

Vazba C–C

C–nukleofily:

- Grignardova činidla R–MgX, organolithná činidla R–Li (také silné báze!)
- acetylidy (zejména Li, Na)
- organoměďná činidla R₂CuLi (kupráty) a organozinečnatá činidla R–ZnX
- enoly/enoláty (a jejich ekvivalenty odvozené od nitrosloučenin a nitrilů)
- enaminy
- benzen a některé jeho deriváty, některé aromatické heterocykly (vhodné substituenty!)
- alkeny a alkyny (ne vždy, viz např. α,β -nenасыčené karbonylové sloučeniny, benzyn,...)
- kyanid
- diazomethan
- ylid fosfoniové soli

C–elektrofilny:

- alkyly s odstupující skupinou R–LG (R–Cl, R–Br, R–I, R–OTs, R–OMs, R–OH₂⁺)
- karbokationty
- karbonylové sloučeniny (aldehydy, ketony)
- imin a iminium
- deriváty KK (chloridy KK, anhydridy KK, estery KK, amidy KK, výjimečně soli KK)
- α,β -nenасыčené karbonylové sloučeniny (v pozici 2 nebo 4)
- epoxidy
- aktivované elektrofilny ve Friedelových-Craftsových reakcích
- některé deriváty benzenu, některé aromatické heterocykly (vhodné substituenty!)
- CO₂
- benzyn

Pericyklické reakce:

- Dielsova-Alderova reakce (elektronově bohatý dien + elektronově deficitní dienofil)
- elektrocyklizace
- sigmatropní přesmyk

Vazba C=C

- eliminace
 - i. **E1**: R–OH se silnou kyselinou (H₂SO₄, H₃PO₄); 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⁺R₃**; velká báze (*t*-BuOK) → méně substituovaná dvojná vazba, malá báze (NaOH, NaOMe, NaOEt) → více substituovaná dvojná vazba
 - iii. **syn-eliminace**: sulfoxidy, *N*-oxidy; intramolekulární eliminace, sulfoxid a *N*-oxid jsou *cis* s odštěpeným vodíkem
 - iv. **aldolová kondenzace**: eliminace vody z produktu aldolové reakce (různé mechanismy)
- Wittigova reakce (aldehyd /keton + ylid fosfoniové soli R⁻P⁺Ph₃)
- Lindlarova redukce (*Z*-alken) nebo redukce s alkalickým kovem v amoniaku (*E*-alken)
- enaminy: karbonyl + 2° amin + H⁺ (pH = 4–6)

(vybrané) **Redukce**

- aldehyd/keton → **alkohol** (NaBH_4)
- aldehyd, keton, ester KK, chlorid KK, karboxylová kyselina → **alkohol** (LiAlH_4)
- amid, nitril, imin, azid → **amin** (LiAlH_4 , $\text{H}_2 + \text{Pd/C}$: kromě amidů)
- Weinrebův amid → **aldehyd** (LiAlH_4)
- imin, iminium → **amin** (NaBH_3CN , $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$, $\text{H}_2 + \text{Pd/C}$) reduktivní aminace
- trojná vazba → **Z-dvojná vazba** ($\text{H}_2 + \text{Lindlar}$)
- trojná vazba → **E-dvojná vazba** (Na nebo Li v NH_3)
- trojná, dvojná vazba → **jednoduchá vazba** ($\text{H}_2 + \text{Pd/C}$)

(vybrané) **Oxidace**

- 1° alkohol → **aldehyd** (PCC, $\text{CrO}_3 + \text{pyridin}$, Dessovo-Martinovo činidlo = DMP)
- 1° alkohol → **karboxylová kyselina** ($\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$)
- aldehyd → **karboxylová kyselina** (NaClO_2 , NaH_2PO_4 , 2-methylbut-2-en)
- 2° alkohol → **keton** (PCC, $\text{CrO}_3 + \text{pyridin}$, DMP, $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$)
- keton → **ester** (Baeyerova-Villigerova oxidace, RCO_3H)
- alken → **aldehyd/keton** (ozonolýza, $\text{OsO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaIO}_4$)
- sulfid → **sulfoxid** → **sulfon** (RCO_3H ; dle počtu ekvivalentů oxidačního činidla)
- 3° amin → **amin-N-oxid** (RCO_3H)

(vybrané) **Hydrolytické reakce**

- R-Cl , R-Br , R-I , R-OTs , R-OMs → **alkohol** (H_2O nebo OH^- , pozor na eliminaci)
- acetal → **aldehyd/keton** ($\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$)
- imin/enamin → **aldehyd/keton** ($\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$)
- chlorid KK, anhydrid KK → **karboxylová kyselina** (H_2O)
- ester KK, amid KK → **karboxylová kyselina** (OH^- nebo $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$)
- nitril → **karboxylová kyselina** ($\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$, ΔT)

Přeměny/tvorba funkčních skupin: retrosyntetický přístup (jsou zmíněny i některé výše uvedené reakce)

- **acetal** ⇒ aldehyd/keton + alkohol (2 ROH nebo HO-R-OH) + H^+
- **aldehyd** ⇒ terminální alkyn (hydroborace)
 - ⇒ alken (ozonolýza)
 - ⇒ Weinrebův amid + LiAlH_4
 - ⇒ enolát + ester kyseliny mravenčí
- **alkohol** ⇒ alken (na méně subst. uhlíku = hydroborace; na více subst. uhlíku = oxymerkurace)
 - ⇒ R-Li/R-MgX + aldehyd/keton
 - ⇒ $2 \times \text{R-Li/R-MgX}$ + ester KK/chlorid KK
 - ⇒ $\text{R-LG} + \text{H}_2\text{O}$ nebo OH^- (pozor na eliminaci)
- **amid** ⇒ chlorid/anhydrid/ester KK + amin
 - ⇒ Beckmannův přesmyk
- **amin 1°** ⇒ nitril + $\text{H}_2 + \text{Pd/C}$
 - ⇒ azid + $\text{H}_2 + \text{Pd/C}$
 - ⇒ subst. ftalimid + NH_2NH_2
- **amin 2°, 3°** ⇒ aldehyd/keton + amin + H^+ (pH = 4–6); poté redukce reduktivní aminace
- **amoniová sůl 4°** ⇒ 3° amin + R-LG

- **amin-N-oxid** \Rightarrow 3° amin + MCPBA
- **azid** \Rightarrow $\text{N}_3^- + \text{R-LG}$
- **bromid** \Rightarrow alken (Br na méně subst. uhlíku = $\text{HBr} + \text{hv}$; Br na více subst. uhlíku = HBr)
 \Rightarrow alkan + $\text{Br}_2 + \text{hv}$ nebo NBS + hv
 \Rightarrow alkohol + PBr_3 (změna konfigurace)
- **cyklohexen** (substituovaný) \Rightarrow Dielsova-Alderova reakce
- **epoxid** \Rightarrow alken + RCO_3H
 \Rightarrow *trans*-halohydrin + báze
- **enamin** \Rightarrow aldehyd/keton + 2° amin + H^+ (pH = 4–6)
- **ester** \Rightarrow KK + alkohol + H^+
 \Rightarrow chlorid/anhydrid KK + alkohol
 \Rightarrow sůl KK + R-LG
 \Rightarrow keton + RCO_3H (Baeyerova-Villigerova oxidace)
 \Rightarrow transesterifikace
 \Rightarrow methyl ester: KK + CH_2N_2
- **ether** \Rightarrow alkoholát (často generovaný z alkoholu a NaH) + R-LG
- **fosfoniová sůl** \Rightarrow $\text{PPh}_3 + \text{R-LG}$
- **Grignardův reagent** \Rightarrow R-Cl/ R-Br + Mg
- **chlorid** \Rightarrow alken + HCl
 \Rightarrow alkan + $\text{Cl}_2 + \text{hv}$ (neselektivní!)
 \Rightarrow alkohol + SOCl_2
- **chlorid KK** \Rightarrow KK + SOCl_2 + pyridin
- **imin** \Rightarrow aldehyd/keton + 1° amin + H^+ (pH = 4–6)
- **karboxylová kyselina** \Rightarrow hydrolýza derivátů KK (ester, amid, **nitril**)
 \Rightarrow haloformová reakce
 \Rightarrow $\text{CO}_2 + \text{R-Li}$ nebo R-MgX
- **keton** \Rightarrow terminální alkyn (oxymerkurace)
 \Rightarrow alken (ozonolýza)
 \Rightarrow Weinrebův amid + R-Li nebo R-MgX
 \Rightarrow KK + R-Li (>2ekv)
 \Rightarrow chlorid KK + R_2CuLi nebo R-ZnX
- **nitril** \Rightarrow $\text{CN}^- + \text{R-LG}$
 \Rightarrow $\text{CN}^- + \alpha, \beta$ -nenasycené karbonylové sloučeniny, ΔT
- **oxim** \Rightarrow aldehyd/keton + NH_2OH
- **sulfid** \Rightarrow R-SH nebo $\text{R-S}^- + \text{R-LG}$
 \Rightarrow R-SH nebo $\text{R-S}^- + \alpha, \beta$ -nenasycené karbonylové sloučeniny
- **sulfoniová sůl** \Rightarrow sulfid + R-LG
- **sulfonát** \Rightarrow alkohol + TsCl nebo MsCl + pyridin
- **ylid fosfoniové soli** \Rightarrow fosfoniová sůl + silná báze (NaH, BuLi, LDA, ...)
- ***trans*-1,2-alkoxy/hydroxy bromid** \Rightarrow alken + Br_2 v ROH/ H_2O
- ***trans*-1,2-dibromid** \Rightarrow alken + Br_2 (nenukleofilní rozpouštědlo)
- ***cis*-1,2-diol** \Rightarrow alken + $\text{OsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- ***trans*-1,2-diol** \Rightarrow epoxid + OH^- nebo $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$
- ***trans*-1,2-hydroxy + skupina pocházející z nukleofilu** \Rightarrow epoxid + nukleofil (+ H^+ ; regioselektivita!)
- **α -halo karbonyl** \Rightarrow enol/enolát + halogen

- **benzensulfonová kyselina** \Rightarrow benzen + $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
- **nitrobenzen** \Rightarrow benzen + $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- **anilin** \Rightarrow nitrobenzen + $\text{H}_2 + \text{Pd/C}$ nebo $\text{Sn} + \text{H}^+$
- **brombenzen** \Rightarrow benzen + $\text{Br}_2 + \text{FeBr}_3$
- **fenylketon** \Rightarrow benzen + $\text{RCOCl} + \text{AlCl}_3$
- ***t*-butylbenzen** \Rightarrow *t*-butylchlorid + AlCl_3

(vybrané) **Retrosyntetické transformace**

