

## Vazba C–C

### C–nukleofily:

- Grignardova činidla R–MgX, organolithná činidla R–Li
- acetylidy (zejména Li, Na)
- organomědná činidla R<sub>2</sub>CuLi (kupráty)
- enoly/enoláty (a jejich ekvivalenty odvozené od nitro- a kyanosloučenin)
- enaminy
- benzen a jeho deriváty
- kyanid

### C–elektrofilny:

- alkyl s odstupující skupinou R–LG (R–Cl, R–Br, R–I, R–OTs, R–OMs, R–OH<sub>2</sub><sup>+</sup>)
- karbonylové sloučeniny (aldehydy, ketony)
- imin a iminium
- deriváty KK (chloridy KK, anhydridy KK, estery KK, amidy KK, výjimečně soli KK)
- epoxidy
- aktivované elektrofilny ve Friedelových-Craftsových reakcích
- CO<sub>2</sub>

### Pericyklické reakce:

- Dielsova-Alderova reakce (dien + dienofil)
- elektrocyklizace
- sigmatopní přesmyk

## Vazba C=C

- eliminace
  - i. **E1**: R–OH se silnou kyselinou (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>); vzniká více substituovaná dvojná vazba, *E*-konfigurace, kompatibilní jen s jednoduchými substráty
  - ii. **E2**: R–Cl, R–Br, R–I, R–OTs, R–OMs, **R–N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>**; velká báze (*t*-BuOK) → méně substituovaná dvojná vazba, malá báze (NaOH, NaOMe) → více substituovaná dvojná vazba
  - iii. **syn-eliminace**: sulfoxidy, *N*-oxidy; intramolekulární eliminace, sulfoxid a *N*-oxid jsou *cis* s odštěpeným vodíkem
- Wittigova reakce (aldehyd nebo keton + ylid fosfoniové soli R<sup>-</sup>P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>)

## Redukce

- aldehyd/keton → **alkohol** (NaBH<sub>4</sub>)
- aldehyd, keton, ester KK, chlorid KK, karboxylová kyselina → **alkohol** (LiAlH<sub>4</sub>)
- amid, nitril, imin, azid → **amin** (LiAlH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>+Pd/C: kromě amidů)
- Weinrebův amid → **aldehyd** (LiAlH<sub>4</sub>)
- imin, iminium → **amin** (NaBH<sub>3</sub>CN, NaBH(OAc)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> + Pd/C) reduktivní aminace
- trojná vazba → **dvojná vazba cis** (H<sub>2</sub> + Lindlar)
- trojná vazba → **dvojná vazba trans** (Na v NH<sub>3</sub>)
- trojná, dvojná vazba → **jednoduchá vazba** (H<sub>2</sub> + Pd/C)

## Oxidace

- 1° alkohol → **aldehyd** (PCC, CrO<sub>3</sub> + pyridine, Dessovo-Martinovo činidlo = DMP)
- 1° alkohol → **karboxylová kyselina** (CrO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- aldehyd → **karboxylová kyselina** (NaClO<sub>2</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 2-methylbut-2-en)
- 2° alkohol → **keton** (PCC, CrO<sub>3</sub> + pyridine, DMP, CrO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- keton → **ester** (Baeyerova-Villigerova oxidace, RCO<sub>3</sub>H)
- keton → **kyselina** (Baeyerova-Villigerova oxidace a následná hydrolýza esteru)
- alken → **aldehyd/keton** (ozonolýza, OsO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O + NaIO<sub>4</sub>)
- sulfid → **sulfoxid** (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- sulfoxid → **sulfon** (RCO<sub>3</sub>H)
- 3° amin → **amin-N-oxid** (RCO<sub>3</sub>H)

**Přeměny/tvorba funkčních skupin** (z oxidací a redukcí jsou zopakovány jen některé reakce; část z uvedených přeměn lze formálně označit jako oxidace nebo redukce)

Retrosyntetický přístup - reakce nezahrnující S<sub>E</sub>Ar

- **acetal** ⇒ karbonyl + alkohol (2 ROH nebo HO-R-OH) + H<sup>+</sup>
- **aldehyd** ⇒ alkyn (hydroborace)  
⇒ Weinrebův amid + LiAlH<sub>4</sub>
- **alkohol** ⇒ alken (na méně subst. uhlíku = hydroborace; na více subst. uhlíku = oxymerkurace)
- **amid** ⇒ chlorid/anhydrid/ester KK + amin  
⇒ Beckmannův přesmyk
- **amin 1°** ⇒ nitril + H<sub>2</sub> + Pd/C  
⇒ azid + H<sub>2</sub> + Pd/C  
⇒ subst. ftalimid + NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>
- **amin 2°, 3°** ⇒ aldehyd/keton + amin + H<sup>+</sup> (pH = 4-6); poté redukce reduktivní aminace
- **amoniová sůl 4°** ⇒ 3° amin + R-LG
- **amin-N-oxid** ⇒ 3° amin + MCPBA
- **azid** ⇒ N<sub>3</sub><sup>-</sup> + R-LG
- **bromid** ⇒ alken (Br na méně subst. uhlíku = HBr + hv; Br na více subst. uhlíku = HBr)  
⇒ alkan + Br<sub>2</sub> + hv nebo NBS + hv  
⇒ alkohol + PBr<sub>3</sub> (změna konfigurace)
- **bromid 1,2; trans** ⇒ alken + Br<sub>2</sub>
- **bromid + alkoxy/hydroxy 1,2; trans** ⇒ alken + Br<sub>2</sub> v ROH/H<sub>2</sub>O
- **diol 1,2; cis** ⇒ alken + OsO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O
- **diol 1,2; trans** ⇒ epoxid + OH<sup>-</sup>
- **epoxid** ⇒ alken + RCO<sub>3</sub>H  
⇒ *trans*-halohydrin + báze
- **enamin** ⇒ karbonyl + 2° amin + H<sup>+</sup> (pH = 4-6)
- **ester** ⇒ KK + alkohol + H<sup>+</sup>  
⇒ chlorid KK + alkohol  
⇒ sůl KK + R-LG  
⇒ Baeyerova-Villigerova oxidace  
⇒ methyl ester: KK + CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>
- **ether** ⇒ alkoholát + R-LG

- **chlorid**  $\Rightarrow$  alken + HCl  
 $\Rightarrow$  alkan + Cl<sub>2</sub> + hv  
 $\Rightarrow$  alkohol + SOCl<sub>2</sub>
- **chlorid KK**  $\Rightarrow$  KK + SOCl<sub>2</sub>, pyridin (změna konfigurace)
- **imin**  $\Rightarrow$  karbonyl + 1° amin + H<sup>+</sup> (pH = 4-6)
- **isokyanát**  $\Rightarrow$  Hofmannův přesmyk, Curtiův přesmyk
- **karboxylová kyselina**  $\Rightarrow$  hydrolýza derivátů KK (ester, amid, **nitril**)  
 $\Rightarrow$  haloformová reakce
- **keton**  $\Rightarrow$  alkyn (oxymerkurace)  
 $\Rightarrow$  Weinrebův amid + R-Li/R-MgX  
 $\Rightarrow$  KK + R-Li (>2ekv)  
 $\Rightarrow$  chlorid KK + R<sub>2</sub>CuLi
- **nitril**  $\Rightarrow$  CN<sup>-</sup> + R-LG
- **sulfid**  $\Rightarrow$  R-SH nebo R-S<sup>-</sup> + R-LG
- **sulfonát**  $\Rightarrow$  alkohol + TsCl nebo MsCl + pyridin

#### Retrosyntetický přístup - reakce zahrnující S<sub>E</sub>Ar

- benzensulfonová kyselina  $\Rightarrow$  benzen + SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- nitrobenzen  $\Rightarrow$  benzen + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- anilin  $\Rightarrow$  nitrobenzen + H<sub>2</sub> + Pd/C nebo Sn + H<sup>+</sup>
- brombenzen  $\Rightarrow$  benzen + Br<sub>2</sub> + FeBr<sub>3</sub>
- fenyلكeton  $\Rightarrow$  benzen + RCOCl + AlCl<sub>3</sub>
- *t*-butylbenzen  $\Rightarrow$  *t*-butylchlorid + AlCl<sub>3</sub>
- benzendiazonium  $\Rightarrow$  anilin + NaNO<sub>2</sub> + H<sup>+</sup>
- azo sloučeniny  $\Rightarrow$  ArN<sub>2</sub><sup>+</sup> + ArH (aktivovaný)

