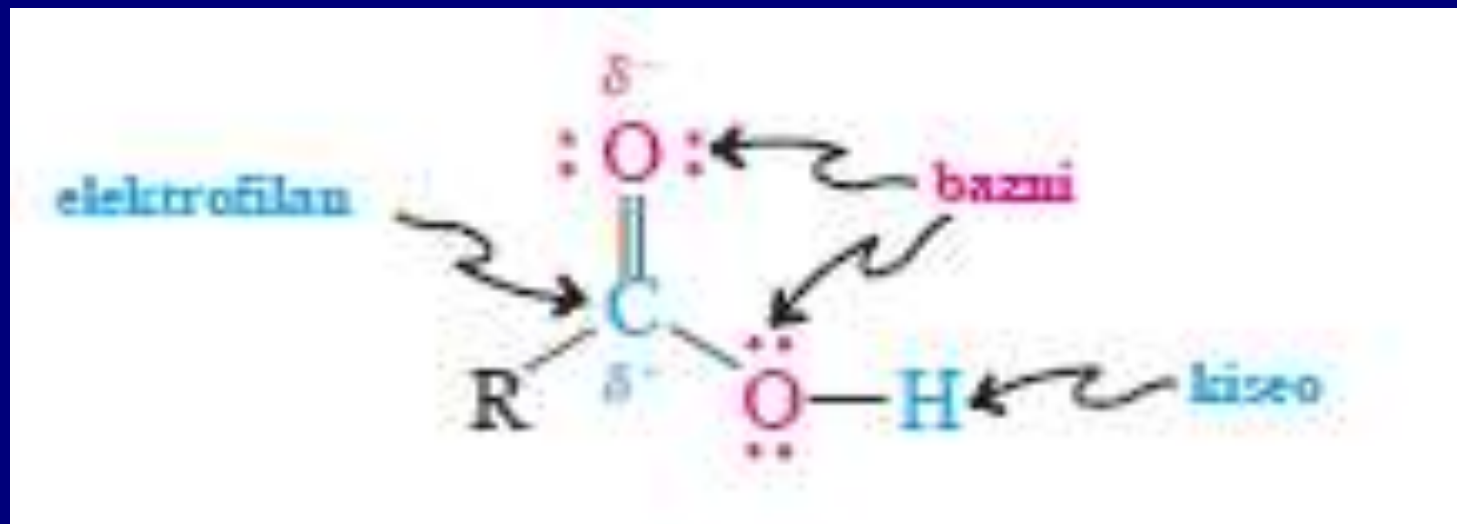
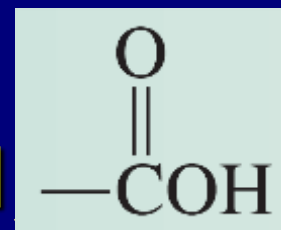


Poglavlje 19: Karboksilne kiseline



Karboksilna grupa: $-\text{COOH}$, $-\text{CO}_2\text{H}$



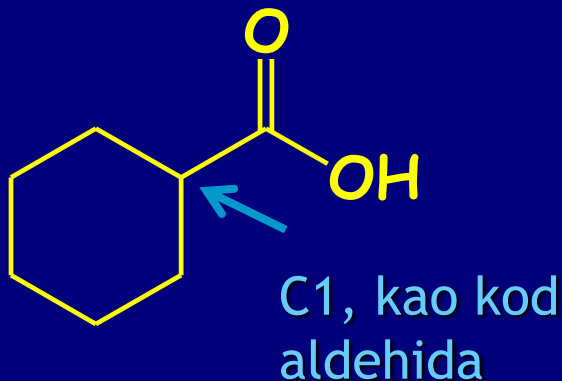
Nomenklatura: Alkanske kiseline

IUPAC: dodavanje nastavka **-ska kiselina** imenu alkana



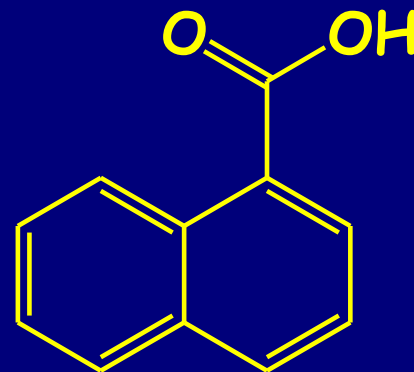
4-metilheksanska kiselina

Ciklične: Cikloalkankarboksilne kiseline



C1, kao kod aldehyda

Cikloheksankarboksilna kiselina






1-Naftalenkarboksilna kiselina

Uobičajena imena

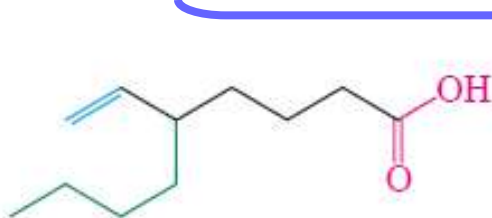
TABELA 19-1

Imena i prirodni izvori karboksilnih kiselina

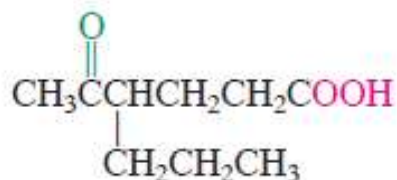
Struktura	IUPAC-ovo ime	Uobičajeno ime	Prirodni izvor
	HCOOH	metanska kiselina	mravlja kiselina ^a „destruktivnom destilacijom“ mrava (<i>formica</i> , latinski, mrav)
	CH_3COOH	etanska kiselina	sirćetna kiselina ^a sirće (<i>acetum</i> , latinski, sirće)
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	propanska kiselina	propionska kiselina mlečni proizvodi (<i>pion</i> , grčki, mast)
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	butanska kiselina	buterna kiselina buter (posebno užegli) (<i>butyrum</i> , latinski, buter)
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	pentanska kiselina	valerijanska kiselina koren valerijane
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	heksanska kiselina	kapronska kiselina miris ovaca (<i>caper</i> , latinski, ovca)

^aUpotrebljava *Chemical Abstract*

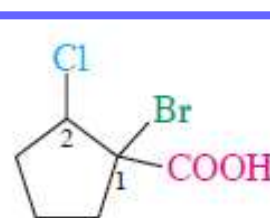
Kod polifunkcionalnih kiselina biramo najduži niz koji uključuje najveći broj drugih funkcionalnih grupa



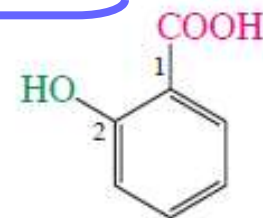
5-butil-6-heptenska kiselina
(bolje nego 5-etenilnonanska kiselina)



5-okso-4-propilheksanska kiselina



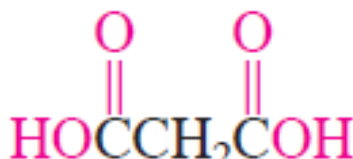
1-brom-2-hlorciklo-pentankarboksilna kiselina



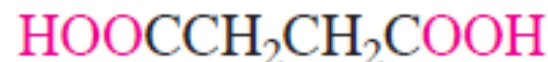
2-hidroksibenzoeva kiselina
(*o*-hidroksibenzoeva kiselina, salicilna kiselina)



etan-dikiselina
(oksalna kiselina)



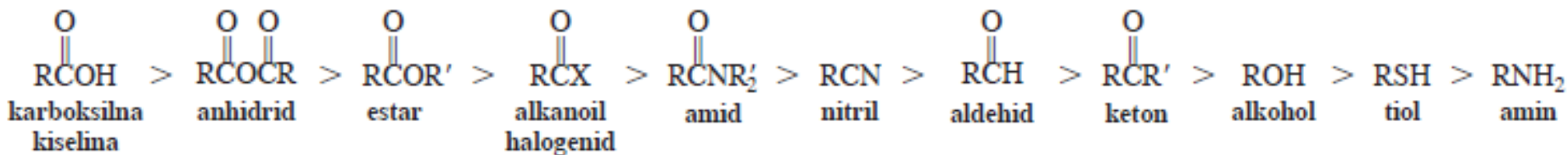
propan-dikiselina
(malonska kiselina)



butan-dikiselina
(ćilibarna kiselina)

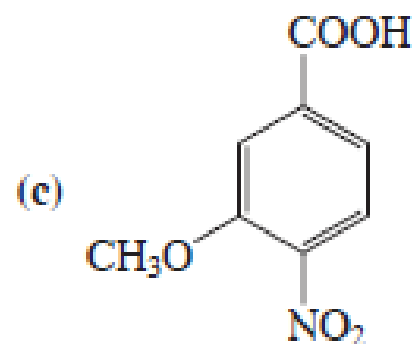
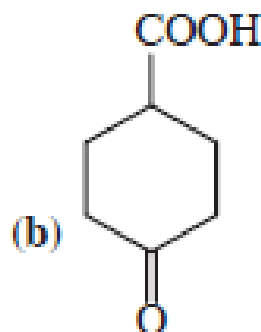
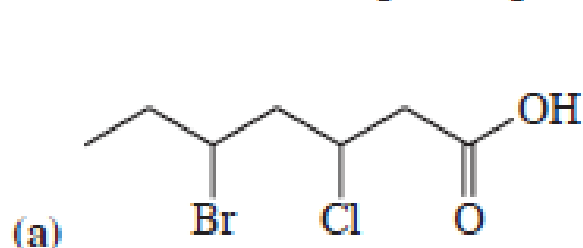
Karboksilna grupa ima prioritet u odnosu na sve do sada pomenute funkcionalne grupe:

Redosled prioriteta funkcionalnih grupa



Vežba 19-1

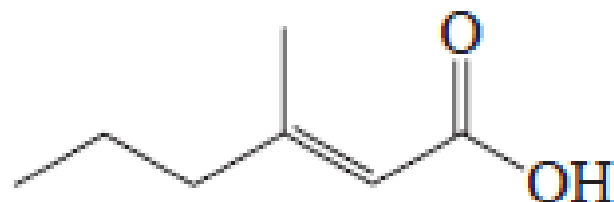
Navedite imena ili napišite ispravne strukture sledećih jedinjenja:



(d) 2,2-dibromheksan-dikiselina

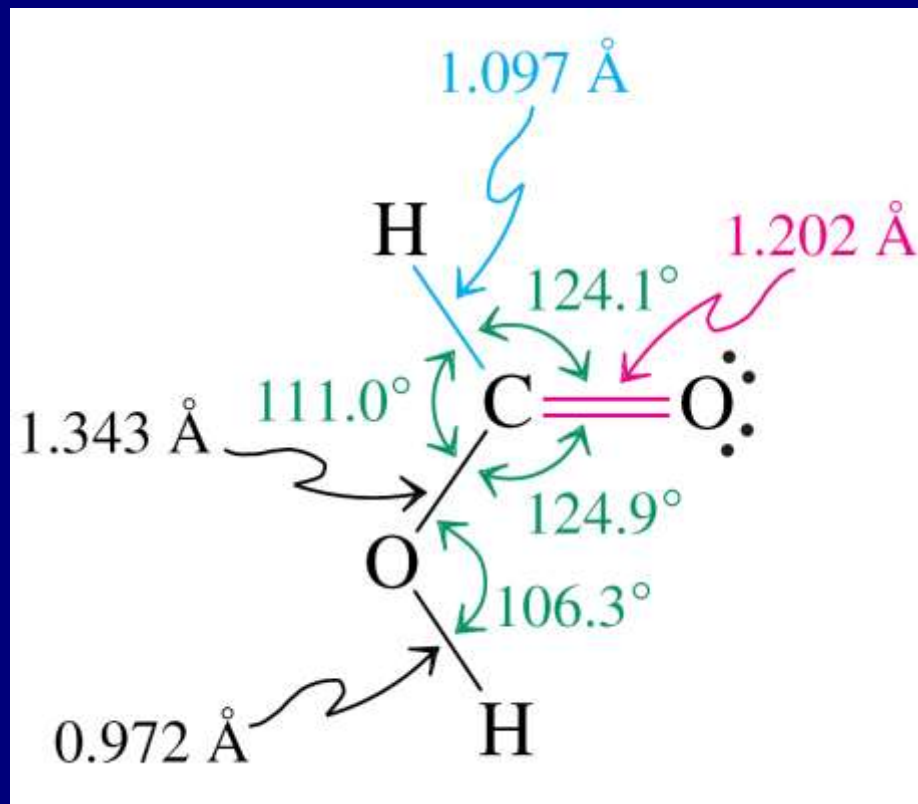
(e) 4-hidroksipentanska kiselina

(f) 4-(1,1-dimetil)benzoeva kiselina.



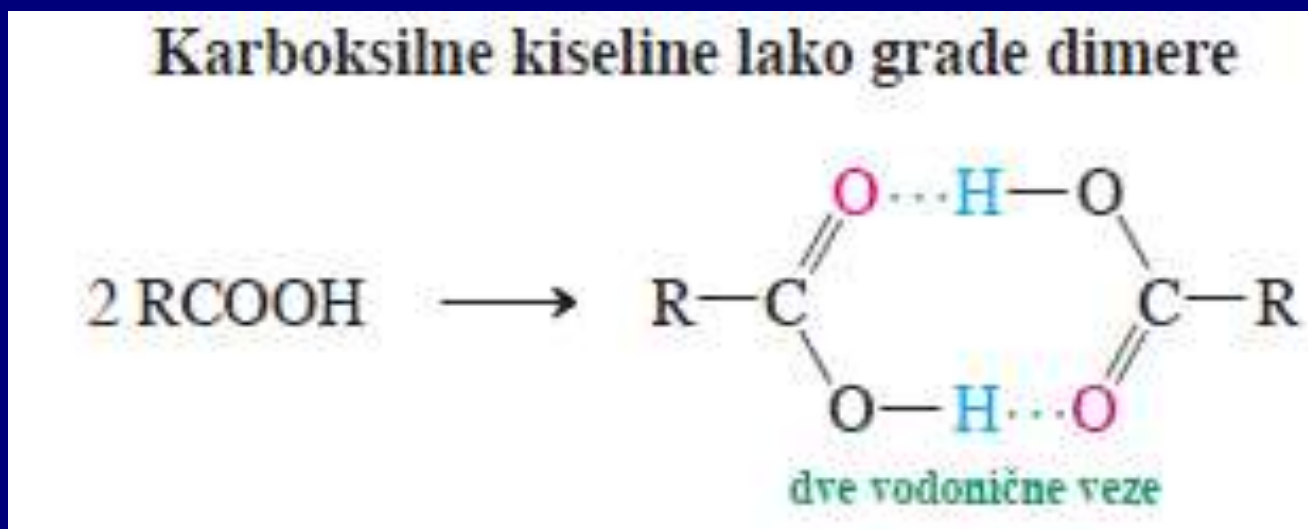
**(E)-3-metil-2-heksenska
kiselina**

Fizičke osobine



Planarna struktura,
trigonalan karbonilni ugljenik

Karboksilna grupa je polarna, i gradi dimere vezane vodoničnim vezama:



Karboksilne kiseline imaju relativno visoke tačke ključanja i tačke topljenja što je posledica dimerizacije

TABELA 19-2

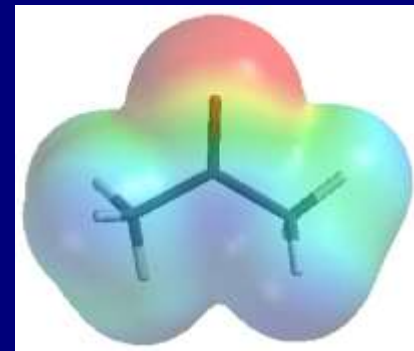
Tačke topljenja i ključanja funkcionalnih derivata alkana različite dužine niza

Derivat	Tačka topljenja (°C)	Tačka ključanja (°C)
CH ₄	-182,5	-161,7
CH ₃ Cl	-97,7	-24,2
CH ₃ OH	-97,8	65,0
HCHO	-92,0	-21,0
HCOOH	8,4	100,6
CH ₃ CH ₃	-183,3	-88,6
CH ₃ CH ₂ Cl	-136,4	12,3
CH ₃ CH ₂ OH	-114,7	78,5
CH ₃ CHO	-121,0	20,8
CH ₃ COOH	16,7	118,2
CH ₃ CH ₂ CH ₃	-187,7	-42,1
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	-122,8	46,6
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	-126,5	97,4
CH ₃ COCH ₃	-95,0	56,5
CH ₃ CH ₂ CHO	-81,0	48,8
CH ₃ CH ₂ COOH	-20,8	141,8

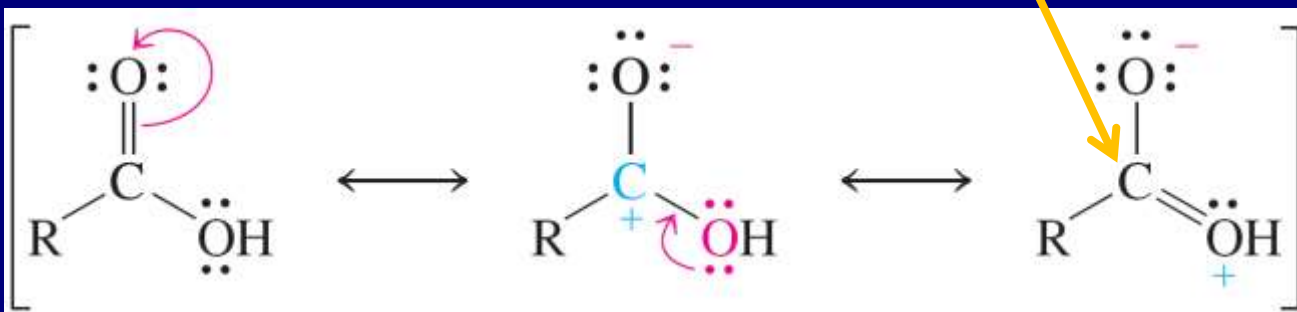
Uticaj rezonancije na elektrofilitnost ugljenika iz karboksilne grupe



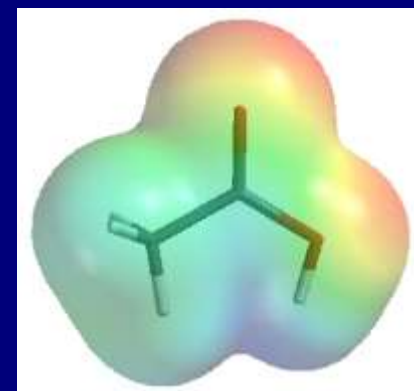
~200 ppm



Smanjena elektrofilitnost! ~180 ppm

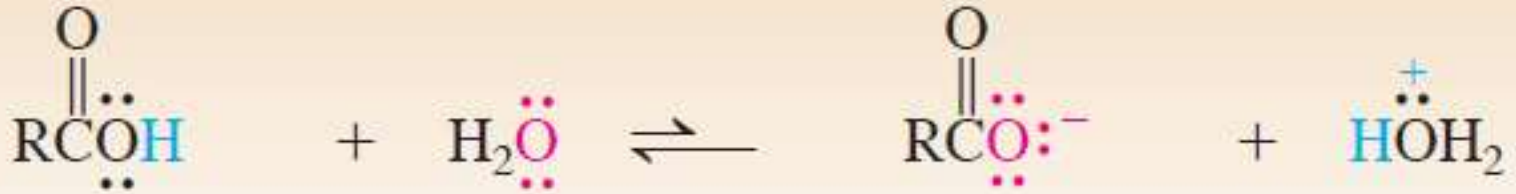


~180 ppm



Kiselost

Karboksilna grupa je relativno kisela:



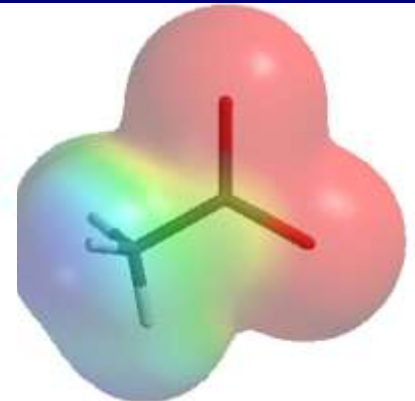
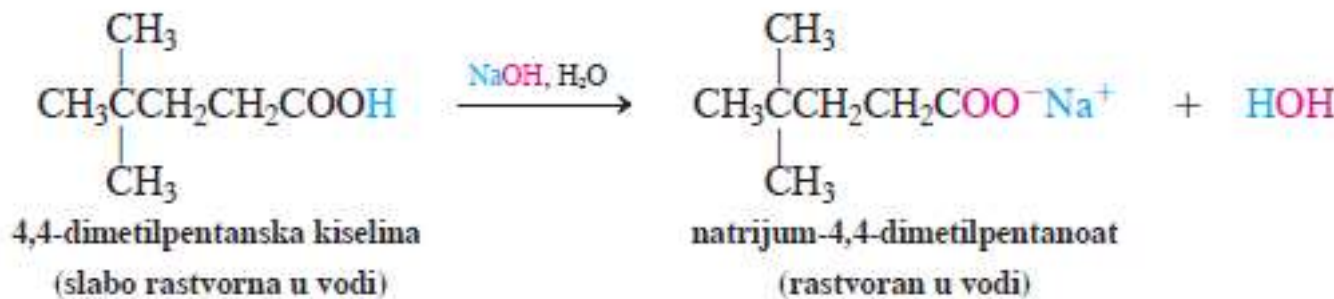
$$K_a \sim 10^{-4} - 10^{-5},$$
$$pK_a \sim 4 - 5$$

karboksilatni jon

Razlozi:

1. elektron-privlačne osobine karbonilne grupe,
2. karboksilatni jon stabilizovan rezonancijom

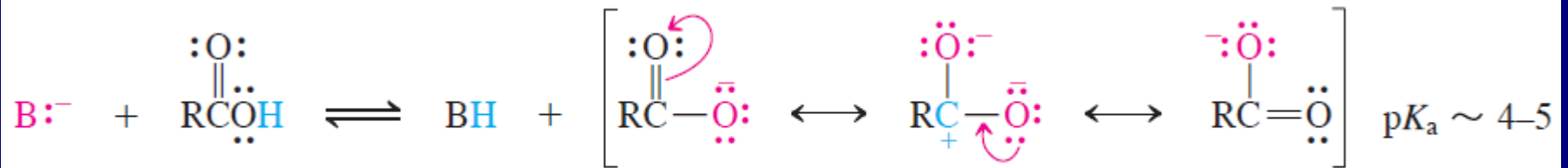
Nastajanje karboksilatnih soli



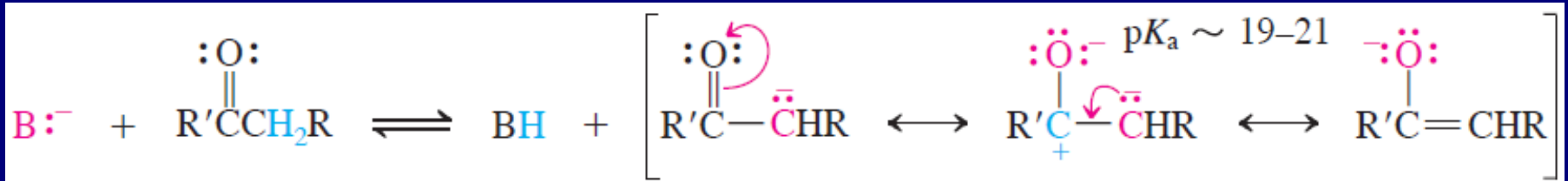
Acetat

Poređenje ...

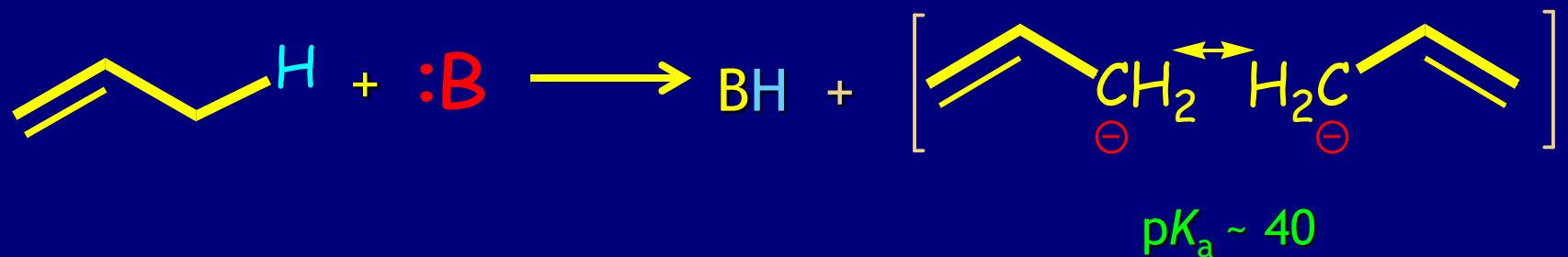
Rezonancija karboksilata:



Rezonancija enolata:



2-Propenil (alil)



Elektron privlačne grupe pojačavaju kiselost karboksilnih kiselina (smanjena pK_a):



ClCH_2COOH	2,87
Cl_2CHCOOH	1,25
Cl_3CCOOH	0,65

Uticaj udaljenosti supstituenta na kiselost:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4,82
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	2,84
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	4,06
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4,52

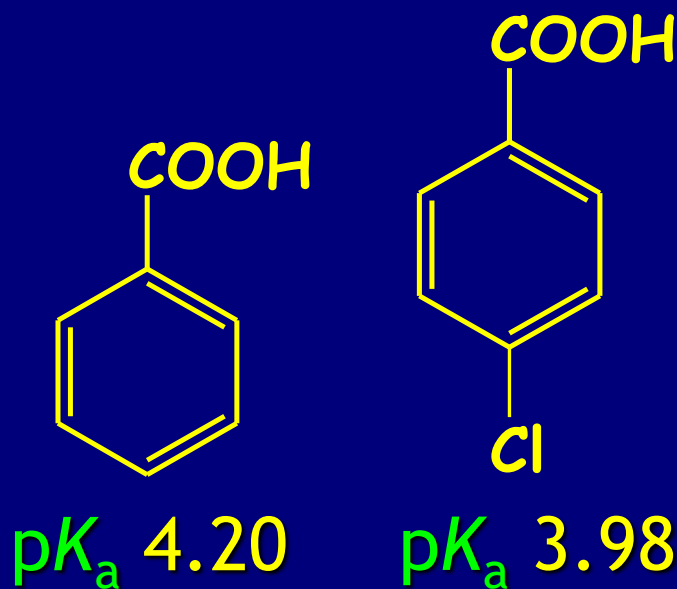



TABELA 19-3

 pK_a Vrednosti nekih karboksilnih i drugih kiselina

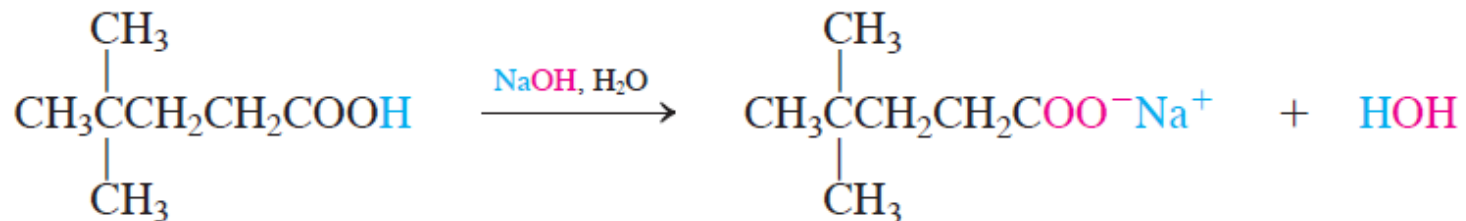
Jedinjenje	pK_a	Jedinjenje	pK_a
Alkanske kiseline		Benzoeve kiseline	
CH_3COOH	4,76	$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	4,36
ClCH_2COOH	2,87	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	4,20
Cl_2CHCOOH	1,25	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	3,98
Cl_3CCOOH	0,65		
F_3CCOOH	0,23	Druge kiseline	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4,82	H_3PO_4	2,15 (prva pK_a)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	2,84	HNO_3	-1,4
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	4,06	HCl	-2,2
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4,52	H_2SO_4	-5,0 (prva pK_a)
Dikiseline		H_2O	15,7
HOCCOOH	1,23, 4,19	CH_3OH	15,5
$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	2,83, 5,69		
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4,16, 5,61		
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	4,43, 5,41		

Uticaj supstituenata na kiselost p-supstituisanih benzoevih kiselina



	Y	$K_a \times 10^{-5}$	pK _a	
Stronger acid 	-NO ₂	39	3.41	Deactivating groups
	-CN	28	3.55	
	-CHO	18	3.75	
	-Br	11	3.96	
	-Cl	10	4.0	
Weaker acid	-H	6.46	4.19	Activating groups
	-CH ₃	4.3	4.34	
	-OCH ₃	3.5	4.46	
	-OH	3.3	4.48	

Nastajanje karboksilatnih soli

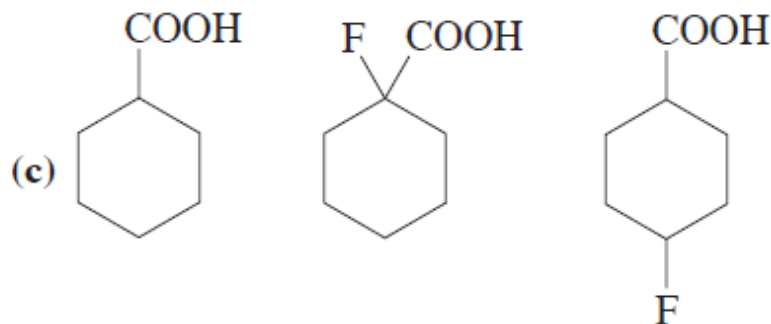
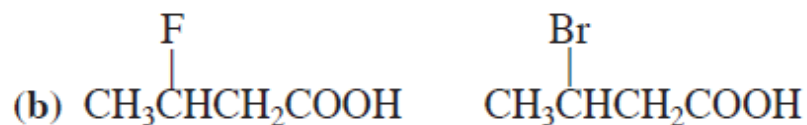
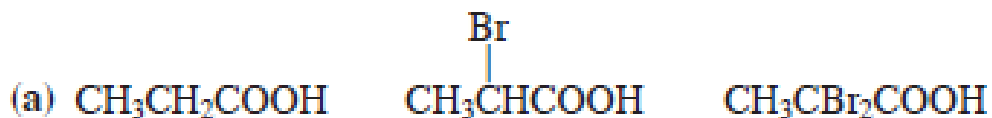


4,4-dimetilpentanska kiselina
(slabo rastvorna u vodi)

natrijum-4,4-dimetilpentanoat
(rastvoran u vodi)

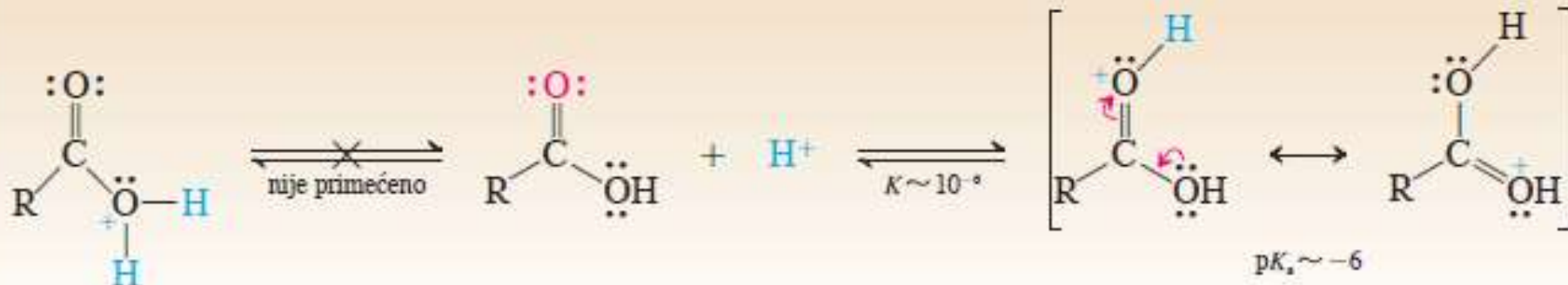
Vežba 19-3

Poređajte karboksilne kiseline u datim grupama po redosledu *opadajuće* kiselosti:



Baznost

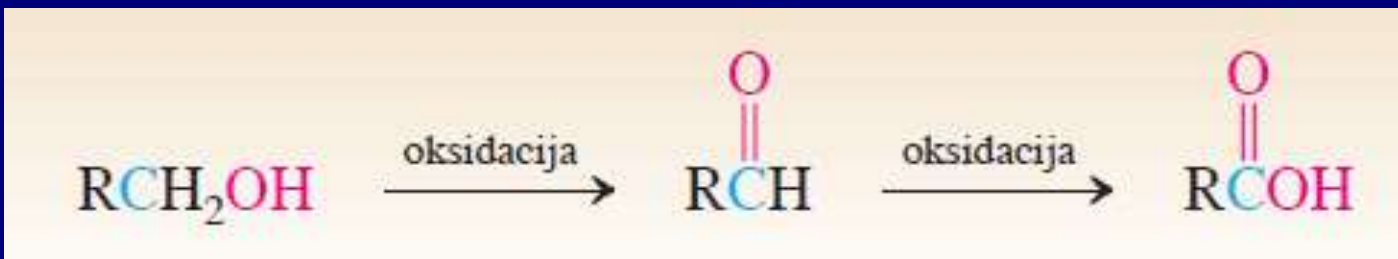
Protonovanje karboksilnih kiselina



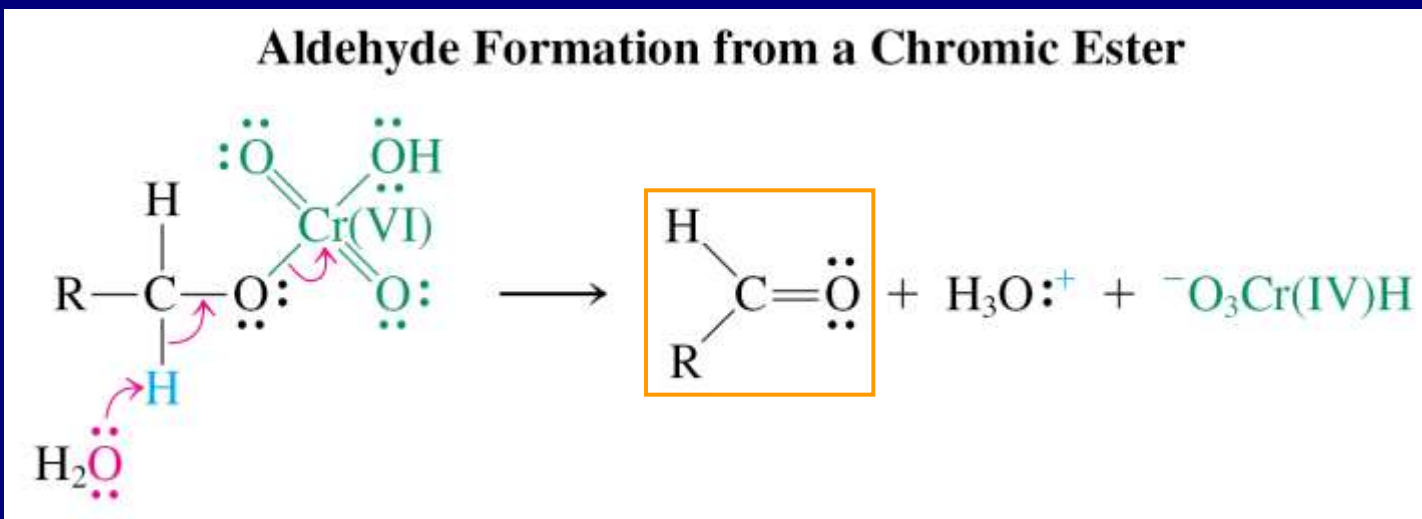
Protonovanje karbonilnog kiseonika: bazniji kiseonik od kiseonika iz alkohola jer nastaje vrsta stabilizovana rezonancijom

Dobijanje karboksilnih kiselina

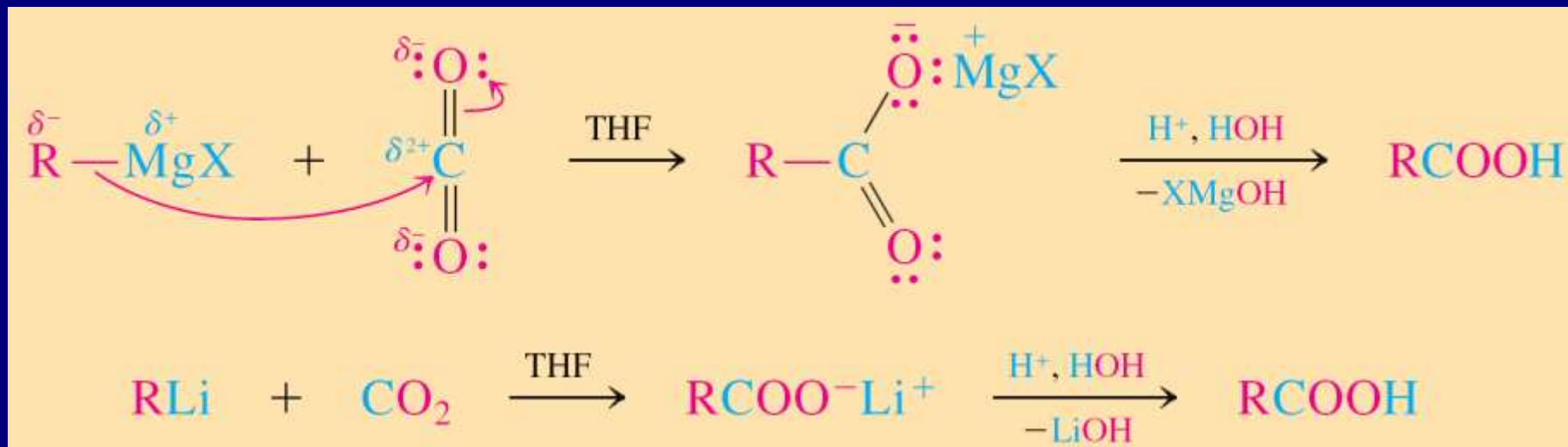
1. Oksidacija primarnih alkohola i aldehida



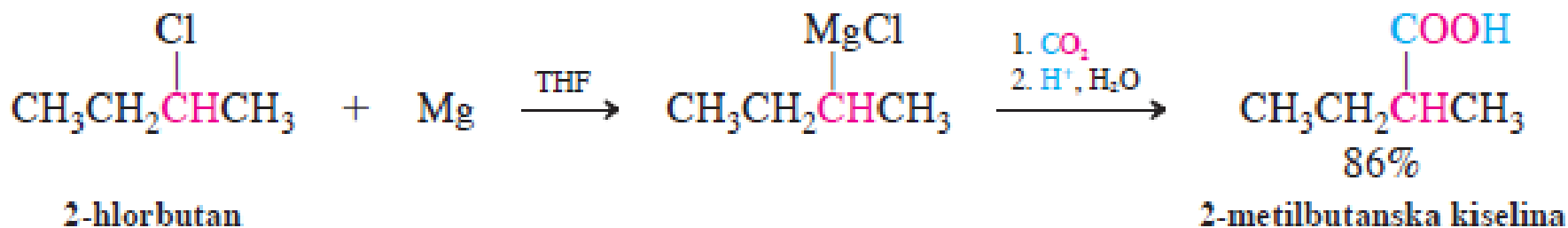
KMnO_4 ; CrO_3 , H_2O ; HNO_3 ; H_2O_2 ; Cu^{2+} ; Ag^+ .



2. Karboksilovanje organometalnih reagenasa



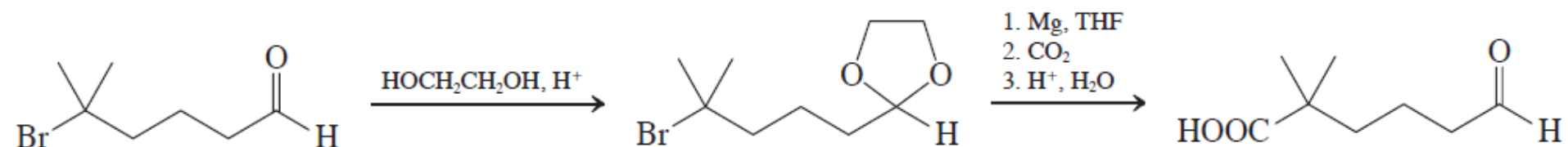
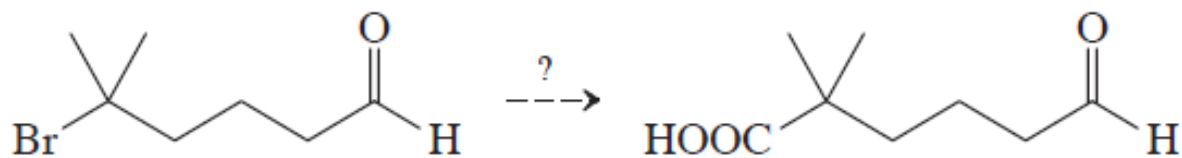
Primer:



Strategija u sintezi: $\text{RH} \rightarrow \text{RX} \rightarrow \text{RMgBr} \rightarrow \text{RCO}_2\text{H}$

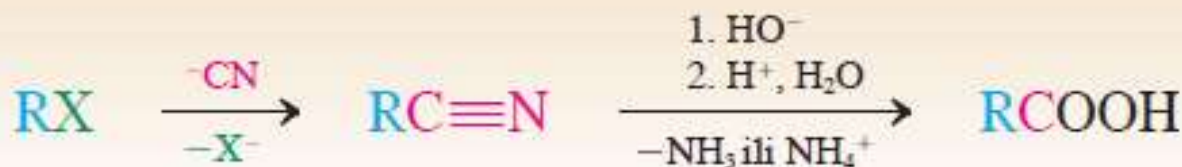
Vežba 19-6

Predložite metod za datu konverziju. Možda je neophodno više faza.

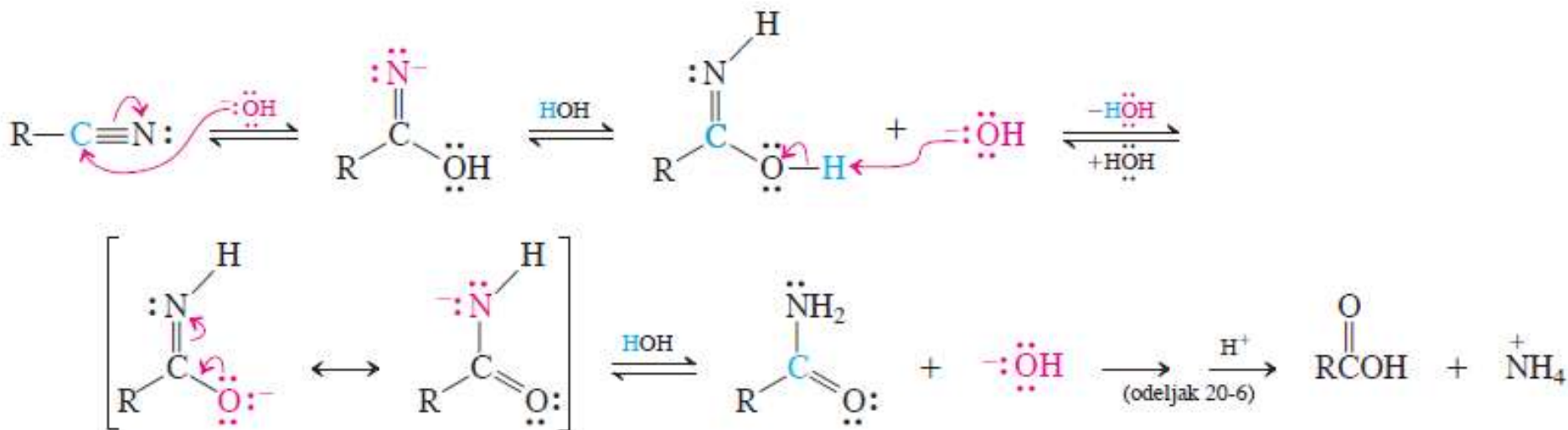


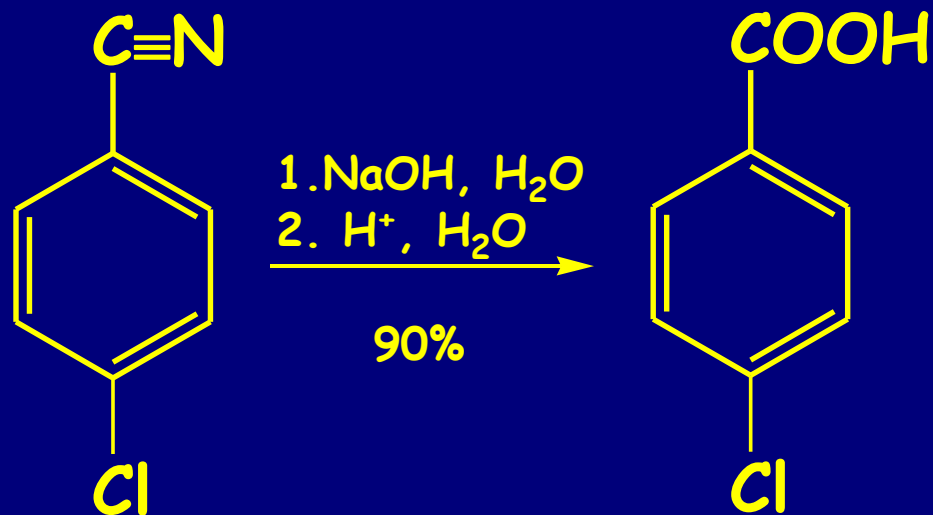
3. Hidroliza nitrila (kiselinom ili bazom)

Karboksilne kiseline iz halogenalkana preko nitrila

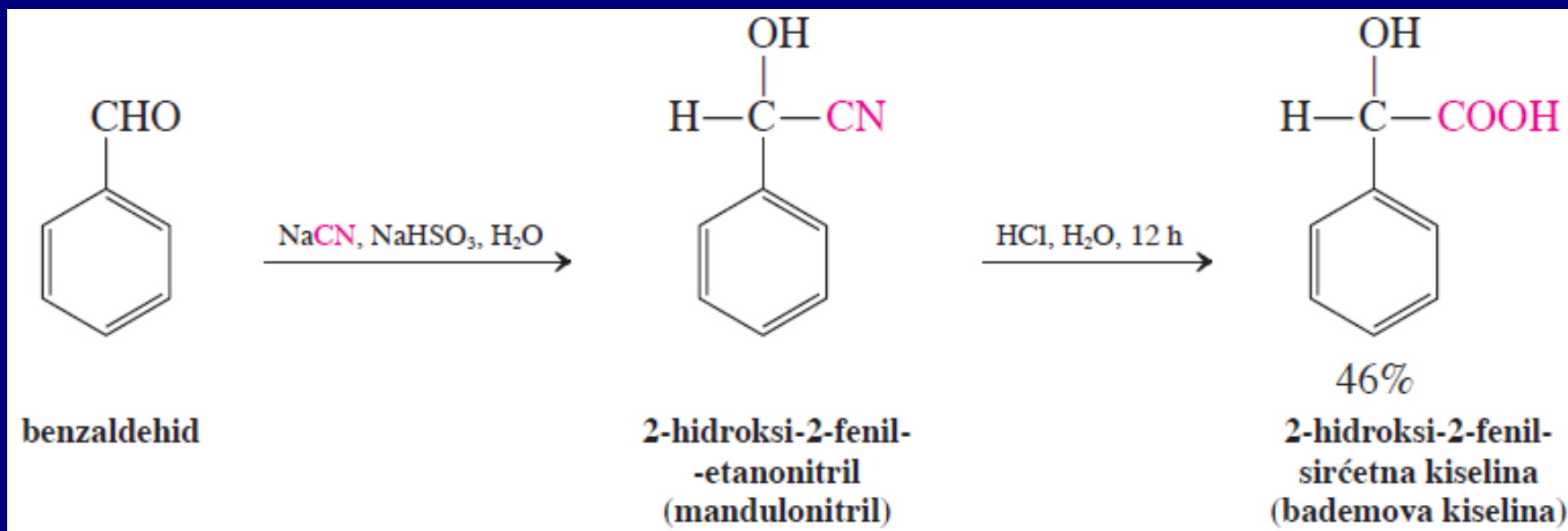


Mehanizam bazno katalizovane hidrolize nitrila:



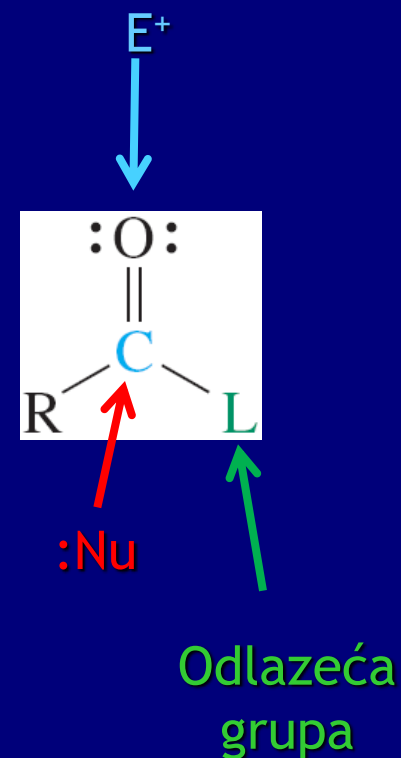
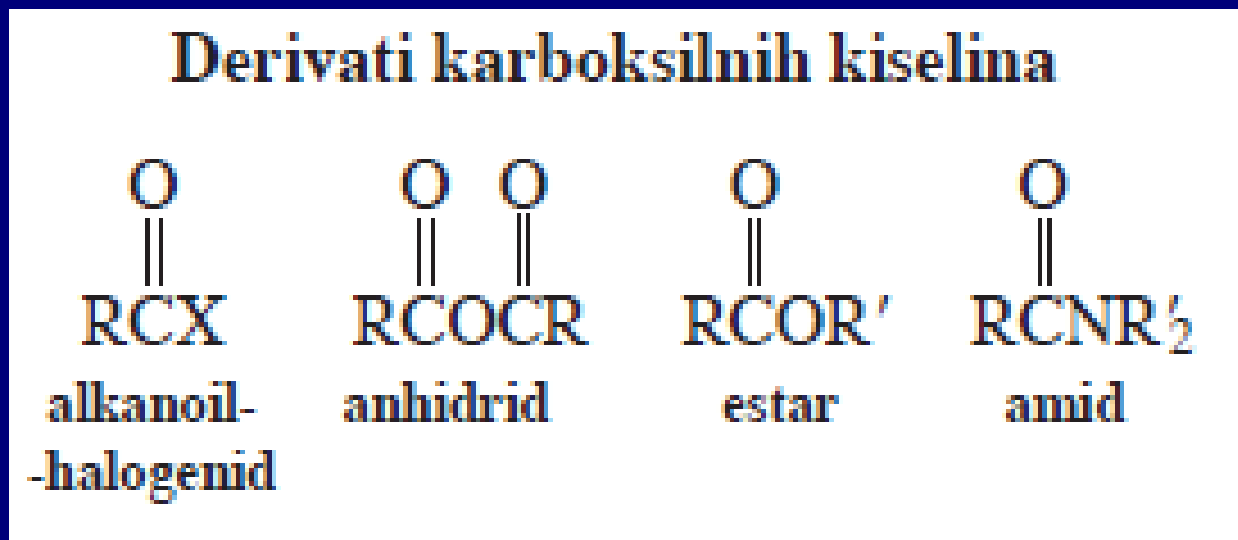


Hidroliza cijanhidrina: α -Hidroksi kiseline



Reakcije

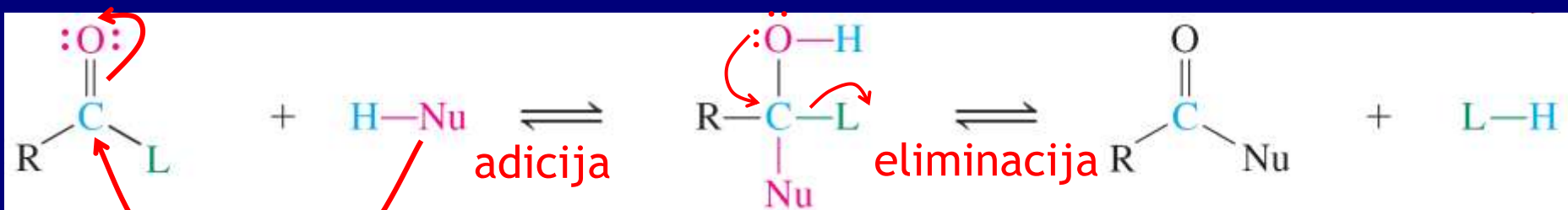
Dobijanje derivata kiselina:



Nukleofilna supstitucija
mehanizam: adicija/eliminacija

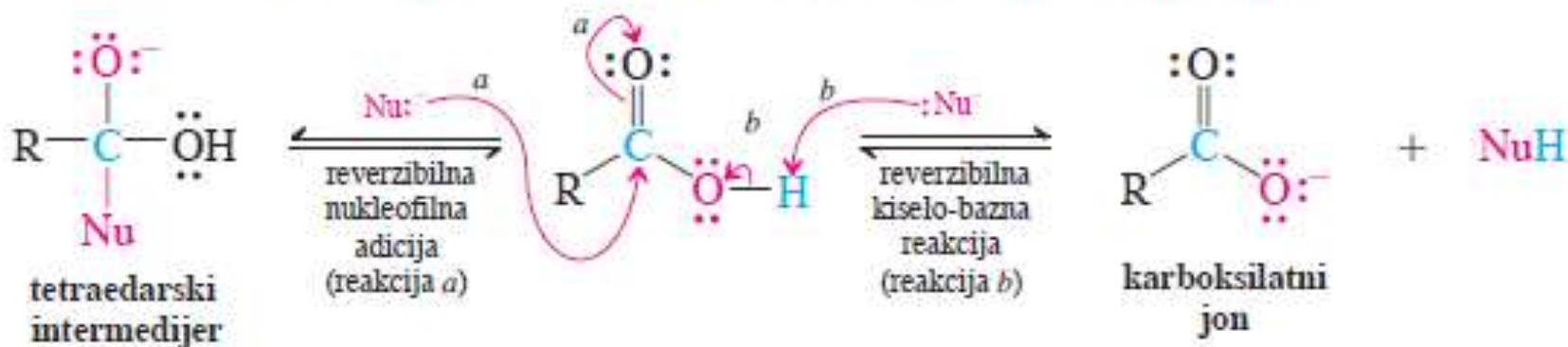
Adicija-eliminacija

Katalizovana kiselinama ili bazama



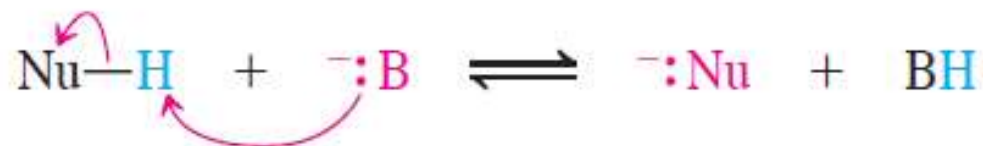
Tetraedarski
intermedijer

Konkurentna reakcija karboksilnih kiselina sa nukleofilima



Bazno-katalizovana reakcija

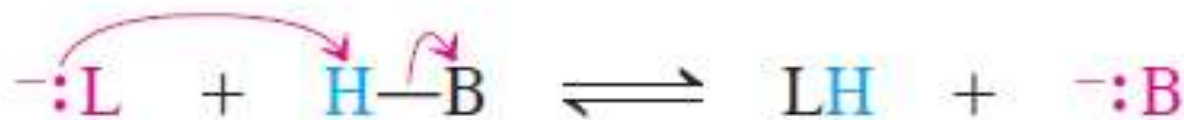
FAZA 1. Deprotonovanje NuH



FAZA 2. Adicija-eliminacija



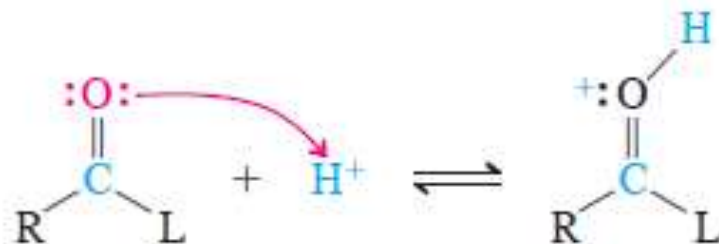
FAZA 3. Regeneracija katalizatora



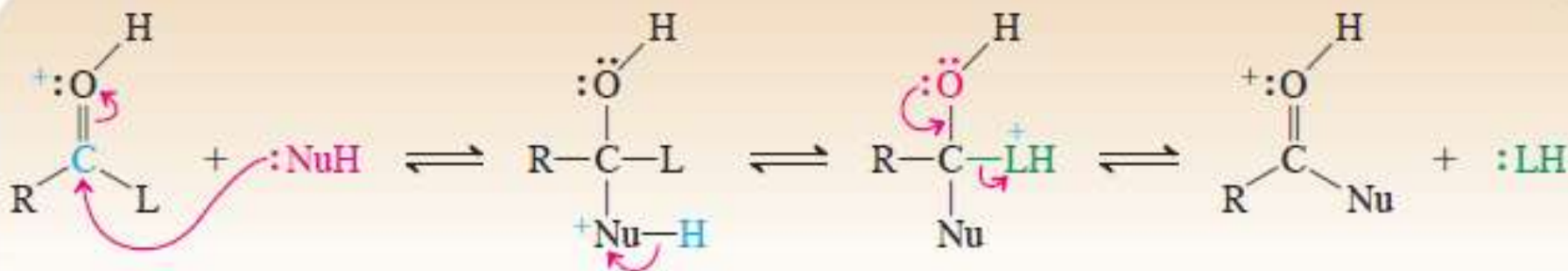
(Alternativno, :L^- može delovati kao baza u fazi 1)

Kiselo-katalizovana reakcija

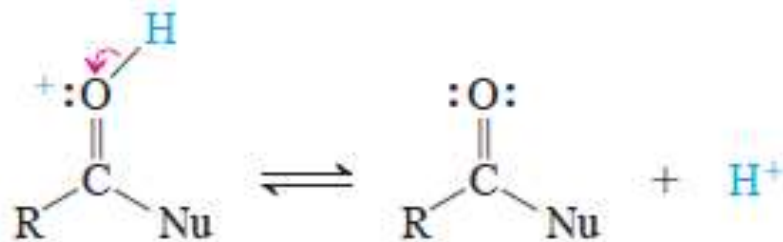
FAZA 1. Protonovanje



FAZA 2. Adicija-eliminacija

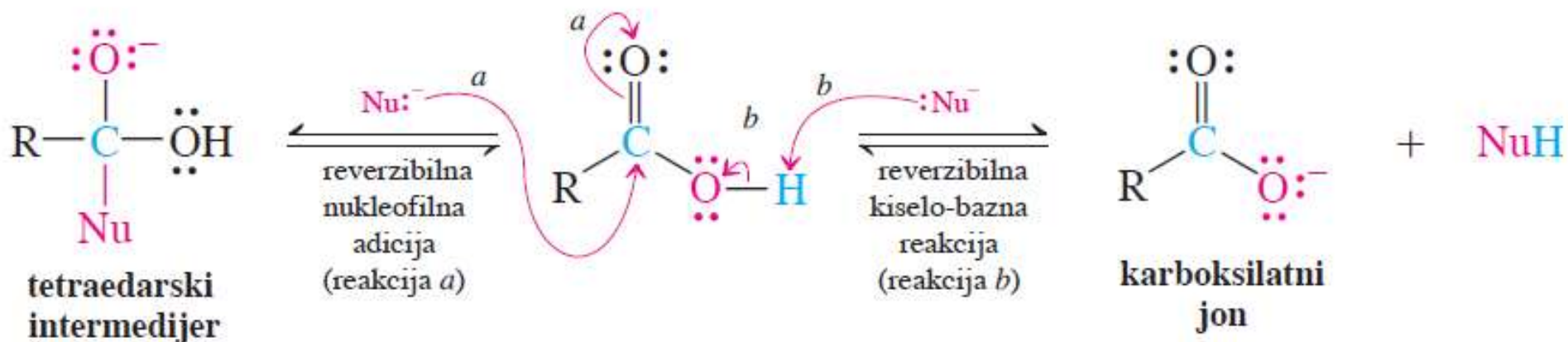


FAZA 3. Deprotonovanje



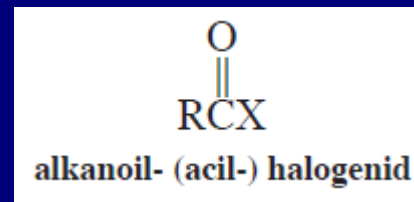
Slaba odlazeća grupa i kiseli vodonikov atom inhibiraju supstituciju kod karboksilnih kiselina

Konkurentna reakcija karboksilnih kiselina sa nukleofilima

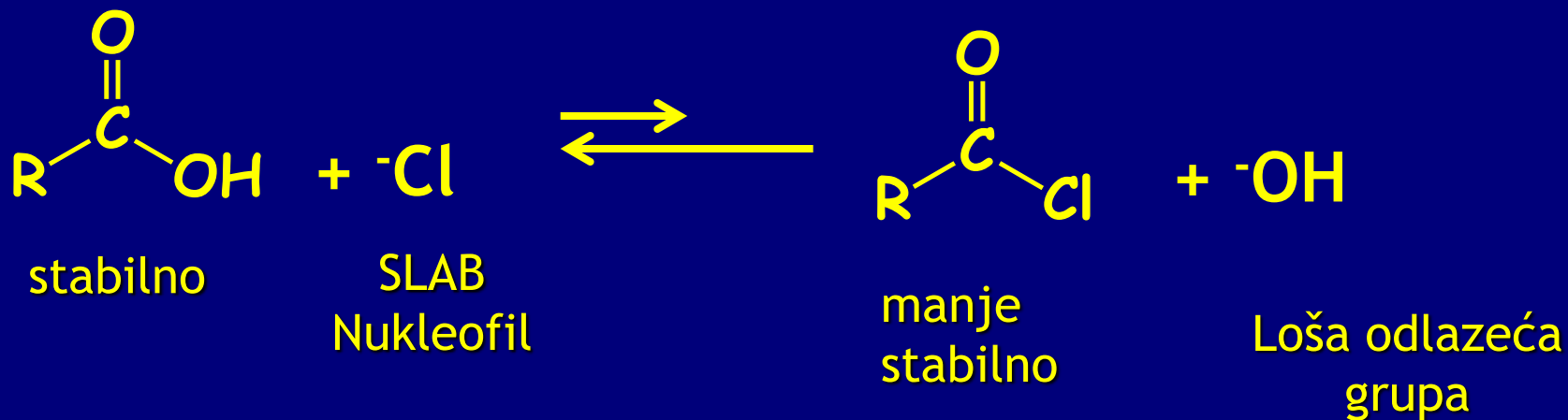


Sinteza derivata kiselina

A. Alkanoil Halogenidi

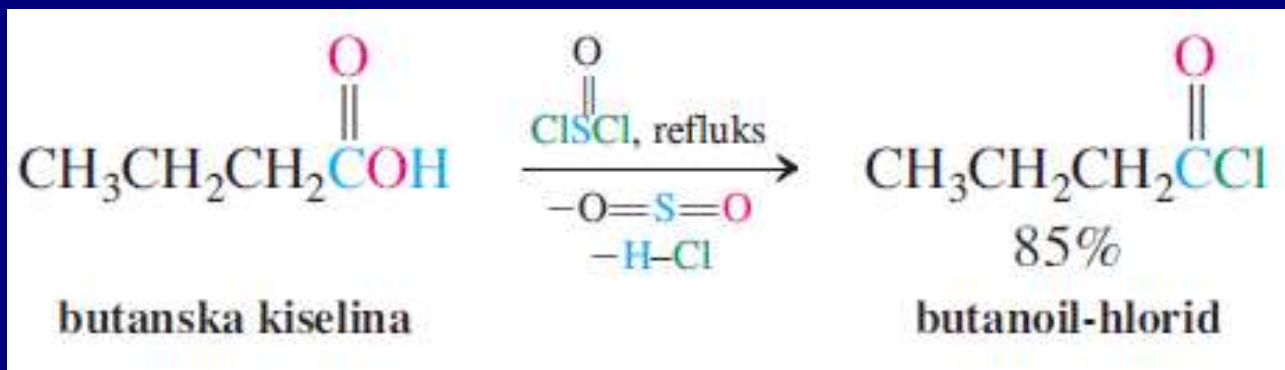


X= Cl, Br



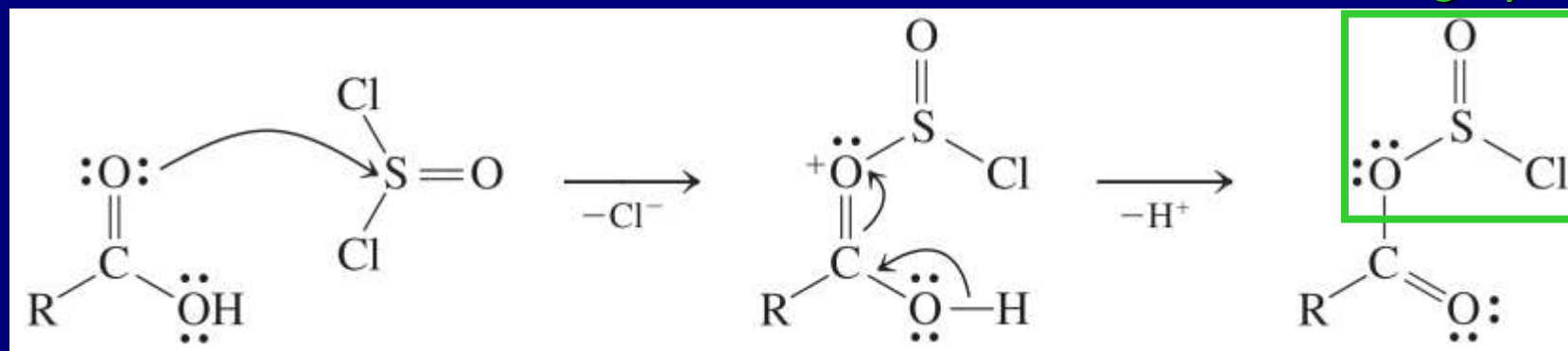
Reagensi za halogenovanje: SOCl_2 , PCl_5 , PBr_3

SOCl_2 :



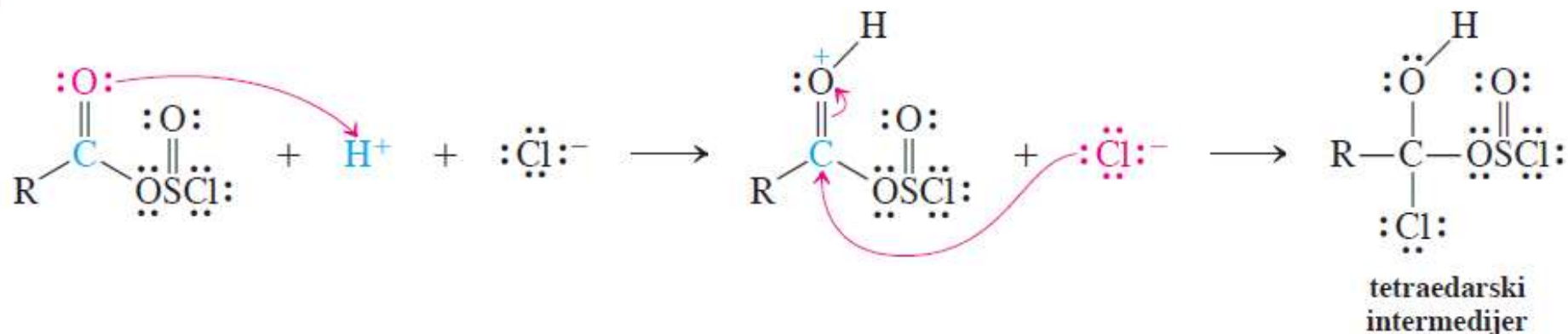
Mehanizam: prvi korak prevođenje OH u dobru odlazeću grupu

Dobra odlazeća grupa

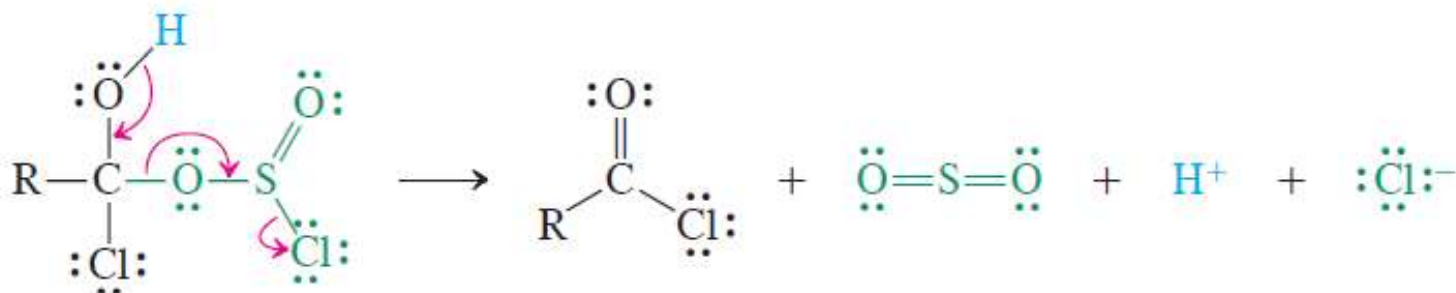


Potom sledi adicija-eliminacija:

FAZA 1. Adicija

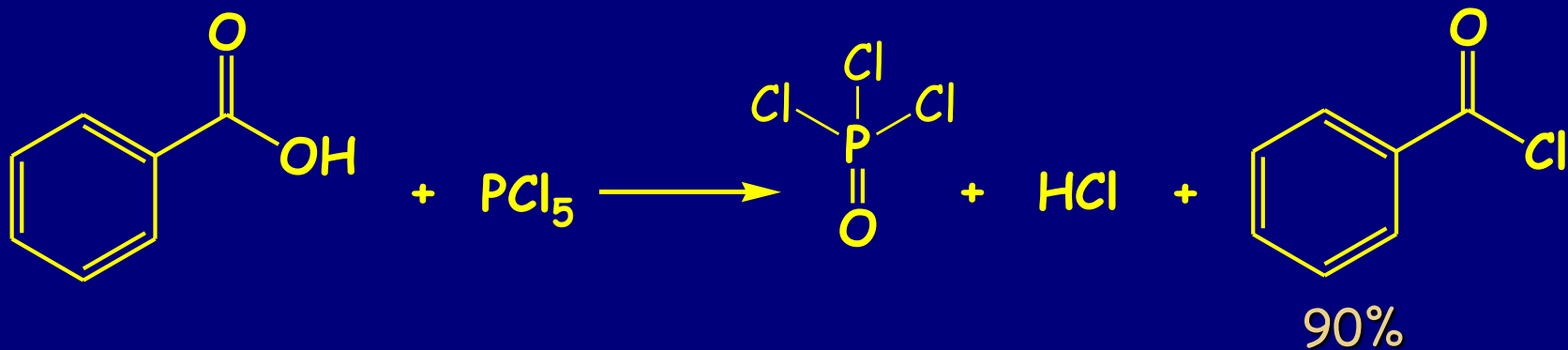


FAZA 2. Eliminacija



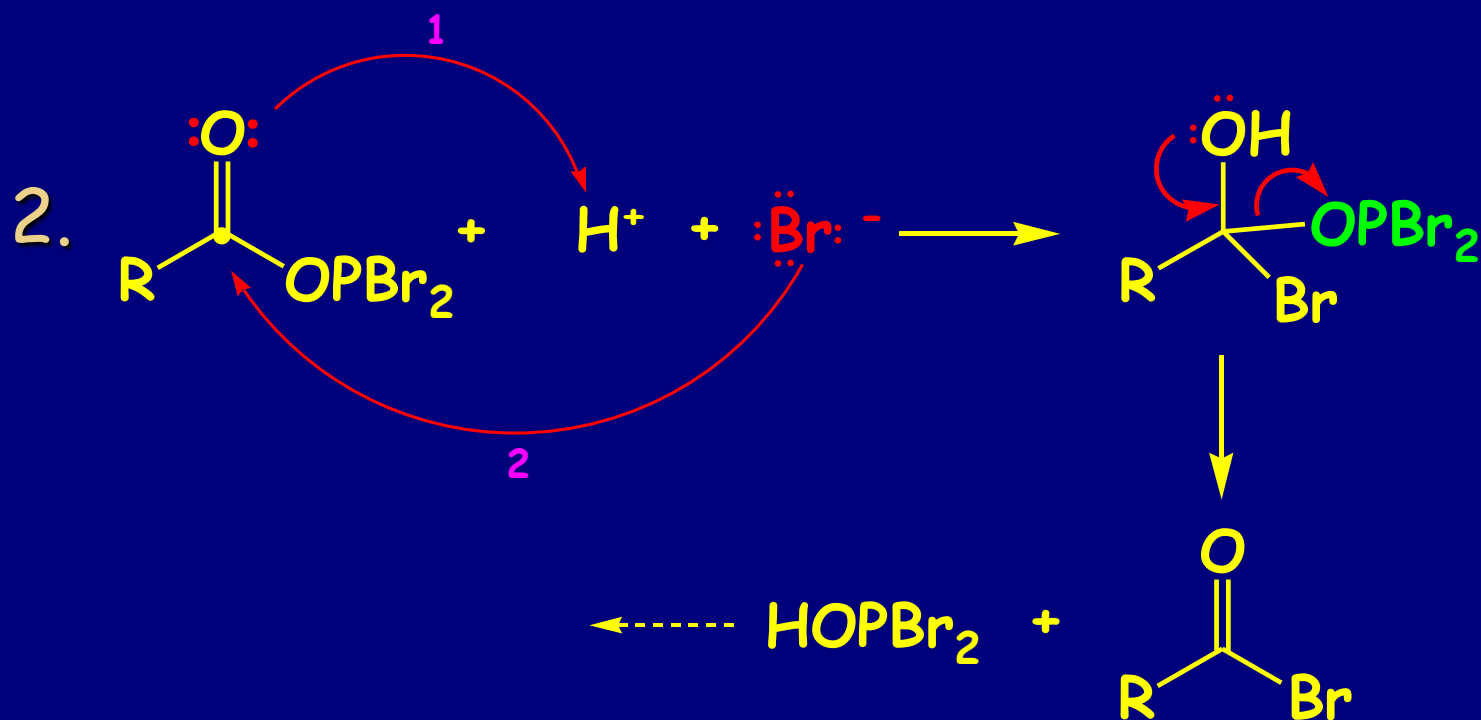
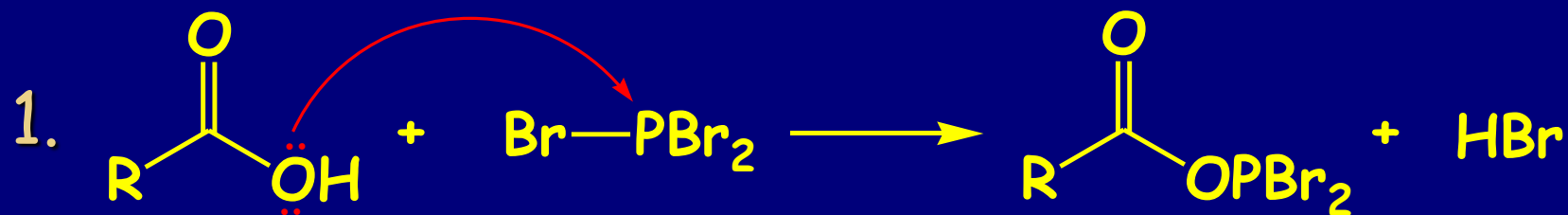
Slično kao $\text{ROH} \rightarrow \text{RCl}$

PCl_5 :

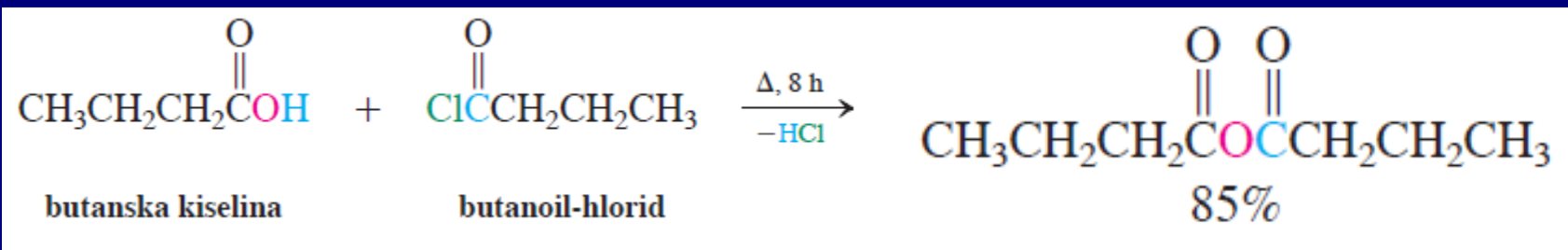
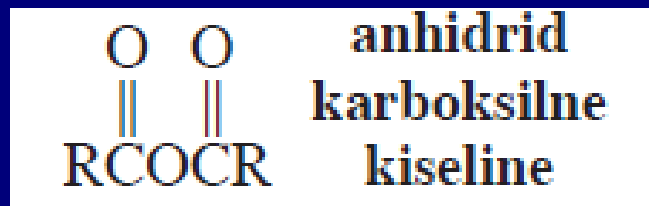


PBr_3 :

Mehanizam sa PBr_3 :

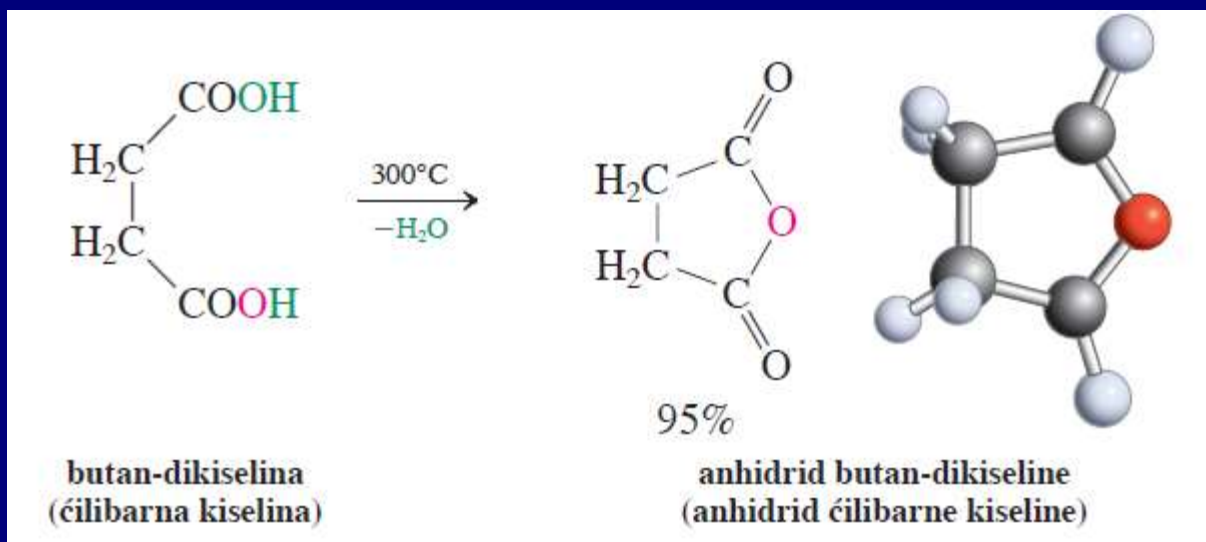


B. Anhidridi

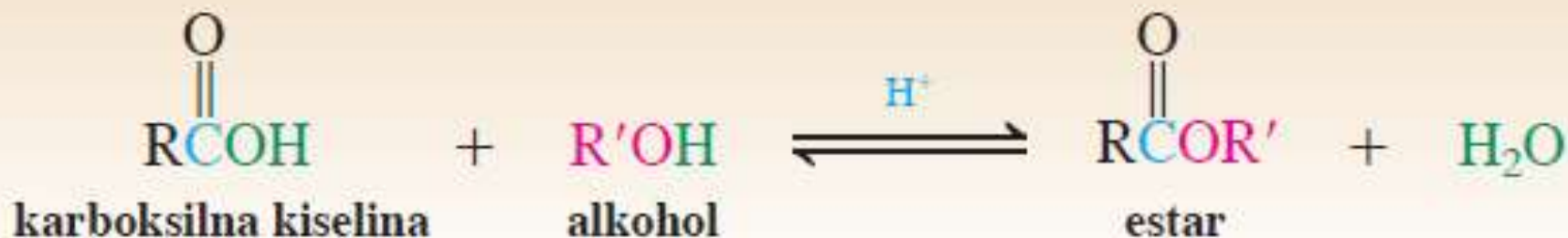


anhidrid butanske kiselina

Ciklični anhidridi: samo zagrevanje, ili reakcija sa SOCl_2

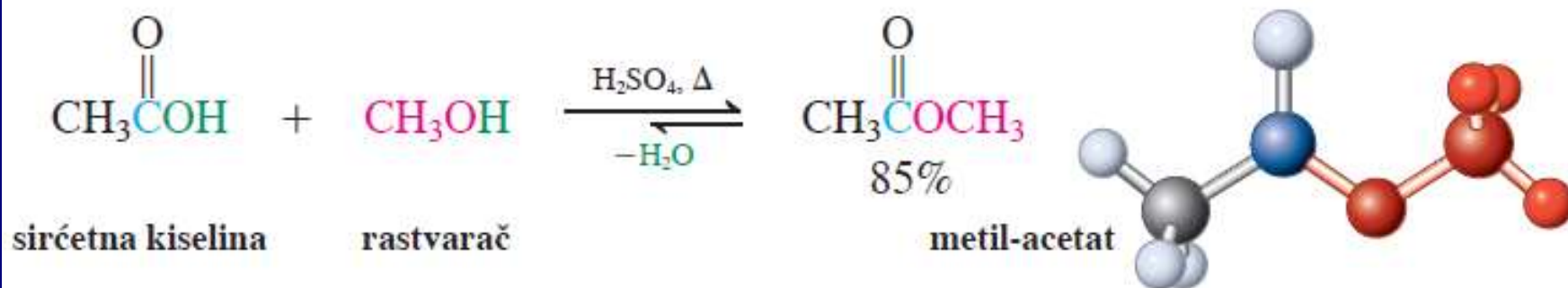


C. Estri:



$$\Delta H^\circ \sim 0, \Delta S^\circ \sim 0, \Delta G^\circ \sim 0$$

primer:

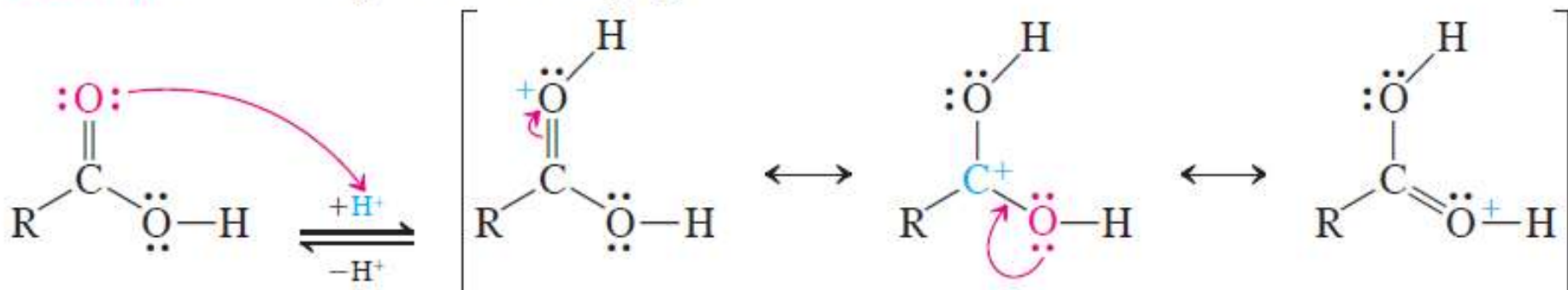


Povratna reakcija: hidroliza estara, sa viškom H₂O.
Moguća i bazna hidroliza.

mehanizam:

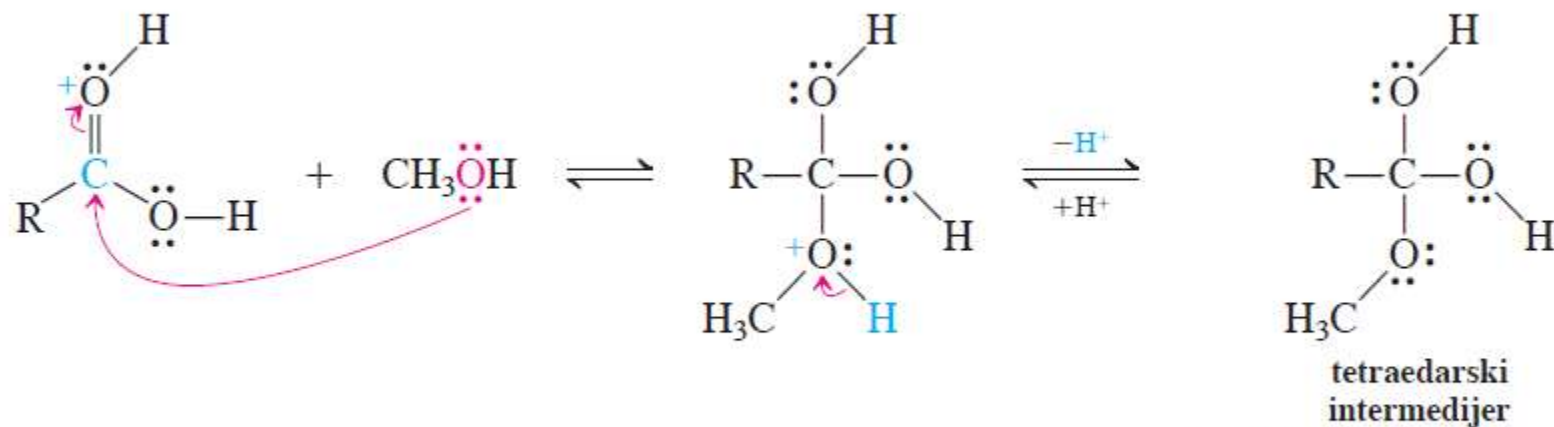
H⁺ mineralne kiseline, npr. H₂SO₄, HCl, iniciraju proces slično acetalizaciji aldehida i ketona

FAZA 1. Protonovanje karboksilne grupe



važno: karbonilni kiseonik je uvek bazniji od hidroksilnog, jer je protonovani oblik stabilizovan rezonancijom

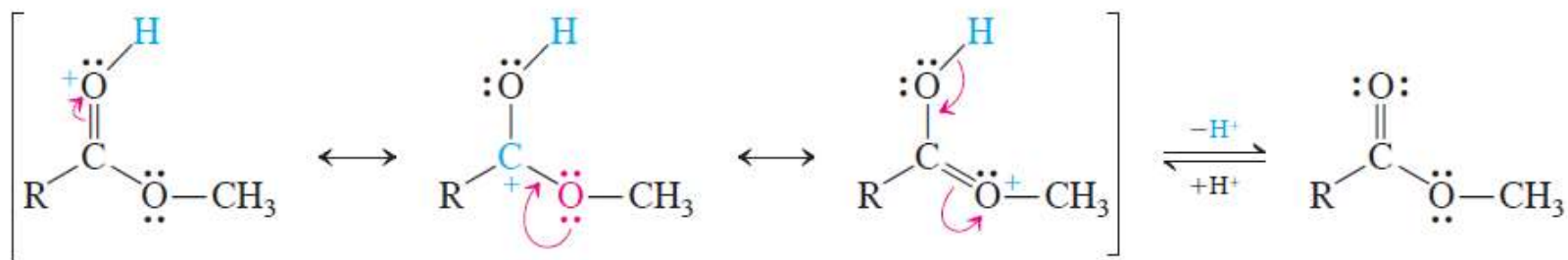
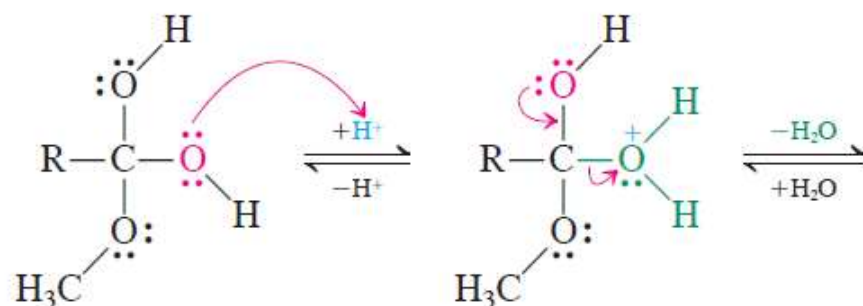
FAZA 2. Napad metanola



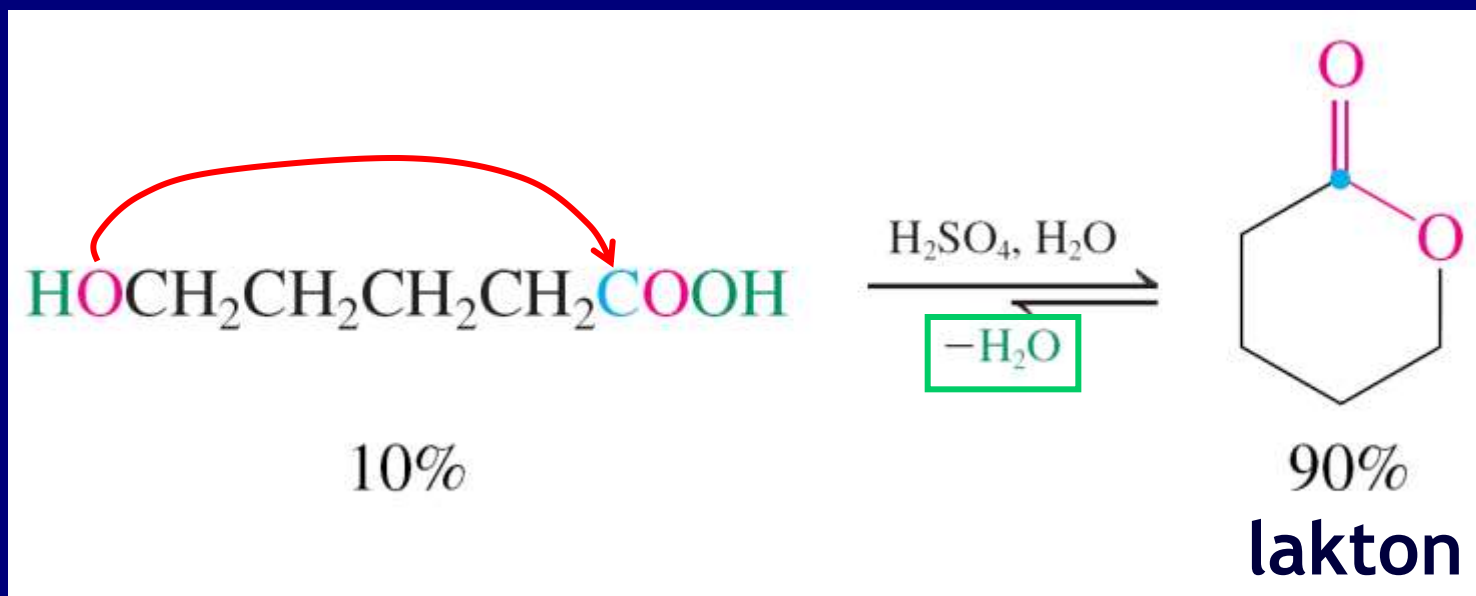
Prelomna tačka:

← može se transformisati u polazni materijal
može se transformisati u proizvod→

FAZA 3. Eliminacija vode

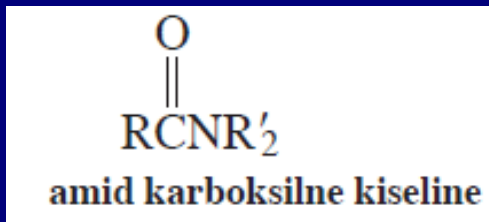


Intramolekulska esterifikacija: Laktoni



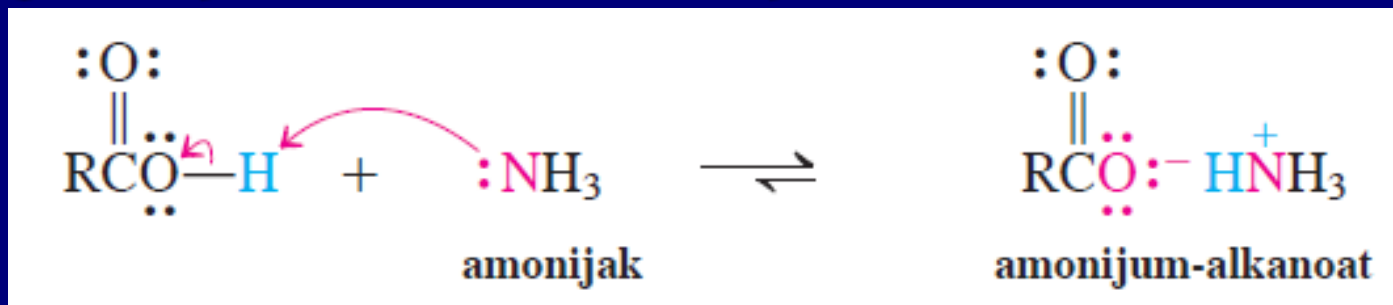
Čak i bez odvajanja vode ravnoteža pomerená prema laktonu zbog entropije. U termodinamički kontrolisanim reakcijama najpovoljnije je zatvaranje petočlanih i šestočlanih prstenova.

D. Amidi

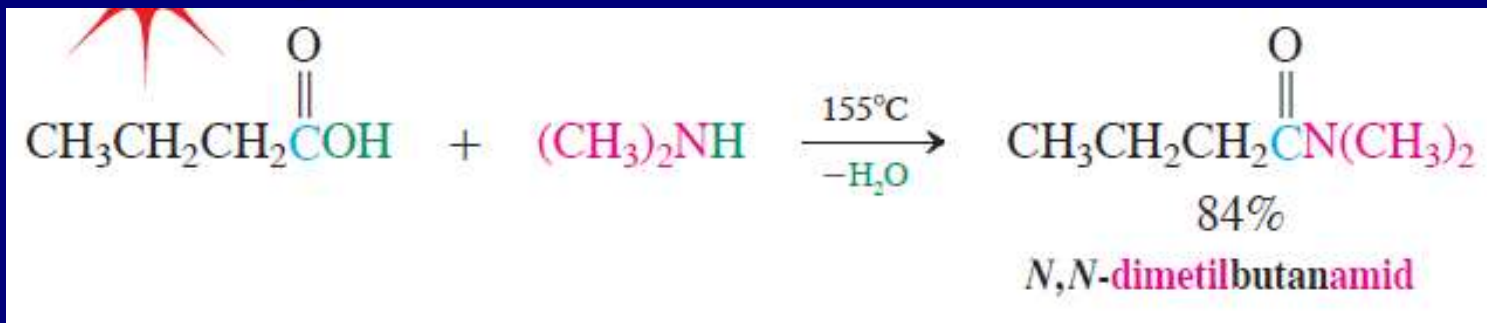


$M^+ \cdot \text{NH}_2$ se takođe nazivaju amidi!!!

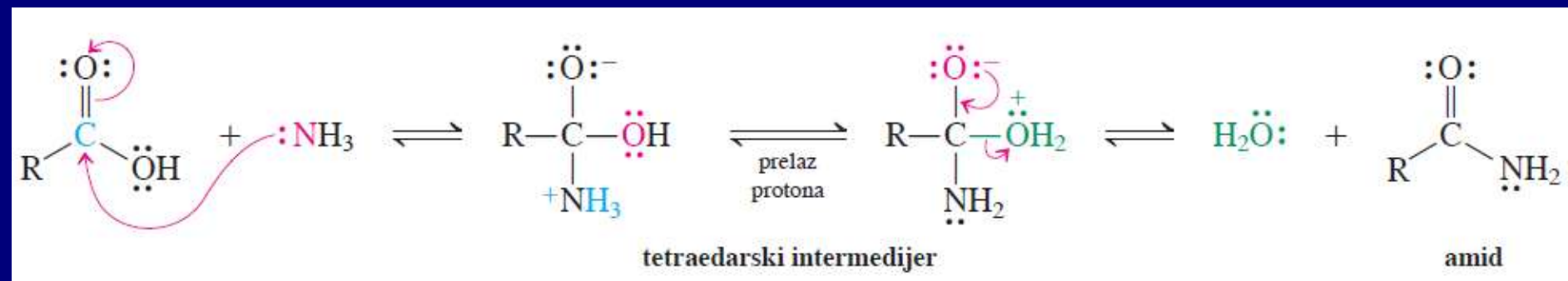
Zagrevanje kiselina sa amonijakom ili aminima:



Problem ove reakcije je nastanak amonijum soli!!!

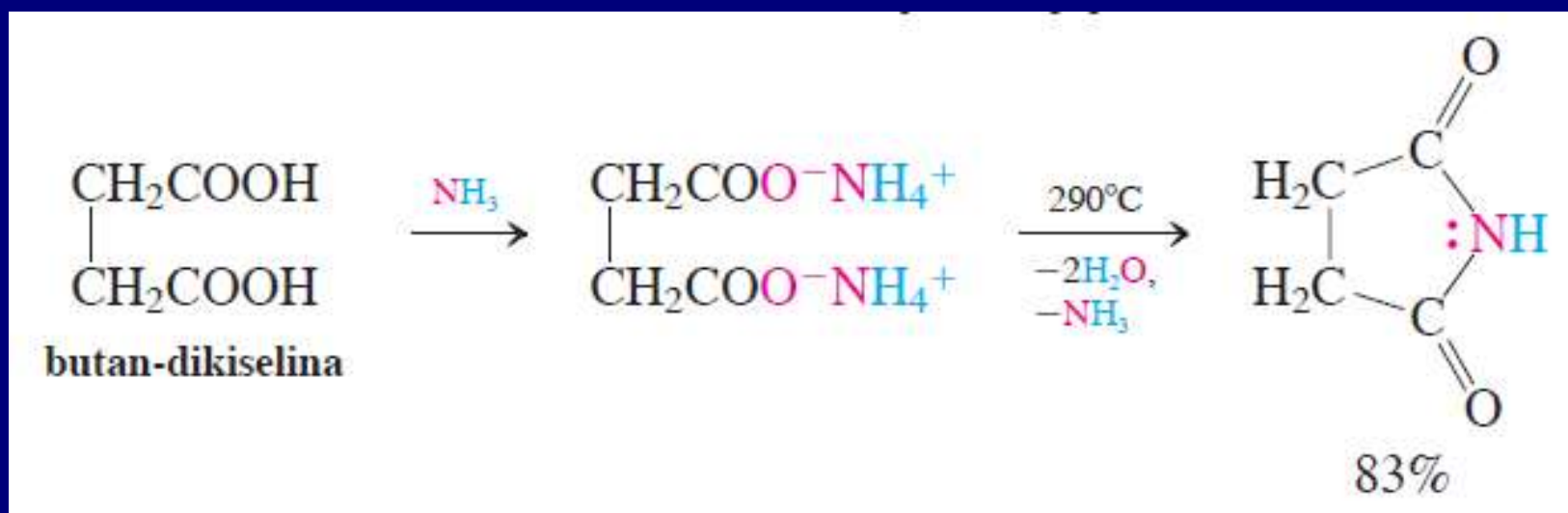


Mehanizam:



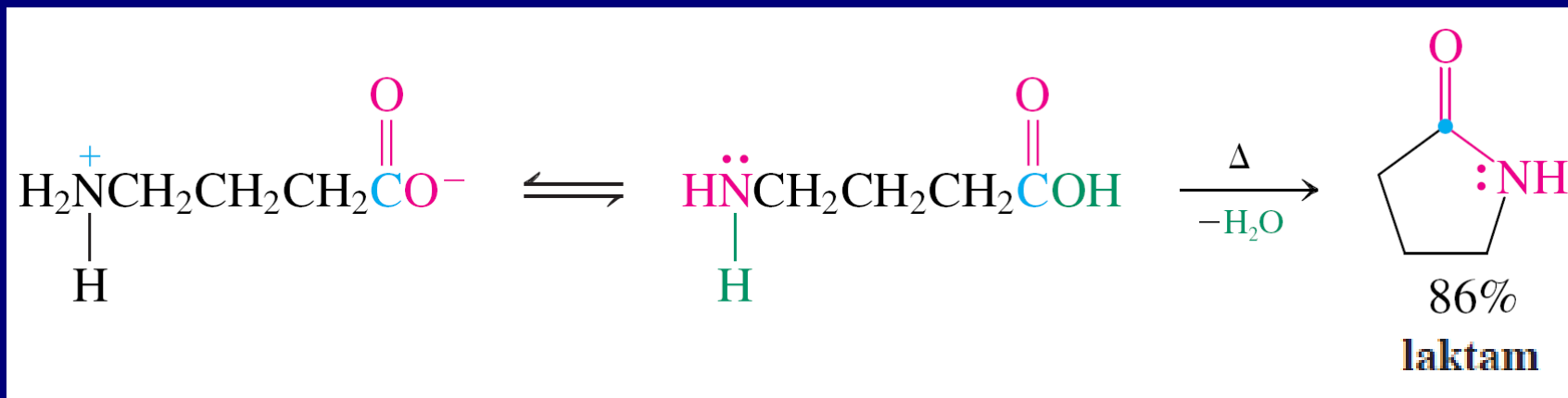
Ciklični amidi: Imidi iz dikeselina ili laktami iz amino kiselina

Formiranje imida:

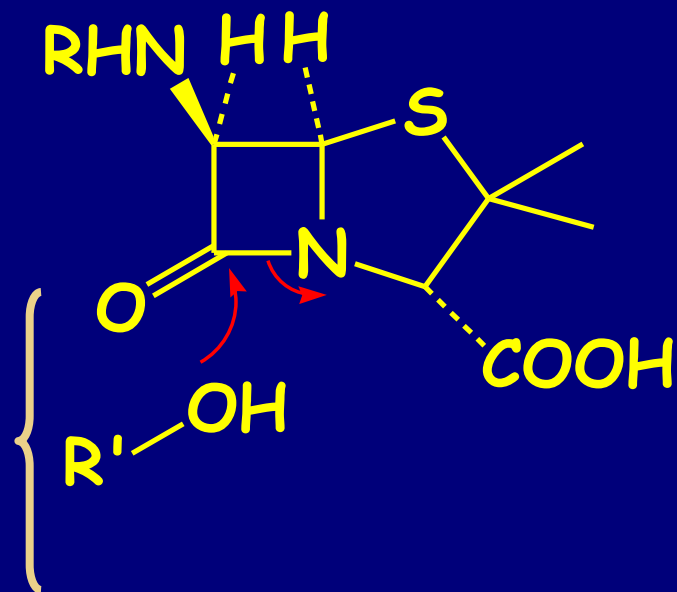


butanimid
(sukcinimid)

Formiranje laktama:

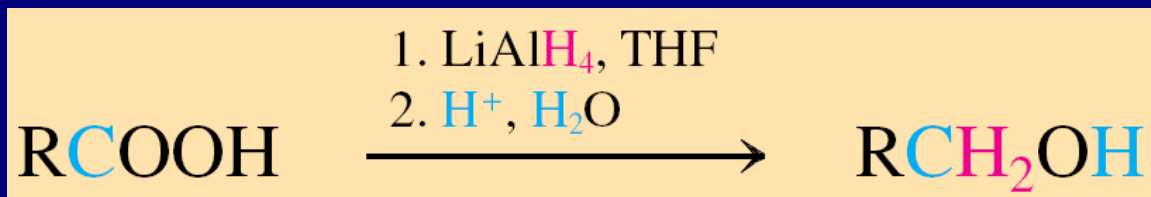


Penicilin je laktam:

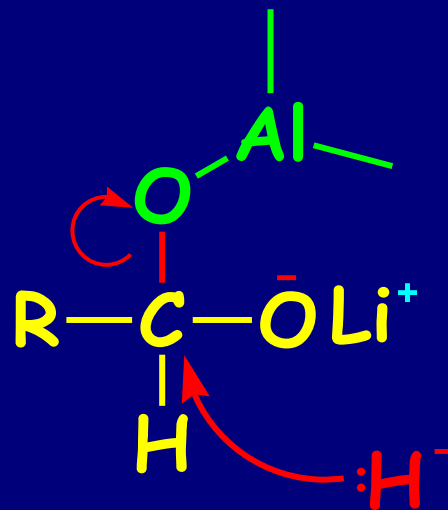


Ostale reakcije karboksilnih kiselina

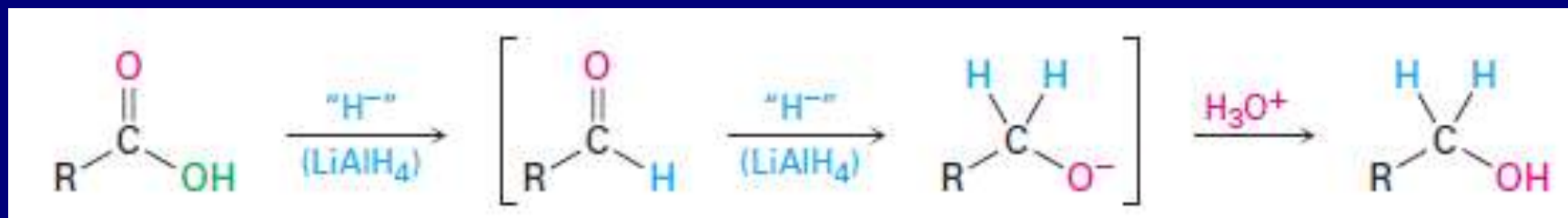
1. Redukcija pomoću LiAlH_4



Mehanizam nije potpuno razjašnjen, ali verovatno ide na sledeći način:

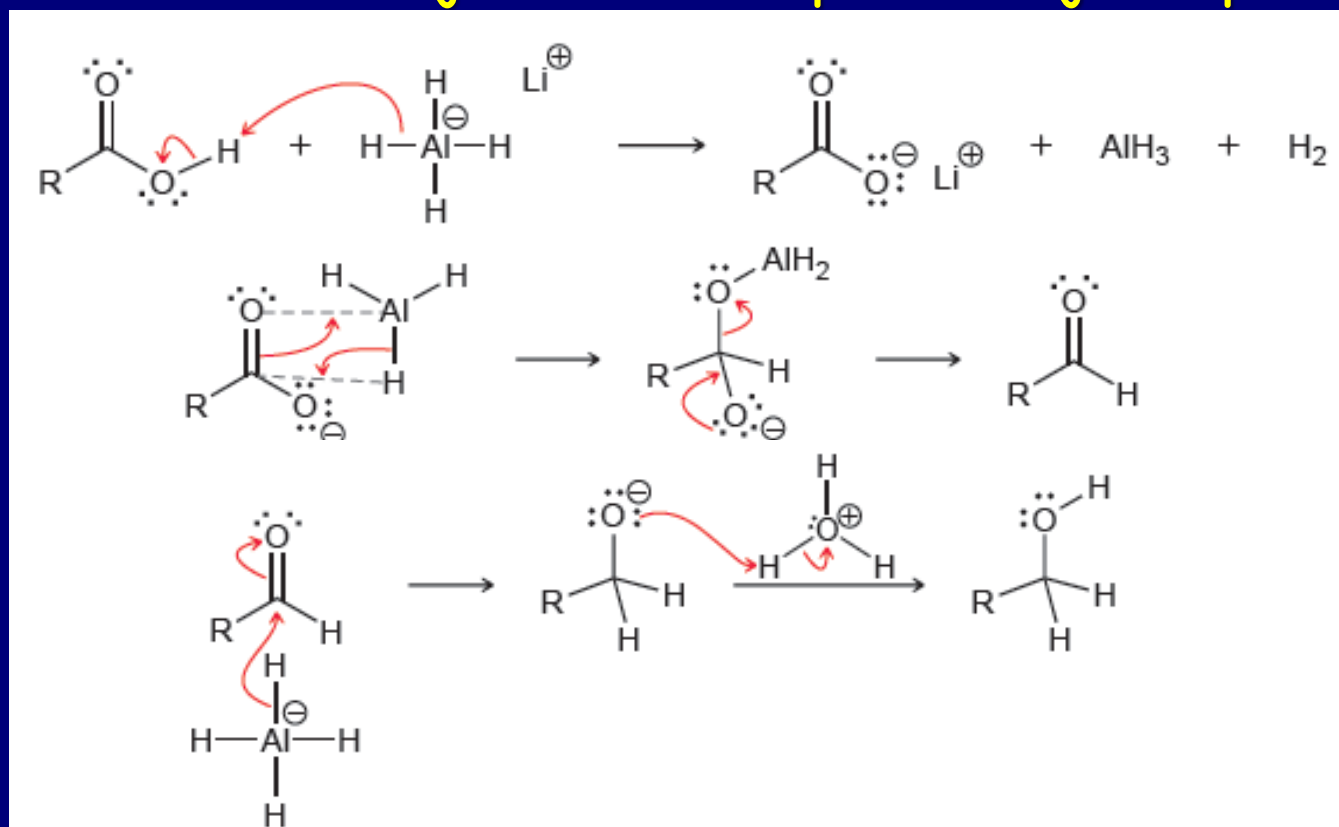


Redukcija = Supstitucija + adicija



U reakciji nastaje nereaktivan dianjon

Zato se ove reakcije izvode na povišenoj temperaturi



2. Hell-Volhard-Zelinsky reakcija: dobijanje α -bromkarboksilnih kiselina



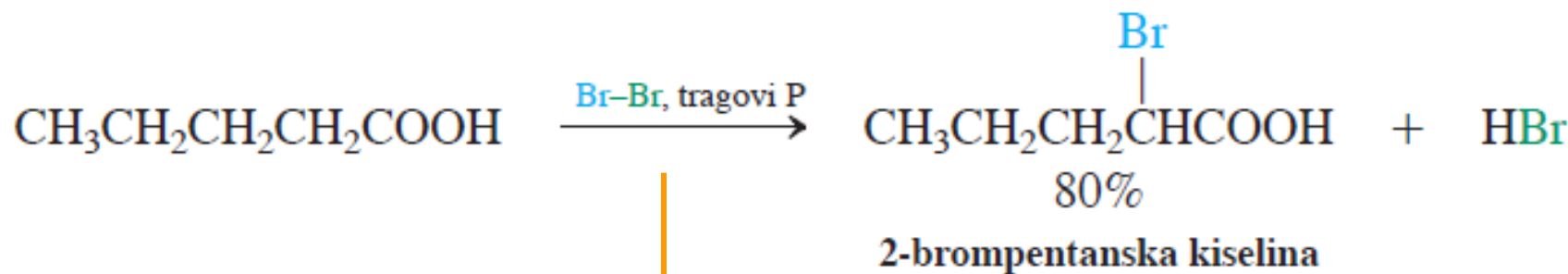
Carl Magnus von Hell
(1849-1926)



Nikolaj Zelinski
(1861-1953)



Jakob Volhard
(1834-1910)

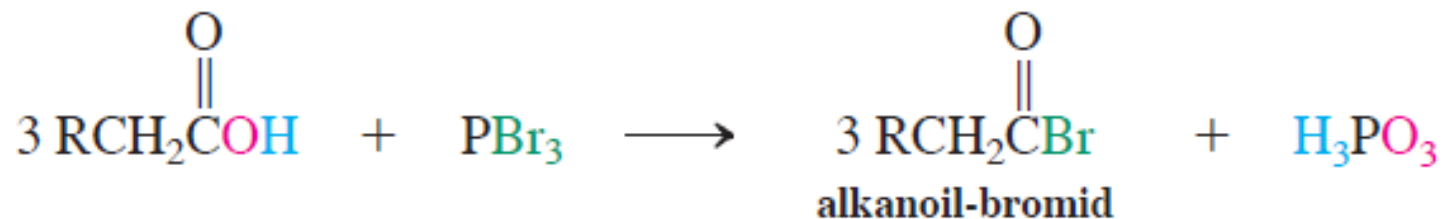


Veoma važna funkcionalizacija; može se iskoristiti za dobijanje aminokiselina. Mehanizam podseća na kiselo-katalizovano halogenovanje aldehida i ketona.

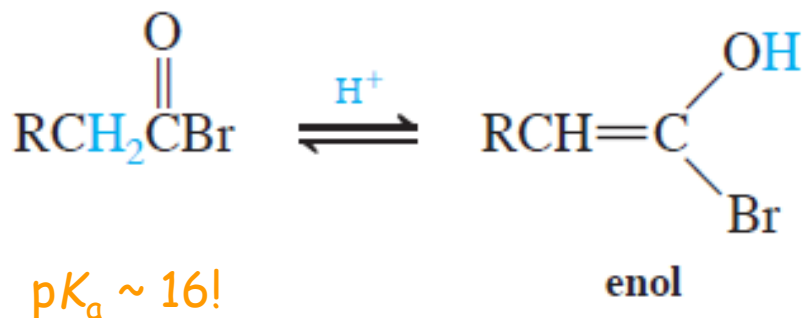
Mehanizam:

Neophodna enolizacija RCH_2COOH . Međutim, COOH grupa se teško enolizuje pa je potrebna aktivacija preko $\text{RCH}_2\text{C(O)Br}$.

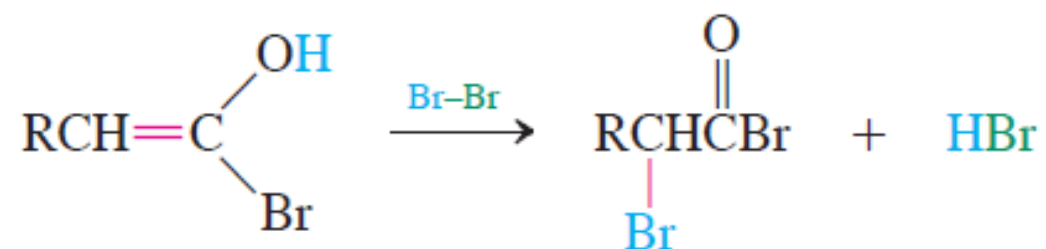
FAZA 1. Nastajanje alkanoil-bromida



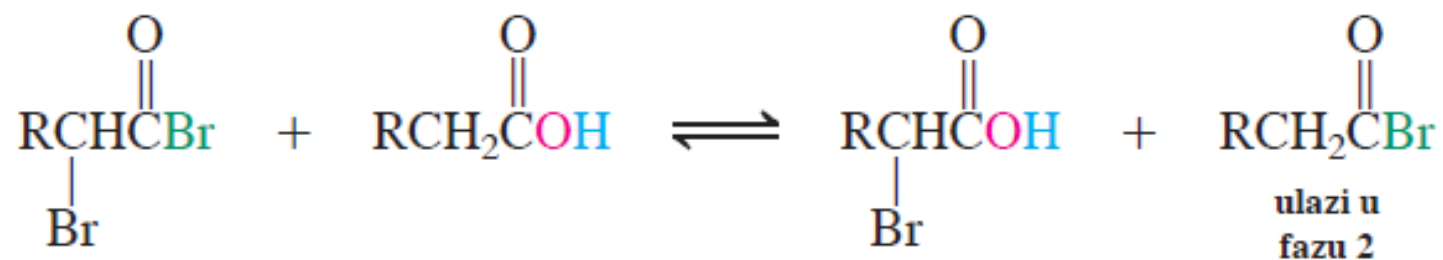
FAZA 2. Enolizacija



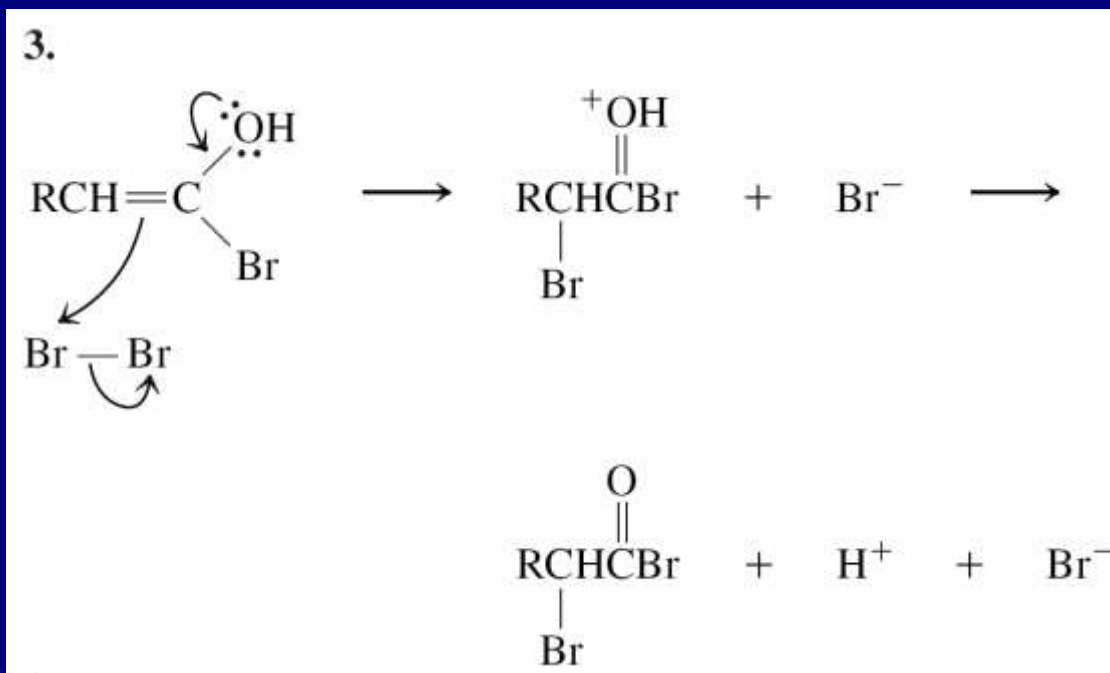
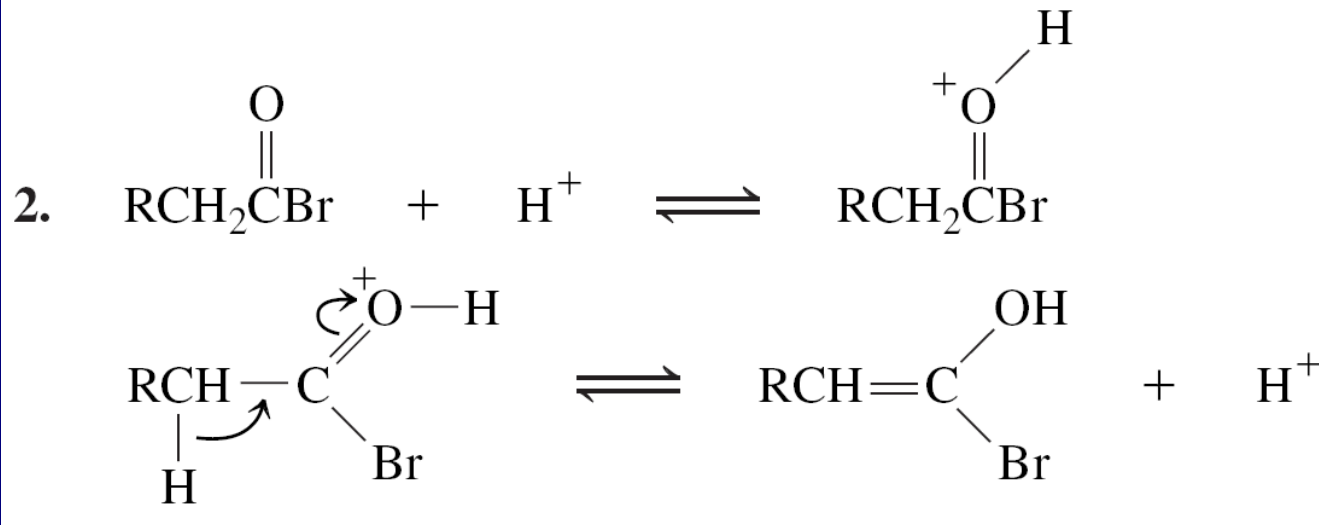
FAZA 3. Bromovanje



FAZA 4. Izmena



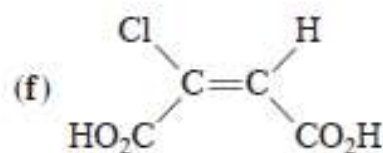
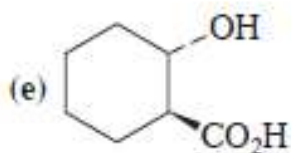
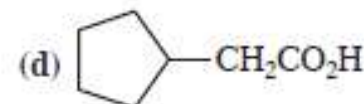
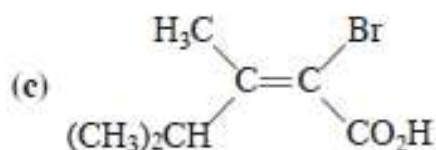
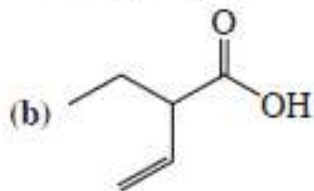
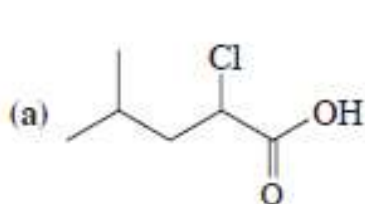
Detaljan mehanizam za 2 i 3 korak:



VEŽBANJA ZA KOLOKVIJUM

Zadatak

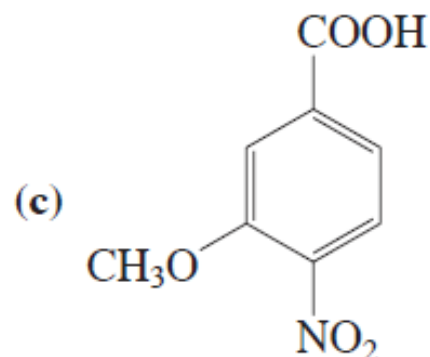
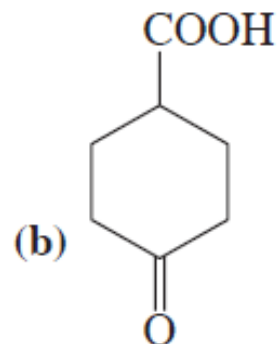
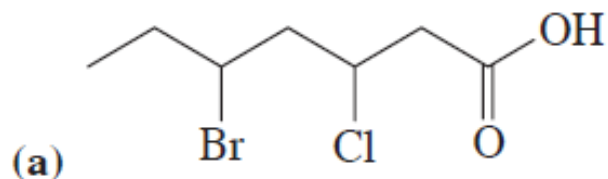
21. Imenujte (prema IUPAC-u ili *Chemical Abstract*-u) ili nacrtajte strukture svakog od navedenih jedinjenja.



(i) 4-aminobutansku kiselinu (poznatu kao GABA, važnog činioca biohemije mozga);
(j) *mezo*-2,3-dimetilbutan-dikiselinu; (k) 2-oksopropansku kiselinu (pirogroždanu kiselinu);
(l) *trans*-2-formilcikloheksankarboksilnu kiselinu; (m) (*Z*)-3-fenil-2-butensku kiselinu;
(n) 1,8-naftalendikarboksilnu kiselinu.

Vežba 19-1

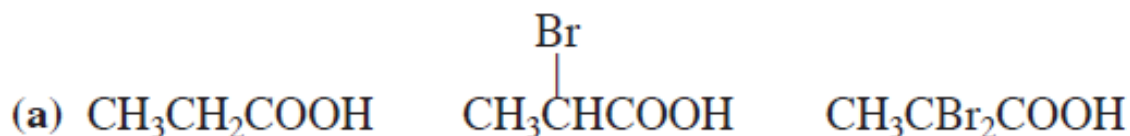
Navedite imena ili napišite ispravne strukture sledećih jedinjenja:



- (d) 2,2-dibromheksan-dikiselina (e) 4-hidroksipentanska kiselina
(f) 4-(1,1-dimetil)benzoeva kiselina.

Vežba 19-3

Poređajte karboksilne kiseline u datim grupama po redosledu *opadajuće* kiselosti:



Vežba 19-4

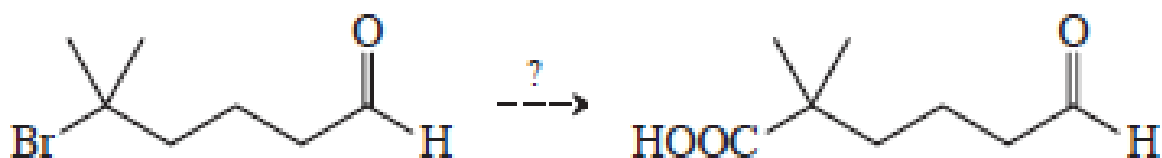
pK_a protonovanog propanona (acetona) je -7.2 , a protonovane sirćetne kiseline -6.1 . Objasnite.

Vežba 19-5

Napišite proizvode oksidacije (a) pentanala; (b) 1,6-heksandiola; (c) 4-(hidroksimetil)cikloheksankarbaldehida azotnom kiselinom.

Vežba 19-6

Predložite metod za datu konverziju. Možda je neophodno više faza.

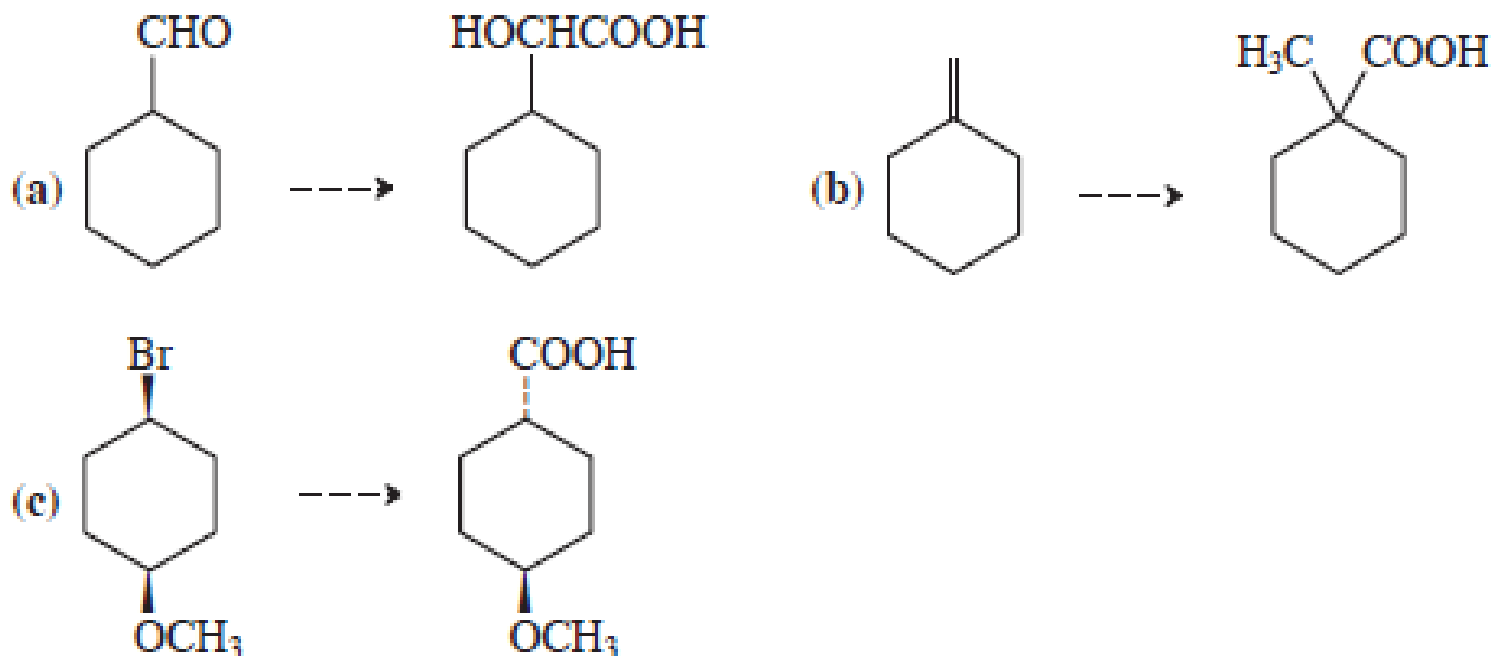


Vežba 19-7

Hemijskim jednačinama predstavite kako biste svaki od datih supstrata preveli u karboksilnu kiselinu sa jednim ugljenikovim atomom više. Ako postoji više postupaka koji se mogu uspešno primeniti, predstavite ih sve. Ako ne, objasnite zbog čega. (a) 1-Hlorpentan; (b) jodciklopentan; (c) 4-brombutanska kiselina (pomoć: videti odeljke 8-7 i 8-9); (d) hloreten (**Pomoć:** videti odeljak 13-9); (e) bromcikloropan (**Pomoć:** videti zadatak 51 u poglavlju 6).

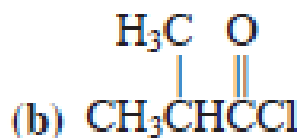
Vežba 19-8

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



Vežba 19-9

Predložite dva postupka za dobijanje navedenih jedinjenja, polazeći od karboksilnih kiselina ili njihovih derivata.



Vežba 19-10

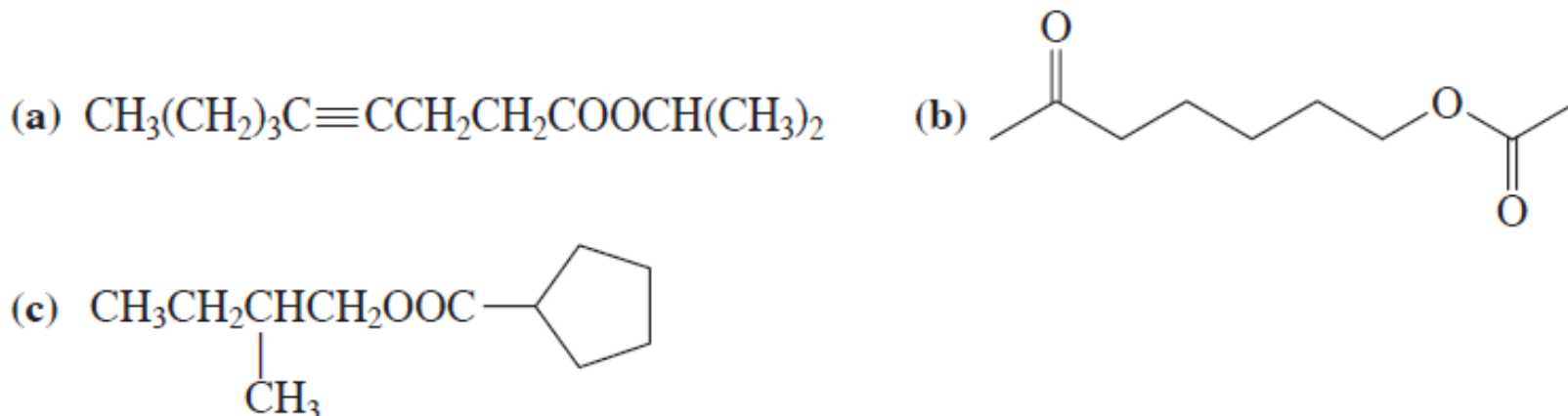
Predložite mehanizam termalnog nastajanja anhidrida butan-dikiseline iz dikiseline.

Vežba 19-11

Napišite proizvode kiselo-katalizovane reakcije svakog od datih parova jedinjenja. (a) metanol + pentanska kiselina; (b) mravlja kiselina + 1-pentanol; (c) cikloheksanol + benzoeva kiselina; (d) 2-bromsirćetna kiselina + 3-metil-2-butanol.

Vežba 19-12

Predstavite proizvode kiselo-katalizovane hidrolize svakog od sledećih estara.

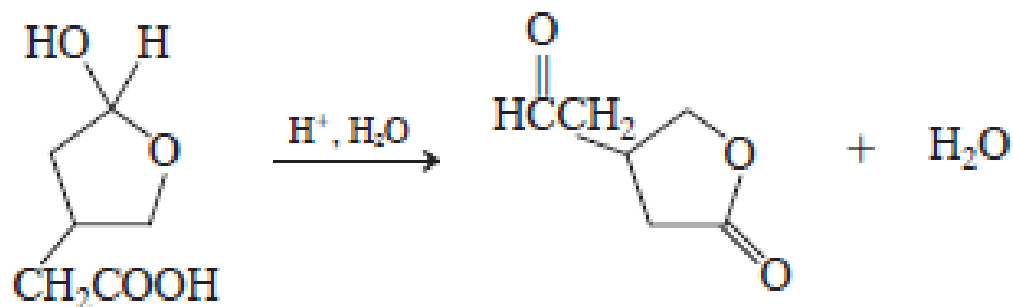


Vežba 19-13

Napišite mehanizam esterifikacije karboksilne kiseline RCOOH pomoću metanola čiji je kiseonikov atom obeležen ^{18}O izotopom ($\text{CH}_3^{18}\text{OH}$). Da li se obeleženi kiseonik pojavljuje u estru ili u vodi?

Vežba 19-14

Sledeći rezultat objasnite pomoću mehanizma.

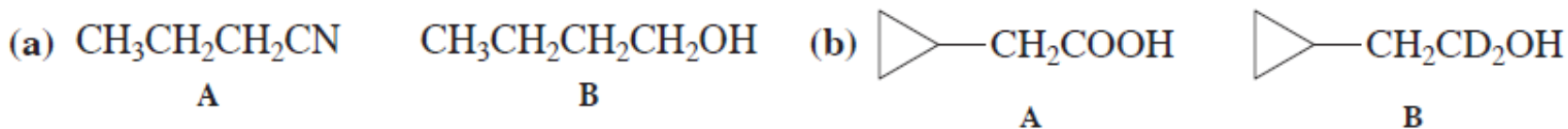


Vežba 19-15

Detaljno formulišite mehanizam nastajanja butanimida iz butan-dikiseline i amonijaka.

Vežba 19-16

Predložite sintetičku shemu sinteze jedinjenja B iz A:



Vežba 19-17

Formulišite detaljan mehanizam faze 2 i 3 Hell-Volhard-Zelinsky reakcije. (Pomoć: podsetite se odeljka 18-2 za fazu 2, i odeljka 18-3 za fazu 3.)

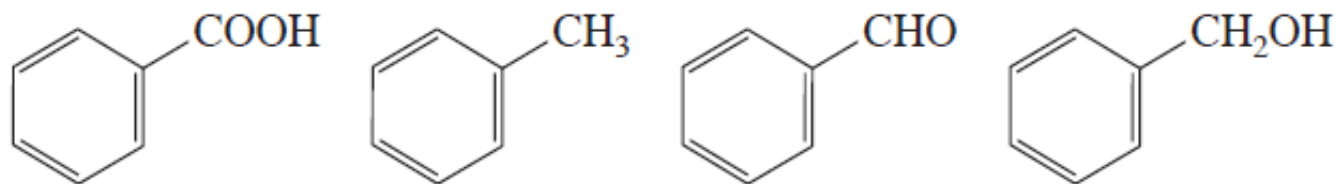
Rešeni zadaci:

19-19. U reakciji tionil-hlorida (SOCl_2) i karboksilnih kiselina, kojom nastaju alkanoil-hloridi, prvo dolazi do građenja neorganskog derivata. Predložite mehanizam njegovog nastanka (odjeljak 19-8):

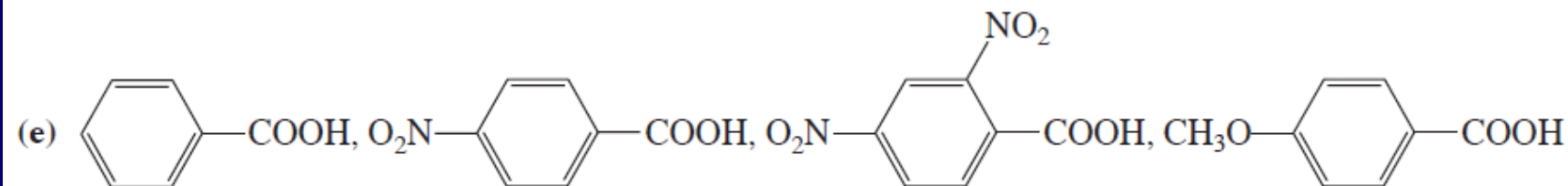
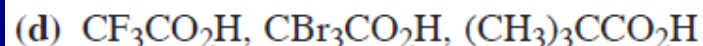
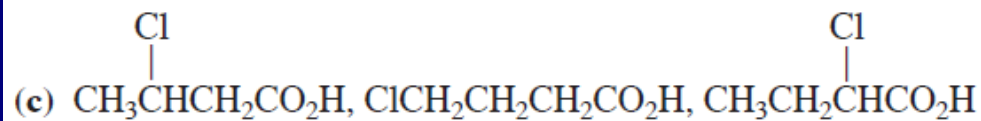
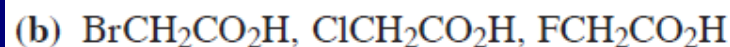
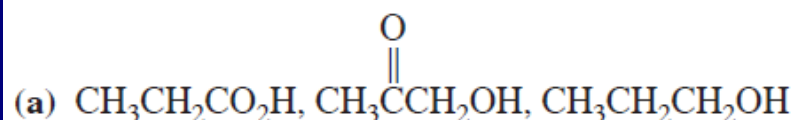


ZADACI ZA ISPIT

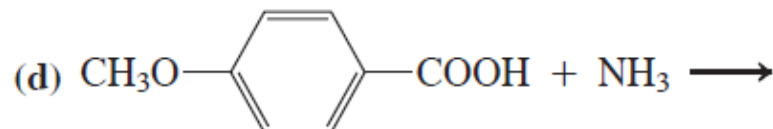
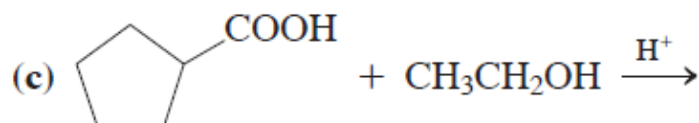
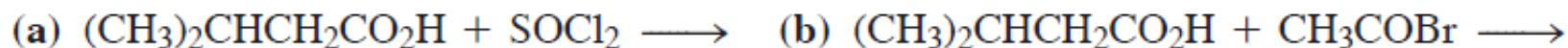
22. Poređajte dole prikazane molekule po opadajućem redosledu tački ključanja i rastvorljivosti u vodi. Objasnite svoje odgovore.



23. U svakoj grupi organskih jedinjenja poređajte molekule po opadajućoj kiselosti.



25. Navedite proizvode dole prikazanih reakcija.

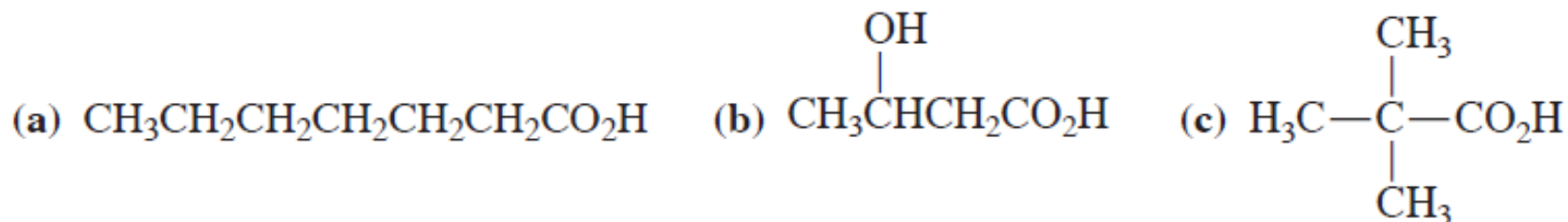


(e) Jako zagrevanje proizvoda iz (d)

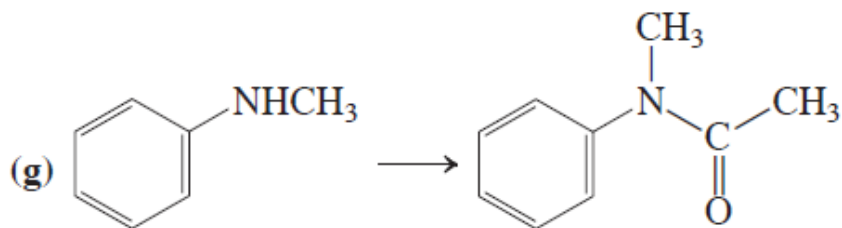
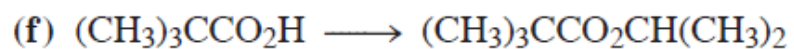
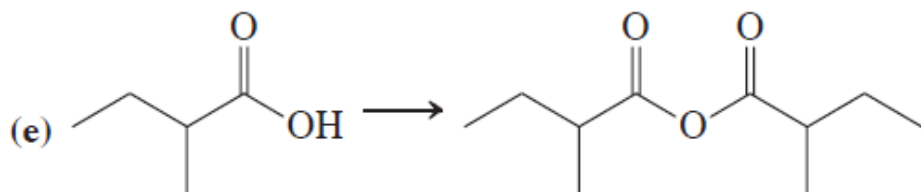
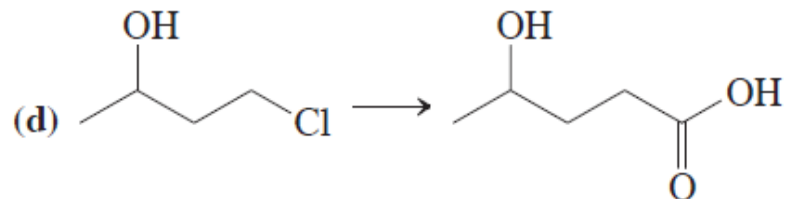
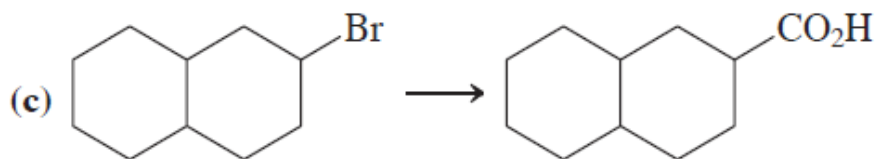
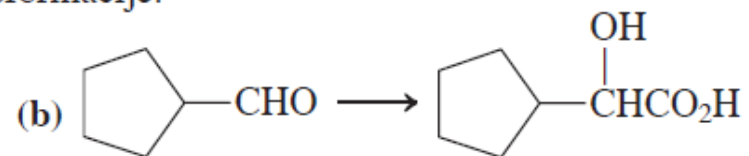
(f) Jako zagrevanje ftalne kiseline [zadatak 21(h)]

26. Kada se 1,4- i 1,5-dikarboksilne kiseline, kao što je butan-dikiselina (ćilibarna kiselina) tretiraju pomoću SOCl_2 ili PBr_3 , umesto dialkanoil-hlorida nastaju ciklični anhidridi. Objasnite pomoću mehanizma.

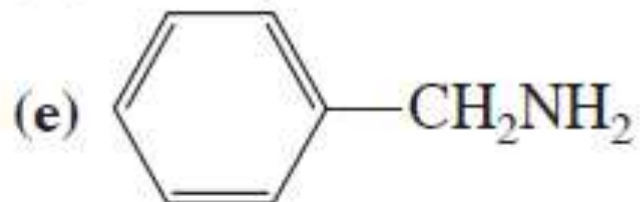
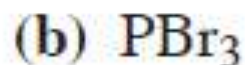
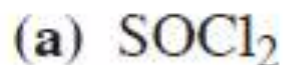
28. Predložite sinteze navedenih karboksilnih kiselina koristeći najmanje jednu reakciju za formiranje veze ugljenik-ugljenik.



27. Popunite prazna mesta reagensima kojima se izvode navedene transformacije.



30. Napišite proizvode reakcije propanske kiseline sa svakim od navedenih reagenasa.



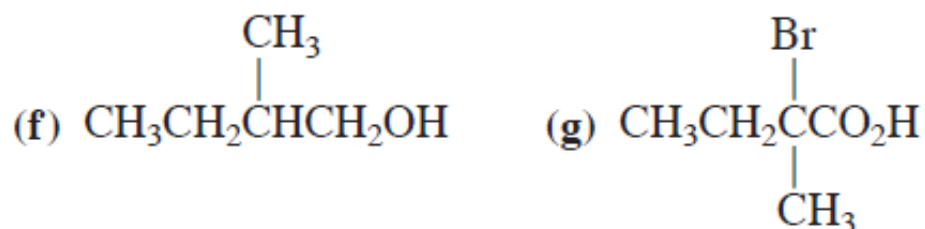
(f) proizvod iz (e), jako zagrevan



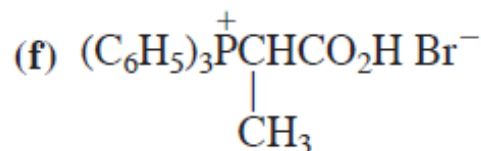
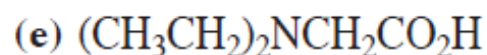
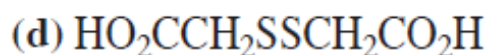
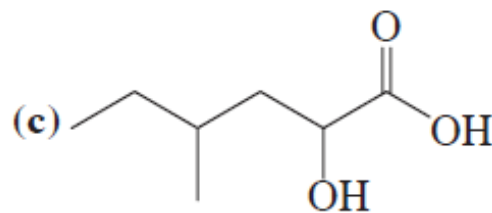
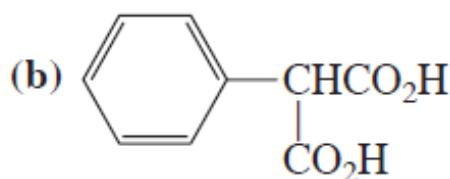
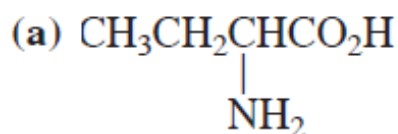
31. Navedite proizvode reakcija ciklopentankarboksilne kiseline sa svakim reagensom iz zadatka 30.

32. Predložite sintezu heksanske kiseline iz pentanske.

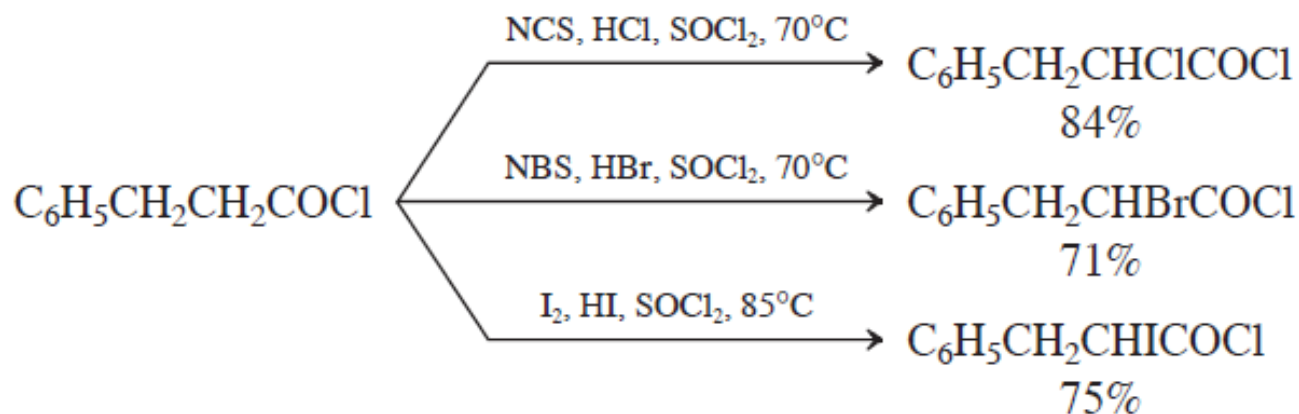
33. Navedite reagense i reakcione uslove koji omogućavaju efikasnu konverziju 2-metilbutanske kiseline u (a) odgovarajući alkanoil-hlorid; (b) odgovarajući metil-estar; (c) odgovarajući estar pomoću 2-butanola; (d) anhidrid; (e) *N*-metilamid;



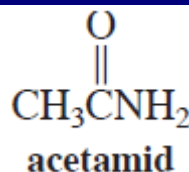
34. Tretiranjem 4-pentenske kiseline (prikazane na margini) pomoću Br_2 , u prisustvu razblažene baze, dobijeno je jedinjenje molekulske formule $\text{C}_5\text{H}_7\text{BrO}_2$, koje nije kiselina. (a) predložite strukturu i mehanizam njegovog nastanka. (b) Možete li da predložite drugi, izomerni proizvod koji bi shodno mehanizmu, takođe mogao da nastane? (c) Na osnovu čega zaključujete koji izomer će biti glavni proizvod? (**Pomoć:** podsetite se poglavlja 12-6.)
35. Pokažite kako se Hell-Volhard-Zelinsky reakcija može iskoristiti za sintezu datih jedinjenja, svaki put polazeći od jednostavne monokarboksilne kiseline. Napišite detaljne mehanizme svih reakcija iz *jedne* od vaših sinteza.



36. Iako je originalna Hell-Volhard-Zelinsky reakcija ograničena na sintezu bromkarboksilnih kiselina, modifikovanim postupcima mogu se sintetizovati hlorni i jodni analozi. Tako se alkanoil-hloridi mogu transformisati u svoje α -hlor- i α -brom-derivate reakcijom sa *N*-hlor- i *N*-brombutanimidom (*N*-hlor- i *N*-bromsukcinimidom, NCS i NBS: odeljak 14-2). Reakcijom s I_2 dobijaju se α -jod jedinjenja. Predložite mehanizme svakog od navedenih procesa.

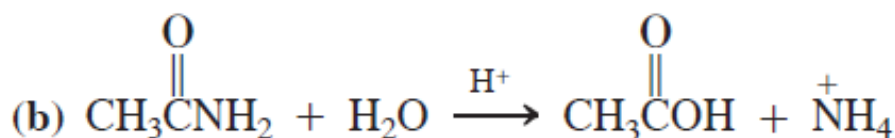
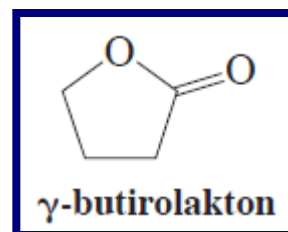
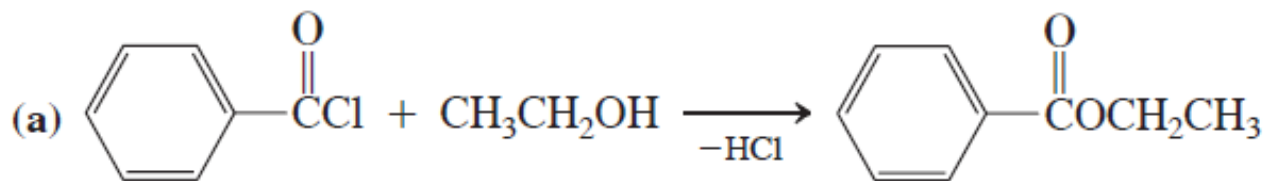


37. Predložite mehanizam izmene alkanoil-bromida za karboksilnu kiselinu, do koje dolazi u fazi 4 Hell-Volhard-Zelinsky reakcije. (**Pomoć:** podsetite se mehanizma datog u odeljku 19-8.)
38. Kakvu biste kiselost acetamida očekivali u poređenju s kiselošću sirćetne kiseline? Kakvu u poređenju sa propanonom (acetonom)? Koji su protoni acetamida najkiseliji? Na kom atomu biste očekivali da se protonuje acetamid vrlo jakim kiselinom?

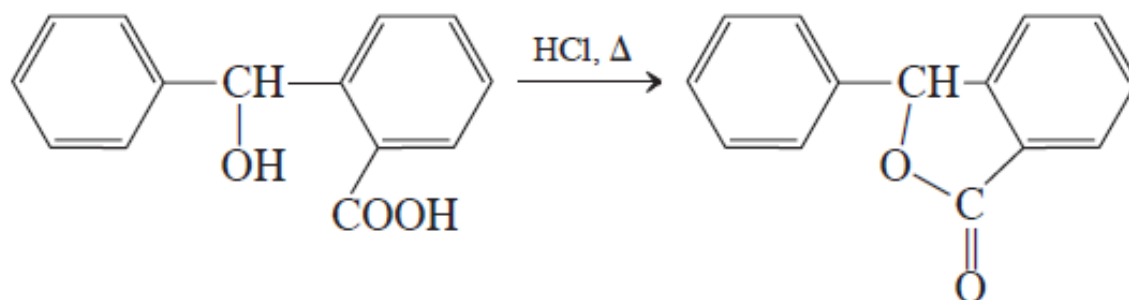


39. Pokušaj oksidacije 1,4-butandiola pomoću CrO_3 daje приметne količine „ γ -butirolaktona“. Objasnite to mehanizmom reakcije.

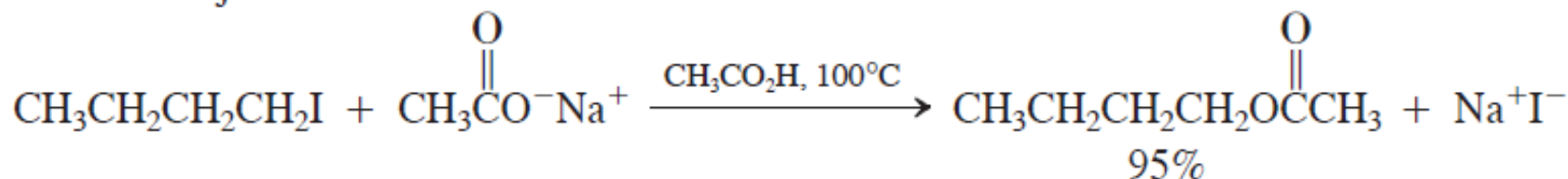
40. Napišite detaljan mehanizam navedenih supstitucionih reakcija prema opštim mehanističkim shemama datim u odeljku 19-7. (Pažnja: ove reakcije detaljno ćemo razmotriti u glavi 20, ali bi trebalo da ste sposobni da ih rešite bez gledanja unapred.)



44. Predložite *dva* moguća mehanizma sledeće reakcije. (**Pomoć:** razmislite o mogućim mestima u molekulu koja se mogu protonovati i mehanističke konsekvence svakog od njih.) Zamislite izotopni eksperiment kojim bi se razlikovala vaša dva mehanizma.



45. Predložite kratku sintezu 2-butinske kiseline, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{H}$, polazeći iz propina. (**Pomoć:** podsetite se odeljka 13-5.)
42. $\text{S}_{\text{N}}2$ -reakcije jednostavnih karboksilatnih jonova s halogenalkanima (odeljak 8-5) u vodenom rastvoru obično ne daju dobre prinose estara. (a) Objasnite zašto je to tako. (b) Reakcijom 1-jodbutana i natrijum-acetata u sirćetnoj kiselini kao rastvaraču, dobija se estar u odličnom prinosu (dalje u tekstu). Zašto je sirćetna kiselina bolji rastvarač za ove reakcije od vode?

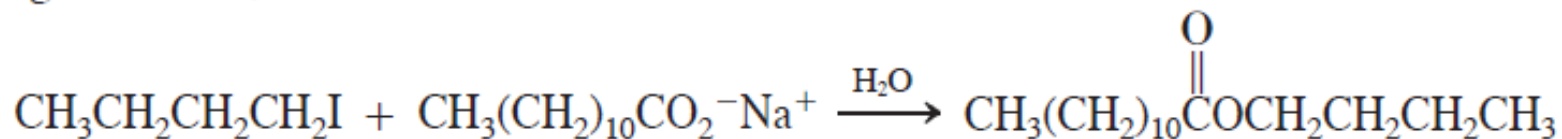


1-jodbutan

natrijum-acetat

butil-acetat

(c) Reakcija 1-jodbutana i natrijum-dodekanoata vrši se iznenađujuće dobro u vodenom rastvoru, mnogo bolje od reakcije sa natrijum-acetatom (videti narednu jednačinu). Objasnite ovo zapažanje. (**Pomoć:** natrijum-dodekanoat je sapun, i gradi micide u vodi. Videti naglasak 19-2.)



41. Predložite strukture proizvoda svake navedene reakcije.

