

Zakład Chemii Organicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Warszawska

ZADANIA TRENINGOWE Z CHEMII ORGANICZNEJ B - zestaw I-szy

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-etenilo-6-propylo-4-okten, d) 2-metylo-3-penten, e) 3-(1,1-dimetyloetylo)heptan, f) 3-(2-etylobutylo)heksan, g) 2-etylo-4-heksen, h) 3,8-dimetylobicyklo[4.3.0]nonan.
3. W mieszaninie poreakcyjnej reakcji chlorowania metanu (wobec $h\nu$) stwierdzono obecność niewielkiej ilości chlorku etylu. Wyjaśnij sposób powstawania tego związku.
4. Posługując się wzorami Newmana narysuj wszystkie różniące się energią konformacje: a) dla 1-bromobutanu (wynikające z obrotu wokół wiązania C1 - C2) – podaj ich nazwy oraz wskaż konformację najbardziej i najmniej trwałą; b) dla 2-metylobutanu (wynikające z obrotu dookoła wiązania C2 - C3) – wskaż najbardziej i najmniej trwałą. Wymień czynniki, jakie decydują o energii wewnętrznej konformerów.
5. Równomolową mieszaninę izopentanu i chloru poddano działaniu światła UV . Wiedząc, że względna reaktywność wodorów 1^0 , 2^0 i 3^0 rzędowych wynosi 1 : 3,8 : 5, oblicz procentową zawartość poszczególnych monochloropochodnych możliwych do otrzymania. Podaj ich wzory i nazwy oraz przedstaw mechanizm reakcji, wskazując etap decydujący o szybkości procesu.
6. **A)** Porównaj regioselektywność reakcji rodnikowego bromowania (125^0C) izobutanu i 1,4-dimetylocykloheksanu przyjmując, że względna reaktywność wodorów 1^0 , 2^0 i 3^0 w obu reakcjach wynosi 1 : 82 : 1600.
B) Wyjaśnij, dlaczego w tej reakcji zarówno z 1,4-*cis*, jak i z 1,4-*trans*-dimetylocykloheksanu jako główny produkt uzyskuje się mieszaninę stereoizomerów 1-bromo-1,4-dimetylocykloheksanu o takim samym składzie. Narysuj wzory przestrzenne tych stereoizomerów oraz przedstaw inwersję pierścienia posługując się wzorami krzesłowymi.
7. 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.
8. Narysuj wzory perspektywiczne następujących związków: (*E*)-2-buten, (*Z*)-2-buten, (*Z*)-2-fenylobut-2-en, (*E*)-1-fenylopropen, (*E*)-2,5-dibromo-3-etylo-pent-2-en, (*Z*) i (*E*)-penta-1,3-dien, penta-2,3-dien, *cis*- i *trans*-1,2-dimetylocykloheksan, *cis*- i *trans*-1,3-dimetylo-cykloheksan, *cis*- i *trans*-1,4-dimetylocykloheksan
9. Określ budowę (wzory) alkenów na podstawie podanych produktów ich ozonolizy: a) $HCHO$ i CH_3COCH_3 , b) cyklopentanon, c) 2 $C_2H_5COCH_3$, d) $OHC-(CH_2)_4-CHO$,

e) 2 OHC-CH₂-CHO, f) CH₃CO(CH₂)₃COCH₃. Podaj wzory produktów, jakie powstaną po utlenieniu tych alkenów za pomocą KMnO₄ aq na gorąco.

10. Z propenu otrzymaj: a) 1,2-propanodiol, b) 2-bromopropan, c) 1-bromopropan, d) 3-bromopropen, e) 1,2,3-tribromopropan, f) propan-1-ol, g) propan-2-ol, h) 1,2-dibromopropan, i) propyn, j) heksan.

11. Wyjaśnij regioselektywność reakcji prop-1-enu z następującymi reagentami: a) HBr (środowisko polarne), b) HBr wobec (RO)₂, c) NBS wobec (RO)₂, d) [HOBr], e) Br₂ (wobec LiCl), f) [BH₃], a następnie H₂O₂ / HO⁻. Rozważ mechanizmy tych reakcji.

12. Ile izomerycznych produktów otrzymuje się w reakcji addycji HBr (w środowisku polarnym) do 1,2-dimetylocyklopentenu? Narysuj wzory przestrzenne tych produktów oraz wskaż enancjomery i diastereoizomery.

13. Podaj wzory i nazwy produktów reakcji 1-metylocyklopentenu z następującymi reagentami: a) HBr stęż., b) HBr wobec (RO)₂, c) Br₂ w CCl₄, d) Br₂ + H₂O(nadmiar), e) H₂O + H₂SO₄, f) [BH₃], a następnie H₂O₂/HO⁻, g) KMnO₄, (0⁰ - 5⁰C), h) D₂ / Pt. Określ regio- i stereoselektywność każdej z tych reakcji.

14. 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 na gorąco daje kwas butanowy (CH₃CH₂CH₂COOH) jako jeden z produktów reakcji.

15. Trzy izomery strukturalne A, B i C mają wzór sumaryczny C₆H₁₀ i dają taki sam produkt redukcji wodorem wobec platyny. W wyniku ozonolizy związku A otrzymuje się produkt o podanej budowie: CH₃COCH₂CH₂CH₂CHO (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.

16. Zaproponuj syntezę następujących węglowodorów ze wskazanych substratów, podając reagenty i warunki oraz wzory i nazwy związków powstających w kolejnych etapach: a) butan z acetylenu, b) butan z etylenu, c) heksan z etylenu i acetylenu, d) 3-heksyn z acetylenu, e) 2-heksyn z propenu, f) okt-3-yn z 1-butenu, g) (*E*) i (*Z*)-heks-3-en z acetylenu i etylenu, h) (*E*)-6-metylo-hept-3-en z alkenów C-4, i) 2-metylo-pent-1-en-4-yn z acetylenu i izobutanu, j) (*E*)-2,7-dimetylo-okta-1,4-dien z acetylenu i izobutanu, k) (*Z*-heksa)-1,4-dien z propynu. (Wcześniej otrzymane związki można stosować jako substraty w kolejnych syntezach.)

17. Podaj wzory produktów reakcji addycji wody wobec Hg²⁺ i H₂SO₄ do: a) 1-heksynu, b) 2-heksynu, c) heks-3-ynu.

18. Zaproponuj syntezę następujących związków ze wskazanych substratów, podając reagenty, warunki reakcji oraz wzory i nazwy związków powstających w kolejnych etapach: a) aceton z propenu, b) aceton z 2,3-dimetylo-but-2-enu, c) butan-1-ol z 1-butenu, d) 2-metylo-propan-1-ol z izobutanu, e) 1,3-dibromo-2-metylopropan z izobutanu, f) 4-metylo-pentan-2-on z

acetyleny i izobutanu, g) 1-chloro-2-metylo-propan-2-ol z izobutanu, h) *cis*-cykloheksano-1,2-diolu z cykloheksanolu, i) *trans*-2-metylocykloheksanolu z 1-metylocykloheksanolu, j) 3-bromocykloheksenu z cykloheksanolu.

19. Podaj wzory strukturalne izomerycznych węglowodorów A, B i C o wzorze C_6H_{10} na podstawie następujących informacji: 1) A i B przyłączają 2 mole, a C 1 mol bromu, 2) A i B ulegają redukcji wobec Pt dając ten sam alkan C_6H_{14} , 3) A reaguje z Na w ciekłym amoniaku dając produkt o wzorze C_6H_{12} , z którego po ozonolizie otrzymuje się aldehyd propionowy, 4) B strąca osad z amoniakalnego roztworu soli Cu (I), 5) ozonoliza C prowadzi do $CH_3CO(CH_2)_3CHO$. Napisz schematy wszystkich reakcji wymienionych reakcji.

20. Zaznacz gwiazdką *) asymetryczne atomy węgla w niżej podanych przykładach:
 a) $(CH_3)_2CHCH(OH)CH(CH_3)_2$, b) $HO_2CCH(OH)CH_2CO_2H$, c) $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_3$, d) $BrCH_2CH(OH)CH(Cl)CH_3$, e) $CH_3CH(OH)CH(OH)CH_2CH_3$, f) $CH_2=CHCH(OH)CH_2CH_3$, g) $CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$.

21. Które z alkoholi C_4H_9OH i $C_5H_{11}OH$ wykazują izomerię optyczną (enancjomerię)? Narysuj wzory przestrzenne enancjomerów.

23. Uszereguj według malejącego pierwszeństwa następujące grupy:

- a) $-CH_2Br$, $-CH_2C_6H_5$, $-OCH_2Br$, $-CH(OCH_3)_2$, $-OC(O)CH_3$, $-C(CH_3)_3$.
 b) $-CH_2OCH_3$, $-OC(CH_3)_3$, $-CN$, $-CH_2CH_2OH$, $-OCH_2OCH_3$, $-CH_2C(CH_3)_3$.

24. Któremu z dwóch podstawników przysługuje pierwszeństwo:

- a) $-CH(CH_3)_2$ czy $-CH=CH_2$, b) $-CH(CH_3)_2$ czy $-CH_2CH_2Cl$, c) $-CN$ czy $-CH_2OH$,
 d) $-CH_2OH$ czy $-CH_2CO_2H$, e) $-CO_2H$ czy $-CO_2CH_3$, f) $-C(CH_3)_3$ czy $-C_6H_5$, g) $-CH(C_2H_5)_2$ czy cyklopentyl.

25. Dla każdego z poniższych związków: a) narysuj wzory Fischera wszystkich możliwych stereoizomerów, b) określ konfigurację absolutną centrów chiralności, c) określ relacje stereochemiczne pomiędzy izomerami tego samego związku, d) wskaż, które z tych stereoizomerów są optycznie nieczynne.

- a) $CH_3CH(Br)CH_2OH$, b) $HOCH_2CH(OH)CH(OH)CH_2OH$, c) $CH_3CH(Br)CH(Br)CH_2CH_3$, d) $CH_3CH(Cl)CH(OH)CO_2H$, e) $CH_3CH(OH)CH_2CH(OH)CO_2H$.

26. Na (*Z*)-pent-2-en podziałano roztworem nadmanganianu potasu w niskiej temperaturze. Podaj przebieg tej reakcji, narysuj wzory przestrzenne i wzory Fischera produktów, podaj ich nazwy z określeniem konfiguracji absolutnej. Czy są to związki chiralne? Czy mieszanina poreakcyjna wykazuje optyczną czynność?

27. Podaj wzory i nazwy produktów poniższych reakcji oraz napisz ich przebieg:

- a) cykloheksa-1,3-dien + równomolowa ilość bromu.
 b) heksa-1,3-dien + równomolowa ilość bromowodoru.

28. Napisz schematy reakcji Dielsa-Aldera, w których substratami są następujące związki oraz podaj nazwy produktów:

- a) 2,3-dimetylo-buta-1,3-dien + cyklopenten, b) cykloheks-1,3-adien + propyn, c) buta-1,3-dien + (*E*)-bu-2-en, d) buta-1,3-dien + (*Z*)-but-2-en, e) 2-metylo-buta-1,3-dien + propyn (dwa produkty).
 Podaj budowę przestrzenną produktów reakcji c) i d).

29.* Podaj jakie substraty należy zastosować w reakcji Dielsa-Aldera, aby otrzymać:
a) bicyklo[4.4.0]deka-3,8-dien, b) 3,8-dimetylobicyklo[4.3.0]non-3-en. Napisz schematy tych reakcji i podaj nazwy substratów.

30. Narysuj wzory produktów następujących reakcji (dwa produkty):

a) 1-etylo-4-metylo-cykloheksa-1,4-dien + nadmiar bromowodoru w środowisku polarnym,

b) 1,2-dietylo-4,5-dimetylo-cykloheksa-1,4-dien + nadmiar wodoru wobec platyny

Dla uproszczenia pierścienie występujące w związkach można przedstawić jako płaskie.

ZADANIA TRENINGOWE Z CHEMII ORGANICZNEJ B - zestaw II-gi

1. Nizej wymienione podstawniki podziel na: 1) aktywujące i dezaktywujące pierścień aromatyczny na podstawienie elektrofilowe oraz 2) kierujące w *orto/para* i kierujące w *meta*.
-NO₂, -CH₃, -CHO, -COOH, -OCH₃, -COOCH₃, -OCOCH₃, -Cl, -CCl₃, -OH, -NHCOCH₃, -Br, -C≡N, -SO₃H, -F, -[N(CH₃)₃]⁺, -NH₂, -CH₂CH₃.

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

a) toluen + chlorek acetylu (CH₃COCl) + AlCl₃,

b) chlorobenzen + 1-chloro-2-metylopropan + AlCl₃,

c) nitrobenzen + Br₂ + Fe,

d) acetanilid (C₆H₅NHCOCH₃) + mieszanina nitrująca,

e) acetofenon (C₆H₅COCH₃) + mieszanina nitrująca.

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

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

a) *p*-bromonitrobenzen, b) kwas *p*-bromobenzoesowy, c) *o*-nitrometoksybenzen, d) *p*-metyloacetofenon, e) kwas *m*-nitrobenzoesowy.

4. Podaj, jakie substraty należy zastosować w reakcji acylowania Friedla-Craftsa, aby otrzymać następujące ketony; napisz schematy tych reakcji.

a) keton benzyloowo-fenylowy, b) 4-chlorobenzofenon, c) 3-nitrobenzofenon, d) 3,5-dimetylobenzofenon.

5. Podaj wzory produktów następujących reakcji:

a) benzen + bezwodnik bursztynowy + AlCl₃,

b) toluen + bezwodnik ftalowy + AlCl₃.

Wyjaśnij przebieg reakcji a).

6. 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-bromonitrobenzen, b) *m*-bromonitrobenzen, c) kwas *p*-nitrobenzoesowy, d) kwas *m*-nitrobenzoesowy, e) kwas 2-bromo-4-nitrobenzoesowy, f) kwas 4-chloro-3-nitrobenzoesowy, g) 2,4-dinitrochlorobenzen, h) 3,5-dinitrochlorobenzen, i) 2-chloro-4-nitroizopropylobenzen,

j) *m*-nitroacetofenon, k) 4-metylo-3-nitroacetofenon, l) *p*-etyloacetofenon, m) kwas *p*-izopropylobenzenosulfonowy.

7. 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.

a) *p*-nitropropylobenzen, b) *m*-nitropropylobenzen, c) *p*-propyloacetofenon, d) chlorek *p*-bromobenzylu, e) difenylometan, f) 1-bromo-1-fenyletan, g) 1-bromo-2-fenyletan, h) 2-fenylpropen, i) 2-fenyletanol, j) 1-fenyl-1-propen, k) 1-bromo-1-fenylpropan, l) 2-bromo-1-fenylpropan m) 1,1-difenyletan, n) 2-chloro-1-fenyletanol, o) 1-bromo-2-fenylpropan-2-ol, p) 4-fenylbut-1-yn, r) (*Z*)-1-fenylheks-3-en.

(Wcześniej otrzymane związki można stosować jako substraty w kolejnych syntezach.)

8. Przedstaw mechanizmy następujących reakcji posługując się wzorami przestrzennymi:

a) (*R*)-2-bromopentan + CH₃OH (nadmiar), Δt;

b) (*S*)-2-bromopentan + NaCN (w DMSO).

Czy produkty uzyskane w tych reakcjach wykazują optyczną czynność?

9. W każdej parze wskaż związek, który szybciej reaguje z NaI w acetonie: a) 1-chlorobutan czy 1-chlorobut-2-en, b) 2-chloropentan czy 2-fluoropentan, c) 1-bromopentan czy 3-bromopentan, d) C₆H₅CH₂Cl czy C₆H₅CH₂CH₂Cl, e) (CH₃)₂CHCH₂Br czy CH₃CH₂CH₂Br.

10. Napisz schematy oraz podaj nazwy produktów następujących reakcji; podaj również nazwy mechanizmów każdej z tych reakcji oraz budowę przestrzenną produktów uzyskiwanych w reakcjach: a), g), j).

a) (*R*)-2-chloro-2-fenylbutan + H₂O (nadmiar),

b) *m*-chloroetylobenzen + NaOH aq (Δt, Δp),

c) 1-bromobut-2-en + NaCN (w DMSO),

d) 2-chloro-4-nitrofluorobenzen + CH₃ONa (w CH₃OH),

e) 2-bromo-2-metylopentan + NaOH aq,

f) jodek metylu + *tert*-butanolan sodu,

g) 2-chlorobutan + NaNH₂ (w ciekłym amoniaku),

h) 3-chloro-1-fenylpropen + CH₃OH (nadmiar),

i) 1,4-dibromo-1-buten + C₂H₅ONa (w DMSO),

j) (*S*)-2-bromopentan + CH₃ONa (w DMF).

11. Podaj budowę przestrzenną i nazwy produktów następujących reakcji. Posługując się wzorami przestrzennymi przedstaw mechanizm reakcji.

a) (1*S*,2*R*)-1-bromo-1,2-difenylpropan + KOH w etanolu (Δt),

b) (1*S*,2*S*)-1-bromo-1,2-difenylpropan + KOH w etanolu (Δt).

Jaka zależność strukturalna występuje pomiędzy produktami reakcji a) i b)?

12. Napisz schematy reakcji bromku etylomagnezowego z następującymi reagentami:

a) propyn, b) D₂O, c) etanol, d) kwas octowy, e) fenol, f) metyloamina (CH₃NH₂).

13. Napisz schematy oraz podaj nazwy produktów następujących reakcji:

a) bromek fenylomagnezowy + 1) aldehyd mrówkowy, 2) H₃O⁺,

- b) jodek etylomagnezowy (2 mole) + 1) octan etylu, 2) H_3O^+ ,
- c) chlorek benzylomagnezowy + 1) 2-butanon, 2) H_3O^+ ,
- d) bromek propylomagnezowy + 1) benzaldehyd, 2) H_3O^+ ,
- e) jodek etylomagnezowy + 1) benzonitryl ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}$), 2) H_3O^+ , Δ t,
- f) bromek benzylomagnezowy + 1) CO_2 , 2) H_3O^+ ,
- g) bromek fenylomagnezowy + 1) tlenek etylenu, 2) H_3O^+ ,
- h) bromek izopropylomagnezowy + 1) 1,2-epoksypropan, 2) H_3O^+ .

14. Zaproponuj syntezy następujących związków ze wskazanych substratów, wykorzystując związki miedzioorganiczne; podaj reagenty, warunki reakcji oraz wzory i nazwy związków powstających w kolejnych etapach:

- a) heksanu z etylenu, b) 2-metylopentanu z propenu, c) 1,3-difenylobutanu ze styrenu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$), d) izobutylobenzenu z benzenu i alkoholu izobutyloвого, e) 2,4-dimetylopentanu z propynu i alkoholu *tert*-butylowego, f) 1,2-difenyloetanu z toluenu.

15. Podaj **różne możliwości** wykonania syntez następujących związków wykorzystując odczynniki Grignarda.

- a) 2-fenylobutan-2-olu, b) 3-fenylo-pentan-3-olu, c) butan-1-olu, d) kwasu 2,2-dimetylopropanowego, e) 4-fenylobutan-2-olu, f) 1-fenylopropan-1-onu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_3$).

16. Z propenu jako jedyne go substratu organicznego otrzymaj następujące alkohole; podaj schematy wszystkich etapów syntez.

- a) heksan-3-ol, b) 2-metylopentan-2-ol, c) 2-metylopentan-3-ol, d) butan-1-ol, e) 2,3-dimetylobutan-2-ol, f) heksan-2-ol, g) 4-metylo-pentan-2-ol.

(Wcześniej otrzymane związki można stosować jako substraty w kolejnych syntezach.)

17. Zaproponuj syntezy następujących alkoholi ze wskazanych substratów; podaj reagenty i warunki reakcji oraz wzory i nazwy związków powstających w kolejnych etapach tych syntez.

- a) 1-fenylopropanolu z benzenu i propenu, b) 1-fenylopropan-1-olu z benzenu i propenu, c) 3-fenylo-1-propan-2-olu z alkoholu benzylowego i etylenu, d) fenyloetan-2-olu z benzenu i etylenu, e) 4-fenylo-butan-2-olu z toluenu i propenu, f) 1,2-difenyloetanolu z benzenu i etylenu, g) 1,2-difenyloetanolu z alkoholu benzylowego, h) 3,4-dimetyloheksan-3-olu z butan-1-olu, i) 3-metyloheptan-3-olu z 1-chlorobutanu, j) oktan-4-olu z 1-butanolu, k) 3-metylopentan-3-olu z etanolu.

18. Zaproponuj syntezy następujących związków ze wskazanych substratów; podaj reagenty i warunki reakcji oraz wzory i nazwy produktów powstających w kolejnych etapach tych syntez.

- a) kwasu fenyllooctowego ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$) z toluenu, b) kwasu 3-fenylopropanowego ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) ze styrenu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$), c) kwasu *p*-metylobenzoesowego z toluenu, d) kwasu 3-metylobutanowego [$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$] z alkoholu *tert*-butylowego, e) oktan-4-onu z 1-butanolu, f) oktan-4-onu z 1-propanolu, g) heptan-4-onu z propan-1-olu, h) 1-fenylo-propan-2-onu z toluenu i acetonitrylu ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$), i) 3-fenylopropanalu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$) ze styrenu (patrz p.h) i aldehydu mrówkowego (HCHO).

19. Podaj wzory i nazwy produktów podanych niżej reakcji lub zaznacz, że dana reakcja nie zachodzi.

- a) benzoesan etylu + LiAlH_4 (THF), b) alkohol benzylowy + CrO_3 (pirydyna, CH_2Cl_2), c) 2-pentanon + CrO_3 , H_3O^+ , d) butanal + NaBH_4 , e) 2-butanol + CrO_3 , H_3O^+ , f) 1-butanol + KMnO_4 aq (Δ t), g) propanian etylu ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) + NaBH_4 , h) *tert*-butanol + HCl stęż.,

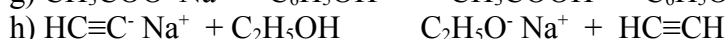
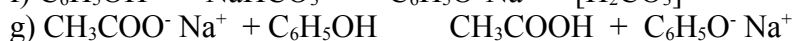
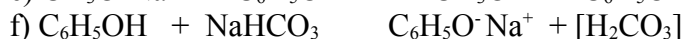
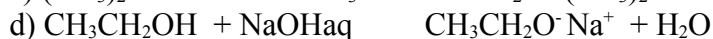
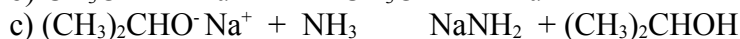
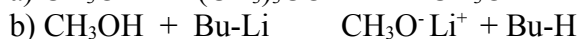
i) fenol + bezwodnik octowy, j) alkohol benzylowy + chlorek benzoilu.

20. Dysponując (*R*)-butan-2-olem oraz innymi niezbędnymi reagentami otrzymaj następujące związki: a) (*S*)-butan-2-ol, b) (*S*)-2-bromobutan, c) (*R*)-2-chlorobutan, d) (*S*)-2-jodobutan, e) (*R*)-2-metoksybutan, f) (*S*)-2-metoksybutan, g) (*R*)-2-fenoksybutan, h) (*S*)-2-fenoksybutan, i) (*R*)-2-metylobutanonitryl, j) (*S*)-2-metylobutanonitryl, k) (*S*)-3-metylo-pentan-2-on, l) (*R*)-3-metylo-pentan-2-on.

(Wcześniej otrzymane związki można stosować jako substraty w kolejnych syntezach.)

21. Następujące związki uszereguj zgodnie z ich rosnącą kwasowością: a) 1-butanol, b) 1-buten, c) but-1-yn, d) 2-metylopropan-2-ol, e) 2-chloroetanol ($pK_a \approx 14,3$), f) fenol, g) *p*-nitrofenol, h) *p*-metylofenol, i) kwas octowy, j) woda.

22. 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.

23. 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 butylowo-fenylowy ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$), h) *o*- i *p*-hydroksyacetofenony, i) 2,4-dinitroetoksybenzen, k) kwas salicylowy.

24. Każdy z niżej podanych eterów otrzymaj z odpowiednich alkoholi (fenoli): a) eter butylowo-pentylowy, b) eter *tert*-butylowo-etylowy, c) eter fenylowo-metylowy (anizol), d) eter butylowo-*sec*-butylowy.

23. Podaj produkty reakcji rozpadu następujących eterów (lub epoksydów) zachodzących pod wpływem stęż. HI (1 mol): a) 1-etoksypropan, b) anizol, c) 4-*tert*-butylo-1-etoksy-1-metylo-cykloheksan (grupy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ i *tert*-Bu w pozycjach *trans*), d) eter butylowo-metylowy, e) (*R*)-3-metylo-3-metoksyheksan, f) eter *tert*-butylowo-butyloowy, g) 1,2-epoksy-1-metylocykloheksan, h) 1,2-epoksy-1,2-dimetylocykloheksan.

25. Podaj wzory i nazwy produktów następujących reakcji:

a) 1,2-epoksy-2-metylopropan + CH_3ONa , a następnie H^+ , b) 1,2-epoksy-2-metylopropan + $\text{CH}_3\text{OH} / \text{H}^+$, c) 1,2-epoksy-2-metylopropan + $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, a następnie H_3O^+ , d) 3-bromo-2-metylo-2-butanol + NaOH (20%).

24. 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) $\text{KMnO}_4\text{aq}, 0^\circ\text{C}$. Które z tych produktów są chiralne?

25. Podaj przebieg następującego cyklu reakcji posługując się wzorami przestrzennymi:

(*Z*)-but-2-en + kwas trifluoronadooctowy (CF_3COOOH) \rightarrow epoksyd A

epoksyd A + 1. CH_3ONa , 2. H_3O^+ \rightarrow $\text{B}_1 + \text{B}_2$

a) narysuj wzory przestrzenne substratu, epoksydu A oraz produktów B_1 i B_2 , b) narysuj wzory Fischera B_1 i B_2 oraz podaj ich nazwy i konfigurację absolutną Czy są to związki chiralne? Czy mieszanina poreakcyjna wykazuje optyczną czynność?

ZADANIA TRENINGOWE Z CHEMII ORGANICZNEJ B - zestaw III-ci

1. Narysuj wzory strukturalne lub podaj nazwy następujących związków:

a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}(\text{CH}_3)_2$, 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) 2-cykloheksenon, k) 2,2-dimetylocyklopentanon, l) 3-hydroksybutanal, m) *p*-chloropropiofenon, n) 3-metylo-4'-nitrobenzofenon, o) 2-etanoilonaftalen, p) 1-acetylonaftalen.

2. Podaj wzory i nazwy produktów uzyskiwanych w wyniku ozonolizy (a następnie hydrolizy wobec Zn) poniższych związków - napisz równania reakcji: a) 1-penten, b) cykloheksen, c) cykloheksa-1,4-dien, d) 2,5-dimetylobicyklo[2.2.1]hepta-2,5-dien, e) cykloheksylidenocykloheksan, f) bicyklo[4.4.0]dec-1-en.

3. 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 fenyloooctowy + NaHSO_3aq , e) benzaldehyd + benzyloamina (kat. H^+).

4. Napisz schematy oraz podaj nazwy produktów następujących reakcji:

a) benzaldehyd + hydroksyloamina (kat. H^+),
 b) aceton + 1,2-pentanodiol (kat. H^+),
 c) cykloheksanon + dietyloamina (kat. H^+),
 d) cyklopentanon + Br_2 (kat. H^+),
 e) 3,3-dimetylo-2-butanon + 3 mole $\text{I}_2 + \text{NaOH}$ (nadmiar),
 f) 4-oksobutanian etylu + NaBH_4 ,
 g) 3-metylo-1,3-butanodiol + CrO_3 (pirydyna, HCl , CH_2Cl_2),
 h) 2,2-dimetylopropanal + NaOH (50%, Δ).

5. Jakich odczynników należy użyć w celu przeprowadzenia następujących przekształceń?

Napisz równania odpowiednich reakcji (syntezy mogą być kilkietapowe).

a) 2-etylo-1-butanol \rightarrow 2-etylobutanal,

- b) 2,5-dimetylo-3-heksyn \rightarrow 2,5-dimetylo-3-heksanon,
- c) 1-metylocyklopenten \rightarrow 5-oksoheksanal,
- d) 2-cykloheksenol \rightarrow 2-cykloheksenon,
- e) toluen \rightarrow aldehyd p-bromobenzoesowy;
- f) m-nitropropiofenon \rightarrow m-nitropropylobenzen,
- g) 2-cykloheksenon \rightarrow cykloheksen,
- h) propenal (akroleina) \rightarrow 2,3-dihydroksypropanal (aldehyd glicerynowy),
- i) aldehyd benzoesowy \rightarrow 2-amino-1-fenyletanol,
- j) toluen \rightarrow 4-nitro-4'-metylobenzofenon.

6. Zaproponuj racjonalne syntezy poniższych związków wykorzystując wskazany substrat jako jeden z reagentów organicznych w danej syntezie. Należy otrzymać:

- a) $C_6H_5N=C(C_2H_5)_2$ z 3-pentanolu,
- b) kwas 1-hydroksycyklopentanokarboksylowy z cyklopentanolu,
- c) 1-metylocykloheksanol z cykloheksanolu,
- d) kwas cykloheks-1-enokarboksylowy z cykloheksanonu,
- e) keton cykloheksylo-metylowy z cykloheksanokarboaldehydu,
- f) cyklodekkan z bicyklo[4.4.0]dec-1,(6)-enu,
- g) cyklopentanon z 1,4-butanodiolu,
- h) cyklopentanon z cykloheksenu,
- i) kwas 2,2-dimetylopropanowy [$CH_3C(CH_3)_2COOH$] z 3,3-dimetylo-2-butanonu.

7. Zaproponuj syntezy następujących związków wykorzystując w nich reakcję Wittiga. Napisz równania kolejnych etapów poszczególnych syntez.

- a) 3-metylohept-3-enu, b) metylenocykloheksanu, c) 1,4-difenylobuta-1,3-dienu, d) 1-fenyl-3-metylo-buta-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 oraz niezbędne rozpuszczalniki.

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

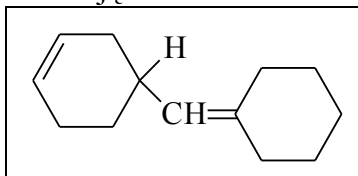
- a) cykloheksanokarboaldehyd \rightarrow produkt **A**
- b) butanal + metanal \rightarrow produkt **B** \rightarrow produkt **C** + H_2O
- c) aldehyd izomasłowy \rightarrow produkt **D**
- d) 2-fenylpropanal \rightarrow produkt **E** \rightarrow produkt **F** + H_2O
- e) **G** + **H** \rightarrow produkt **I** \rightarrow $CH_2=CHCH=C(CH_3)CHO + H_2O$
- f) **J** + **K** \rightarrow produkt **L** \rightarrow $C_6H_5CH=CHCOC_6H_5 + H_2O$
- g) benzaldehyd + 3-pentanon \rightarrow produkt **M** \rightarrow produkt **N** + H_2O

Przedstaw mechanizm obu etapów reakcji g).

9. Następujące związki dikarbonylowe ulegają wewnątrzcząsteczkowej kondensacji aldolowej z utworzeniem pięciocłonowego pierścienia. Podaj przebieg tych reakcji oraz postaraj się podać nazwy powstających produktów:

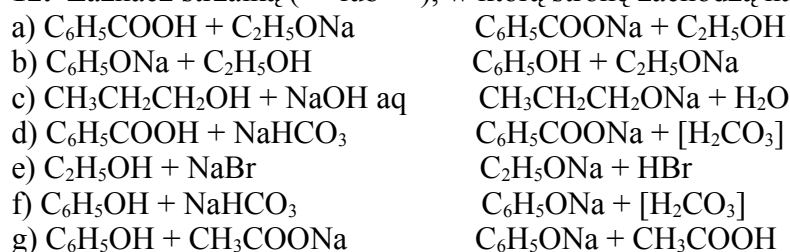
- a) heksanodial, b) 1-fenylpentano-1,4-dion, c) oktano-2,7-dion, d) heksano-2,5-dion,
- e) 2-(2-oksoheksylo)cyklopentanon.

10. Zaproponuj racjonalną metodę syntezy związku o podanym wzorze, w której wykorzystaj reakcję Diels-Aldera i reakcję Wittiga.



11. Narysuj wzory strukturalne następujących związków: a) 3-metylobutanonitryl, b) cykloheksanokarboaldehyd, c) cyjanoetanian etylu, d) chlorek propenoilu, e) chlorek 2-metylopropanoilu, f) N-metylopropanoamid, g) bezwodnik butanodiowy (bursztynowy), h) bezwodnik 2-butenodiowy (maleinowy), i) pentanian 3-metylobutyłu, j) 3-oksobutanian etylu (acetylooctan etylu), k) N-etylo-N-metylopropanoamid, l) kwas 2-propenokarboksylowy (akrylowy), m) bezwodnik ftalowy, n) ftalimid, o) N-feniloacetamid (acetanilid), p) cykloheksanokarboksylan etylu.

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



13. Wychodząc z 1-butenu jako jedynego substratu organicznego otrzymaj: a) kwas propanowy, b) kwas butanowy, c) kwas 2-metylobutanowy, d) kwas 2-hydroksybutanowy, e) kwas pentanowy.

14. Podaj, jakie reakcje należy przeprowadzić, aby z kwasu benzoowego otrzymać następujące związki: a) alkohol benzylový, b) chlorek benzoilu, c) benzaldehyd, d) benzamid, e) benzonitryl, f) benzyloaminę, g) anilinę, h) N-metylobenzamid, i) benzoesan fenylu, j) N-fenylbeznamid (N-benzoiloanilinę), k) dibenzyloaminę. Napisz schematy tych reakcji. (Wcześniej otrzymane związki można stosować jako substraty w kolejnych syntezach.)

15. Mając do dyspozycji kwas fenylloctowy oraz inne reagenty organiczne zawierające co najwyżej dwa atomy węgla w cząsteczce otrzymaj: a) kwas 3-fenylpropanowy, b) fenylloetanal, c) 2-fenylloetyloaminę, d) benzyloaminę, e) 1-fenyl-2-butanon, f) bezwodnik etanowo-fenylloetanowy, g) 1-fenyl-2-metylo-2-propanol, h) styren ($C_6H_5CH=CH_2$), i) fenylloctan 2-fenylloetylu, j) N-etylo(2-fenylloetylo)aminę.

16. Podaj wzory i nazwy produktów następujących reakcji: a) bezwodnik propionowy + etanol, b) benzoesan fenylu + NaOH aq (nadmiar), c) chlorek benzoilu + anilina (wobec NaOH aq), d) benzamid + NaOH aq (nadmiar, Δt), e) propionian sodu + chlorek benzoilu, f) bezwodnik octowy + fenolan sodu, g) kwas benzoowy + propan-1-ol (kat. H^+), h) cyjanek benzyłu + H_2O/H_2SO_4 , Δt , i) butanian etylu + H_2O (kat. H^+). Przedstaw mechanizmy reakcji b), g) oraz i).

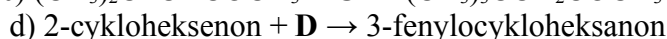
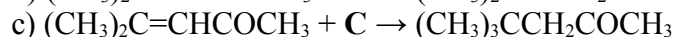
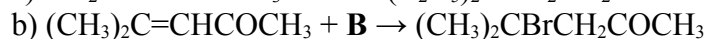
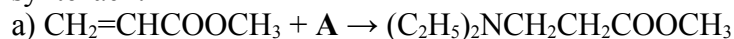
ZADANIA TRENINGOWE Z CHEMII ORGANICZNEJ B - zestaw IV-ty

- Przedstaw mechanizmy następujących reakcji kondensacji Claisena:
 - propanian etylu + etanolan sodu,
 - benzoesan etylu + 3-pentanon + etanolan sodu („krzyżowa” kondensacja Claisena).
- Mieszaniny następujących związków poddano kondensacji Claisena zachodzącej wobec EtONa (1 mol).
 - benzoesan etylu + propanian etylu,
 - benzoesan etylu + 1-fenyl-1-propanon,
 - mrówczan etylu + propanian etylu,
 - węglan dietylu $[\text{O}=\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$ + fenylloctan etylu.
 Podaj: 1) przebieg każdej z tych reakcji, 2) wzory produktów uzyskanych przed zakwaszeniem mieszanin poreakcyjnych, 3) wzory form tautomerycznych, w jakich występują produkty po zakwaszeniu mieszanin poreakcyjnych.
- Jakie substraty należy zastosować w kondensacji Claisena (lub Dieckmanna), aby otrzymać: a) 2-metylo-3-okso-pentanian etylu, b) 3-fenyl-3-oksopropanian etylu, c) 2,2,4-trimetylo-3-oksopentanian etylu, d) 1-fenylbutano-1,3-dion, e) 2-formylcykloheksanon, f) 2,3-difenyl-3-oksopropanian etylu, g) 3-fenyl-2-metylo-3-oksopropanian etylu. Napisz schematy tych reakcji oraz podaj nazwy substratów.
- W wyniku kondensacji Dieckmanna z 5-oksoheksanianu etylu uzyskuje się produkt o pierścieniu 6-cio członowym, zaś z 6-oksoheptanianu etylu w analogicznej reakcji otrzymuje się produkt o pierścieniu 5-cio członowym. Podaj przebieg obu reakcji i nazwy produktów.
- Wskaż, których z podanych niżej związków **nie można otrzymać** wykorzystując w syntezie C-H kwasowy charakter acetylooctanu etylu. Dla pozostałych - podaj wzory substratów, które należy zastosować w syntezie.
 - butano-2-n, b) acetofenon, c) 4-fenylpentan-2-on, d) fenylacetone (1-fenylpropan-2-on), e) 3,3-dimetylobutan-2-on, f) heksano-2,5-dion, g) kwas 4-oksopentanowy, h) kwas 5-oksoheksanowy.
- Podaj schematy syntez następujących związków, w których jednym z substratów jest acetylooctan etylu lub malonian dietylu; pozostałe substraty otrzymaj mając do dyspozycji benzen, toluen oraz inne reagenty alifatyczne zawierające co najwyżej dwa atomy węgla w cząsteczce (w syntezach wykorzystaj reakcje alkilowania anionów enolanowych, jak również reakcje typu kondensacji aldolowej z udziałem tych anionów).
 - kwasu 2-metylo-4-oksopentanowego, b) kwasu butanodiowego, c) kwasu 2,3-dimetylobutanodiowego, d) 1-fenyl-1,4-pentanodionu, e) kwasu 2-metyloheksanowego, f) kwasu cyklopentanokarboksylowego, g) kwasu heks-2-enowego, h) kwasu cynamonowego.
- Podaj dwa możliwe sposoby otrzymania kwasu 3-fenyl-5-oksoheksanowego stosując w każdej z tych syntez reakcję Michaela. Podaj wzory i nazwy substratów, jakie należy zastosować w tych syntezach oraz schematy obydwu syntez.
- Podaj wzory produktów niżej wymienionych reakcji Michaela zachodzących wobec kat. EtONa:

- a) benzylidenoaceton + malonian dietylu, b) benzylidenoacetofenon + acetylooctan etylu,
 c) tlenek mezytylu + acetylooctan etylu, d) metylowinyloketon + malonian dietylu,
 e) krotonian etylu + acetylooctan etylu.

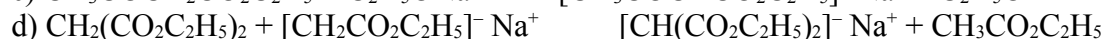
Uzyskane w tych reakcjach produkty poddano następnie hydrolizie i dekarboksylacji (H_2O / H_2SO_4 , Δ t); podaj wzory i nazwy związków otrzymanych w wyniku tego przekształcenia.

9. Podaj wzory reagentów (oznaczonych literami), jakie należy zastosować w niżej podanych syntezach:



10. Zaproponuj schemat syntezy 5,5-dimetylocykloheksano-1,3-dionu z 4-metylopent-3-en-2-onu (tlenku mezytylu) i malonianu dietylu. (Synteza ta obejmuje reakcję Michaela i cyklizację Dieckmanna)

11. Zaznacz strzałką (\rightarrow lub \leftarrow), w którą stronę jest przesunięta równowaga w następujących reakcjach:



12. Narysuj wzory lub podaj nazwy następujących związków:

- a) butyloamina, b) 1-metylopropyloamina (*sec*-butyloamina), c) 1,1-dimetyloetyloamina (*tert*-butyloamina), d) N-etylo-N-metylobenzyloamina, e) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_3]^+ \text{Cl}^-$, f) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3]^+ \text{Cl}^-$, g) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+ \text{HSO}_4^-$, h) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, i) $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+ \text{HO}^-$.

13. Zaproponuj odpowiednią metodę otrzymania butyloaminy z następujących substratów:

- a) z alkoholu izopropylowego, b) z 1-butenu, c) z alkoholu etylowego, d) z butanal, e) z alkoholu butylowego, f) z 1-nitrobutanu, g) z butyronitrylu, h) z amidu kwasu walerianowego.

14. 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.

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

16. Uszereguj według wzrastającej zasadowości następujące aminy - odpowiedź uzasadnij: benzyloamina, anilina, *m*-chloroanilina, *m*-toluidyna, *m*-nitroanilina, 2,4-dinitroanilina.

17. Otrzymaj niżej podane związki ze wskazanych substratów: a) N-izopropylpentyloaminę z acetonu i 1-pentanolu, 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-butanolu, h) benzyloaminę z kwasu benzoowego

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

a) dietyloamina + cykloheksanon wobec H^+ , b) fenylonitrometan + NaOH aq, c) trietyloamina + aldehyd octowy, d) wodorotlenek trimetylo-1-metylocyklopentylamoniowy, Δt , e) wodorosiarczan *p*-bromobenzenodiazoniowy + N,N-dimetyloanilina ($0^\circ C$), f) acetylenek sodu + 2-nitropropan, g) 1-bromopentan + ftalimidek potasu, a następnie H_2O/OH^- , Δt , h) bromek *p*-bromobenzylu + dimetyloamina, i) chlorek *p*-metylobenzenodiazoniowy + chlorobenzen, j) (*R*)-1-bromo-2-fenylbutan + $NaNO_2$ (DMF) – podać budowę produktów, k) amid kwasu *o*-nitrobenzoowego + $Br_2 + NaOH$ (nadmiar), l) chlorek *p*-nitrobenzenodiazoniowy + *m*-krezol, m) N,N-dimetyloanilina + $NaNO_2 + HCl$, $0^\circ C$, n) anilina + Br_2 (nadmiar), o) wodorotlenek trimetylo-3-butenylamoniowy, Δt , p) nitrobenzen + NaOH aq.

19. Z prostych odczynników chemicznych (benzen, toluen, chlorek acetylu) oraz dowolnych reagentów nieorganicznych otrzymaj: a) *m*-aminoetylobenzen, b) *p*-bromoanilinę, c) *m*-bromoanilinę, d) 2,5-dibromoanilinę, e) *p*-nitroanilinę, f) 2-bromo-4-nitroanilinę, g) *m*-nitroacetanilid, h) kwas sulfanilowy (*p*- $HO_3S-C_6H_4-NH_2$), i) *o*-bromoanilinę, j) *p*-nitrobenzyloaminę.

20. Z benzenu lub toluenu oraz dowolnych reagentów nieorganicznych otrzymaj następujące związki (wykorzystaj reakcje soli diazoniowych): a) 1,3-dichlorobenzen, b) kwas *p*-fluorobenzoowy, 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*-toluidynę, l) *m*-krezol (*m*-metylofenol), m) *p*-bromobenzonitryl, n) *m*-chlorojodobenzen.

21. W wyniku redukcji barwników azowych otrzymano następujące produkty:

a) *p*-amino-N,N-dimetyloanilinę + kwas 4-amino-1-naftoesowy, b) *m*-metoksyanilinę + 2-bromo-4-aminofenol, c) 1-amino-2-naftol + *p*-chloroanilinę, d) 2-naftyloaminę + 4-amino-1-naftol, e) *p*-nitroanilinę + 4-amino-3-metylofenol. Podaj budowę tych barwników oraz napisz schematy reakcji sprzęgania, w wyniku których barwniki te zostały otrzymane.

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

- $C_6H_5NH_2 + NH_4Cl \rightarrow$
- $[(CH_3)_2CH]_2NH + BuLi \rightarrow$
- $C_6H_5NH_2 + CH_3CH_2NH_3^+ Cl^- \rightarrow$
- imid kwasu bursztynowego (sukcynoimid) + $NaNH_2 \rightarrow$
- $C_6H_5NH_3^+ HSO_4^- + NH_3 \rightarrow$
- ftalimidek potasu + $NH_3 \rightarrow$
- $C_6H_5NHCOCH_3 + HCl \text{ aq} \rightarrow$
- $C_6H_5NH_3^+ Cl^- + NaHCO_3 \text{ aq} \rightarrow$
- 3-pentanon + BuLi \rightarrow
- $C_6H_5NO_2 + NaOH \text{ aq} \rightarrow$
- $C_6H_5CH_2NH_2 + CH_3MgI \rightarrow$