

# **Obsah**

|                                                                                   |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>A. Úvod do laboratorní techniky .....</b>                                      | <b>19</b> |
| <b>1. Pomocné prostředky a metody k provádění reakcí v organické chemii .....</b> | <b>19</b> |
| 1.1. Druhy skel a jejich spojování .....                                          | 19        |
| 1.2. Laboratorní sklo varné .....                                                 | 23        |
| 1.3. Chladiče .....                                                               | 24        |
| 1.4. Standardní aparatury pro organické preparace .....                           | 27        |
| 1.5. Míchání a třepání .....                                                      | 28        |
| 1.5.1. Druhy míchadel .....                                                       | 28        |
| 1.5.2. Utěšňování a vedení míchadel .....                                         | 29        |
| 1.5.3. Pohon míchadel .....                                                       | 30        |
| 1.5.4. Třepání .....                                                              | 31        |
| 1.6. Dávkování a zavádění plynů .....                                             | 31        |
| 1.7. Zahřívání a chlazení .....                                                   | 34        |
| 1.7.1. Tepelné zdroje, převod tepla, vyhřívací lázně .....                        | 34        |
| 1.7.2. Zahřívání hořlavých kapalin .....                                          | 37        |
| 1.7.3. Způsoby chlazení, chladicí lázně .....                                     | 38        |
| 1.8. Práce pod tlakem .....                                                       | 39        |
| 1.8.1. Zatavené skleněné trubice .....                                            | 39        |
| 1.8.2. Autoklávy .....                                                            | 40        |
| 1.8.3. Ocelové tlakové lávve .....                                                | 41        |
| 1.9. Práce s použitím podtlaku .....                                              | 42        |
| 1.9.1. Zdroje vakua .....                                                         | 43        |
| 1.9.2. Měření podtlaku .....                                                      | 45        |
| 1.9.3. Práce za sníženého tlaku .....                                             | 46        |
| 1.10. Sušení .....                                                                | 48        |
| 1.10.1. Sušení plynů .....                                                        | 48        |
| 1.10.2. Sušení kapalin .....                                                      | 49        |
| 1.10.3. Sušení tuhých látek .....                                                 | 50        |
| 1.10.4. Sušidla .....                                                             | 52        |
| <b>2. Isolační techniky .....</b>                                                 | <b>52</b> |
| 2.1. Filtrování a odstřeďování .....                                              | 52        |
| 2.2. Krystalisace .....                                                           | 56        |
| 2.2.1. Volba rozpouštědla .....                                                   | 56        |
| 2.2.2. Provedení krystalisace .....                                               | 57        |
| 2.2.3. Krystalisace z taveniny .....                                              | 58        |

|                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>2.3. Destilace a rektifikace .....</b>                                         | 59  |
| 2.3.1. Závislost bodu varu na tlaku .....                                         | 59  |
| 2.3.2. Jednoduchá destilace .....                                                 | 60  |
| 2.3.2.1. Fyzikální podstata dělicího procesu .....                                | 60  |
| 2.3.2.2. Provedení jednoduché destilace .....                                     | 61  |
| 2.3.2.3. Oddestilování rozpouštědel .....                                         | 65  |
| 2.3.2.4. Použití límcových baněk a skleněných balonků .....                       | 66  |
| 2.3.3. Rektifikace .....                                                          | 68  |
| 2.3.3.1. Fyzikální základy .....                                                  | 68  |
| 2.3.3.2. Provedení rektifikace .....                                              | 72  |
| 2.3.4. Destilace s vodní párou.....                                               | 76  |
| 2.3.5. Azeotropní destilace .....                                                 | 78  |
| <b>2.4. Sublimace .....</b>                                                       | 80  |
| <b>2.5. Extrakce a roztřepávání .....</b>                                         | 81  |
| 2.5.1. Extrakce tuhých látek .....                                                | 82  |
| 2.5.1.1. Jednoduchá extrakce .....                                                | 82  |
| 2.5.1.2. Opakování jednoduchá extrakce .....                                      | 82  |
| 2.5.2. Extrakce kapalin .....                                                     | 83  |
| 2.5.2.1. Vytřepávání roztoků a suspensi .....                                     | 83  |
| 2.5.2.2. Plynulá extrakce kapalin .....                                           | 85  |
| 2.5.3. Roztřepávání (protiproudé roztřepávání) .....                              | 86  |
| 2.5.4. Rozdělovací chromatografie .....                                           | 87  |
| 2.5.4.1. Chromatografie na papíře .....                                           | 88  |
| 2.5.4.2. Rozdělovací chromatografie na sloupcích .....                            | 90  |
| 2.5.4.3. Plynová chromatografie .....                                             | 90  |
| <b>2.6. Adsorpce a adsorpční chromatografie .....</b>                             | 94  |
| 2.6.1. Odbarvování roztoků .....                                                  | 95  |
| 2.6.2. Adsorpční chromatografie .....                                             | 96  |
| 2.6.3. Chromatografie na tenké vrstvě .....                                       | 98  |
| <b>3. Stanovení fyzikálních vlastností organických sloučenin .....</b>            | 100 |
| 3.1. Bod tání .....                                                               | 100 |
| 3.1.1. Stanovení bodu tání v kapiláře .....                                       | 101 |
| 3.1.2. Stanovení bodu tání pod mikroskopem na elektricky vyhřívané plotýnce ..... | 103 |
| 3.2. Bod varu .....                                                               | 103 |
| 3.3. Hustota .....                                                                | 105 |
| 3.4. Refraktometrie .....                                                         | 106 |
| 3.5. Polarimetrie .....                                                           | 107 |
| 3.6. Absorpční spektroskopie .....                                                | 108 |
| 3.6.1. Elektronová spektroskopie .....                                            | 110 |
| 3.6.2. Infračervená spektroskopie .....                                           | 114 |
| 3.6.3. Nukleární (jaderná) magnetická rezonance .....                             | 118 |
| <b>4. Přechovávání chemikalií, likvidace nebezpečných odpadů .....</b>            | 123 |
| 4.1. Přechovávání chemikalií .....                                                | 123 |
| 4.2. Odpady a jejich likvidace .....                                              | 125 |
| <b>5. Základní vybavení .....</b>                                                 | 126 |
| <b>6. Literatura .....</b>                                                        | 128 |

|                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>B. Používání chemické literatury — Vedení protokolů</b> .....                                | 131 |
| 1. Referátová literatura .....                                                                  | 131 |
| 2. Chemické časopisy .....                                                                      | 134 |
| 3. Patentová literatura .....                                                                   | 135 |
| 4. Ostatní chemická literatura .....                                                            | 135 |
| 5. Tabulky .....                                                                                | 137 |
| 6. Učebnice .....                                                                               | 138 |
| 7. Vedení protokolů .....                                                                       | 139 |
| 8. Literatura .....                                                                             | 140 |
| <b>C. Obecné poznámky</b> .....                                                                 | 141 |
| 1. Klasifikace reakcí v organické chemii .....                                                  | 141 |
| 1.1. Podle mechanismu reakce .....                                                              | 141 |
| 1.2. Podle vazebných změn .....                                                                 | 142 |
| 1.3. Podle počtu molekul zúčastněných při kroku reakce určujícím rychlosť .....                 | 143 |
| 2. Kyseliny a zásady .....                                                                      | 143 |
| 3. Časový průběh organických reakcí .....                                                       | 146 |
| 3.1. Následné reakce .....                                                                      | 148 |
| 3.2. Konkurenční reakce .....                                                                   | 149 |
| 4. Vliv substituentů na rozdělení elektronové hustoty a na reaktivitu organických molekul ..... | 150 |
| 4.1. Rozdělení elektronové hustoty v organických molekulách .....                               | 150 |
| 4.1.1. Polarisace a indukční efekt .....                                                        | 151 |
| 4.1.2. Mesomerie a mesomerní efekt .....                                                        | 153 |
| 4.2. Vliv substituentů na reaktivitu organických sloučenin — Hammettova rovnice .....           | 156 |
| 5. Literatura .....                                                                             | 161 |
| <b>D. Preparativní část</b> .....                                                               | 163 |
| Používání pracovních návodů a tabulek .....                                                     | 163 |
| 1. Radikálová substituce .....                                                                  | 164 |
| 1.1. Vznik a stabilita radikálů .....                                                           | 164 |
| 1.2. Reakce radikálů — Radikálové řetězové reakce .....                                         | 167 |
| 1.3. Reaktivita a selektivita při radikálových substitucích .....                               | 169 |
| 1.4. Důkaz radikálů a známky radikálového průběhu reakce .....                                  | 172 |
| 1.5. Radikálové halogenace .....                                                                | 173 |
| 1.5.1. Chlorace .....                                                                           | 173 |
| 1.5.2. Bromace .....                                                                            | 178 |

|                                                                                                |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1.6. Oxidace molekulárním kyslíkem .....                                                       | 181        |
| 1.7. Další radikálové substituční reakce .....                                                 | 183        |
| 1.8. Literatura .....                                                                          | 184        |
| <b>2. Nukleofilní substituce na nasyceném uhlíkovém atomu .....</b>                            | <b>185</b> |
| 2.1. Obecný průběh a molekularita reakce .....                                                 | 185        |
| 2.1.1. Monomolekulární nukleofilní substituce ( $S_N1$ ) .....                                 | 187        |
| 2.1.2. Bimolekulární nukleofilní substituce ( $S_N2$ ) .....                                   | 188        |
| 2.2. Faktory ovlivňující průběh nukleofilních substitucí .....                                 | 189        |
| 2.2.1. Vliv rozpouštědel a katalysátorů .....                                                  | 190        |
| 2.2.2. Vliv substituentů substrátu .....                                                       | 191        |
| 2.2.3. Vliv nahrazovaného substituentu X .....                                                 | 193        |
| 2.2.4. Nukleofilita činidel .....                                                              | 194        |
| 2.3. Vztahy mezi typem substituce a mezi produkty substituce .....                             | 196        |
| 2.4. Nukleofilní substituce u alkoholů a etherů .....                                          | 197        |
| 2.4.1. Záměna hydroxylové skupiny v alkoholech zbytky anorganických kyselin .....              | 198        |
| 2.4.2. Kyselá etherifikace alkoholů, štěpení etherů .....                                      | 204        |
| 2.5. Nukleofilní substituce alkylhalogenidů, alkylsulfátů a alkylsulfonátů .....               | 206        |
| 2.5.1. Hydrolyza .....                                                                         | 206        |
| 2.5.2. Synthesa etherů z alkoholátů, popř. fenolátů .....                                      | 209        |
| 2.5.3. Příprava esterů karboxylových kyselin .....                                             | 214        |
| 2.5.4. Alkylace amoniaku a aminů .....                                                         | 215        |
| 2.5.5. Alkylace sirnými sloučeninami .....                                                     | 218        |
| 2.5.6. Synthesa alkylhalogenidů podle Finkelsteina .....                                       | 221        |
| 2.5.7. Příprava nitroalkanů nukleofilní substitucí .....                                       | 223        |
| 2.5.8. Příprava alkylkyanidů .....                                                             | 226        |
| 2.6. Literatura .....                                                                          | 229        |
| <b>3. Eliminace za vzniku nenasycených vazeb C—C .....</b>                                     | <b>231</b> |
| 3.1. Iontová eliminace .....                                                                   | 231        |
| 3.1.1. Substituce a eliminace jako konkurenční reakce. — Mechanismus iontových eliminací ..... | 231        |
| 3.1.1.1. Monomolekulární eliminace .....                                                       | 232        |
| 3.1.1.2. Bimolekulární eliminace .....                                                         | 234        |
| 3.1.2. Vliv molekularity a prostorového uspořádání na směr eliminace .....                     | 235        |
| 3.1.3. Stereoelektronické poměry a směr eliminace. — Sterický průběh eliminací .....           | 237        |
| 3.1.4. Eliminace vody z alkoholů (dehydratace) a alkoholů z etherů .....                       | 242        |
| 3.1.5. Eliminace halogenvodíků z alkylhalogenidů (dehydrohalogenace) .....                     | 249        |
| 3.1.6. Eliminace trialkylaminu z kvartérních amoniových basí (Hofmannovo odbourání) .....      | 252        |
| 3.2. Termická <i>cis</i> -eliminace .....                                                      | 253        |
| 3.3. Literatura .....                                                                          | 258        |
| <b>4. Adice na neaktivovanou násobnou vazbu mezi uhlíky .....</b>                              | <b>259</b> |
| 4.1. Elektrofilní adice na olefiny a acetyleny .....                                           | 259        |
| 4.1.1. Elektrofilní adice jako reakce kyseliny s basí .....                                    | 259        |
| 4.1.2. Mechanismus elektrofilní adice .....                                                    | 262        |

|                                                                                                            |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.1.3. Sterický průběh elektrofilních adicí .....                                                          | 264        |
| 4.1.4. Adice protických kyselin a vody na olefiny a acetyleny.....                                         | 266        |
| 4.1.5. Adice halogenů a kyseliny chlorné, bromné a jodné .....                                             | 269        |
| 4.1.6. Epoxidace a hydroxylace .....                                                                       | 273        |
| 4.1.7. Ozonisace .....                                                                                     | 278        |
| 4.1.8. Dienová synhesa (Dielsova-Alderova reakce) .....                                                    | 282        |
| 4.1.9. Kationoidní polymerisace .....                                                                      | 283        |
| 4.2. Nukleofilní adice .....                                                                               | 286        |
| 4.2.1. Anionoidní polymerisace olefinů .....                                                               | 286        |
| 4.2.2. Nukleofilní adice na acetyleny .....                                                                | 287        |
| 4.3. Radikálová adice .....                                                                                | 290        |
| 4.3.1. Radikálová polymerisace .....                                                                       | 294        |
| 4.4. Katalytická hydrogenace .....                                                                         | 296        |
| 4.4.1. Provedení katalytické hydrogenace .....                                                             | 297        |
| 4.5. Litetatura .....                                                                                      | 304        |
| <b>5. Elektrofilní a nukleofilní substituce aromatických sloučenin .....</b>                               | <b>306</b> |
| 5.1. Elektrofilní aromatická substituce .....                                                              | 307        |
| 5.1.1. Mechanismus elektrofilní aromatické substituce .....                                                | 307        |
| 5.1.2. Vliv substituentů na reaktivitu aromatických sloučenin a na místo další substituce .....            | 310        |
| 5.1.3. Nitrace .....                                                                                       | 313        |
| 5.1.4. Sulfonace .....                                                                                     | 317        |
| 5.1.5. Halogenace .....                                                                                    | 323        |
| 5.1.6. Friedelova-Craftsova alkylace .....                                                                 | 326        |
| 5.1.7. Elektrofilní substituce aromatických sloučenin karbonylovými sloučeniami .....                      | 331        |
| 5.1.7.1. Friedelova-Craftsova acylace .....                                                                | 332        |
| 5.1.7.2. Gattermannova synhesa .....                                                                       | 336        |
| 5.1.7.3. Vilsmeierova synhesa .....                                                                        | 338        |
| 5.1.7.4. Elektrofilní substituce formaldehydem .....                                                       | 339        |
| 5.1.7.5. Kysele katalysovaná reakce aromatických sloučenin s jinými aldehydy a ketony .....                | 344        |
| 5.1.7.6. Karboxylace .....                                                                                 | 346        |
| 5.1.8. Nitrosace .....                                                                                     | 348        |
| 5.2. Nukleofilní substituce aromatických sloučenin .....                                                   | 350        |
| 5.2.1. Nukleofilní substituce aktivovaných aromatických sloučenin .....                                    | 350        |
| 5.2.2. Nukleofilní substituce neaktivovaných aromatických sloučenin .....                                  | 354        |
| 5.3. Literatura .....                                                                                      | 355        |
| <b>6. Oxidace a dehydrogenace .....</b>                                                                    | <b>358</b> |
| 6.1. Všeobecné zákonitosti .....                                                                           | 358        |
| 6.2. Oxidace methylových a methylenových skupin .....                                                      | 359        |
| 6.2.1. Oxidace alkylderivátů aromatických uhlovodíků na aromatické karboxylové kyseliny .....              | 360        |
| 6.2.2. Oxidace methylderivátů aromatických uhlovodíků na aromatické aldehydy .....                         | 365        |
| 6.2.3. Oxidace aktivních methylových a methylenových skupin v karbonylových sloučeninách a olefinech ..... | 366        |

|                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.2.3.1. Oxidace kysličníkem seleničitým .....                                                                                                    | 366 |
| 6.2.3.2. Willgerodtova reakce .....                                                                                                               | 367 |
| 6.3. Oxidace primárních a sekundárních alkoholů a aldehydů .....                                                                                  | 369 |
| 6.3.1. Oxidace primárních a sekundárních alkoholů na aldehydy, popř. ketony                                                                       | 369 |
| 6.3.2. Katalytická dehydrogenace primárních a sekundárních alkoholů na karbonylové sloučeniny.....                                                | 371 |
| 6.3.3. Oxidace primárních alkoholů a aldehydů na karboxylové kyseliny.....                                                                        | 373 |
| 6.4. Příprava chinonů oxidací .....                                                                                                               | 376 |
| 6.4.1. Chinony z aromatických uhlovodíků .....                                                                                                    | 376 |
| 6.4.2. Chinony ze substitučních derivátů aromatických uhlovodíků .....                                                                            | 377 |
| 6.5. Oxidace za štěpení vazeb C—C .....                                                                                                           | 380 |
| 6.5.1. Oxidace násobných vazeb mezi uhlíky .....                                                                                                  | 381 |
| 6.5.2. Štěpení glykolů .....                                                                                                                      | 382 |
| 6.5.3. Oxidační štěpení sekundárních alkoholů a ketonů .....                                                                                      | 384 |
| 6.6. Dehydrogenace parafinů a hydroaromatických uhlovodíků .....                                                                                  | 386 |
| 6.7. Literatura .....                                                                                                                             | 393 |
| <br>7. Reakce karbonylových sloučenin.....                                                                                                        | 394 |
| 7.1. Reakce karbonylových sloučenin s basemi .....                                                                                                | 399 |
| 7.1.1. Reakce aldehydů a ketonů s aminosloučeninami .....                                                                                         | 401 |
| 7.1.2. Reakce aldehydů a ketonů s vodou a alkoholy.....                                                                                           | 408 |
| 7.1.3. Další reakce aldehydů a ketonů s basemi .....                                                                                              | 413 |
| 7.1.4. Reakce karboxylových kyselin a jejich derivátů s basemi .....                                                                              | 414 |
| 7.1.4.1. Příprava esterů alkoholsou karboxylových kyselin a jejich derivátů .....                                                                 | 416 |
| 7.1.4.2. Přípravy amidů aminolysou karboxylových kyselin a jejich derivátů .....                                                                  | 425 |
| 7.1.4.3. Hydrolyza derivátů karboxylových kyselin .....                                                                                           | 431 |
| 7.1.4.4. Acidolysa karboxylových kyselin a jejich derivátů.....                                                                                   | 438 |
| 7.1.5. Adice basí k nitrilům .....                                                                                                                | 444 |
| 7.1.6. Adice basí k některým speciálním karbonylovým sloučeninám, kysličníku uhličitému, sirouhlíku, isokyanatanům, isothiokyanatanům a ketenům.. | 447 |
| 7.1.7. Redukce karbonylových sloučenin kovy a katalyticky aktivovaným vodíkem; Wolffova-Kižnerova redukce.....                                    | 449 |
| 7.1.7.1. Katalytická hydrogenace karbonylových sloučenin.....                                                                                     | 450 |
| 7.1.7.2. Redukce karbonylových sloučenin neušlechtílými kovy.....                                                                                 | 456 |
| 7.1.7.3. Wolffova-Kižnerova redukce .....                                                                                                         | 461 |
| 7.2. Reakce karbonylových sloučenin s C-kyselinami .....                                                                                          | 463 |
| 7.2.1. Adice kyanovodíku k aldehydům a ketonům .....                                                                                              | 467 |
| 7.2.2. Ethinylace karbonylových sloučenin .....                                                                                                   | 470 |
| 7.2.3. Aldolové reakce .....                                                                                                                      | 473 |
| 7.2.4. Knoevenagelova reakce .....                                                                                                                | 479 |
| 7.2.5. Mannichova reakce .....                                                                                                                    | 480 |
| 7.2.6. Esterové kondensace .....                                                                                                                  | 485 |
| 7.2.7. Reakce acylchloridů a anhydridů kyselin s C-kyselinami (acylace C-kyselin) .....                                                           | 495 |
| 7.2.7.1. Acylace $\beta$ -dikarbonylových sloučenin .....                                                                                         | 495 |
| 7.2.7.2. Acylace aldehydů a ketonů přes enaminy .....                                                                                             | 498 |

|                                                                                                             |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 7.2.8. Esterové a kyselinotvorné štěpení $\beta$ -dikarbonylových sloučenin .....                           | 499        |
| 7.2.9. Halogenace a alkylace karbonylových sloučenin .....                                                  | 502        |
| 7.2.9.1. Halogenace .....                                                                                   | 502        |
| 7.2.9.2. Alkylace .....                                                                                     | 505        |
| 7.3. Reakce karbonylových sloučenin s kryptobasemi .....                                                    | 508        |
| 7.3.1. Meerweinova-Ponndorfova-Verleyova redukce a Oppenauerova oxidace.                                    | 510        |
| 7.3.2. Cannizzarova a Claisenova-Tiščenkova reakce .....                                                    | 513        |
| 7.3.3. Leuckartova-Wallachova reakce .....                                                                  | 516        |
| 7.3.4. Redukce karbonylových sloučenin komplexními hydrydi .....                                            | 518        |
| 7.3.5. Grignardovy reakce .....                                                                             | 520        |
| 7.4. Reakce vinylogů karbonylových sloučenin .....                                                          | 528        |
| 7.4.1. Adice aminů na $\alpha,\beta$ -nenasycené karbonylové sloučeniny .....                               | 530        |
| 7.4.2. Adice vody, sirovodíku, alkoholů a thiolů na $\alpha,\beta$ -nenasycené karbonylové sloučeniny ..... | 533        |
| 7.4.3. Adice C-kyselin na vinylogy karbonylových sloučenin (Michaelova adice)                               | 534        |
| 7.4.4. Adice amidů na $\alpha,\beta$ -nenasycené karbonylové sloučeniny.....                                | 538        |
| 7.4.5. Adice halogenvodíků na vinylogy karbonylových sloučenin.....                                         | 539        |
| 7.5. Literatura .....                                                                                       | 540        |
| <b>8. Reakce dalších heteroanalogů karbonylových sloučenin.....</b>                                         | <b>544</b> |
| 8.1. Redukce nitro- a nitrososloučenin .....                                                                | 545        |
| 8.2. Reakce kyseliny dusitě .....                                                                           | 550        |
| 8.2.1. Reakce kyseliny dusité s aminosloučeninami.....                                                      | 550        |
| 8.2.2. Reakce kyseliny dusité s alkoholy (esterifikace) .....                                               | 554        |
| 8.2.3. Reakce kyseliny dusité s C-kyselinami .....                                                          | 554        |
| 8.3. Reakce diazoniových solí.....                                                                          | 556        |
| 8.3.1. Rozklad varem a redukce .....                                                                        | 556        |
| 8.3.2. Sandmeyerova reakce .....                                                                            | 558        |
| 8.3.3. Azokopulace, azobarviva .....                                                                        | 561        |
| 8.4. Některé reakce alifatických diazosloučenin .....                                                       | 565        |
| 8.4.1. Příprava diazoalkanů.....                                                                            | 565        |
| 8.4.2. Reakce alifatických diazosloučenin s protickými kyselinami .....                                     | 566        |
| 8.4.3. Reakce alifatických diazosloučenin s karbonylovými sloučeninami .....                                | 568        |
| 8.4.4. Nukleofilní adice diazosloučenin na dvojnou a trojnou vazbu .....                                    | 571        |
| 8.4.5. Vznik karbenů a jejich reakce .....                                                                  | 572        |
| 8.5. Reakce derivátů sulfonových kyselin .....                                                              | 573        |
| 8.6. Literatura .....                                                                                       | 578        |
| <b>9. Přesmyky.....</b>                                                                                     | <b>580</b> |
| 9.1. Nukleofilní 1,2-přesmyky .....                                                                         | 580        |
| 9.1.1. Přesmyky na atomu uhlíku.....                                                                        | 582        |
| 9.1.1.1. Pinakolinový přesmyk.....                                                                          | 582        |
| 9.1.1.2. Wagnerův-Meerweinův přesmyk .....                                                                  | 584        |
| 9.1.1.3. Wolffův přesmyk .....                                                                              | 586        |
| 9.1.2. Přesmyky na atomu dusíku .....                                                                       | 588        |
| 9.1.2.1. Hoffmannovo odbourávání .....                                                                      | 588        |
| 9.1.2.2. Curtiusovo odbourávání .....                                                                       | 591        |
| 9.1.2.3. Schmidtova reakce.....                                                                             | 592        |
| 9.1.2.4. Beckmannův přesmyk .....                                                                           | 594        |

|                                                                                    |            |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 9.1.3. Přesmyky na atomu kyslíku .....                                             | 597        |
| 9.1.4. Nukleofilní 1,3-přesmyky .....                                              | 599        |
| 9.2. Přesmyky na aromatickém jádře .....                                           | 599        |
| 9.2.1. Benzidinový přesmyk.....                                                    | 600        |
| 9.2.2. Indolová synhesa podle Fischera .....                                       | 601        |
| 9.3. Literatura .....                                                              | 602        |
| <br>                                                                               |            |
| <b>E. Identifikace organických látek .....</b>                                     | <b>605</b> |
| <br>                                                                               |            |
| <b>1. Předběžné zkoušky a určení funkčních skupin .....</b>                        | <b>605</b> |
| 1.1. Předběžné zkoušky .....                                                       | 606        |
| 1.1.1. Vnější vzhled látky .....                                                   | 606        |
| 1.1.2. Určení fysikálních konstant .....                                           | 606        |
| 1.2.3. Zkouška žíháním .....                                                       | 606        |
| 1.1.4. Důkaz prvků .....                                                           | 607        |
| 1.1.5. Určení rozpustnosti .....                                                   | 608        |
| 1.2. Zkoušky na funkční skupiny .....                                              | 610        |
| 1.2.1. Nenasycené sloučeniny .....                                                 | 611        |
| 1.2.1.1. Reakce s bromem .....                                                     | 611        |
| 1.2.1.2. Reakce s manganistanem .....                                              | 611        |
| 1.2.2. Průkaz aromátů .....                                                        | 612        |
| 1.2.2.1. Reakce s kyselinou dusičnou .....                                         | 612        |
| 1.2.2.2. Reakce s chloroformem a $\text{AlCl}_3$ .....                             | 612        |
| 1.2.3. Důkazy silně redukujících látek .....                                       | 613        |
| 1.2.3.1. Reakce s amoniakálním roztokem stříbrných solí.....                       | 613        |
| 1.2.4. Důkaz aldehydů a ketonů.....                                                | 613        |
| 1.2.4.1. Reakce s dinitrofenylhydrazinem .....                                     | 613        |
| 1.2.4.2. Reakce s Fehlingovým roztokem .....                                       | 613        |
| 1.2.4.3. Reakce s kyselinou fuchsinsiřičitou (Schiffovým činidlem).....            | 614        |
| 1.2.5. Důkazy alkoholů, fenolů a enolů .....                                       | 614        |
| 1.2.5.1. Reakce s činidlem obsahujícím dusičnan ceričitoamonný.....                | 614        |
| 1.2.5.2. Reakce s chloridem železitým .....                                        | 614        |
| 1.2.5.3. Reakce s $\text{Cu}^{2+}$ -solemi .....                                   | 615        |
| 1.2.5.4. Reakce s Lukasovým činidlem $\text{ZnCl}_2/\text{HCl}$ .....              | 615        |
| 1.2.5.5. Reakce s Denigesovým činidlem .....                                       | 615        |
| 1.2.6. Jodoformová reakce (reakce s jodnanem sodným).....                          | 616        |
| 1.2.7. Důkazy alkalicky zmýdelnitelných látek .....                                | 616        |
| 1.2.7.1. Reakce s vodným roztokem hydroxidu sodného .....                          | 616        |
| 1.2.7.2. Reakce s hydroxylaminem (vznik hydroxamových kyselin) .....               | 616        |
| 1.2.7.3. Reakce s koncentrovaným roztokem hydroxidu draselného....                 | 617        |
| 1.2.8. Důkazy aminů .....                                                          | 617        |
| 1.2.8.1. Reakce s chloroformem (isonitrilová zkouška).....                         | 617        |
| 1.2.8.2. Reakce s kyselinou dusitou .....                                          | 618        |
| 1.2.8.3. Reakce s ninhydrinem.....                                                 | 618        |
| 1.2.9. Důkaz nitro- a nitrososloučenin .....                                       | 618        |
| 1.2.9.1. Reakce se zinkem a chloridem ammoným .....                                | 618        |
| 1.2.9.2. Reakce sodné soli <i>aci</i> -nitrososloučeniny s chloridem železitým ... | 619        |
| 1.2.9.3. Reakce <i>aci</i> -formy s kyselinou dusitou .....                        | 619        |

|                                                                                     |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1.2.10. Důkaz lehce hydrolysovatelného halogenu .....                               | 619        |
| 1.2.11. Důkaz thiolů a thiofenolů .....                                             | 620        |
| 1.2.11.1. Reakce se solemi těžkých kovů .....                                       | 620        |
| 1.2.11.2. Reakce s kyselinou dusitou .....                                          | 620        |
| 1.2.11.3. Reakce s nitroprussidem sodným .....                                      | 620        |
| <b>2. Identifikace látky .....</b>                                                  | <b>620</b> |
| <b>2.1. Ethery .....</b>                                                            | <b>621</b> |
| 2.1.1. Štěpení etherů jodovodíkem (bromovodíkem) .....                              | 621        |
| 2.1.2. Štěpení etherů 3,5-dinitrobenzoylchloridem a chloridem zinečnatým .....      | 621        |
| <b>2.2. Aldehydy a ketony .....</b>                                                 | <b>622</b> |
| 2.2.0.1. Příprava fenylhydrazonů .....                                              | 622        |
| 2.2.0.2. Příprava semikarbazonů .....                                               | 622        |
| 2.2.0.3. Příprava derivátů dimedonu .....                                           | 622        |
| 2.2.0.4. Určení ekvivalentu titrací oximu .....                                     | 623        |
| 2.2.1. Chinony .....                                                                | 623        |
| 2.2.1.1. Příprava semikarbazonů .....                                               | 623        |
| 2.2.1.2. Příprava diacetátů hydrochinonu .....                                      | 623        |
| 2.2.2. Monosacharidy .....                                                          | 623        |
| 2.2.3. Acetaly a ketaly .....                                                       | 624        |
| <b>2.3. Alkoholy .....</b>                                                          | <b>624</b> |
| 2.3.1. Primární a sekundární alkoholy .....                                         | 624        |
| 2.3.1.1. Příprava esterů kyseliny nitrobenzoové .....                               | 624        |
| 2.3.1.2. Příprava kyselých esterů kyseliny 3-nitroftalové .....                     | 624        |
| 2.3.1.3. Příprava urethanů .....                                                    | 625        |
| 2.3.2. Tertiární alkoholy .....                                                     | 625        |
| 2.3.2.1. Příprava pikranů S-alkylthiuronia .....                                    | 625        |
| 2.3.2.2. Určení ekvivalentu .....                                                   | 625        |
| <b>2.4. Aminy .....</b>                                                             | <b>625</b> |
| 2.4.1. Příprava benzamidů .....                                                     | 625        |
| 2.4.2. Příprava benzensulfonamidů, toluensulfonamidů a dělení podle Hinsberga ..... | 626        |
| 2.4.3. Příprava fenylthiomocovin .....                                              | 626        |
| 2.4.4. Příprava jodidů a tosylátů kvartérních basí .....                            | 626        |
| 2.4.5. Příprava pikranů, pikrolananů a styfnanů .....                               | 626        |
| 2.4.6. Určení ekvivalentu .....                                                     | 626        |
| <b>2.5. Aminokyseliny .....</b>                                                     | <b>627</b> |
| 2.5.1. Příprava benzamidů .....                                                     | 627        |
| 2.5.2. Příprava fenylmočovin .....                                                  | 627        |
| 2.5.3. Papírová chromatografie .....                                                | 627        |
| <b>2.6. Karboxylové kyseliny .....</b>                                              | <b>628</b> |
| 2.6.1. Příprava <i>p</i> -bromfenacyl- a <i>p</i> -fenacylesterů .....              | 628        |
| 2.6.2. Příprava karboxamidů .....                                                   | 628        |
| 2.6.3. Příprava N-benzylamidů .....                                                 | 628        |
| 2.6.4. Příprava anilidů karboxylových kyselin .....                                 | 628        |
| 2.6.5. Určení ekvivalentu .....                                                     | 629        |
| <b>2.7. Karboxamidy a nitrily .....</b>                                             | <b>629</b> |
| 2.7.1. Příprava karboxylových kyselin .....                                         | 629        |
| 2.7.2. Příprava aminů (Bouveaultova-Blancova redukce) .....                         | 629        |

|                                                                                                                       |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.8. Estery karboxylových kyselin .....                                                                               | 630        |
| 2.8.1. Příprava karboxylových kyselin a alkoholů .....                                                                | 630        |
| 2.8.2. Příprava 3,5-dinitrobenzoátů .....                                                                             | 630        |
| 2.8.3. Příprava amidů .....                                                                                           | 630        |
| 2.9. Halogenované uhlovodíky .....                                                                                    | 631        |
| 2.9.1. Příprava anilidů karboxylových kyselin .....                                                                   | 631        |
| 2.9.2. Příprava S-alkylisothiuroniumpikrátů .....                                                                     | 631        |
| 2.10. Uhlovodíky .....                                                                                                | 631        |
| 2.10.1. Aromatické uhlovodíky .....                                                                                   | 631        |
| 2.10.1.1. Příprava sulfonamidů .....                                                                                  | 631        |
| 2.10.1.2. Příprava <i>o</i> -aroylbenzoových kyselin .....                                                            | 632        |
| 2.10.1.3. Příprava nitroderivátů .....                                                                                | 632        |
| 2.10.1.4. Příprava adičních sloučenin kyseliny pikrové .....                                                          | 632        |
| 2.10.1.5. Oxidace manganistanem nebo kysličníkem chromovým .....                                                      | 632        |
| 2.10.2. Nasycené alifatické uhlovodíky (alkany a cykloalkany) .....                                                   | 632        |
| 2.10.3. Nenasycené alifatické uhlovodíky .....                                                                        | 633        |
| 2.10.3.1. Převedení na karbonylové sloučeniny (charakterisace jako 2,4-dinitrofenylhydrazone) .....                   | 633        |
| 2.10.3.2. Hydratace derivátů acetylenů .....                                                                          | 633        |
| 2.11. Nitro- a nitrososloučeniny .....                                                                                | 633        |
| 2.11.1. Příprava aminů redukcí cínem a kyselinou solnou .....                                                         | 633        |
| 2.11.2. Příprava aminů redukcí hydrazinhydrátem a Raneyovým niklem .....                                              | 634        |
| 2.12. Thioly a thiofenoly .....                                                                                       | 634        |
| 2.12.1. Příprava 3,5-dinitrothiobenzoátů .....                                                                        | 634        |
| 2.12.2. Příprava 2,4-dinitrofenylsulfidů .....                                                                        | 634        |
| 2.12.2.1. Oxidace 2,4-dinitrofenylsulfidů na sulfony .....                                                            | 634        |
| 2.12.3. Určení ekvivalentu .....                                                                                      | 634        |
| 2.13. Fenoly .....                                                                                                    | 634        |
| 2.13.1. Příprava benzoátů .....                                                                                       | 635        |
| 2.13.2. Příprava urethanů .....                                                                                       | 635        |
| 2.13.3. Příprava bromfenolů .....                                                                                     | 635        |
| 2.13.4. Příprava kyselin aryloxyoctových .....                                                                        | 635        |
| 2.14. Sulfonové kyseliny .....                                                                                        | 635        |
| 2.14.1. Příprava S-benzylisothiuroniumsulfonátů .....                                                                 | 635        |
| 2.14.2. Příprava sulfonamidů .....                                                                                    | 636        |
| 2.14.3. Určení ekvivalentu .....                                                                                      | 636        |
| 3. Dělení směsí .....                                                                                                 | 636        |
| 4. Příklady .....                                                                                                     | 637        |
| 5. Literatura .....                                                                                                   | 638        |
| 6. Tabulky k charakterisaci organických sloučenin .....                                                               | 639        |
| <b>F. Vlastnosti, čištění a příprava důležitých činidel, rozpouštědel a pomocných látek — Seznam chemikálií .....</b> | <b>663</b> |
| <b>G. Jedovatost nejdůležitějších chemikálií .....</b>                                                                | <b>689</b> |
| <b>Přehled metod použitelných k přípravě důležitých typů látek — Rejstřík metod</b>                                   | <b>693</b> |
| <b>Věcný rejstřík .....</b>                                                                                           | <b>705</b> |