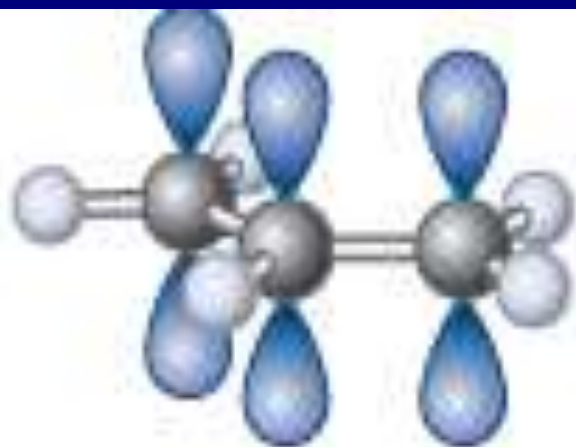
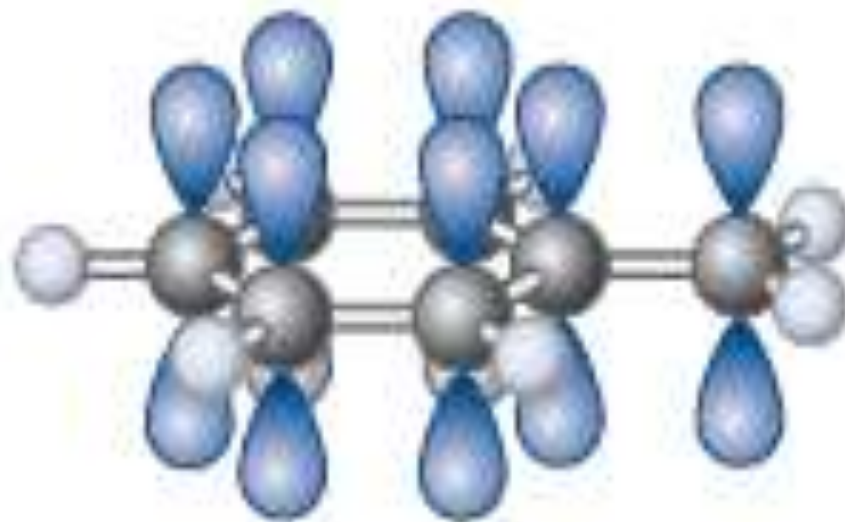


Poglavlje 22: Hemija supstituisanih benzena

Stabilizacija benzilnom rezonancijoma +/·/-



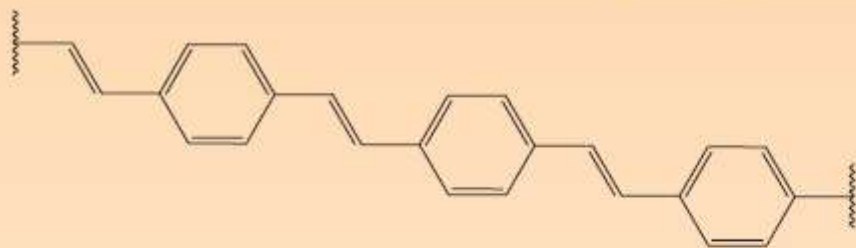
2-propenil-
-(alil-) sistem



fenilmetil-(benzil-) sistem

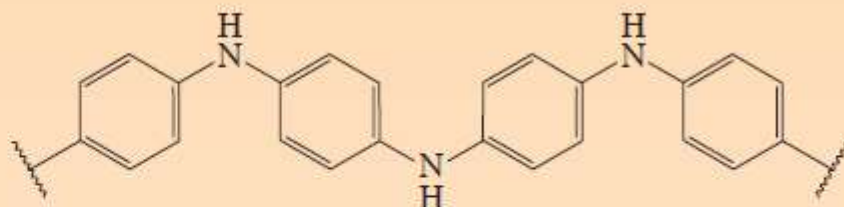
Prošireni π -sistemi za prenos naelektrisanja

Organski provodnici i njihova primena



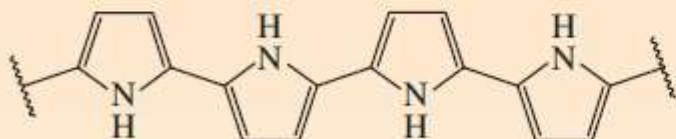
poli(*p*-fenilen-vinilen)

(elektroluminiscentni ekrani,
kod mobilnih telefona)



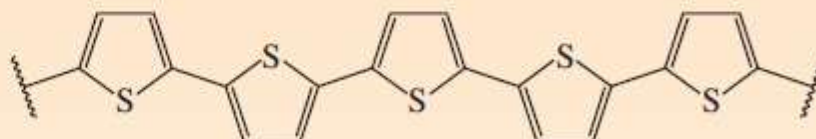
polianilin

(provodnik; elektromagnetni štitičnik
elektronskih kola; antistatik, tepih)



polipirol

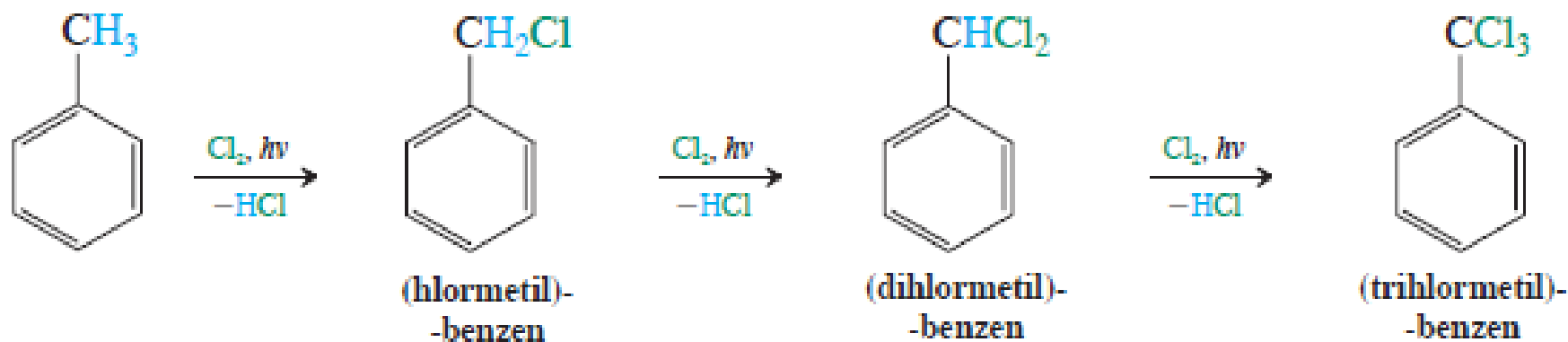
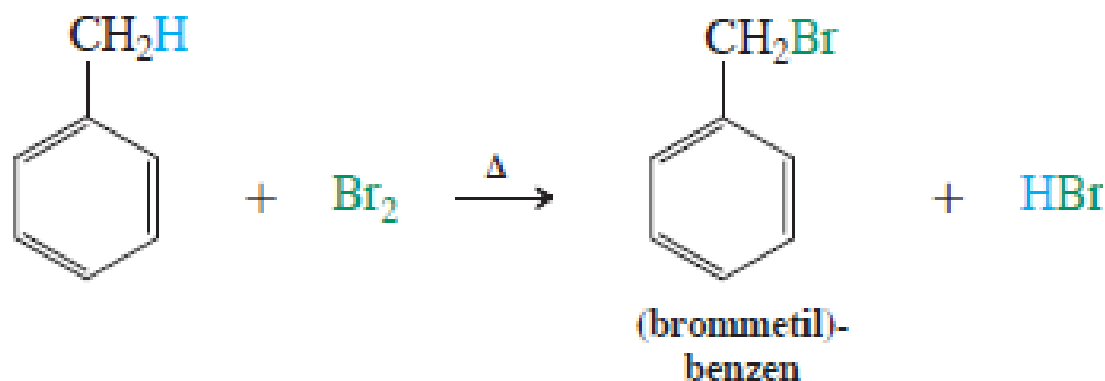
(elektrolit;
presvlačenje monitora;
osetljivi uređaji)



politiofen

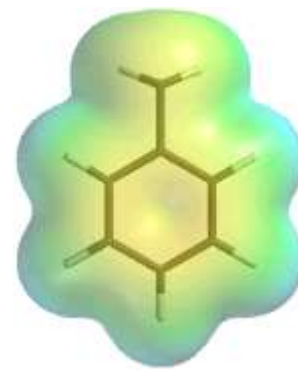
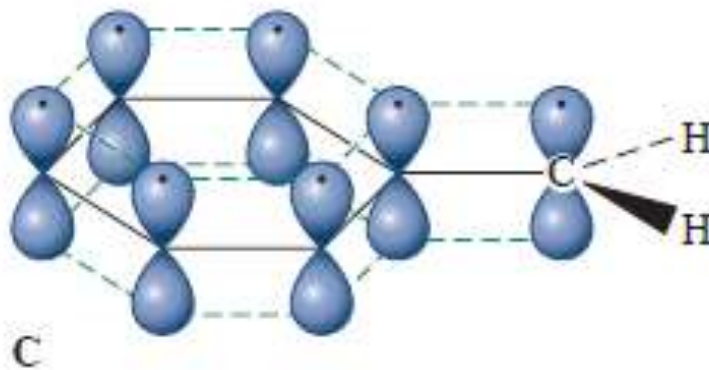
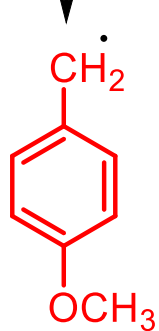
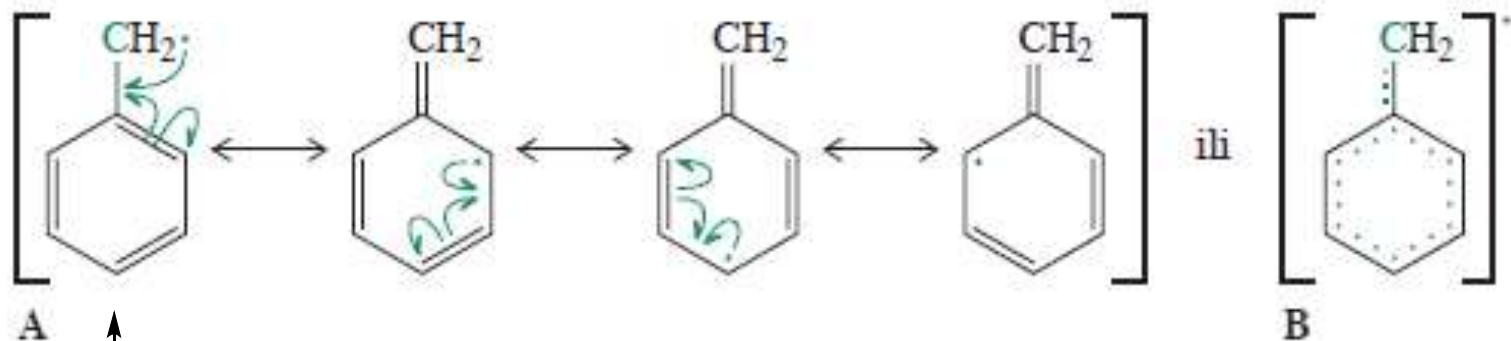
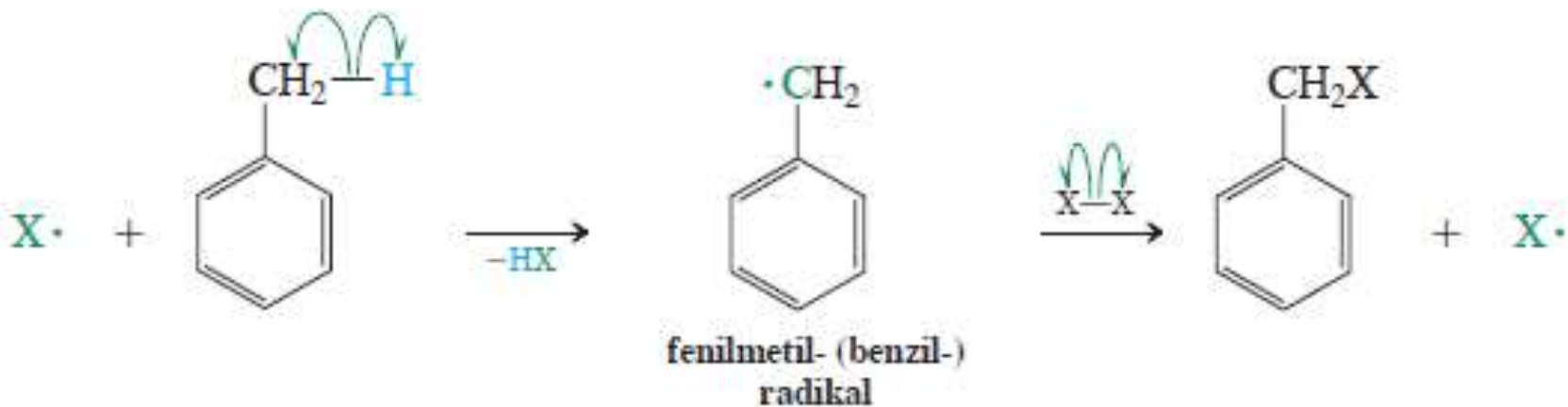
(field-effect tranzistori,
skao kod kontrolnih instrumenata u supermarketima;
antistatik, kod fotografskih filmova)

Benzilno halogenovanje



Benzilni radikali su reaktivni intermedijeri prilikom α -halogenovanja alkilbenzena

Mehanizam benzilnog halogenovanja



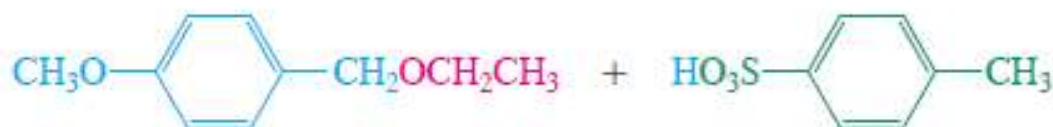
Vežba 22-1

Nacrtajte strukutru svakog dalje navedenog jedinjenja i navedite gde najverovatnije dolazi do radikalskog halogenovanja zagrevanjem u prisustvu Br_2 . Zatim poređajte jedinjenja po opadajućoj reaktivnosti pod uslovima bromovanja. (a) etilbenzen; (b) 1,2-difeniletan; (c) 1,3-difenilpropan; (d) difenilmetan; (e) (1-metiletil)benzen.

Benzil Katjon (S_N1 reakcija)

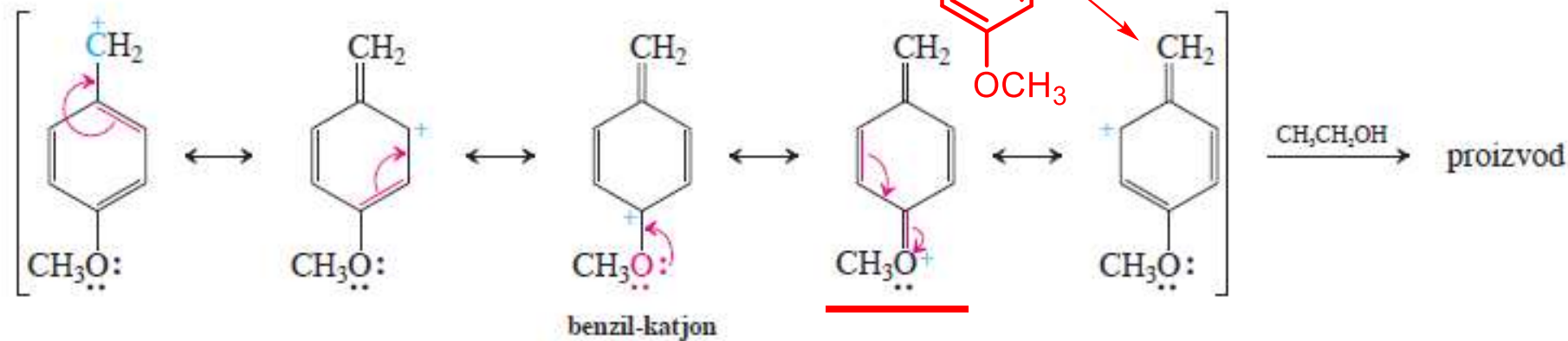
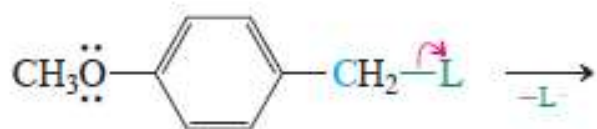


(4-metoksifenil)metil-
-4-metilbenzensulfonat
(primarni benzil-tozilat)

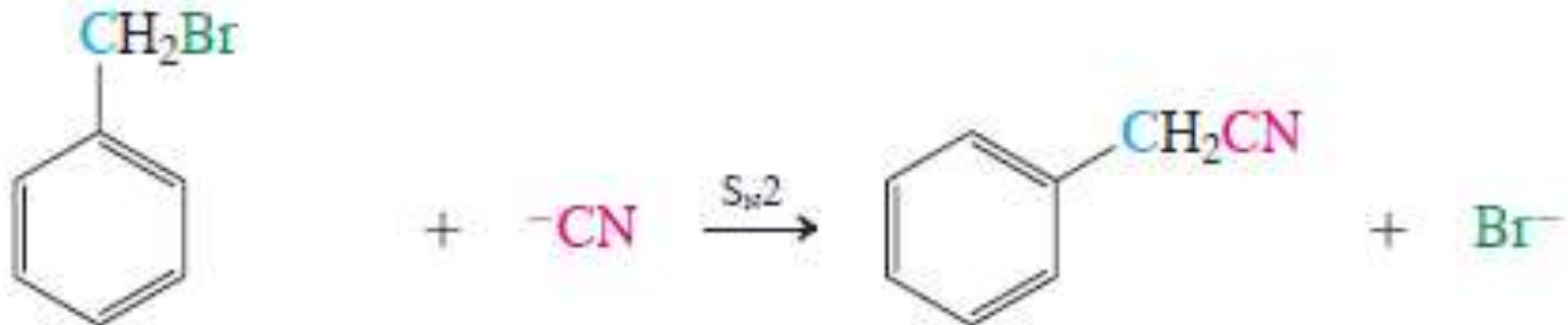


1-(etoksimetil)-4-metoksibenzen

Mehanizam monomolekulske nukleofilne supstitucije benzilnih sistema



S_N2 je ubrzana reakcija



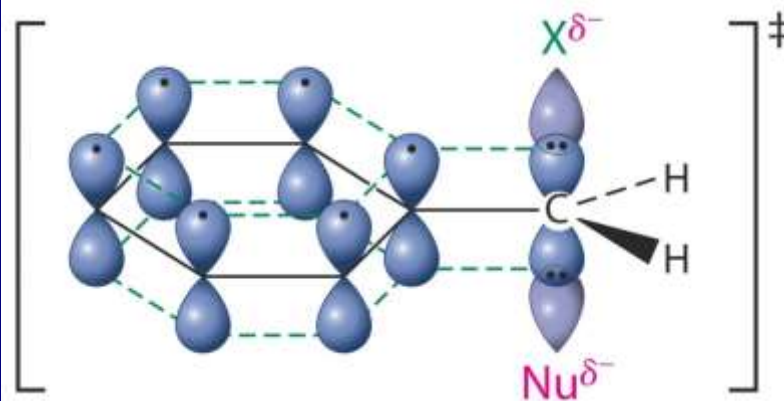
81%

(brommetil)benzen
(benzil-bromid)

feniletanonitril
(fenilacetonnitril)

(~100 puta brže od S_N2 -reakcija primarnih bromalkana)

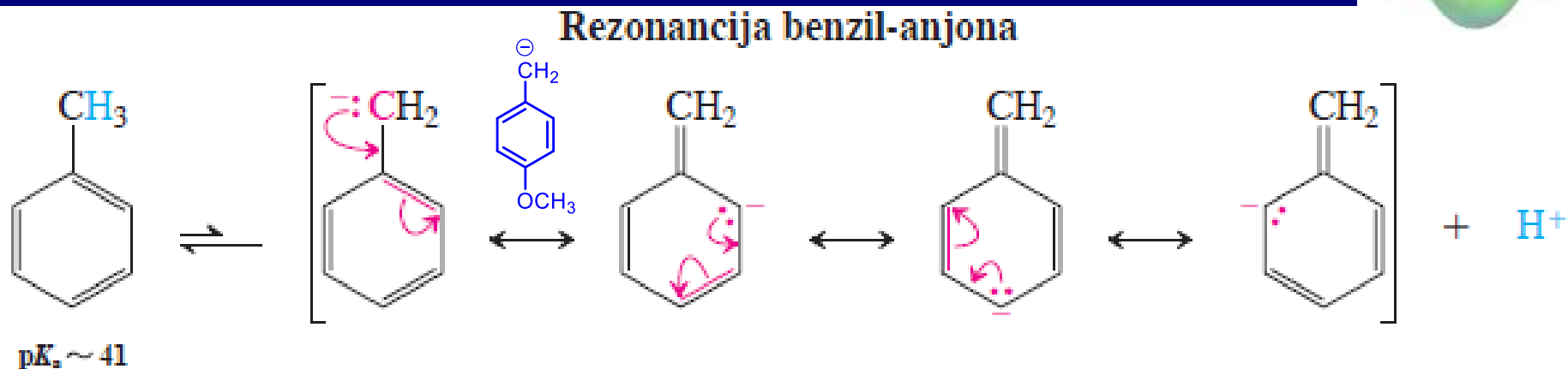
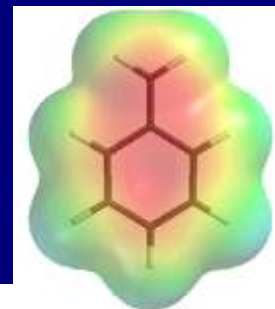
Delokalizovano
prelazno stanje



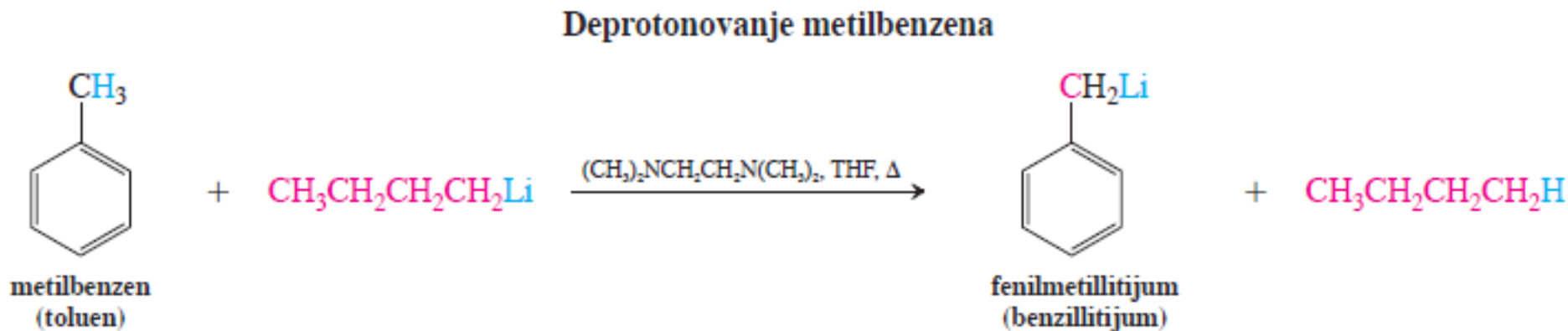
Vežba 22-3

Fenilmetanol (benzil-alkohol) se transformiše u (hlometil)benzen u prisustvu hlorovodonička mnogo brže nego što se etanol transformiše u hloretan. Objasnite.

Kiselost benzilnog vodonika: Rezonancijska stabilizacija benzil anjona

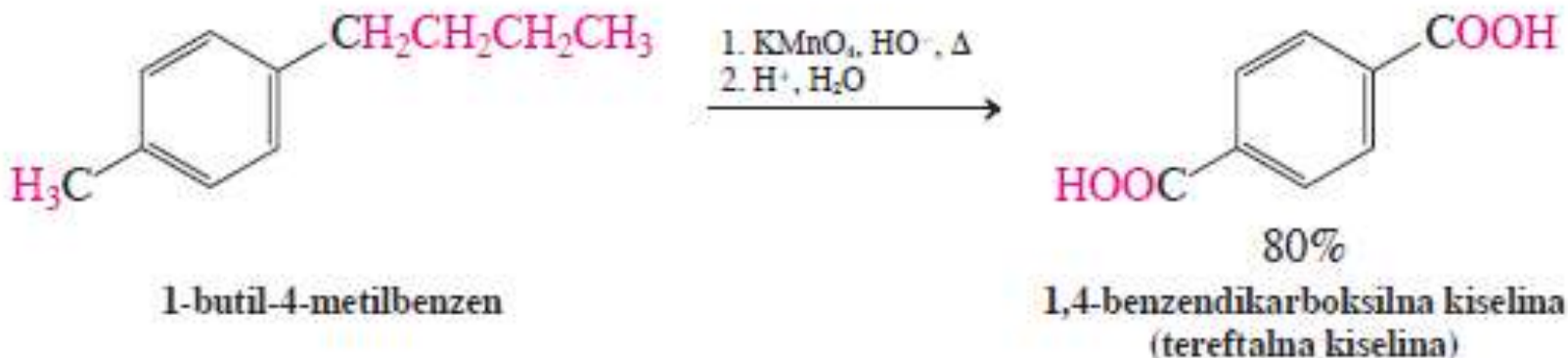


Poređenje sa propenom $pK_a \sim 40$

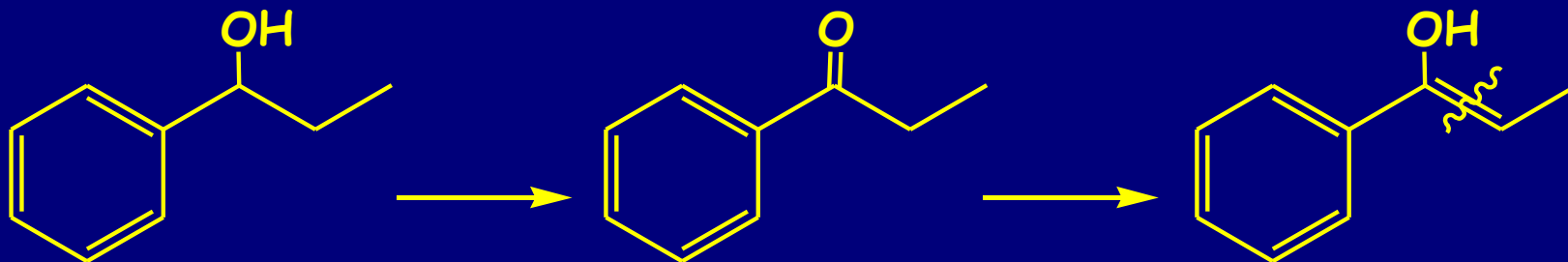


Oksidacija i redukcija u benzilnom položaju

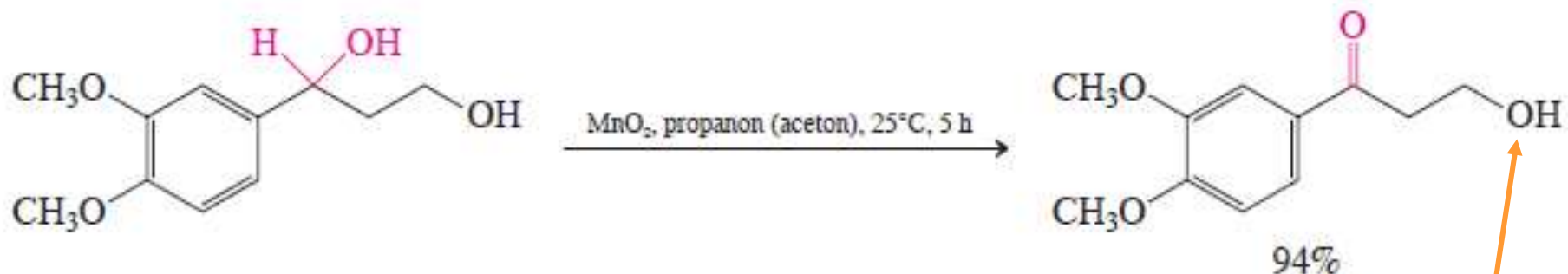
Potpuna benzilna oksidacija alkil-niza



- raskidanje C-C veze

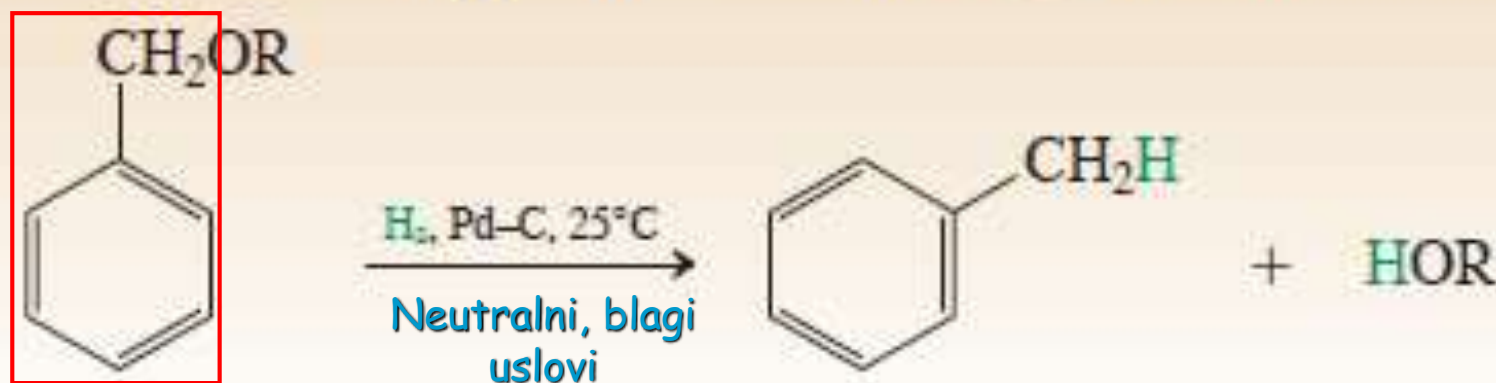


Selektivna oksidacija benzil-alkohola mangandioksidom



nepromenjeno

Raskidanje benzil-etera hidrogenolizom



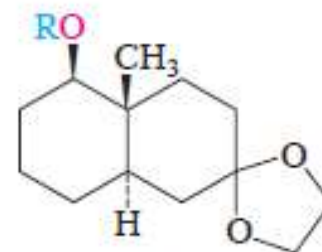
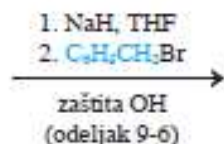
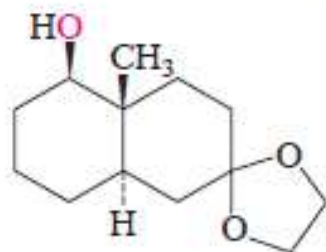
Zaštitna grupa

Višak
„sporedni proizvod“

deprotektovano

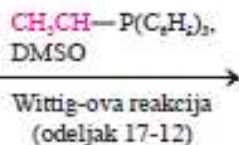
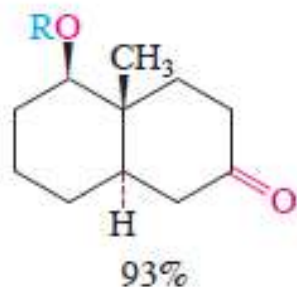
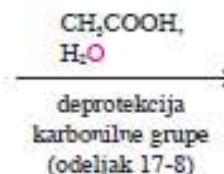
Sinteza jedinjenja iz eudesmanske vrste etarskih ulja

Zaštita fenilmetil-grupom u kompleksnoj sintezi

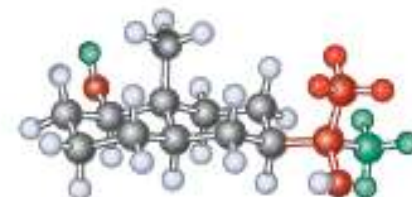
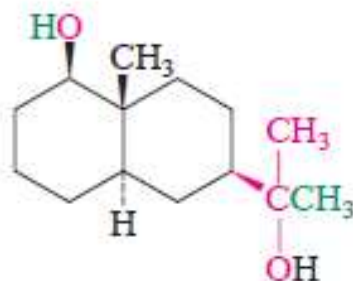
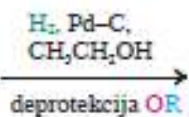
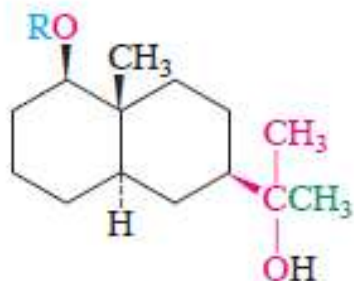
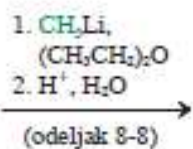
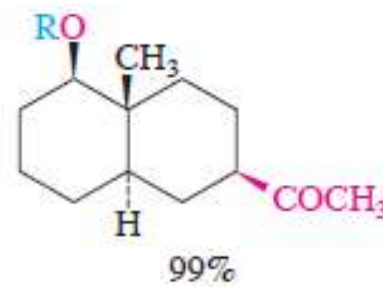
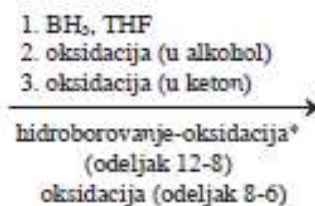


80%

(R = $C_6H_5CH_2$)



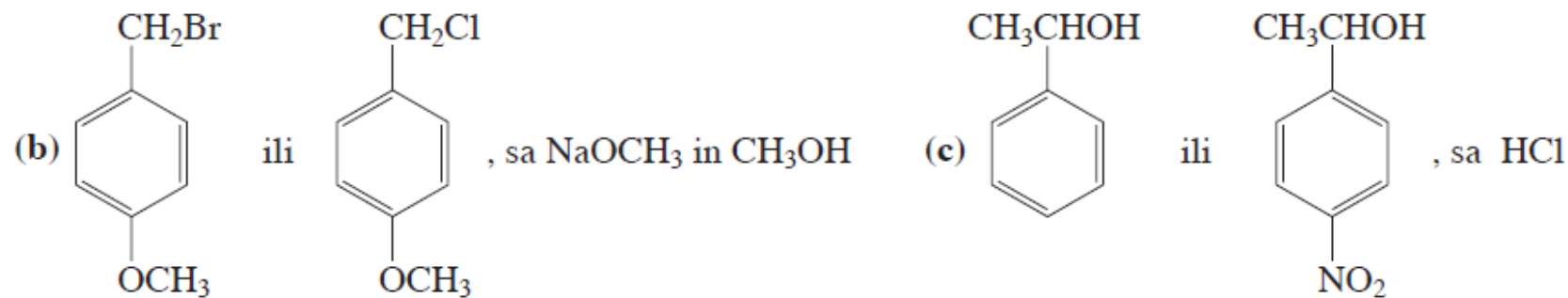
(smesa *E* i *Z* izomera)



Vežba 22-4

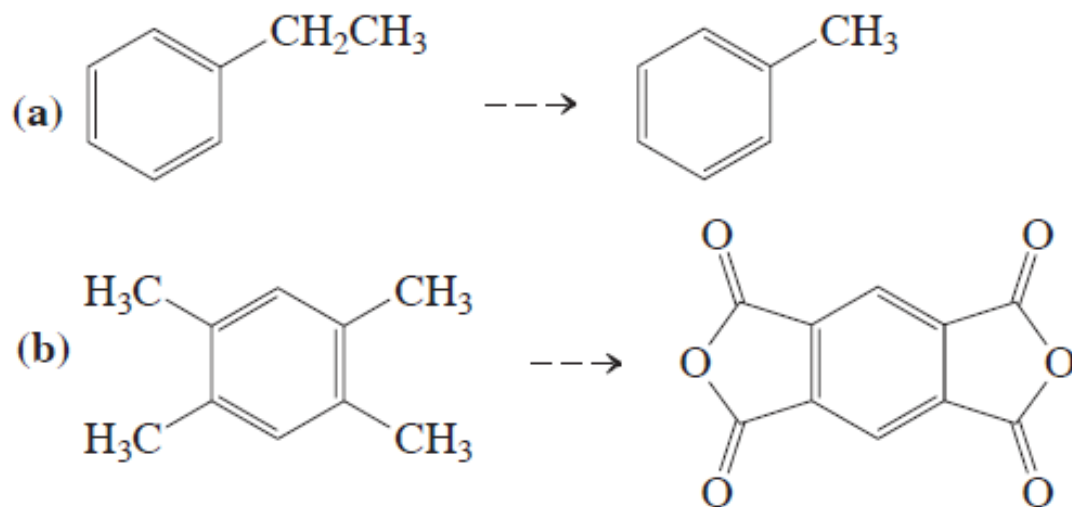
Koji molekul iz svakog od navedenih parova jedinjenja lakše reaguje s datim reagensima, i zašto?

(a) $(C_6H_5)_2CH_2$ ili $C_6H_5CH_3$, sa $CH_3CH_2CH_2CH_2Li$

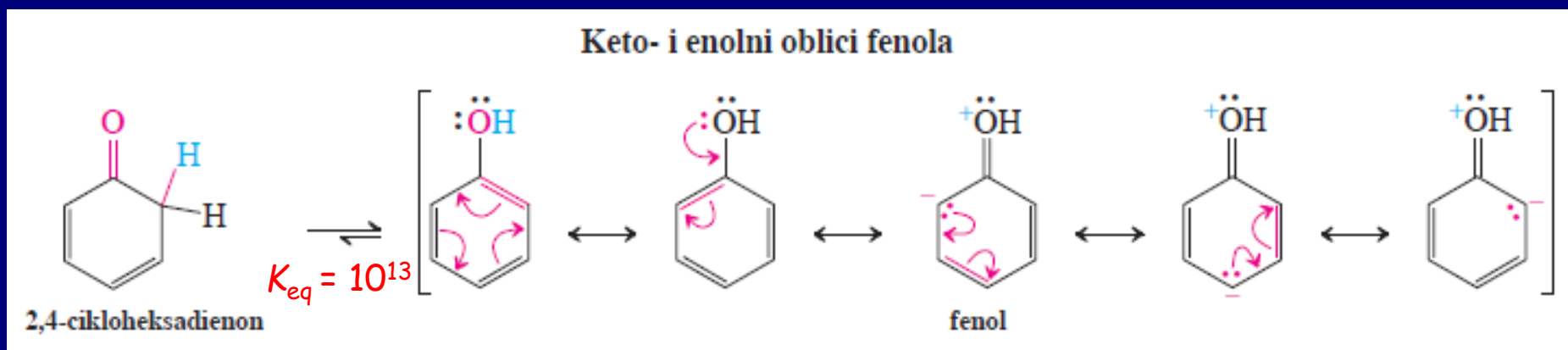


Vežba 22-5

Napišite sintetičke sheme da povežete date polazne materijale i proizvode.

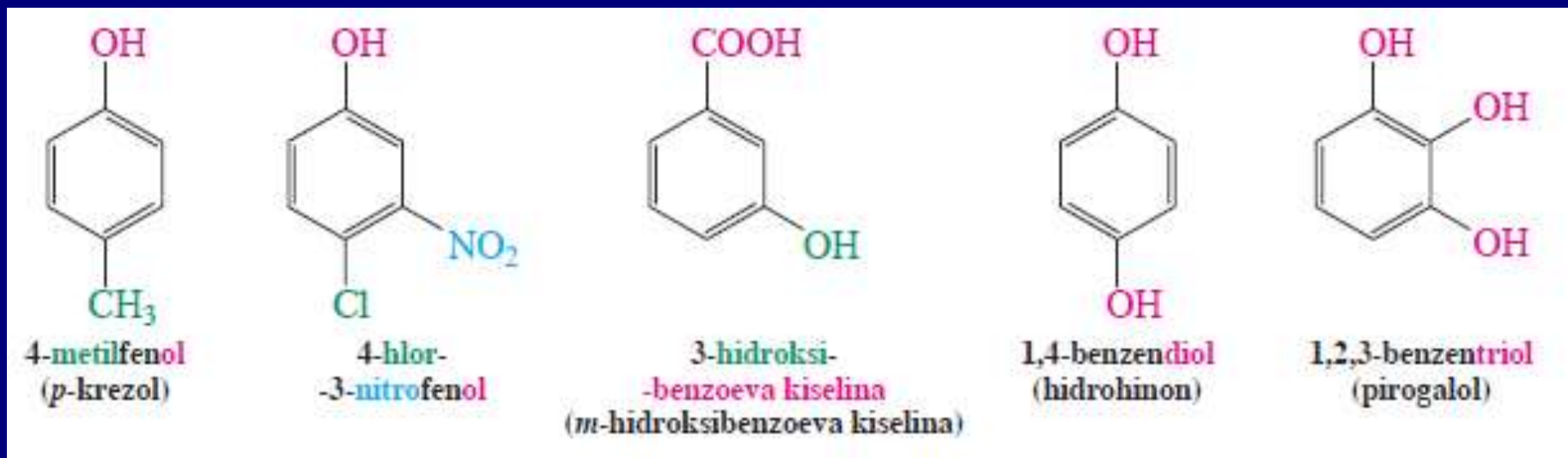


Benzenol ili Fenol (karbolna kiselina)

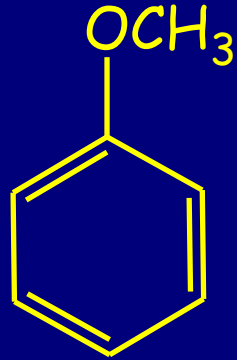


(Fenol je enol!?)

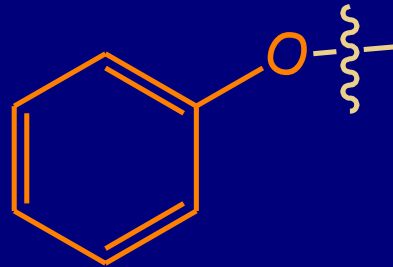
Nomenklatura



- Fenil etri: Alkoksibenzeni

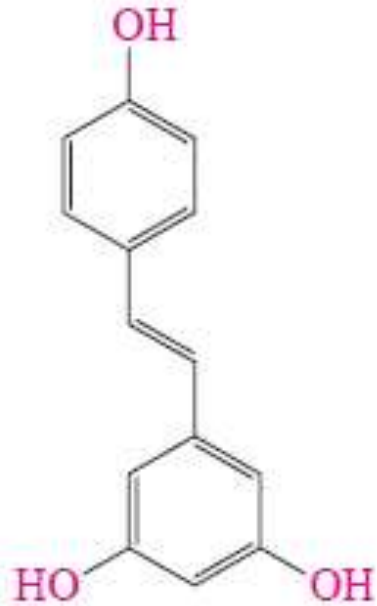


Metoksibenzen
(Anizol)



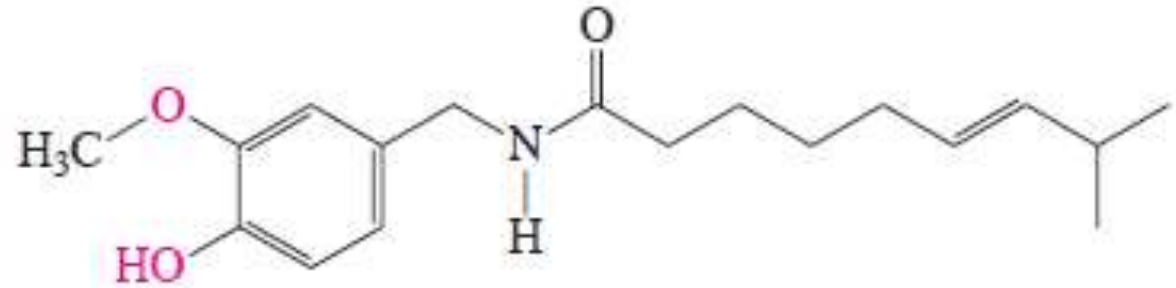
Fenoksi
(od “feniloksi”)

Primeri fiziološki aktivnih fenolnih jedinjenja



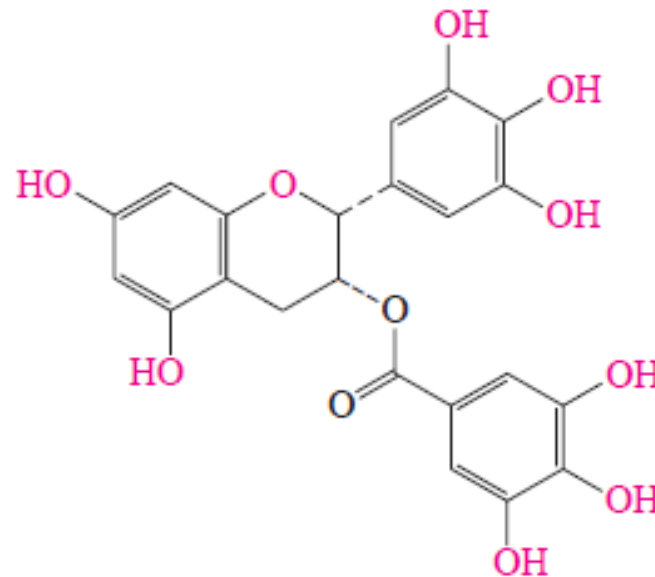
rezveratol

(iz grožđa, smatra se da sprečavaju pojavu raku)



kapsaicin

(aktivni sastojak ljute paprike i bibera)

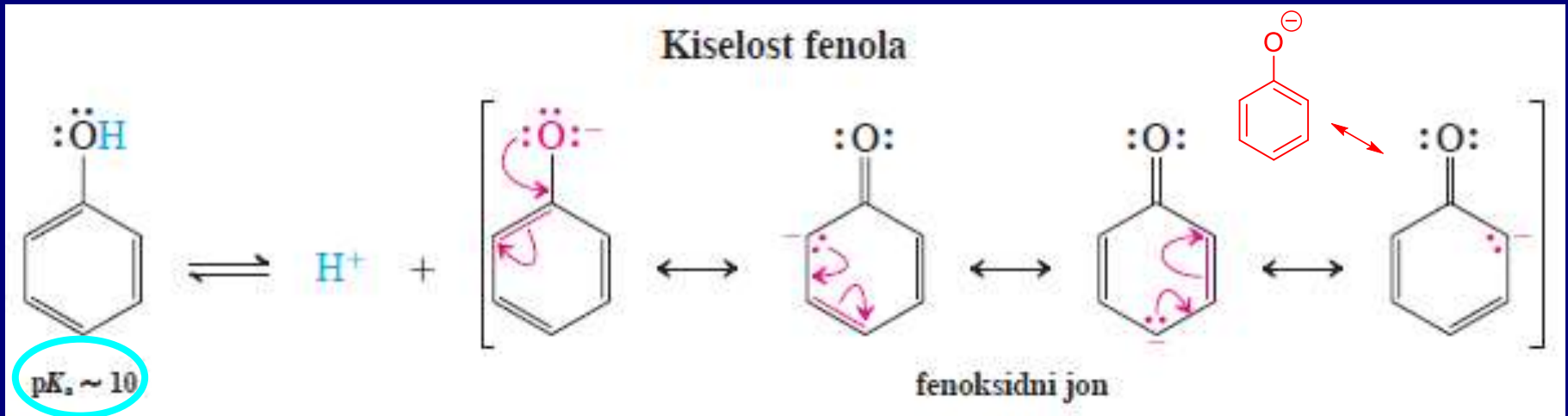


epigalokatehin-3-galat
(iz zelenog čaja, smatra se da sprečava pojavu raka)

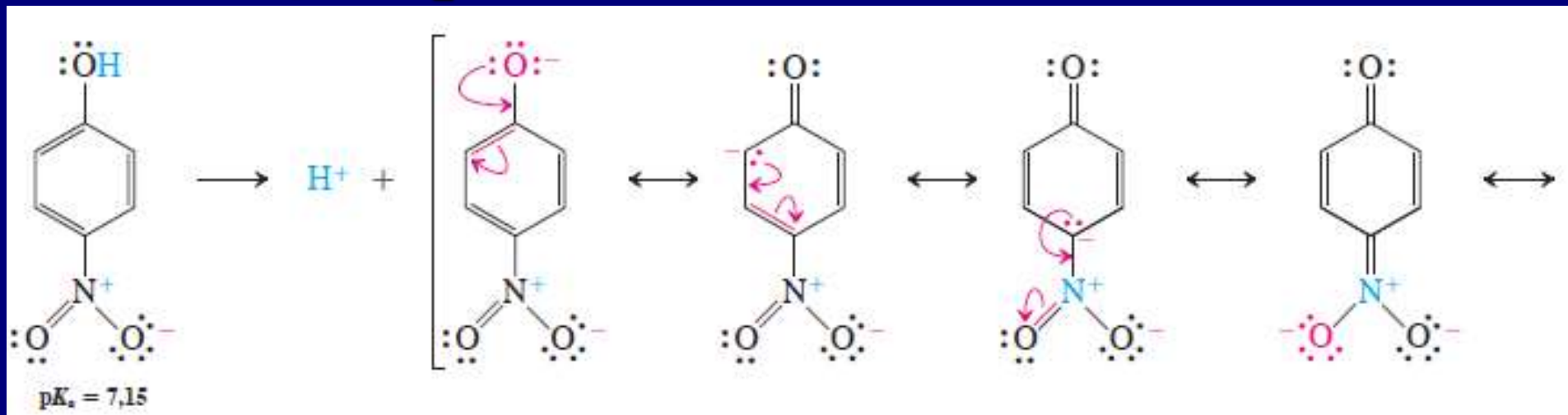


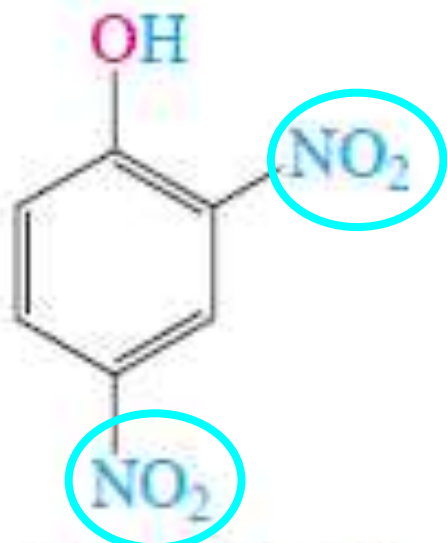
Ljuta (čili) paprika, *Capsicum frutescens* (Južna Amerika)

Kiselost



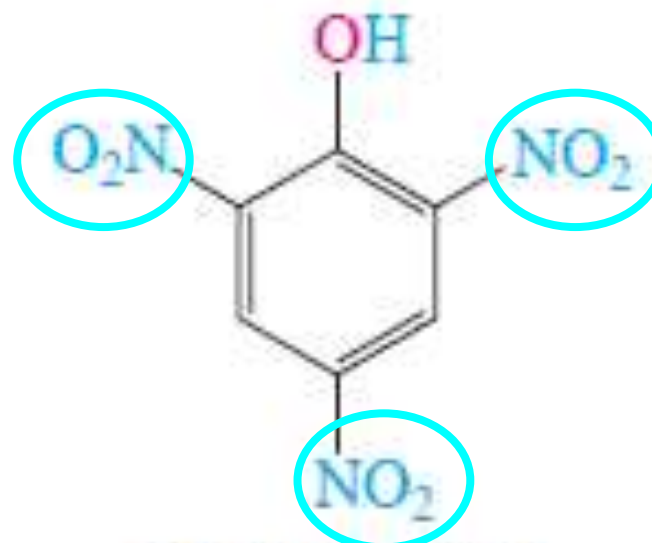
- Uticaj NO_2 kao suspstituenata: -I i -R





2,4-dinitrofenol

$pK_a = 4,09$



2,4,6-trinitrofenol
(pikrinska kiselina)

$pK_a = 0,25$



4-metilfenol
(*p*-krezol)

$pK_a = 10,26$

Kiselost pikrinske kiseline uporediva sa kiselošću mineralnih kiselina!!!

Vežba 22-6

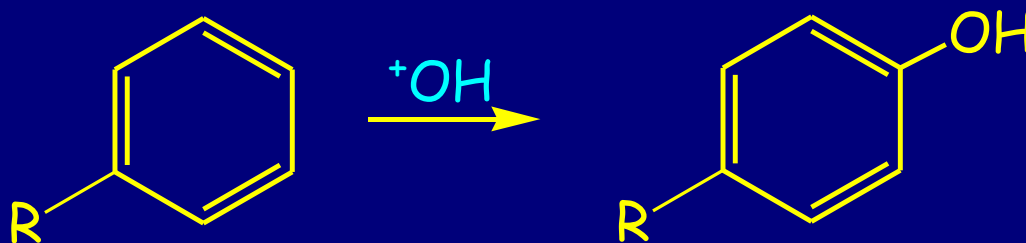
Zašto je 3-nitrofenol (*m*-nitrofenol) manje kiseo od druga dva izomera, a kiseliji od fenola?

Vežba 22-7

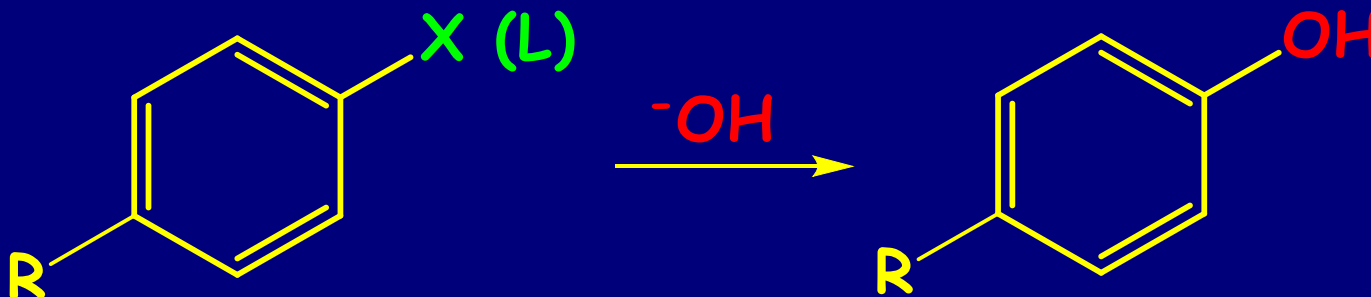
Poređajte po rastućoj kiselosti: fenol, A; 3,4-dimetilfenol, B; 3-hidroksibenzenkarboksilnu (*m*-hidroksibenzoevu) kiselinu, C; 4-(fluormetil)fenol [*p*-(fluormetil)fenol], D.

Dobijanje fenola

Problem u EAS:



- Kako dobiti “ $+OH$ ” ili ekvivalent
- dobra odlazeća grupa u prstenu:
Nukleofilna aromatična supstitucija



Tri moguća mehanizma:

1. Adicija- eliminacija

prsten aktiviran elektron-privlačnom grupom

2. Eliminacija-adicija

nema aktivacije:reakcija preko BENZINA

2. Fenil-katjon

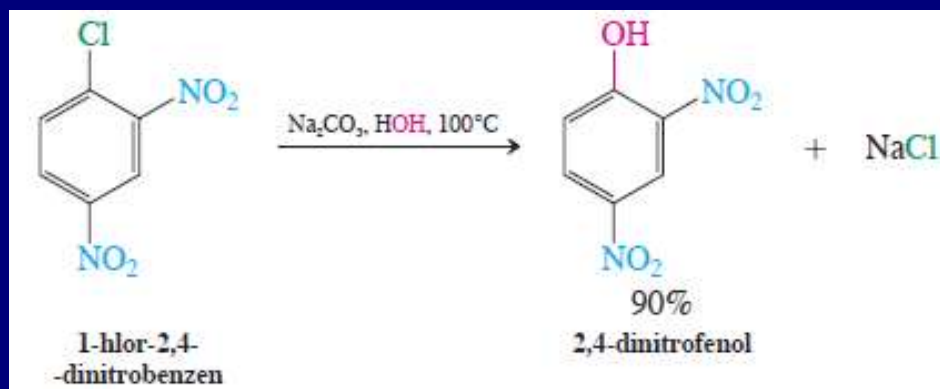
super odlazeća grupa $L = N_2$,

Nukleofilna aromatična ipso-supstitucija

1. Adicija eliminacija:

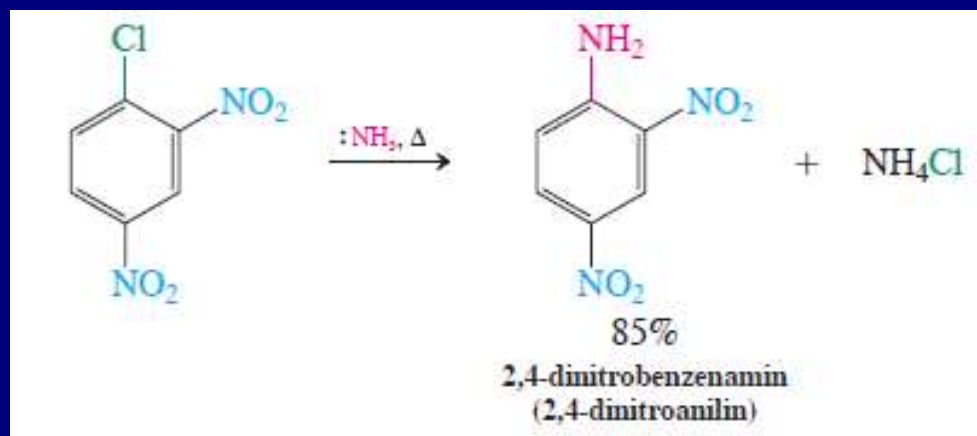


Nu = OH



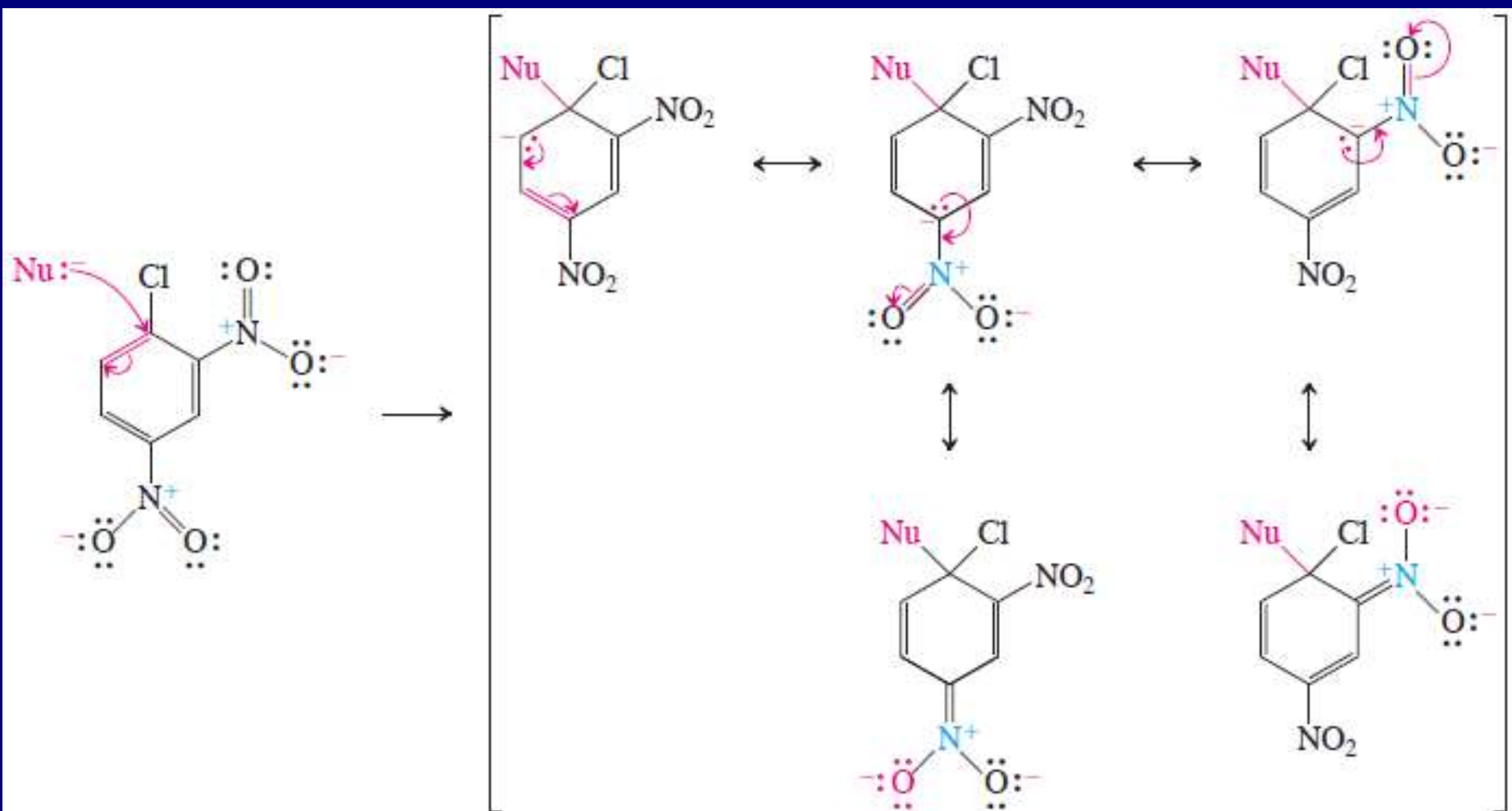
Nu = NH₂

ipso-supstitucija: zamena grupe koja nije vodonik



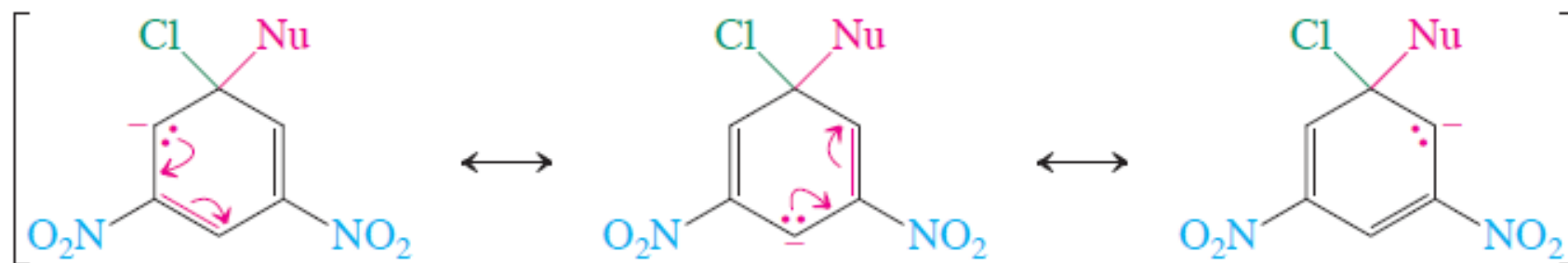
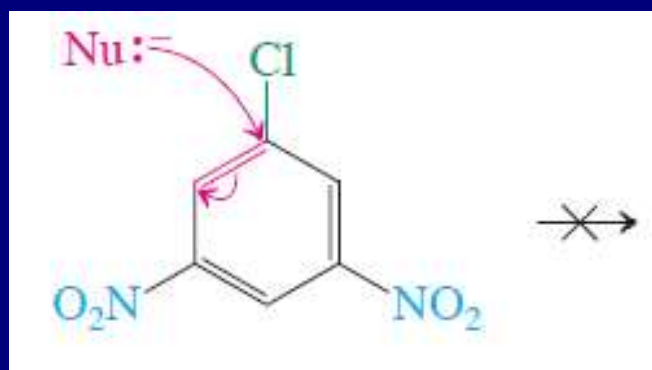
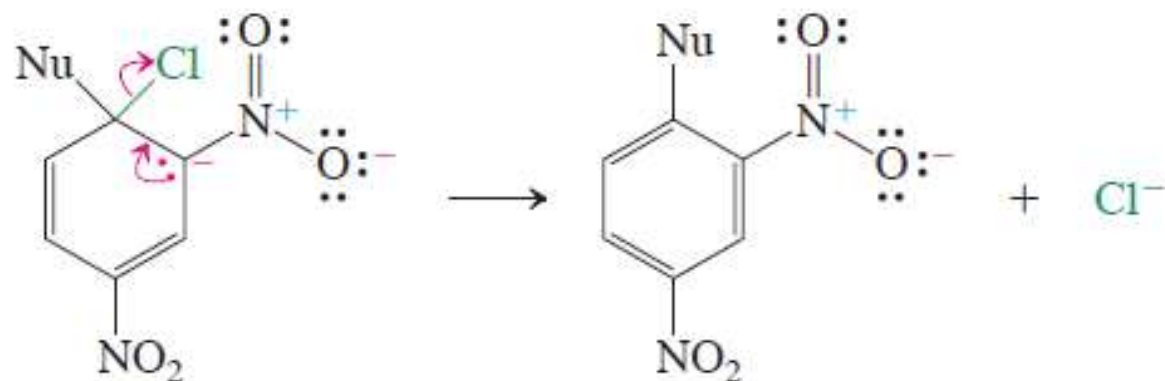
Mehanizam nukleofilne aromatične supstitucije

FAZA 1. Adicija (olakšana rezonancionom stabilizacijom)



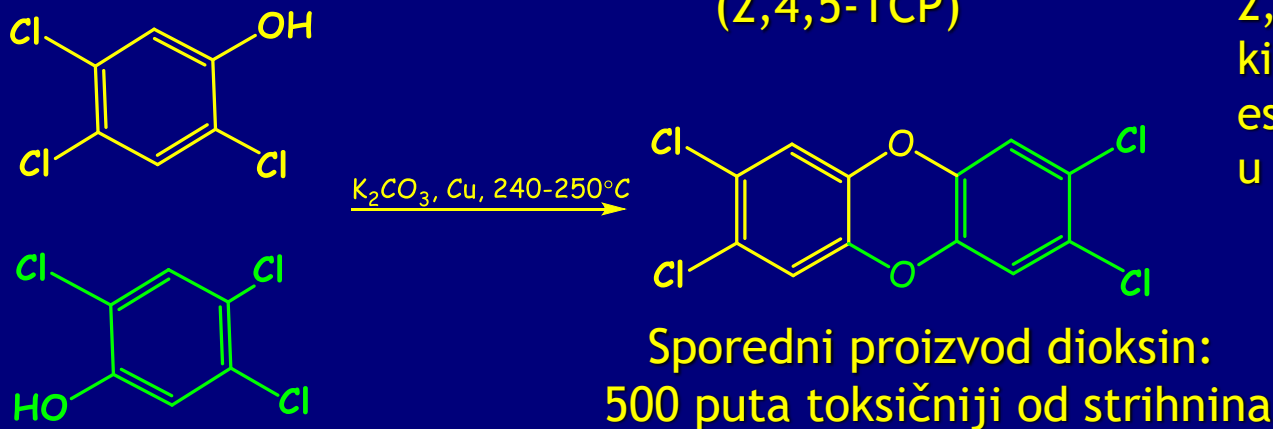
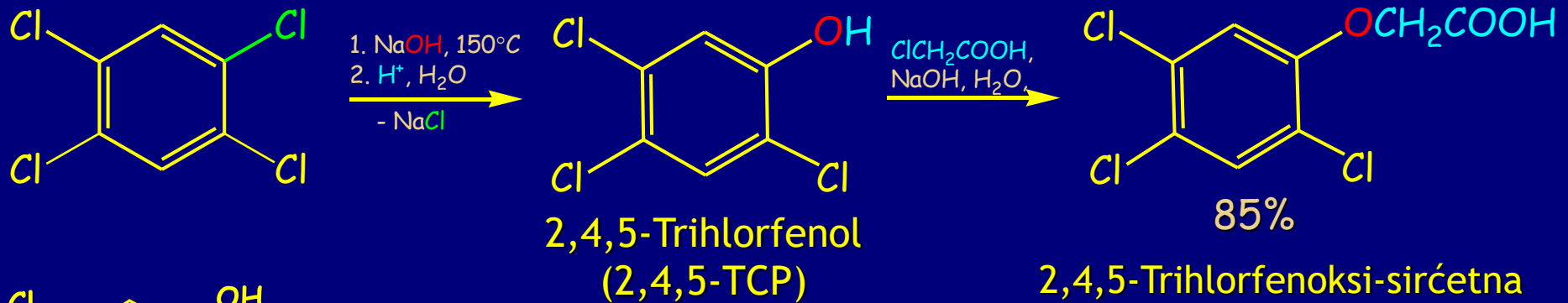
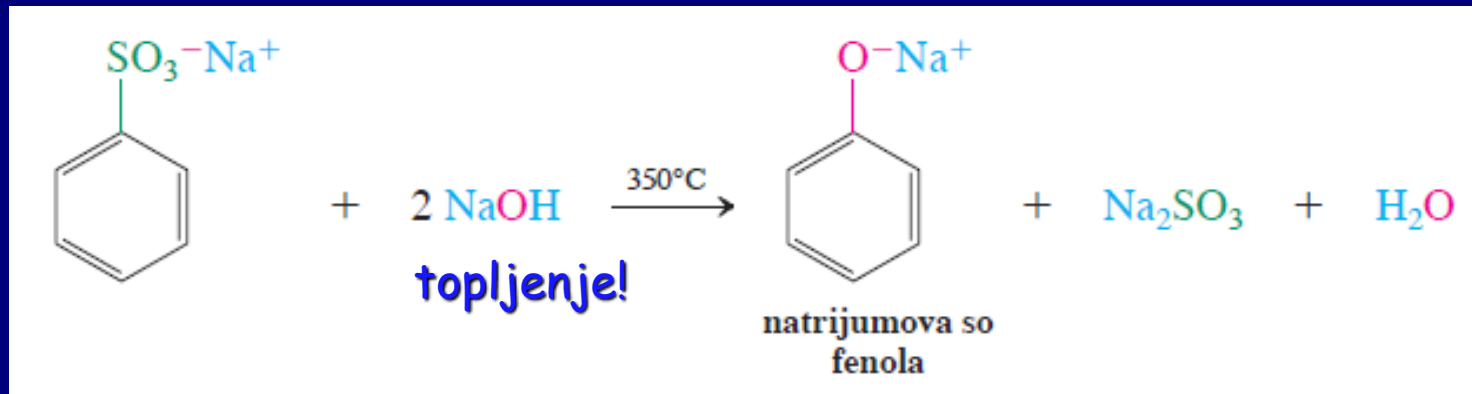
negativna šarža stabilizovana je rezonancijom sa orto- i para-NO₂-grupama.

FAZA 2. Eliminacija (prikazana je samo jedna rezonancijska struktura)



meta NO_2 -grupe ne omogućavaju rezonancijsku stabilizaciju negativne šarže.

Bez elektron-privlačne grupe u jezgru, ali sa dobrom odlazećom grupom L, ekstremni uslovi

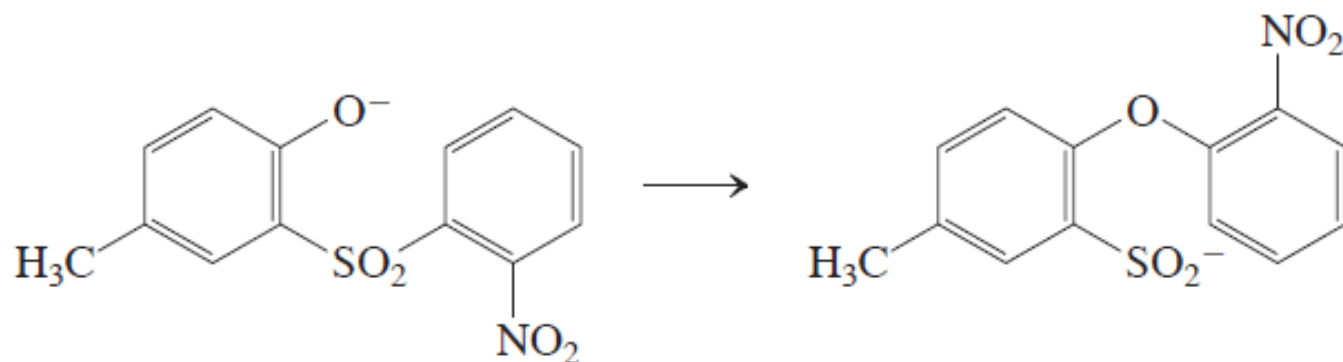


Vežba 22-8

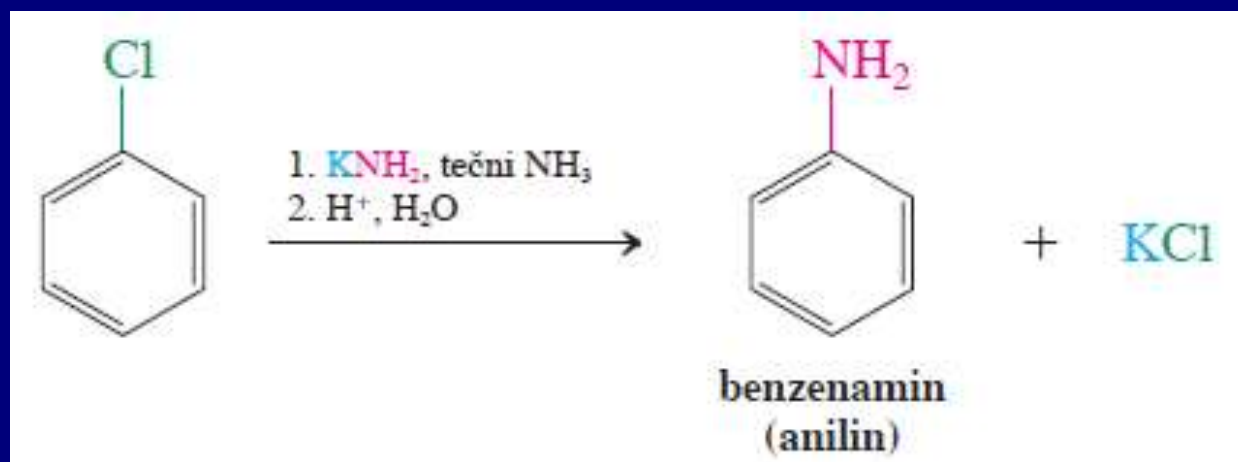
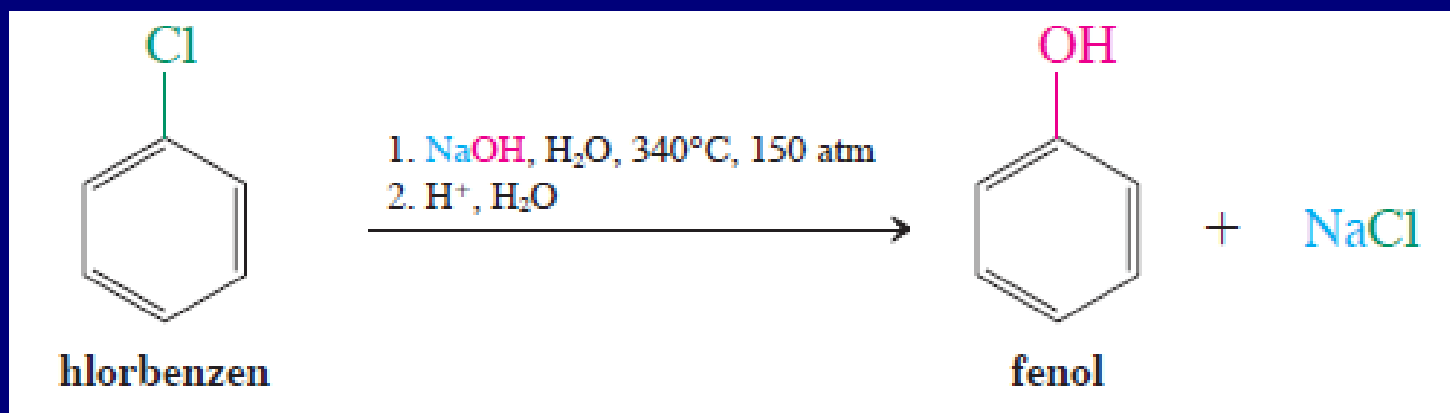
Napišite očekivane proizvode reakcije 1-hlor-2,4-dinitrobenzena s NaOCH_3 u ključalom CH_3OH .

Vežba 22-9

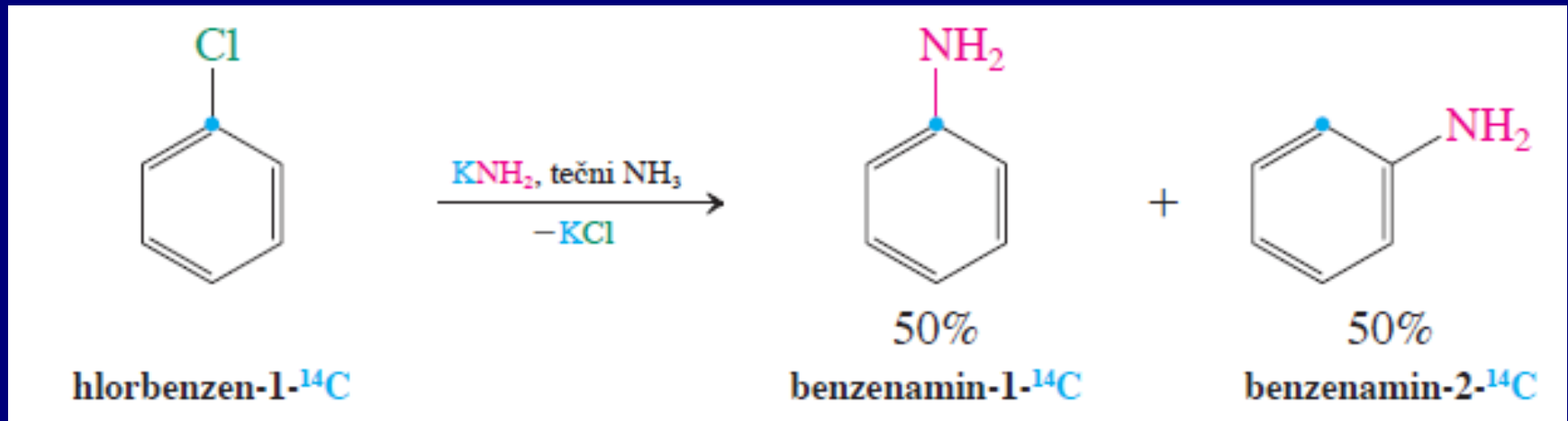
Formulišite mehanizam navedene konverzije. Smatrajući da prva faza određuje brzinu reakcije, nacrtajte dijagram potencijalnih energija koji karakteriše reakciju. (**Pomoć:** ovo je reakcija nukleofilne aromatične supstitucije.)



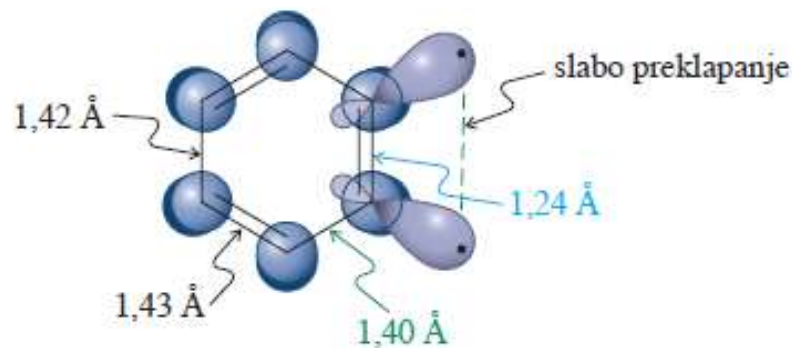
2: Eliminacija-Adicija preko benzina



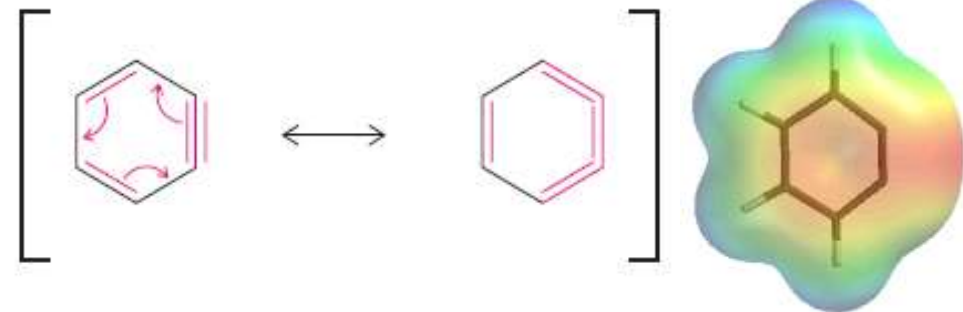
Mehanizam: razjašnjenje obeležavanjem sa ^{14}C



benzin (veoma napregnut prsten)



A



B

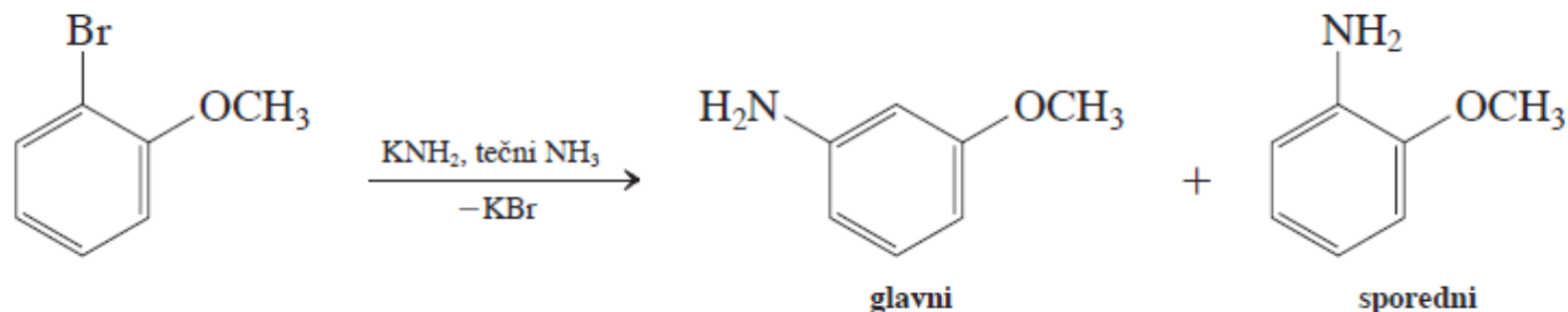
“Biradikaloidna” struktura

Vežba 22-11

1-Hlor-4-metilbenzen (*p*-hlortoluen) nije dobar polazni materijal za sintezu 4-metilfenola (*p*-krezola) direktnom reakcijom s toplim NaOH, zato što nastaju dva proizvoda. Zbog čega je to tako, i koji su to proizvodi? Predložite sintezu iz metilbenzena (toluena).

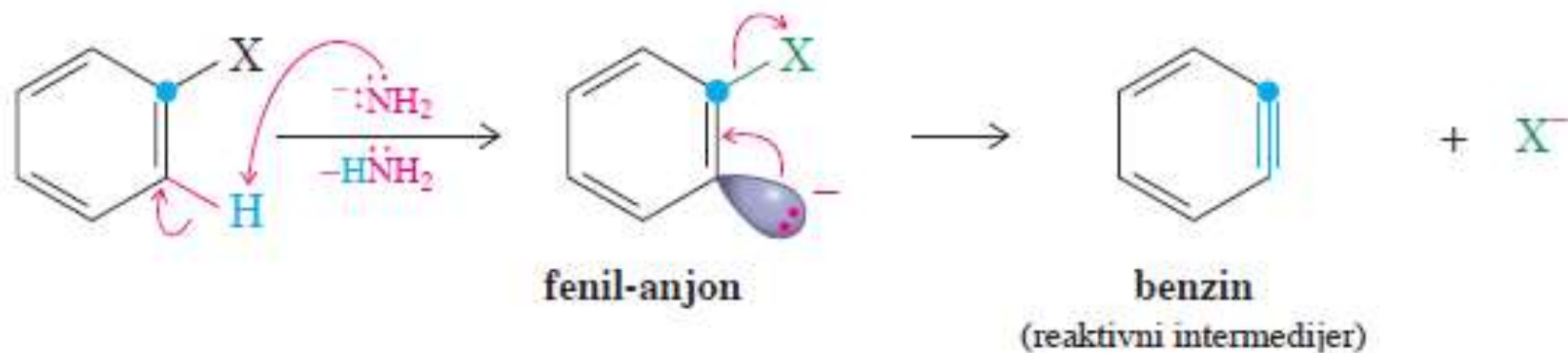
Vežba 22-12

Objasnite regioselektivnost sledeće reakcije. (**Pomoć:** analizirajte uticaj metoksi-grupe na selektivnost napada amidnog jona na benzin).

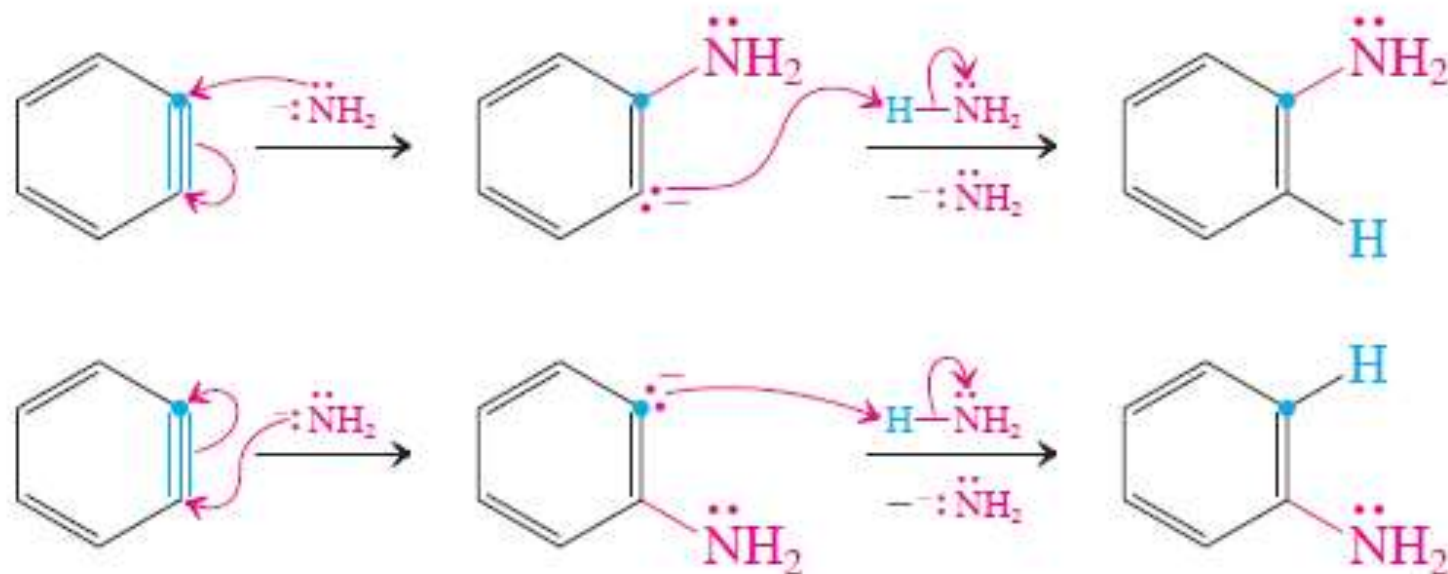


Mehanizam nukleofilne supstitucije jednostavnih halogenarena

FAZA 1. Eliminacija



FAZA 2. Adicija

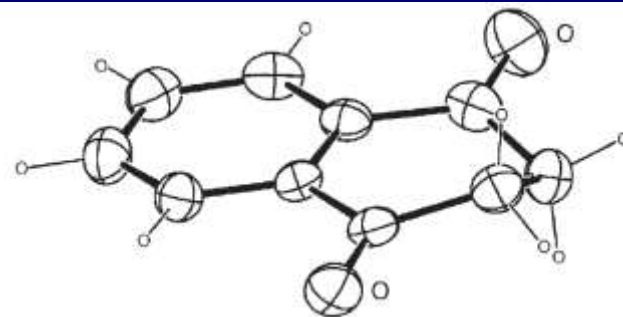
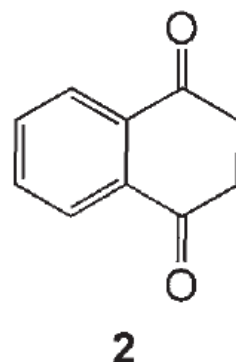
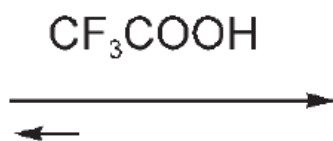
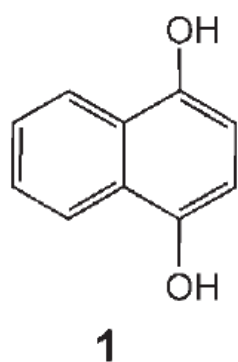


Keto-Enol in Phenols: Current Stuff!

Rediscovery, Isolation, and Asymmetric Reduction of 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene-1,4-dione and Studies of Its $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ Complex**

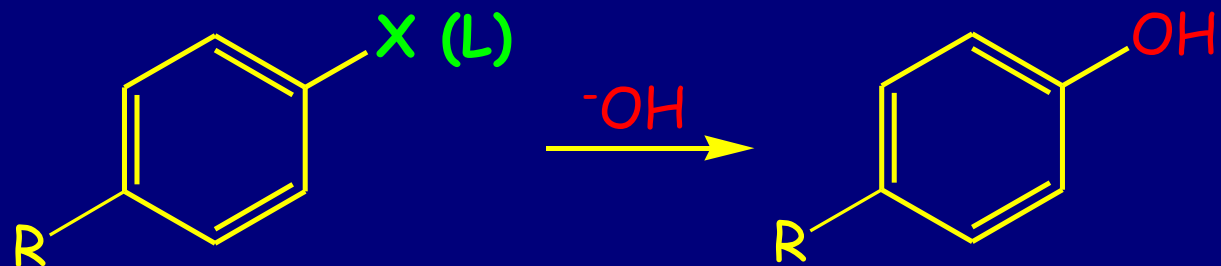
E. Peter Kündig, Alvaro Enríquez García, Thierry Lomberget, and Gérald Bernardinelli*

Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 98 -101

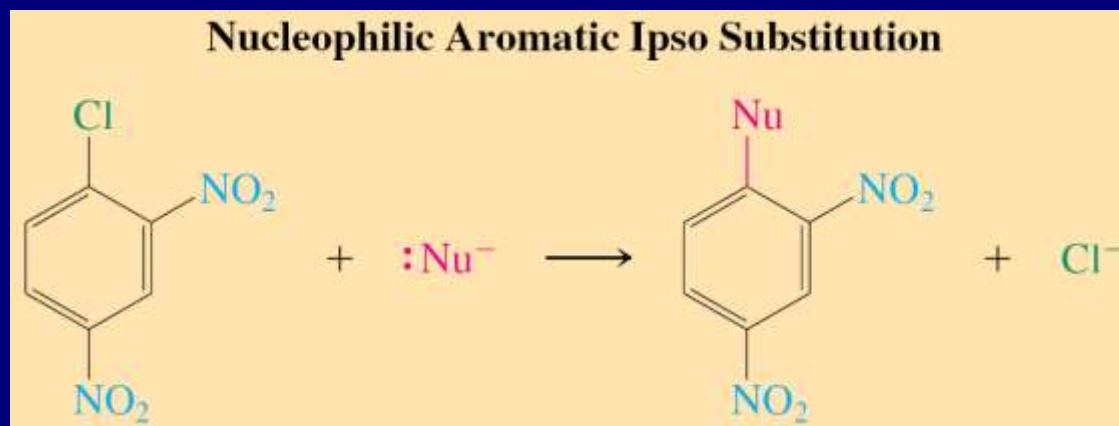


Scheme 1. The equilibrium of the tautomers **1** and **2** in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ overwhelmingly favors **2**. Tautomers **1** and **2** do not interconvert in apolar solvents at room temperature.

Sinteza fenola

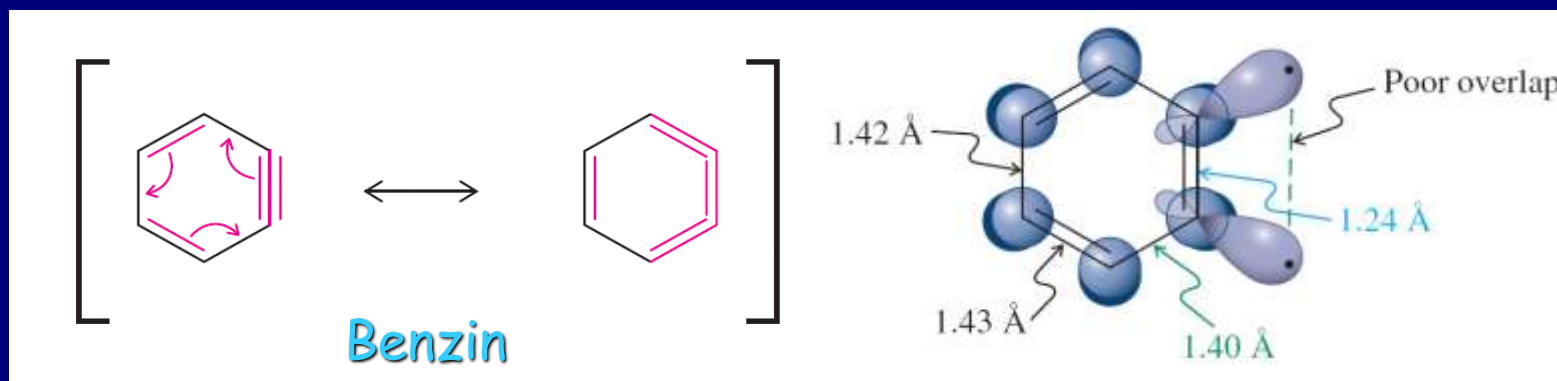


1.



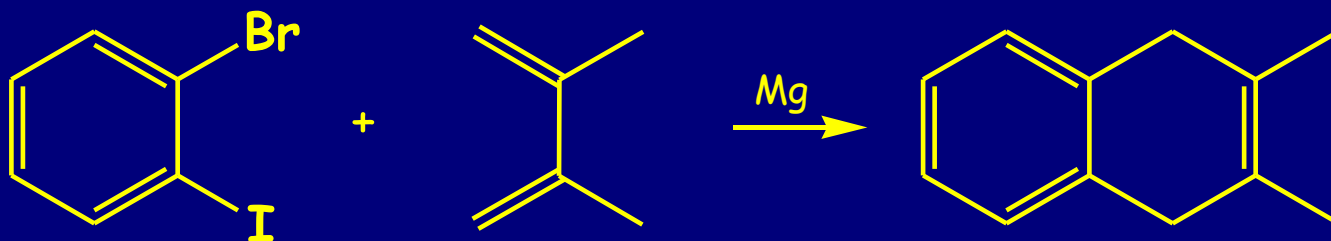
Adicija-
Eliminacija

2.

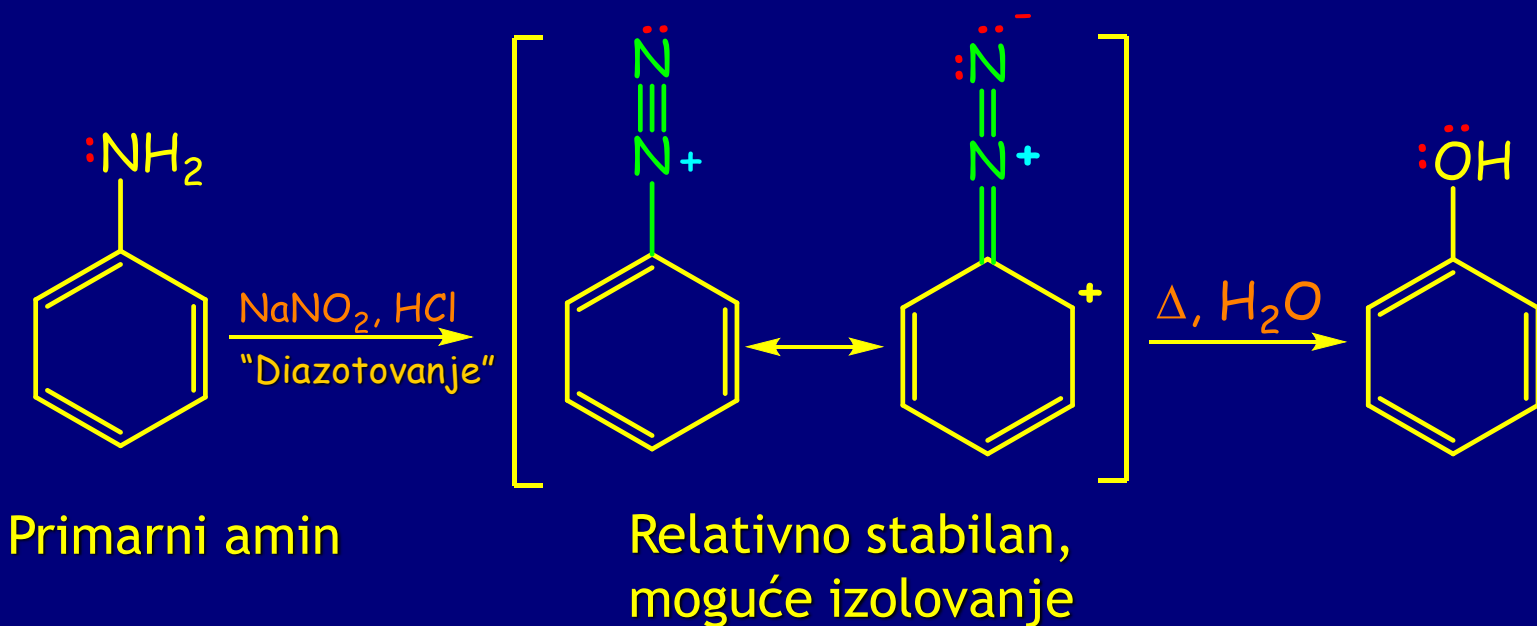


Eliminacija-Adicija

Benzin se može „uhvatiti“ Diels-Alderovom reakcijom

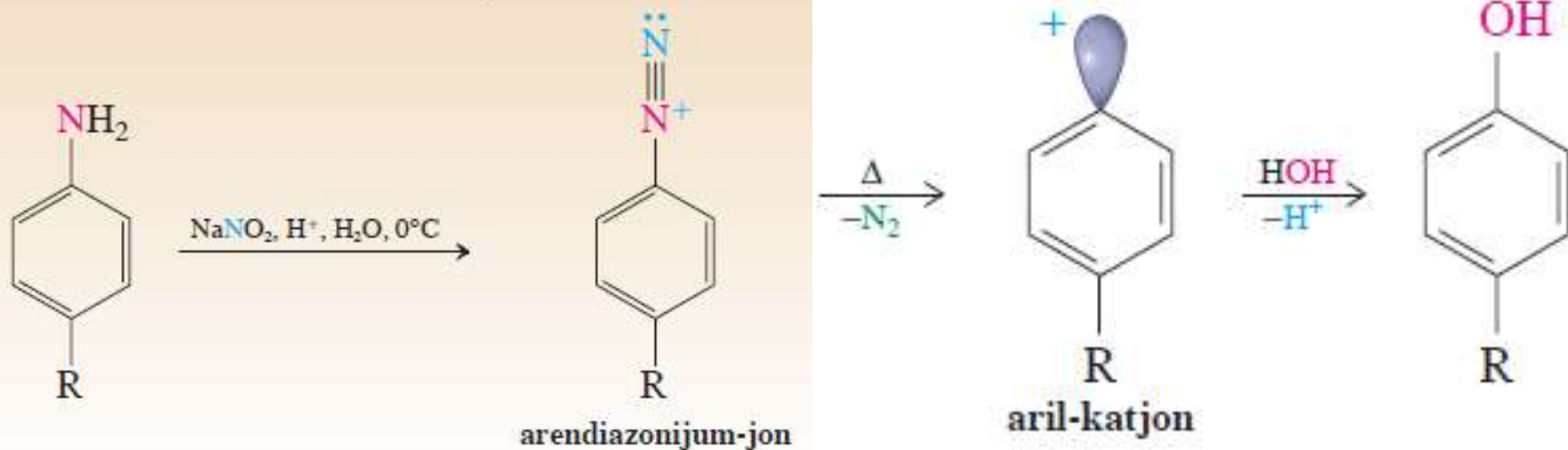


3: molekul azota kao super odlazeća grupa

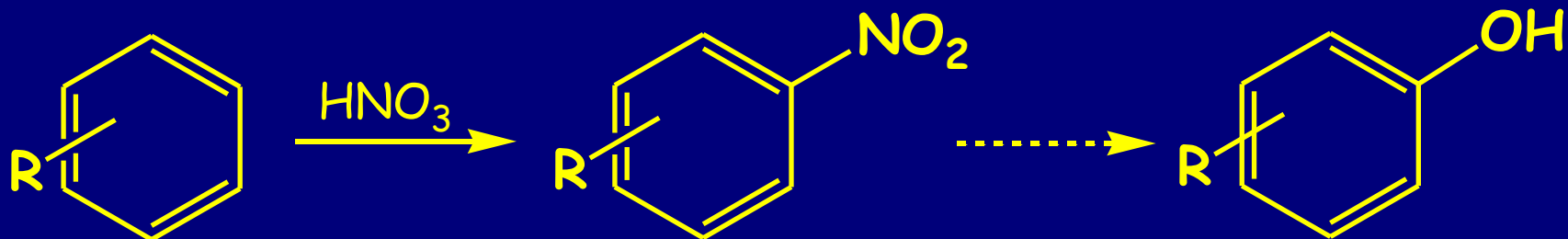


Dobijanje fenola iz arendiazonijum soli

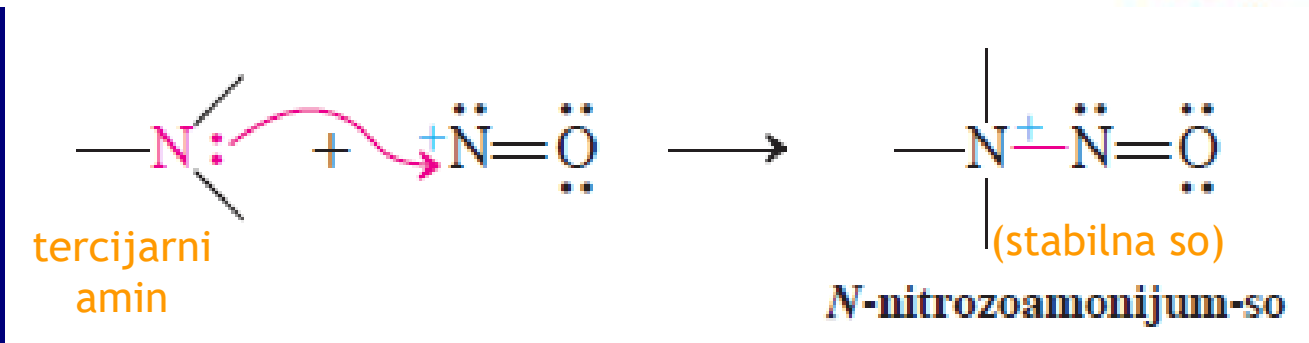
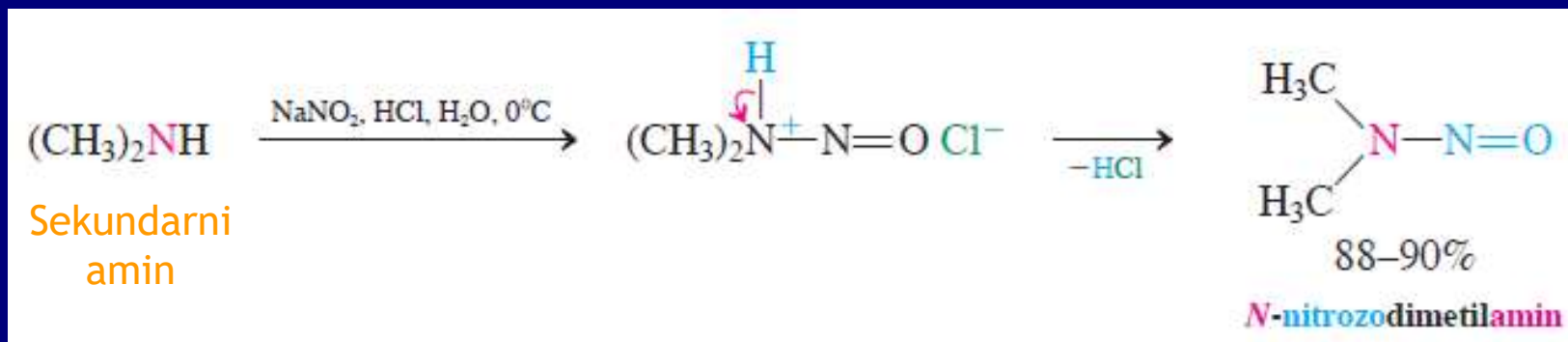
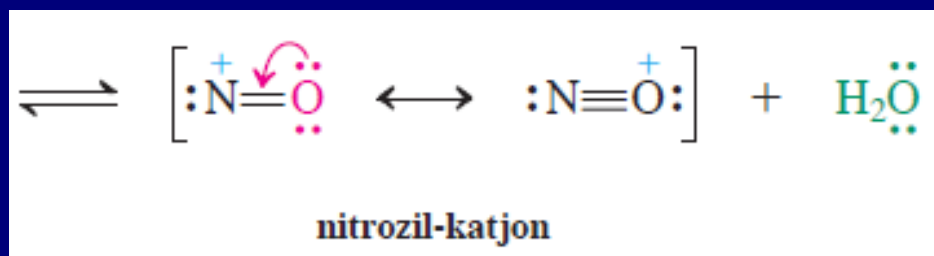
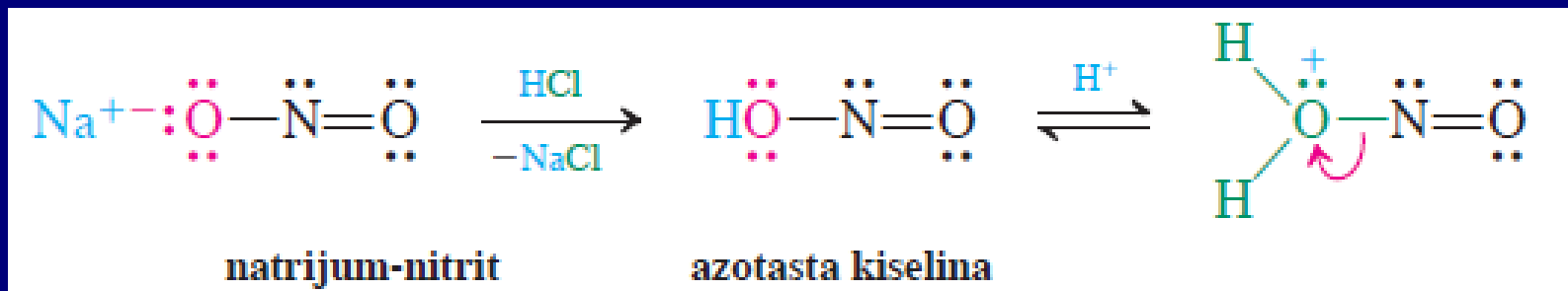
Diazotovanje



Strategija za sintezu fenola polazeći od benzena:



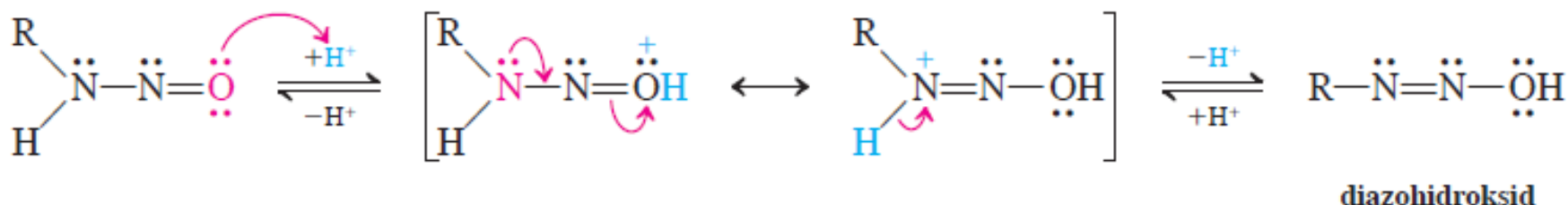
Nitrozovanje amina



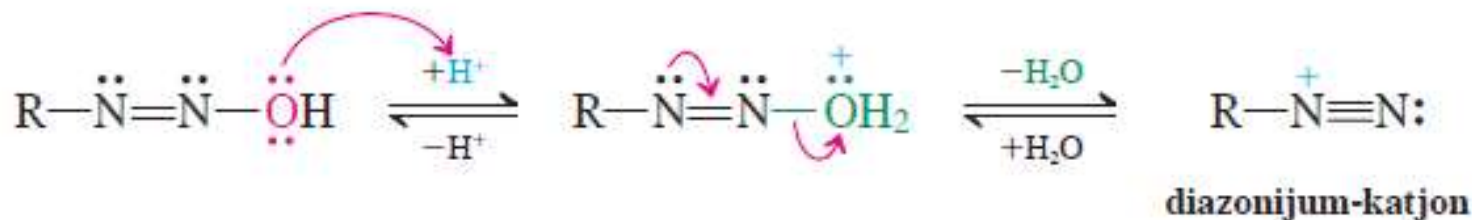
Razlaganje primarnih *N*-nitrozoamina

Mehanizam razlaganja primarnih *N*-nitrozamina

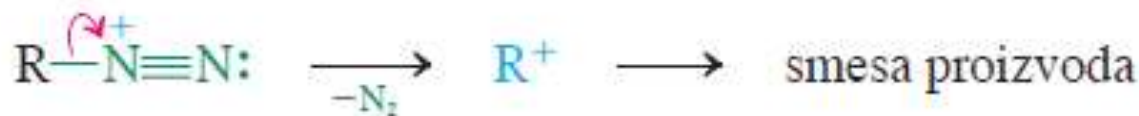
FAZA 1. Premeštanje u diazohidroksid



FAZA 2. Gubitak vode i nastajanje diazonijum-jona



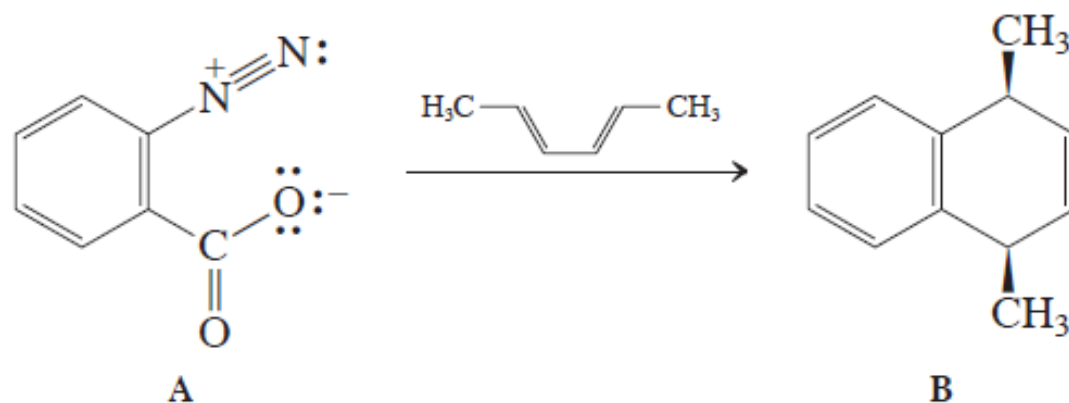
FAZA 3. Gubitak azota uz nastajanje karbokatjona



R = Alkil → raspadanje, R = Aren → stabilan

Vežba 22-13

Orto-benzondiazonijum-karboksilat A (dobijen diazotovanjem 2-aminobenzojeve kiseline, zadatak 20-54) je eksplozivan. Zagrevanjem rastvora jedinjenja A i *trans,trans*-2,4-heksadiena, nastaje jedinjenje B. Objasnite pomoću mehanizma reakcije. (**Pomoć:** nastaju još dva gasovita proizvoda.)

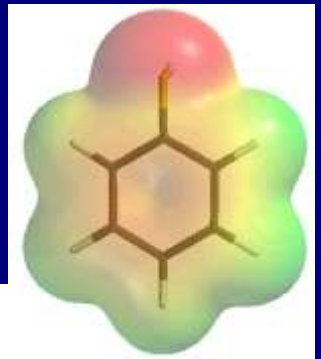


Vežba 22-14

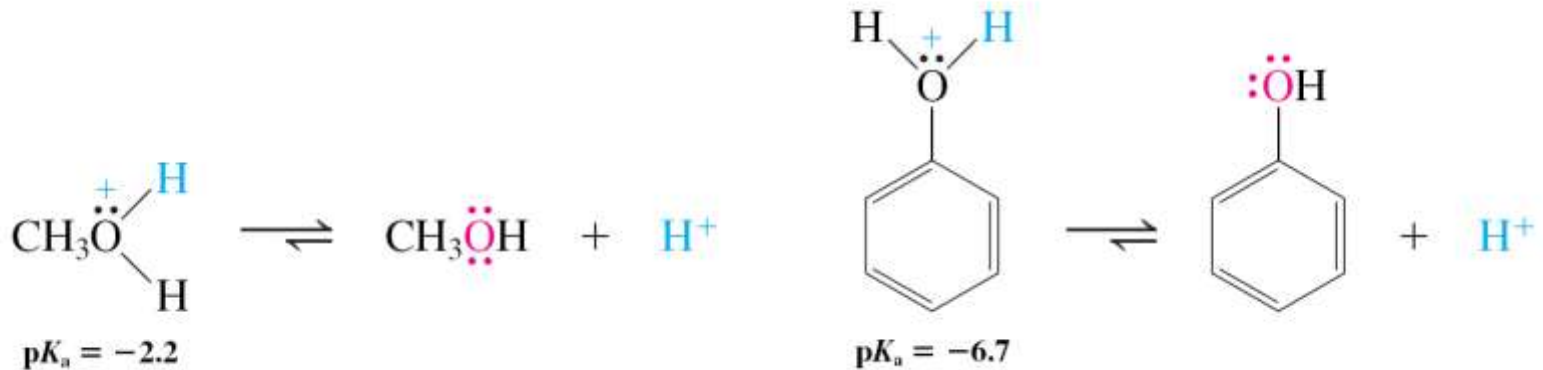
Predložite sintezu (4-fenilmetil)fenola (*p*-benzilfenola) iz benzena.

Hemija fenola: alkohol!

a. Baznost: slaba

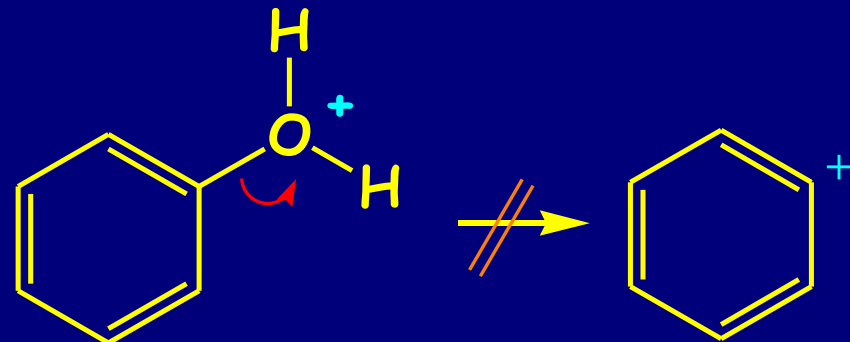


pK_a Values of Methyl- and Phenyloxonium Ion

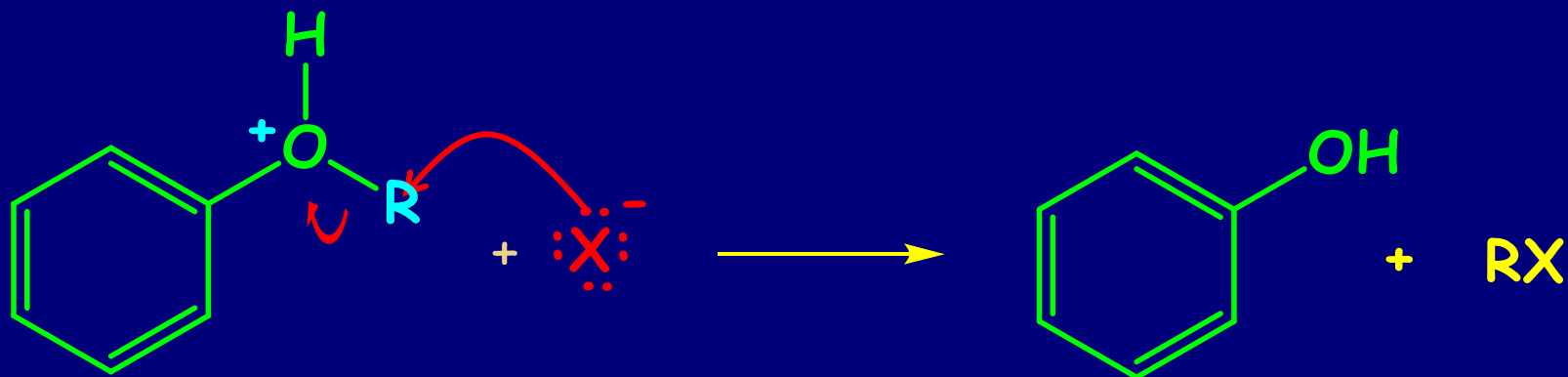


• slabije baze od alkohola, jer elektronski par učestvuje u rezonanciji sa benzenskim prstenom

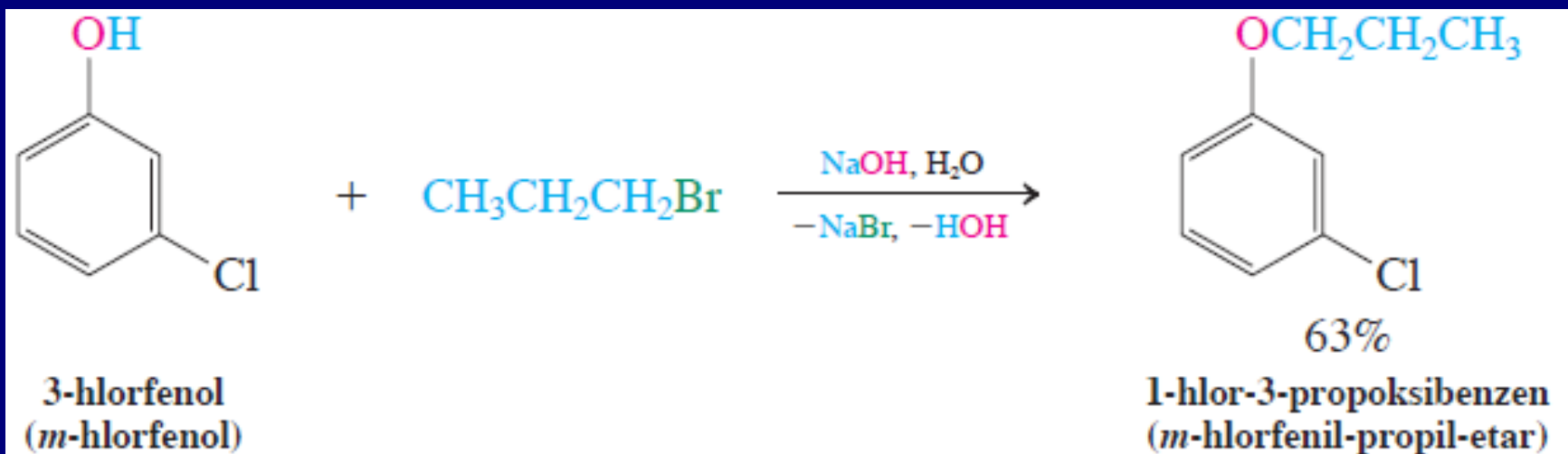
b. Ne formira fenil-katjon



c. Ali je fenol dobra odlazeća grupa



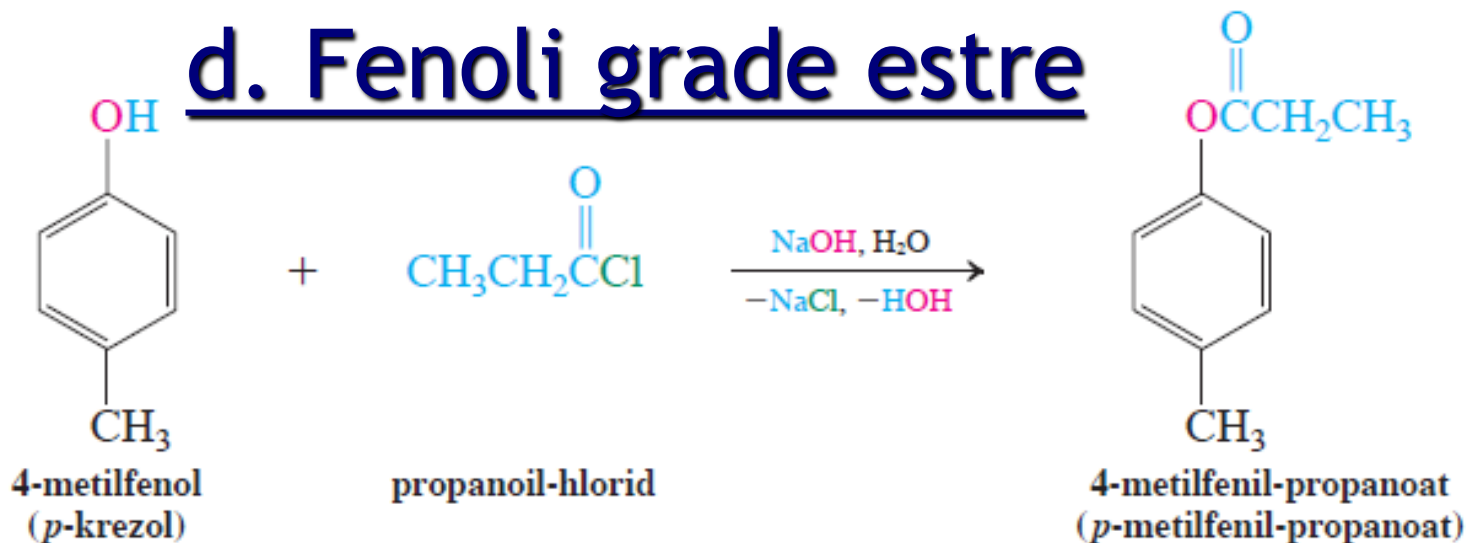
d. Williamson-ova sinteza fenil-etara



Vežba 22-15

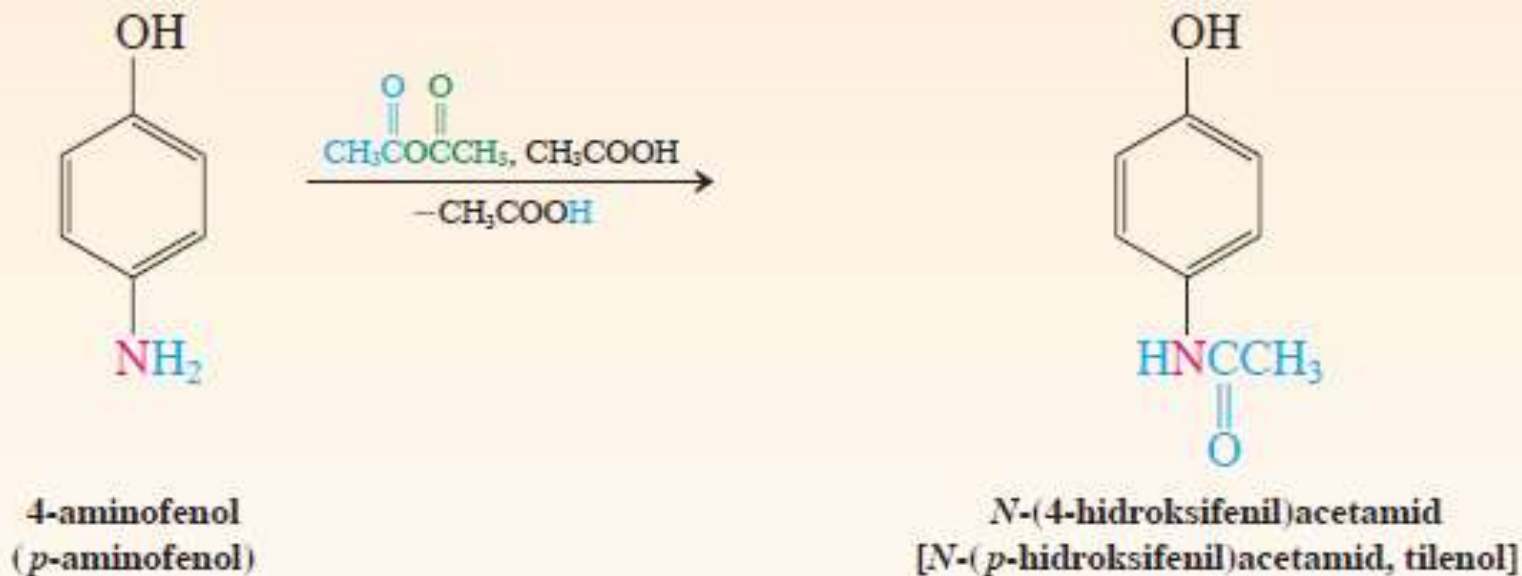
Zašto se raskidanjem alkoksibenzena kiselinama ne dobija halogenbenzen i alkohol?

d. Fenoli grade estre

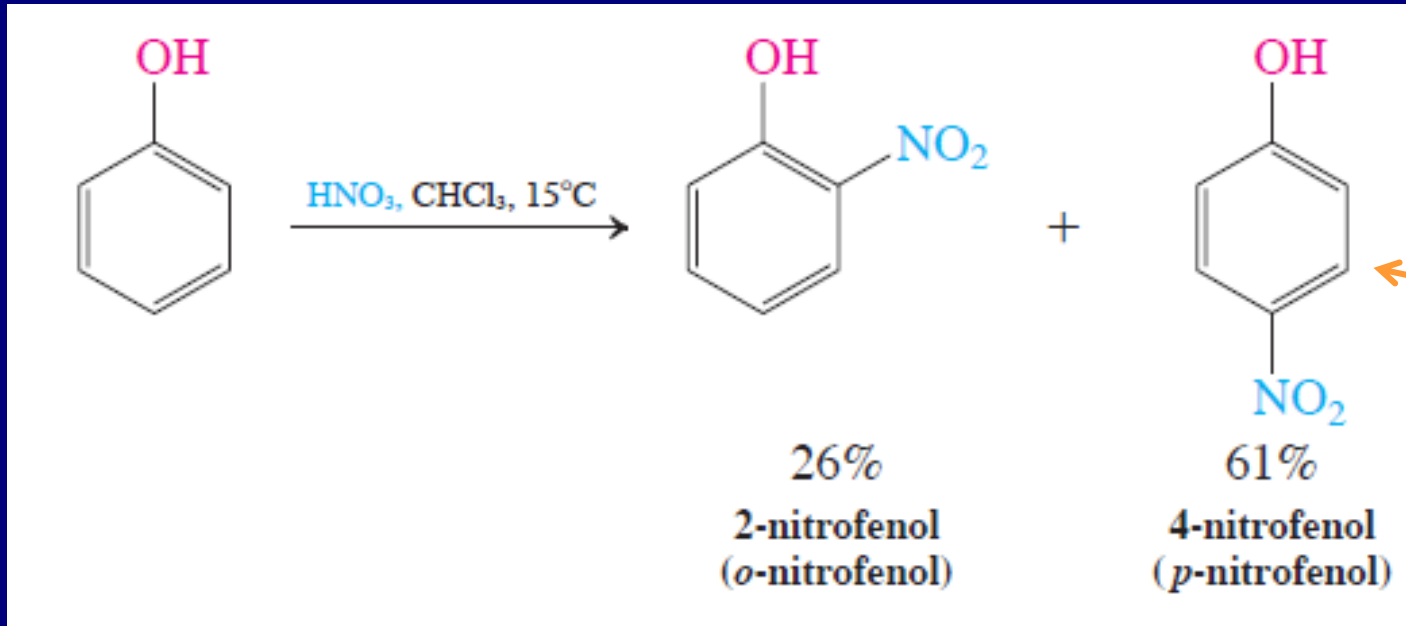


Vežba 22-16

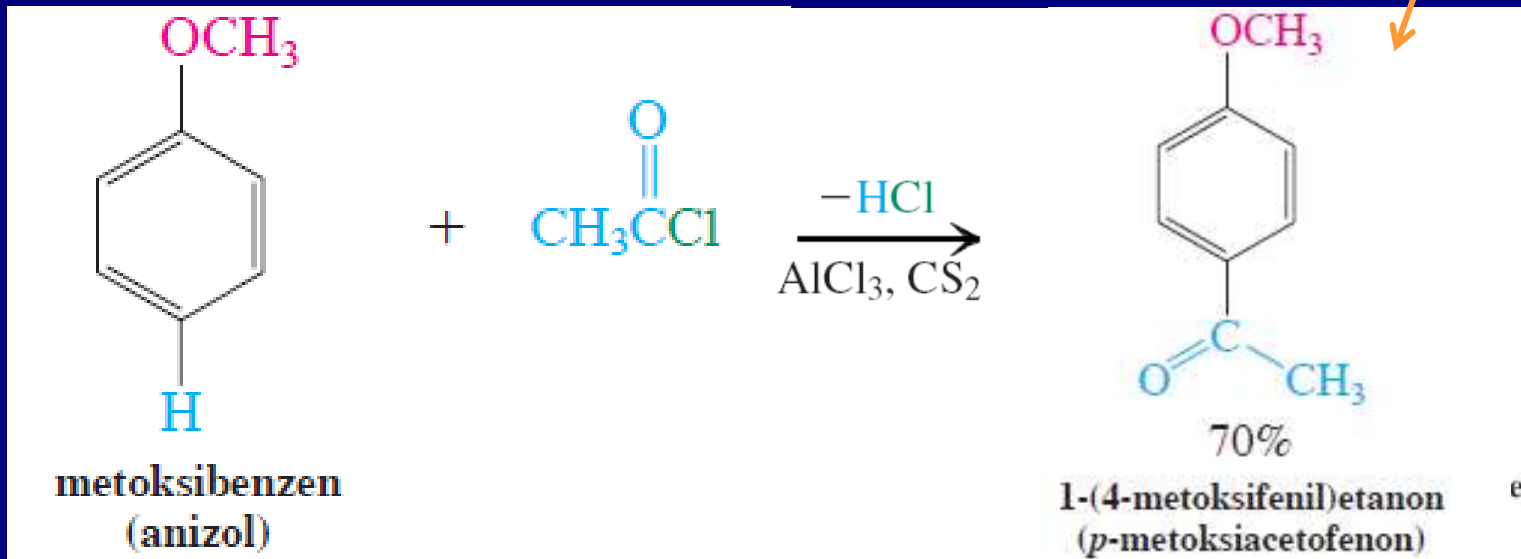
Objasnite zašto u sintezi tilenola (naglasak 22-3) nastaje amid, a ne ester. (Pomoć: podsetite se odeljka 6-8)



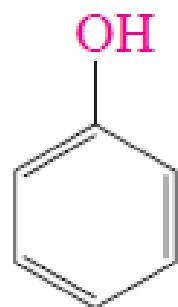
e. Elektrofилna aromatična supstitucija



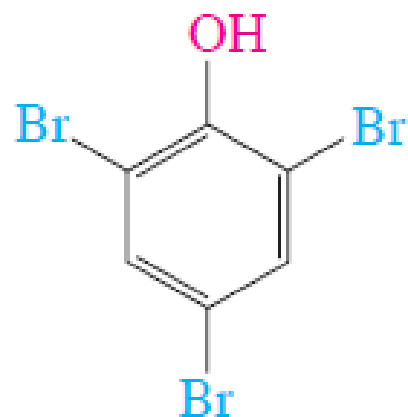
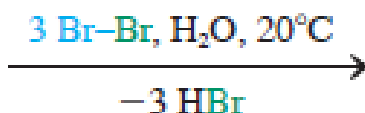
Para proizvod dominira



Halogenovanje bez katalizatora!

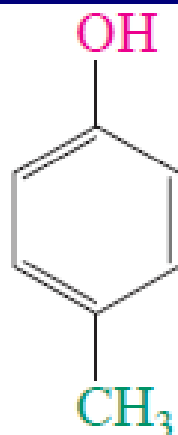


fenol

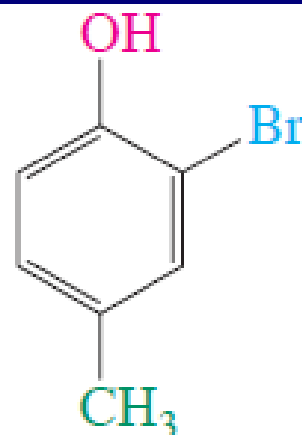
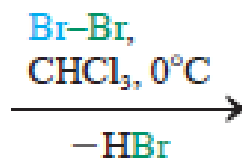


100%

2,4,6-tribromfenol



4-metilfenol
(*p*-krezol)



80%

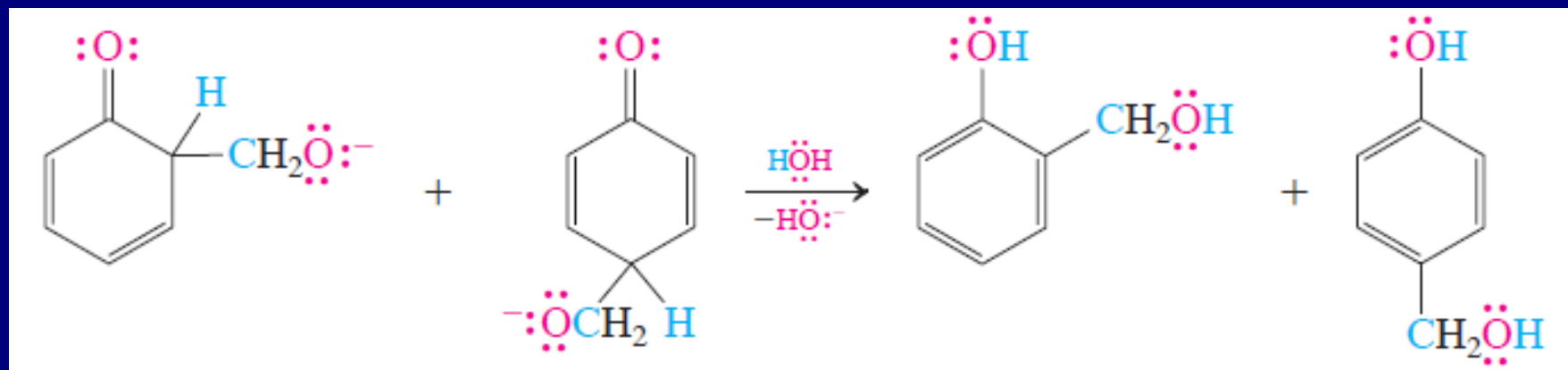
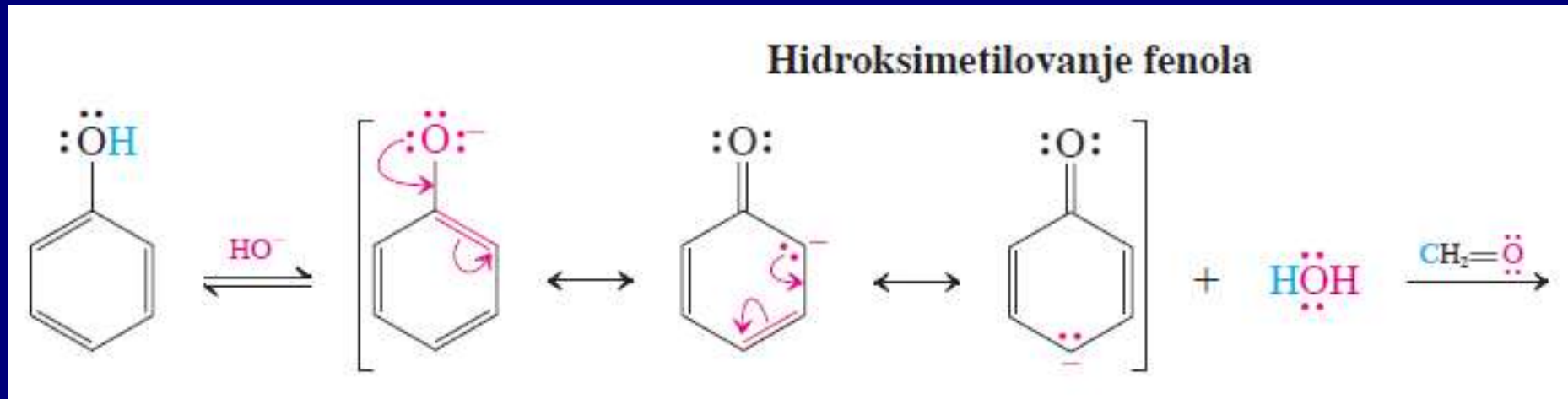
2-brom-4-metilfenol

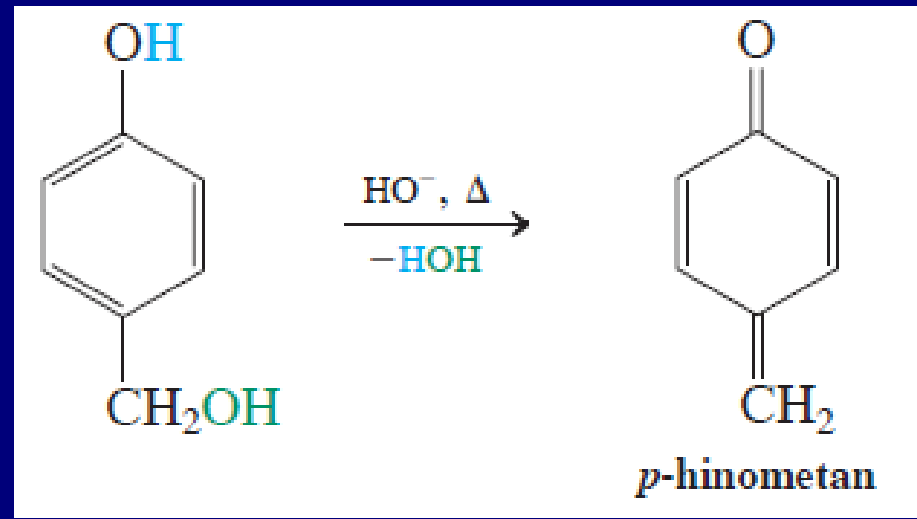
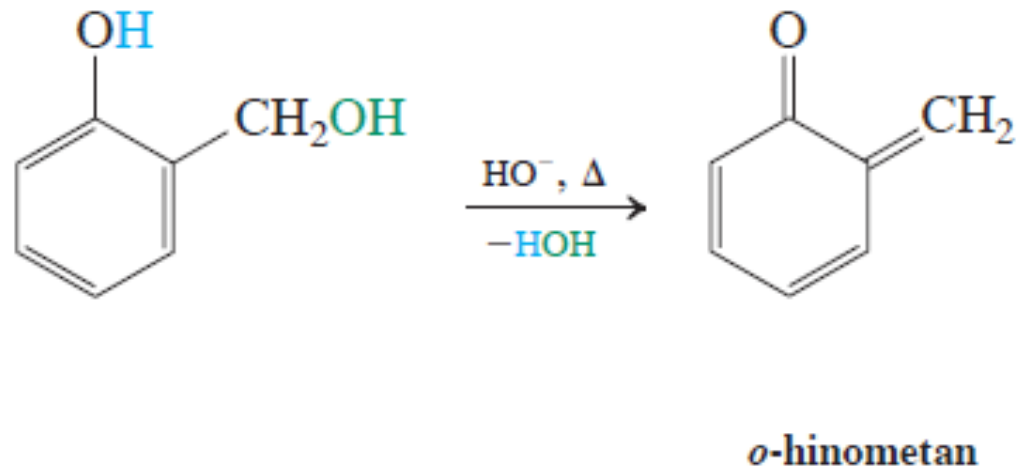
Vežba 22-17

Friedel-Crafts-ovo metilovanje metoksibenzena (anizola) pomoću hlormetana, u prisustvu AlCl_3 , daje smesu orto- i para-proizvoda u odnosu 2:1. Tretiranjem metoksibenzena 2-hlor-2-metilpropanom (*tert*-butil-hloridom) pod istim uslovima dobija se samo 1-metoksi-4-(1,1-dimetilet)benzen (*p-tert*-butilanizol). Objasnite. (**Pomoć:** ponovite odeljak 16-5.)

f. Bazni uslovi: fenolat, superaktivan u EAS

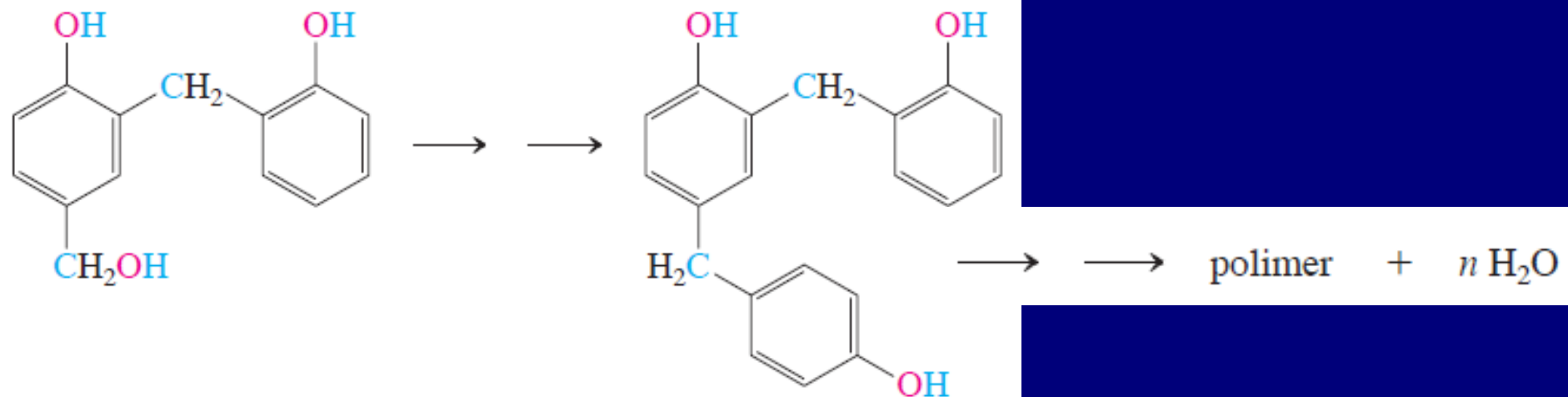
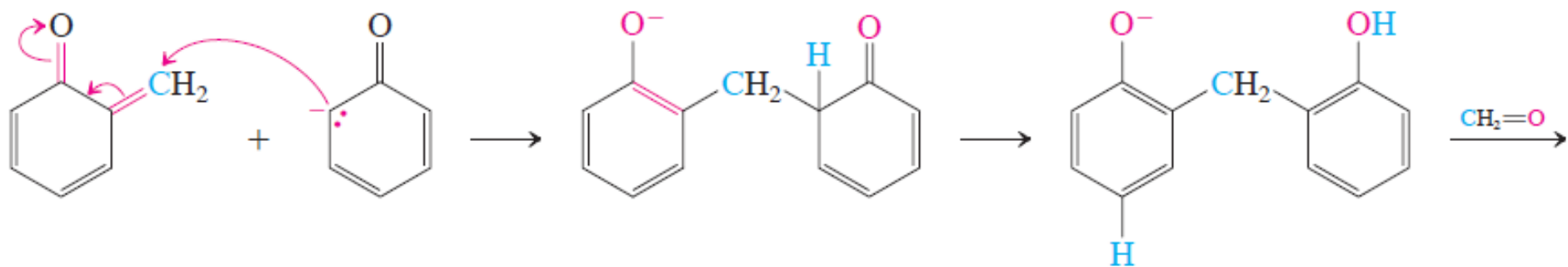
Kondenzacija enolata slično aldolnim reakcijama





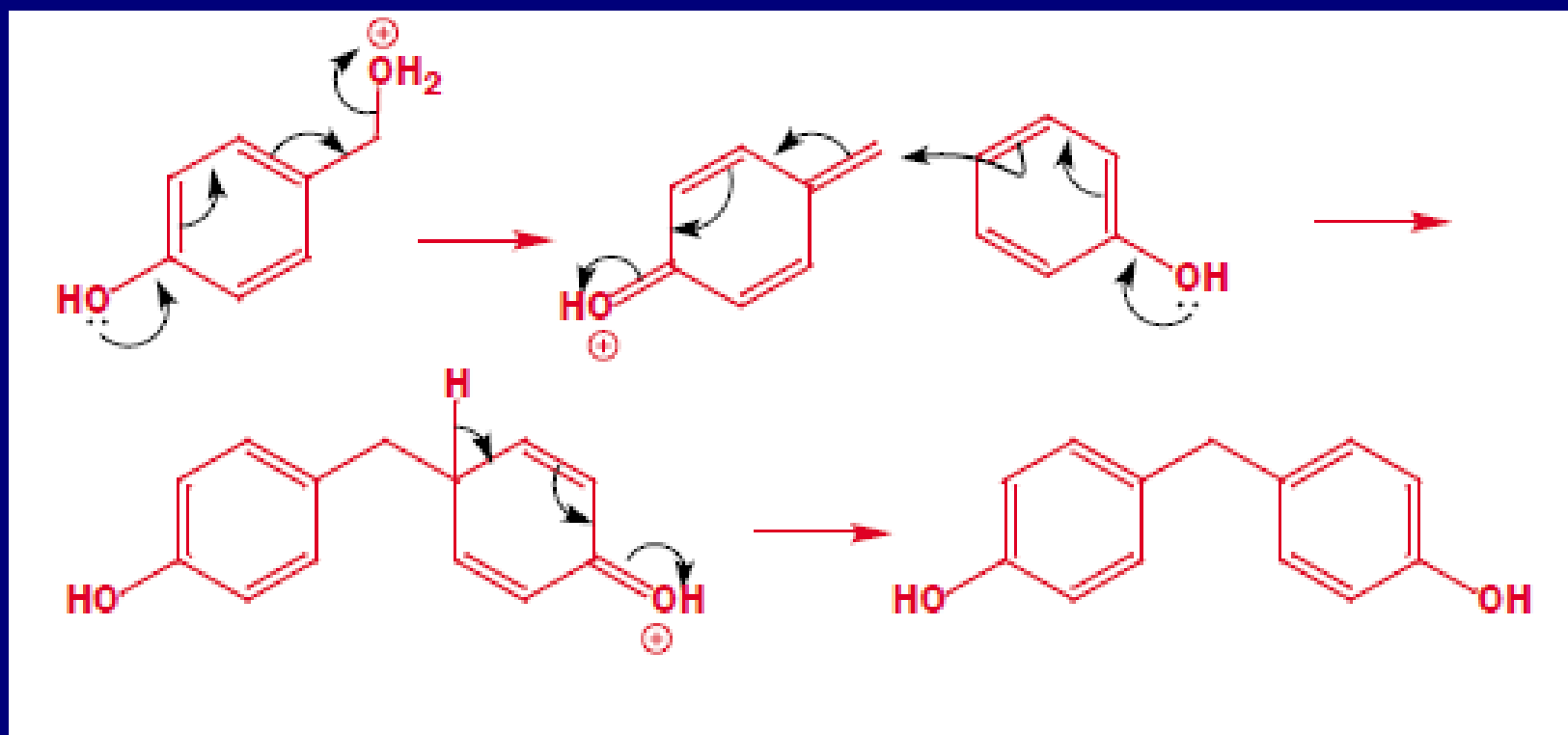
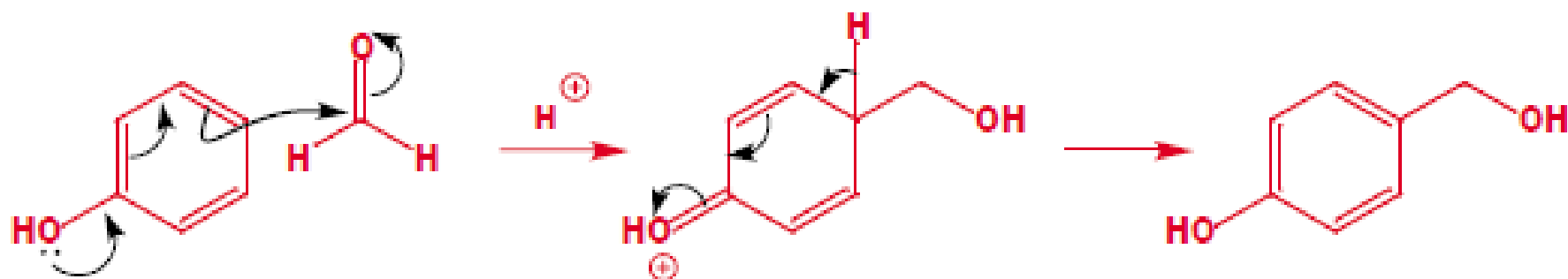
Fenol-formaldehidne smole (bazni uslovi)

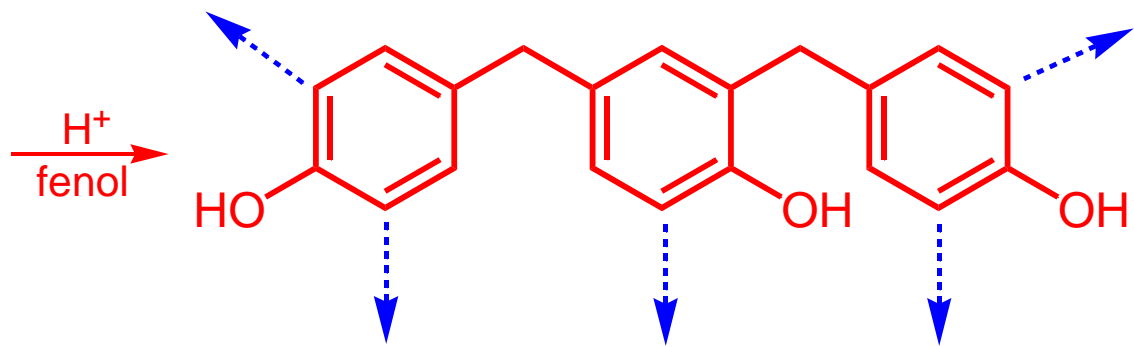
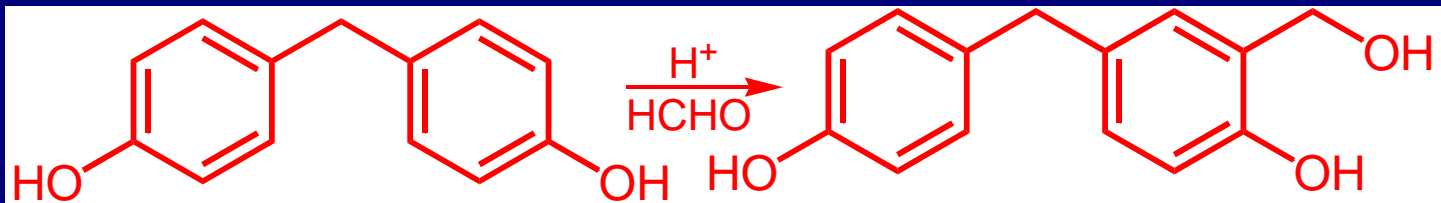
Sinteza fenolne smole



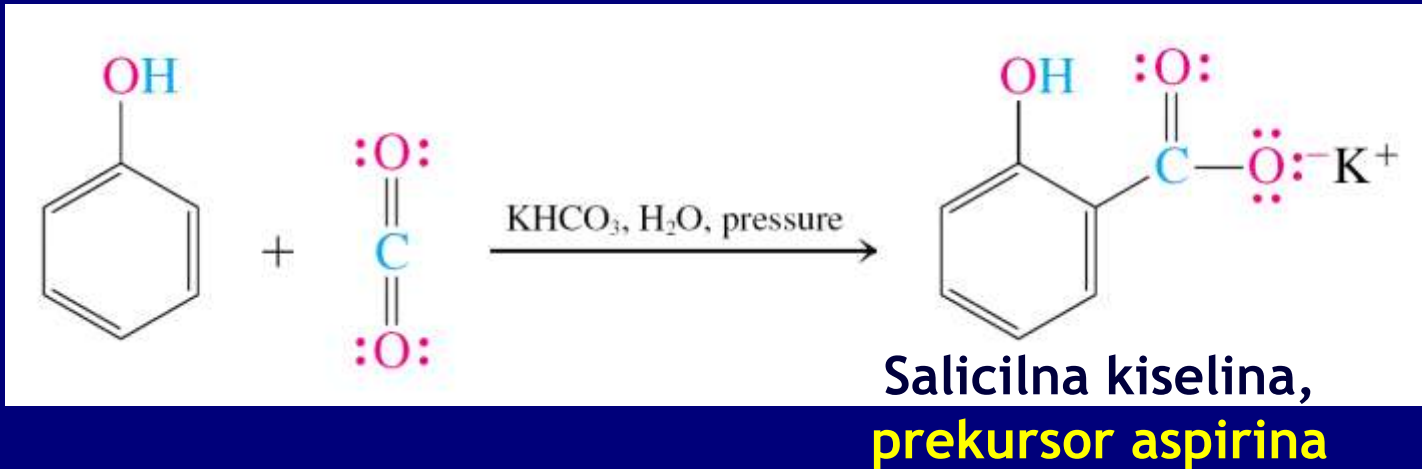
Šper-ploča, izolator, iverica, laminati....

Fenol-formaldehidne smole (kiseli uslovi)

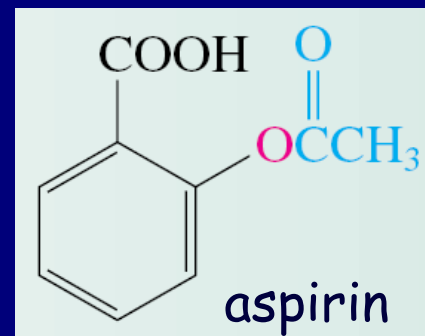




Kolbeova reakcija sa ugljen-dioksidom



Adolph W. H. Kolbe
1818-1884



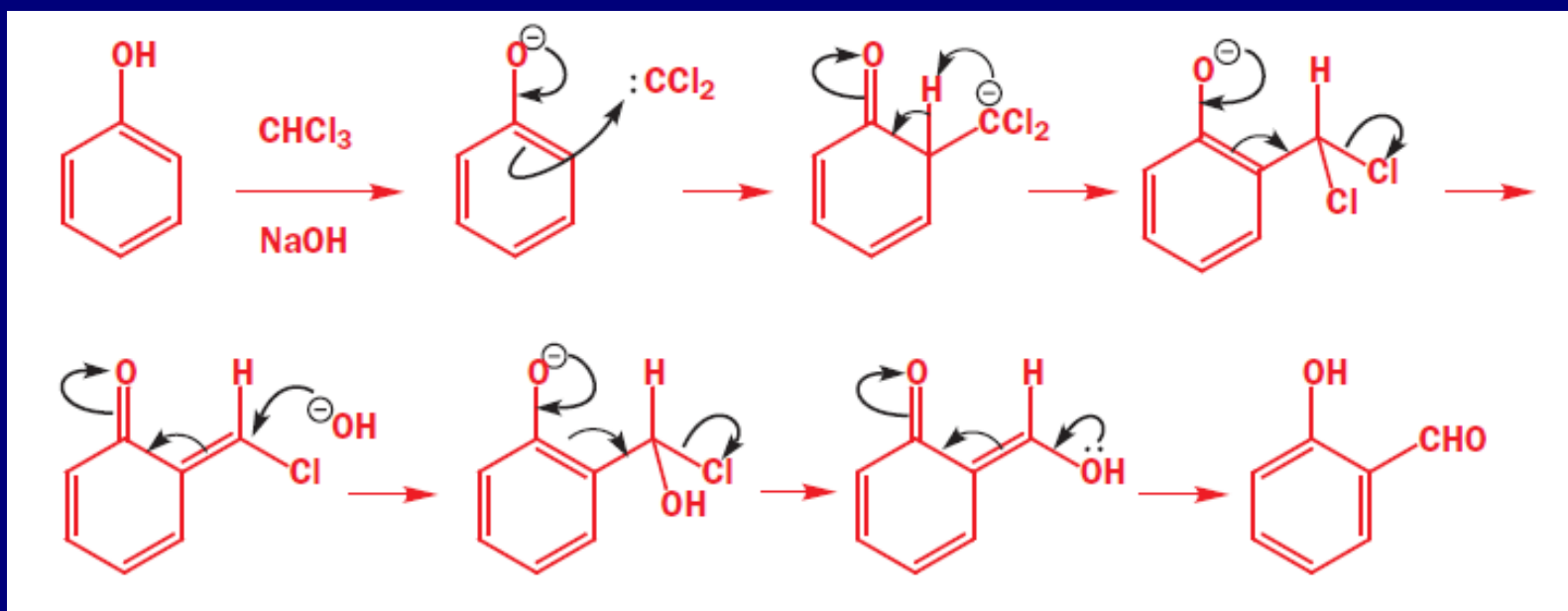
Vežba 22-18

Formulišite mehanizam Kolbe-ove reakcije. (**Pomoć:** početak ovog procesa analogan je reakciji aldolne adicije; odeljak 18-5.)

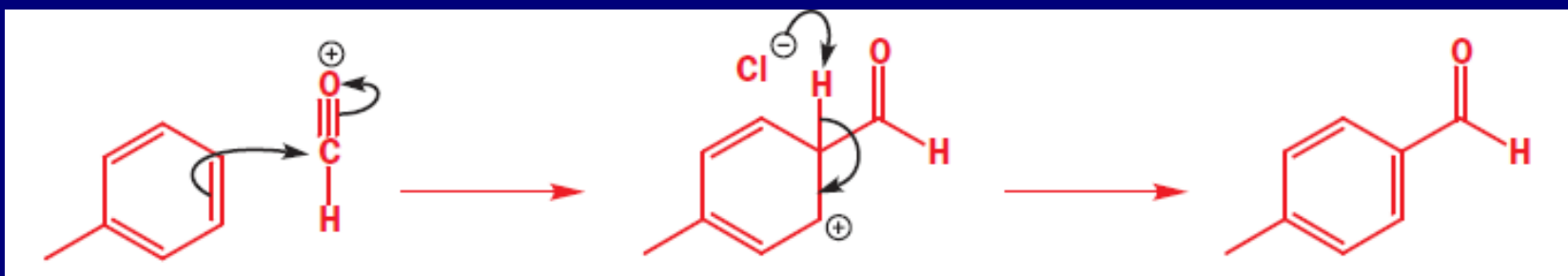
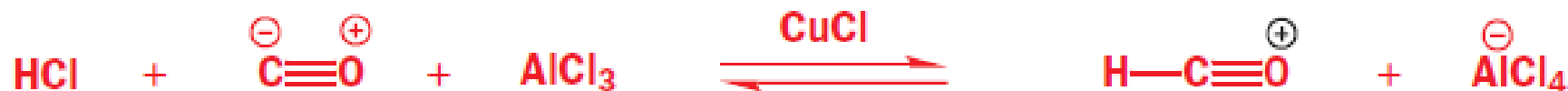
Vežba 22-19

Heksahlorofen (videti naglasak 22-1) dobija se u jednoj fazi iz 2,4,5-trihlorfenola i formaldehida u prisustvu sumporne kiseline. Kako se vrši ova reakcija? (**Pomoć:** u prvoj fazi formulišite kiselo-katalizovano hidroksimetilovanje).

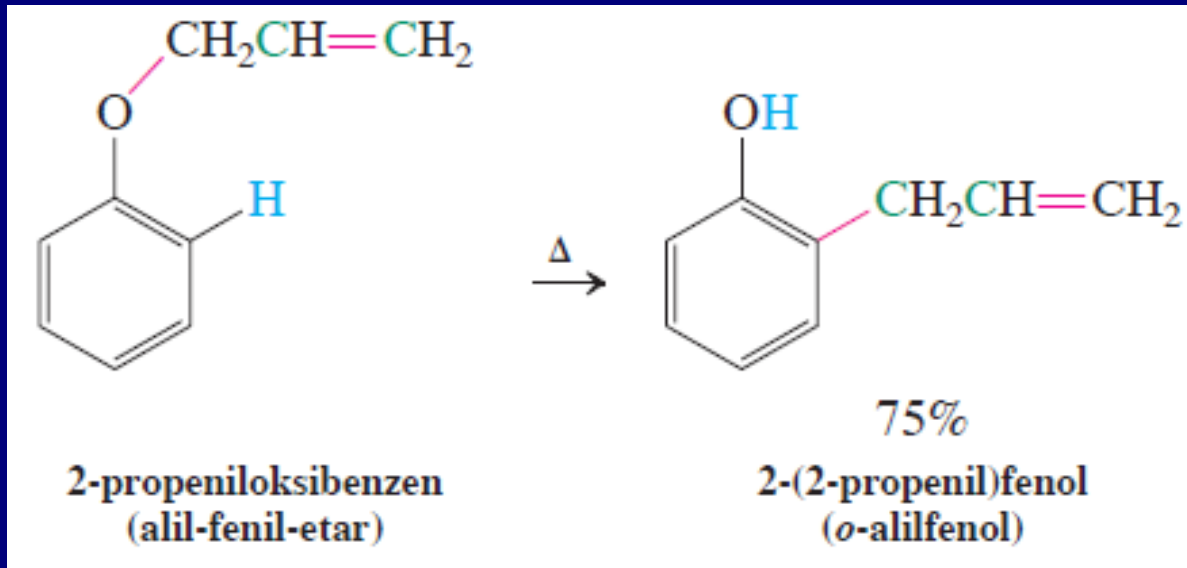
Reimar-Thiman-ovo formilovanje



Gatterman-Koch-ova reakcija

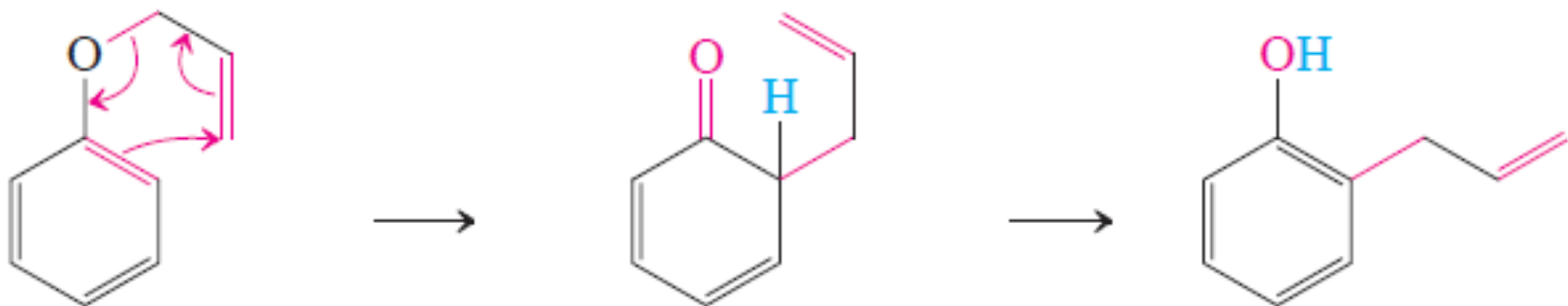


Klajzenovo (Claisen) premeštanje



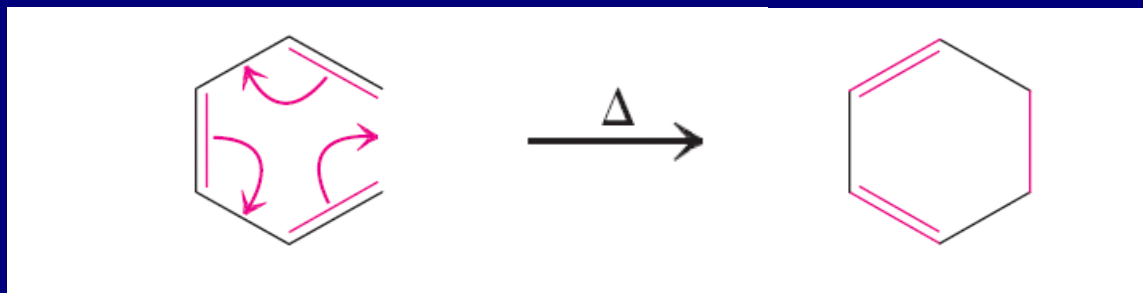
Ludwig Claisen
1851-1930

Mehanizam Claisen-ovog premeštanja

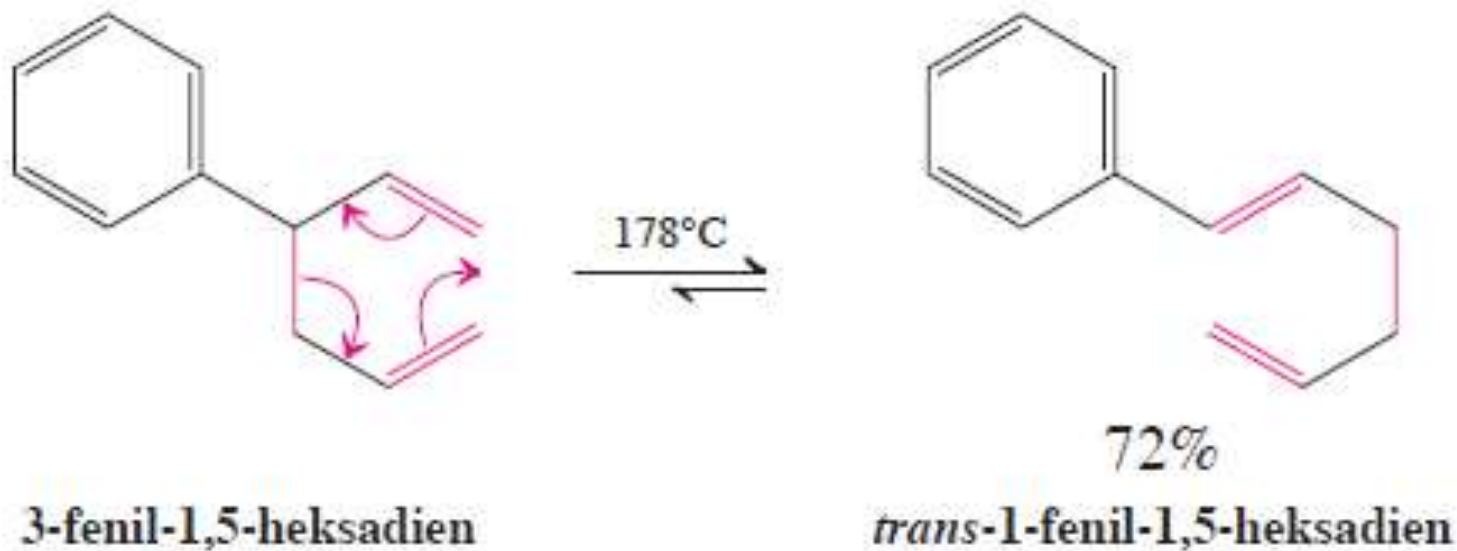


Proširenje elektrocikličnih reakcija. Kopeovo (Cope) premeštanje analogno Klajzenovom premeštanju

Kopeovo (Cope) premeštanje

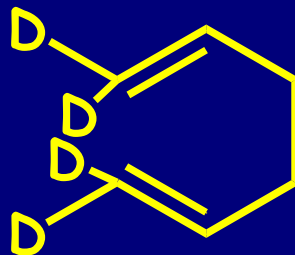
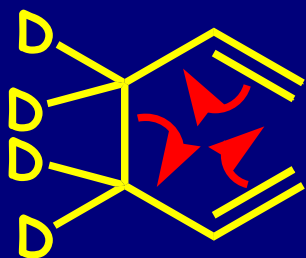


Cope-ovo premeštanje

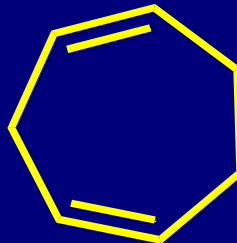
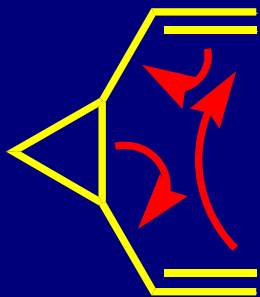


Arthur C. Cope
1909-1966

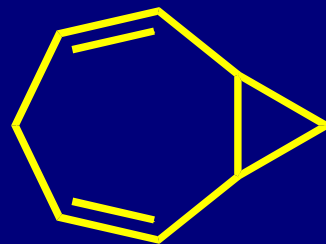
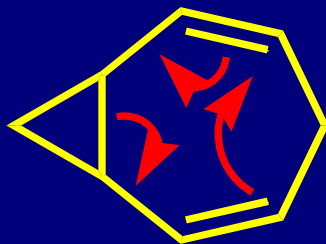
Tri vrste Cope-ovog premeštanja



Degenerisano
Cope-ovo
premeštanje

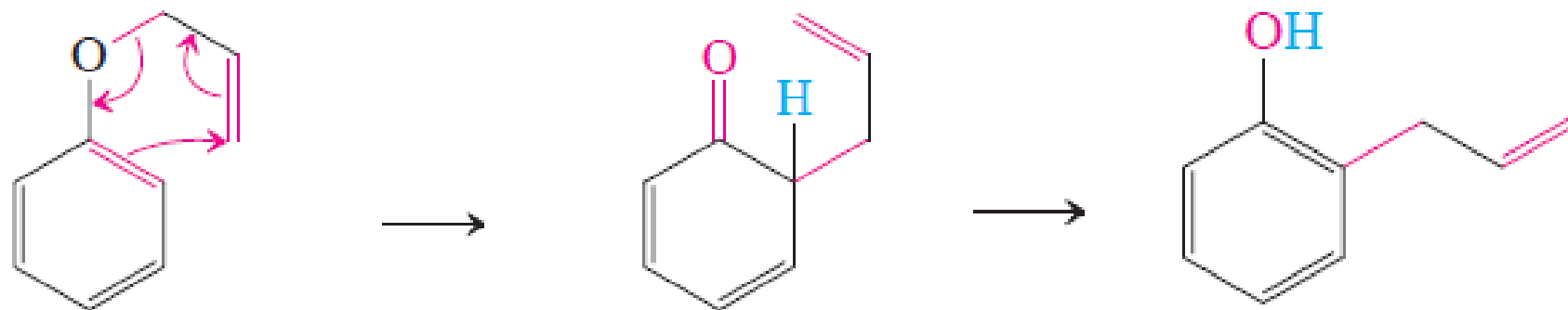
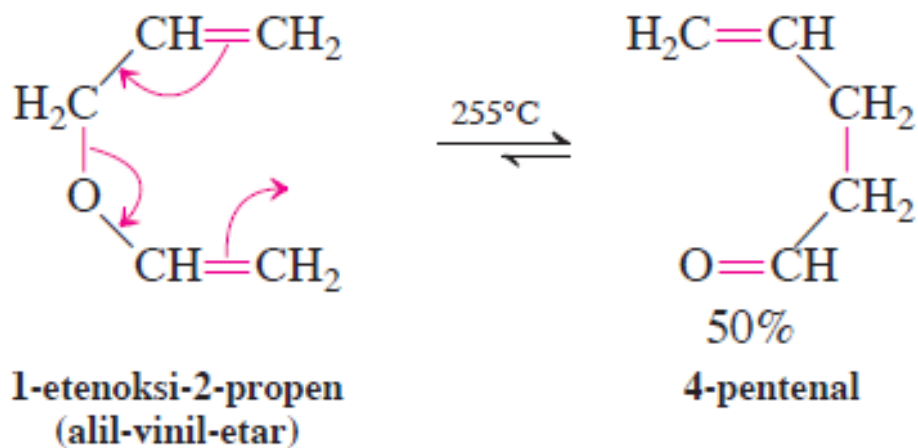


Premeštanje uz
oslobađanje napona



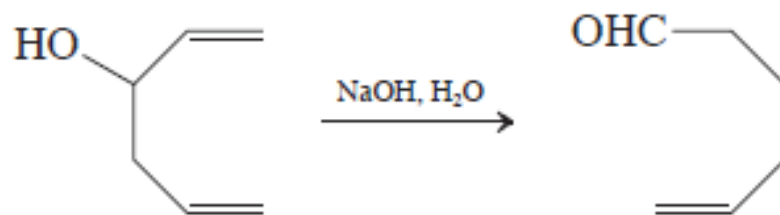
Specifično,
degenerisano

Alifatično Claisen-ovo premeštanje



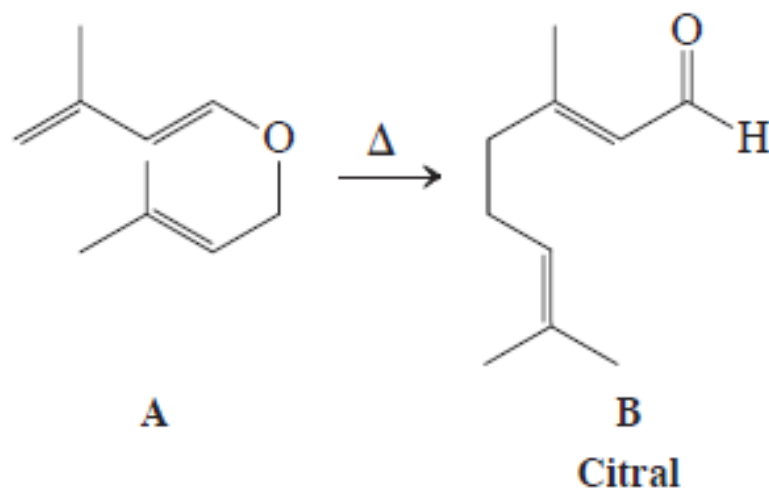
Vežba 22-20

Mehanistički objasnite navedenu transformaciju. (Pomoć: Cope-ovo premeštanje vrši se brže ako nastaje proizvod u kome je nalektrisanje delokalizovano.)



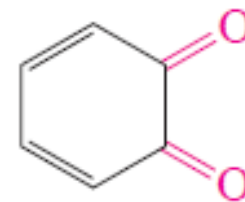
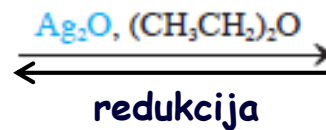
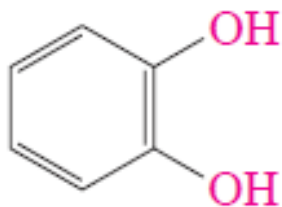
Vežba 22-21

Citral, B, sastojak je limuna i koristi se u parfimeriji (miris limuna i vrbene). Takođe, važan je intermedijer i u BASF-ovoj sintezi vitamina A (odjeljak 14-7, naglasak 18-4). Poslednja faza u sintezi citrala je zagrevanje enol-etra A. Kako ćete stići od A do B? (Pomoć: ovo je sekvenca Claisen-ovog i Cope-ovog premeštanja.)



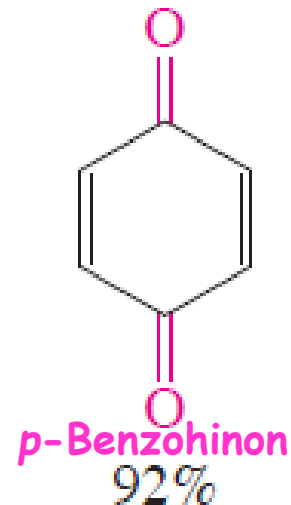
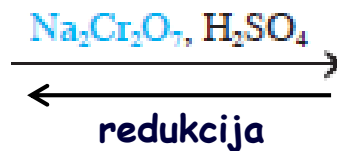
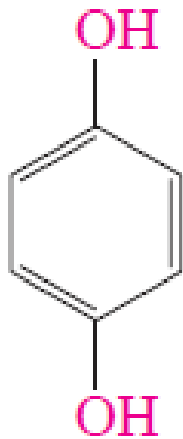
Benzendioli-Benzohinoni: Redoks par

Sinteza cikloheksadiendiona (benzohinona) oksidacijom
1,2- i 1,4-benzendiola *o*-Benzohinon

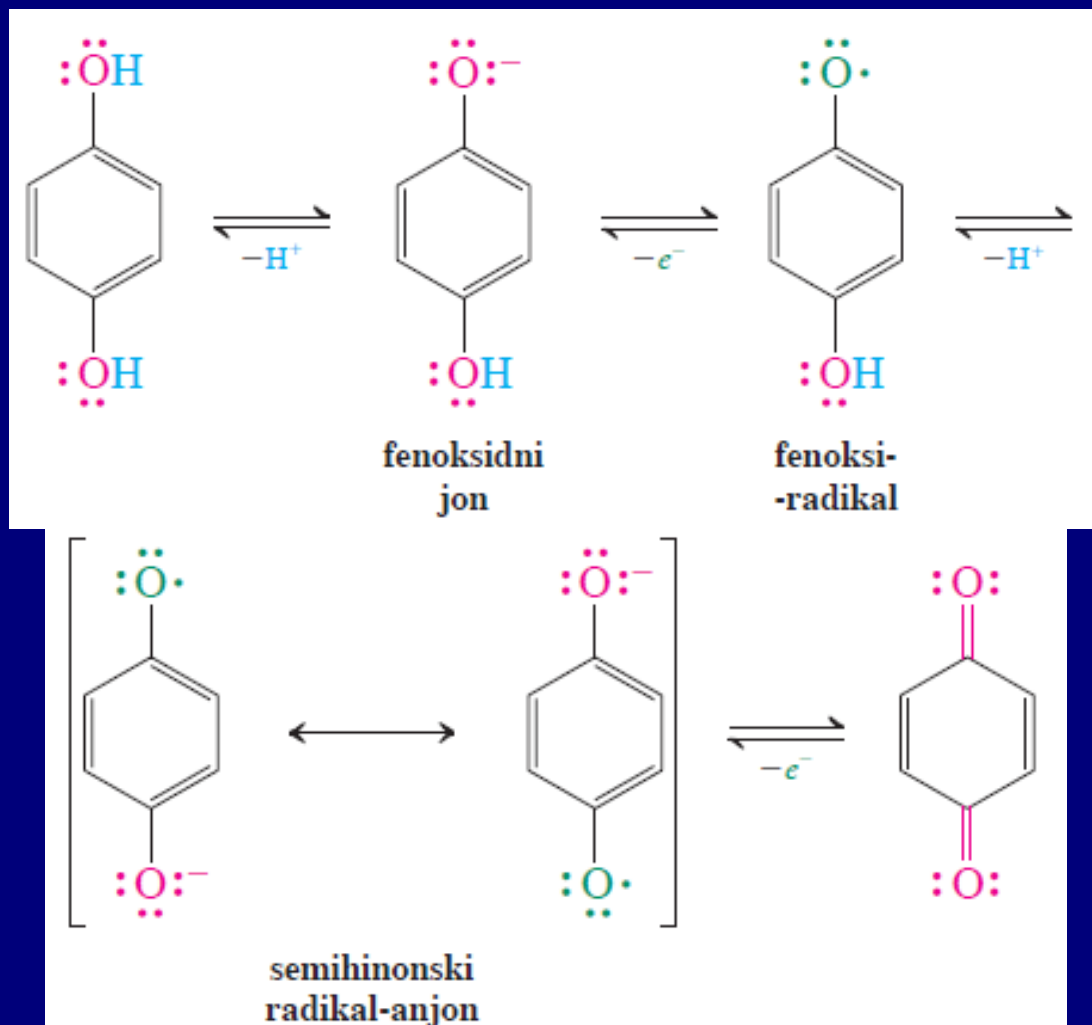


nizak prinos

(nestabilno)



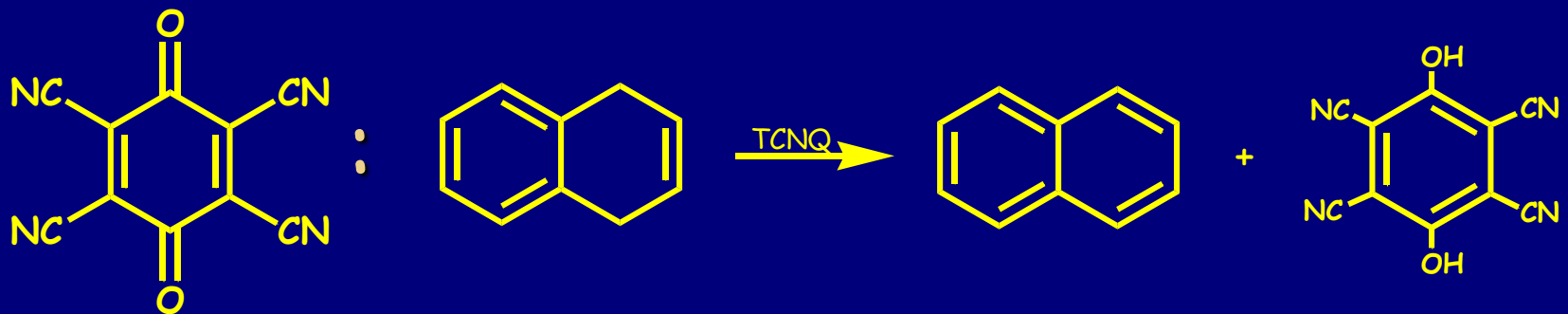
Redoks odnos između 2,5-cikloheksadien-1,4-diona i 1,4-benzendiola (*p*-benzohinon/hidrohinon)



Vežba 22-22

Napišite najmanje dve rezonancione strukture svake reakcione vrste: fenoksidnog jona, fenoksi-radikala i semihinon radikal-anjona, prikazanih na prethodnoj shemi.

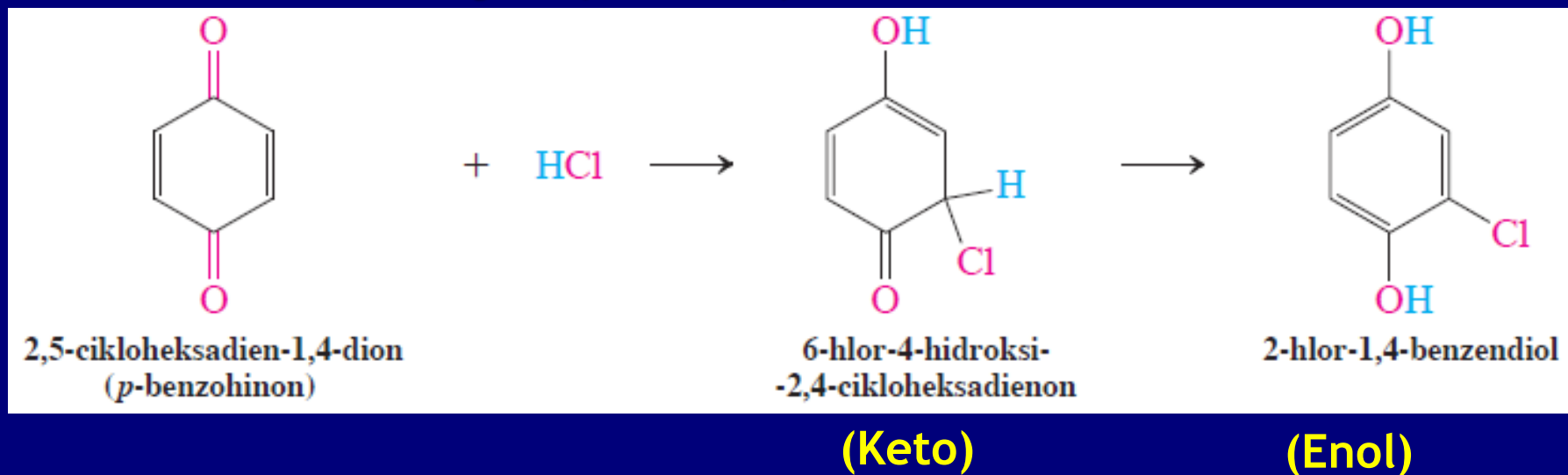
Hinoni su oksidansi, jer mogu da prime elektrone. Elektron-privlačni supstituenti na hinonu povećavaju njegovu oksidacionu moć.



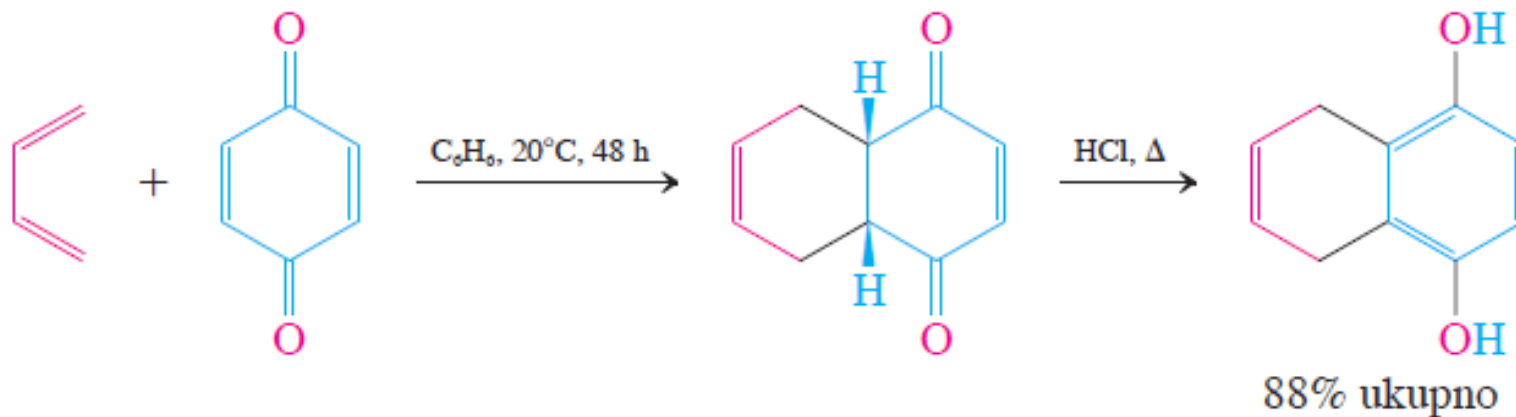
Tetracijanobenzohinon
(TCNQ)

Benzohinoni kao elektron-siromašni alkeni

1,4-adicija (enoni)

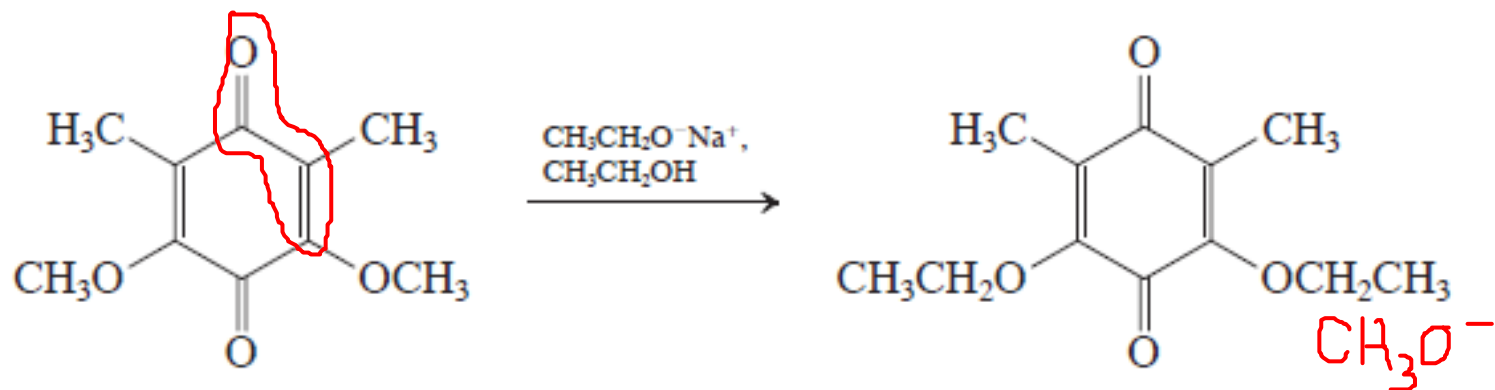


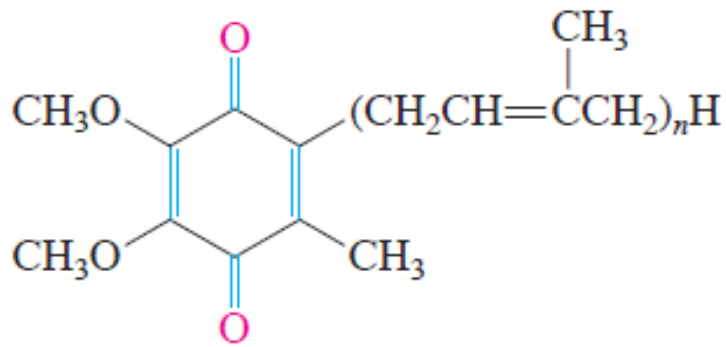
Diels-Alder-ove reakcije 2,5-cikloheksadien-1,4-diona (*p*-benzohinona)



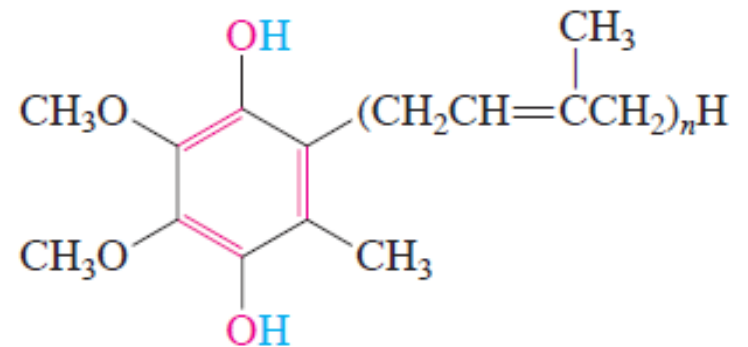
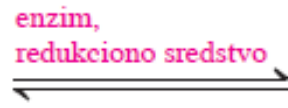
Vežba 22-23

Mehanistički objasnite navedeni rezultat. (Pomoć: podsetite se odeljka 18-9.)





ubihinoni ($n = 6, 8, 10$)
(koenzim Q)

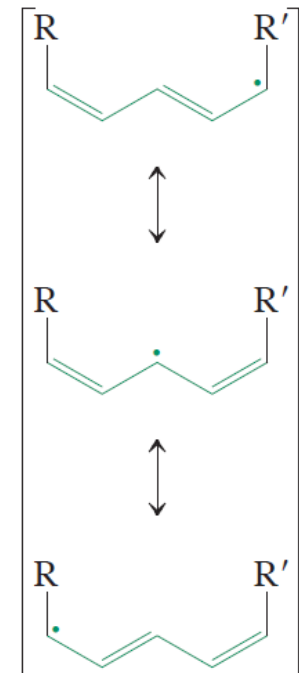
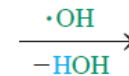
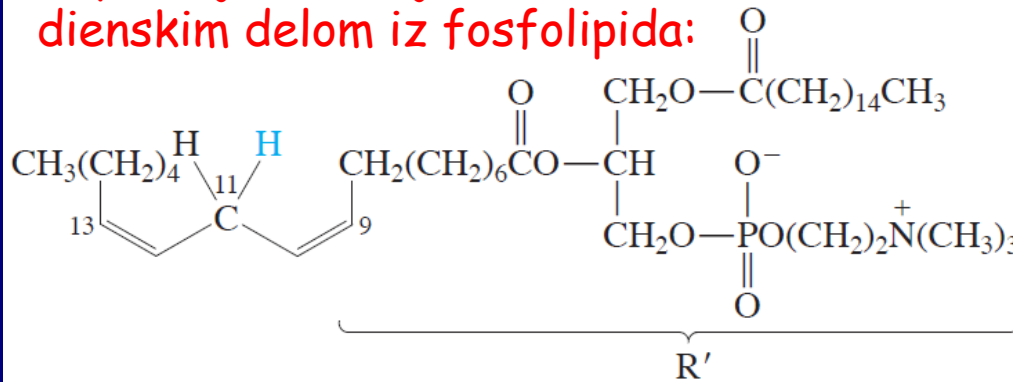


redukovani oblik koenzima Q
(redukovani Q, ili QH₂)



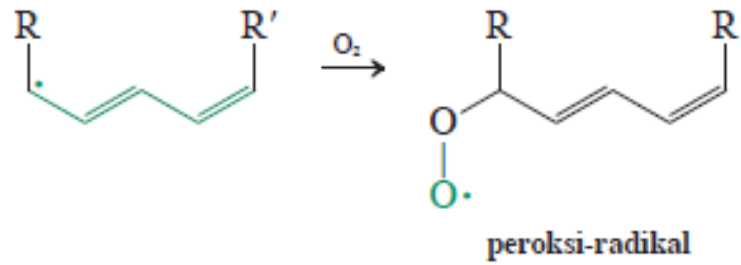
FAZA INICIRANJA

Započinje reakcijom hidroksi-radikala sa dienskim delom iz fosfolipida:

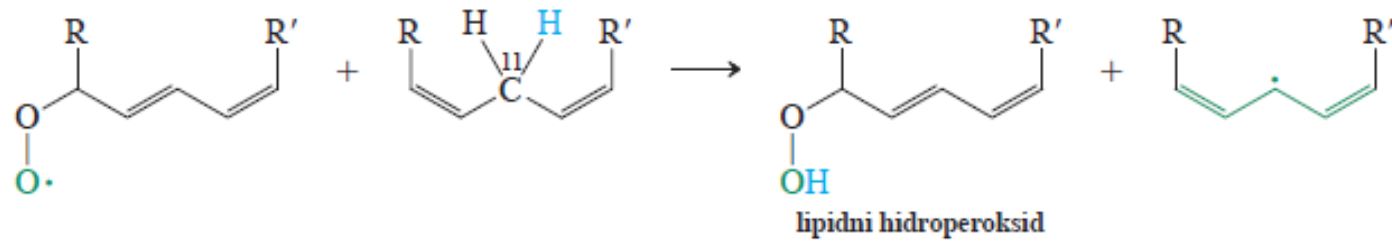


pentadienil-radikal

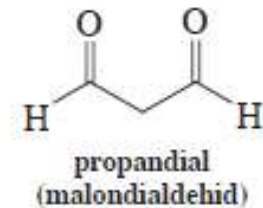
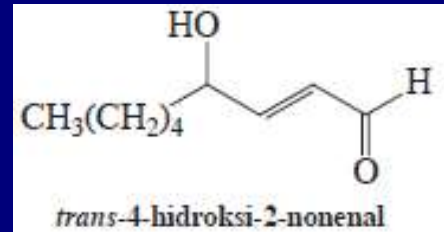
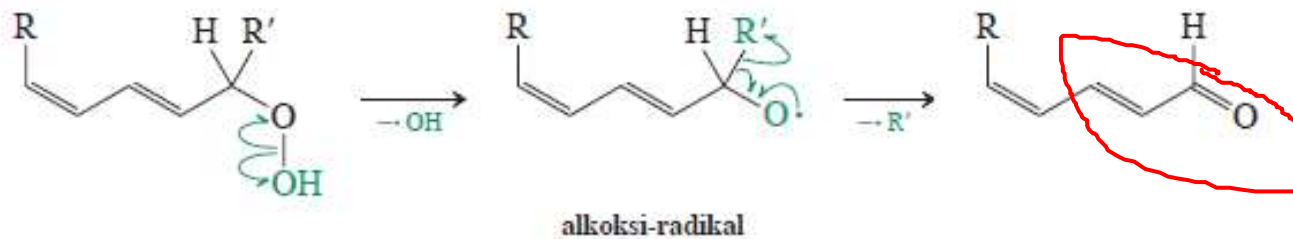
PROPAGACIONA FAZA 1



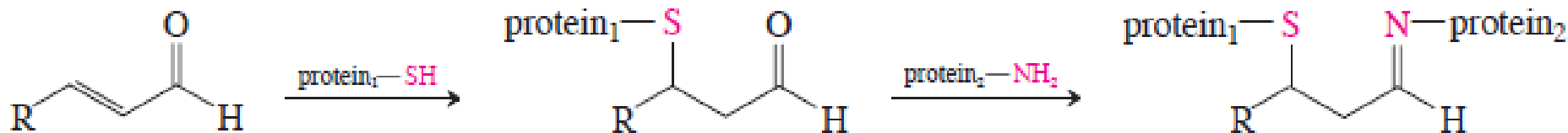
PROPAGACIONA FAZA 2.



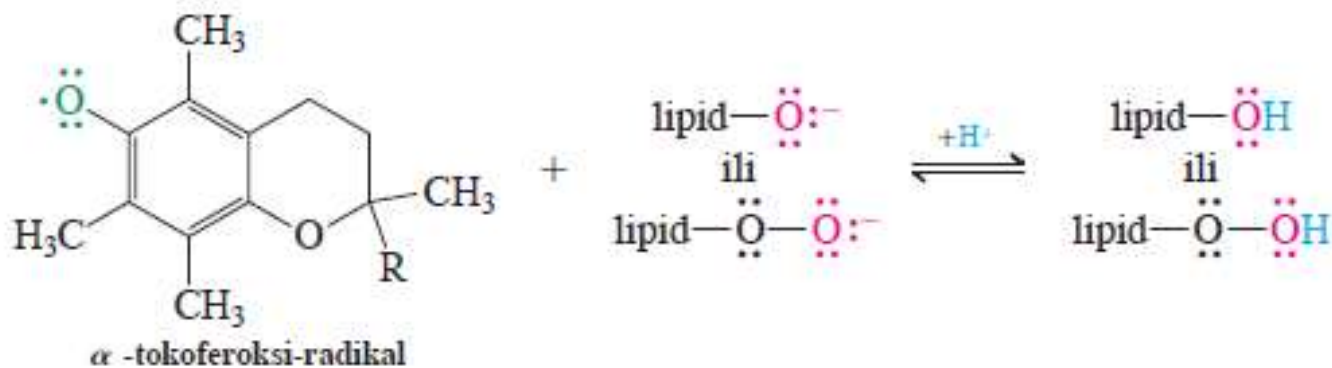
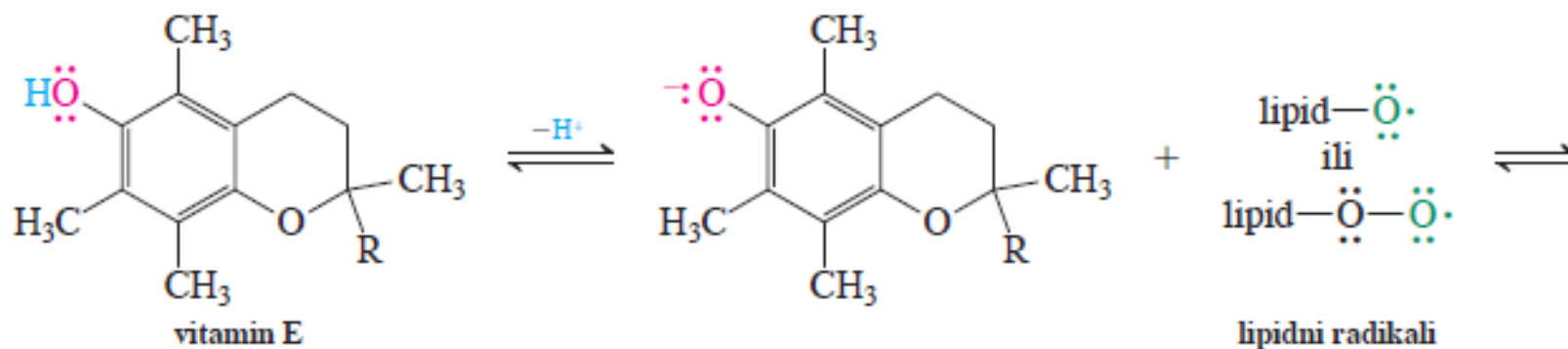
β -fragmentacija lipidnog alkoksi-radikala



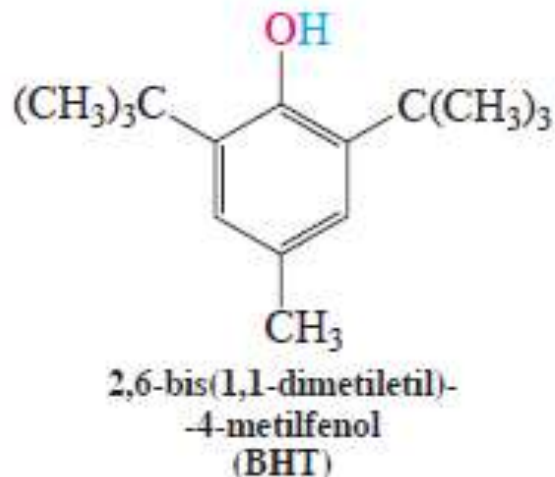
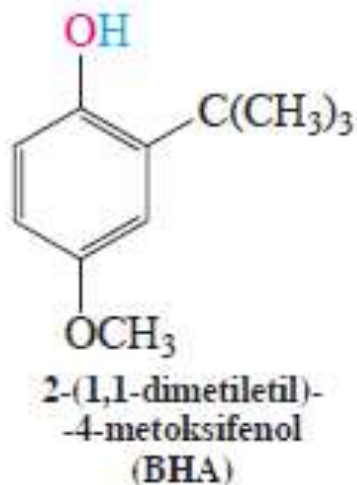
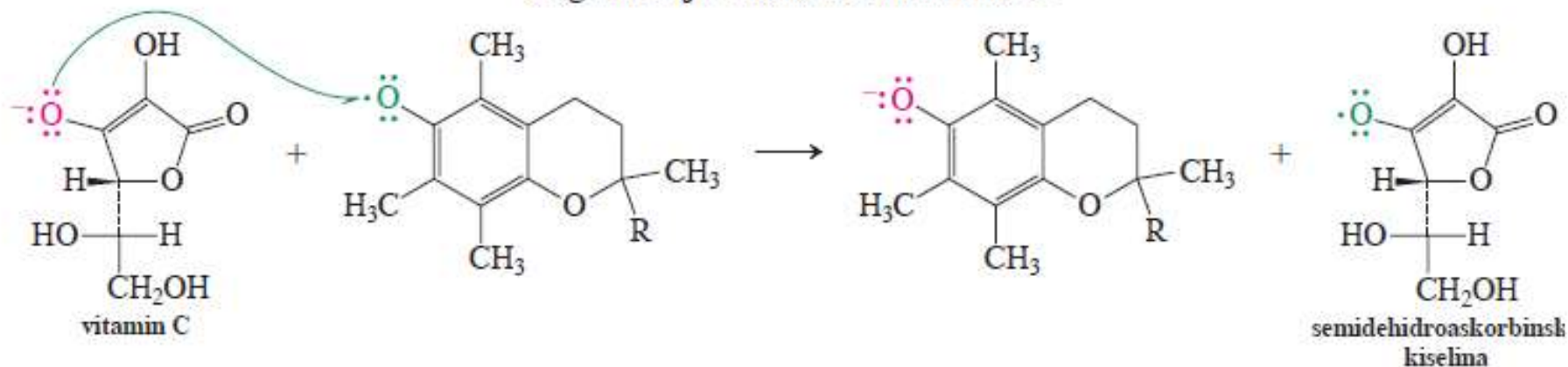
Umrežavanje proteina reakcijom sa nezasićenim aldehydima



Reakcije vitamina E sa lipidnim hidroperoksi i alkoksi-radikalima



Regeneracija vitamina E vitaminom C

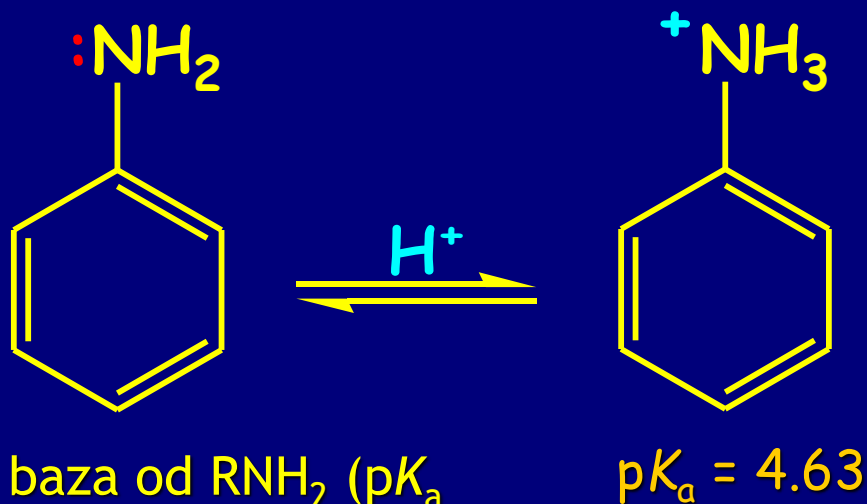


Vežba 22-24

Vitamin C je dobar antioksidans zbog toga što je njegov oksidacioni proizvod stabilizovan rezonancijom. Napišite druge rezonancione oblike ove reakcione vrste.

Arenamini

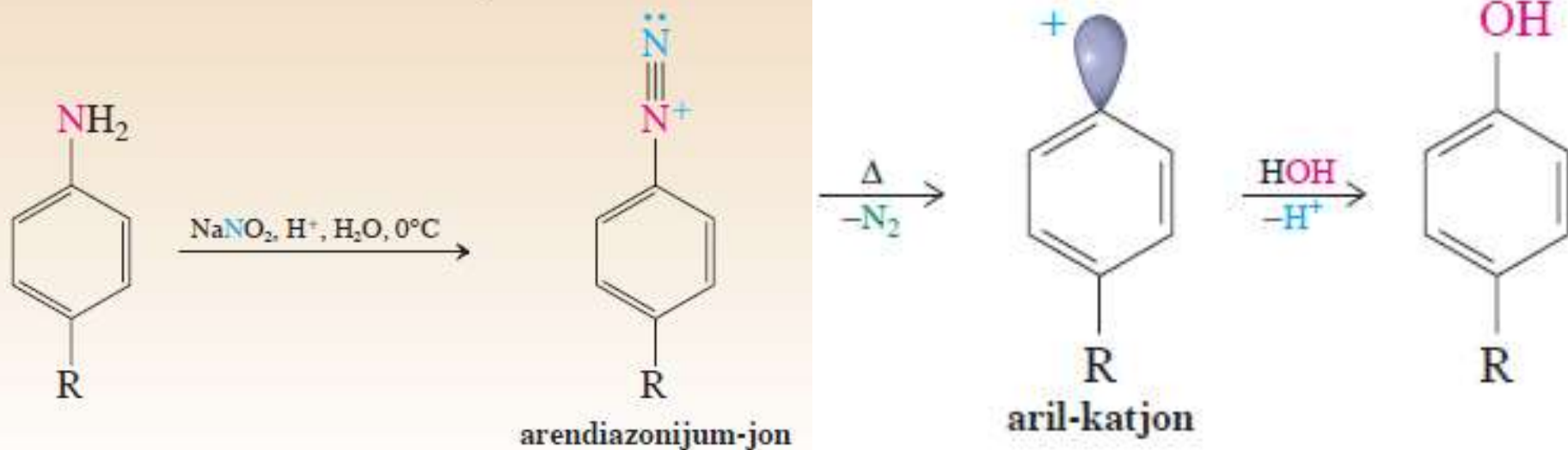
Reaguju kao amini



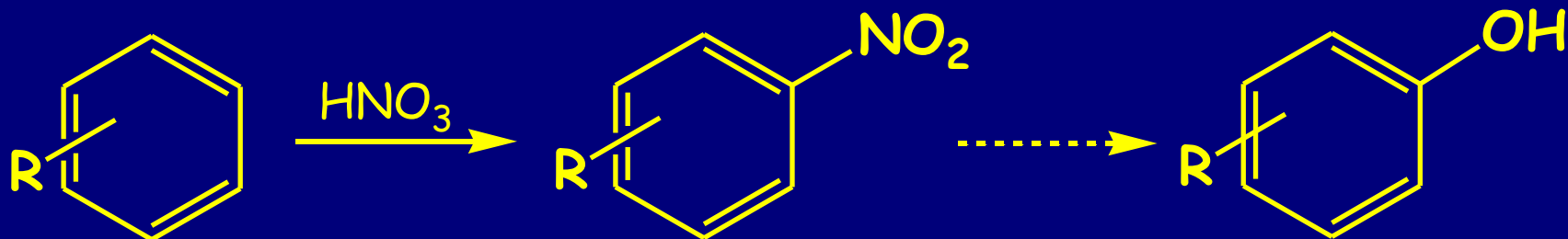
Slabija baza od RNH_2 ($pK_a = 11-12$), zbog rezonancije, slično kao što su fenoli slabije baze od alkanola

Dobijanje fenola iz arendiazonijum soli

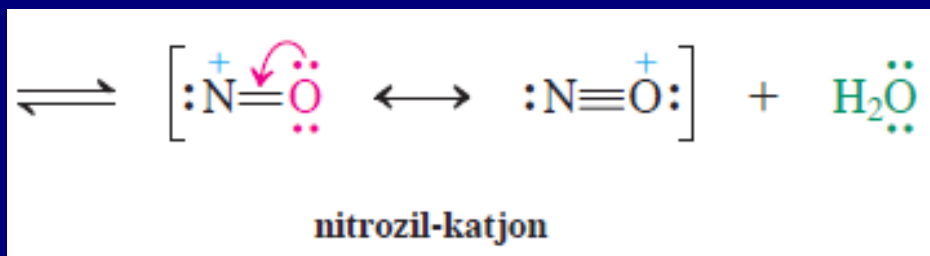
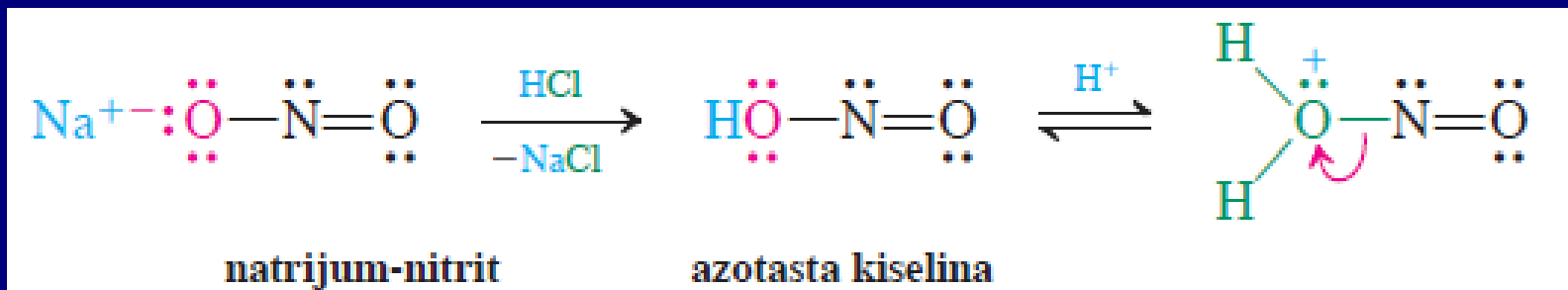
Diazotovanje



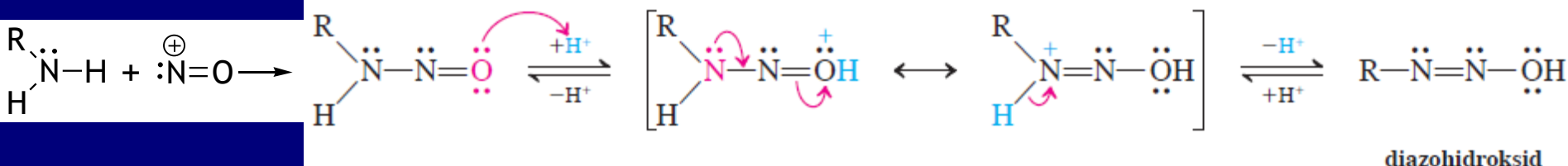
Strategija za sintezu fenola polazeći od benzena:



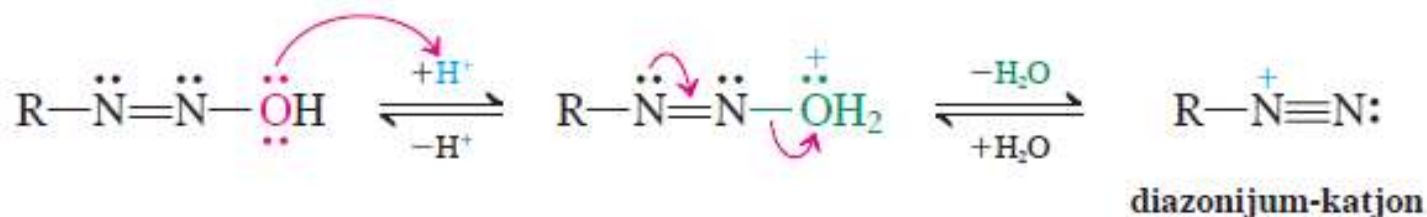
Dobijanje diazonijum soli



FAZA 1. Premeštanje u diazohidroksid

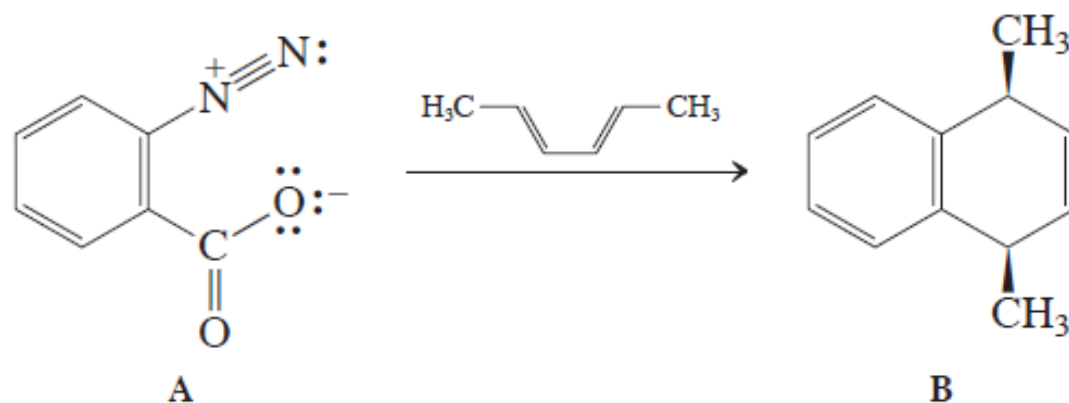


FAZA 2. Gubitak vode i nastajanje diazonijum-jona



Vežba 22-13

Orto-benzondiazonijum-karboksilat A (dobijen diazotovanjem 2-aminobenzojeve kiseline, zadatak 20-54) je eksplozivan. Zagrevanjem rastvora jedinjenja A i *trans,trans*-2,4-heksadiena, nastaje jedinjenje B. Objasnite pomoću mehanizma reakcije. (**Pomoć:** nastaju još dva gasovita proizvoda.)



Vežba 22-14

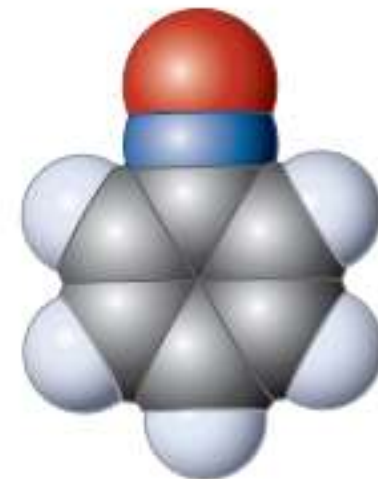
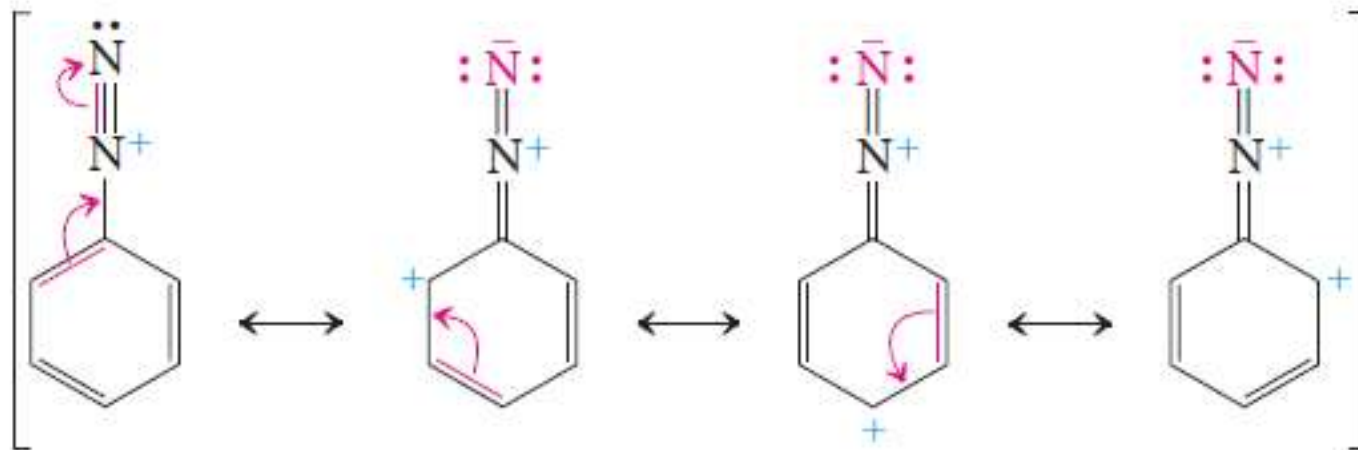
Predložite sintezu (4-fenilmetil)fenola (*p*-benzilfenola) iz benzena.

Arendiazonijum soli

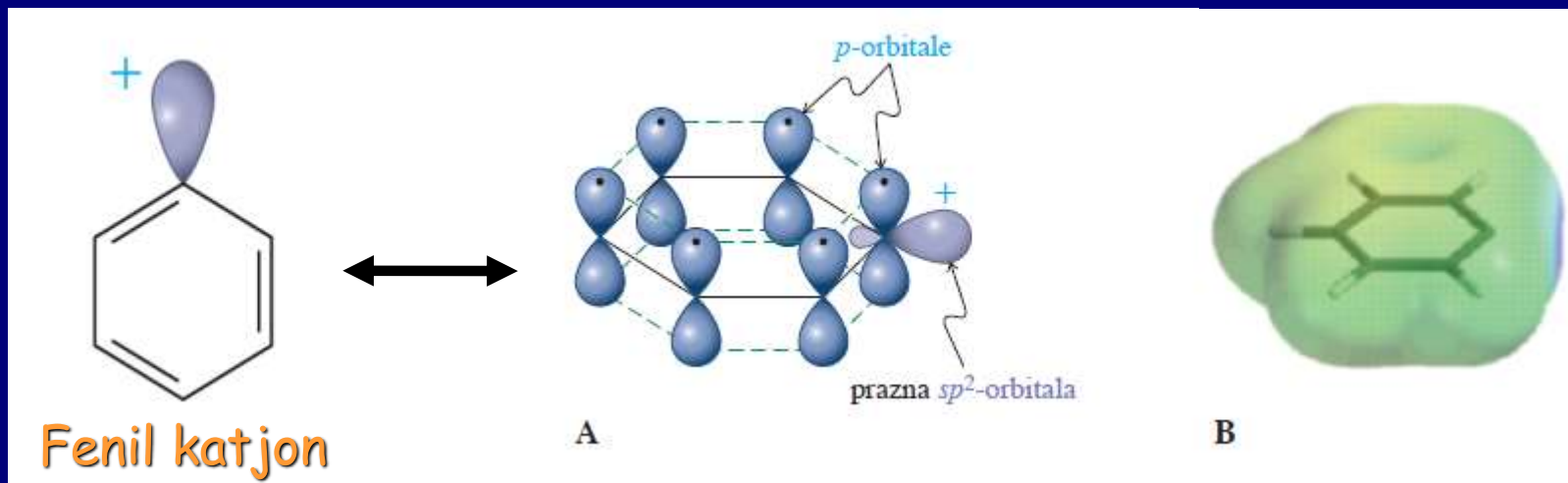


Stabilizacija rezonancijom

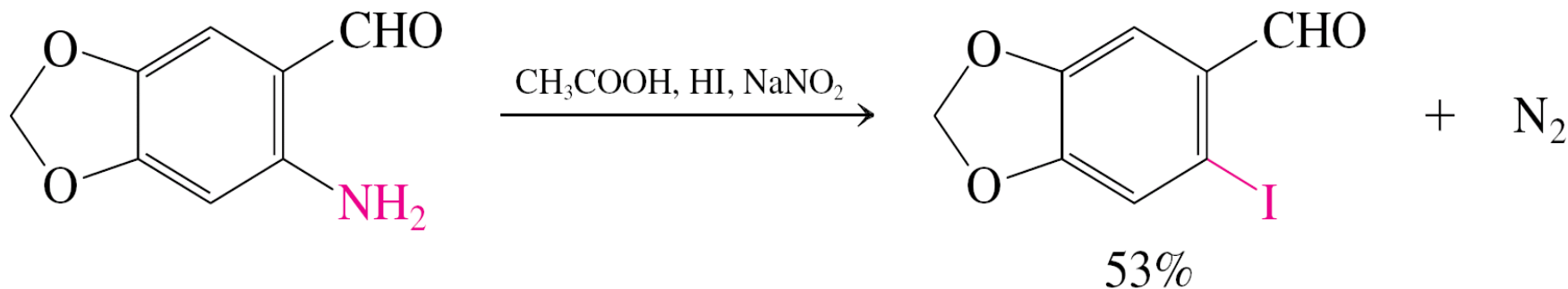
Rezonancija benzendiazonijum-katjona



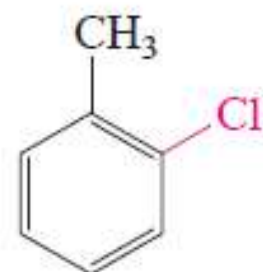
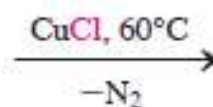
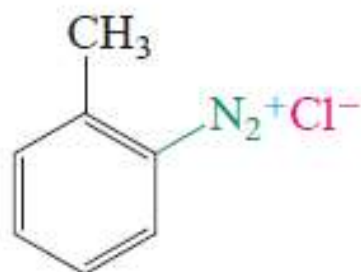
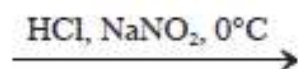
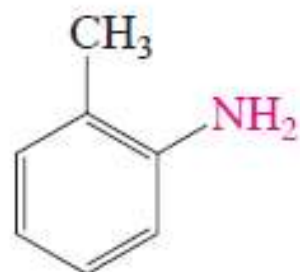
b. Eliminacijom N₂ formira se fenil-katjon



Reakcija arendiazonijum soli:

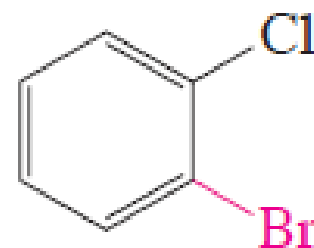
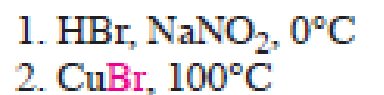
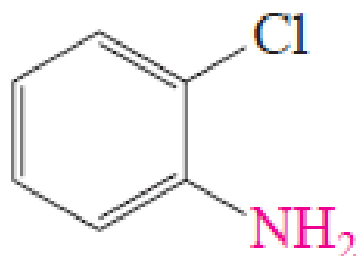


Sandmeyer-ova reakcija



2-metilbenzenamin
(*o*-metilanilin)

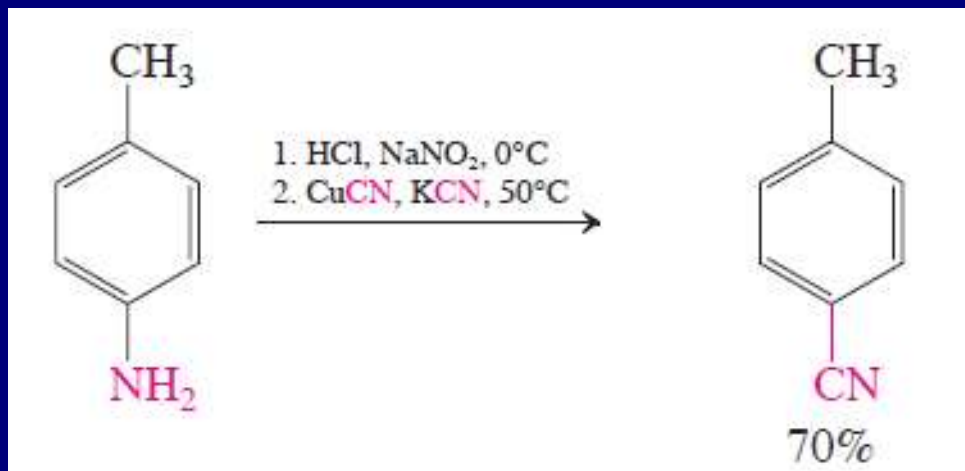
ukupno 79%
1-hlor-2-metilbenzen
(*o*-hlortoluen)



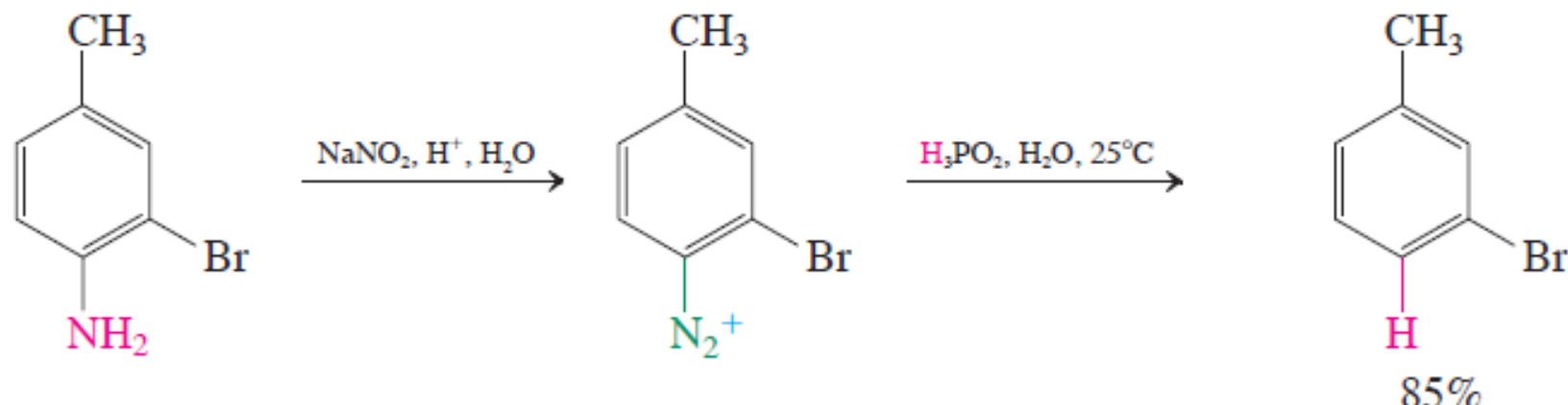
73%

2-hlorbenzenamin
(*o*-hloranilin)

1-brom-2-hlorbenzen
(*o*-bromhlorbenzen)



Reduktivno uklanjanje diazonijum-grupe

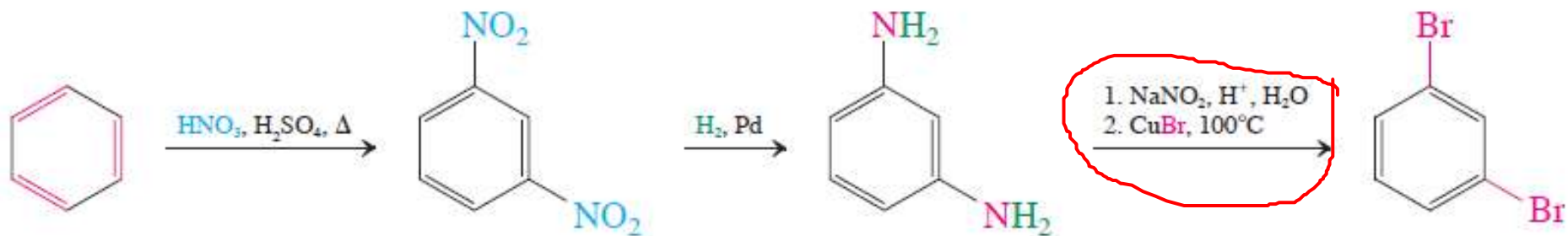


Strategija:



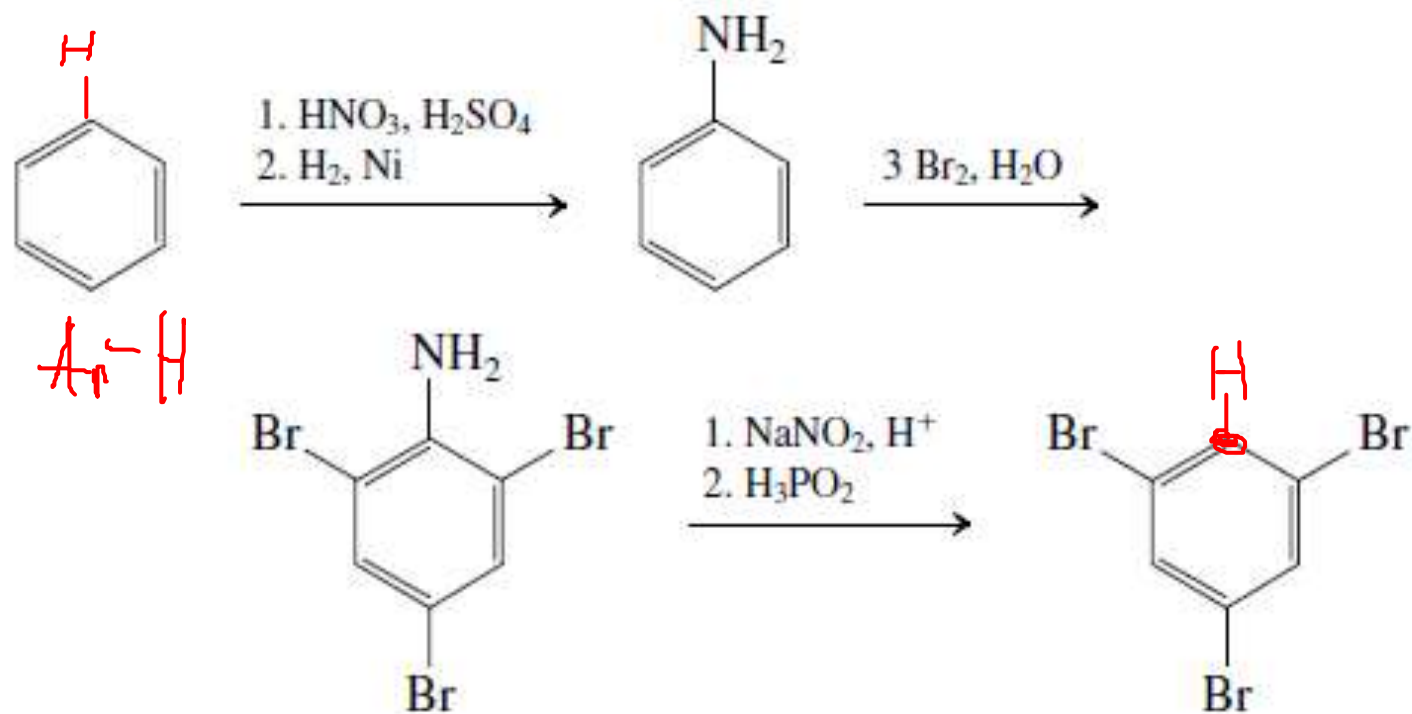
Iskoristi se amino supstituent kao aktivator za EAS, a potom se ukloni.

Sinteza 1,3-dibrombenzena preko diazonijum-soli



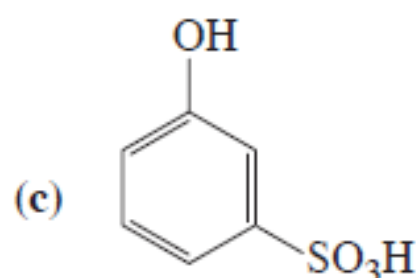
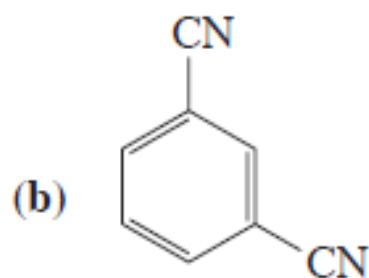
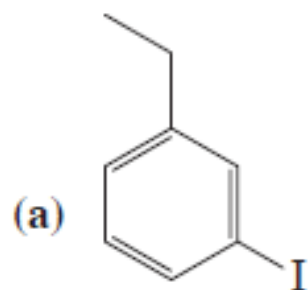
Vežba 22-26

Predložite sintezu 1,3,5-tribrombenzena iz benzena.



Vežba 22-25

Predložite sinteze sledećih jedinjenja iz benzena.



Vežba 22-27

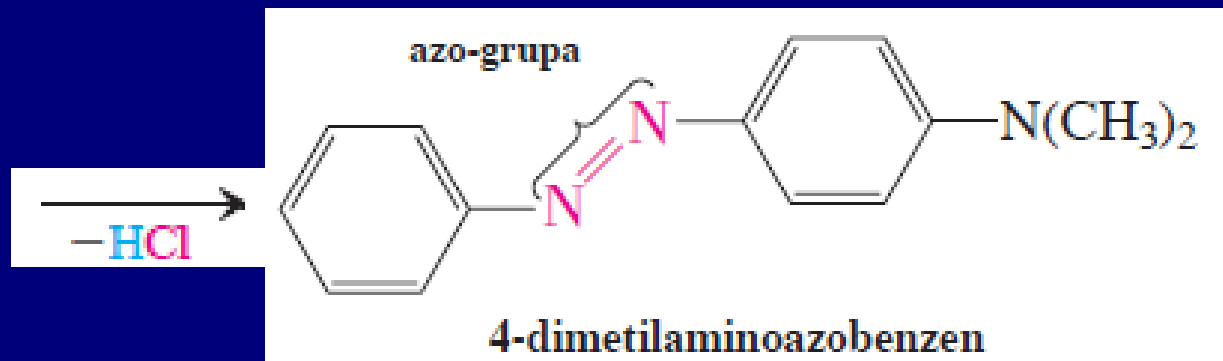
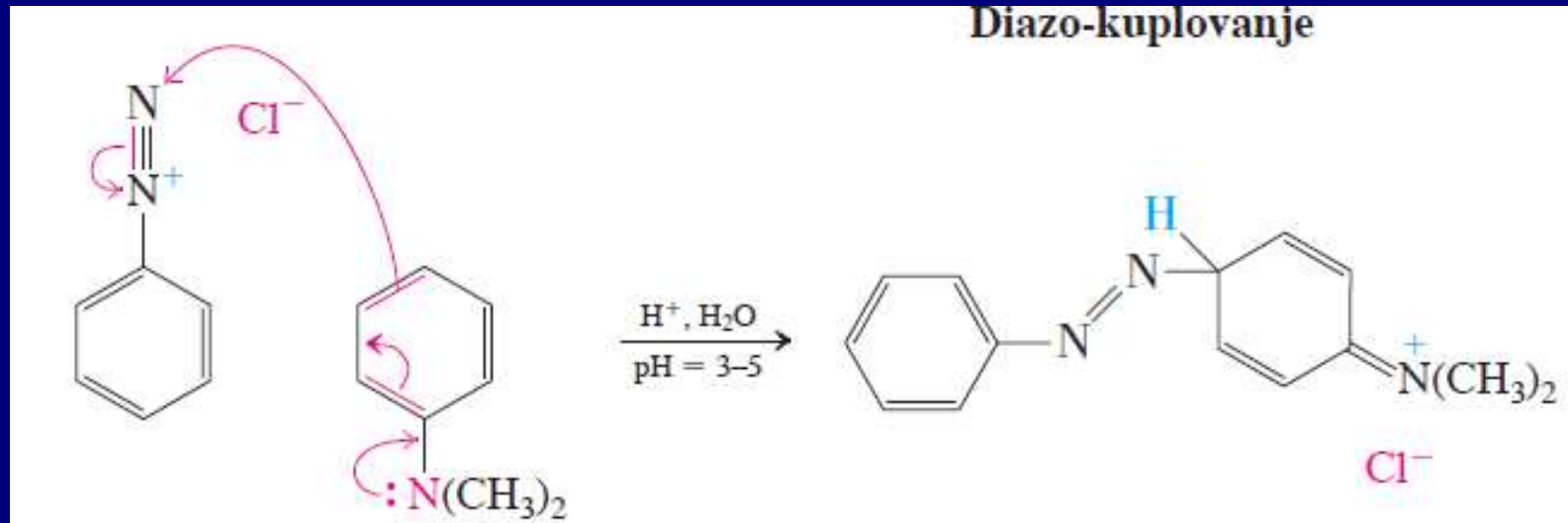
Napišite proizvode diazo-kuplovanja benzendiazonijum-hlorida sa navedenim molekulima:.

(a) metoksibenzen; (b) 1-hlor-3-metoksibenzen; (c) 1-(dimetilamino)-4-metilbenzen.

(Pomoć: diazo-kuplovanje je veoma osetljivo na sterne uticaje.)

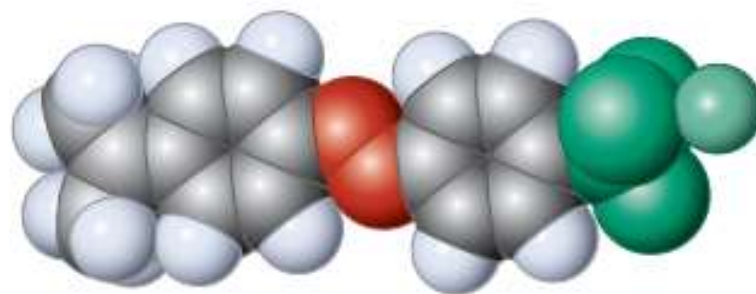
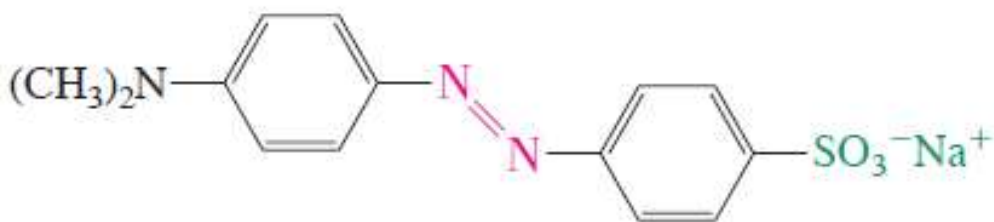
Diazokuplovanjem se dobijaju boje

Ovo je EAS sa diazonijum solima kao elektrofilima. Reakcija samo sa aktiviranim arenima (fenol ili derivati anilina). Dobijena jedinjenja su obojena ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronski prelazi): **Azo boje**



Industrijske boje sadrže $-SO_3H$ grupe koje su rastvorne u vodi. Omogućavaju vezivanje za tekstil.

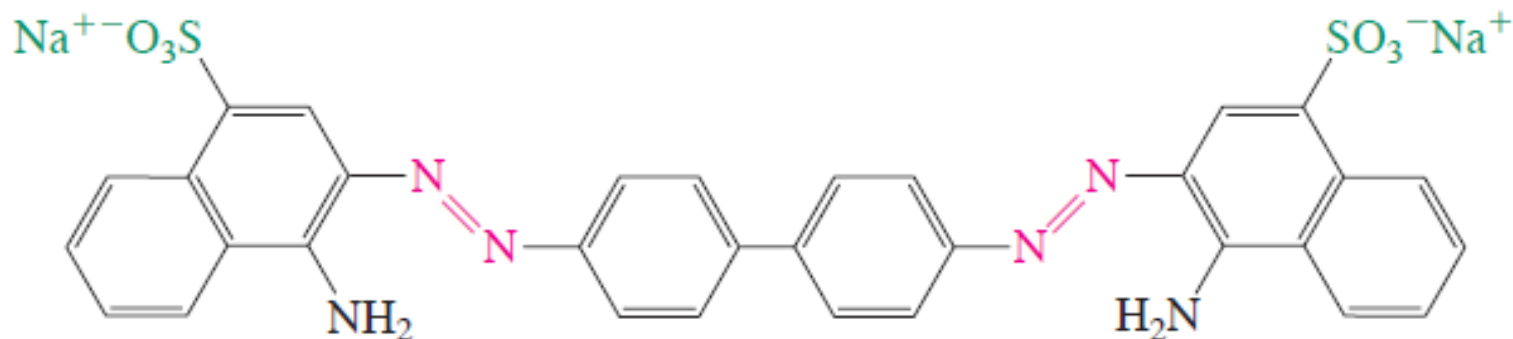
Industrijske boje



metil-oranž

pH = 3,1, crveno

pH = 4,4, žuto



kongo-crveno

pH = 3,0, plavo-ljubičasto

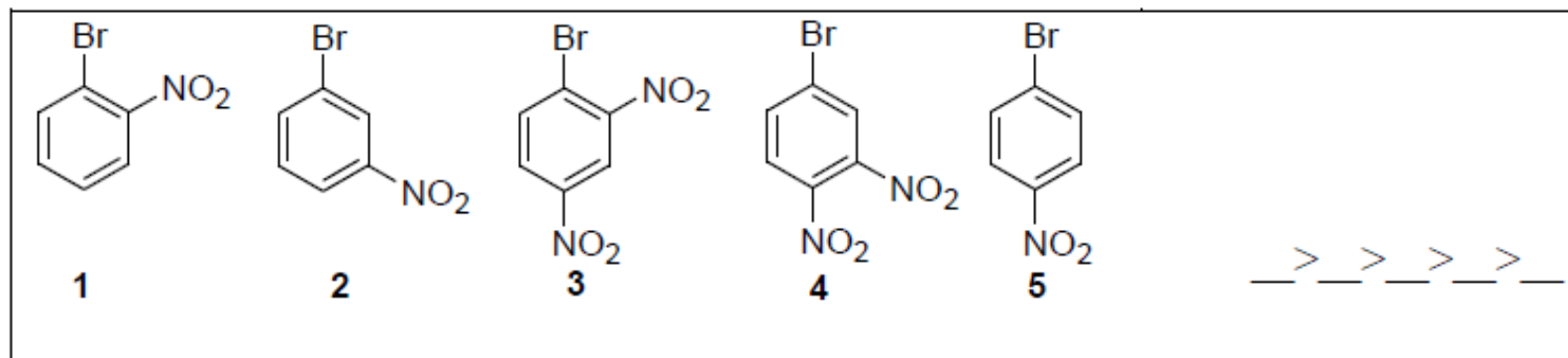
pH = 5,0, crveno



6. Reakcijom fenola i formaldehida u kiseljoj ili baznoj sredini nastaje fenol-formaldehidni kopolimer koji se zove i fenolna smola (bakelit). Prikažite mehanizam kiseljo katalizovane reakcije kojom se povezuju dve fenolne jedinice (prva faza reakcije je kiseljo katalizovano hidroksimetilovanje).

5. Prepostavite redosled relativne stabilnosti benzil-katjona dobijenih iz a) hlormetilbenzena; b) 1-(hlormetil)-4-metoksibenzena i c) 1-(hlormetil)-4-nitrobenzena. Obrazložite odgovor pomoću rezonancionih struktura.

6. Poređajte data jedinjenja prema opadajućem redosledu reaktivnosti prema vodenom rastvoru baze.

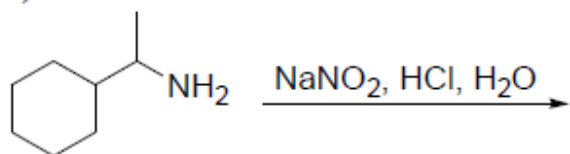


7. Osmislite sintezu 1-brom-3-hlorbenzena polazeći od benzena (prikazati strukture intermedijera). Razmislite o benzendiazonijum-solima kao korisnim intermedijerima.

c) Objasnite kiselost 2,4,6-trinitrofenola (pikrinske kiseline) $pK_a = 0,25$.

15. Aromatični i alifatični amini različito reaguju sa azotastom kiselinom. Napišite očekivani(e) proizvod(e) svake od datih reakcija:

a)

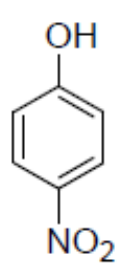


b)

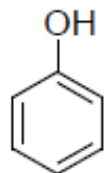


oranž I

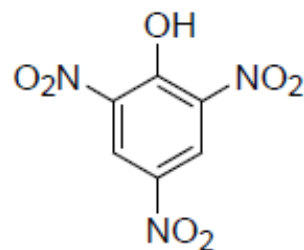
6. a) Poređajte sledeća jedinjenja po redosledu opadajuće kiselosti:



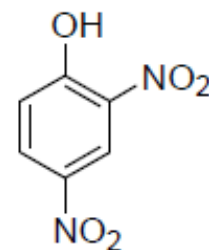
A



B



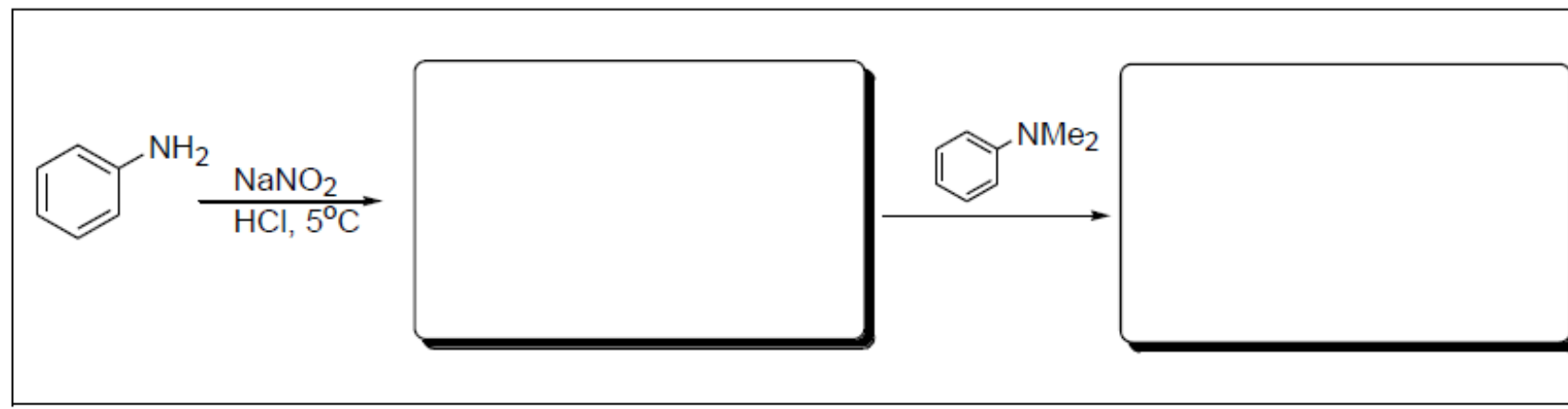
C



D

> > > >

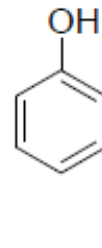
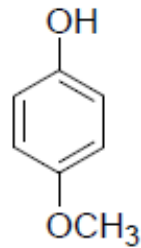
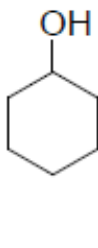
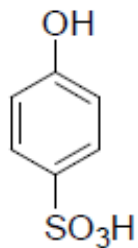
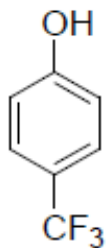
14. Aromatični i alifatični amini različito reaguju sa azotastom kiselinom. Proizvodi reakcija aromatičnih amina i azotaste kiseline koriste se za diazokuplovanje i dobijanje azo boja. Pred vama je nepotpuna sinteza 4-dimetilaminoazobenzena. U prazna polja upišite strukture koje nedostaju.



5. Reakcijom fenola i formaldehida u kiselj ili baznoj sredini nastaje fenol-formaldehidni kopolimer koji se zove i fenolna smola (bakelit). Prikažite mehanizam kiselj katalizovane reakcije kojom se povezuju dve fenolne jedinice i formaldehid (prva faza reakcije je kiselj katalizovano hidroksimetilovanje).

14. Poređajte sledeća jedinjenja:

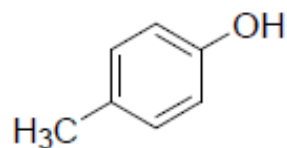
a) Poređajte sledeća jedinjenja po redosledu opadajuće kiselosti:



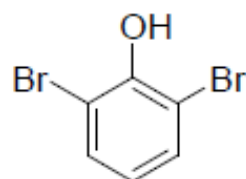
— > — > — > — > —

5. Osmislite sintezu zadatih fenola. Svaku sintezu započnite polazeći od benzena ili monosupstituisanog derivata benzena.

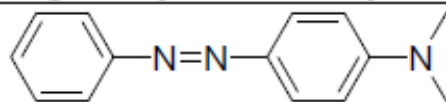
a)



b)

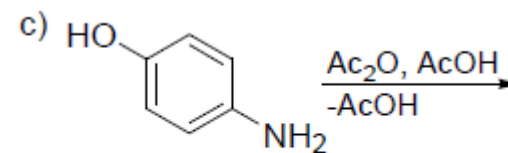
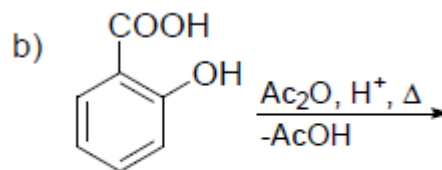
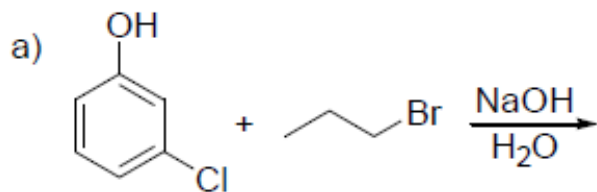


10. Napišite mehanizam dobijanja 4-dimetilaminoazobenzena polazeći iz N, N-dimetilanilina i odgovarajuće diazonijum soli.



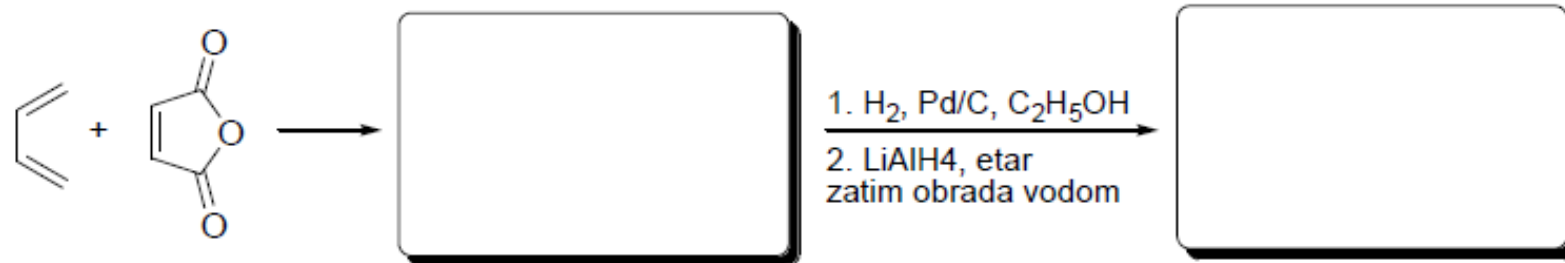
4-dimetilaminoazobenzen

8. Prikažite strukture proizvoda koji nastaju u sledećim reakcijama:

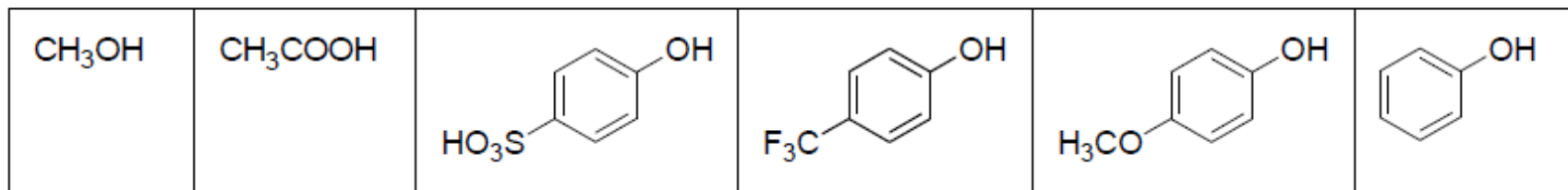


d) objasnite selektivnost reakcije pod (c)

9. Cope-ovo premeštanje se primenjuje u reakcionoj sekvenci povećavanja prstena organskih jedinjenja. Prikažite strukture intermedijera u datoj shemi u kojoj je predstavljena sinteza desetočlanog prstena.

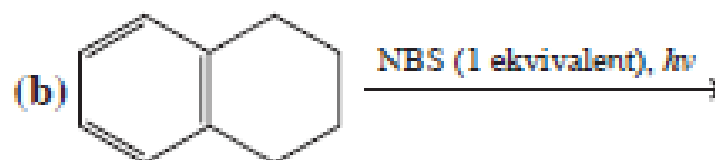
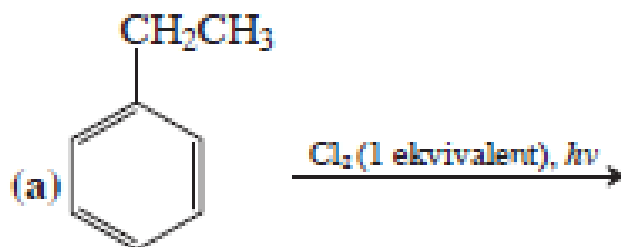


9. Poređajte data jedinjenja prema opadajućoj kiselosti:



Zadaci

30. Napišite glavni očekivani proizvod (glavne očekivane proizvode) svih navedenih reakcija.



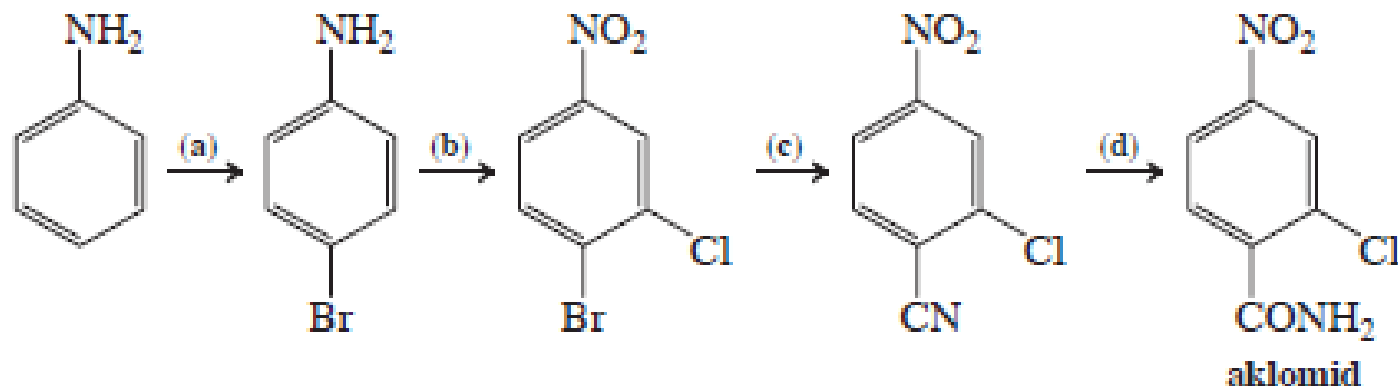
31. Predstavite mehanizam reakcije koja je opisana u zadatku 30(b).

32. Predložite sinteze svakog od datih jedinjenja polazeći uvek od etilbenzena: (a) (1-hloretil)benzen; (b) 2-fenilpropanska kiselina; (c) 2-feniletanol; (d) 2-feniloksaciklopropan.

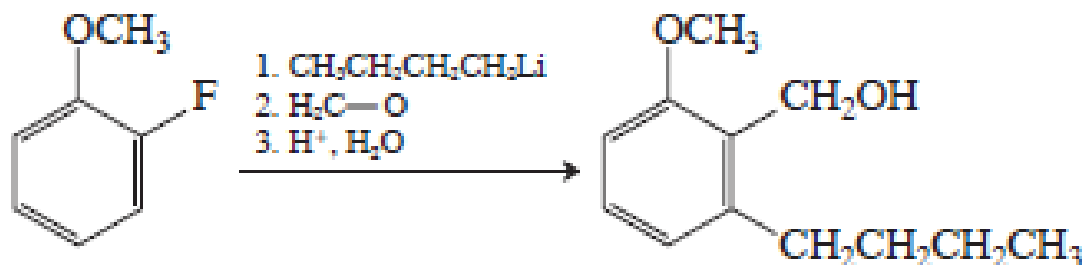
33. Pretpostavite redosled relativne stabilnosti tri benzil-katjona dobijenih iz: hlormetilbenzena (benzil-hlorida); 1-(hlormetil)-4-metoksibenzena (4-metoksibenzil-hlorida) i 1-(hlormetil)-4-nitrobenzena (4-nitrobenzil-hlorida) i obrazložite odgovor pomoću rezonancionih struktura.

34. Pomoću odgovarajućih rezonancionih struktura, objasnite zašto je nepovoljno vezi vanje halogenog atoma u para-položaj fenilmetil- (benzil-) radikala u odnosu na benzilni položaj.

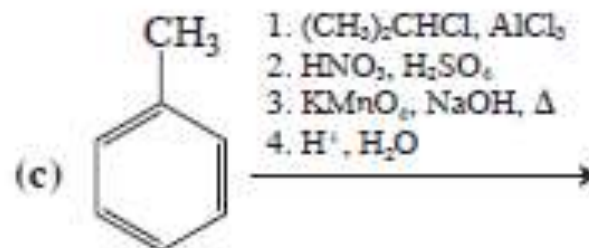
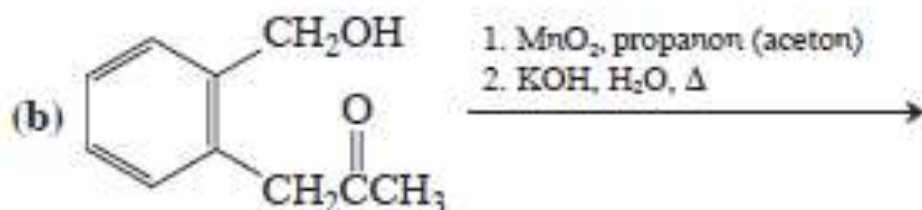
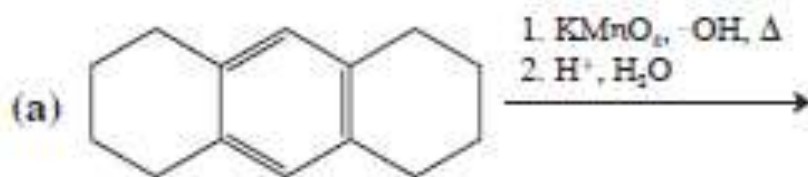
41. Polazeći od benzenamina, predložite sintezu aklomida, sredstva kojim se leče neke retke fungalne infekcije i infekcije protozoama u veterini. Za opštu informaciju, navedeno je nekoliko intermedijera. Popunite prazna mesta; svako zahteva tri sukcesivne reakcije. (Pomoć: podsetite se oksidacija amino- u nitroarene, odeljak 16-5.)



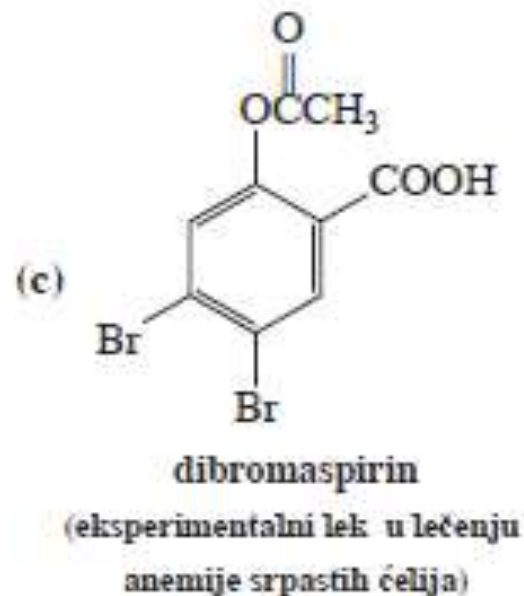
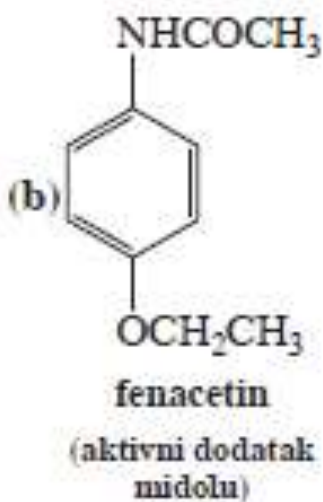
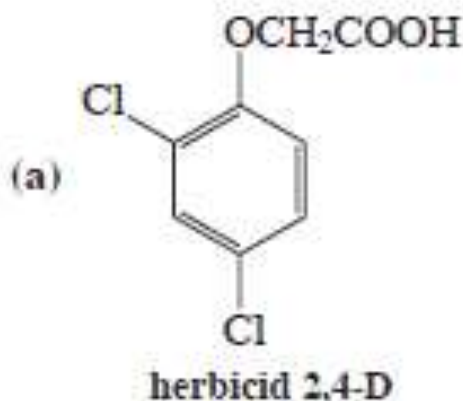
42. Objasnite mehanizam navedene sintetičke transformacije. (Pomoć: neophodno je uzeti dva ekvivalenta butillitijuma.)



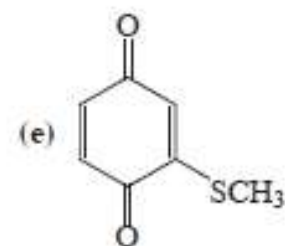
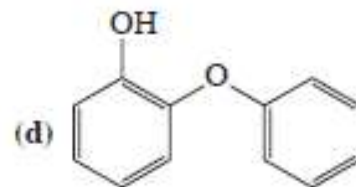
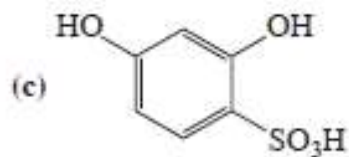
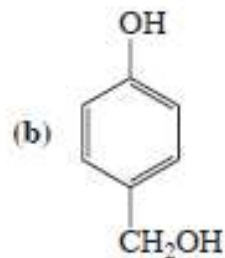
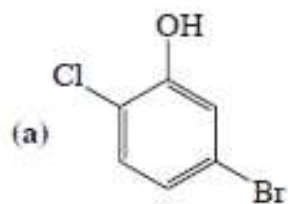
45. Napišite glavni očekivani proizvod (glavne očekivane proizvode) datih reakcija ili niza reakcija.



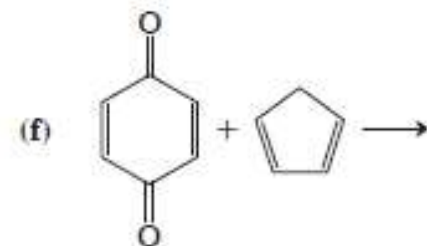
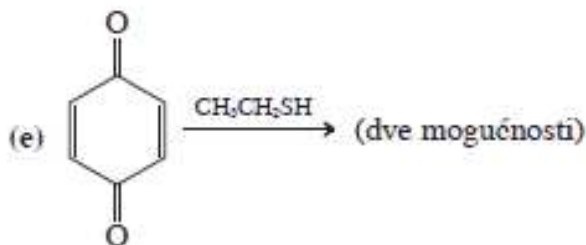
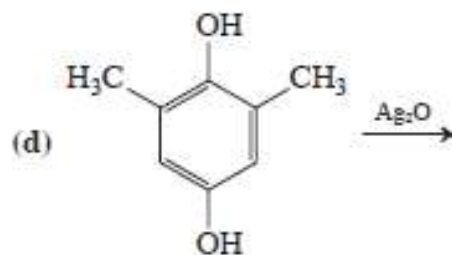
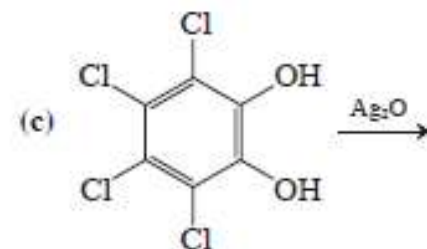
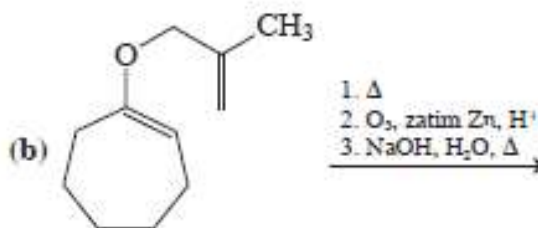
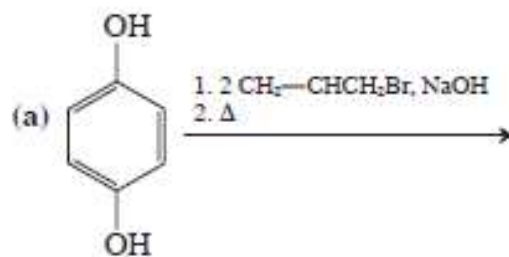
48. Polazeći od benzena, predložite sinteze datih derivata fenola.



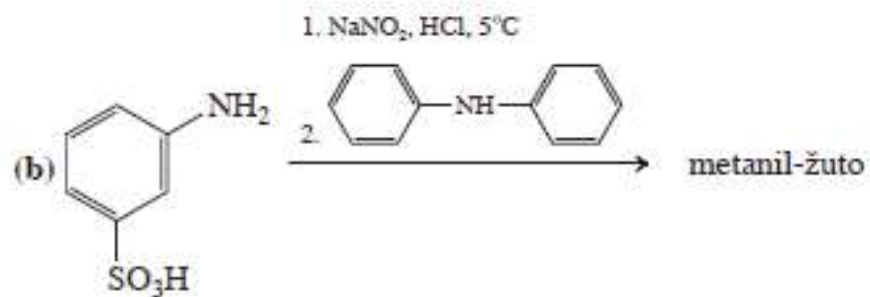
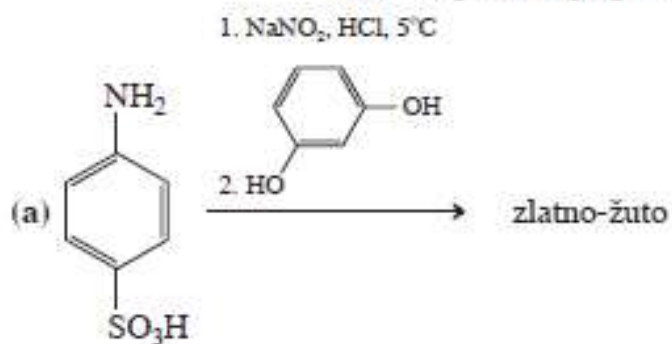
49. Imenujte sva ova jedinjenja:



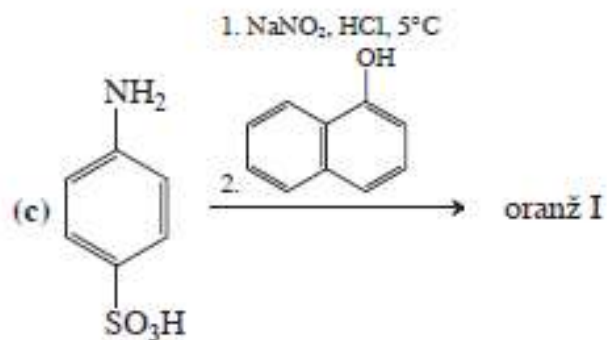
50. Napišite očekivani proizvod (očekivane proizvode) svake od datih reakcija ili reakcionih sekvenci.



58. Napišite najlogičnije strukture proizvoda dobijenih u datim reakcionim sekvencama.



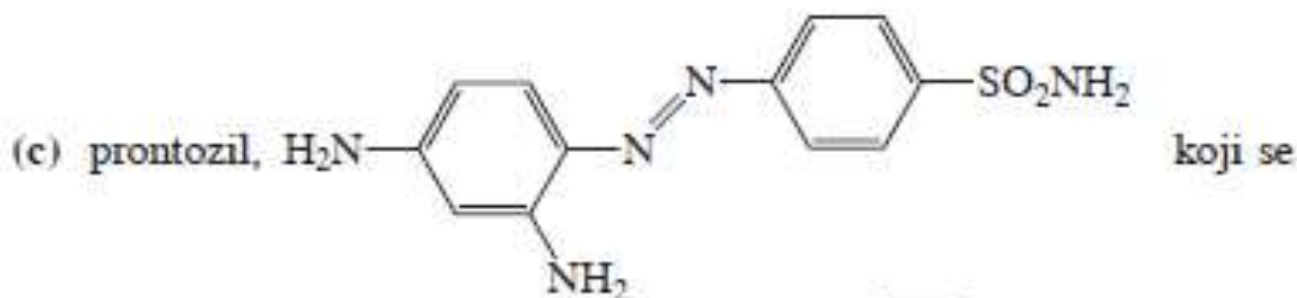
U sledećoj reakciji pretpostavite da do elektrofilne supstitucije dolazi na prstenu koji je najviše aktiviran.

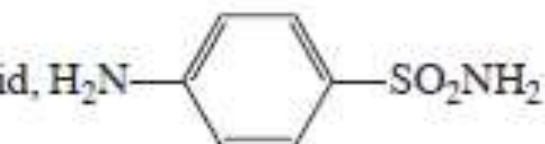


59. Navedite potrebne reagense za sintezu dalje navedenih jedinjenja diazo-kuplovanjem. Strukture videti u odeljku 22-11.

(a) metil-oranž

(b) kongo-crveno



mikrobiološki prevodi u sulfamilamid, 

(Slučajno otkriće antibakterijskih osobina prontosila 1930-ih godina indirektno je dovelo do razvoja sulfa-lekova kao antibiotika u 1940-im.)