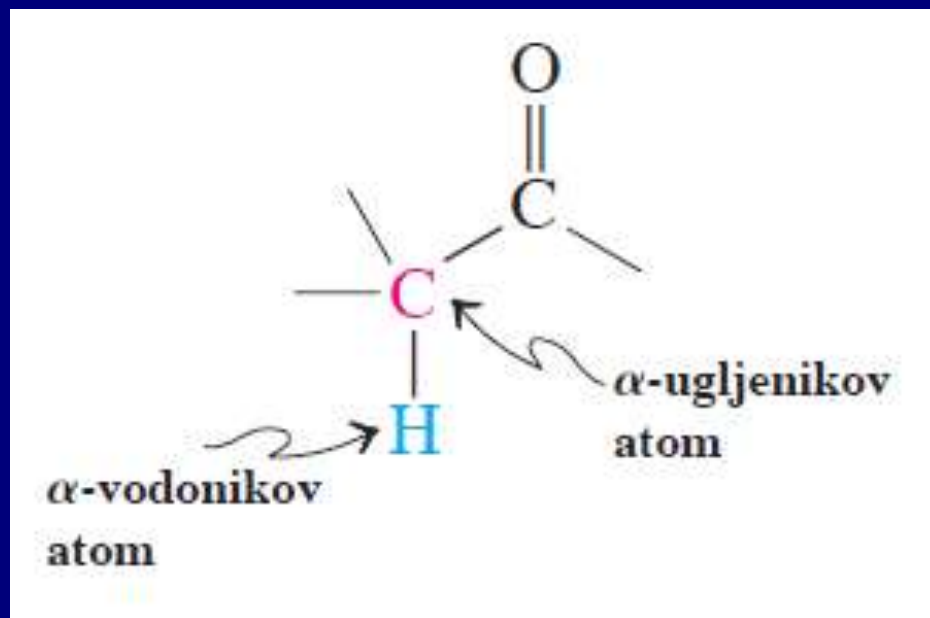


# Poglavlje 18: enoli, enolati i aldolna kondenzacija

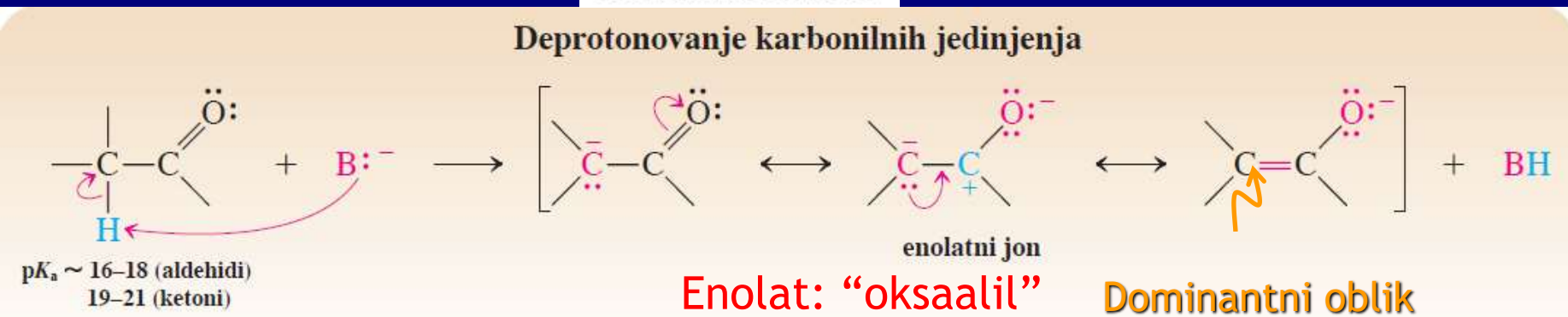
$\alpha$ -vodonik u karbonilnim jedinjenjima je kiseo!!!



# Deprotonovanje karbonilnih jedinjenja

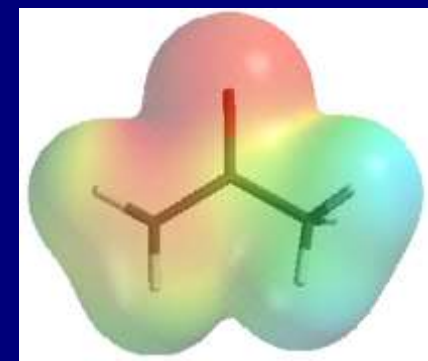
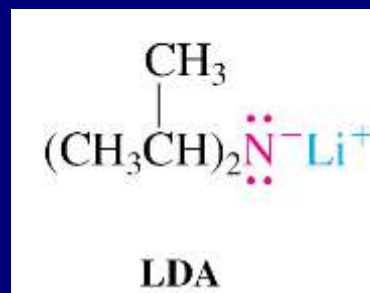


## Deprotonovanje karbonilnih jedinjenja

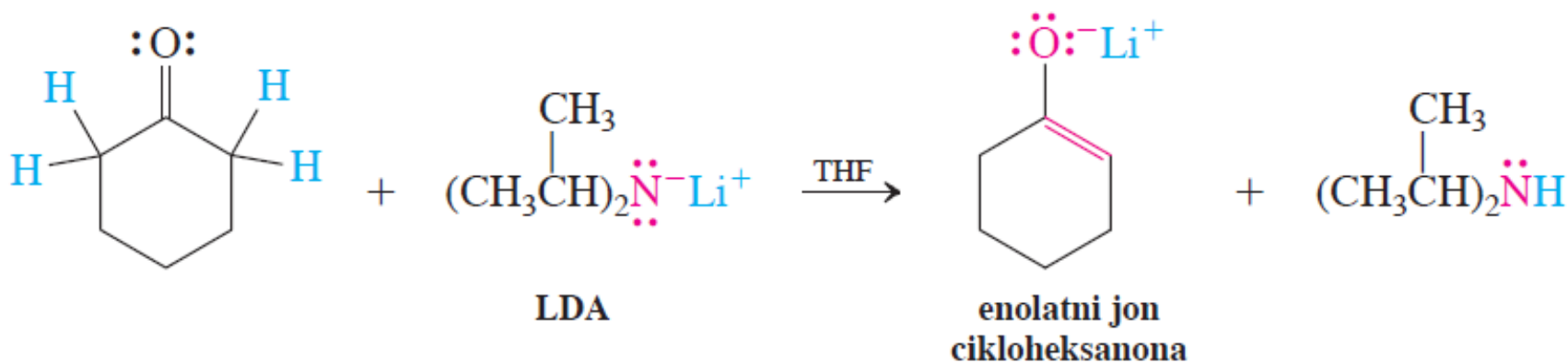


Poređenje: eten (44); etin (25)

Baze za deprotonovanje:  
KH, LDA

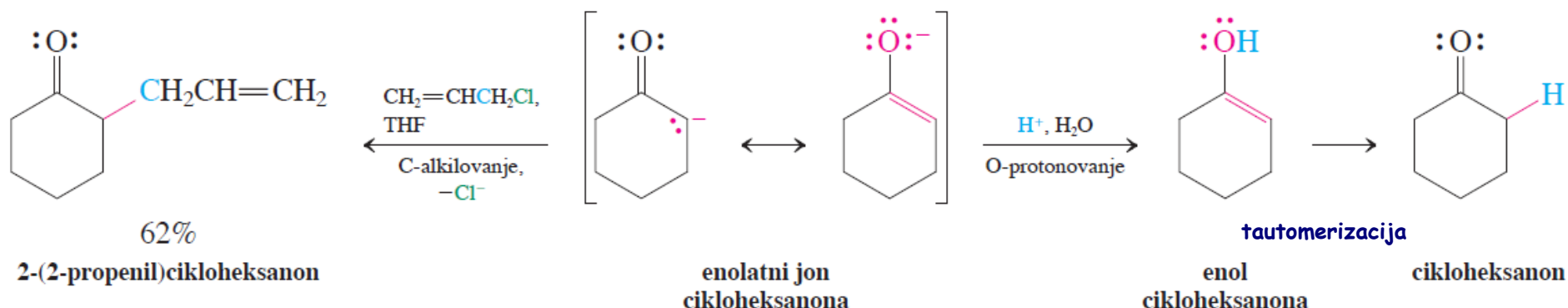


## Sinteza enolata



## Reaktivnost: ambidentni napad enolata preko O ili C:

### Ambidentno ponašanje enolatnog jona cikloheksanona

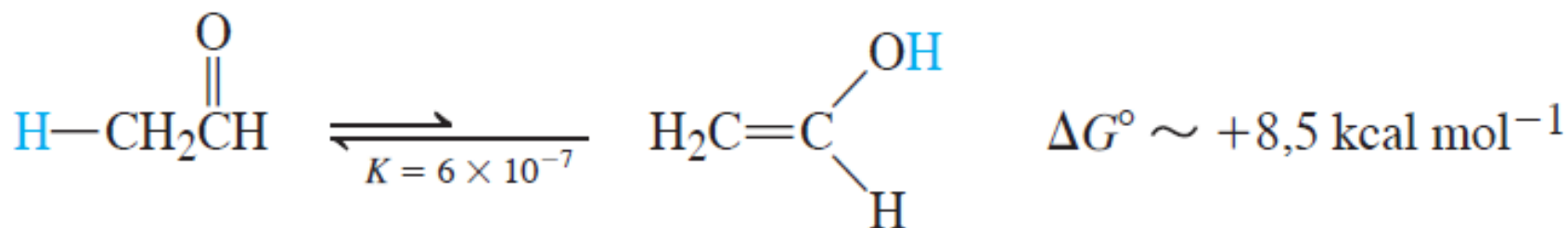


alkilovanje  
(termodinamički)

protonovanje  
(kinetički)

# Keto-enolna ravnoteža

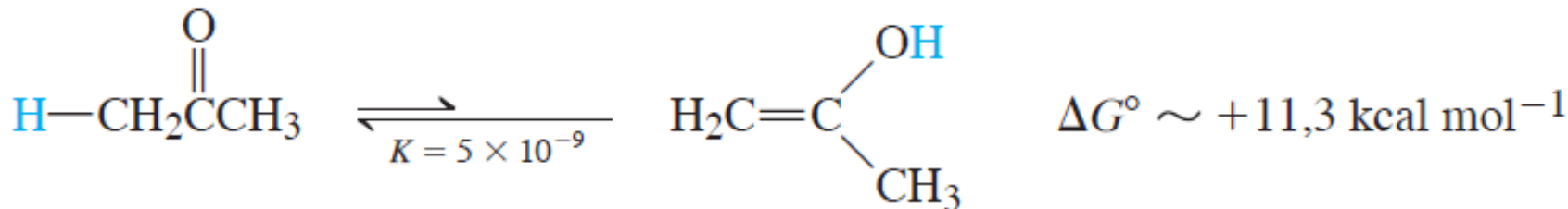
Enol se uravnotežuje sa svojim keto-oblikom u kiseloj ili baznoj sredini



“Keto oblik”

“Enolni oblik”

$K \ll 1$



propanon  
(aceton)

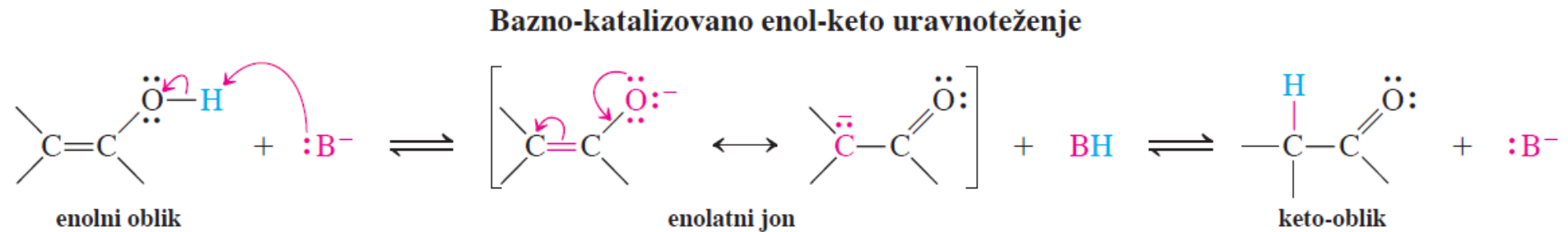
2-propenol

CH<sub>3</sub> stabilizuje keto oblik

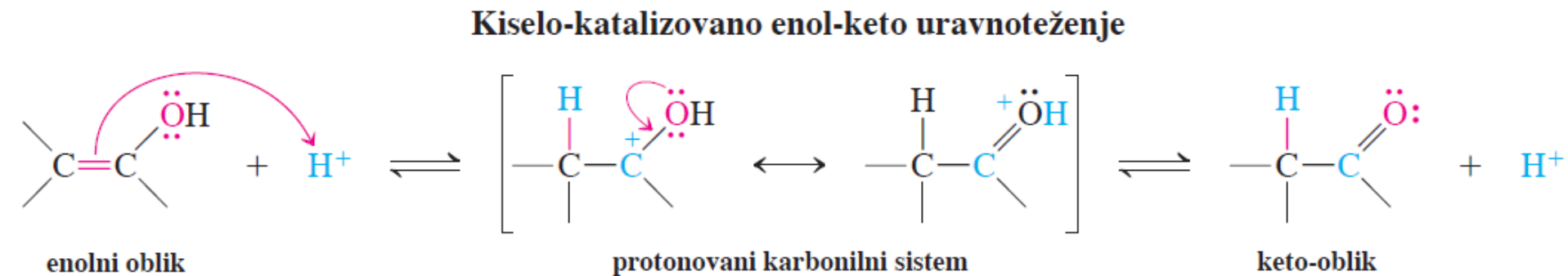
Hemijski fakultet

# Mehanizam tautomerizacije enola u keton (i obrnuto):

## Bazno-katalizovano:

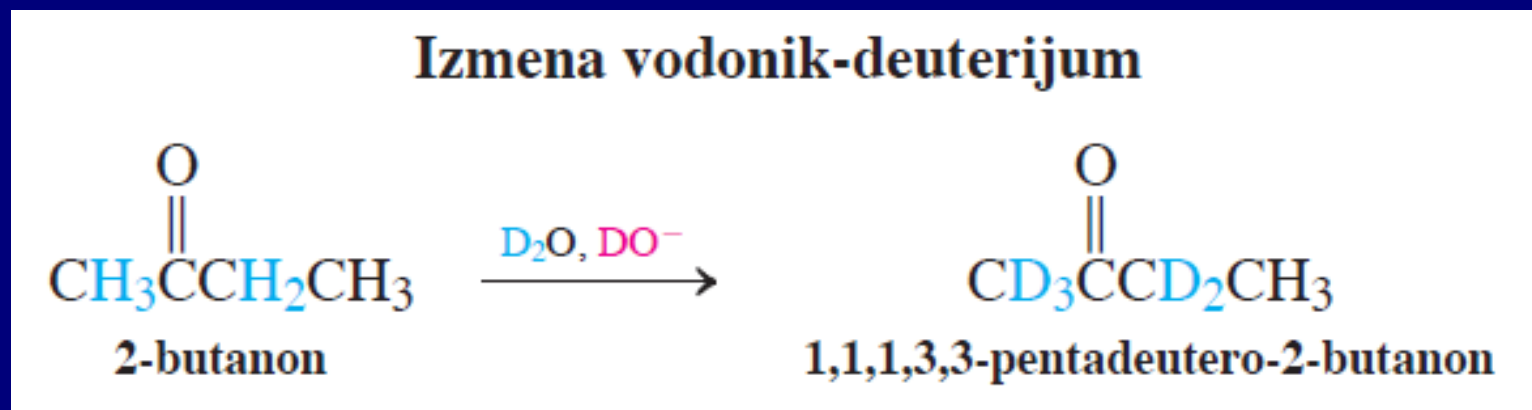


## Kiselo-katalizovano



# Potvrda za enolizaciju:

H-D izmena sa  $D_2O$ ,  $D^+$ , or  $D_2O$ ,  $-OD$  ( $\alpha$ -H signali se gube!!!).



### Vežba 18-3

Formulišite mehanizme bazno- i kiselo-katalizovane zamene jednog  $\alpha$ -vodonika iz propanona deuterijumom iz  $D_2O$ .

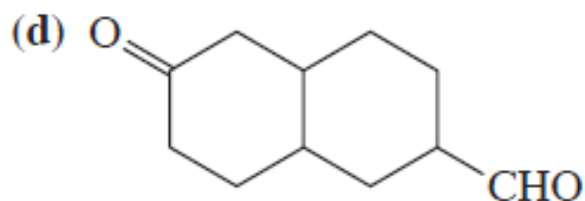
### Vežba 18-4

Napišite proizvode (ukoliko ih ima) ugradnje deuterijuma dejstvom  $D_2O$ -NaOD na data jedinjenja.

(a) cikloheptanon

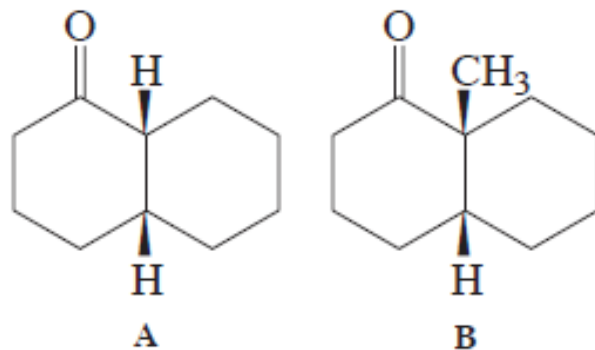
(b) 2,2-dimetilpropanal

(c) 3,3-dimetil-2-butanon



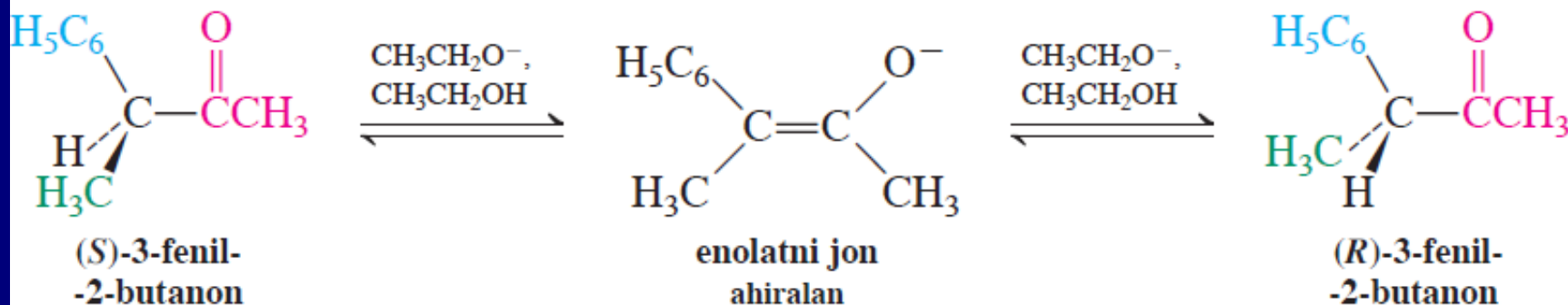
### Vežba 18-6

Pri tretiranju bazom, biciklički keton A se brzo uravnotežuje sa svojim stereoizomerom, a keton B ne. Objasnite.

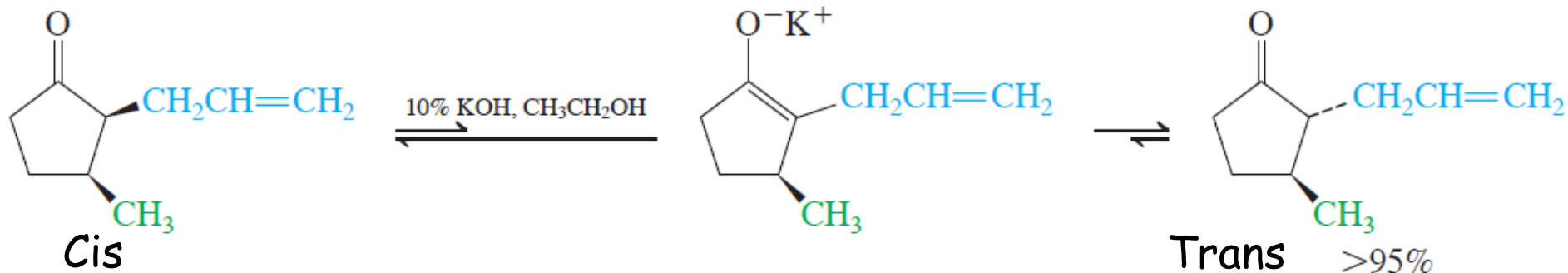


# Ostale posledice enolizacije: promena stereochemije na $\alpha$ -ugljeniku

## Racemizacija optički aktivnog 3-fenil-2-butanona



## Bazno-katalizovana izomerizacija $\alpha$ -supstituisanog ketona



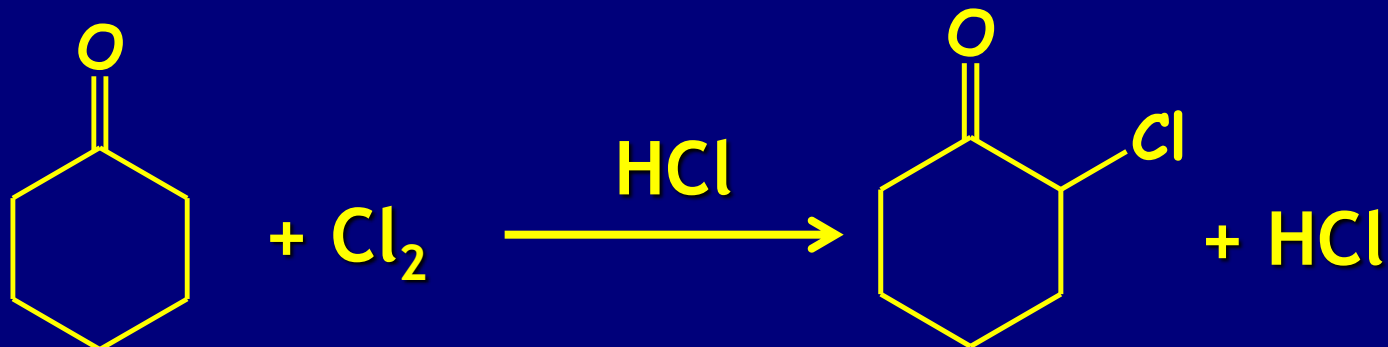
Stabilniji izomer



# Halogenovanje aldehyda i ketona

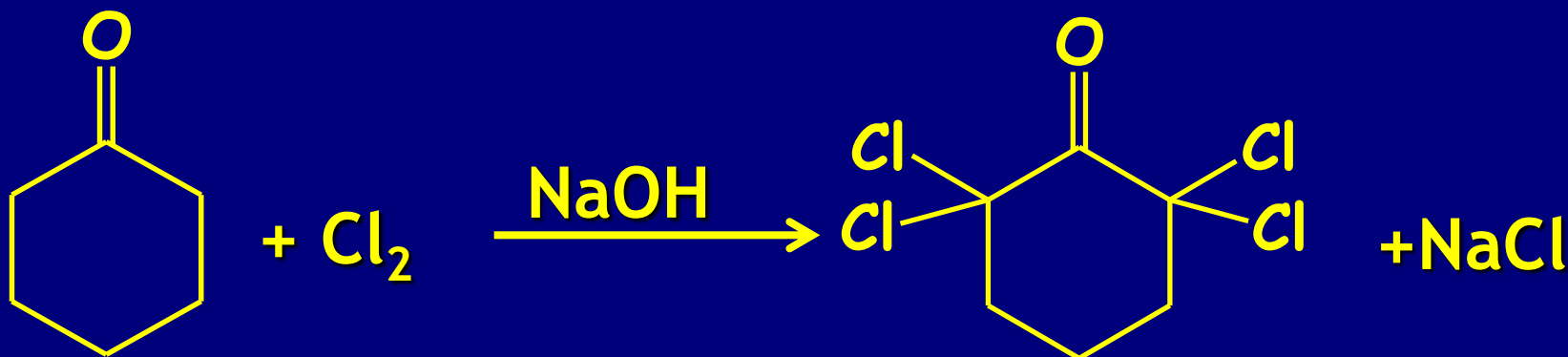
*u kiseloj ili baznoj sredini*

Kiselo-katalizovano:



monohlorovanje

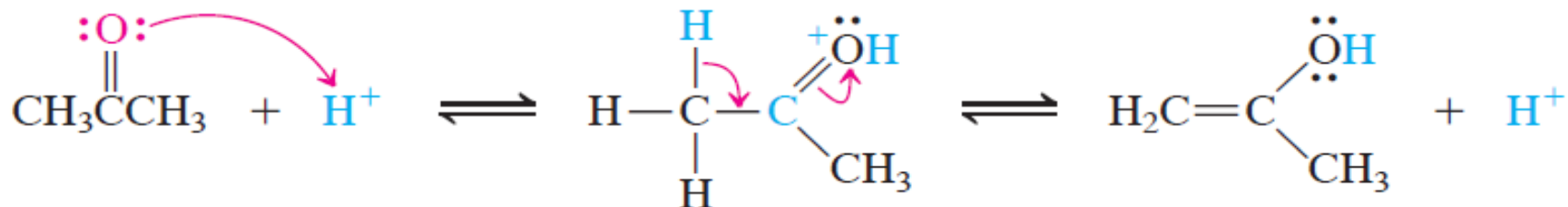
Bazno-katalizovano:



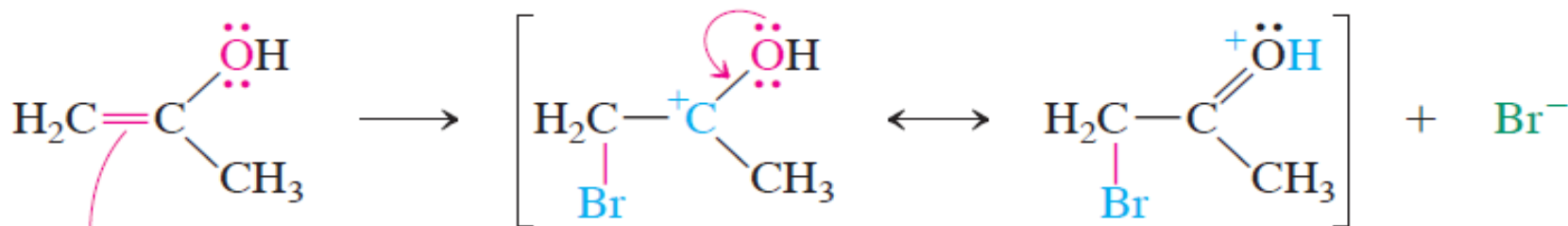
perhlorovanje

# Mehanizam: kiselo-katalizovanog $\alpha$ -halogenovanja ketona

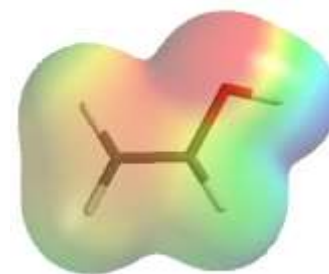
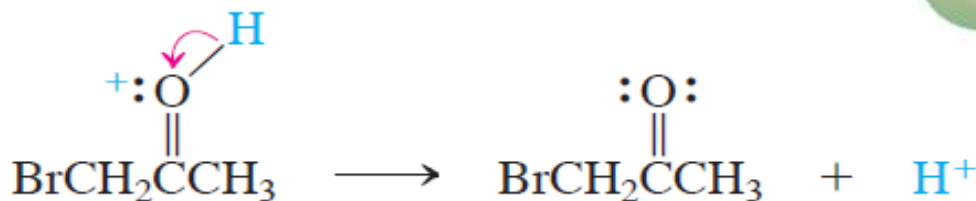
**FAZA 1.** Enolizacija (korak koji određuje brzinu)



**FAZA 2.** Napad halogena

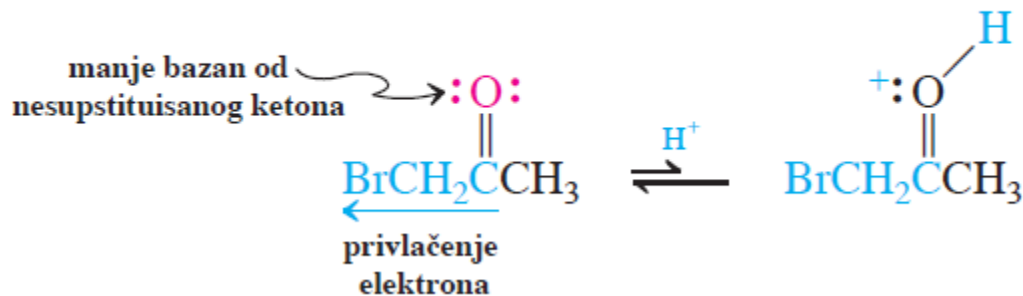


**FAZA 3.** Deprotonovanje

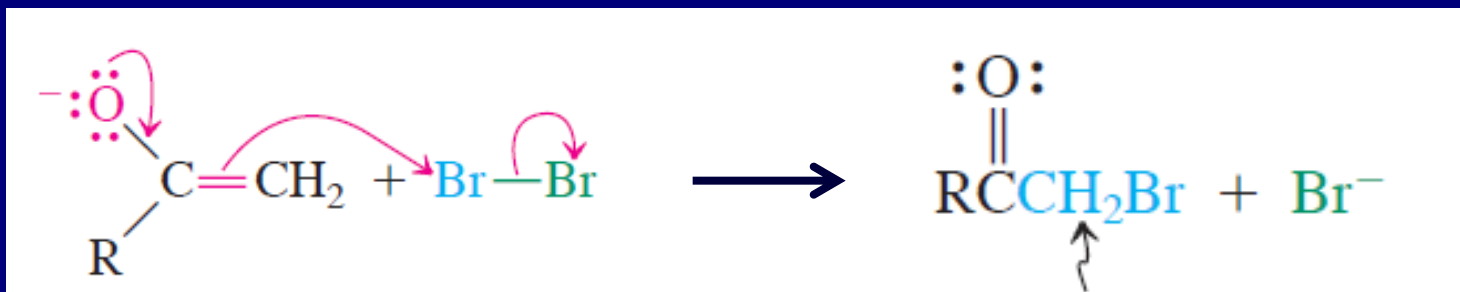


Br supstituent smanjuje baznost kiseonika i na taj način usporava dalje halogenovanje

## Halogenovanje usporava enolizaciju



## Bazno-katalizovano halogenovanje



Kiseliji od  
nesupstituisanog  
ketona

Br kao supstituent povećava kiselost  $\alpha$ -H i ubrzava dalje halogenovanje!!!!

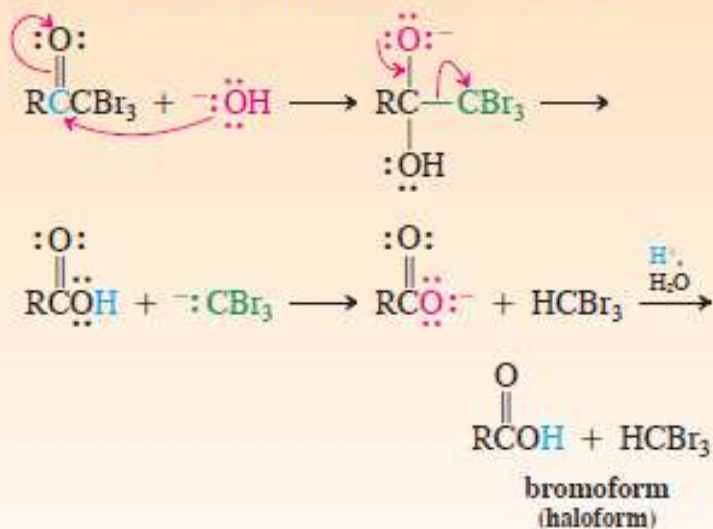
### Vežba 18-7

Napišite proizvode kiselno- i bazno-katalizovanog bromovanja cikloheksanona.

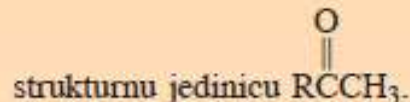
# Haloformska reakcija: test na metil-ketone

**B**azno-katalizovano halogenovanje metil-ketona vrši se i dalje od potpunog halogenovanja metil-grupe. Trihalogenmetil-supstuent je odlazeća grupa, i krajnji proizvod je karboksilna kiselina i trihalogenmetan. Ovaj proces zove se *haloformska reakcija*.

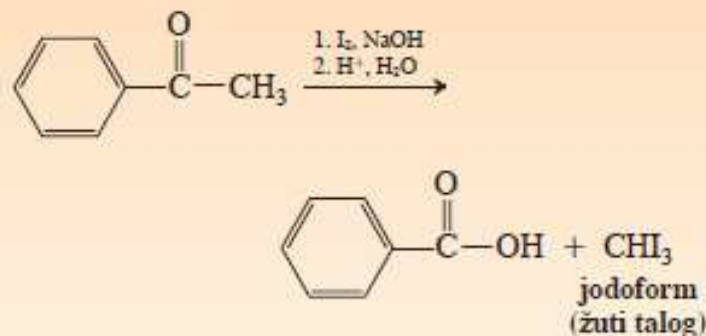
## Mehanizam haloformske reakcije



Kada je jod u pitanju, trijodmetan (jodoform) se izdvaja kao žuti talog. Izdvajanje jodoforma, *jodoformska reakcija* je kvalitativni test na

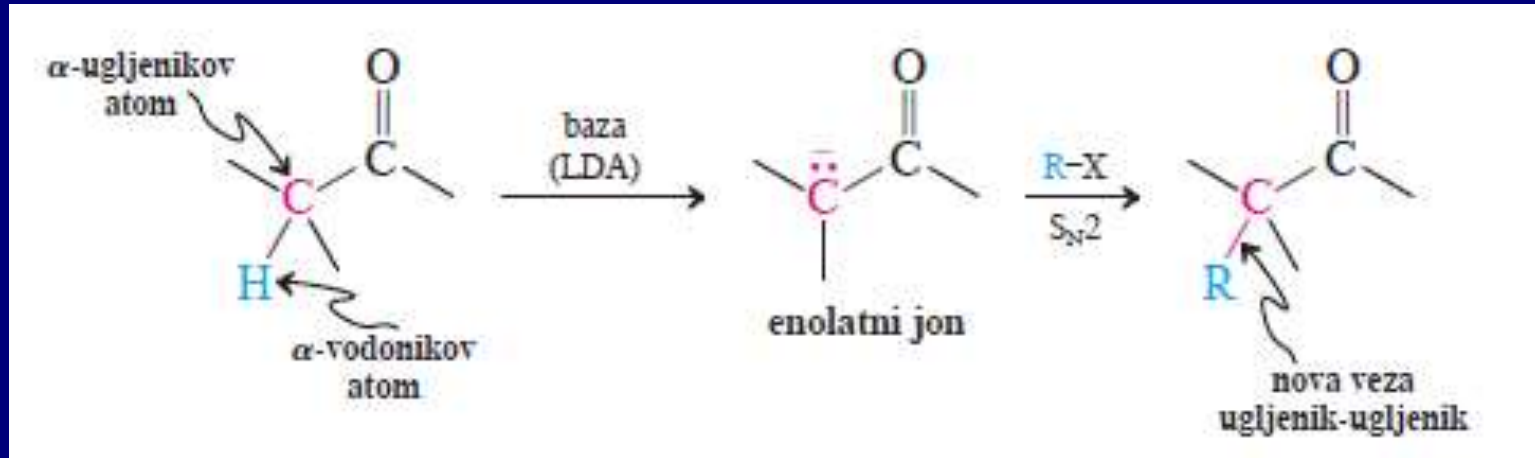


## Jodoformska reakcija



Uzged, jodoform je dezinfekciono sredstvo za spoljašnju upotrebu. Nekadašnji karakterističan miris „na bolnicu“, poznat starijim generacijama, poticao je od jodoforma zbog njegove raširene upotrebe.

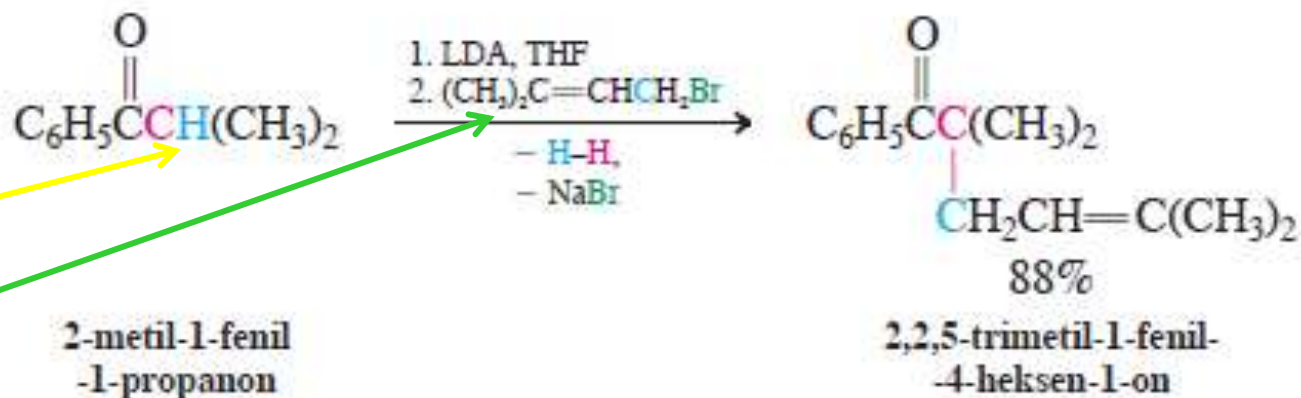
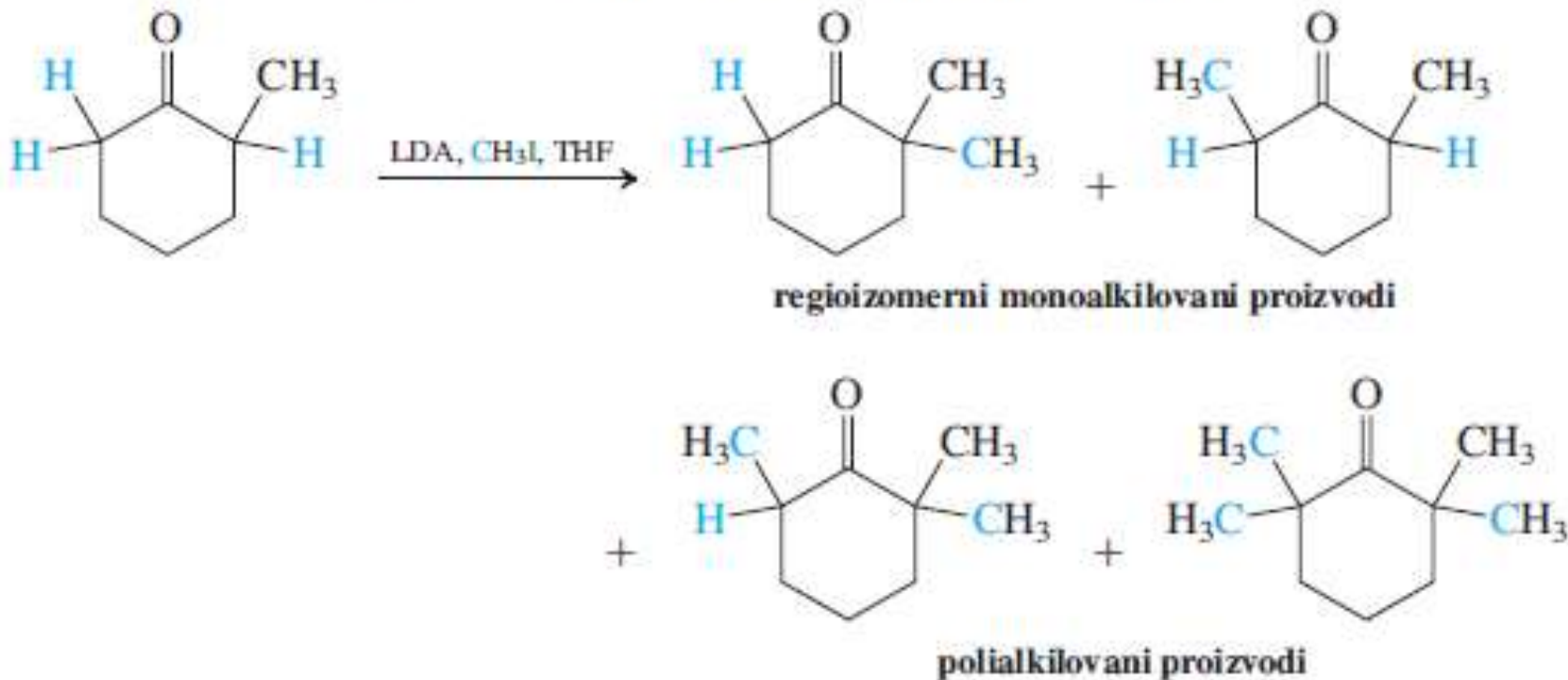
# Alkilovanje aldehida i ketona



## Alkilovanje enolata se teško kontroliše:

1. Enolatni jon je jaka baza:  $E_2$  problems
  - Alkilovanje se najbolje izvodi sa  $Me-X$ , primarnim alkilhalogenidima i alilnim halogenidima
2. Enolatni jon veoma lako napada aldehide: aldolna kondenzacija
  - ketoni su manje reaktivni
3. Problem sa ketonima:
  - polialkilovane
  - regiohemija (nesimetrični ketoni)

## Proizvodi alkilovanja 2-metilcikloheksanona



Samo jedan  $\alpha$ -H

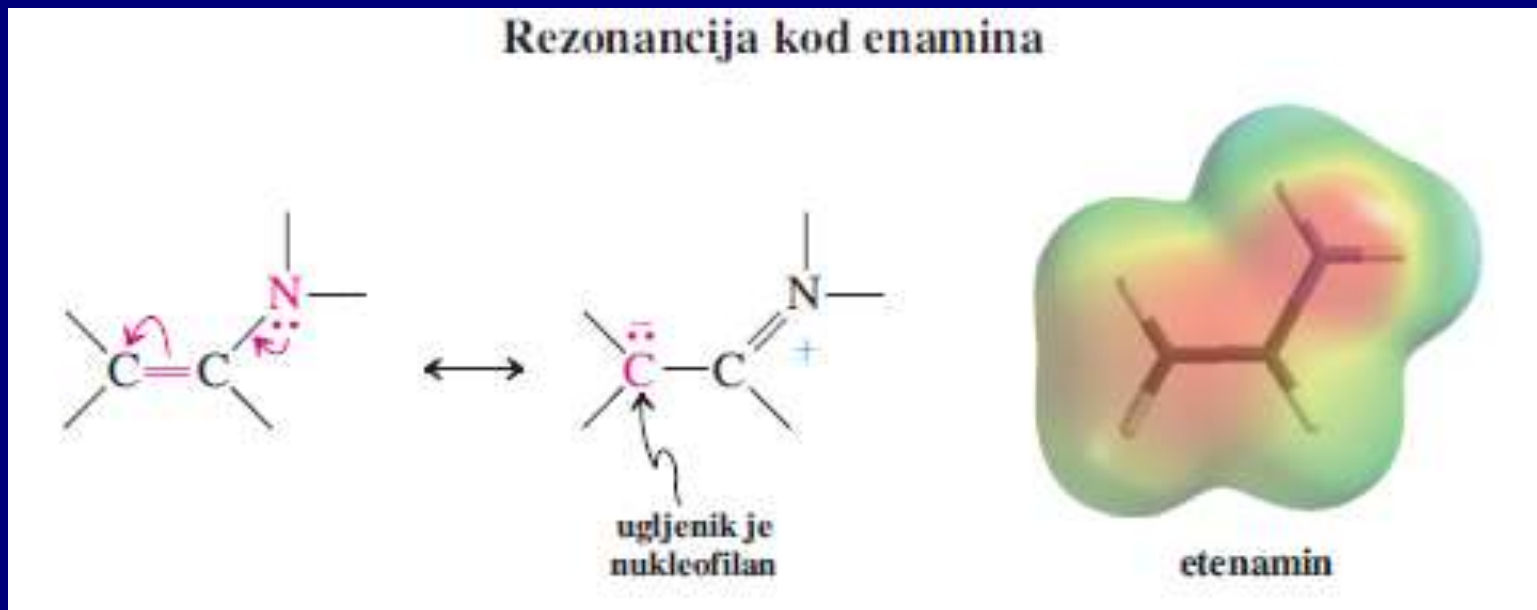
Dobar alkilujući  
agens

# Reakcija alkilovanja preko enamina

Alternativni način za alkilovanje aldehida i ketona:

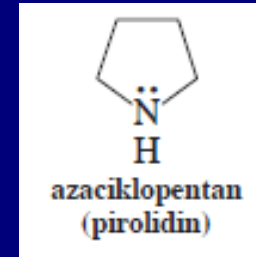
Enamini su **neutralni**, a C=C veza je **elektron-bogata**.

$\beta$ -ugljenik je **nukleofilan**

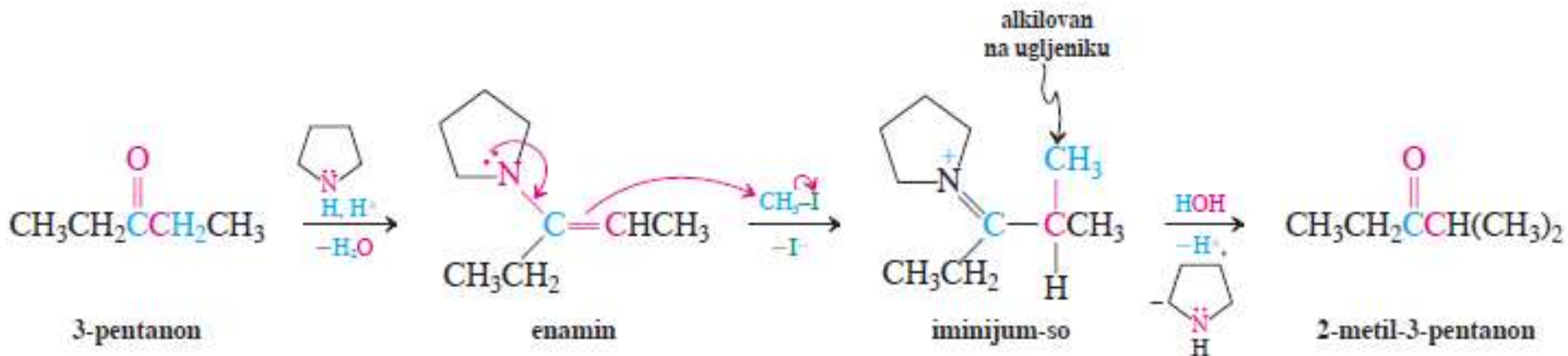


## Postupak:

1. Formiranje enamina sa npr. azaciklopentanom (pirolidin)
2. Akilovanje
3. Kisela hidroliza



## Primer:

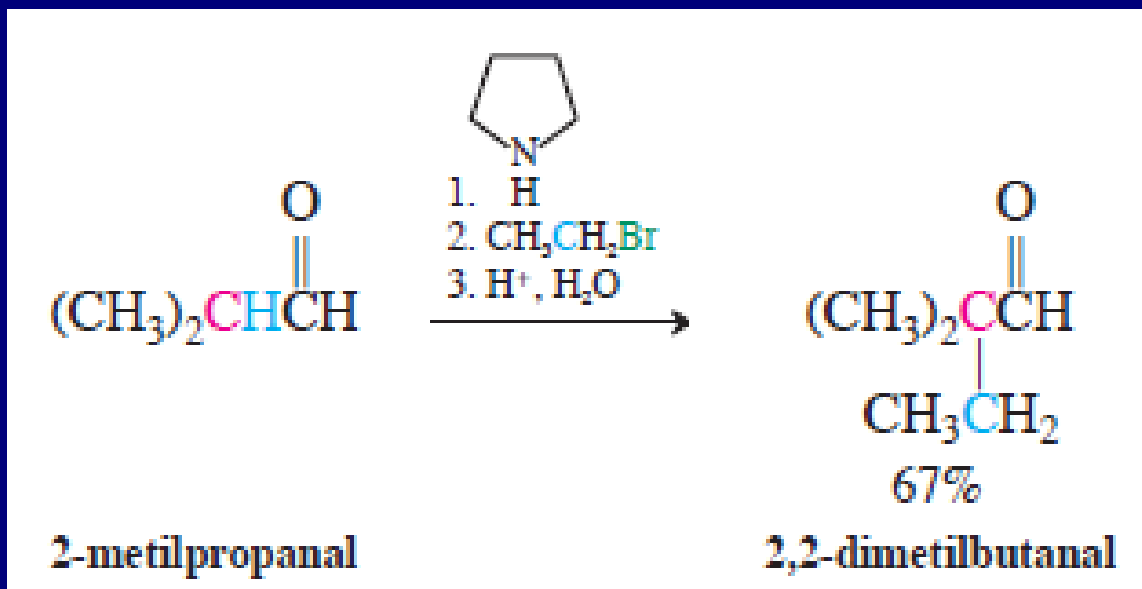


### Vežba 18-10

Predložite mehanizam poslednje faze prikazane reakcije: hidrolize iminijum-soli.



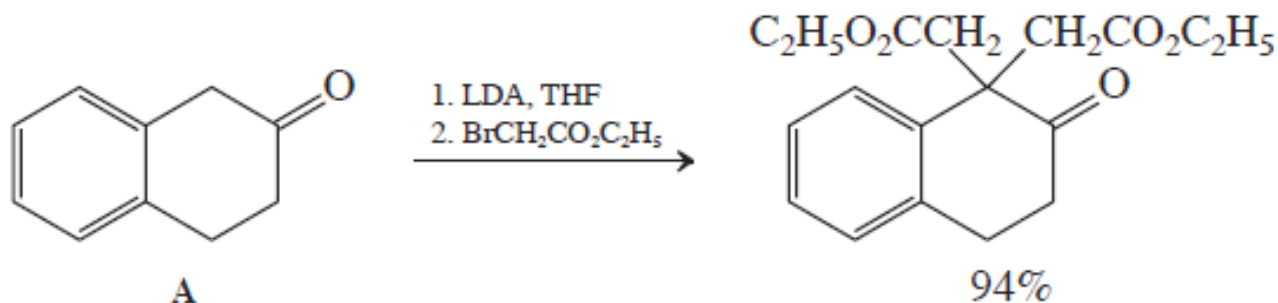
## Reakcija sa aldehidima:



Enolati aldehida reaguju sa svojim prekursorima i daju proizvode aldolne kondenzacije

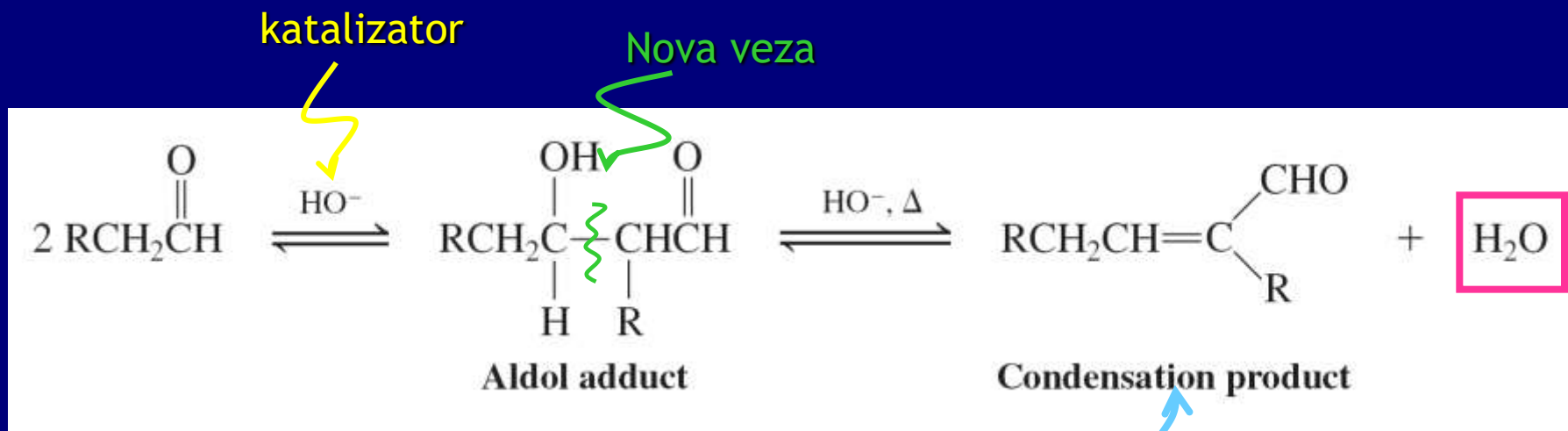
## Vežba 18-11

Alkilovanje enolata ketona A vrlo je teško zaustaviti pre nego što dođe do dialkilovanja, kako je to dalje prikazano. Pokažite kako biste enamin iskoristili za sintezu monoalkilovanog ketona B.



# Aldolna kondenzacija

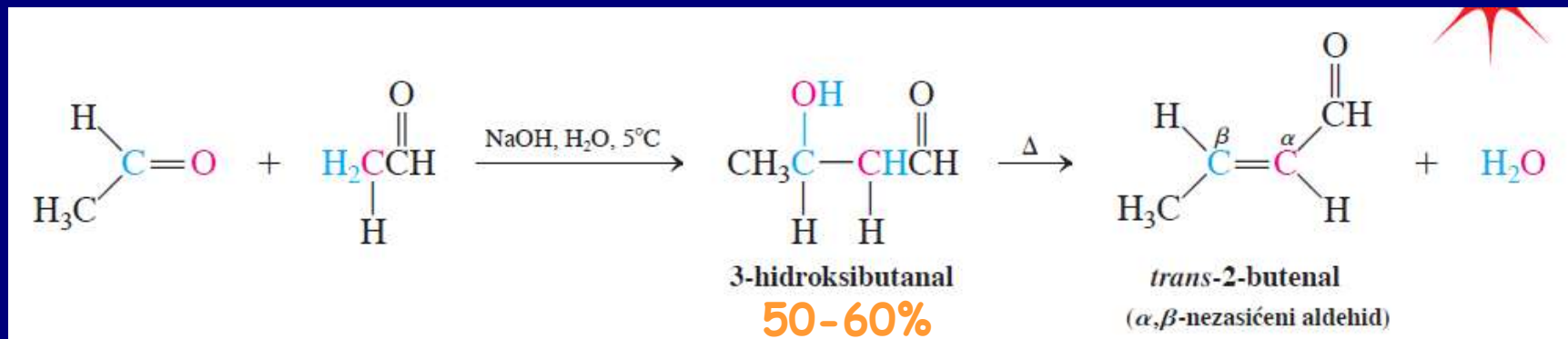
(Aldehid+alkohol = aldol)



Stereohemija zavisi od supstituenata

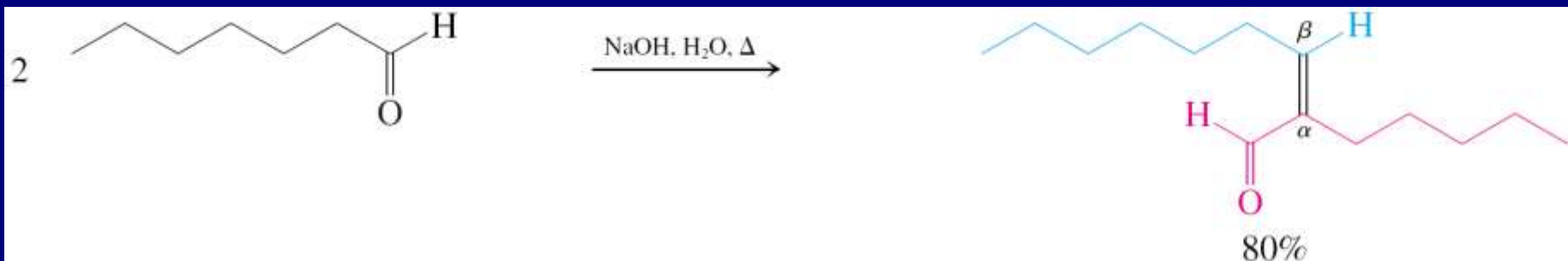
# Primer za katalitičku aldolnu kondenzaciju:

postupno:



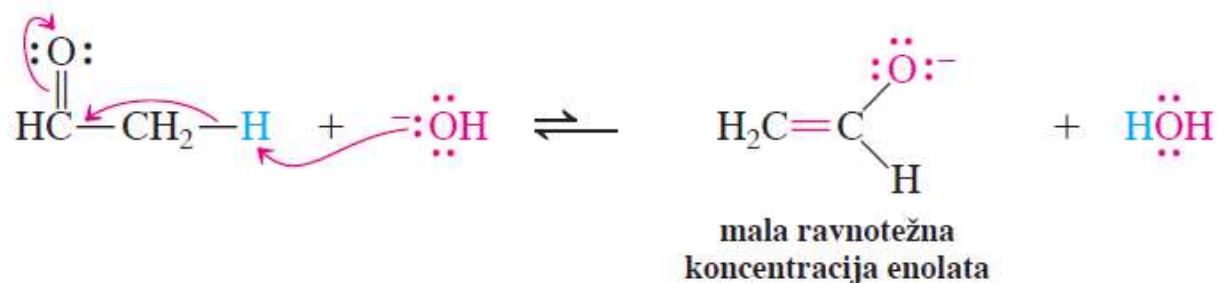
(Sterna kontrola)

U jednom koraku:

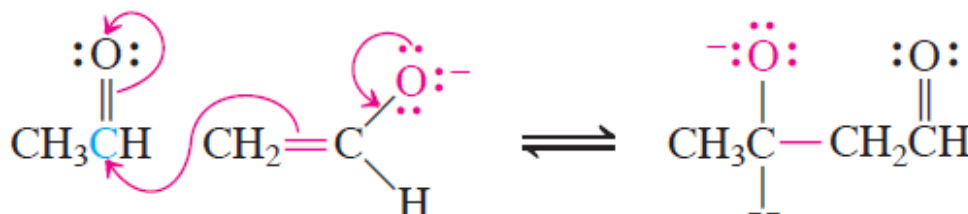


# Mehanizam formiranja aldola

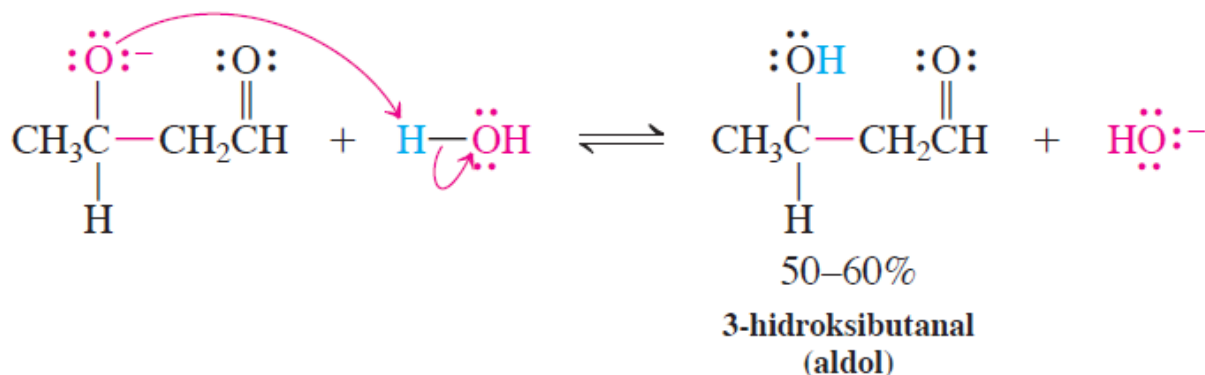
## FAZA 1. Nastajanje enolata



## FAZA 2. Nukleofilni napad

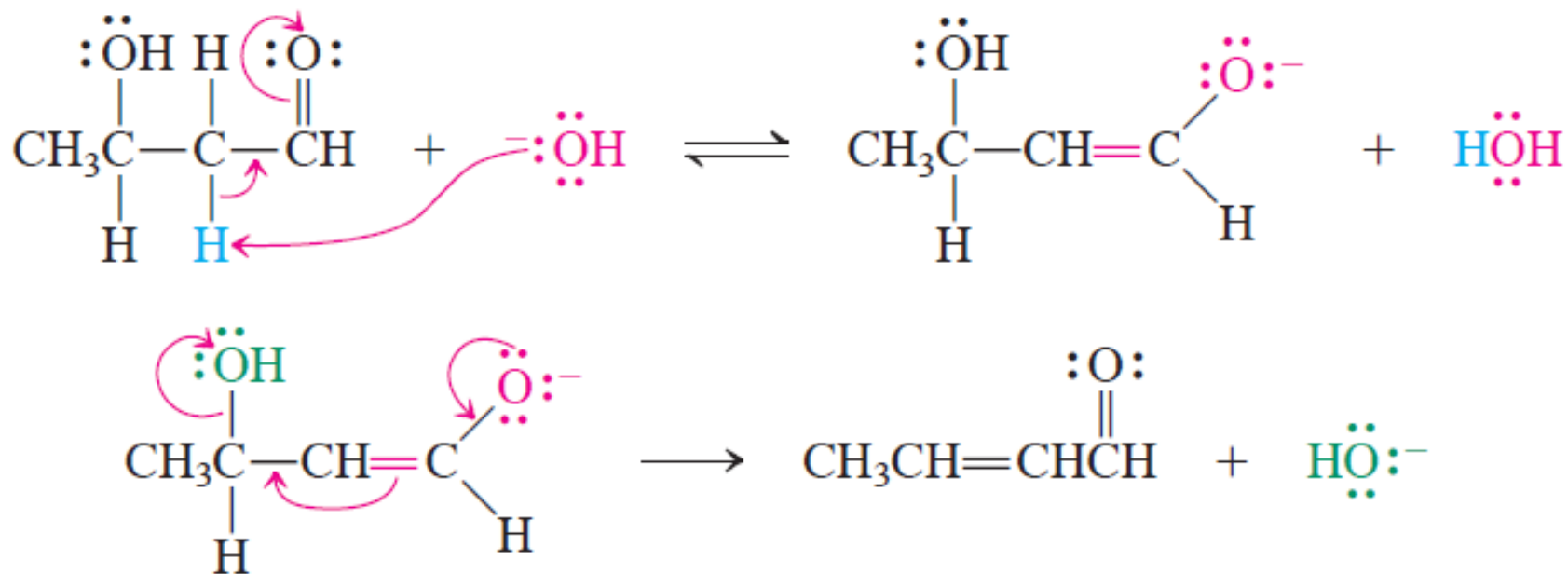


## FAZA 3. Protonovanje



# Dehidratacija aldola:

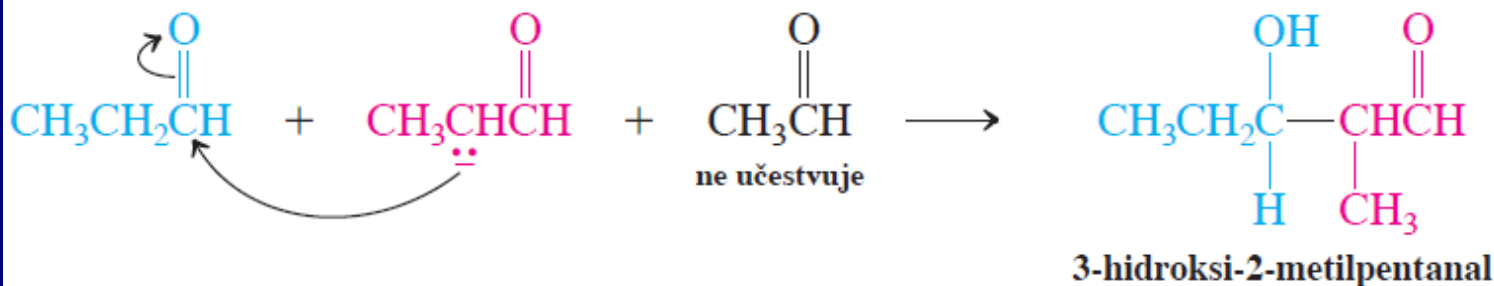
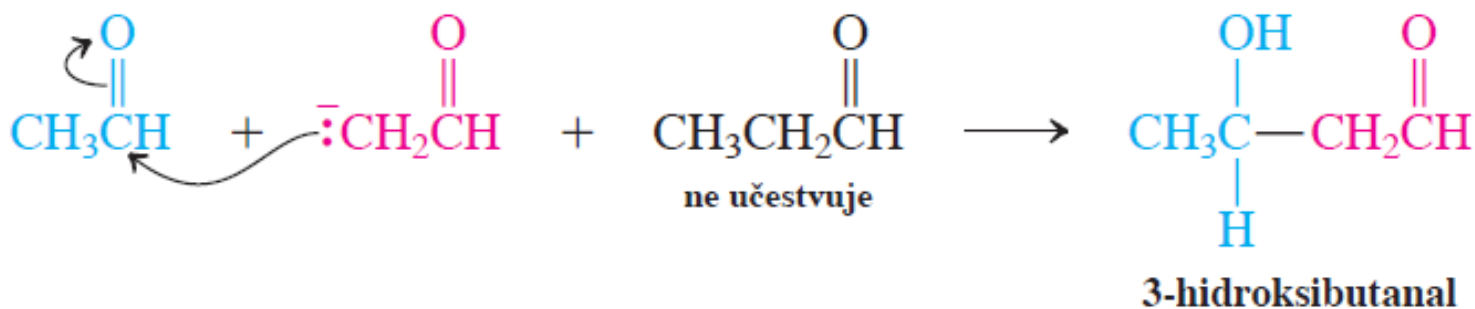
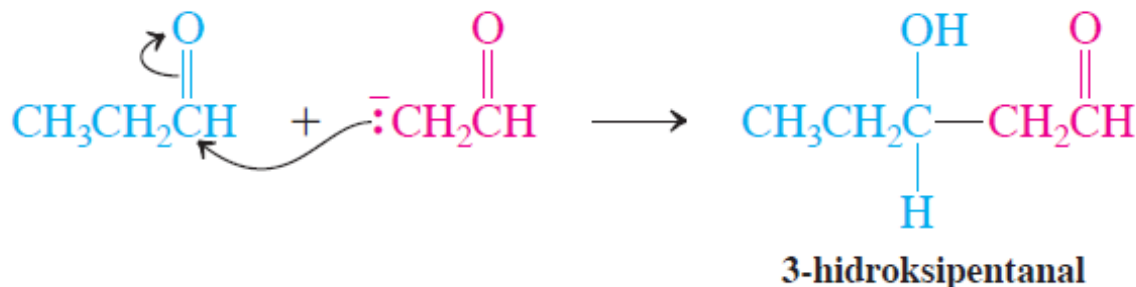
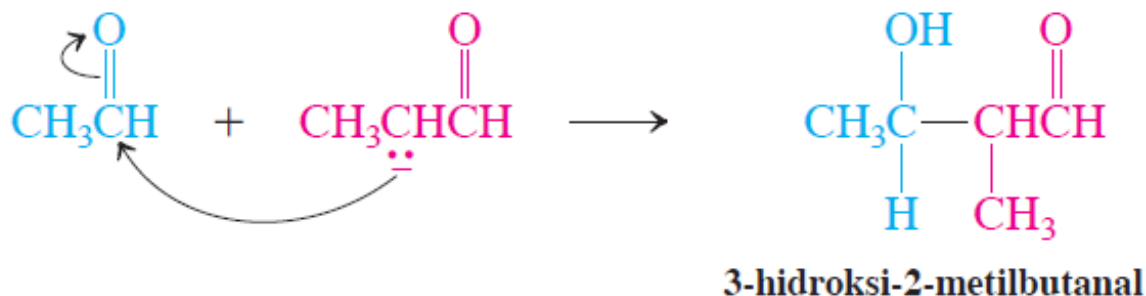
## Mehanizam dehidratacije



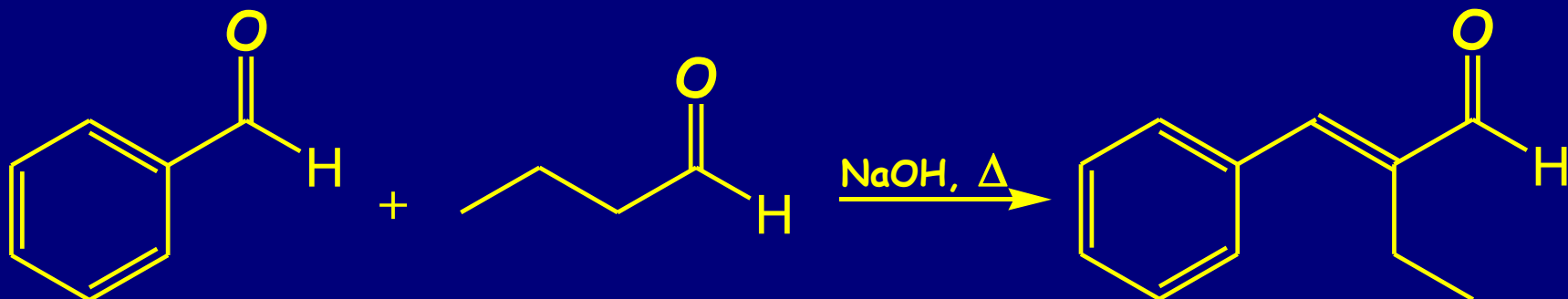
“ukrštene”  
aldolne  
reakcije...

A+B=

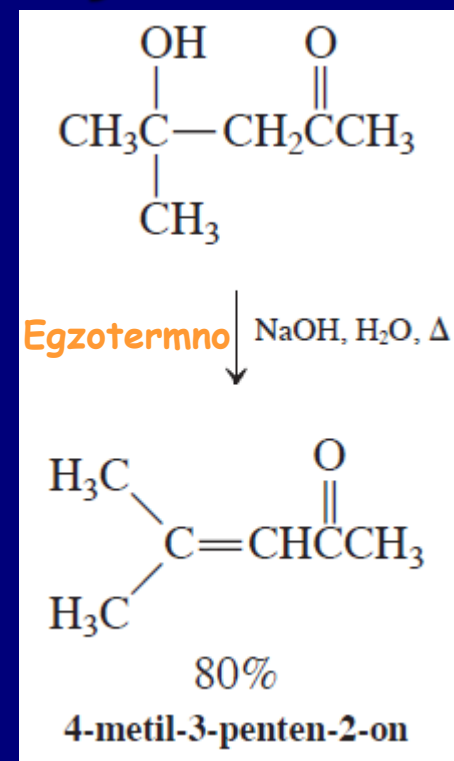
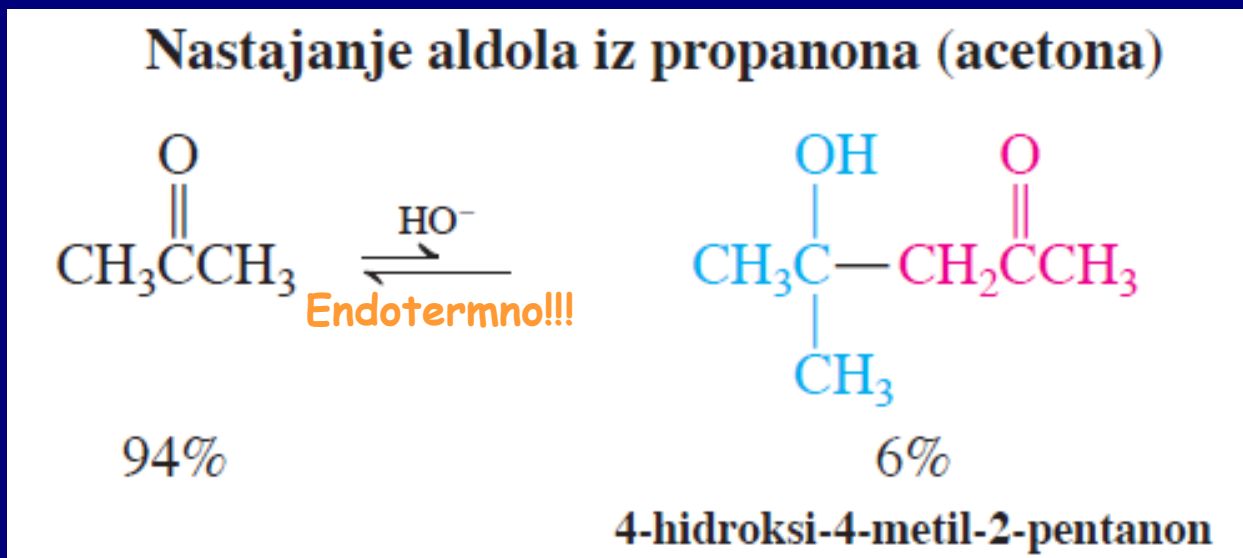
AA+BB+AB+BA



...neenolizabilni aldehidi:

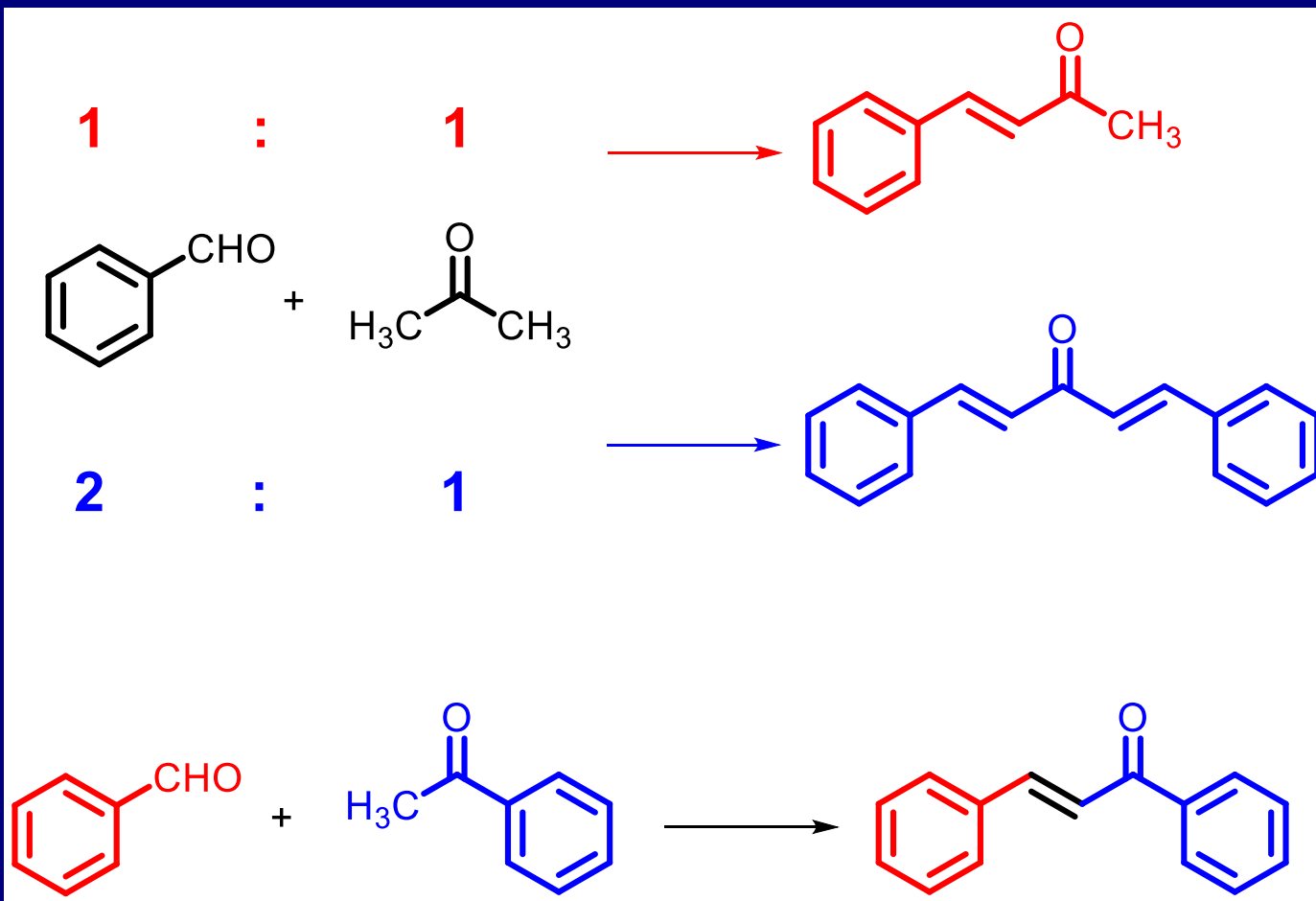


Ketoni podležu aldolnoj kondenzaciji:



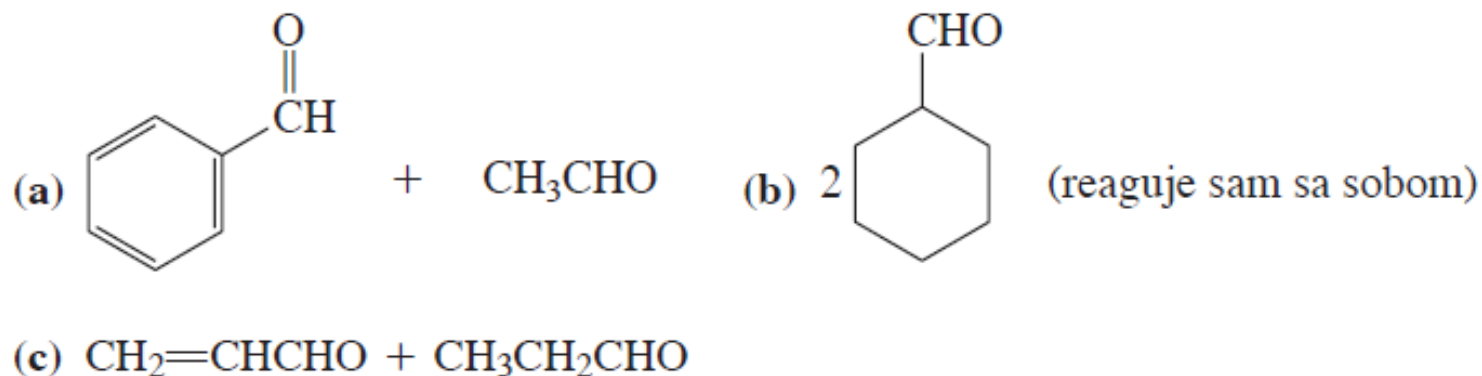


jedan od reaktanata ne sadrži enolizabilni vodonik:

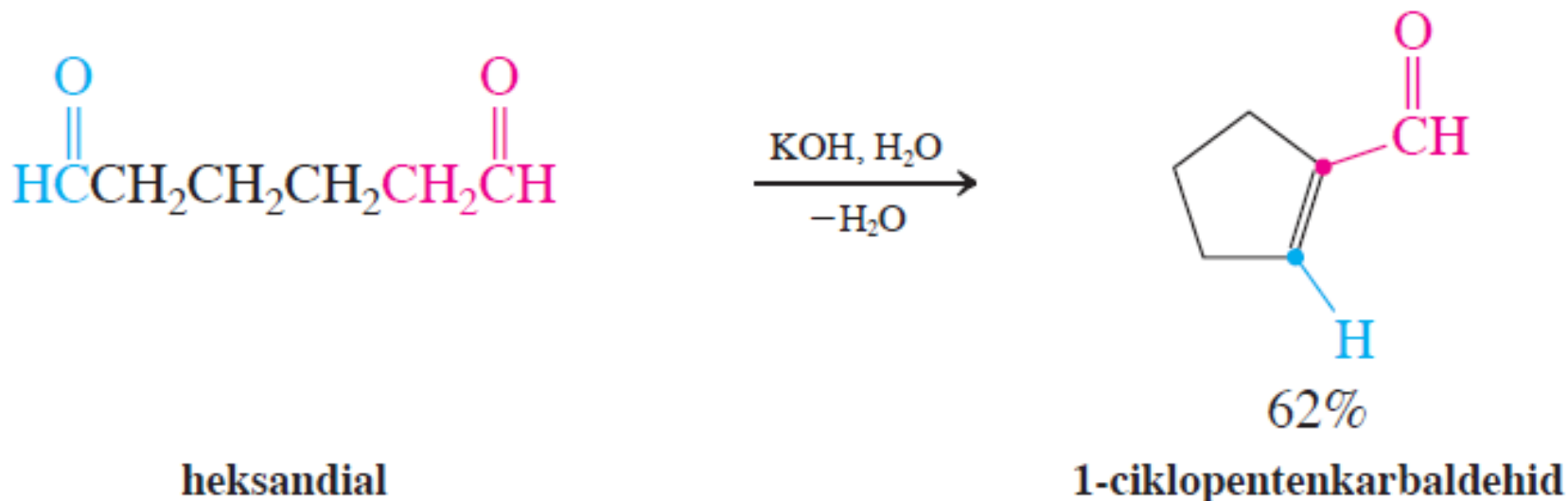


## Vežba 18-16

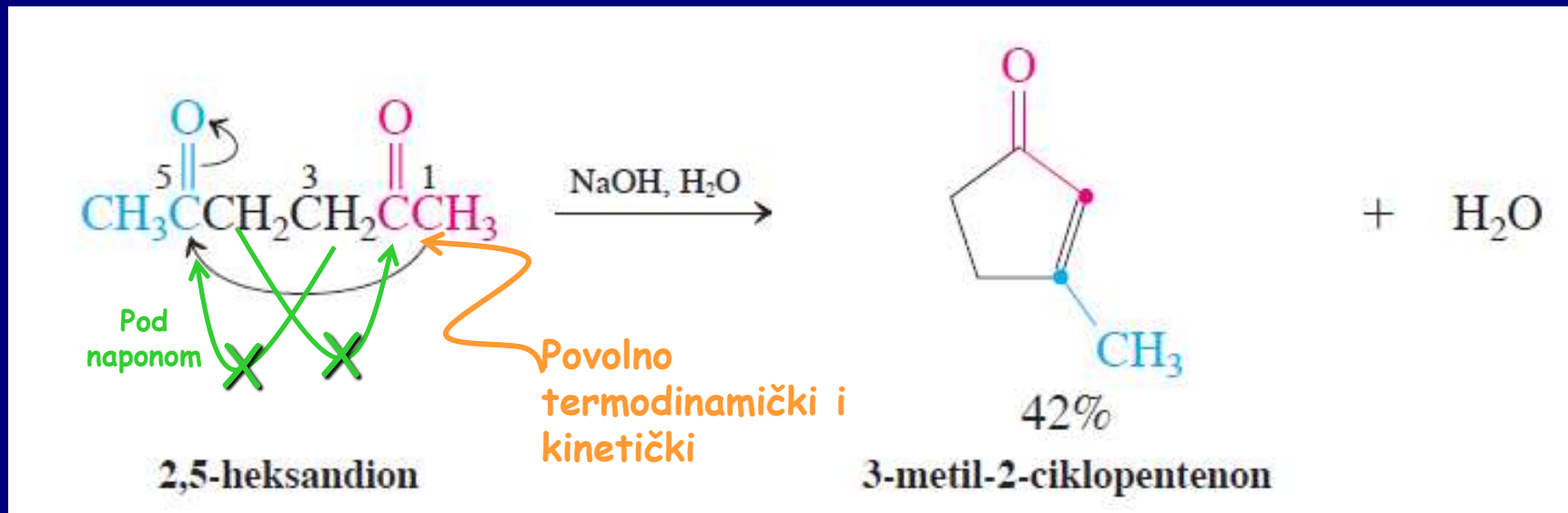
Prikažite verovatne proizvode sledećih aldolnih kondenzacija:



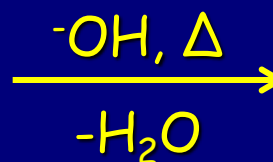
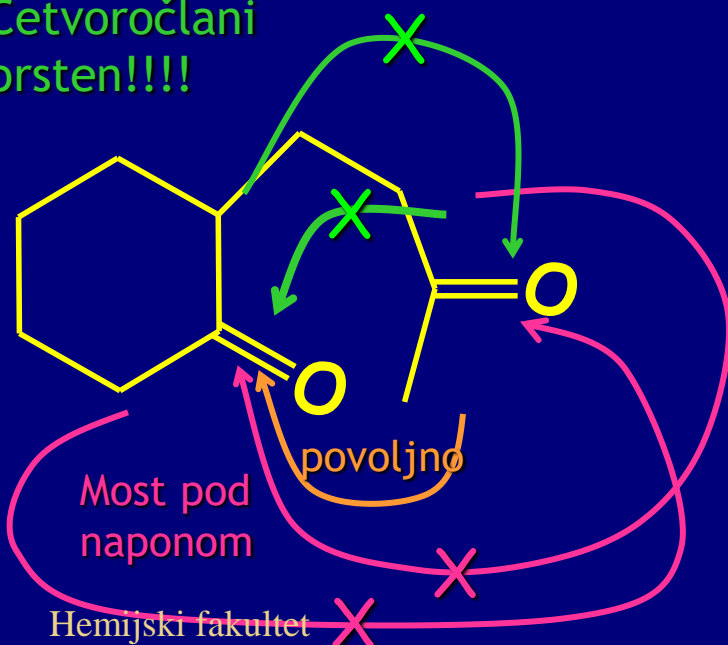
# Intramolekulska aldolna reakcija



# Intramolekulska aldolna reakcija



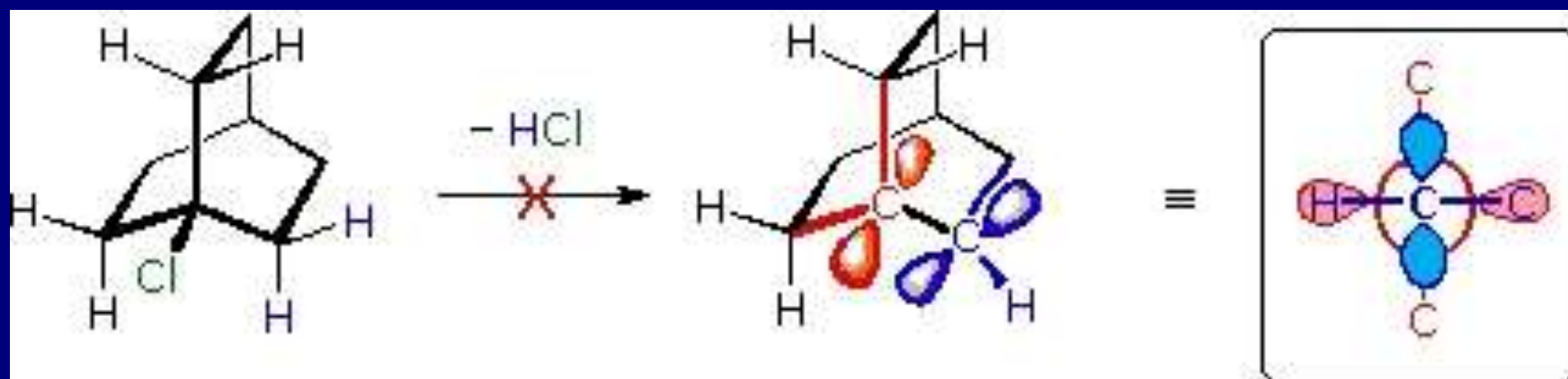
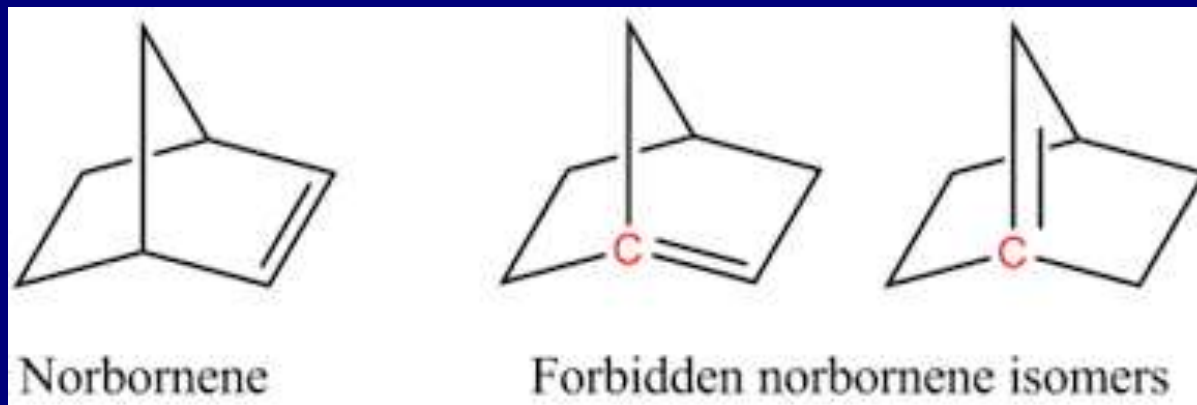
Četvoročlani prsten!!!!



Šestočlani prsten

90%

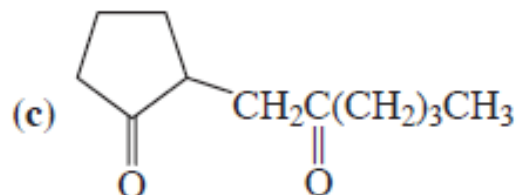
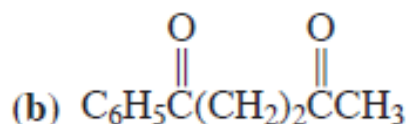
# Bredtovo pravilo



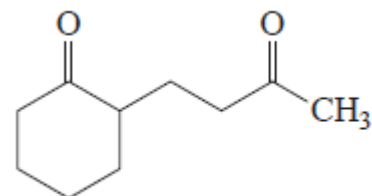
## Vežba 18-17

Predvidite ishod intramolekulskih aldolnih kondenzacija navedenih jedinjenja.

(a) ciklodekan-1,5-dion



(d) 2,7-oktandion



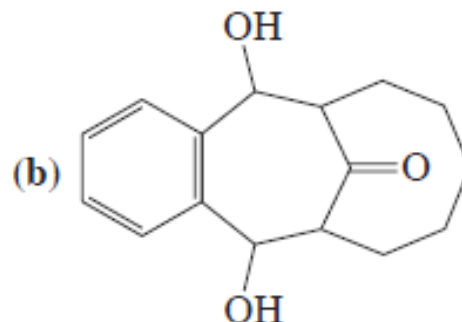
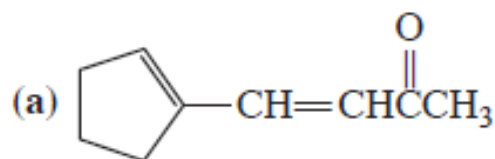
2-(3-oksobutil)cikloheksanon

## Vežba 18-18

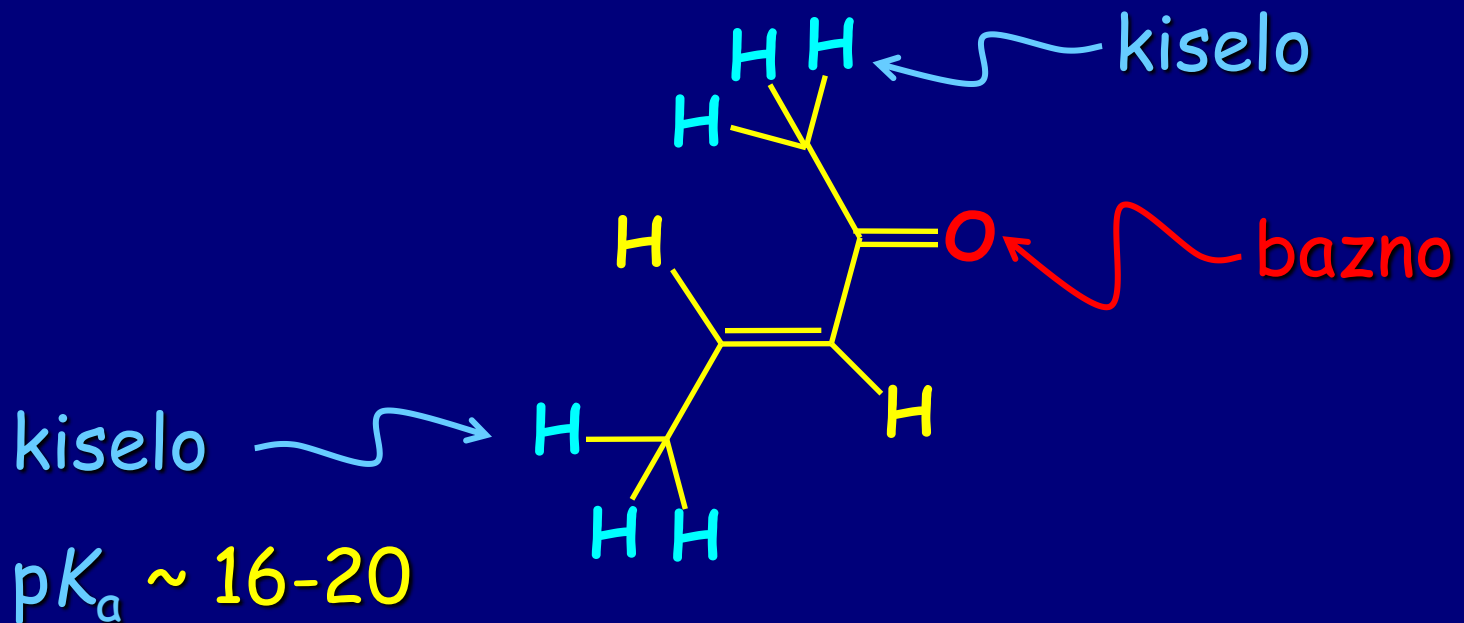
Intramolekulska aldolna kondenzacija 2-(3-oksobutil)cikloheksanona (na margini) teorijski može dati četiri različita jedinjenja (zanemarujući stereochemiju). Nacrtajte ih i predložite najverovatniji proizvod. (Pomoć: sastavite model.)

## Vežba 18-19

Sintetizujte sledeća jedinjenja iz bilo kog polaznog materijala, koristeći aldolnu kondenzaciju u ključnoj fazi. (Pomoć: za poslednju sintezu neophodna je dvostruka aldolna adicija.)



# $\alpha,\beta$ -nezasićeni aldehidi i ketoni



# dobijanje

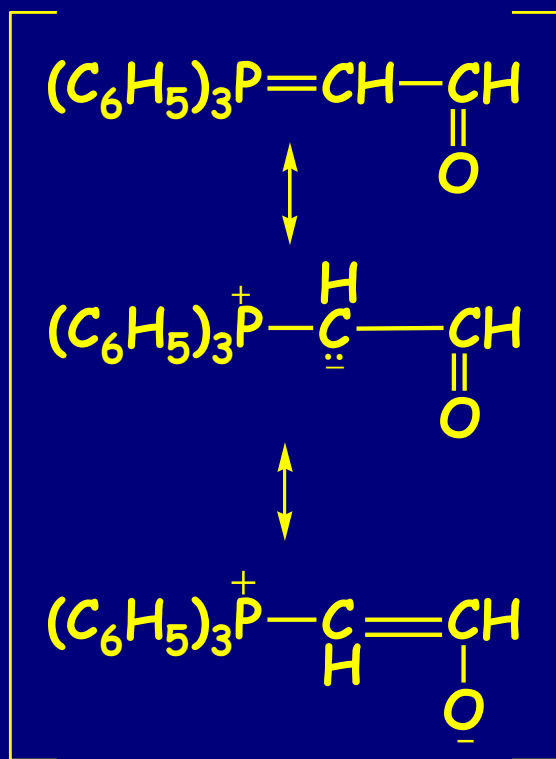
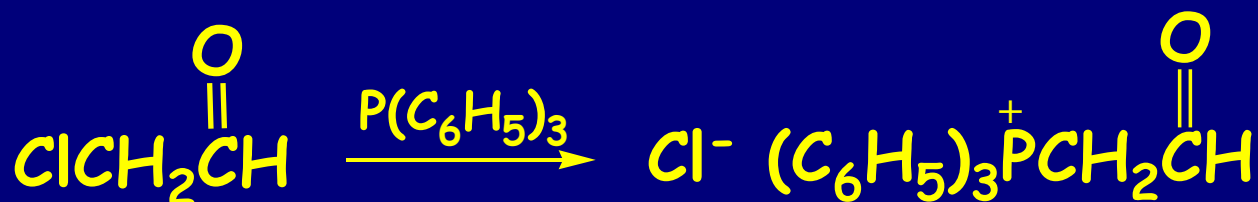
1.  $\alpha$ -halogenovanje-eliminacija

2. oksidacija alilnih alkohola

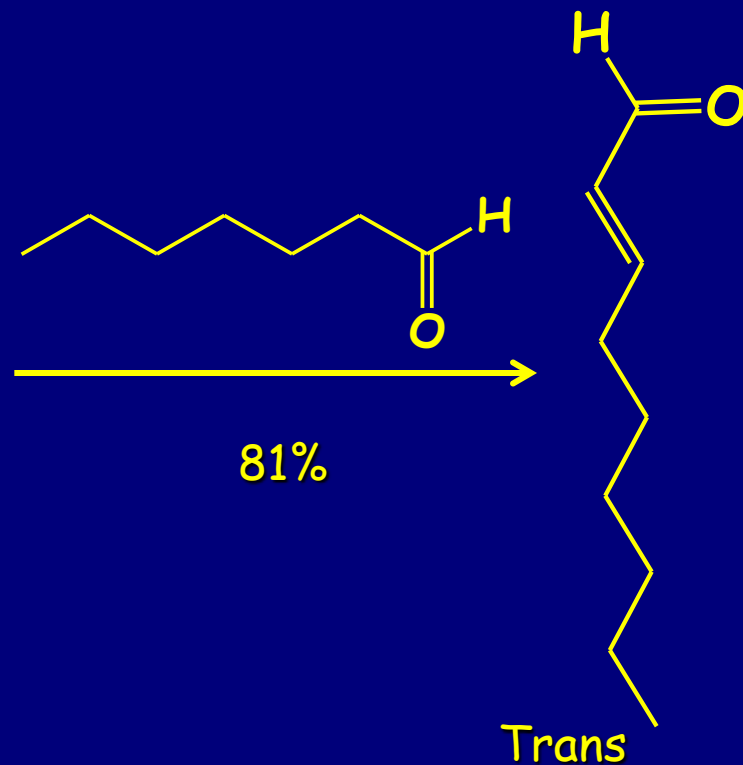


3. Aldolna kondenzacija

# 4. Wittig-ova reakcija stabilizovani ilidi



Stabilizacija rezonancijom: reakcija samo sa aldehidima

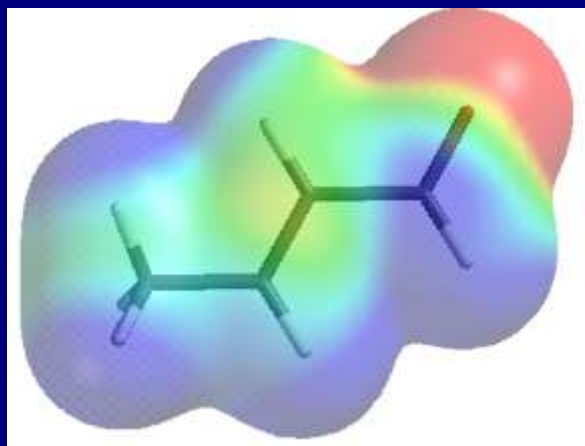
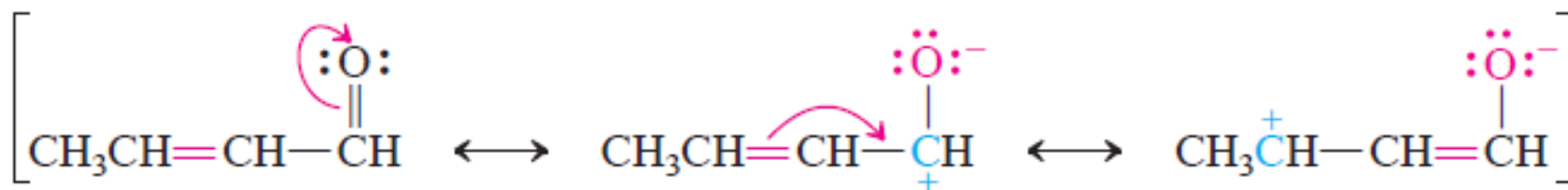




# Osobine $\alpha,\beta$ -nezasićenih karbonila

## Stabilizacija rezonancijom

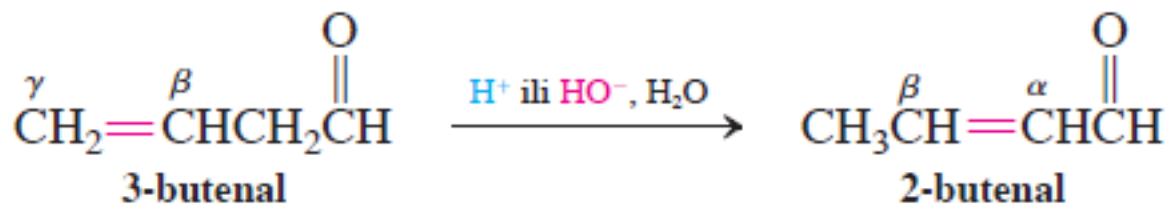
Rezonancijski oblici 2-butenala



posledice:

$\beta, \gamma$ -nezasićeni sistemi se premeštaju u  $\alpha, \beta$ -enone

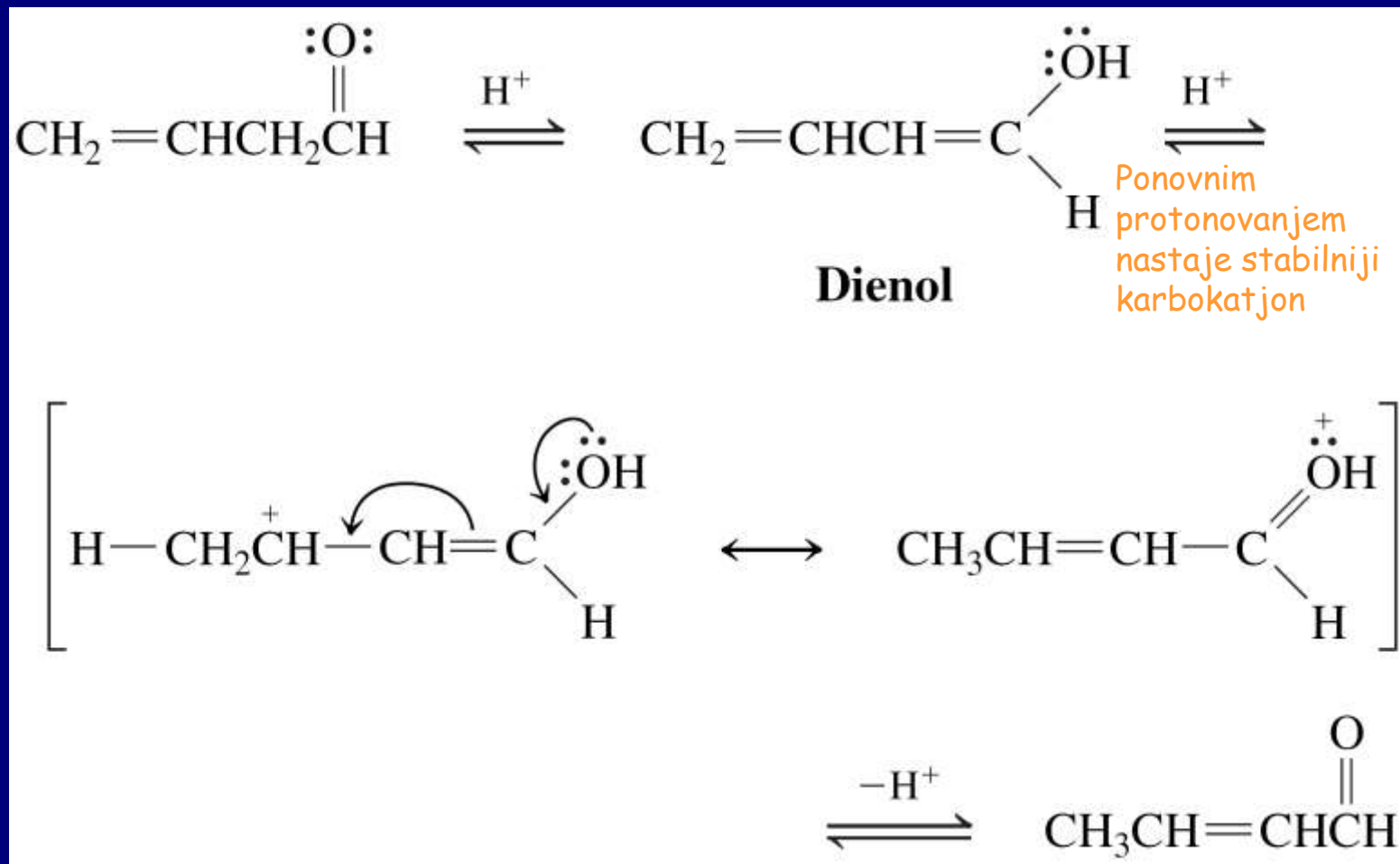
Izomerizacija  $\beta, \gamma$ -nezasićenih karbonilnih jedinjenja u konjugovane sisteme



Kiselo i bazno katalizovana reakcija!

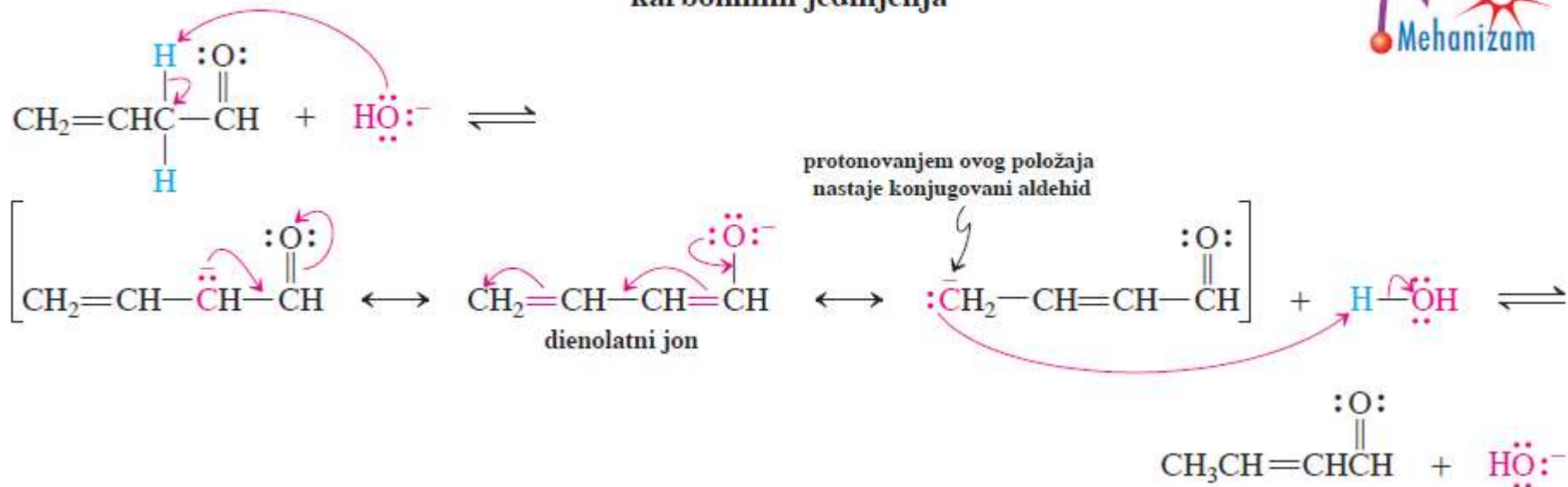
# Mehanizam:

## Kiselo-katalizovana reakcija



# Bazno-katalizovana reakcija

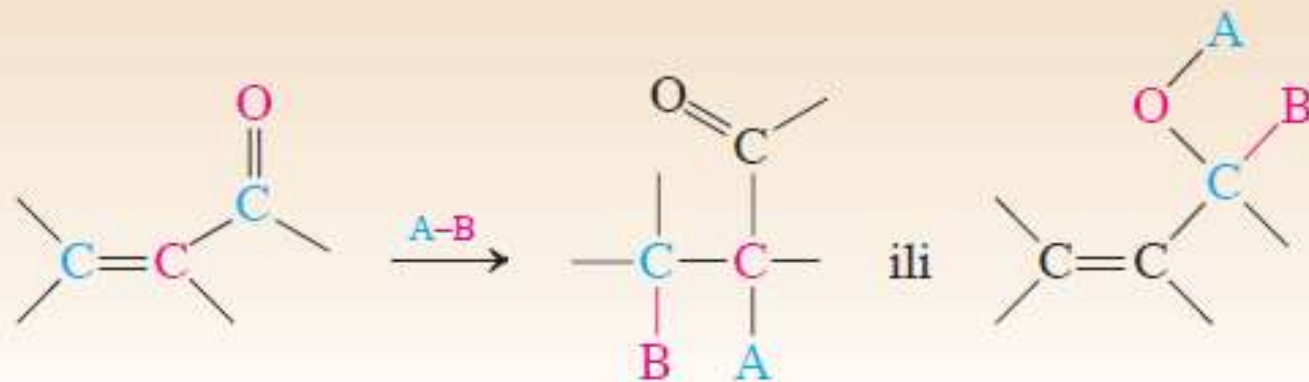
Mehanizam bazno-katalizovane izomerizacije  $\beta,\gamma$ -nezasićenih karbonilnih jedinjenja



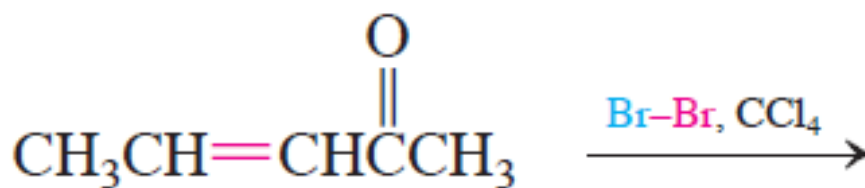
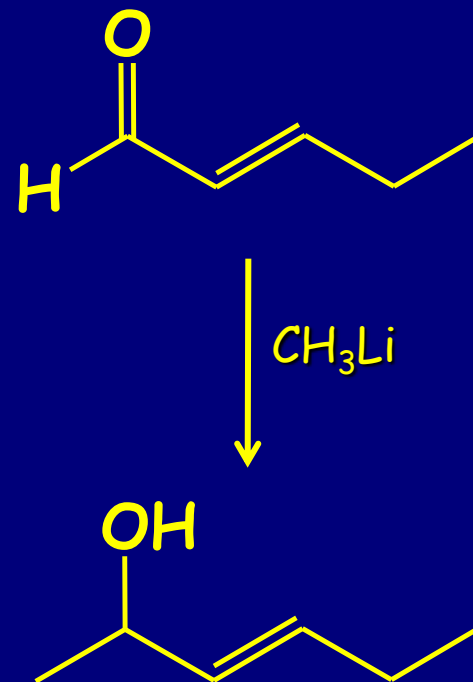
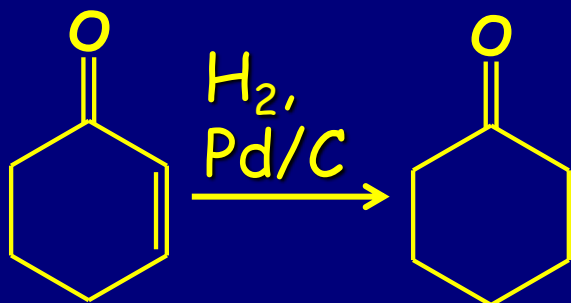
# Reaktivnost $\alpha,\beta$ -nezasićenih karbonila

podležu reakcijama karakterističnim za alkenne i ketone/aldehide

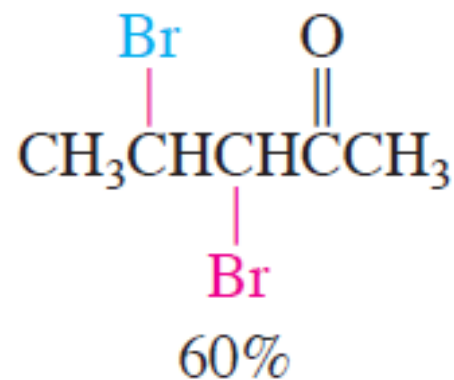
1,2-adicija polarnog reagensa A-B na konjugovani enon



primeri:



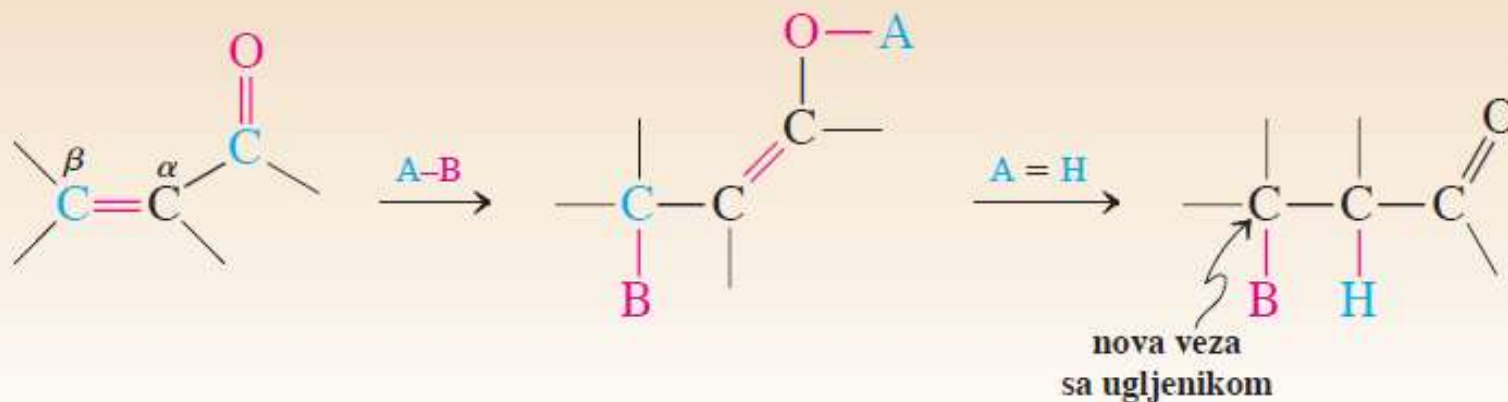
3-penten-2-on



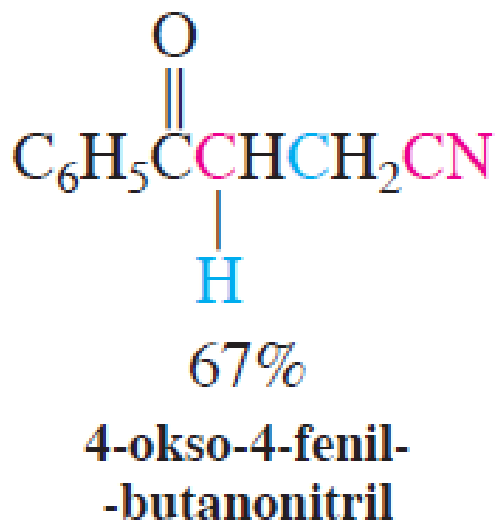
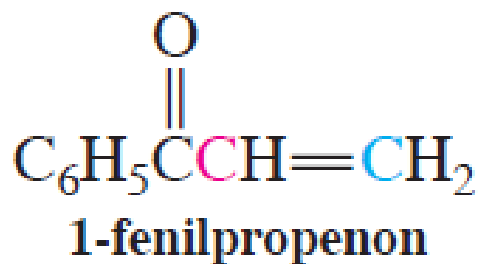
3,4-dibrom-2-pentanon

# 1,4-Adicija (kao kod diena)

1,4-adicija polarnog reagensa **A-B** na konjugovani enon



# 1. Konjugovana adicija H-CN

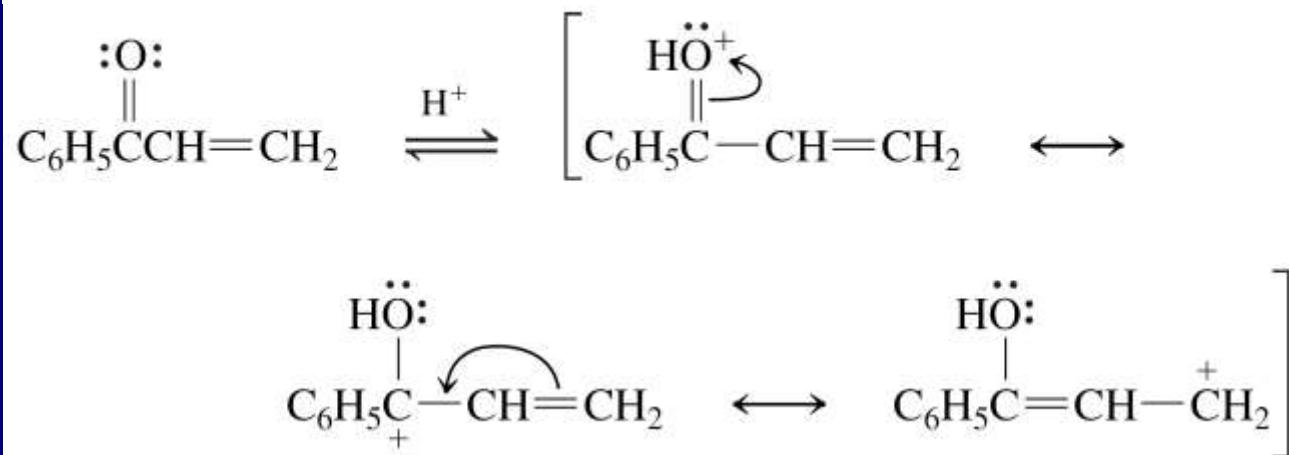


Ne nastaje proizvod  
1,2-adicije

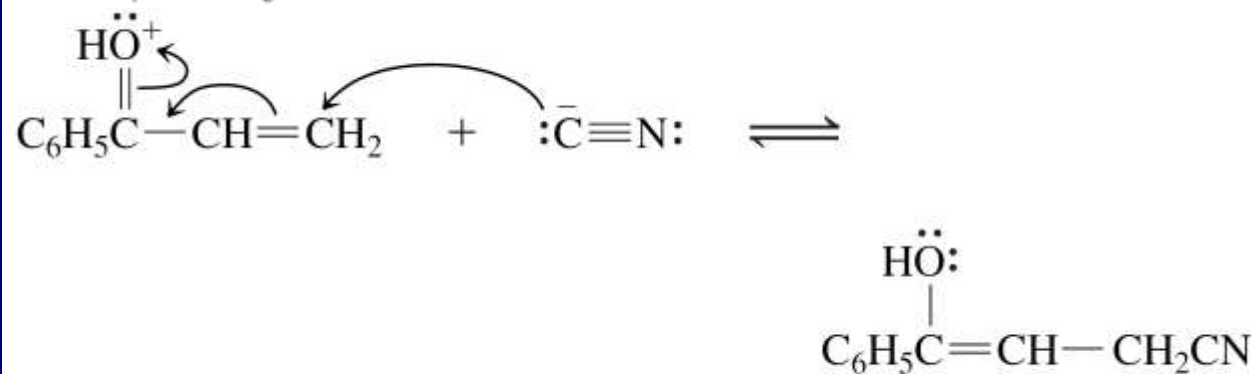


# Mehanizam:

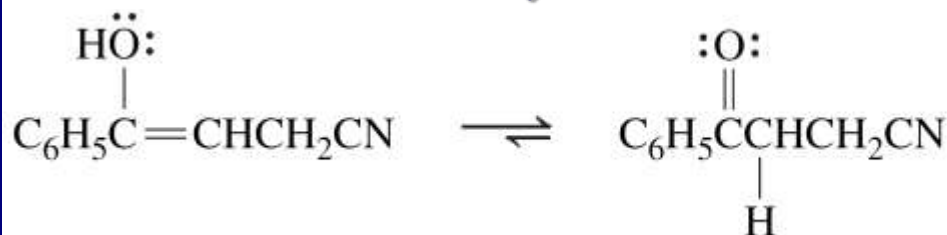
## 1. protonovanje



## 2. napad cijanida

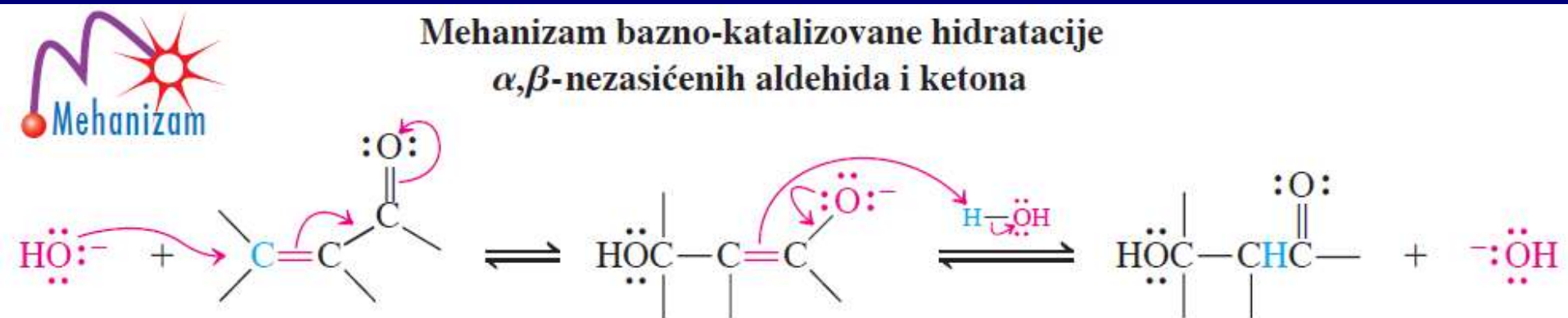
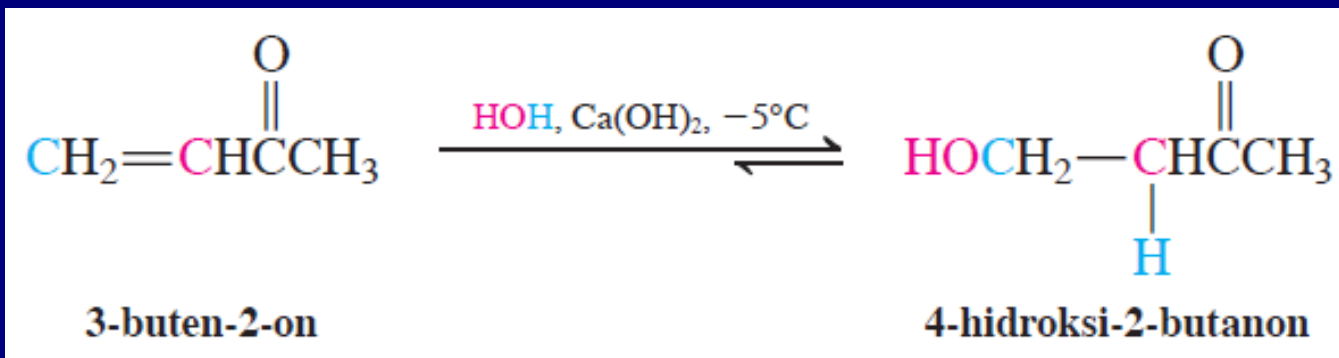


## 2. enol-keto tautomerija

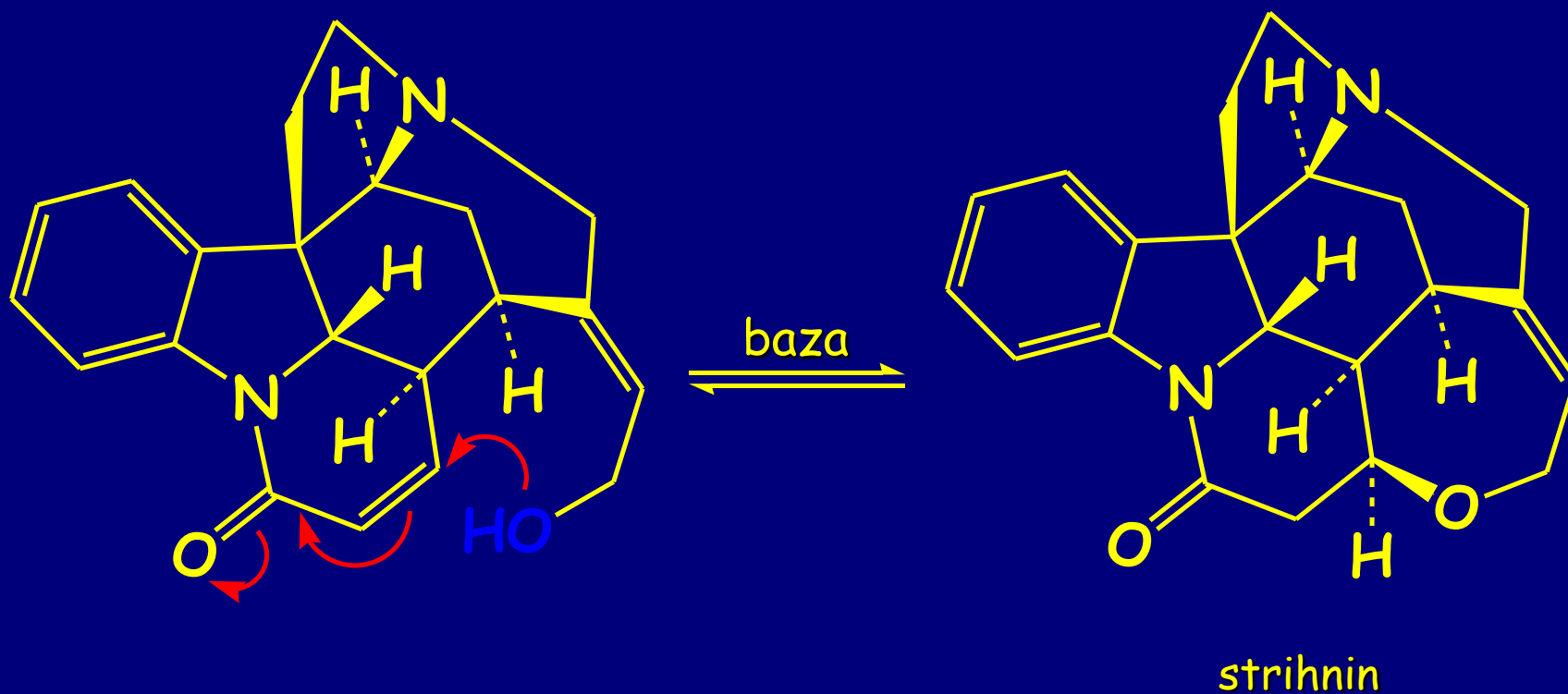


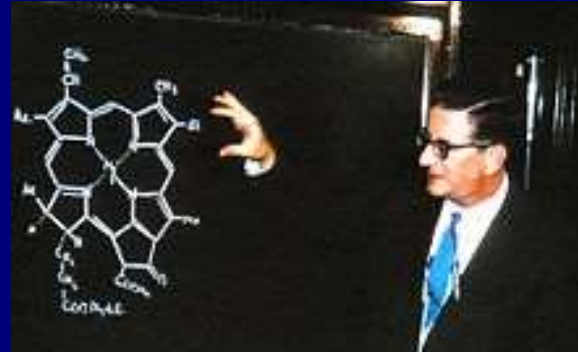
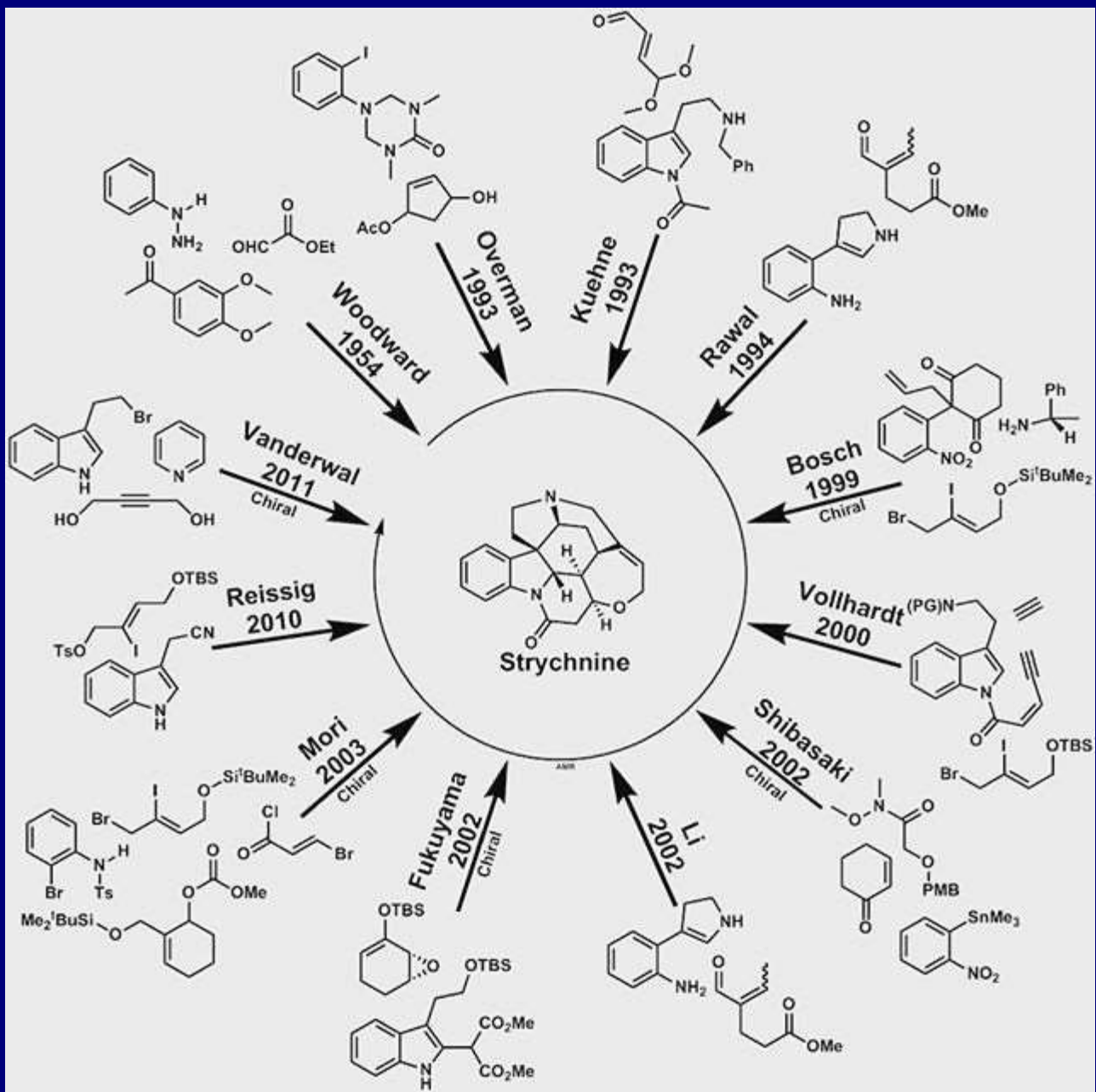
## 2. O i N nukleofil

a. H<sub>2</sub>O ili ROH: konjugovana hidratacija ili formiranje etara



# Formiranje etara: Woodward sinteza strihnina





## Reserpine

*Tetrahedron*, 3, 3 (1958)

### Total Synthesis

#### Pharmaceutical History

April 10

Robert Burns Woodward (April 10, 1917 – July 8, 1979) was an American organic chemist, Nobel Prize in 1965 for his synthesis of complex organic molecules. He had been nominated a total of 111 times from 1946 to 1965. In his Nobel lecture, he described the total synthesis of the antibiotic cephalosporin.

Cephalosporin

During the late 1940s, Woodward synthesized many complex natural products including quinine, cholesterol, cortisone, strychnine, lysergic acid, reserpine, chlorophyll, cephalosporin, and calcitriol.

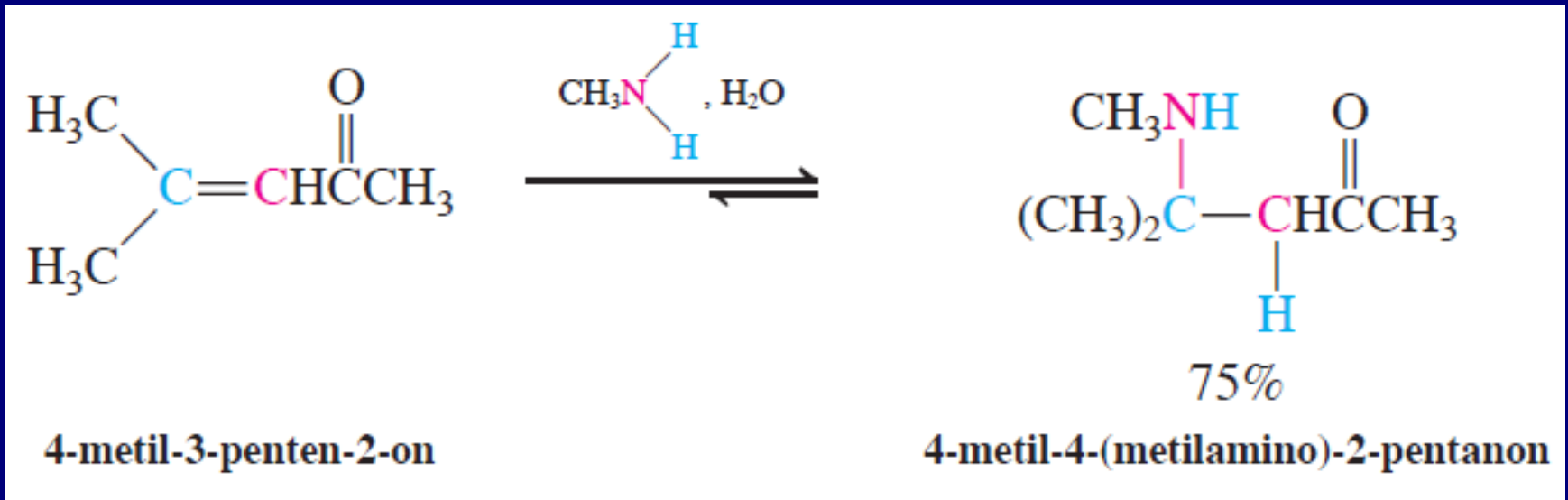
POSTES 2015

500F

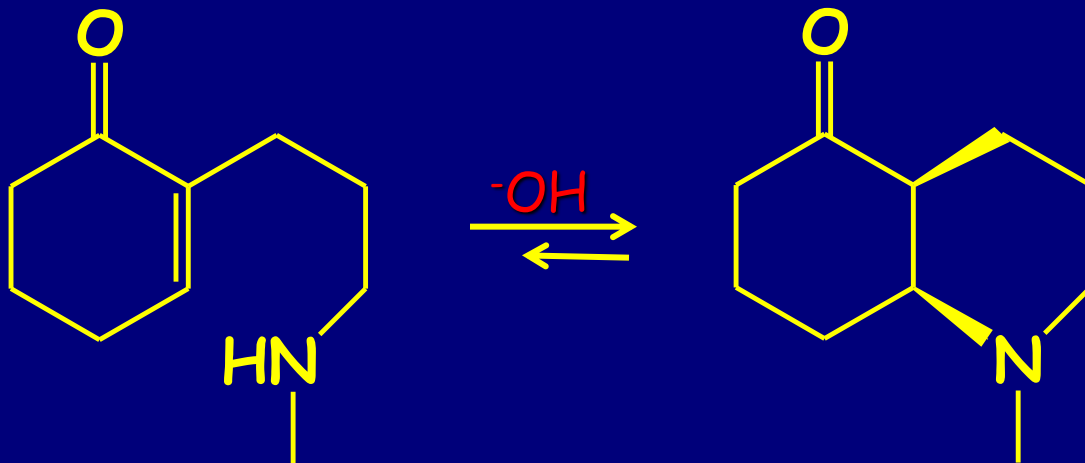
Robert Burns Woodward (1917-1979)

## REPUBLIQUE DU TCHAD

## b. Adicija amina, RNHR': Aminacija



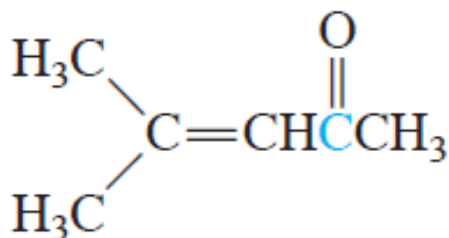
## Intramolekulska aminacija



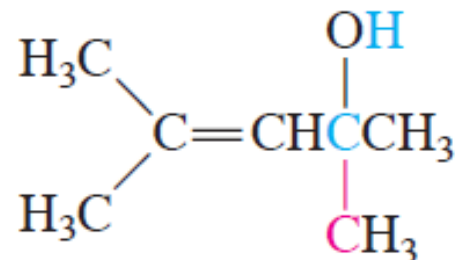
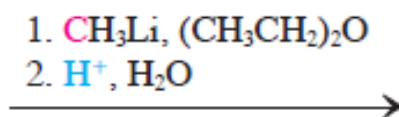
# 3. Adicija organometala

RLi reagensi napadaju samo C=O

## 1,2-adicija organolitijumovih reagenasa



4-metil-3-penten-2-on

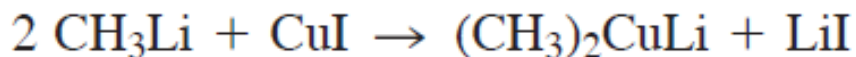


81%

2,4-dimetil-3-penten-2-ol

kuprati,  $\text{R}_2\text{CuLi}$ , 1,4-adicija

### Primer dobijanja organokuprata

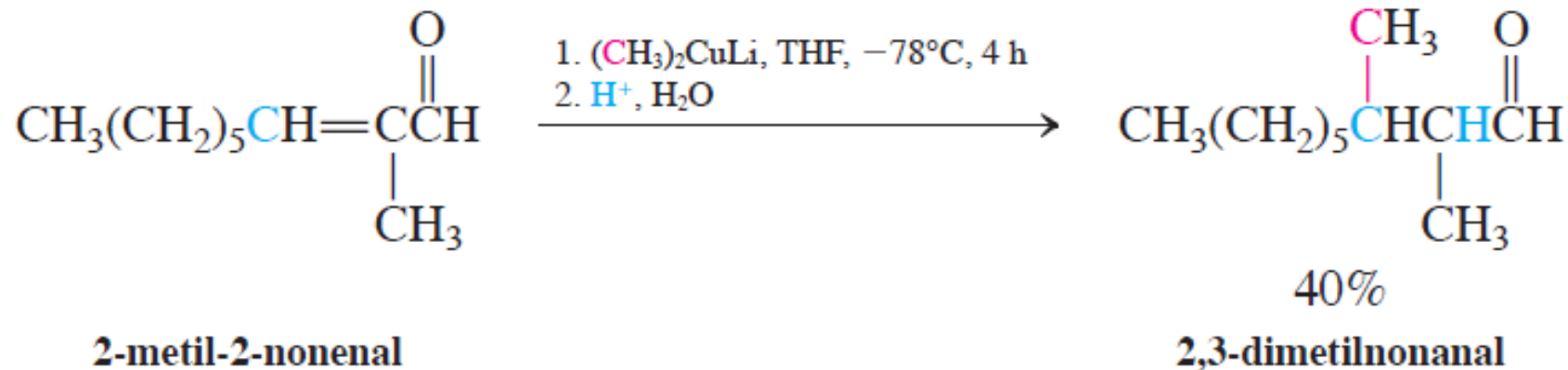


litijum-dimetilkuprat

(organokupratni reagens)

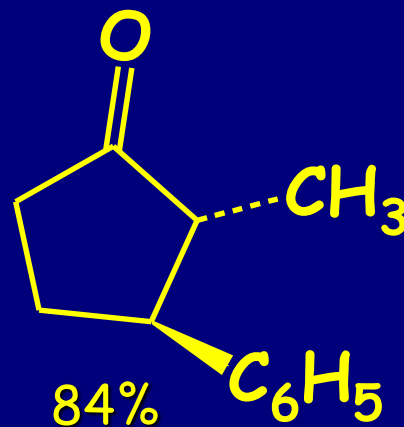
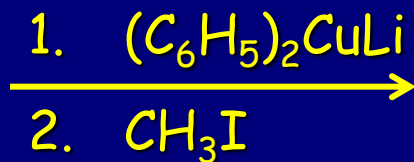
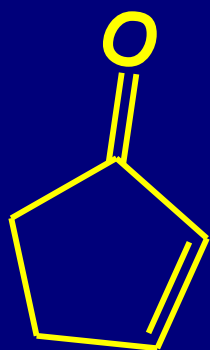
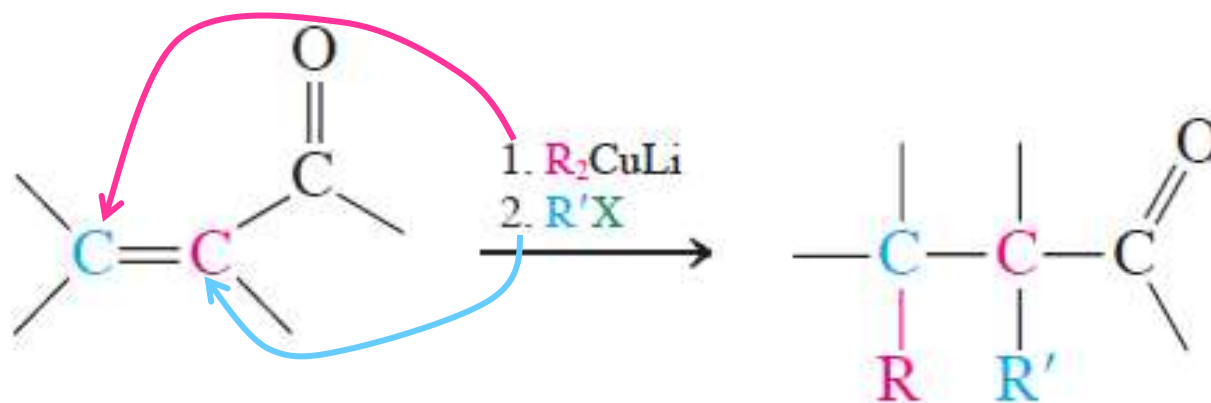
# Primer 1,4-adicije sa kupratima:

## 1,4-adicija litijum-organokuprata



Početni enolat u 1,4-adiciji kuprata se može „uhvatiti“ pomoću R-X: Dvostruko alkilovanje C=C veze!

$\alpha,\beta$ -dialkiloavanje nezasićenih karbonilnih jedinjenja



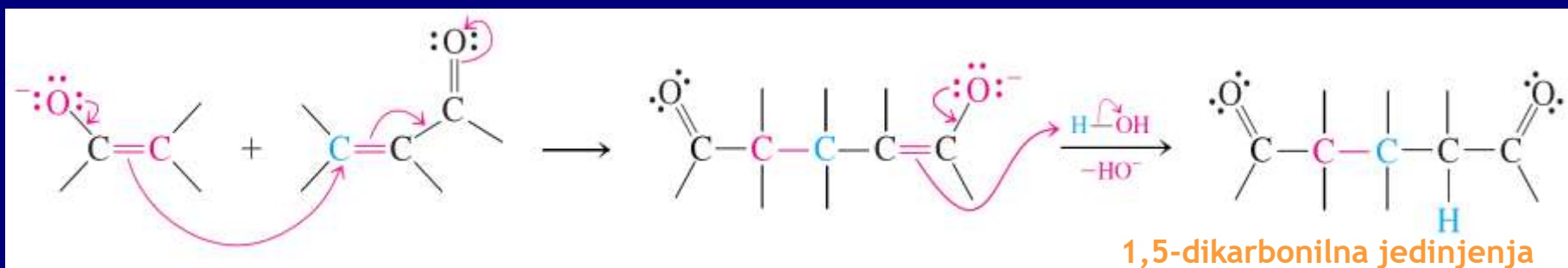


## 4. Enolatni jon kao nukleofil

Enolati napadaju  $\alpha,\beta$ -nezasićene aldehide i ketone (1,4-adicija): Michael-ova adicija

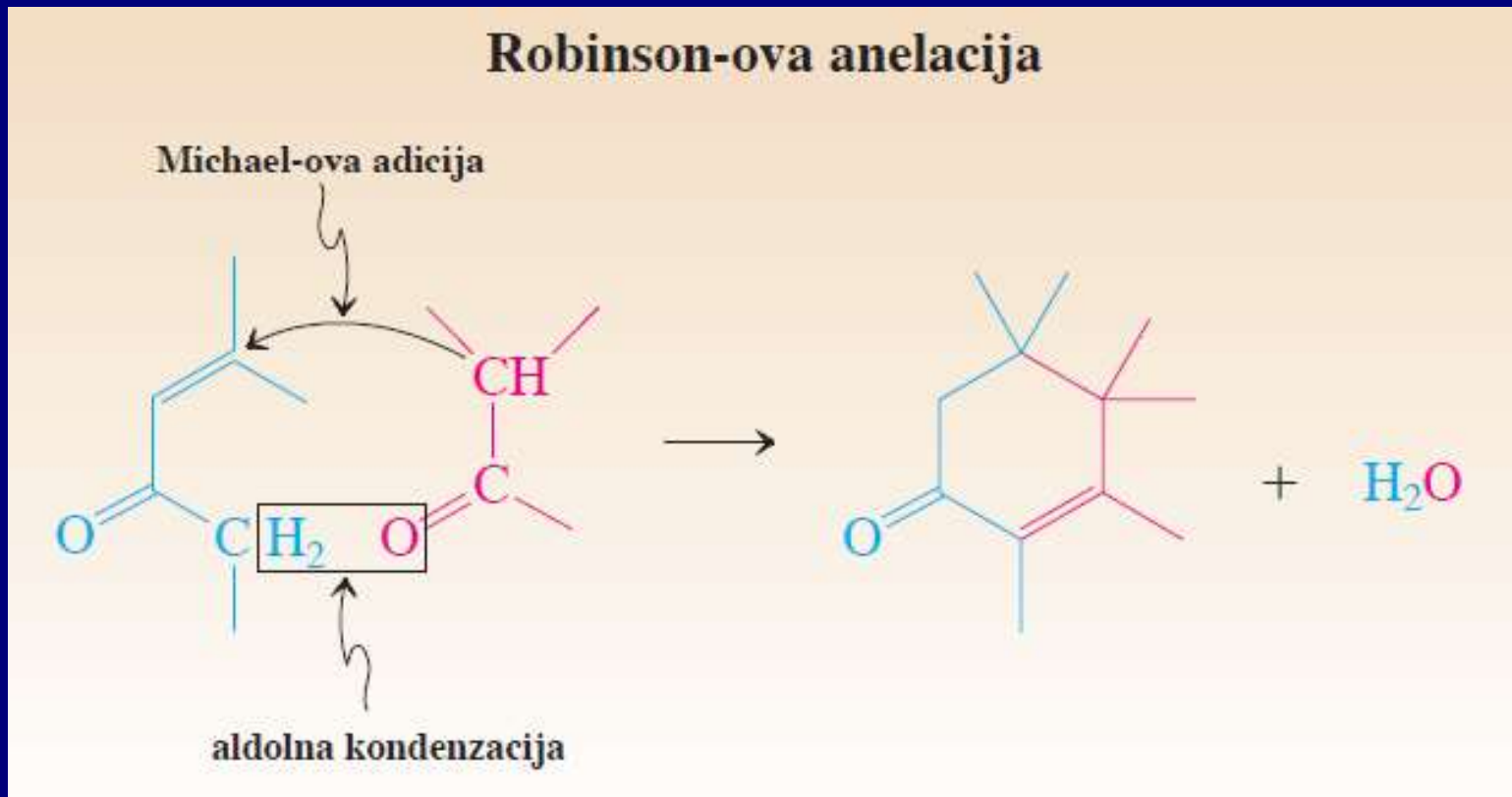


### Mehanizam Michael/ove reakcije

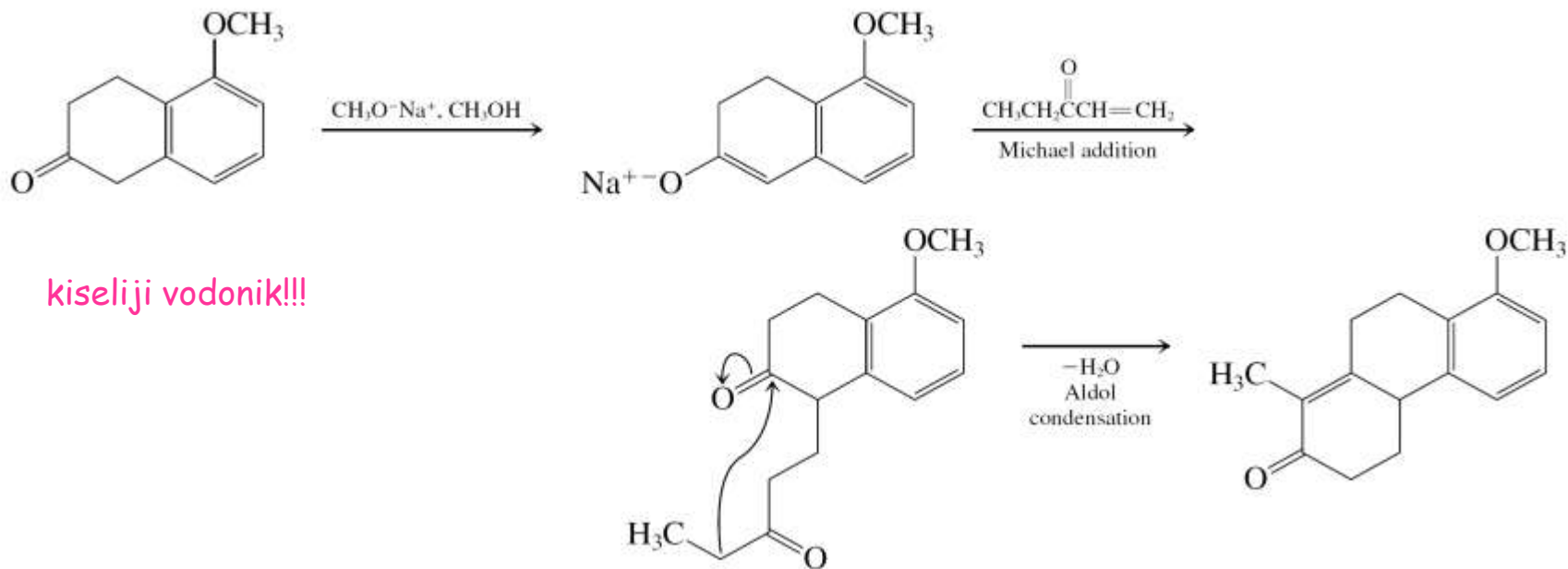
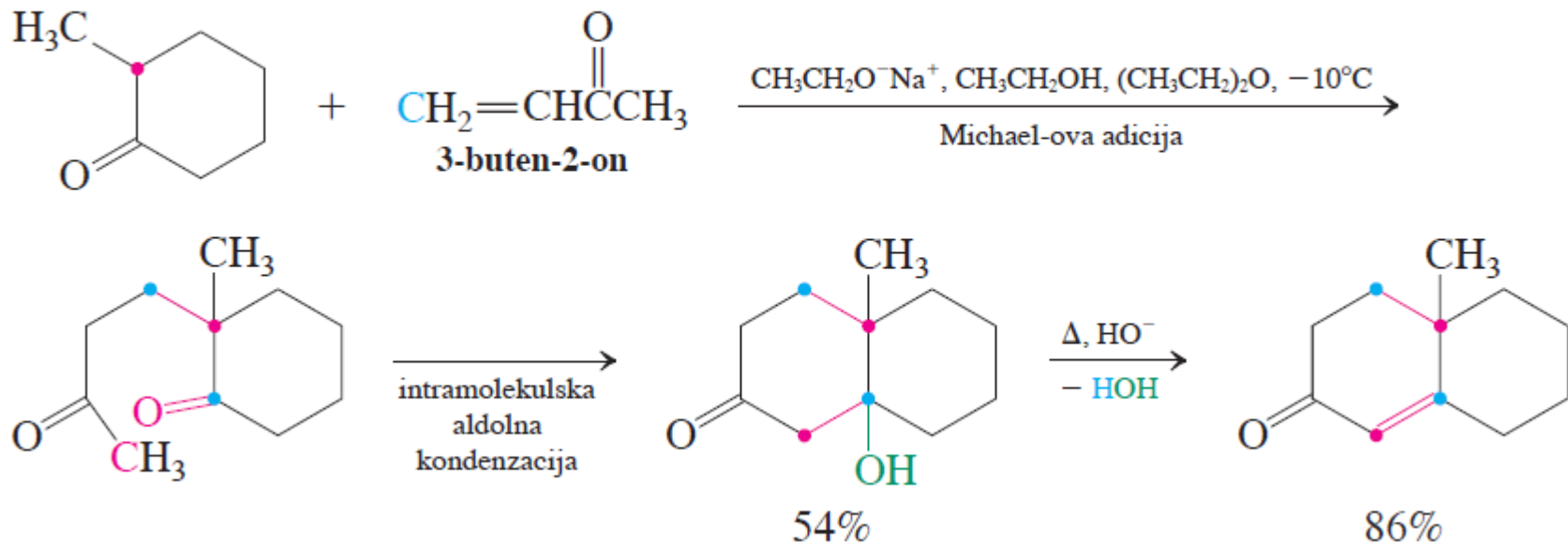


# Robinson-ova anelacija

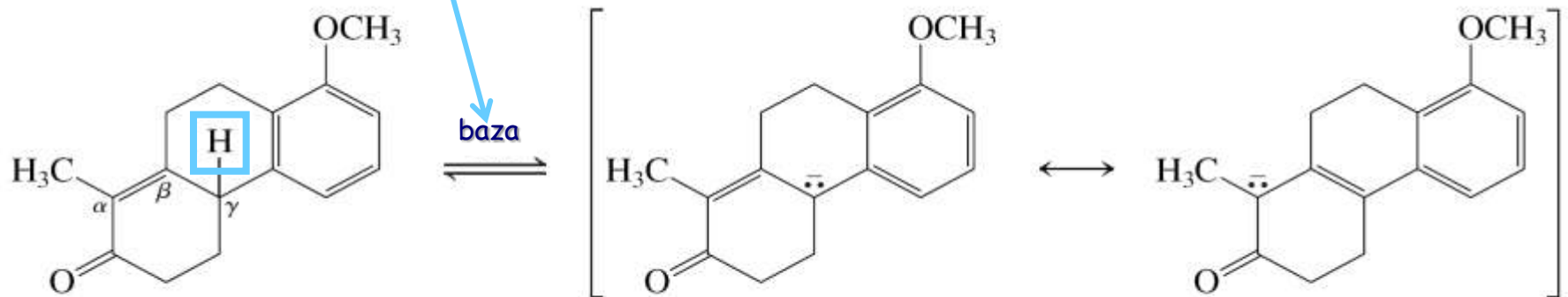
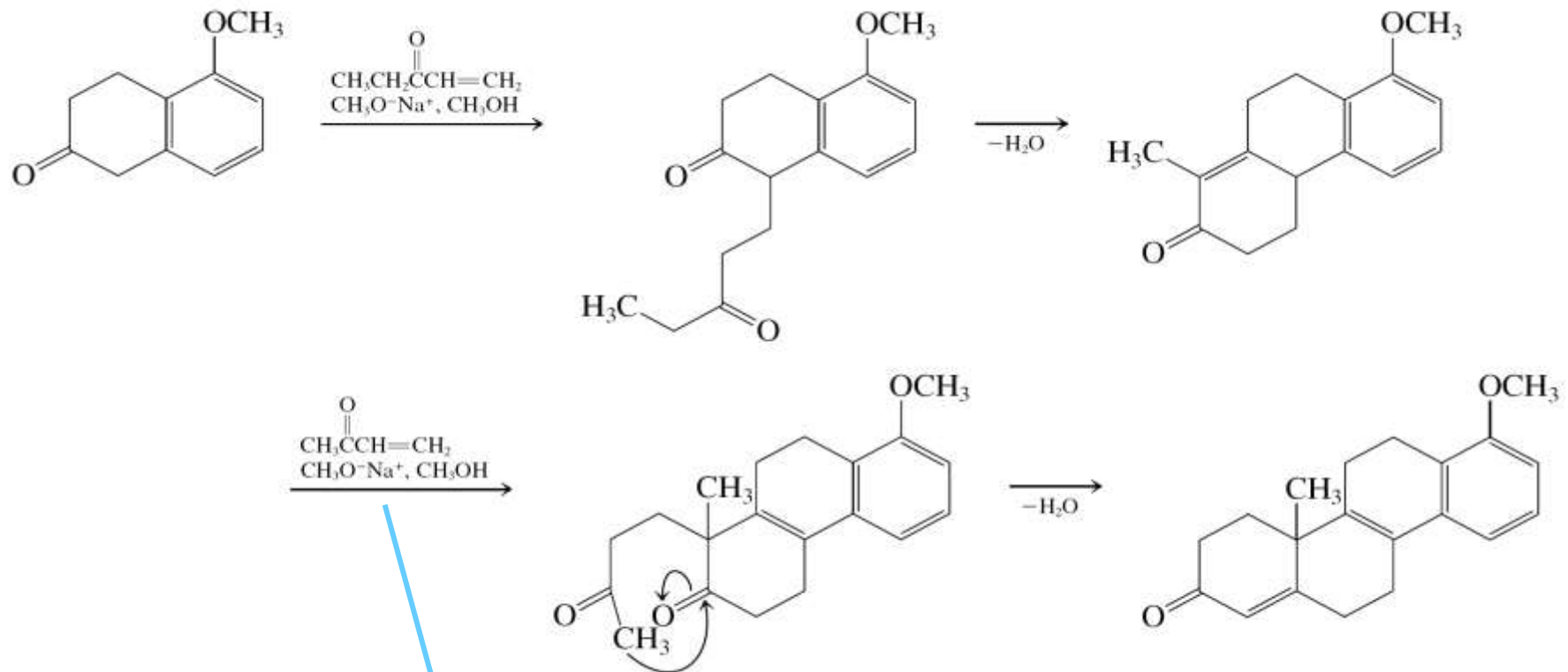
Michael-ova adicija + intramolekulska aldolna kondenzacija



# Michael-ova adicija za kojom sledi intramolekulska aldolna kondenzacija



# Primena u sintezi steroida:



kiseo  $\gamma$ -H

Rezonanciono stabilizovani alilni enolat

## VEŽBANJA ZA KOLOKVIJUM

### Vežba 18-1

Identifikujte najkiselije vodonikove atome u svakom od zadatih molekula. Napišite strukturu enolatnog jona koji nastaje deprotonovanjem. (a) acetaldehid; (b) propanal; (c) propanon; (d) 4-heptanon; (e) ciklopentanon.

### Vežba 18-2

Navedite proizvode reakcije enolata cikloheksanona sa (a) jodetanom (C-alkilovanje) i (b) hlortrimetilsilanom,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Cl}$  (O-sililovanje).

### Vežba 18-3

Formulišite mehanizme bazno- i kiselo-katalizovane zamene jednog  $\alpha$ -vodonika iz propanona deuterijumom iz  $\text{D}_2\text{O}$ .

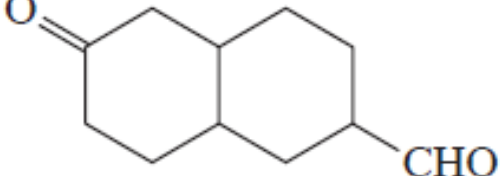
### Vežba 18-4

Napišite proizvode (ukoliko ih ima) ugradnje deuterijuma dejstvom  $\text{D}_2\text{O-NaOD}$  na data jedinjenja.

(a) cikloheptanon

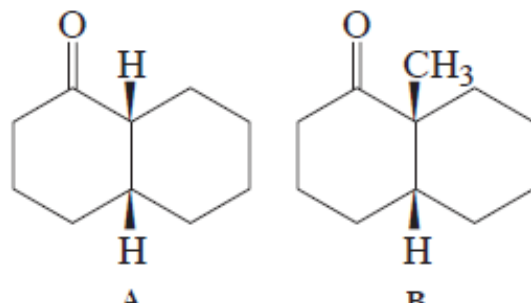
(b) 2,2-dimetilpropanal

(c) 3,3-dimetil-2-butanon

(d) The structure shows two fused six-membered rings. The left ring has a double bond to an oxygen atom (=O) at the 2-position. The right ring has an aldehyde group (-CHO) at the 1-position.

## Vežba 18-6

Pri tretiranju bazom, biciklički keton A se brzo uravnotežuje sa svojim stereoizomerom, a keton B ne. Objasnite.

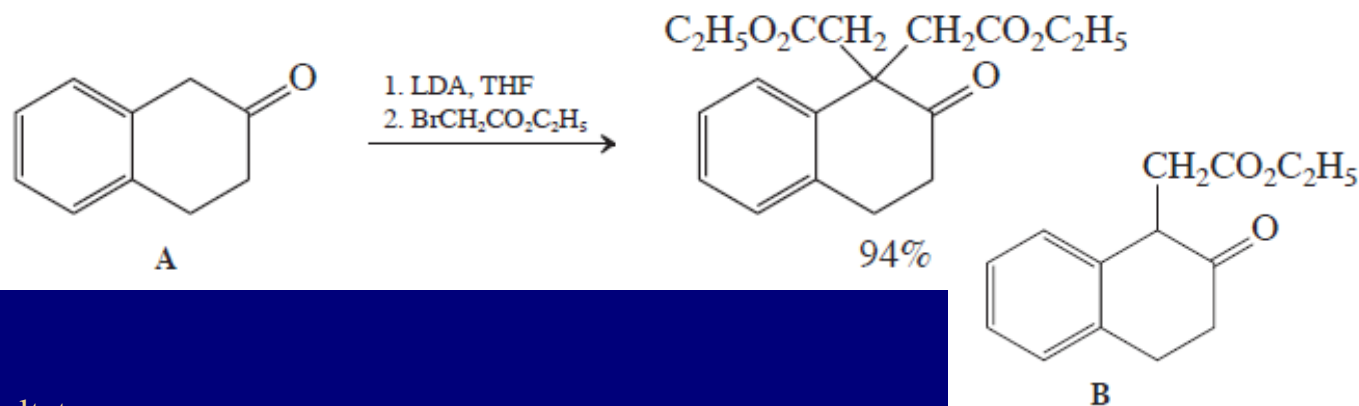


## Vežba 18-7

Napišite proizvode kiselo- i bazno-katalizovanog bromovanja cikloheksanona.

## Vežba 18-11

Alkilovanje enolata ketona A vrlo je teško zaustaviti pre nego što dođe do dialkilovanja, kako je to dalje prikazano. Pokažite kako biste enamin iskoristili za sintezu monoalkilovanog ketona B.

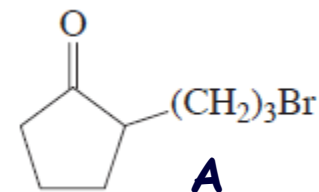
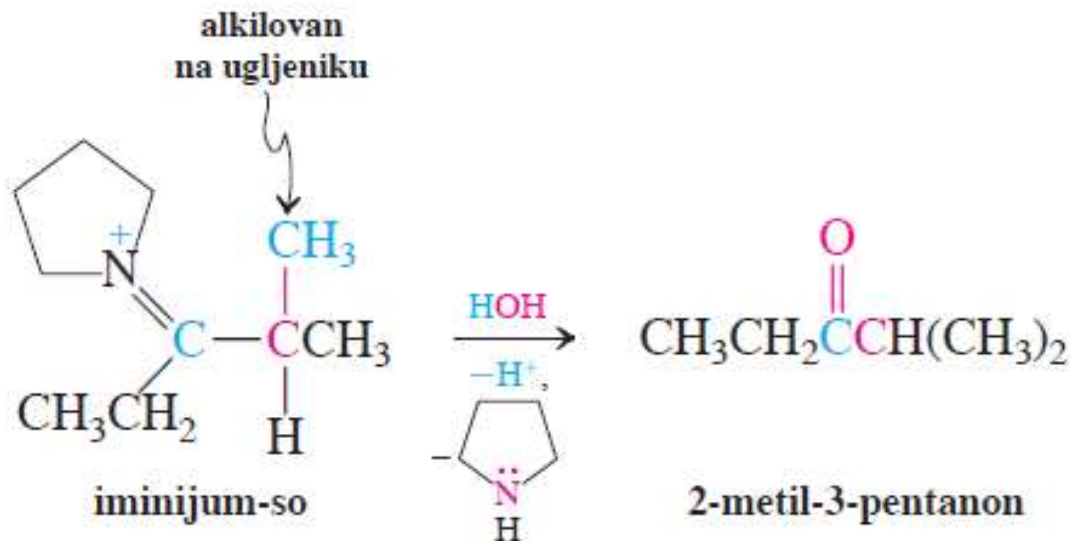


## Vežba 18-8

U reakciji jedinjenja prikazanog na margini sa bazom, nastaju tri izomerna proizvoda  $C_8H_{12}O$ . Koji su to? (**Pomoć:** pokušajte sa intramolekulskim alkilovanjem.) **A**

## Vežba 18-9

C-alkilovanje enolata cikloheksanona pomoću 3-hlorpropena (odjeljak 18-1) vrši se znatno brže od odgovarajuće reakcije sa 1-hlorpropanom. Objasnite. (**Pomoć:** videti odeljak 14-3.) Koji proizvod (koje proizvode) biste očekivali u reakciji enolata cikloheksanona sa (a) 2-brompropanom i (b) 2-brom-2-metilpropanom? (**Pomoć:** videti poglavlje 7.)

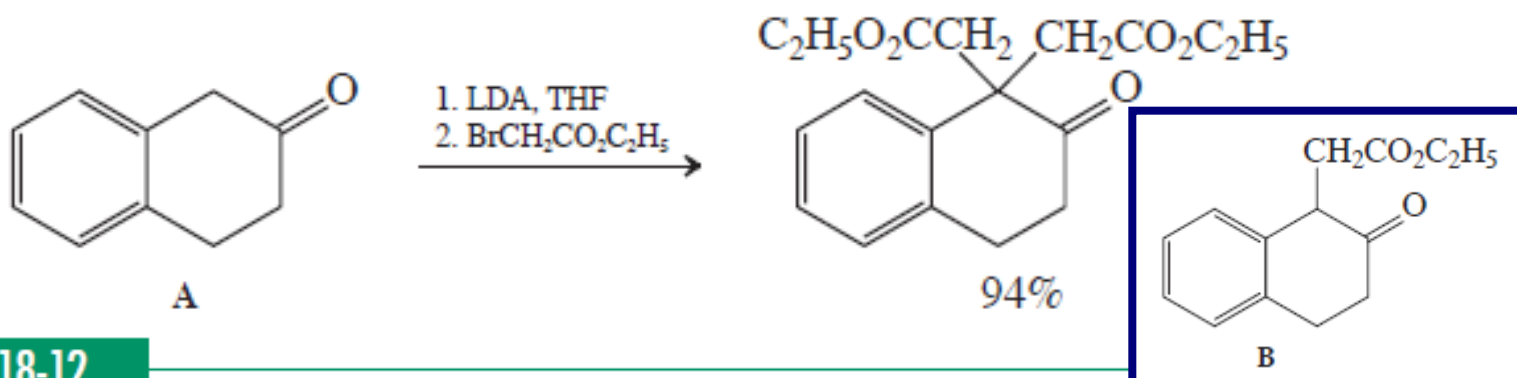


## Vežba 18-10

Predložite mehanizam poslednje faze prikazane reakcije: hidrolize iminijum-soli.

## Vežba 18-11

Alkilovanje enolata ketona A vrlo je teško zaustaviti pre nego što dođe do dialkilovanja, kako je to dalje prikazano. Pokažite kako biste enamin iskoristili za sintezu monoalkilovanog ketona B.



## Vežba 18-12

Napišite strukturu hidroksialdehidnog proizvoda aldolne reakcije na  $5^\circ\text{C}$  svakog od navedenih aldehida: (a) propanala; (b) butanala; (c) 2-fenilacetaldehida i (d) 3-fenilpropanala.

## Vežba 18-13

Može li benzaldehid stupiti u reakciju aldolne kondenzacije? Zašto da ili zašto ne?

## Vežba 18-14

Napišite strukturu  $\alpha,\beta$ -nezasićenog aldehidnog proizvoda aldolne kondenzacije na višoj temperaturi svakog aldehida iz vežbe 18-12.

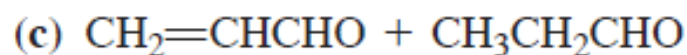
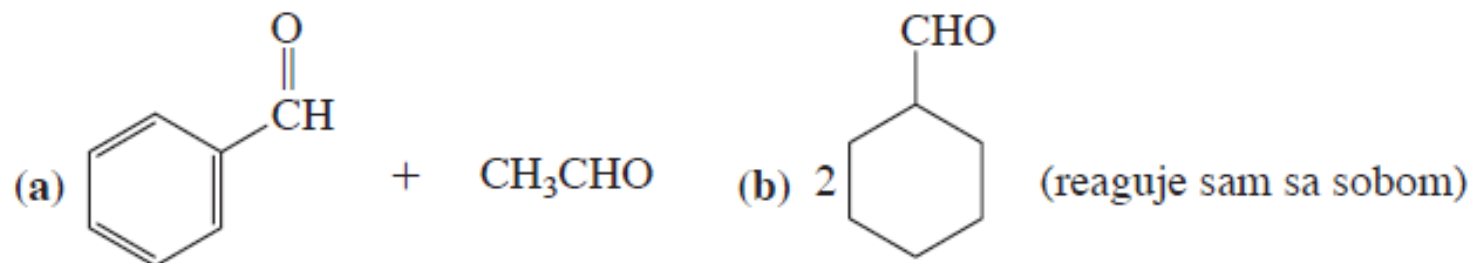


## Vežba 18-15

Formulišite mehanizam aldolne adicije propanona. Ovaj proces je reverzibilan. Predložite mehanizam konverzije 4-hidroksi-4-metil-2-pentanona u propanon u prisustvu  $\text{OH}^-$ , što je primer *retro-aldolne reakcije*.

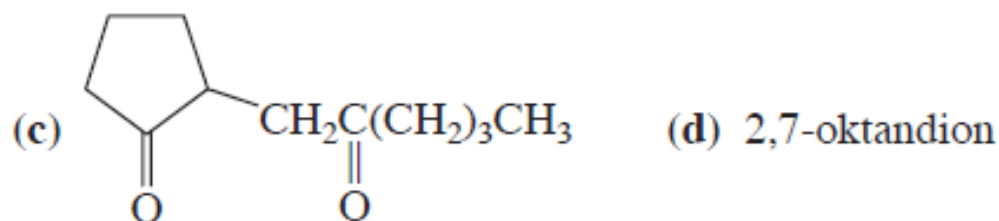
## Vežba 18-16

Prikažite verovatne proizvode sledećih aldolnih kondenzacija:



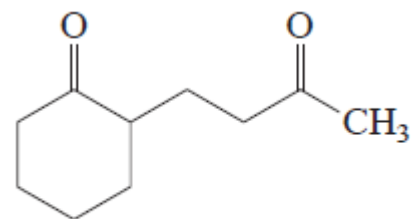
## Vežba 18-17

Predvidite ishod intramolekulskih aldolnih kondenzacija navedenih jedinjenja.



## Vežba 18-18

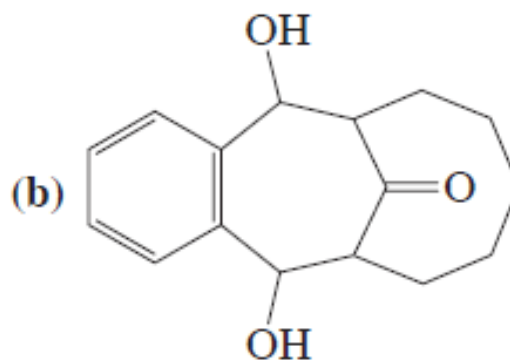
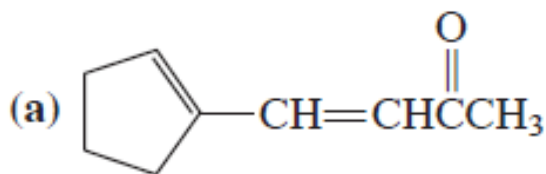
Intramolekulska aldolna kondenzacija 2-(3-oksobutil)cikloheksanona (na margini) teorijski može dati četiri različita jedinjenja (zanemarujući stereochemiju). Nacrtajte ih i predložite najverovatniji proizvod. (**Pomoć:** sastavite model.)



2-(3-oksobutil)cikloheksanon

## Vežba 18-19

Sintetizujte sledeća jedinjenja iz bilo kog polaznog materijala, koristeći aldolnu kondenzaciju u ključnoj fazi. (**Pomoć:** za poslednju sintezu neophodna je dvostruka aldolna adicija.)



## Vežba 18-20

Predložite mehanizam *kiselo*-katalizovane izomerizacije 3-butenala u 2-butenal. (**Pomoć:** intermedijer je 1,3-butadien-1-ol.)

## Vežba 18-21

Predložite sintezu 3-fenil-2-metil-1-propanola polazeći od propanala.

## Vežba 18-22

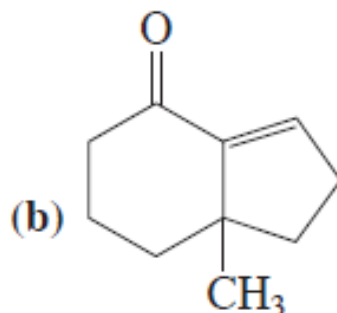
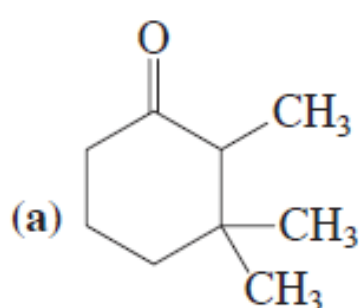
Tretiranjem 3-hlor-2-cikloheksenona natrijum-metoksidom u metanolu dobija se 3-metoksi-2-cikloheksenon. Napišite mehanizam ove reakcije. (**Pomoć:** krenite od konjugovane adicije.)

## Vežba 18-23

Predložite mehanizam *kiselo*-katalizovane 1,4-adicije cijanida na 1-fenilpropenon (margina).

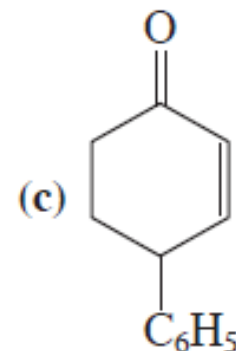
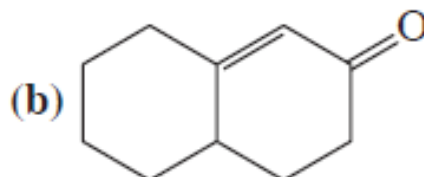
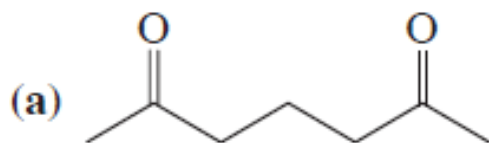
## Vežba 18-24

Pokažite kako biste sintetisali navedena jedinjenja iz 3-metil-2-cikloheksenona.

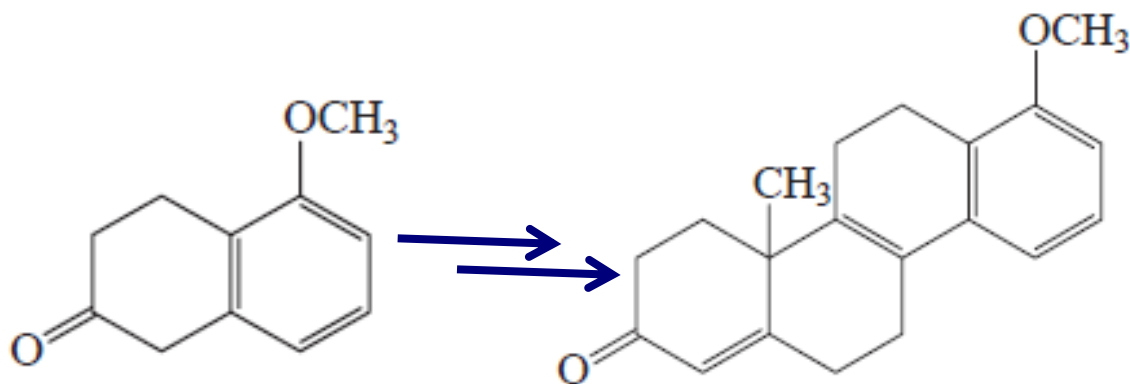


## Vežba 18-25

Predložite sinteze datih jedinjenja Michael-ovim ili Robinson-ovim reakcijama.

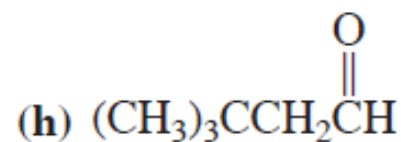
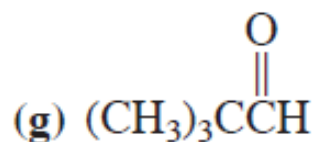
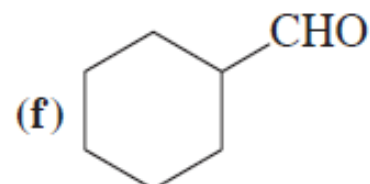
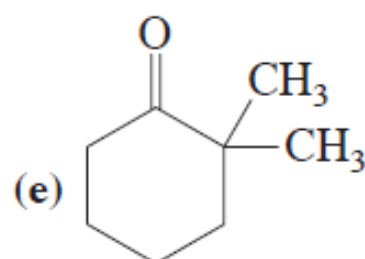
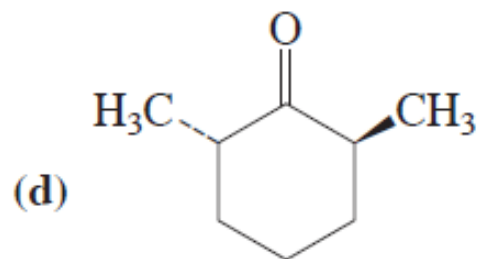
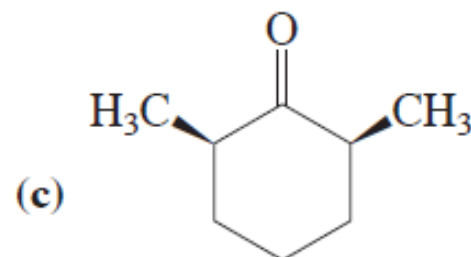
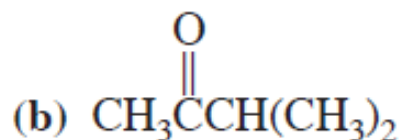
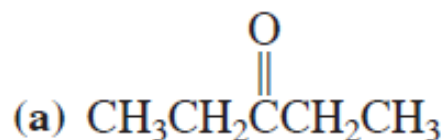


**18-27.** Robinson-ova anelacija je moćan postupak za građenje šestočlanih prstenova. Stoga nije iznenađujuće da je naširoko korišćen u sintezama steroida. Polazeći od bicikličnog ketona prikazanog na margini, predložite sintezu datog steroida koristeći jednu ili više Robinson-ovih anelacija.



# PRIMERI ZADATAKA ZA ISPIT

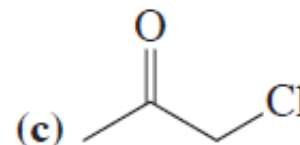
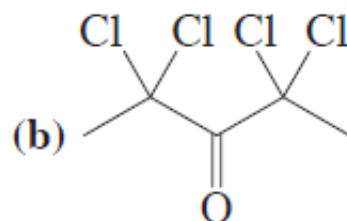
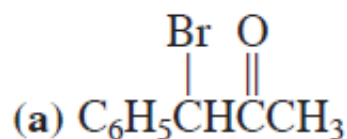
28. Podvucite  $\alpha$ -ugljenikov i zaokružite  $\alpha$ -vodonikov atom u svakoj od sledećih struktura.



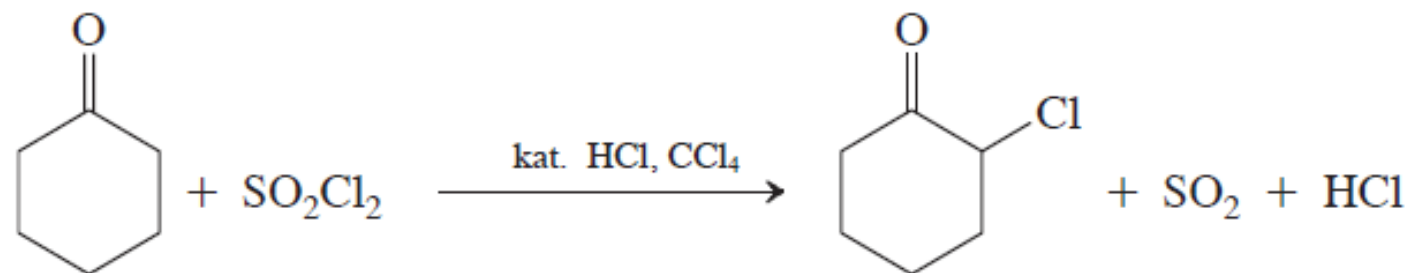
29. Napišite strukture svakog enola i enolatnog jona koji mogu nastati iz karbonilnih jedinjenja navedenih u zadatku 28.

30. Koji se proizvodi dobijaju iz svih karbonilnih jedinjenja iz zadatka 28, kada se na njih deluje (a) alkalnom  $\text{D}_2\text{O}$ ; (b) 1 ekvivalentom  $\text{Br}_2$  u sirćetnoj kiselini; (c) viškom  $\text{Cl}_2$  u razblaženoj bazi.

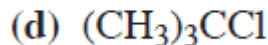
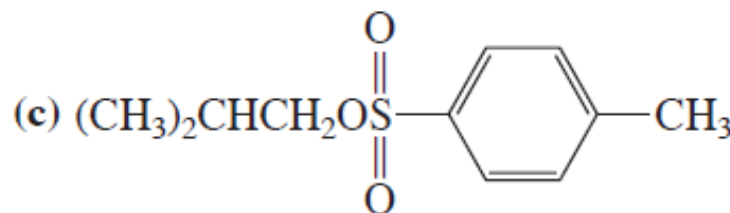
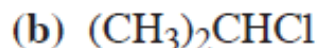
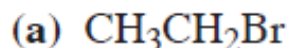
31. Opišite najpovoljnije eksperimentalne uslove za efikasnu sintezu navedenih jedinjenja iz odgovarajućih nehalogenovanih ketona.



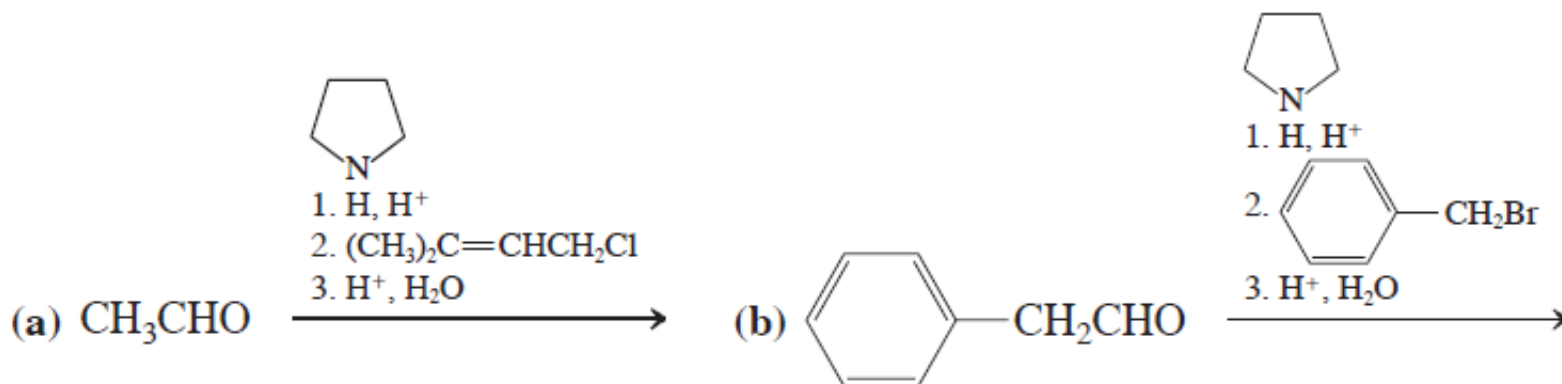
32. Predložite mehanizam sledeće reakcije. [**Pomoć:** uzmite u obzir sve proizvode koji nastaju i bazirajte svoj odgovor na osnovu mehanizma kiselo-katalizovanog bromovanja propiona (acetona) prikazanog u odeljku 18-3.]



33. Napišite očekivani proizvod (očekivane proizvode) reakcije 3-pentanona i 1 ekvivalenta LDA, a zatim adicije 1 ekvivalenta



34. Napišite proizvod(e) datih reakcija.

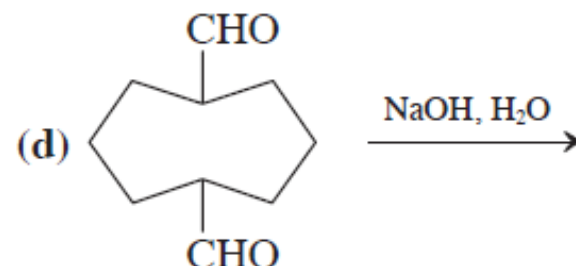
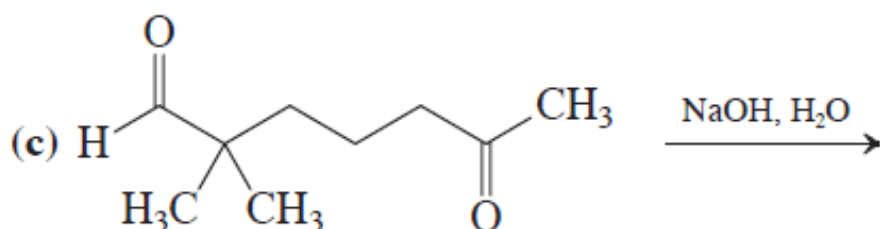
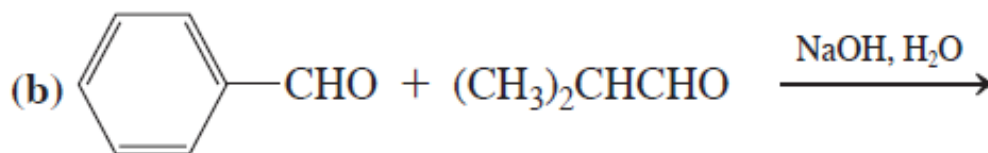
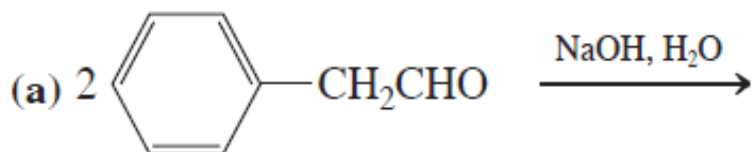


35. Problem mono- i dvostrukog alkilovanja ketona pomoću jodmetana i baze naveden je u odeljku 18-4. Napišite detaljan mehanizam kojim ćete prikazati da do dvostrukog alkilovanja dolazi i kada se upotrebi samo jedan ekvivalent jodida i baze. Navedite razlog zašto je postupak alkilovanja enaminom rešenje za ovaj problem.

38. Napišite strukture proizvoda aldolne kondenzacije (a) pentanala; (b) 3-metilbutanala; (c) ciklopentanona.

39. Napišite strukture proizvoda koje očekujete kao glavne u ukrštenoj aldolnoj kondenzaciji benzaldehida (u višku) i datih jedinjenja na povišenoj temperaturi: (a) 1-feniletanon (acetofenon – strukturu videti u odeljku 17-1); (b) propanon (acetone); (c) 2,2-dimetilciklopentanon.

41. Napišite verovatne proizvode svake od sledećih aldolnih adicija.



42. Napišite *sve* moguće proizvode bazno-katalizovane aldolne reakcije svakog od datih parova. (**Pomoć:** u svakom primeru dobija se više proizvoda; uzmite u obzir termodinamički povoljne i nepovoljne.)

(a) Butanal i acetaldehid

(b) 2,2-dimetilpropanal i acetofenon

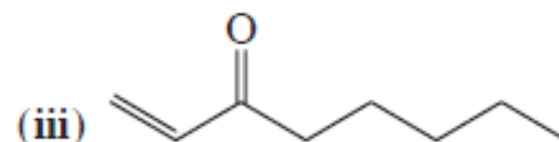
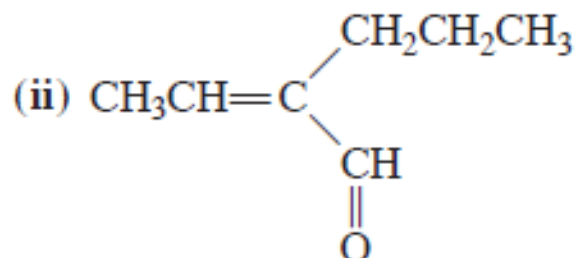
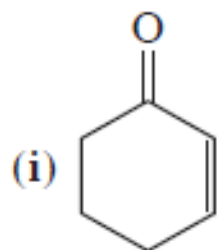
(c) benzaldehid i 2-butanon

43. Za svaku reakciju datu u zadatku 42 naznačite koji proizvod će se dobiti u najvećoj količini (ukoliko očekujete takvu selektivnost) i zbog čega.



46. Sveža salata može sadržavati sledeća jedinjenja: 2-heksenal (aroma paradajza), 3-okten-2-on (ukus gljiva) i 2-nonenal i 2,4-nonadienal (ukus i aroma krastavaca). Da li neko od ovih jedinjenja može da se dobije aldolnom kondenzacijom? Ako može, naznačite koje i predstavite sintezu.


47. Napišite glavni proizvod reakcije svakog od jedinjenja (i)-(iii) sa svakim od reagenasa (a)-(h).



(a)  $\text{H}_2$ , Pd,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

(c)  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$

(e)  $\text{CH}_3\text{Li}$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$

(g)  $\text{NH}_2\text{NHCNH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   


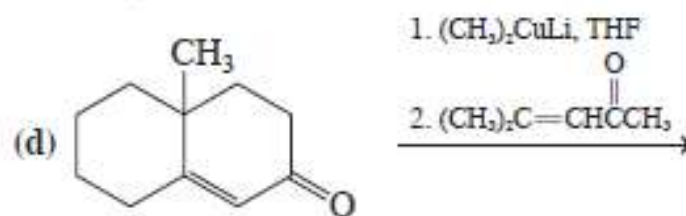
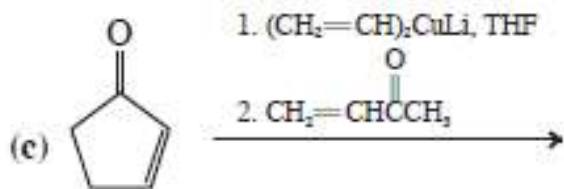
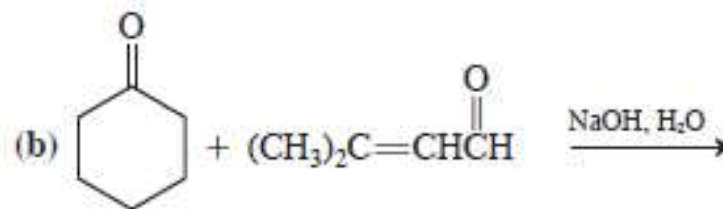
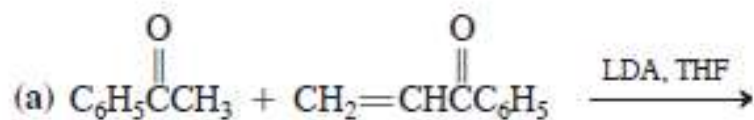
(b)  $\text{LiAlH}_4$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$

(d)  $\text{KCN}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

(f)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CuLi}$ , THF

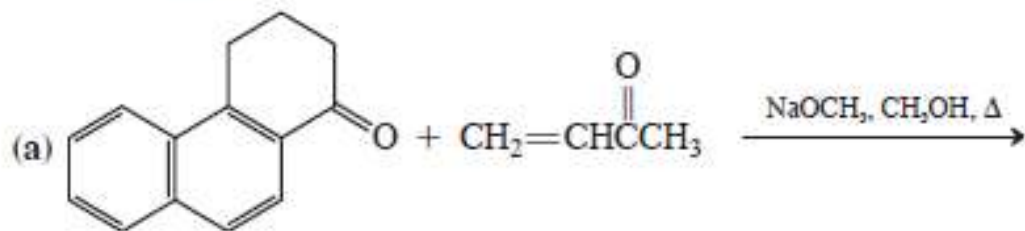
(h)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CuLi}$ , a zatim  
 dejstvo  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$   
 u THF

49. Napišite proizvode svake reakcije posle obrade vodom.

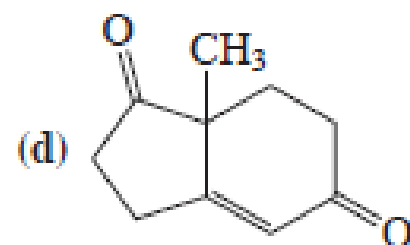
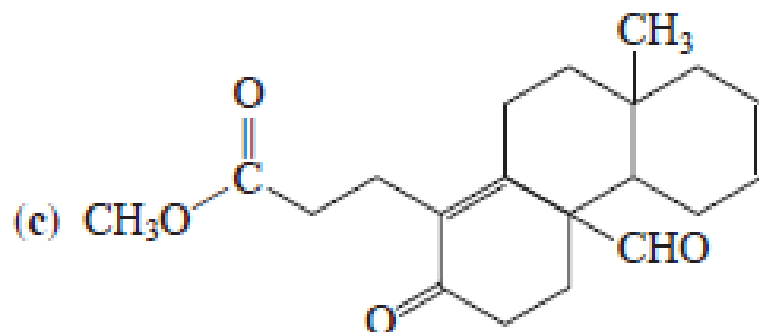
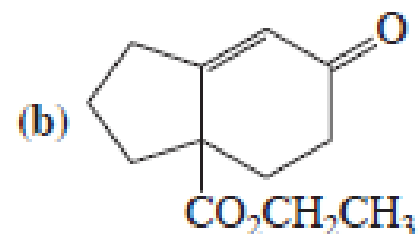
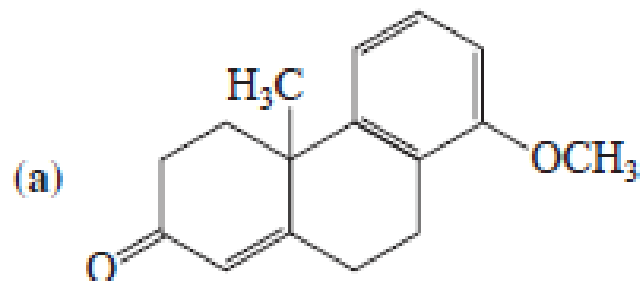


(e) Napišite kakve rezultate očekujete kao posledicu dejstva baze na proizvode reakcija (c) i (d).

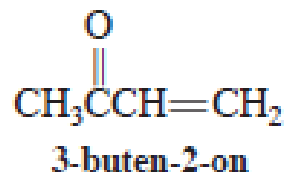
50. Napišite krajnje proizvode sledećih reakcija:



51. Predložite sinteze navedenih jedinjenja koristeći Michael-ove adicije, a potom aldolne kondenzacije (tj., Robinson-ovu anelaciju). Svako od prikazanih jedinjenja bilo je korisno u jednoj ili više totalnih sinteza steroidnih hormona.

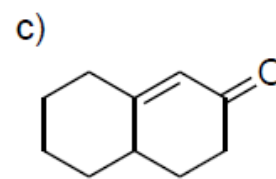
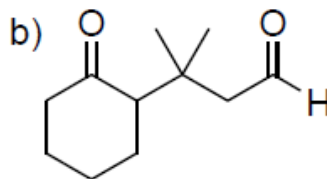
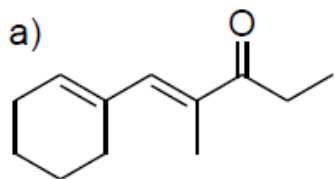


52. Da li očekujete da se na dvostruku vezu 3-buten-2-ona (prikazan na margini) HCl adira prema Markovnikov-ljevom pravilu? Objasnite vaš odgovor razmatrajući mehanizam reakcije.

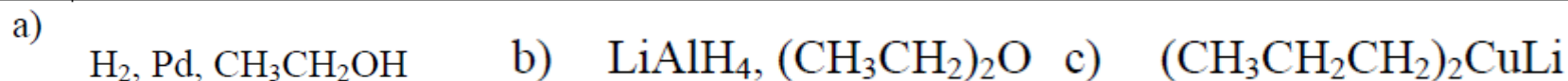


# ZADACI SA ISPITA

7. Predložite sinteze datih jedinjenja aldolnim, Michael-ovim ili Robinson-ovim reakcijama:

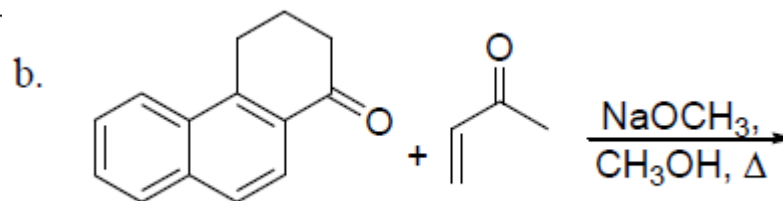
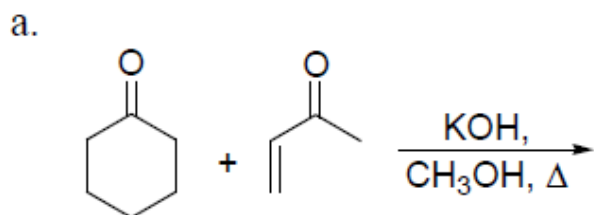


9. Napišite glavni proizvod reakcije 2-cikloheksenona sa sledećim reagensima:



8. Sveža salata može sadržavati sledeća jedinjenja: 2-heksenal (aroma paradajza), 3-okten-2-on (ukus gljiva) i 2-nonenal (ukus i aroma krastavca). Da li neko od ovih jedinjenja može da se dobije aldolnom kondenzacijom? Ako može naznačite koje i predstavite sintezu.

9. Napišite krajnje proizvode sledećih reakcija:



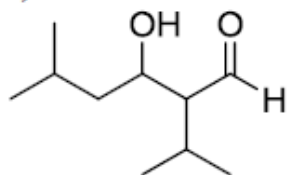
7.  $\alpha,\beta$ -Nezasićeni aldehidi i ketoni u nekim sličajevima imaju osobine grupa koje ih grade, dok se u drugim ponašaju kao jedinstvena celina. Prikažite reakcije 2-cikloheksenona sa sledećim reagensima:

a) $H_2$ , Pd, etanol	d) $LiAlH_4$ , etar
b) $CH_3Li$ , etar	e) $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2CuLi$ , THF
c) $NH_2OH$	f) $KCN$ , $H^+$ , $H_2O$

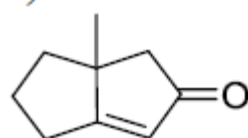
8. Napišite reakcije aldolne samokondenzacije a) acetaldehida i b) 3-pentanona na povišenoj temperaturi. c) Predstavite detaljan mehanizam reakcije sa 3-pentanonom.

8. Opišite kako biste dobili sledeća jedinjenja aldolnom kondenzacijom:

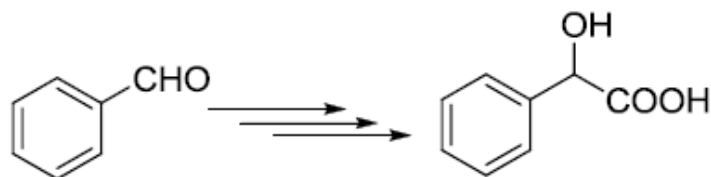
a)



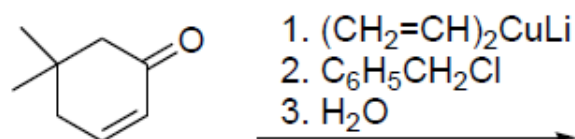
b)



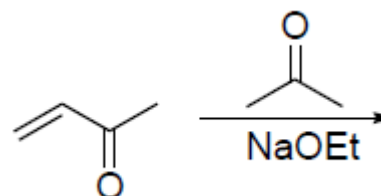
9. Predložite postupke kojima se mogu izvršiti sledeće konverzije (potrebno više od jedne faze):



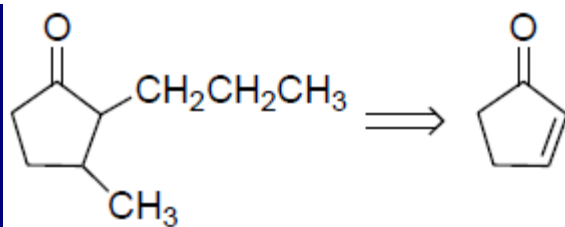
8. Napišite očekivane proizvode sledećih reakcija:



1.  $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CuLi}$   
2.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$   
3.  $\text{H}_2\text{O}$



7. Predložite efikasnu sintezu svakog navedenog molekula polazeći od datih polaznih materijala:



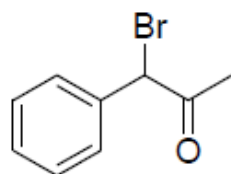
7. Napišite strukture proizvoda koje očekujete kao glavne u ukrštenoj aldolnoj kondenzaciji benzaldehida (u višku) i datih jedinjenja na povišenoj temperaturi:

a) 1-feniletanon (acetofenon)

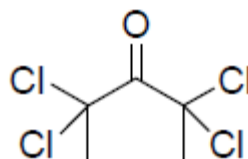
b) propanon (aceton)

9. Predložite eksperimentalne uslove za dobijanje navedenih jedinjenja iz nehalogenovanih ketona:

a)



b)



5. Koji se proizvodi dobijaju u reakciji 3,3-dimetilbutanala sa:

a) alkalnom  $D_2O$    b) 1 ekvivalent  $Br_2$  u sirćetnoj kiselini   c) viškom  $Cl_2$  u razblaženoj bazi

6. Napišite verovatne proizvode svake od sledećih aldolnih reakcija, koje se odvijaju na povišenoj temperaturi:

