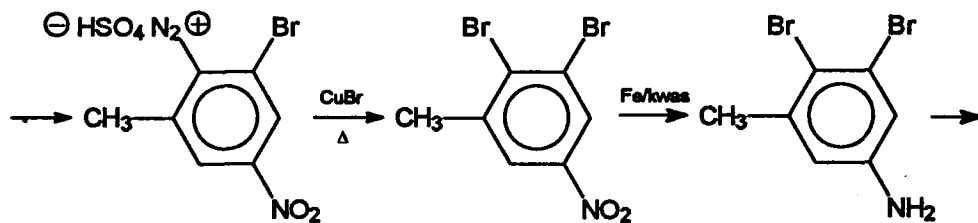
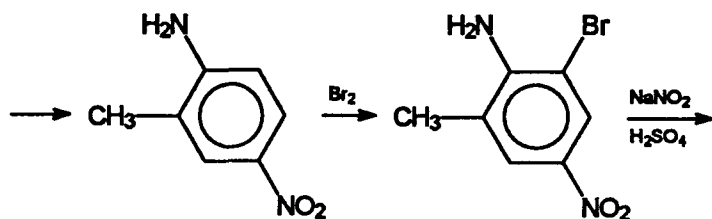
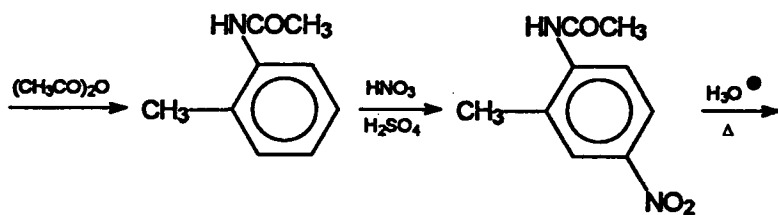
(otrzymana jak w punkcie (c))

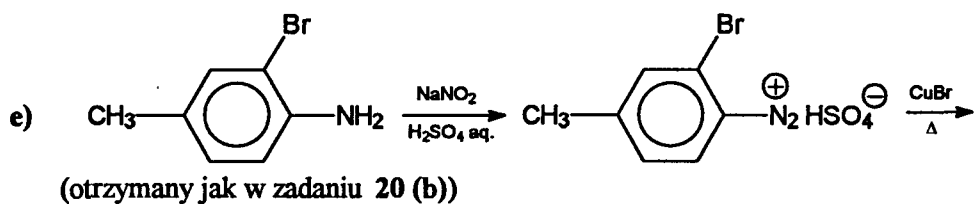
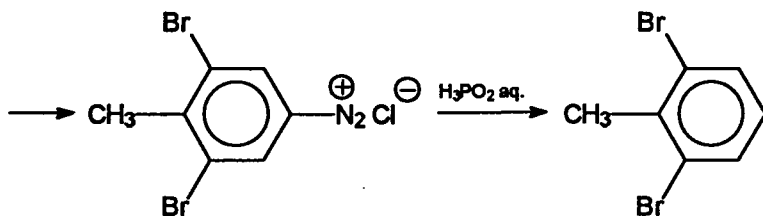
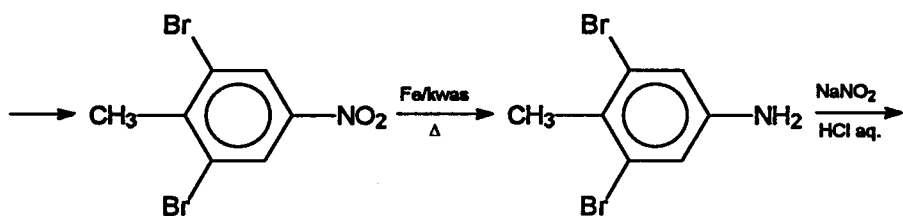
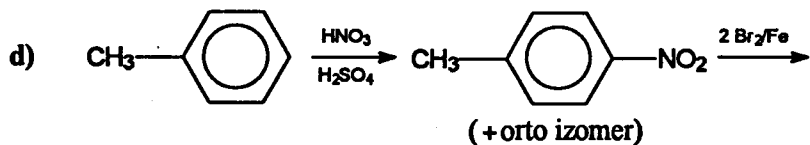
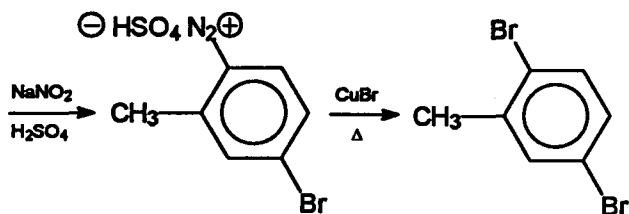
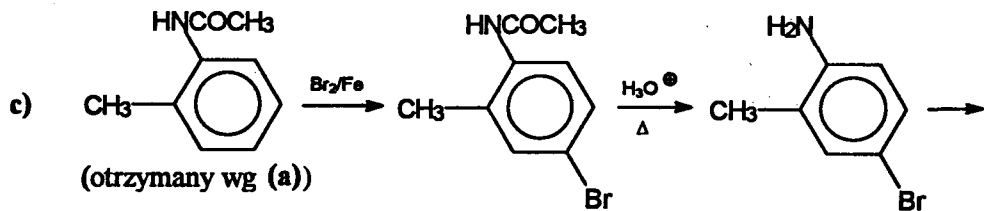


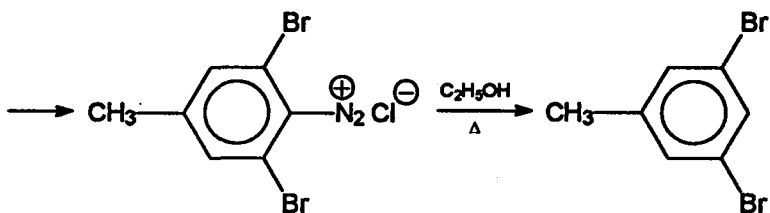
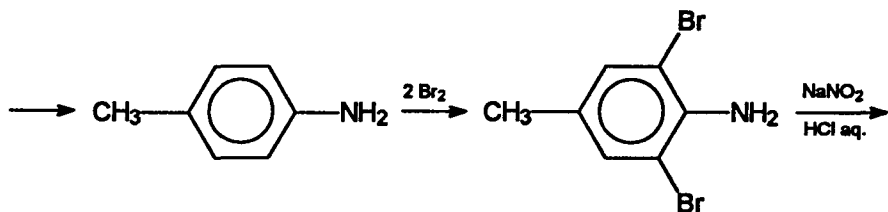
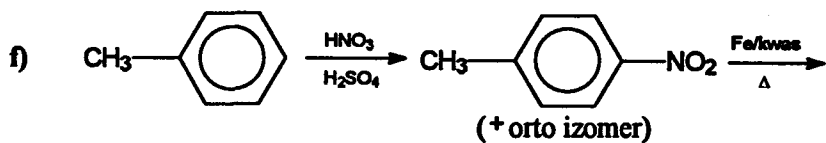
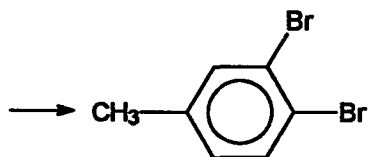


Zadanie 21

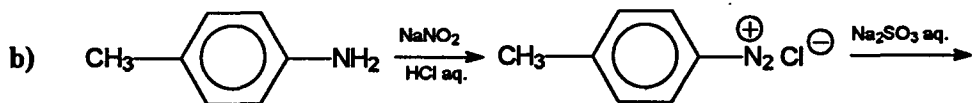
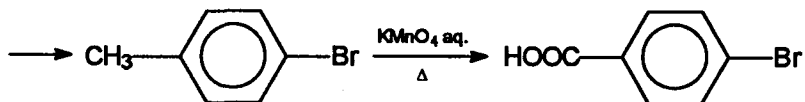
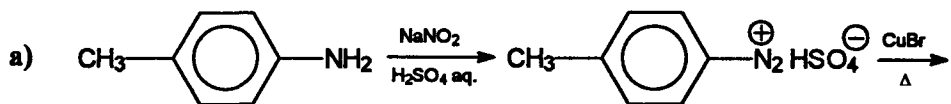


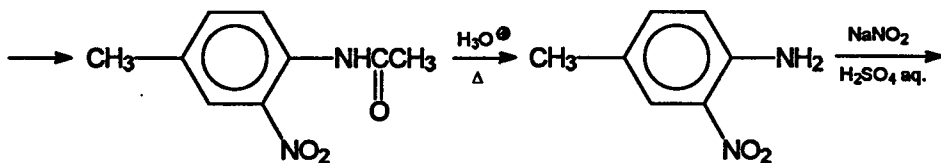
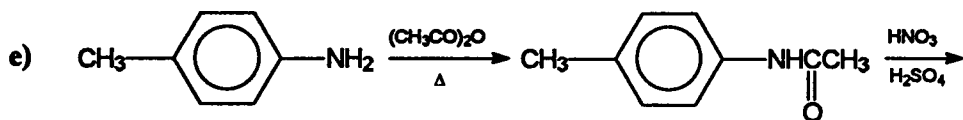
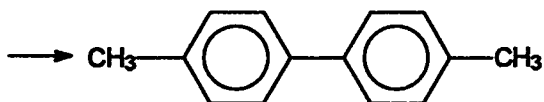
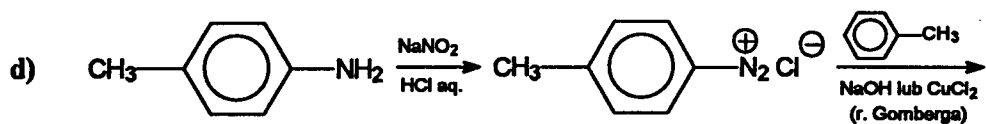
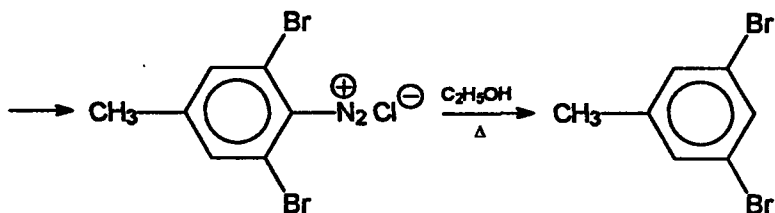
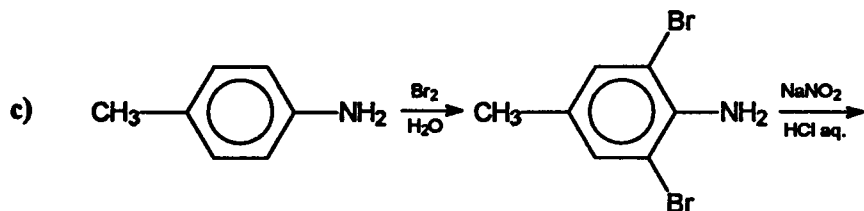
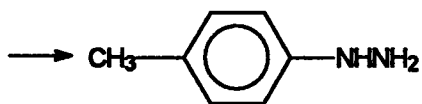


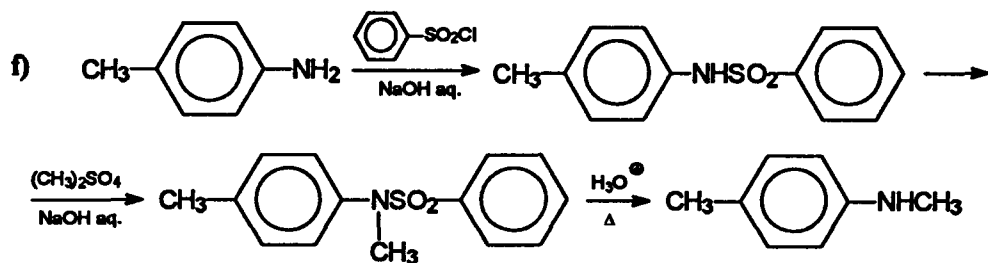
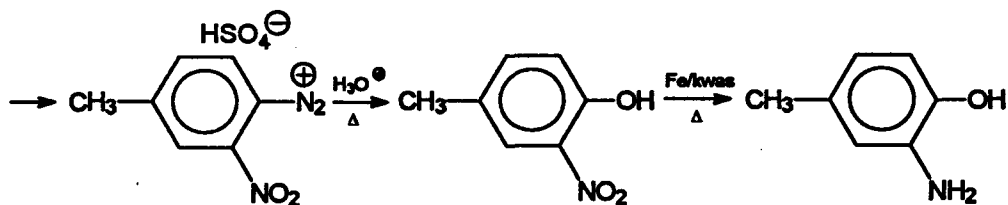




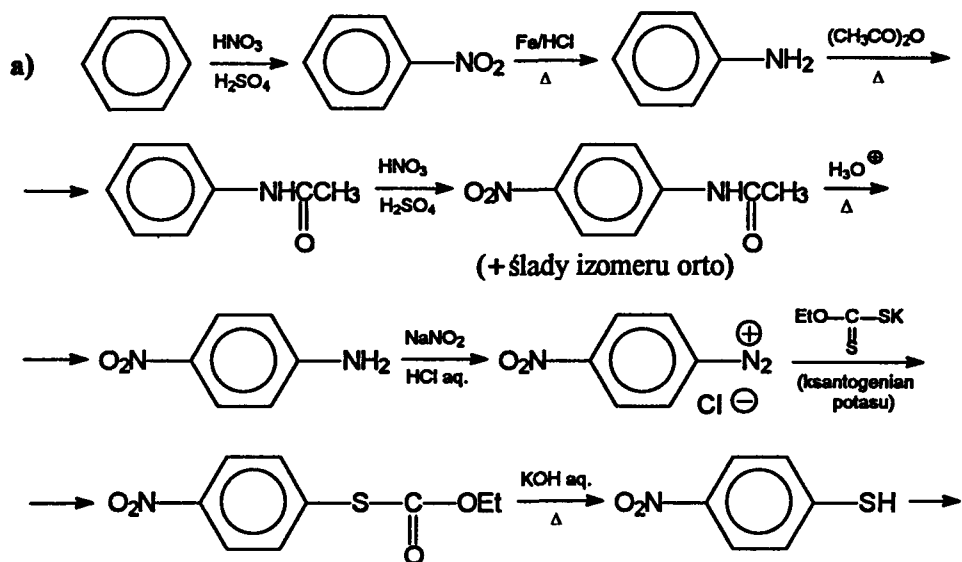
Zadanie 22

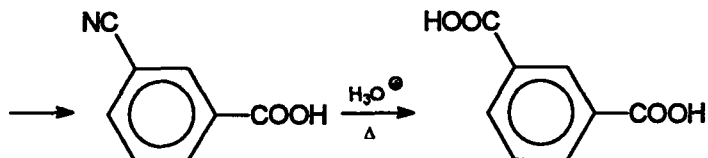
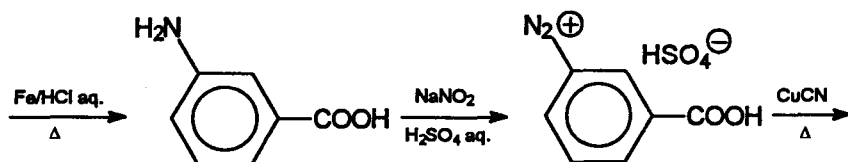
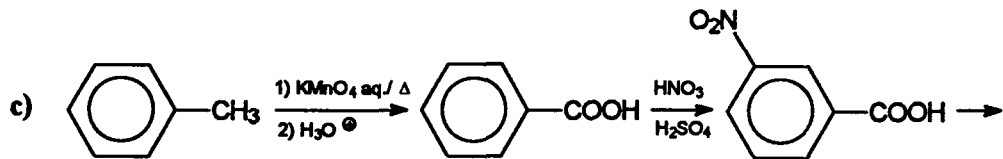
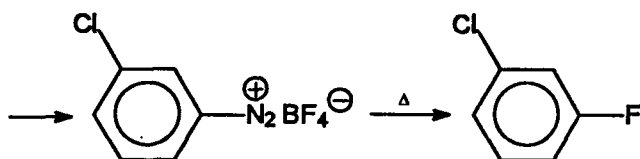
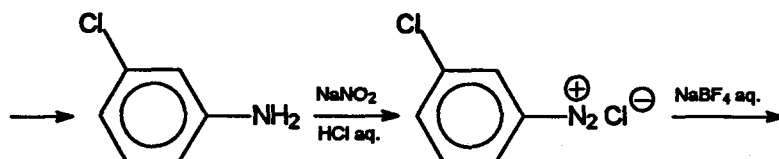
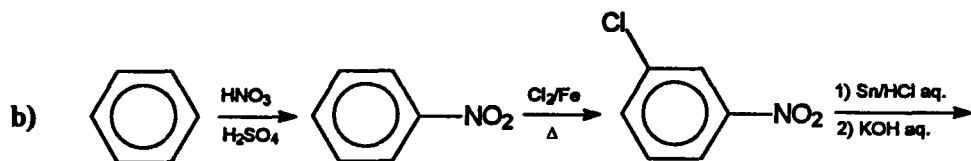
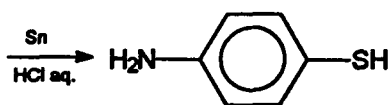


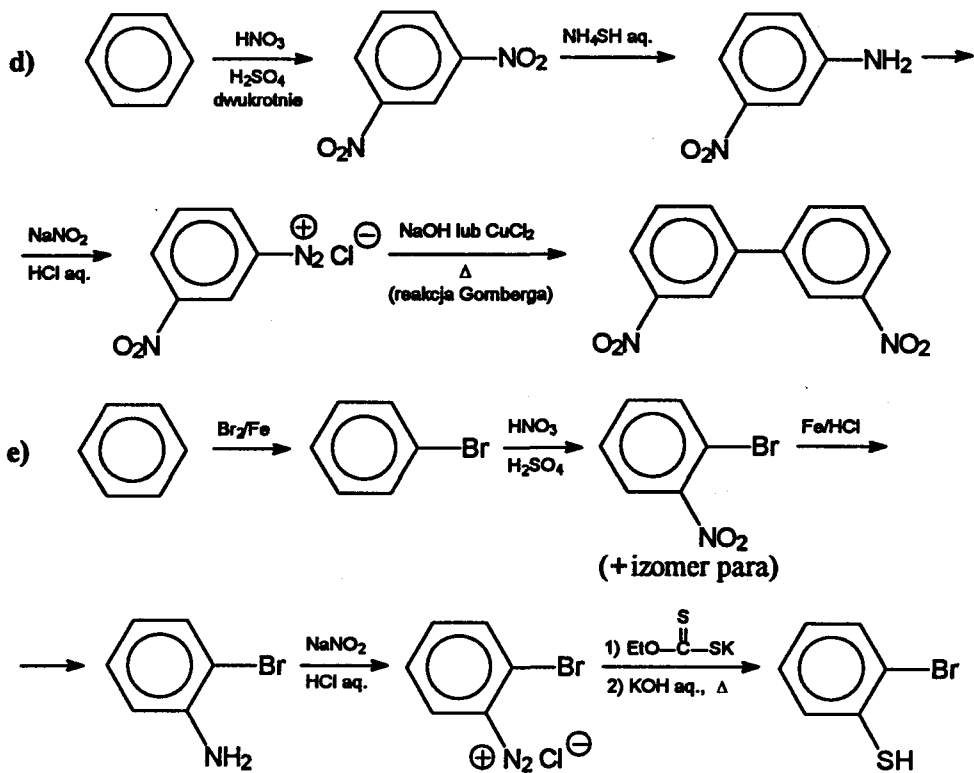




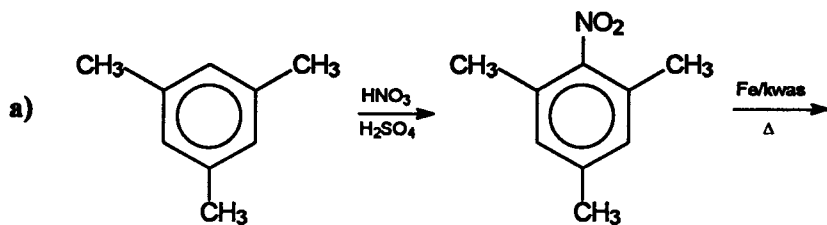
Zadanie 23

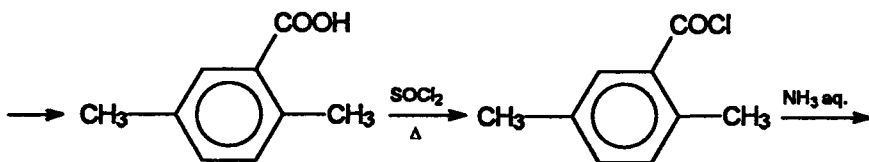
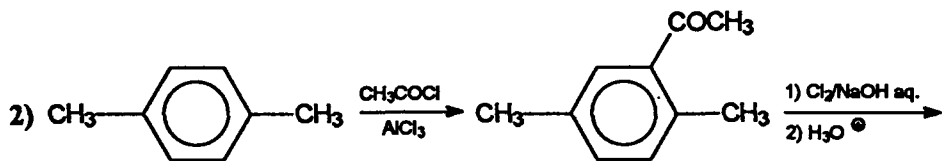
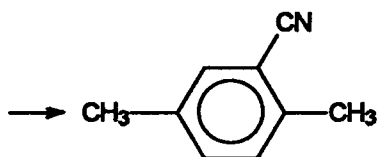
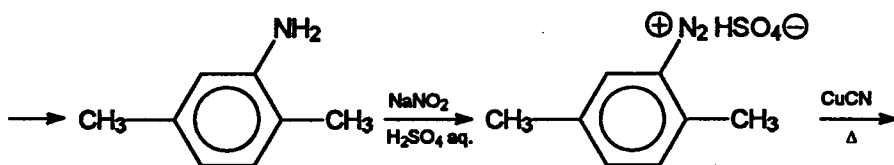
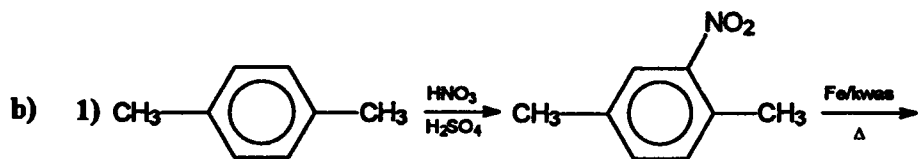
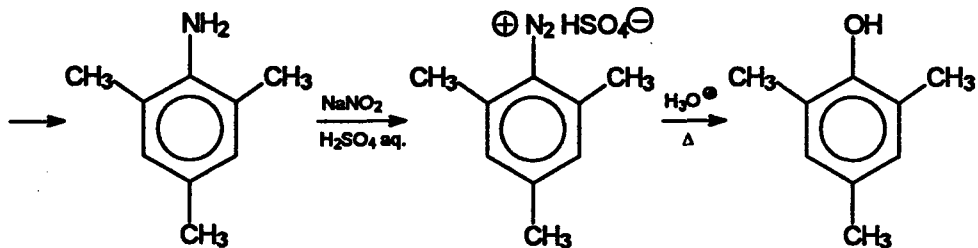


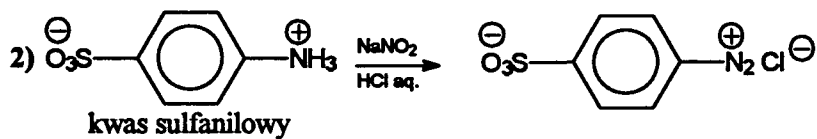
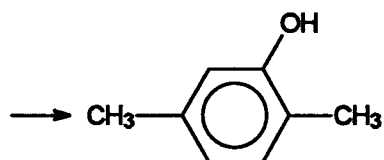
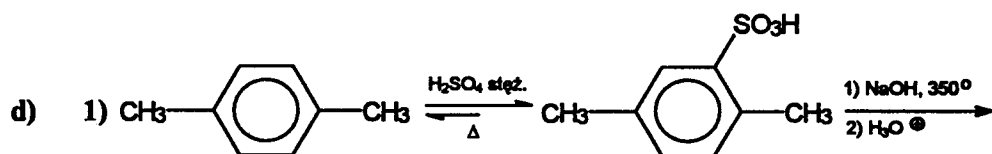
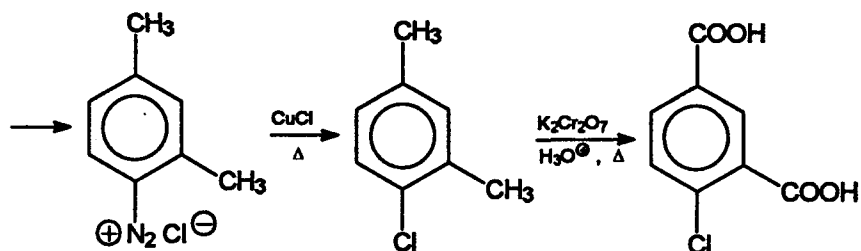
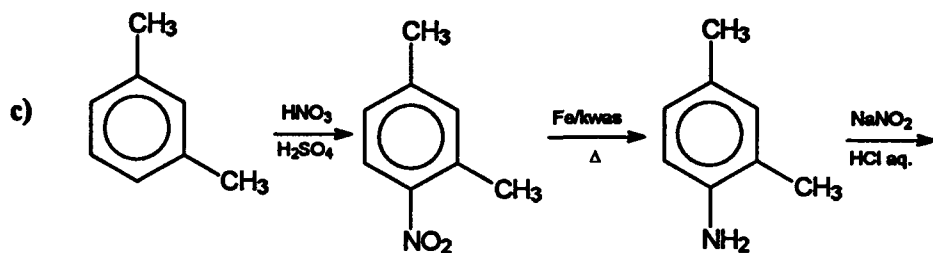
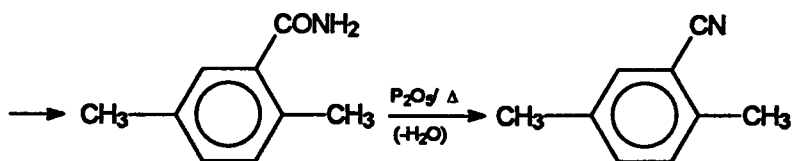


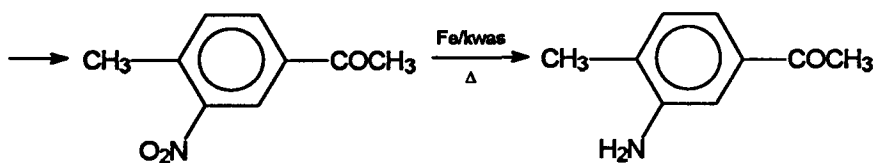
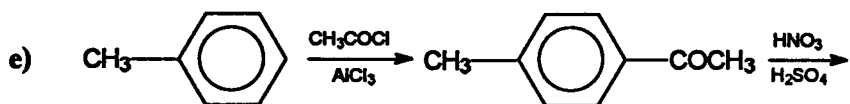
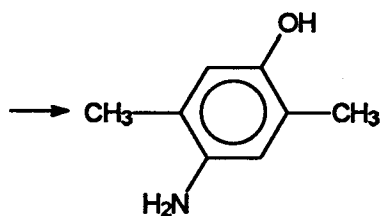
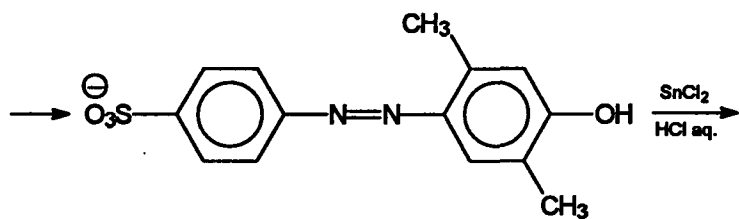
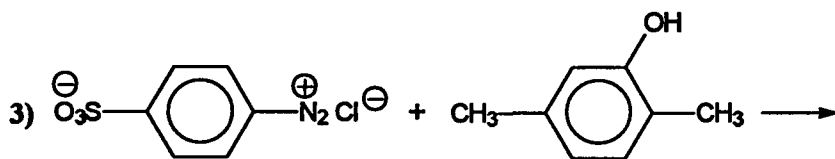


Zadanie 24

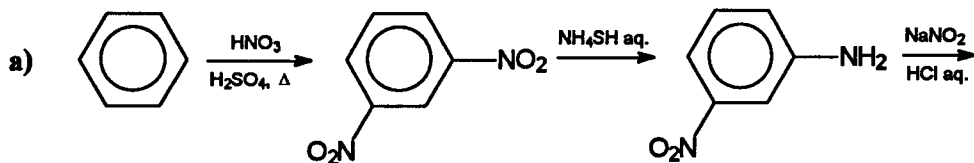


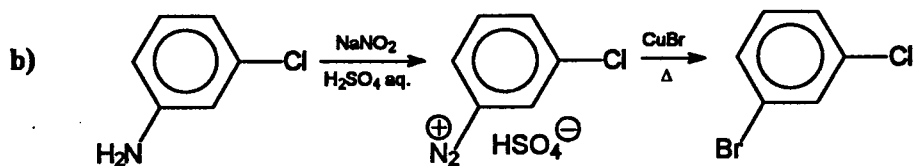
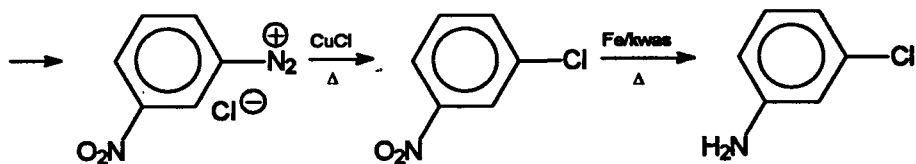




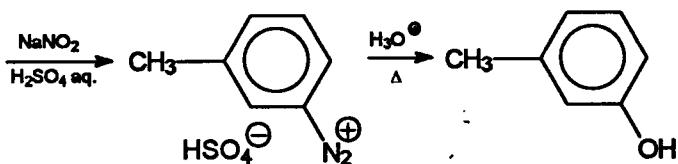
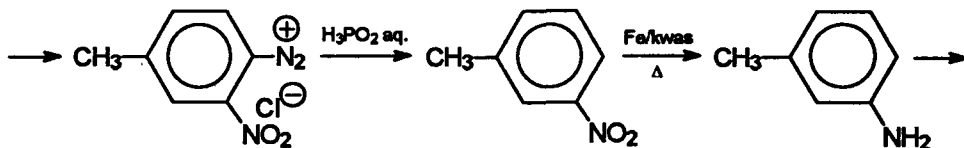
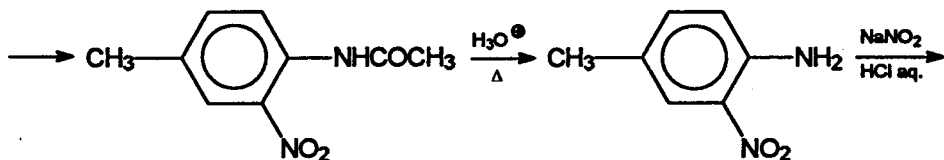
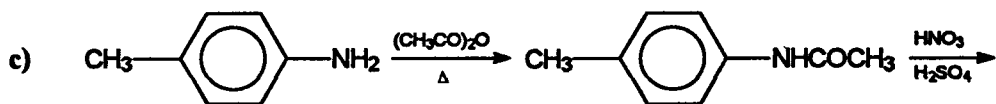


Zadanie 25

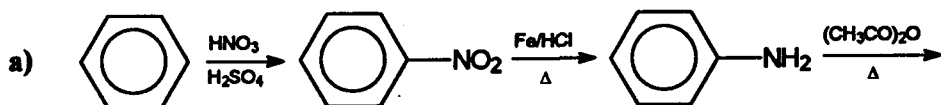


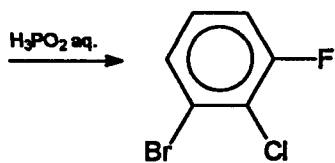
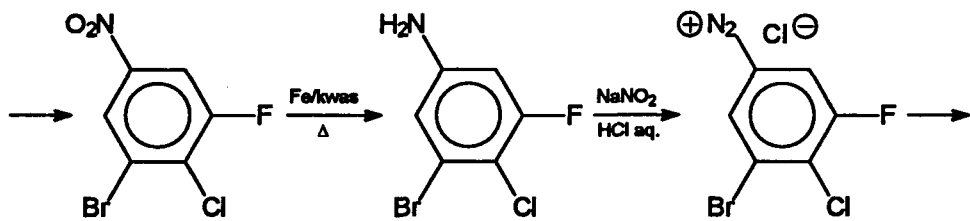
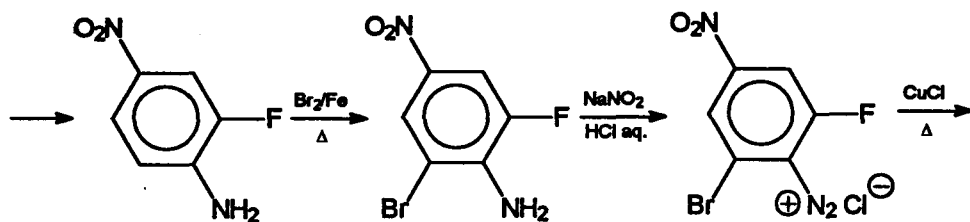
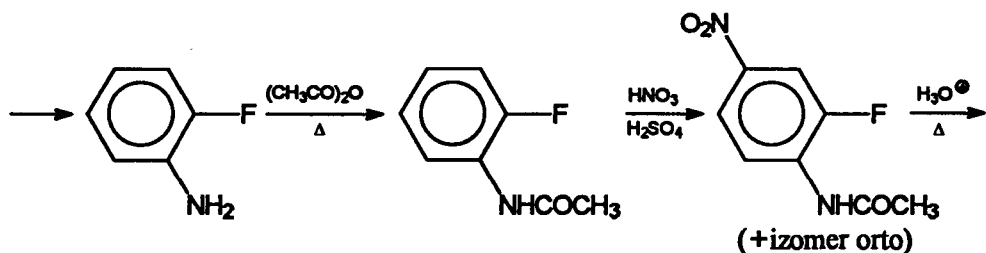
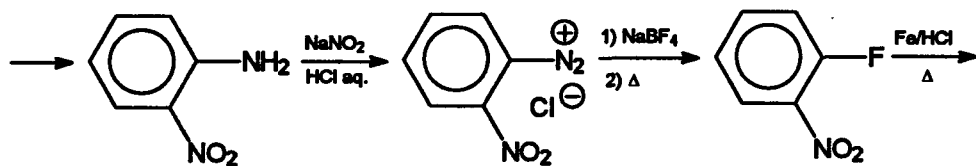
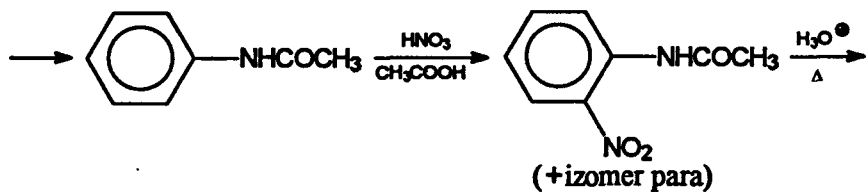


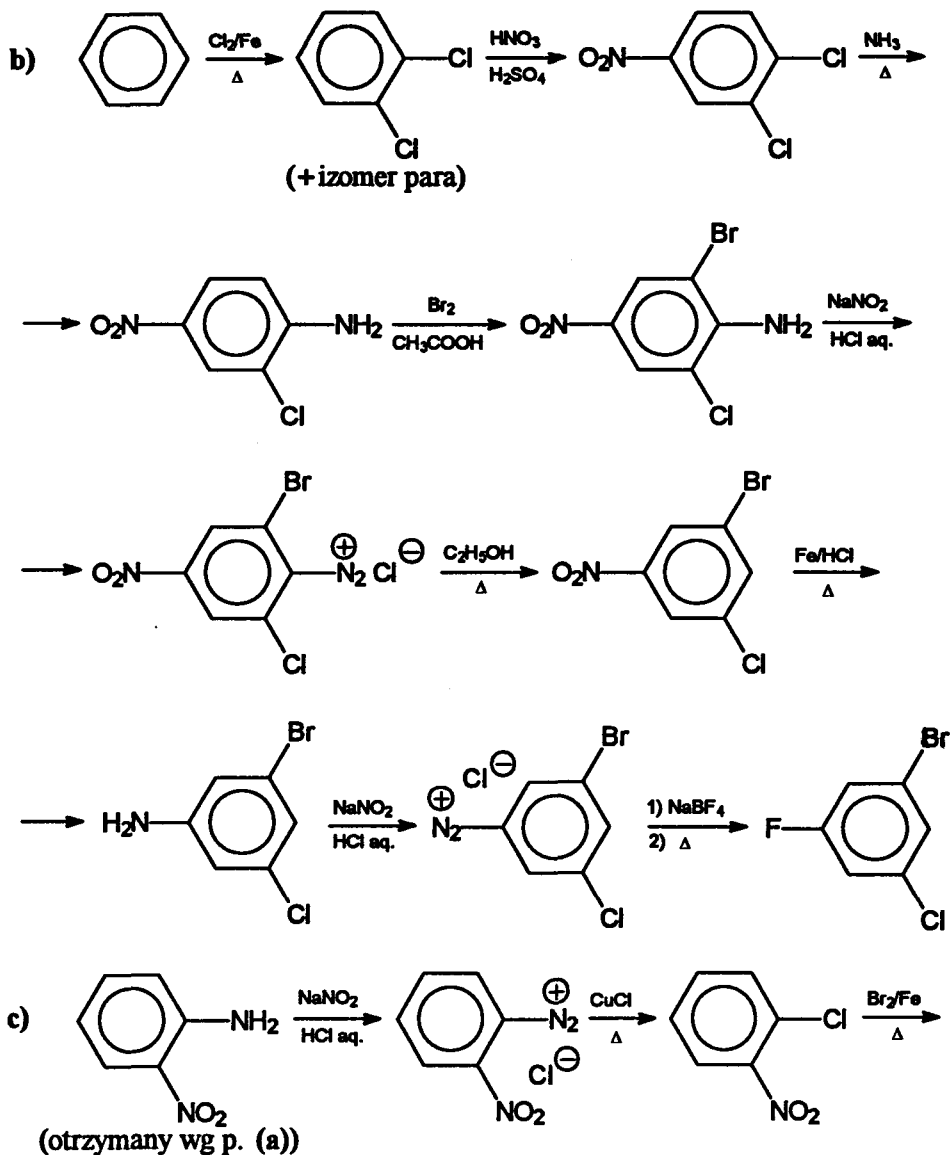
(otrzymany jak w punkcie (a))

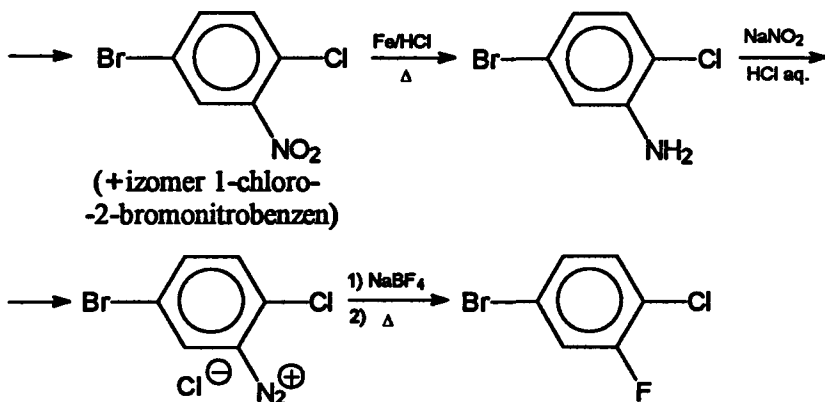


Zadanie 26

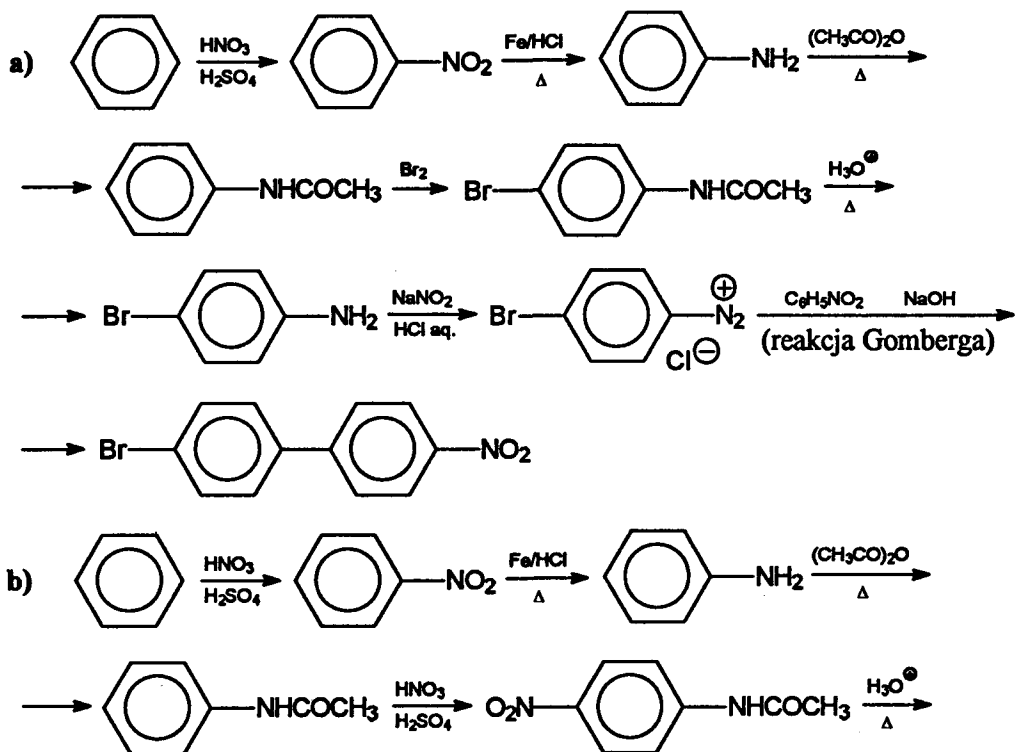


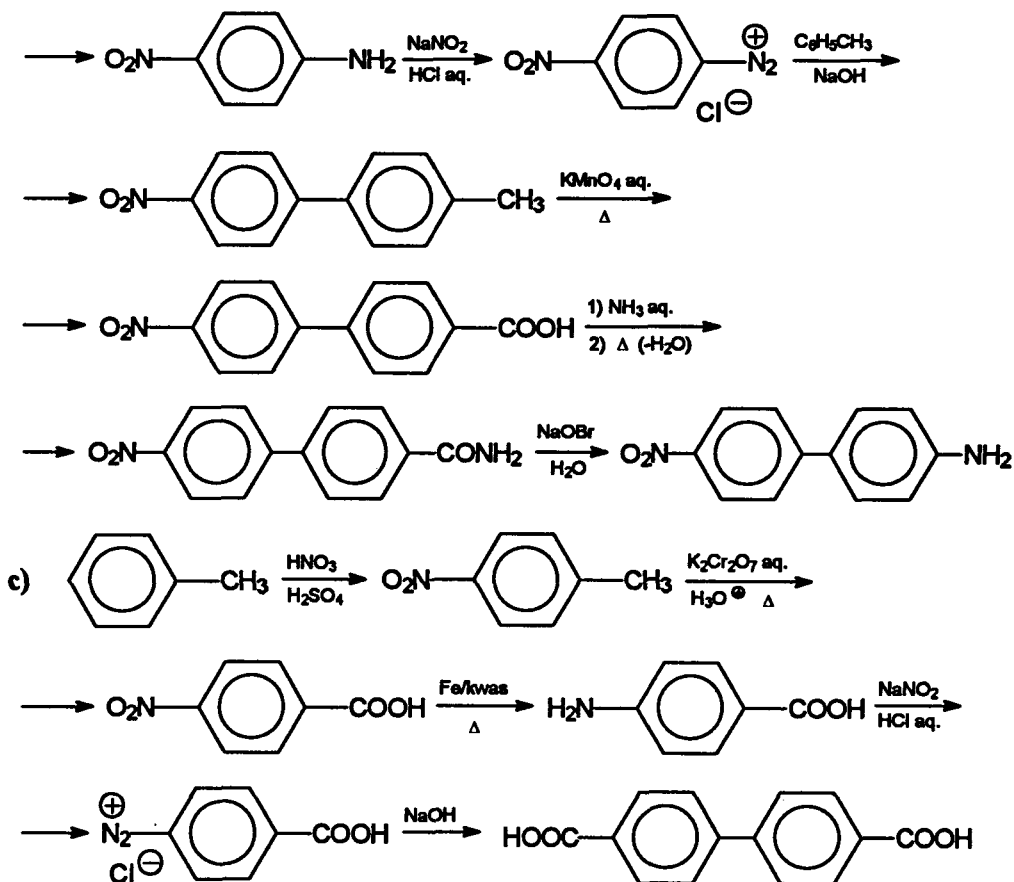




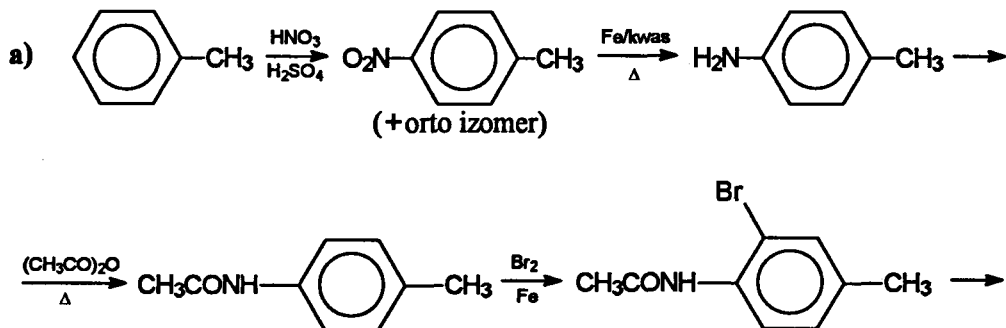


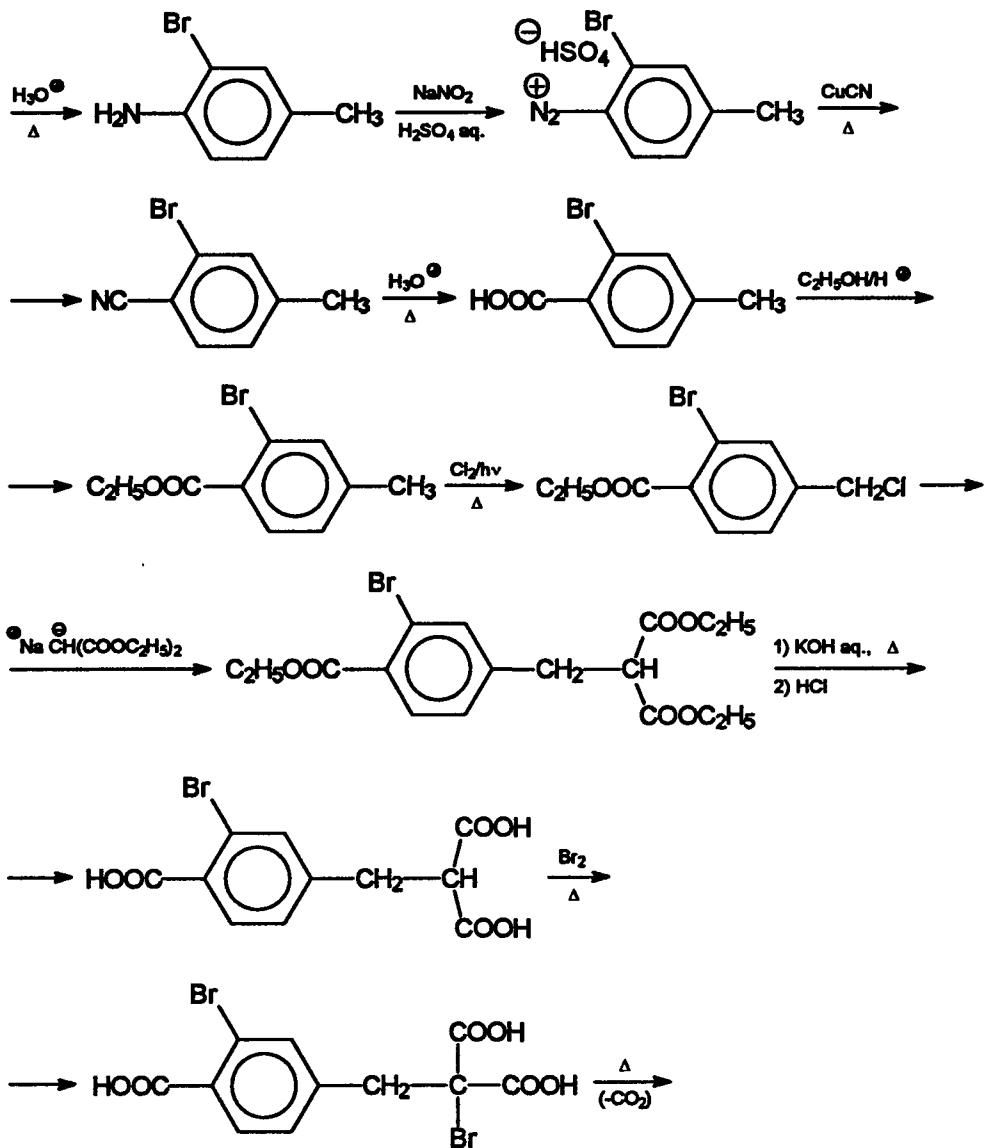
Zadanie 27

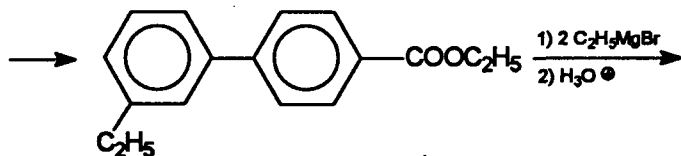
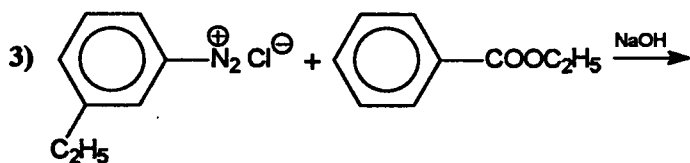
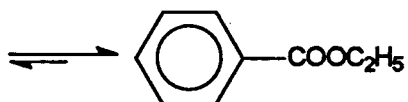
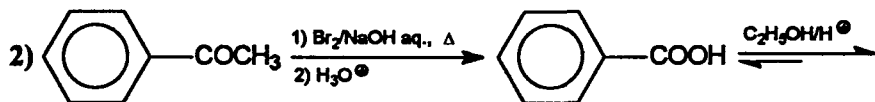
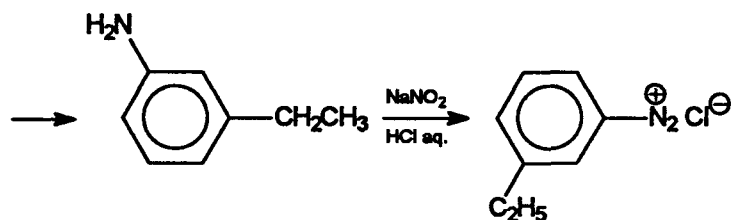
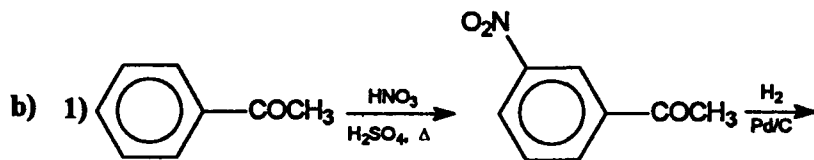
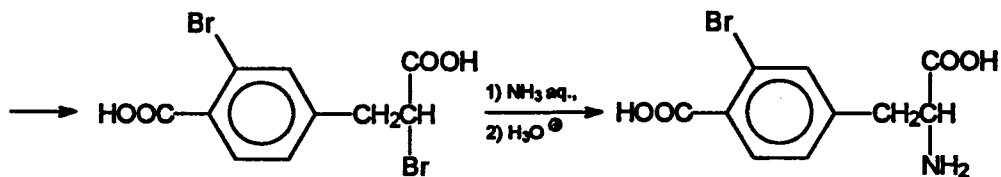


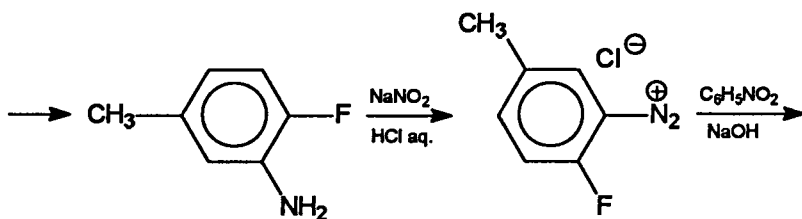
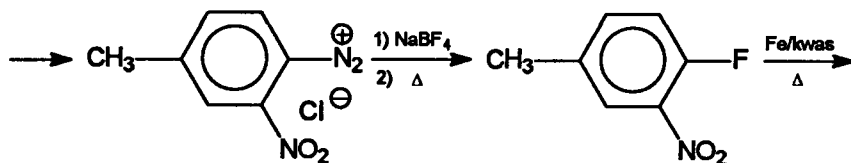
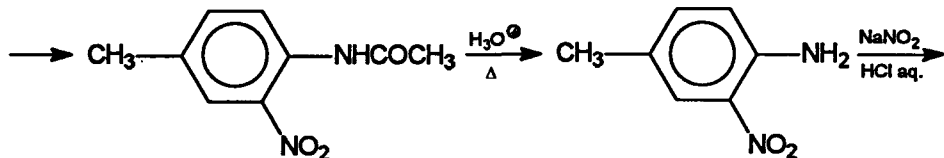
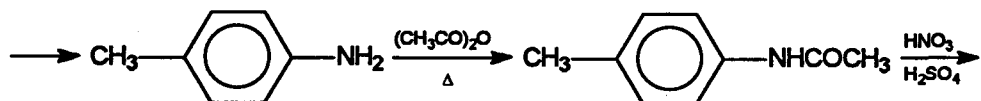
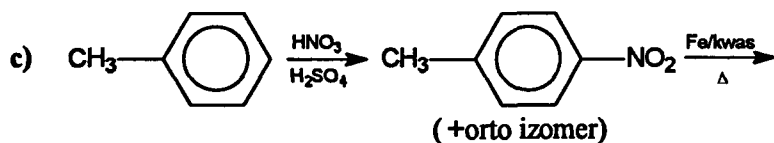
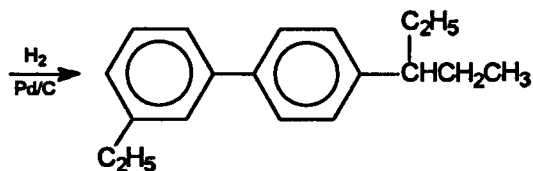
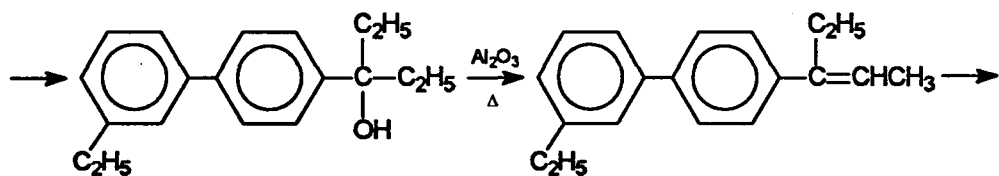


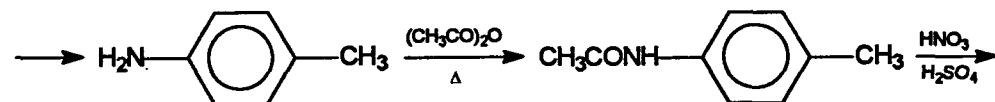
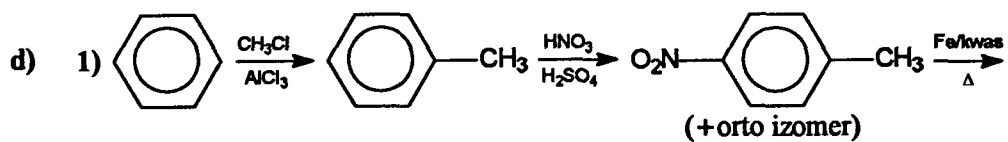
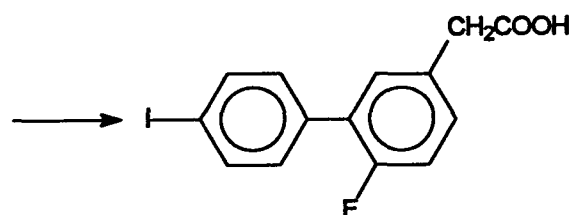
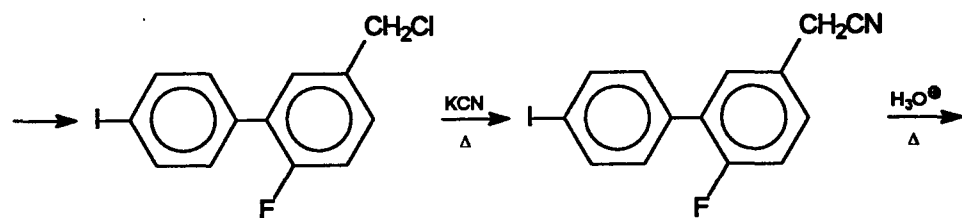
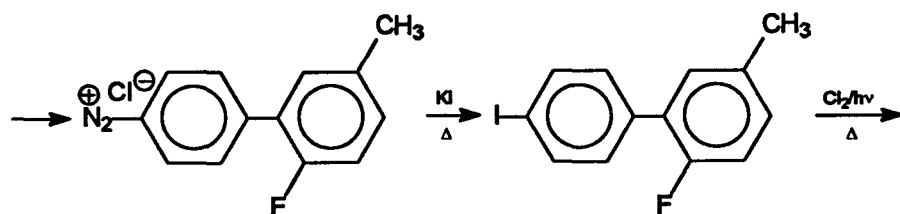
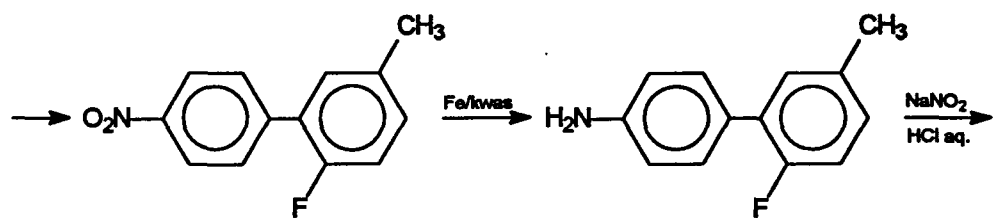
Zadanie 28

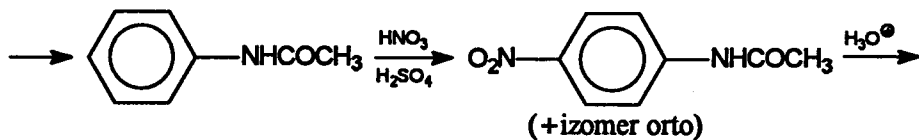
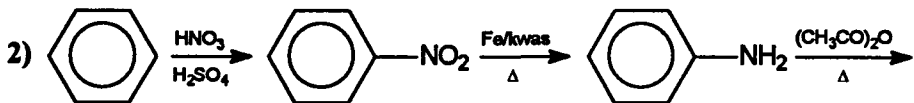
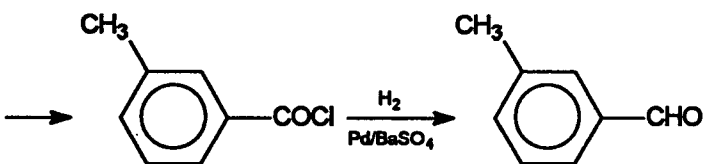
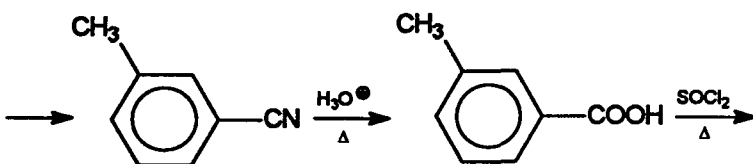
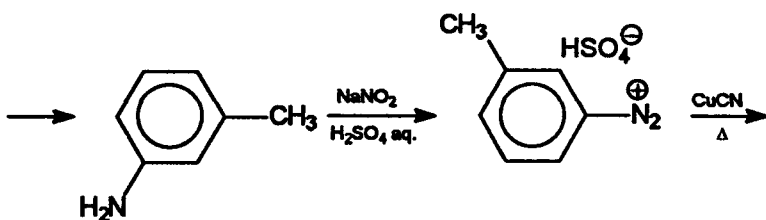
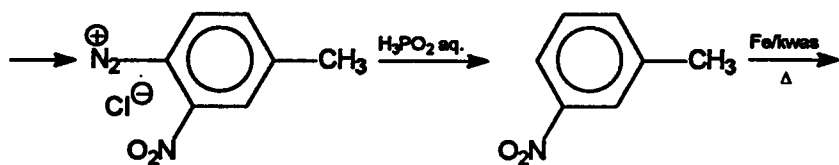
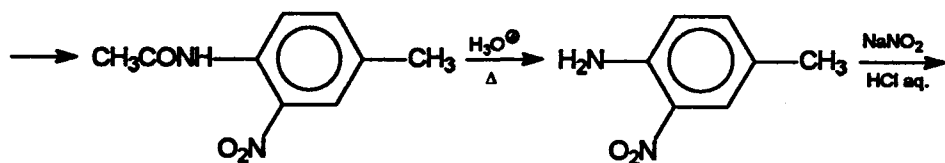


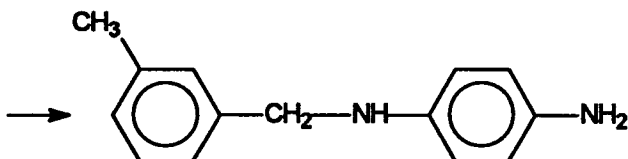
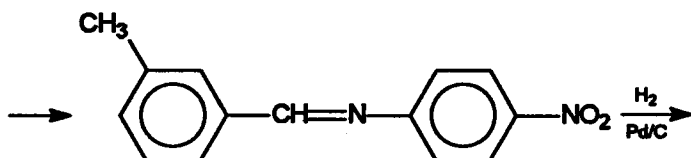
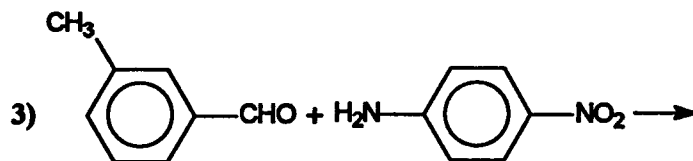
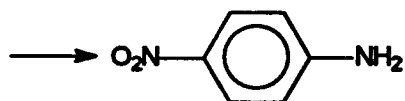




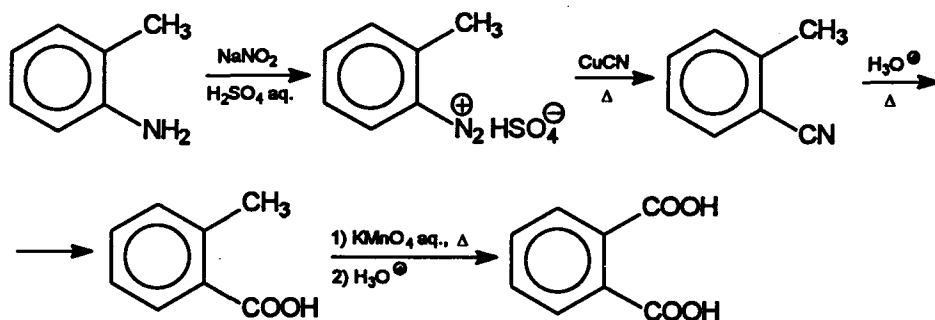






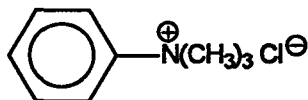


Zadanie 29



Zadanie 30

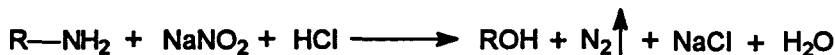
Warunki zadania spełnia chlorek trimetyloaniliniowy



Obecny w pierścieniu podstawnik jest tak silnie dezaktywującym w reakcjach podstawienia elektrofilowego, że praktycznie nie zachodzi reakcja bromowania. Odporność na utlenienie sugeruje pochodną aminy trzeciorzędowej, zaś wytrącanie się osadu AgCl w reakcji z AgNO₃ aq. ostatecznie przesądza strukturę związku (A) jako chlorku trimetyloaniliniowego.

Zadanie 31

Wydzielanie się azotu w reakcji badanej cieczy z kwasem azotawym (azotyn sodowy + kwas solny) świadczy o tym, że nie jest ona aminą aromatyczną, lecz najprawdopodobniej pierwszorzędową aminą alifatyczną R-NH₂:



Z danych liczbowych zadania można obliczyć ciężar cząsteczkowy wyjściowej aminy, a następnie ustalić jej budowę.

$$\begin{array}{rcl} \text{R-NH}_2 & \longrightarrow & \text{N}_2 \\ \text{M} & \longrightarrow & 22400 \text{ cm}^3 \\ 0,4 \text{ g} & \longrightarrow & 84 \text{ cm}^3 \end{array}$$

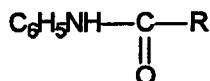
$$\text{M} = \frac{0,4 \times 22.400}{84} = 106,66 \approx 107$$

$$\text{stąd: R} = 107 - \text{NH}_2 = 107 - 16 = 91$$

Wartość ta odpowiada składowi sumarycznemu C₇H₇ (91), a zatem badana ciecz to benzyloamina C₆H₅CH₂NH₂.

Zadanie 32

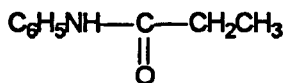
Z treści zadania wynika, że poszukiwana substancja jest anilidem o wzorze ogólnym:



Fragment R wynika z ogólnego wzoru sumarycznego substancji:

$$\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO} - \text{C}_7\text{H}_6\text{NO} = \text{C}_2\text{H}_5$$

Jest to więc grupa etylowa, a poszukiwana substancja to anilid kwasu propionowego:



Zadanie 33

Z faktu, że uwolniona z chlorowodoru (A), wolna amina (B) nie reaguje z bezwodnikiem octowym wynika, że jest to amina trzeciorzędowa $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$. Na podstawie danych analizy elementarnej chlorowodoru aminy (A) można obliczyć ciężar cząsteczkowy tego chlorowodoru:

$$\begin{array}{r} \text{RR}'\text{R}''\text{N}\cdot\text{HCl} \\ 35,5 \text{ ---- } 22,5\% \\ \text{M} \text{ ---- } 100\% \\ \text{M} = \frac{35,5 \times 100\%}{22,5} = 157,7 \end{array}$$

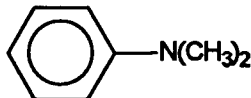
$$\text{Stąd: } \text{R} + \text{R}' + \text{R}'' = 157,7 - \text{N} - \text{HCl} = 107,2 \approx 107$$

Wartość ta odpowiada następującym resztom R, R' i R'':

$$\begin{array}{l} \text{R} = \text{fenyl (M. cz. = 77)} \\ \text{R}' = \text{R}'' = \text{metyl (M. cz. = 15)} \end{array}$$

$$\text{R} + \text{R}' + \text{R}'' = 77 + 15 + 15 = 107$$

Związek (B) jest więc N,N-dimetyloaniliną



Zadanie 34

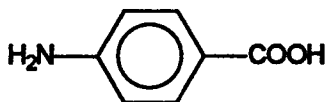
Z faktu, że prokaina rozpuszcza się w kwasach oraz ulega reakcji dwuazowania i sprzęgania wynika, że jest ona I-rzędową aminą aromatyczną.

Powolne rozpuszczanie prokainy podczas ogrzewania z roztworem wodnym NaOH sugeruje, że jest ona równocześnie pochodną kwasu, który w wyniku hydrolizy daje sól kwasu oraz rozpuszczalny w wodzie alkohol lub aminę.

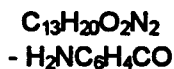
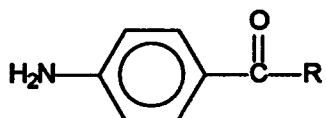
Wytrącanie się z warstwy wodnej związku (B) ($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$) o charakterze amfoterycznym skłania do wniosku, że jest to kwas zawierający jednocześnie grupę aminową



Obliczenia te oraz t.t. (185-186°C) wskazują, że związek (B) jest kwasem p-aminobenzoesowym



Z dotychczasowych rozważań wynika ogólny wzór prokainy

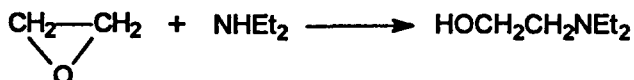


prokaina
reszta acylowa

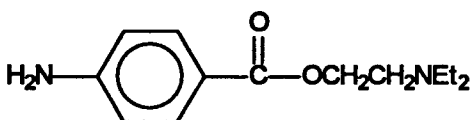


Aby stwierdzić jaką budowę ma grupa R, musimy rozszyfrować strukturę drugiego produktu hydrolizy prokainy tj. związku (A).

Z treści zadania wynika, że jest nim N,N-dietylo-β-aminoetanol

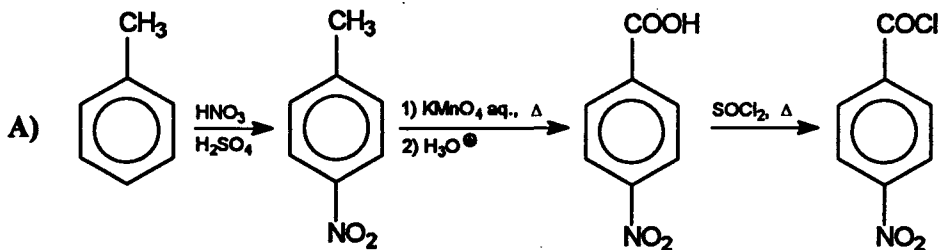


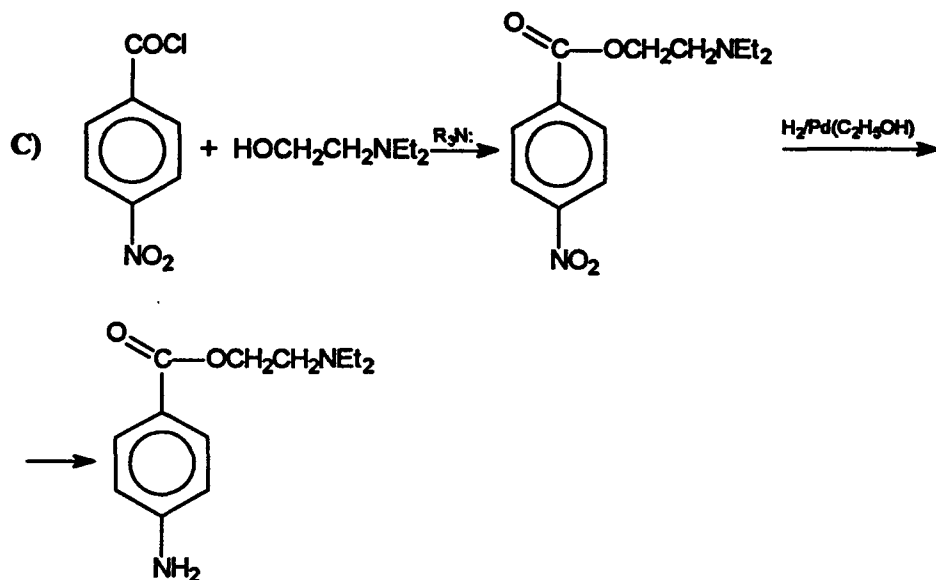
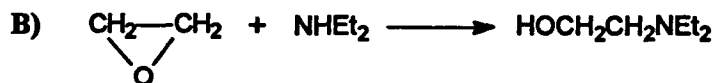
Reasumując dotychczasowe wnioski, można zapisać strukturalny wzór prokainy jako:



p-aminobenzoatan 2-dietyloaminoetylu

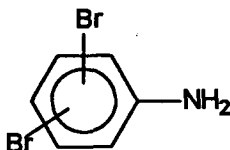
Prokainę można otrzymać z toluenu na następującej drodze:





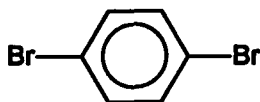
Zadanie 35

Z danych analizy elementarnej oraz z treści zadania wynika, że poszukiwany związek (A) jest najprawdopodobniej dibromopochodną aniliny o wzorze sumarycznym $C_6H_5Br_2N$ ($M = 251$)



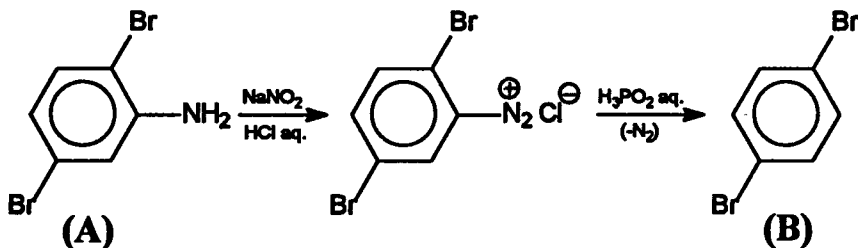
Położenie atomów bromu w pierścieniu aniliny wynika z analizy drugiej części tekstu zadania. Dwuazowanie związku (A), a następnie jego redukcja (deaminacja) daje związek (B) o zawartości 67,8% bromu. Ponadto związek (B) daje tylko jedną mononitropochodną.

Takie warunki spełnia jedynie p-dibromobenzen,



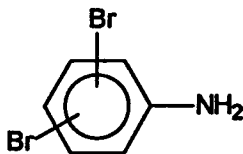
z którego można otrzymać tylko jedną mononitropochodną.

Poszukiwany związek (A) jest zatem 2,5-dibromoaniliną, bowiem tylko z niej w wyniku dwuazowania, a następnie redukcji można otrzymać p-dibromobenzen:



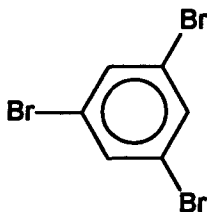
Zadanie 36

Z danych analizy elementarnej oraz z treści zadania wynika, że poszukiwany związek (A) jest najprawdopodobniej dibromopochodną aniliny o wzorze sumarycznym $C_6H_5Br_2N$ ($M = 251$)

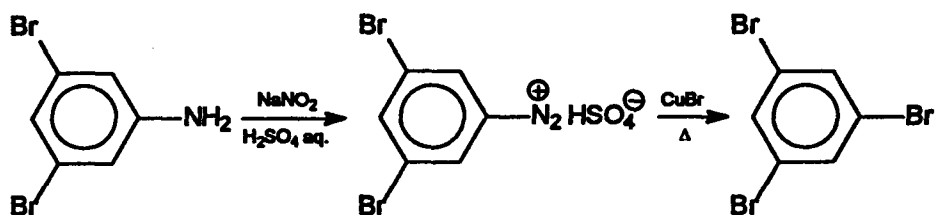


Położenie atomów bromu w pierścieniu określają warunki podane w dalszej części zadania.

Dwuazowanie związku (A), a następnie reakcja Sandmayera z $CuBr$ prowadzi do związku o zawartości 76,4% bromu, który poddany nitrowaniu daje tylko jedną mononitropochodną. Takie warunki spełnia tylko 1,3,5-tribromobenzen.

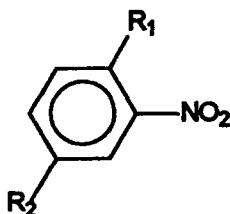


Poszukiwany związek (A) jest więc 3,5-dibromoaniliną, bowiem tylko z niej w wyniku dwuazowania, a następnie reakcji Sandmayera z CuBr można otrzymać 1,3,5-tribromobenzen.

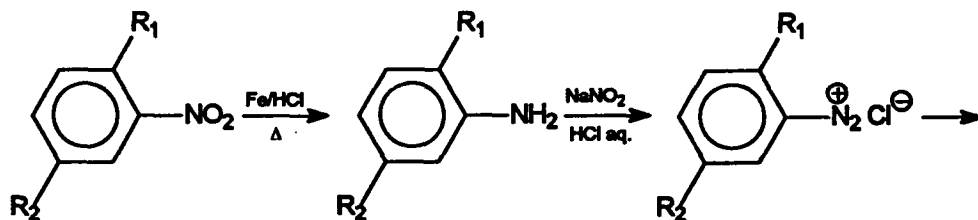


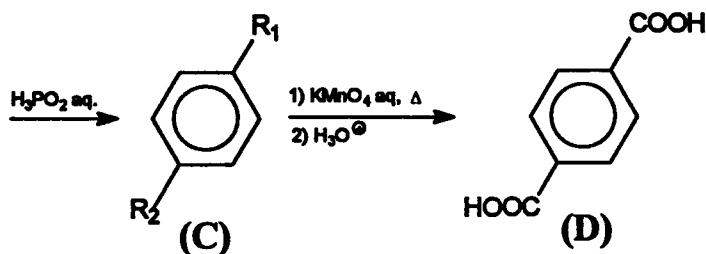
Zadanie 37

Z treści zadania wynika, że badany związek (A) jest najprawdopodobniej aromatyczną nitropochodną o wzorze ogólnym:



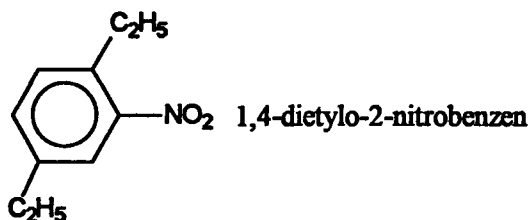
Położenie podstawników alkilowych R_1 i R_2 wynika z faktu, że po redukcji nitrozwiązku, dwuazowaniu powstałej tą drogą aminy i redukcji soli diazoniowej tworzy się węglowodór $C_{10}H_{14}$, który daje tylko jedną mononitropochodną,





podobnie jak kwas dikarboksylowy (D), który powstaje po utlenieniu związku (C). Z analizy wzorów sumarycznych przytoczonych w zadaniu wynika, że suma podstawników $\text{R}_1 + \text{R}_2$ ma skład C_4H_{10} .

Warunki zadania spełnia więc związek o wzorze:

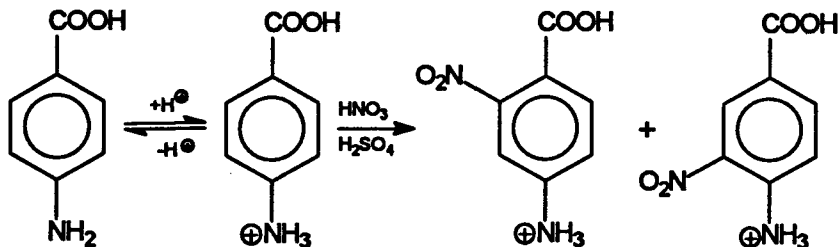


Zadanie 38

- a) Etap (A) jest mało prawdopodobny ze względu na brak selektywności utleniania przy pomocy KMnO_4 .

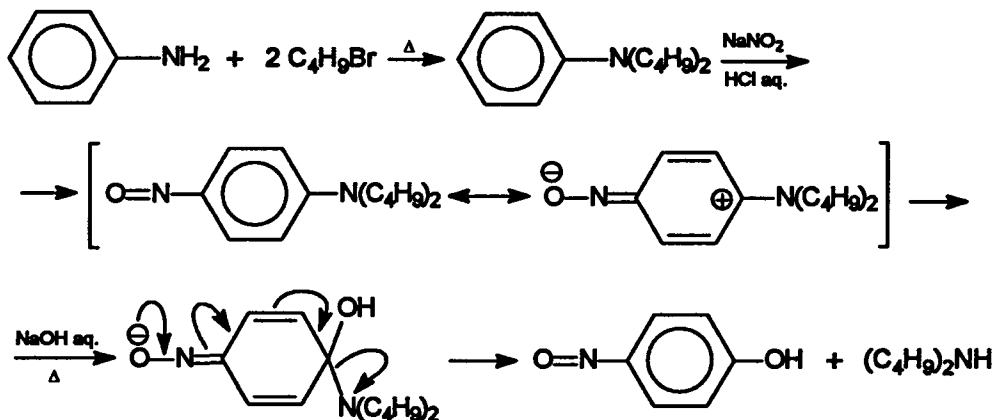
Aminy aromatyczne łatwo utleniają się pod wpływem silnych utleniaczy typu KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$ dając chinony lub chinonoiminy.

Etap (B) podobnie jak etap (A) jest mało prawdopodobny. Mieszanina nitrująca ma również własności utleniające i reakcja utleniania aminy aromatycznej będzie towarzyszyć reakcji elektrofilowego podstawienia aromatycznego ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$). Ponadto w środowisku kwaśnym grupa aminowa ulega protonowaniu i zmienia się jej wpływ kierujący..

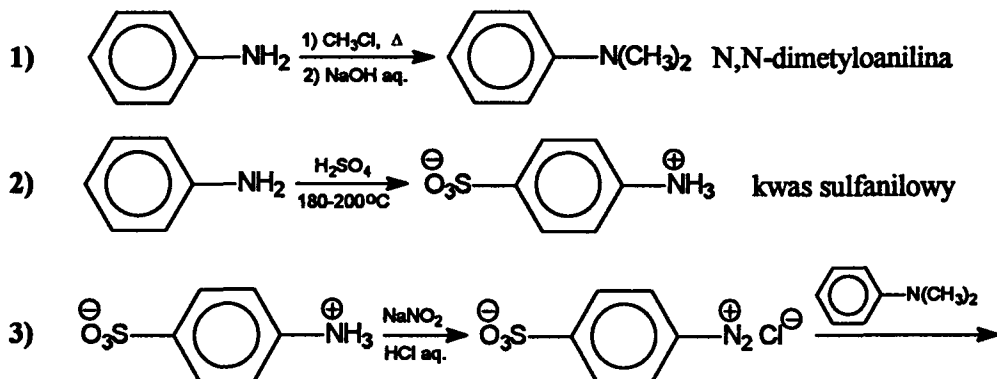


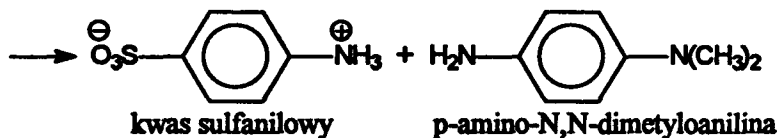
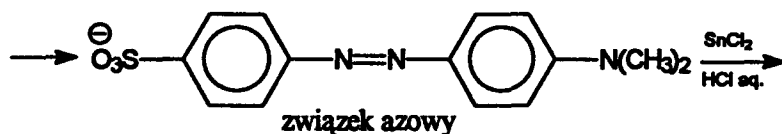
- b) Reakcja ta jest nieprawdziwa, ponieważ w warunkach hydrolizy kwasowej (HCl aq.) będzie ulegało rozszczepieniu cykliczne ugrupowaniu acetalowe.
- c) Etap (A) jest niemożliwy. W reakcjach Friedela-Craftsa obecne w pierścieniu aromatycznym podstawniki, które posiadają wolną parę elektronów (np.: -NH_2) koordynują z AlCl_3 uniemożliwiając w ten sposób reakcję alkilowania.

Zadanie 39



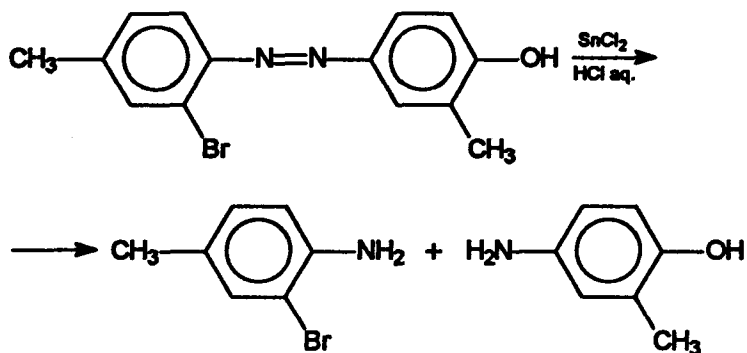
Zadanie 40



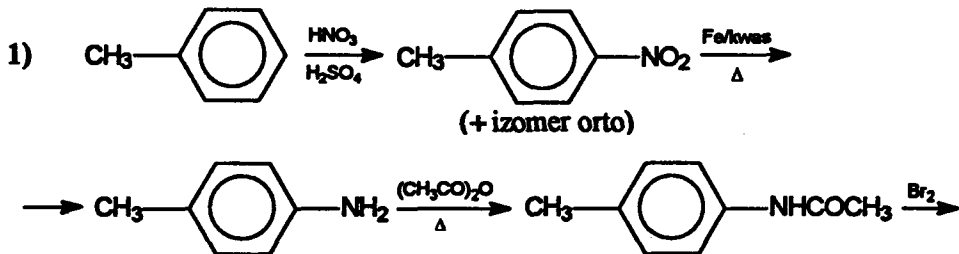


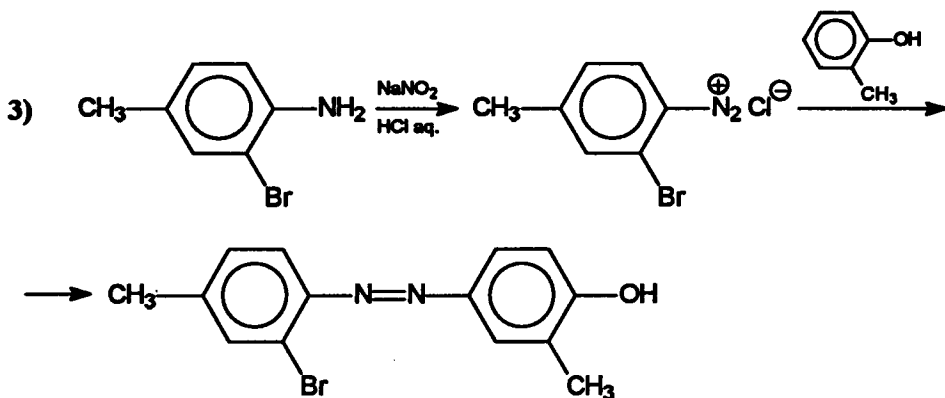
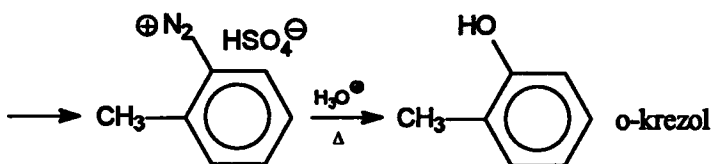
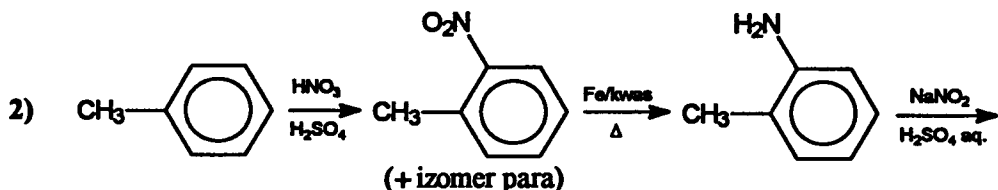
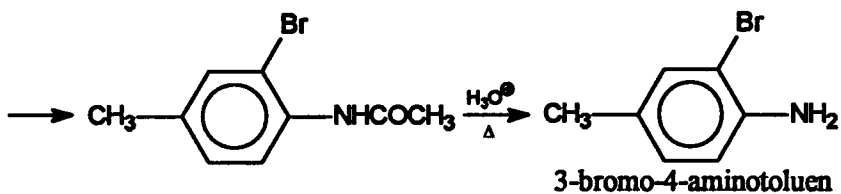
Wybór kwasu sulfanilowego jako reagenta wynika z jego łatwej rozpuszczalności w wodnych roztworach zasad, co ułatwia wyodrębnienie p-amino-N,N-dimetyloaniliny w ostatniej fazie syntezy.

Zadanie 41



Synteza:

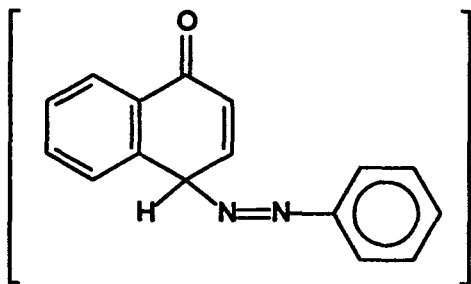




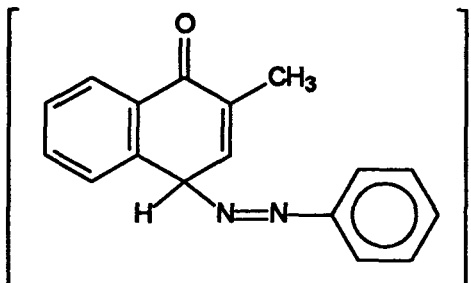
Zadanie 42

Reakcje amin aromatycznych z kwasem azotawym, generowanym z azotynu sodowego można rozważać jako reakcje elektrofilowego podstawienia na atomie azotu lub węgla. Odczynnikiem nitrującym jest cząsteczka trójtlenku azotu tworząca się wg. równania:

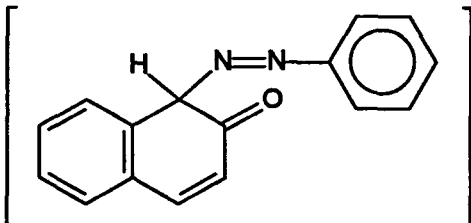




b) w przypadku 2-metylo-1-naftolu:

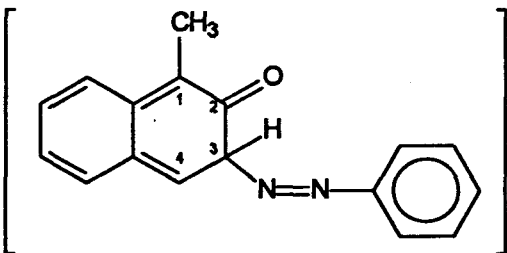


c) w przypadku 2-naftolu:



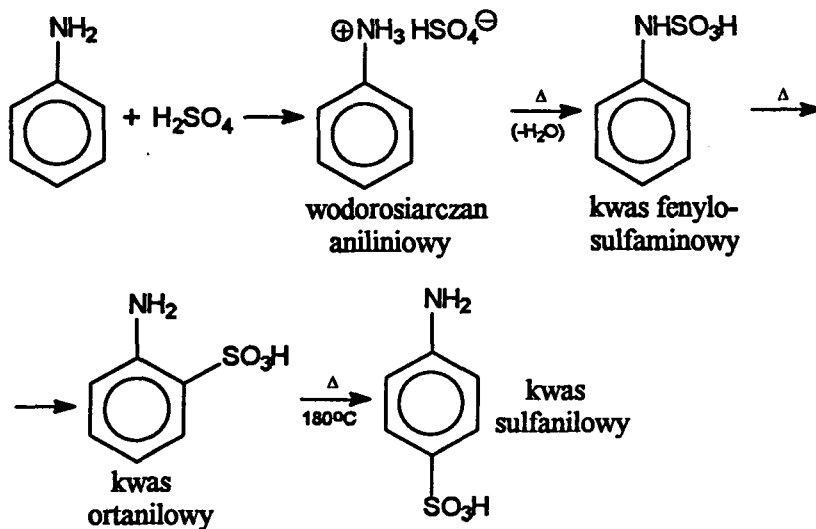
W przypadku 1-metylo-2-naftolu sprzężenie nie zachodzi w ogóle ponieważ nie ma wtedy takiej wolnej pozycji orto lub para (w tym samym pierścieniu), w której podstawienie dawałoby σ -kompleks odpowiednio dobrze stabilizowany.

Np.: podstawienie w pozycji (3) musiałoby prowadzić do utworzenia σ -kompleksu, w którym aromatyczna struktura lewego pierścienia zostałaby zakłócona:

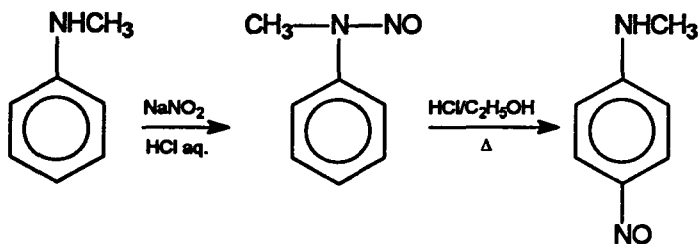


Zadanie 44

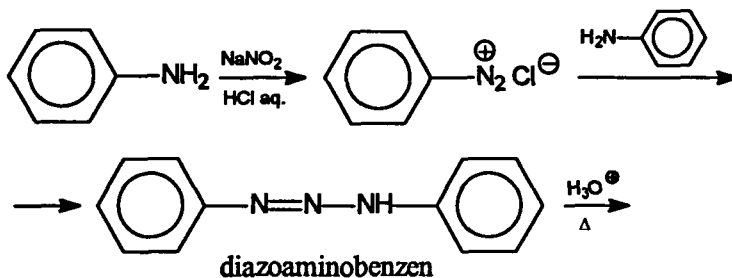
a) przegrupowanie wodorosiarczanu aniliny na kwas sulfanilowy:

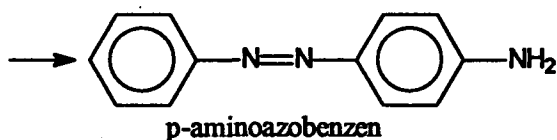


b) przegrupowanie N-nitrozo-N-metyloaniliny na p-nitrozo-N-metyloanilinę:



c) przegrupowanie diazoaminobenzenu na p-aminoazobenzen:

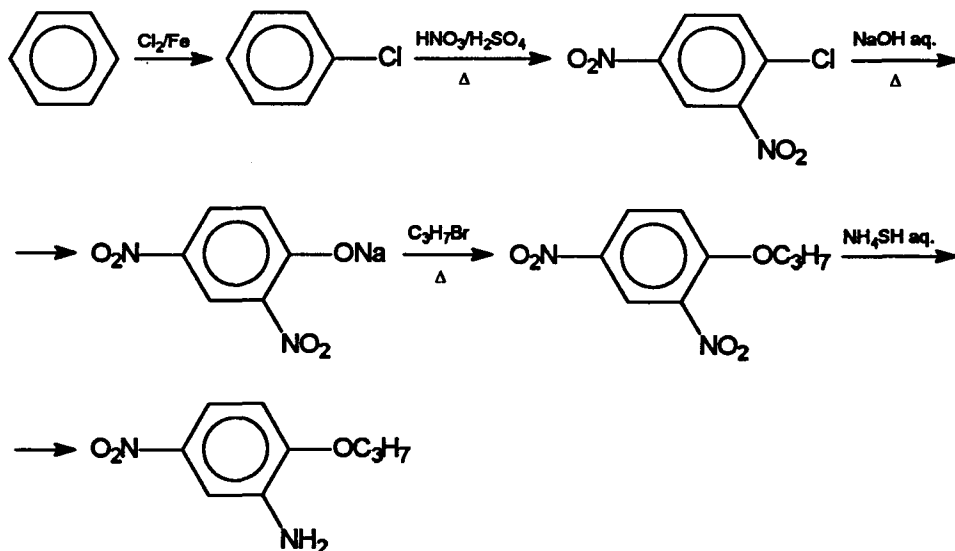




Zadanie 45

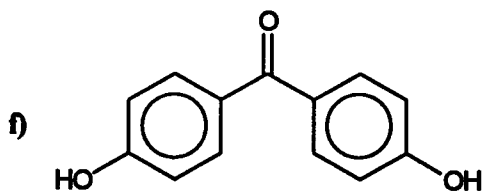
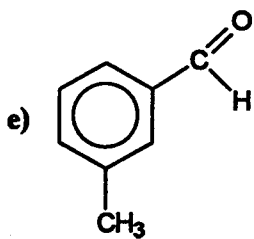
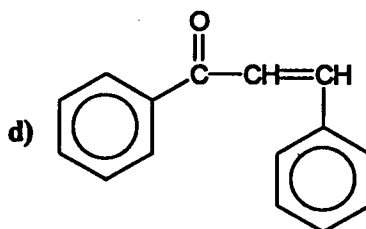
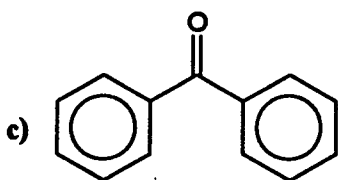
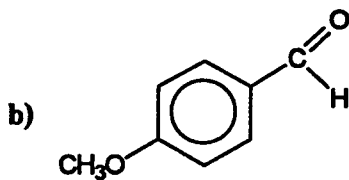
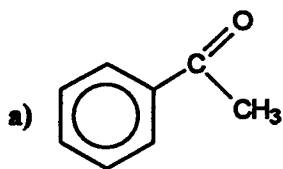
- a) (A) - podstawienie nukleofilowe S_N2
 (B) - aromatyczne podstawienie elektrofilowe S_EAr
 (C) - aromatyczne podstawienie nukleofilowe S_NAr
- b) Na początku oddziela się sól trietyloaniliniową przez ekstrakcję surowej mieszaniny produktów przy pomocy wody. Anilinę i N-etyloanilinę wiąże się przez reakcję z chlorkiem kwasu benzenosulfonowego. Požadany produkt tj. dietyloanilina nie reaguje z tym odczynnikiem i może być wyekstrahowana z mieszaniny przy pomocy rozcieńczonego kwasu solnego.

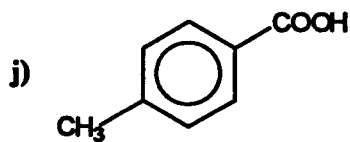
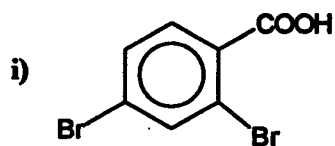
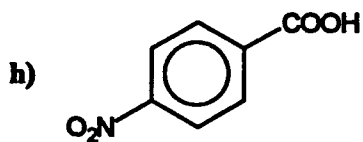
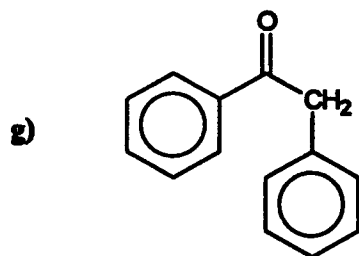
Zadanie 46



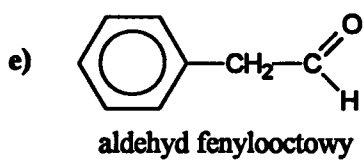
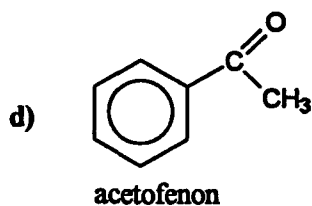
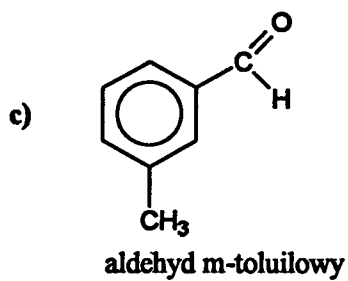
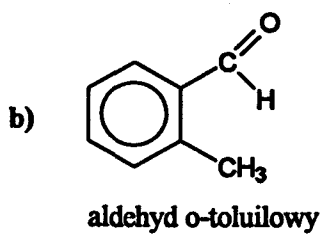
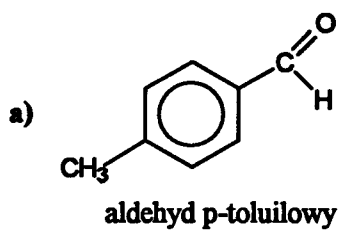
5. AROMATYCZNE ZWIĄZKI KARBONYLOWE

Zadanie 1

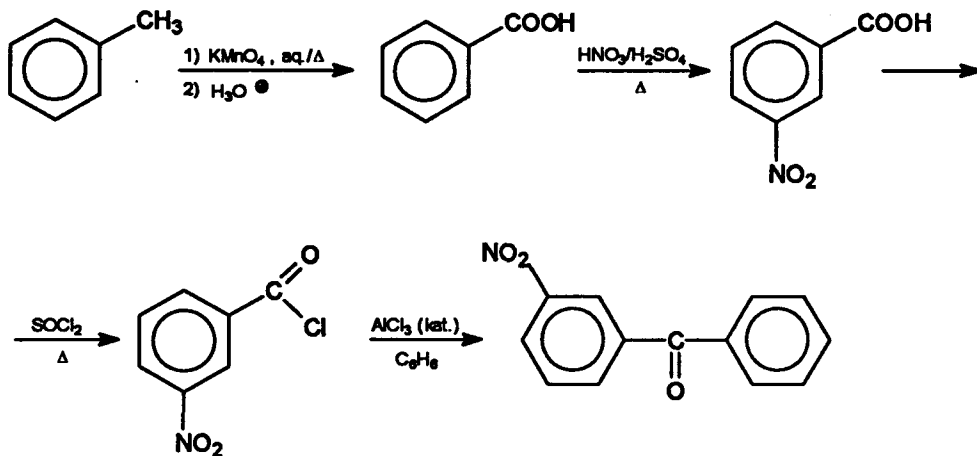




Zadanie 2

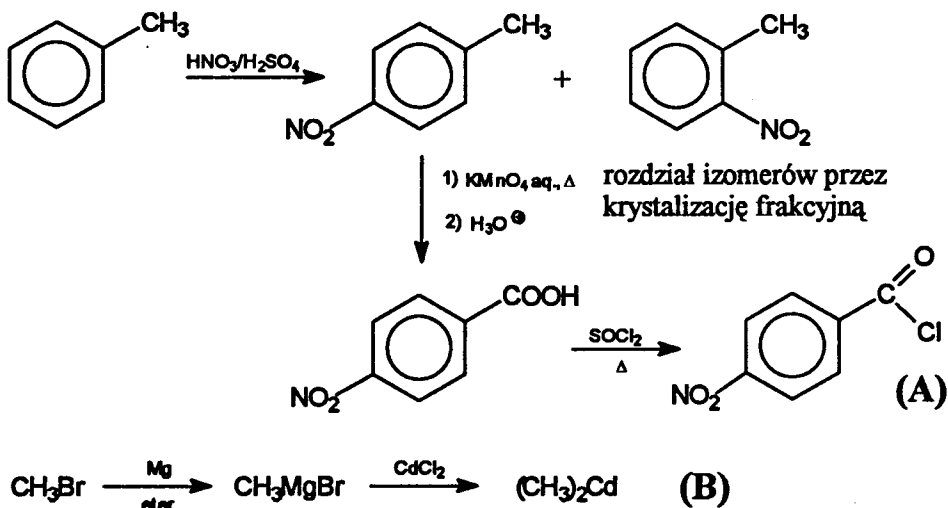


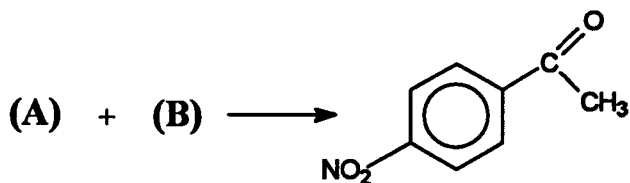
Zadanie 3



Reakcja acylowania z użyciem nitrobenzenu i chlorku benzoilu nie zachodzi, ponieważ obecność silnie dezaktywującej grupy nitrowej w pierścieniu ulegającym podstawieniu, uniemożliwia taką reakcję.

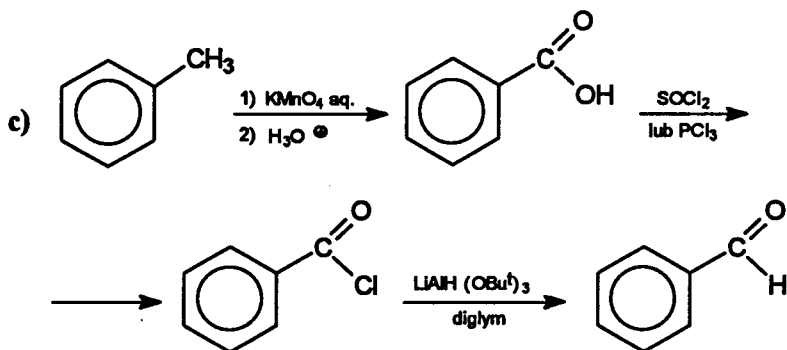
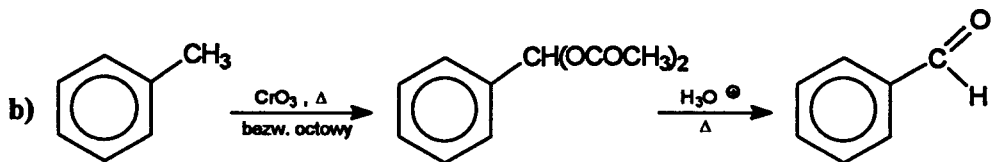
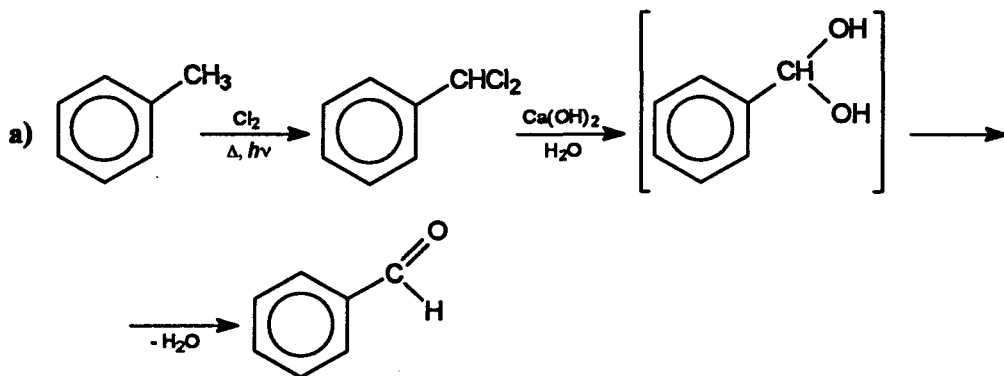
Zadanie 4



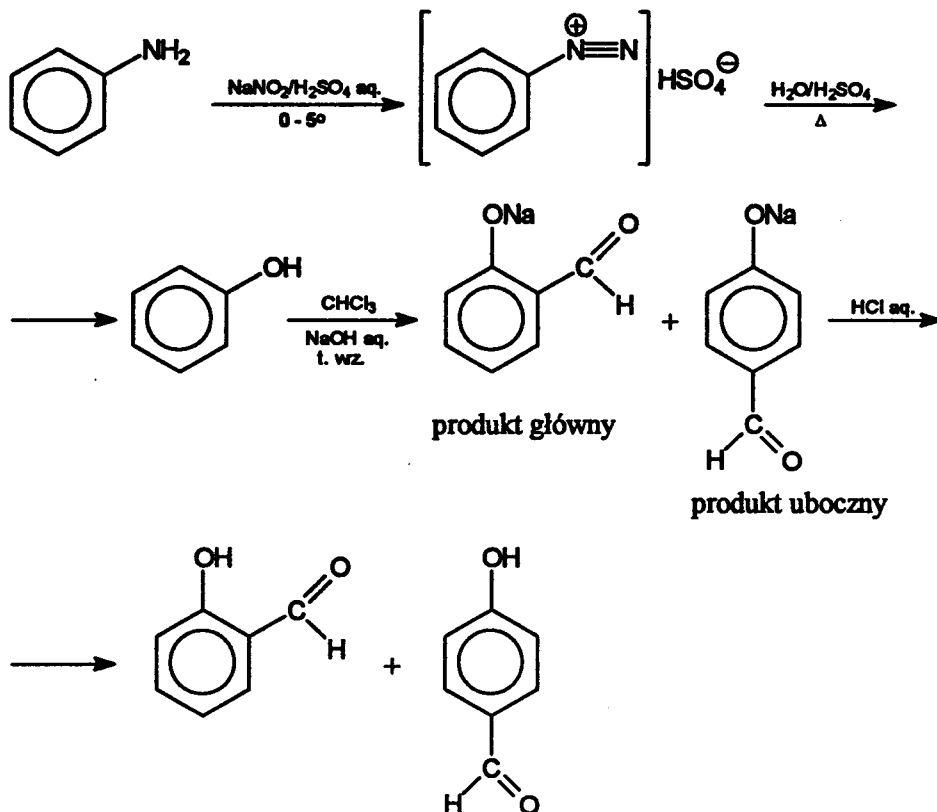


Wykorzystanie bis(p-nitrofenylo)kadmu w tej syntezie jest niemożliwe ponieważ niemożliwe jest otrzymanie związku Grignarda w przypadku obecności grupy NO_2 w pierścieniu aromatycznym.

Zadanie 5

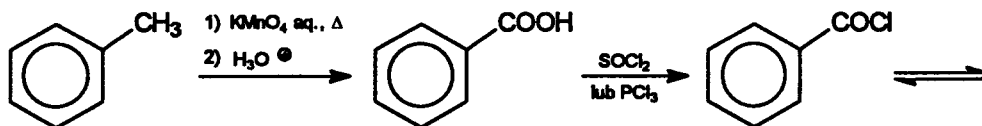


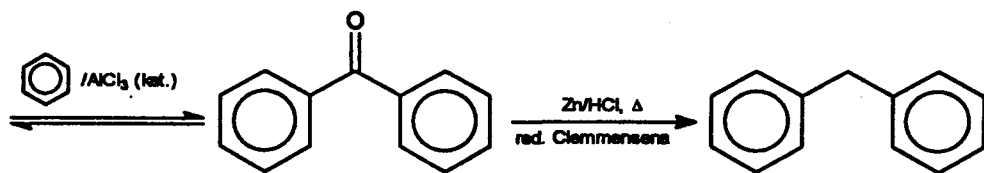
Zadanie 6



Aldehyd salicylowy oddestylowuje się z mieszaniny po reakcji z parą wodną. Aldehyd p-hydroksybenzoesowy jest nielotny z parą wodną ponieważ może tworzyć tylko asocjaty międzycząsteczkowe z udziałem wiązań wodorowych. Zdolność aldehydu salicylowego do tworzenia chelatów ogranicza znacznie możliwość tworzenia asocjatów międzycząsteczkowych i efektywnie obniża jego temperaturę wrzenia.

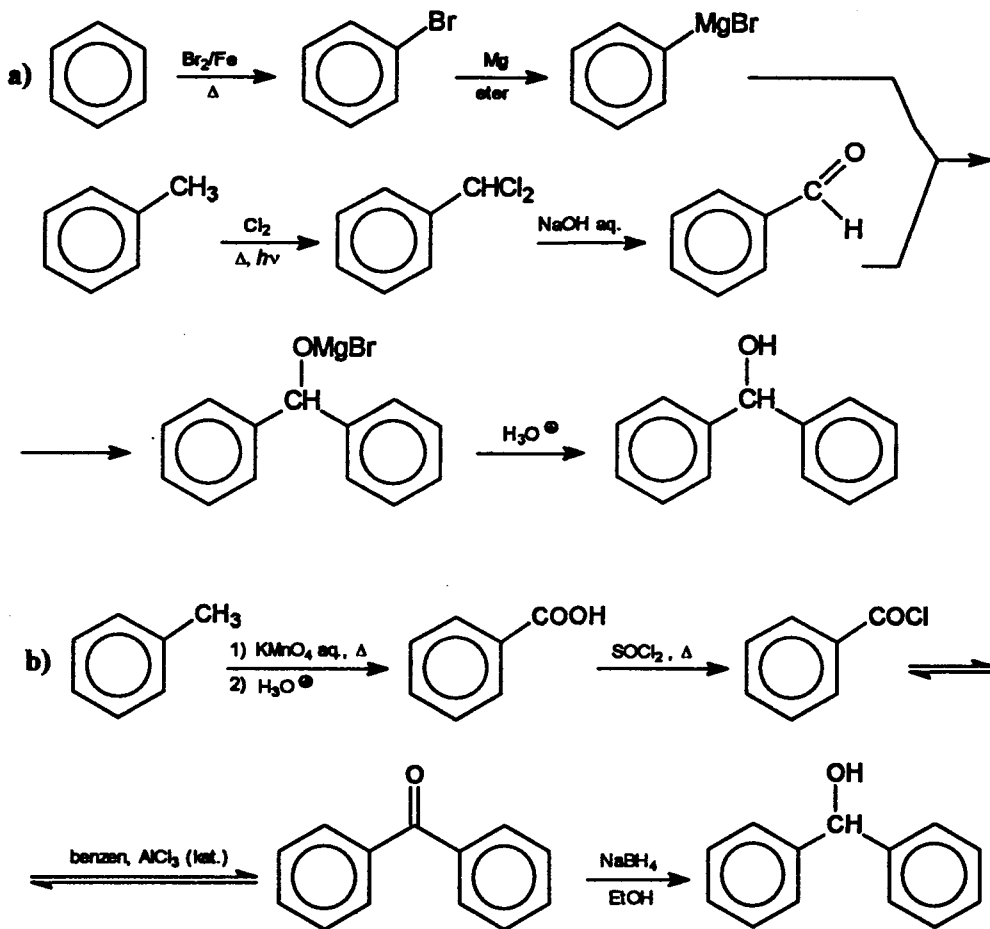
Zadanie 7



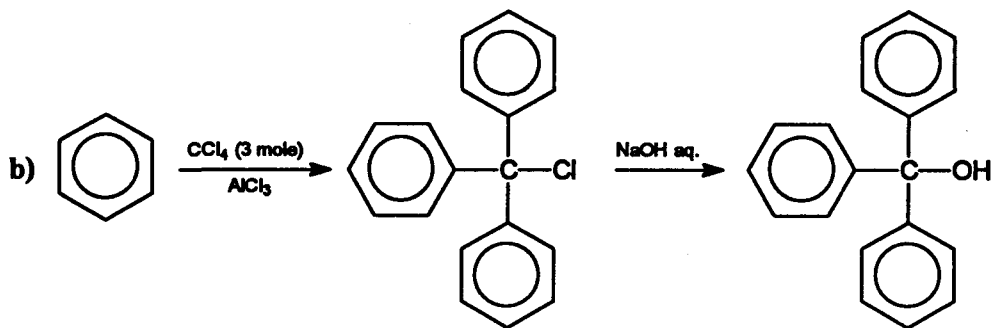
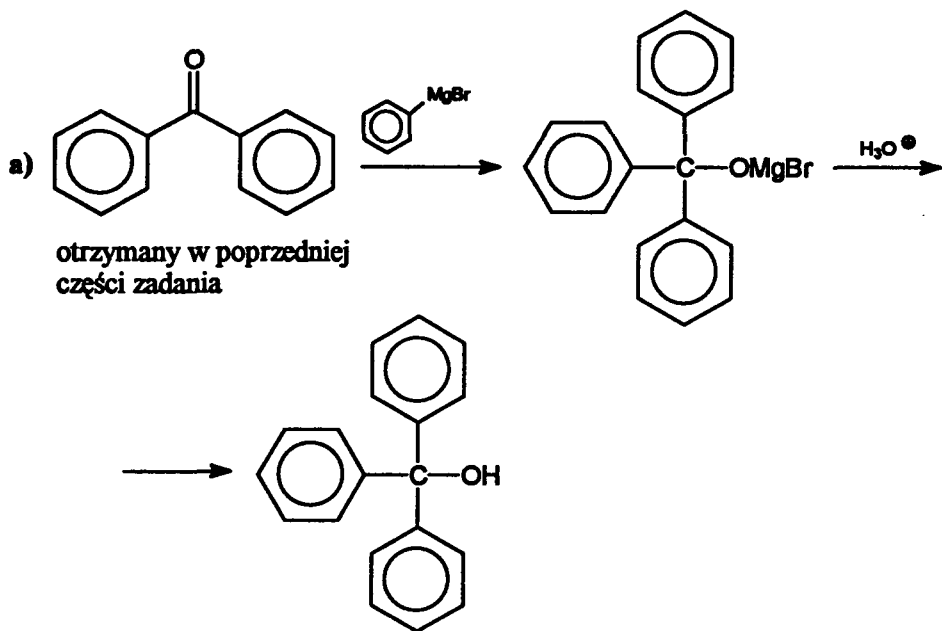


Zadanie 8

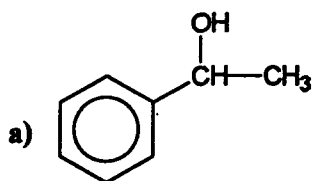
difenylometanol:



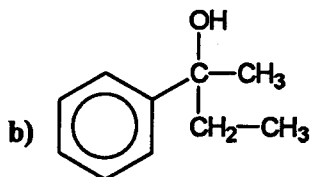
trifenylometanol:



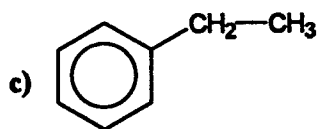
Zadanie 9



1-fenyloetanol



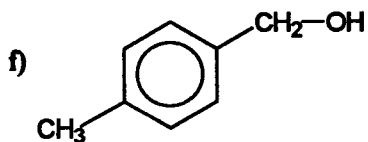
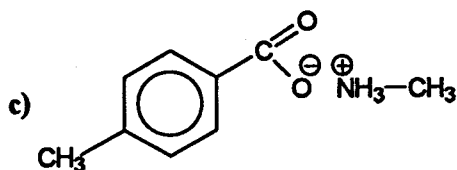
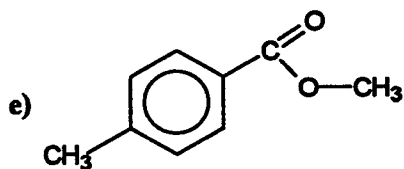
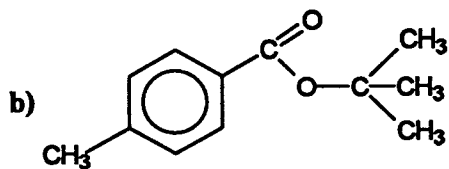
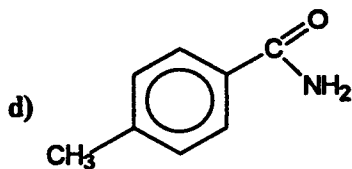
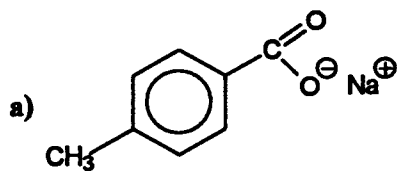
2-fenylo-2-butanol



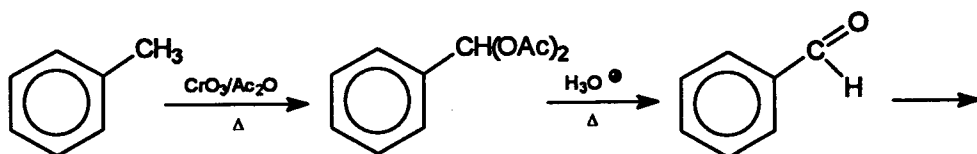
etylobenzen

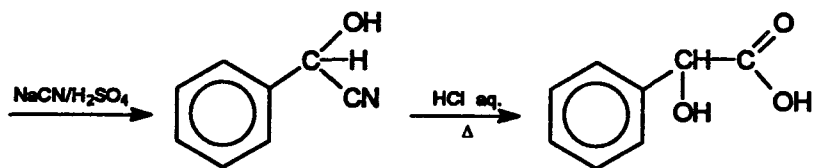
d) analogicznie jak (c)

Zadanie 10

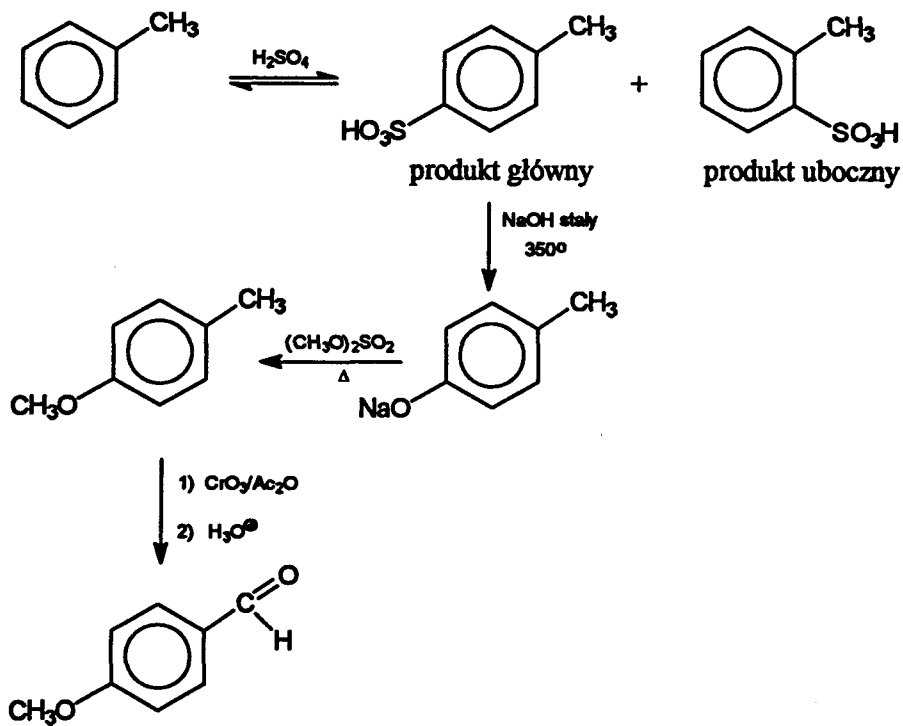


Zadanie 11

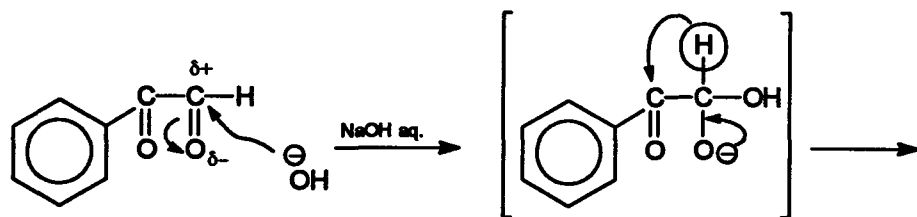


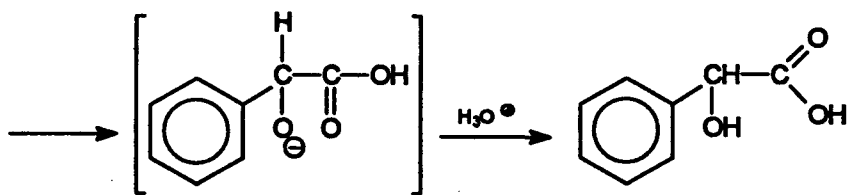


Zadanie 12

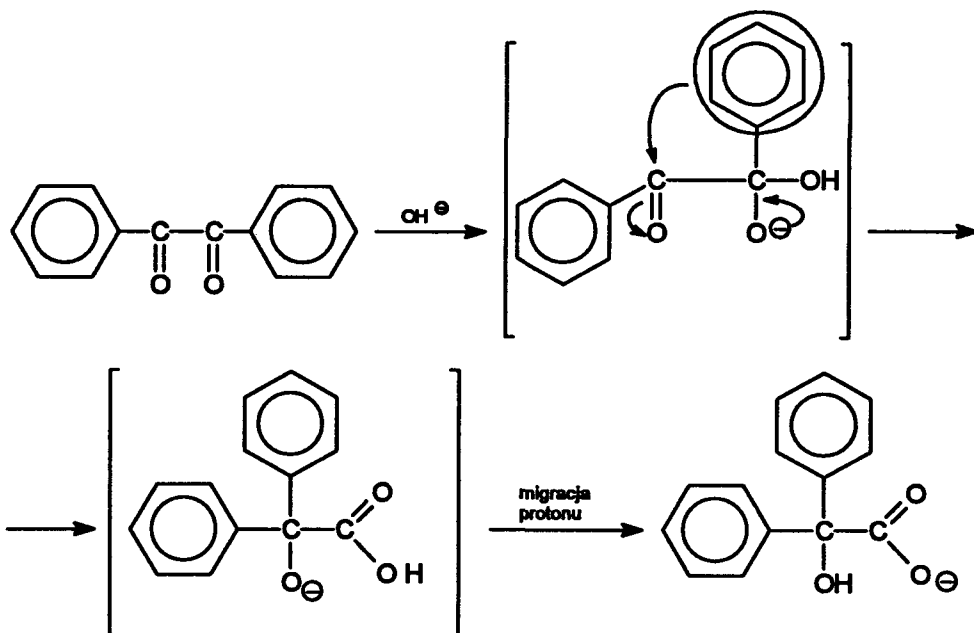


Zadanie 13

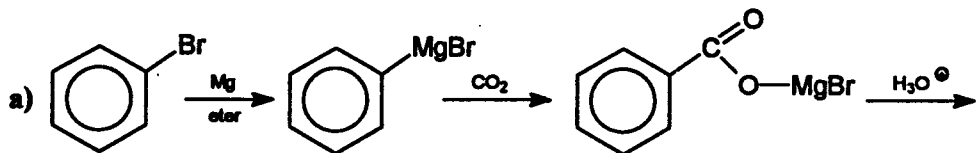


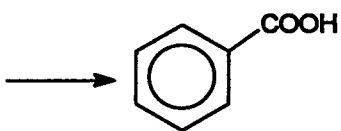
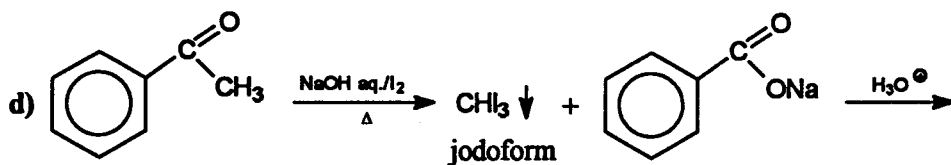
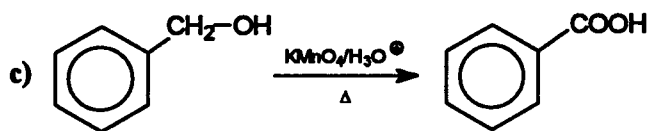
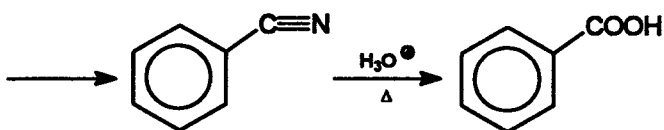
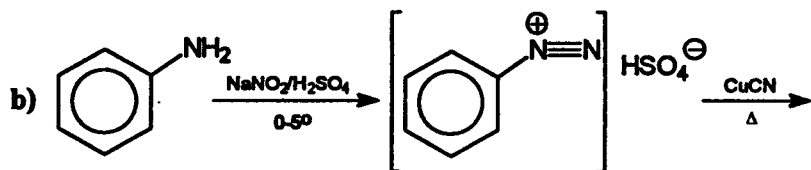
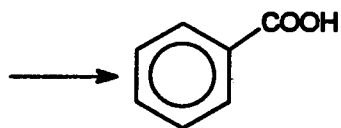


Zadanie 14

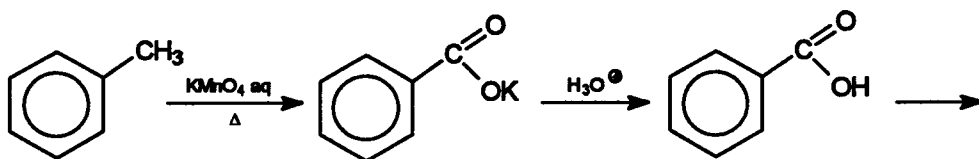


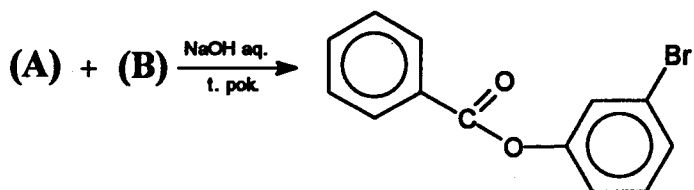
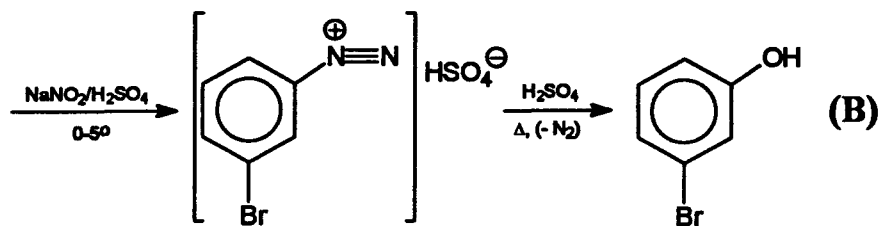
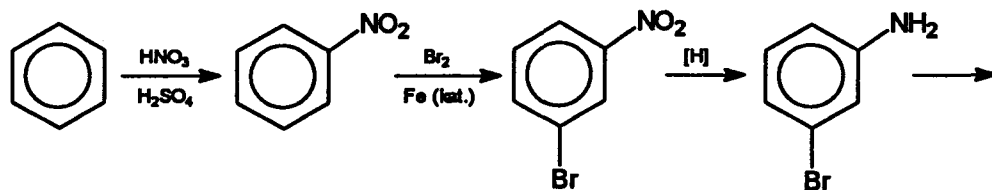
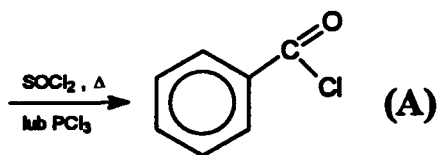
Zadanie 15



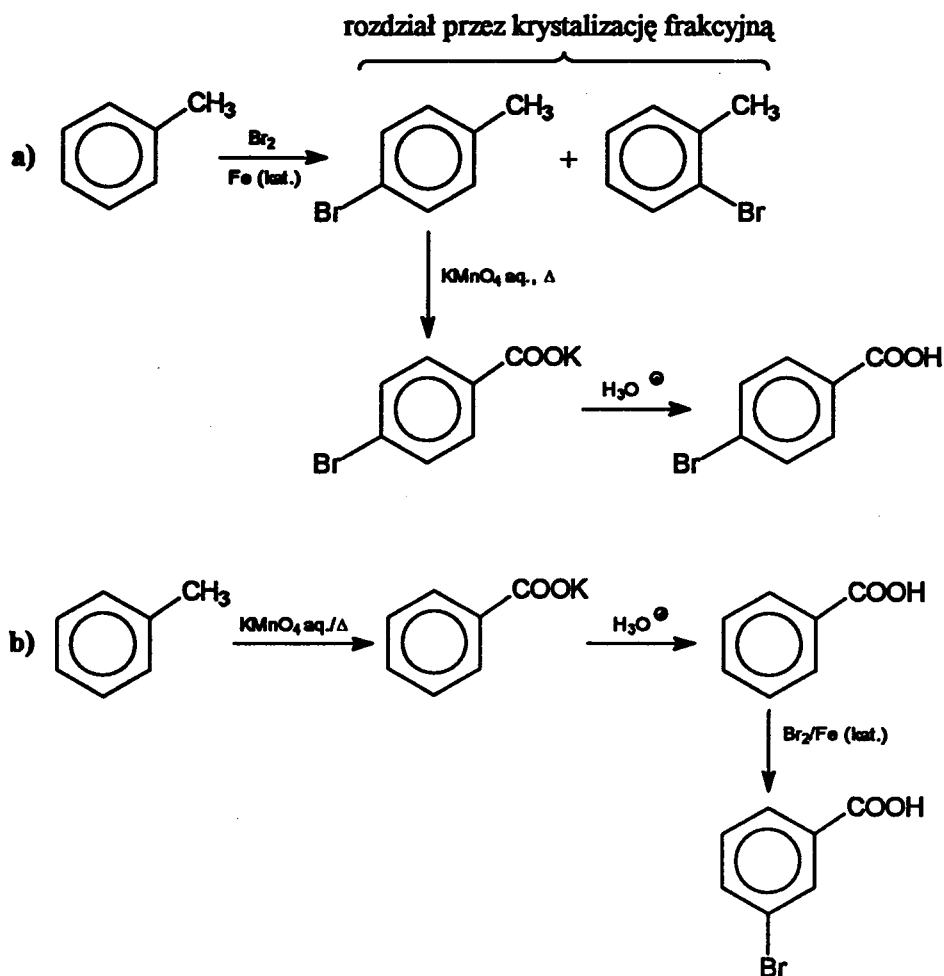


Zadanie 16



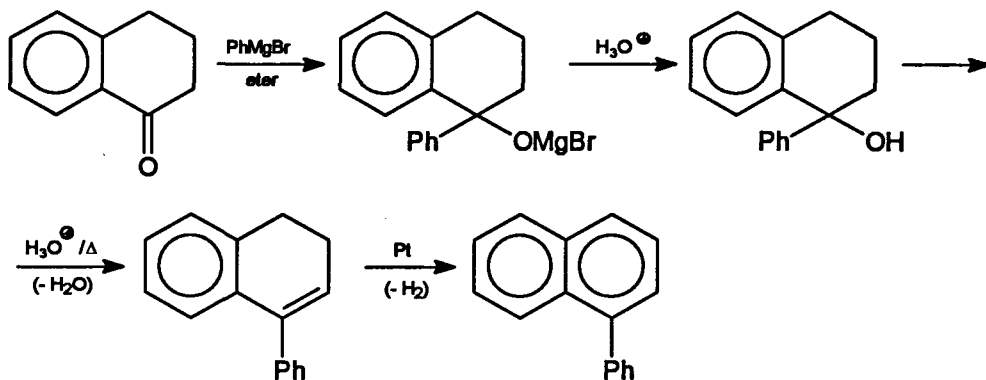


Zadanie 17

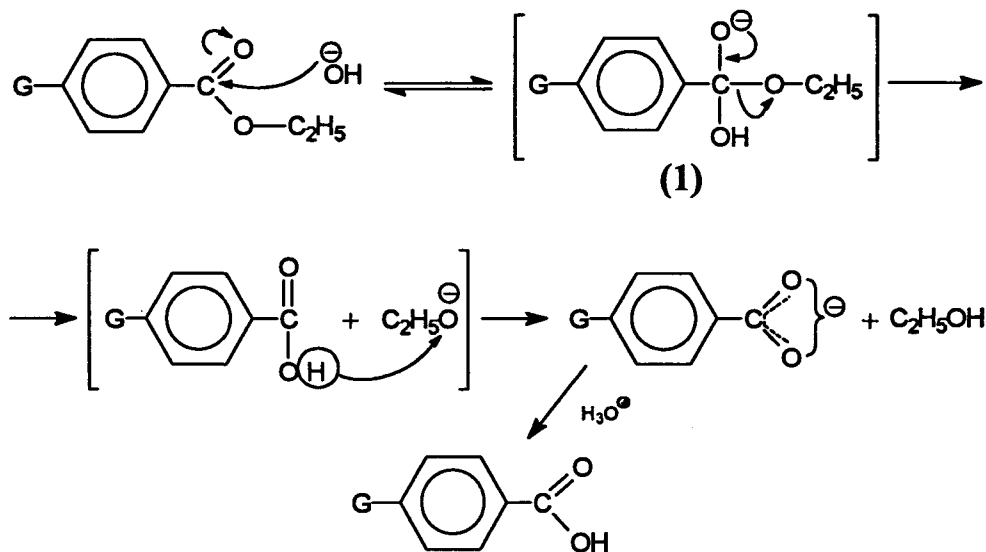


Rozwiązanie niniejszego zadania jest ilustracją problemu zależności budowy końcowego produktu reakcji od kolejności wprowadzania podstawników do pierścienia aromatycznego.

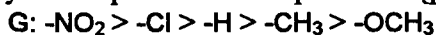
Zadanie 18



Zadanie 19



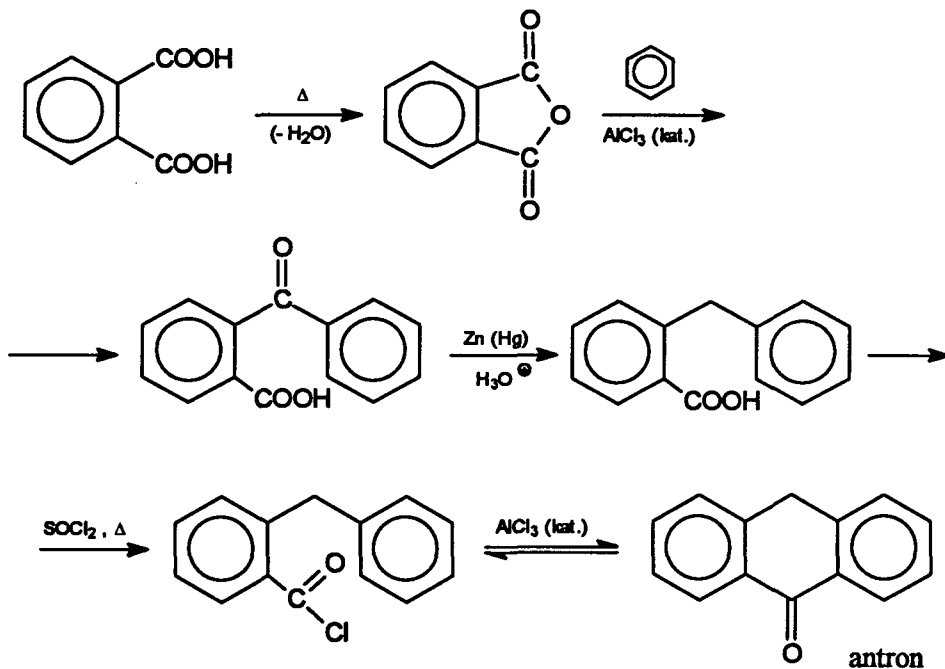
Szereg reaktywności p-podstawionych pochodnych benzoesu etylu w reakcji zasadowej hydrolizy można przedstawić w sposób następujący:



Grupy wyciągające elektrony z pierścienia aromatycznego przyspieszają pierwszy etap reakcji przez zwiększenie deficytu elektronowego na karbonylowym atomie węgla, a ponadto ułatwiają rozproszenie ładunku ujemnego w związku pośrednim (1). Grupy

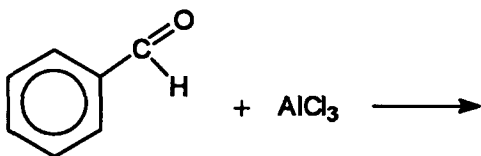
elektronodonorowe ($-\text{CH}_3$; $-\text{OCH}_3$) zmniejszają szybkość pierwszego etapu reakcji przez częściową redukcję deficytu elektronowego na karbonylowym atomie węgla.

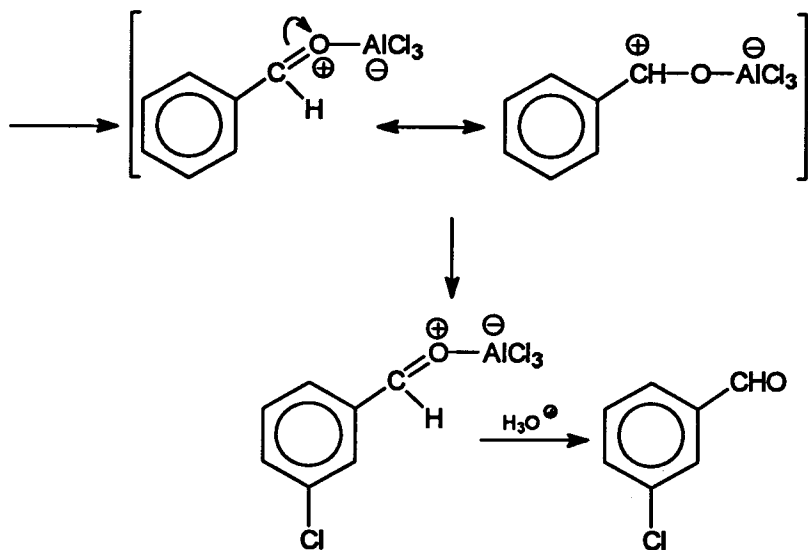
Zadanie 20



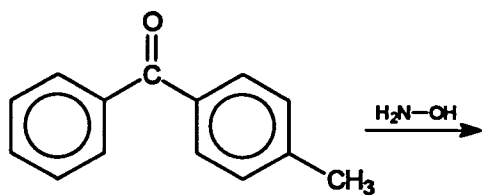
Zadanie 21

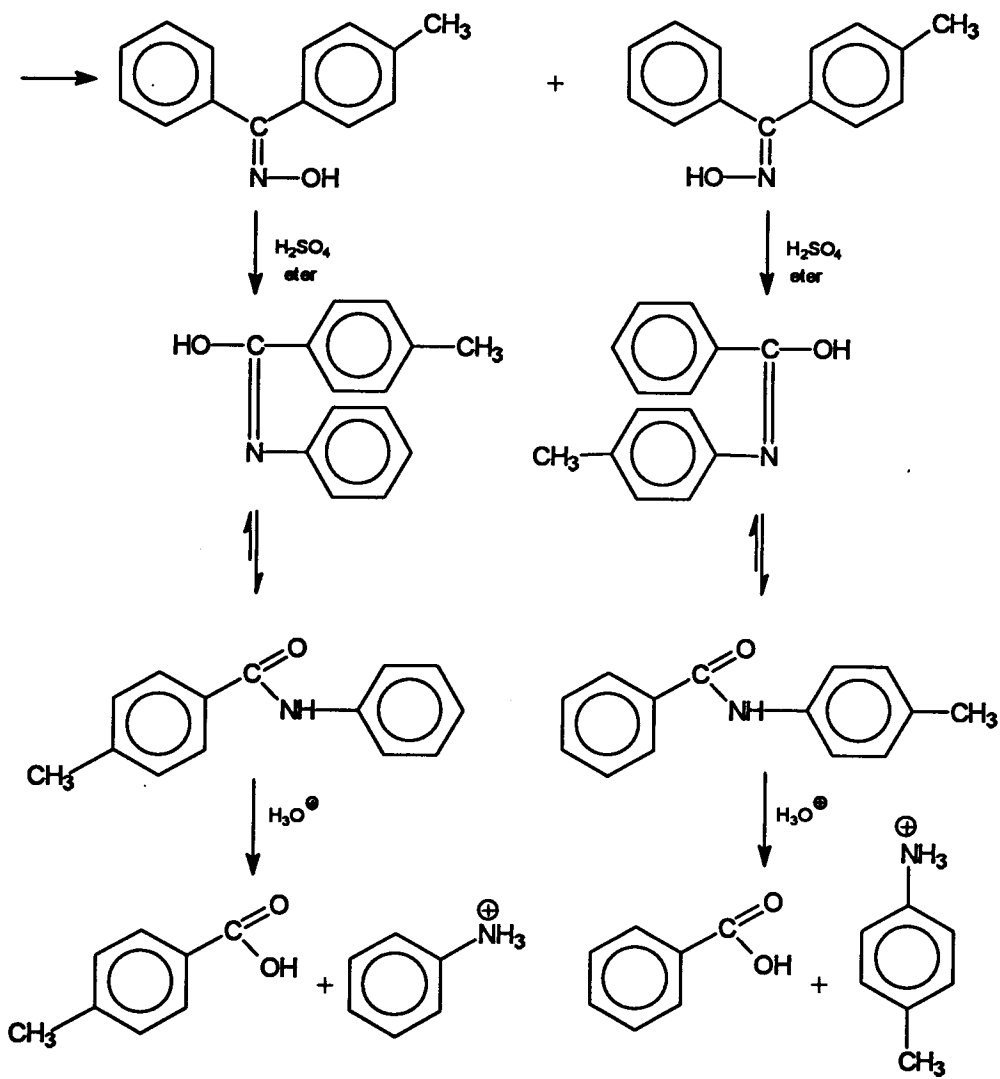
Więcej niż stechiometryczna ilość AlCl_3 jest konieczna ponieważ związek ten tworzy trwały kompleks z benzaldehydem.



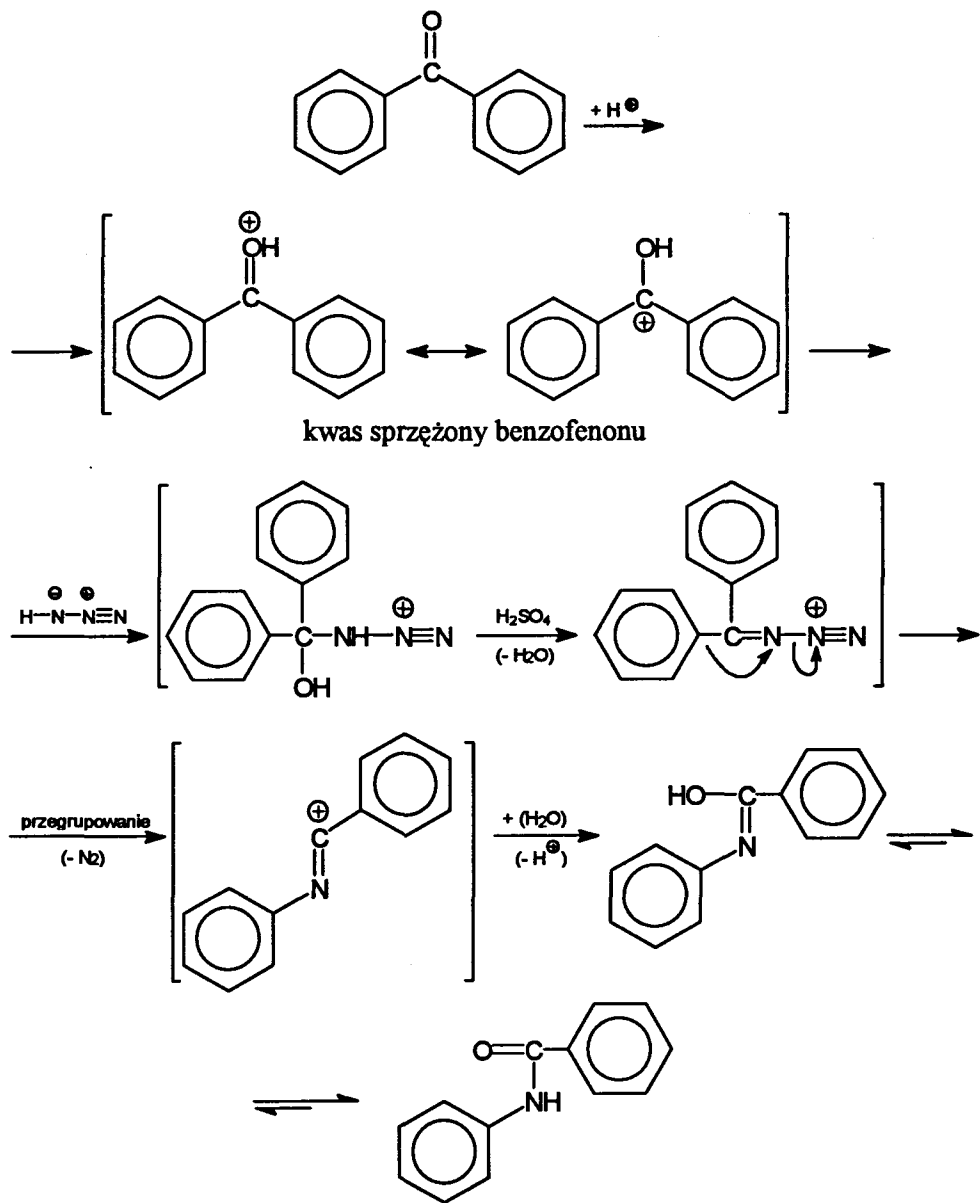


Zadanie 22



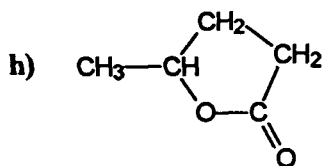
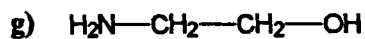
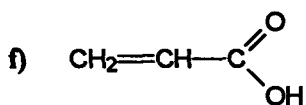
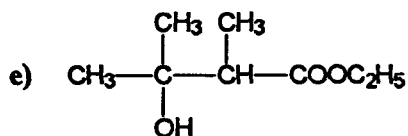
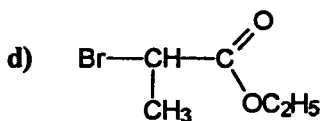
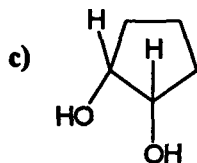
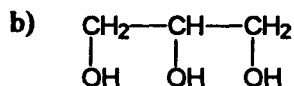
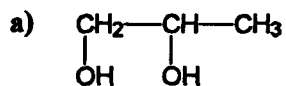


Zadanie 23

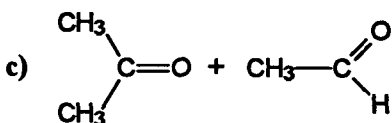
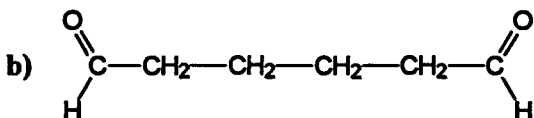
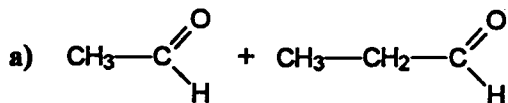


6. WIELOFUNKCYJNE ALKOHOLE I KWASY KARBOKSYLOWE

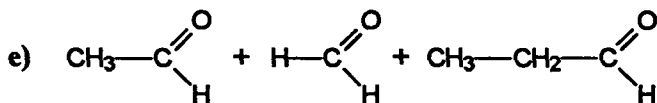
Zadanie 1



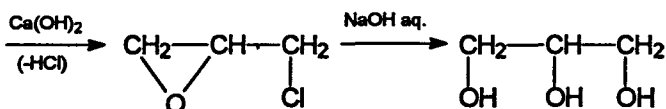
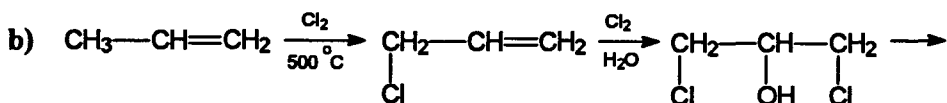
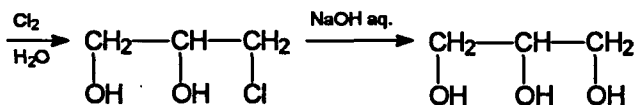
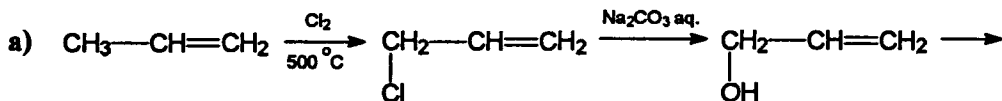
Zadanie 2



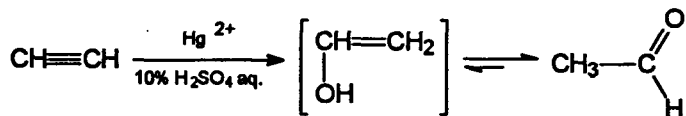
d) Reakcja nie zachodzi, ponieważ degradacyjnemu utlenianiu kwasem nadjodowym ulegają jedynie diole wicynalne.



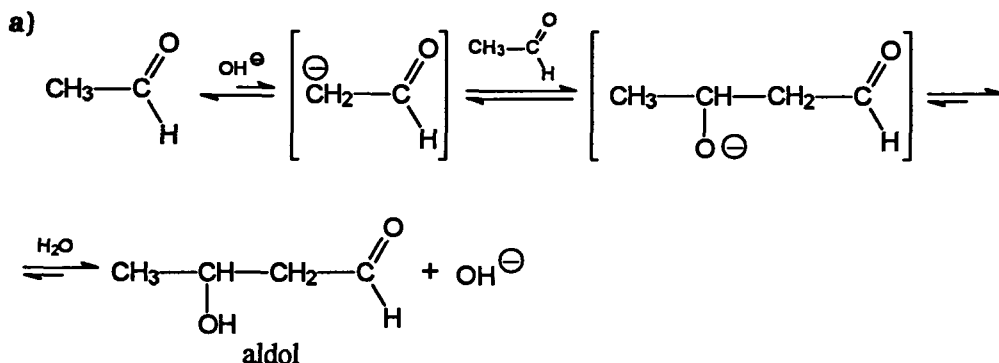
Zadanie 3



Zadanie 4

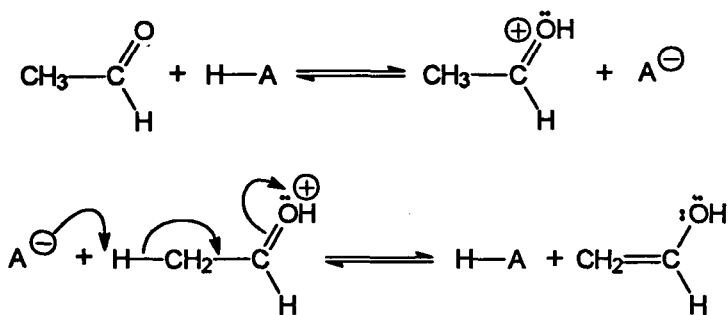


Otrzymany w powyższy sposób aldehyd octowy możemy poddać reakcji kondensacji aldolowej katalizowanej przez (a) zasadę lub (b) kwas.

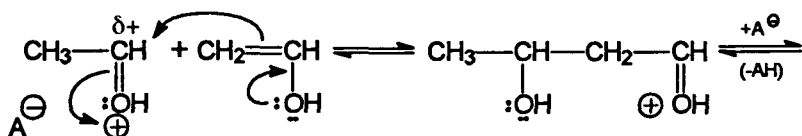


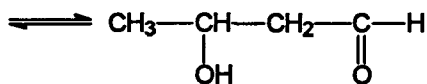
b) Kondensacja aldolowa aldehydu octowego katalizowana kwasami polega na addycji nukleofilowej formy enolowej aldehydu do aktywowanej przez uprotonowanie grupy karbonylowej drugiej cząsteczki aldehydu.

Enolizacja katalizowana kwasami:

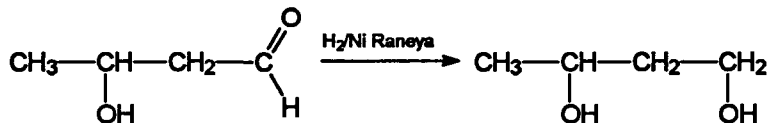


Addycja nukleofilowa:





Otrzymany aldol poddany redukcji na katalizatorze niklowym daje 1,3-butanodiol.



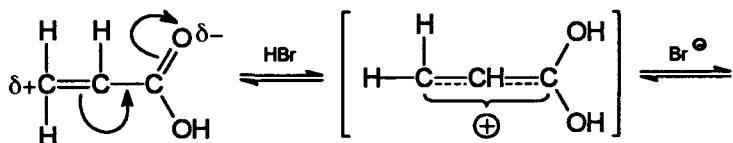
Zadanie 5

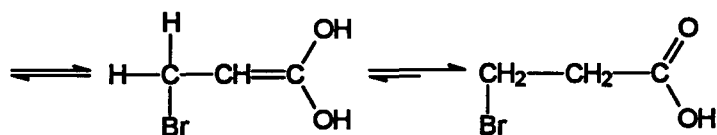
- | | |
|--|--------------------|
| a) H_2SO_4 aq. lub NaOH aq. | e) NH_3 |
| b) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_3\text{O}^+$ | f) dietyloamina |
| c) glikol etylenowy/ H_3O^+ | g) acetylenek sodu |
| d) HBr w warunkach bezwodnych | |

Zadanie 6

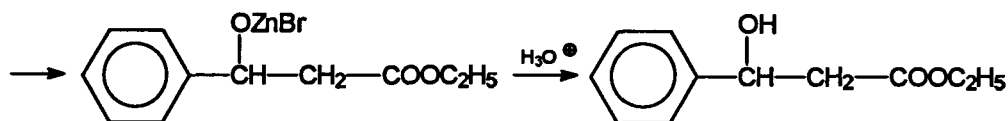
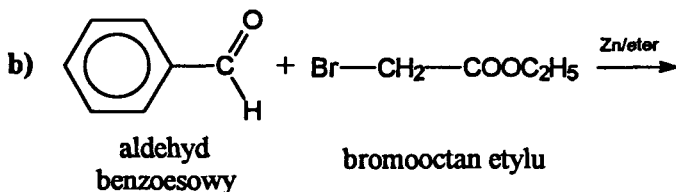
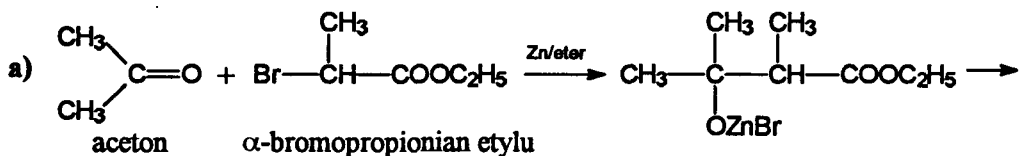
- | | |
|---|--|
| a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ | b) $\text{CH}_2-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{COOH}$ |
| c) 1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COCl}$,
2) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ | d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ |
| e) $\text{CH}_2(\text{Br})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ | |

Produkt reakcji jest wynikiem addycji cząsteczki bromowodoru do sprzężonego układu wiązań podwójnych (typu 1,4). Regiochemię można wyjaśnić poniższym schematem:

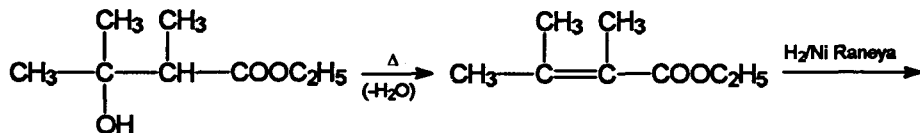


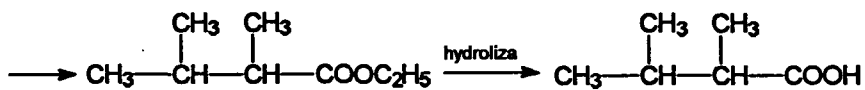


Zadanie 7

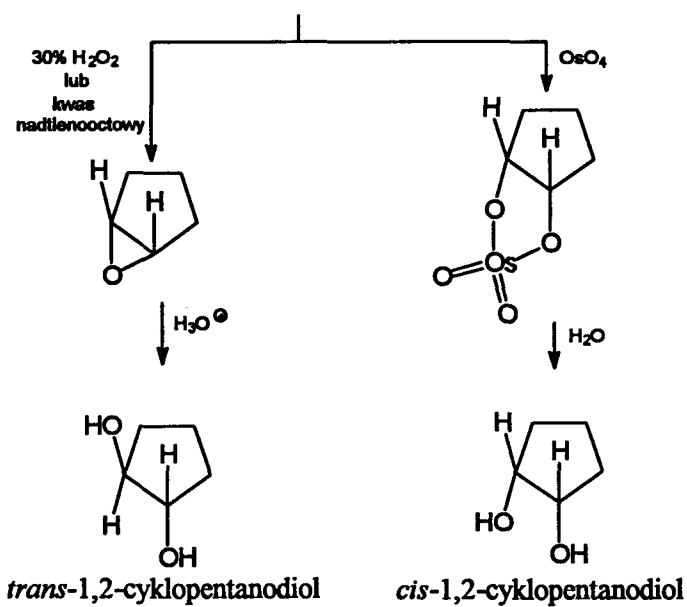
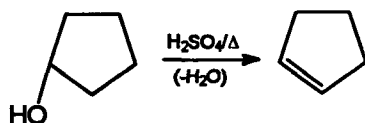


β-hydroksyestry ulegają łatwo dehydratacji. Otrzymane tą drogą estry kwasów α,β-nienasyconych można następnie uwodornić i poddać hydrolizie otrzymując kwasy karboksylowe.

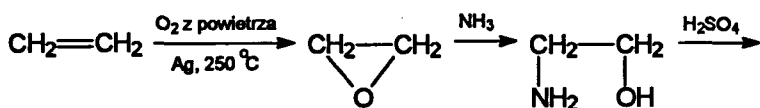


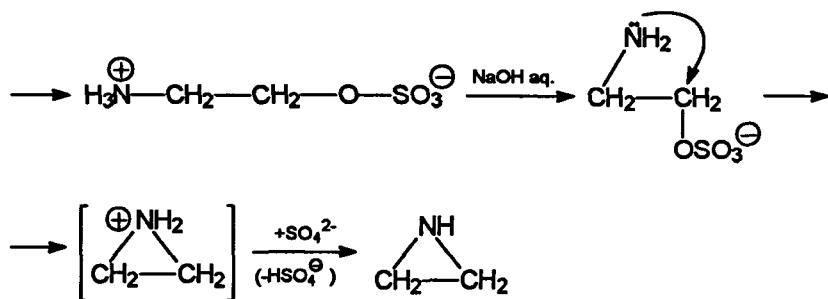


Zadanie 8

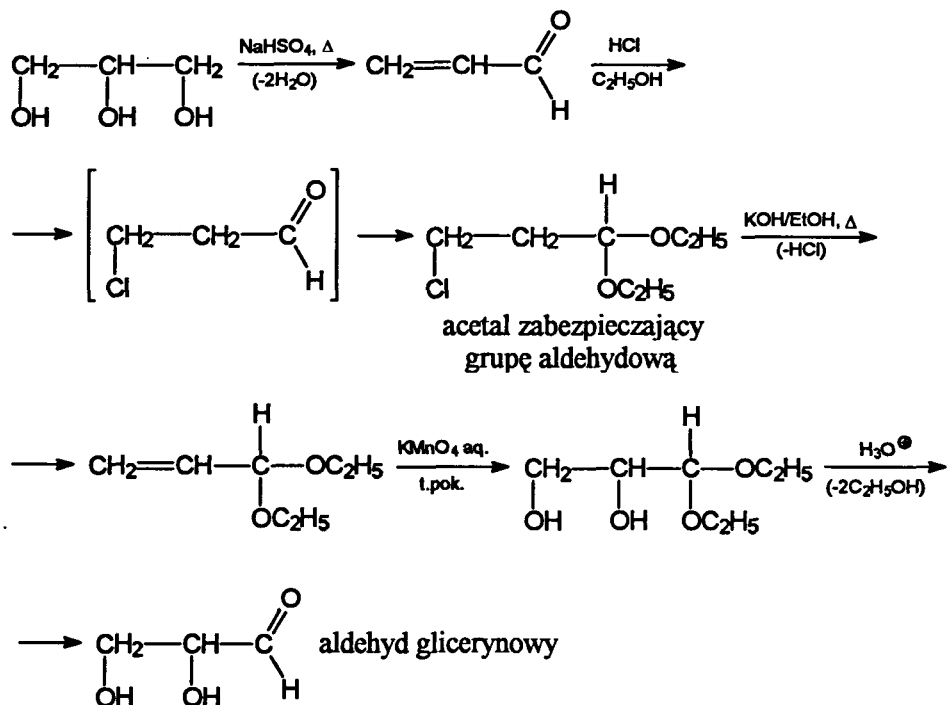


Zadanie 9



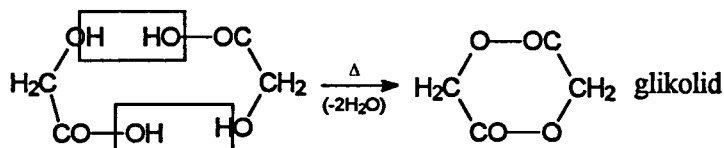


Zadanie 10

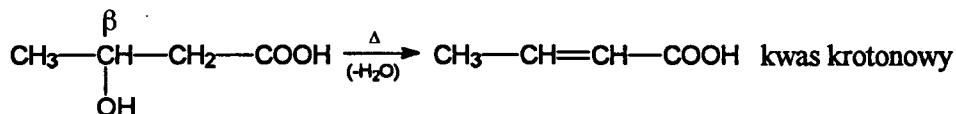


Zadanie 11

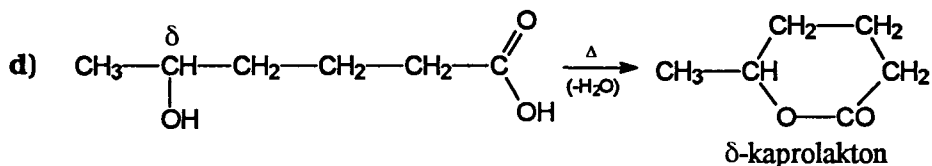
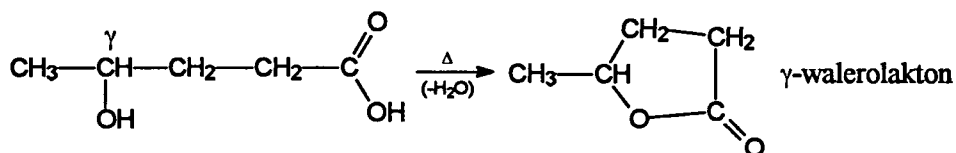
a) Kwas glikolowy ogrzewany tworzy cykliczny diester (laktyd), który nosi nazwę glikolidu:



b) Podczas ogrzewania cząsteczki β -hydroksykwasu następuje eliminacja cząsteczki wody z utworzeniem kwasu α,β -nienasyconego:

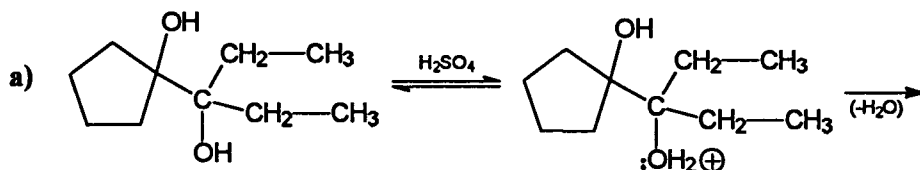


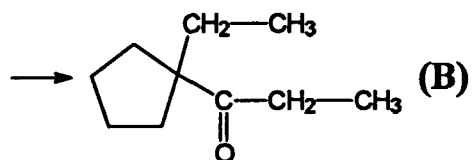
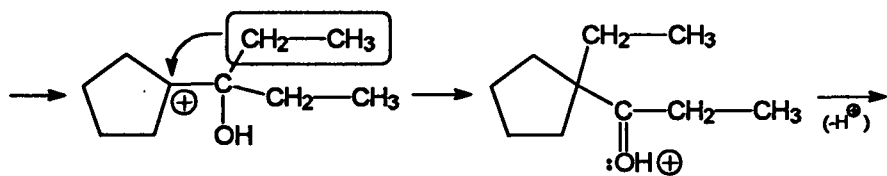
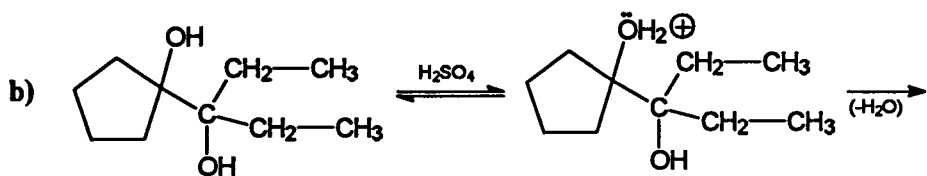
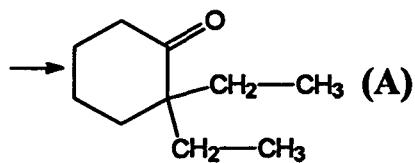
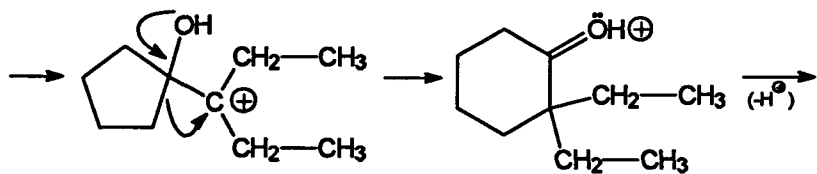
c) Podczas ogrzewania γ - i δ -hydroksykwasów następuje reakcja wewnątrzcząsteczkowej estryfikacji z utworzeniem cyklicznych estrów - laktonów:



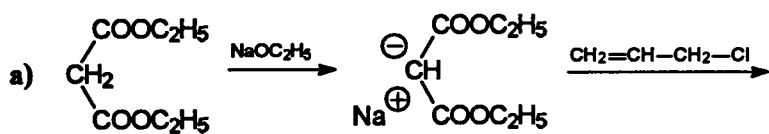
Zadanie 12

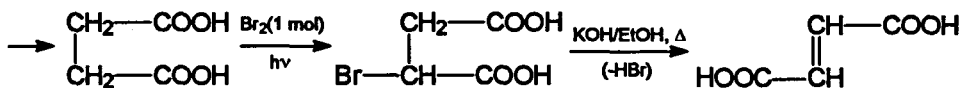
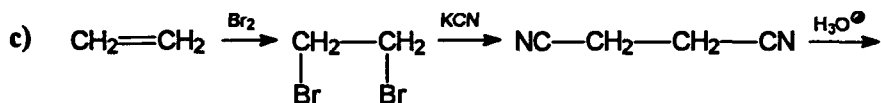
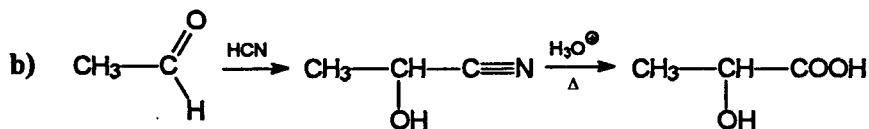
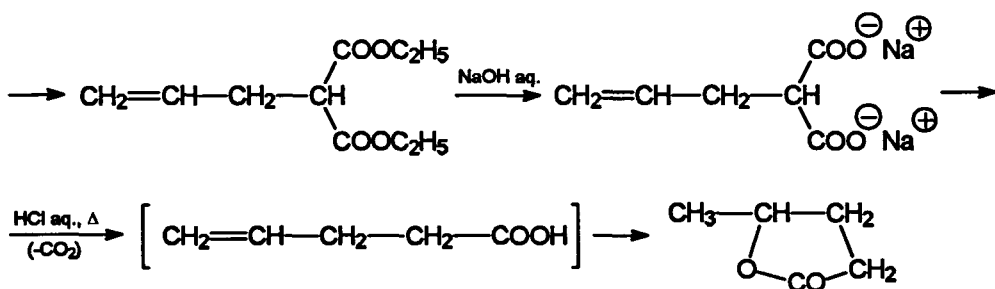
Reakcja biegnie poprzez utworzenie karbokationu. Z wyjściowego diolu jednakowo prawdopodobne jest powstanie dwóch różnych karbokationów trzeciorzędowych, które ulegają następnie przegrupowaniu pinakolinowemu drogą migracji etylu lub ekspansji pierścienia cyklopentanowego.



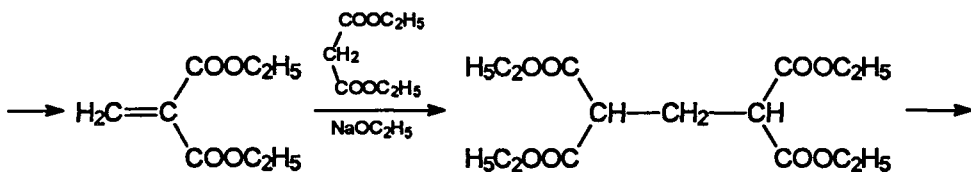
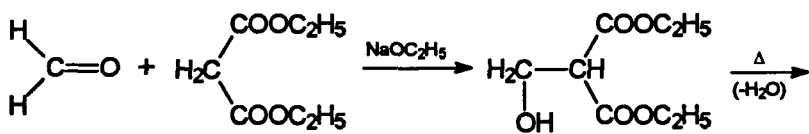


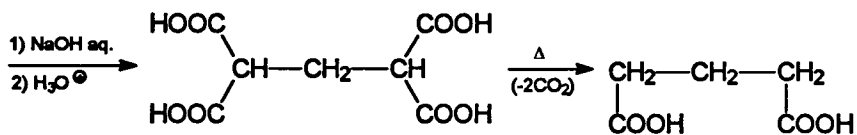
Zadanie 13



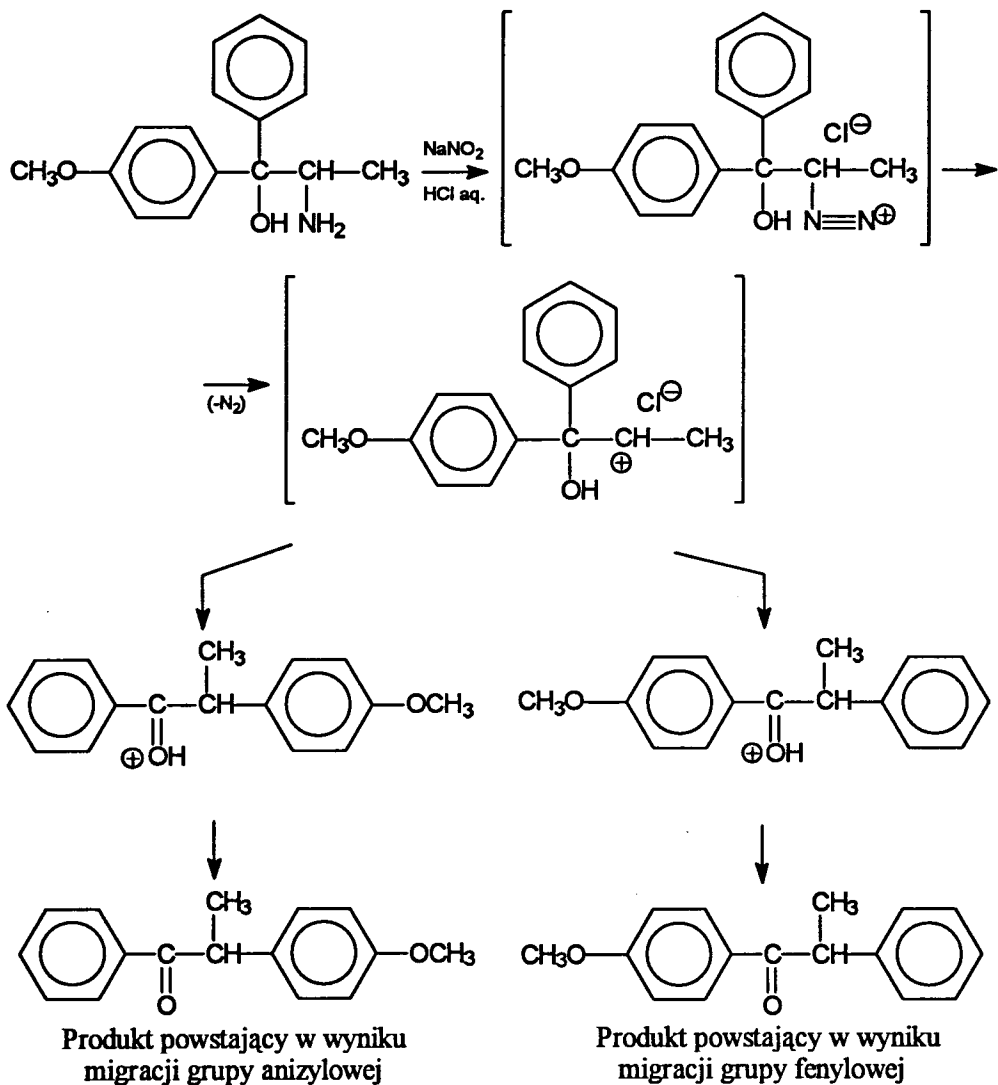


Zadanie 14

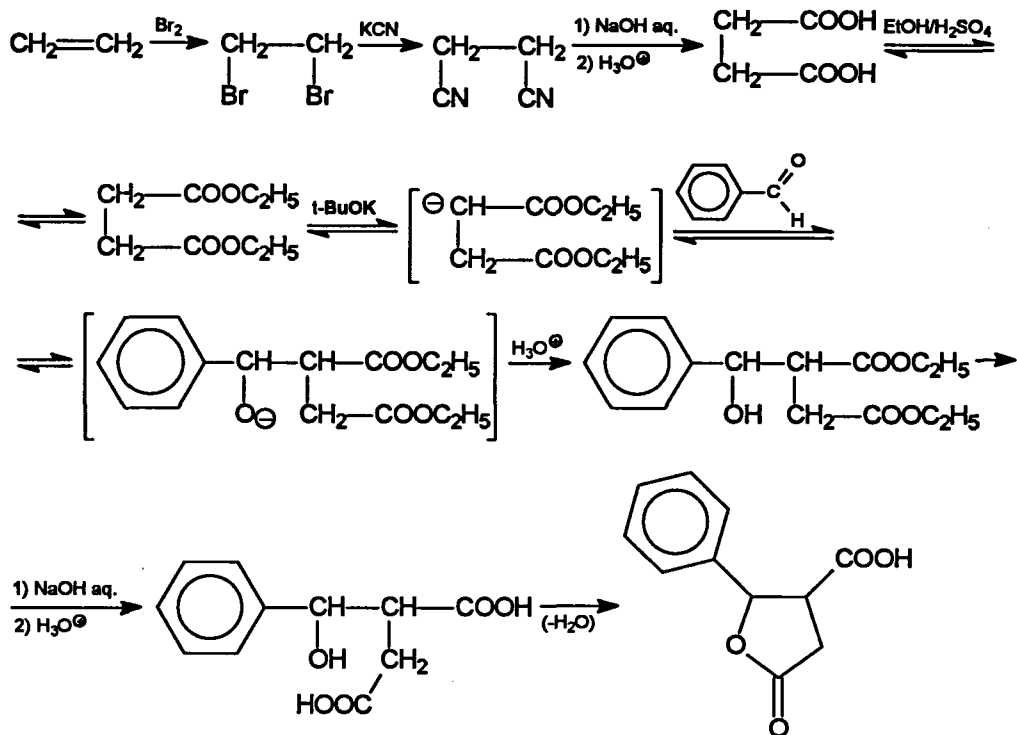




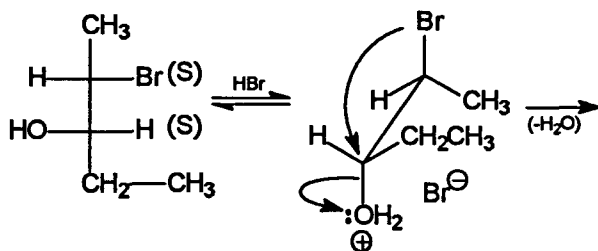
Zadanie 15

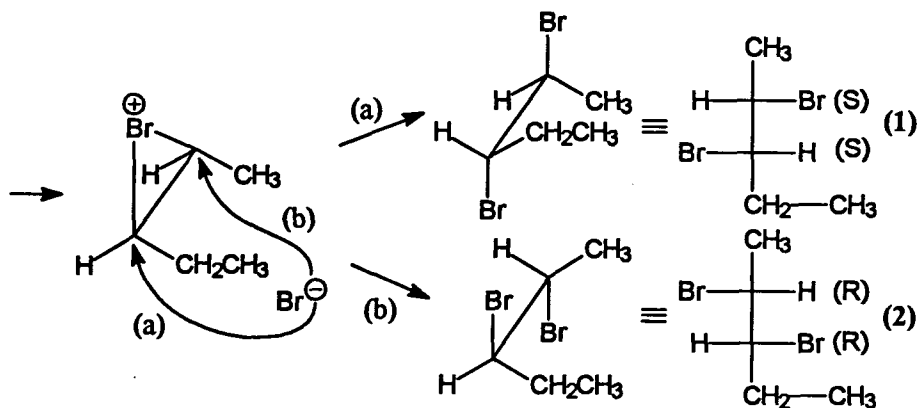


Zadanie 16



Zadanie 17



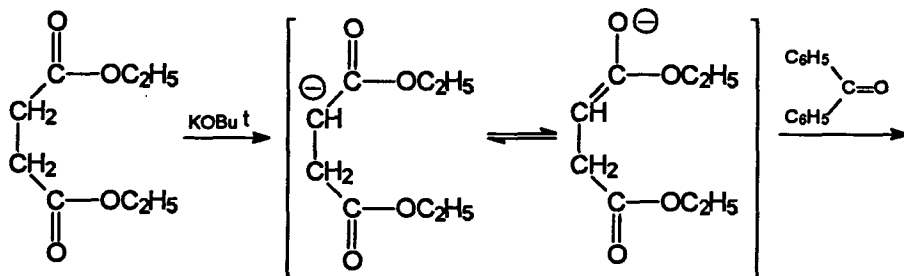


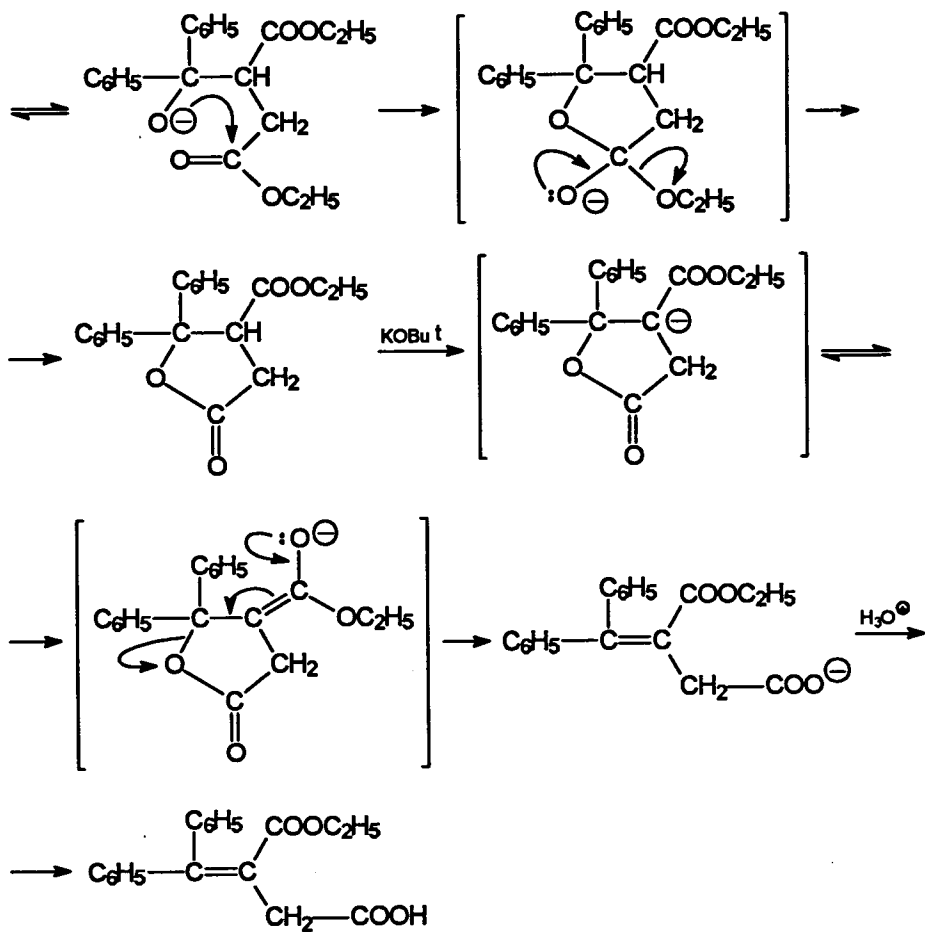
Związki (1) i (2) są enancjomerami

W pierwszym etapie reakcji następuje uprotonowanie grupy hydroksylowej cząsteczki bromohydryny, a następnie eliminacja cząsteczki wody z utworzeniem cyklicznego jonu bromoniowego. W wyniku ataku, obecnego w środowisku reakcji, anionu bromkowego tworzy się dibromopochodna. Atak anionu bromkowego może nastąpić na każdy z dwóch atomów węgla kationu; atak na jeden z atomów węgla prowadzi do produktu z retencją konfiguracji wokół obu centrów chiralności (1), natomiast atak na drugi atom węgla daje produkt z inwersją wokół obu centrów (2). W efekcie takiego przebiegu reakcji otrzymuje się mieszaninę racemiczną. Analogiczny schemat reakcji można napisać dla enancjomeru (2R,3R).

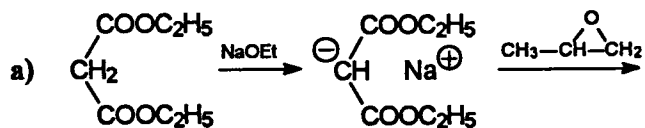
Zadanie 18

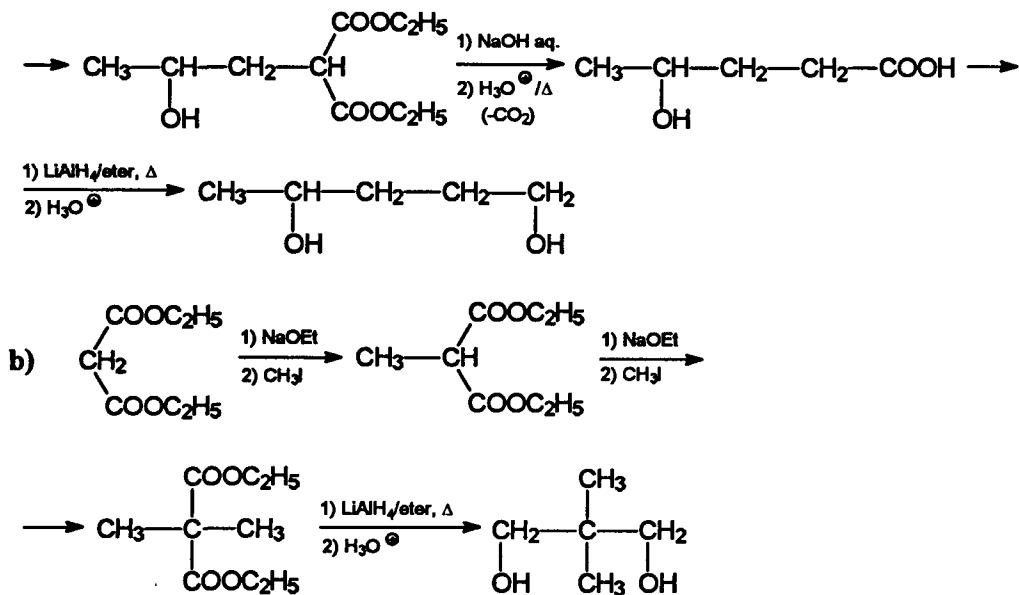
Reakcja stanowiąca treść zadania jest przykładem kondensacji Stobbe'a, w której anion enolanowy estru etylowego kwasu bursztynowego reaguje z cząsteczką benzofenonu tworząc jako produkt przejściowy odpowiedni lakton.



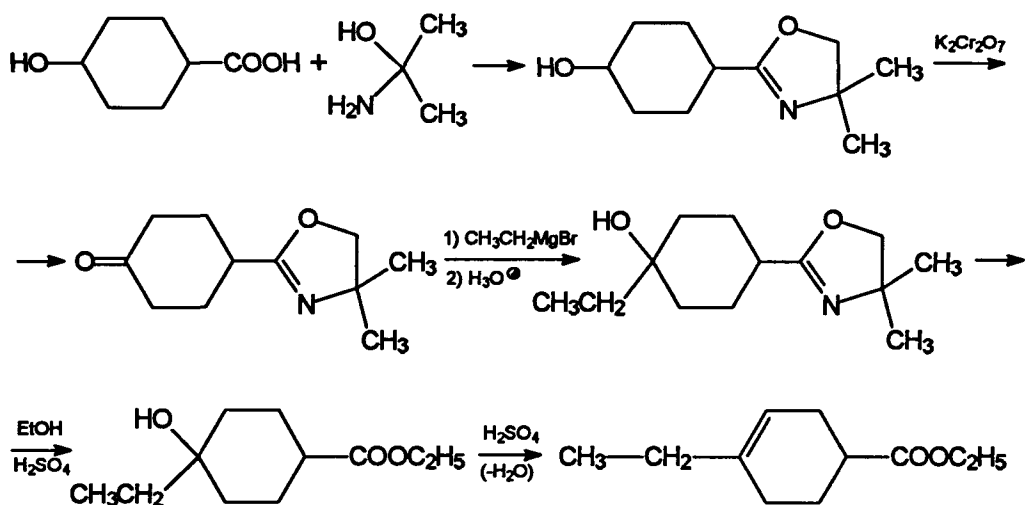


Zadanie 19





Zadanie 20

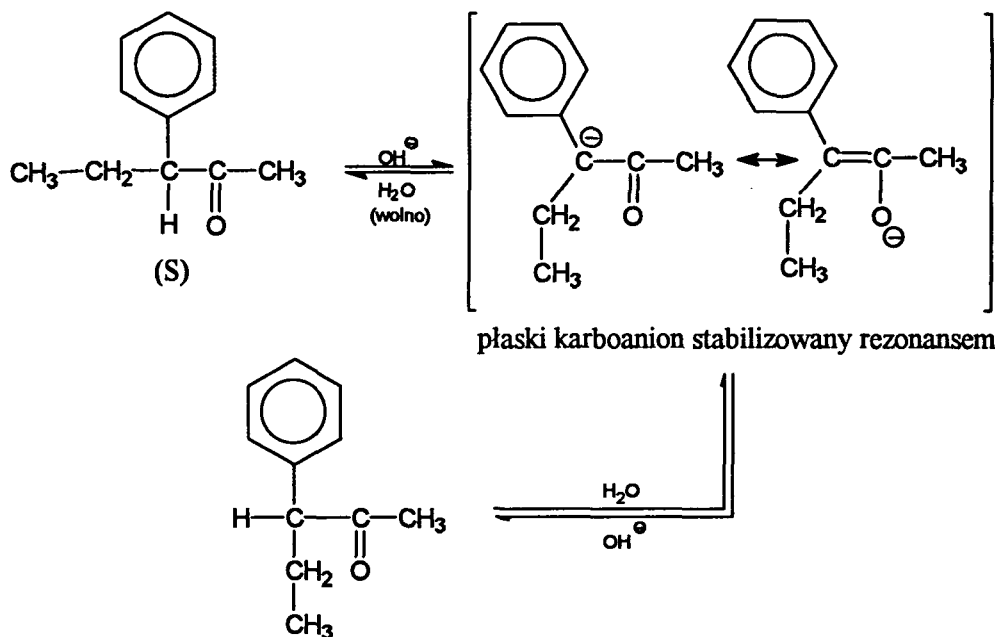


Pierścień oksazolinowy został tu wykorzystany jako grupa ochronna funkcji karboksylowej.

7. REAKCJE KONDENSACJI KATALIZOWANE PRZEZ ZASADY

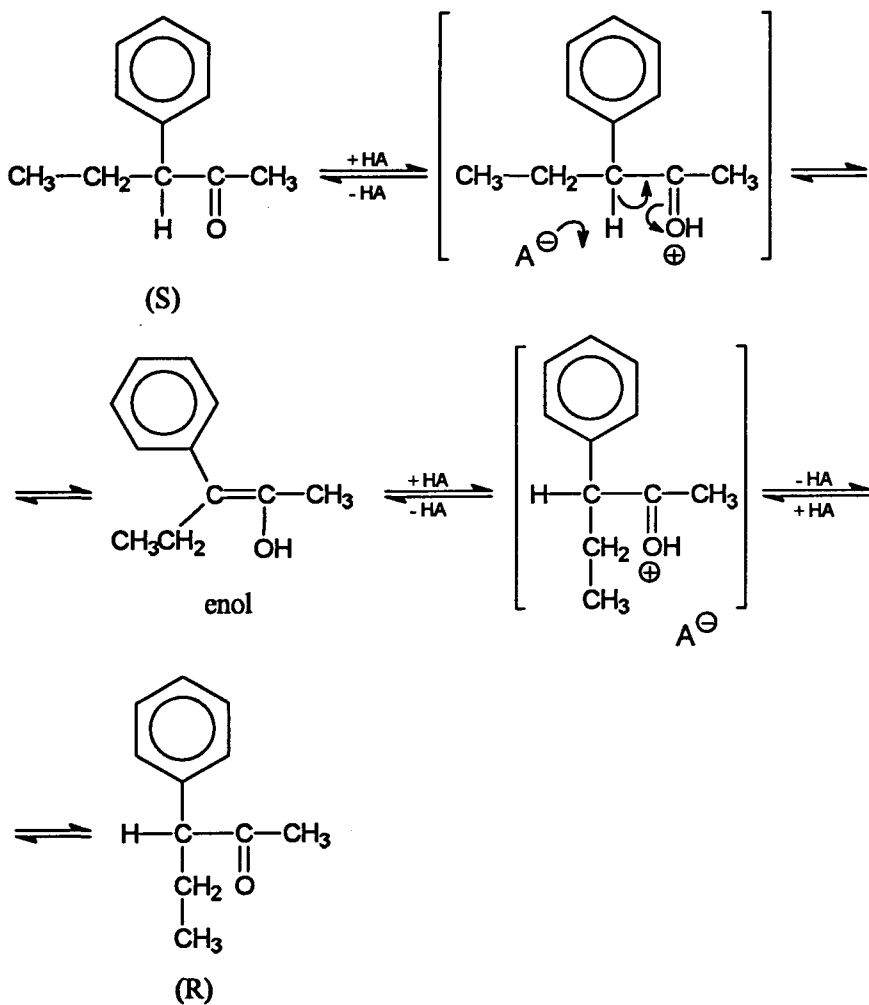
Zadanie 1

Obecność w układzie śladowych ilości zasady powoduje wolne odszczepianie protonu benzyłowego z utworzeniem płaskiego karboanionu stabilizowanego rezonansem. W wyniku tego procesu chiralność związku zostaje zlikwidowana. Przyłączenie protonu do płaskiego karboanionu daje w jednakowych ilościach obydwa enancjomery wyjściowego ketonu.

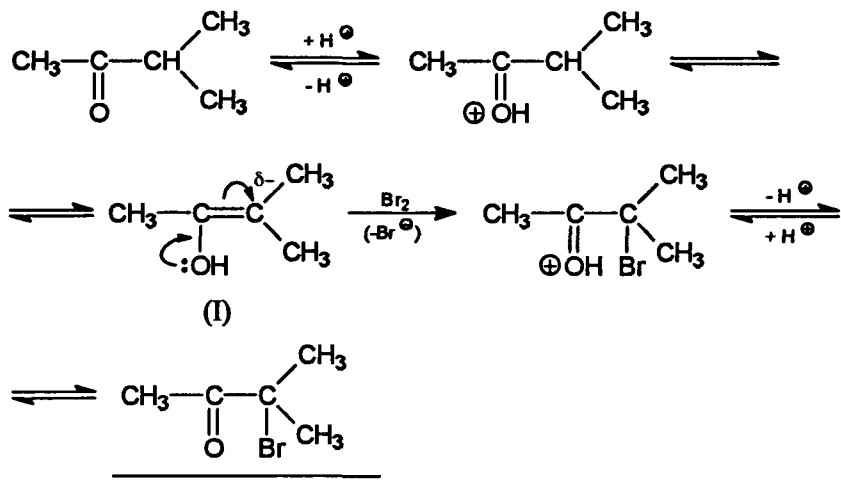


Zadanie 2

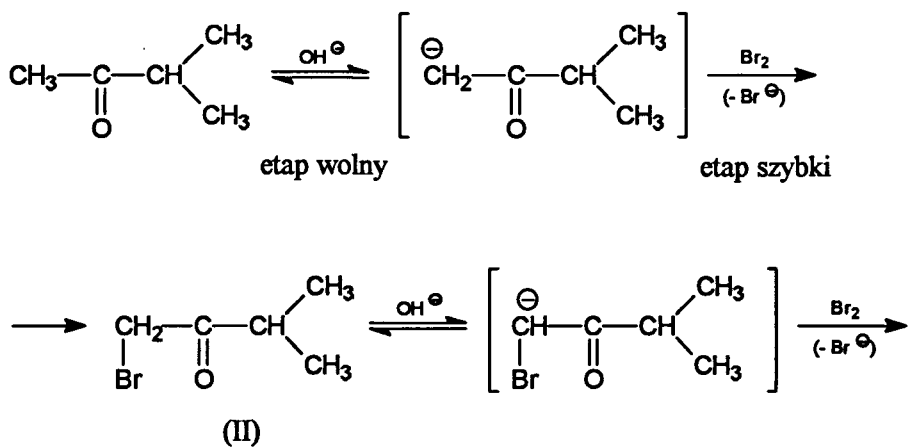
Tak. Proces ten będzie zachodził z udziałem tworzącego się przejściowo płaskiego enolu. W wyniku uprotonowania płaskiego achiralnego enolu tworzą się równomolowe ilości obydwu enancjomerów o konfiguracji R i S.

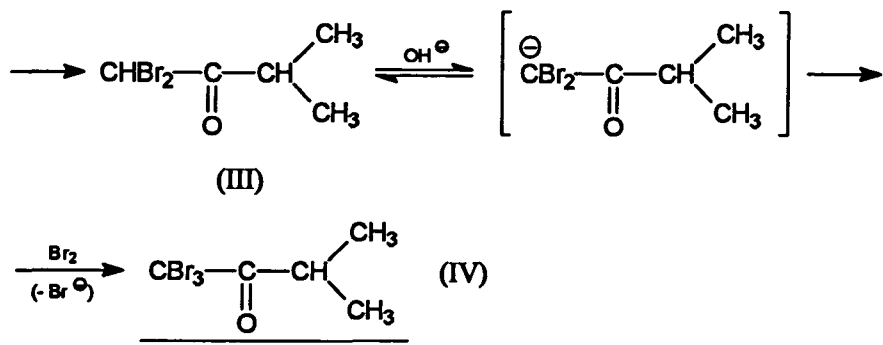


Zadanie 3



W środowisku kwasowym o głównym kierunku reakcji decyduje trwalsza z dwu możliwych form enolowych ketonu o strukturze (I).

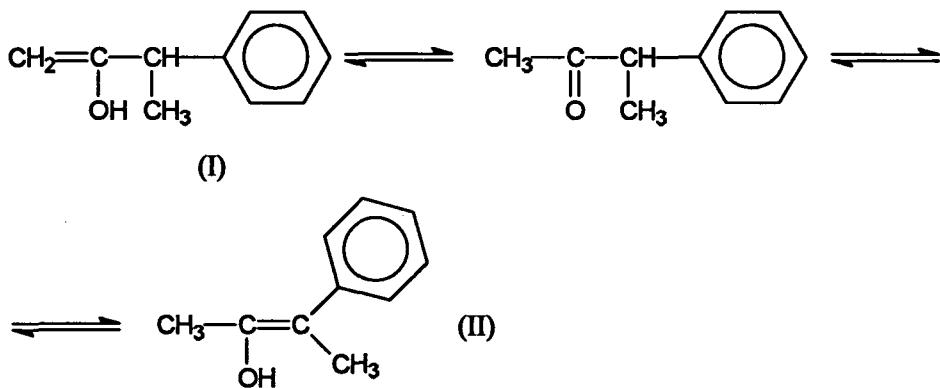




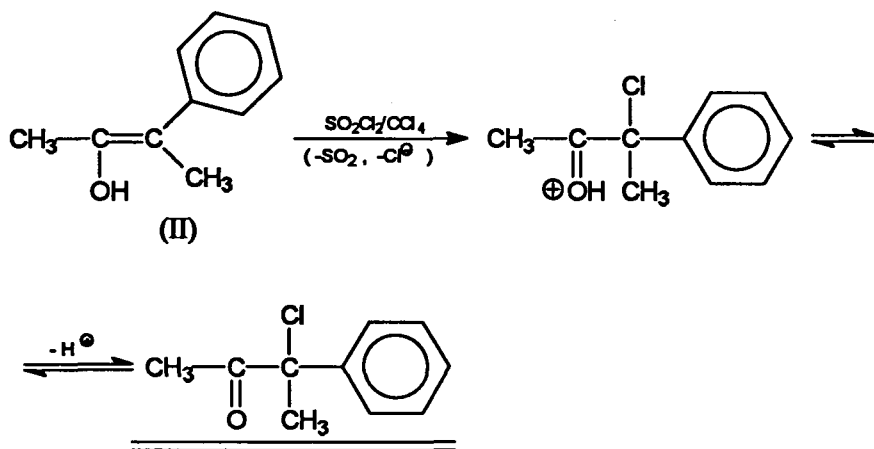
W środowisku zasadowym reakcja zachodzi z udziałem trwalszego z dwu możliwych karboanionu pierwszorzędowego. Powstający tą drogą bromoketon (II) tworzy szybciej kolejny karboanion od niepodstawionego ketonu, wobec czego ulega on następnej reakcji bromowania na dibromopochodną (III), a ta z kolei na tribromopochodną (IV). Głównym produktem reakcji jest ostatecznie keton izopropylowo-tribromometylowy.

Zadanie 4

W środowisku kwasowym, w którym przebiega reakcja ($\text{SO}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$) o głównym kierunku chlorowania decyduje trwałość formy enolowej wyjściowego ketonu.

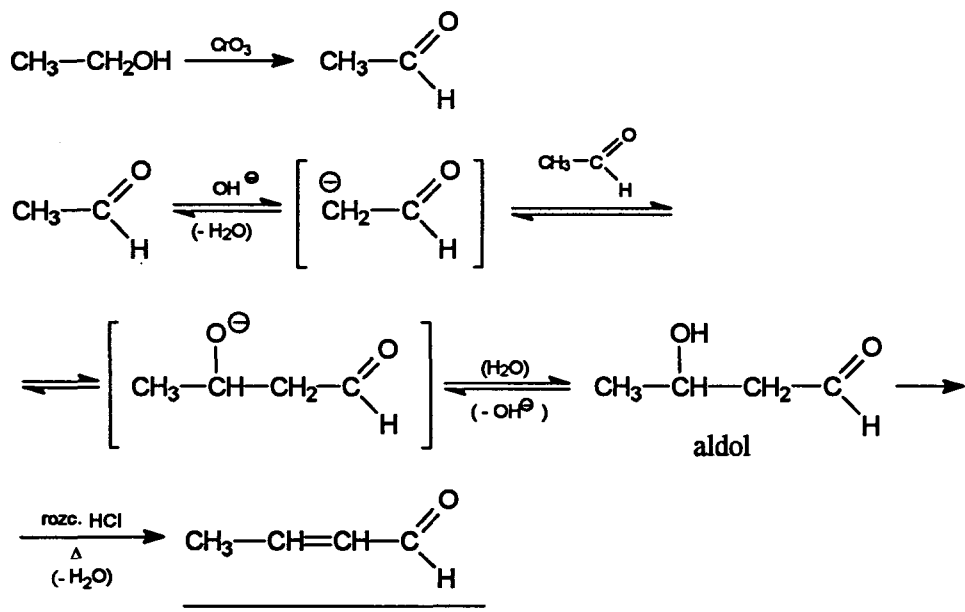


Z dwóch możliwych form enolowych trwalsza jest struktura (II). Przebieg reakcji chlorowania można przedstawić następującym schematem:

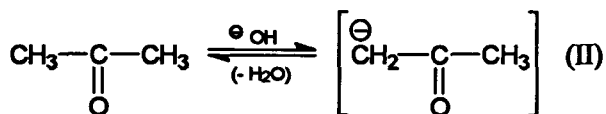
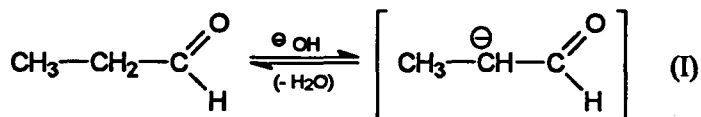


Forma enolowa II jest achiralna, a przyłączenie chloru do płaskiej cząsteczki enolu zachodzi z jednakową szybkością z obydwu stron płaszczyzny podwójnego wiązania. Konsekwencją tego jest utworzenie równomolowej mieszaniny obydwu enancjomerów - racematu.

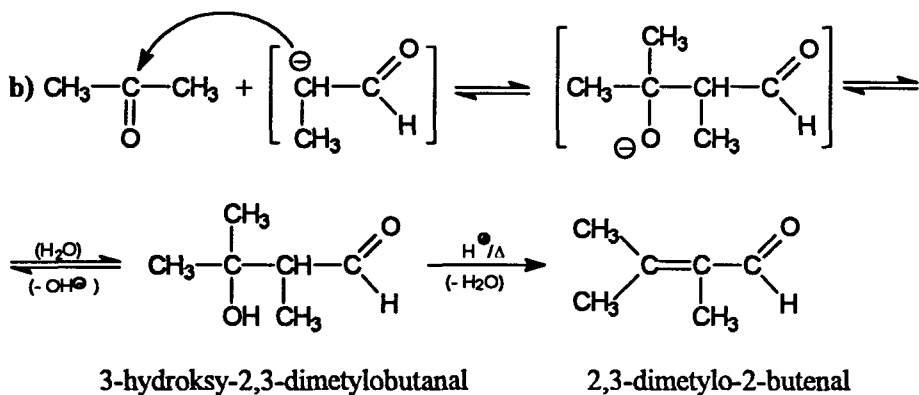
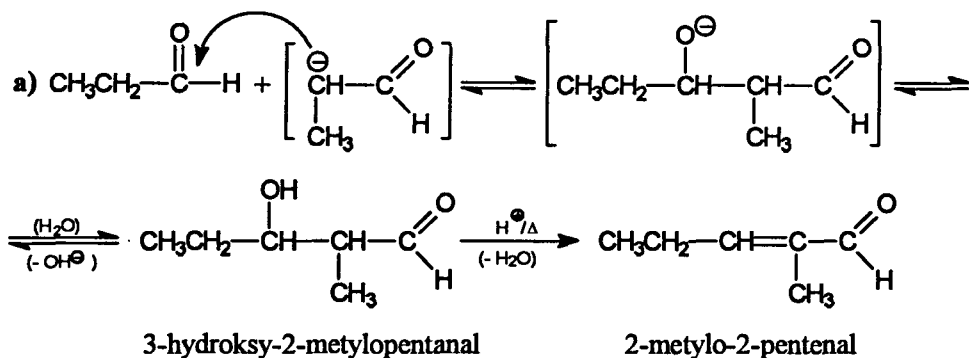
Zadanie 5

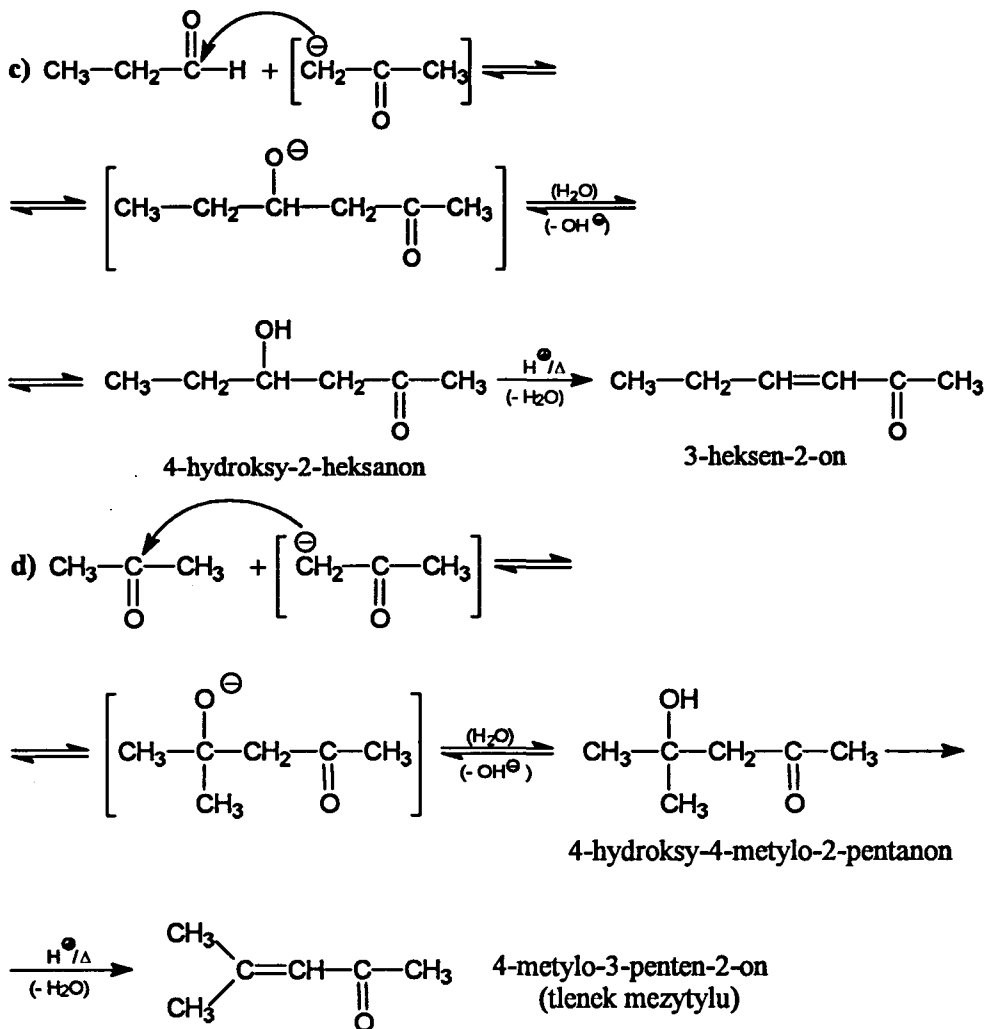


Zadanie 6



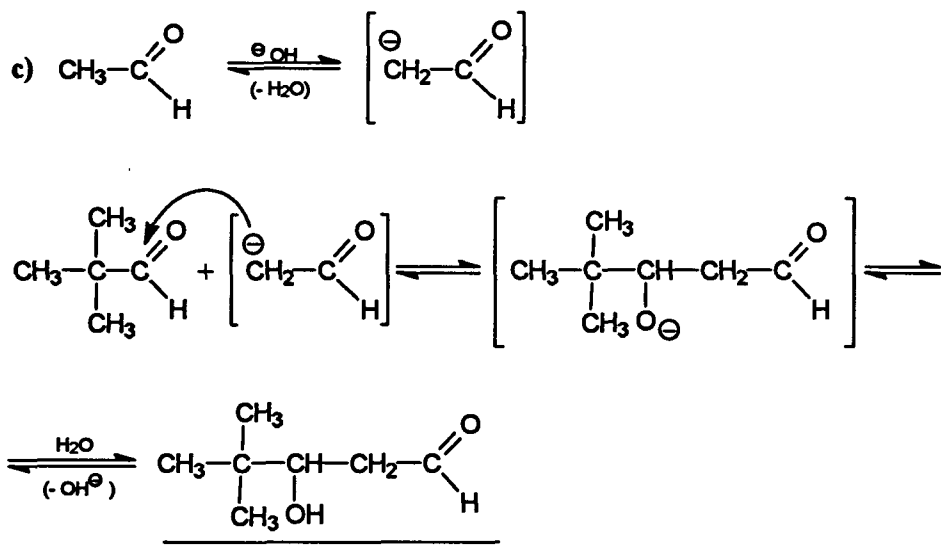
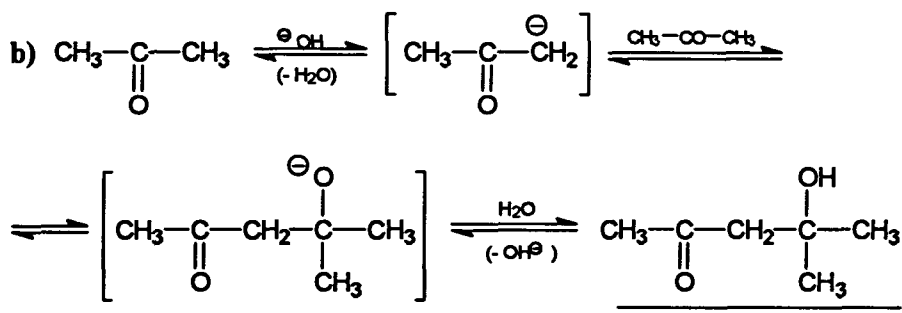
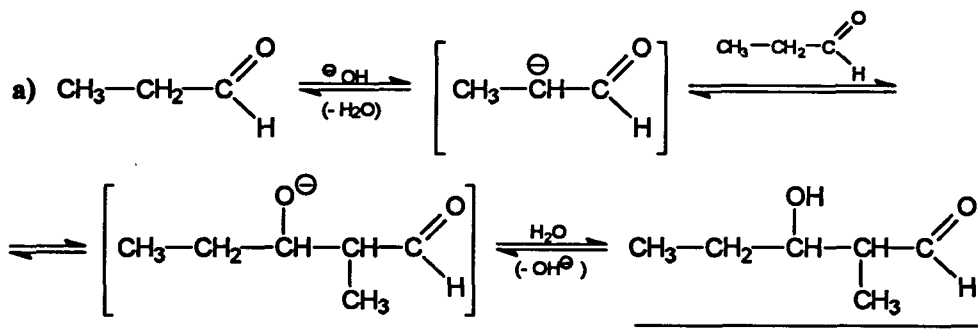
W środowisku reakcji utworzą się karboaniony (I) i (II), które będą reagowały ze związkami karbonyłowymi dając mieszaninę produktów.

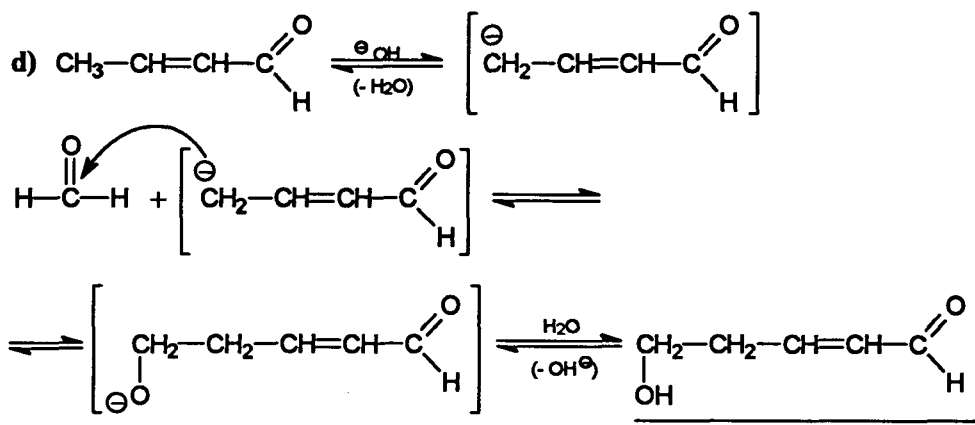




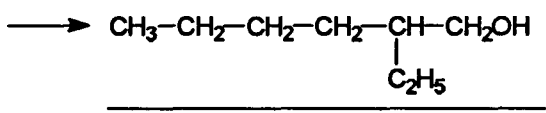
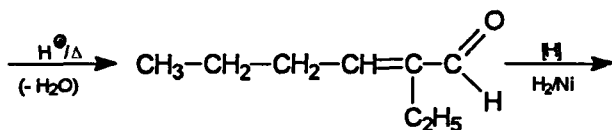
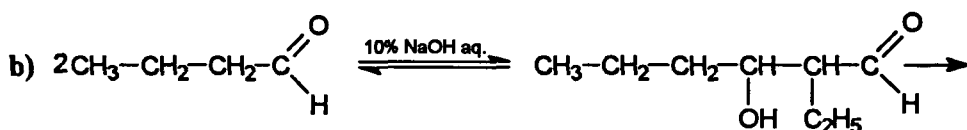
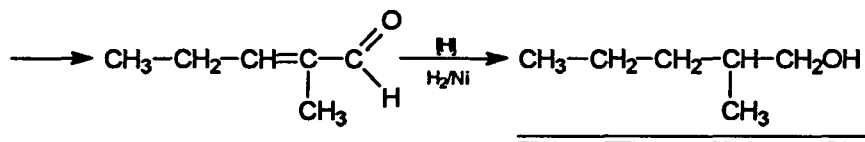
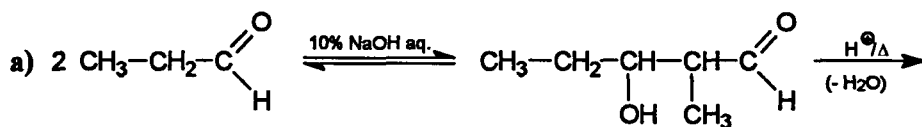
Ponieważ grupa aldehydowa jest bardziej reaktywna od ketonowej a karboanion (I) jest reaktywniejszy od karboanionu (II) w mieszaninie po reakcji będą przeważały produkty kondensacji opisaney równaniem (a).

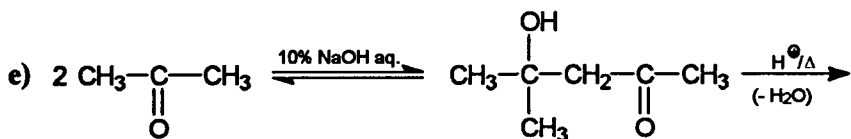
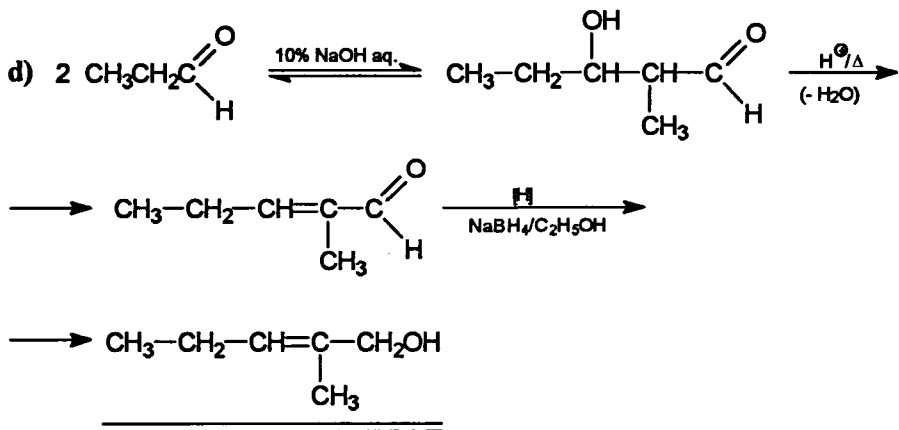
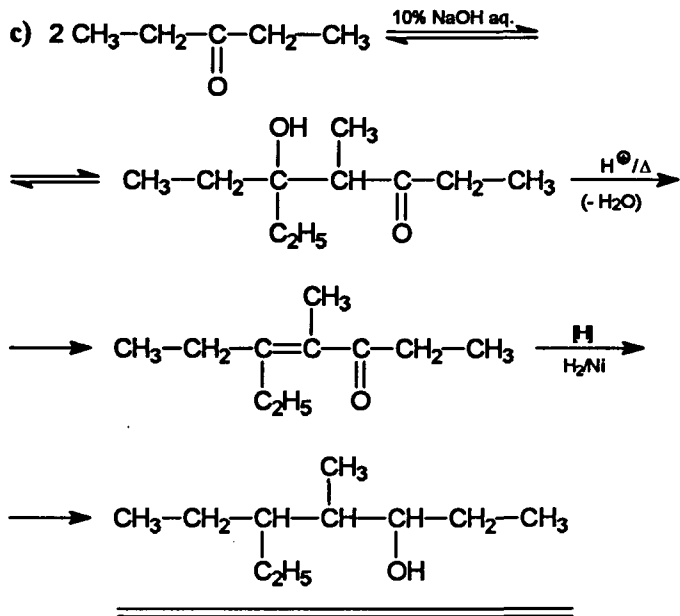
Zadanie 7

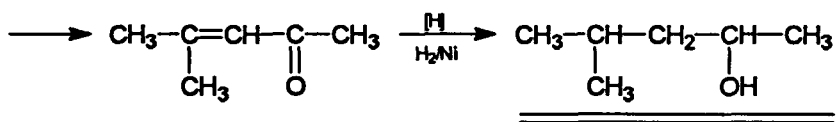




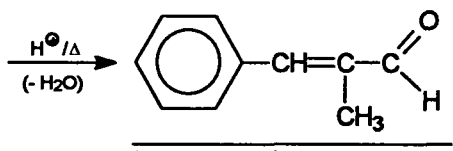
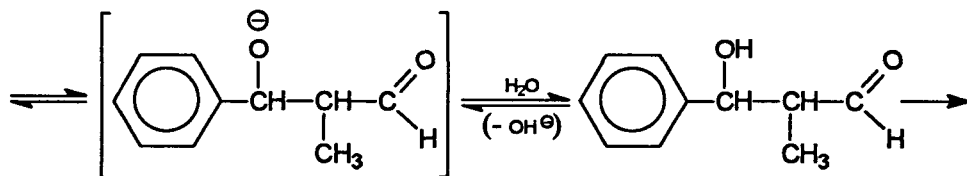
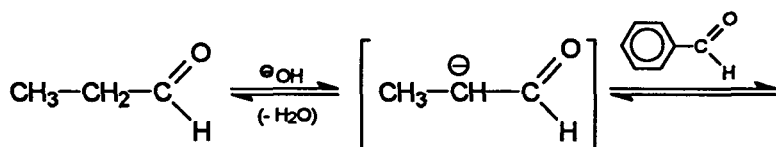
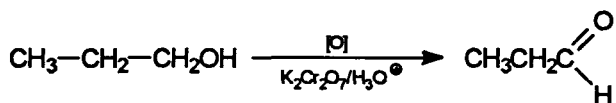
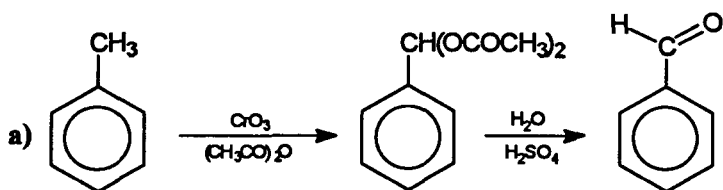
Zadanie 8

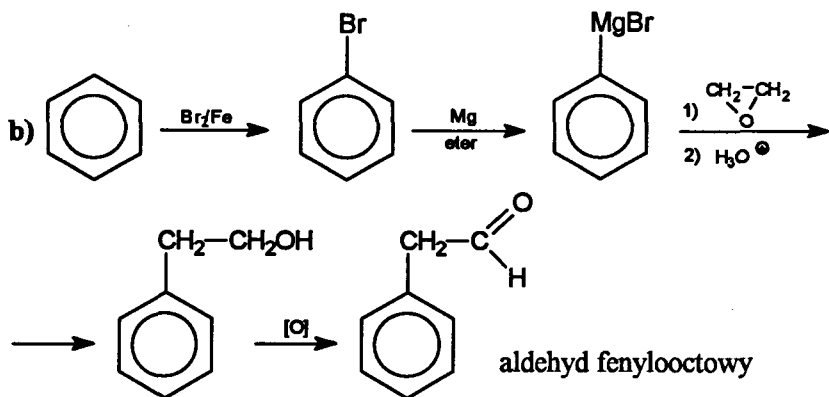




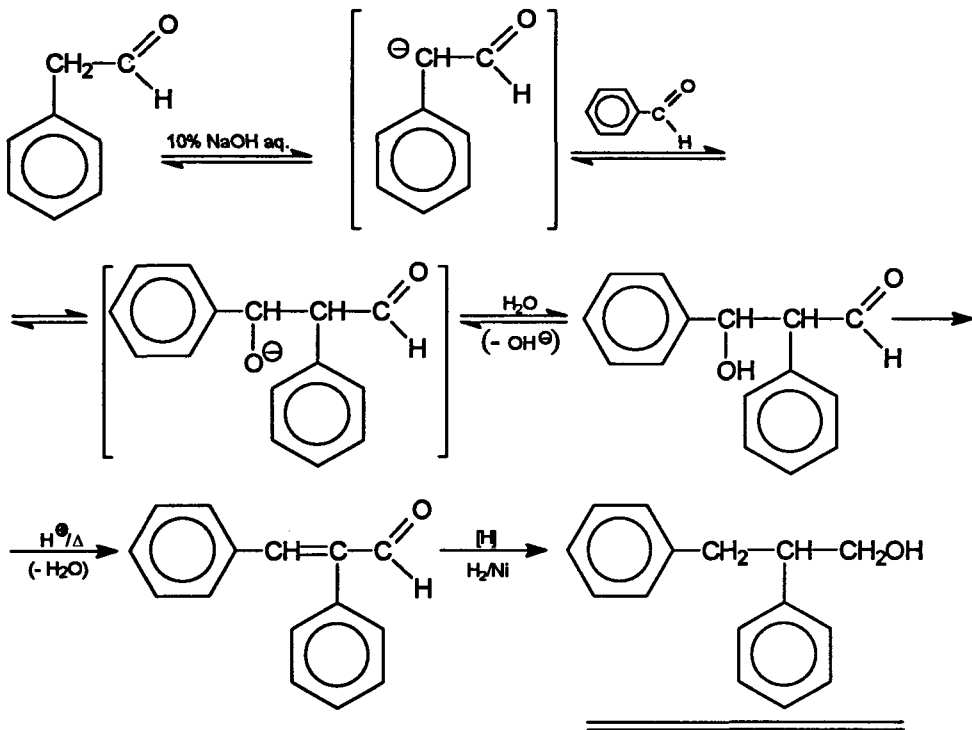


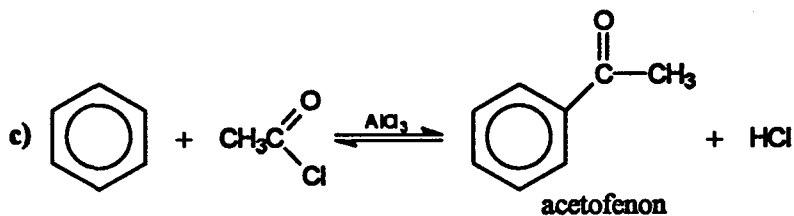
Zadanie 9



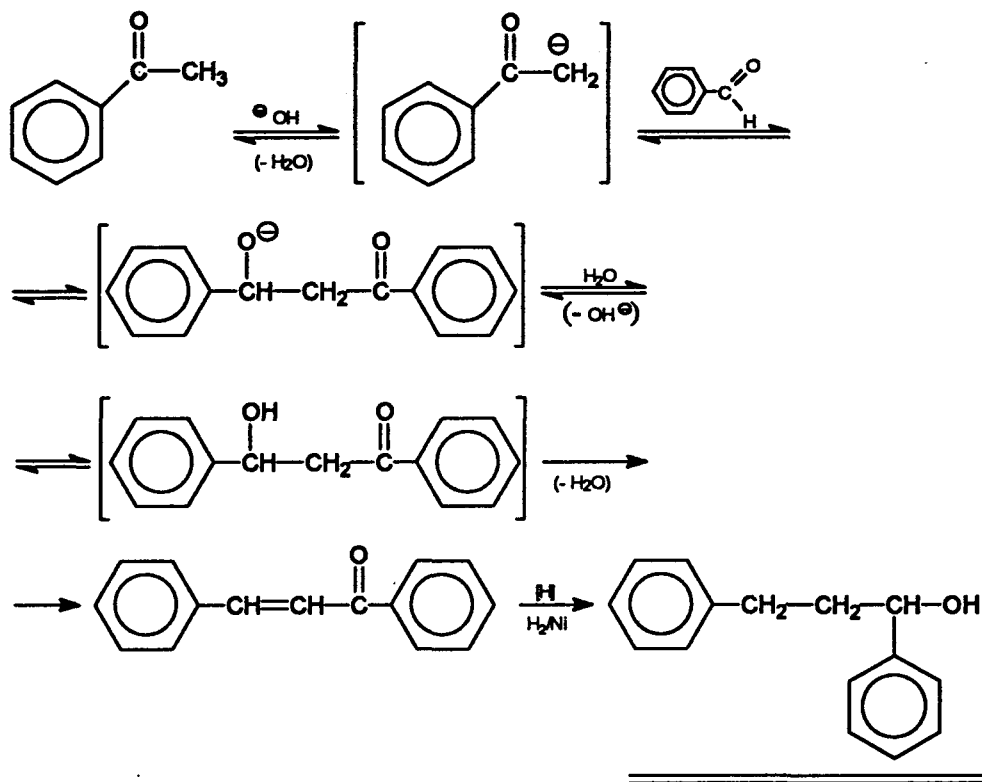


Potrzebny do syntezy aldehyd benzoesowy otrzymać można jak w punkcie (a).
 W wyniku kondensacji aldolowej aldehydu fenylaoctowego z aldehydem benzoesowym
 a następnie eliminacji cząsteczki wody i uwodornienia otrzymujemy pożądany alkohol.

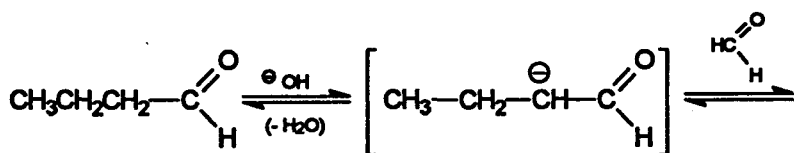


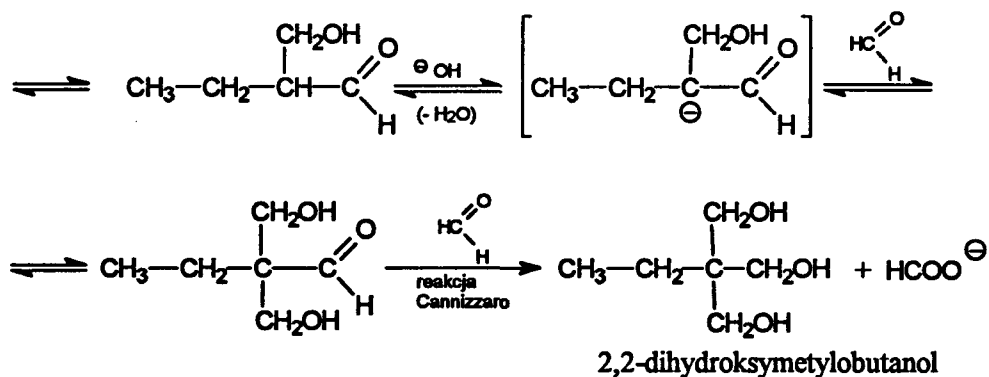


Alddehyd benzoowy otrzymać można z toluenu jak w punkcie (a).

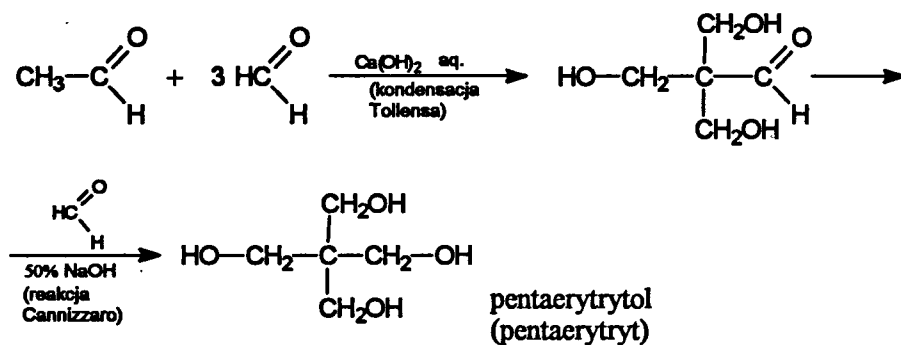


Zadanie 10

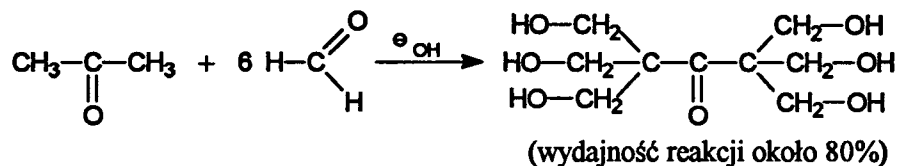




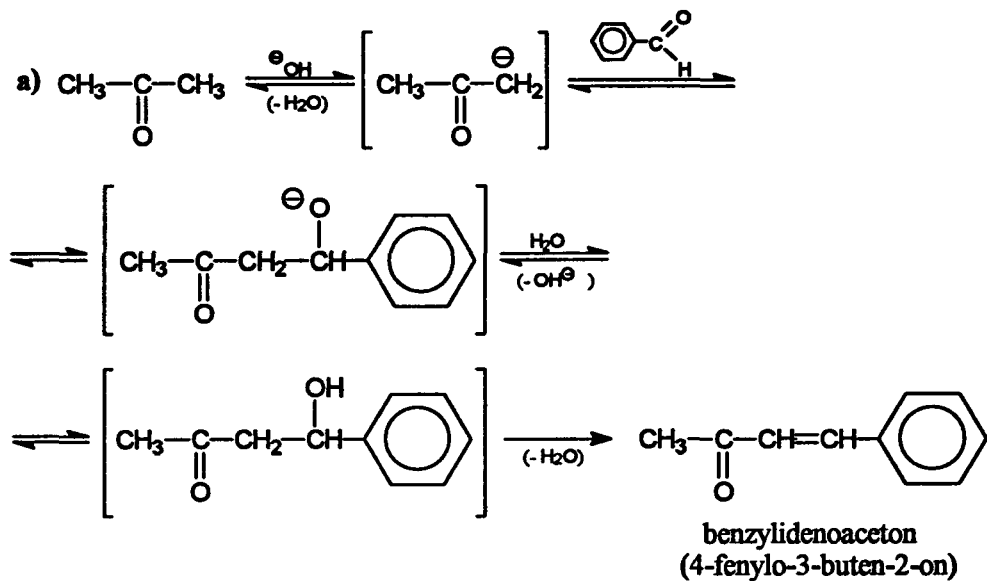
Zadanie 11



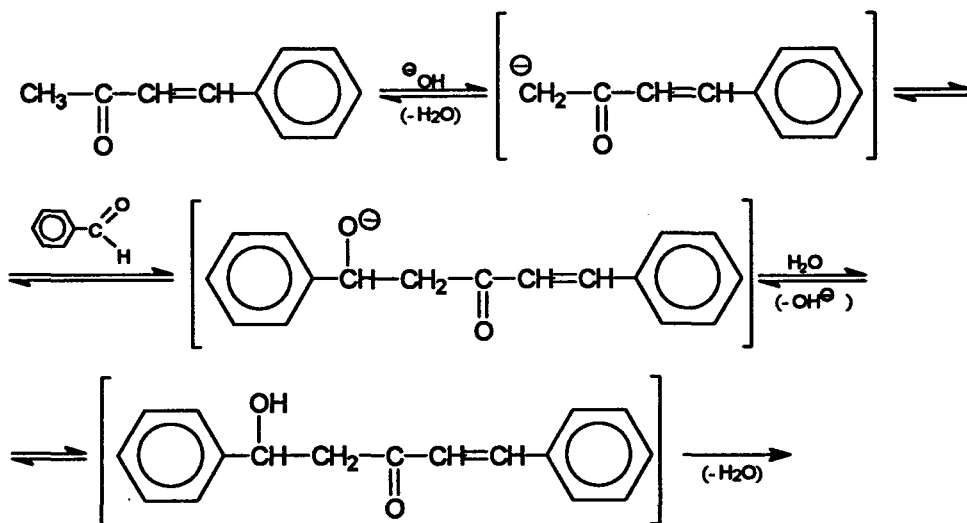
Zadanie 12

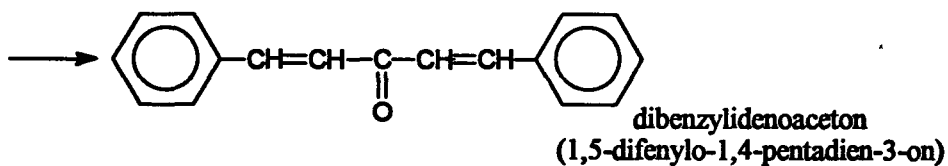


Zadanie 13

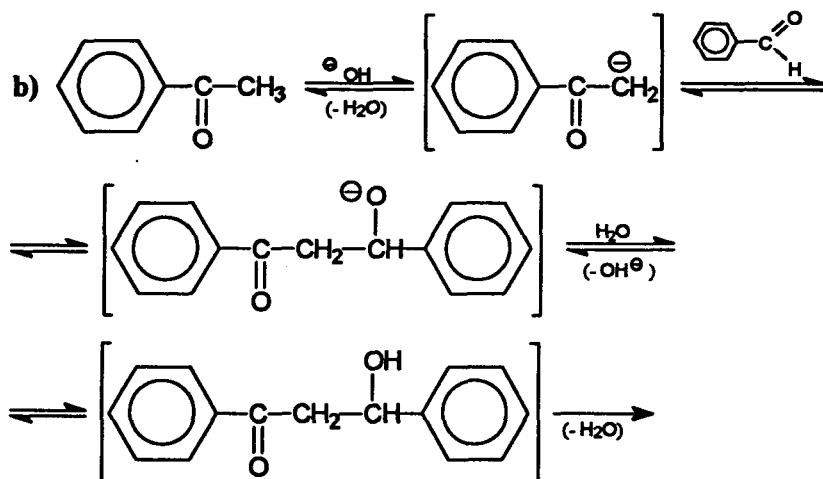
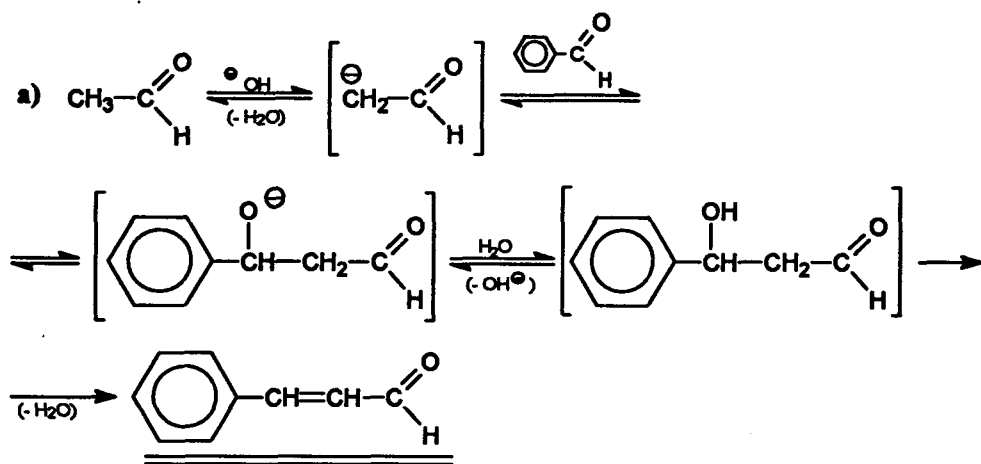


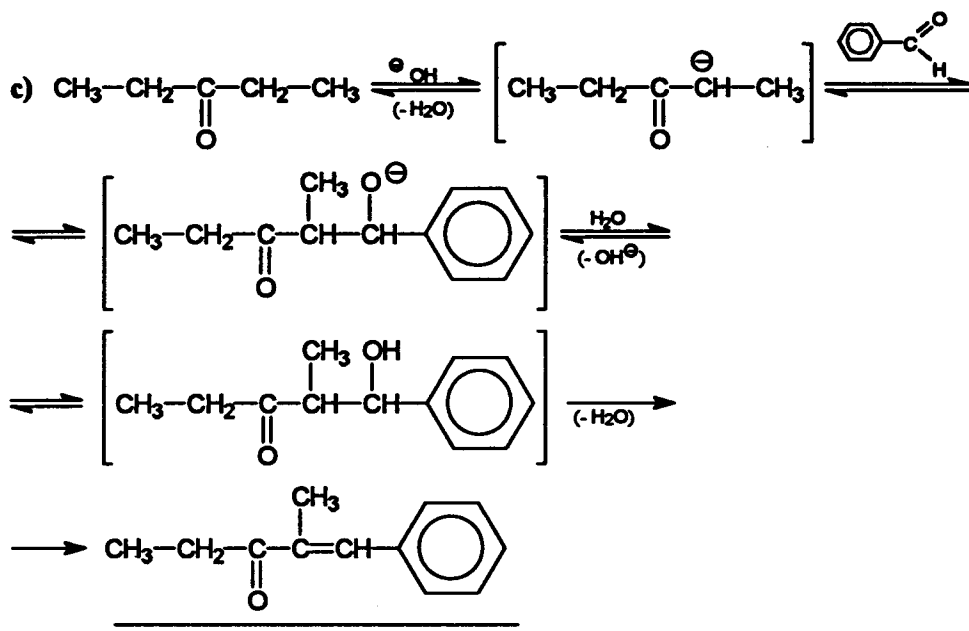
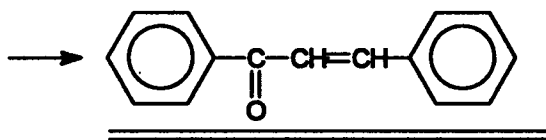
b) Utworzony w pierwszym etapie benzylidenoaceton (patrz punkt a) reaguje z nadmiarem aldehydu benzoowego:



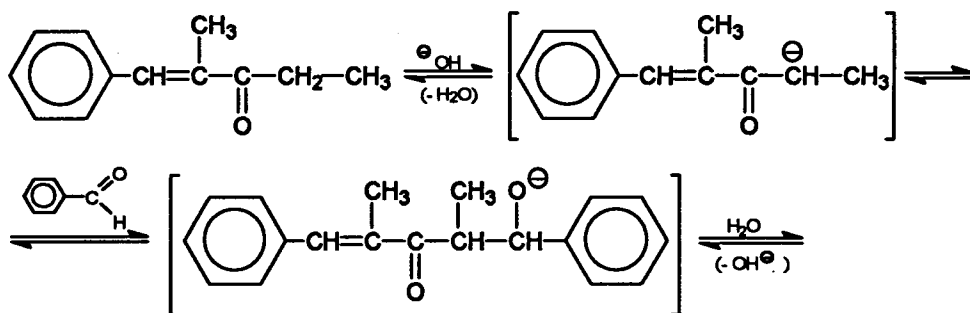


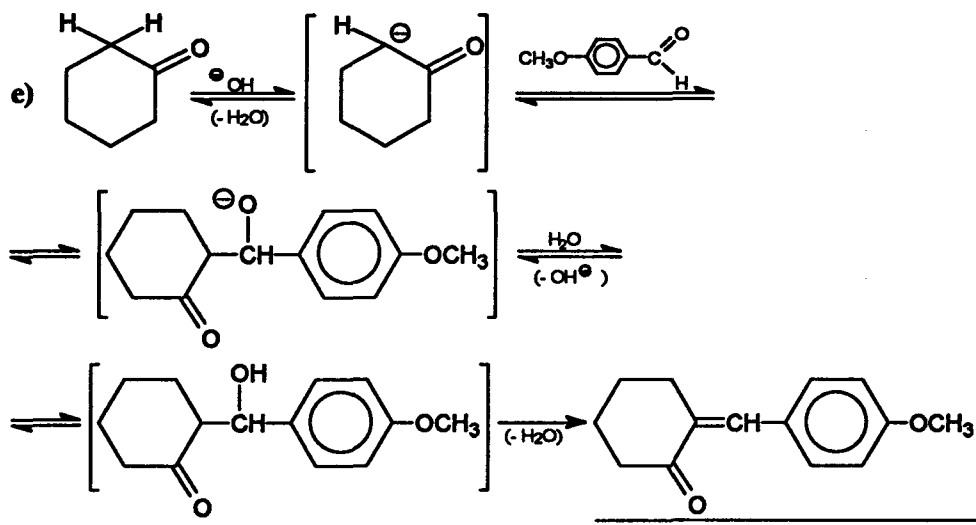
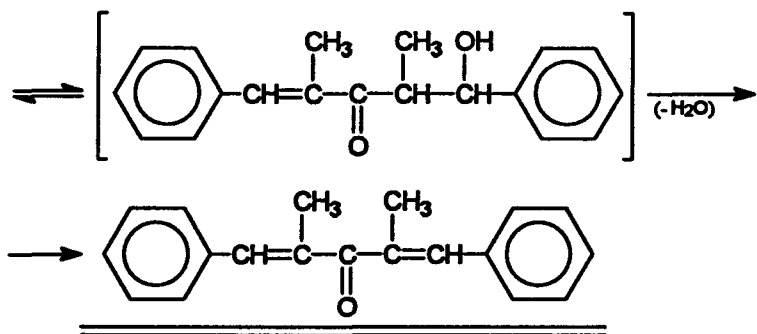
Zadanie 14



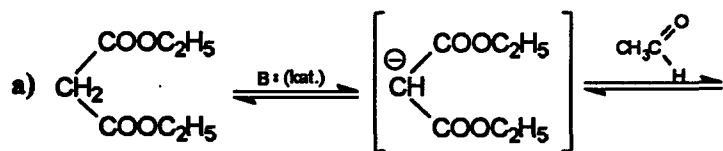


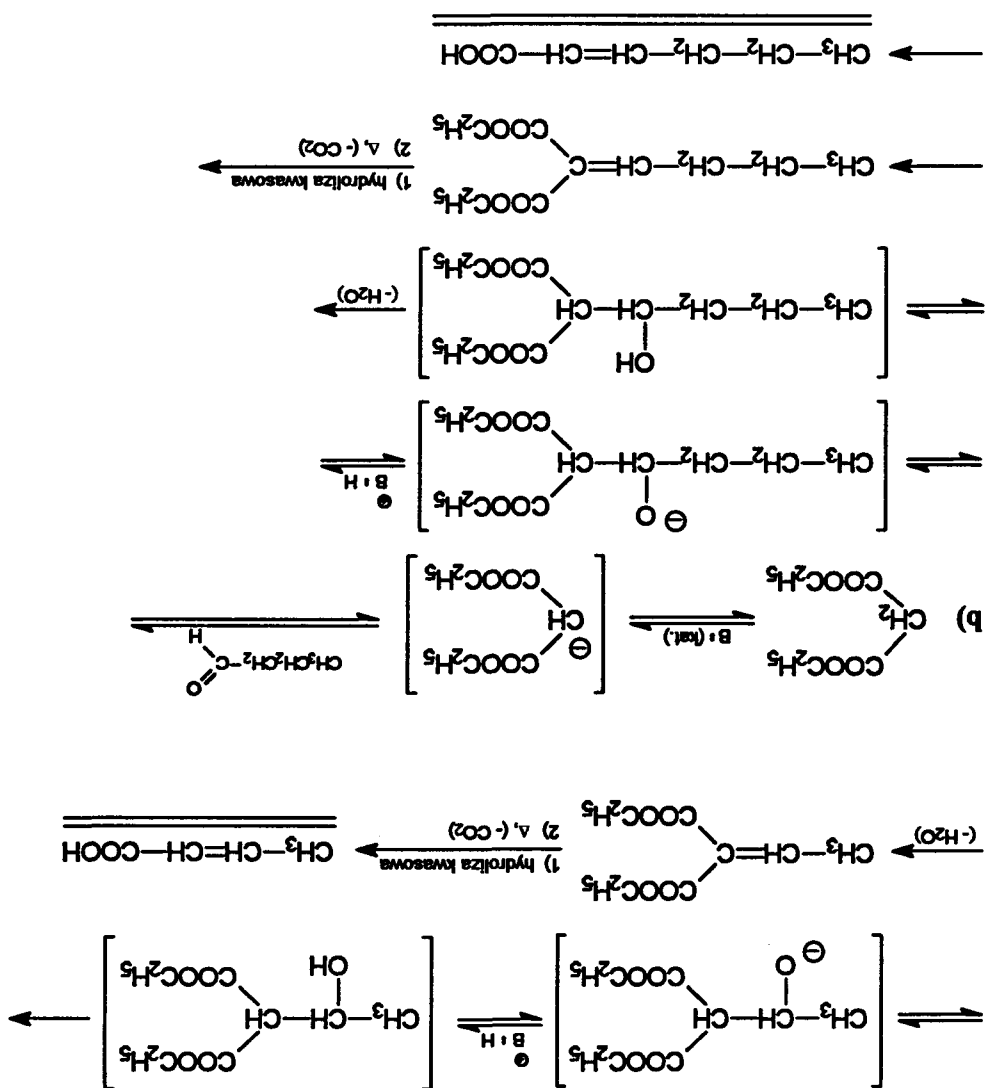
d) Pierwszy etap jak w punkcie (c) i dalej reakcja z drugą cząsteczką benzaldehydu:



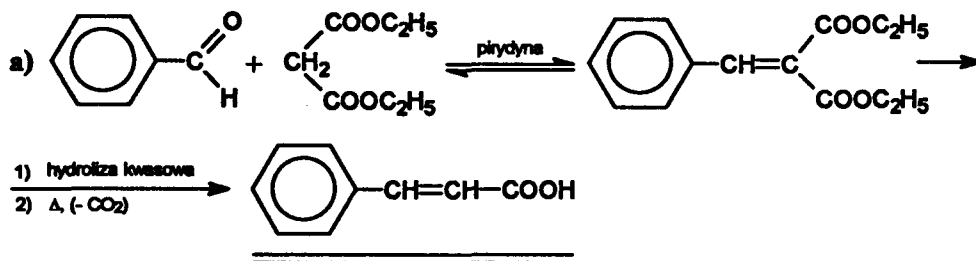


Zadanie 15

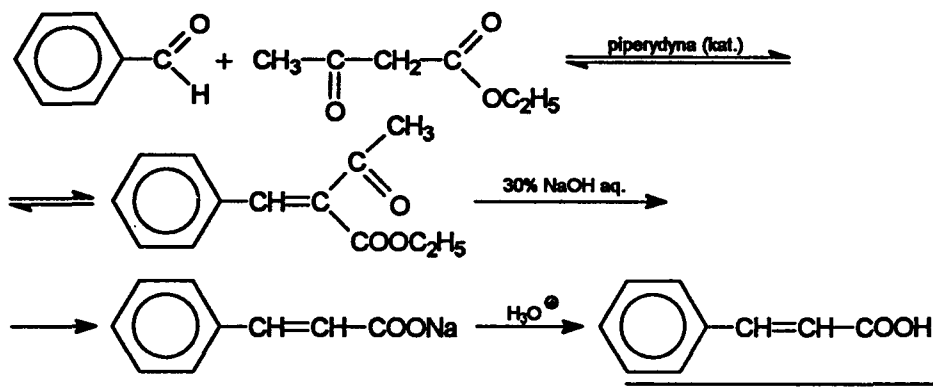




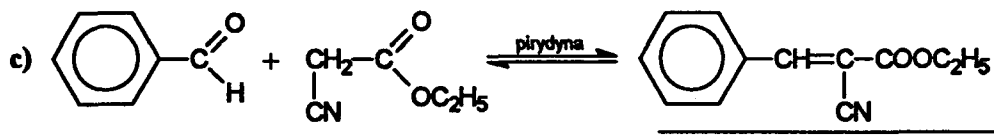
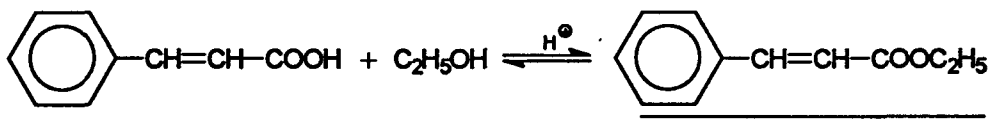
Zadanie 16



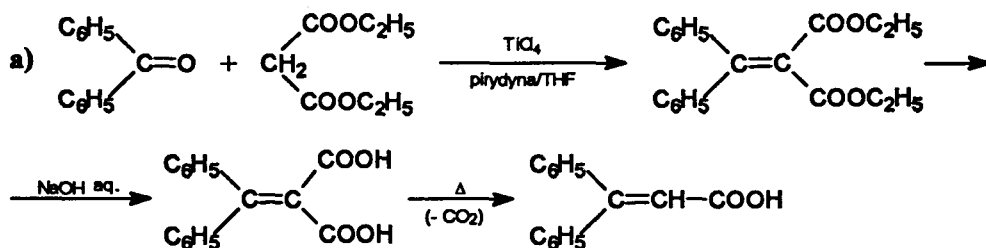
Zamiast malonianu dietylu można użyć acetylooctanu etylu. Wówczas reakcja ma następujący przebieg:



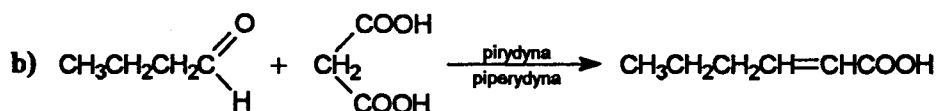
b) Kwas cynamonowy otrzymany wg jednego z wariantów przedstawionych w punkcie (a) poddaje się reakcji estryfikacji:



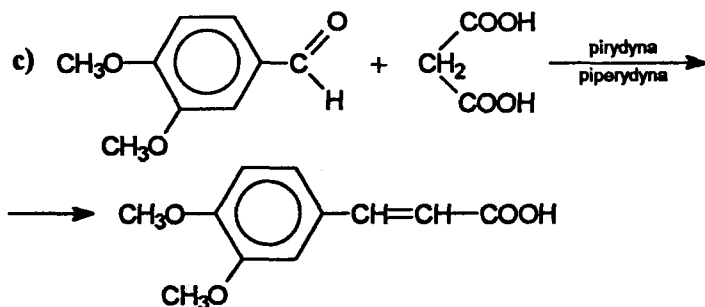
Zadanie 17



Pierwszy etap reakcji kondensacji benzofenonu z malonianem dietylu wobec chlorku tytanu (IV) i pirydyny prowadzi do otrzymania estru α,β -nienasyconego [W. Lehnert, Tetrahedron 29, 635, (1973)], z którego po hydrolizie i dekarboksylacji otrzymuje się produkt.



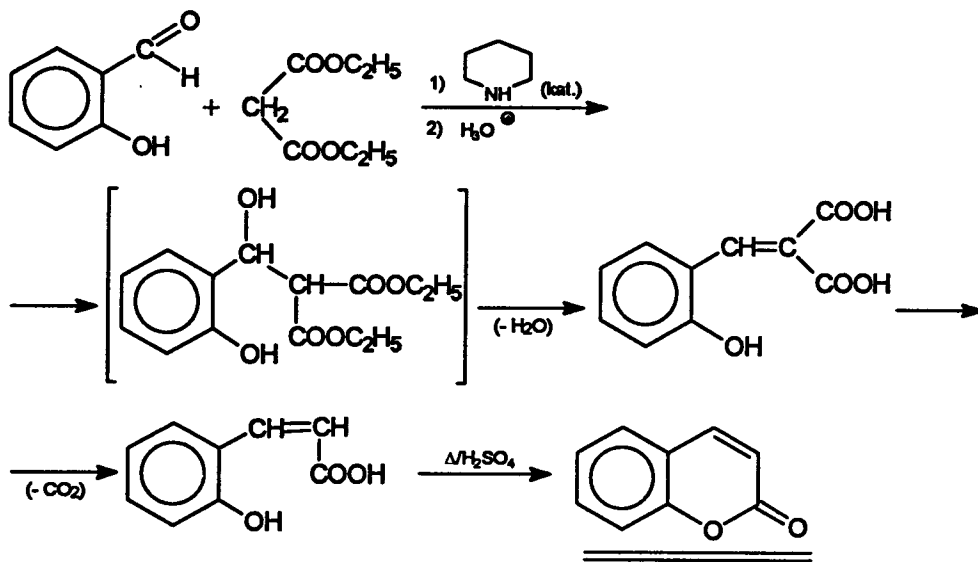
Prowadząc kondensację aldehydów z kwasem malonowym wobec pirydyny i piperydyny (reakcja Knoevenagla-Doebnera) dekarboksylacja zachodzi spontanicznie w czasie reakcji kondensacji i otrzymuje się bezpośrednio kwas α,β -nienasycony.



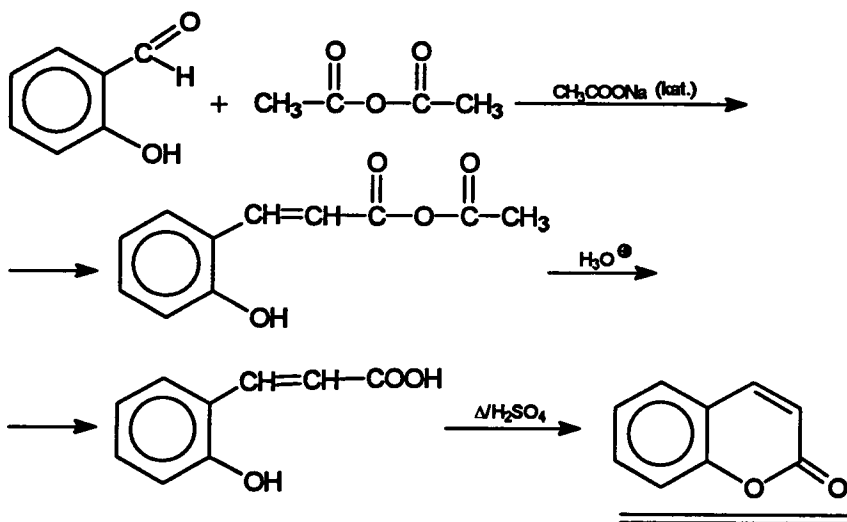
Analogicznie jak w punkcie (b) 3,4-dimetoksybenzaldehyd (aldehyd weratrowy) kondensowany z kwasem malonowym wobec pirydyny i piperydyny daje bezpośrednio kwas 3,4-dimetoksycynamonowy z dobrą wydajnością. Dekarboksylacja zachodzi spontanicznie podczas prowadzenia tej reakcji.

Zadanie 18

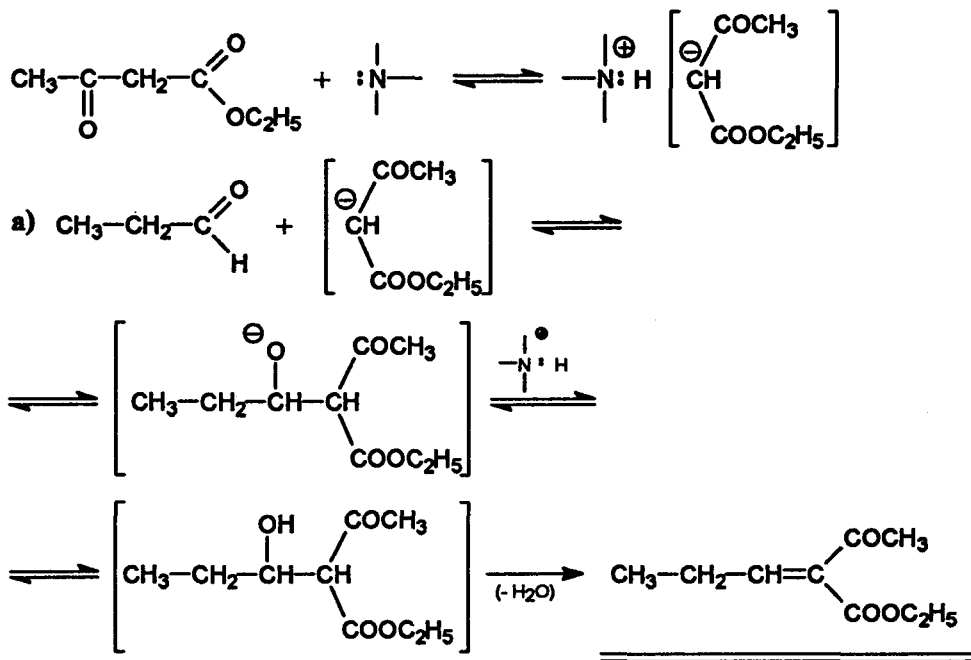
Kondensacja Knoevenagla:



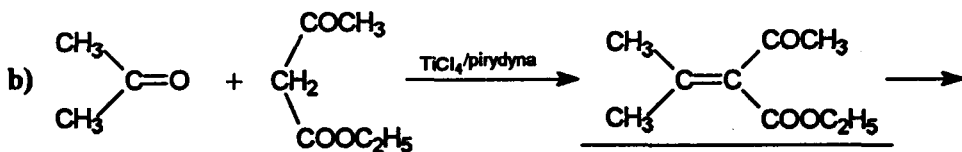
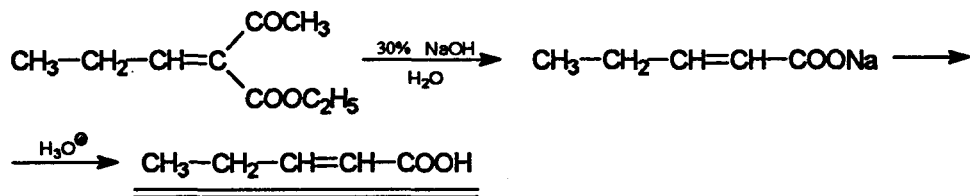
Kondensacja Perkina:

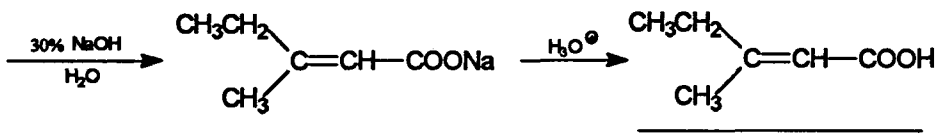
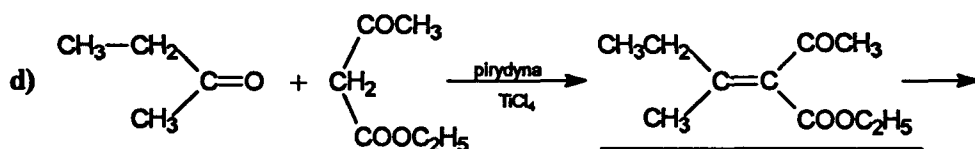
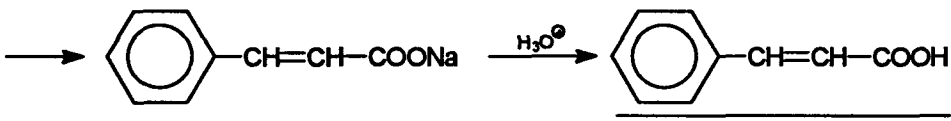
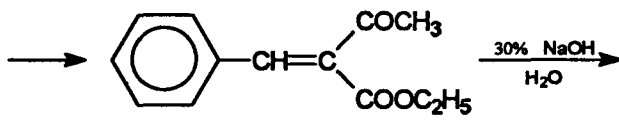
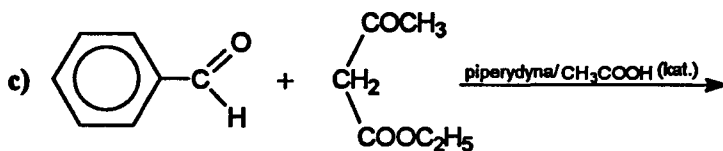
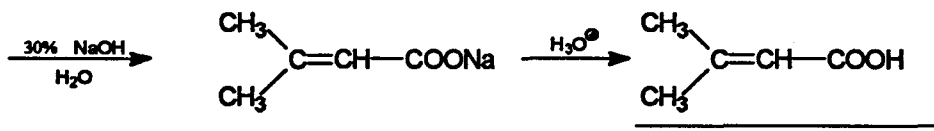


Zadanie 19

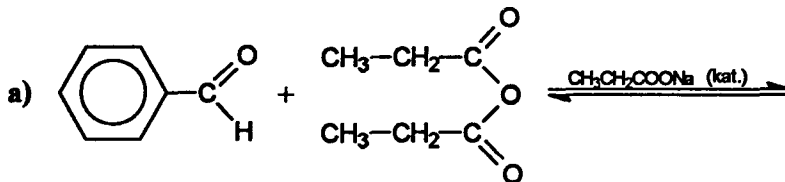


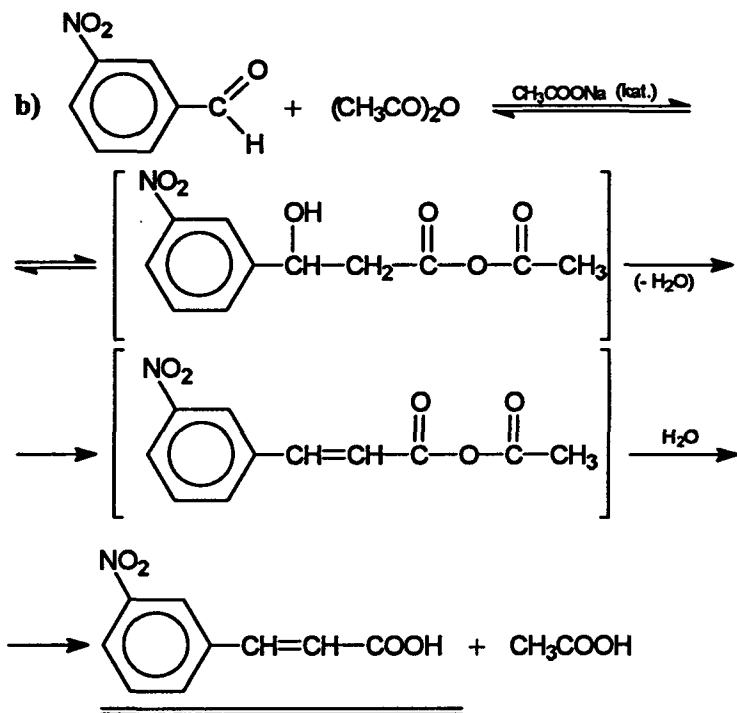
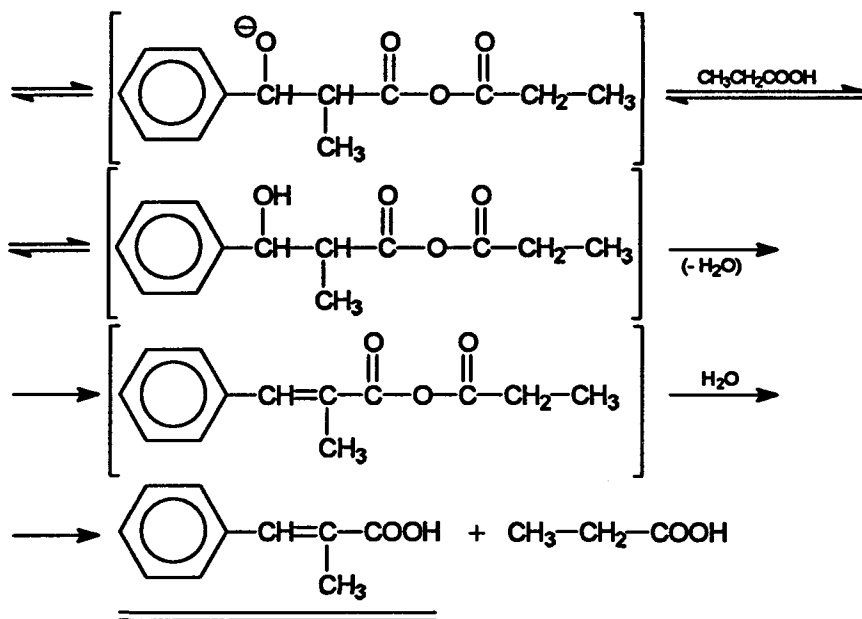
Po hydrolizie produktu np. 30% wodnym roztworem NaOH można otrzymać odpowiedni kwas α,β -nienasycony.

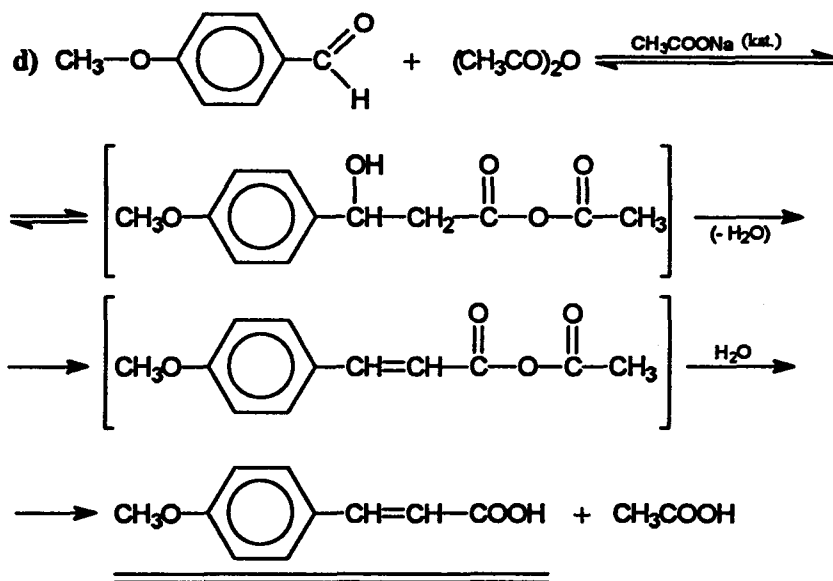
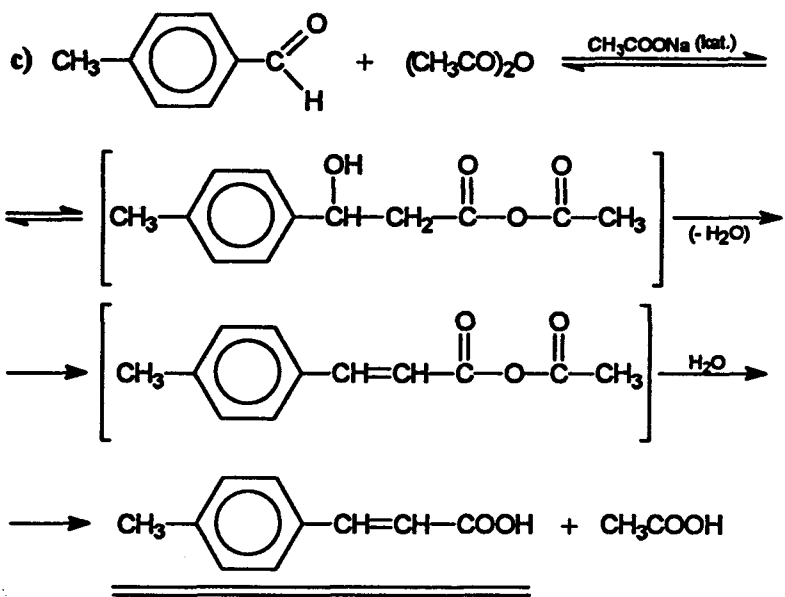




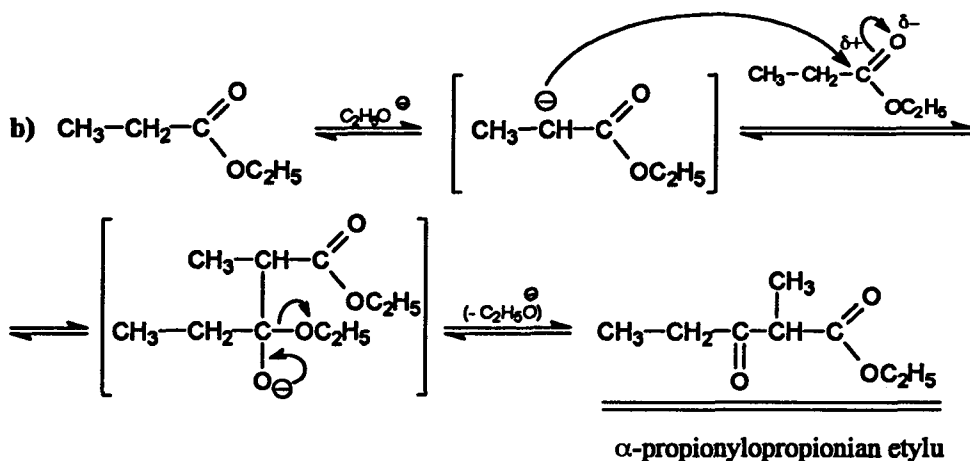
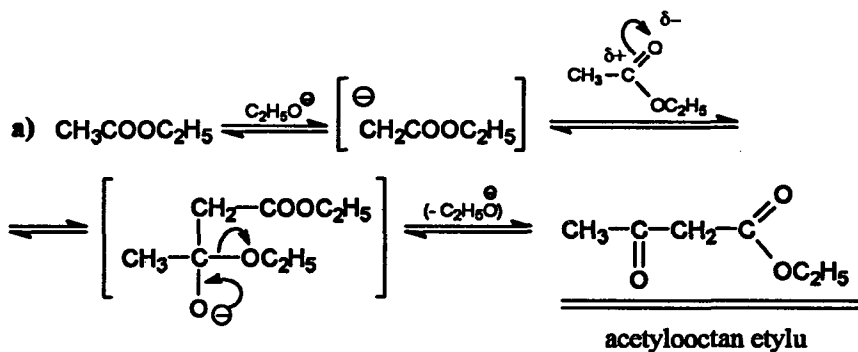
Zadanie 20



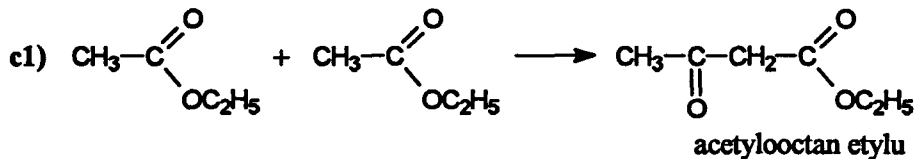


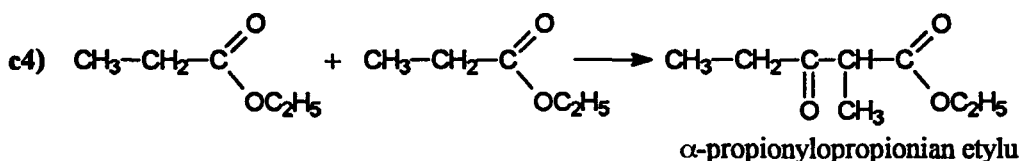
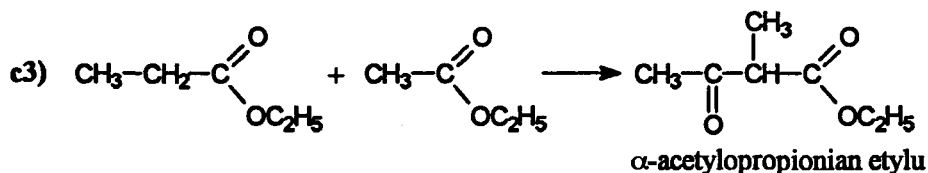
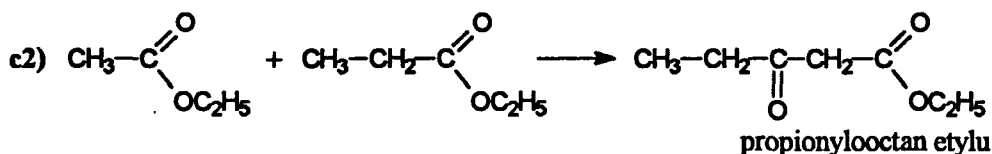


Zadanie 21



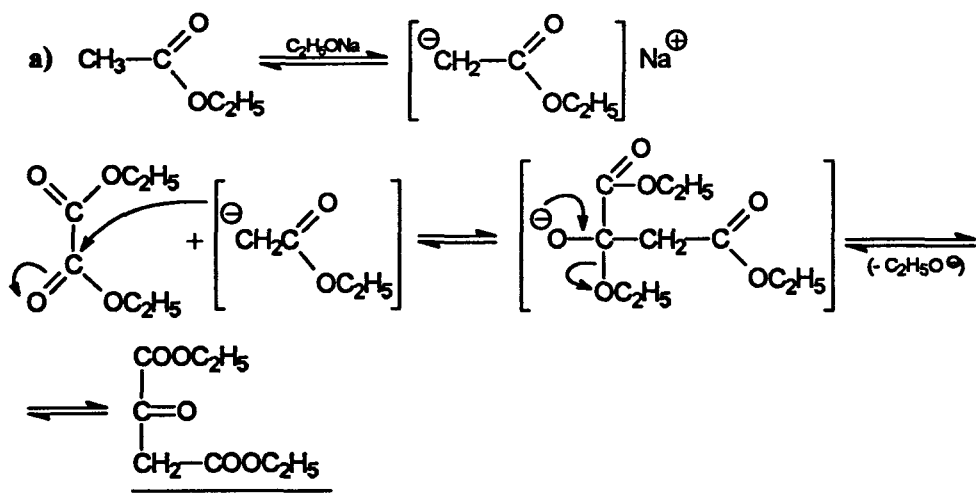
c) W przypadku mieszaniny octanu etylu i propionianu etylu można w warunkach kondensacji Claisena oczekiwać utworzenia się następujących produktów:

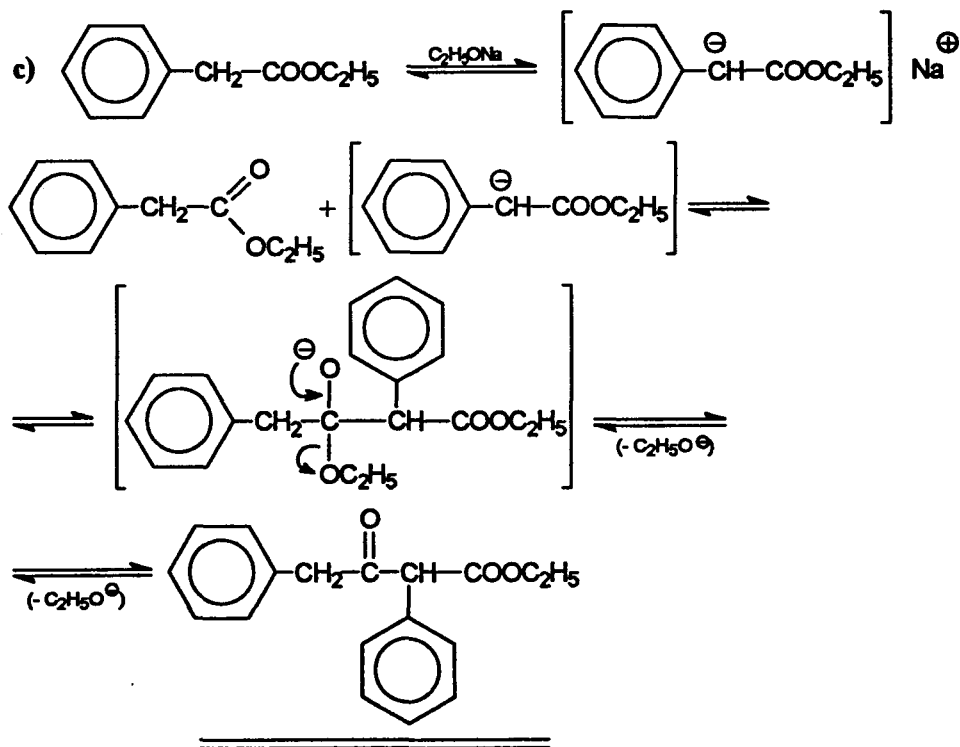
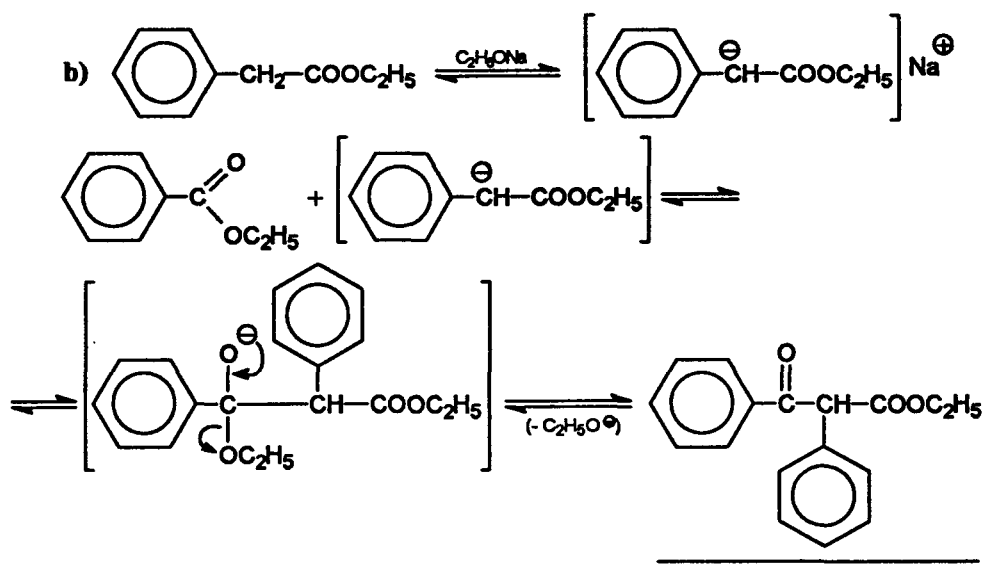


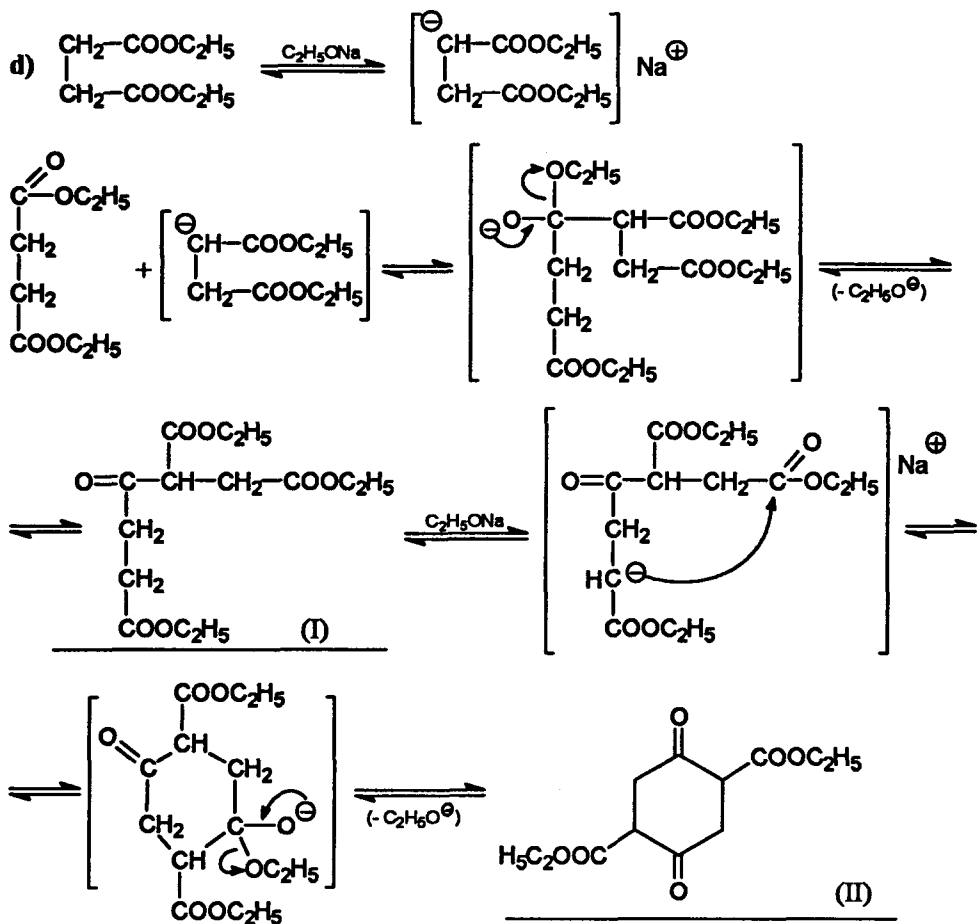


Kondensacja Claisena dwóch różnych estrów nie ma znaczenia preparatywnego ze względu na to, że w jej wyniku powstają cztery produkty, których rozdział jest kłopotliwy lub wręcz niemożliwy.

Zadanie 22

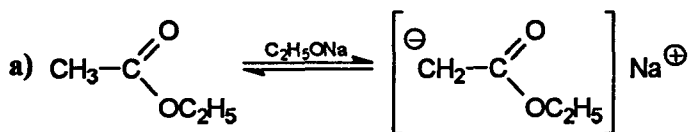


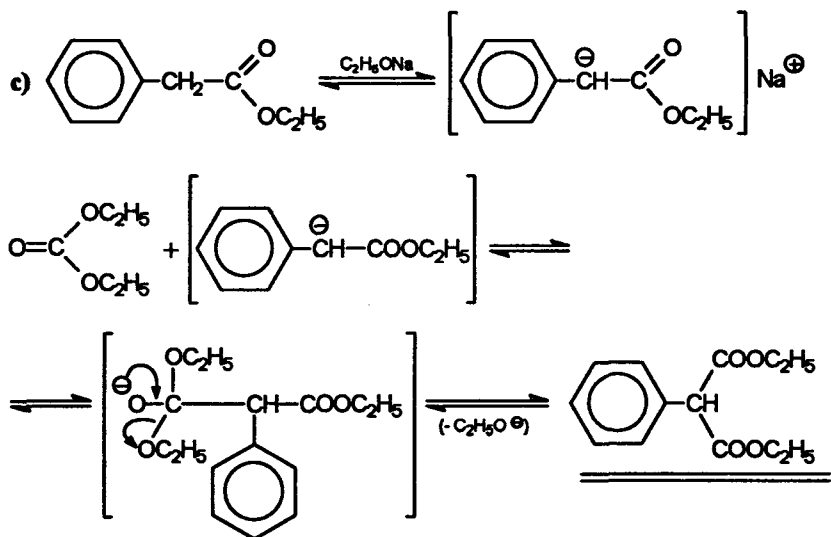
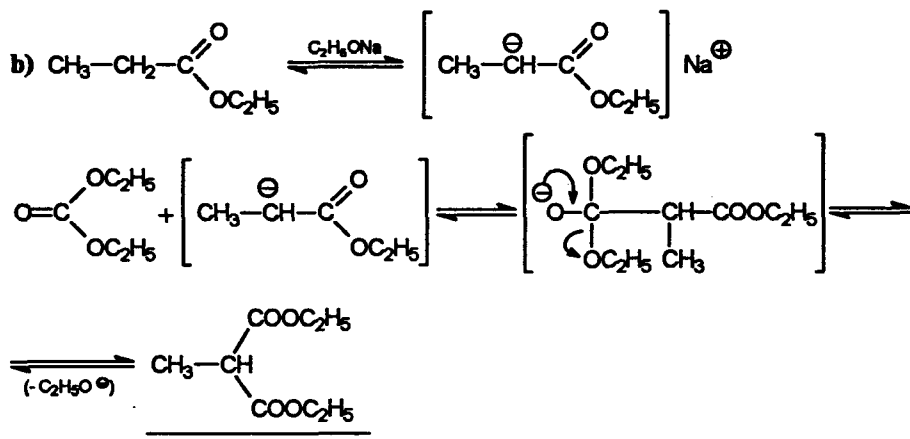
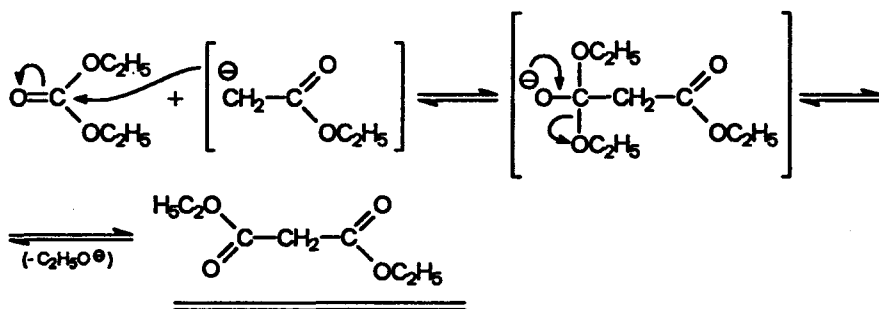




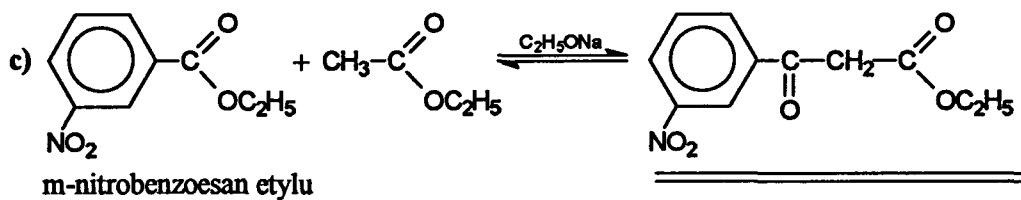
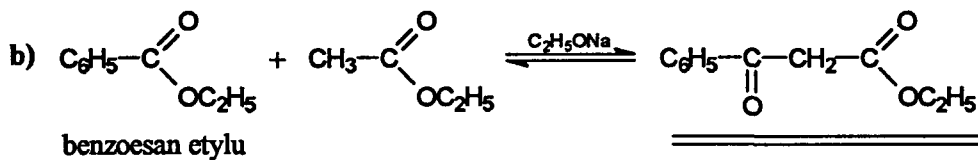
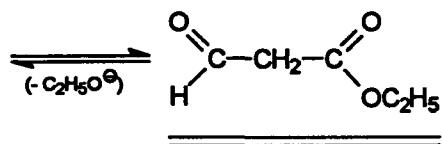
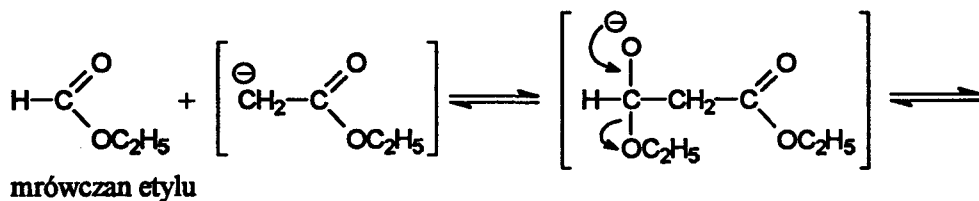
W przypadku bursztynianu dietylu zachodzi w pierwszym etapie kondensacja międzycząsteczkowa z utworzeniem związku (I), który w warunkach reakcji ulega kondensacji wewnątrzcząsteczkowej tworząc produkt (II).

Zadanie 23



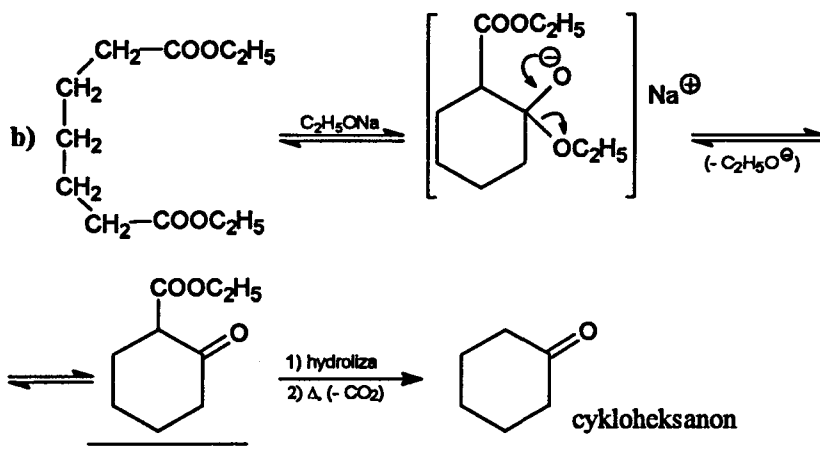
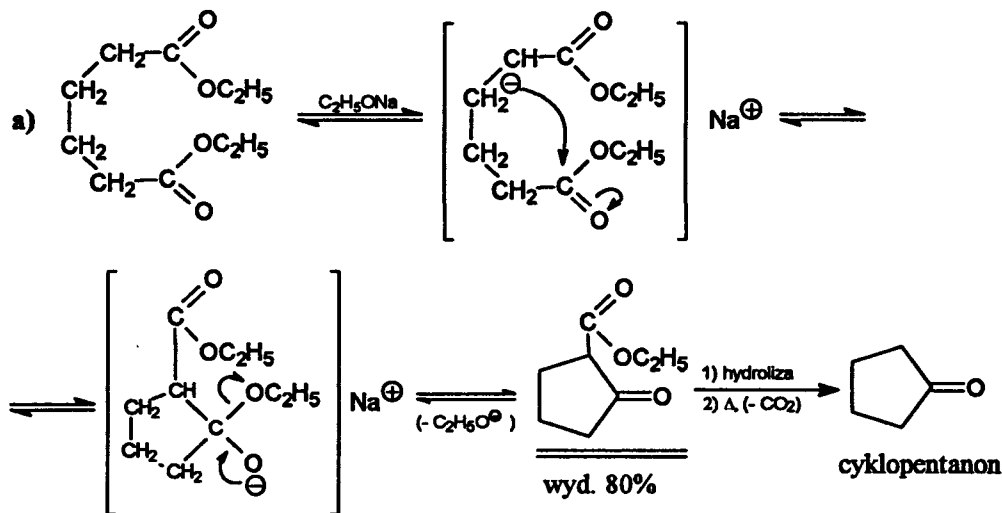


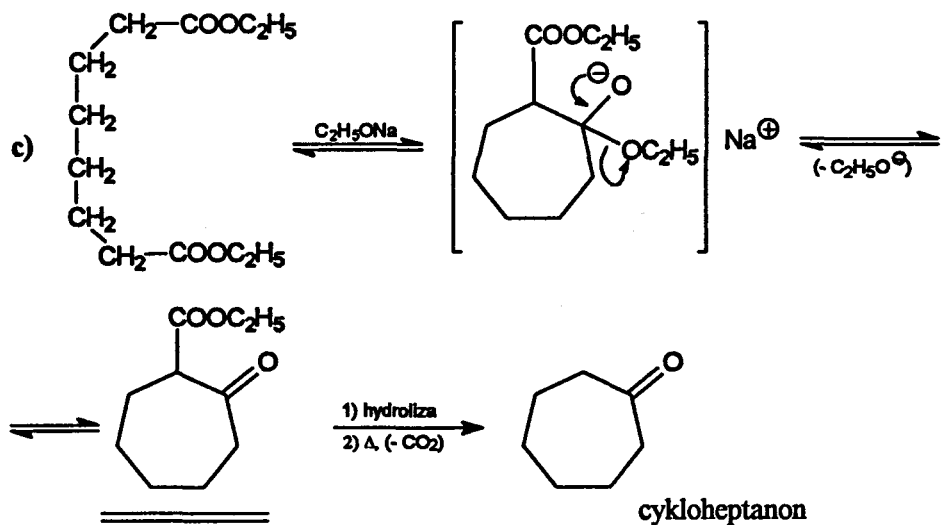
Zadanie 24



Zadanie 25

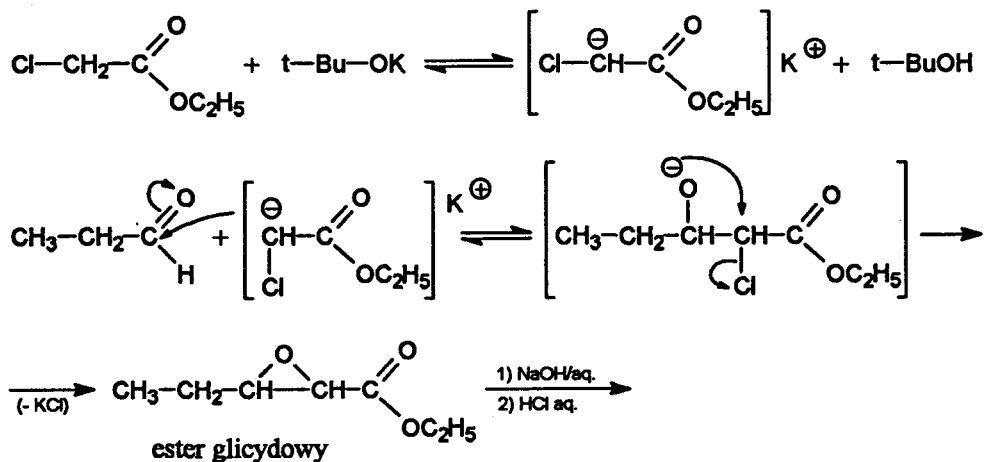
Wewnątrzcząsteczkowa kondensacja estrów nosi nazwę kondensacji Dieckmanna, a mechanizm jej jest taki sam jak kondensacji Claisena. Reakcja ta umożliwia łatwą syntezę pochodnych cyclopentanu i cycloheksanu. Tworzenie zarówno mniejszych jak i większych pierścieni (punkt c) zachodzi z niską wydajnością.

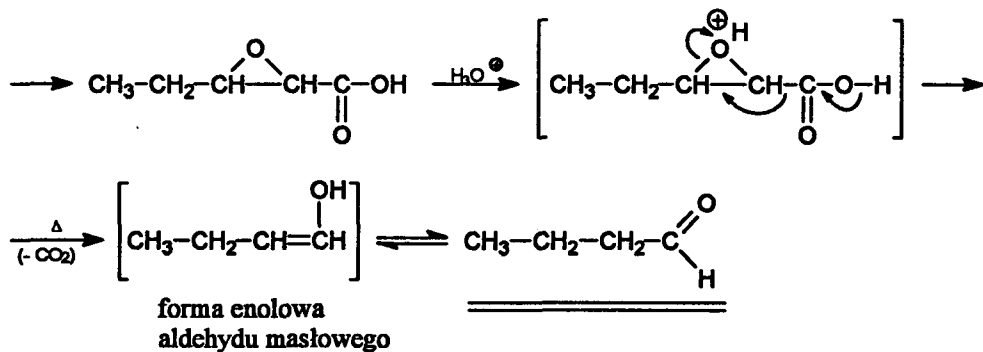




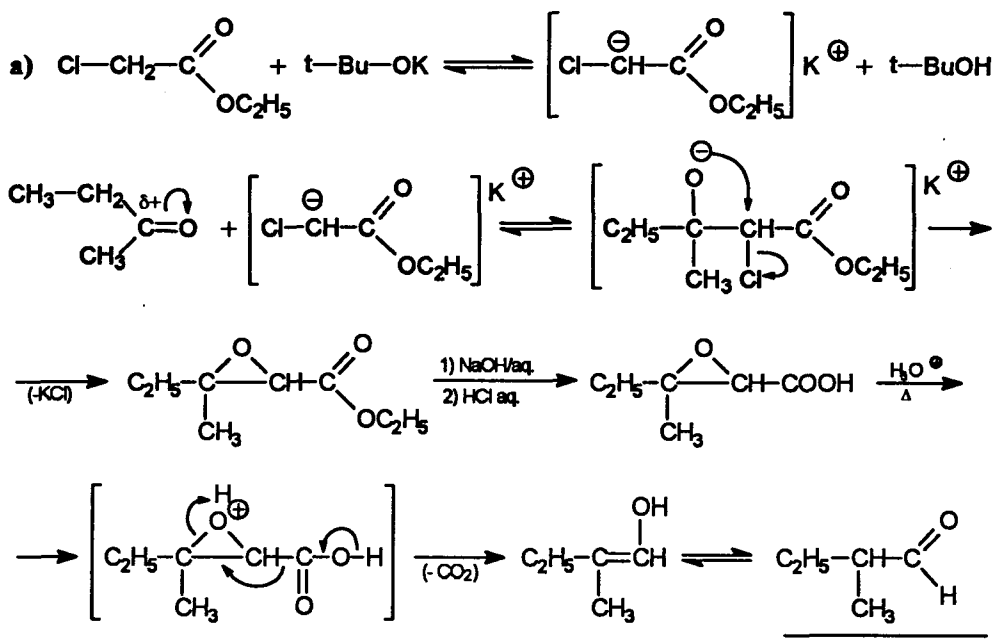
Zadanie 26

Aby rozwiązać ten problem (homologowanie aldehydów) należy wykorzystać reakcję kondensacji aldehydu propionowego z chlorooctanem etylu katalizowaną t-butanolanem potasu. Kondensacja ta nosi nazwę kondensacji Darzensa.



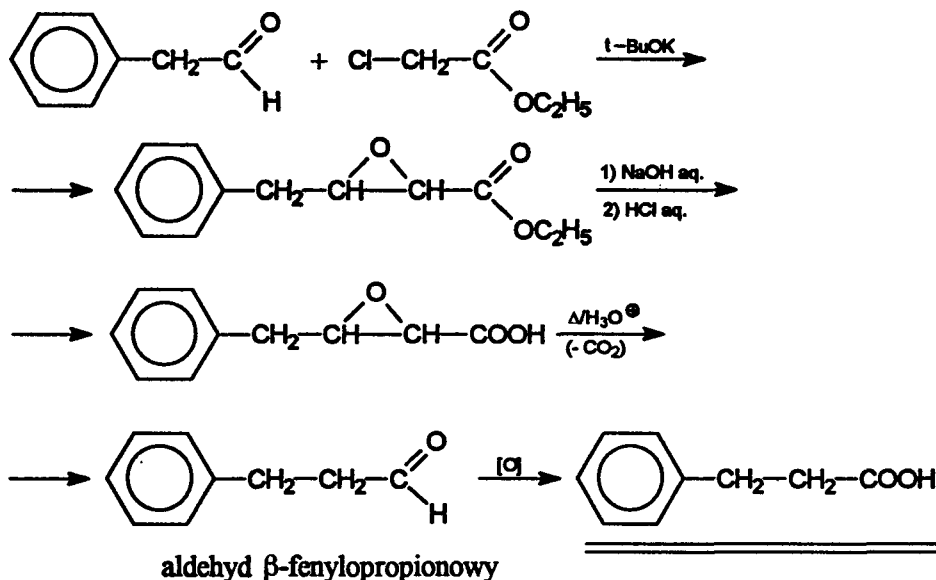


Zadanie 27

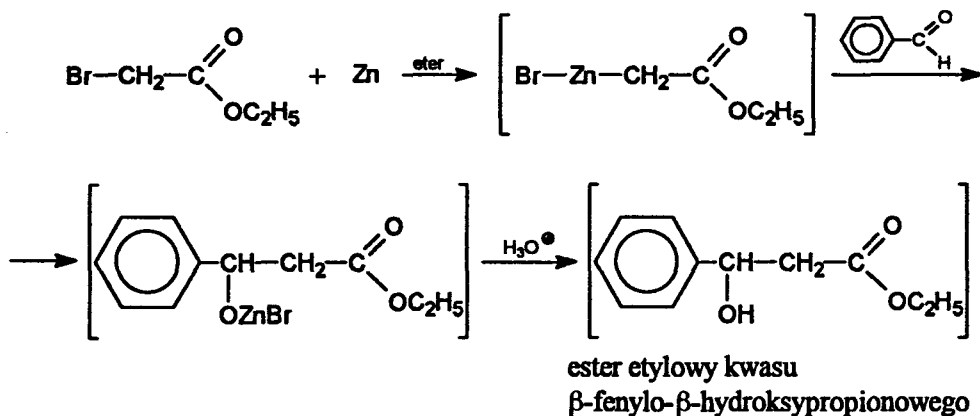


b) W wyniku kondensacji Darzensa przedstawionej w punkcie (a) między aldehydem masłowym i chlorooctanem etylu powstaje aldehyd walerianowy.

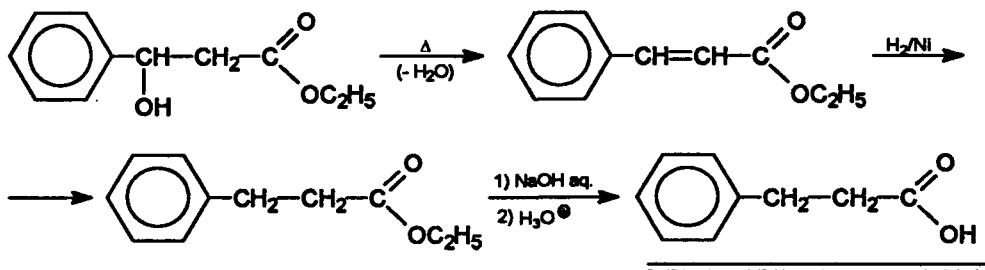
c) Kwas β -fenylopropionowy można otrzymać wykorzystując kondensację Darzensa aldehydu fenylooctowego z chlorooctanem etylu zgodnie ze schematem:



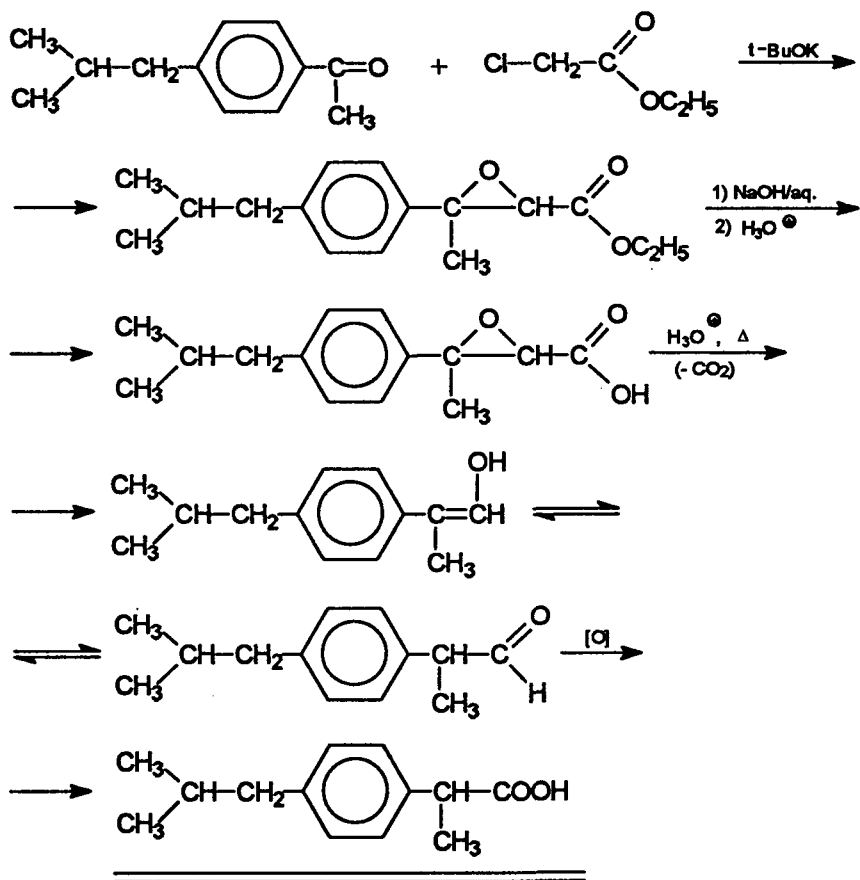
Inny sposób syntezy kwasu β -fenylopropionowego polega na reakcji Reformackiego bromooctanu etylu z aldehydem benzoesowym. Reakcja przebiega wówczas zgodnie ze schematem:



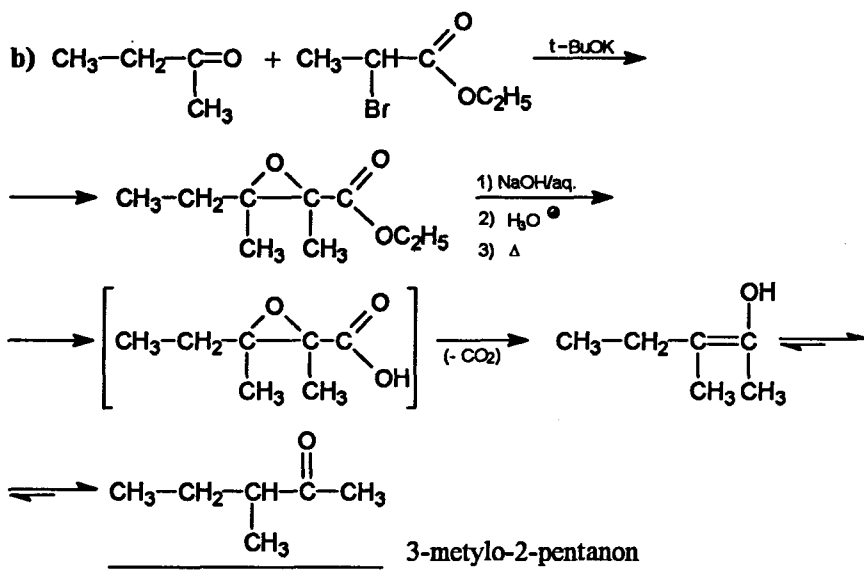
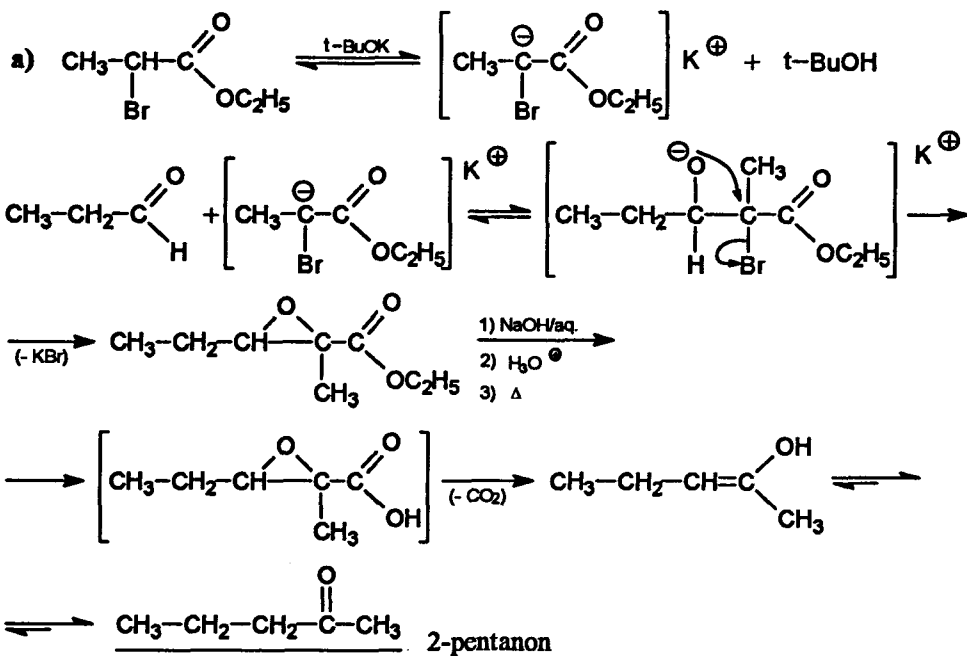
Otrzymany ester β -hydroksykwasu poddany kolejnym reakcjom eliminacji, uwodornienia i hydrolizy daje wymagany produkt.

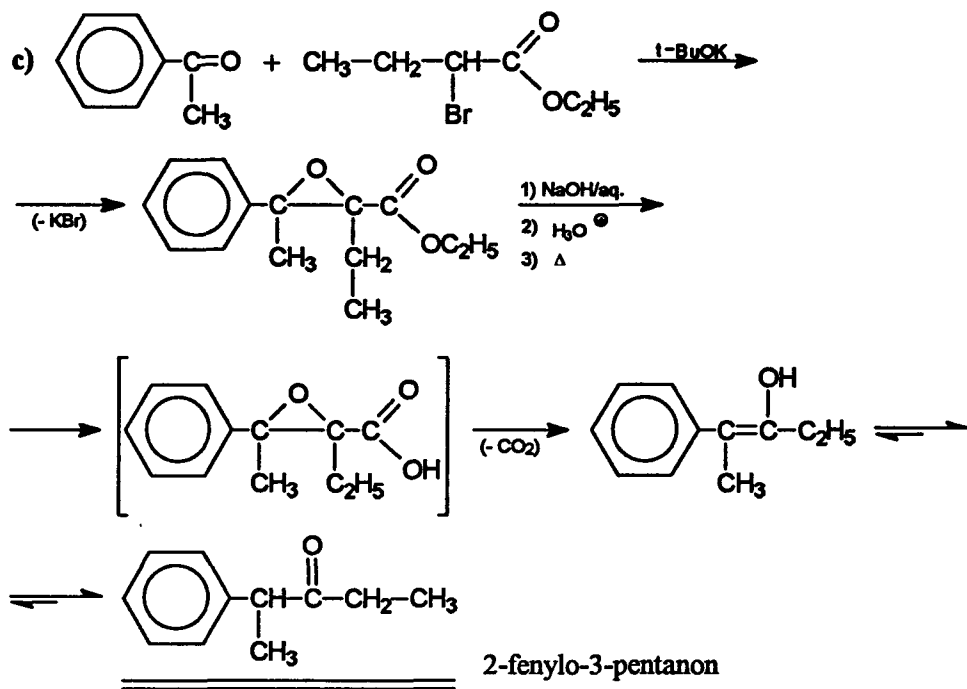


Zadanie 28

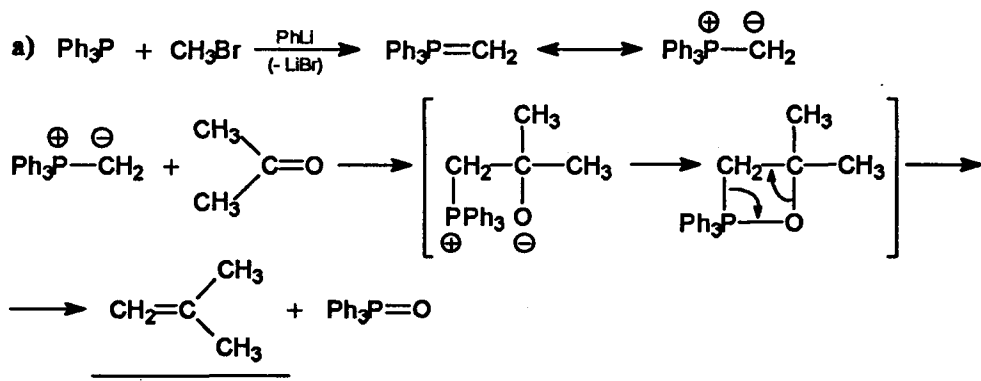


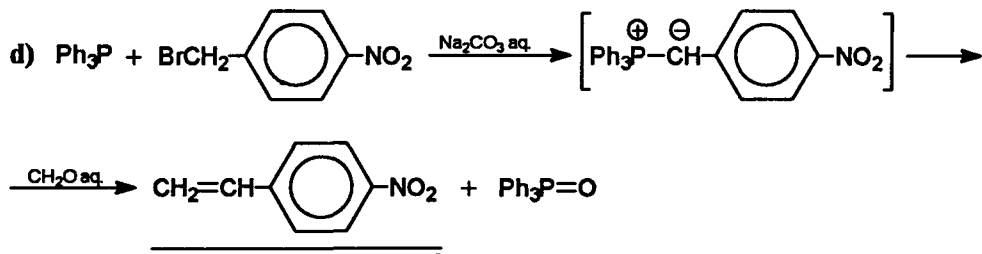
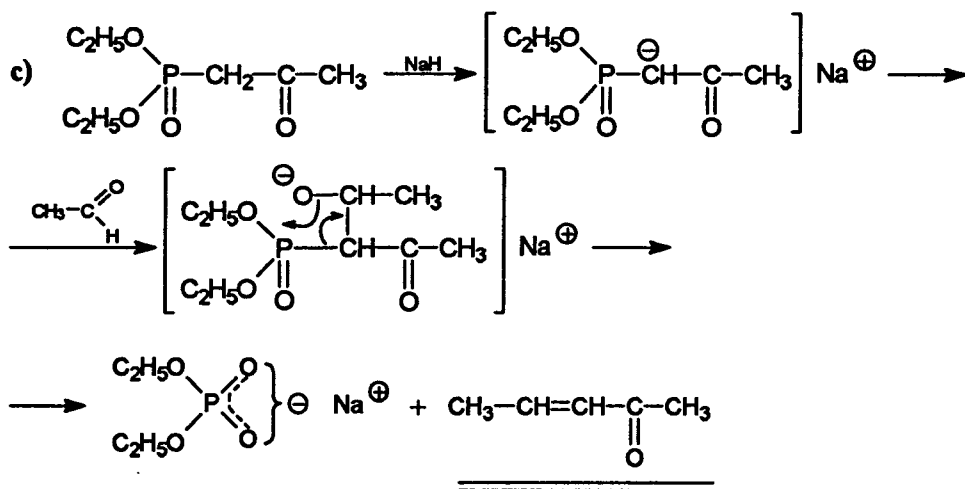
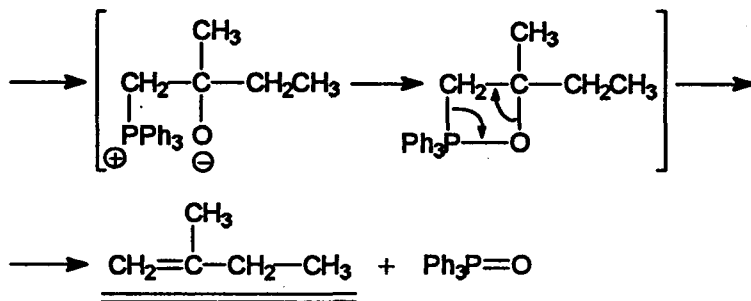
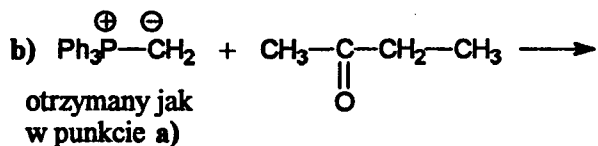
Zadanie 29

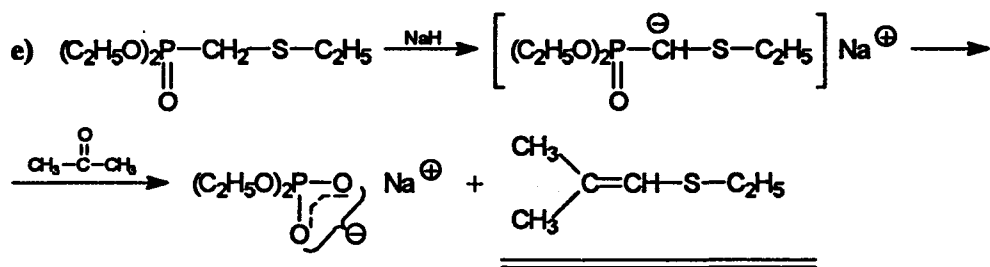




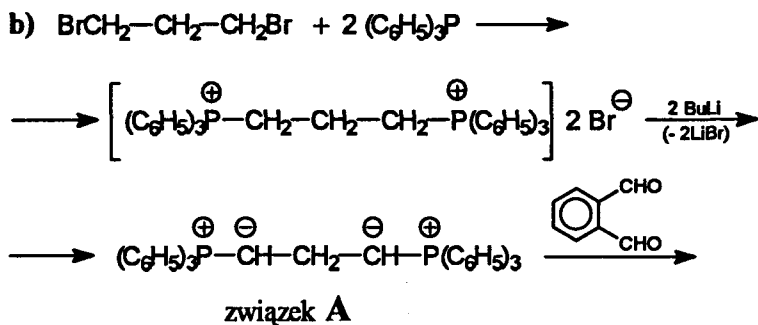
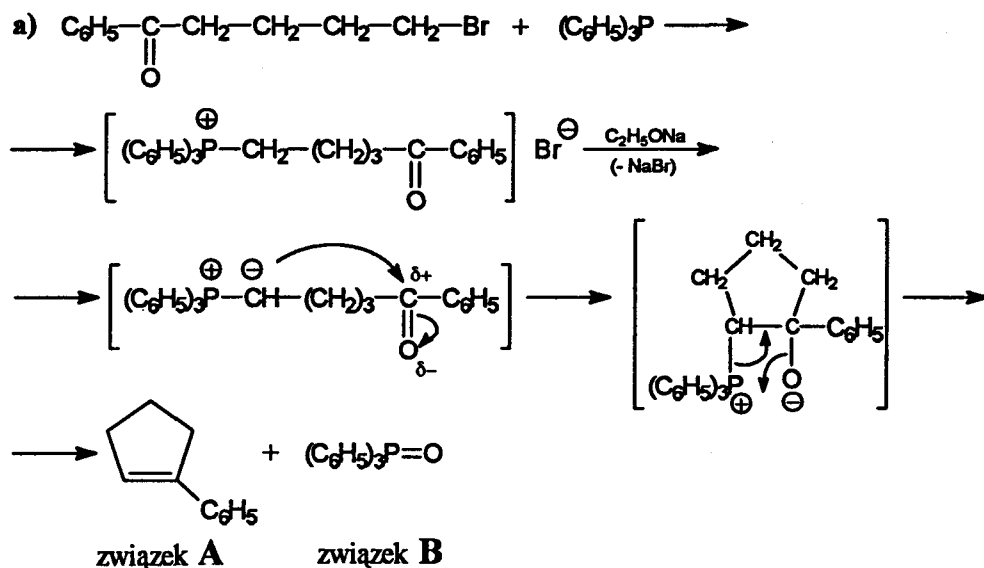
Zadanie 30

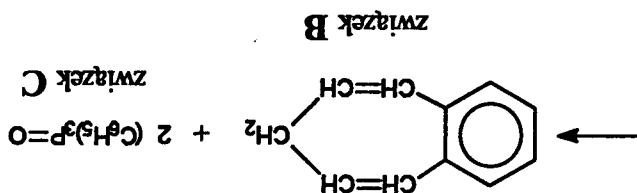
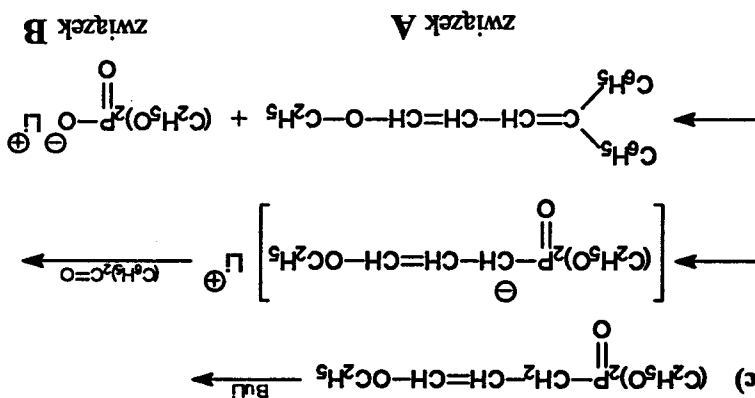
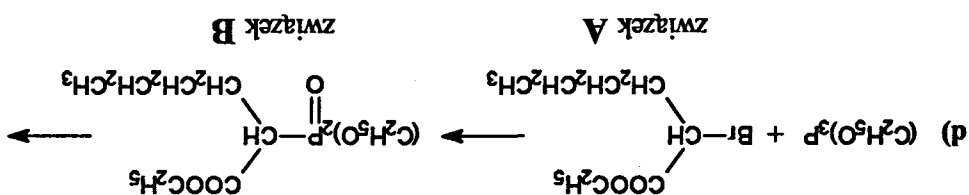
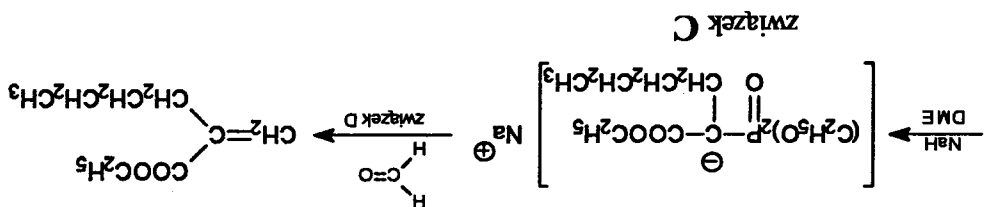




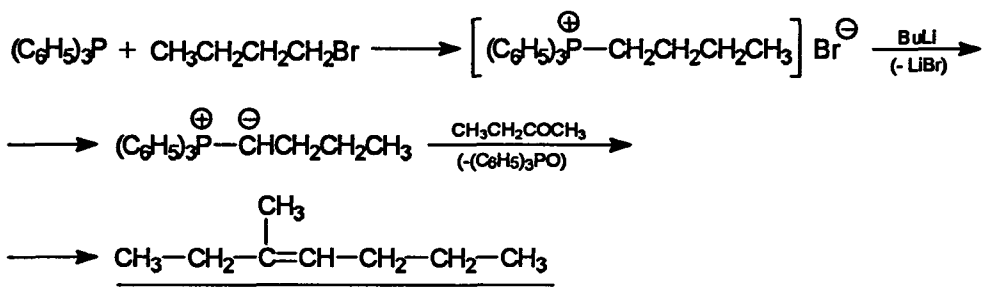
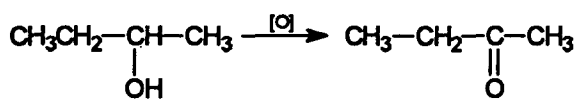
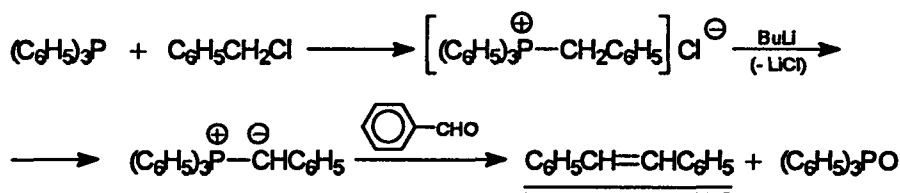
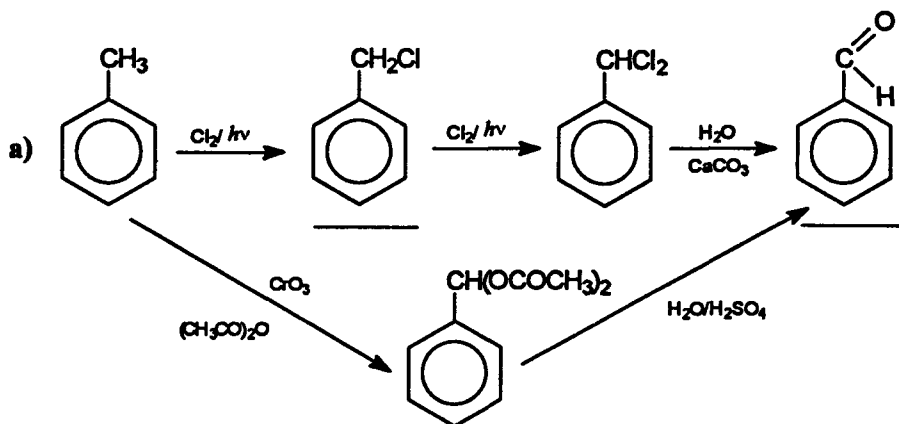


Zadanie 31

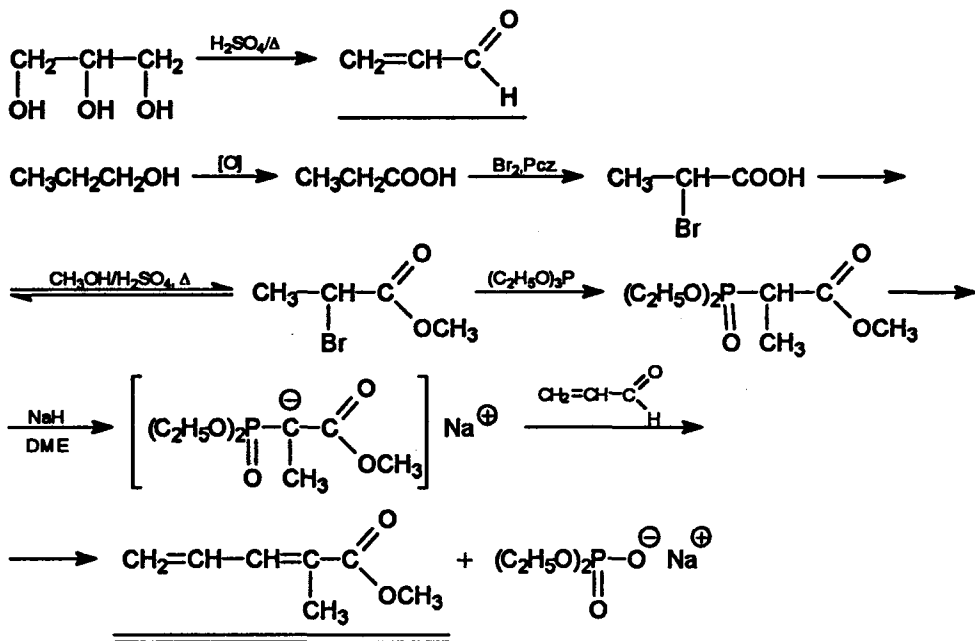




Zadanie 32

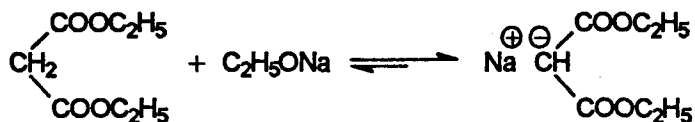


Zadanie 33

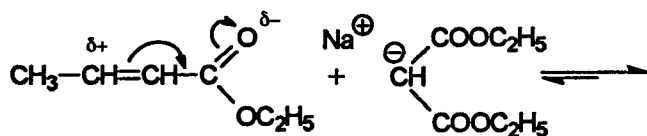


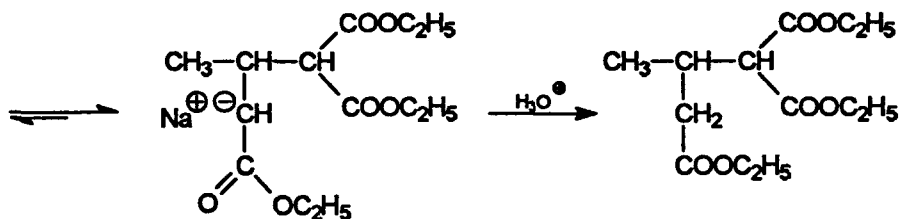
Zadanie 34

a) Pierwszym etapem reakcji jest utworzenie sodowej pochodnej malonianu dietylu

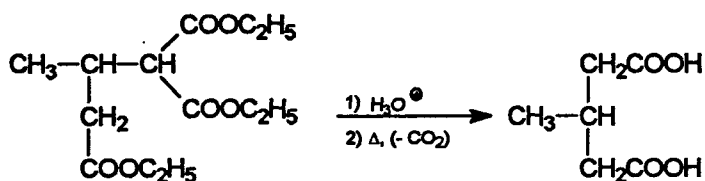


Utworzony karboanion reaguje dalej z krotonianem etylu zgodnie ze schematem addycji Michaela:

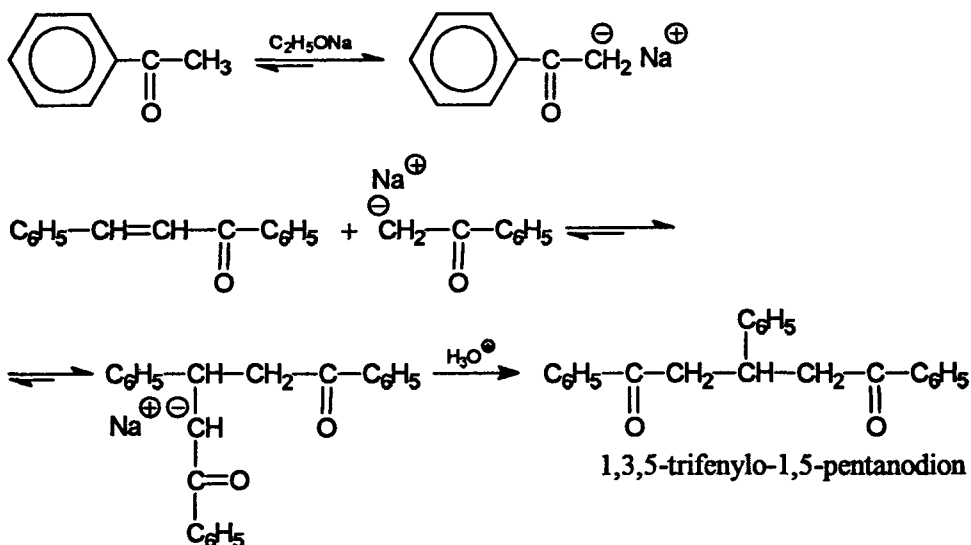




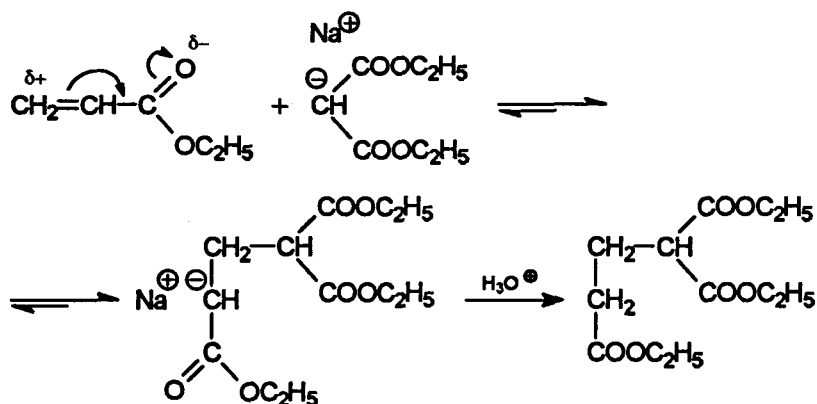
W wyniku hydrolizy utworzonego trójeźru i częściowej dekarboksylacji produktu można otrzymać kwas β -metyloglutarowy:



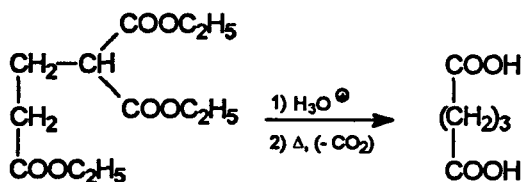
b) W pierwszym etapie reakcji z acetofenonu tworzy się karboanion, który reaguje dalej z benzylidenoacetofenem:



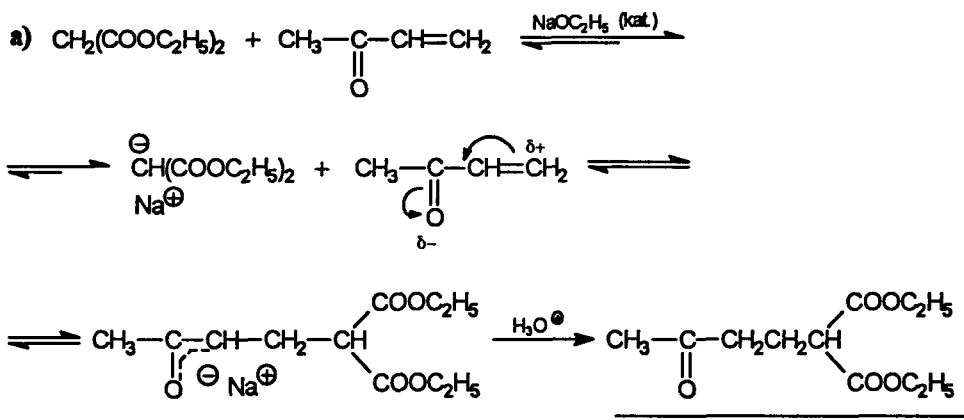
c) Analogicznie jak w punkcie (a) utworzony w pierwszym etapie reakcji karboanion reaguje w sensie addycji Michaela:



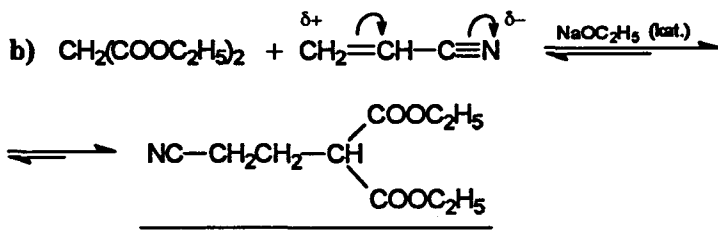
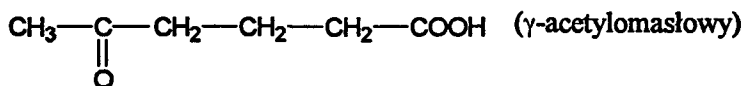
W wyniku hydrolizy trójestru i częściowej dekarboksylacji produktu addycji Michaela można otrzymać kwas glutarowy:



Zadanie 35

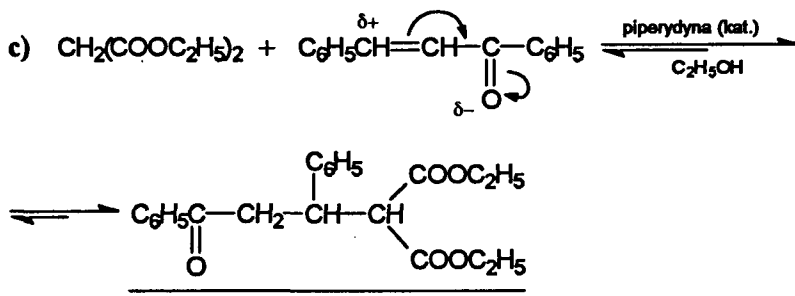
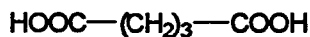


Po hydrolizie i częściowej dakarboksylacji powstanie kwas 5-oksoheksanowy

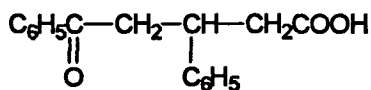


Podczas hydrolizy grup estrowych ulegnie również hydrolizie grupa cyjanowa.

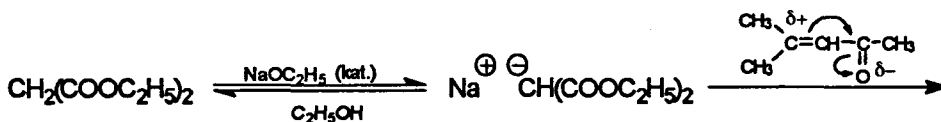
W wyniku częściowej dekarboksylacji powstanie kwas glutarowy,

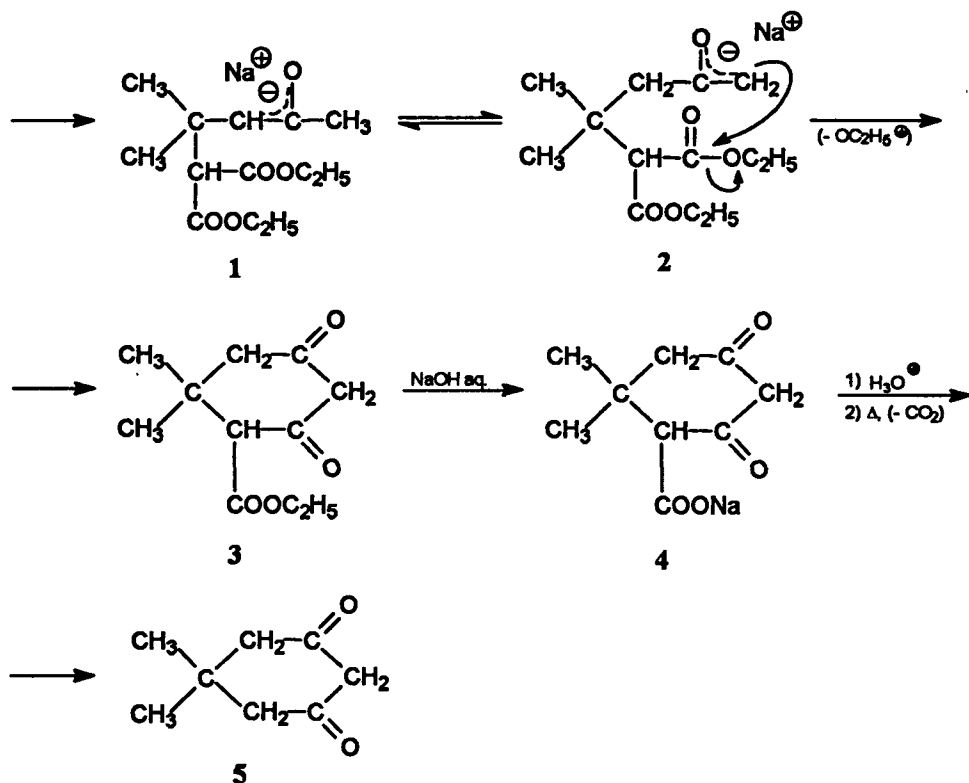


W wyniku hydrolizy grup estrowych i częściowej dekarboksylacji powstanie kwas 3,5-difenylo-5-oksoheksanowy (β -fenylo- γ -benzoiłomasłowy)



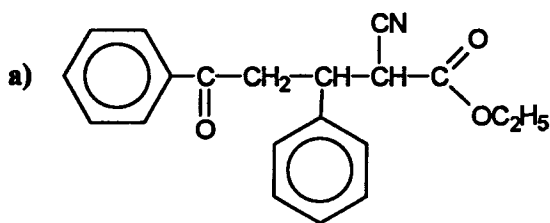
Zadanie 36

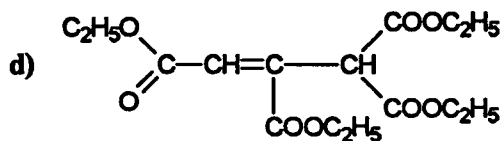
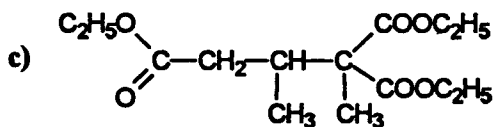
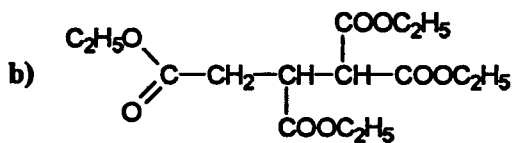




5,5-dimetylocykloheksano-1,3-dion powstaje w tej reakcji z wydajnością 65-85%. Pierwszy etap reakcji, tj. tworzenie związku (1) jest addycją karboanionu powstałego z malonianu dietylu do układu α,β -nienasyconego w cząsteczce tlenku mezytylu (reakcja Michaela). Drugim etapem syntezy jest wewnątrzcząsteczkowy atak anionu (2) na grupę karboetoksyłową z utworzeniem związku (3) (reakcja typu kondensacji Dieckmanna).

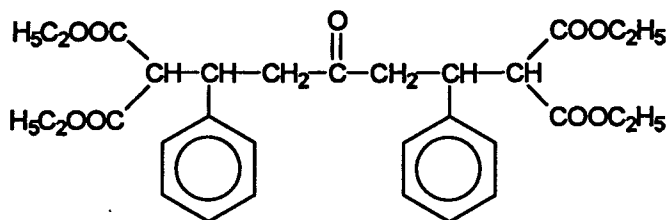
Zadanie 37





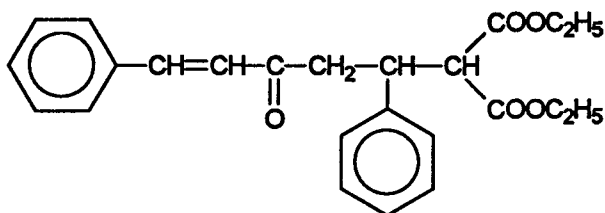
Zadanie 38

Związek A



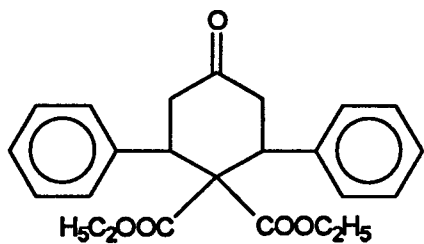
Aby otrzymać ten związek w pierwszym etapie należy utworzyć z 2 moli malonianu dietylu sodową pochodną, a następnie dodać 1 mol dibenzylidenoacetonu.

Związek B



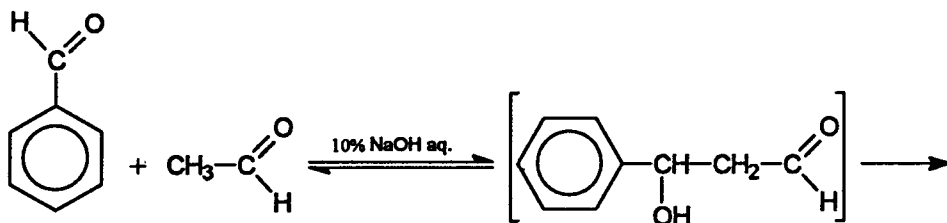
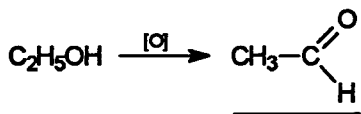
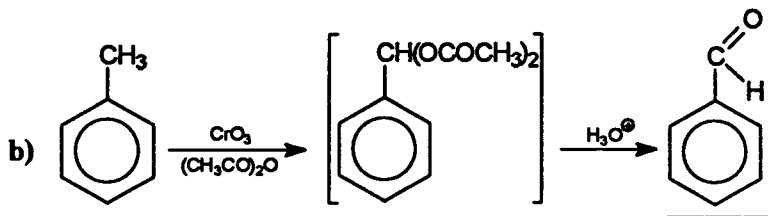
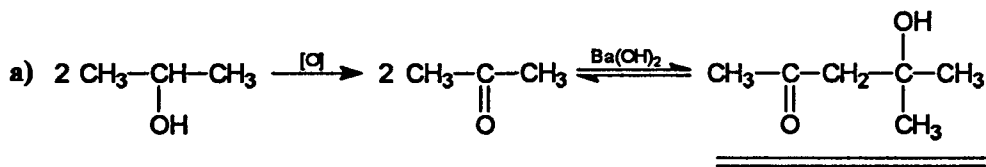
Do 1 mola dibenzylidenoacetonu należy dodać 1 mol sodowej pochodnej malonianu dietylu.

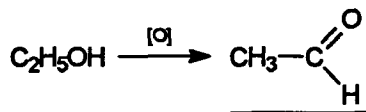
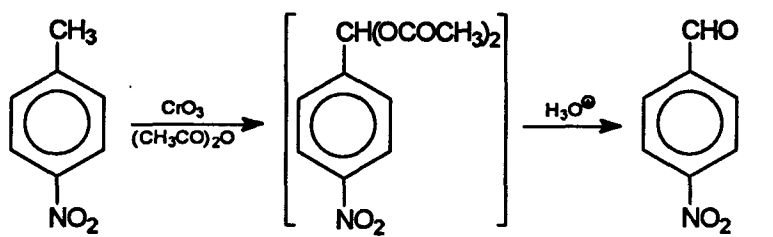
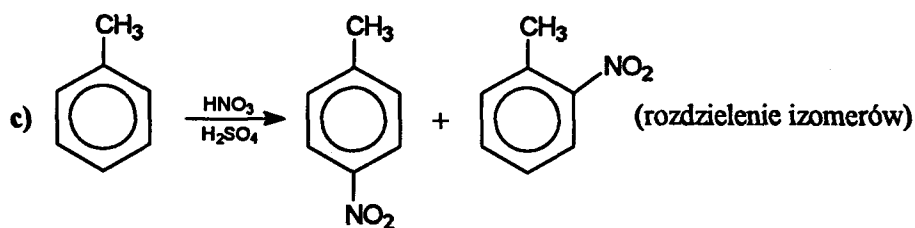
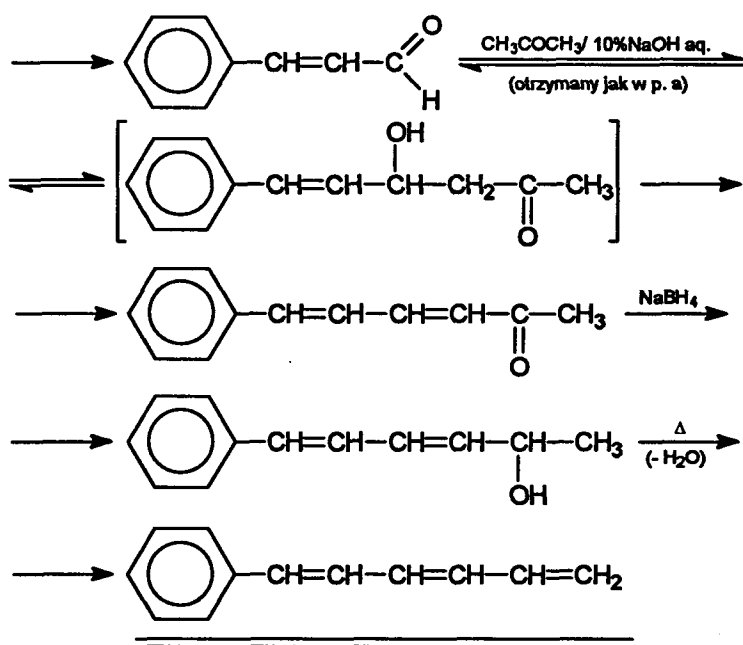
Związek C

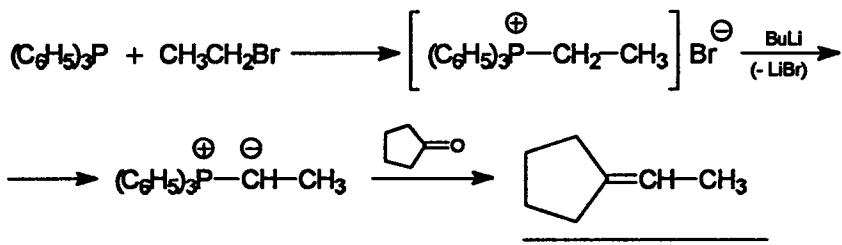
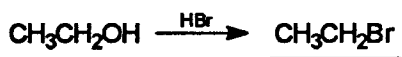
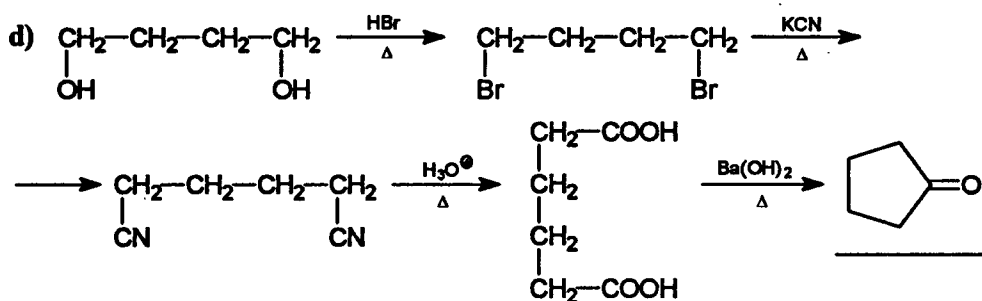
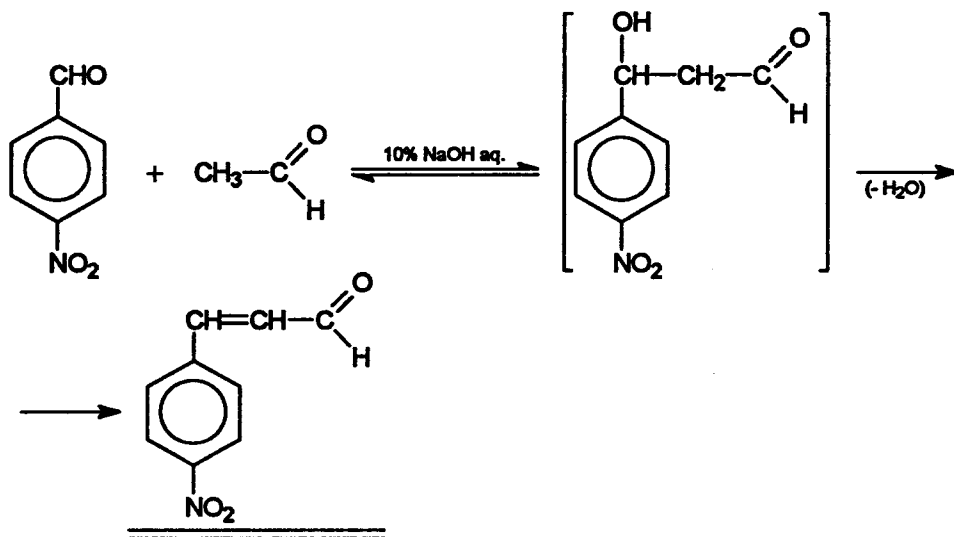


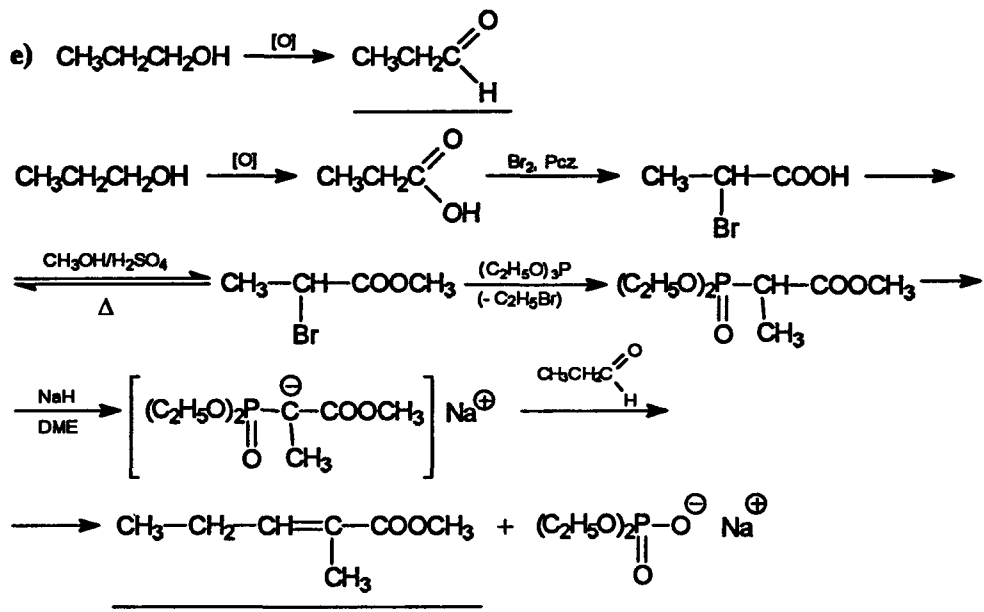
Związek C powstaje w wyniku wewnątrzcząsteczkowej addycji Michaela ze związku B. Warunki reakcji: po otrzymaniu związku B dodać wodoru sodu (1 mol) i kontynuować reakcję do utworzenia związku C.

Zadanie 39

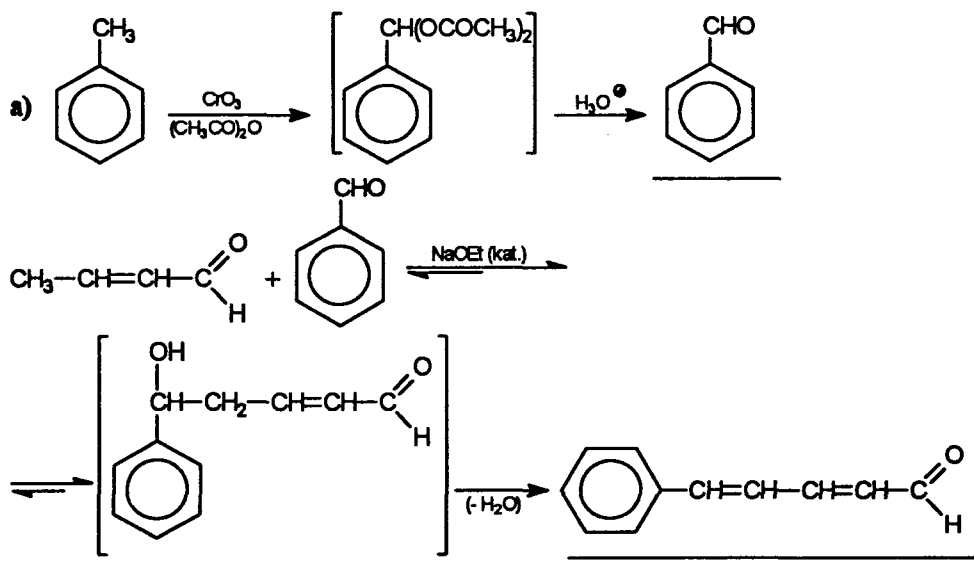


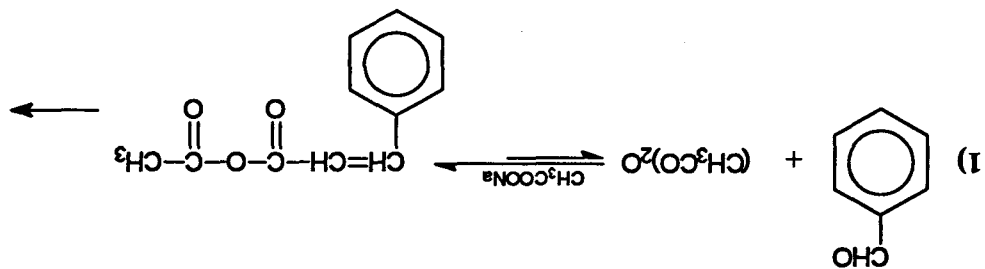




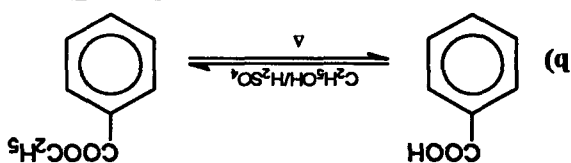
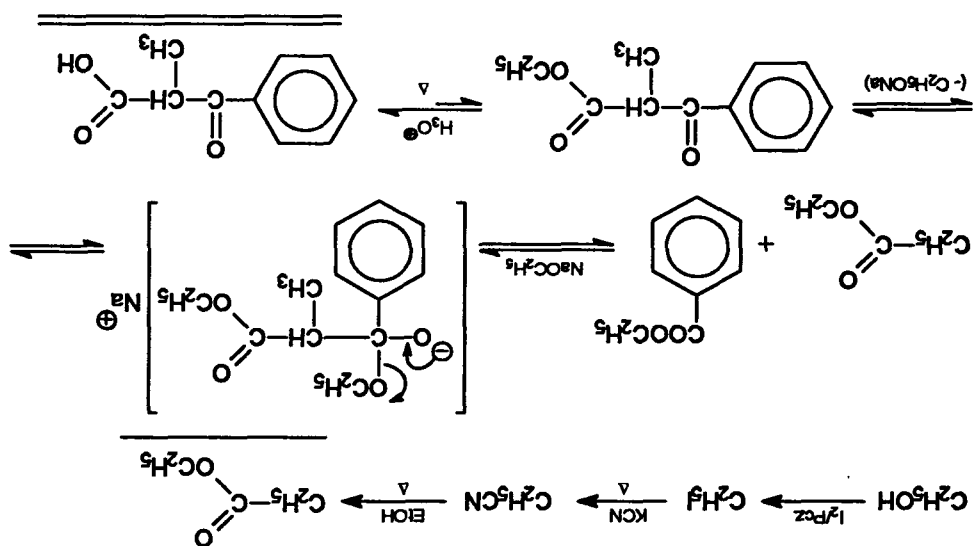
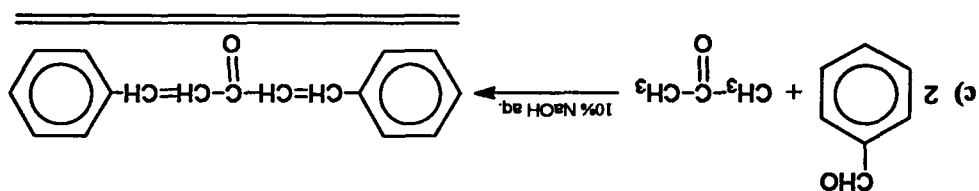


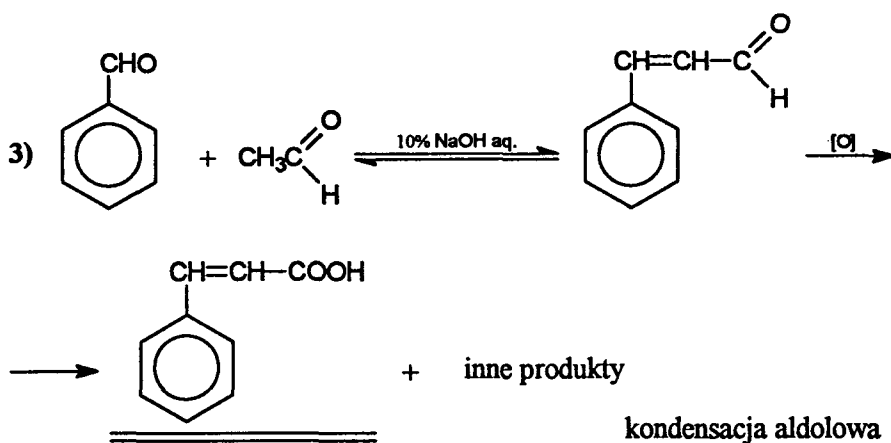
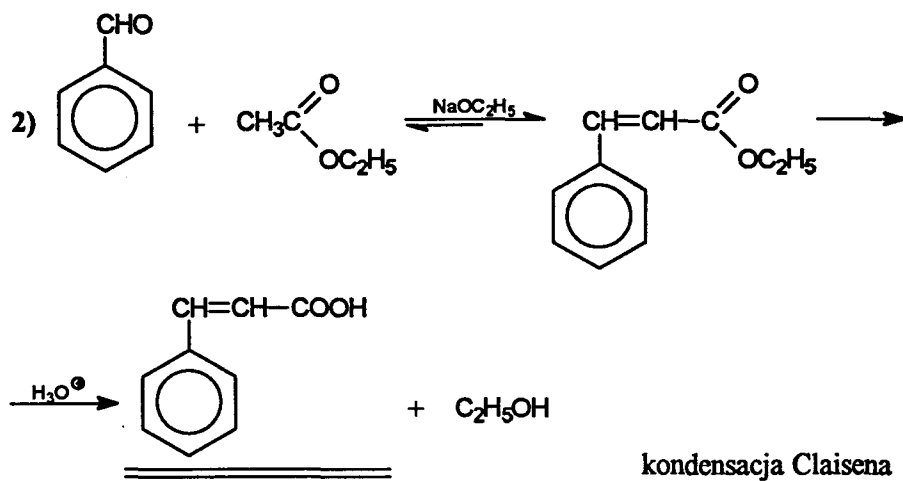
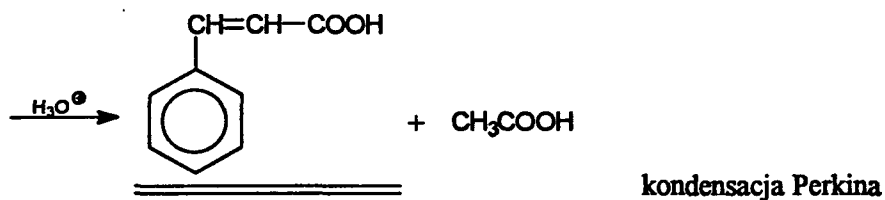
Zadanie 40

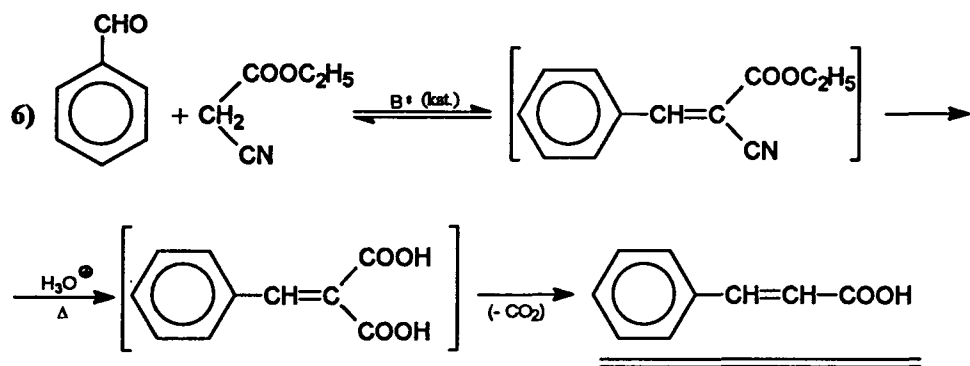
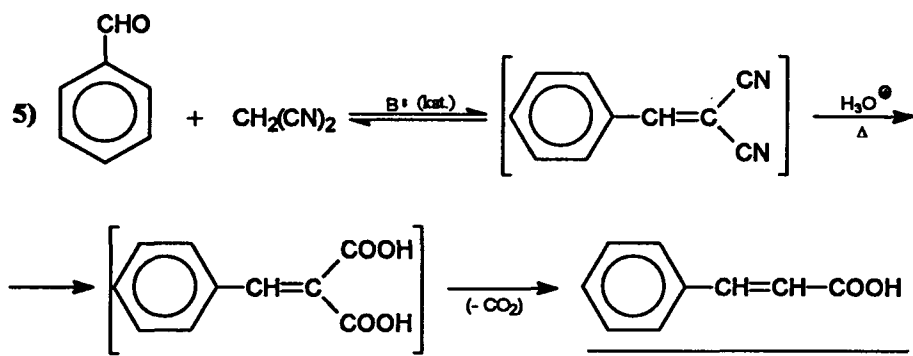
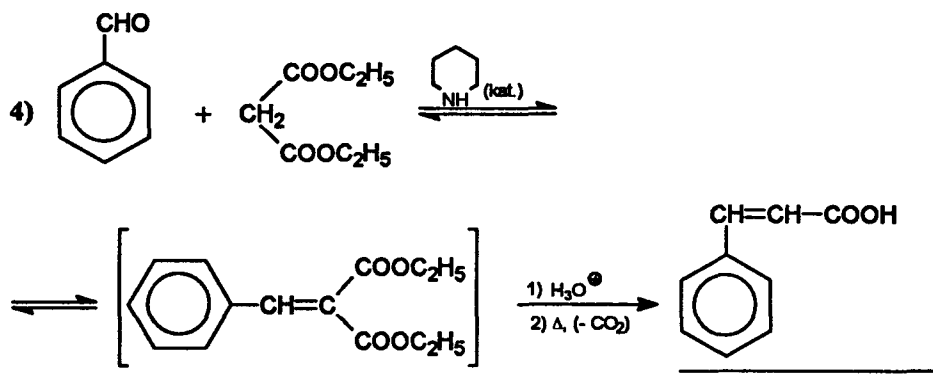


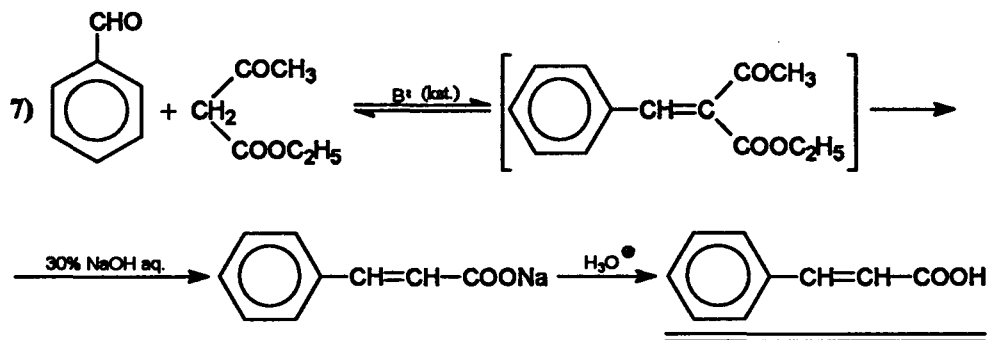


Zadanie 41

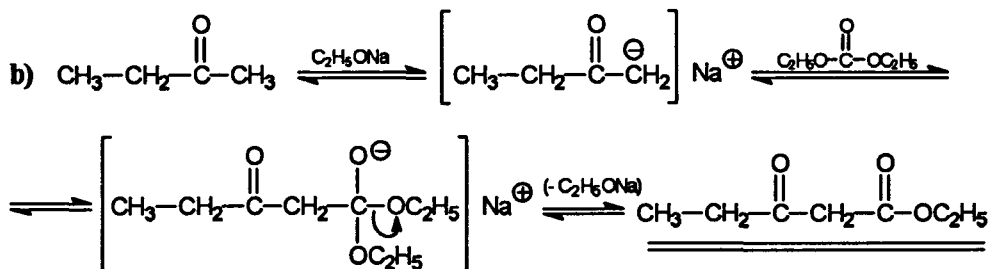
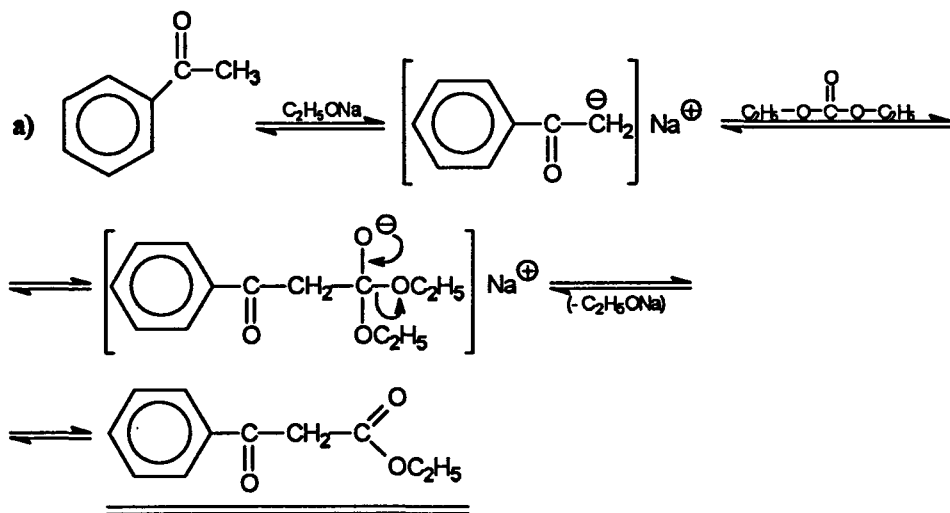


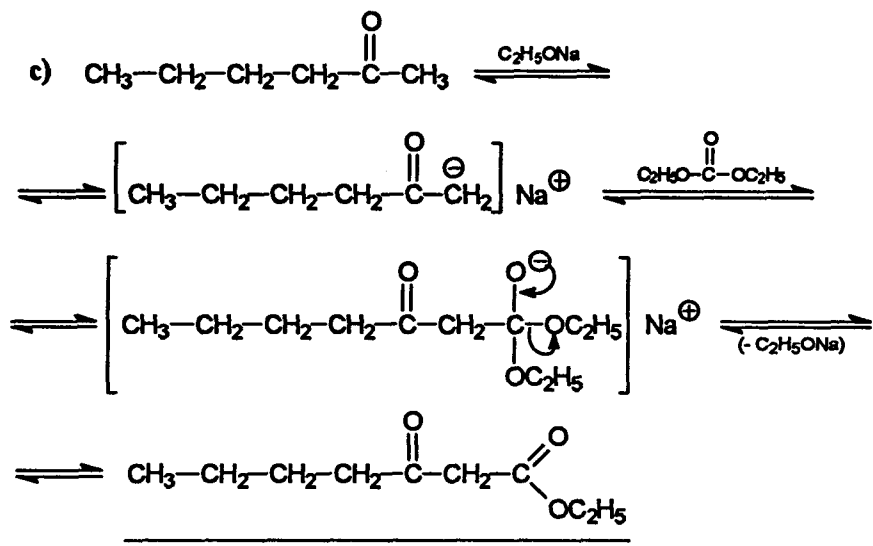






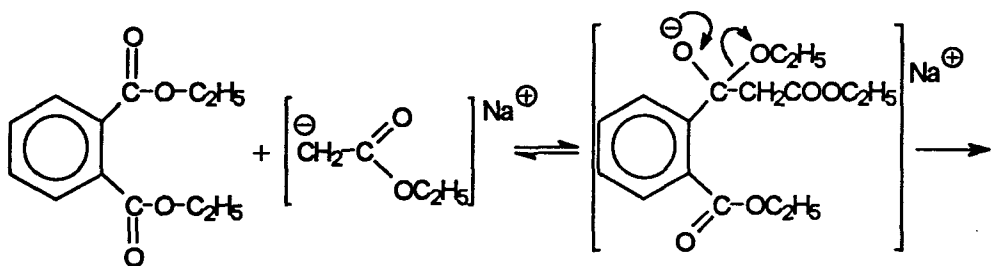
Zadanie 42

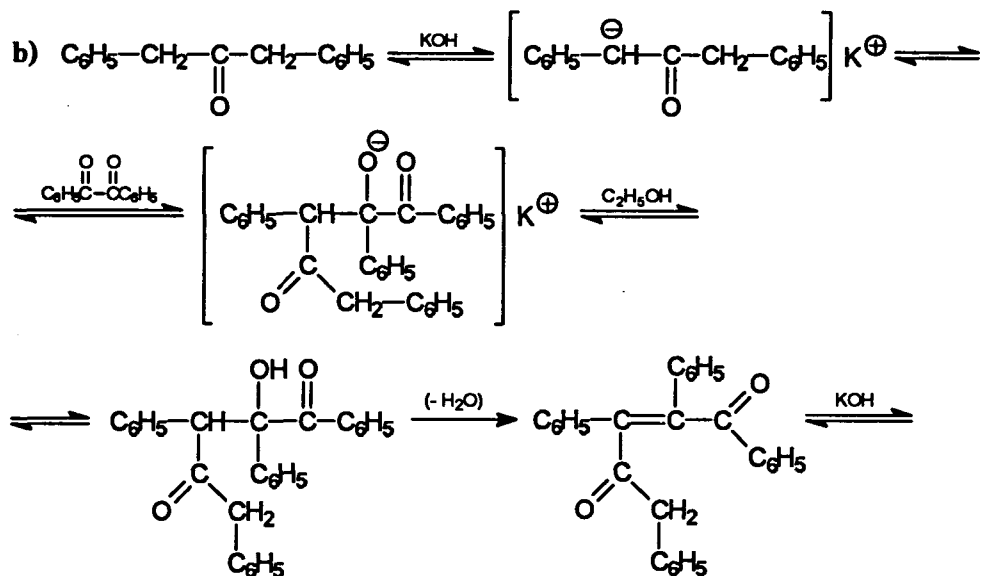
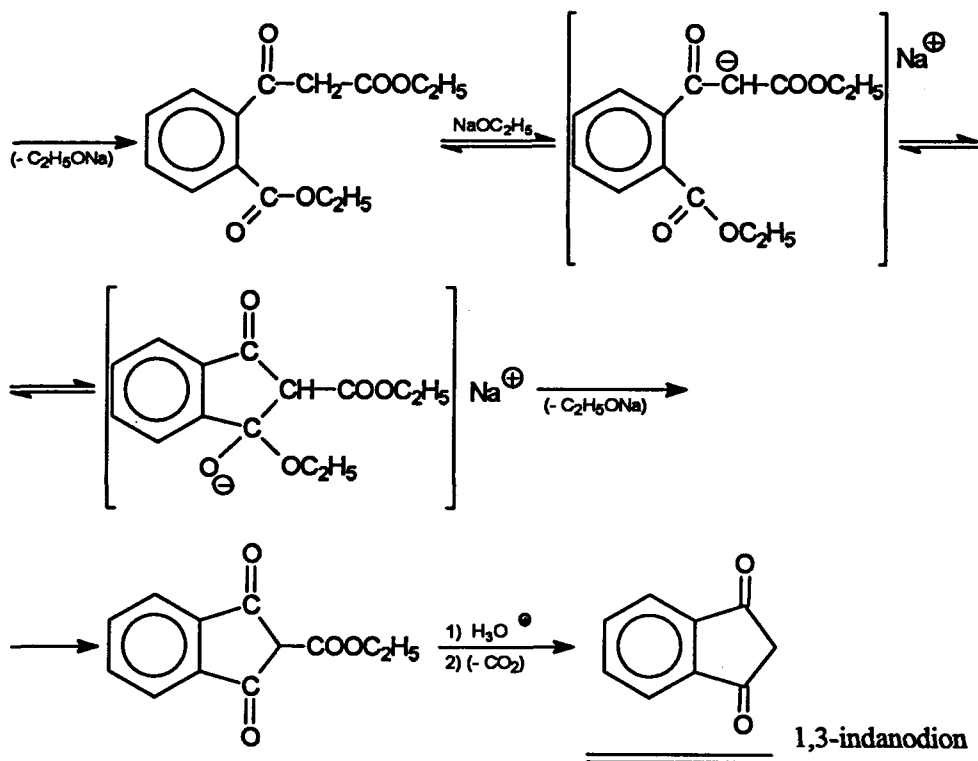


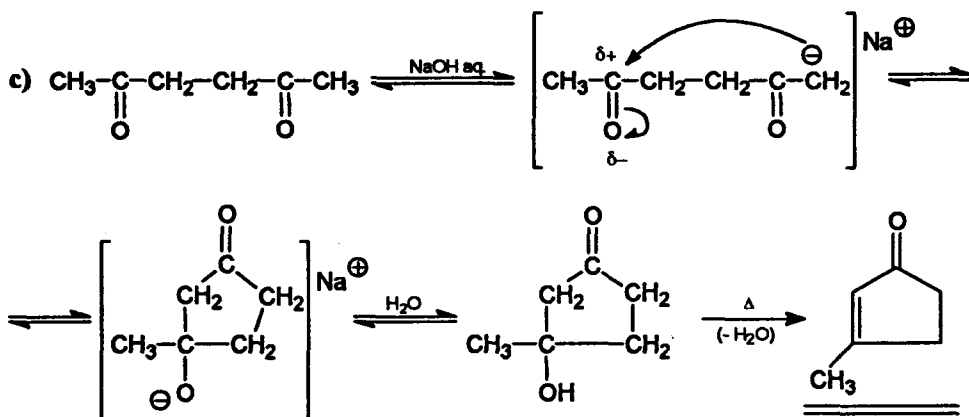
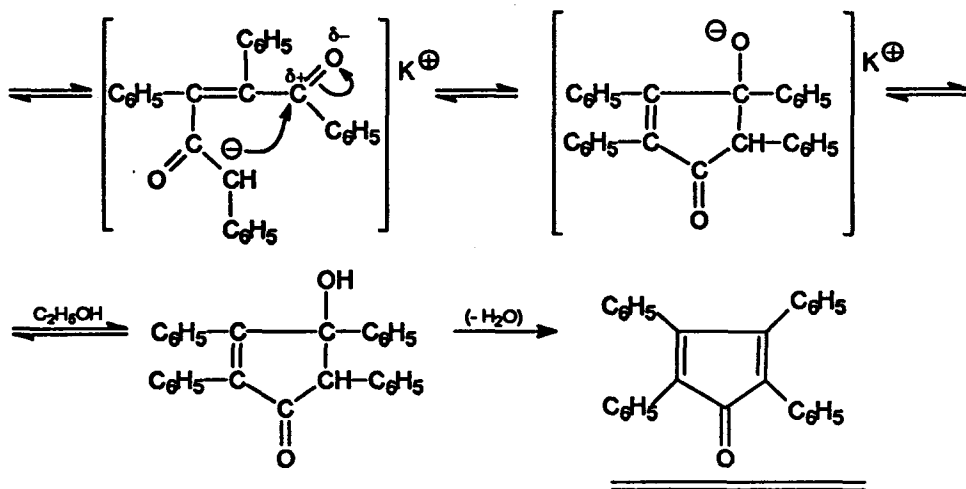


W wyżej wymienionych reakcjach typu kondensacji Claisena zastosowanie węgłanu dietylu i ketonów pozwala otrzymać estry etylowe β -ketokwasów.

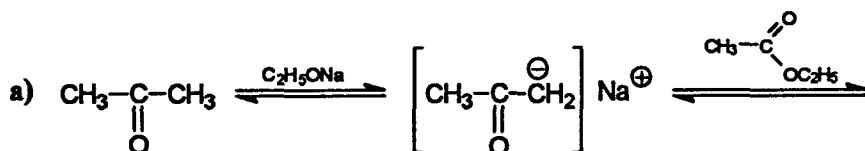
Zadanie 43

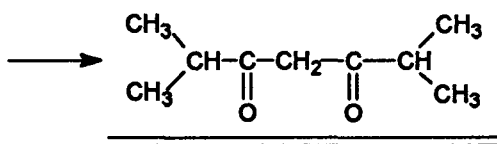
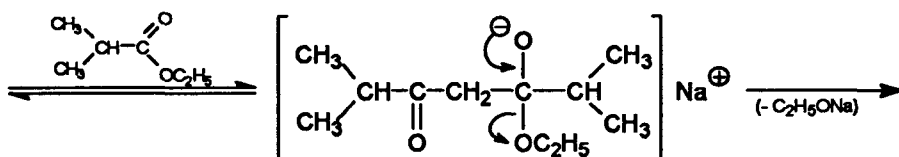
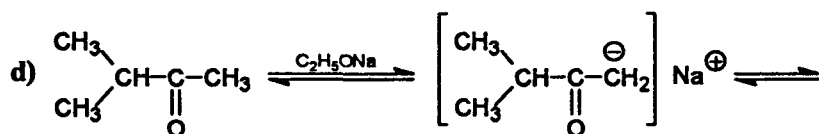
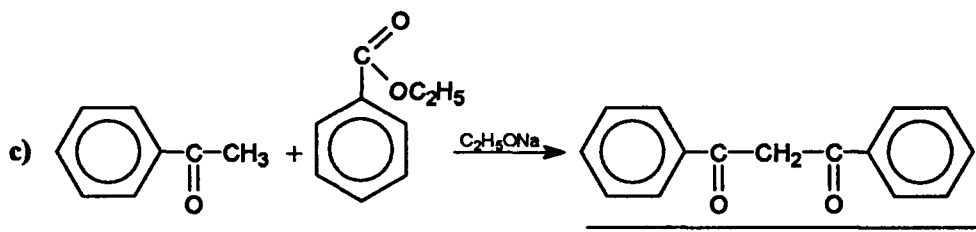
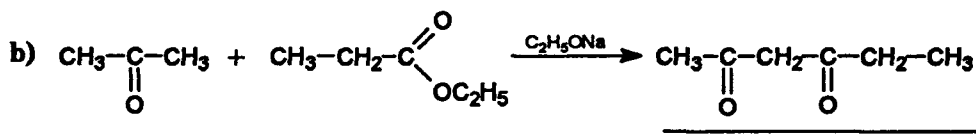
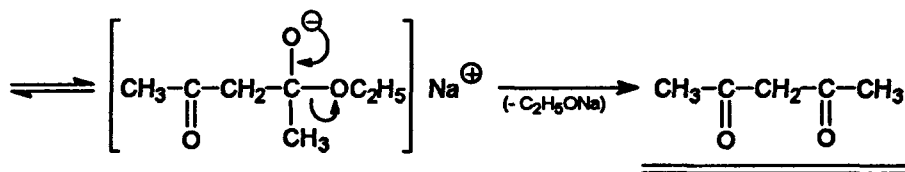






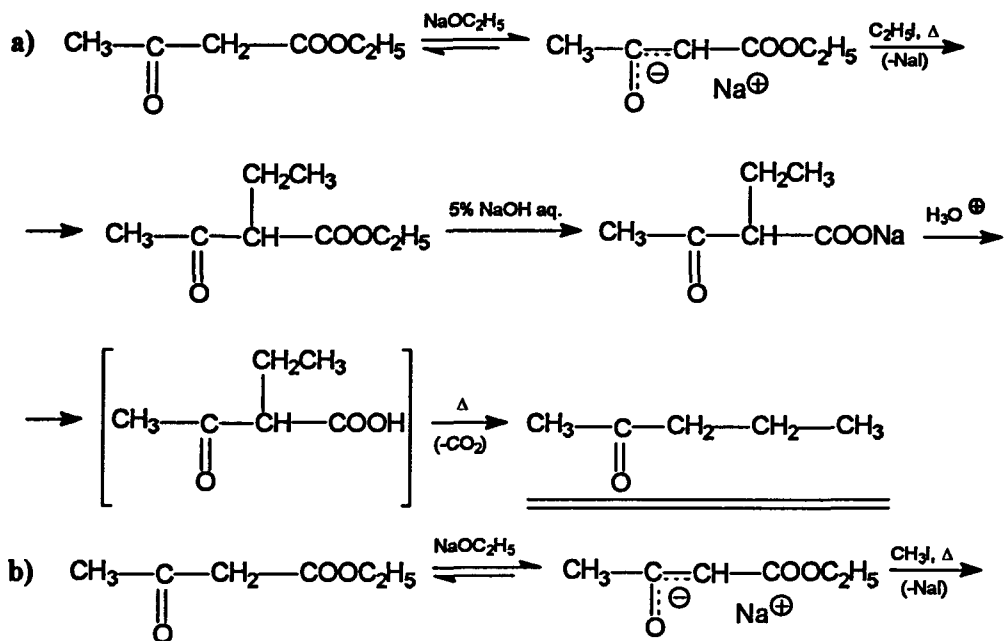
Zadanie 44

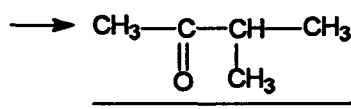
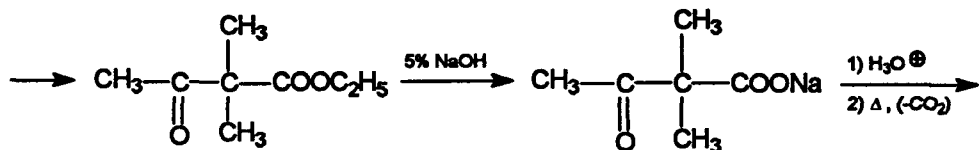
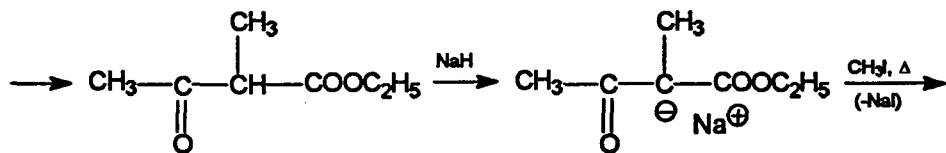




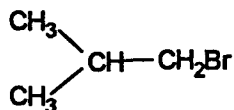
8. SYNTEZY MALONOWE ORAZ SYNTEZY Z UŻYCIEM ESTRU ACETYLOOCTOWEGO

Zadanie 1





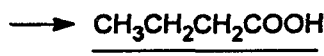
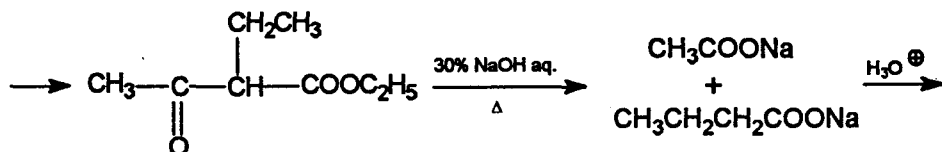
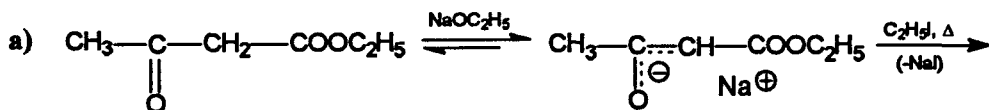
c) Analogicznie jak w punkcie (a) stosując bromek izobutyli.

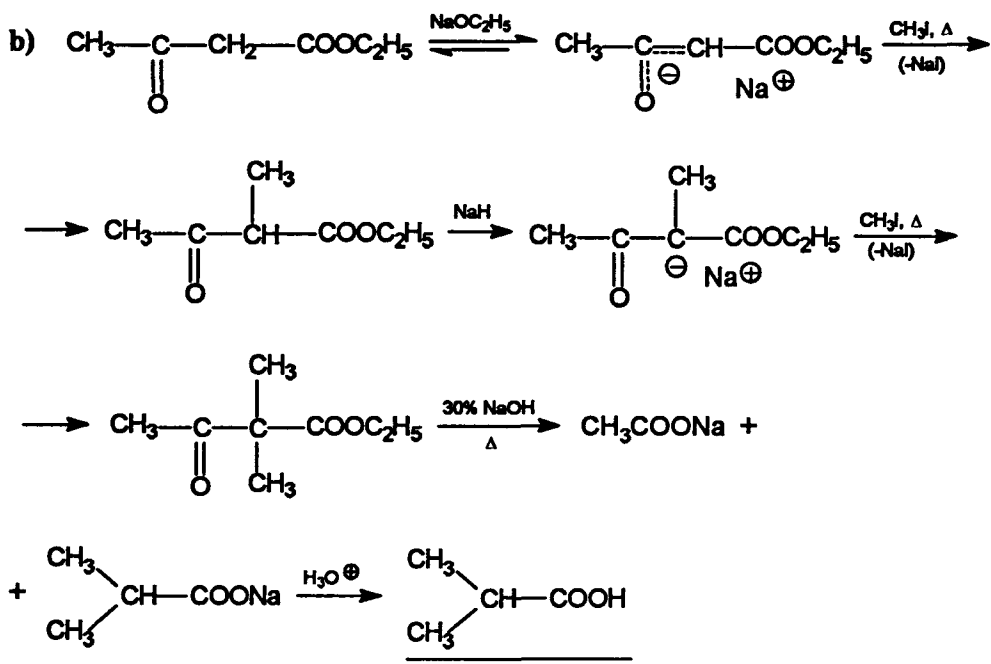


d) Analogicznie jak w punkcie (a) stosując bromek izopropylu: $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$.

e) Analogicznie jak w punkcie (b) stosując kolejno jodek etylu i jodek metylu.

Zadanie 2

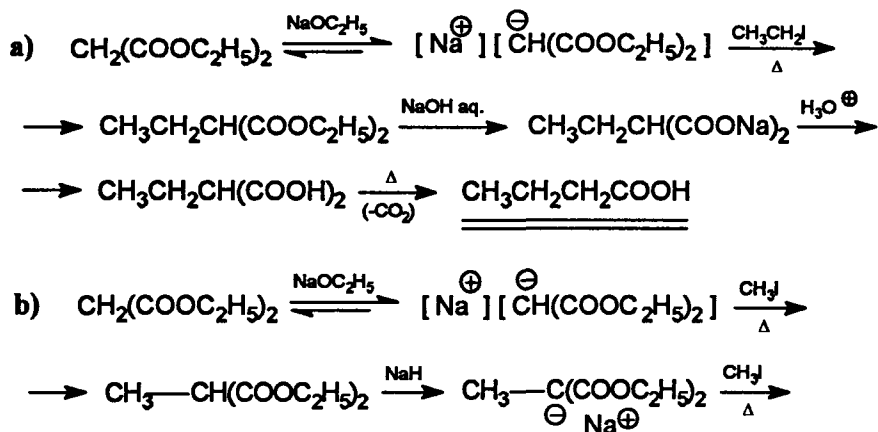




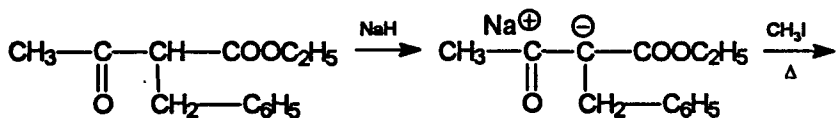
c) Analogicznie jak w punkcie (a) stosując bromek izopropylu: $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$.

d) Analogicznie jak w punkcie (b) stosując kolejno jodek etylu i jodek metylu.

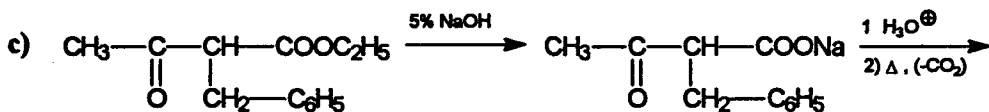
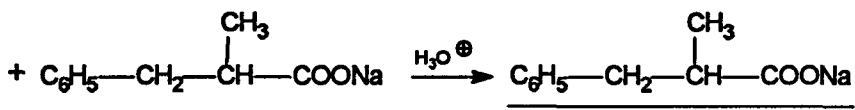
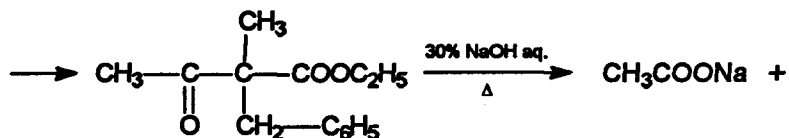
Zadanie 3



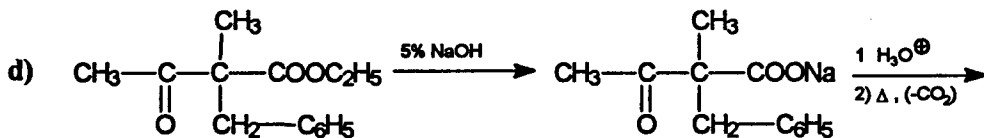
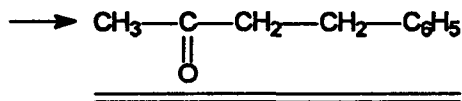




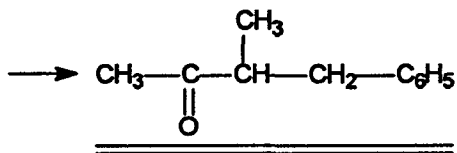
Synteza jak w przykładzie (a)



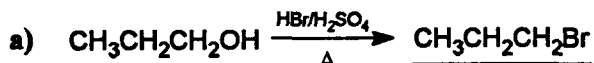
Synteza jak w przykładzie (a)

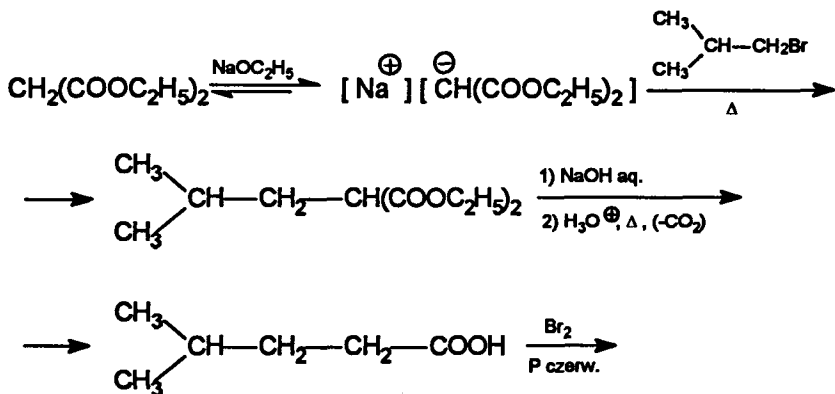
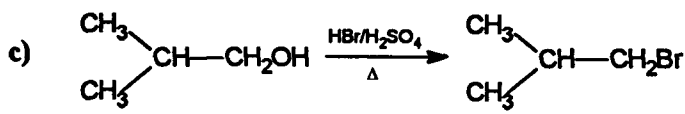
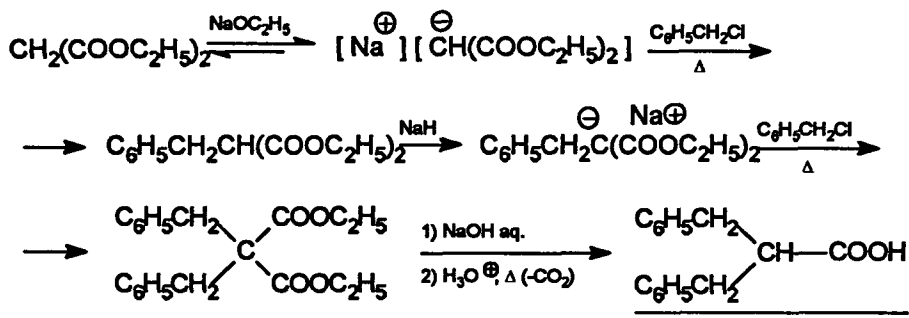
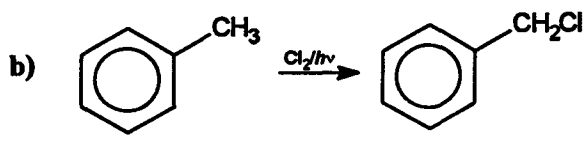
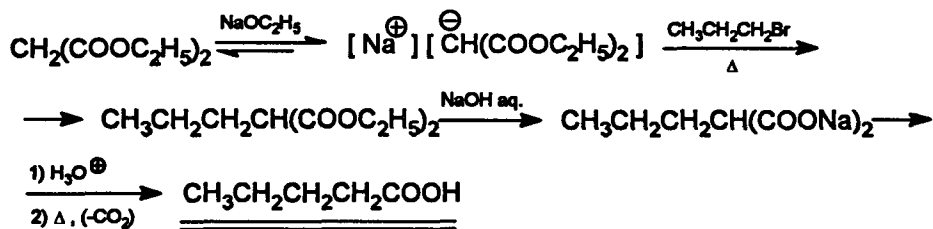


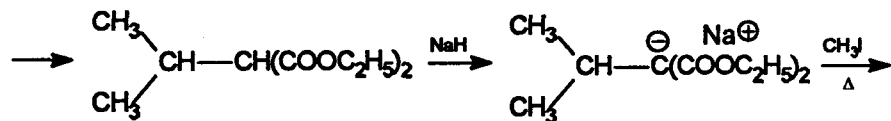
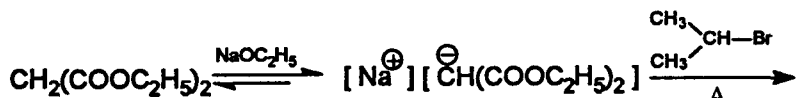
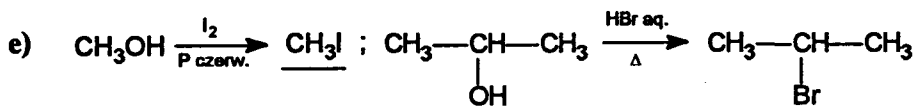
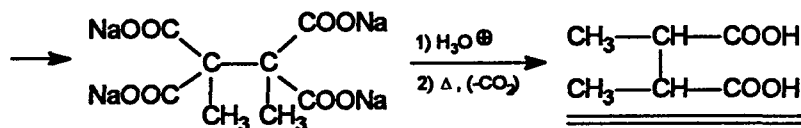
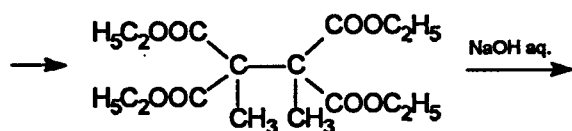
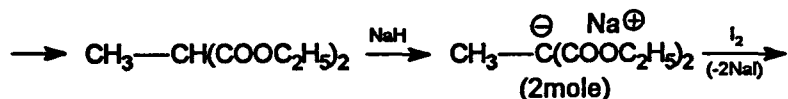
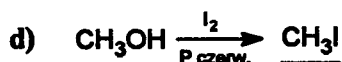
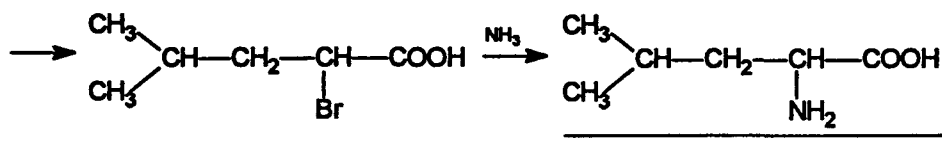
Synteza jak w przykładzie (b)



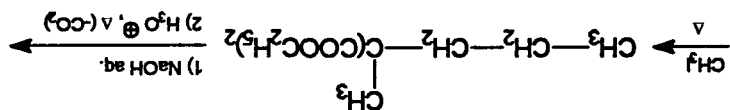
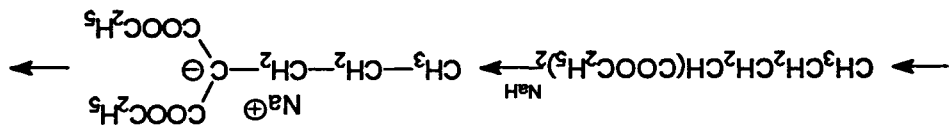
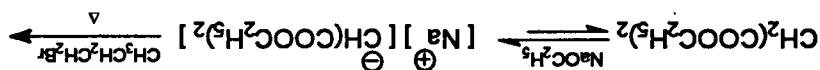
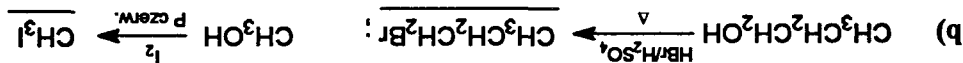
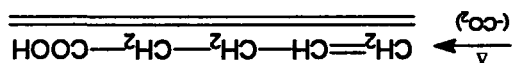
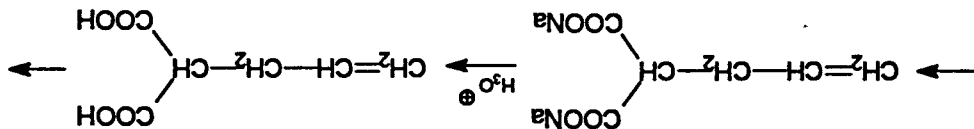
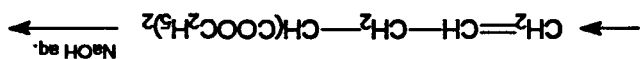
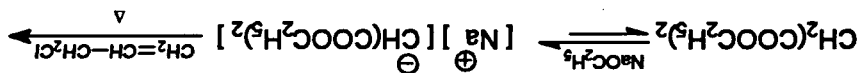
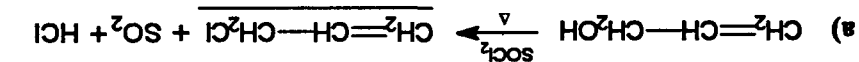
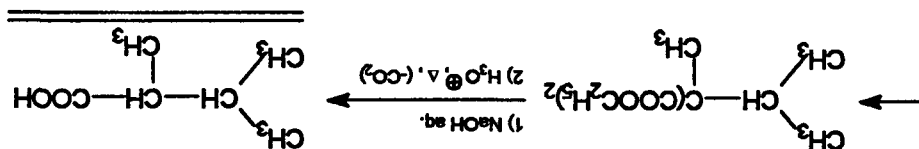
Zadanie 5

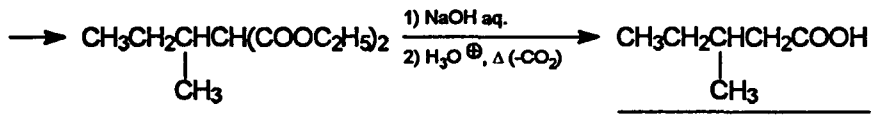
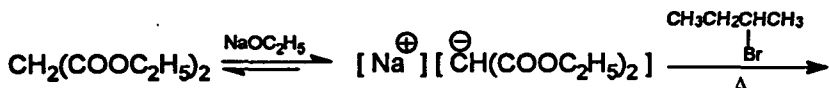
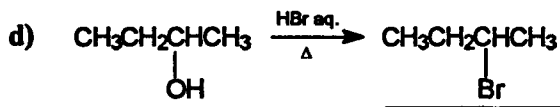
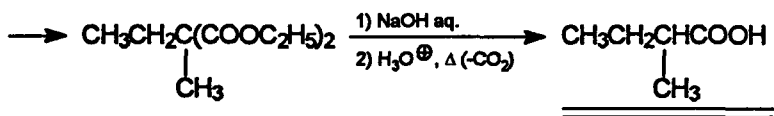
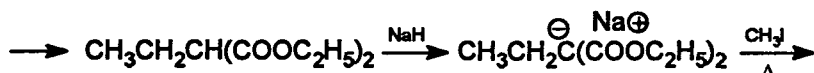
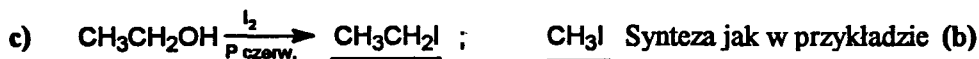
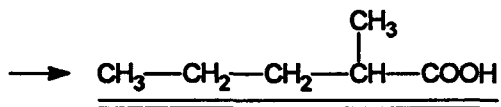




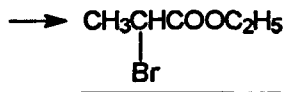
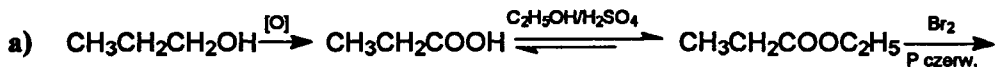


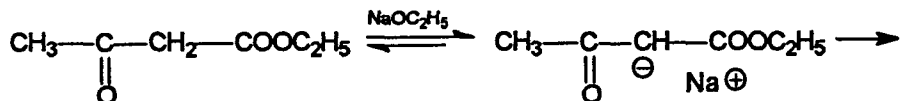
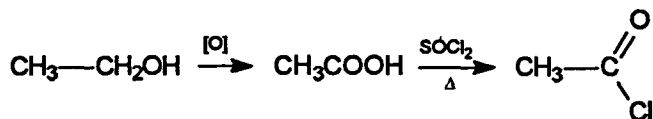
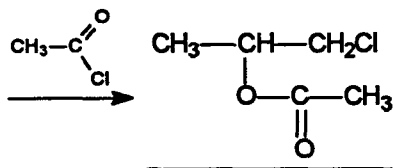
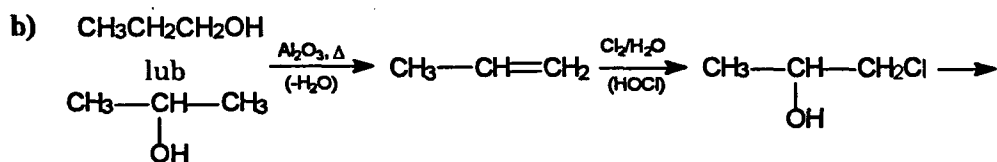
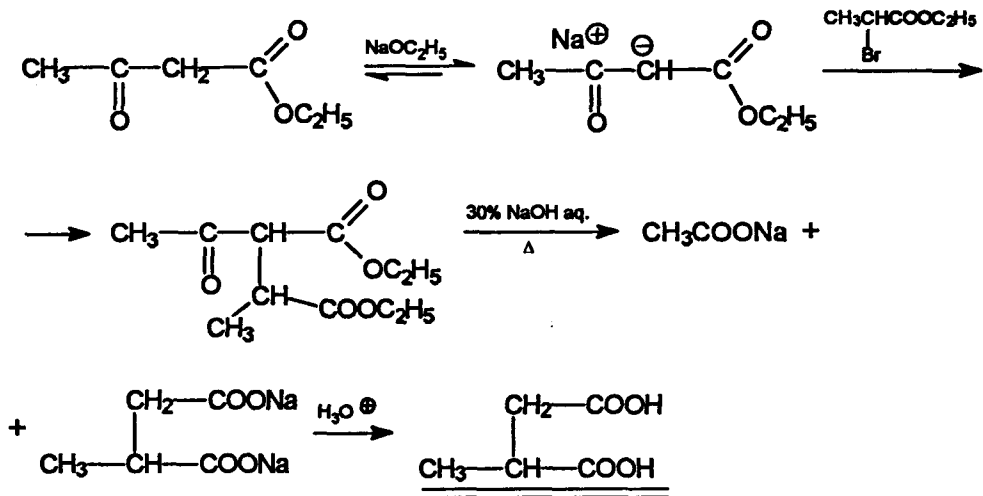
Zadanie 6

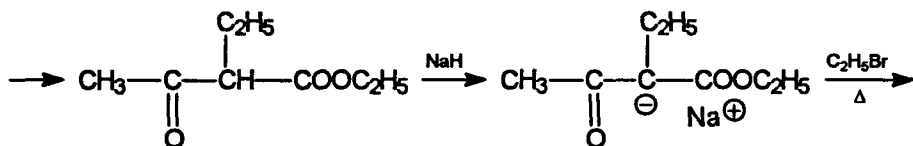
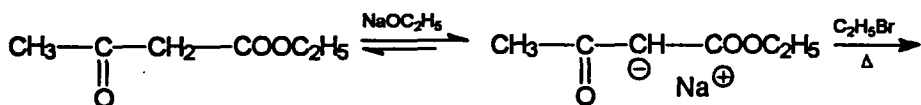
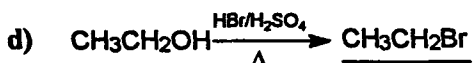
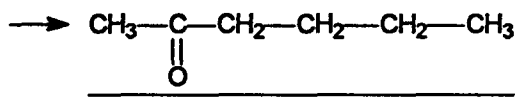
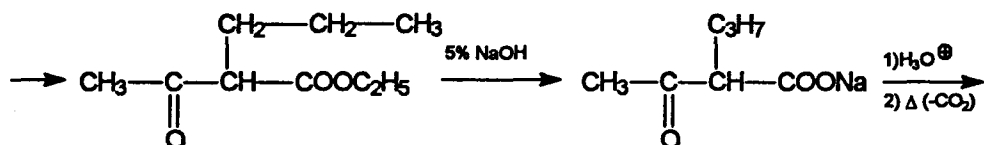
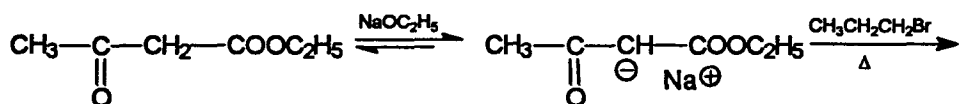
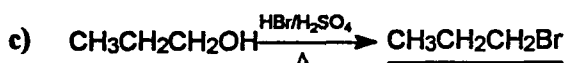
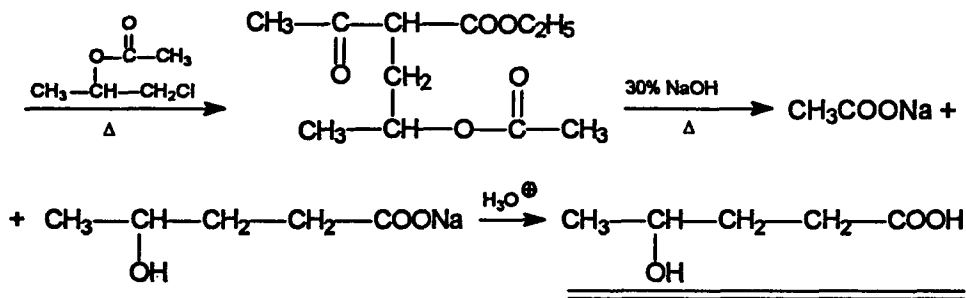


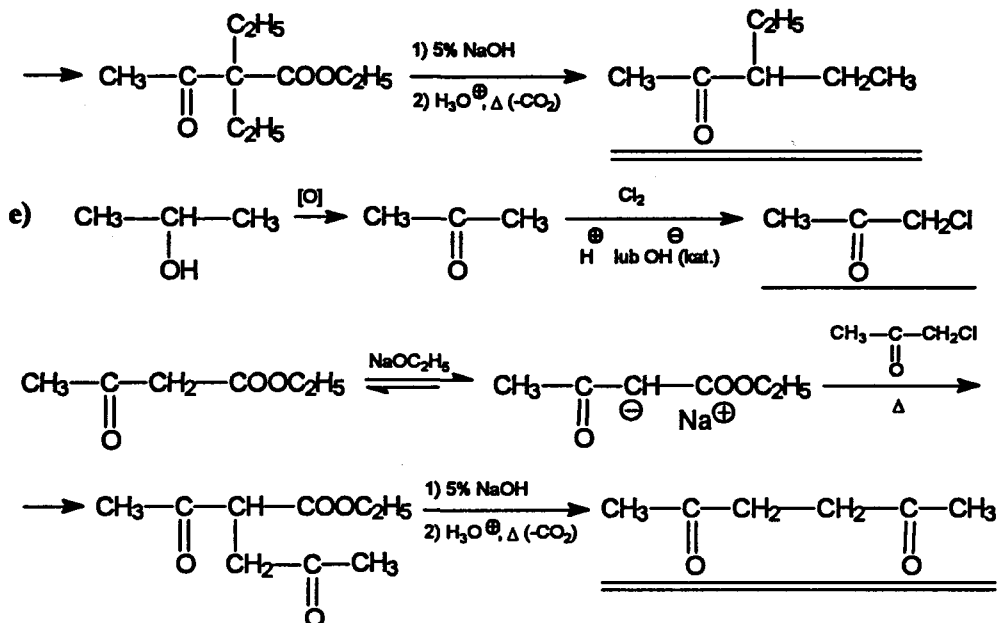


Zadanie 7

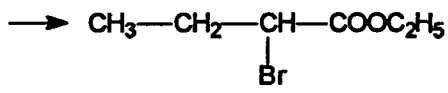
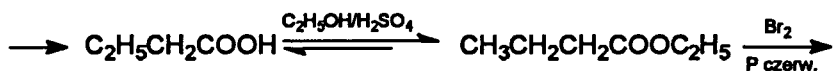
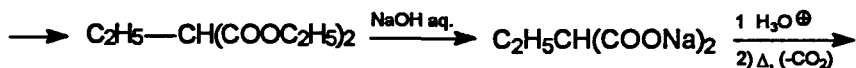
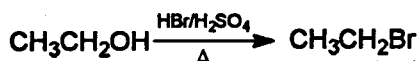


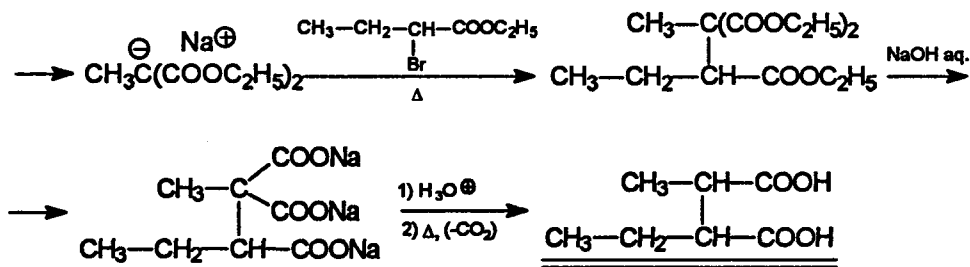




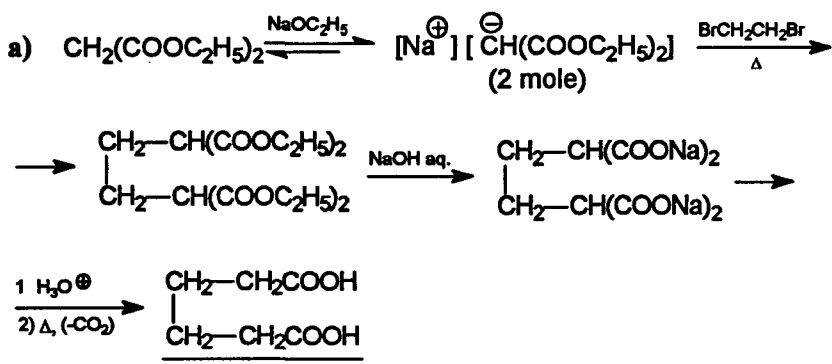


Zadanie 8

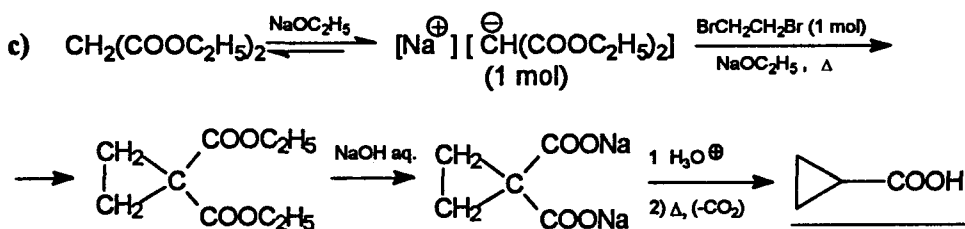




Zadanie 9



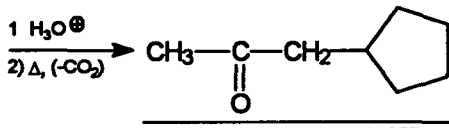
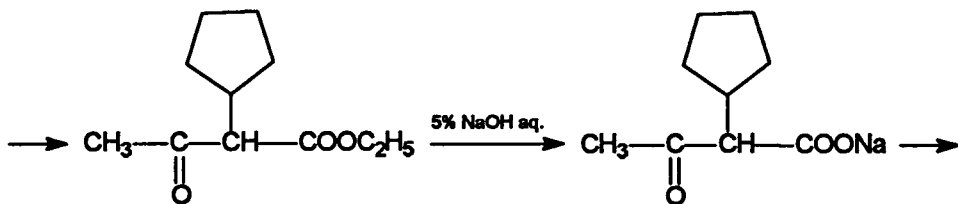
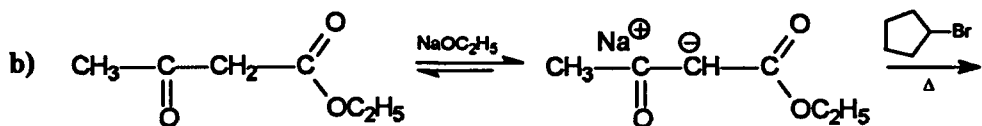
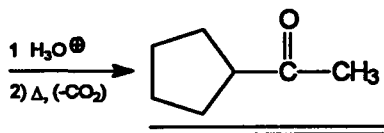
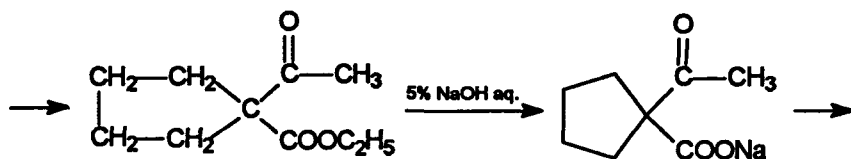
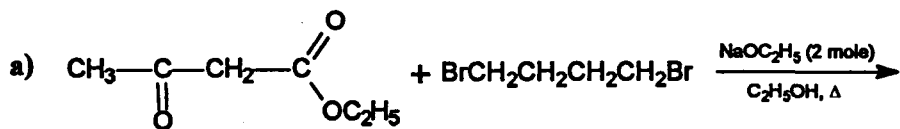
b) Analogicznie jak w punkcie (a) stosując jodek metylenu CH_2I_2 zamiast 1,2-dibromoetanu.



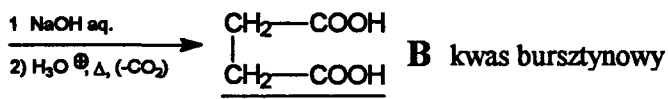
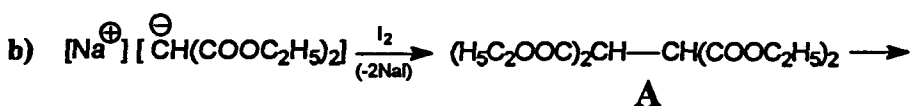
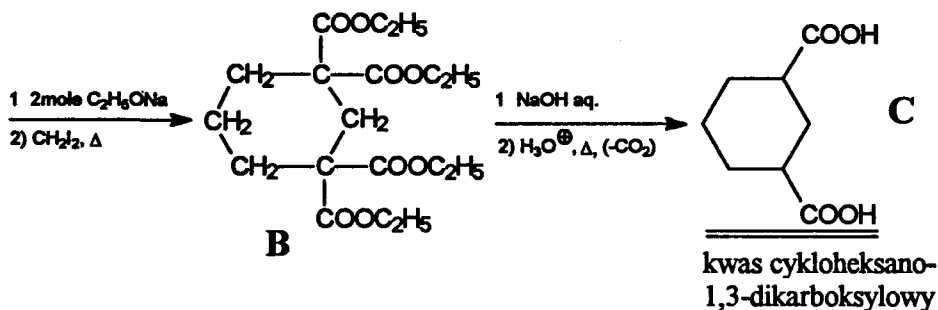
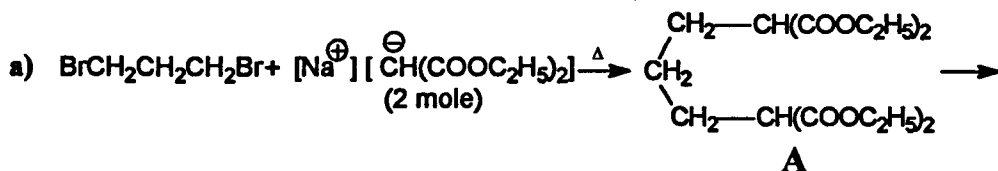
d) Analogicznie jak w punkcie (c) stosując 1,3-dibromopropan zamiast 1,2-dibromoetanu.

e) Analogicznie jak w punkcie (c) stosując 1,4-dibromobutan zamiast 1,2-dibromoetanu.

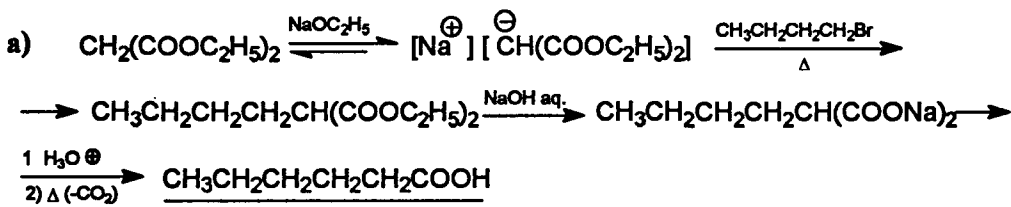
Zadanie 10



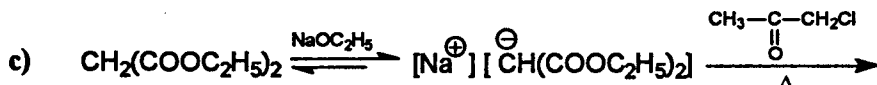
Zadanie 11

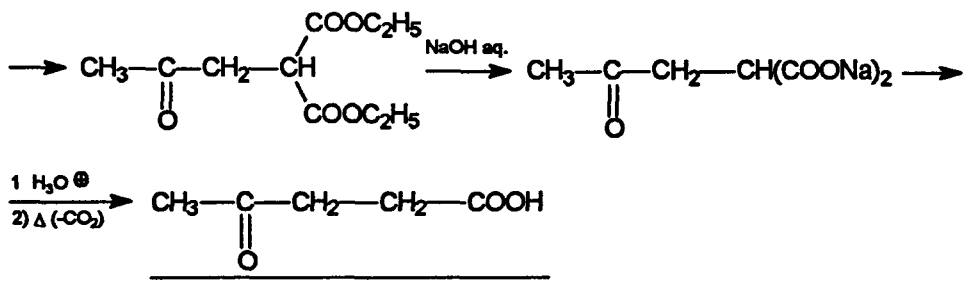


Zadanie 12



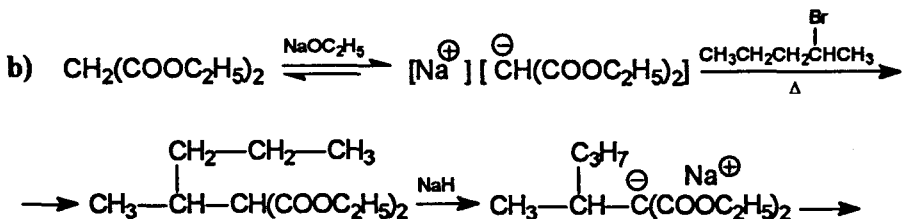
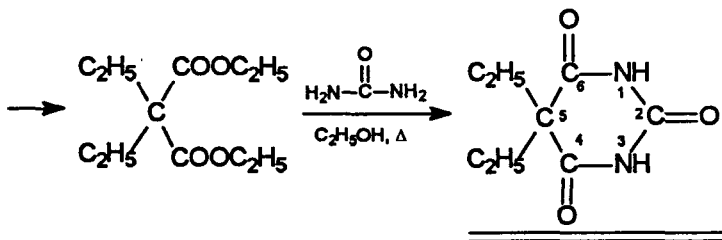
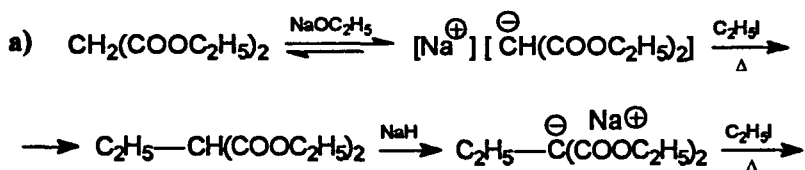
b) Analogicznie jak w punkcie (a) stosując bromek benzylu $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ zamiast bromku butylu.

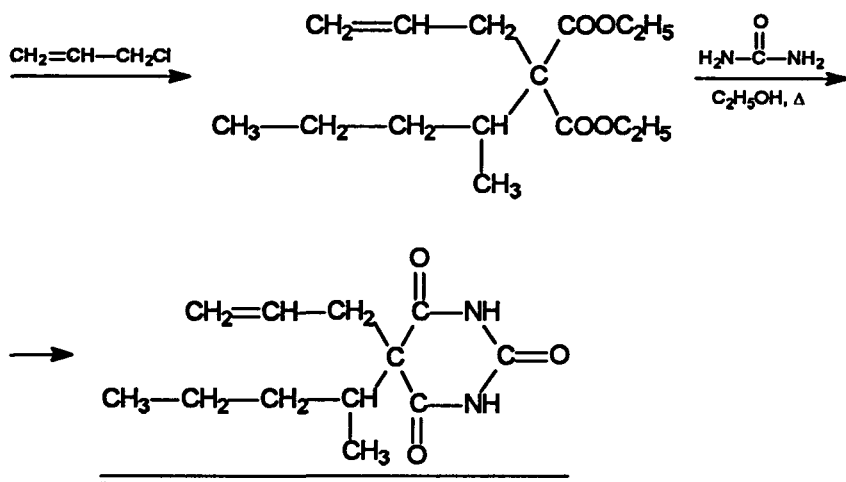




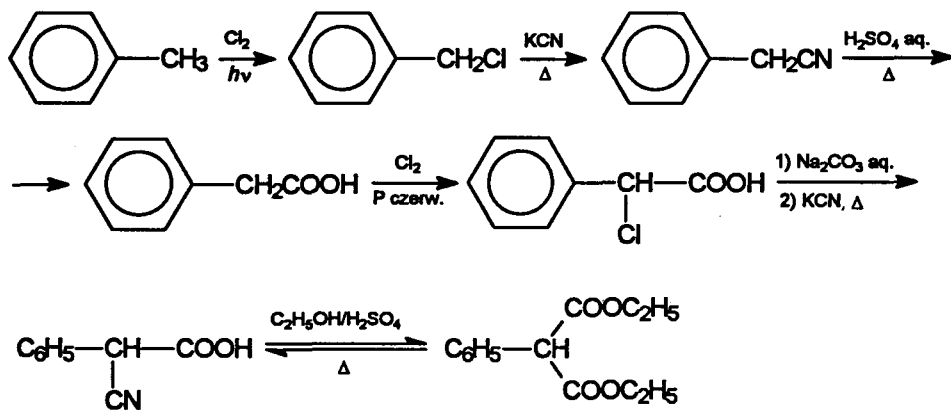
d) Analogicznie jak w punkcie (c) stosując chloroacetofenon $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{Cl}$ zamiast chloroacetonu.

Zadanie 13

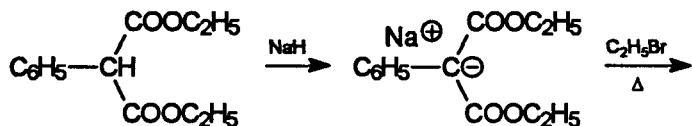


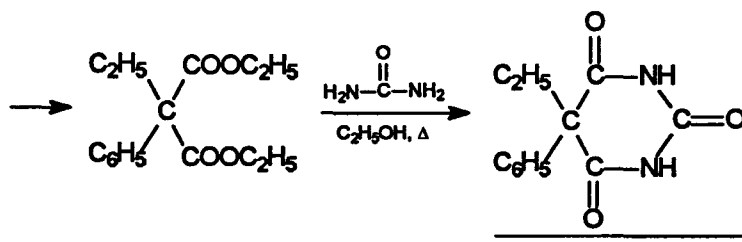


c) Ponieważ reakcja podstawienia nukleofilowego bromobenzenu sodową pochodną malonianu dietylu nie zachodzi i nie można w ten sposób zsyntetyzować fenylomalonianu dietylu, należy związek ten otrzymać na innej drodze:

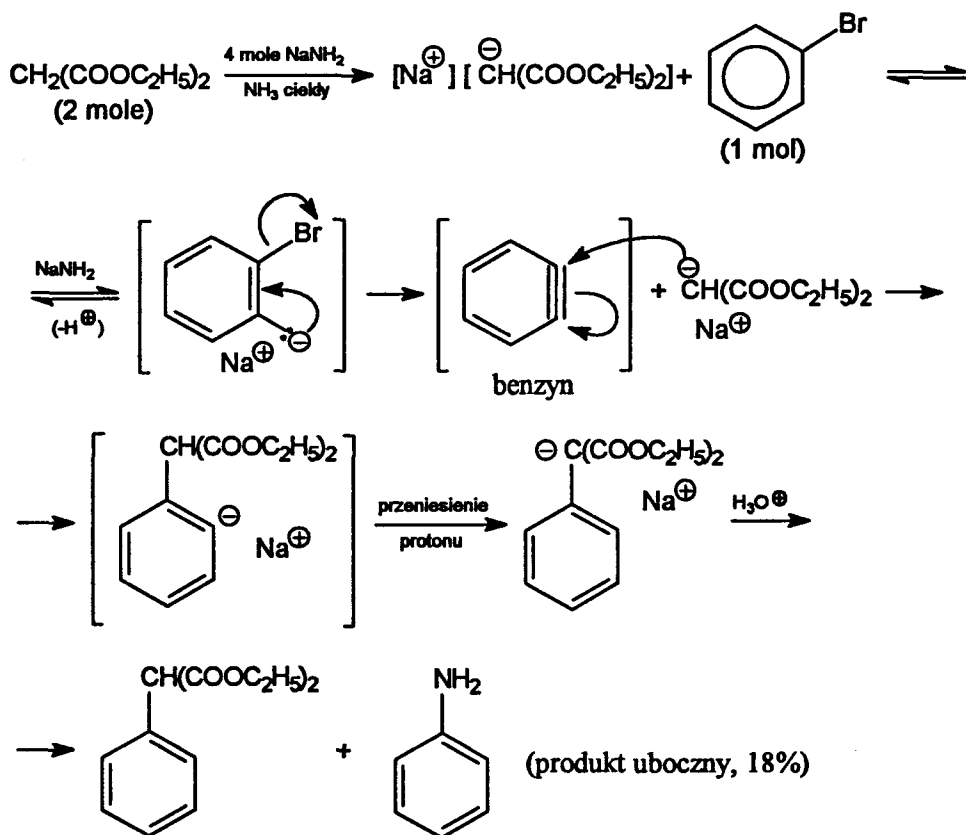


Otrzymany tą drogą fenylomalonian dietylu stosujemy do dalszych reakcji:



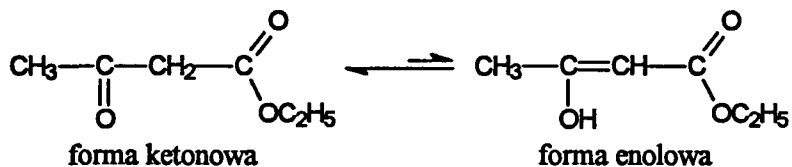


W środowisku silnie zasadowym (NaNH_2 w ciekłym NH_3) można otrzymać fenylomalonian dietylu z bromobenzenu i malonianu dietylu, zgodnie z mechanizmem eliminacji - addycji wg równania:



Wydajność fenylomalonianu dietylu wynosi w tej reakcji około 50%.

Zadanie 14



Właściwości fizyczne:

$$n_D^{20} = 1,4225$$

temp. topnienia -39°C

$$n_D^{20} = 1,4480$$

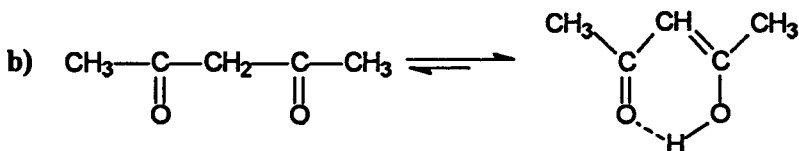
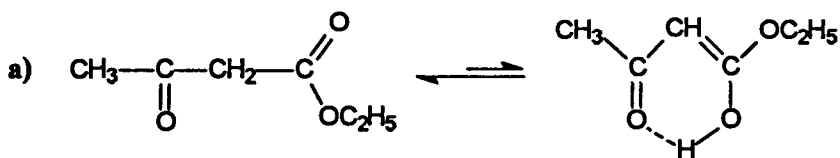
ciekła poniżej -78°C

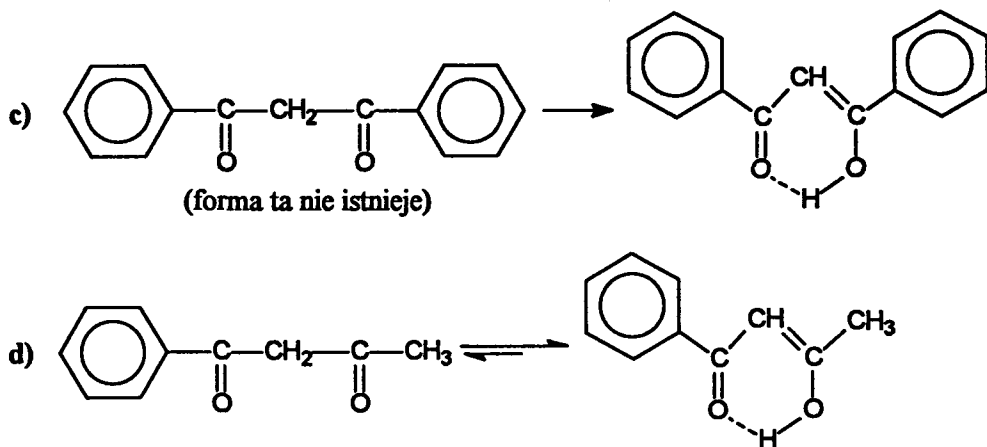
Zawartość procentową formy enolowej w stanie równowagi można oznaczyć:

- przez pomiar współczynnika załamania światła
- przez szybkie miareczkowanie enolu roztworem Br_2 w CCl_4
- metodą kolorymetryczną po utworzeniu kompleksu enolu z FeCl_3
- metodami spektroskopowymi (IR, NMR)

Formę ketonową można wydzielić przez wymrożenie próbki w temp. -78°C i odsączenie wydzielonych w tych warunkach kryształów formy ketonowej. Formę enolową można uzyskać zawieszając sól sodową estru w heksanie, oziębiając do temp. -78°C i wprowadzając następnie gazowy chlorowódor. Osad chlorku sodu należy odsączyć, a odmianę enolową związku wydzielić przez odparowanie heksanu w próżni.

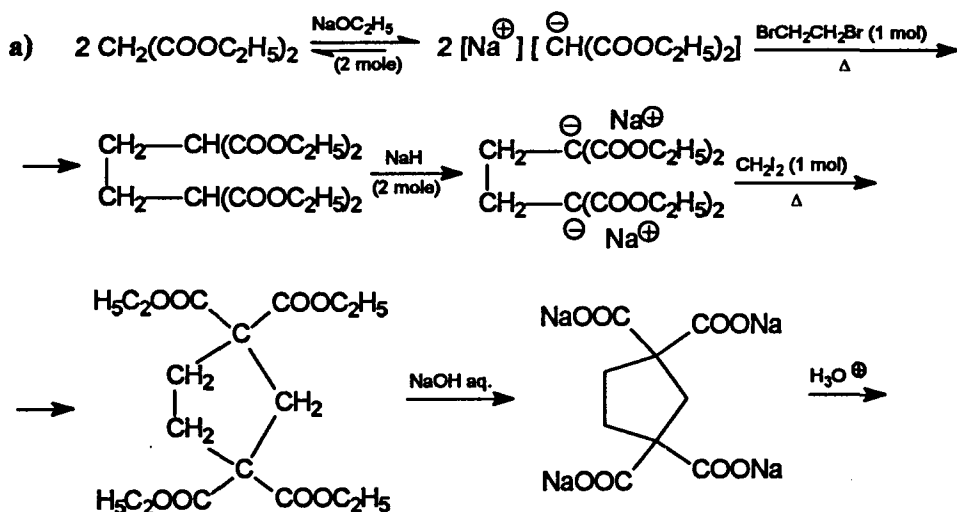
Zadanie 15

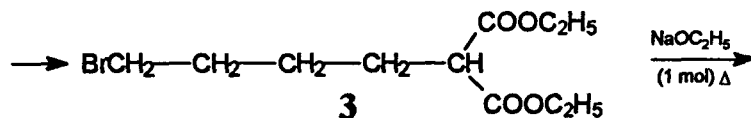
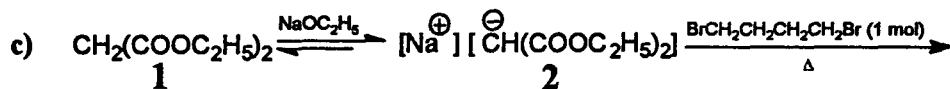
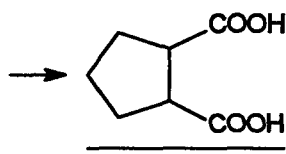
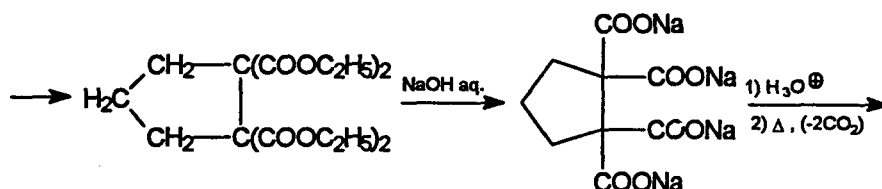
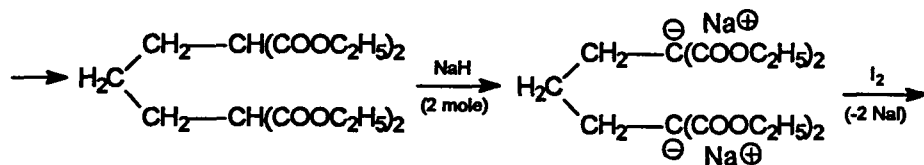
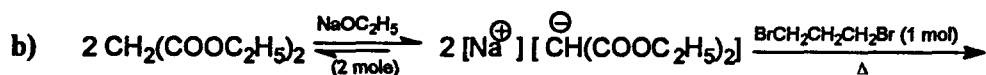
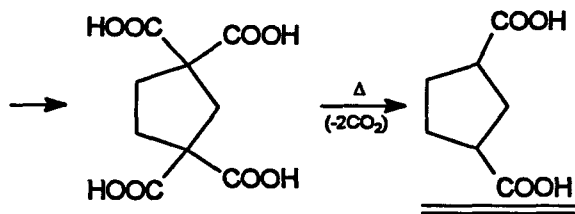




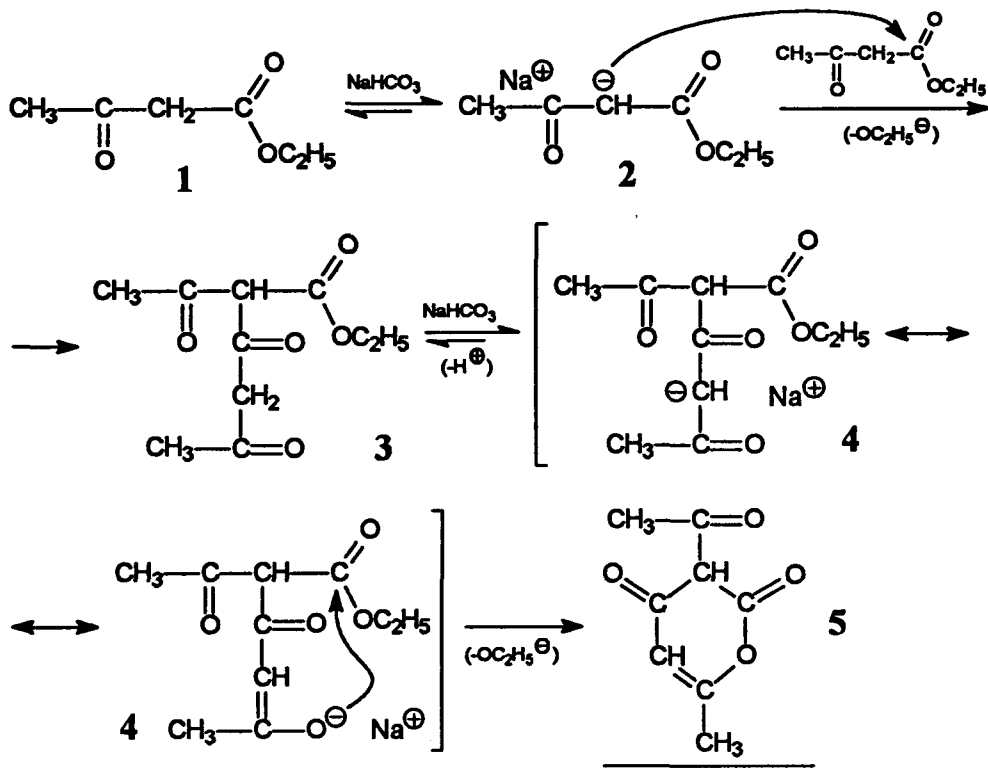
We wszystkich czterech przykładach powstawanie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego (chelata) stabilizuje formę enolową. Ponadto efekty hiperkoniugacji grup CH_3 w związkach (a), (b) i (d) oraz obecność układów sprzężonych wiązań podwójnych dodatkowo sprzężonych z pierścieniem aromatycznym w związkach (c) i (d) stabilizują formę enolową.

Zadanie 16



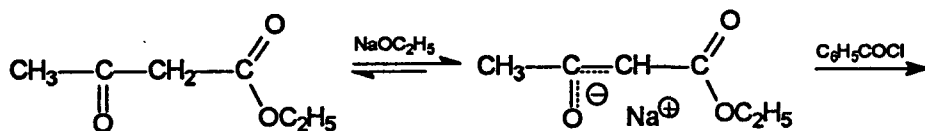


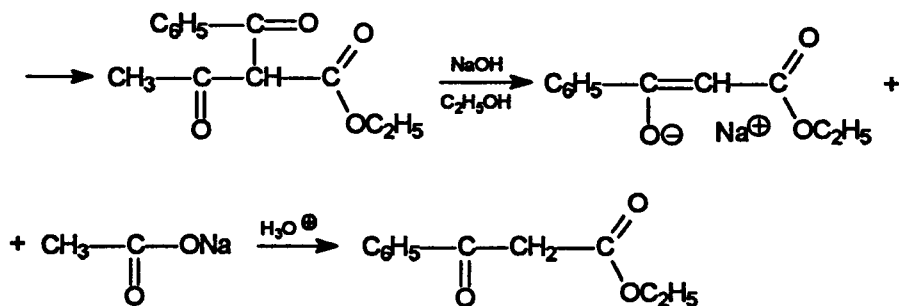
Zadanie 18



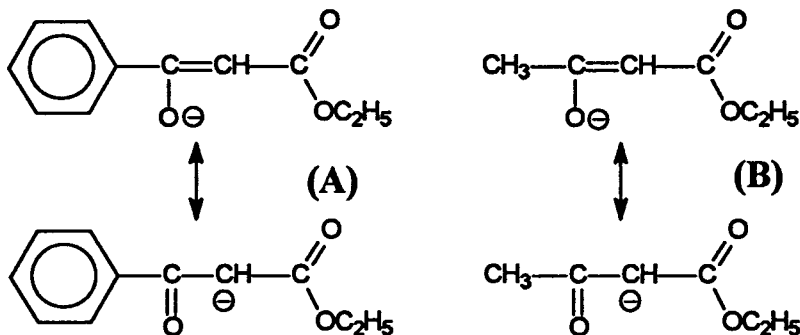
Pierwszym etapem reakcji jest utworzenie z acetylooctanu etylu karboanionu (2), który reaguje z drugą cząsteczką estru acetylooctowego dając C-pochodną (3) (kondensacja Claisena). Anion sodowej pochodnej (4) utworzonej ze związku (3) ulega następnie wewnątrzcząsteczkowemu O-alkilowaniu dając δ -lakton (5).

Zadanie 19



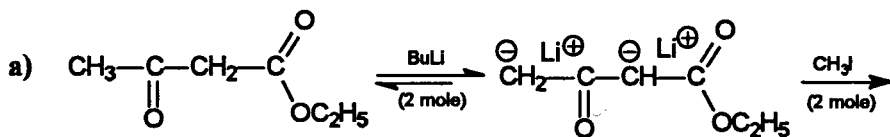


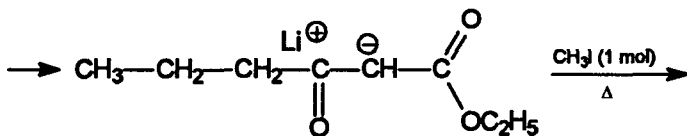
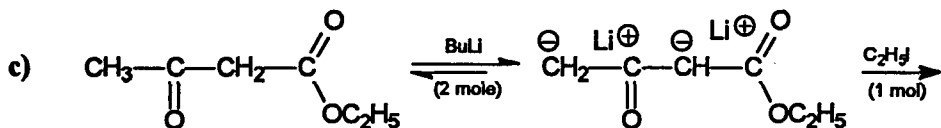
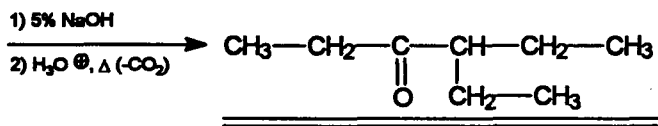
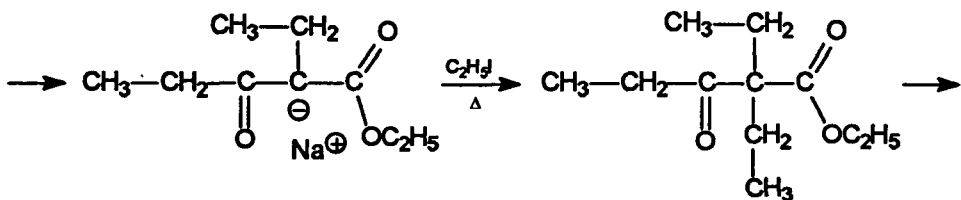
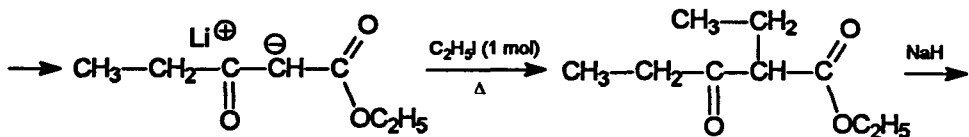
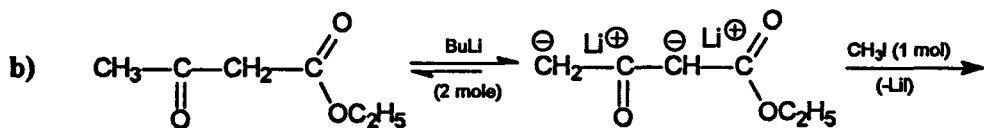
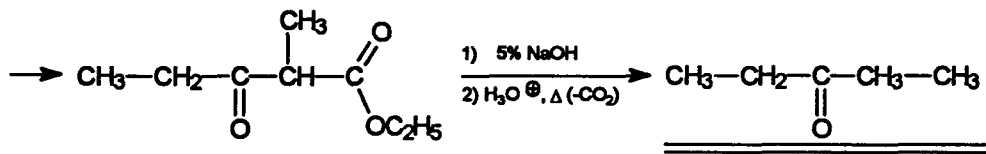
Podczas rozpadu związku trójkarbonylowego tworzy się anion bardziej stabilizowany przez rezonans. Z możliwych dwóch anionów (A) i (B), anion (A) jest trwalszy ze względu na lepszą stabilizację rezonansową (możliwość sprzężenia podwójnego wiązania z pierścieniem aromatycznym).

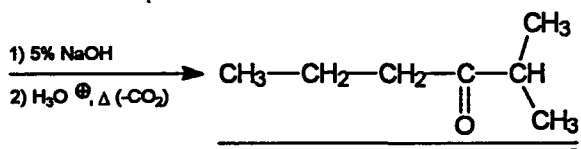
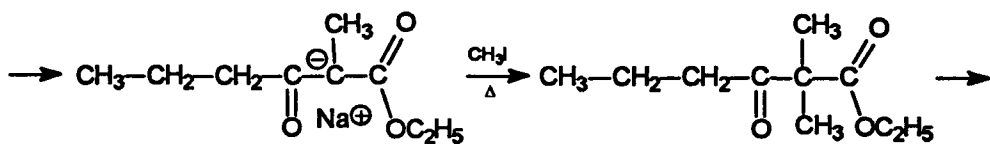
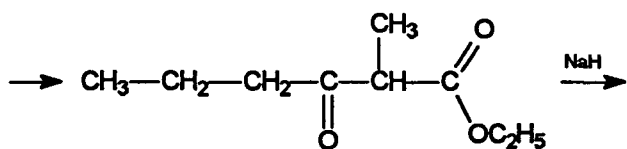


Zadanie 20

Działaniem 2 moli odpowiednio mocnej zasady (np.: BuLi) można acetylooctan etylu przekształcić w odpowiedni dianion, w którym jedno centrum jest znacznie silniej nukleofilowe od drugiego. W związku z tym reaktywność obydwu centrów w reakcjach alkilowania jest różna, co można wykorzystać w syntezie niżej przedstawionych ketonów:

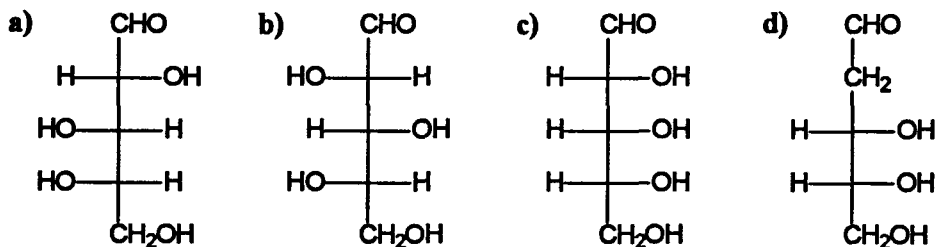






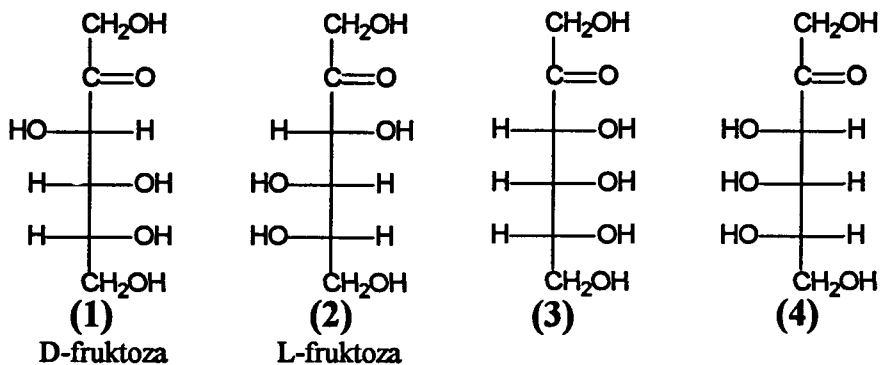
9. WĘGLOWODANY

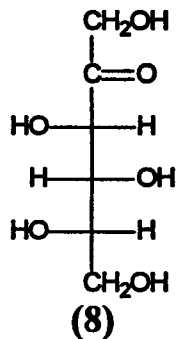
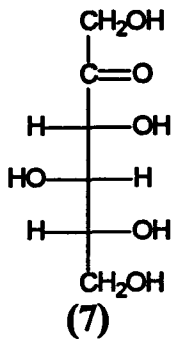
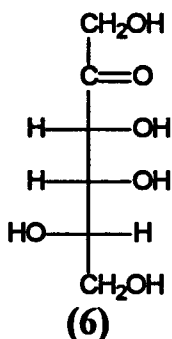
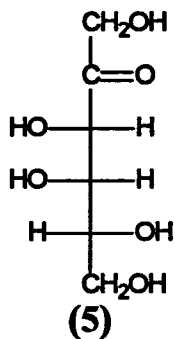
Zadanie 1



Zadanie 2

D-Fruktoza jest 2-ketohexozą mającą 3 centra chiralności, powinna więc mieć 8 stereoizomerów.

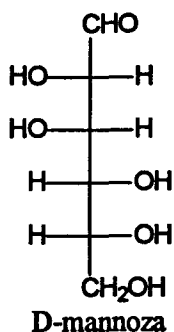
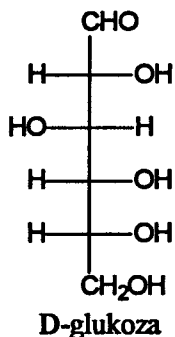




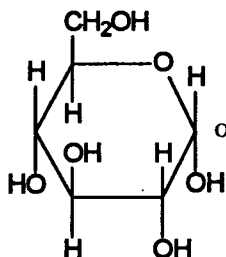
Pary enancjomerów to: (1) i (2); (3) i (4); (5) i (6); (7) i (8).
Pozostałe relacje są diastereoizomeryczne.

Zadanie 3

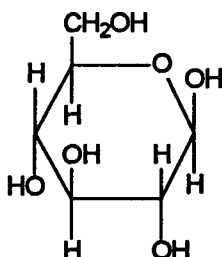
a) Para diastereoizomerycznych aldóz różniących się między sobą jedynie konfiguracją wokół atomu węgla C-2. Np.:



b) Para diastereoizomerycznych cyklicznych hemiacetali cukrowych różniących się jedynie konfiguracją grupy hemiacetalowej wokół atomu węgla C-1 (dla aldóz) lub C-2 (dla ketoz). Np.:

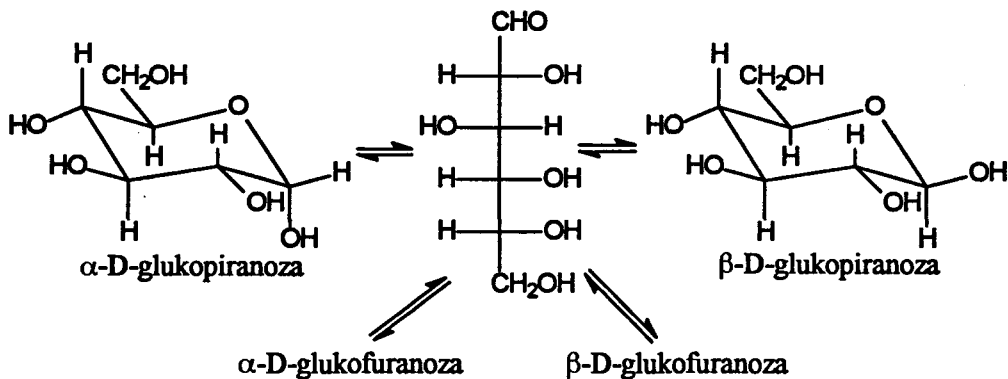


α -D-glukopiranoza i

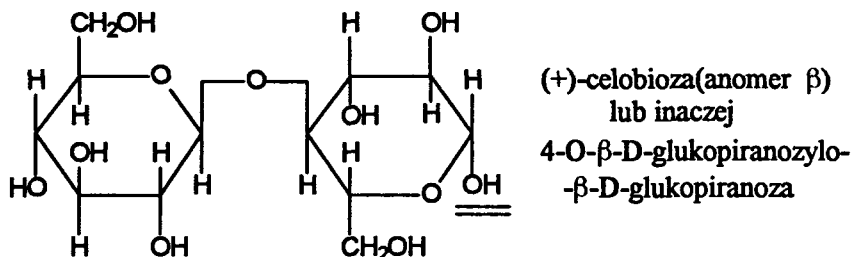


β -D-glukopiranoza

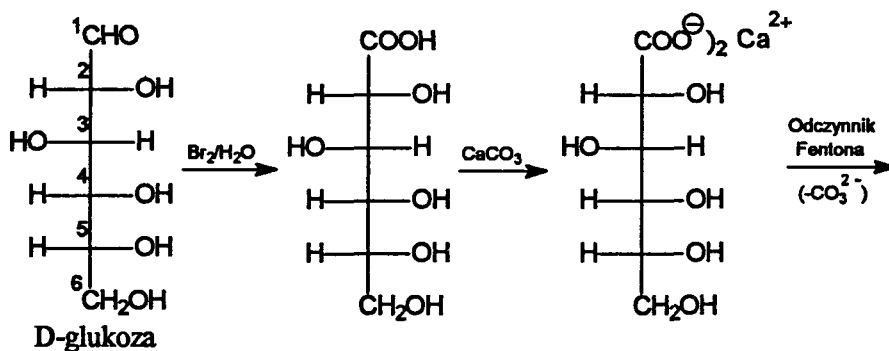
c) Zjawisko zmiany skręcalności właściwej roztworów cukrów w czasie. Jest ono konsekwencją ustalania się w roztworze stanu równowagi tautomerycznej pomiędzy formą łańcuchową i strukturami cyklicznymi hemiacetali. Np.:

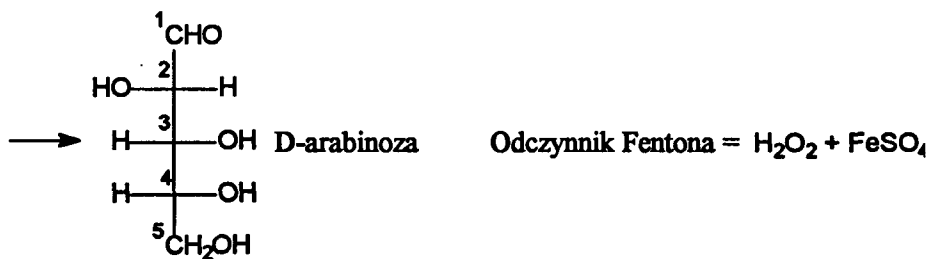


d) Każdy disacharyd posiadający wolną grupę hemiacetalową (ulegającą mutarotacji). Np.:



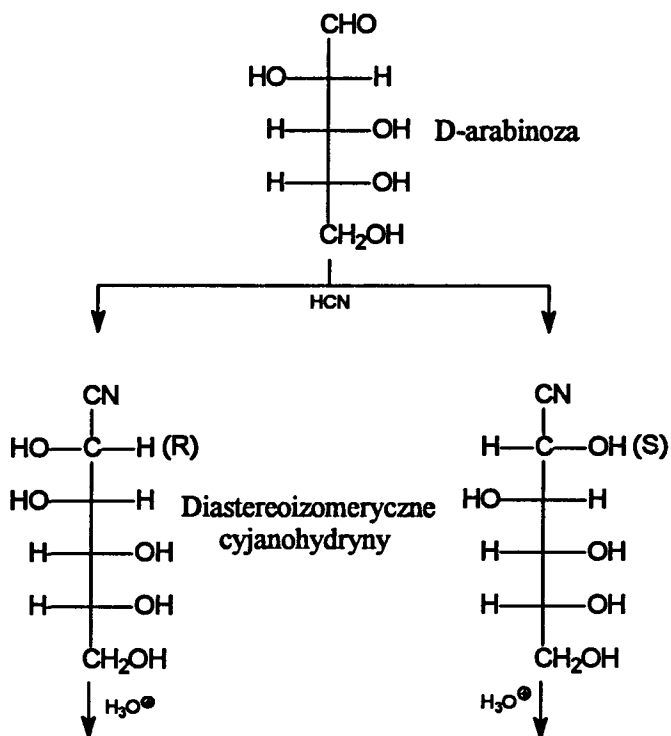
e) Metoda przekształcenia określonej aldozy w inną aldozę zawierającą w cząsteczce o jeden atom węgla mniej. Np.:

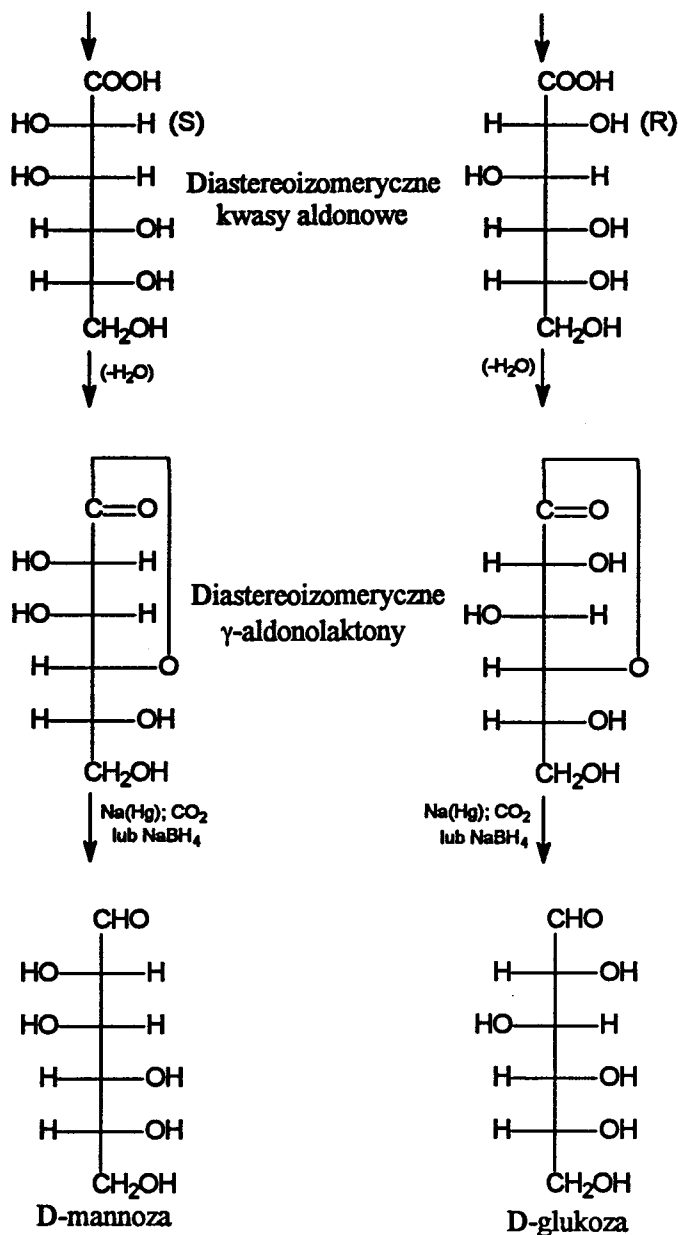




Utworzona w ten sposób aldoza zachowuje taką samą konfigurację pozostałych grup hydroksylowych jak aldoza wyjściowa.

f) Metoda umożliwiająca przedłużenie łańcucha węglowego określonej aldozy o jeden atom węgla. Np.:

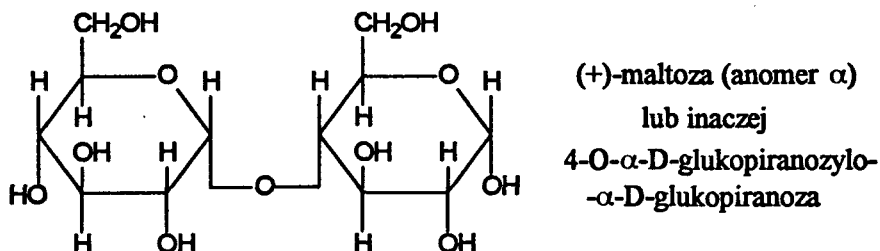




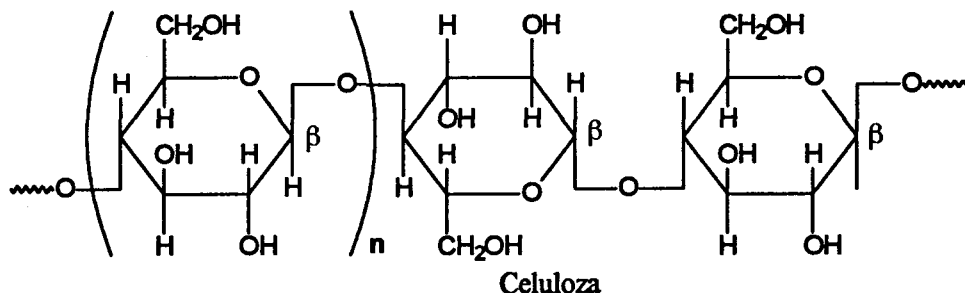
Addycja cyjanowodoru do grupy karbonyłowej aldozy powoduje utworzenie nowego centrum chiralności, wokół którego możliwe są dwie różne konfiguracje. W ten sposób tworzą się dwie diastereoizomeryczne cyjanohydryny, które przekształcane są następnie

w dwie diastereoizomeryczne (i epimeryczne) aldozy tworzące się w niejednakowych ilościach (synteza asymetryczna).

g) Cukier, którego cząsteczka składa się z dwóch monosacharydów połączonych ze sobą wiązaniem glikozydowym (glikozyd). Np.:

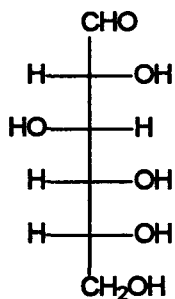


h) Związek, którego cząsteczka zbudowana jest z wielu reszt monosacharydów połączonych ze sobą wiązaniami glikozydowymi, które w wyniku hydrolizy ulegają rozerwaniu. Np.:

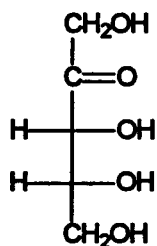


Zadanie 4

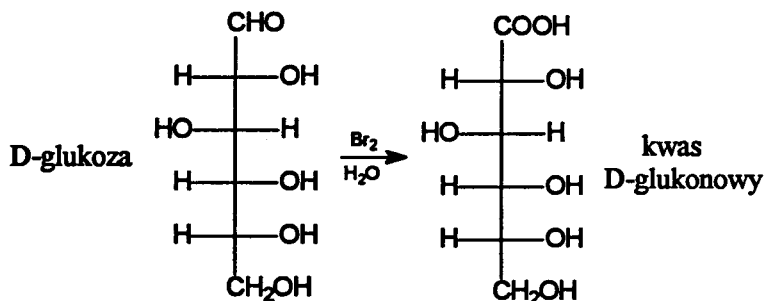
a) Aldoza - cukier, który zawiera w cząsteczce grupę aldehydową (polihydroksyaldehyd) np.:



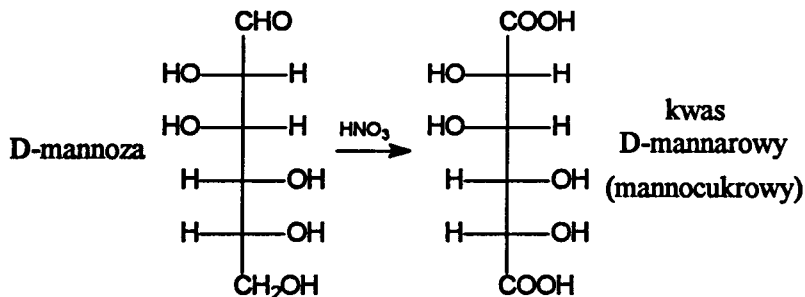
b) Ketoza - cukier zawierający w cząsteczce grupę ketonową (polihydroksyketon) np.:



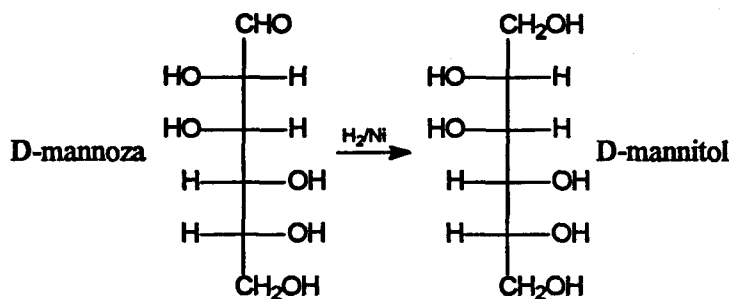
c) Kwas aldonowy - kwas monokarboksylowy, który powstaje w wyniku utlenienia grupy aldehydowej aldozy na grupę karboksylową.



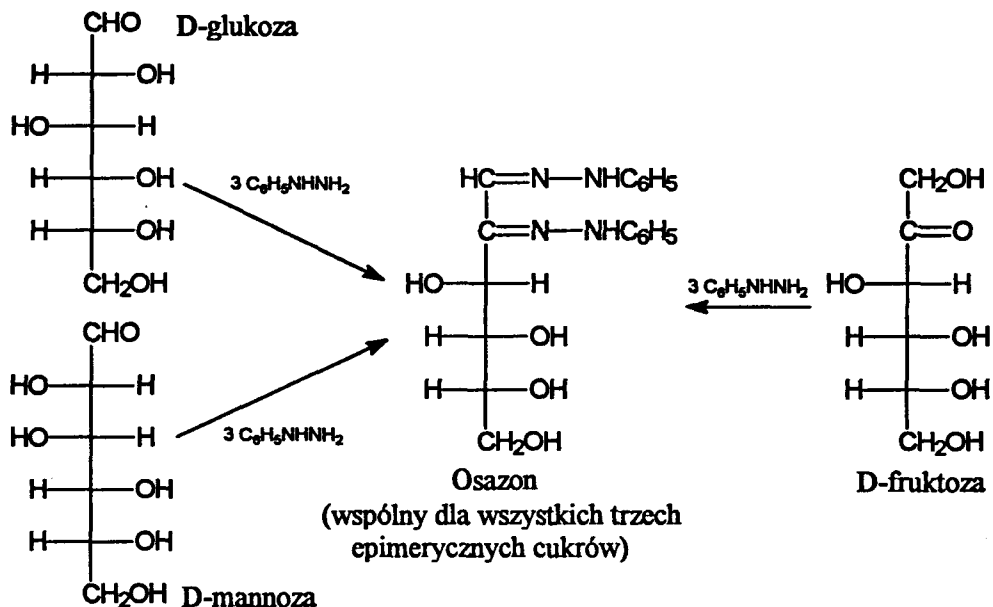
d) Kwas aldarowy - kwas dikarboksylowy tworzący się w wyniku utlenienia aldozy na pierwszym i ostatnim atomie węgla, np.:



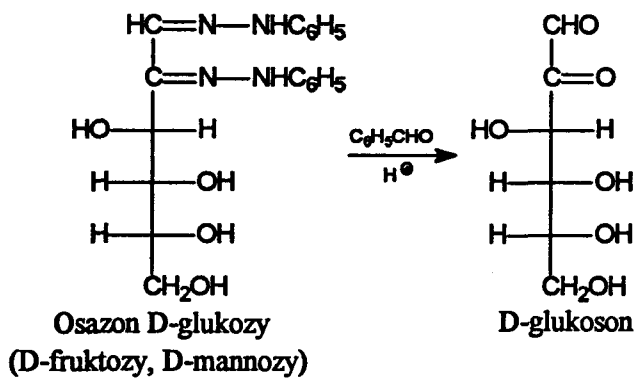
e) Alditol - alkohol wielowodorotlenowy powstający w wyniku redukcji grupy aldehydowej aldozy na grupę hydroksymetylenową, np.:



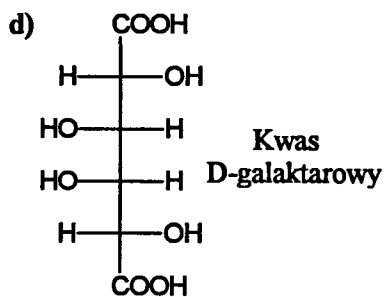
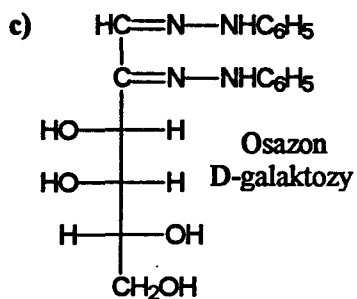
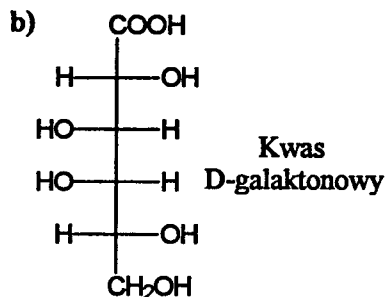
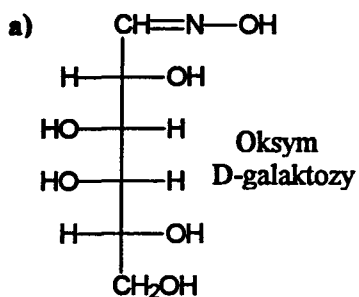
f) Osazon - produkt reakcji α -hydroksyaldehydu lub α -hydroksyketonu z nadmiarem fenylohydrazyny. Często otrzymywana pochodna krystaliczna cukrów służąca między innymi do ich charakteryzowania, np.:

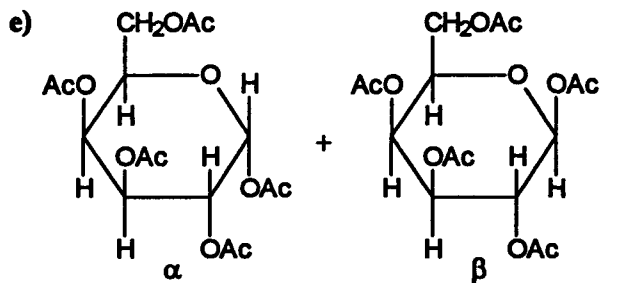


g) Oson - α -ketoaldehyd tworzący się z osazonu po usunięciu grup fenylohydrazonowych, np.:

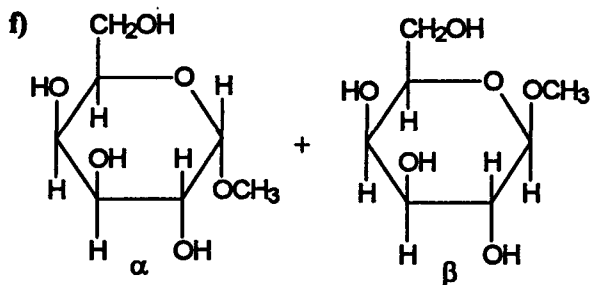


Zadanie 5

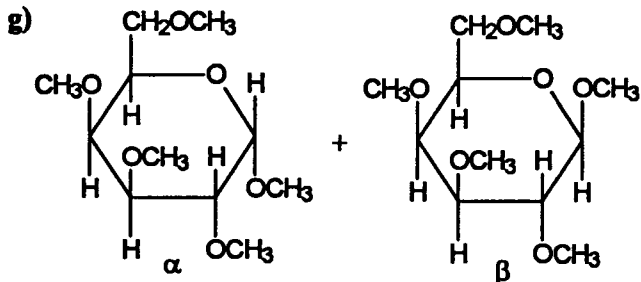




α i β -1,2,3,4,6-penta-O-acetylo-D-galaktopiranozy

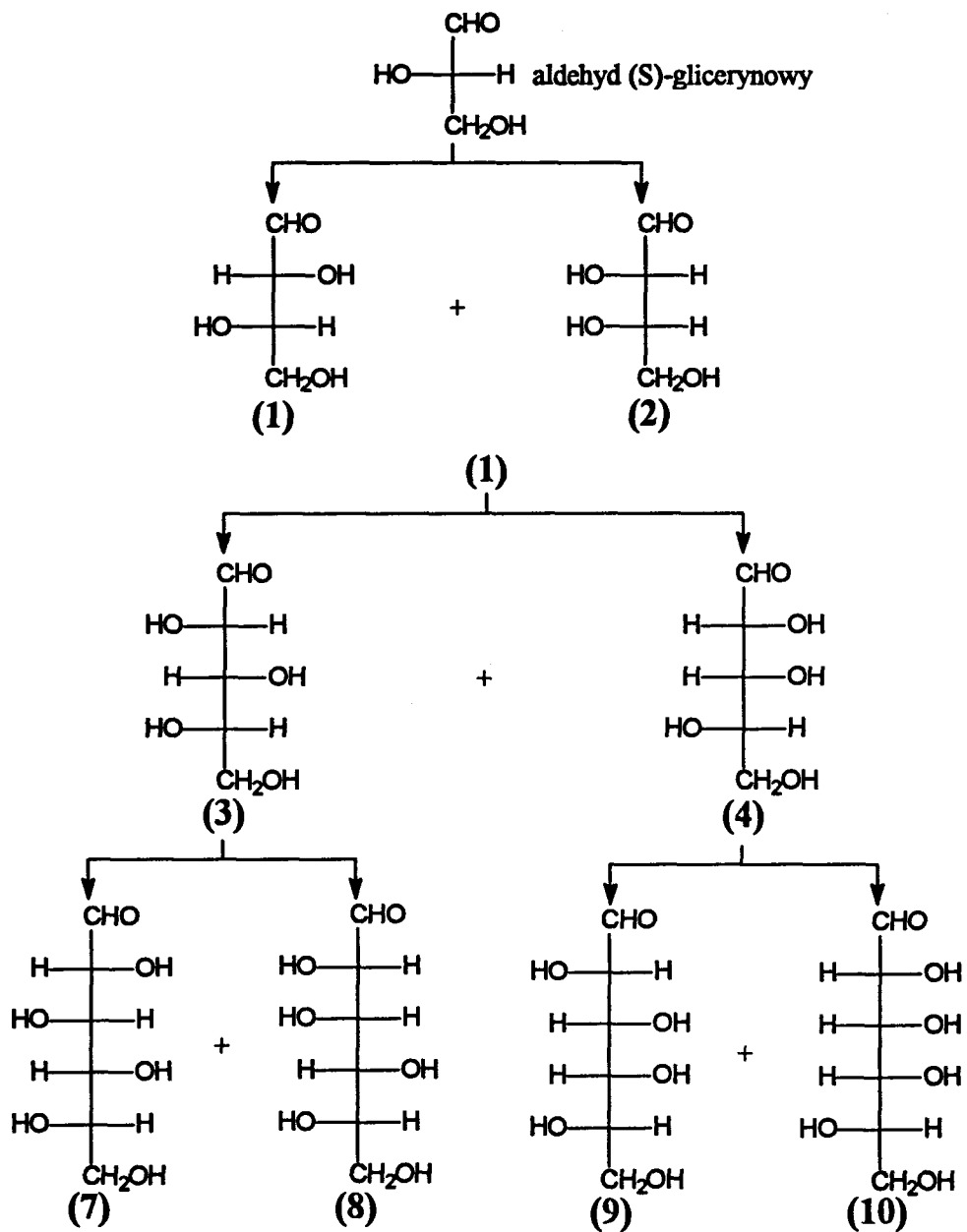


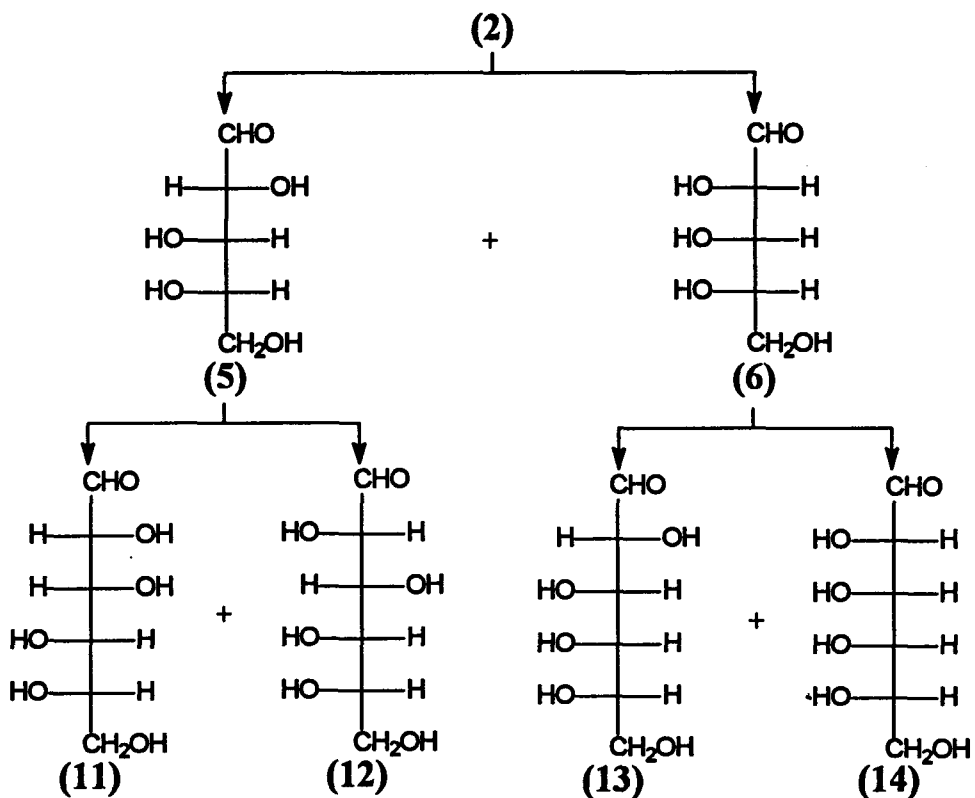
Metylo- α i β -D-galaktopiranozydy



Metylo- α i β -2,3,4,6-tetra-O-metylo-D-galaktopiranozydy

Zadanie 6

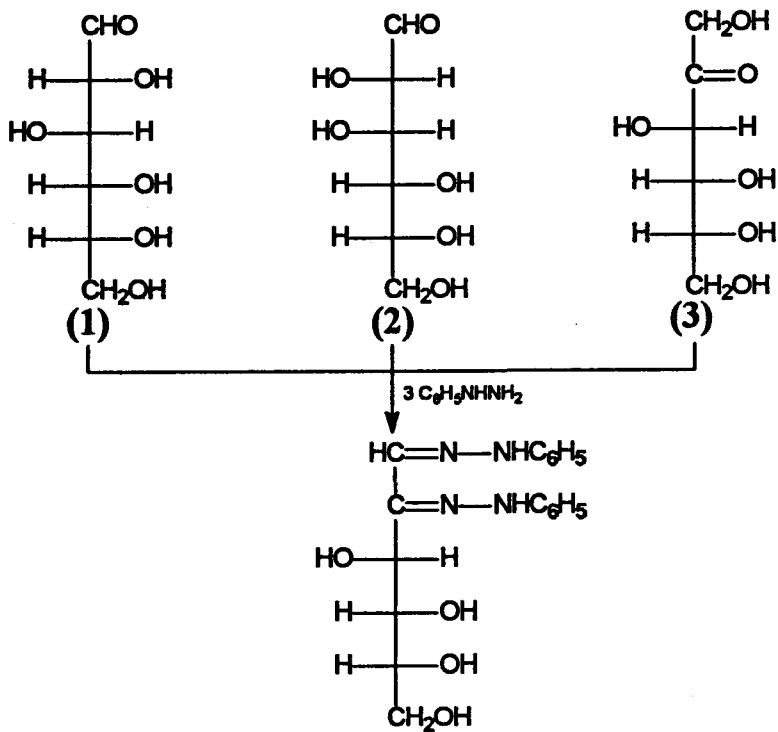




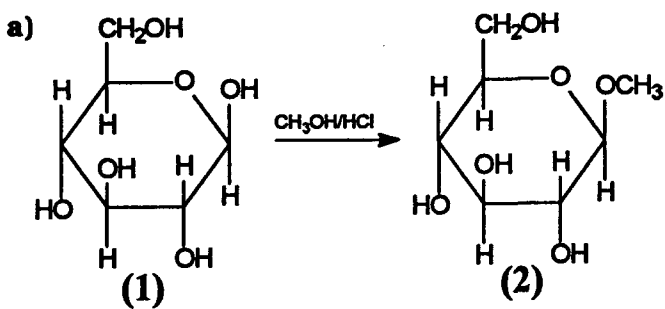
Epimery: (1) i (2); (3) i (4); (5) i (6); (7) i (8); (9) i (10); (11) i (12); (13) i (14) (aldozy różniące się konfiguracją na C-2).

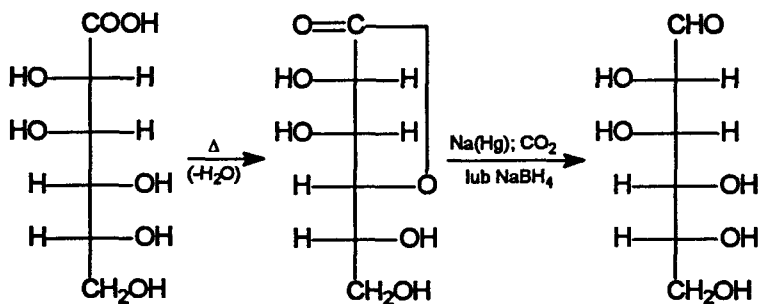
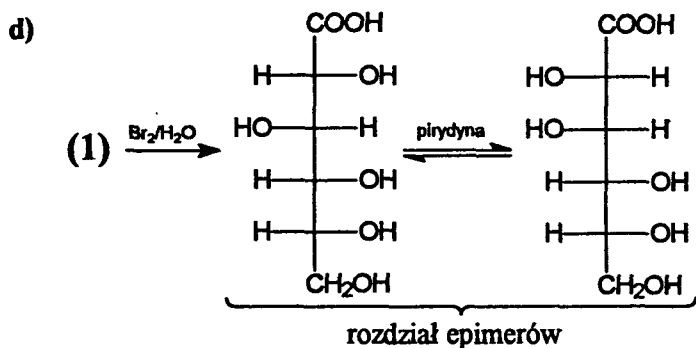
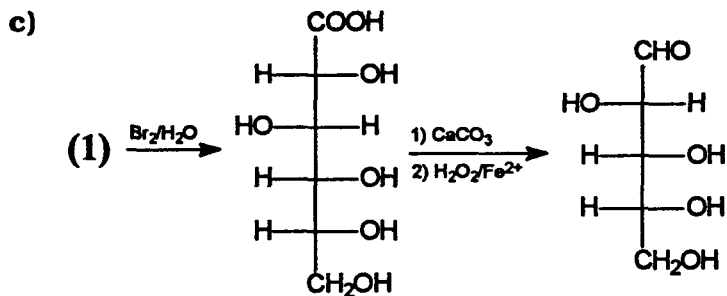
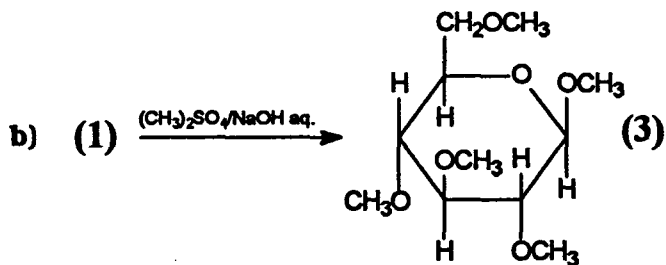
Zadanie 7

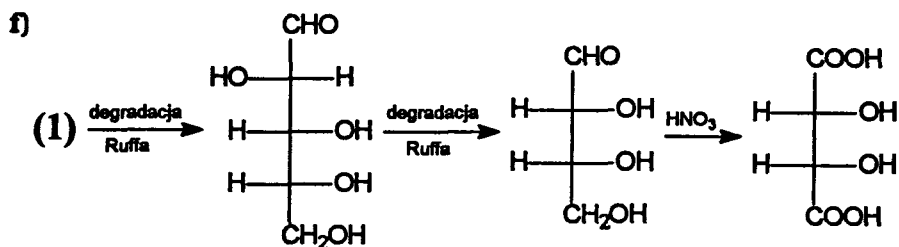
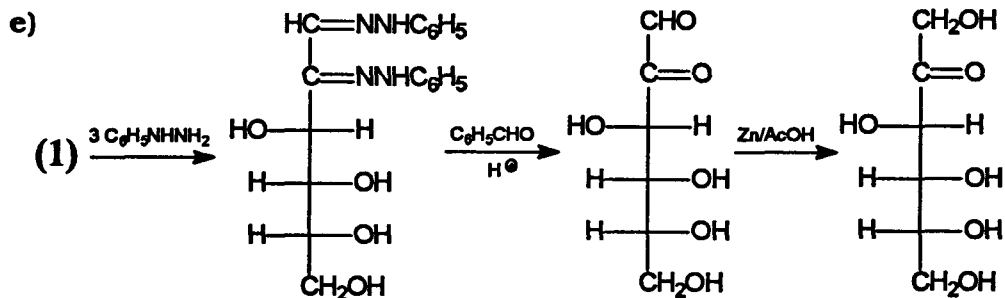
Źródłem utworzonego osazonu równie dobrze może być heksoza 1 (D-glukoza) lub jej epimer 2 (D-mannoza), albo też odpowiednia heksuloza 3 (D-fruktoza).



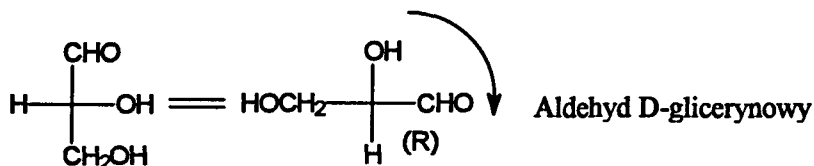
Zadanie 8



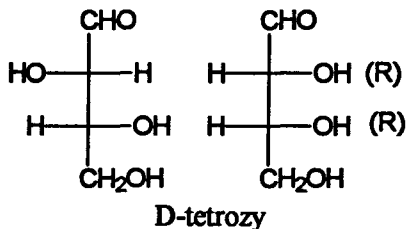


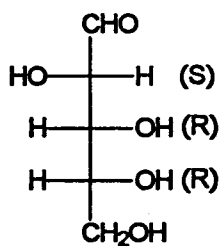


Zadanie 9

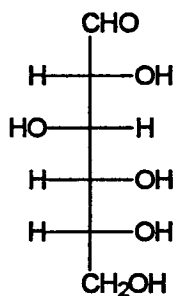
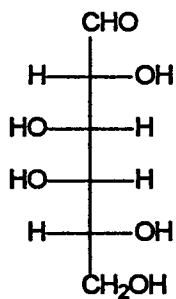


Wszystkie monosacharydy należące do szeregu D mają taką samą jak aldehyd D-glicerynowy konfigurację na ostatnim asymetrycznym atomie węgla.



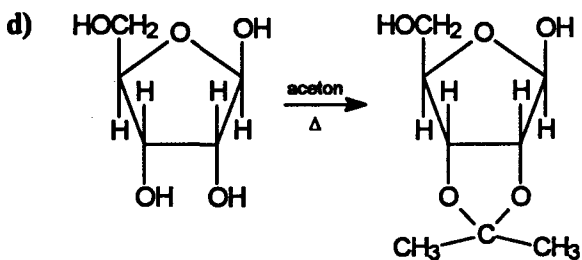
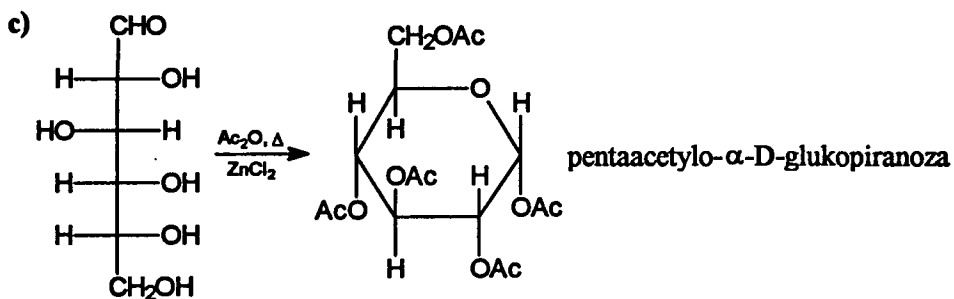
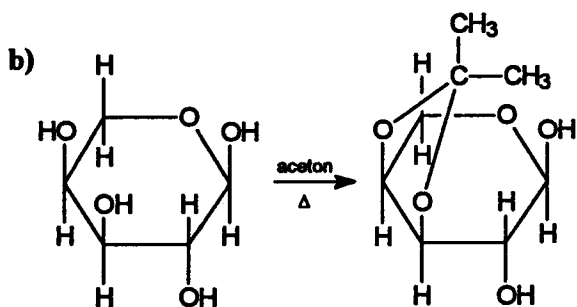
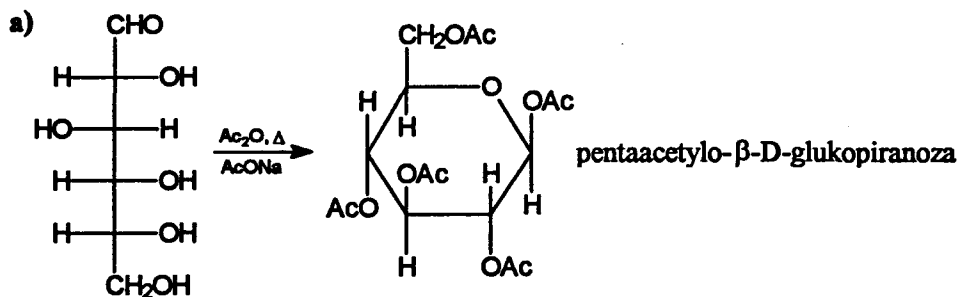


D-pentozy

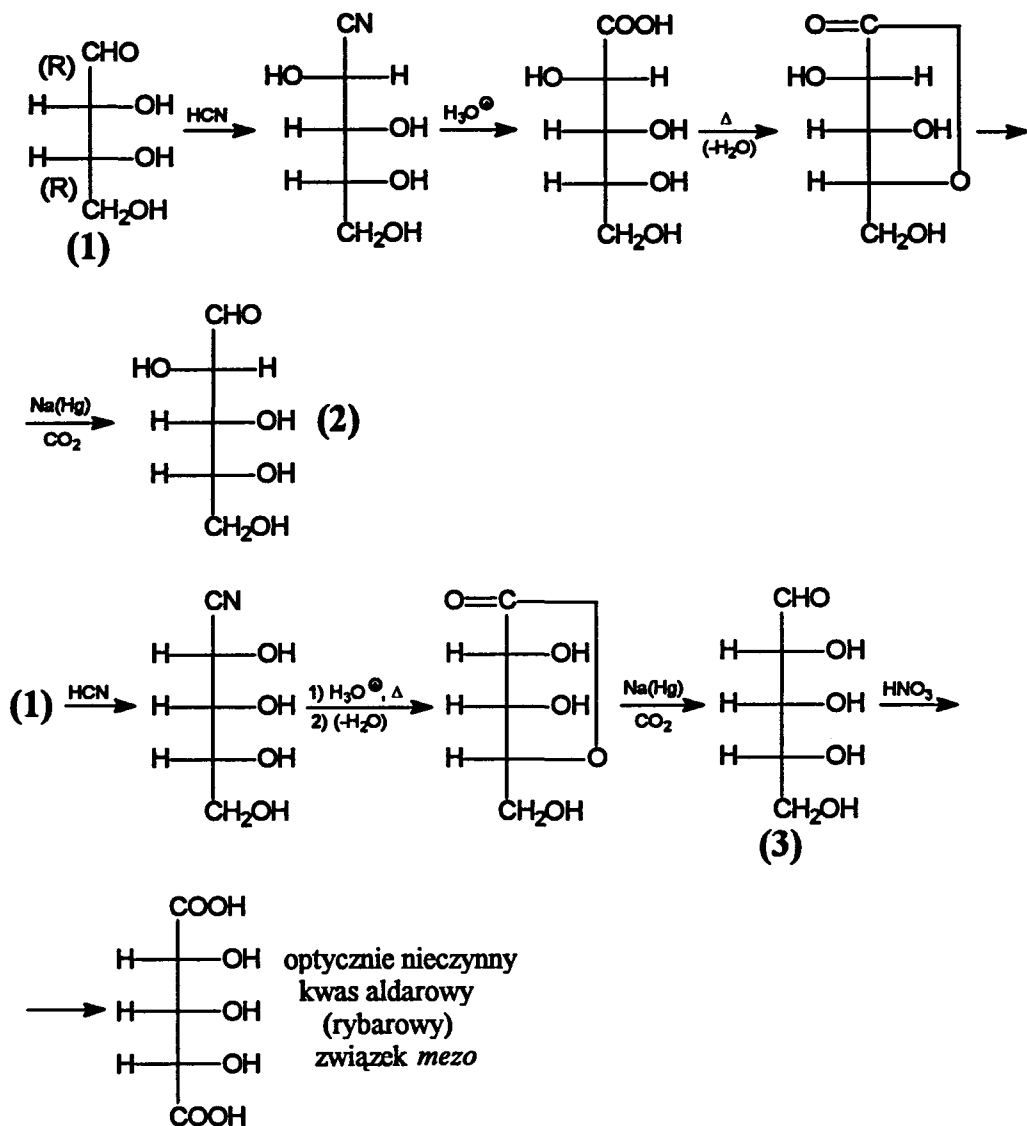


D-heksozy

Zadanie 10



Zadanie 11



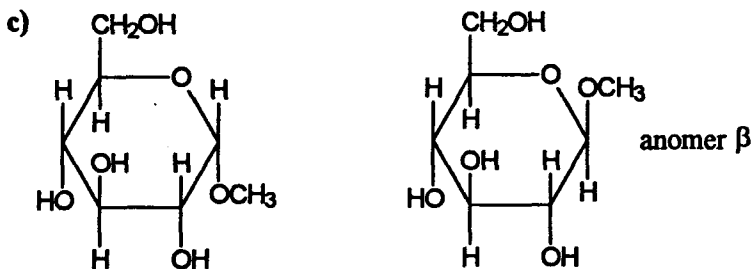
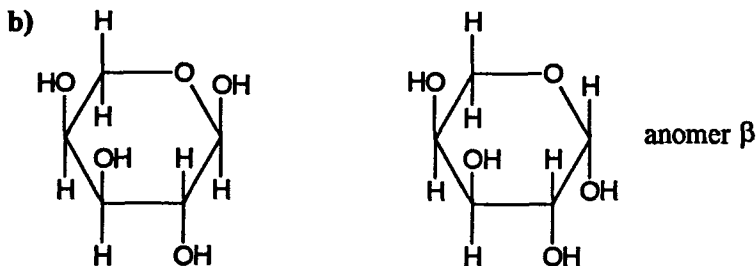
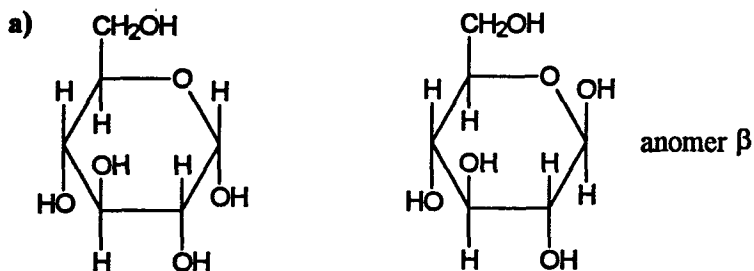
Nazwy: (3) - D-ryboza; (2) - D-arabinoza; (1) - D-erytroza.

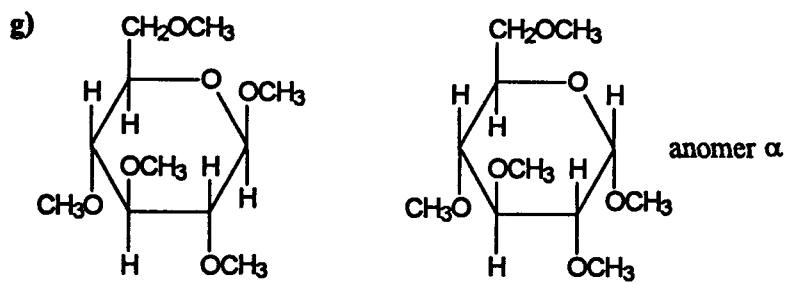
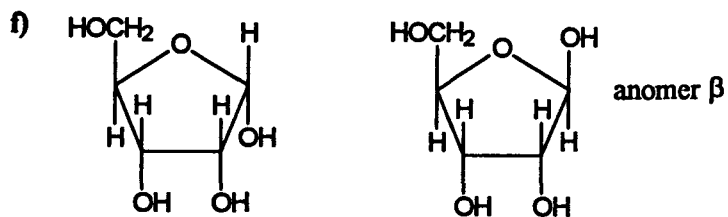
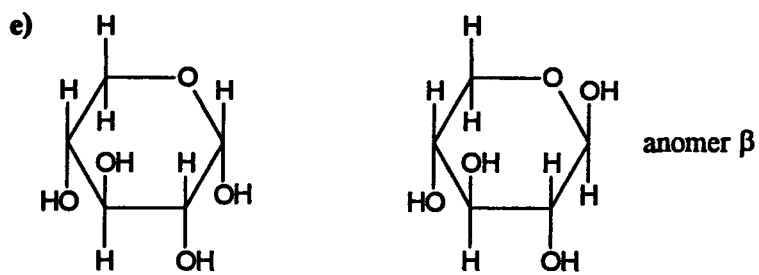
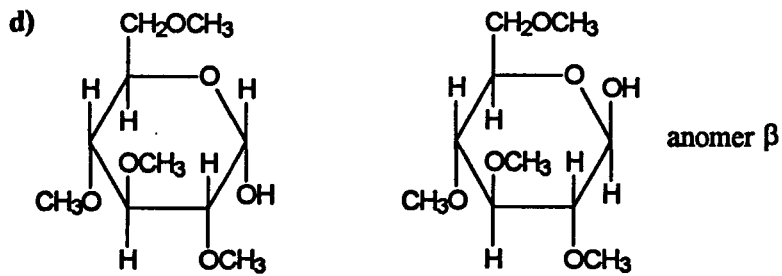
Zadanie 12

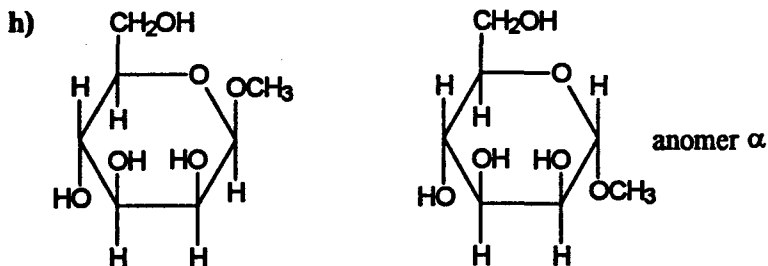
Pary cukrów : (f) i (g); (e) i (h); (b) i (d) oraz (a) i (c) różnią się między sobą tylko konfiguracją na atomie C-2; są to pary epimerów tworzące ten sam osazon w reakcji z nadmiarem fenylhydrazyny.

Zadanie 13

Zgodnie z konwencją nazewnictwa anomerów konfiguracja względna grupy hemiacetalowej w anomerze α jest taka sama jak konfiguracja względna grupy hydroksylowej na ostatnim asymetrycznym atomie węgla.



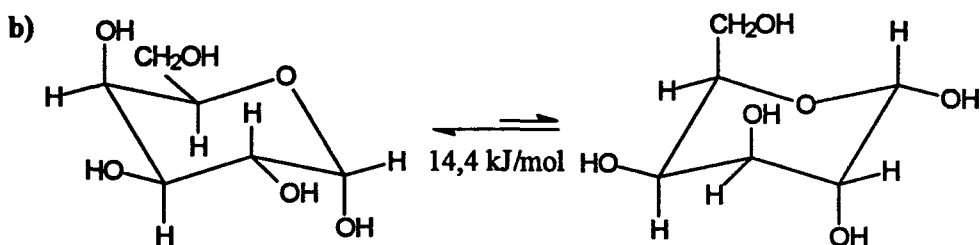
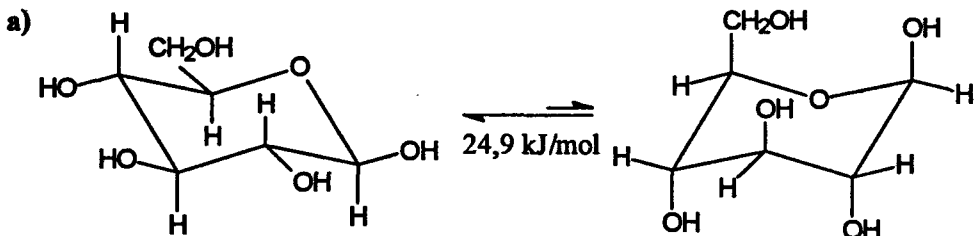


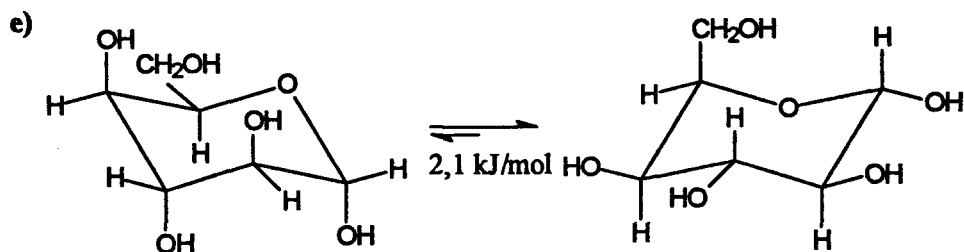
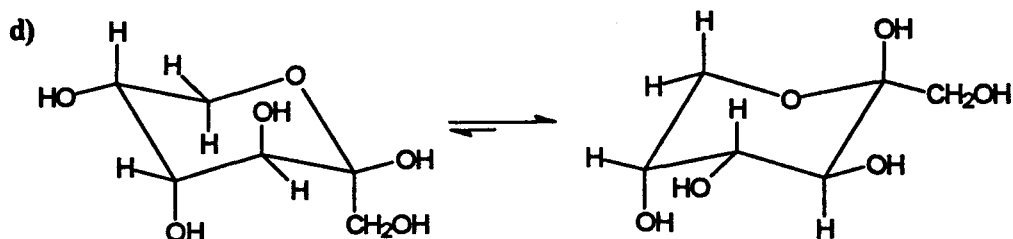
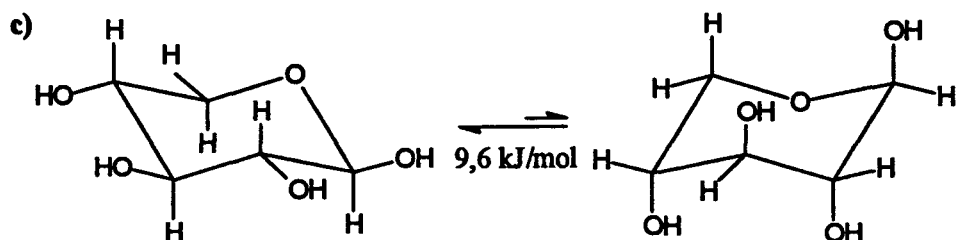


Mutarotacji ulegają cukry przedstawione w punktach: (a), (b), (d), (e) i (f).

Zadanie 14

Przyjmuje się, że z dwóch możliwych krzesłowych konformacji cyklicznych form cukrów trwalsza jest zwykle ta, w której największa objętościowo grupa hydroksymetylenowa zajmuje pozycję ekwatorialną. Tak jest w przypadku związków (a), (b) i (d). Związek (e) stanowi wyjątek od tej reguły, gdyż w tym przypadku konformer z grupą hydroksymetylenową w położeniu aksjalnym ma pozostałe cztery grupy hydroksylowe w położeniach ekwatorialnych. W przypadku braku grupy hydroksymetylenowej (związek (c)) trwalsza jest ta konformacja, w której możliwie duża liczba grup hydroksylowych zajmuje położenie ekwatorialne.

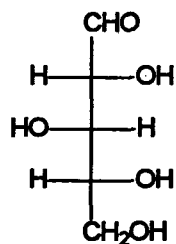




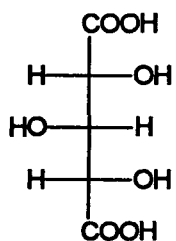
Podane wartości wyrażają różnicę (w kJ/mol) trwałości na korzyść konformacji trwalszej.

Zadanie 15

Można narysować 4 możliwe struktury D-pentoz:

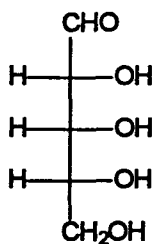


(1)

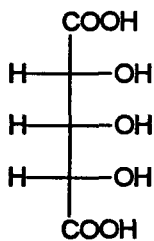


optycznie
nieczynny

(związek mezo)

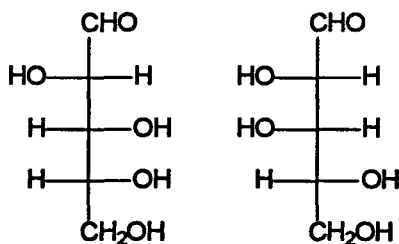


(2)

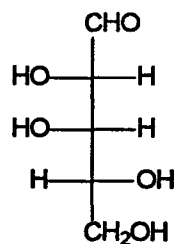


optycznie
nieczynny

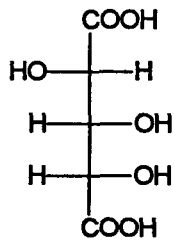
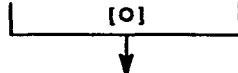
(związek mezo)



(3)



(4)

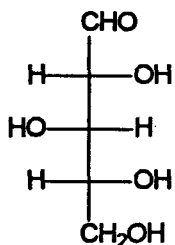


optycznie
czynny

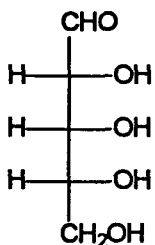
Biorąc pod uwagę jedynie wynik reakcji utlenienia można D-arabinozie przypisać zarówno strukturę (3) jak i (4).

Zadanie 16

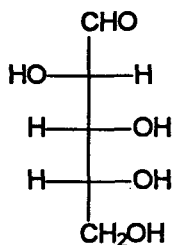
Z czterech teoretycznie możliwych D-pentoz:



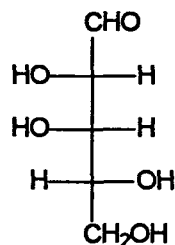
(1)



(2)



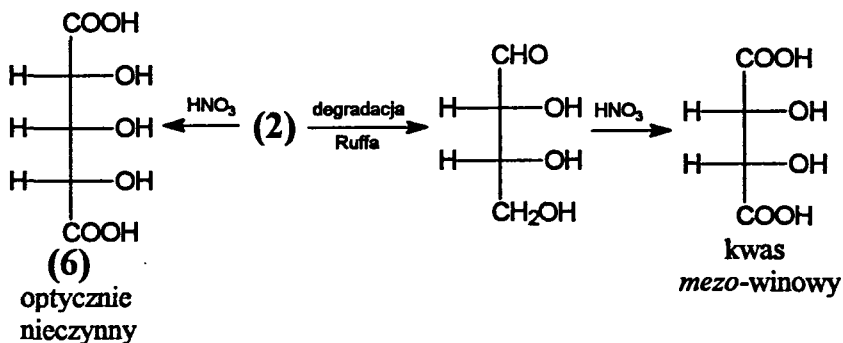
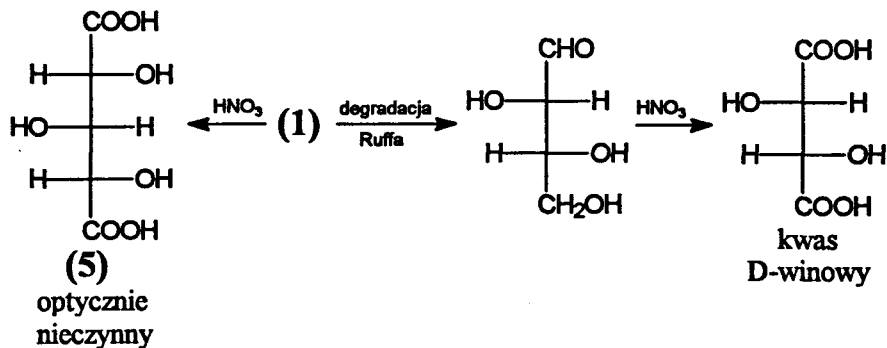
(3)



(4)

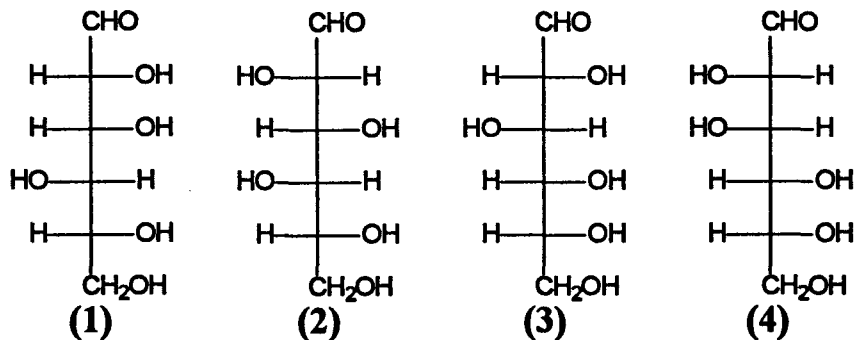
dwie (przedstawione wzorami (1) i (2)) mogą w wyniku utlenienia tworzyć optycznie nieczynne kwasy trihydroksydikarboksłowe (5) i (6).

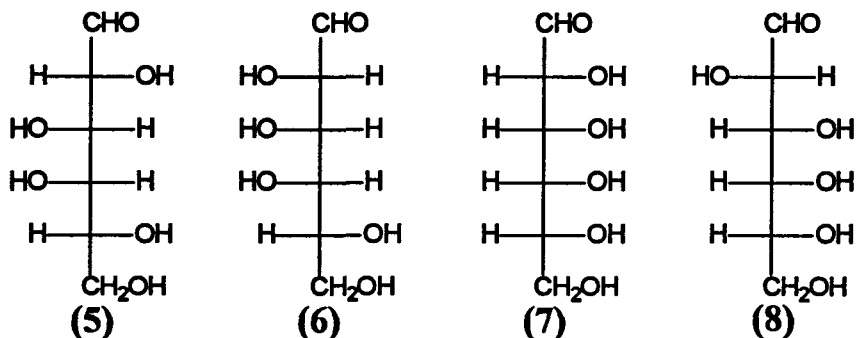
Jednak tylko pentoza opisana wzorem (1) (ksyloza) będzie w wyniku degradacji Ruffa, a następnie utlenieniu powstałej treozy tworzyć optycznie czynny kwas D-winowy:



Zadanie 17

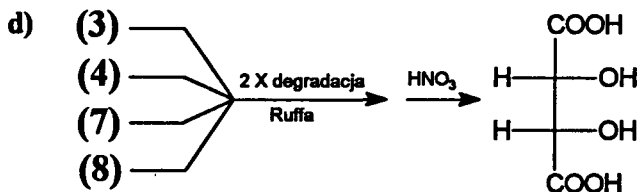
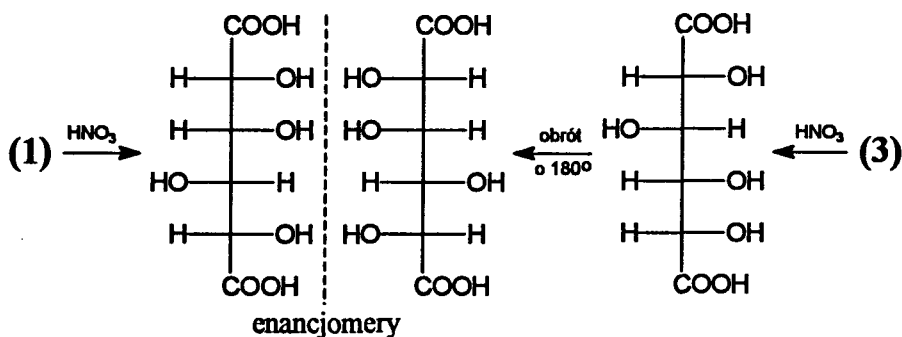
a) Można narysować cztery epimeryczne pary D-heksoz ((1) i (2); (3) i (4); (5) i (6); (7) i (8)):



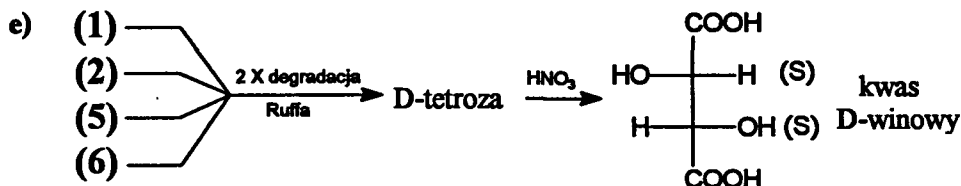


b) Reakcja utleniania kwasem azotowym będzie prowadzić do optycznie nieczynnych kwasów aldarowych (związki *mezo*) tylko w przypadku związków (5) i (7). Taką strukturę mogą mieć D-alloza oraz D-galaktoza.

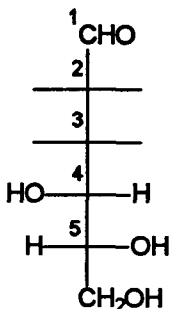
c) Pozostałe cukry (1), (2), (3), (4), (6) i (8) będą w reakcji utleniania kwasem azotowym przekształcać się w optycznie czynne kwasy aldarowe. Wśród tych związków będzie zatem D-glukoza, D-mannoza, D-altroza, D-taloza, D-idoza oraz D-guloza. Enancjomerami będą kwasy aldarowe powstające z cukru (1) i (3). Taką strukturę mogą więc mieć D-guloza i D-glukoza.



D-glukoza, D-mannoza, D-alloza i D-altroza muszą mieć identyczną jak kwas *mezo*-winowy konfigurację na atomach C-4 i C-5.



D-galaktoza, D-taloza, D-idoza i D-guloza mają zatem identyczną konfigurację na atomach C-4 i C-5.



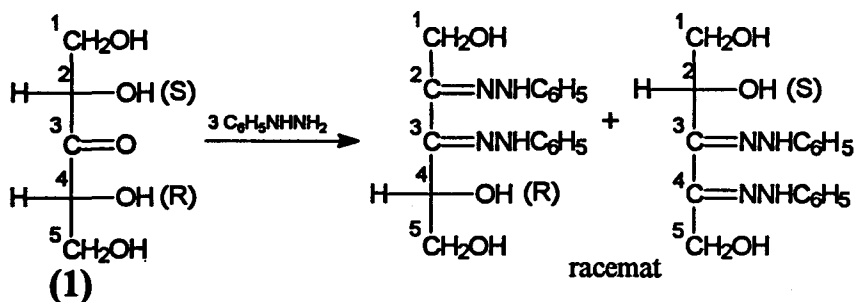
Wnioski:

D-galaktoza, tworząca w reakcji utlenienia kwasem azotowym optycznie nieczynny kwas aldarowy musi mieć strukturę (5), a jej epimer D-taloza strukturę (6). D-guloza może mieć strukturę (1) lub (3), ale tylko struktura (1) jest zgodna z wynikiem reakcji opisanych w punkcie (e). D-guloza ma zatem strukturę (1), a jej epimer D-idoza strukturę (2).

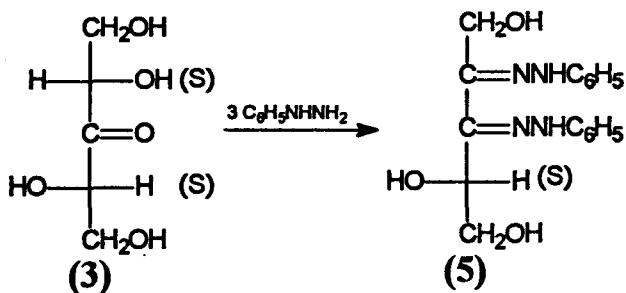
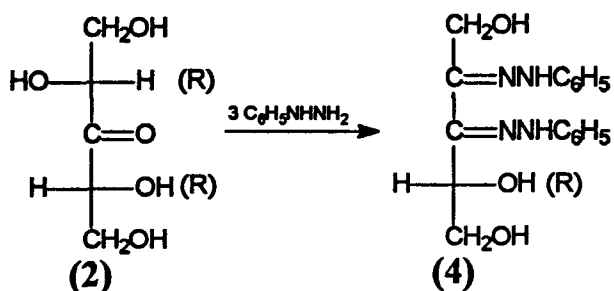
W takim razie D-glukoza musi mieć strukturę (3), a jej epimer D-mannoza - strukturę (4). D-alloza tworząca podobnie jak D-galaktoza optycznie nieczynny kwas aldarowy w wyniku reakcji utlenienia kwasem azotowym musi mieć strukturę (7), a jej epimer D-altroza strukturę (8).

Zadanie 18

Jedyną ketozą spełniającą warunki zadania jest 3-pentuloza (1) (związek *mezo*).

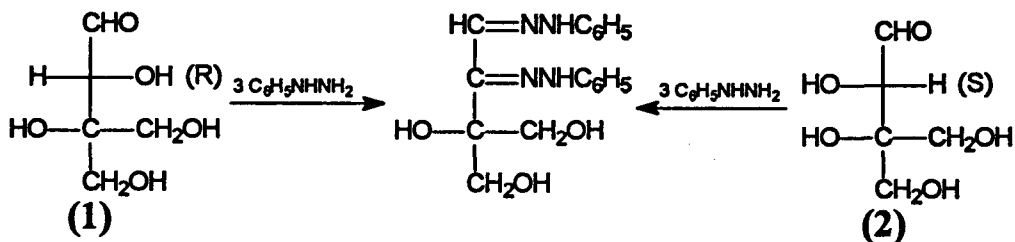


Diastereoizomery ketozy (X), optycznie czynne 3-pentulozy (2) i (3) będą z nadmiarem fenylhydrazyny tworzyły optycznie czynne osazony (4) i (5).



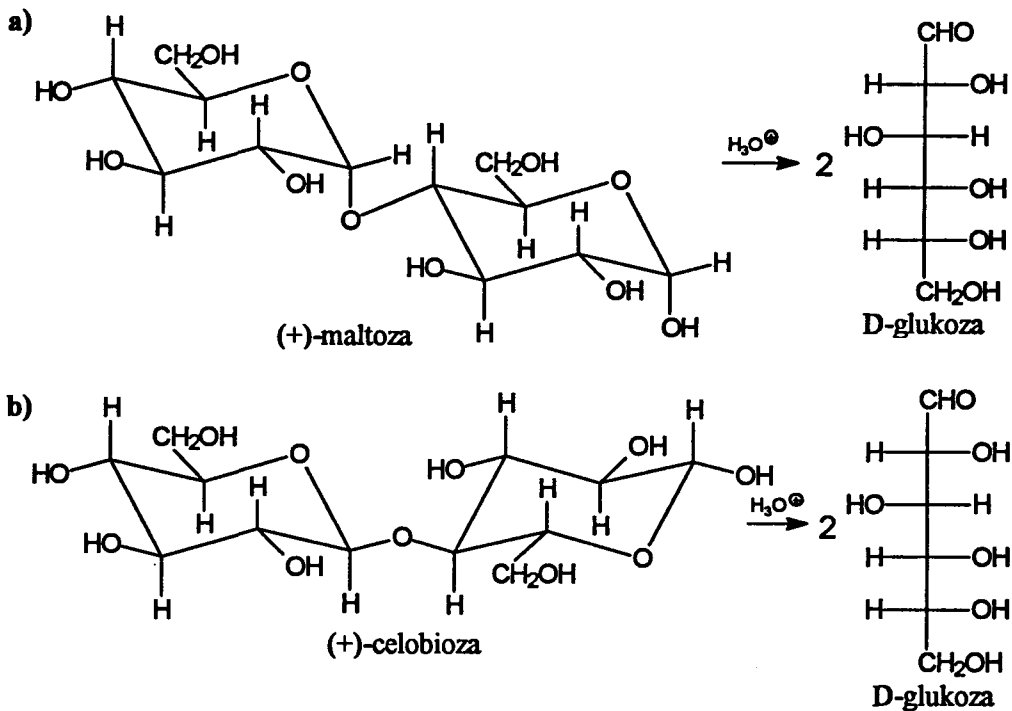
Zadanie 19

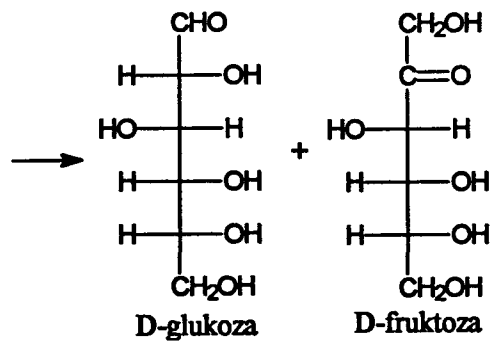
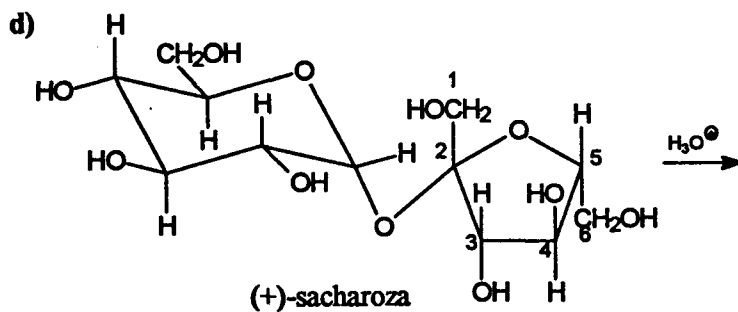
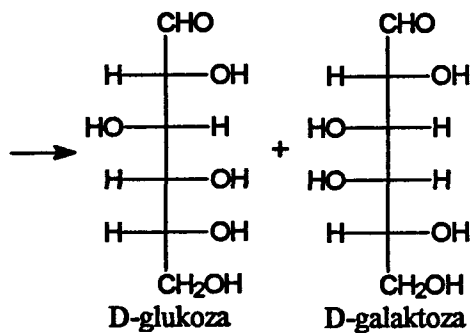
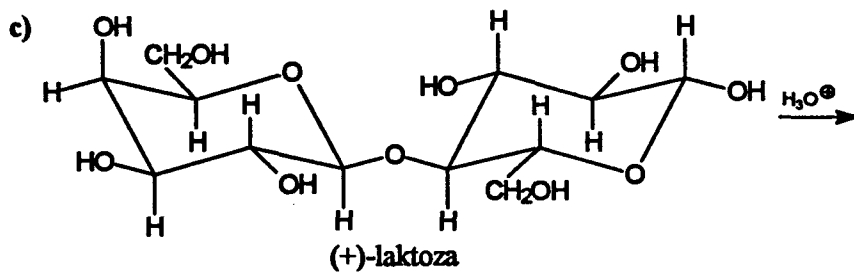
Rozwiązaniem tego problemu mogą być jedynie takie struktury pentoz (1) i (2), które mają tylko jedno centrum chiralności o konfiguracji (R) lub (S). Centrum to ulega likwidacji w wyniku przekształcenia (1) i (2) w osazon.



Struktura (1) reprezentuje konfigurację apiozy, cukru występującego w przyrodzie (w pietruszce).

Zadanie 20





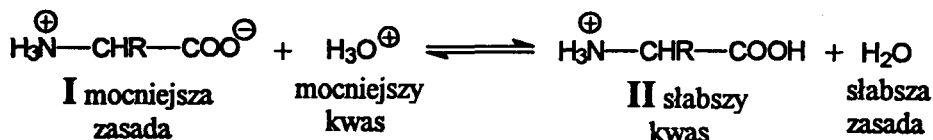
Zadanie 21

Celuloza, celofan, jedwab wiskozowy, skrobia, glikogen, agar, pektyna, amyloza, jedwab octanowy, dekstryna, bawełna, celuloid, lakiery nitrocelulozowe.

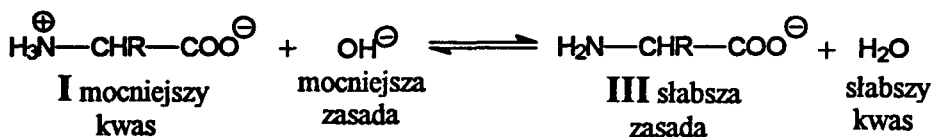
10. AMINOKWASY I PEPTYDY

Zadanie 1

Zakwaszenie roztworu aminokwasu powoduje przekształcenie jonu obojnego I w kation II; jon hydroniowy jako mocniejszy kwas oddaje proton anionowi karboksylanowemu i wypiera słabszy kwas karboksylowy zgodnie z równaniem reakcji:



Zalkalizowanie roztworu aminokwasu powoduje przekształcenie jonu obojnego I w anion III; pod wpływem mocniejszej zasady jaką jest anion wodorotlenkowy, proton zostaje oderwany od kationu amoniowego i zostaje wyparta amina jako słabsza zasada zgodnie z równaniem reakcji:

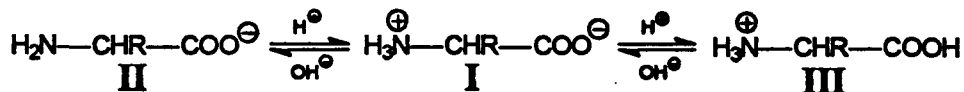


Zadanie 2

Anion karboksylanowy $-\text{COO}^-$ ($K_b \approx 10^{-9}$) jest w rzeczywistości nieznacznie tylko mocniejszą zasadą niż grupa aminowa $-\text{NH}_2$ ($K_b \approx 10^{-10}$). Sytuacja taka nie sprzyja w aminach aromatycznych przeniesieniu protonu z grupy COOH do grupy NH_2 . W przypadku kwasu sulfanilowego silnie kwasowa grupa sulfonowa może efektywnie zobojętnić aromatyczną grupę aminową.

Zadanie 3

Jony II i III zawierające wolną grupę aminową lub karboksylową znajdują się w równowadze z jonami obojnaczymi I:



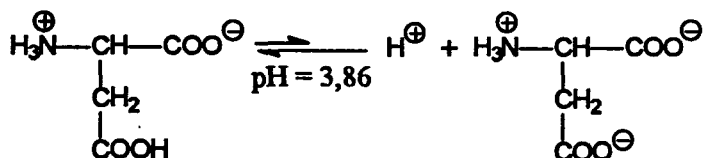
W wielu przypadkach możliwe jest przyspieszenie przebiegu pożądanej reakcji przez zmianę kwasowości lub zasadowości roztworu w taki sposób, aby nastąpiło efektywne zwiększenie stężenia form reaktywnych.

- Reakcję estryfikacji aminokwasu należy prowadzić w środowisku kwaśnym, zapewniającym wystarczająco duże stężenie kationów $\text{H}_3\text{N}^\oplus-\text{CHR}-\text{COOH}$ zawierających niezjonizowaną grupę karboksylową.
- W przeciwieństwie do reakcji estryfikacji, acylowanie aminokwasów należy prowadzić w środowisku zasadowym, które zapewnia wystarczająco duże stężenie jonów $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COO}^\ominus$ z wolną grupą aminową.

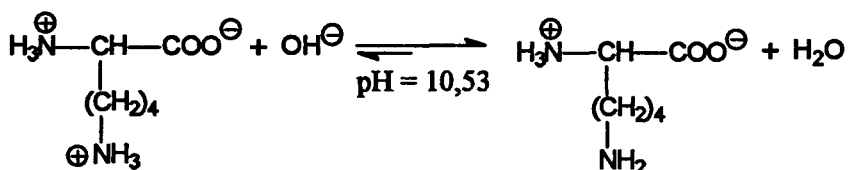
Zadanie 4

Zachowanie się aminokwasu w roztworze pod wpływem pola elektrycznego zależy od kwasowości lub zasadowości roztworu. W roztworze silnie zasadowym aniony $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COO}^\ominus$ są w znacznej przewodze i w związku z tym aminokwas migruje do elektrody dodatniej (anody). W roztworze silnie kwaśnym w przewodze znajdują się kationy $\text{H}_3\text{N}^\oplus-\text{CHR}-\text{COOH}$ i wypadkowa migracja aminokwasu ma miejsce do elektrody ujemnej (katody). Jeżeli liczba anionów i kationów jest dokładnie taka sama, to żadna wypadkowa migracja nie zachodzi, ponieważ w takich warunkach każda cząsteczka może istnieć, w dowolnym czasie, zarówno w postaci jonu dodatniego jak i jonu ujemnego. Stężenie jonów wodorowych (pH) roztworu, przy którym aminokwas nie ulega migracji pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego, nosi nazwę punktu izoelektrycznego tego aminokwasu.

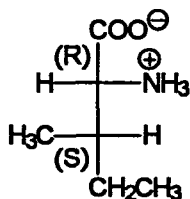
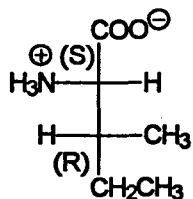
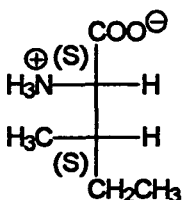
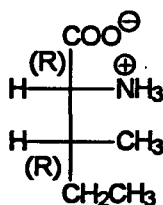
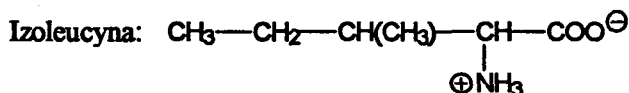
Wartości pH w punkcie izoelektrycznym dla większości aminokwasów obojętnych (np. glicyna, leucyna) zawarte są w granicach 5-6. W przypadku aminokwasów o charakterze kwasowym (kwas asparaginowy i glutaminowy), które zawierają dodatkową grupę karboksylową, wartości pH w punkcie izoelektrycznym leżą w pobliżu pH = 3. Duże stężenie jonów wodorowych (niskie pH roztworu) jest niezbędne dla efektywnego cofnięcia jonizacji dodatkowej grupy COOH.



Aminokwasy zasadowe (lizyna, ornityna, arginina) posiadają punkty izoelektryczne położone powyżej pH = 9. Znaczny nadmiar anionów hydroksylowych likwiduje w tym przypadku dodatkowe centrum kationowe na drugiej grupie NH₂:



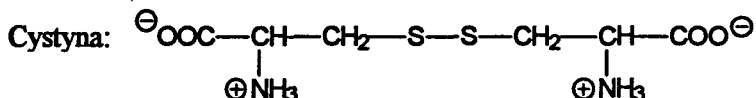
Zadanie 5

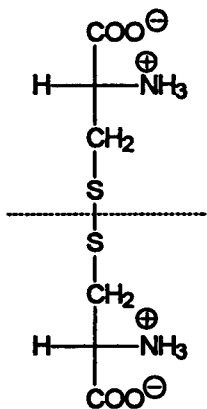


para enancjomerów

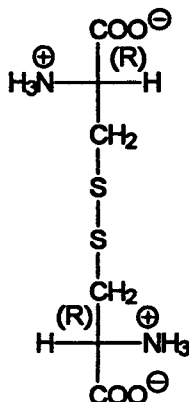
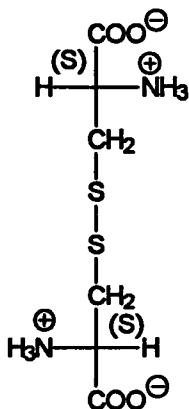
para enancjomerów

Izoleucyna występująca w białkach ma absolutną konfigurację (2S, 3S).





forma mezo

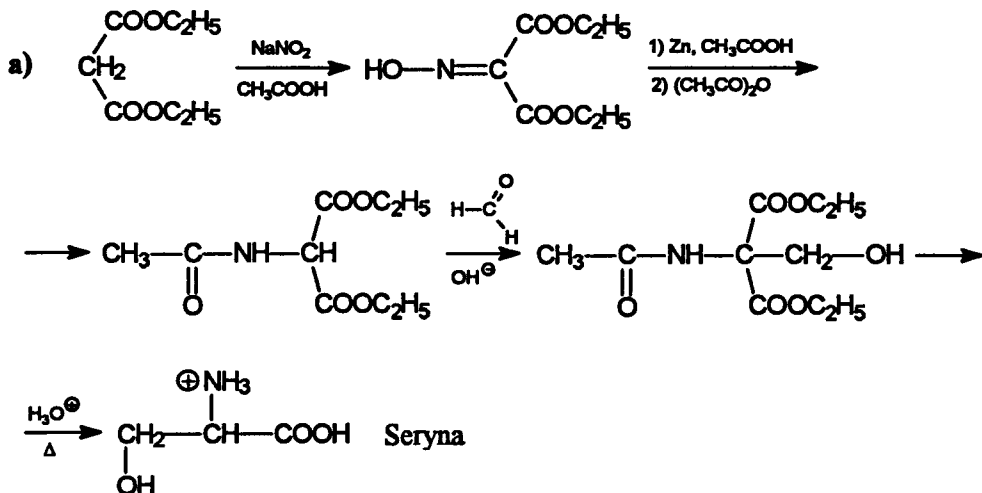


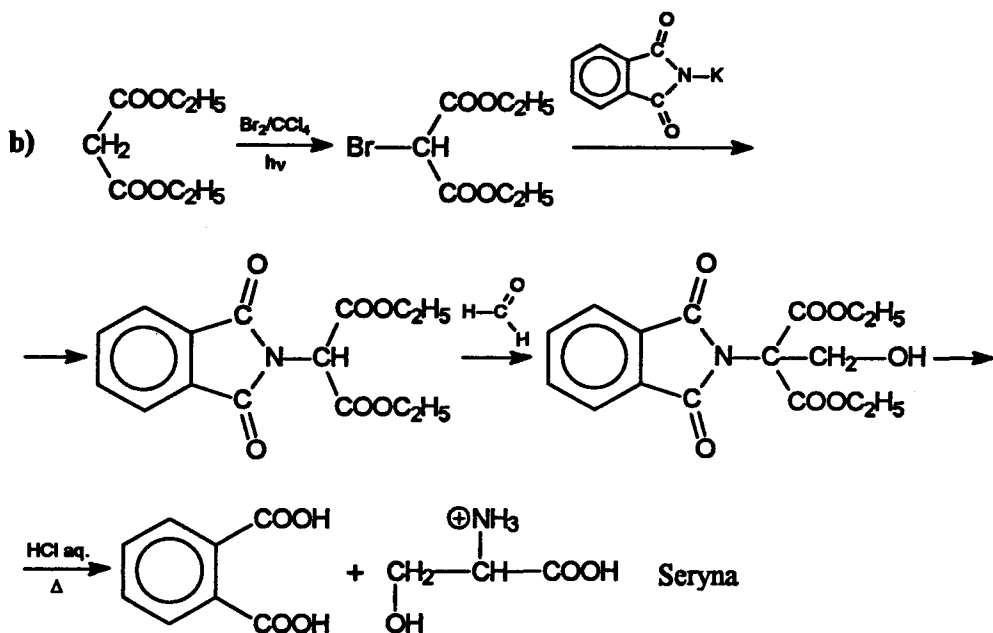
para enantiomerów

Cystyna występująca w białkach ma absolutną konfigurację (R, R).

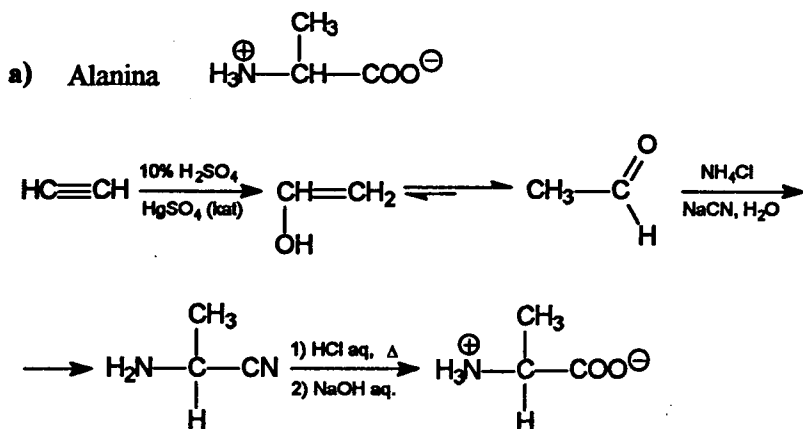
Zadanie 6

Możliwość zaproponowania dwóch metod syntezy seryny związana jest z wykorzystaniem dwóch różnych pochodnych estru malonowego.

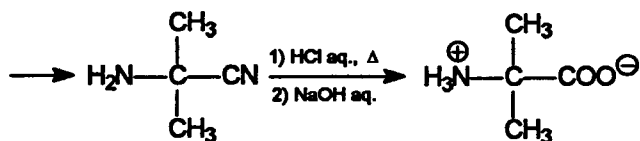
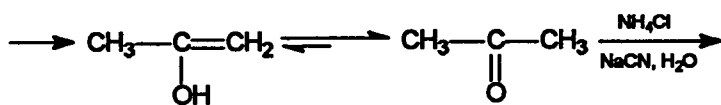
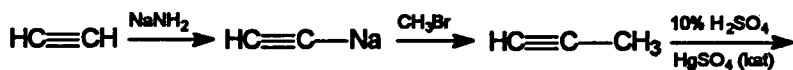
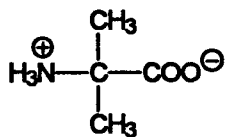




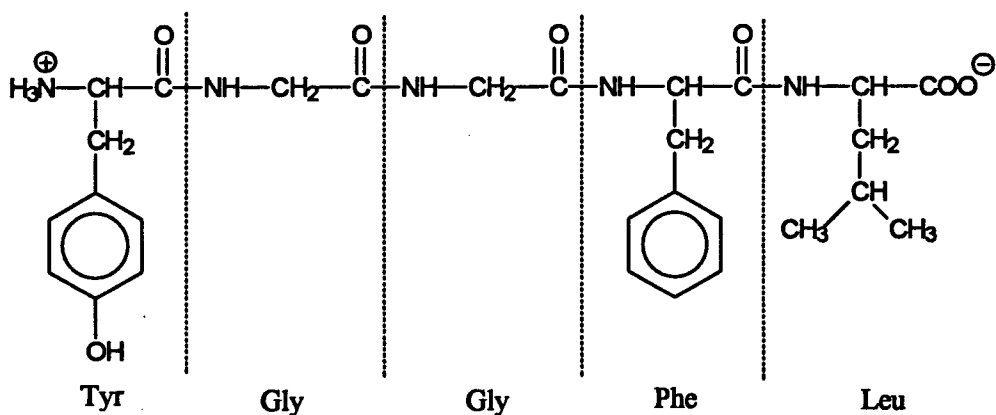
Zadanie 7



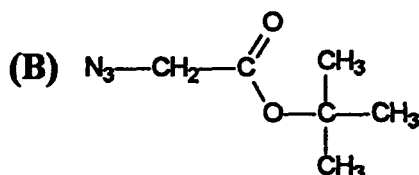
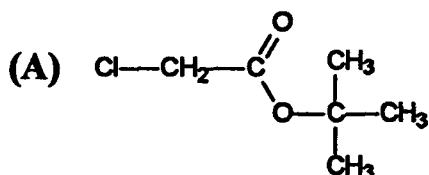
b) Kwas α -aminoizomasłowy



Zadanie 8

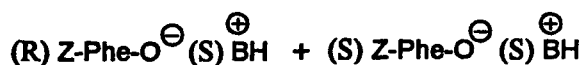
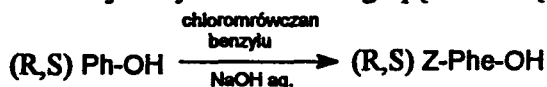


Zadanie 9



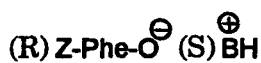
Zadanie 10

A. Chemiczny sposób polega na utworzeniu diastereoizomerycznych soli N-blokowanej fenyloalaniny z optycznie czynną zasadą organiczną i rozdzielenie tych soli metodą krystalizacji frakcyjnej. W następnym etapie uwalnia się obydwa N-blokowane enancjomery z soli i usuwa grupę ochronną drogą wodorolizy.

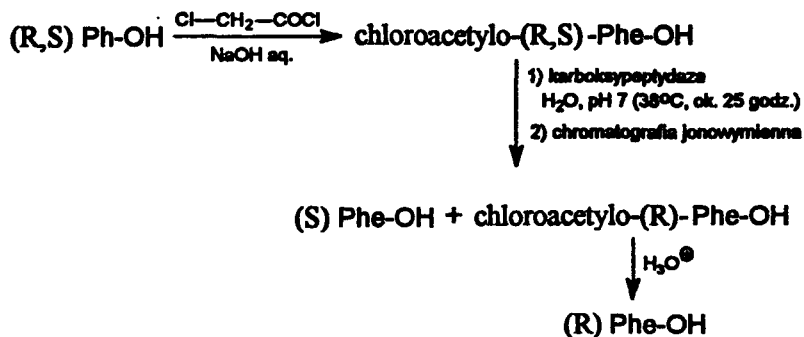


Mieszanina diastereoizomerycznych soli

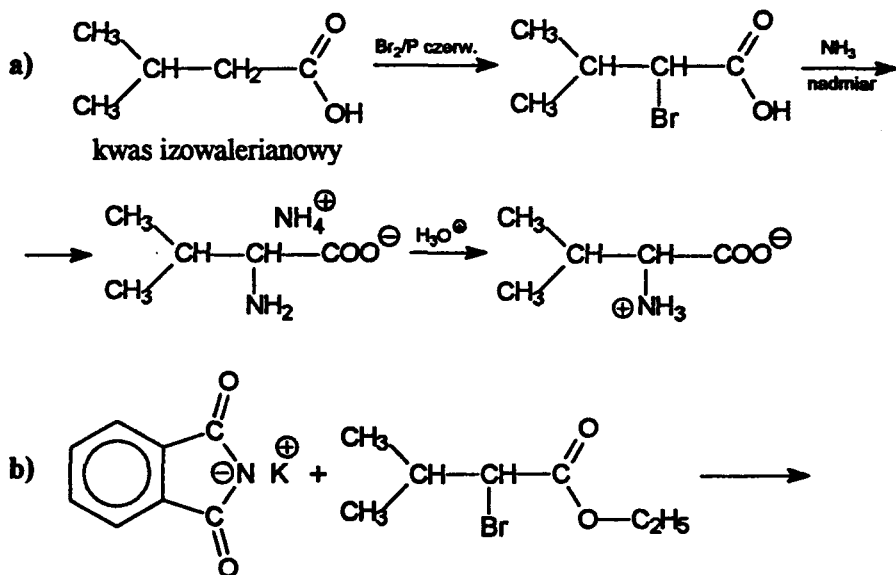
Krystalizacja frakcyjna

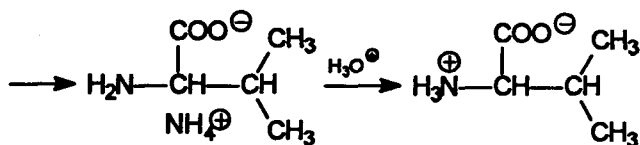
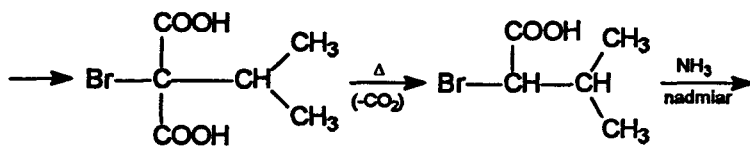
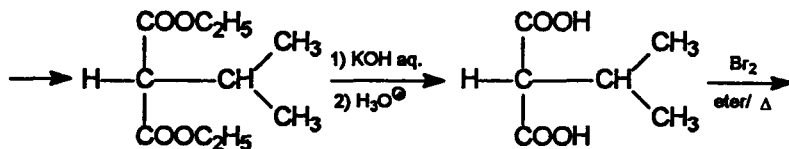
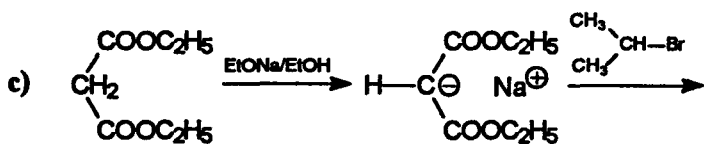
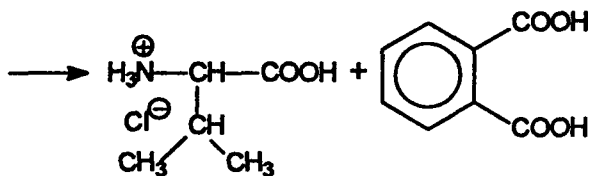
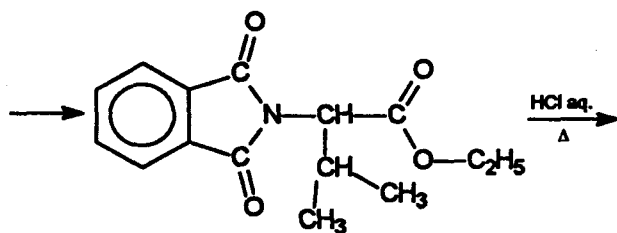


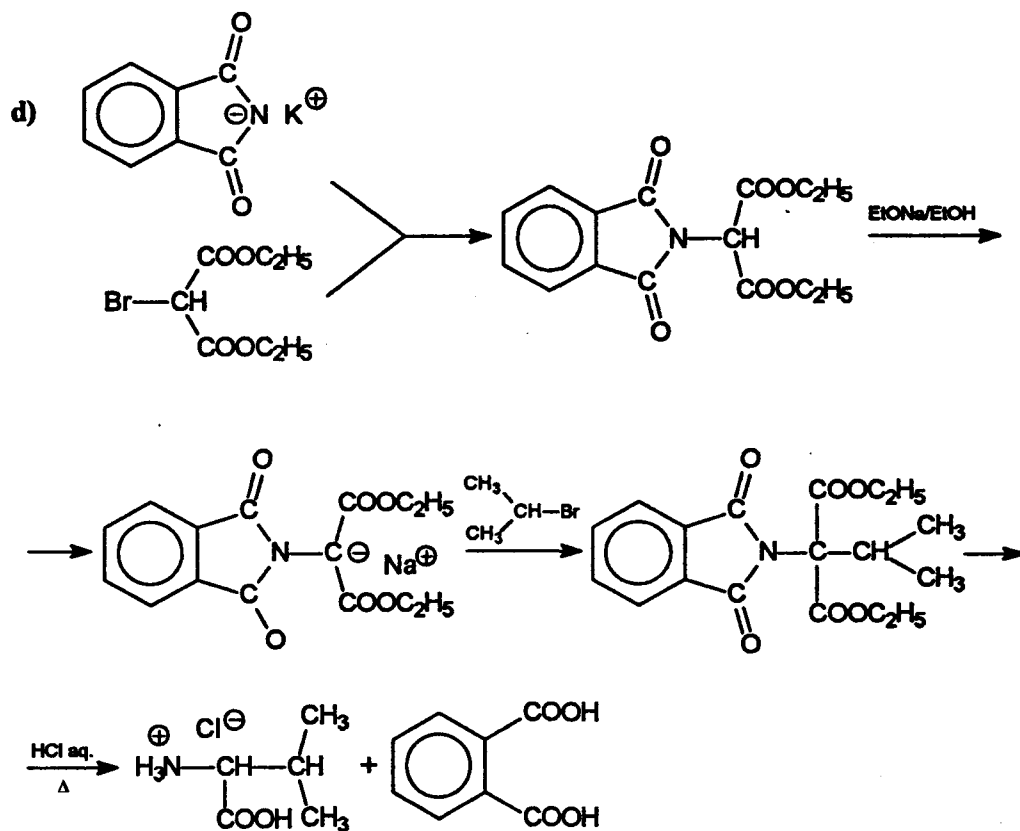
B. Sposób enzymatyczny polega na otrzymaniu N-chloroacetylowej pochodnej racemicznej fenyloalaniny i trawieniu jej przy pomocy karboksypeptydazy.



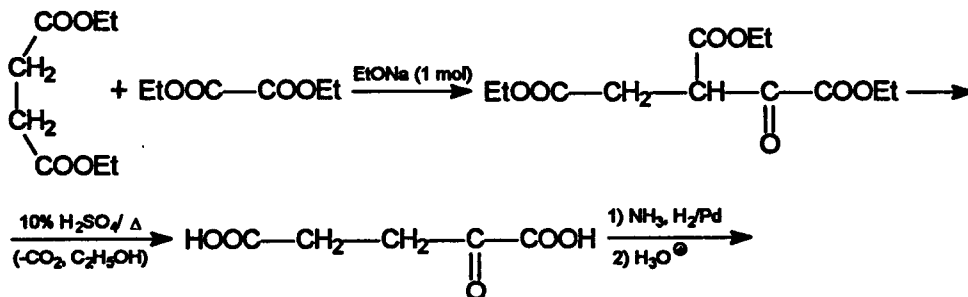
Zadanie 11

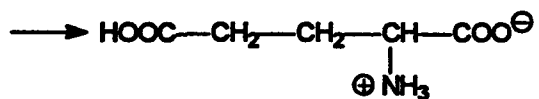




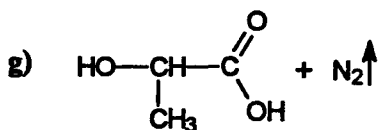
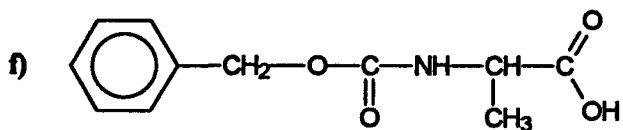
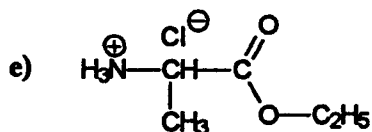
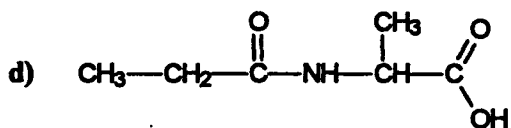
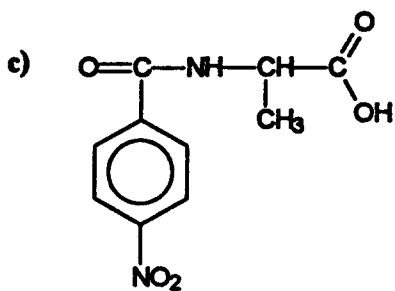
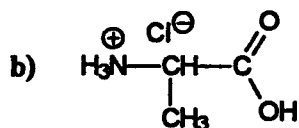
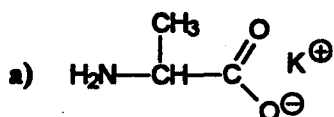


Zadanie 12

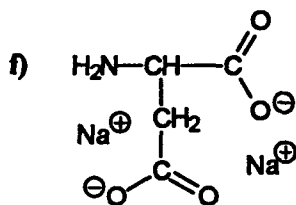
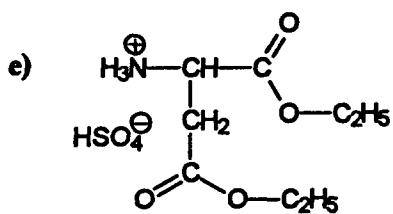
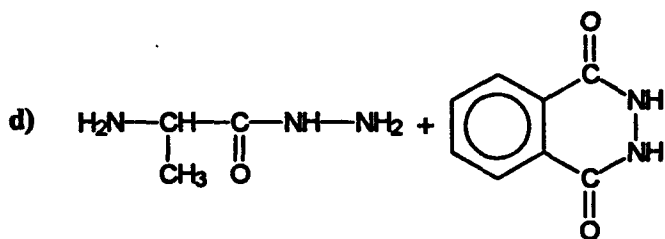
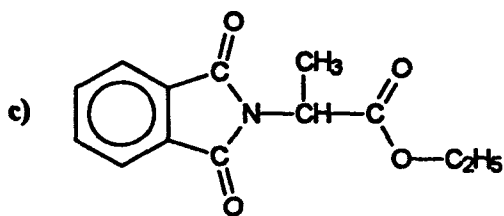
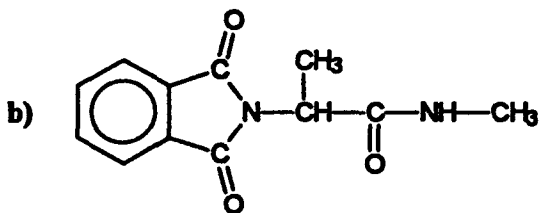
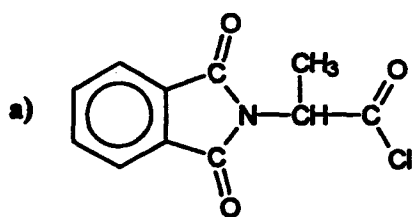


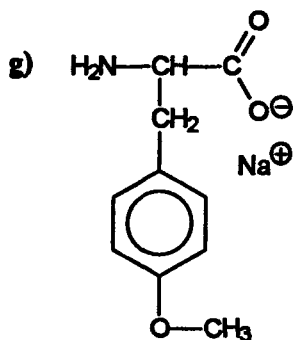


Zadanie 13

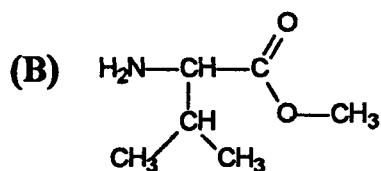
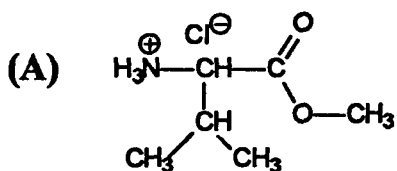


Zadanie 14

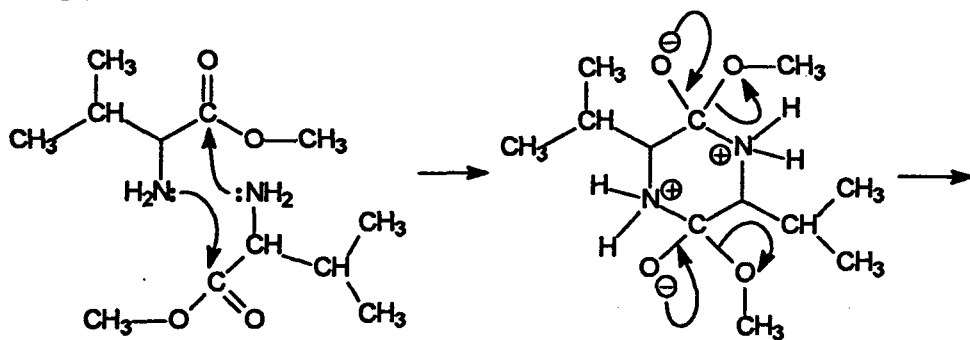


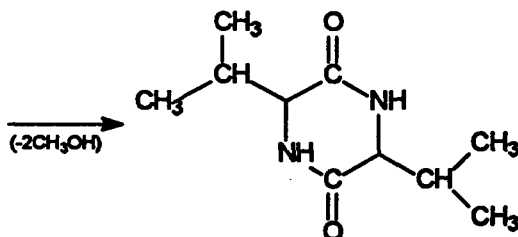


Zadanie 15



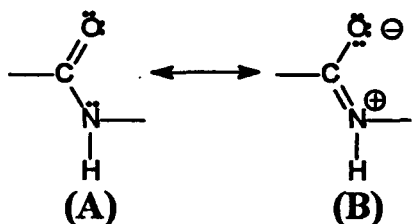
Przechowywanie wolnego estru metylowego waliny w temperaturze pokojowej powoduje cyklizację („podwójna” międzycząsteczkowa aminoliza estru) na diketopiperazynę.





Zadanie 16

Wiązanie peptydowe można przedstawić jako hybrydę rezonansową dwóch struktur (A) i (B).



Istotny udział struktury (B) w opisie stanu elektronowego hybrydy tłumaczy częściowo podwójny charakter wiązania peptydowego.

Zadanie 17

Zawartości molowe poszczególnych aminokwasów w 100g białka są następujące:

$$\text{Ala: } \frac{0,89\text{g}}{89\text{g/mol}} = 0,01 \text{ mola}$$

$$\text{Arg: } \frac{86,04\text{g}}{174\text{g/mol}} = 0,5 \text{ mola}$$

$$\text{Gly: } \frac{3,01\text{g}}{75\text{g/mol}} = 0,04 \text{ mola}$$

$$\text{Ile: } \frac{1,28\text{g}}{131\text{g/mol}} = 0,01 \text{ mola}$$

$$\text{Pro: } \frac{6,90\text{g}}{115\text{g/mol}} = 0,06 \text{ mola}$$

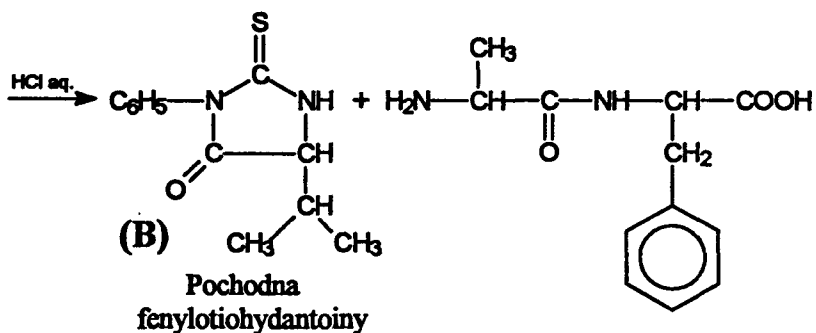
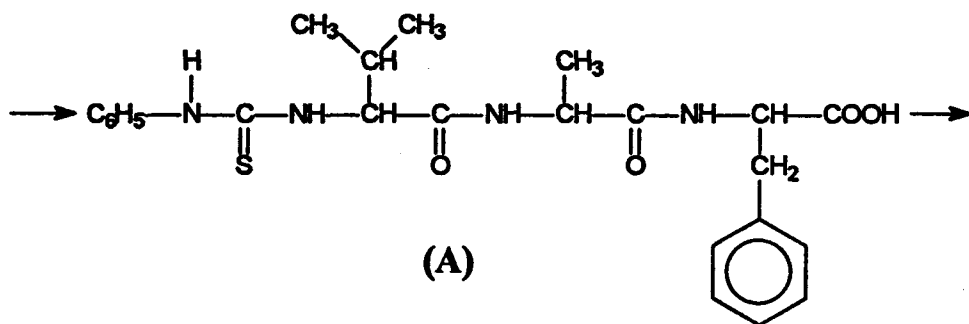
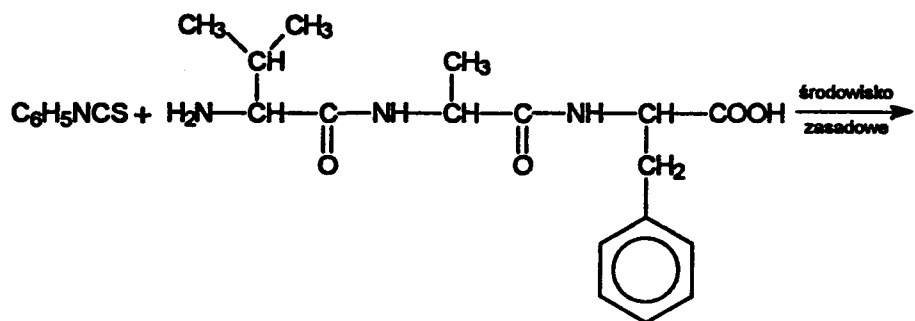
$$\text{Ser: } \frac{7,29\text{g}}{105\text{g/mol}} = 0,07 \text{ mola}$$

$$\text{Val: } \frac{3,68\text{g}}{117\text{g/mol}} = 0,03 \text{ mol}$$

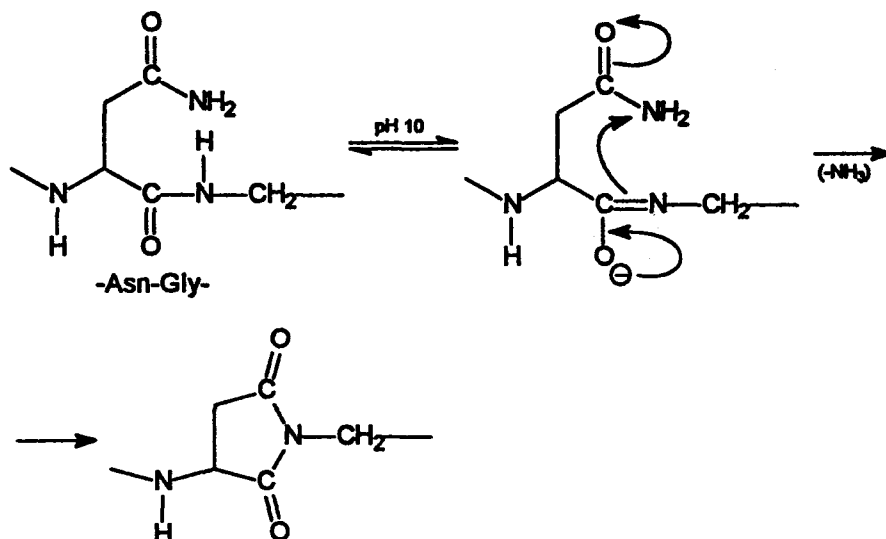
Wzorem empirycznym badanego białka jest więc:



Zadanie 18



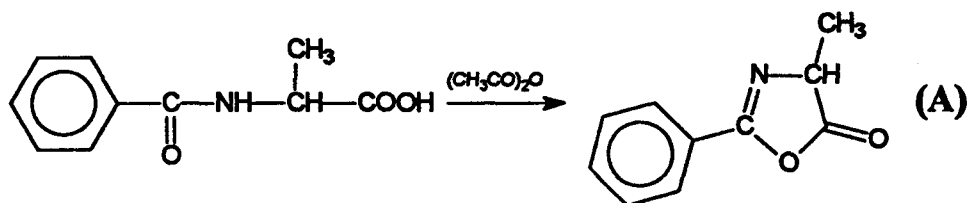
Zadanie 19



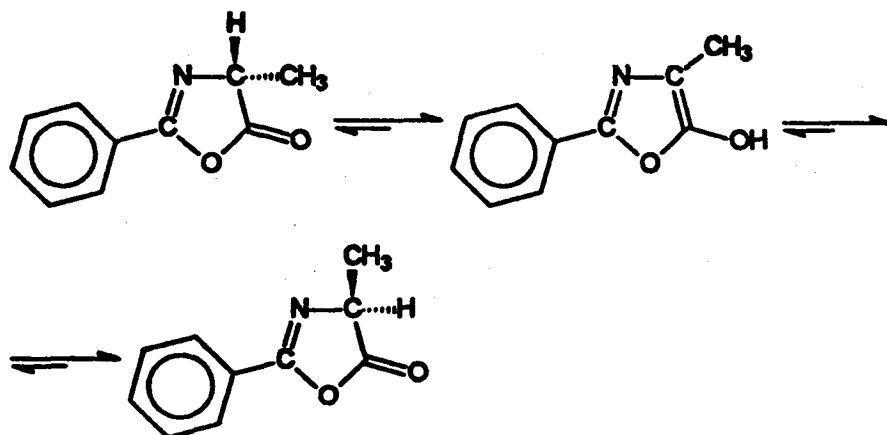
W wyniku reakcji słabo elektrofilowej grupy karbonylowej łańcucha bocznego asparaginy z nukleofilowym atomem azotu wiązania peptydowego tworzy się struktura cykliczna - pochodna imidu kwasu bursztynowego.

Zadanie 20

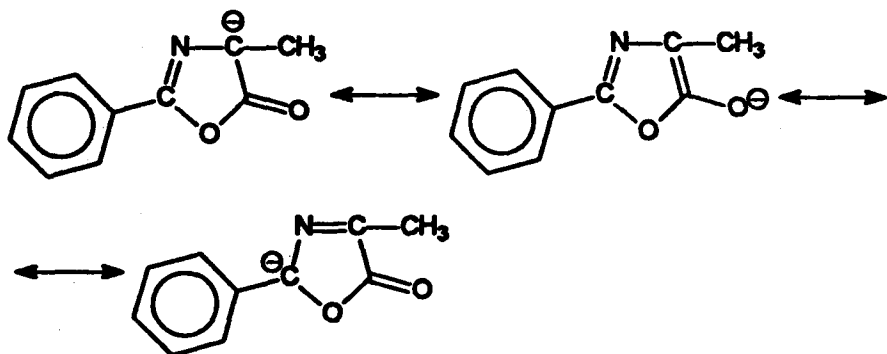
W czasie ogrzewania z bezwodnikiem octowym benzoiloalanina tworzy azlaktone (A):



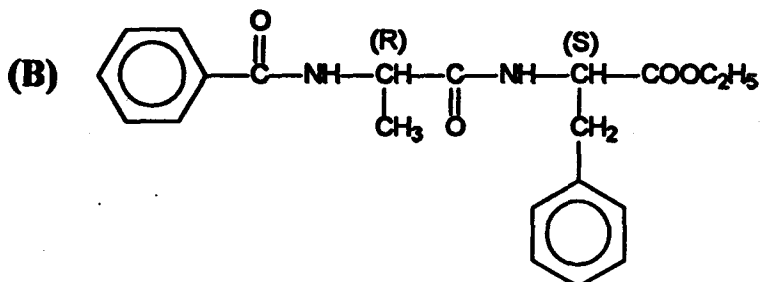
Utworzony azlaktone (A) może bardzo łatwo racemizować pod wpływem zasad i proces ten można wytłumaczyć tautomerią keto-enolową:

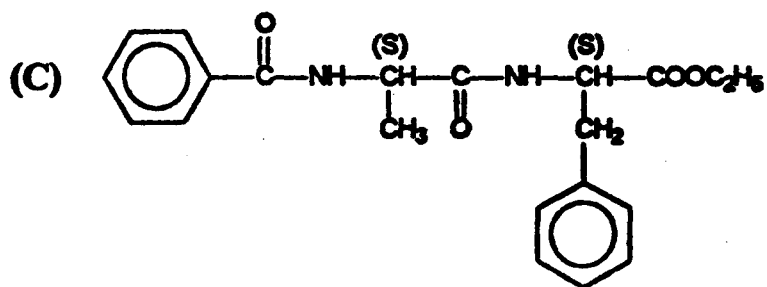


lub bezpośrednią deprotonizacją asymetrycznego atomu węgla z utworzeniem anionu oksazolonowego dobrze stabilizowanego rezonansem:

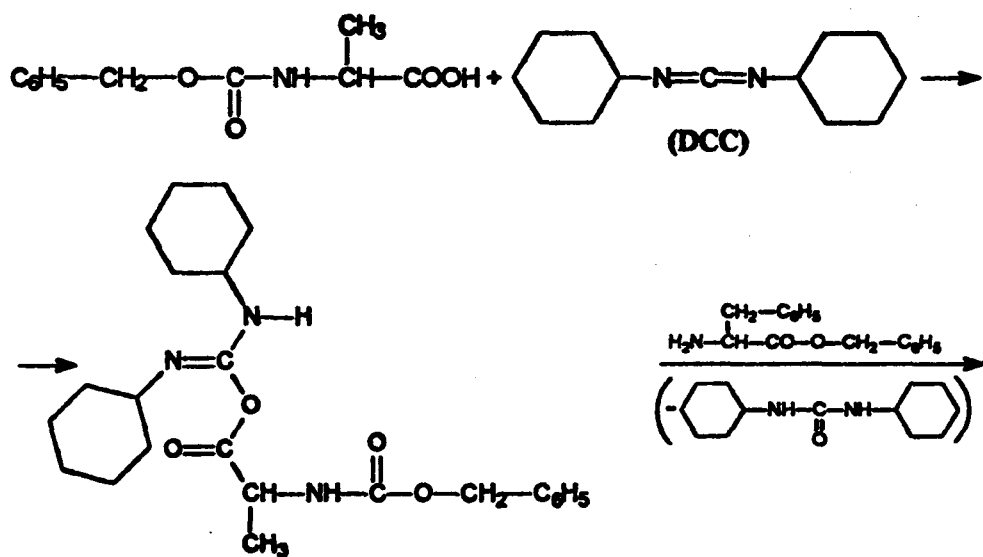


Reakcja racemicznego oksazolonu benzoiloalaniny z estrem (S)-fenyloalaniny prowadzi do powstania dwóch diastereoizomerycznych dipeptydów (B) i (C).

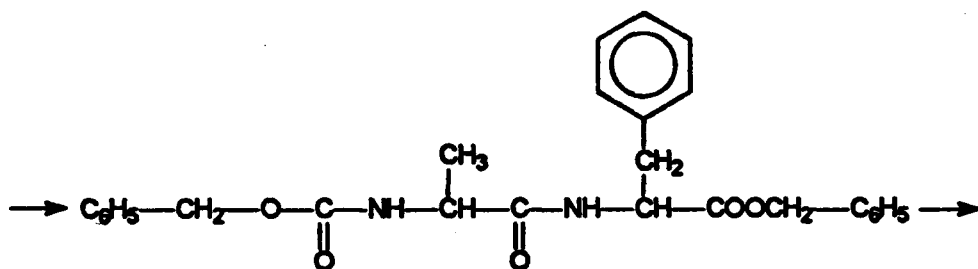


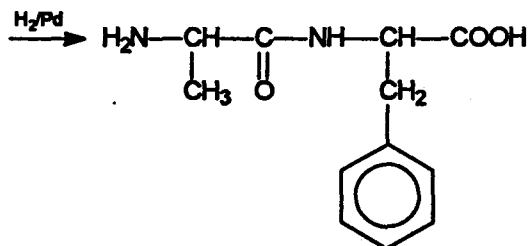


Zadanie 21



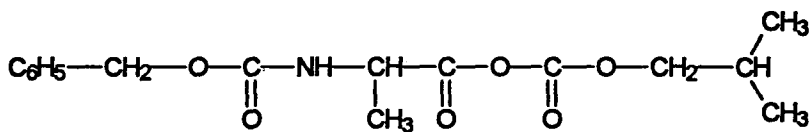
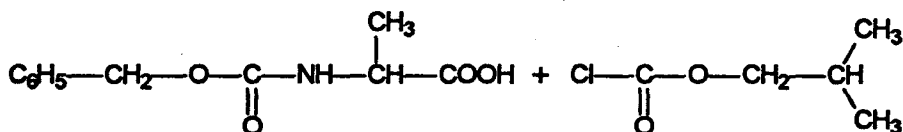
Produkt przejściowy reakcji: O-Acyloizomocznik



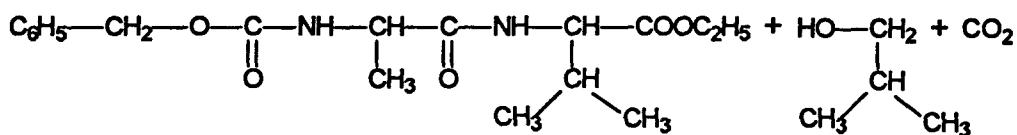
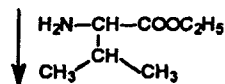


Zadanie 22

W pierwszym etapie należy przeprowadzić syntezę chronionego dipeptydu Z-Ala-Val-OEt metodą mieszanych bezwodników, stosując chloromrówczan izobutyłu jako odczynnik aktywujący grupę karbonylową:



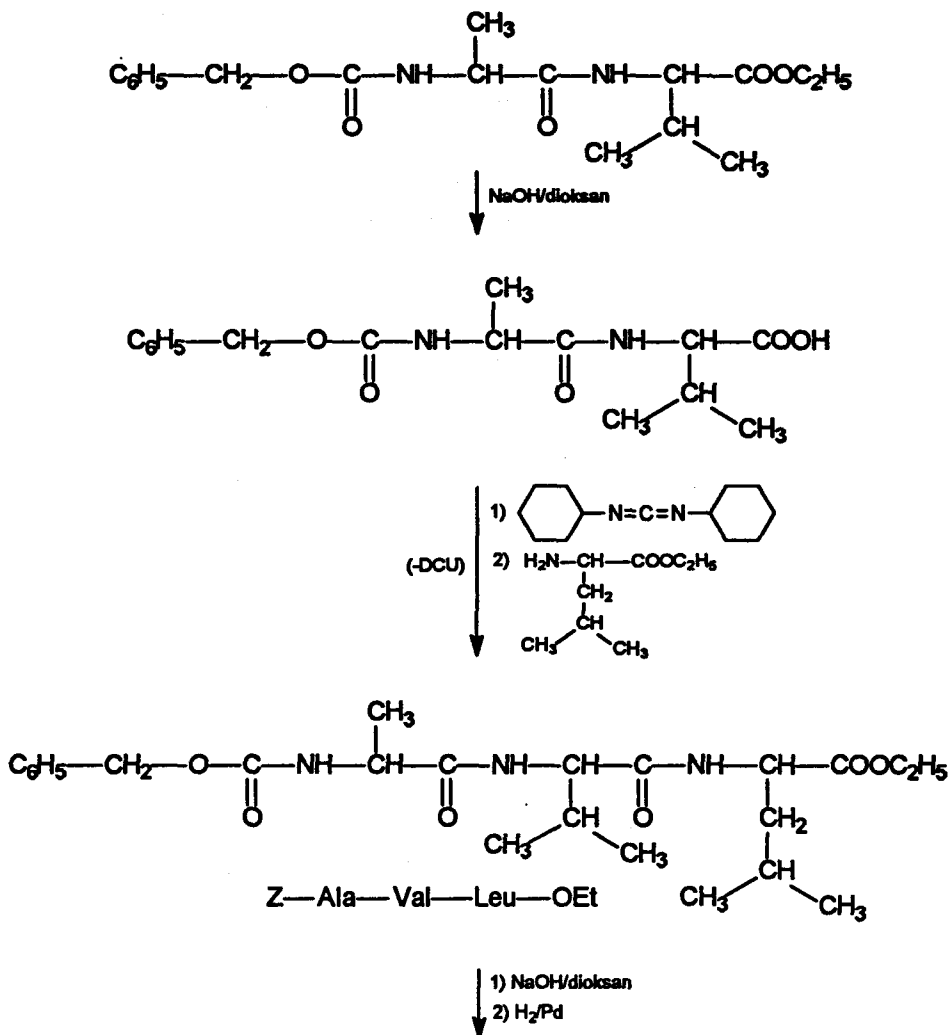
Mieszany bezwodnik

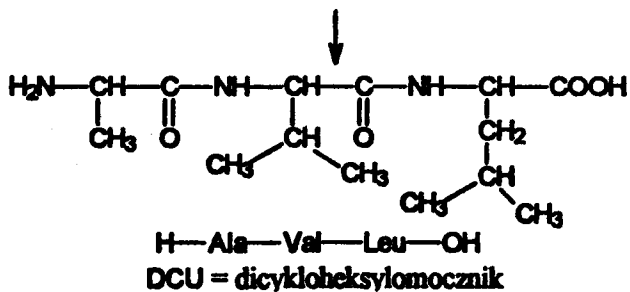


Z-Ala-Val-OEt

W drugim etapie należy przeprowadzić hydrolizę zasadową estru etylowego otrzymanego dipeptydu, celem otrzymania związku z wolną grupą karboksylową, który

można będzie następnie rozbudować o resztę leucyny, wykorzystując do tego celu jej ester etylowy i dicykloheksylokarbodiimid:





Zadanie 23

