

OBSAH

Seznam obrázků	14
Seznam tabulek	16
Předmluva	18
I Úvod	21
2 Acidobazické reakce	22
2.1 Úvod	22
2.2 Teorie kyselin a bází	23
2.3 Katalýza fázovým přenosem	29
3 Nukleofilní substituční reakce na nasycených systémech	33
3.1 Synchronní substituční reakce S_N2	33
3.2 Nukleofilní čimidla	35
3.3 Eliminačně-adiční mechanismus substituce (S_N1)	37
3.4 Syntetické využití nukleofilních substitucí (S_N)	38
3.4.1 Příprava alkylhalogenidů z alkoholů, etherů či jiných halogenidů	38
3.4.2 Alkylace dusíkatých sloučenin	42
3.4.3 Uhlikové nukleofily	44
3.4.4 Kyslíkové nukleofily	46
3.4.5 Nukleofily se sírou a s fosforem	48
3.5 Návody k preparacím	51
3-1 1-Brom-2-methylpropan (isobutylbromid)	51
3-2 1-Brombutan (butylbromid)	53
3-3 Bromethan (ethylbromid)	53
3-4 1,4-Dijodbutan	54
3-5 2-Chlor-2-methylpropan (terc.butylchlorid)	54
3-6 1-Chlor-2-methylpropan (isobutylchlorid)	55
3-7 3-Brom-1-propen (allylbromid)	56
3-8 1-Fluorhexan	56
3-9 Chlorcyklohexan (cyklohexylchlorid)	58
3-10 Methoxybenzen (anisol)	58
3-11 1,1'-Oxybisbutan (dibutylether)	59
3-12 1-Ethoxyhexan (ethylhexylether)	60
3-13 Kyselina N-fenylaminooctová (N-fenylglycin)	61
3-14 N-Benzylanilin	62
3-15 4-Nitrobenzaldehyd	62
3-16 Benzylamin	63
3-17 1-Nitrobutan	63
3-18 Nitromethan	64

3-19	Fenylethannitril (benzylkyanid)	64
3-20	Pentannitril (valeronitril, butylkyanid)	65
3-21	Ethyl-2-butyl-3-oxobutanoát	66
3-22	Diethyl-butylmalonát	68
3-23	Cyklobutankarboxylová kyselina	69
3-24	Allylbenzen	70
3-25	4-Fenyl-4-oxobutannitril (3-benzoylpropanitril, β -benzoylpropionitril)	71
3-26	1,1'-Thiobispropan (dipropylsulfid)	71
3-27	2,4-Dimethylthiazol	71
3-28	S-Benzylisothiouroniumchlorid	72
3-29	Ethyl-3-fenylpropenoát (ethylester kyseliny skořicové) – příprava Wittigovou reakcí	73
3-30	2-Hexanon	73
3-31	3-Acetylpyridin	75
4	Eliminační reakce	77
4.1	Regioselektivita a stereoselektivita eliminačních reakcí	79
4.2	Konkurence mezi eliminaci a substitucí	80
4.3	Syntetické využití eliminačních reakcí	80
4.3.1	Dehydratace	81
4.3.2	Dehydrohalogenace	82
4.3.3	Dehalogenace	83
4.3.4	Dehydratace přes estery a xantháty (dithiokarbonáty)	83
4.3.5	Dehydratace amidů a oximů	84
4.3.6	Dekarboxylace a dekarbonylace	84
4.3.7	Eliminační reakce spojené s přesmykem	85
4.4	Návody k preparacím	86
4-1	1,3-Cyklohexadien	86
4-2	1-Hexen	87
4-3	Fenylacetylen	88
4-4	1,4-Pentadien	88
4-5	3,3-Dimethyl-1-buten	90
4-6	Cyklohexen	91
4-7	2,3-Dimethyl-1,3-butadien	93
4-8	4-Methyl-3-penten-2-on (mesityloxid)	93
4-9	Chloracetonitril	93
4-10	Azobenzen	94
4-11	Cyklopentanon	94
4-12	Furan	95
4-13	Methylammoniumchlorid (hydrochlorid methylaminu)	96
4-14	3-Oxopentandiová kyselina (acetondikarboxylová kyselina)	97
4-15	3-(3-Nitrofenyl)propenová kyselina (kyselina <i>m</i> -nitroškořicová)	98
4-16	Kyselina 2-aminobenzoová (anthranilová)	98
4-17	2,3-Difenylpropenová kyselina (α -fenylskořicová)	99
4-18	3,3-Dimethyl-2-butanon (pinakolon)	99
4-19	α -Kaprolaktam	99
4-20	3-(2-Furyl)propenová kyselina (kyselina furylakrylová)	100
4-21	3-Aminopyridin	101

5	Adiční reakce	103
5.1	Elektrofilní adiční reakce	104
5.2	Nukleofilní adice	108
5.2.1	Adice nukleofilních činidel na násobné vazby uhlík—uhlík	108
5.2.2	Adice nukleofilních činidel na karbonylovou skupinu	109
5.2.3	Aldolizace a přibuzné reakce	114
5.2.4	Benzoinová kondenzace	116
5.2.5	Aldolizace v kyselém prostředí	117
5.2.6	Adice organokovových sloučenin na karbonylové sloučeniny	118
5.3	Cykloadiční reakce	120
5.4	Návody k preparacím	122
5-1	Jodyclohexan (cyklohexyljodid)	122
5-2	3-Brompropannitril (β -brompropionitril)	122
5-3	<i>trans</i> -1,2-Dibromcyklohexan	123
5-4	1,2-Dibrom-1-fenylethan (styrendibromid)	124
5-5	Tetraethyl-1,1,2,3-propantetrakarboxylát	124
5-6	3-Diethylaminopropannitril	125
5-7	Diacetonglukosa (1,2,5,6-di-O-isopropylidenglukofuranosa)	125
5-8	Hydrolýza celulosy na D-glukosu	126
5-9	2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan	126
5-10	2-Hydroxy-2-methylpropannitril (acetonkyanhhydrin)	126
5-11	N-Benzylidenanilin	127
5-12	Fenylhydrazon acetofenonu	127
5-13	Thiosemikarbazón 4-nitrobenzaldehydu	128
5-14	Cyklohexanonoxim	128
5-15	Kyselina difenylhydroxyoctová (benzilová)	128
5-16	2-Ethyl-2-hexenal	129
5-17	4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon (diacetonalkohol)	129
5-18	4-Fenyl-3-butén-2-on a 1,5-difenyl-1,4-pentadien-3-on (benzylidenacetón a di-benzylidenacetón)	130
5-19	2-Hydroxymethyl-2-nitro-1,3-propandiol (trimethylolnitromethan)	131
5-20	3-Fenylpropenová kyselina (kyselina skořicová)	131
5-21	1,2-Difenyl-2-hydroxyethanon (benzoin)	132
5-22	2-Brom-1-(4-bromfenyl)ethanon (α,p -dibromacetofenon, <i>p</i> -bromfenacylbromid)	132
5-23	3-Fenyl-3-oxopropyldimethylammoniumchlorid	132
5-24	Trifenylmethanol	133
5-25	2,2-Dimethylpropanová kyselina (kyselina pivalová)	134
5-26	1,2,3,4-Tetrahydro-1,4- <i>o</i> -benzenonaftalen-2,3-dikarboxanhidrid	134
5-27	7,7-Dichlorbicyklo [4,1,0] heptan	135
5-28	3-Pentanol	135
5-29	Dimethoxymethan (dimethylacetal formaldehydu, methylal)	136
5-30	Diethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridin-3,5-dikarboxylát	136
5-31	4-Oxoheptandiová kyselina (kyselina γ -ketopimelová, hydrochelidonová)	137
5-32	4-(2-Furyl)-3-butén-2-on (furfurylidinenacetón)	137
6	Nukleofilní substituce na nenasyceném alifatickém uhlíku (reakce karboxylových kyselin a jejich derivátů)	139
6.1	Příprava esterů	139
6.2	Claisenova kondenzace	141
6.3	Reakce derivátů kyselin s dusikatými nukleofily	142

6.4	Reakce chloridu kyseliny s diazomethanem	143
6.5	Hydrolýza derivátů karboxylových kyselin	143
6.6	Příprava acylhalogenidů	144
6.7	Návody k preparacím	145
6.1	6-1 Ethylacetát (octan ethylnatý)	145
6.2	6-2 Ethylbenzoát (benzoan ethylnatý)	146
6.3	6-3 Diethyladipát (adipan ethylnatý)	146
6.4	6-4 Cyklohexylacetát	147
6.5	6-5 Ethylformiat (mrazenčan ethylnatý)	148
6.6	6-6 Diethyladipát	148
6.7	6-7 Dimethyladipát	149
6.8	6-8 terc.Butylacetát	149
6.9	6-9 Obecný postup přípravy esterů kyseliny octové z acetanhydridu	150
6.10	6-10 2-Naftyacetát	150
6.11	6-11 Diethylmalonát	150
6.12	6-12 Ethyl-2-oxobutanoát (acetoctan ethylnatý)	151
6.13	6-13 Diethyl-3-methyl-2-oxobutandioát (diethylester kyseliny methyloxaloctové)	152
6.14	6-14 2,4-Pentandion (acetylaceton)	153
6.15	6-15 Ethyl-2-oxocyklopentankarboxylát	154
6.16	6-16 2,4,6-Tribromacetanilid	154
6.17	6-17 Acetanilid	154
6.18	6-18 Benzanilid	155
6.19	6-19 Chloracetamid	155
6.20	6-20 Kyselina barbiturová	155
6.21	6-21 <i>o</i> -Methylbenzamid (<i>o</i> -toluamid, 2-methylbenzenkarboxamid)	156
6.22	6-22 Hexanová kyselina	157
6.23	6-23 Kyselina fenyloctová	157
6.24	6-24 Kyselina 4-methylbenzoová (<i>p</i> -toluová)	158
6.25	6-25 Kyselina fenylhydroxyoctová (mandlová)	158
6.26	6-26 <i>p</i> -Bromanilin	159
6.27	6-27 Butanoylchlorid (butyrylchlorid)	160
6.28	6-28 Diethyloxalát (diethylethandioát)	160
6.29	6-29 Diethyl-2-oxobutandioát (ethyloxalacetát)	161
6.30	6-30 Ethyl-3-pyridinkarboxylát (nikotinan ethylnatý)	161
6.31	6-31 Diethyl- <i>trans</i> -2-butendioát (diethylfumarát)	162
7	Substituce na aromatickém jádru. Reakce aromátů s elektrofily a s nukleofily	163
7.1	Mechanismus elektrofilní aromatické substituce	163
7.1.1	Nitrace	165
7.1.2	Halogenace	167
7.1.3	Friedelova–Craftsova alkylace	168
7.1.4	Friedelova–Craftsova acylace	169
7.1.5	Další elektrofilní substituce s karbokationty	172
7.1.6	Sulfonace a chlorsulfonace	174
7.1.7	Azokopulace	175
7.2	Nukleofilní aromatické substituce	178
7.2.1	Nukleofilní substituce heteroaromatických sloučenin	181
7.2.2	Griessova a Schiemannova reakce	182
7.3	Návody k preparacím	185
7.1	7-1 <i>o</i> -Nitrofenol a <i>p</i> -nitrofenol	185
7.2	7-2 Nitrobenzen	186

7-3	1-Nitronaftalen	187
7-4	1,3-Dinitrobenzen	187
7-5	<i>p</i> -Nitranilin	188
7-6	<i>m</i> -Nitro-N,N-dimethylanilin	188
7-7	2,4,6-Trinitrofenol (kyselina pikrová)	190
7-8	Ethyl-5-nitrofuran-2-karboxylát (5-nitropyrosilan ethylnatý)	190
7-9	4-Nitropyridin-N-oxid	191
7-10	4-Bromfenol	191
7-11	4-Brommethoxybenzen (<i>p</i> -bromanisol)	192
7-12	2,4,6-Tribromfenol	192
7-13	Brombenzen	192
7-14	3-Bromnitrobenzen	194
7-15	4-Jodanilin	194
7-16	terc.Butylbenzen	195
7-17	Isopropylbenzen (kumen)	195
7-18	Trifenylchlormethan	196
7-19	Cyklohexylbenzen	196
7-20	Acetofenon	197
7-21	2,3-Dihydro-1H-inden-1-on (α -hydrindon)	198
7-22	1-Chlormethylnaftalen	199
7-23	4-Methylbenzaldehyd (<i>p</i> -tolualdehyd)	199
7-24	2,4,6-Trimethylbenzaldehyd (mesitylaldehyd)	201
7-25	Thiofen-2-karbaldehyd	202
7-26	2-Hydroxybenzaldehyd (salicylaldehyd)	203
7-27	Kyselina 2,4-dihydroxybenzoová (kyselina resorcylová)	204
7-28	4-Methylbenzensulfonát (<i>p</i> -toluensulfonan) sodný	205
7-29	2-Naftalensulfonát sodný	205
7-30	4-Brombenzensulfonát sodný	206
7-31	4-Aminobenzensulfonová kyselina (kyselina sulfanilová)	207
7-32	2-Furansulfonová kyselina	207
7-33	4-Aminobenzensulfonamid (sulfanilamid)	208
7-34	3-Nitrobenzensulfonamid	209
7-35	1-(4-Nitrofenylazo)-2-naftol (paračerveň)	209
7-36	4'-Dimethylaminoazobenzen-2-karboxylová kyselina (methylčerveň)	210
7-37	1,3-Difenyliazén (diazoaminobenzen)	211
7-38	2,4-Dinitrofenylhydrazin	211
7-39	4-Nitrodifenylether	212
7-40	<i>p</i> -Fluornitrobenzen	212
7-41	Diethylamin	213
7-42	2,4,6-Tribromanilin	214
8	Radikálové reakce	215
8.1	Základní rysy radikálových reakcí	215
8.2	Syntetické využití radikálových reakcí	217
8.2.1	Radikálové halogenace	217
8.2.2	Radikálová adice bromovodíku	218
8.2.3	Bromodekarboxylace a jododekarboxylace	218
8.2.4	Sandmeyerový a přibuzné reakce	219
8.2.5	Polymerace alkenů	219
8.2.6	Homolytická aromatická substituce	220

8.2.7	Dimerace alkylových radikálů	221
8.2.8	Spojování alkinů	221
8.2.9	Dimerace aryllových radikálů	221
8.2.10	Acyloinová kondenzace	222
8.3	Návody k preparacím	223
8-1	Obecný postup chlorace aromatických uhlovodíků do postranního řetězce	223
8-2	Benzylchlorid	225
8-3	2-Bromcyklohexanon	225
8-4	3-Bromcyklohexen	225
8-5	11-Bromundekanová kyselina	226
8-6	Methyl-5-brompentanoát (δ -bromvaleran methylnatý)	227
8-7	4-Chlortoluen	228
8-8	2-Bromtoluen	229
8-9	1,4-Dinitrobenzen	230
8-10	<i>p</i> -Tolunitril (<i>p</i> -tolylkyanid)	231
8-11	Polystyren (polymerace v rozpouštědle)	232
8-12	4-Brombifenylový monomer	232
8-13	Hexakosan	233
8-14	2,7-Dimethyl-3,5-oktadien-2,7-diol	234
* 8-15	2,2'-Dinitrobifenylový monomer (Ullmannova reakce)	234
8-16	2,2'-Dihydroxy-1,1'-bifaftylový monomer	235
8-17	5-Hydroxy-4-oktanon (butyroin)	236
9	Oxidační a redukční reakce	238
9.1	Oxidační reakce	238
9.1.1	Oxidace na dvojně vazbě C=C	238
9.1.2	Oxidace aromatických kruhů	239
9.1.3	Oxidace na vazbách C _{sp³} —H	240
9.1.4	Aromatizace	242
9.1.5	Oxidace kyslikatých skupin	242
9.1.5.1	Oxidace alkoholů	242
9.1.5.2	Oxidace aldehydů a ketonů	244
9.1.6	Oxidace systémů obsahujících dusík, síru a fosfor	245
9.2	Redukční reakce	246
9.2.1	Katalytické hydrogenace	247
9.2.2	Redukce komplexními hydridy	249
9.2.2.1	Hydroborace	252
9.2.2.2	Redukce přenosem hydridového aniontu z vazby C—H	253
9.2.3	Redukce adicí elektronu	253
9.2.3.1	Redukce zinkem	254
9.2.3.2	Redukce sodíkem	255
9.2.3.3	Redukce ostatními kovy	255
9.2.3.4	Redukce sloučeninami síry a fosforu	257
9.2.3.5	Redukce hydrazinem	257
9.3	Návody k preparacím	260
9-1	Fenyloxiran (styrenoxid)	260
9-2	Permanganátový test	261
9-3	cis-1,2-Cyklohexandiol	261
9-4	Pyridin-2,3-dikarboxylová kyselina (kyselina chinolinová)	262
9-5	1,4-Naftochinon	262

9-6	9,10-Anthrachinon	263
9-7	<i>p</i> -Benzochinon	263
9-8	1,2-Naftochinon	264
9-9	1,4-Benzendikarboxylová kyselina (kyselina tereftalová)	265
9-10	Kyselina <i>p</i> -nitrobenzoová	265
9-11	4-Nitrobenzaldehyd	266
9-12	2-Fenyl-2-oxoethanal (fenylglyoxal)	267
9-13	Naftalen	268
9-14	Chinolin	269
9-15	Diethyl-2,6-dimethylpyridin-3,5-dikarboxylát	270
9-16	Propanal	271
9-17	Cyklohexanon	271
9-18	Hexandiová kyselina (kyselina adipová)	272
9-19	2-Methylpropanová kyselina (kyselina isomáselná)	272
9-20	2-Furankarboxylová kyselina (kyselina pyrosličová)	273
9-21	2-Furankarboxylová kyselina a 2-furylmethanol (Cannizarrova reakce s furfurelem)	273
9-22	<i>trans</i> -2-Butendiová kyselina (kyselina fumarová)	274
9-23	2-Naftalenkarboxylová kyselina (kyselina 2-naftoová)	275
9-24	Difenylethandion (benzil)	275
9-25	Bis(2-furyl)ethandion (furil)	276
9-26	Nitrosobenzen	276
9-27	Azobenzen	276
9-28	Isobutyl-2,4-dinitrofenylsulfon	277
9-29	Stilben (1,2-difenylethen)	277
9-30	Ethyl-4-aminobenzoát	277
9-31	<i>cis</i> -2-Butenová kyselina (kyselina <i>cis</i> -krotonová)	278
9-32	2-Naftalenkarbaldehyd (2-naftalddehyd)	278
9-33	Anilin	280
9-34	Cyklopentanol	280
9-35	2,2,2-Trichlorethanol	281
9-36	2-Buten-1-ol (krotylalkohol)	281
9-37	Benzylalkohol	282
9-38	Ethylbenzen	282
9-39	N-Fenylhydroxylamin	283
9-40	Azoxybenzen	283
9-41	Azobenzen	284
9-42	Hydrazobenzen	284
9-43	2-Fenylethanol	285
9-44	1-Pantanamin (pentylamin)	285
9-45	4-Fenyl-2-butanon (benzylacetón)	286
9-46	2,3-Dimethylbutan-2,3-diol (pinakol)	287
9-47	Kyselina 4-aminobenzoová	288
9-48	2-Amino-1,4-benzendikarboxylová kyselina	288
9-49	3-Nitranilin	289
9-50	Fenylhydrazin	289
9-51	Ethylbenzen	291
9-52	(\pm)-1-Fenylethanamin	291
9-53	Benzylbenzoát	292
9-54	3-Methyl-2-butenoová kyselina (kyselina seneciová)	293
9-55	Kyselina difenylooctová	294

10	Plánování syntézy složitější organické sloučeniny	296
11	Analytické hodnocení syntézy	316
11.1	Látková bilance syntézy	316
11.2	Určování čistoty produktu	317
11.2.1	Zjištování fyzikálních konstant	317
11.2.2	Chromatografické kontrolní metody	321
11.2.3	Spektroskopické kontrolní metody	325
12	Zařízení laboratoře pro organickou syntézu a základní operace	329
12.1	Chlazení reakčních směsi	332
12.2	Zahřívání reakčních směsi	333
12.3	Mechanické michání	334
12.4	Sestavy aparatur pro některé běžnější operace	336
12.5	Izolační a čistící operace	341
12.5.1	Izolace produktu	341
12.5.2	Krystalizace	343
12.5.2.1	Návody k preparacím	349
12.5.2.1.1	12-1 Volba rozpouštědla pro krystalizaci	349
12.5.2.1.2	12-2 Krystalizace acetanilidu z vody	350
12.5.2.1.3	12-3 Krystalizace <i>p</i> -nitranilinu z ethanolu	350
12.5.3	Destilace	351
12.5.4	Sublimace	359
12.5.5	Extrakce	359
12.5.6	Sušení	363
12.6	Adjustace preparátu	365
13	Základní rozpouštědla a činidla v organické syntéze	366
13.1	Čištění nejpoužívanějších organických rozpouštědel	366
13.1.1	Petrolether, benzin	367
13.1.2	Cyklohexan, dekalin	368
13.1.3	Benzen, toluen, xylen	368
13.1.4	Chlorované uhlcovodíky	368
13.1.5	Alkoholy	369
13.1.6	Ethery	372
13.1.7	Ketony, kyseliny a estery	374
13.1.8	Dusikatá rozpouštědla	375
13.1.9	Rozpouštědla obsahující síru nebo fosfor	377
13.2	Návody k preparacím činidel	377
13.2.1	13-1 Příprava triisopropoxidu (isopropylalkoholátu) hlinitého	378
13.2.2	13-2 Příprava terc.butoxidu (terc.butylalkoholátu) hlinitého	378
13.2.3	13-3 Příprava amoniaku	379
13.2.4	13-4 Příprava amidu sodného	379
13.2.5	13-5 Příprava hydruátu hydrazinu	380
13.2.6	13-6 Příprava různých forem sodiku	380
13.2.7	13-7 Příprava amalgamu	381
13.2.8	13-8 Příprava diboranu	381
13.2.9	13-9 Příprava chloridu mědného, bromidu mědného, kyanidu mědného	382
13.2.10	13-10 Příprava kyanidu zinečnatého	383
13.2.11	13-11 Příprava, resp. čištění AlCl ₃ , BF ₃ , PBr ₃ , SO ₃ , SO ₂ Cl ₂ a SOCl ₂	383

13-12	Příprava plynného chlorovodíku, bromovodíku a jodovodíku	384
13-13	Příprava kyanovodíku a sirovodíku	385
13-14	Příprava a čištění některých anorganických kyselin	386
13-15	Čištění dimethylsulfátu a diethylsulfátu	387
13-16	Příprava chloru, bromu a chloridu jodného	387
13-17	Formaldehyd	388
13-18	Urotropin (hexamethylentetramin)	388
13-19	Příprava N-bromsukcinimidu	388
13-20	Příprava peroxidu vodíku	389
13-21	Příprava dibenzoylperoxidu	389
13-22	Příprava kyseliny peroxybenzoové	390
13-23	Příprava některých hydrogeneračních katalyzátorů	390
13-24	Příprava a čištění některých plynů	392
14	Práce s literaturou a dokumentace	393
14.1	Postup získávání informací před syntézou	393
14.1.1	Primární zdroje informací	395
14.1.2	Sekundární zdroje	396
14.1.3	Obvyklý postup při literární rešerší k dané organické sloučenině	406
14.2	Dokumentace vlastní syntetické práce	406
15	Tabulky organických syntéz	409
16	Pravidla bezpečné práce v laboratoři	568
16.1	Obecné zásady chování v laboratoři	568
16.2	Reakce a operace spojené s rizikem výbuchu a požáru	570
16.3	Nebezpečná laboratorní činidla	576
16.4	Jedovaté chemikálie	577
16.5	Nebezpečí při používání elektrického proudu a silných zdrojů záření	583
16.6	První pomoc při nehodách	584
	Literatura	586
	Rejstřík	587