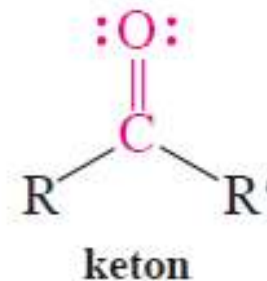
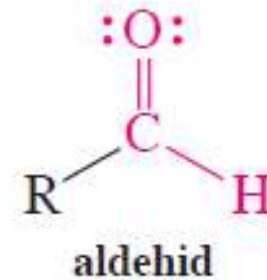
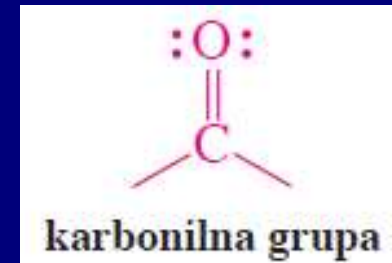


Poglavlje 17: Aldehidi i ketoni

Funkcionalna grupa: karbonil

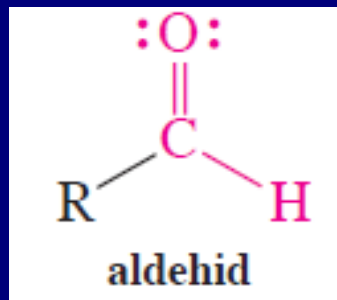


Nomenklatura

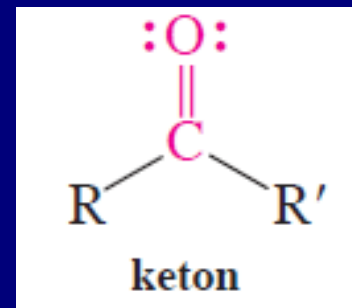
Karbonilna grupa aldehida i ketona ima prioritet u odnosu na veliki broj funkcionalnih grupa.



Važno:



>



Aldehydi
Ketoni
Alkoholi
Tioli
Amini
Etri
Sulfidi
Alkeni
Alkini
Halogenidi
Nitro
Alkani

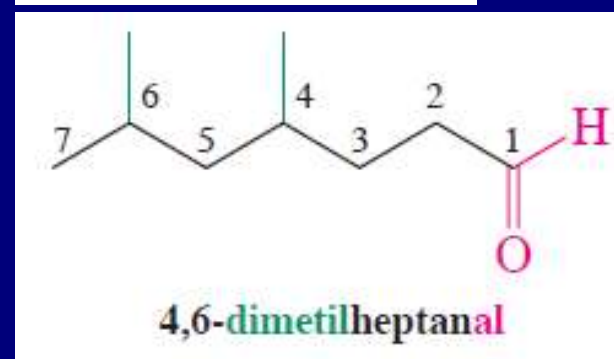
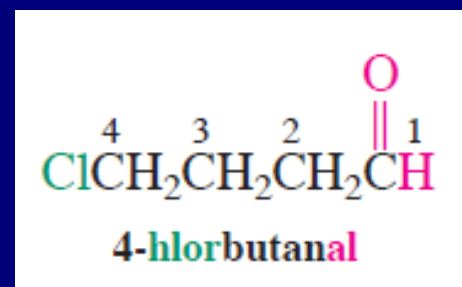
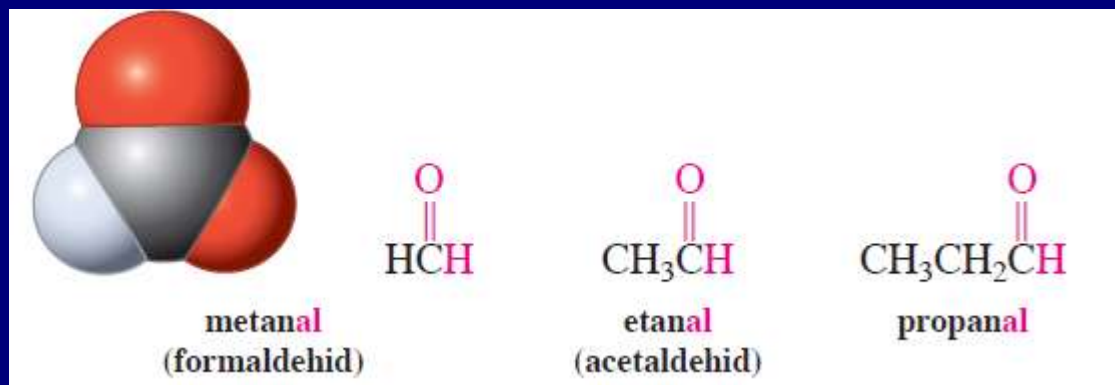
Sistematsko imenovanje (IUPAC)

Aldehidi

Alkan → Alkanal

C1 je karbonilni ugljeni, i od njega se određuje najduži niz

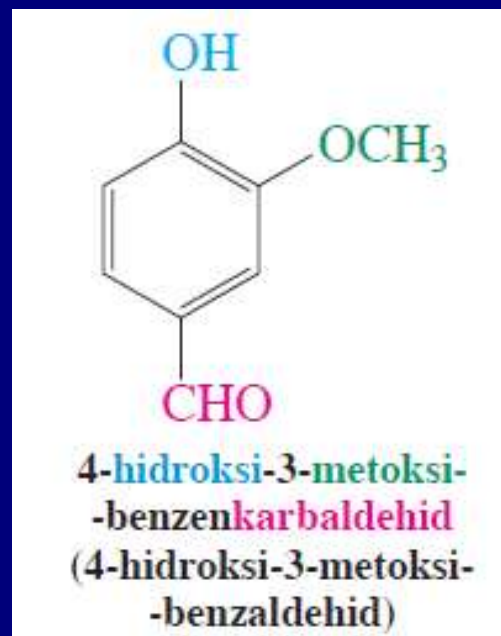
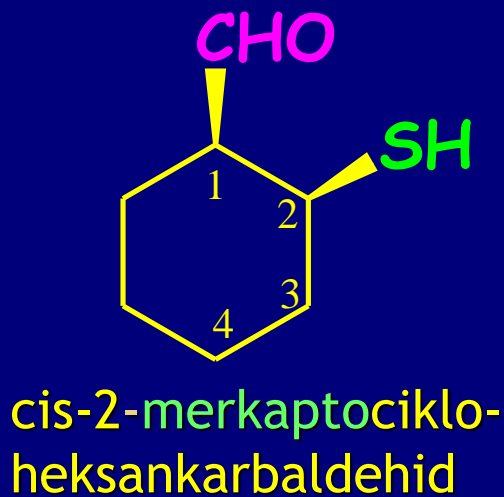
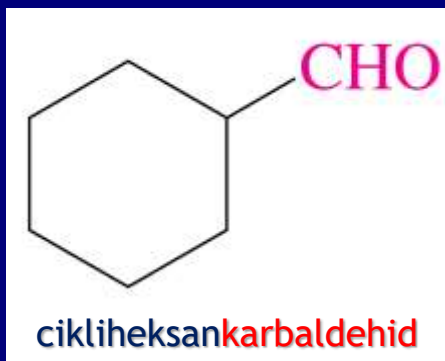
Primeri:



IUPAC-prihvata uobičajena imena izvedena iz uobičajenog imena odgovarajućih kiselina: za formaldehid i acetaldehid

Ciklični aldehid imaju završetak- karbaldehid
-Ugljenikov atom za koji je vezana aldehidna
grupa je C1

Primeri:



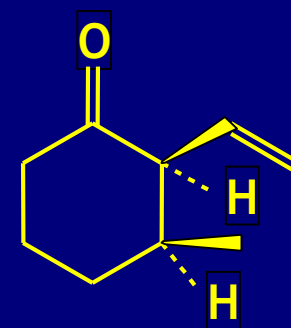
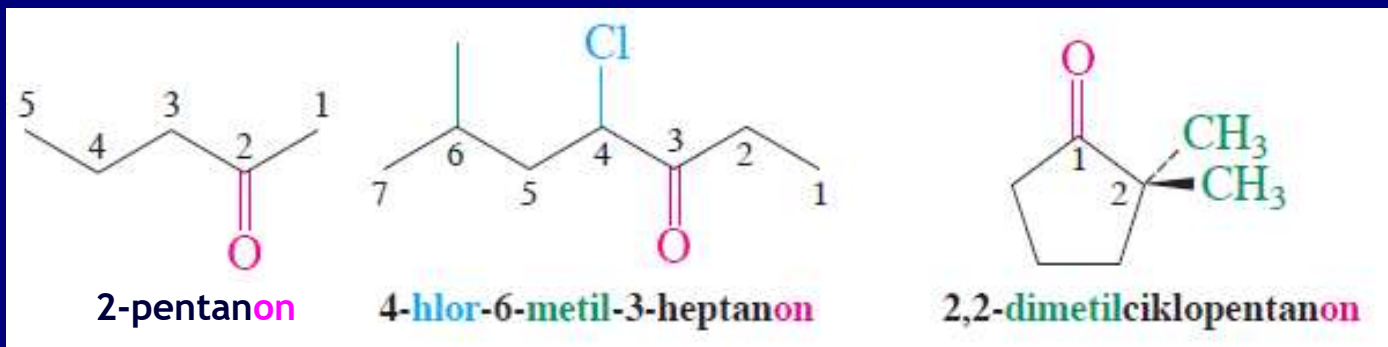
Formil kao supstituent!!!

Ketoni

Alkan → Alkanon. Položaj karbonilne grupe u najdužem nizu tako da karbonilni ugljenik dobije najmanji mogući broj!

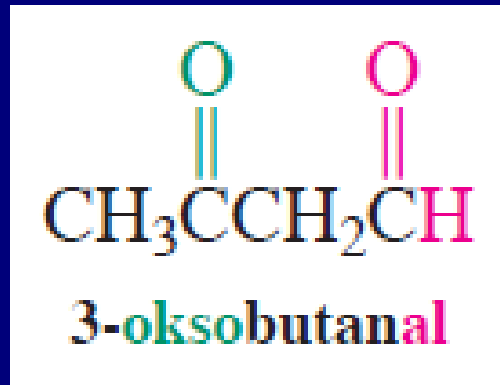
Ciklični ketoni su cikloalkanoni; C=O je C1.

Primeri:



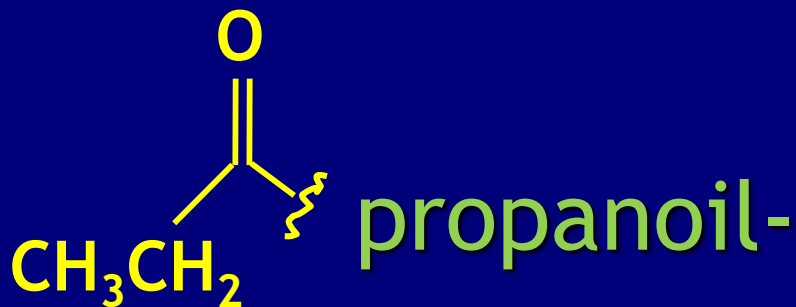
Cis-2-etenil-3-metilcikloheksanon

Aldehidi koji sadrže keto grupu u lancu su **oksoalkanali**



Sistematsko ime fragmenta:

Stari termin **acil** u upotrebi

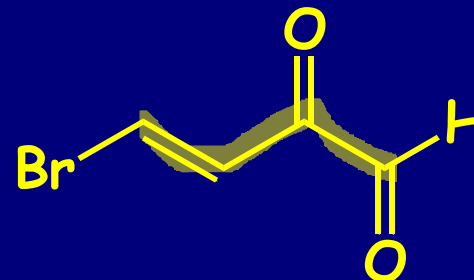


(uobičajeno ime koje prihvata IUPAC)

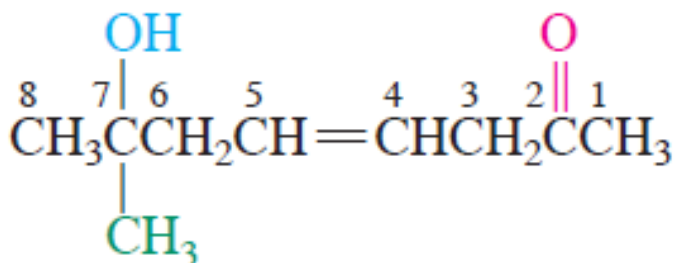
Složeni aldehidi i ketoni



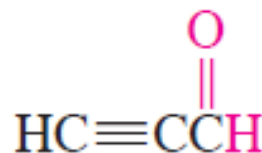
4-Acetilbenzenkarboksilna
kiselina



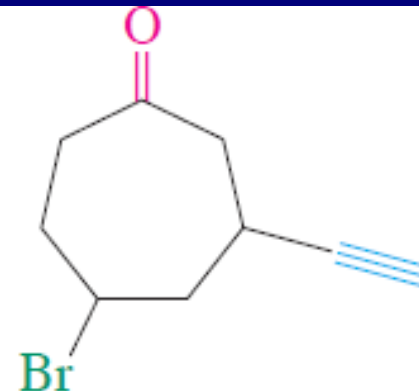
trans-4-brom-2-okso-3-butenal



7-hidroksi-7-metil-4-okten-2-on



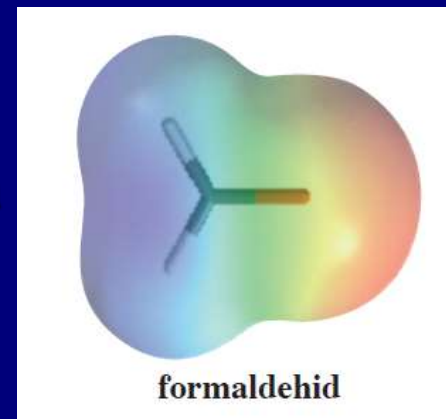
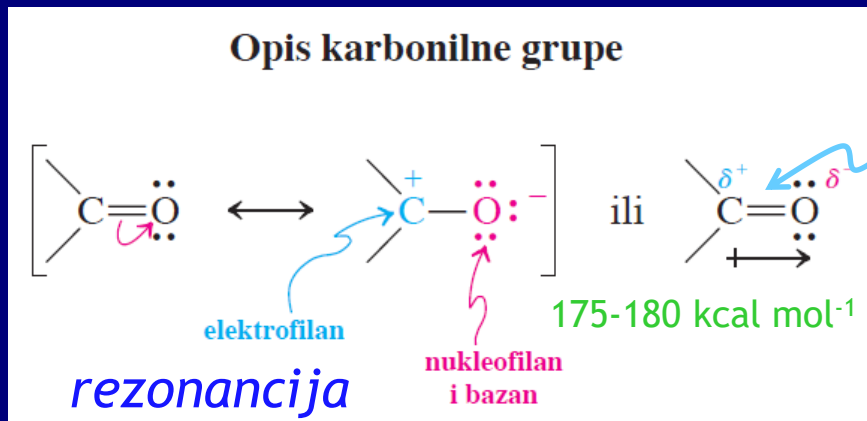
propinal



5-brom-3-etinilciklopentanon

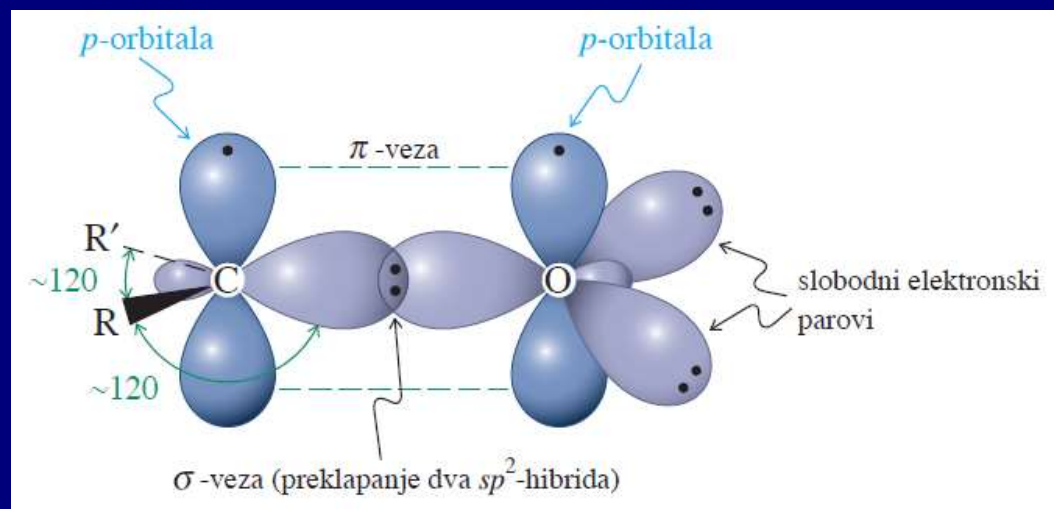
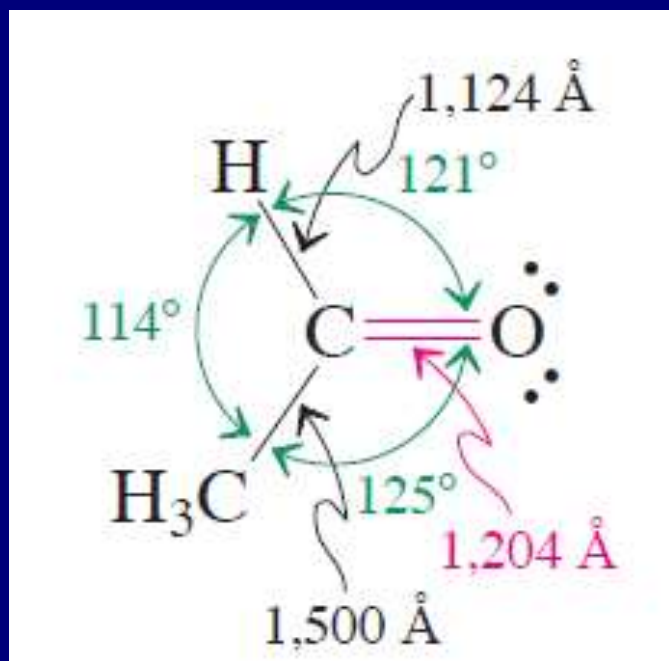
(Zapazite da su nastavci -en i -in promenjeni u -enon i -inal)

Struktura karbonylne grupe: sadrži kratku, jaku i veoma polarizovanu vezu



polarizacija

mapa elektrostatičkih
potencijala



Molekulska struktura

Molekulsko-orbitalna slika slika

Polarizacija utiče na fizičke osobine aldehyda i ketona

- Povećanje tačke ključanja u odnosu na ugljovodonike slične molekulske težine
- Niži članovi (acetaldehyd i aceton) su rastvorni u vodi

TABELA 17-1

Tačke ključanja aldehyda i ketona

Formula	Ime	Tačka ključanja (°C)	
HCHO	formaldehyd	-21	Metan
CH ₃ CHO	acetaldehyd	21	Etan
CH ₃ CH ₂ CHO	propanal (propionaldehyd)	49	Propan
CH ₃ COCH ₃	propanon (aceton)	56	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	butanal (butiraldehyd)	76	Butan
CH ₃ CH ₂ COCH ₃	butanon (etil-metil-keton)	80	Pentan
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CHO	pentanal	102	
CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH ₃	2-pentanon	102	
CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	3-pentanon	102	

-162, metanol 65
 -88.5, etanol 78.5
 -42, propanol 97.4
 0, butanol 117.3
 36, pentanol 138

TABELA 17-2

Sinteze aldehida i ketona

Reakcija	Primer
1. Oksidacija alkohola (odjeljak 8-6)	$\text{—CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{PCC, CH}_2\text{Cl}_2} \text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$
2. Ozonoliza alkena (odjeljak 12-12)	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{l} 1. \text{O}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2 \\ 2. (\text{CH}_3)_2\text{S} \end{array}} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ \diagup \end{array}$
3. Hidratacija alkina (odjeljci 13-7 i 13-8)	$\text{—C}\equiv\text{C—} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O, H}^+, \text{Hg}^{2+}} \text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH}_2\text{—}$
4. Friedel-Crafts-ovo alkanoilovanje (odjeljak 15-13)	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\begin{array}{l} 1. \text{RCOCl, AlCl}_3 \\ 2. \text{H}^+, \text{H}_2\text{O} \end{array}} \text{C}_6\text{H}_5\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}$

Dobijanje aldehida i ketona

1. Oksidacija alkohola

Primarni → aldehidi

Sekundarni → ketoni

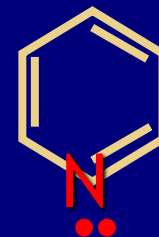
Hrom (VI) reagensi

Selektivna oksidacija u prisustvu alkena i alkina.

PCC- posebno blag reagens

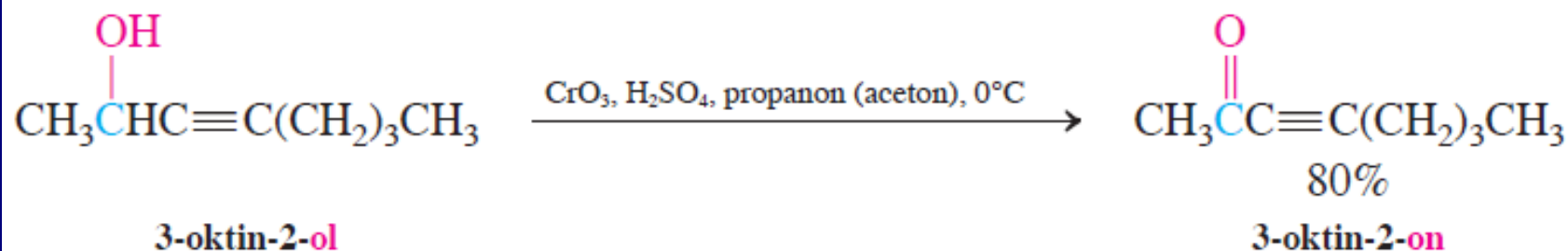


Piridinium-hlorhromat “PCC”

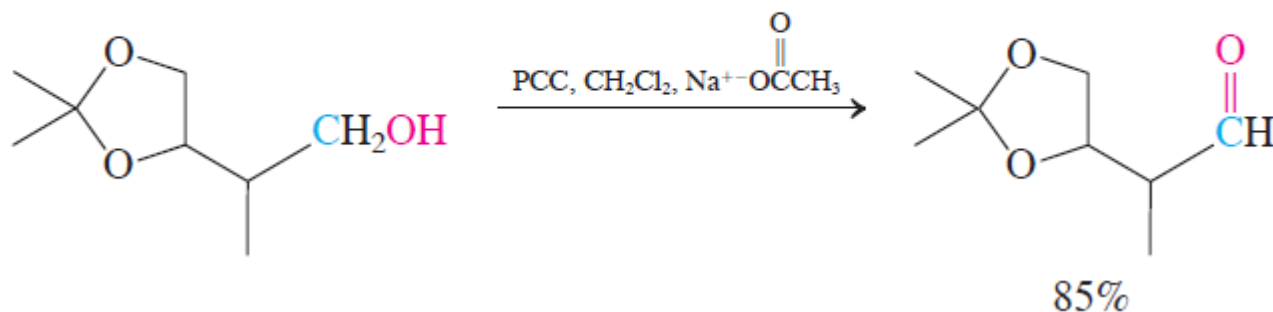


Pyridine

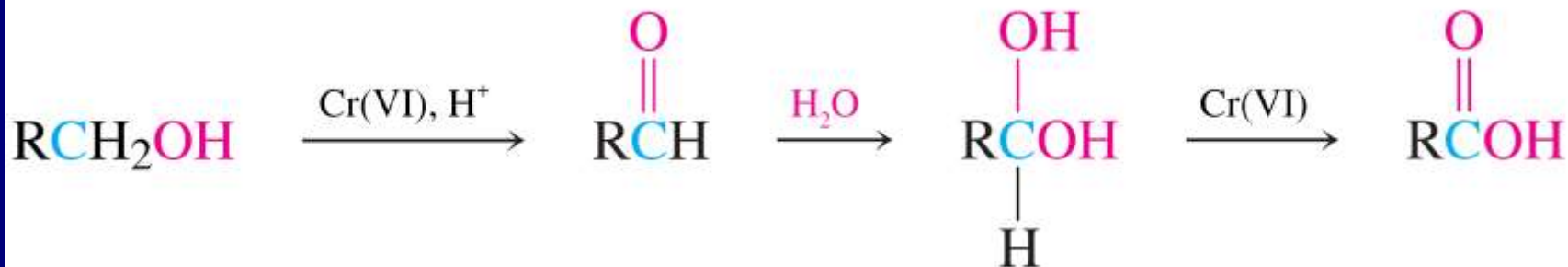
Selektivne oksidacije alkohola

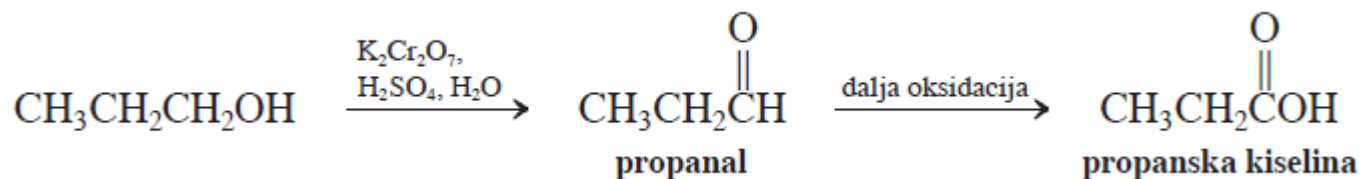


Upotreba PCC (CrO₃ + piridin + HCl)
u oksidaciji primarnih alkohola do aldehida

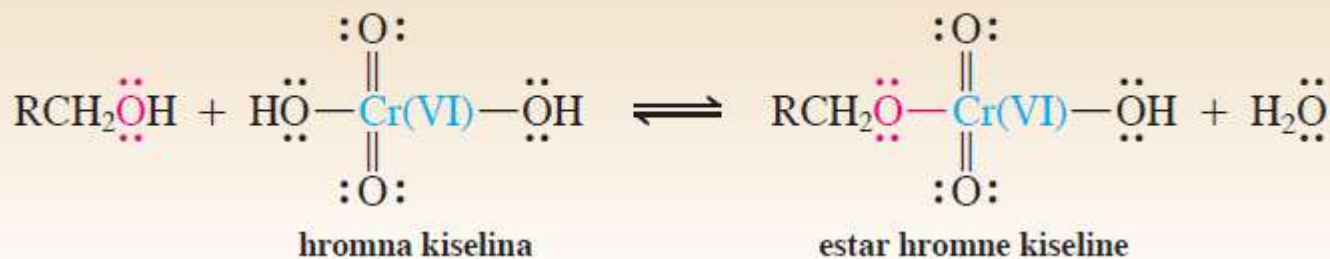


Voda prouzrokuje dalju oksidaciju primarnih alkohola

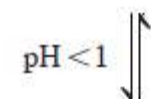
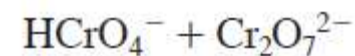
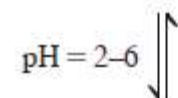
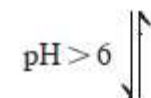
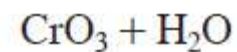
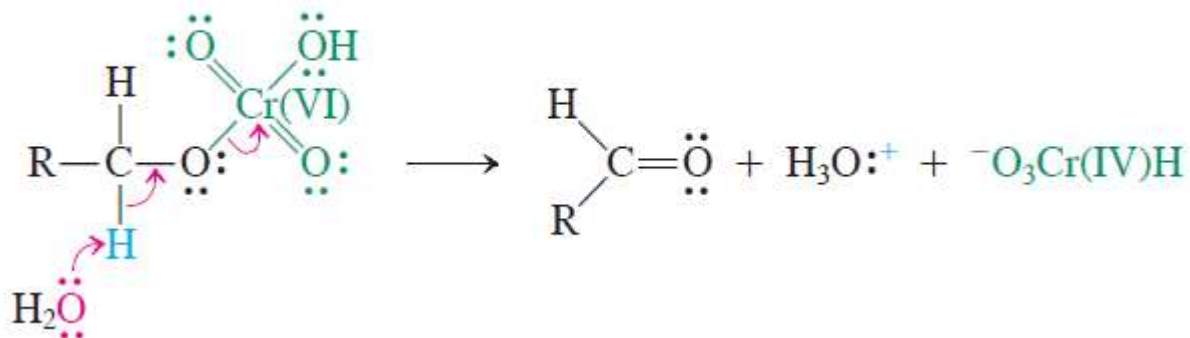




Nastajanje estra hromne kiseline iz alkohola

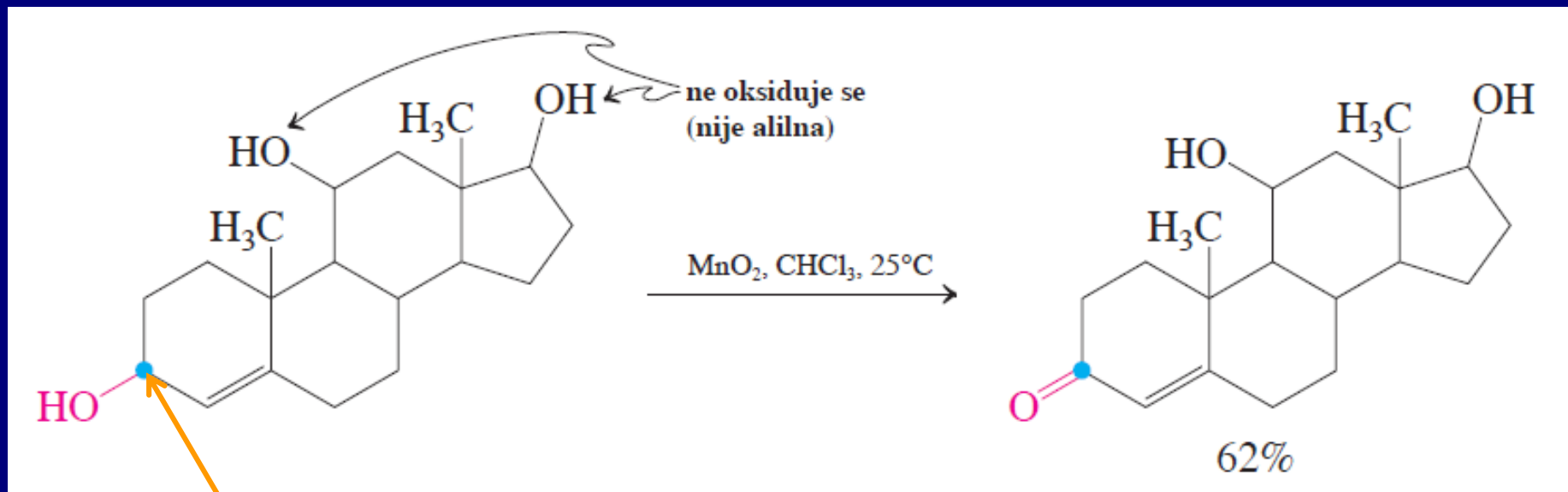


Nastajanje aldehida iz estra hromne kiseline



1.b. Specifična oksidacija alilnih alkohola sa MnO_2

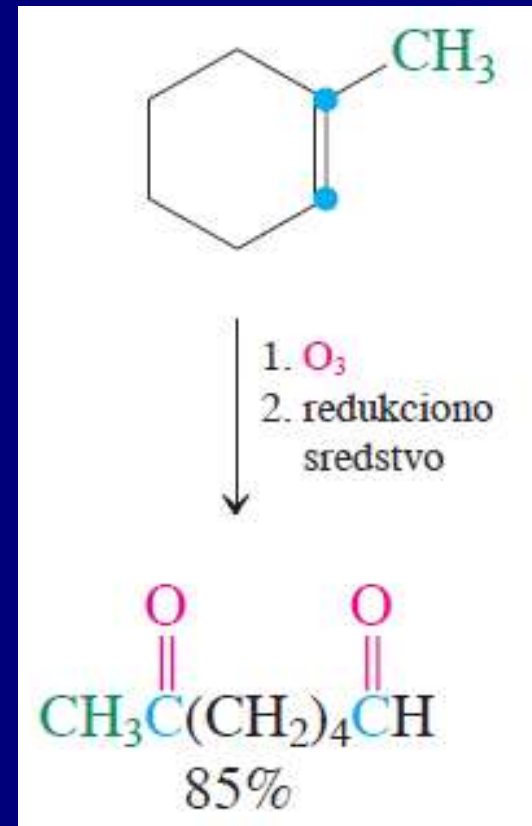
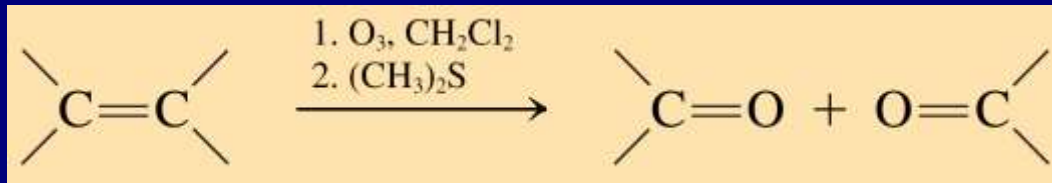
Selektivnost: nema reakcije sa običnim alkoholima



Alilni položaj

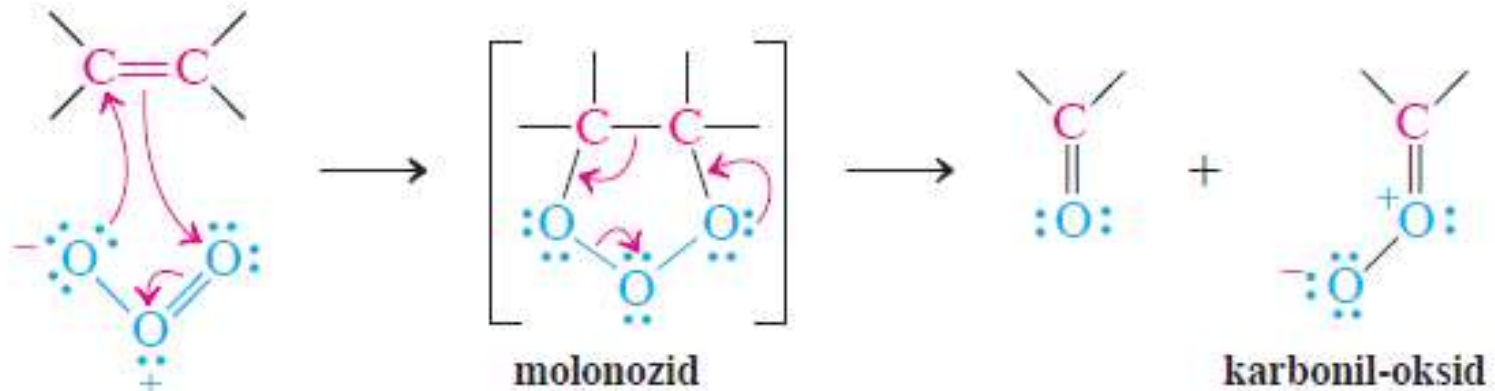
2. Ozonoliza alkena: oksidativno raskidanje dvostruke veze ugljenik-ugljenik

Prvo dejstvo O_3 , potom dejstvo redukcionog sredstva

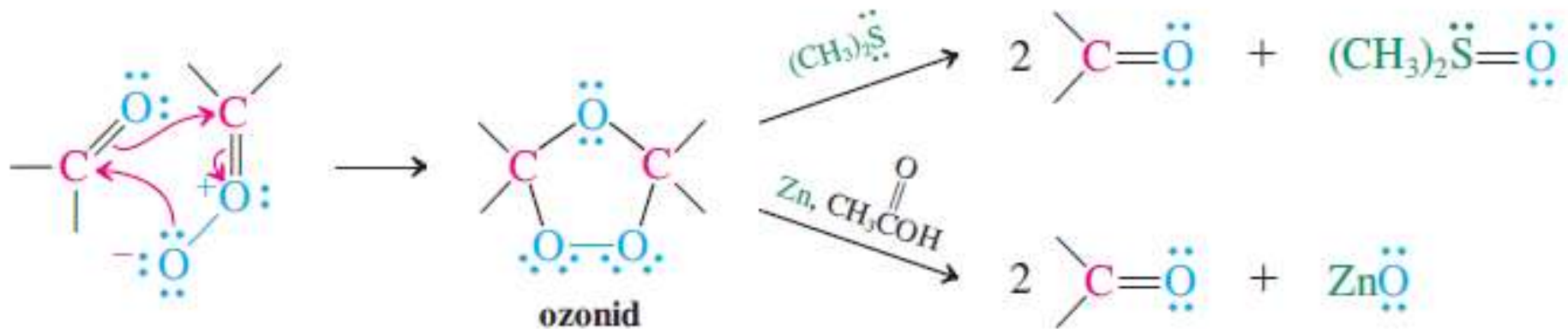


Mehanizam ozonolize

FAZA 1. Nastajanje i raskidanje molnozida



FAZA 2. Nastajanje i redukcija ozonida

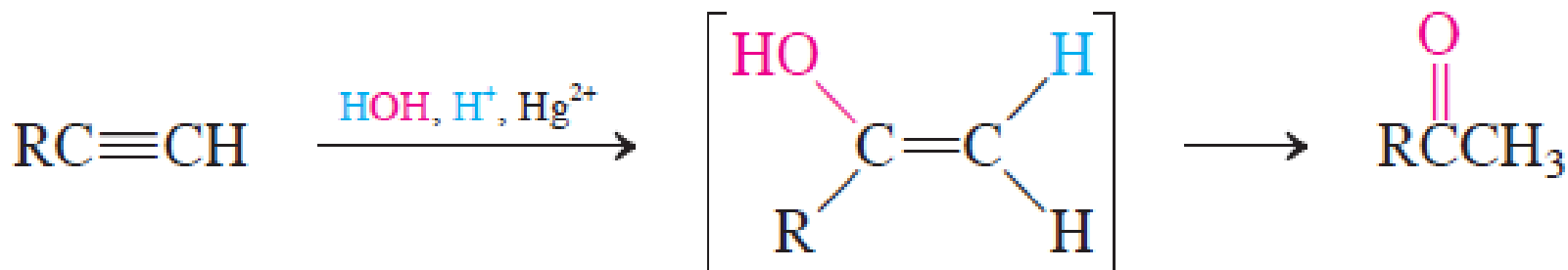


3. Hidratacija alkina

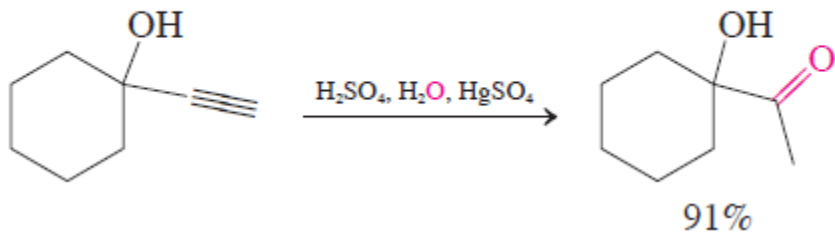
Hidratacijom trostruke veze ugljenik-ugljenik dobijaju se enoli koji tautomerijom daju karbonilna jedinjenja

Markovnikovljeva hidratacija: Hg^{2+} , H_2O , H^+

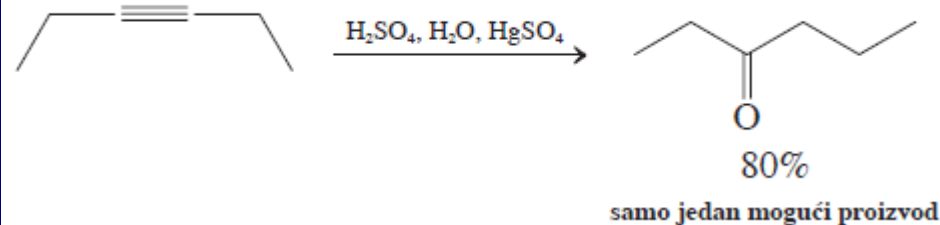
Markovnikov-ljeva hidratacija alkina



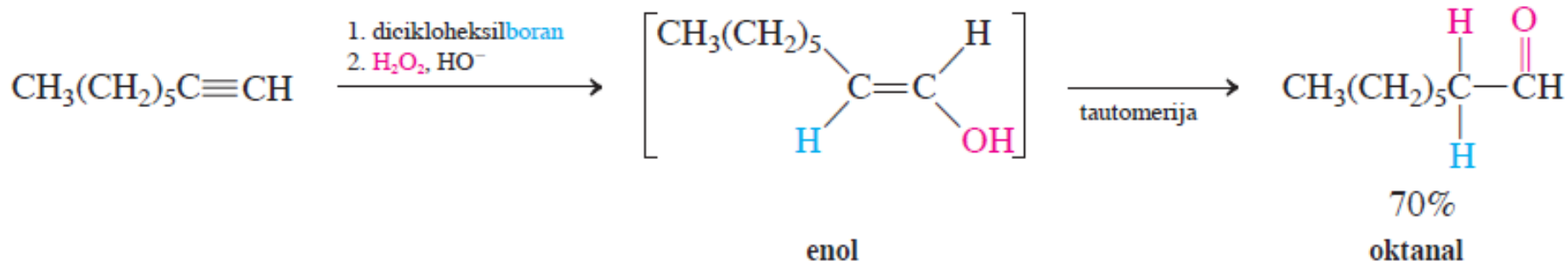
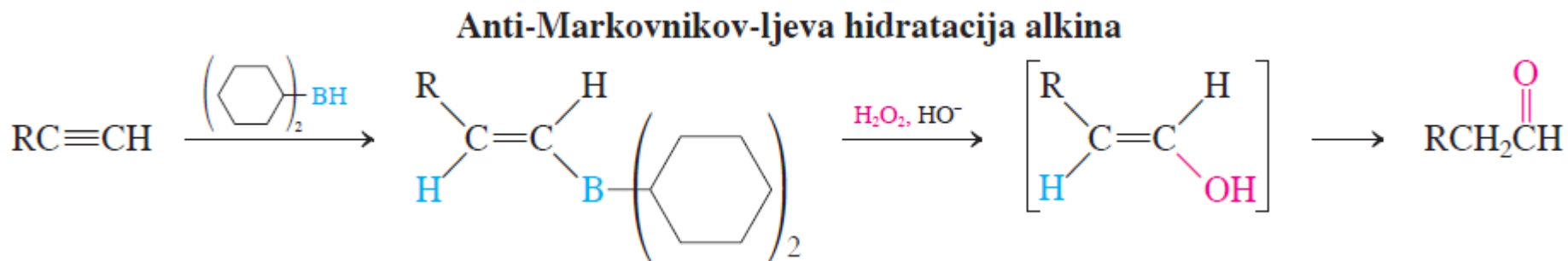
Hidratacija terminalnih alkina



Hidratacija unutrašnjih alkina



Anti-Markovnikovljeva hidratacija: hidroborovanje- oksidacija



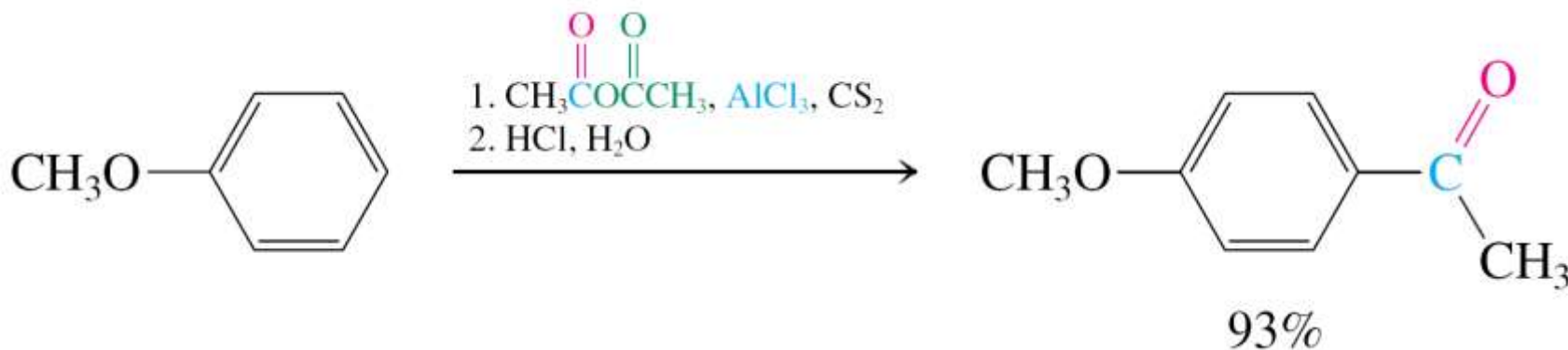
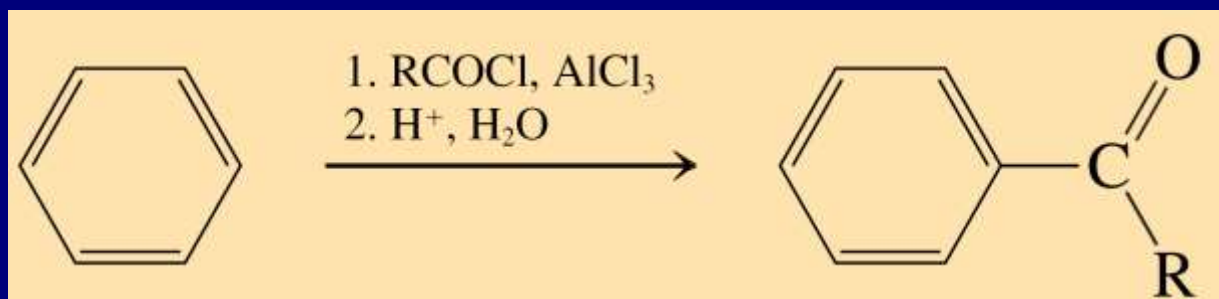
Vežba 13-14

Navedite proizvode hidratacije katalizovane živa(II)-jonima (a) etina; (b) propina; (c) 1-butina; (d) 2-butina; (e) 2-metil-3-heksina.

Vežba 13-17

Napišite proizvode hidroborovanja-oksidacije (a) etina; (b) 1-propina; (c) 1-butina.

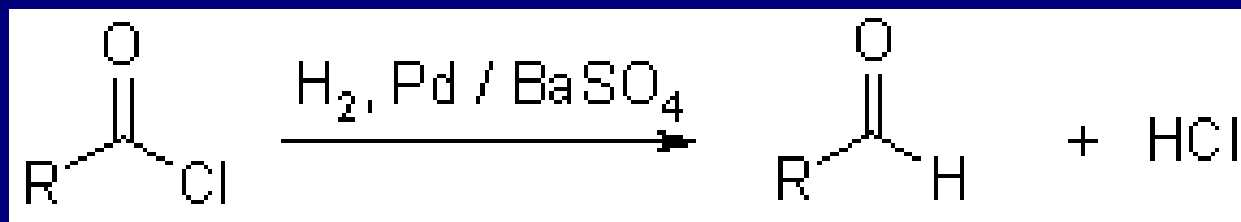
4. Friedel-Crafts-ovo alkanoilovanje (Elektrofilna aromatična supstitucija)



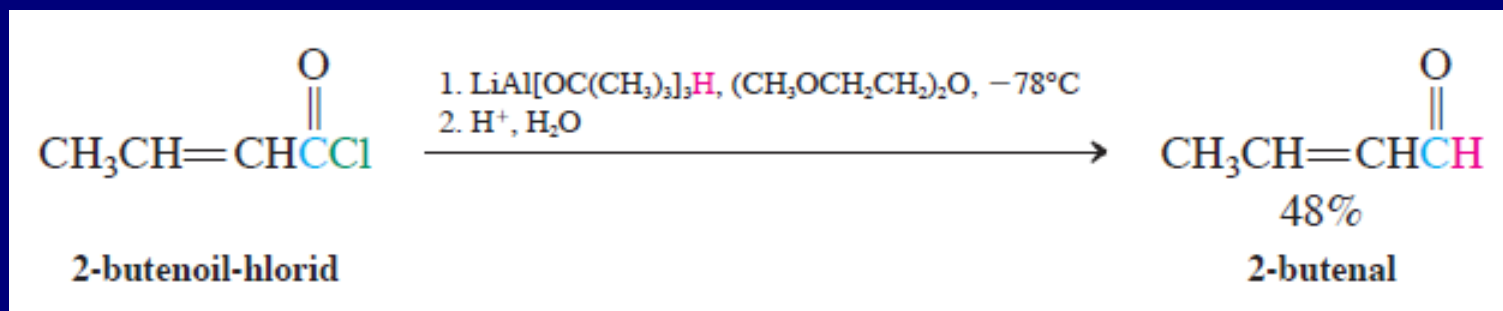
5. Dobijanje karbonilnih jedinjenja iz derivata kiselina

5.a. Dobijanje aldehida

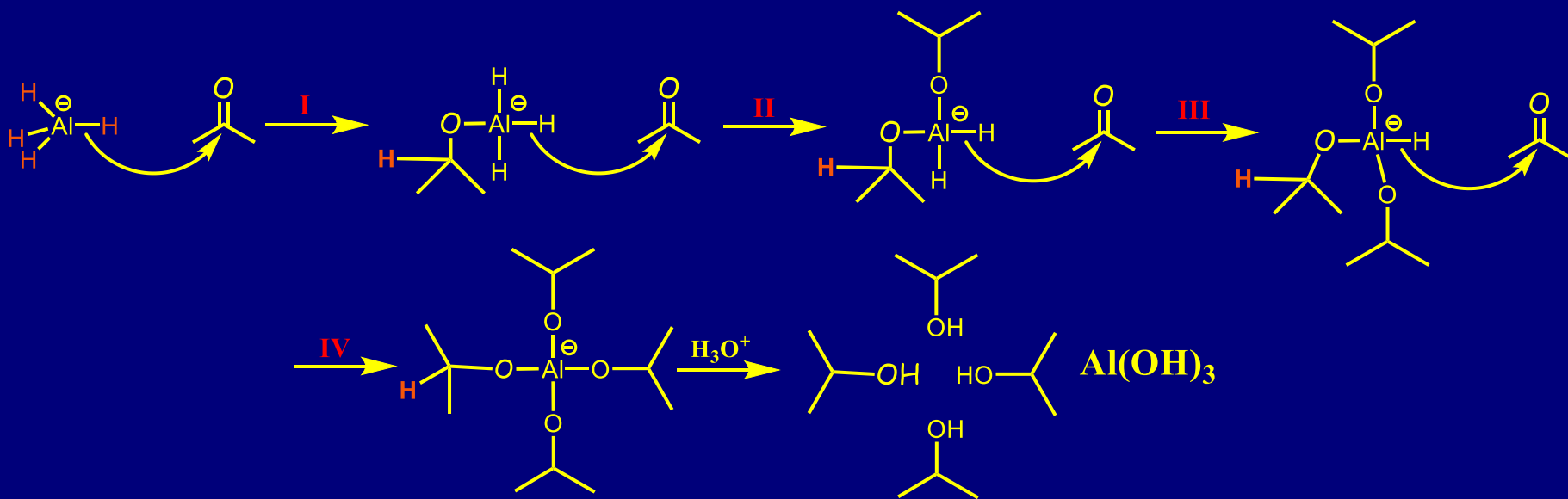
Rosenmund-ova redukcija alkanoil-hlorida



Selektivna redukcija alkanoil-hlorida

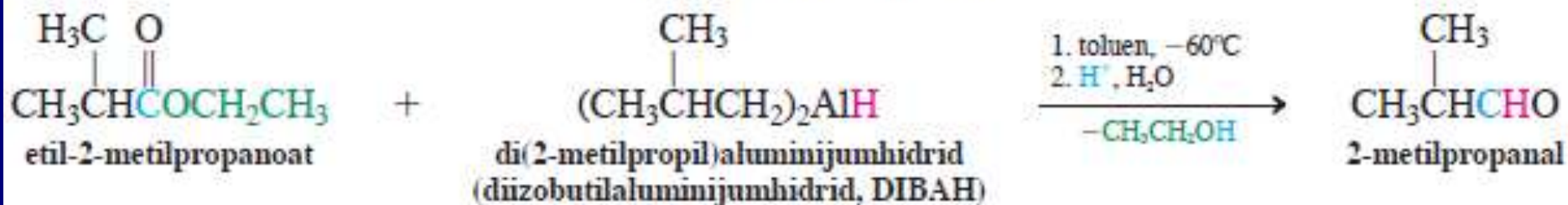


Nukleofilna adicija hidrida na karbonilnu grupu

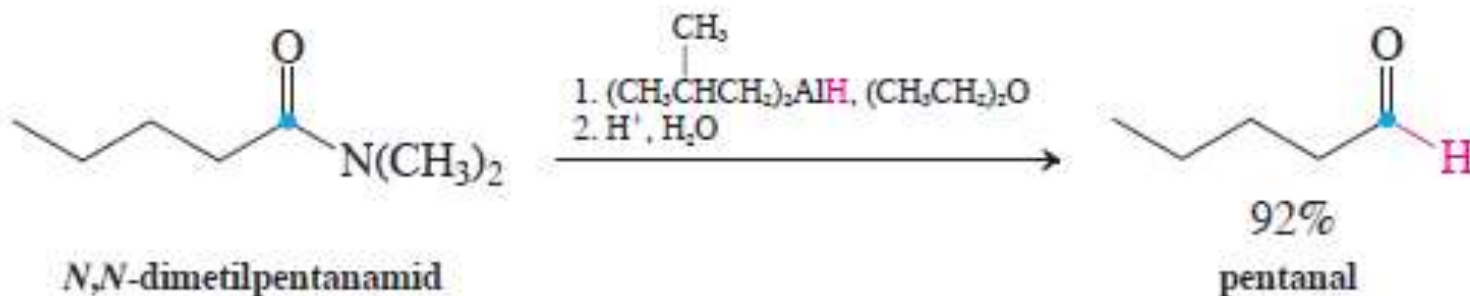


Selektivne redukcije estara, amida i nitrila

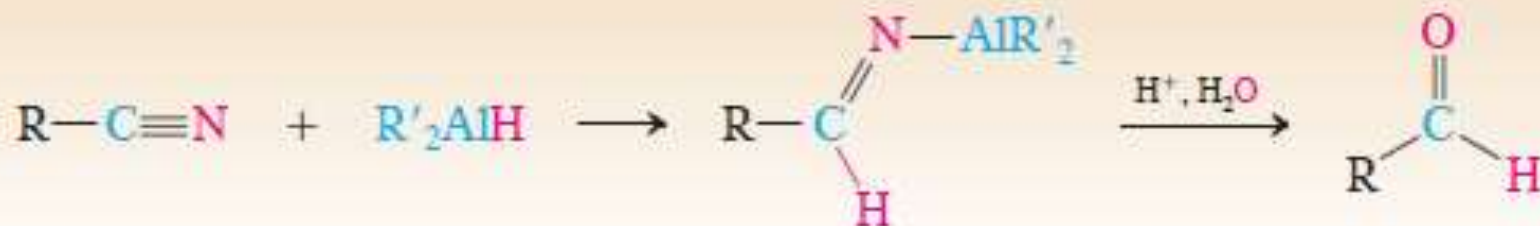
Redukcija estera u aldehid



Redukcija amida u aldehid

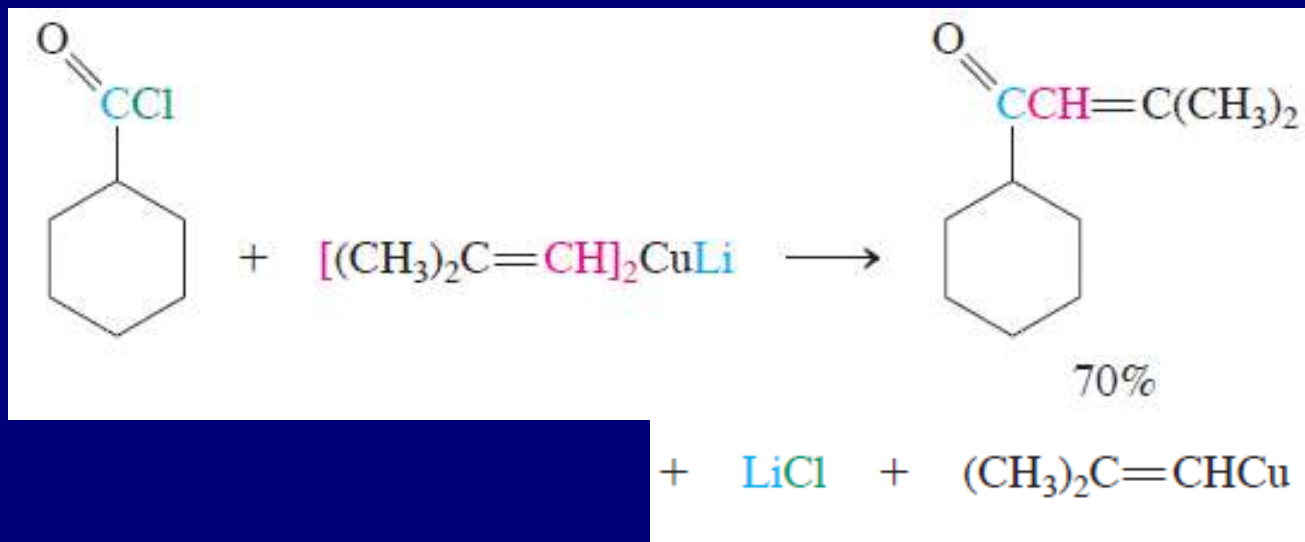


Sinteza aldehida iz nitrila

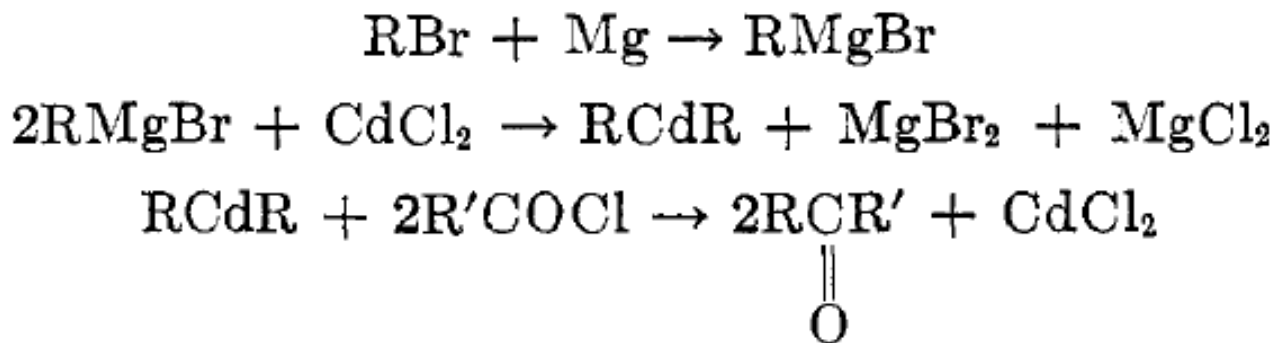


5.b. Dobijanje ketona

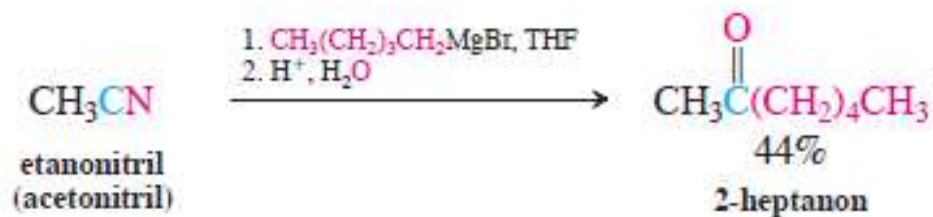
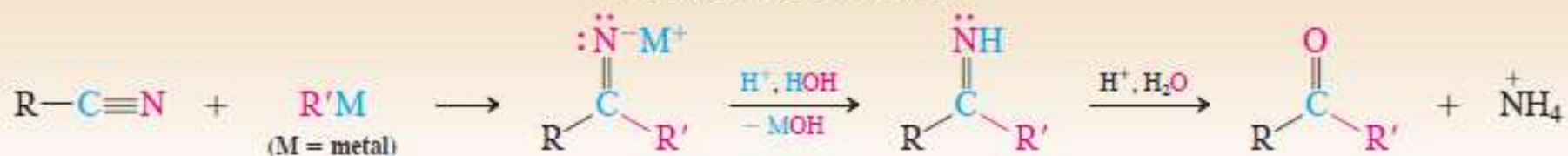
Reakcija organokuprata i alkanoil-hlorida

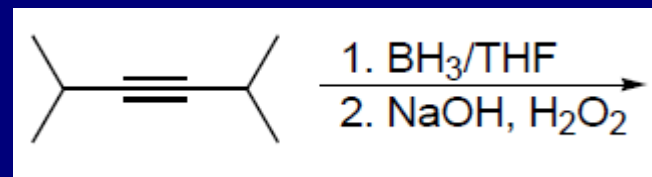
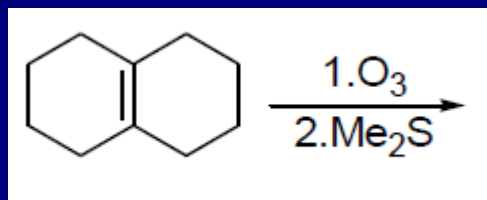


Reakcija organokadmijumovih reagenasa i alkanoil-hlorida

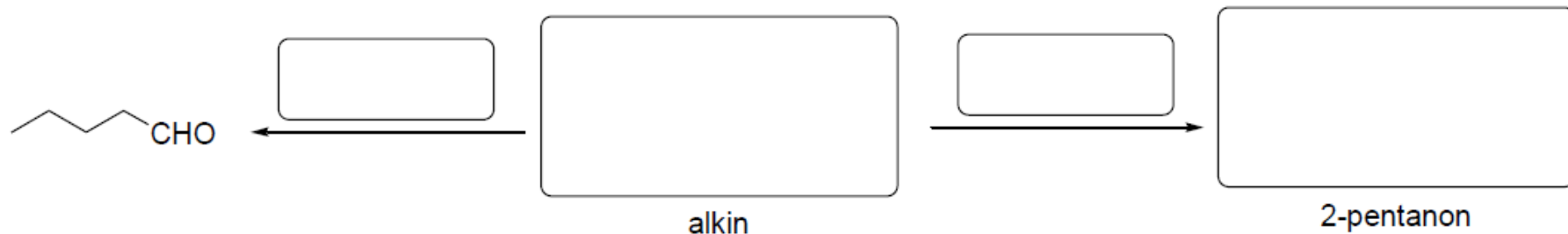


Sinteza ketona iz nitrila





7. Kako biste polazeći od acetilena i drugih reagenasa jednostavnim transformacijama dobili dole navedena jedinjenja (u prazna polja upisati strukture ili reagense?)

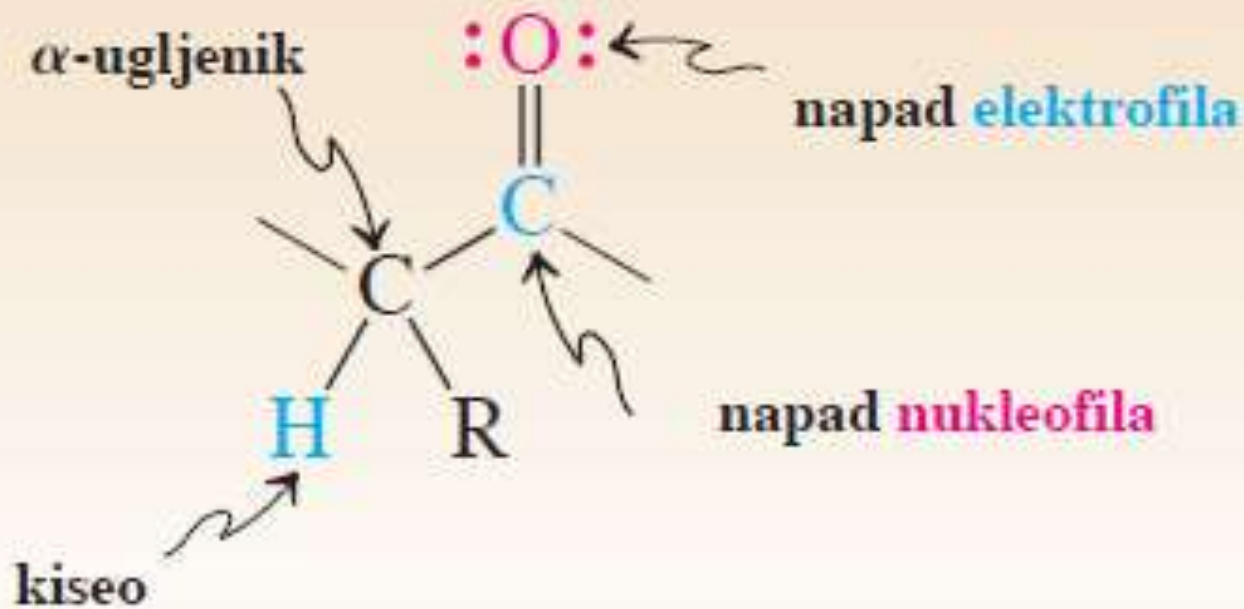


Reakcije

Tri reaktivne oblasti aldehida i ketona:

- Karbonilni kiseonik
- Karbonilni ugljenik
- α -ugljenik

Područja reaktivnosti aldehida i ketona



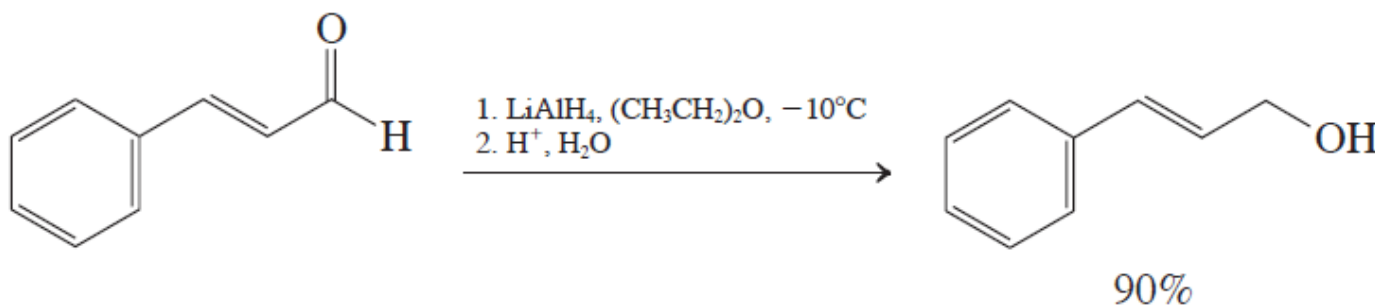
Nukleofilnom adicijom na karbonilnu grupu dobijaju se alkoholi!

TABELA 17-3

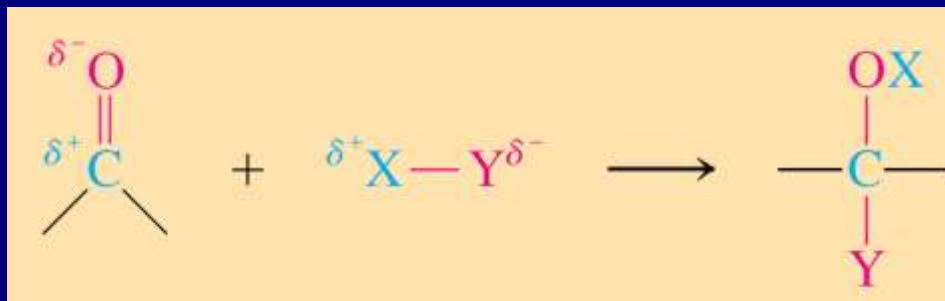
Adicija hidrida i organometalnih reagenasa na aldehide i ketone

Reakcija		Primer		
1. aldehyd + hidridni reagens	RCHO	$\xrightarrow{\text{NaBH}_4, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$	RCH ₂ OH	primarni alkohol
2. keton + hidridni reagens	R ₂ CO	$\xrightarrow{\text{NaBH}_4, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$	R ₂ CHOH	sekundarni alkohol
3. formaldehyd + Grignard-ov reagens	H ₂ CO	$\xrightarrow{\text{R}'\text{MgX}, (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}}$	R'CH ₂ OH ^a	primarni alkohol
4. aldehyd + Grignard-ov reagens	RCHO	$\xrightarrow{\text{R}'\text{MgX}, (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}}$	R'RCHOH ^a	sekundarni alkohol
5. keton + Grignard-ov reagens	R ₂ CO	$\xrightarrow{\text{R}'\text{MgX}, (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}}$	R'R ₂ COH ^a	tercijarni alkohol

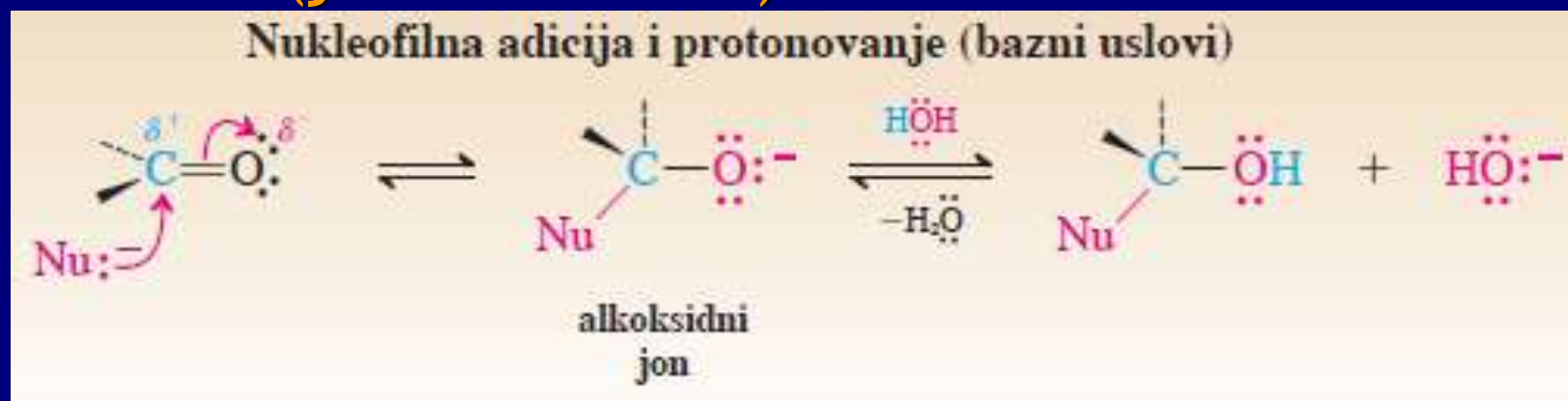
^aPosle obrade reakcije vodom.



Jonske adicije na karbonilnu grupu



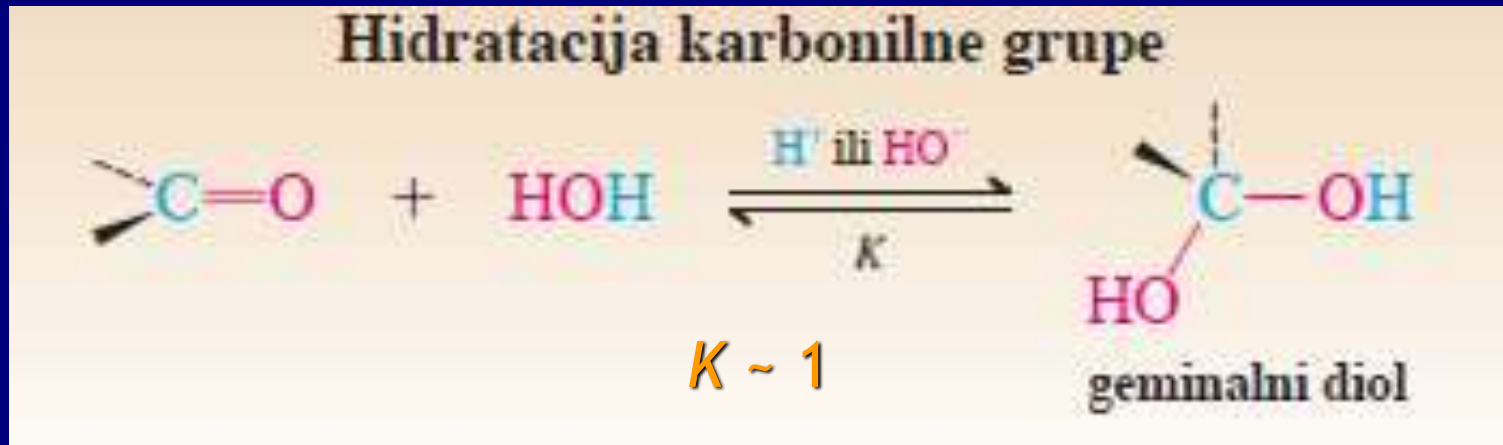
Bazni uslovi (jaki nukleofili):



Kiseli uslovi (slabi nukleofili):



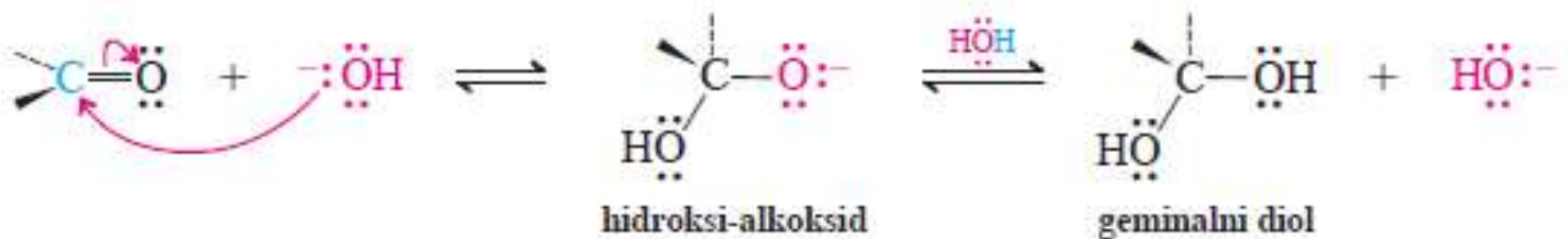
1. Hidratacija: Geminalni dioli



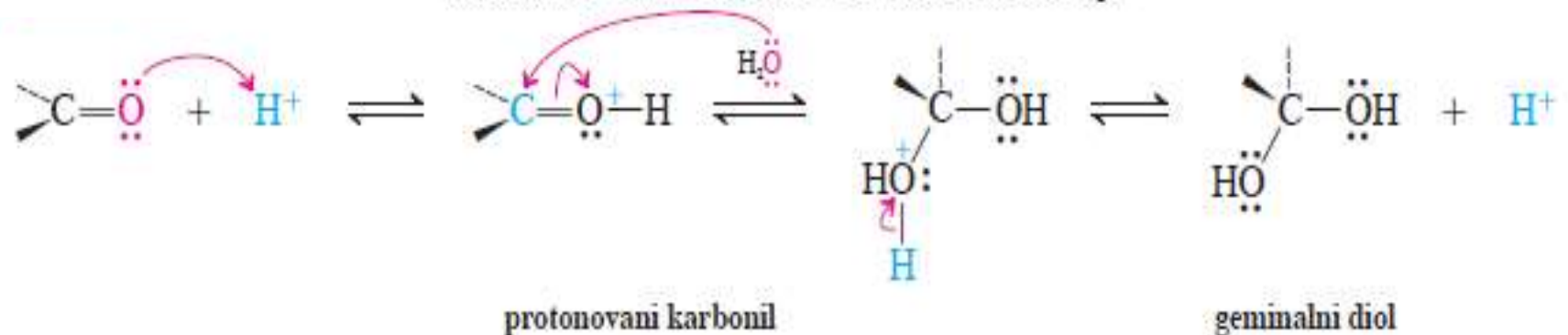
K zavisi od strukture karbonolnog jedinjenja. Ravnoteža je pomerenjena ulevo za ketone, a udesno za formaldehid i aldehide sa elektron-privlačnim supstituentima.

Mehanizam:

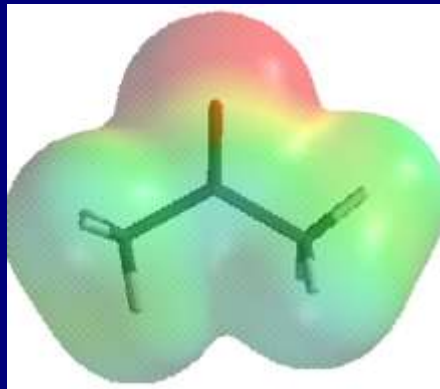
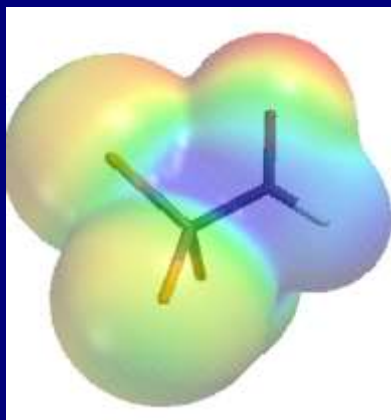
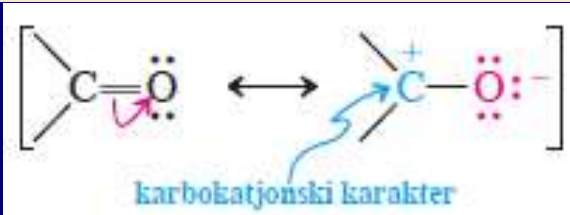
Mehanizam bazno-katalizovane hidratacije



Mehanizam kiselo-katalizovane hidratacije



Relativne reaktivnosti karbonilnih grupa



$$\Delta H^\circ = -5.30 \text{ kcal mol}^{-1}, \Delta S^\circ = -17.2 \text{ eu},$$

$$\Delta G^\circ = -0.18 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = -3.09 \text{ kcal mol}^{-1}, \Delta S^\circ = -22.9 \text{ eu},$$

$$\Delta G^\circ = +3.74 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Ravnotežne konstante, K ,
hidratacije tipičnih
karbonilnih
jedinjenja

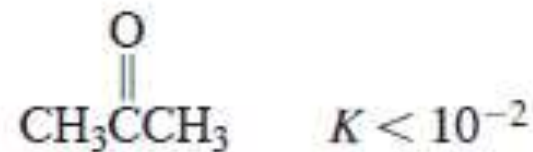
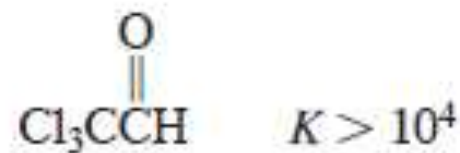


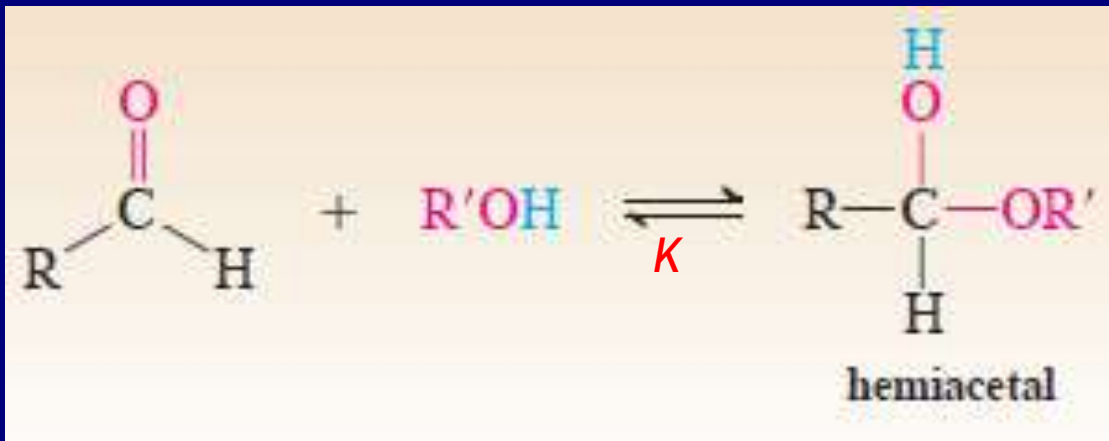
TABELA 2-1

Ravnoteža i slobodna energija za $A \rightleftharpoons B$; $K = [B]/[A]$

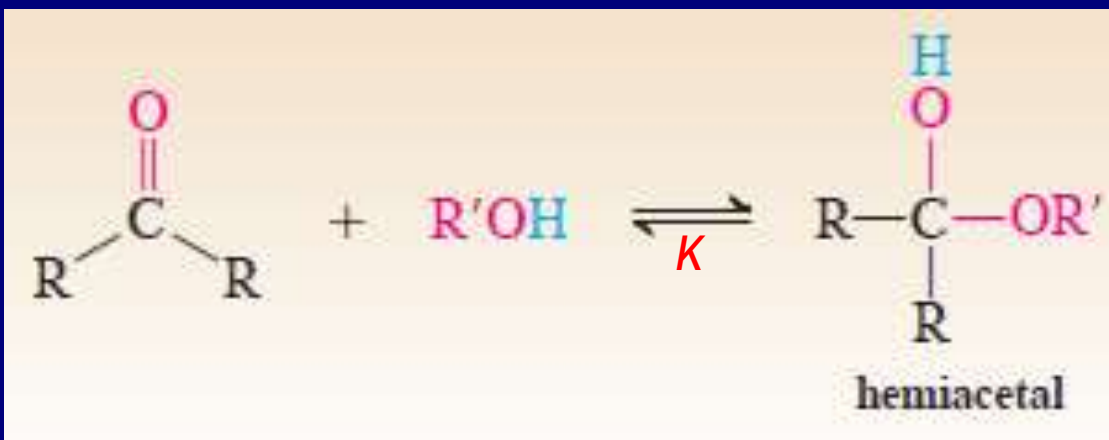
<i>K</i>	procenat		ΔG° (kcal mol ⁻¹ na 25°C)
	B	A	
0.01	<u>0.99</u>	99.0	+2.73
0.1	9.1	90.9	+1.36
0.33	25	75	+0.65
1	<u>50</u>	50	0
2	67	33	-0.41
3	75	25	-0.65
4	80	20	-0.82
5	83	17	-0.95
10	90.9	- 9.1	-1.36
100	99.0	0.99	-2.73
1,000	<u>99.9</u>	- 0.1	-4.09
10,000	<u>99.99</u>	0.01	-5.46

2. Adicija alkohola

Adicija alkohola na karbonilne grupe slična adiciji vode, ravnoteža pomerenjena prema karbonilnim jedinjenjuma.

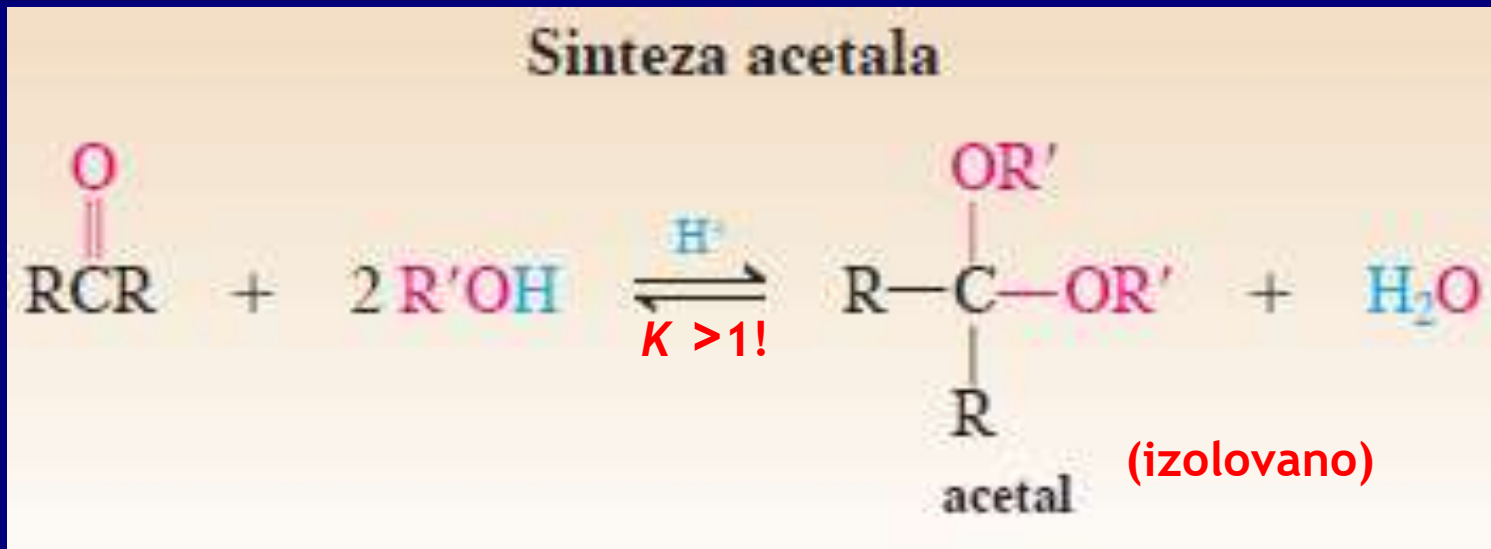


K zavisi od R



(Nije hemiketal:
IUPAC)

Acetali: hemiacetali reaguju dalje sa alkoholima u kiseljoj sredini!!!



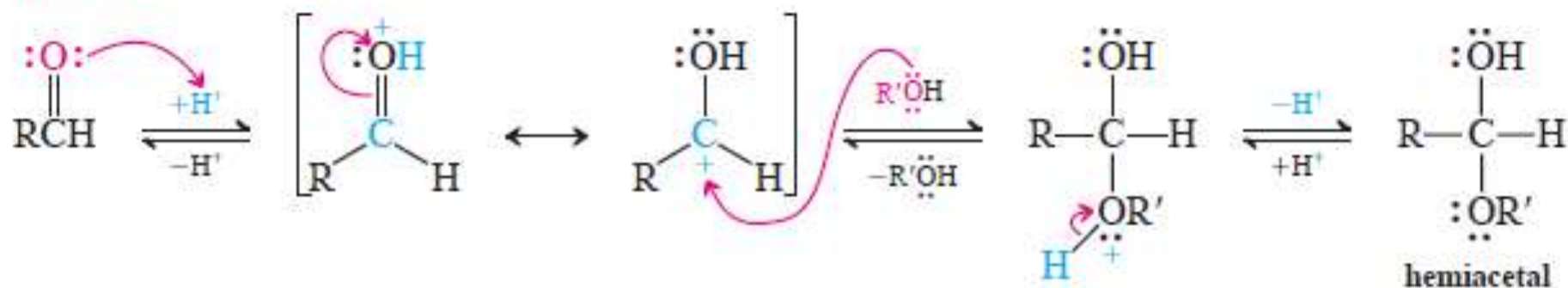
Acetali stabilni prema:

- Bazama
- Oksidacionim sredstvima
- Nukleofilima (RMgX, RLi, hidridi)

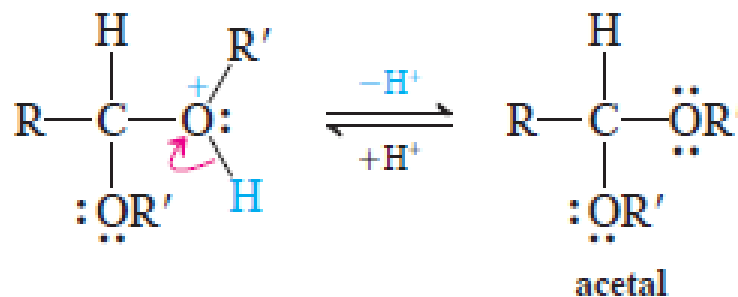
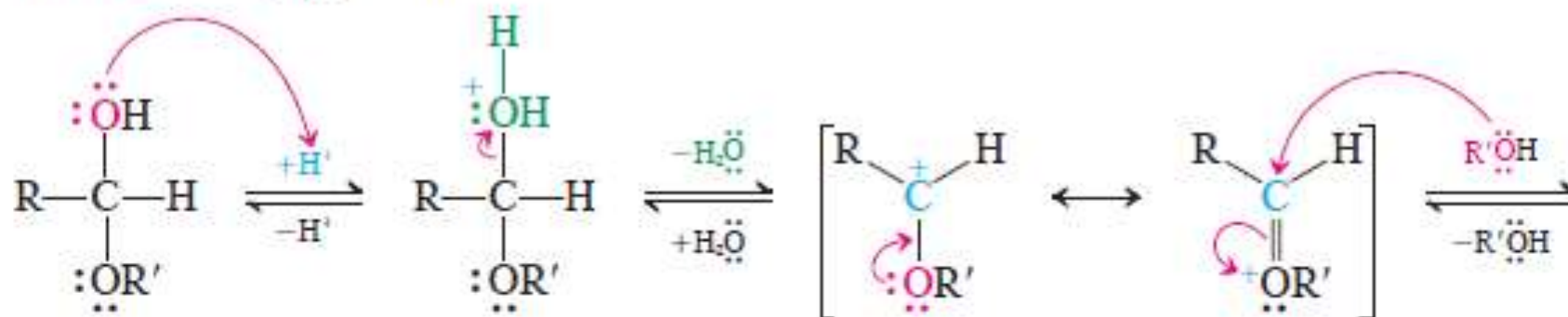
Acetali nisu stabilni u kiseljoj sredini!!!!

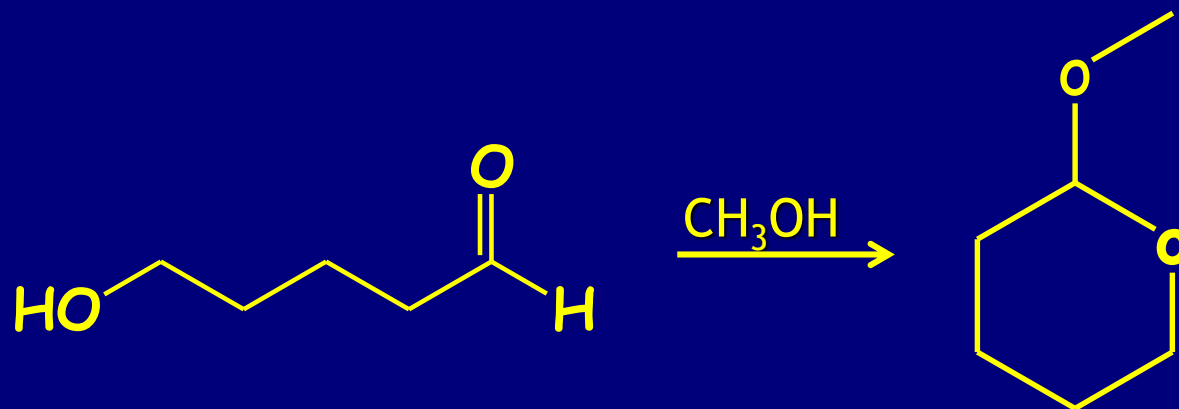
Mehanizam nastajanja acetala

FAZA 1. Nastajanje hemiacetala



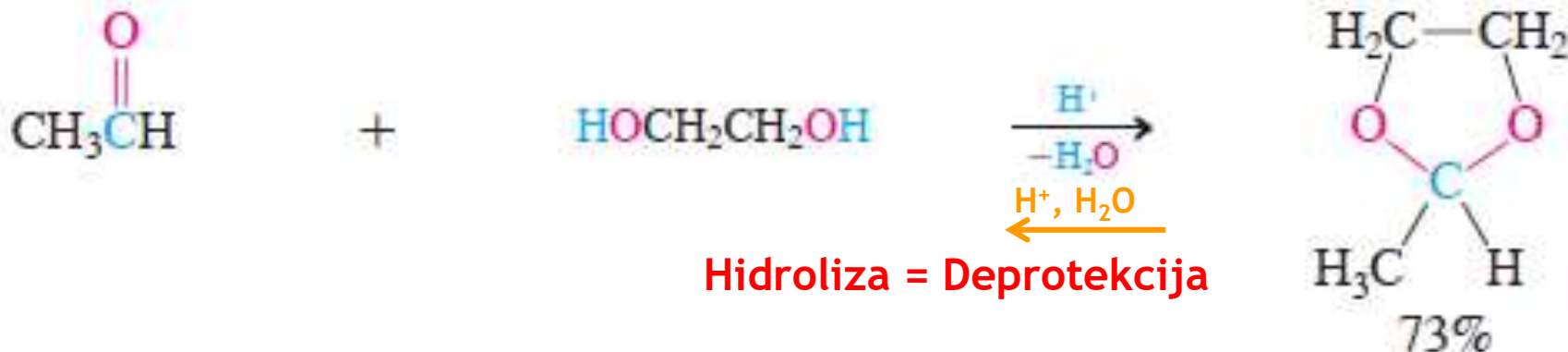
FAZA 2. Nastajanje acetala



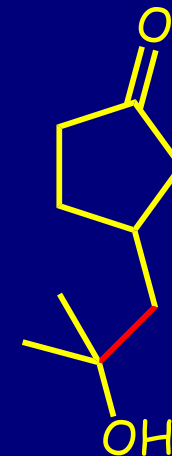
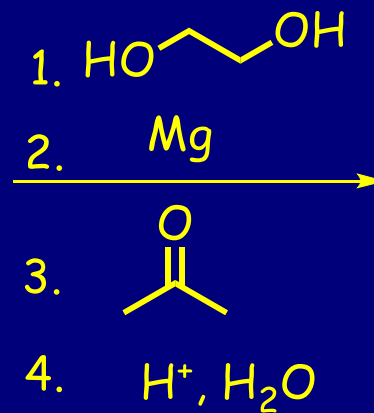
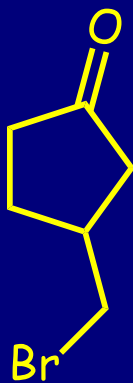
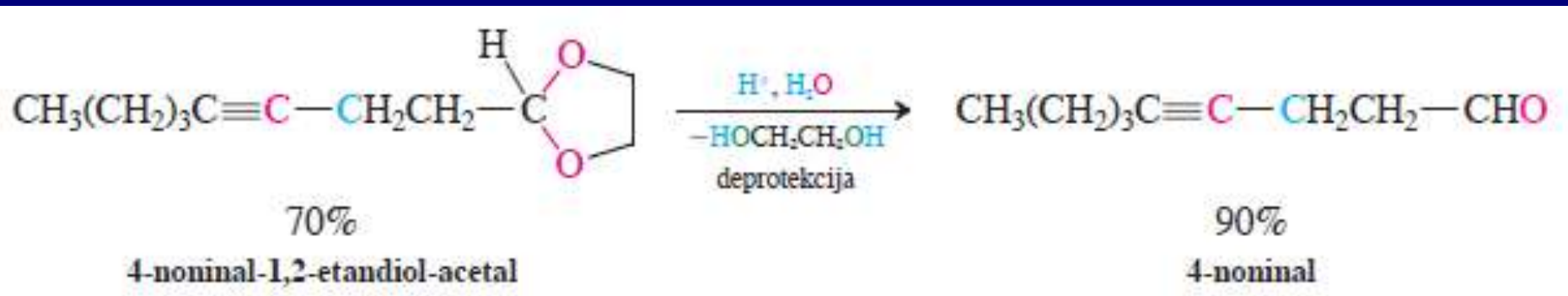
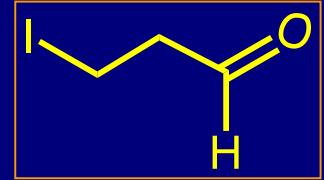
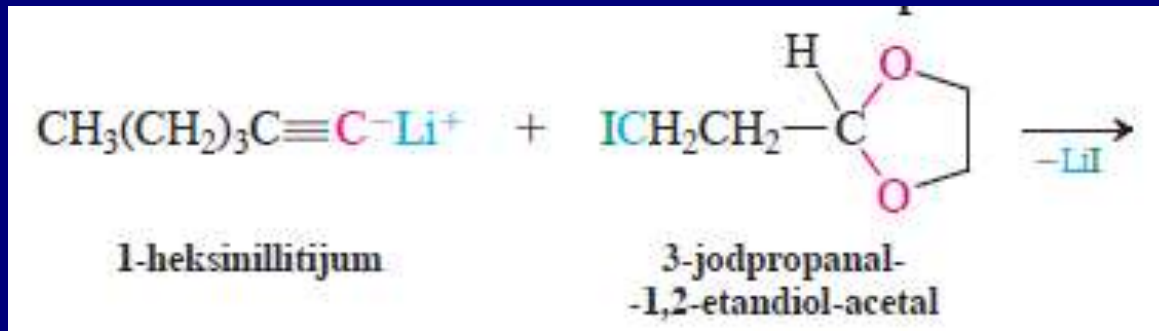


Ciklični acetali kao zaštitne grupe

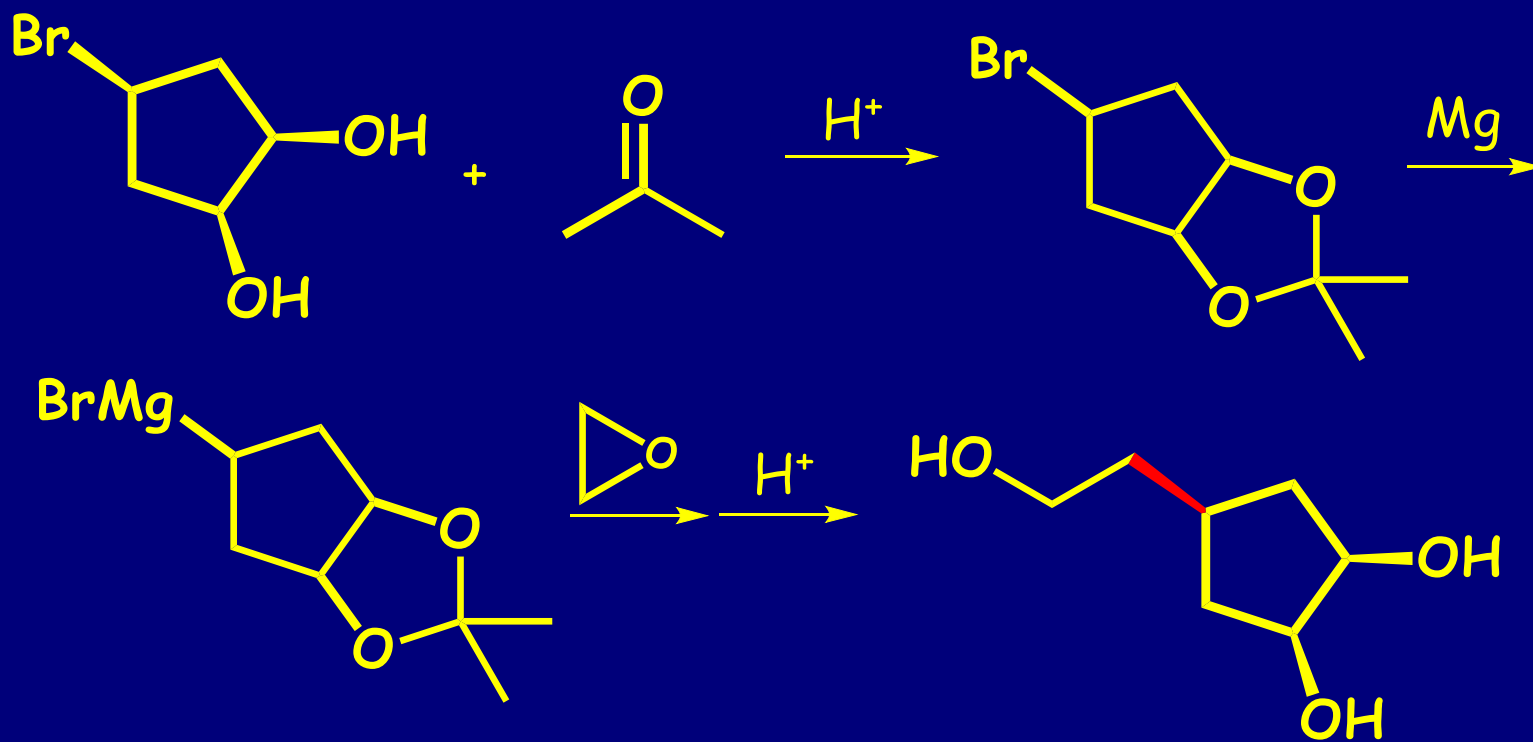
Građenje cikličnih acetala



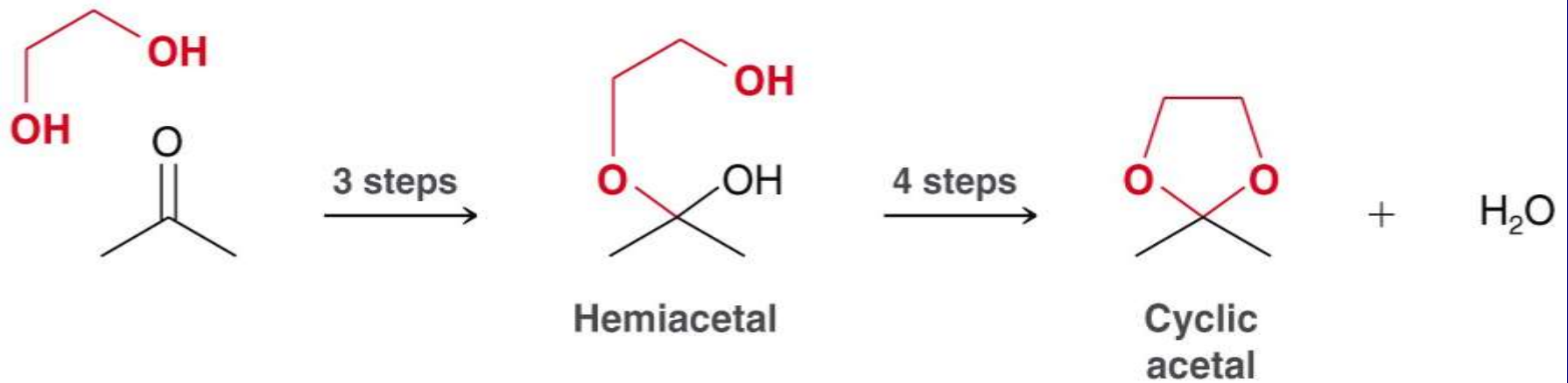
Zaštita aldehida i ketona preko acetala:



Zaštita diola preko acetala:

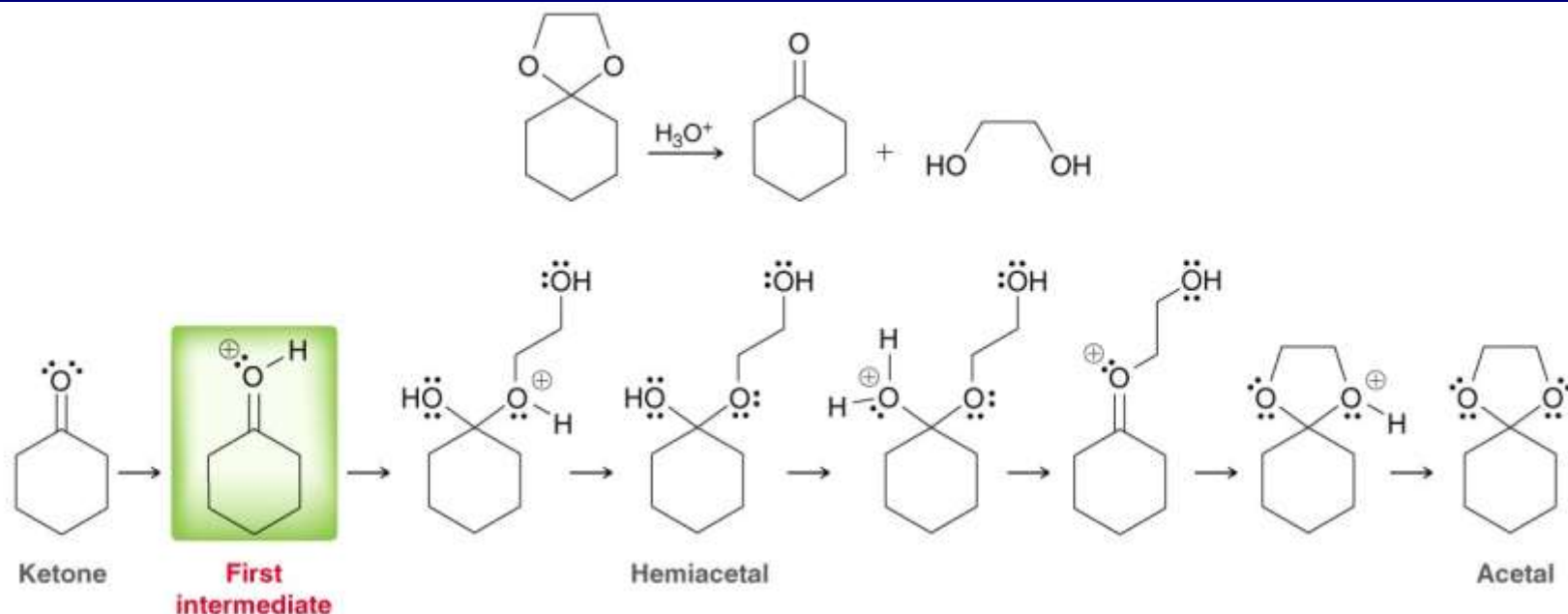


Shematski prikaz nastajana cikličnog acetal



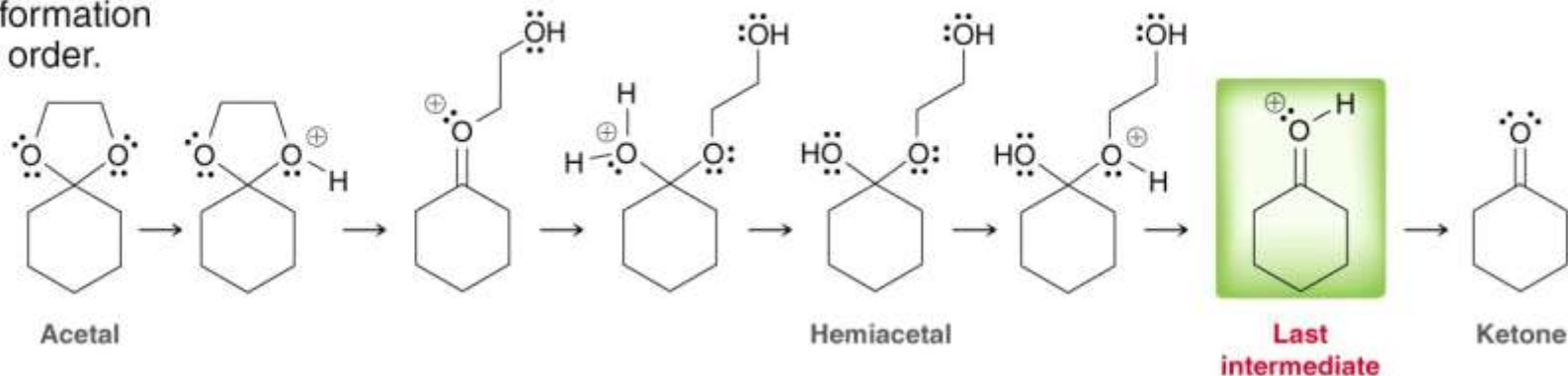
PROTEKCIJA : DEPROTEKCIJA

maskiranje-demaskiranje



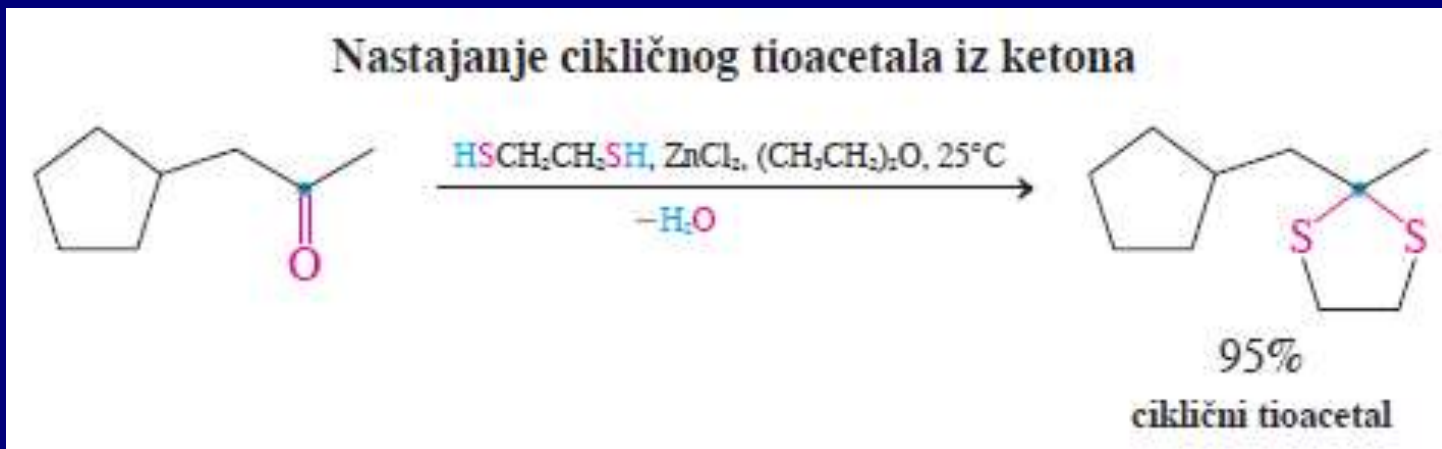
STEP 1

Draw all intermediates for acetal formation in reverse order.

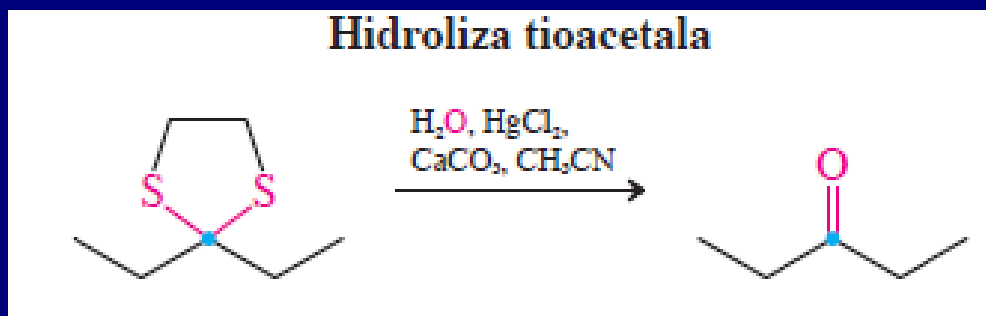


Tioacetali: Stabilni prema kiselinama!

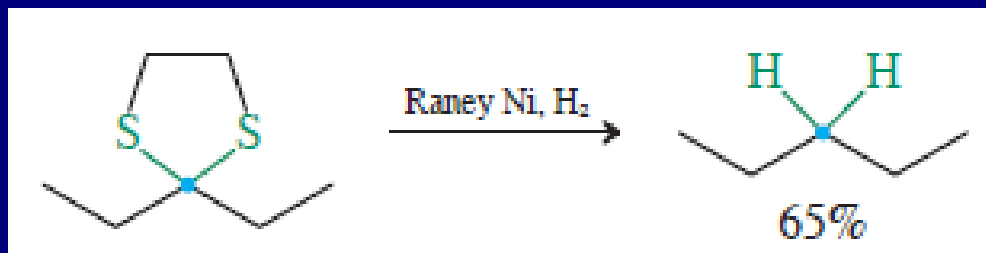
Tioacetalizacija u prisustvu Lewis-ovih kiselina (ZnCl_2)



Deprotekcija

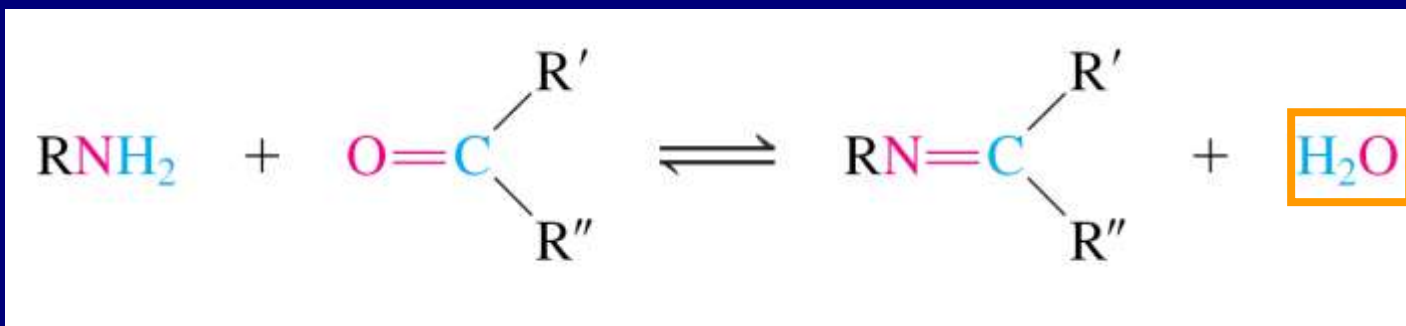
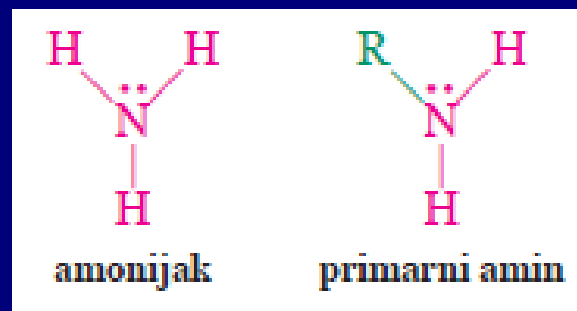


Primena
tioacetala:
Desulfurizacija

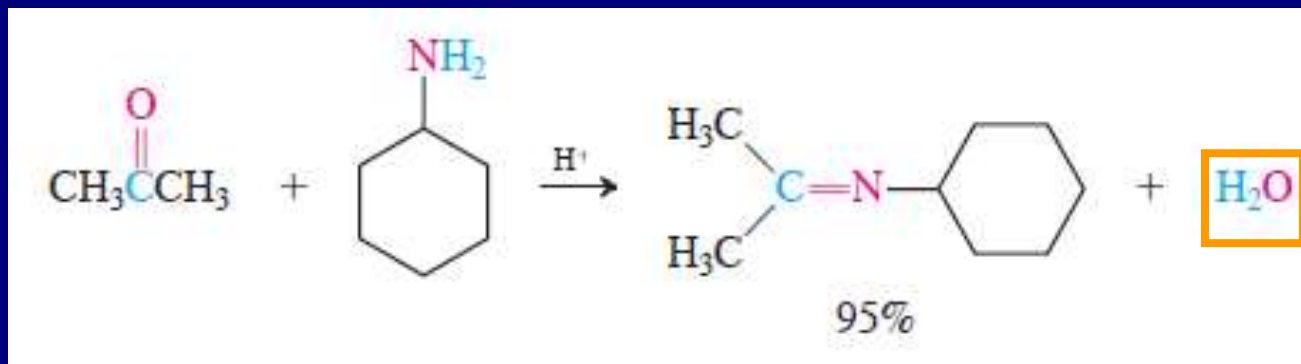


3. Nukleofilna adicija amonijaka i njegovih derivata

Amonijak i primarni amini se adiraju na karbonilnu grupu. Potom sledi dehidratacija: reakcija kondenzacije



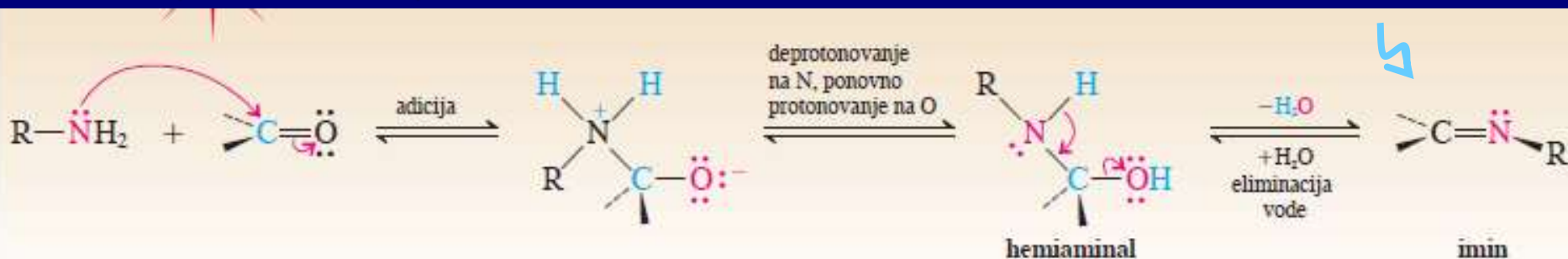
Primer:



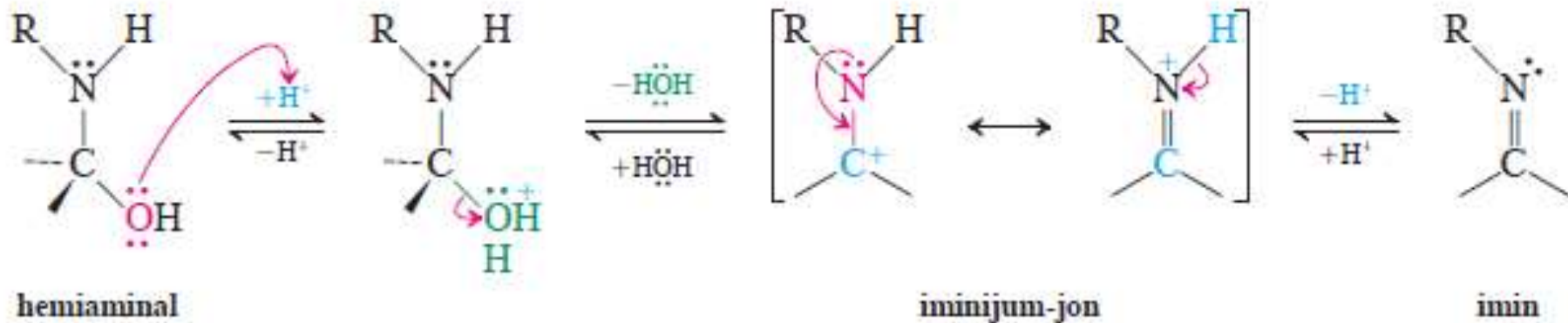
Mehanizam:

Imini (šifove baze):

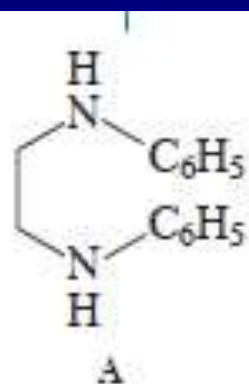
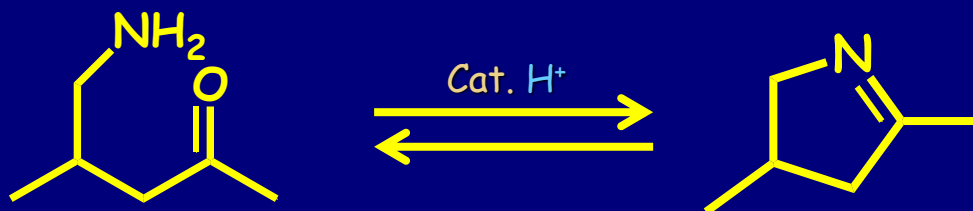
Kondenzacioni
proizvod (-H₂O)



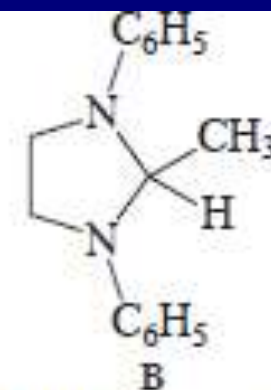
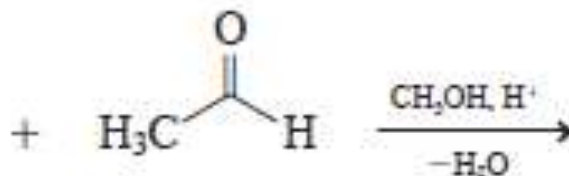
dehidratacija hemiaminala



Intramolekulaska reakcija: 5- i 6-člani prstenovi



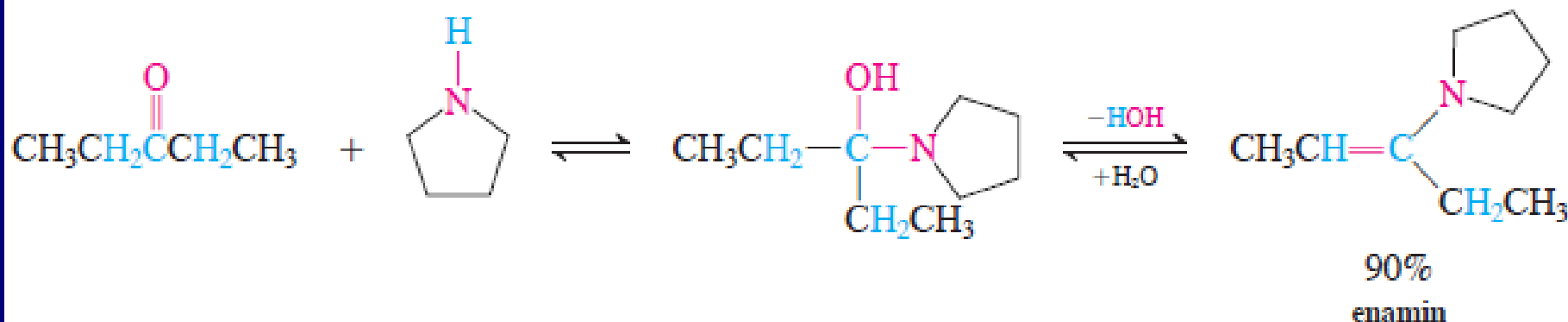
$\text{N,N}'$ -difenil-1,2-etandiamin



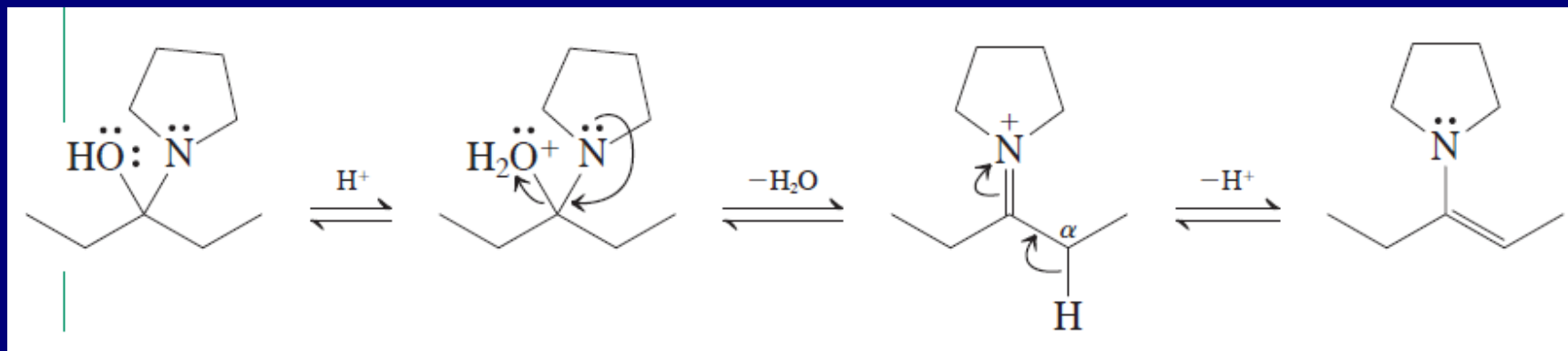
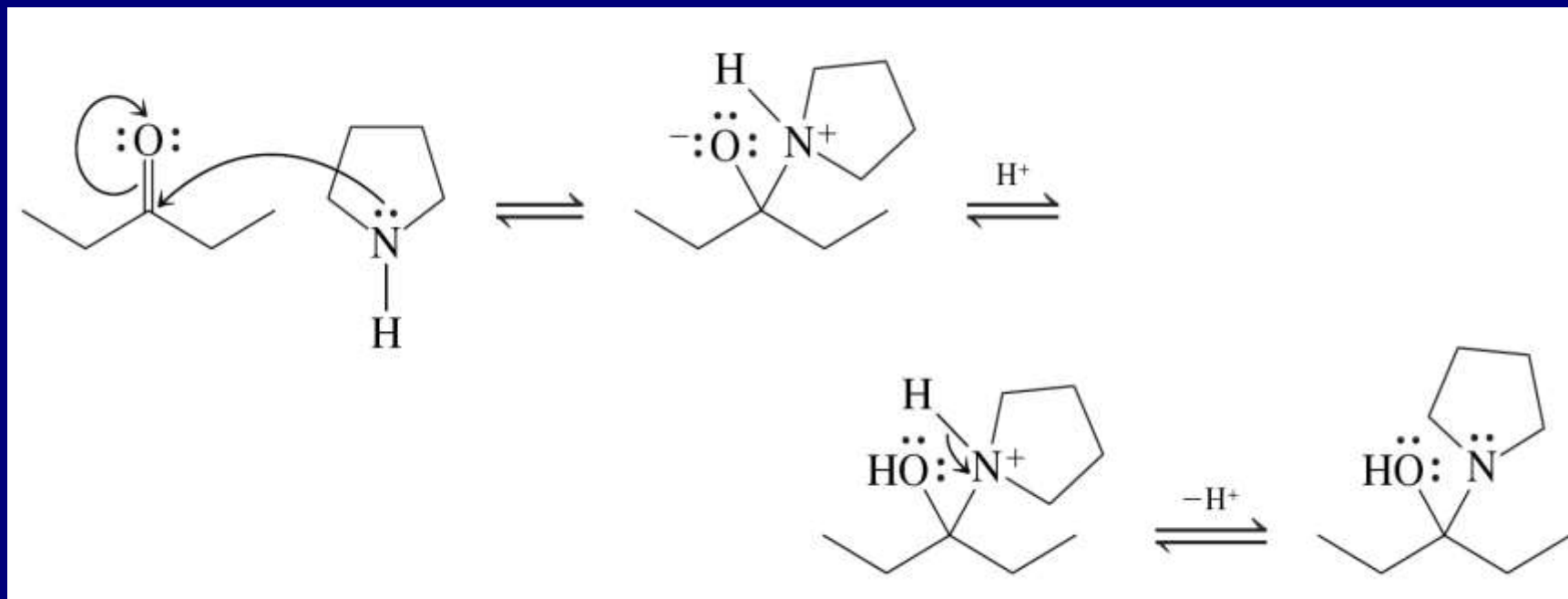
2-metil-1,3-difenil-1,3-diazaciklopentan
(2-metil-1,3-difenilimidazolidin)
(t.t. 102°C)

Formiranje enamina

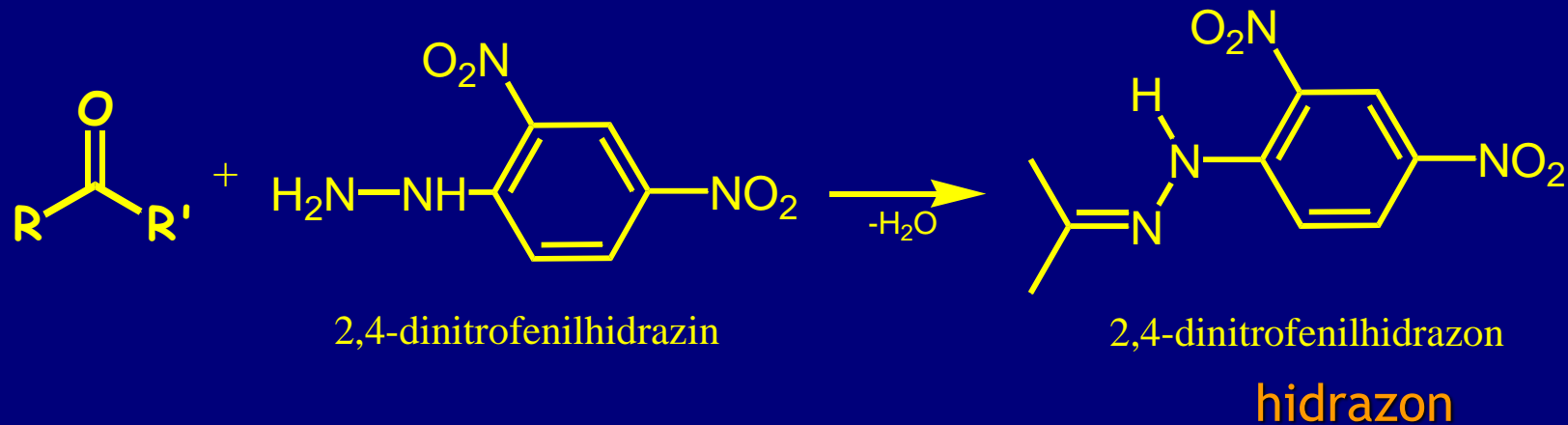
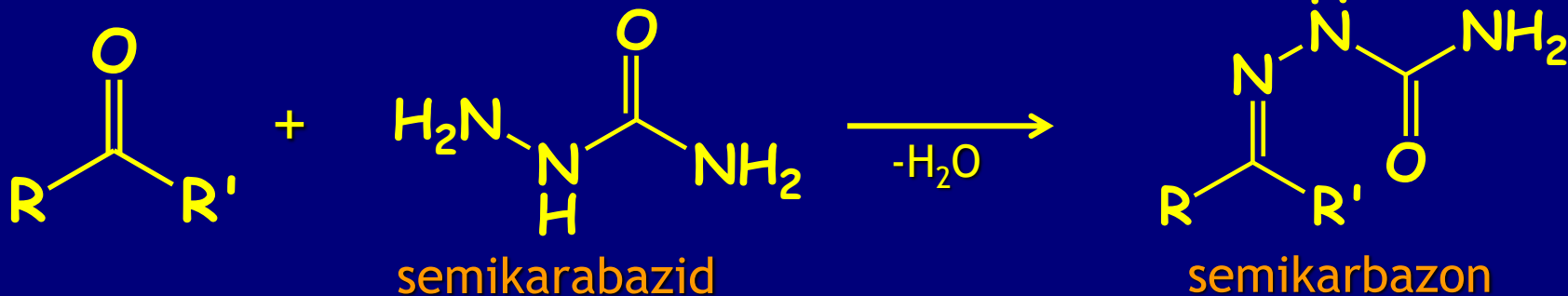
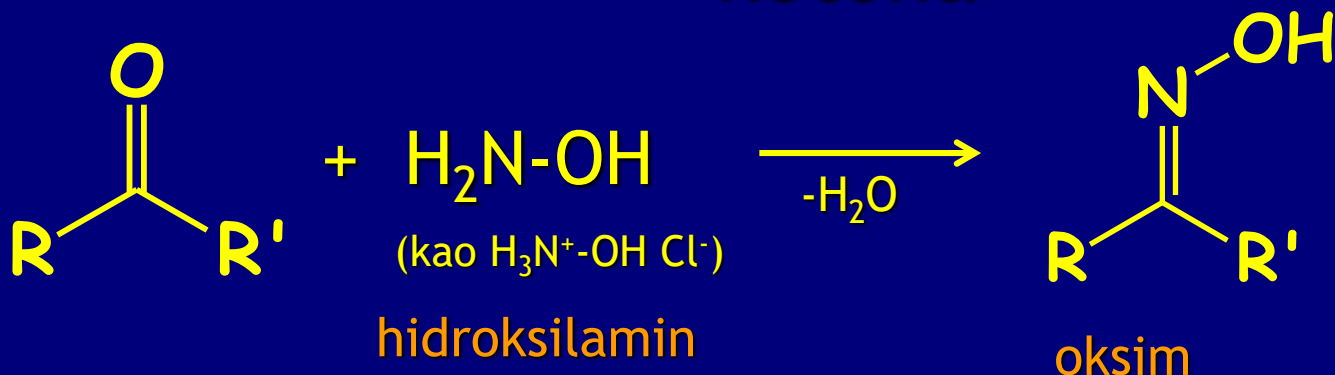
Sekundarni amini sa karbonilima grade hemiaminale, koji ne mogu dati kondenzacione proizvode kao primarni amini. Zato dolazi do dehidratacije sa karbonilne strane i formira se enamin.

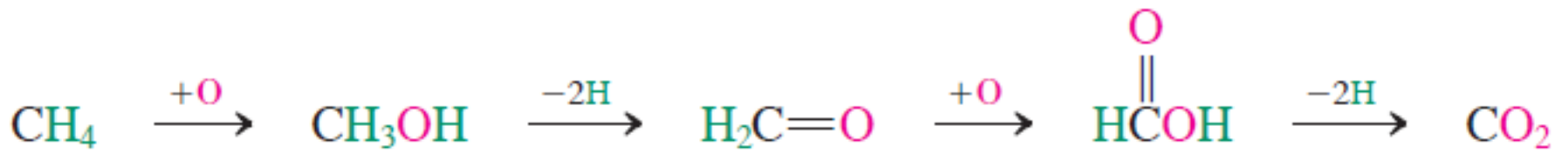


Mehanizam formiranja enamina:



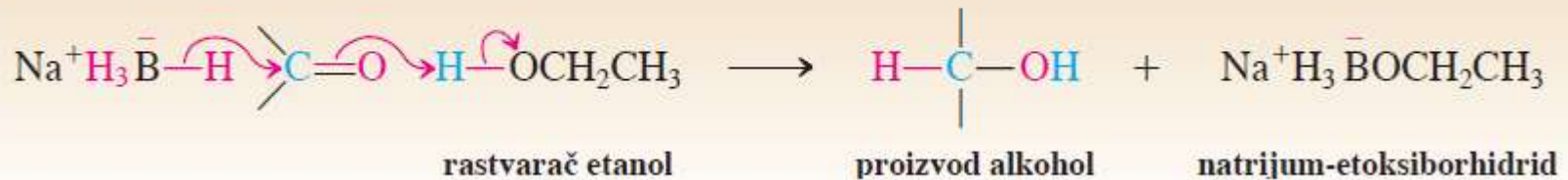
Posebni imini: identifikacija aldehida i ketona



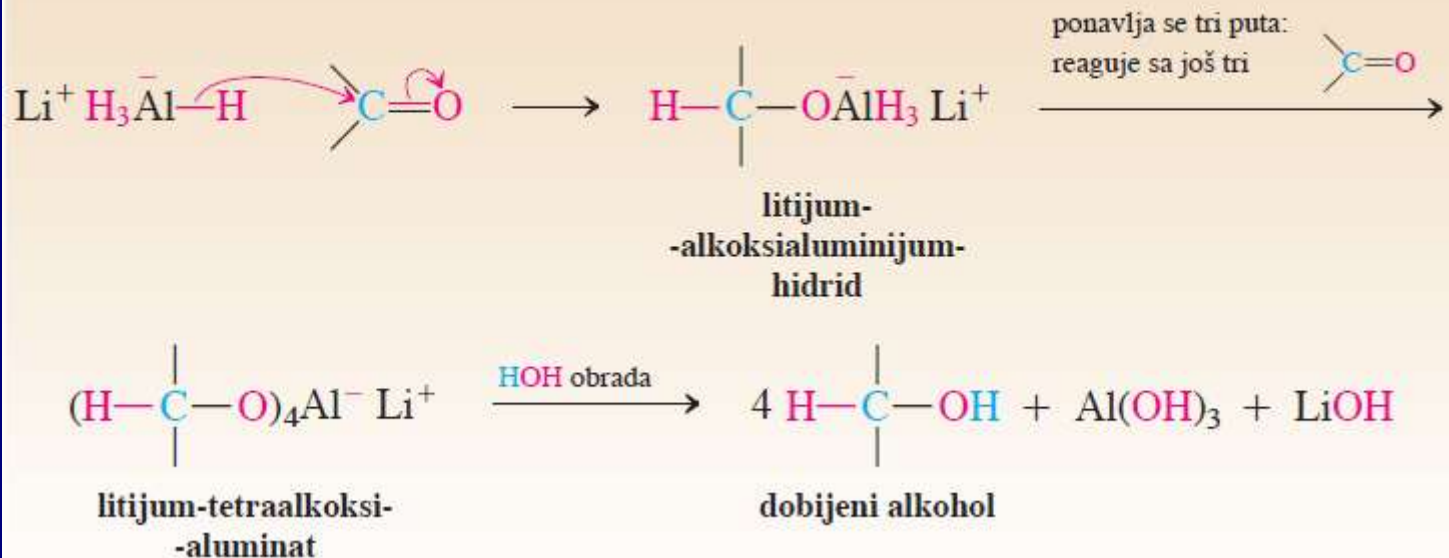


Redukcija aldehida i ketona pomoću metalnih hidrida

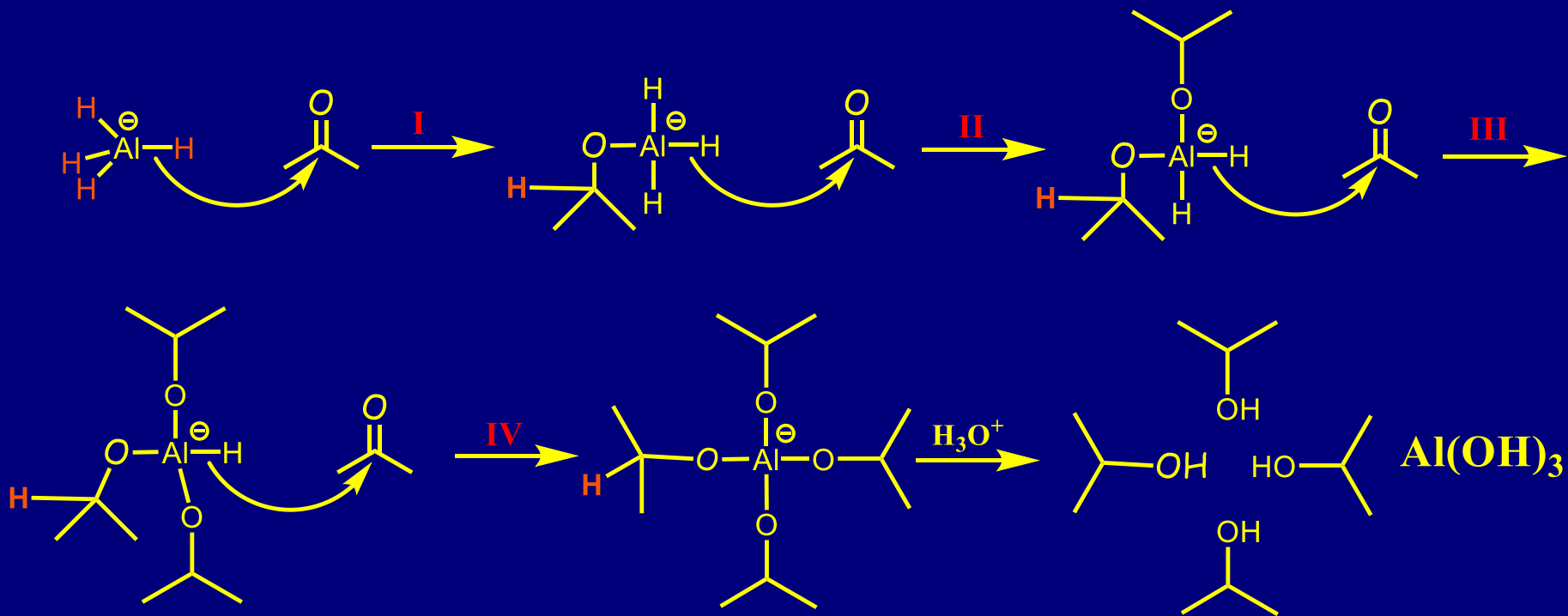
Mehanizam redukcije pomoću NaBH₄



Mehanizam redukcije pomoću LiAlH₄



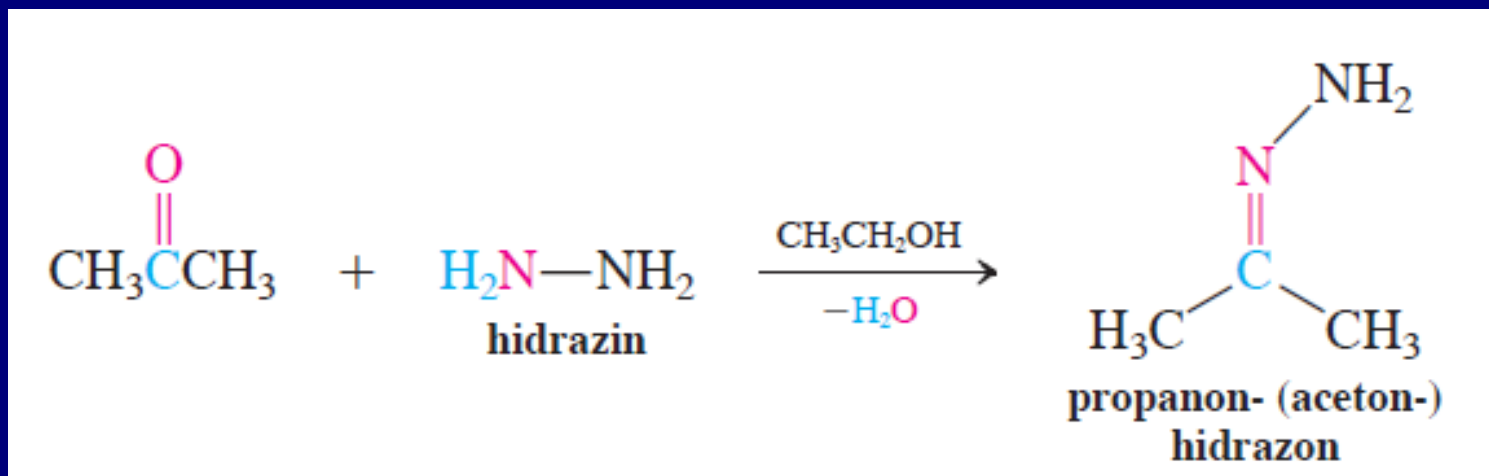
Nukleofilna adicija hidrida na karbonilnu grupu



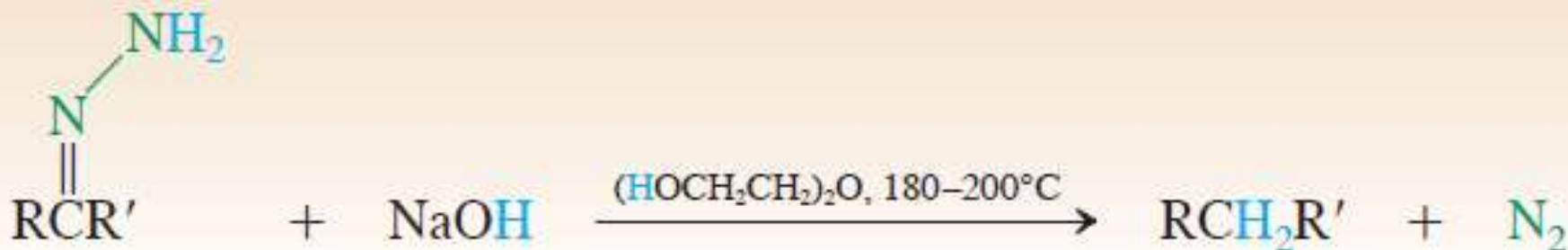
Wolff-Kishner-ova redukcija

primena hidrazona

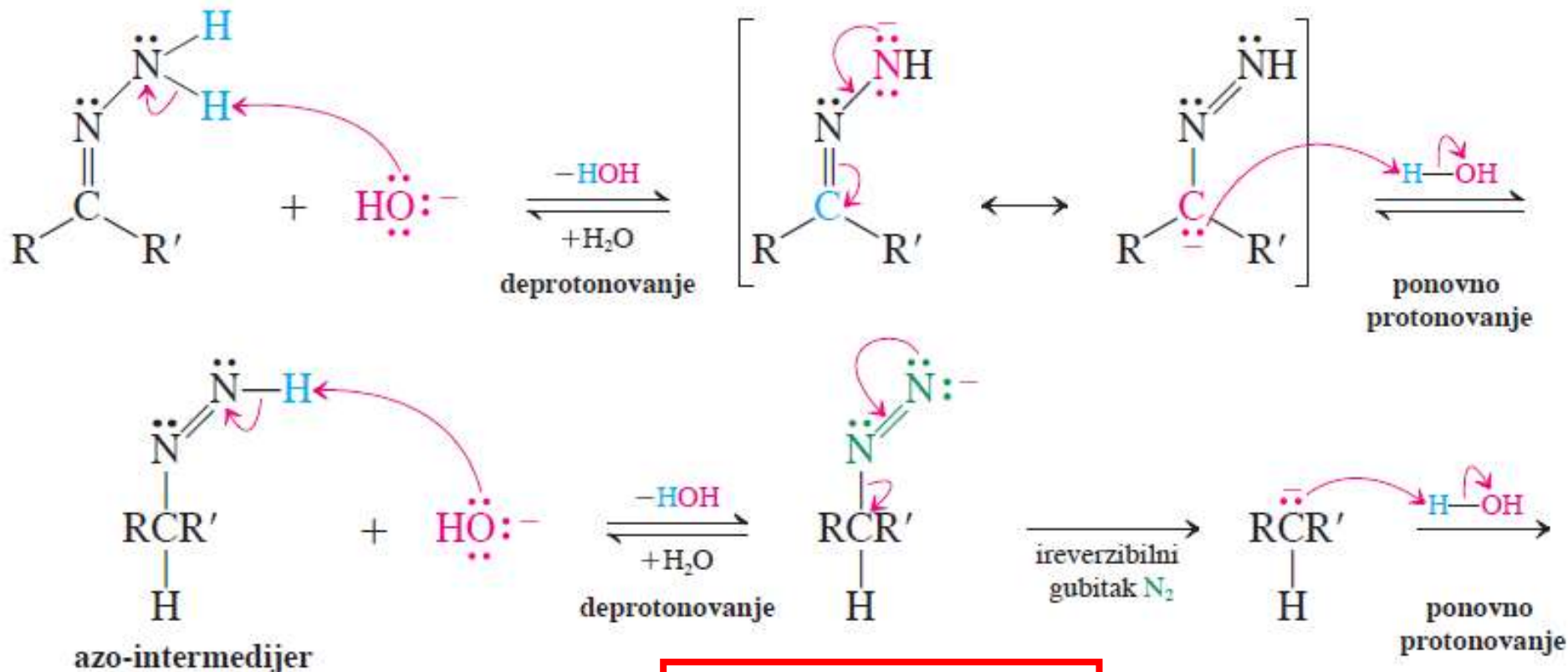
Sinteza hidrazona



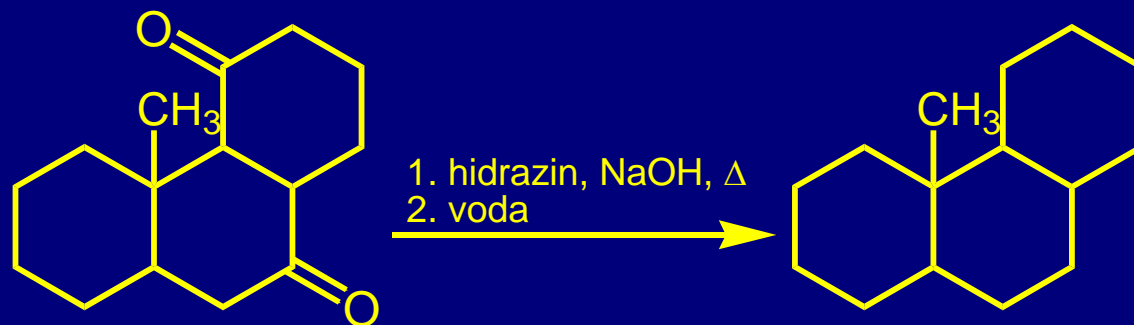
Wolff-Kishner-ova redukcija



Mehanizam: Eliminacija azota



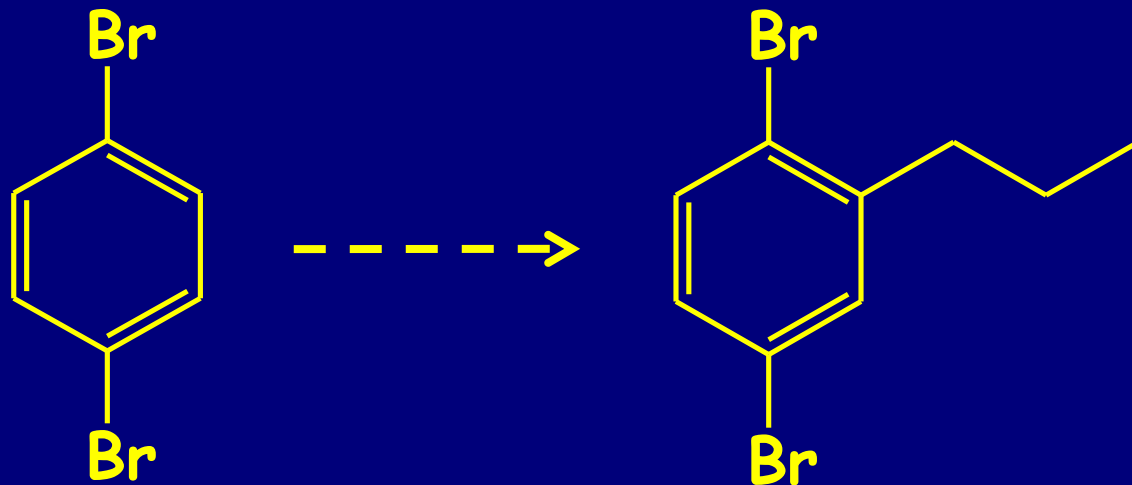
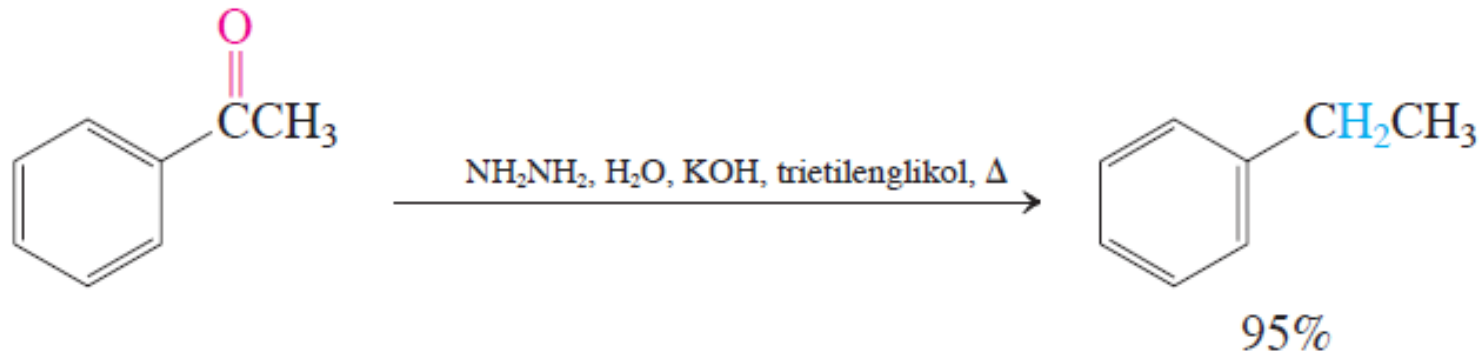
U praksi, reakcija se izvodi bez izolovanja intermedijernog hidrazona



69%

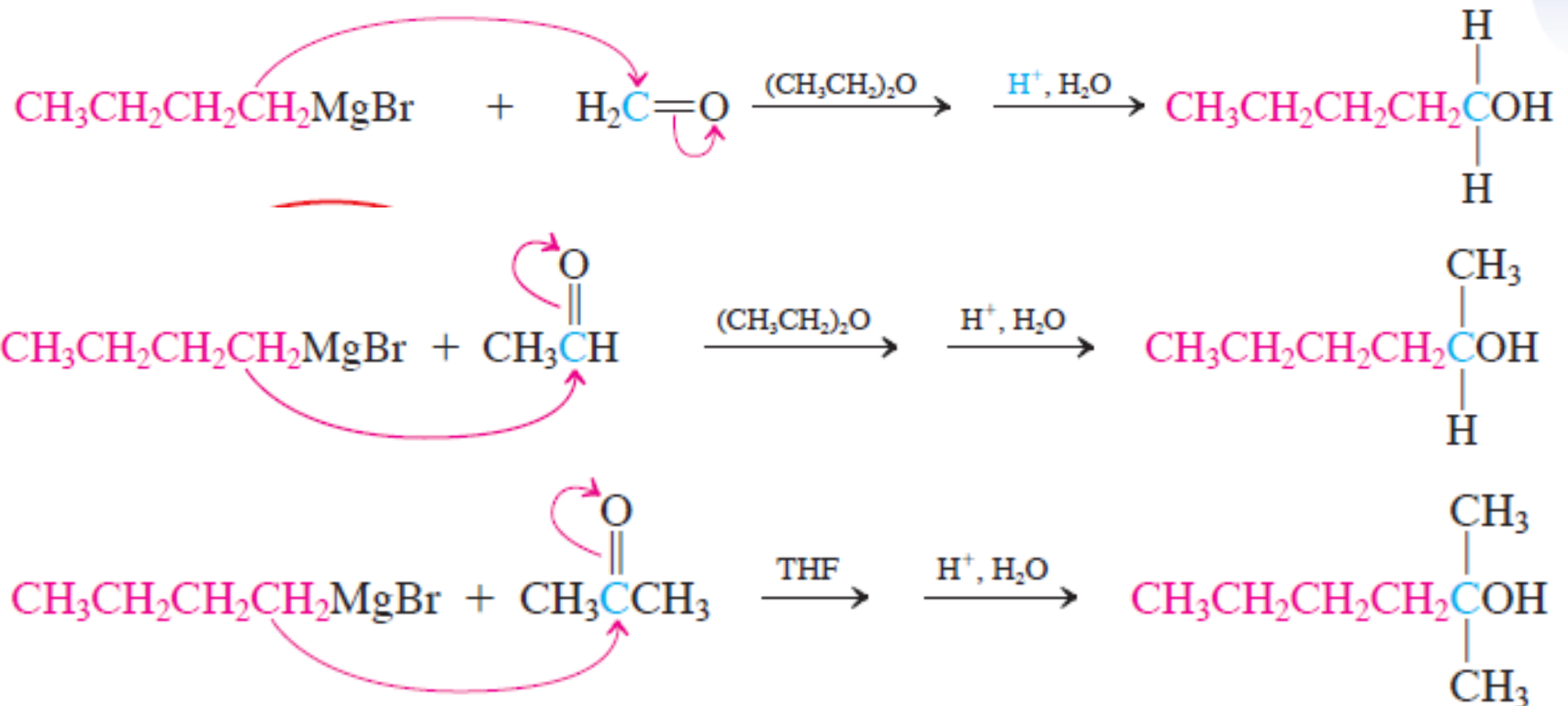
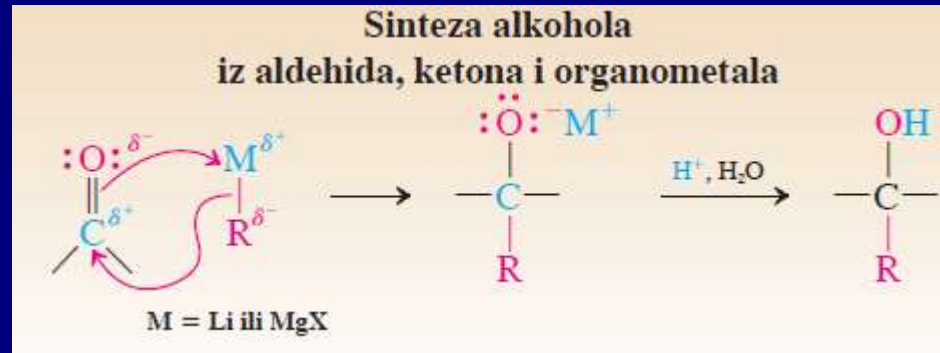
Wolff-Kishner-ova redukcija je alternativa Clemmensen-ovoj redukciji (koncentrovana kiselina) i reakciji desulfurizacije tioacetala za deoksigenaciju aldehida i ketona

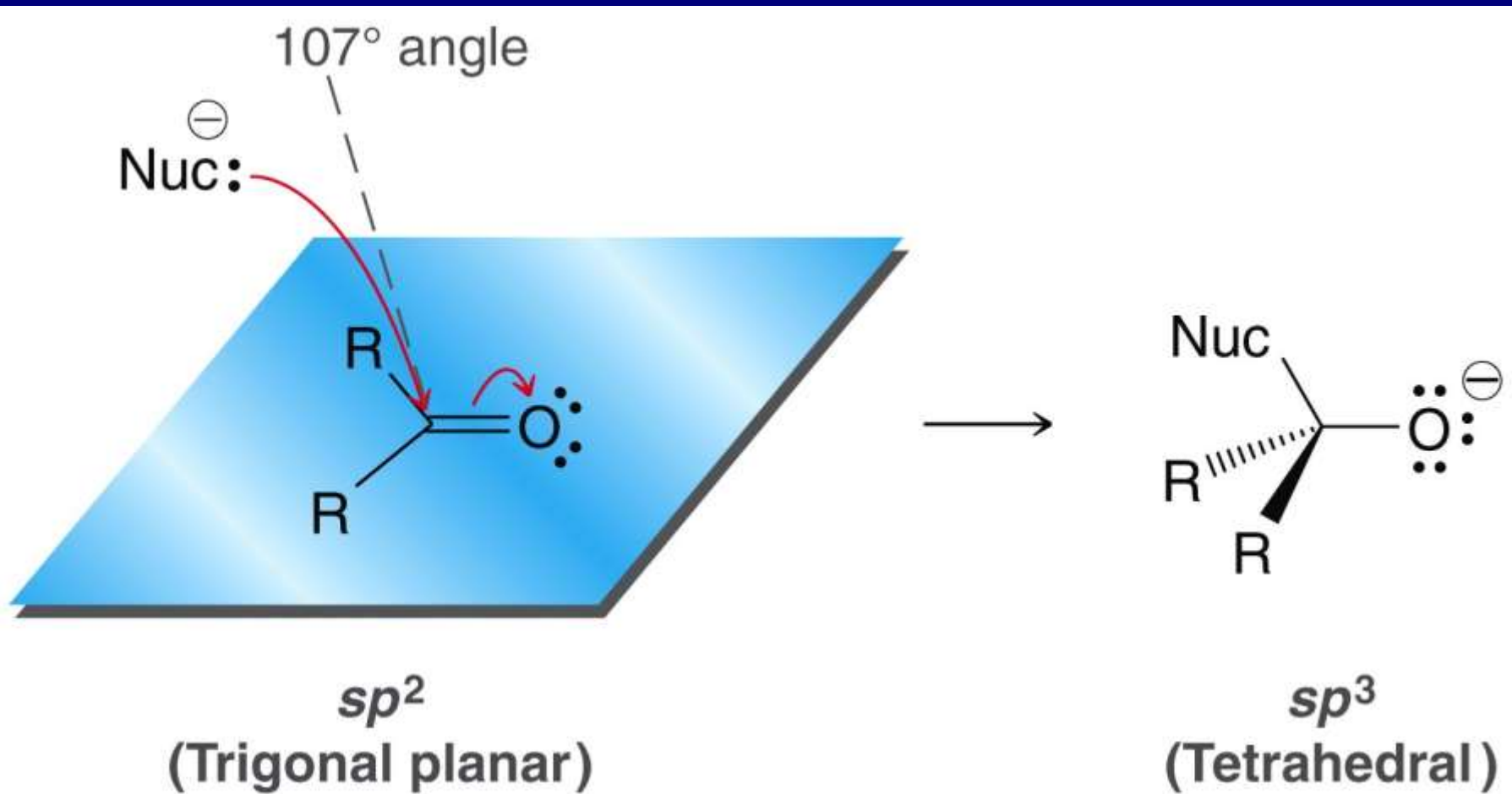
Wolff-Kishner-ova redukcija proizvoda Friedel-Crafts-ovog alkanoilovanja



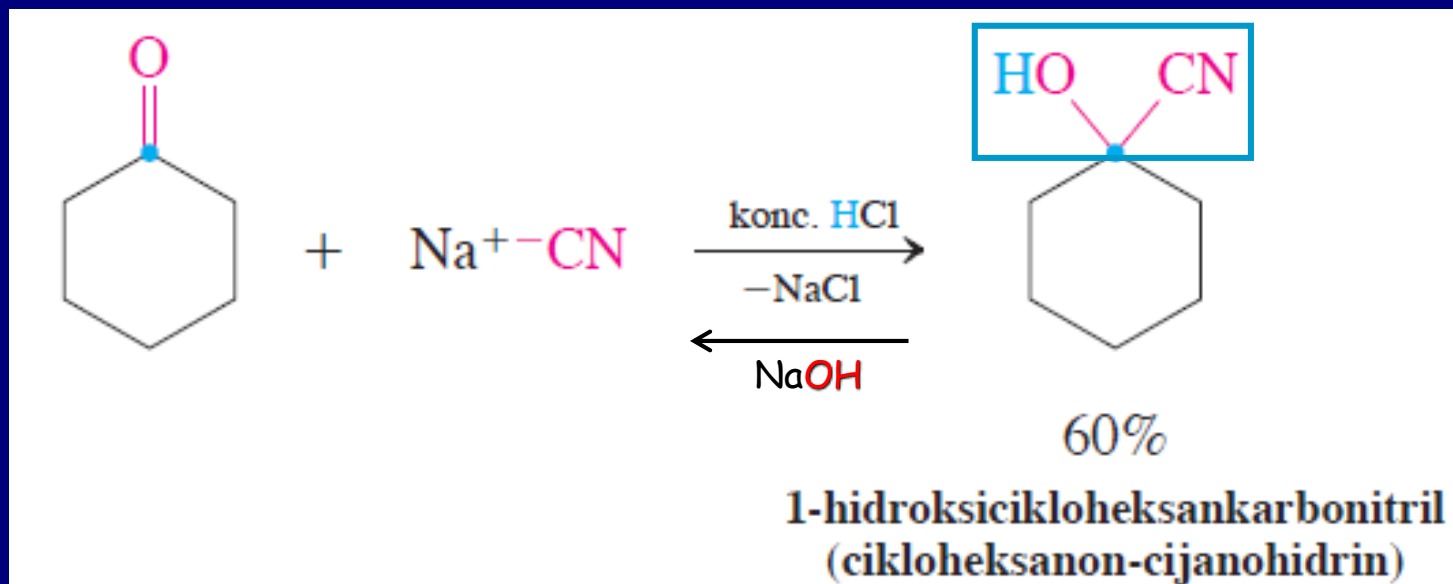
4. Adicija C-nukleofila

a. Adicije organometala

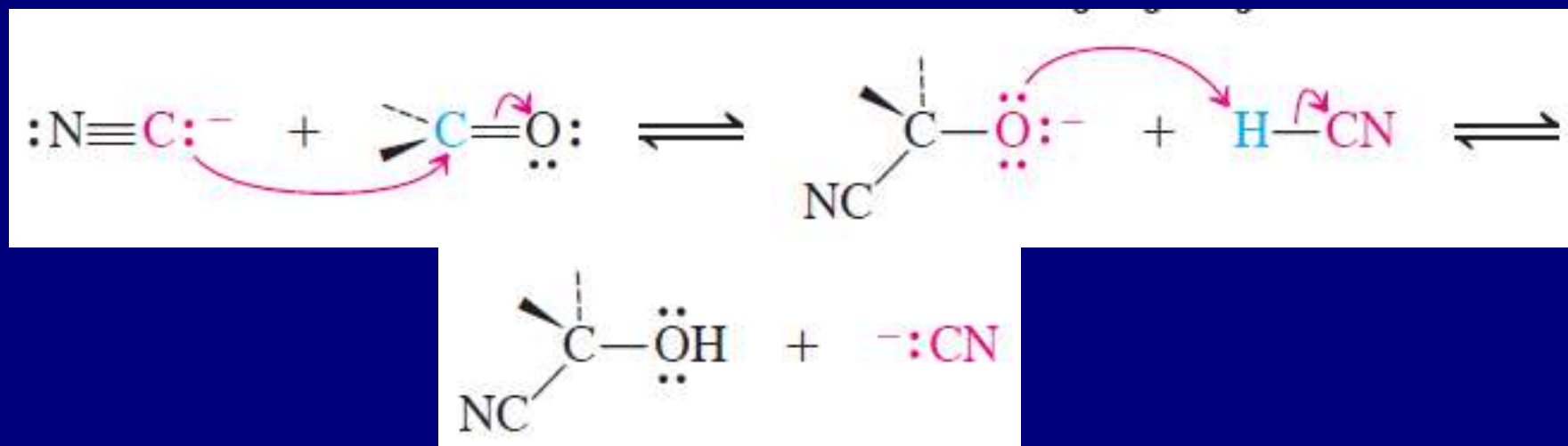


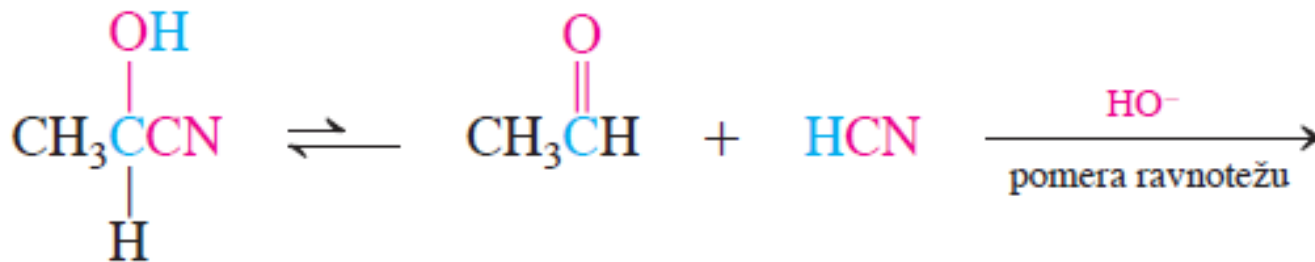


b. Adicija cijanida-dobijanje cijanhidrina



Mehanizam





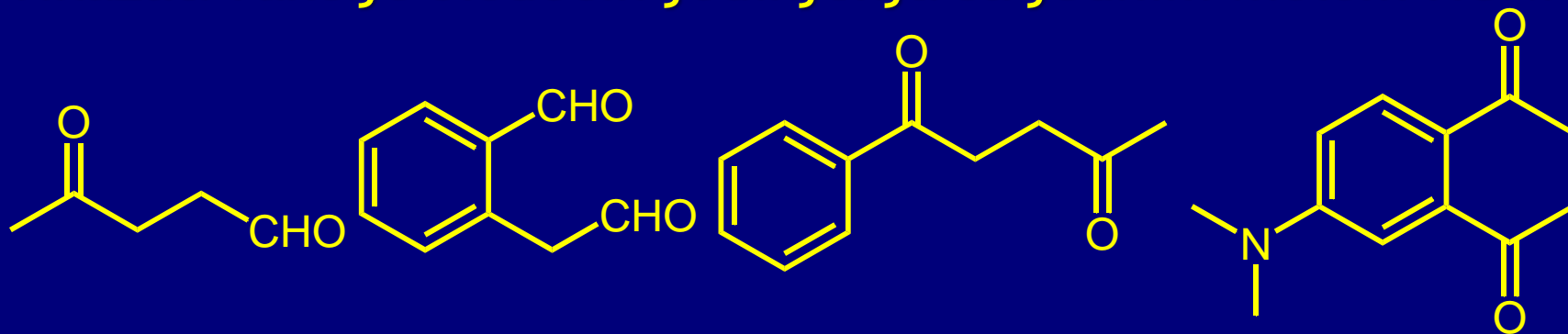
Reakcija se izvodi u slabo baznoj sredini (za HCN pKa = 9.2) u jako baznoj sredini razlaganje cijanhidrina



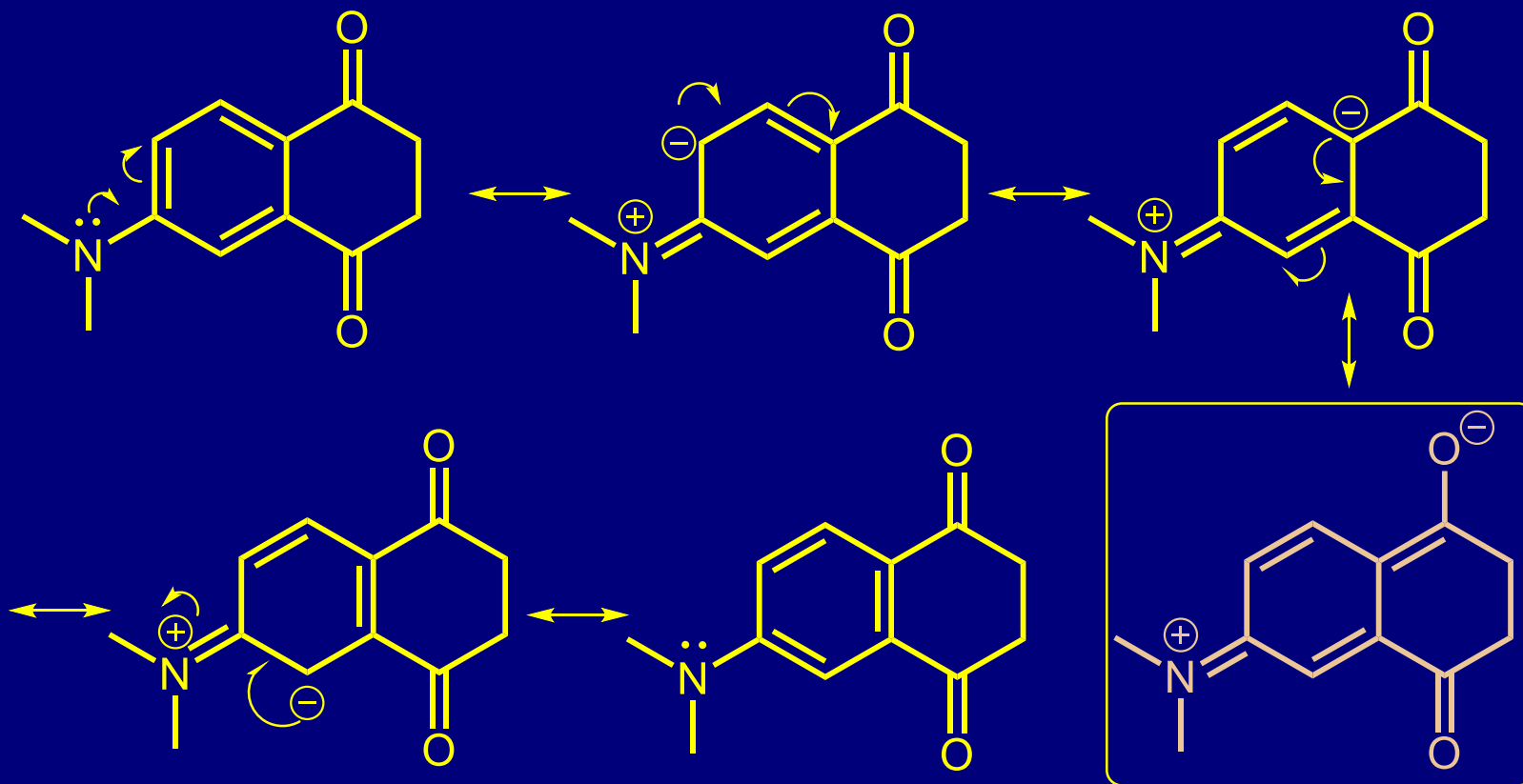
Adicija HCN na karbonilna jedinjenja se odvija povoljnije od adicije HCl:

Raskidanje	formiranje	ΔH°
H-CN (130)	C-CN (-122)	8 kcal/mol
H-Cl (103)	C-Cl (-84)	19 kcal/mol

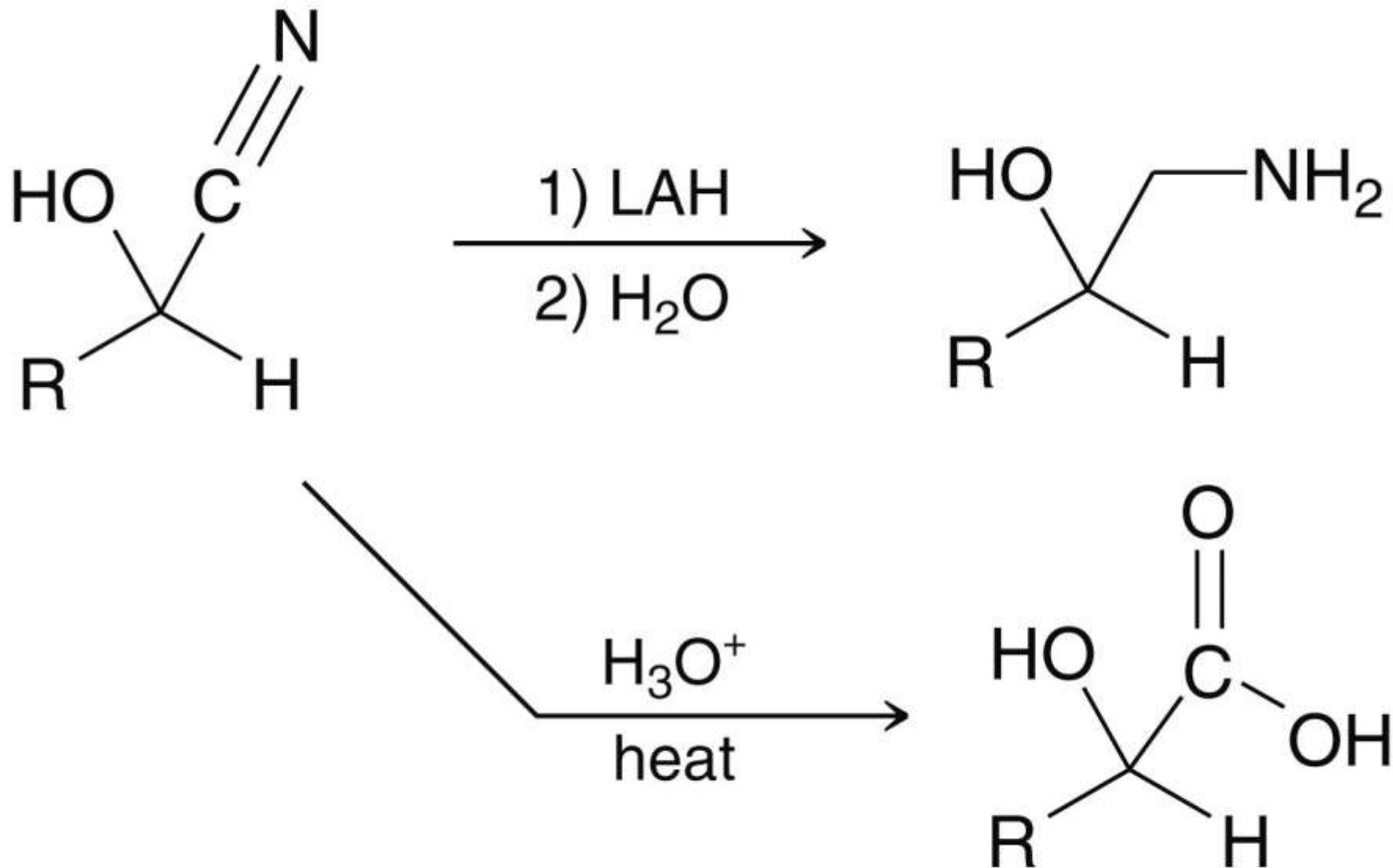
Prikazati reakcije sledećih jedinjenja sa jednim molom HCN:



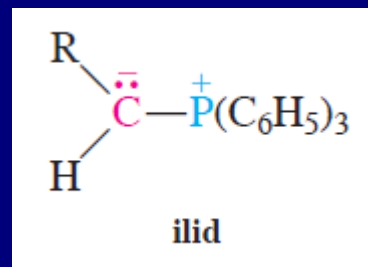
Različita reaktivnost karboninih grupa!



TRANSFORMACIJE CIJANHIDRINA

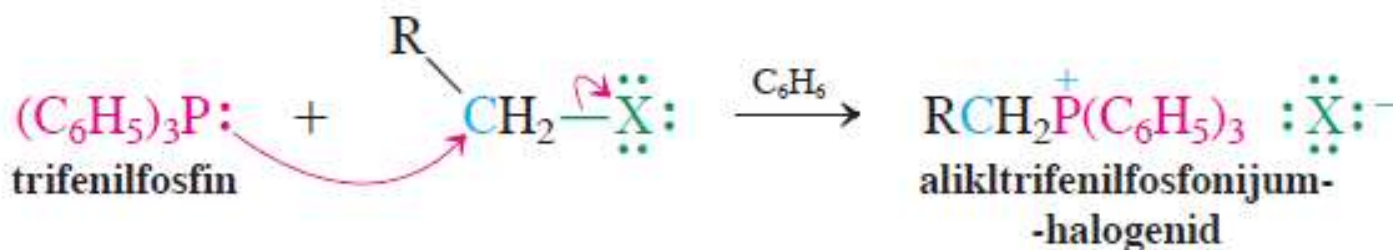


c. Wittig-ova reakcija adicija fosfornih ilida

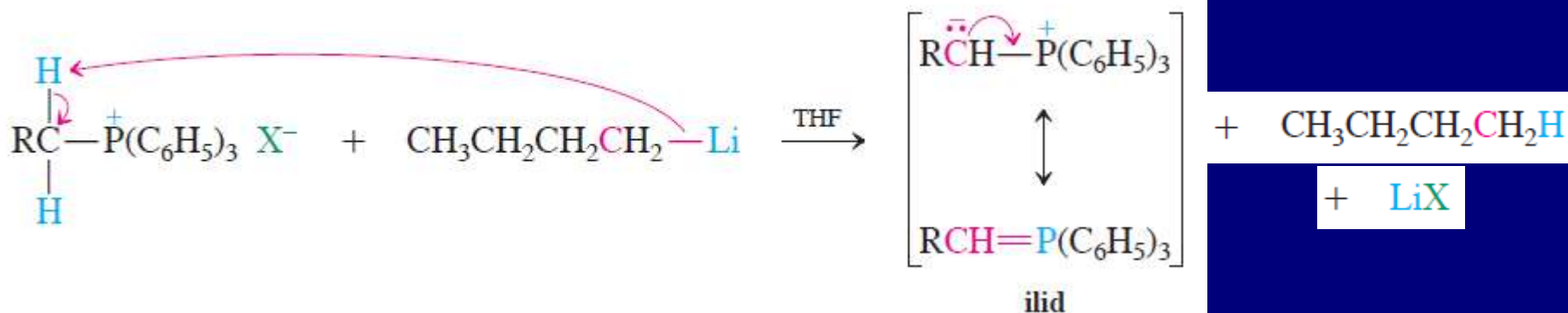


Georg Wittig
(1897-1987)
Nobel-ova
nagrada 1979

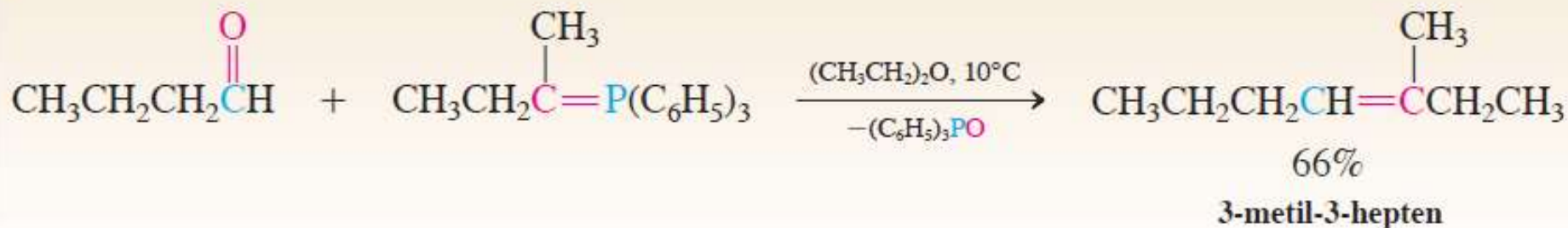
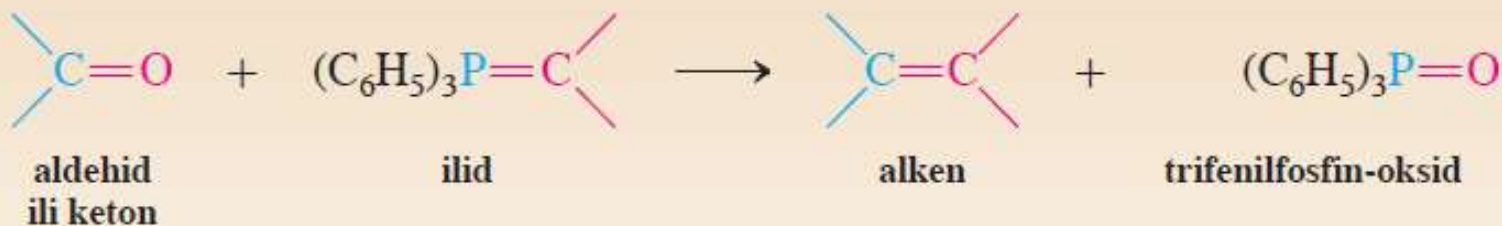
Sinteza fosfonijum-soli



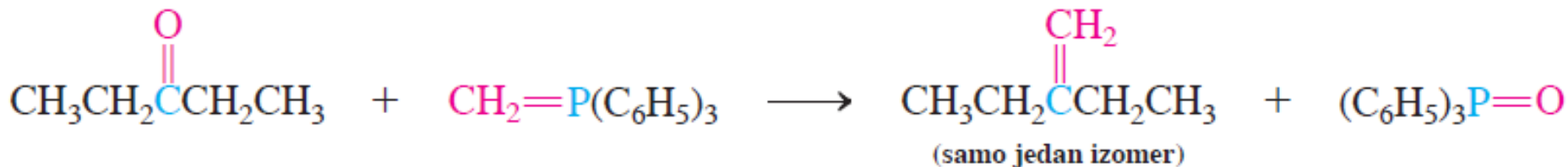
Formiranje ilida



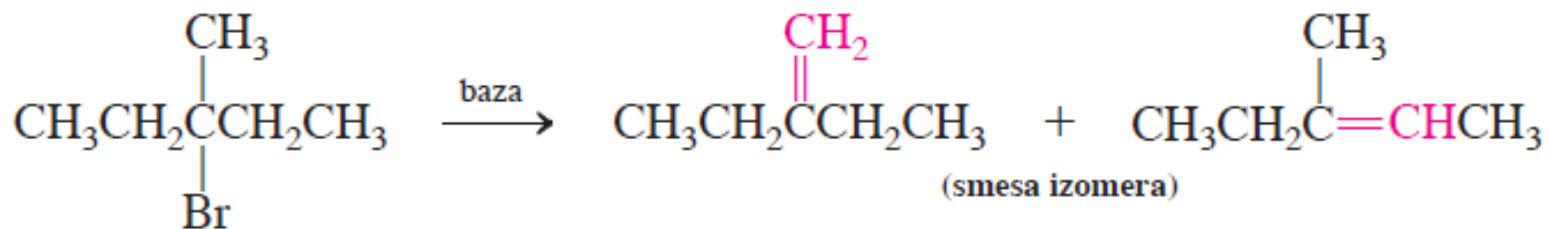
Wittig-ova reakcija



Wittig-ovom reakcijom

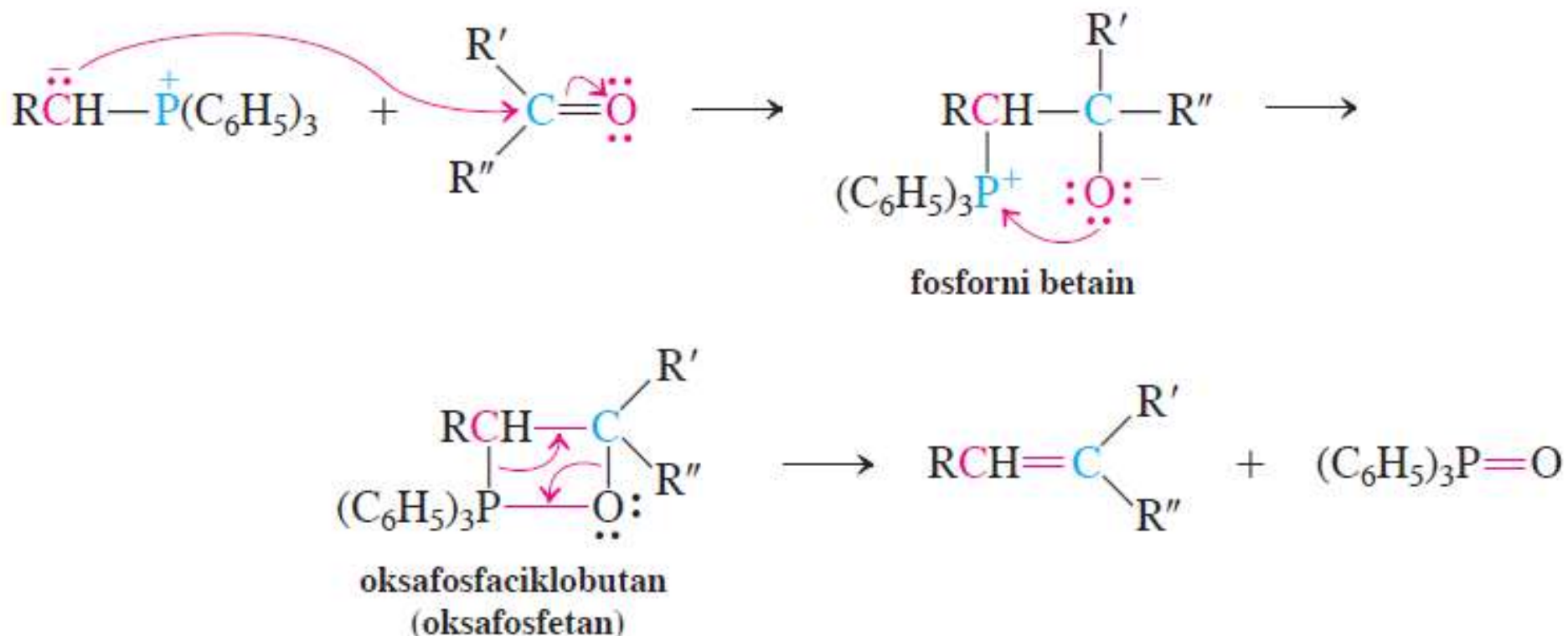


Eliminacijom

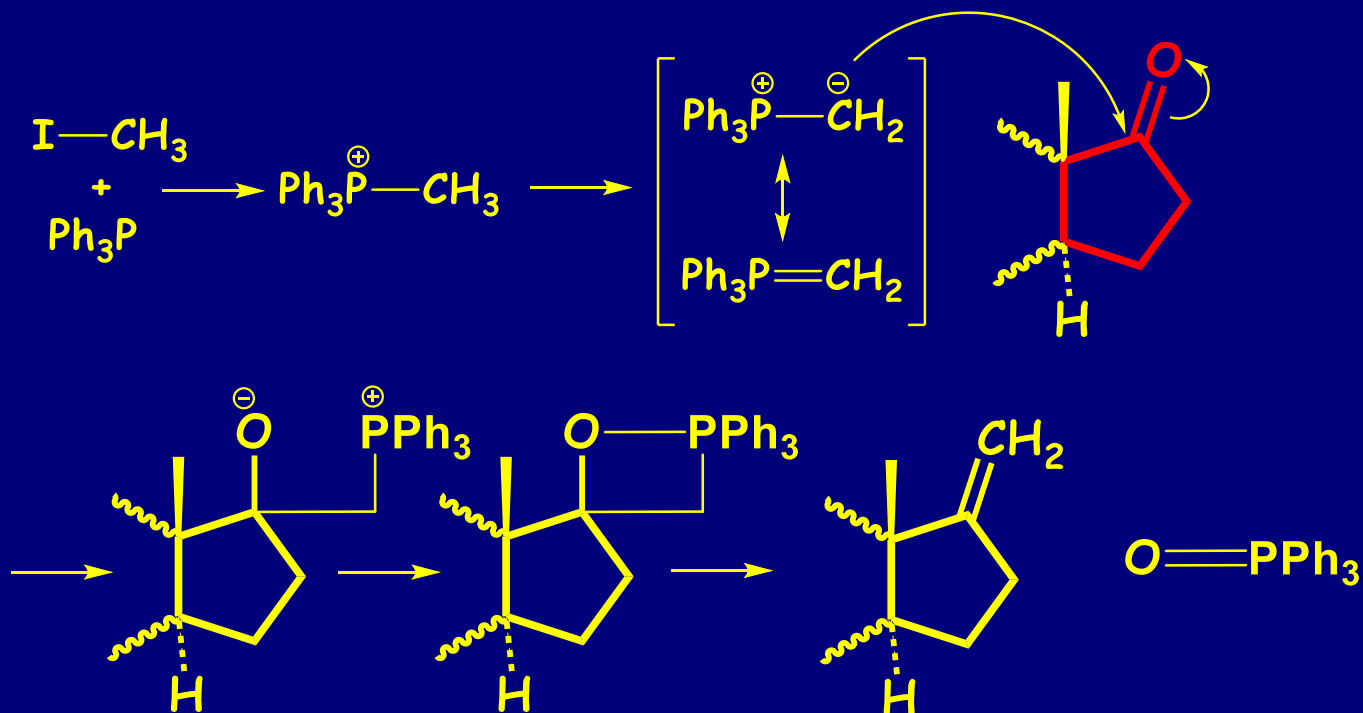
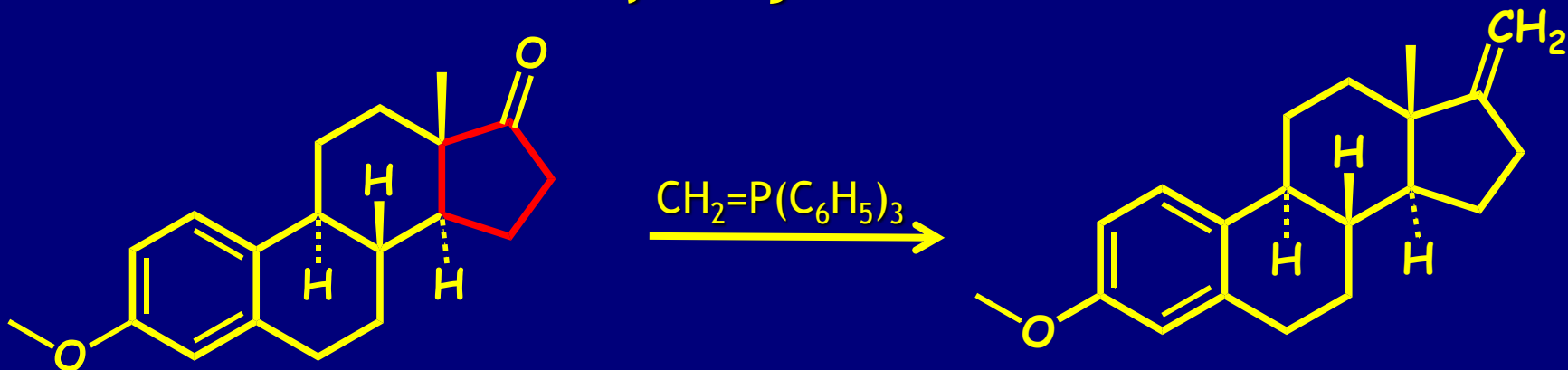


Mehanizam Wittig-ove reakcije

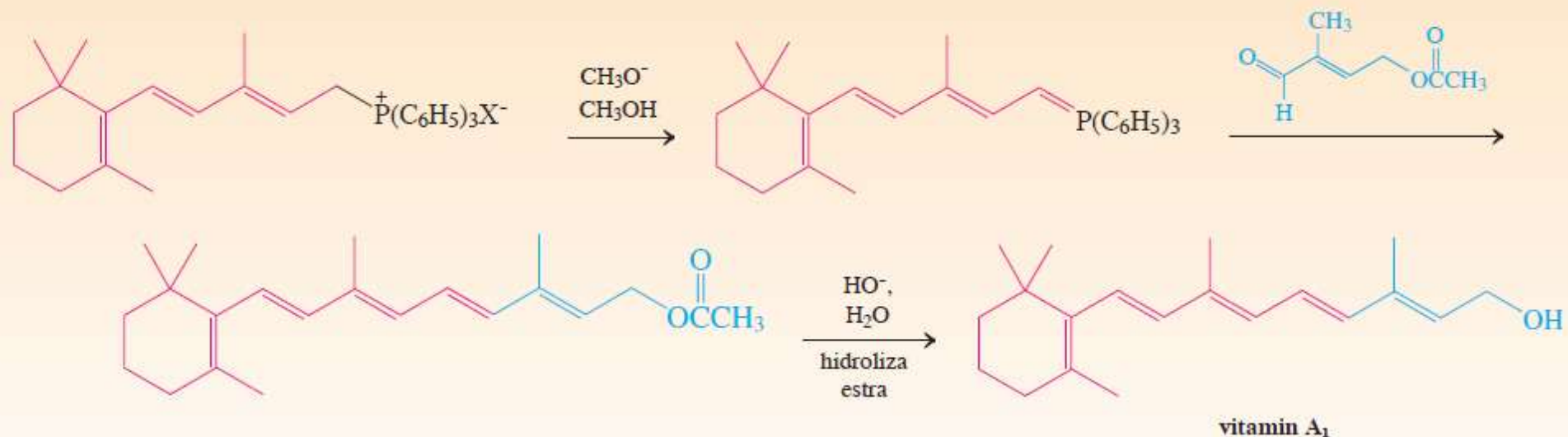
Mehanizam Wittig-ove reakcije



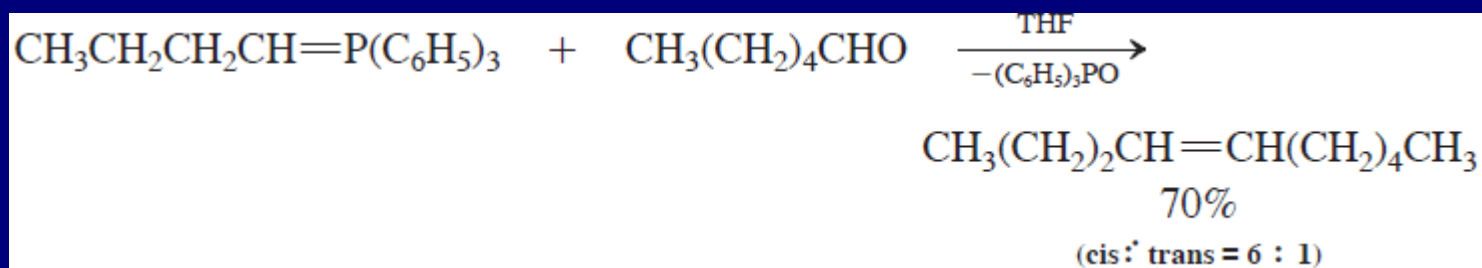
modifikacija steroida



BASF-ova sinteza vitamina A₁

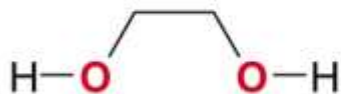
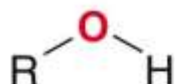
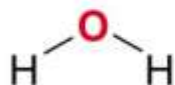


Samo su ponekad stereoselektivne, obično se dobijaju smese cis/trans:

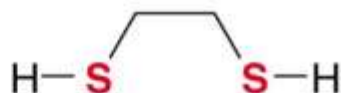
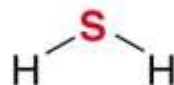


Nukleofili koji reaguju sa karbonilnom grupom:

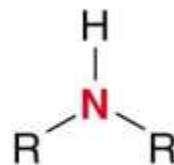
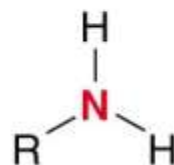
Oxygen Nucleophiles



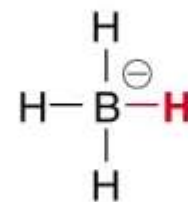
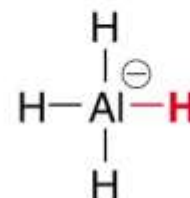
Sulfur Nucleophiles



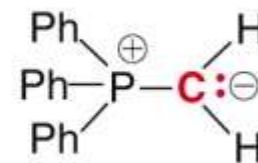
Nitrogen Nucleophiles



Hydrogen Nucleophiles

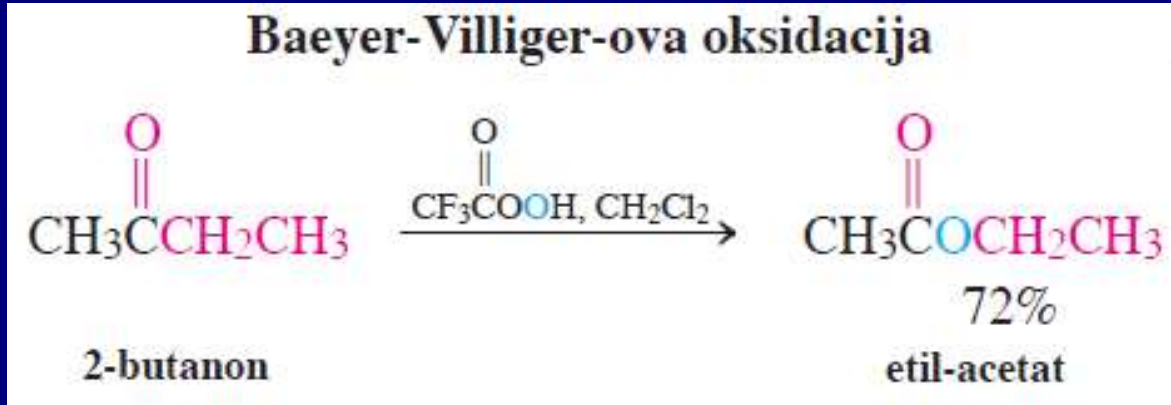


Carbon Nucleophiles



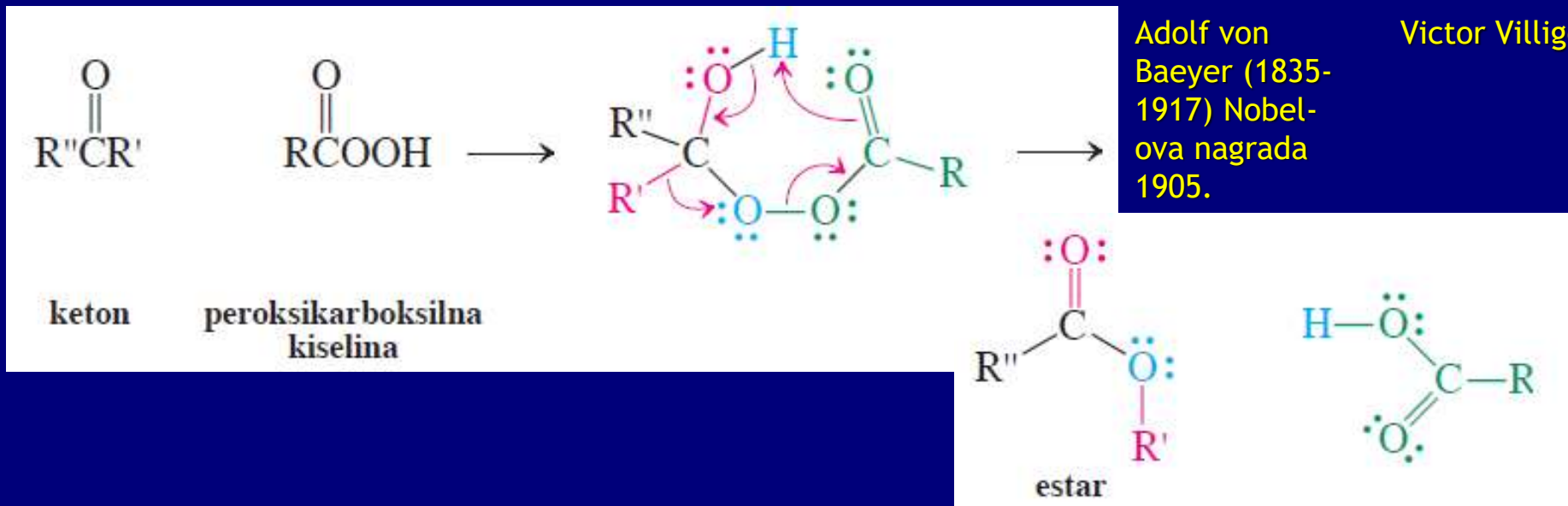
5. Baeyer-Villiger-ova oksidacija

Oksidacijom ketona sa perkiselinma dobijaju se estri:



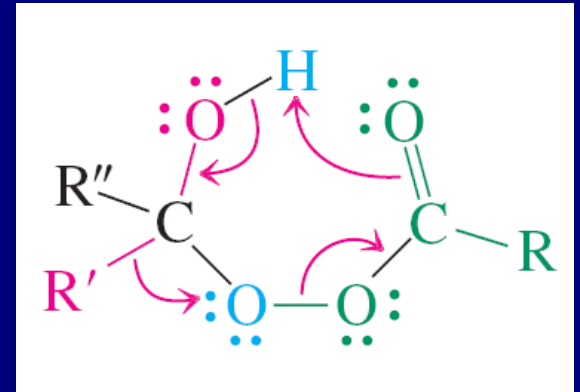
Adolf von Baeyer (1835-1917) Nobel-ova nagrada 1905.

Victor Villiger

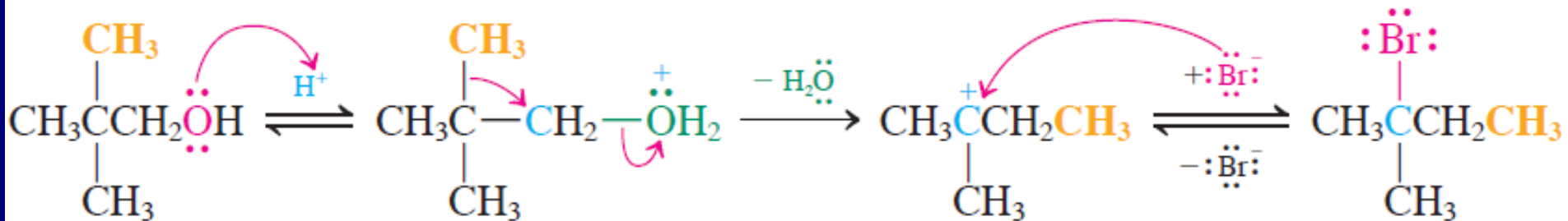


Mehanizam:

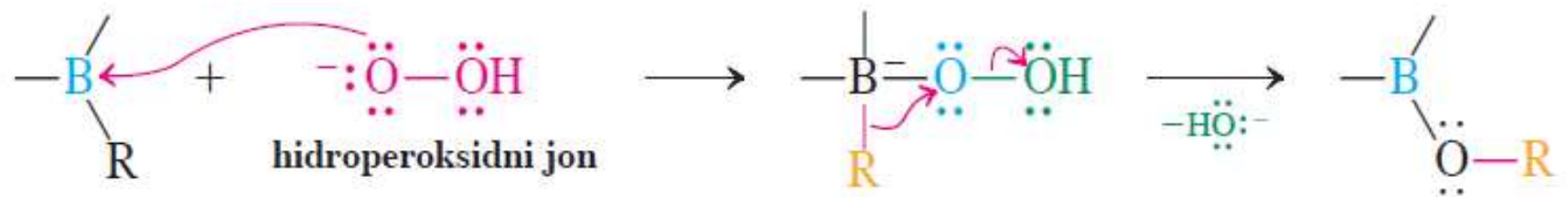
Prelazno stanje za Baeyer-Villiger-ovu oksidaciju



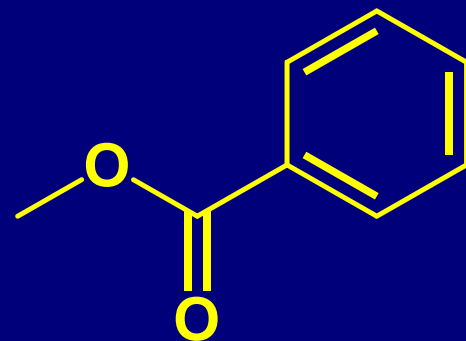
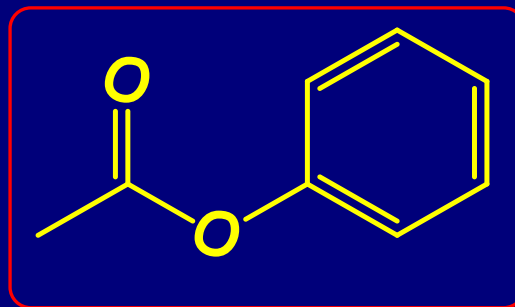
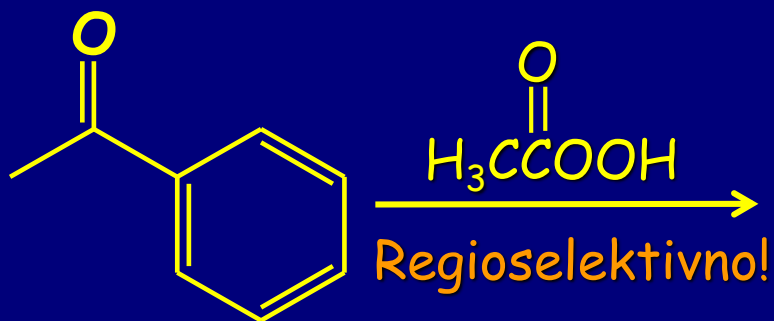
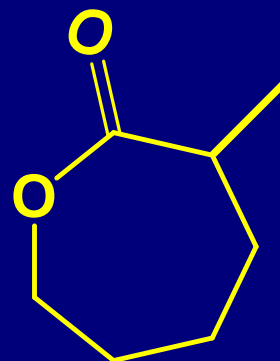
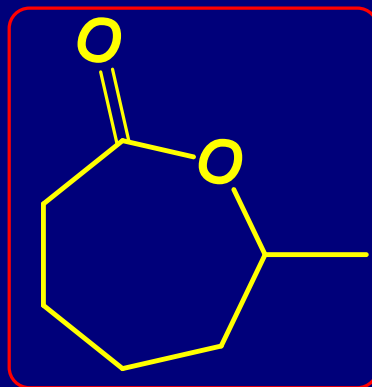
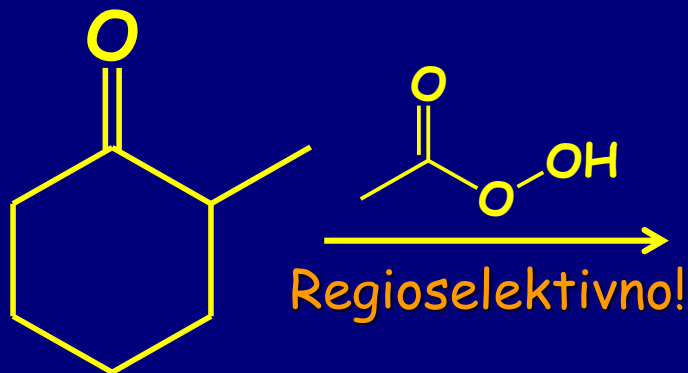
Mehanizam koncertovanog premeštanja alkil-grupe



Mehanizam oksidacije alkilborana



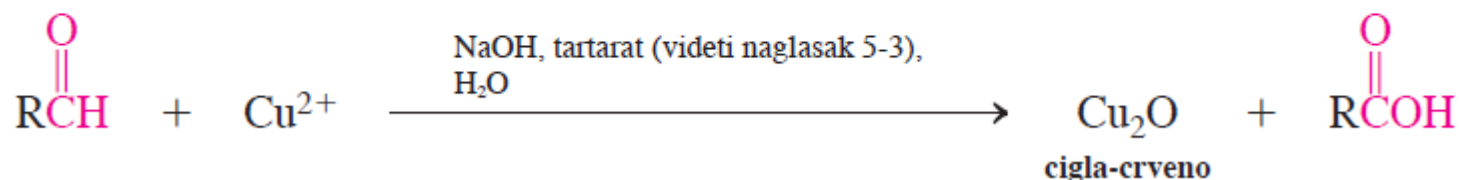
primeri:



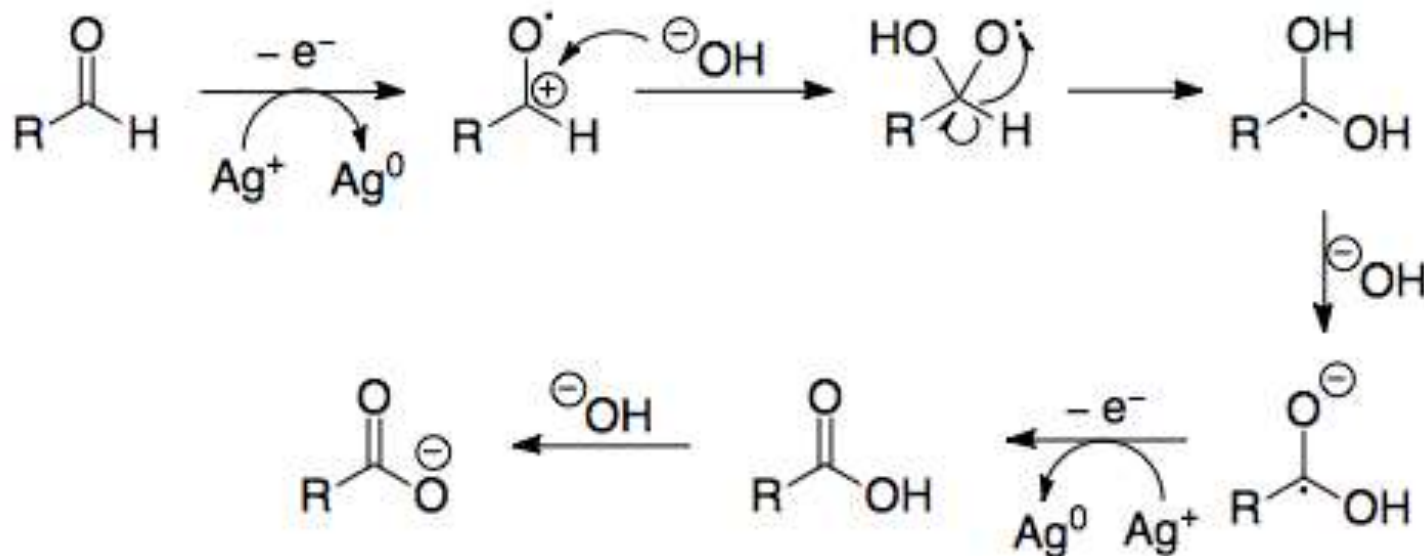
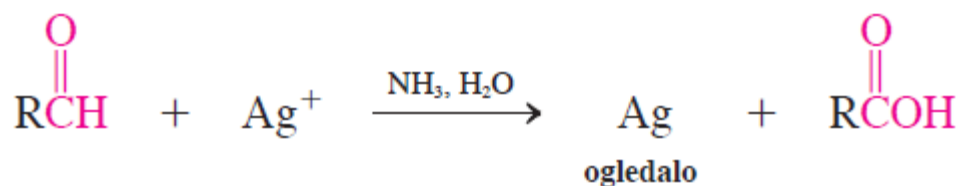
Sposobnost migracije u Baeyer-Villiger-ovoj reakciji
metil < primarna R < fenil ~ sekundarna R < tercijska R

Oksidacija aldehida-dokazivanje funkcionalne grupe CHO:

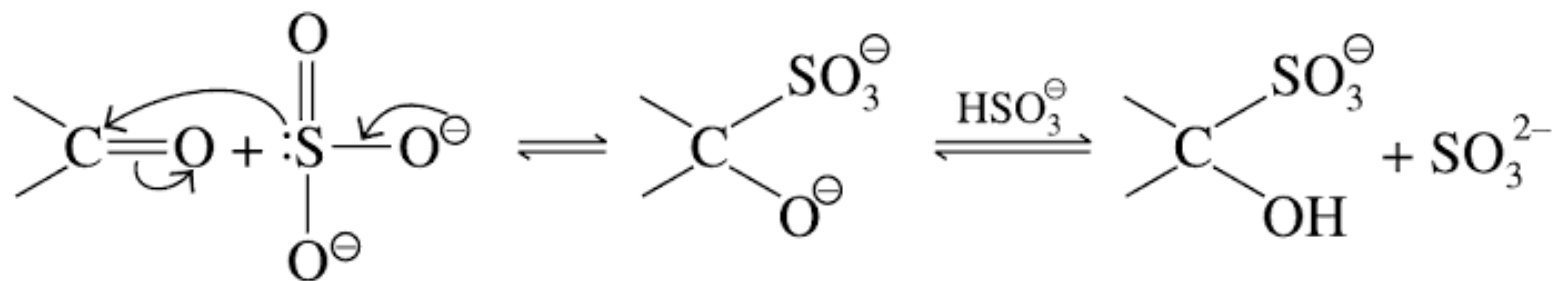
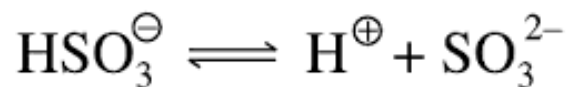
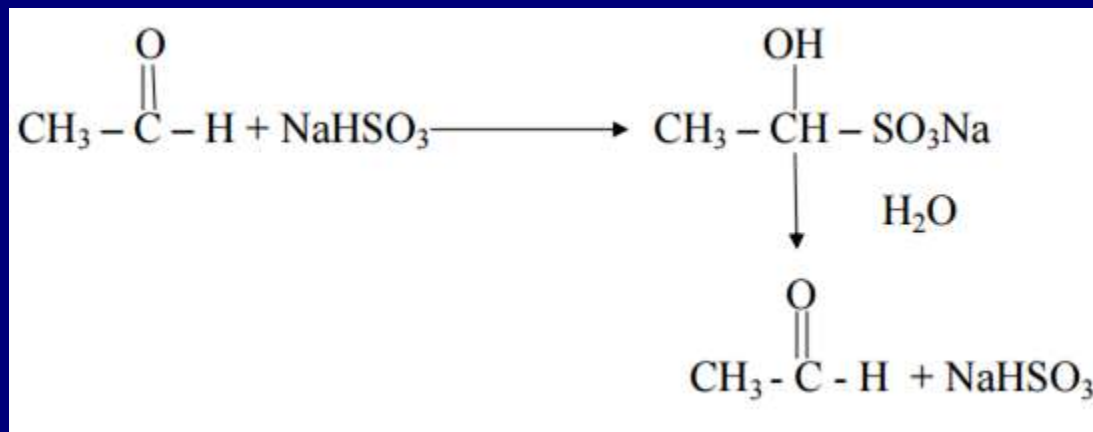
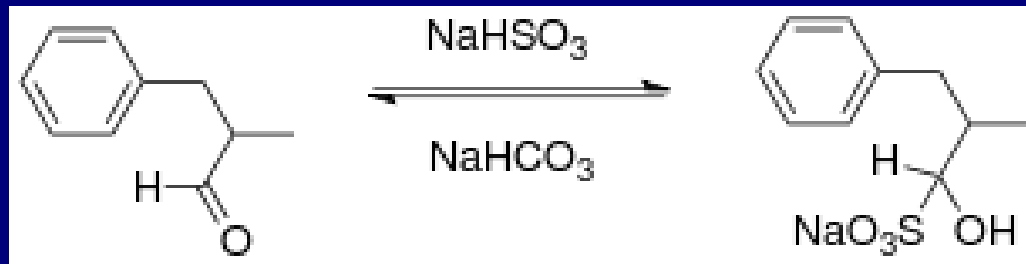
Fehling-ov test

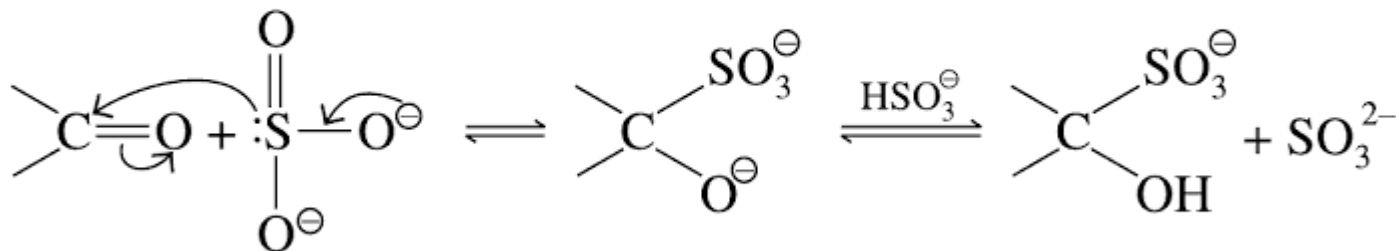
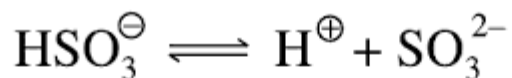
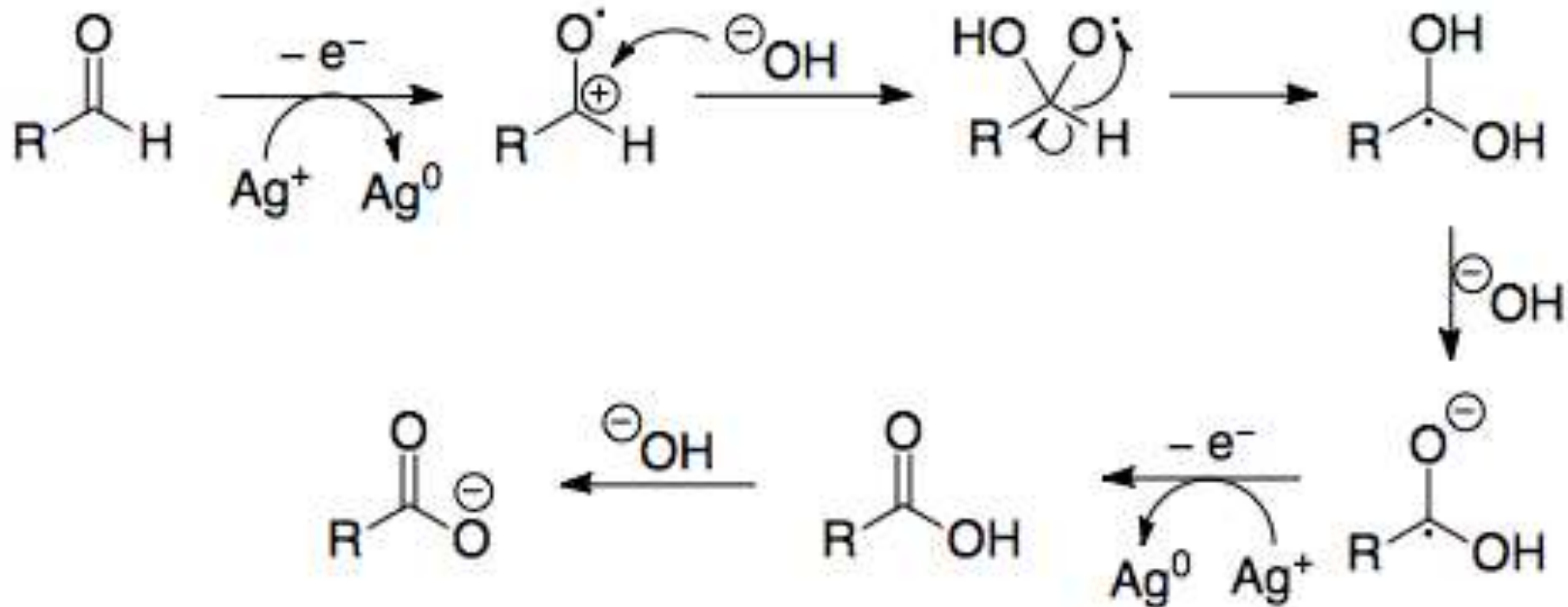


Tollens-ov test

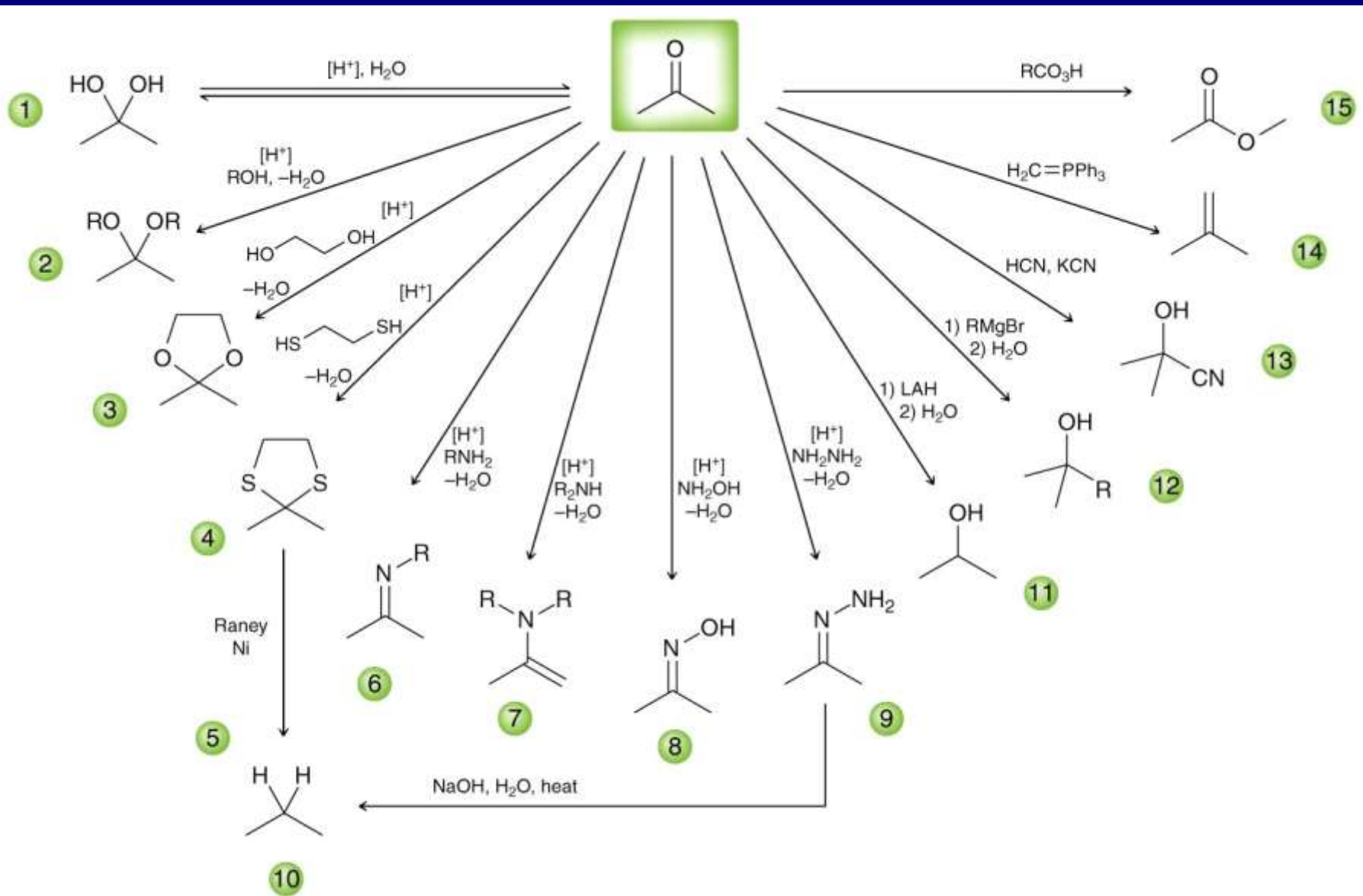


Bisulfitna pasta





The bisulfite addition product



- 1) $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$
- 2) H_2O_2 , NaOH
- 3) PCC

4) EtMgBr

5) H_2O

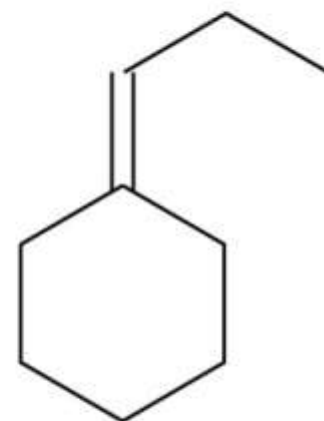
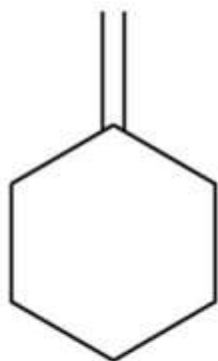
6) TsCl , py

7) NaOEt , heat

1) O_3

2) DMS

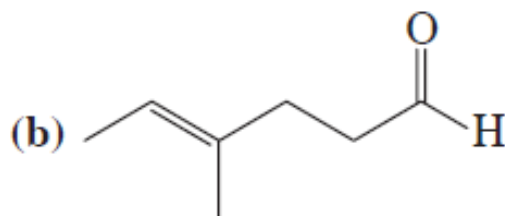
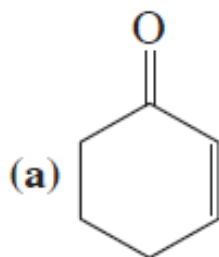
3) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$



VEŽBANJA ZA KOLOKVIJUM

Vežba 17-1

Imenujte ili nacrtajte strukture sledećih jedinjenja:



(c) 4-oktin-3-on

(d) 3-hidroksibutanal

(e) 4-bromcikloheksanon

Vežba 17-3

Osmislite sintezu cikloheksil-1-propinil-ketona polazeći od cikloheksana. Možete koristiti bilo koje reagense.

Vežba 17-5

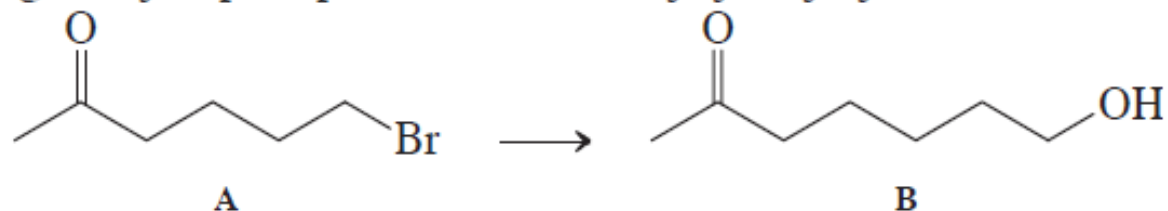
(a) Poređajte po redosledu povećanja reaktivnosti prema hidrataciji: $\text{Cl}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$, $\text{Cl}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCCH}_3$,

$\text{Cl}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCCl}_3$. (b) Tretiranjem propanona (acetona) pomoću $^{18}\text{OH}_2$ dobija se obeleženi

propanon, $\text{CH}_3\overset{^{18}\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$. Objasnite.

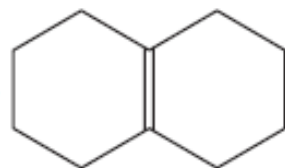
Vežba 17-5

Predložite odgovarajući postupak za transformaciju jedinjenja A u B.



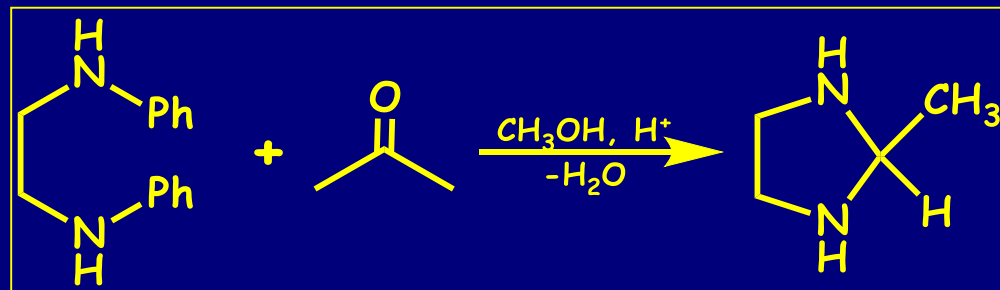
Vežba 17-7

Predložite moguće sinteze ciklodekana iz
(Pomoć: videti odeljak 12-12)

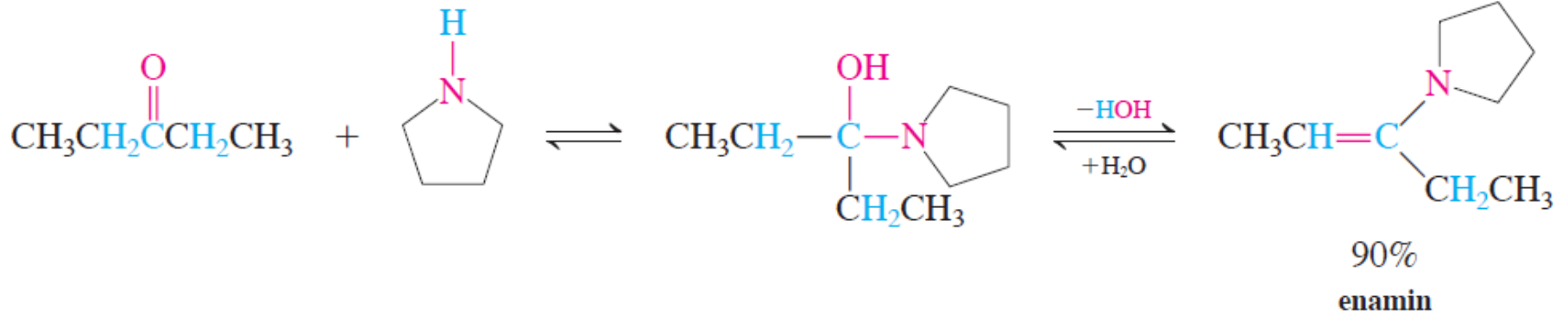


Vežba 17-8

Reagens A reaguje sa aldehydoma da bi se dobili kristalni imidazolinski derivati kao što je B, u svrhu izolovanja i utvrđivanja strukture aldehida. Napišite mehanizam nastajanja jedinjenja B. (Pomoć: zapazite da je proizvod azotni analog acetala. Napišite mehanizam analogan formiranju acetala (odjeljak 17-7) koristeći dve amino-grupe polaznog jedinjenja umesto dva molekula alkohola.)



Nastajanje enamina

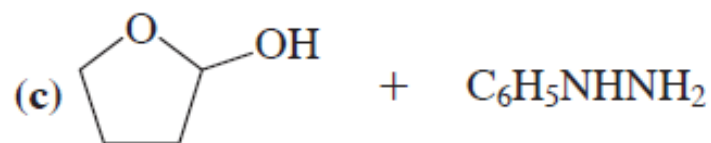
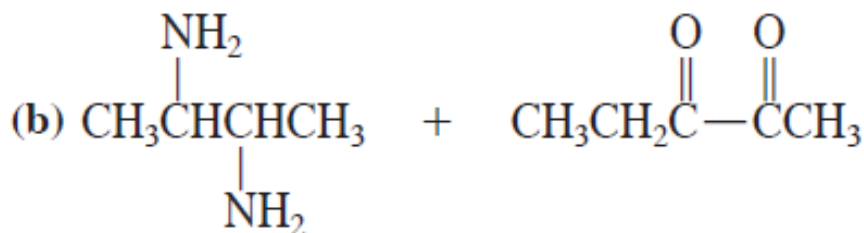
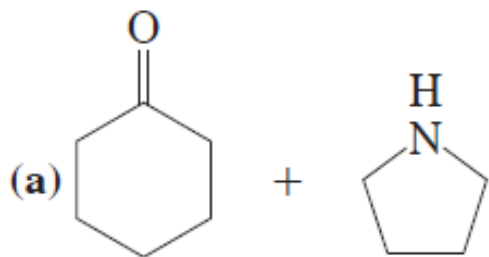


Vežba 17-9

Predstavite mehanizam iznad prikazane reakcije u kiseloj sredini.

Vežba 17-10

Napišite proizvode sledećih kiselo-katalizovanih reakcija:



(Pomoć: videti odeljak 17-7.)

Vežba 17-11

Predložite sintezu heksilbenzena iz heksanske kiseline.

Vežba 17-12

Poređajte sledeća jedinjenja po opadajućem redosledu termodinamičke stabilnosti njihovih proizvoda adicije sa HCN: propanon (acetone), formaldehid, 3,3-dimetil-2-butanon, acetaldehid. (**Pomoć:** videti odeljak 17-6)

Vežba 17-13

Koristeći Wittig-ovu reakciju predložite sinteze 3-metilencikloheksena iz (a) 2-cikloheksenona i (b) 3-bromcikloheksena.

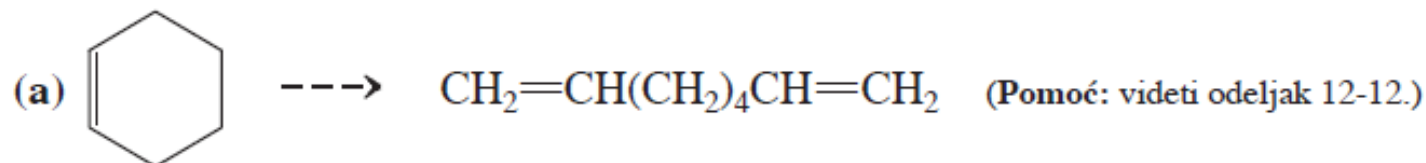
Vežba 17-14

Predložite sintezu dole prikazanog dienona iz datih supstrata. [**Pomoć:** koristite zaštitne grupe (odeljak 17-8).]



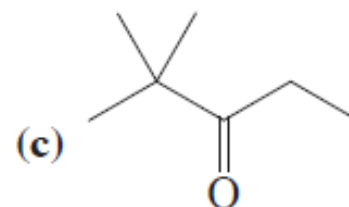
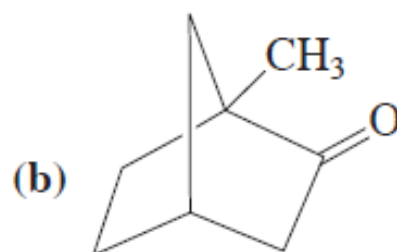
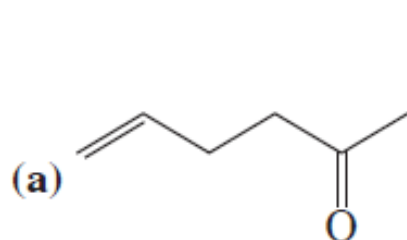
Vežba 17-15

Ukratko napišite sinteze proizvoda iz polaznog materijala. Možete se koristiti bilo kojim drugim materijalom pored datog jedinjenja (neophodno je više od jedne faze):

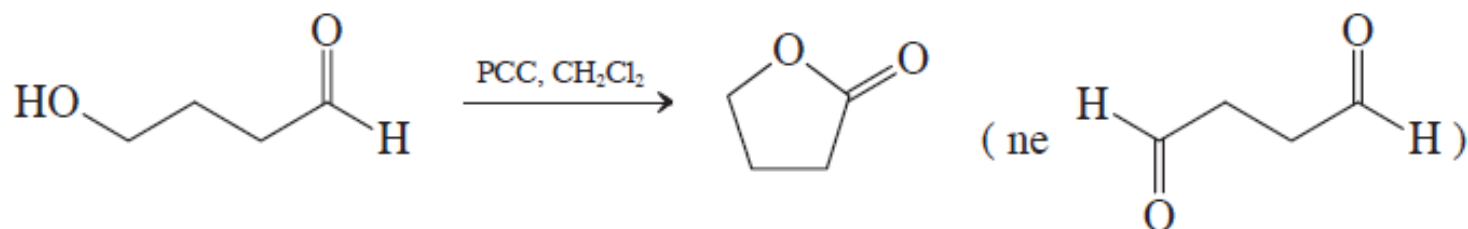


Vežba 17-16

Predvidite ishod sledećih oksidacija pomoću peroksidkarboksilne kiseline:

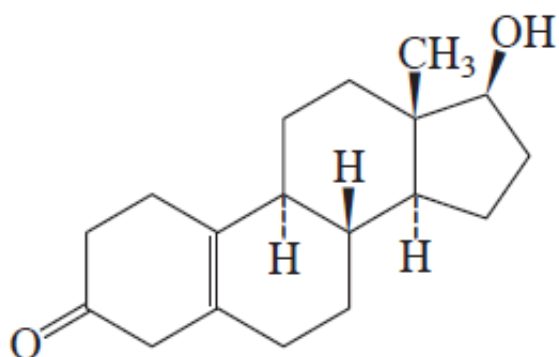


17-17. Oksidacijom 4-hidroksibutanala pomoću PCC ($\text{pyH}^+\text{CrO}_3\text{Cl}^-$, odeljak 8-6) umesto naizgled očekivanog dialdehida nastaje ciklično jedinjenje (lakton):

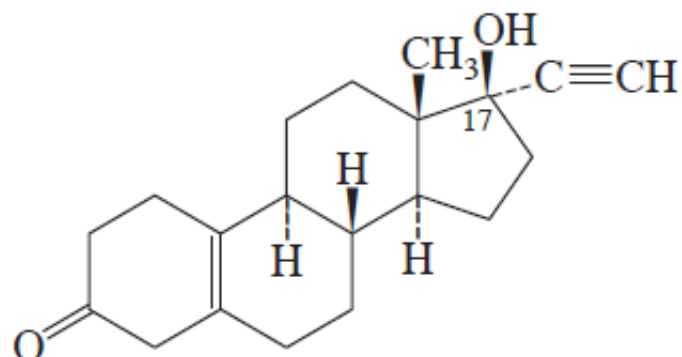


Objasnite.

17-18. a. Predložite sintezu noretinodrela, osnovnog sastojka oralnog kontraceptivnog sredstva (enovid, uporedite sa naglaskom 4-2), polazeći od datog derivata nortestosterona (struktura prikazana sa leve strane).



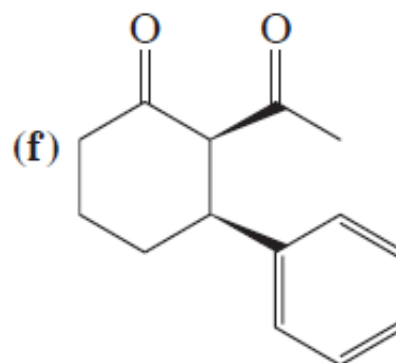
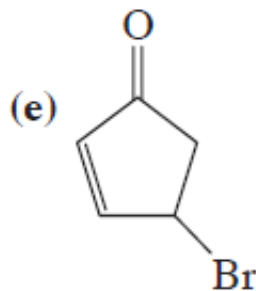
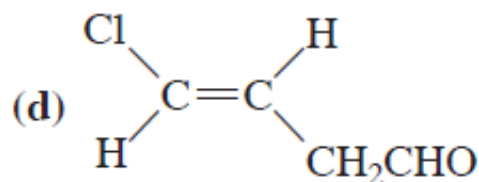
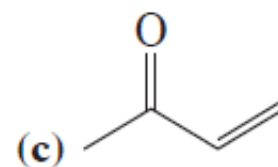
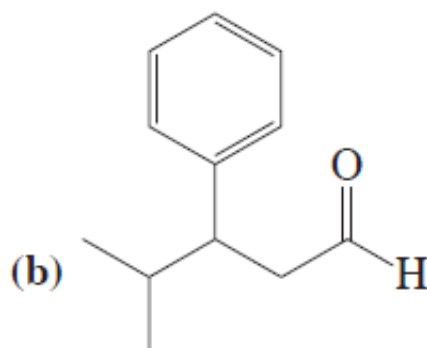
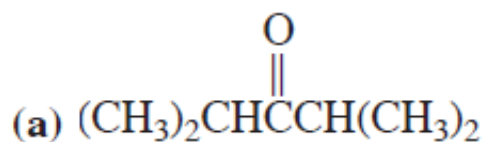
polazno jedinjenje



noretinodrel

Zadaci

19. Nacrtajte i imenujte prema IUPAC-ovoj nomenklaturi svako od sledećih jedinjenja.
(a) Metil-etil-keton; (b) etil-izobutil-keton, (c) metil-*terc*-butil-keton; (d) diizopropil-ke-
ton; (e) acetofenon; (f) *m*-nitroacetofenon.
20. Imenujte ili nacrtajte strukturu svakog zadatog jedinjenja.

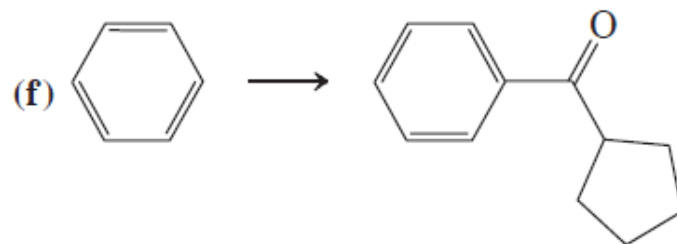
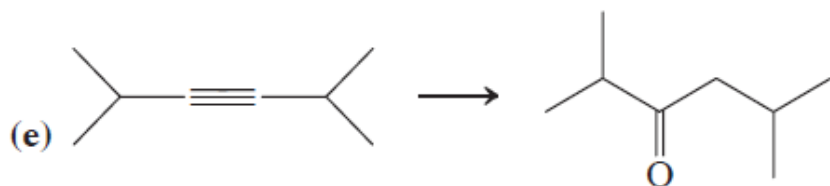
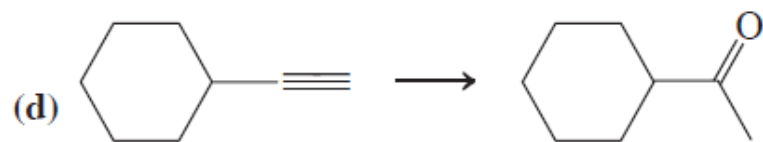
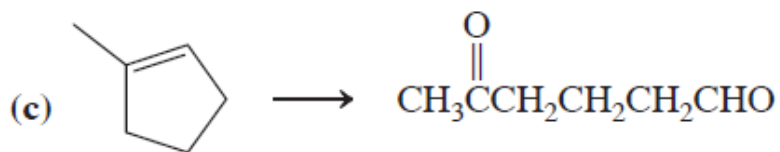
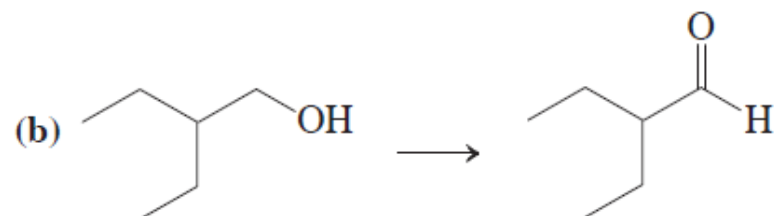
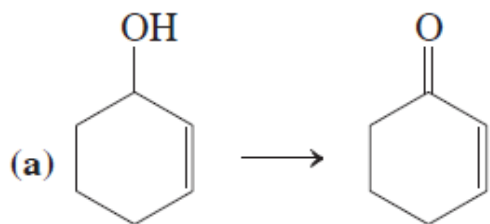


(g) (*Z*)-2-acetil-2-butenal

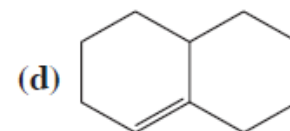
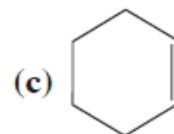
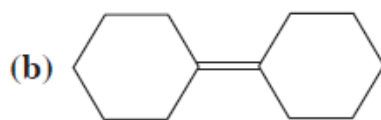
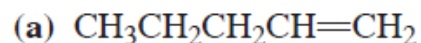
(h) *trans*-3-hlorciklobutankarbalhid

PRIMERI ZADATAKA ZA ISPIT

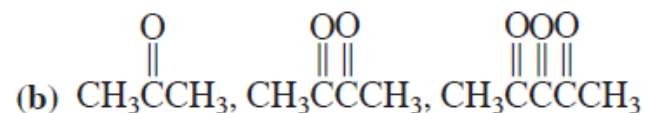
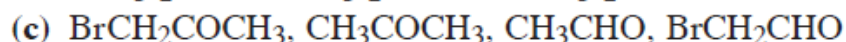
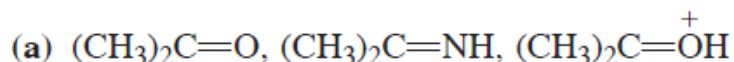
23. Odredite koji reagens ili kakva kombinacija reagenasa najbolje odgovara svakoj od navedenih reakcija.



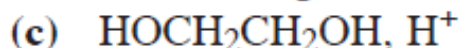
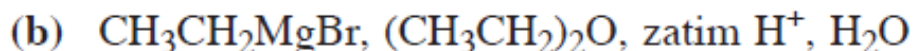
24. Napišite očekivane proizvode ozonolize (za kojom sledi redukcija blagim sredstvom na primer, pomoću Zn) svakog datog molekula.



25. U svakoj od datih grupa poređajte molekule po opadajućem redosledu reaktivnosti prema adiciji nukleofila na najelektrofilniji sp^2 -hibridizovani ugljenik.



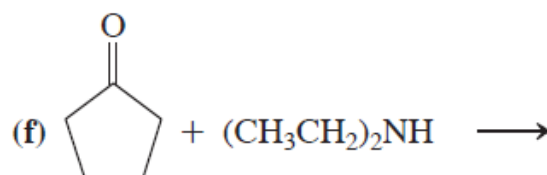
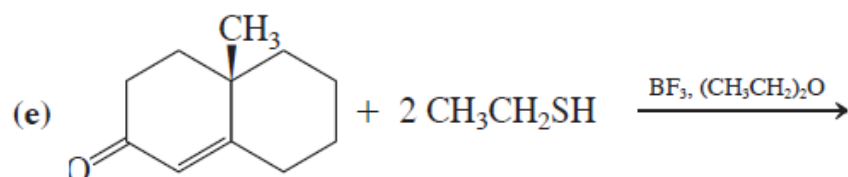
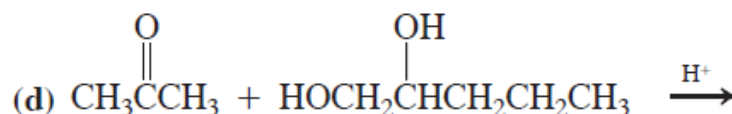
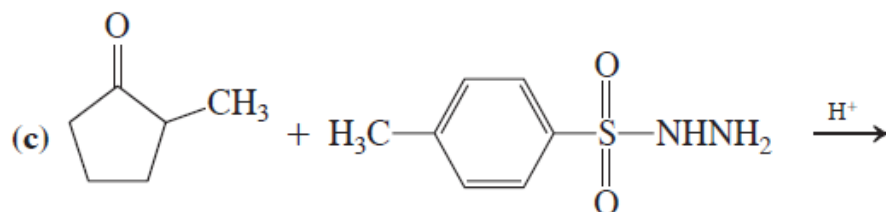
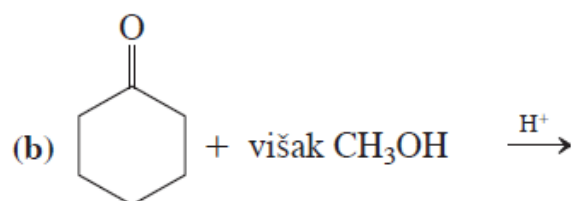
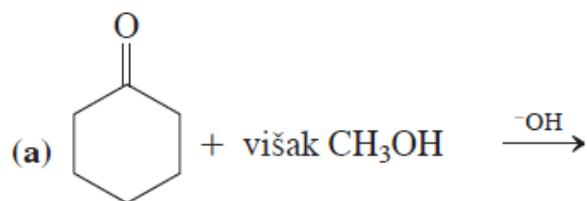
26. Navedite očekivane proizvode reakcije butanala sa svakim od navedenih reagenasa.



27. Napišite očekivane proizvode reakcija 2-pentanona sa svakim od reagenasa datih u zadatku 26.

28. Napišite očekivane proizvode reakcija 4-acetilcikloheksena sa svakim od reagenasa datih u zadatku 26.

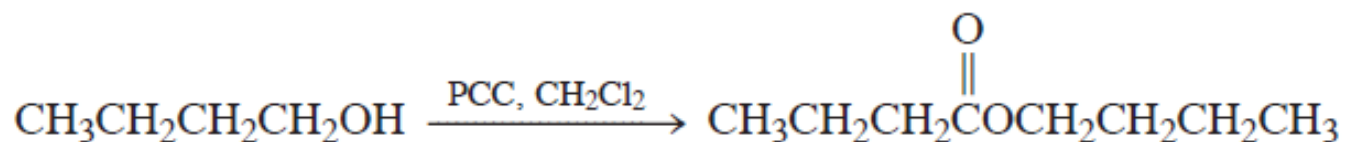
29. Napišite očekivani proizvod (očekivane proizvode) svake navedene reakcije.



30. Formulišite mehanizam (a) kiselo- i bazno-katalizivanog građenja hemiacetala acetaldehida i metanola; (b) kiselo- i bazno-katalizivanog intramolekulskog građenja hemiacetala 5-hidroksipentanal (odjeljak 17-8).

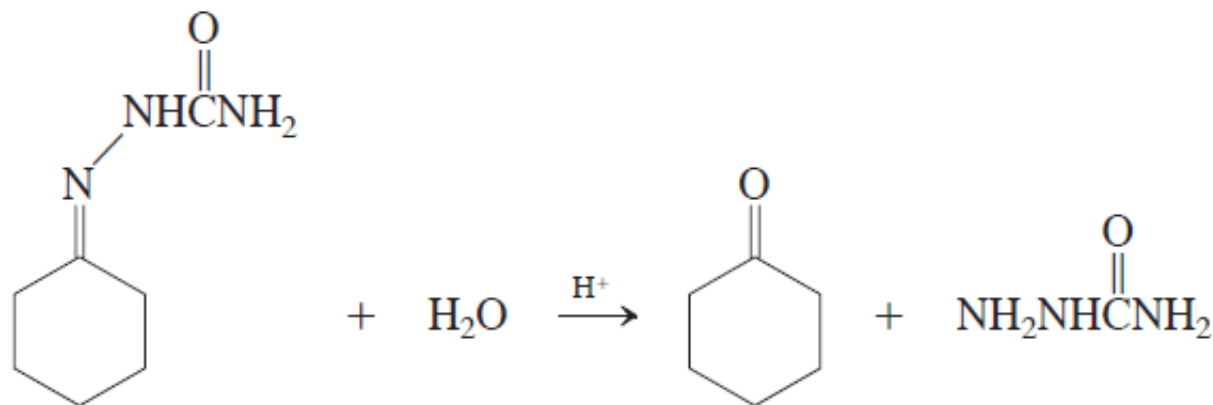
31. Formulišite mehanizam reakcije CH₃SH sa butanalom u prisustvu BF₃ kao katalizatora (odjeljak 17-8).

32. Totalna oksidacija alkohola do karboksilnih kiselina prouzrokovana je prisustvom vode u obično vodenim kiselim rastvorima Cr(VI)-regenasa. Voda se adira na prvobitno dobijeni aldehid formirajući hidrat koji se zatim oksiduje (odjeljak 17-6). Imajući u vidu ove činjenice, objasnite sledeća dva zapažanja: (a) voda se adira na ketone pri čemu nastaju hidrati, ali ne dolazi do totalne oksidacije prilikom konverzije sekundarnih alkohola u ketone. (b) Za uspešnu oksidaciju primarnih alkohola do aldehida pomoću bezvodnog PCC-reagensa neophodno je da se alkohol sporo dodaje CrO₃ reagensu. Ukoliko se umesto toga, CrO₃ reagens dodaje *u alkohol*, novom sporednom reakcijom nastaje estar, što je ilustrovano na primeru 1-butanola:

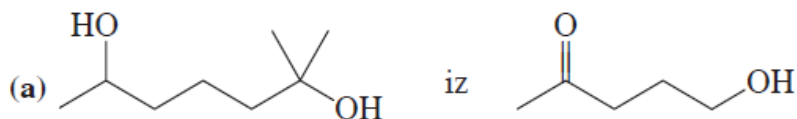


(c) Navedite očekivane proizvode reakcije 3-fenil-1-propanola i bezvodnog CrO₃ (1) kada se alkohol dodaje oksidacionom sredstvu i (2) kada se oksidant dodaje alkoholu.

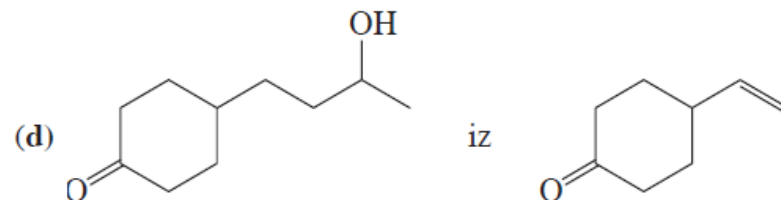
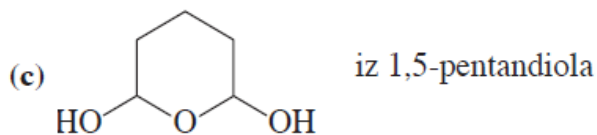
35. Formiranje imina, oksima, hidrazona i sličnih jedinjenja iz karbonilnih jedinjenja je reverzibilno. Detaljno napišite mehanizam kiselo-katalizovane hidrolize cikloheksanon-semikarbazona u cikloheksanon i semikarbazid.



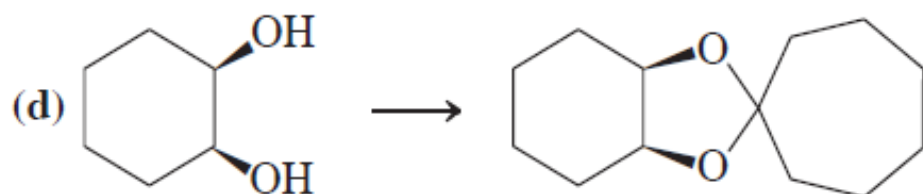
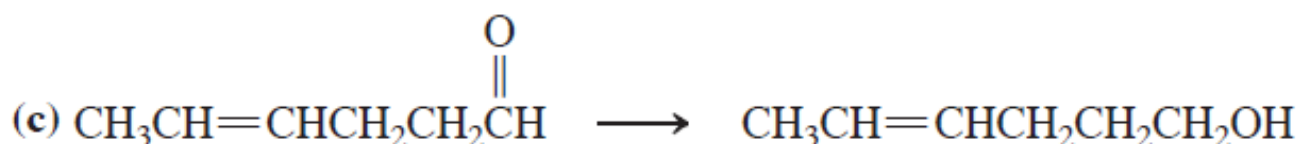
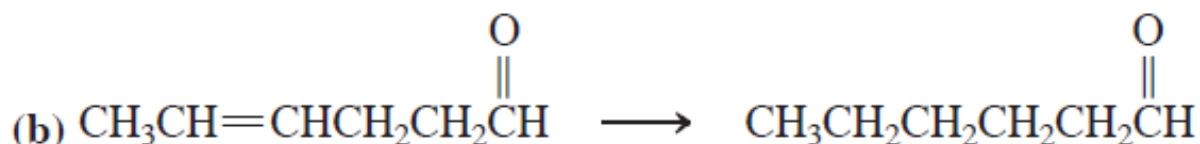
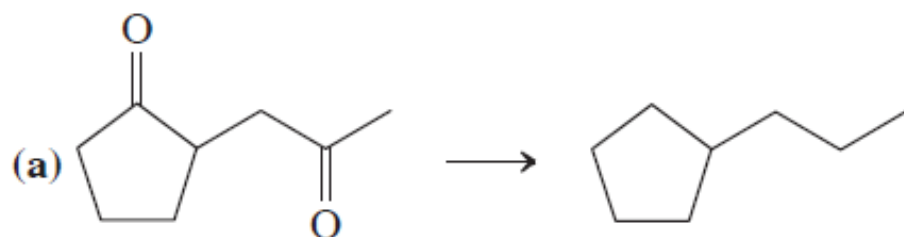
36. Predložite logične sinteze svih navedenih molekula polazeći iz datog materijala.



(b) $C_6H_5N=C(CH_2CH_3)_2$ iz 3-pentanol

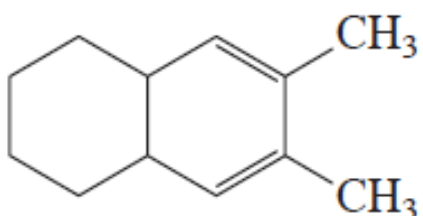


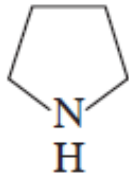
38. Navedite reagensse kojima se mogu navedene transformacije izvesti na najpogodniji način.



39. Predložite *dve* metode za sintezu datih molekula iz različitih, navedenih, prekursora.

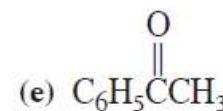
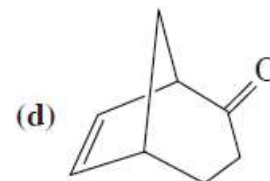
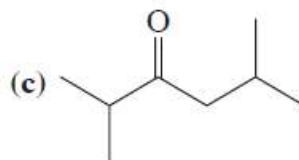
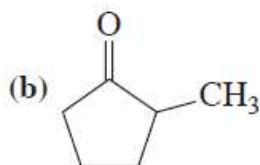
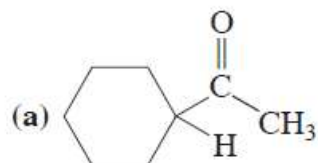
(a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ iz (1) aldehida i (2) drugog aldehida

(b)  CC1=CC=C(C)C2CCCCC12 iz (1) dialdehida i (2) diketona.

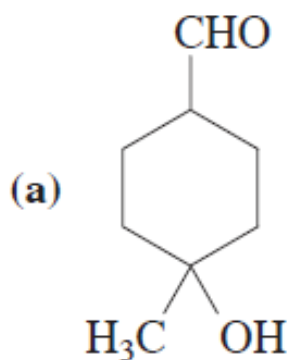
40. Tri izomerna ketona formule $C_7H_{14}O$ prevedena su u heptan Clemmensen-ovom redukcijom. Jedinjenje A daje jedan proizvod Baeyer-Villiger-ovom oksidacijom; jedinjenje B daje dva različita proizvoda u vrlo različitom odnosu; jedinjenje C daje dva različita proizvoda u praktično (1:1)-odnosu. Identifikujte jedinjenja A, B i C.
41. Napišite proizvod(e) reakcije heksanala sa svakim navedenim reagensom.
- (a) $HOCH_2CH_2OH, H^+$ (b) $LiAlH_4, \text{ zatim } H^+, H_2O$ (c) NH_2OH, H^+
- (d) $NH_2NH_2, KOH, \text{ zagrevanje}$ (e) $(CH_3)_2CHCH_2CH=P(C_6H_5)_3$ (f) , H^+
- (g) Ag^+, NH_3, H_2O (h) CrO_3, H_2SO_4, H_2O (i) HCN
42. Napišite proizvod(e) reakcija cikloheptanona sa svim reagensima iz zadatka 41.
43. Predstavite potpuni mehanizam Wolff-Kishner-ove redukcije 1-feniletanona (acetofenona) u etilbenzen (videti stranu 745).
44. Uopštena jednačina Baeyer-Villiger-ove oksidacije (str. 751) započinje reakcijom ketona i peroksikarboksilne kiseline dajući peroksi-analog hemiacetala. Predstavite potpuni mehanizam tog procesa.

45. Formulišite detaljan mehanizam Baeyer-Villiger-ove oksidacije ketona prikazanog na margini (pogledajte zadatak 17-16).

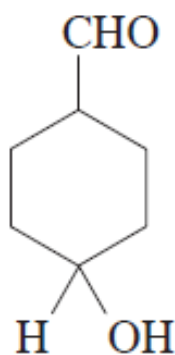
46. Napišite dva teoretski moguća Baeyer-Villiger-ova proizvoda svakog navedenog jedinjenja. Naznačite glavni.



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

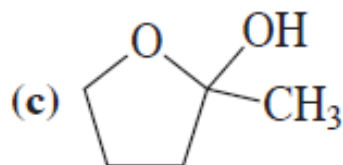
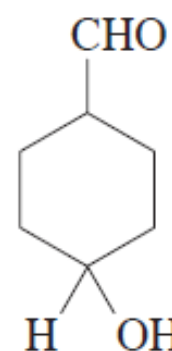


iz

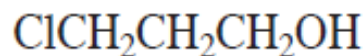


(b)

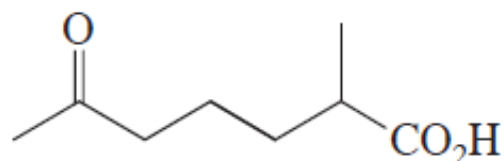
iz



iz



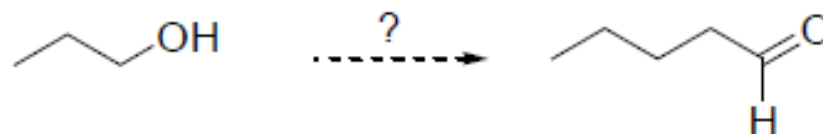
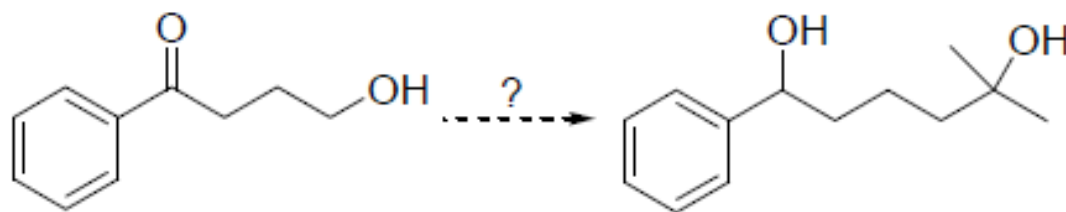
49. Brzina reakcije NH_2OH sa aldehidima i ketonima vrlo je osetljiva na pH. Vrlo je spora u rastvorima kiselijim od pH 2 ili u baznijim od pH 7. Najbrža je u umereno kiselim rastvorima (pH \sim 4). Predložite objašnjenje ovih zapažanja.
50. Jedinjenje D, formule $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, prevedeno je pomoću $\text{CH}_2=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ u E, C_9H_{16} . Dejstvom LiAlH_4 , D daje *dva* izomerna proizvoda F i G, oba $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, u nejednakim količinama. Zagrevanjem F ili G u prisustvu koncentrovane H_2SO_4 dobija se H, formule C_8H_{14} . Ozonolizom H nastaje keto-aldehid posle dejstva Zn-H^+ , H_2O . Oksidacija ovog keto-aldehida vodenim Cr(VI) daje



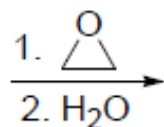
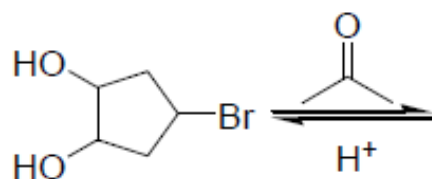
Identifikujte jedinjenja D do H. Obratite posebnu pažnju na stereochemiju D.

ZADACI SA ISPITA

5. Predložite logične sinteze navedenih molekula polazeći iz datog materijala:



7. Dovršite sledeću reakciju:

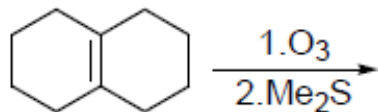


8. Iminski derivati aldehida i ketona su kristalna jedinjenja sa veoma dobro definisanom tačkom topljenja. Zato su korišćeni u kombinaciji sa drugim metodama za identifikaciju karbonilnih jedinjenja. Prikažite dobijanje odgovarajućih iminskih derivata u reakciji heptanala sa reagensima a-d. Napišite nazive ovih derivata.

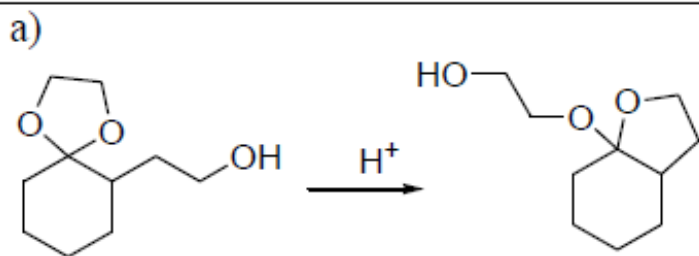
a) hidroksilamin | b) hidrazin | c) 2,4-dinitrofenilhidrazin | d) semikarbazid

9. Napišite reakciju za dobijanje 3-metil-3-heptena Wittig-ovom reakcijom. Predložite mehanizam reakcije.

5. Predložite logičnu sintezu ciklodekana polazeći od 1,2,3,4,5,6,7,8-oktahidronaftalena. Ova sinteza se odvija u više faza a prvi korak može biti ozonoliza.

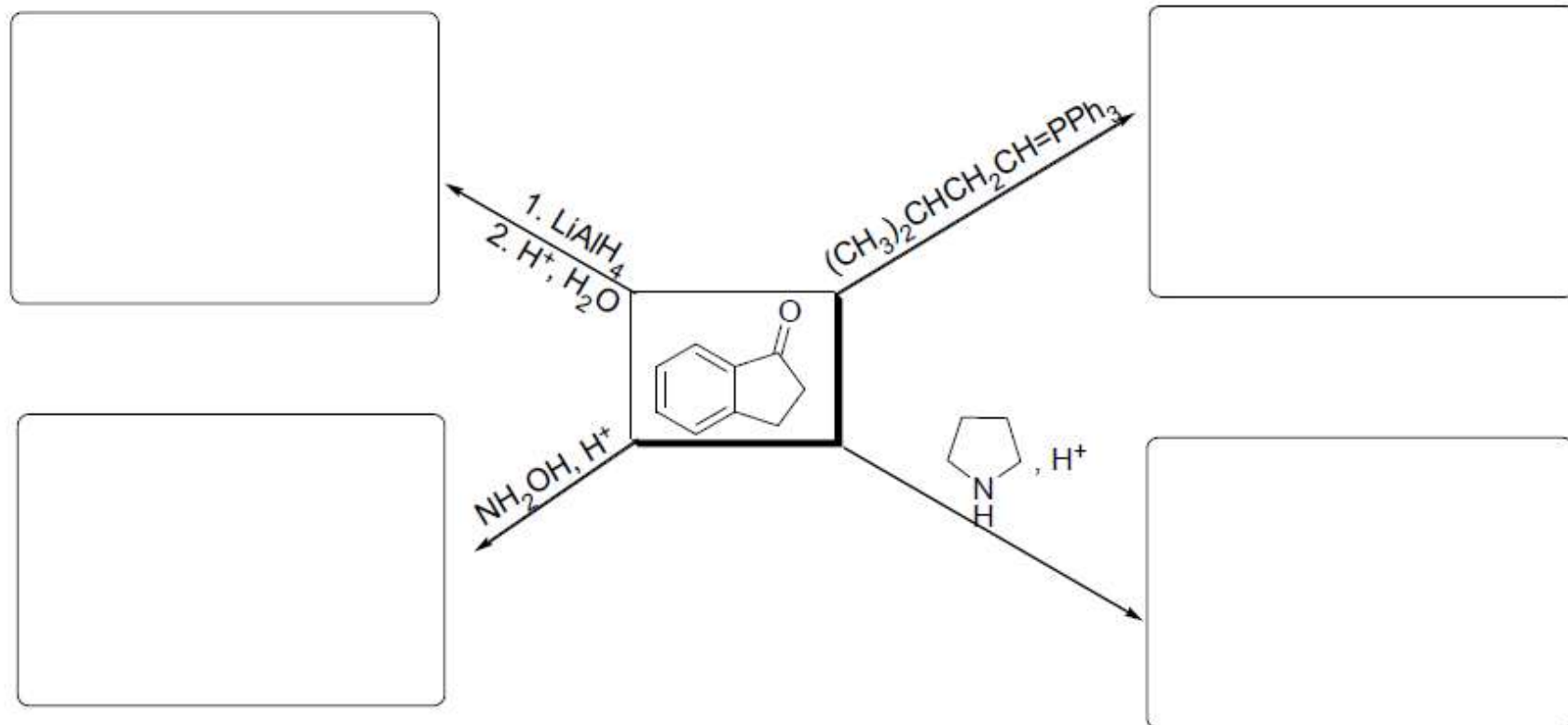


7. Odgovarajućim mehanizmom objasnite sledeću reakciju:



b) Odgovorite zbog čega nastajanje hemiacetala može biti katalizovano kiselinom ili bazom, dok je nastajanje acetala katalizovano samo kiselinom (acetali su stabilni u baznoj sredini).

6. Napišite proizvode reakcija 2,3-dihidroinden-1-ona sa navedenim reagensima:



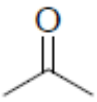
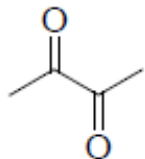
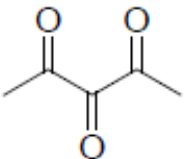
6. Navedite očekivane proizvode reakcije ciklopentanona sa svakim od navedenih reagenasa:

a) LiAlH_4 , $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$, zatim $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$

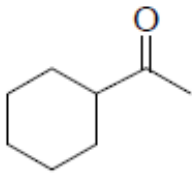
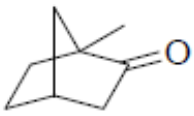
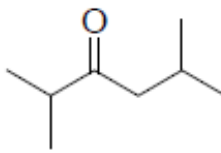
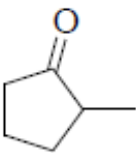
b) fenilmagnezijum-bromid, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$, zatim $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$

c) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{H}^+$

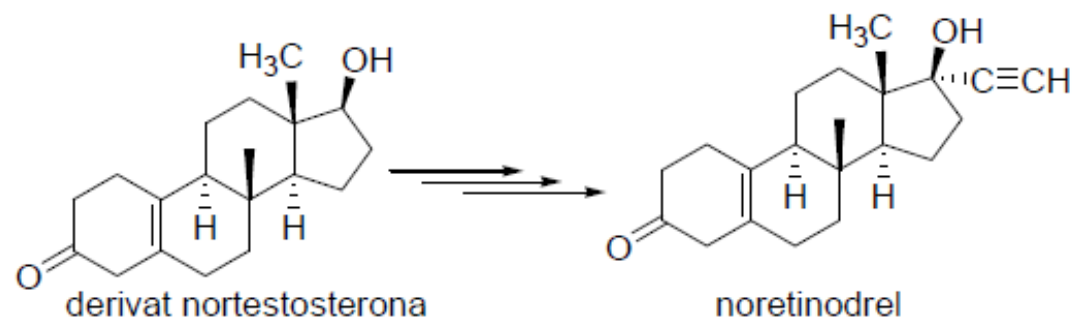
8. U svakoj od datih grupa poredajte molekule po opadajućem redosledu reaktivnosti prema adiciji nukleofila na najelektrofilniji sp^2 -hibridizovani ugljenik.

<p>a)</p>  <p>1</p>	 <p>2</p>	 <p>3</p>	<p>___ > ___ > ___</p>
<p>b)</p> <p>$(CH_3)_2C=O$</p> <p>1</p>	<p>$(CH_3)_2C=NH$</p> <p>2</p>	<p>$(CH_3)_2C=O^{\oplus}H$</p> <p>3</p>	<p>___ > ___ > ___</p>
<p>c)</p> <p>$BrCH_2COCH_3$</p> <p>1</p>	<p>CH_3COCH_3</p> <p>2</p>	<p>CH_3CHO</p> <p>3</p>	<p>$BrCH_2CHO$</p> <p>4</p> <p>___ > ___ > ___ > ___</p>

6. Napišite dva teoretski moguća Baeyer-Villiger-ova proizvoda svakog navedenog jedinjenja i naznačite glavni.

8. Predložite sintezu noretinodrela, osnovnog sastojka kontraceptivnog sredstva enovida, polazeći od datog derivata nortestosterona. Da bi se izbeglo istovremeno prisustvo dve karbonilne grupe razmisliti o upotrebi zaštitnih grupa.



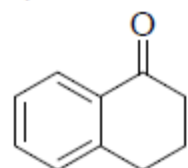
4. Iminski derivati aldehida i ketona su kristalna jedinjenja sa veoma dobro definisanom tačkom topljenja. Zato su korišćeni u kombinaciji sa drugim metodama za identifikaciju karbonilnih jedinjenja. Prikažite dobijanje odgovarajućih iminskih derivata u reakciji α -tetalona (3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on) sa reagensima **a-d**.

a) hidroksilamin

b) hidrazin

c) 2,4-dinitrofenilhidrazin

d) semikarbazid



α -tetalon

7. Navedite očekivane proizvode reakcije cikloheksanona sa svakim od navedenih reagenasa.

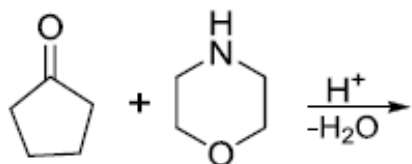
a) LiAlH_4 , $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$, zatim H^+ , H_2O

b) ciklopropilmagnezijum-bromid, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$, zatim H^+ , H_2O

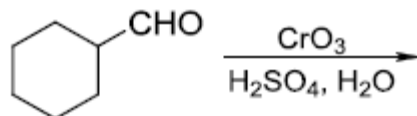
c) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

8. Napišite proizvode sledećih reakcija:

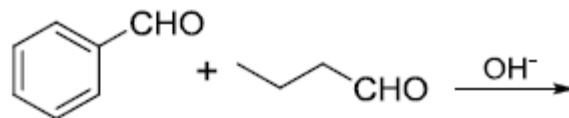
a)



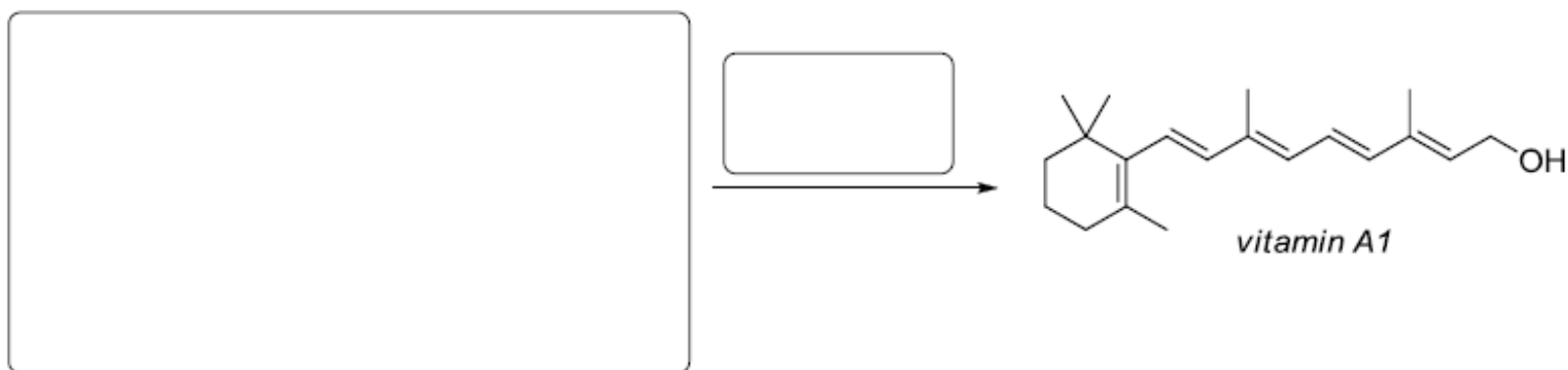
b)



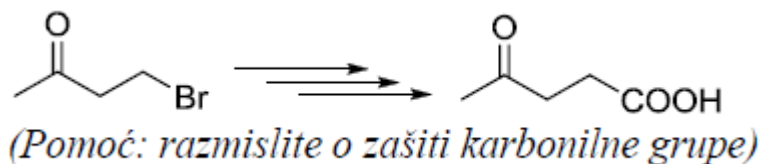
c)



9. Wittig-ova reakcija je našla široku primenu i u industriji. Hemijska fabrika BASF u Nemačkoj sintetizuje vitamin A1 koristeći Wittig-ovu reakciju. U prazna polja upišite strukture intermedijera ili reagenasa za dobijanje vitamina A1.

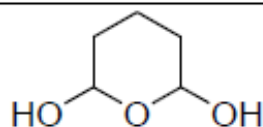


9. Predložite postupke kojima se mogu izvršiti sledeće konverzije (potrebno više od jedne faze):





6. Prikažite postupno dobijanje 2,6-dihidroksi-1-oksacikloheksana iz 1,5-pentandiola

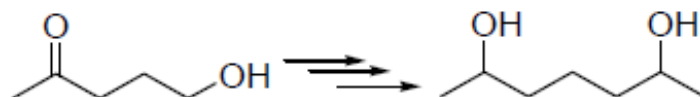


7. Napišite proizvod(e) reakcija 1-feniletanona (acetofenona) sa svakim od navedenih reagenasa:

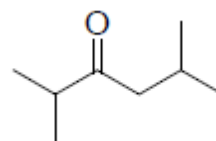
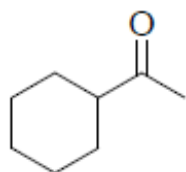
a) 1,2-etandiol/ H^+ b) $LiAlD_4$, zatim H^+ , H_2O c) NH_2NH_2 , KOH, zagrevanje

d) Br_2 , CH_3COOH e) C_6H_5CHO , KOH, $-H_2O$

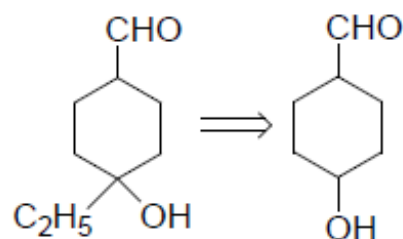
6. Predložite logičnu sintezu 2,5-heptandiola polazeći od 5-hidroksipentan-2-ona:



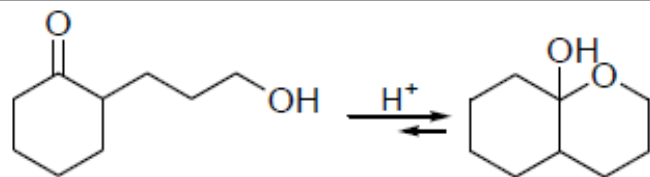
7. Napišite dva teoretski moguća Baeyer-Villiger-ova proizvoda svakog navedenog jedinjenja. Naznačite glavni.



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



9. Odgovarajućim mehanizmom objasnite sledeću reakciju:



3. Wittig-ovom reakcijom se mogu selektivno sintetisati alkeni iz aldehida i ketona. Predložite postupak za dobijanje 2-etilbutena, sintezom koja obuhvata Wittig-ovu reakciju.