

Zakład Chemii Organicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Warszawska

ZADANIA TRENINGOWE Z CHEMII ORGANICZNEJ Dla studentów Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej

1. Narysuj wzory strukturalne i podaj nazwy systematyczne wszystkich węglowodorów o wzorach sumarycznych:
 - a) C_6H_{14} ,
 - b) C_5H_{10} ,
 - c) C_4H_6 .
2. Sprawdź, które z podanych nazw węglowodorów są prawidłowe, a w przypadku nazw błędnych podaj poprawne:
 - a) 3-etylo-2,4,4-trimetyloheptan,
 - b) 4-etylo-2,6,6-trimetyloheptan,
 - c) 3-etylo-6-propylo-4-okten,
 - d) 2-metylopent-3-en,
 - e) 3-(1,1-dimetyloetylo)heptan,
 - f) 3-(2-etylobutylo)heksan,
 - g) 2-etyloheks-4-en,
 - h) *trans*-1-metylo-4-chlorocyklopentan.
3. Który ze związków w wymienionych parach związków będzie miał wyższą temperaturę wrzenia? Odpowiedź uzasadnij.
 - a) pentan czy heptan,
 - b) oktan czy 2,2,3-trimetylopentan,
 - c) but-2-yn czy pent-2-yn,
 - d) cykloheksan czy cyklopentan,
 - e) 3-metylobut-1-en czy 4-metylopent-1-en,
 - f) cyklobutan czy metylocyklobutan.
4. W mieszaninie poreakcyjnej reakcji chlorowania metanu [wobec promieniowania ultrafioletowego ($h\nu$)] stwierdzono obecność niewielkiej ilości chlorku etylu. Wyjaśnij, w jaki sposób ten związek powstaje.
5. Posługując się wzorami Newmana narysuj wszystkie konformacje różniące się energią. Wskaż, którym konformacjom odpowiadają minima energetyczne, a którym maksima. Wymień czynniki, jakie decydują o energii wewnętrznej konformerów.
 - a. 1-bromobutanu (wynikające z obrotu wokół wiązania C1 - C2),
 - b. 2-metylobutanu (wynikające z obrotu dookoła wiązania C2 - C3).
6. Równomolową mieszaninę izopentanu (2-metylobutanu) i chloru poddano działaniu promieniowania ultrafioletowego ($h\nu$). Wiedząc, że względna reaktywność 1°, 2° i 3°

rzędowych atomów wodoru wynosi odpowiednio 1 : 3,8 : 5, oblicz procentową zawartość poszczególnych monochloropochodnych możliwych do otrzymania. Podaj ich wzory i nazwy. Przedstaw mechanizm reakcji, wskazując etap decydujący o szybkości procesu.

7. Podaj skład mieszaniny produktów reakcji rodnikowego monobromowania izopentanu (w obecności promieniowania ultrafioletowego ($h\nu$) i w temp. 125°C) przyjmując, że względna reaktywność 1°, 2° i 3° rzędowych atomów wodoru wynosi odpowiednio 1 : 82 : 1600.
8. Podaj wzory i nazwy wszystkich izomerycznych cykloalkanów o wzorze sumarycznym C_6H_{12} . Które spośród nich wykazują izomerię geometryczną? Narysuj wzory tych izomerów. Które spośród nich są chiralne? Narysuj wzory enancjomerów.
9. Narysuj wzory przestrzenne następujących związków:
- (*E*)-but-2-en,
 - (*Z*)-but-2-en,
 - (*Z*)-2-fenylbut-2-en,
 - (*E*)-1-fenylpropen,
 - (*E*)-2,5-dibromo-3-etylopent-2-en,
 - (*Z*)-penta-1,3-dien,
 - (*E*)-penta-1,3-dien,
 - penta-2,3-dien,
 - cis*-1,2-dimetylocykloheksan,
 - trans*-1,2-dimetylocykloheksan,
 - cis*-1-*tert*-butylo-4-metylocykloheksan
 - trans*-1-*tert*-butylo-4-metylocykloheksan,
 - (*S*)-3-metyloheksan,
 - (2*S*,3*R*)-dichlorobutan.
10. Podaj wzory i nazwy alkenów, które w wyniku ozonolizy dają następujące produkty:
- HCHO i $CH_3C(O)CH_3$,
 - cyklopentanon,
 - $C_2H_5C(O)CH_3$,
 - $OHC-(CH_2)_4-CHO$,
 - $OHC-CH_2-CHO$,
 - $CH_3C(O)(CH_2)_3COCH_3$.

Podaj wzory produktów, jakie powstaną po utlenieniu tych alkenów za pomocą $KMnO_4$ aq w podwyższonej temperaturze.

11. Z propenu otrzymaj następujące związki:
- propano-1,2-diol,
 - 2-chloropropan,
 - 1-bromopropan,
 - 3-bromopropen,
 - 1-bromo-2-chloropropan,

- f. propan-1-ol,
- g. propan-2-ol,
- h. 1,2-dibromopropan,
- i. propyn,
- j. 1-chloropropan-2-ol.

12. Wyjaśnij regioselektywność reakcji prop-1-enu z następującymi reagentami:

- a. HBr (środowisko polarne),
- b. Br₂ w obecności nadtlenu [(RO)₂],
- c. NBS w obecności nadtlenu [(RO)₂],
- d. Br₂/H₂O (nadmiar),
- e. Cl₂,
- f. [BH₃], a następnie H₂O₂/NaOH.

Rozważ mechanizmy tych reakcji.

13. Ile izomerycznych produktów otrzymuje się w reakcji addycji Br₂ (w środowisku polarnym) do 1,2-dimetylocyklopentenu? Narysuj wzory przestrzenne tych produktów. Czy otrzymane związki są enancjomerami czy diastereoizomerami? Czy mieszanina produktów wykazuje czynność optyczną? Odpowiedź uzasadnij.

14. Podaj wzory i nazwy produktów reakcji 1-metylocyklopentenu z następującymi reagentami:

- a. HBr stęż.,
- b. D₂/Pt,
- c. Cl₂ w CCl₄,
- d. Br₂/H₂O (nadmiar),
- e. H₂O/H₂SO₄ (katalizator),
- f. [BH₃], a następnie H₂O₂/NaOH,
- g. KMnO₄ (w temperaturze 0° - 5°C).

Określ regio- i stereoselektywność każdej z tych reakcji.

15. Dane są trzy związki: **A**, **B** i **C** o wzorze sumarycznym C₅H₁₀. Podaj budowę tych związków na podstawie poniższych informacji:

- a. **A** jest związkiem cyklicznym i ulega reakcji z Br₂ dając 1,3-dibromopentan jako jeden z produktów,
- b. **B** odbarwia wodę bromową i wykazuje izomerię geometryczną,
- c. **C** w wyniku utleniania za pomocą KMnO₄ w podwyższonej temperaturze daje kwas butanowy (CH₃CH₂CH₂COOH) jako jeden z produktów reakcji.

16. Trzy izomery strukturalne **A**, **B** i **C** o wzorze sumarycznym C₆H₁₀ dają taki sam produkt redukcji wodorem wobec platyny. W wyniku ozonolizy związku **A** otrzymuje się produkt o podanej budowie: CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CHO (5-oksoheksanal). Związek **B** wykazuje izomerię optyczną. Związki **A** i **C** dają taki sam produkt reakcji z HBr w środowisku

polarnym. Podaj wzory strukturalne związków **A**, **B** i **C** oraz napisz schematy wszystkich reakcji wymienionych w zadaniu.

17. Zaproponuj syntezy następujących związków ze wskazanych substratów, podając reagenty, warunki reakcji oraz wzory i nazwy związków powstających w kolejnych etapach:

- acetonu z propenu,
- acetonu z 2,3-dimetylobut-2-enu,
- butan-1-olu z but-1-enu,
- 2-metylopropan-1-olu z 2-metylopropanu (izobutanu),
- 1,3-dibromo-2-metylopropanu z izobutanu,
- 1-chloro-2-metylopropan-2-olu z izobutanu,
- cis*-cykloheksano-1,2-diolu z cykloheksanolu,
- trans*-2-metylocykloheksanolu z 1-metylocykloheksanolu,
- 3-bromocykloheksenu z cykloheksanolu.

18. Podaj wzory strukturalne izomerycznych węglowodorów **A**, **B** i **C** o wzorze C_6H_{10} na podstawie następujących informacji:

- związki **A** i **B** przyłączają 2 mole, a związek **C** przyłącza 1 mol bromu,
- związki **A** i **B** ulegają redukcji wodorem wobec Pt dając ten sam alkan o wzorze sumarycznym C_6H_{14} ,
- związek **A** reaguje z Na w ciekłym amoniaku dając produkt o wzorze sumarycznym C_6H_{12} , z którego po ozonolizie otrzymuje się aldehyd propionowy (CH_3CH_2CHO),
- związek **B** strąca osad z amoniakalnego roztworu soli Cu(I),
- ozonoliza związku **C** prowadzi do $CH_3C(O)(CH_2)_3CHO$.

Napisz schematy wszystkich wymienionych reakcji.

19. Zaznacz gwiazdką (*) asymetryczne atomy węgla w niżej podanych związkach:

- $(CH_3)_2CHCH(OH)CH(CH_3)_2$,
- $HO_2CCH(OH)CH_2CO_2H$,
- $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_3$,
- $BrCH_2CH(OH)CH(Cl)CH_3$,
- $CH_3CH(OH)CH(OH)CH_2CH_3$,
- f) $CH_2=CHCH(OH)CH_2CH_3$,
- g) $CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$.

20. Które z alkoholi o podanym poniżej wzorze sumarycznym wykazują izomerię optyczną (enancjomerię):

- C_4H_9OH
- $C_5H_{11}OH$

Narysuj wzory przestrzenne enancjomerów tych alkoholi.

21. Uszereguj według malejącego pierwszeństwa następujące grupy funkcyjne:

- a. $-\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{OCH}_2\text{Br}$, $-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$;
 b. $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{OCH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$.
22. Której z dwu grup funkcyjnych w podanych poniżej parach przysługuje pierwszeństwo:
- $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ czy $-\text{CH}=\text{CH}_2$,
 - $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ czy $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$,
 - $-\text{CN}$ czy $-\text{CH}_2\text{OH}$,
 - $-\text{CH}_2\text{OH}$ czy $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$,
 - $-\text{CO}_2\text{H}$ czy $-\text{CO}_2\text{CH}_3$,
 - $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ czy $-\text{C}_6\text{H}_5$,
 - $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ czy cyklopentyl.
23. Dla każdego z poniższych związków wykonaj następujące polecenia:
- narysuj wzory przestrzenne wszystkich możliwych stereoizomerów zawierających jeden węgiel asymetryczny lub wzory Fischera związków zawierających dwa lub więcej asymetrycznych atomów,
 - określ konfigurację absolutną centrów chiralności,
 - określ relacje stereochemiczne pomiędzy izomerami tego samego związku,
 - wskaż, które z tych stereoizomerów są optycznie nieczynne.
 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{OH}$,
 - $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$,
 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_3$,
 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$,
 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$.
24. Podaj wzory i nazwy produktów addycji 1 mola Br_2 i 1 mola HBr do heksa-2,4-dienu. Wyjaśnij przebieg obu reakcji.
25. Napisz schematy reakcji Dielsa-Aldera, w których substratami są następujące związki oraz podaj nazwy produktów:
- 2,3-dimetylobuta-1,3-dien + cyklopenten,
 - buta-1,3-dien + propyn,
 - 2,3-dimetylobuta-1,3-dien + etylen,
 - buta-1,3-dien + 2-metylobut-2-en,
 - 2-metylobuta-1,3-dien + but-2-yn.
26. Każda z wymienionych niżej nazw może być zastosowana do większej liczby związków. W każdym przypadku narysuj i nazwij dwa wzory strukturalne, które pasują do podanego opisu;
- metyloheptan,
 - trans*-dimetylocyklopentan,
 - 1,2-dimetylocyklopropan,
 - (*Z*)-heksen,
 - pent-2-en,

- f. 2-chlorobutan,
- g. 3,4-dibromoheksan,
- h. chlorotoluen,
- i. butanol,
- j. pentanon,
- k. hydroksybutanal,
- l. 2-hydroksypropanal.

27. Niżej wymienione podstawniki podziel na:

- a. aktywujące i dezaktywujące pierścień aromatyczny na podstawienie elektrofilowe
- b. 2) kierujące w *orto/para* i kierujące w *meta*.

- $-\text{NO}_2$,
- $-\text{CH}_3$,
- $-\text{CHO}$,
- $-\text{COOH}$,
- $-\text{OCH}_3$,
- $-\text{COOCH}_3$,
- $-\text{OCOCH}_3$,
- $-\text{Cl}$,
- $-\text{CCl}_3$,
- $-\text{OH}$,
- $-\text{NHCOCH}_3$,
- $-\text{Br}$,
- $-\text{C}\equiv\text{N}$,
- $-\text{SO}_3\text{H}$,
- $-\text{F}$,
- $-\text{[N(CH}_3)_3]^+$,
- $-\text{NH}_2$,
- $-\text{CH}_2\text{CH}_3$.

28. Wskaż główny (główne) produkt(y) następujących reakcji:

- a) toluen + chlorek acetylu (CH_3COCl) + 1,1 mola AlCl_3 ,
- b) chlorobenzen + 1-chloro-2-metylopropan + AlCl_3 ,
- c) nitrobenzen + Br_2 + Fe ,
- d) acetanilid [$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC(O)CH}_3$] + mieszanina nitrująca,
- e) acetofenon [$\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)CH}_3$] + mieszanina nitrująca.

Przedstaw mechanizm każdej z tych reakcji, podając sposób powstawania elektrofila oraz uzasadnij regioselektywność reakcji na podstawie porównania trwałości kompleksów σ .

29. Wskaż główny (główne) produkt(y) reakcji nitrowania następujących związków oraz uzasadnij regioselektywność tych reakcji na podstawie porównania trwałości kompleksów σ .

- a) *p*-bromonitrobenzenu,

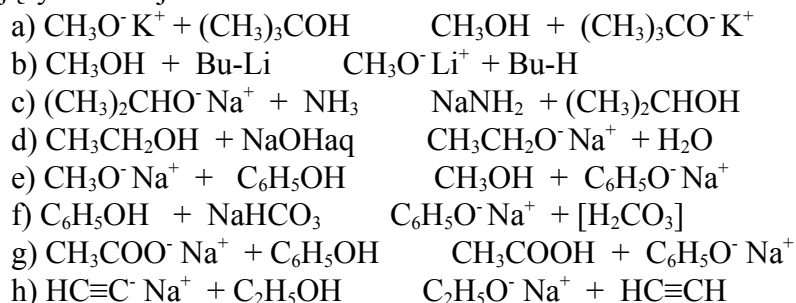
- b) kwas *p*-bromobenzoowego,
 c) *o*-nitrometoksybenzenu,
 d) *p*-metyloacetofenonu,
 e) kwasu *m*-nitrobenzoowego.
30. Podaj, jakie substraty należy zastosować w reakcji acylowania Friedla-Craftsa, aby otrzymać następujące ketony; napisz schematy tych reakcji.
- keton benzylo-fenylo-
 - 4-chlorobenzofenon [keton (*p*-chlorofenylo)-fenylo-],
 - 3-nitrobenzofenon,
 - 3,5-dimetylobenzofenon,
 - keton (*p*-fluorofenylo)-cykloheksylo-
31. Zaproponuj syntezę następujących związków dysponując benzenem, toluenem oraz innymi niezbędnymi reagentami organicznymi (zawierającymi nie więcej niż trzy atomy węgla w cząsteczce) oraz dowolnymi reagentami nieorganicznymi; podaj wzory i nazwy związków powstających w kolejnych etapach.
- p*-bromonitrobenzenu,
 - m*-bromonitrobenzenu,
 - kwasu *p*-nitrobenzoowego,
 - kwasu *m*-nitrobenzoowego,
 - kwasu 2-bromo-4-nitrobenzoowego,
 - kwasu 4-chloro-3-nitrobenzoowego,
 - 2,4-dinitrochlorobenzenu,
 - 2-chloro-4-nitroizopropylbenzenu,
 - m*-nitroacetofenonu,
 - 4-metylo-3-nitroacetofenonu,
 - p*-etyloacetofenonu,
 - kwasu *p*-izopropylbenzenosulfonowego,
 - p*-nitropropylbenzenu,
 - m*-nitropropylbenzenu,
 - p*-propyloacetofenonu,
 - chlorku *p*-bromobenzylu,
 - difenyloetanu,
 - 1-bromo-1-fenyloetanu,
 - 1-bromo-2-fenyloetanu,
 - 2-fenylopropenu,
 - kwasu *p-tert*-butylbenzoowego.
32. Przedstaw mechanizmy następujących reakcji posługując się wzorami przestrzennymi:
- (*R*)-2-bromopentan + CH₃OH (nadmiar, Δt),
 - (*S*)-2-bromopentan + NaCN (w DMSO),
 - 3-bromopentan + KOH/etanol, Δt.
- Czy produkty uzyskane w tych reakcjach wykazują optyczną czynność?

- 33.** Podaj produkty następujących reakcji:
- 1-chloro-4-fluorobutan + NaOH_{aq} (nadmiar),
 - 2,5-dibromo-2-metylopentan + metanol (Δt),
 - 2,5-dibromo-2-metylopentan + metanolan sodu/metanol (2 mole),
 - 1,4-dichlorobut-1-en + cyjanek sodu (nadmiar)/DMSO,
 - 1-bromo-1-(*p*-bromofenylo)butan + octan sodu (nadmiar)/DMSO,
- 34.** Napisz schematy poniższych reakcji oraz podaj nazwy produktów. Podaj również nazwy mechanizmów każdej z tych reakcji oraz budowę przestrzenną produktów uzyskiwanych w reakcjach: **a), g), j)**.
- (*R*)-2-chloro-2-fenylobutan + H₂O (nadmiar),
 - m*-chloroetylobenzen + NaOH_{aq} (Δt , Δp),
 - 1-bromobut-2-en + NaCN (w DMSO),
 - 2-iodo-propan + acetylenek sodu/ciekły amoniak
 - 2-bromo-2-metylopentan + NaOH_{aq},
 - jodek metylu + *tert*-butoksylian sodu,
 - (*S*)-pentan-2-olan sodu + bromek metylu,
 - 3-chloro-1-fenylopropen + CH₃OH (nadmiar, Δt),
 - 1,4-dibromo-1-buten + C₂H₅ONa (w DMSO),
- 35.** Podaj budowę przestrzenną i nazwy produktów następujących reakcji. Posługując się wzorami przestrzennymi przedstaw mechanizmy tych reakcji.
- 1-bromo-2-fenylopropan + KOH w etanolu (Δt),
 - 3-bromopentan + KOH w etanolu (Δt).
- Jaka zależność strukturalna występuje pomiędzy produktami reakcji **a)** i **b)**?
- 36.** Napisz schematy reakcji bromku etylomagnezowego z następującymi reagentami:
- propyn,
 - D₂O,
 - etanol,
 - kwas octowy,
 - fenol,
 - metyloamina (CH₃NH₂).
- 37.** Napisz schematy następujących reakcji oraz podaj nazwy ich produktów:
- bromek fenylomagnezowy + (1) aldehyd mrówkowy, (2) H₃O⁺,
 - jodek etylomagnezowy (2 mole) + (1) octan etylu, (2) H₃O⁺,
 - chlorek benzylomagnezowy + (1) 2-butanon, (2) H₃O⁺,
 - bromek propylomagnezowy + (1) benzaldehyd, (2) H₃O⁺,
 - jodek etylomagnezowy + (1) benzonitryl (C₆H₅C≡N), (2) H₃O⁺, Δt ,
 - bromek benzylomagnezowy + (1) CO₂, (2) H₃O⁺,
 - bromek fenylomagnezowy + (1) tlenek etylenu, (2) H₃O⁺,
 - bromek izopropylomagnezowy + (1) 1,2-epoksypropan, (2) H₃O⁺.

38. Podaj **różne możliwości** wykonania syntez następujących związków wykorzystując odczynniki Grignarda.
- 2-fenylobutan-2-olu,
 - 3-fenylo-pentan-3-olu,
 - butan-1-olu,
 - kwasu 2,2-dimetylopropanowego,
 - 4-fenylobutan-2-olu,
 - 1-fenylopropan-1-onu [$C_6H_5C(O)CH_2CH_3$].
39. Zaproponuj syntezы następujących związków ze wskazanych substratów; podaj reagenty i warunki reakcji oraz wzory i nazwy produktów powstających w kolejnych etapach tych syntez.
- kwasu fenylloctowego ($C_6H_5CH_2COOH$) z toluenu,
 - kwasu 3-fenylopropanowego ($C_6H_5CH_2CH_2COOH$) ze styrenu ($C_6H_5CH=CH_2$),
 - kwasu *p*-metylobenzoowego z toluenu,
 - kwasu 3-metylobutanowego [$(CH_3)_2CHCH_2COOH$] z alkoholu *tert*-butylowego,
 - oktan-4-onu z 1-butanolu,
 - oktan-4-onu z 1-propanolu,
 - heptan-4-onu z propan-1-olu,
 - 1-fenylo-propan-2-onu z toluenu i acetonitrylu ($CH_3C\equiv N$),
 - 3-fenylopropanalu ($C_6H_5CH_2CH_2CHO$) ze styrenu [patrz p. (h)] i aldehydu mrówkowego (HCHO).
40. Podaj wzory i nazwy produktów podanych niżej reakcji lub zaznacz, że dana reakcja nie zachodzi.
- benzoesan etylu + $LiAlH_4$ (THF),
 - alkohol benzyłowy + CrO_3 (pirydyna, CH_2Cl_2),
 - 2-pentanon + CrO_3 , H_3O^+ ,
 - butanal + $NaBH_4$,
 - 2-butanol + CrO_3 , H_3O^+ ,
 - 1-butanol + $KMnO_4$ aq (Δ),
 - propanian etylu ($CH_3CH_2COOC_2H_5$) + $NaBH_4$,
 - tert*-butanol + HCl stęż.,
 - fenol + bezwodnik octowy,
 - alkohol benzyłowy + chlorek benzoilu.
41. Następujące związki uszereguj zgodnie z ich rosnącą kwasowością:
- 1-butanol,
 - 1-buten,
 - but-1-yn,
 - 2-metylopropan-2-ol,
 - 2-chloroetanol ($pK_a \approx 14,3$),
 - fenol,
 - p*-nitrofenol,
 - p*-metylofenol,

- i. kwas octowy,
- j. woda.

42. Zaznacz (strzałką \rightarrow lub \leftarrow), w którą stronę są przesunięte stany równowagi w następujących reakcjach:



Wartości pK_a : CH_3OH 15,5; $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ 17,1; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ~16;
 $(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$ 18; $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 25; NH_3 35;
 Bu-H ~50; $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 9,9; CH_3COOH 4,8;
 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 6,4.

43. Który z pary wymienionych związków będzie miał wyższą temperaturę wrzenia? Uzasadnij;

- a. butan-1-ol czy propana-1-ol,
- b. pentan-1-ol czy pentanal,
- c. eter butylowo-propylowy czy heptan-1-ol,
- d. butan-2-ol czy butan-2-on,
- e. etanol czy kwas octowy,
- f. cykloheksanol czy cykloheksanon,
- g. benzen czy toluen

44. Dysponując benzenem, toluenem oraz innymi niezbędnymi reagentami alifatycznymi i nieorganicznymi otrzymaj następujące związki; napisz schematy wszystkich etapów tych syntez.

- a. anizol (metoksybenzen),
- b. 4-bromoanizol,
- c. octan fenylu,
- d. benzoesan fenylu,
- e. kwas *p*-hydroksybenzenosulfonowy,
- f. *p*-izopropylofenol,
- g. eter benzyloво-fenylowy ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$),
- h. *o*-hydroksyacetofenon
- i. *p*-hydroksyacetofenon,
- j. 2,4-dinitroetoksybenzen,
- k. kwas salicylowy.

45. Każdy z niżej podanych eterów otrzymaj z odpowiednich alkoholi (fenoli):

- a. eter butylowo-pentylowy,
 - b. eter *tert*-butylowo-butylowy,
 - c. eter fenylowo-metylowy (anizol),
 - d. eter butylowo-*sec*-butylowy.
- Podaj nazwy i wzory substratów oraz warunki reakcji.

46. Narysuj wzory przestrzenne (konformacje krzesłowe) produktów reakcji 1-metylocykloheksenu z następującymi reagentami:
- a. (1). $[\text{BH}_3]$, (2). $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$,
 - b. (1). MCPBA, (2). CH_3ONa , a następnie H^+ ,
 - c. (1). MCPBA, (2). $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}^+$,
 - d. (1). MCPBA, (2). NaOH aq ,
 - e. KMnO_4aq , 0°C .

Które z tych produktów są chiralne?

47. Narysuj wzory strukturalne i/lub podaj nazwy następujących związków:

- a. $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,
- b. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$,
- c. $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$,
- d. *trans*-3-chlorocyklopentanokarboaldehyd,
- e. (*E*)-3-metylo-3-heksenal,
- f. kwas *cis*-2-metanoilocykloheksanokarboksylowy,
- g. $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$,
- h. $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CHO}$,
- i. 3-oksobutanal,
- j. cykloheksen-2-on,
- k. 2,2-dimetylocyklopentanon,
- l. 3-hydroksybutanal,
- m. *p*-chloropropiofenon,
- n. 3-metylo-4'-nitrobenzofenon,
- o. 2-etanoilonaftalen,
- p. 1-acetylonaftalen.

48. Podaj wzory i nazwy produktów uzyskiwanych w wyniku ozonolizy (a następnie hydrolizy wobec Zn) poniższych związków - napisz schematy tych reakcji:

- a. 1-pentenu,
- b. cykloheksenu,
- c. cykloheksa-1,4-dienu,
- d. 1,2-difenyloetylenu,
- e. 1-etylo-2-fenylocyklopentenu.

49. Podaj wzory i nazwy produktów następujących reakcji oraz przedstaw mechanizmy tych reakcji:

- a. cyklopentanon + CH_3OH (nadmiar, kat. H^+),
- b. 1,1-dimetoksycyklopentan + H_2O (nadmiar, kat. H^+),

- c. cyklopentanon + HCN (kat. CN^-),
- d. aldehyd fenylooctowy + NaHSO_3 aq,
- e. benzaldehyd + benzyloamina (kat. H^+),
- f. keton fenylowo-metylowy + glikol etylenowy/kat. H_2SO_4 .

50. Napisz schematy oraz podaj nazwy produktów następujących reakcji:

- a) benzaldehyd + hydroksyloamina (kat. H^+),
- b) aceton + pentano-1,2-diol (kat. H^+),
- c) cykloheksanon + cykloheksyloamina (kat. H^+),
- d) cyklopentanon + Br_2 (kat. H^+),
- e) 3,3-dimetylobutan-2-on + 3 mole I_2 + NaOH (nadmiar),
- f) 4-oksobutanian etylu + NaBH_4 ,
- g) 3-metylobutano-1,3-diol + CrO_3 (pirydyna, HCl , CH_2Cl_2),
- h) 2,2-dimetylopropanal + NaOH (50%, Δt).

51. Jakich odczynników należy użyć w celu przeprowadzenia następujących przekształceń? Napisz równania odpowiednich reakcji (syntezy mogą być kilkuetapowe).

- a) 2-etylo-1-butanol \rightarrow 2-etylobutanal,
- b) 2,5-dimetyloheks-3-en \rightarrow 2,5-dimetyloheksan-3-on,
- c) 1-metylocyklopenten \rightarrow 5-oksoheksanal,
- d) cykloheks-2-en-1-ol \rightarrow 2-cykloheksenon,
- e) toluen \rightarrow aldehyd *p*-bromobenzoesowy;
- f) *m*-nitropropiofenon \rightarrow *m*-nitropropylobenzen,
- g) cykloheks-2-enon \rightarrow cykloheks-2-enol,
- h) propenal (akroleina) \rightarrow 2,3-dihydroksypropanal (aldehyd glicerynowy),
- i) aldehyd benzoesowy \rightarrow 2-amino-1-fenyletanol,
- j) toluen \rightarrow 4-nitro-4'-metylobenzofenon.

52. Zaproponuj syntezy następujących związków wykorzystując w nich reakcję Wittiga oraz niezbędne odczynniki. Napisz równania kolejnych etapów poszczególnych syntez.

- a) 3-metylohept-3-enu,
- b) metylenocykloheksanu,
- c) 1,4-difenylobuta-1,3-dienu,
- d) 1-fenyl-3-metylobuta-1,3-dienu,
- e) okta-1,7-dienu,
- f) cykloheksylidenocykloheksanu.

Substraty potrzebne w tych syntezach należy wybrać spośród niżej wymienionych związków:

benzaldehyd,	1-butanol,	cykloheksen,
aceton,	jodek metylu,	etylen,
trifenylofosfina,	butylolit.	

53. Podaj wzory produktów (lub substratów) uzyskiwanych (lub stosowanych) w poniższych reakcjach **kondensacji aldolowej** zachodzących wobec NaOH aq.

- a) cykloheksanokarboaldehyd \rightarrow produkt **A**

- b) butanal + metanal \rightarrow produkt **B** \rightarrow produkt **C** + H₂O
 c) aldehyd izomasłowy \rightarrow produkt **D**
 d) 2-fenylopropanal \rightarrow produkt **E** \rightarrow produkt **F** + H₂O
 e) aldehyd octowy + 3 mole **G** \rightarrow (HOCH₂)₃CCHO
 f) **J** + **K** \rightarrow produkt **L** \rightarrow C₆H₅CH=CHCOC₆H₅ + H₂O
 g) benzaldehyd + pentan-3-on \rightarrow produkt **M** \rightarrow produkt **N** + H₂O

Przedstaw mechanizm obu etapów reakcji (g).

54. Następujące związki dikarbonylowe ulegają wewnątrzcząsteczkowej kondensacji aldolowej z utworzeniem pięcioczłonowego pierścienia. Podaj przebieg tych reakcji oraz postaraj się podać nazwy powstających produktów:
- heksanodial,
 - 1-fenylopentano-1,4-dion,
 - oktano-2,7-dion,
 - heksano-2,5-dion,
 - 2-(2-oksoheksylo)cyklopentanon.
55. Narysuj wzory strukturalne następujących związków:
- 3-metylobutanonitryl,
 - cykloheksanokarboaldehyd,
 - cyjanoetanian etylu,
 - chlorek propenoilu,
 - chlorek 2-metylopropanoilu,
 - N*-metylopropanoamid,
 - bezwodnik butanodiowy (bursztynowy),
 - bezwodnik 2-butenodiowy (maleinowy),
 - pentanian 3-metylobutyłu,
 - 3-oksobutanian etylu (acetylooctan etylu),
 - N*-etylo-*N*-metylopropanoamid,
 - kwas 2-propenokarboksylowy (akrylowy),
 - bezwodnik ftalowy,
 - ftalimid,
 - N*-fenyloacetamid (acetanilid),
 - cykloheksanokarboksylan etylu.

56. Zaznacz strzałką (\rightarrow lub \leftarrow), w którą stronę zachodzą następujące reakcje:

- | | |
|---|---|
| a) C ₆ H ₅ COOH + C ₂ H ₅ ONa | C ₆ H ₅ COONa + C ₂ H ₅ OH |
| b) C ₆ H ₅ ONa + C ₂ H ₅ OH | C ₆ H ₅ OH + C ₂ H ₅ ONa |
| c) CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH + NaOH aq | CH ₃ CH ₂ CH ₂ ONa + H ₂ O |
| d) C ₆ H ₅ COOH + NaHCO ₃ | C ₆ H ₅ COONa + [H ₂ CO ₃] |
| e) C ₂ H ₅ OH + NaBr | C ₂ H ₅ ONa + HBr |
| f) C ₆ H ₅ OH + NaHCO ₃ | C ₆ H ₅ ONa + [H ₂ CO ₃] |
| g) C ₆ H ₅ OH + CH ₃ COONa | C ₆ H ₅ ONa + CH ₃ COOH |

57. Wychodząc z but-1-enu jako jedynego substratu organicznego otrzymaj:
- kwas propanowy,
 - kwas butanowy,
 - kwas 2-metylobutanowy,
 - kwas 2-hydroksybutanowy,
 - kwas pentanowy.
58. Podaj, jakie reakcje należy przeprowadzić, aby z kwasu benzoowego otrzymać następujące związki:
- alkohol benzyłowy,
 - chlorek benzoilu,
 - benzaldehyd,
 - benzamid,
 - benzonieryl,
 - benzyloaminę,
 - anilinę,
 - N*-metylobenzamid,
 - benzoesan fenylu,
 - N*-fenylobeznamid (*N*-benzoiloanilinę),
 - dibenzyloaminę.

Napisz schematy tych reakcji. (Wcześniej otrzymane związki można stosować jako substraty w kolejnych syntezach.)

59. Mając do dyspozycji kwas fenylloctowy oraz inne reagenty organiczne zawierające co najwyżej dwa atomy węgla w cząsteczce otrzymaj:
- kwasy 3-fenyllopropanowy,
 - fenyloetanal,
 - 2-fenylloetyloaminę,
 - N*-benzyloanilinę,
 - 1-fenyllobutan-2-on,
 - bezwodnik etanowo-fenylloetanowy,
 - 1-fenyl-2-metylopropan-2-ol,
 - styren ($C_6H_5CH=CH_2$),
 - fenylloctan 2-fenylloetylu,
 - N*-etylo(2-fenylloetylo)aminę.
60. Podaj wzory i nazwy produktów następujących reakcji:
- bezwodnik propionowy + etanol,
 - benzoesan fenylu + NaOH aq (nadmiar),
 - chlorek benzoilu + anilina (wobec NaOH aq),
 - benzamid + NaOH aq (nadmiar, Δ),
 - propionian sodu + chlorek benzoilu,
 - bezwodnik octowy + fenolan sodu,
 - kwasy benzoowe + propan-1-ol (kat. H^+),

- h) cyjanek benzylu + H₂O/H₂SO₄, Δt,
- i) butanian etylu + H₂O (kat. H⁺),
- i) benzoesan metylu + butanol (nadmiar)/kat.H₂SO₄.

Przedstaw mechanizmy reakcji (b), (g) oraz (i).

61. Przedstaw mechanizmy następujących reakcji kondensacji Claisena:
- a) propanian etylu + etanolan sodu,
 - b) benzoesan etylu + pentan-3-on + etanolan sodu („krzyżowa” kondensacja Claisena).
62. Mieszaniny następujących związków poddano kondensacji Claisena zachodzącej wobec EtONa (1 mol).
- a) benzoesan etylu + propanian etylu,
 - b) benzoesan etylu + 1-fenylpropan-1-on,
 - c) mrówczan etylu + propanian etylu,
 - d) węglan dietylu [O=C(OC₂H₅)₂] + fenylloctan etylu
 - e) cykloheksanon + mrówczan etylu.

Wykonaj następujące polecenia:

- (1) podaj wzory produktów uzyskanych po zakwaszeniu mieszanin poreakcyjnych,
- (2) podaj wzory form tautomerycznych, w jakich występują produkty po zakwaszeniu mieszanin poreakcyjnych.

63. Podaj wzory reagentów (oznaczonych literami), jakie należy zastosować w niżej podanych syntezach:
- a) CH₂=CHCOOCH₃ + **A** → (C₂H₅)₂NCH₂CH₂COOCH₃
 - b) (CH₃)₂C=CHCOCH₃ + **B** → (CH₃)₂C(CN)CH₂COCH₃
 - c) (CH₃)₂C=CHCOCH₃ + **C** → (CH₃)₃CCH₂COCH₃
 - d) CH₂=CHCOOCH₃ + **D** → BrCH₂CH₂COOCH₃

64. Narysuj wzory lub podaj nazwy następujących związków:

- a) butyloamina,
- b) (*S*)-1-metylopropyloamina (*sec*-butyloamina),
- c) 1,1-dimetyloetyloamina (*tert*-butyloamina),
- d) *N*-etylo-*N*-metylobenzyloamina,
- e) [C₆H₅CH₂NH₂CH₃]⁺ Cl⁻,
- f) [C₆H₅NH₃]⁺ Cl⁻,
- g) [(C₂H₅)₂N(CH₃)₂]⁺ HSO₄⁻,
- h) (CH₃)₂NCH₂CH₂CH₂OH,
- i) [CH₃CH₂CH₂N(CH₃)₃]⁺ HO⁻.

65. Zaproponuj odpowiednią metodę otrzymania butyloaminy z następujących substratów:
- a) z propanolu,
 - b) z but-1-enu,
 - c) z butanoamidu,

- d) z butanal,
- e) z alkoholu butylowego,
- f) z 1-nitrobutanu,
- g) z butyronitrylu.

66. Podaj wzory i nazwy produktów reakcji benzyloaminy z następującymi reagentami - napisz równania tych reakcji:

- a) z HBr,
- b) z H_2SO_4 aq,
- c) z bezwodnikiem octowym, a następnie LiAlH_4 ,
- d) z acetonem wobec H^+ , a następnie LiAlH_4 ,
- e) z $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ wobec H^+ , a następnie LiAlH_4 ,
- f) z chlorkiem acetylu, a następnie LiAlH_4 ,
- g) z nadmiarem jodku metylu,
- h) z bromkiem metylomagnezowym,
- i) z 1,2-epoksypropanem,
- j) z $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ aq, 0°C - napisz równanie stechiometryczne reakcji.

67. Rozwiąż poprzednie zadanie stosując jako substrat anilinę zamiast benzyloaminy.

68. Uszereguj według wzrastającej zasadowości następujące aminy - odpowiedź uzasadnij:

- benzyloamina,
- anilina,
- *m*-chloroanilina,
- *m*-toluidyna,
- *m*-nitroanilina,
- 2,4-dinitroanilina.

69. Otrzymaj niżej podane związki ze wskazanych substratów:

- a) *N*-izopropylpentyloaminę z acetonu i pentyloaminy,
- b) dibenzyloaminę z toluenu,
- c) *N*-etylocykloheksyloaminę z cykloheksanolu i etanolu,
- d) 2,2-dimetylopropyloaminę z chlorku *tert*-butylu,
- e) benzyloaminę z benzenu,
- f) dibutyloaminę z 1-butanolu,
- g) pentyloaminę z 1-chlorobutanu,
- h) benzyloaminę z benzamidu

70. Napisz równania poniższych reakcji, podaj nazwy produktów lub zaznacz, że dana reakcja nie zachodzi:

- a) dietyloamina + cykloheksanon wobec H^+ ,
- b) anilina + aldehyd octowy,
- c) wodorosiarczan *p*-bromobenzenodiazoniowy + *N,N*-dimetyloanilina (0°C),
- d) 1-bromopentan + ftalimidek potasu, a następnie $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$, Δ t,

- e) bromek *p*-bromobenzylu + trimetyloamina,
- f) chlorek *p*-metylobenzenodiazoniowy + chlorobenzen,
- g) chlorek *p*-nitrobenzenodiazoniowy + *m*-krezol, pH 9,
- m) *N,N*-dimetyloanilina + $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$, 0°C ,
- n) anilina + Br_2 (nadmiar),

71. Z jakich amin aromatycznych (wykorzystując sole diazoniowe) można otrzymać wymienione związki:

- a) 1,3-dichlorobenzen,
- b) kwas *p*-fluoro-benzoowy,
- c) kwas *m*-jodobenzoowy,
- d) kwas *p*-jodobenzoowy,
- e) 1,3,5-tribromobenzen,
- f) 3,5-dibromotoluen,
- g) 2,6-dibromotoluen,
- h) *m*-nitrotoluen,
- i) *m*-nitrofenol,
- j) *m*-chlorobenzonitryl,
- k) *m*-fluorotoluen,
- l) *m*-krezol (*m*-metylofenol),
- m) *p*-bromobenzonitryl,
- n) *m*-chlorojodobenzen.

72. Podaj wzory i nazwy produktów następujących reakcji (o ile takie reakcje zachodzą):

- a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow$;
- b) $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NH} + \text{BuLi} \rightarrow$;
- c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{Cl}^- \rightarrow$;
- d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ \text{HSO}_4^- + \text{NH}_3 \rightarrow$;
- e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3 + \text{HCl aq} \rightarrow$;
- f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{MgI} \rightarrow$