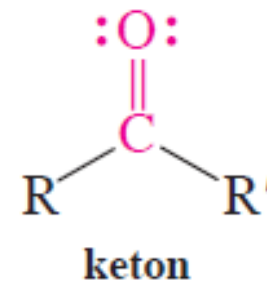
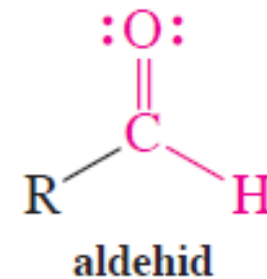
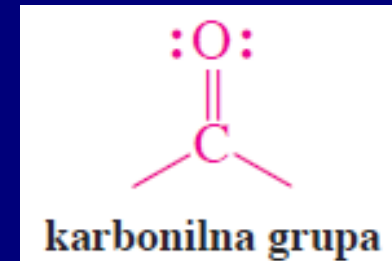


# Poglavlje 17: Aldehidi i ketoni

Funkcionalna grupa: karbonil

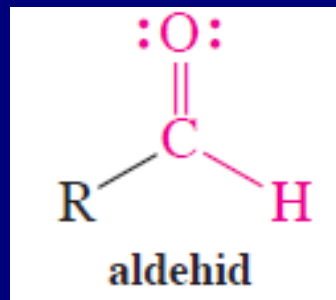


# Nomenklatura

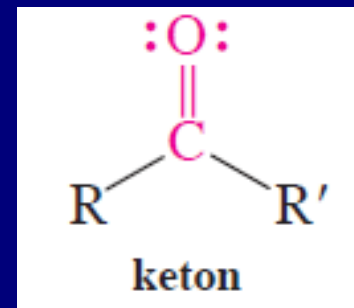
Karbonilna grupa aldehida i ketona ima prioritet u odnosu na veliki broj funkcionalnih grupa.



**Važno:**



>



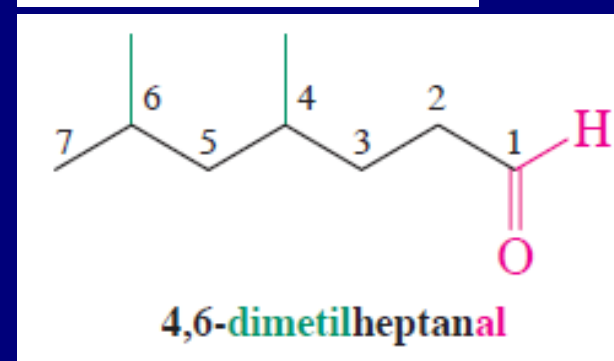
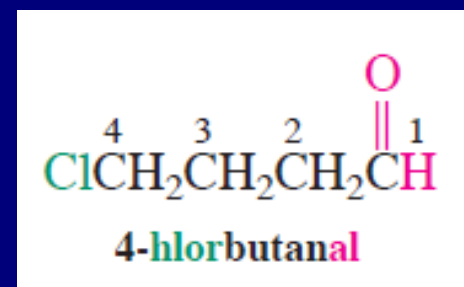
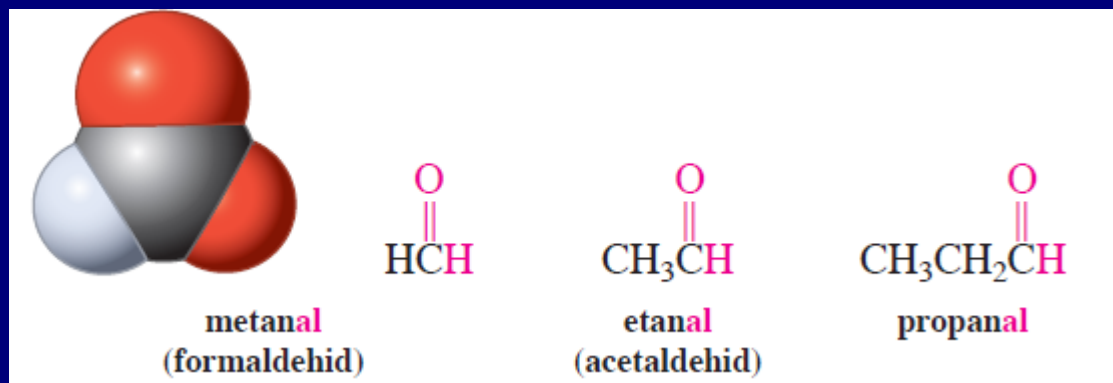
# Sistematsko imenovanje (IUPAC)

## Aldehidi

Alkan → Alkanal

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

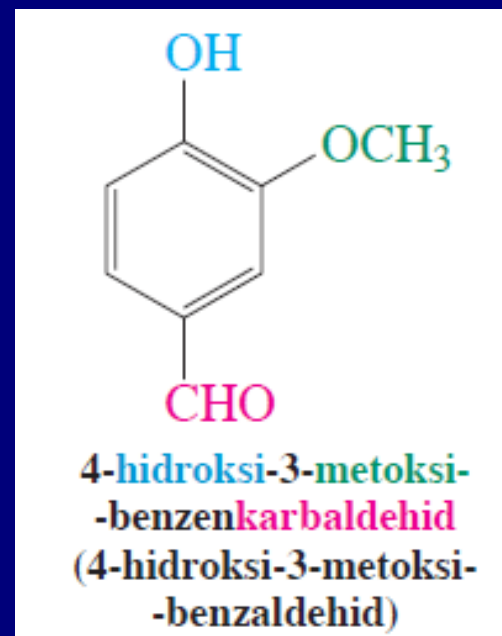
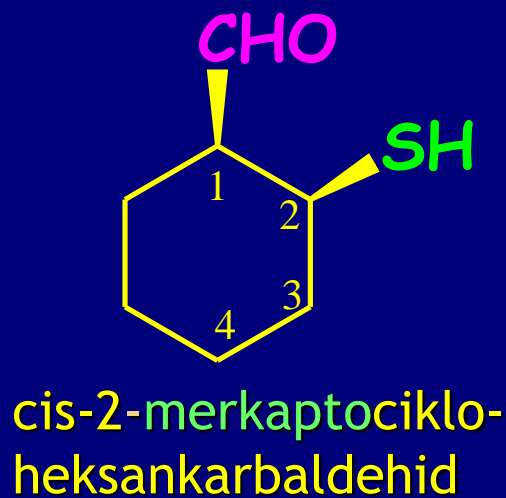
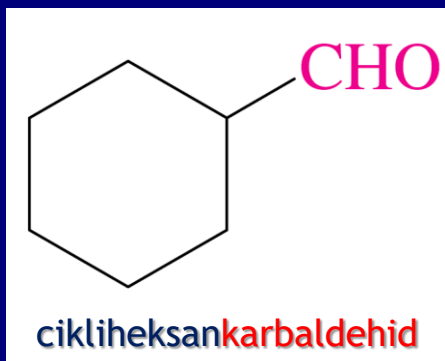
Primeri:



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:



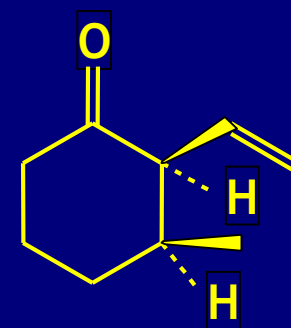
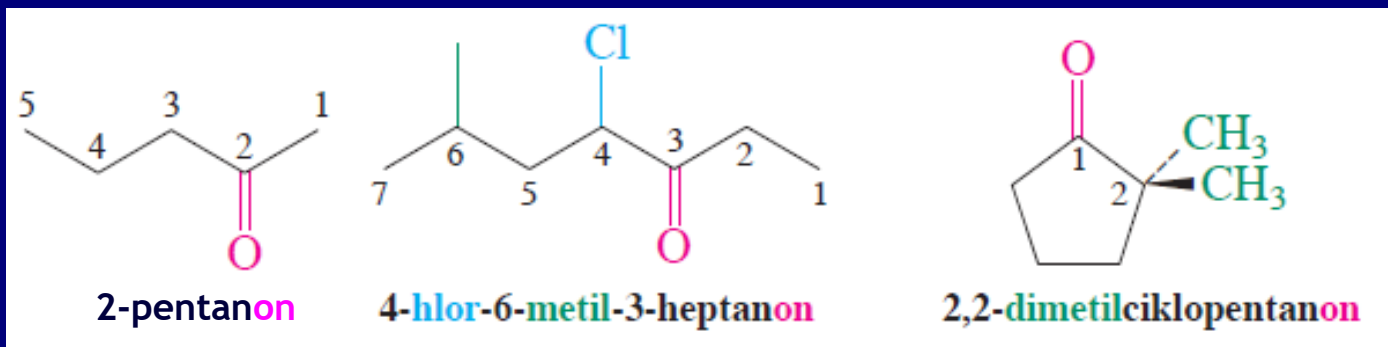
Formil kao supstituent!!!

# Ketoni

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

Ciklični ketoni su cikloalkanoni; C=O je C1.

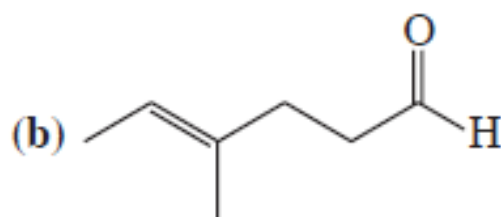
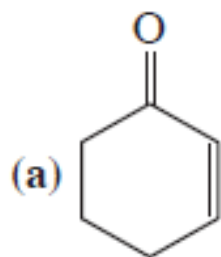
Primeri:



*Cis*-2-etenil-3-metilcikloheksanon

## Vežba 17-1

Imenujte ili nacrtajte strukture sledećih jedinjenja:



(c) 4-oktin-3-on

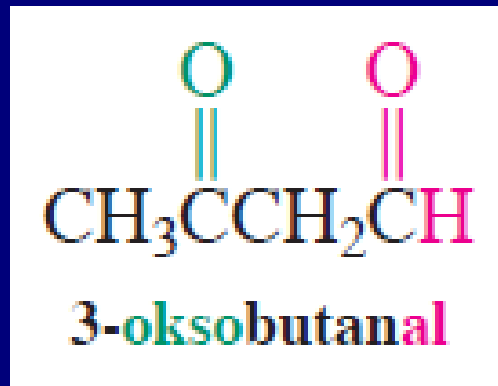
(d) 3-hidroksibutanal

(e) 4-bromcikloheksanon

## Vežba 17-3

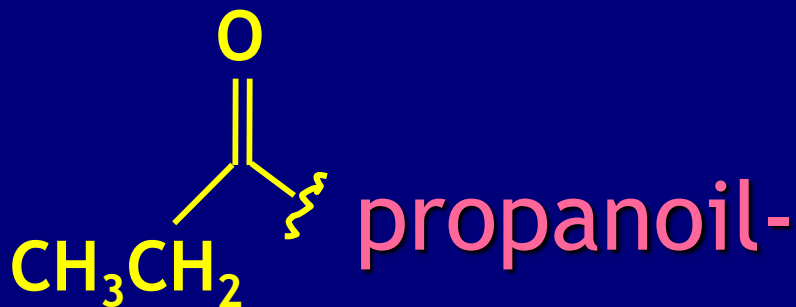
Osmislite sintezu cikloheksil-1-propinil-ketona polazeći od cikloheksana. Možete koristiti bilo koje reagense.

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



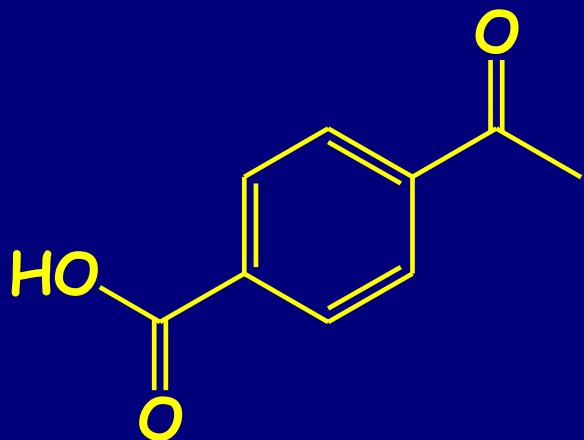
Sistematsko ime fragmenta:

Stari termin **acil** u upotrebi

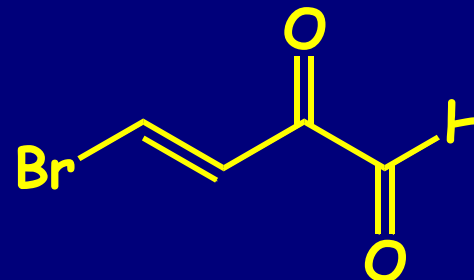


(uobičajeno ime koje prihvata IUPAC)

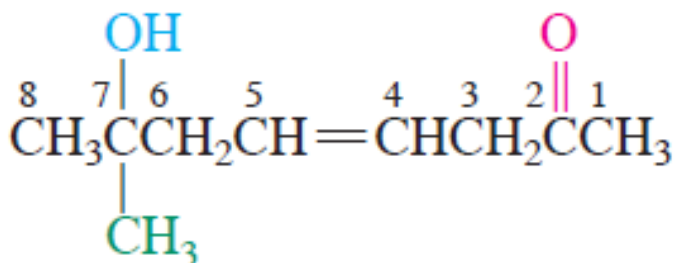
# Složeni aldehidi i ketoni



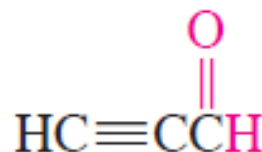
4-Acetilbenzenkarboksilna  
kiselina



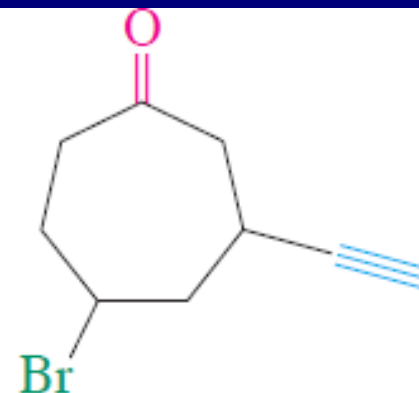
*trans*-4-brom-2-okso-3-butenal



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



propinal

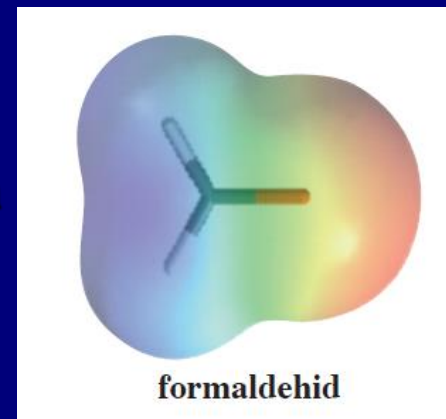
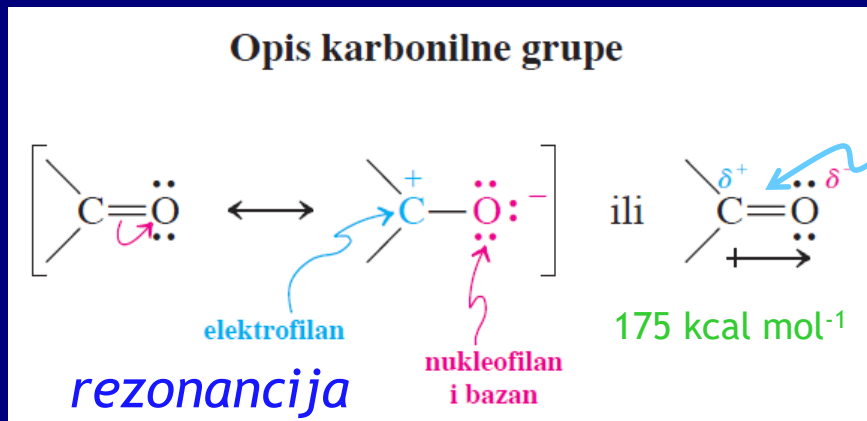


5-brom-3-etinilciklopentanon

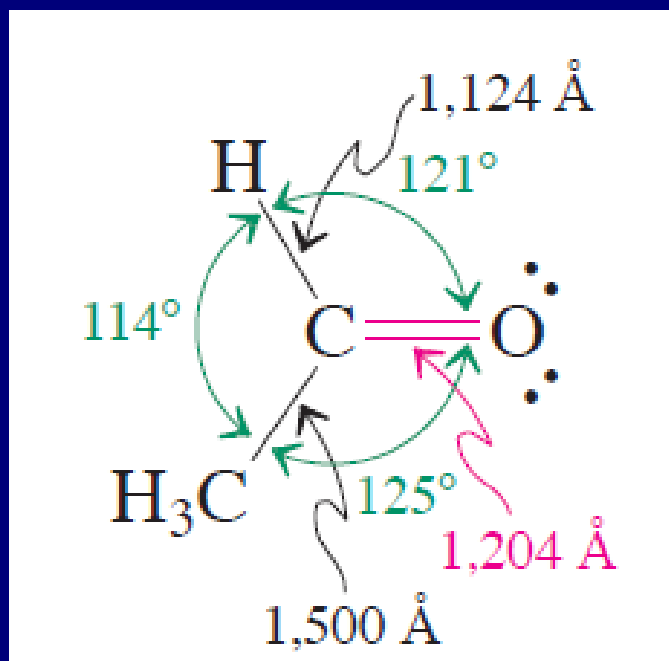
(Zapazite da su nastavci -en i -in promenjeni u -enon i -inal)



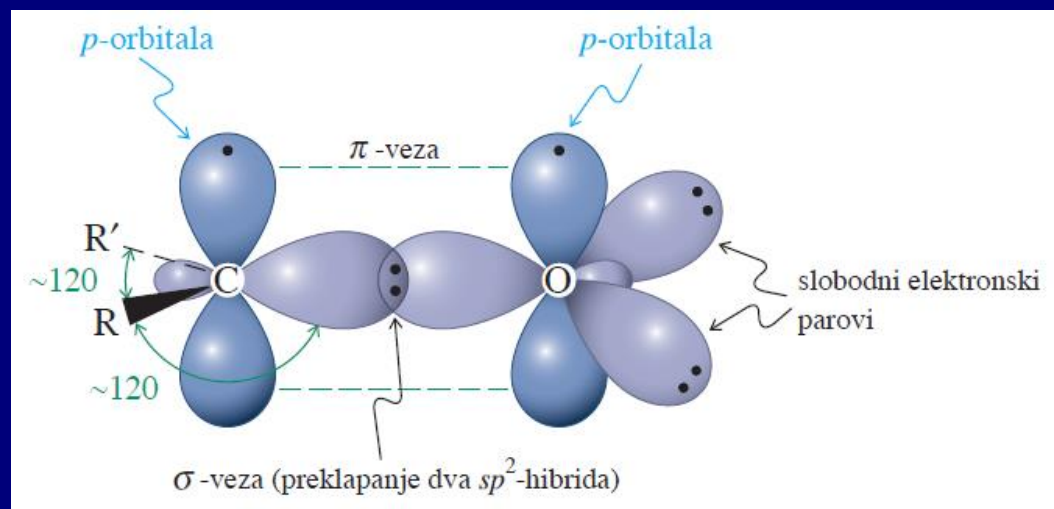
# Struktura karbonylne grupe: sadrži kratku, jaku i veoma polarizovanu vezu



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 <sub>3</sub> CHO	acetaldehyd	21	Etan
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	propanal (propionaldehyd)	49	Propan
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	propanon (aceton)	56	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO	butanal (butiraldehyd)	76	Butan
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	butanon (etil-metil-keton)	80	Pentan
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO	pentanal	102	
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-pentanon	102	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3-pentanon	102	

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

# 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

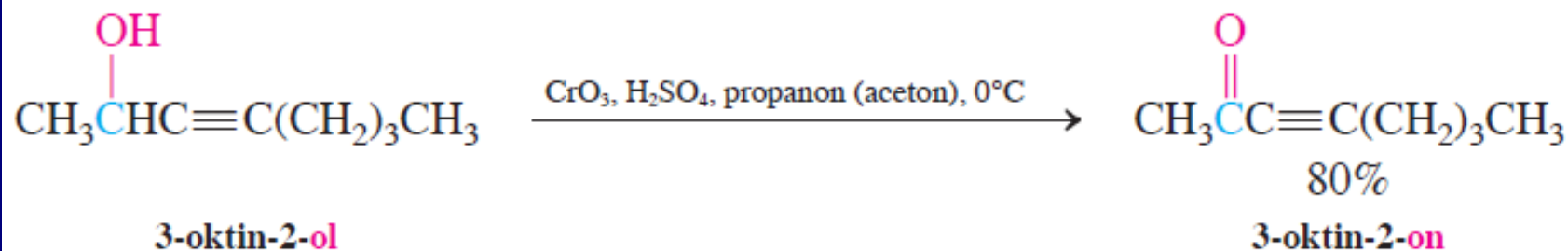


Piridinium-hlorhromat “PCC”

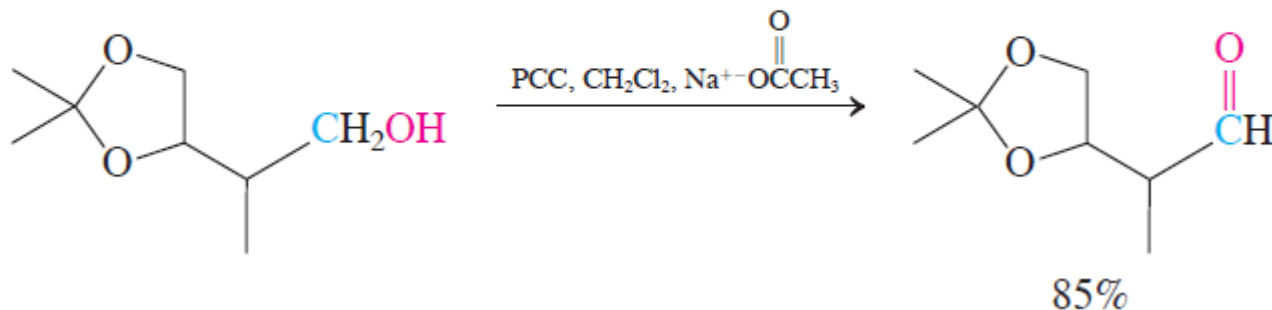


Pyridine

## Selektivne oksidacije alkohola



Upotreba PCC (CrO<sub>3</sub> + piridin + HCl)  
u oksidaciji primarnih alkohola do aldehida



Voda prouzrokuje dalju oksidaciju primarnih alkohola

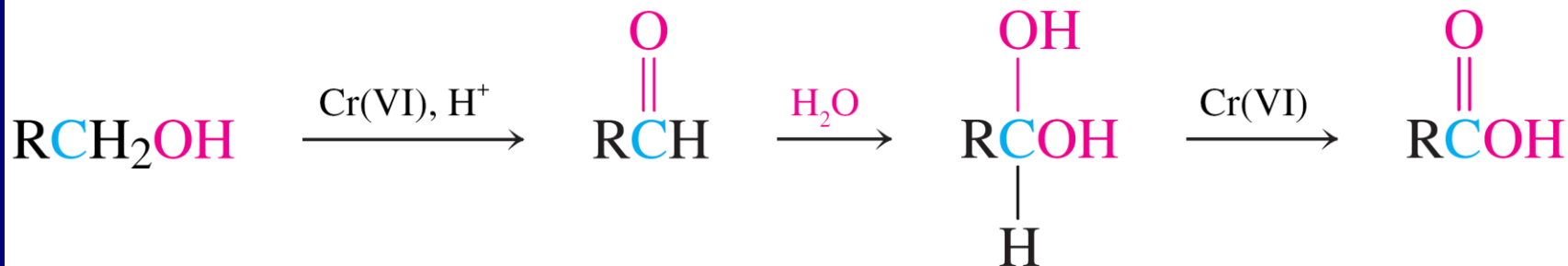
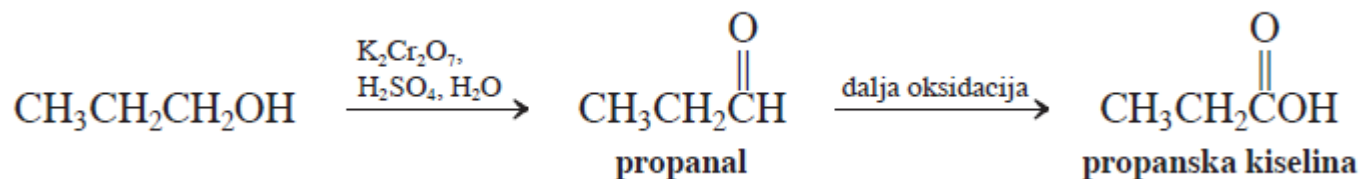


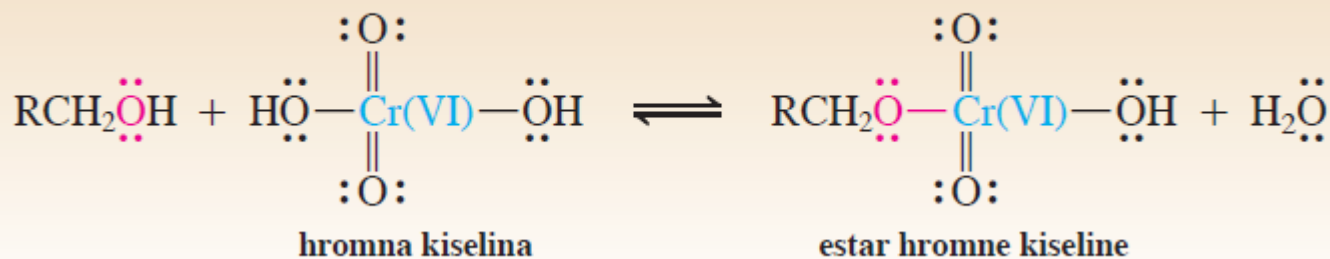
TABELA 17-2

## Sinteze aldehida i ketona

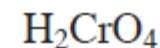
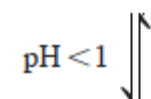
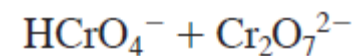
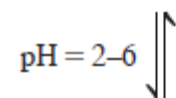
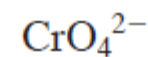
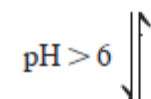
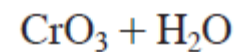
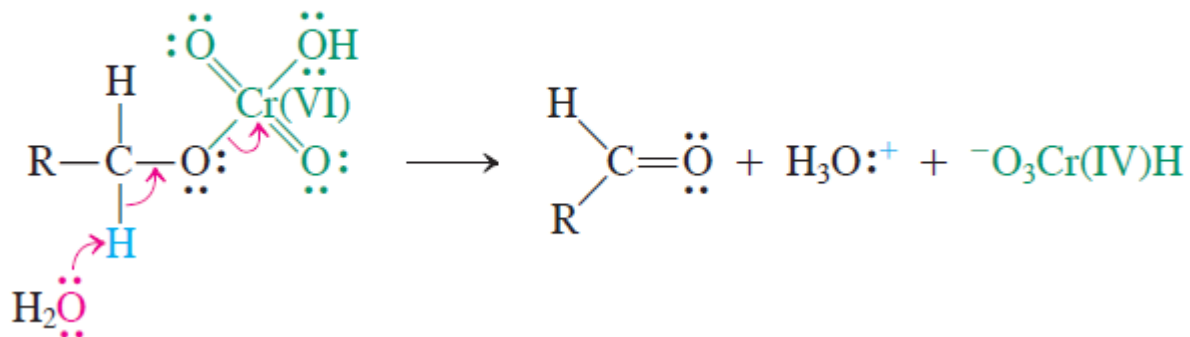
Reakcija	Primer
1. Oksidacija alkohola (odjeljak 8-6)	$\text{—CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{PCC, CH}_2\text{Cl}_2} \text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$
2. Ozonoliza alkena (odjeljak 12-12)	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{l} 1. \text{O}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2 \\ 2. (\text{CH}_3)_2\text{S} \end{array}} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$
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)	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\begin{array}{l} 1. \text{RCOCl, AlCl}_3 \\ 2. \text{H}^+, \text{H}_2\text{O} \end{array}} \text{C}_6\text{H}_5\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}$



### Nastajanje estra hromne kiseline iz alkohola

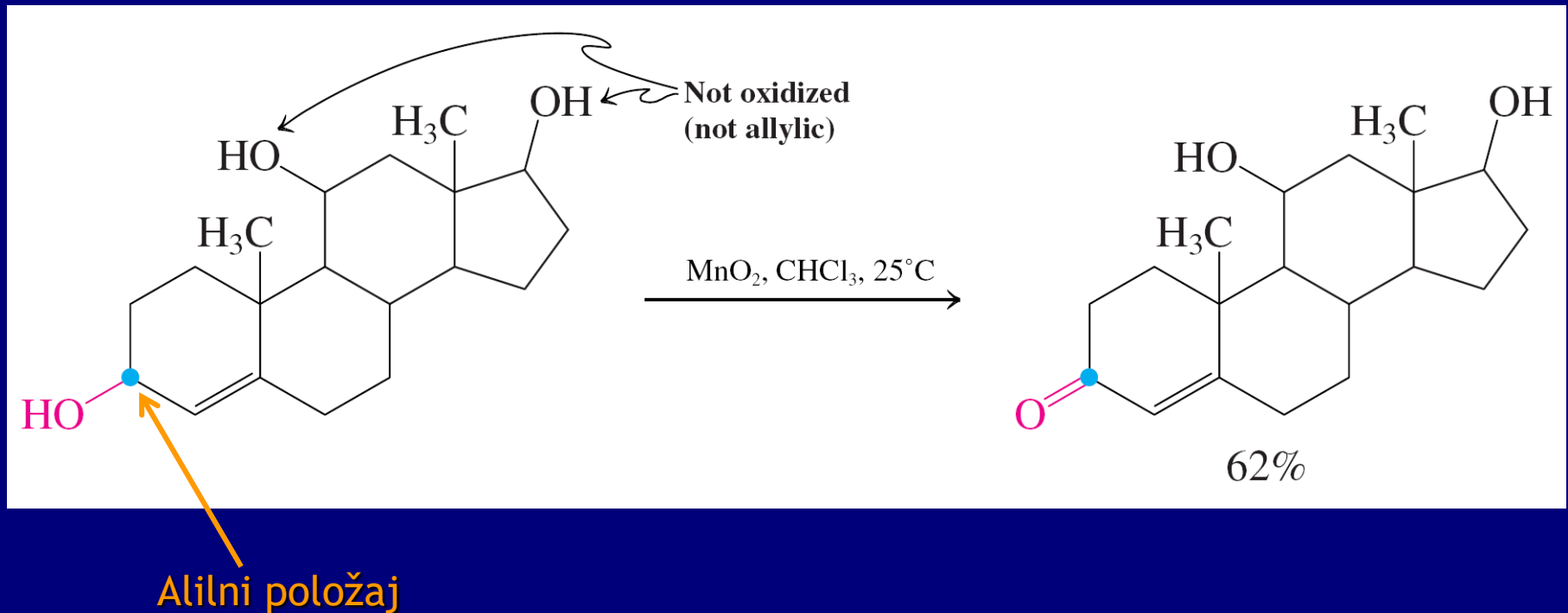


### Nastajanje aldehida iz estra hromne kiseline



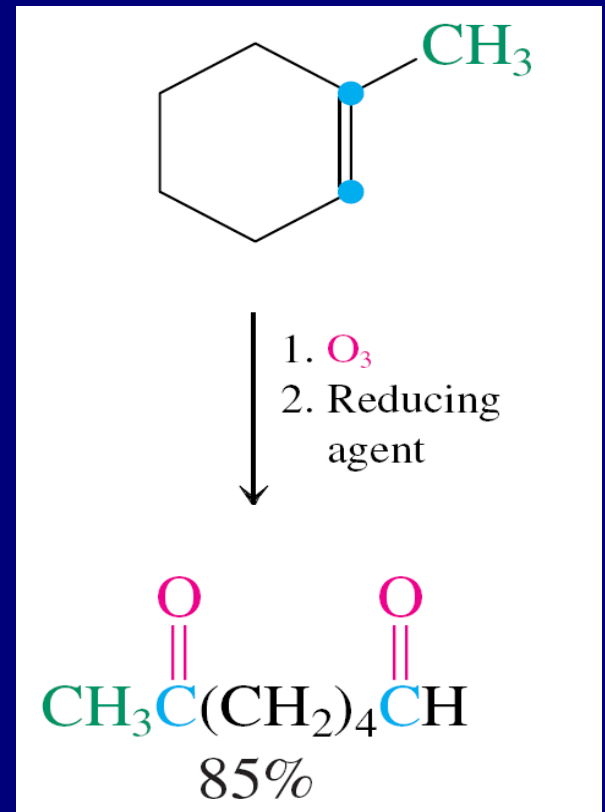
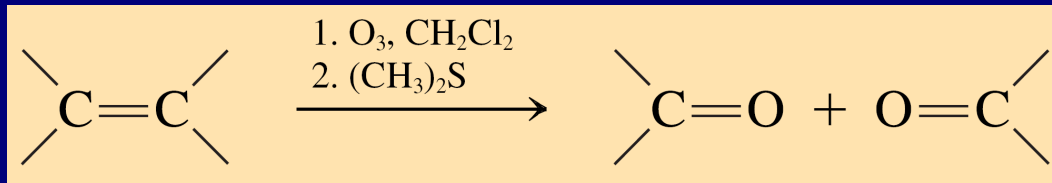
## 2. Specifična oksidacija alilnih alkohola sa $\text{MnO}_2$

Selektivnost: nema reakcije sa običnim alkoholima



### 3. Ozonoliza alkena: oksidativno raskidanje dvostruke veze ugljenik-ugljenik

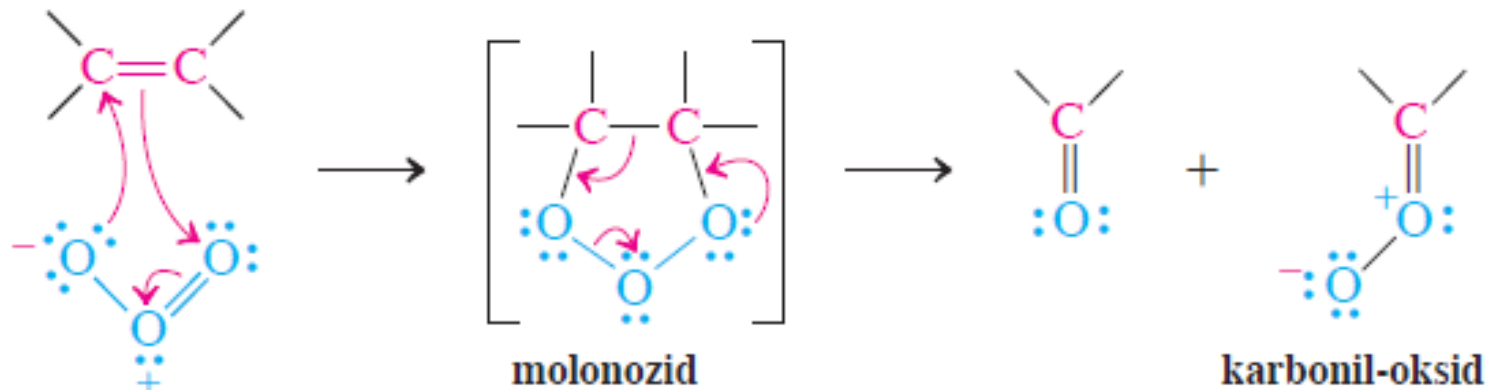
Prvo  $O_3$ , potom dejstvo redukcionog sredstva



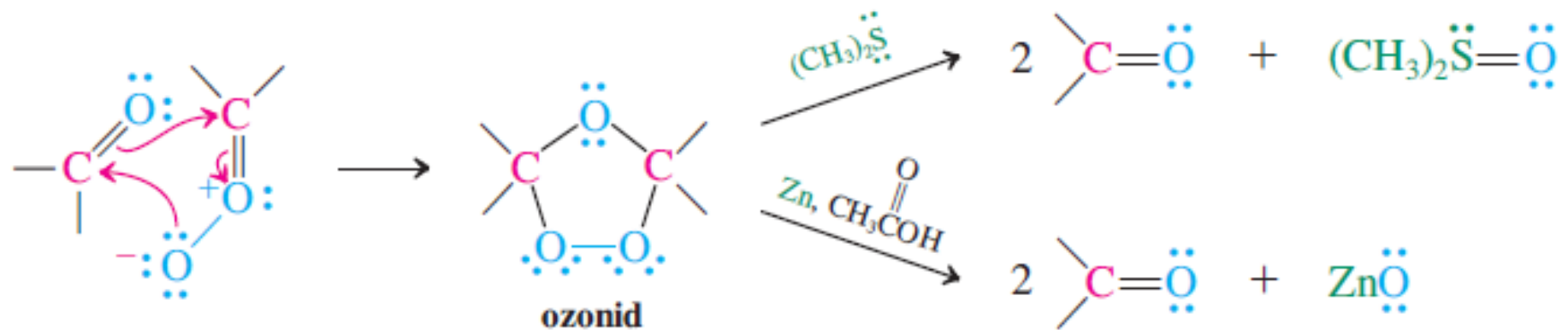


## Mehanizam ozonolize

### FAZA 1. Nastajanje i raskidanje molnozida



### FAZA 2. Nastajanje i redukcija ozonida

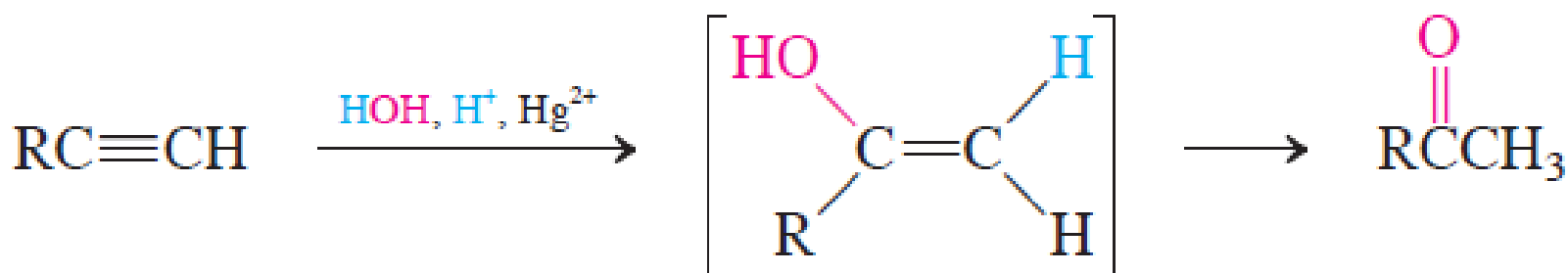


## 4. Hidratacija alkina

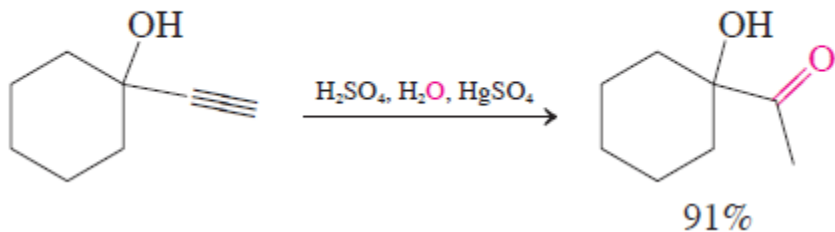
Hidratacijom trostruke veze ugljenik-ugljenik dobijaju se enoli koji tautomerijom daju karbonilna jedinjenja

Markovnikovljeva hidratacija:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$

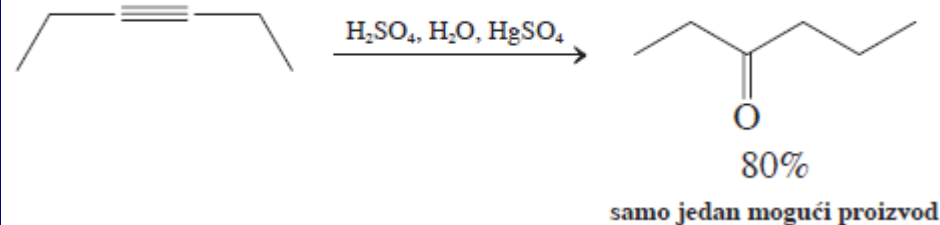
### Markovnikov-ljeva hidratacija alkina



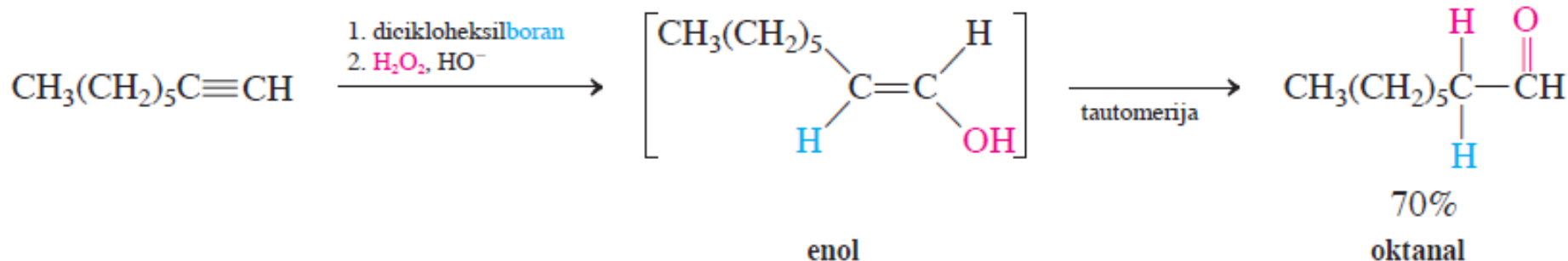
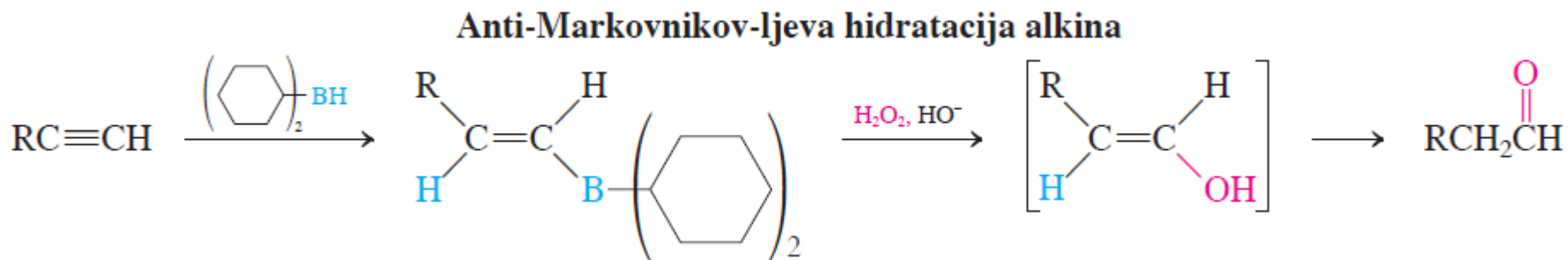
### Hidratacija terminalnih alkina



### Hidratacija unutrašnjih alkina



# Anti-Markovnikovljeva hidratacija: hidroborovanje- oksidacija



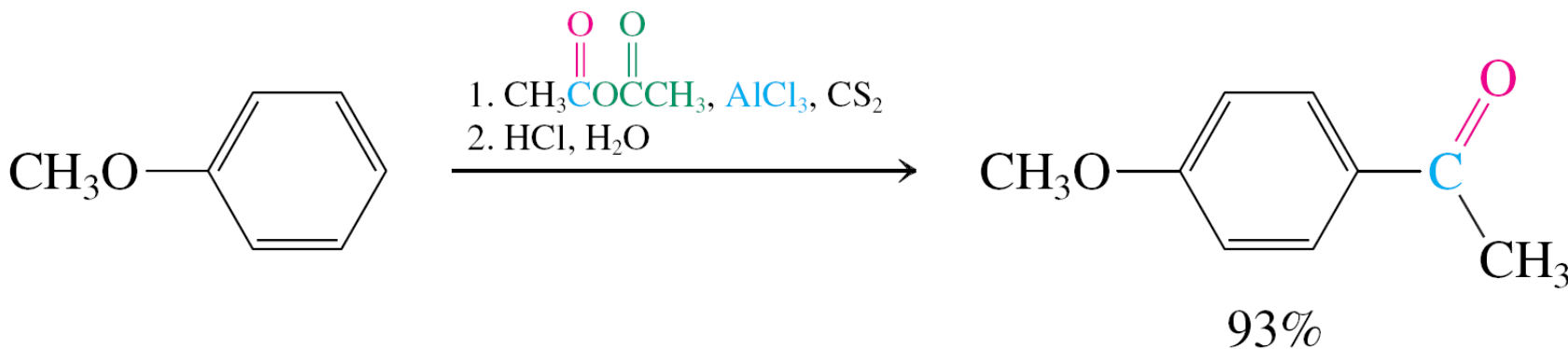
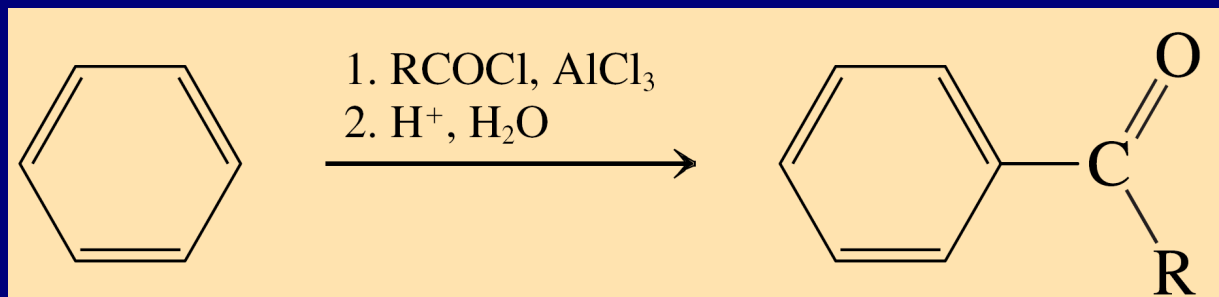
## Vežba 13-14

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

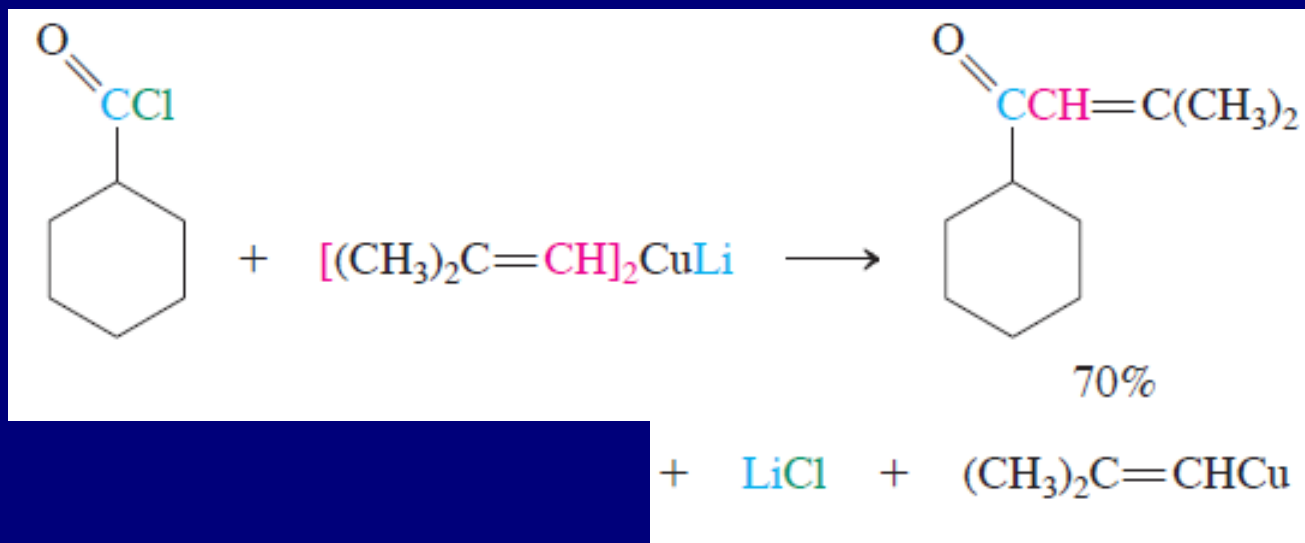
## Vežba 13-17

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

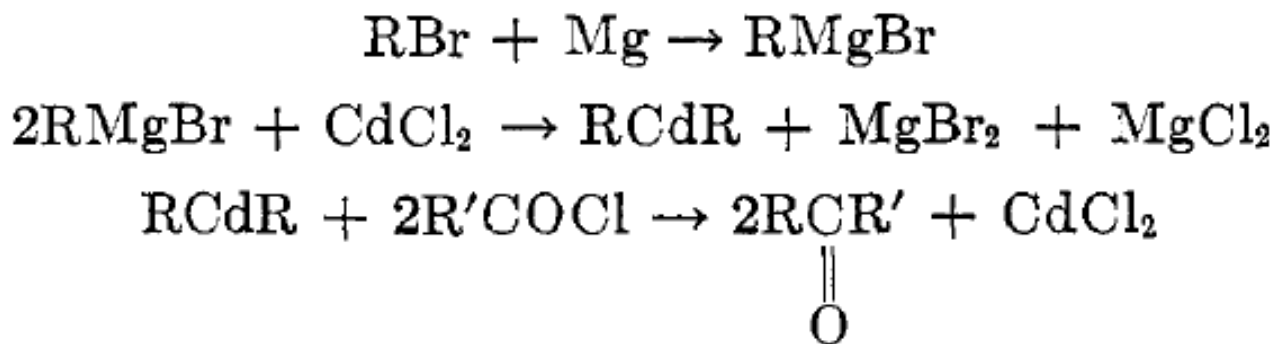
# 5. Friedel-Crafts-ovo alkanoilovanje (Elektrofilna aromatična supstitucija)



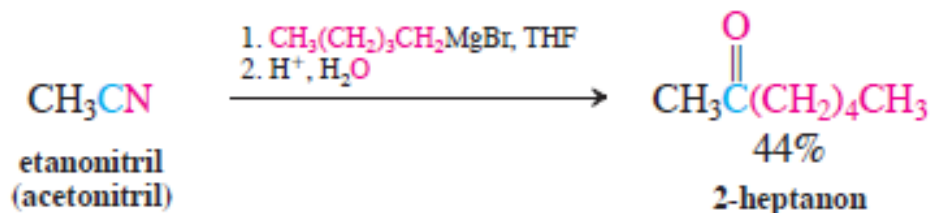
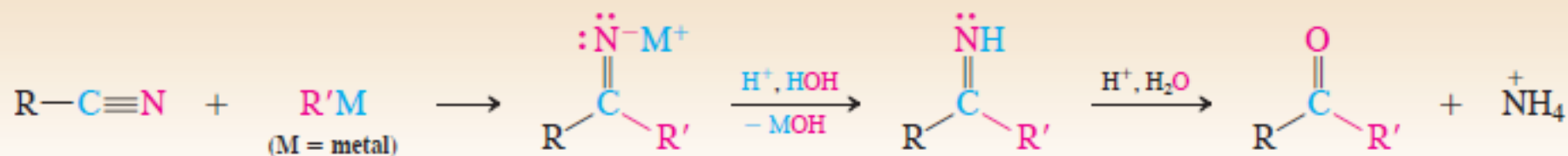
## 6. Dobijanje karbonilnih jedinjenja iz derivata kiselina



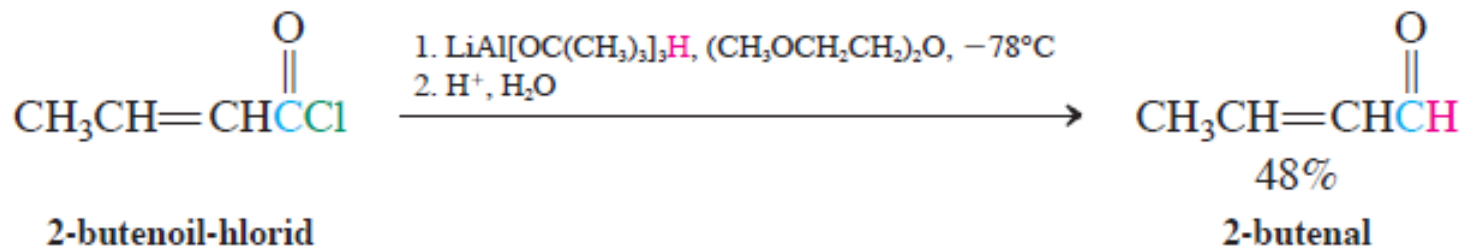
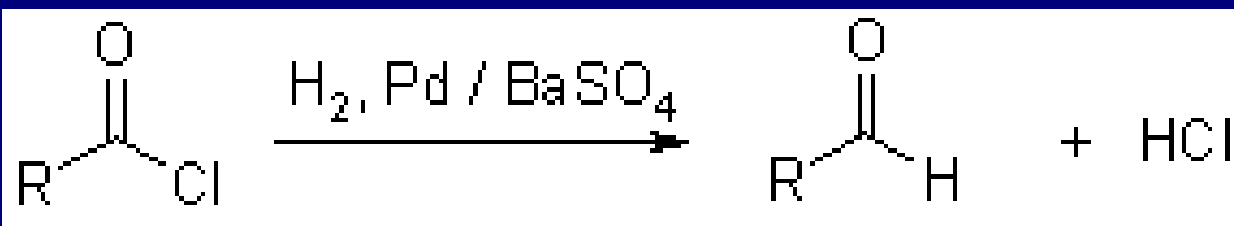
Reakcija organokadmijumovih reagenasa i alkanoil-hlorida



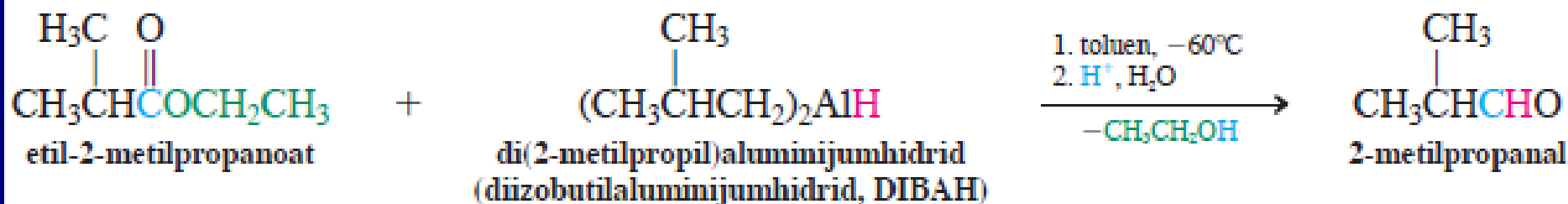
### Sinteza ketona iz nitrila



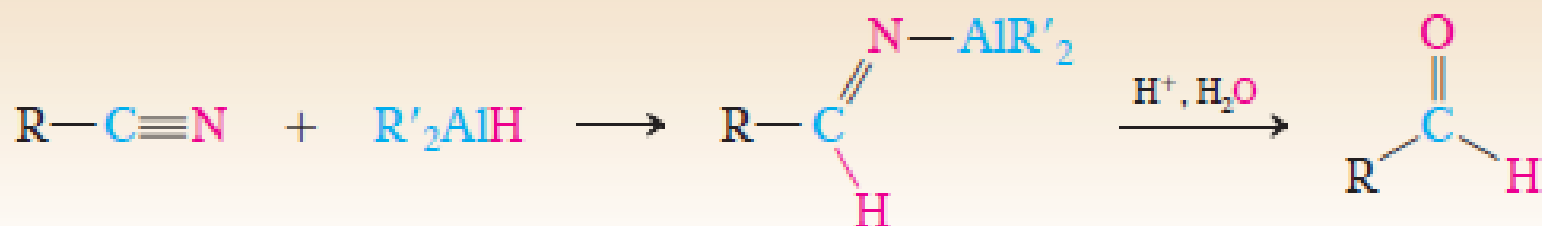
### Rosenmund-ova redukcija alkanoil-hlorida



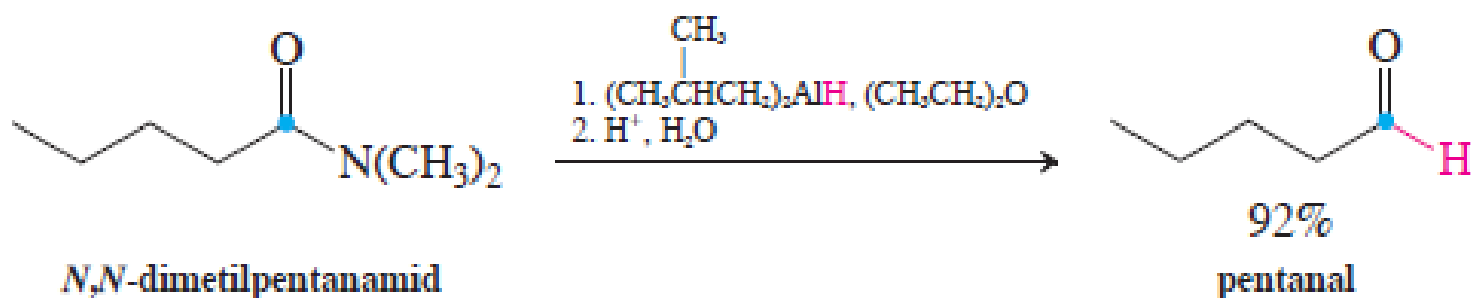
## Redukcija estera u aldehyd

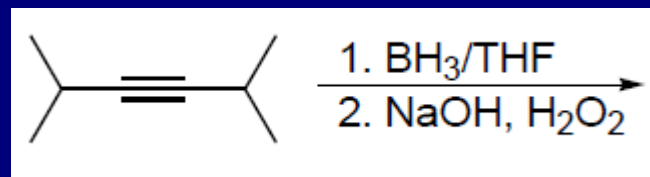
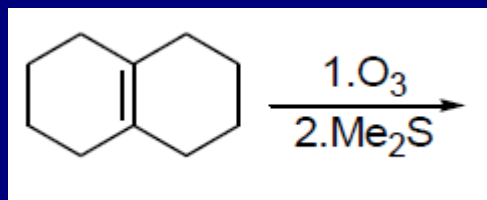


## Sinteza aldehyda iz nitrila

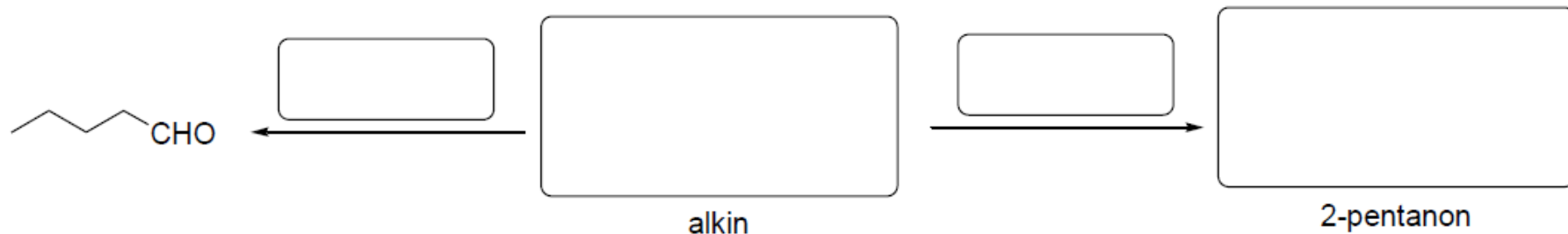


## Redukcija amida u aldehyd





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

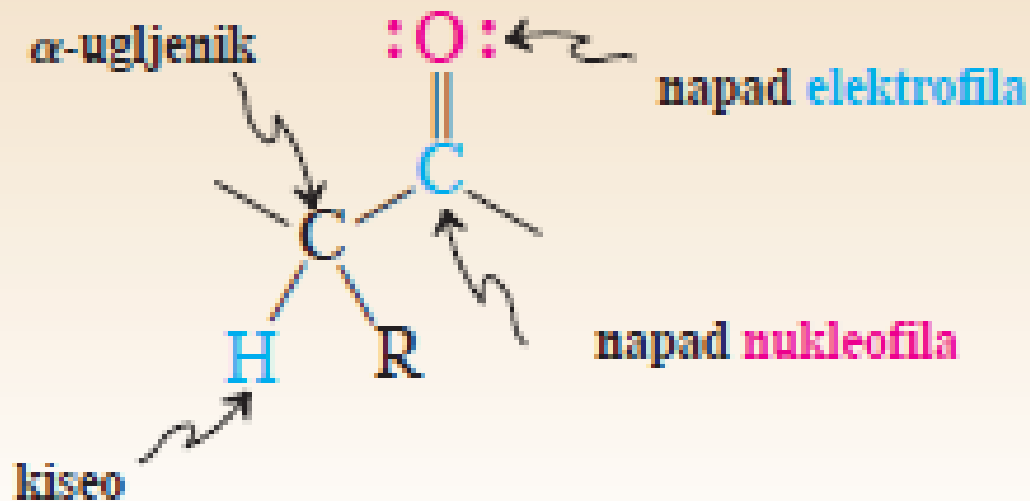




# Reakcije

## Tri reaktivne oblasti aldehida i ketona

### Područja reaktivnosti aldehida i ketona



# Nukleofilnom adicijom na karbonilnu grupu dobijaju se alkoholi!

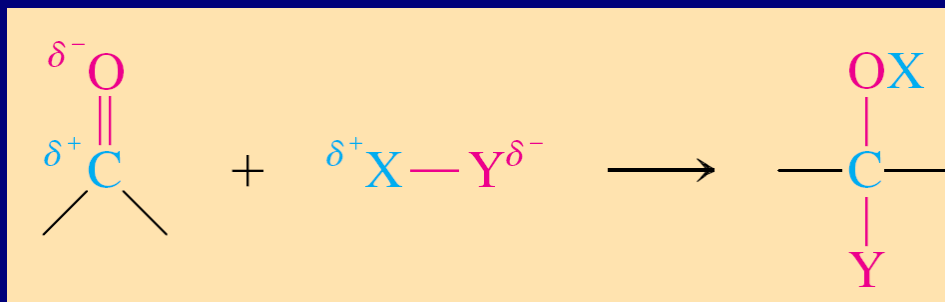
TABELA 17-3

Adicija hidrida i organometalnih reagenasa na aldehide i ketone

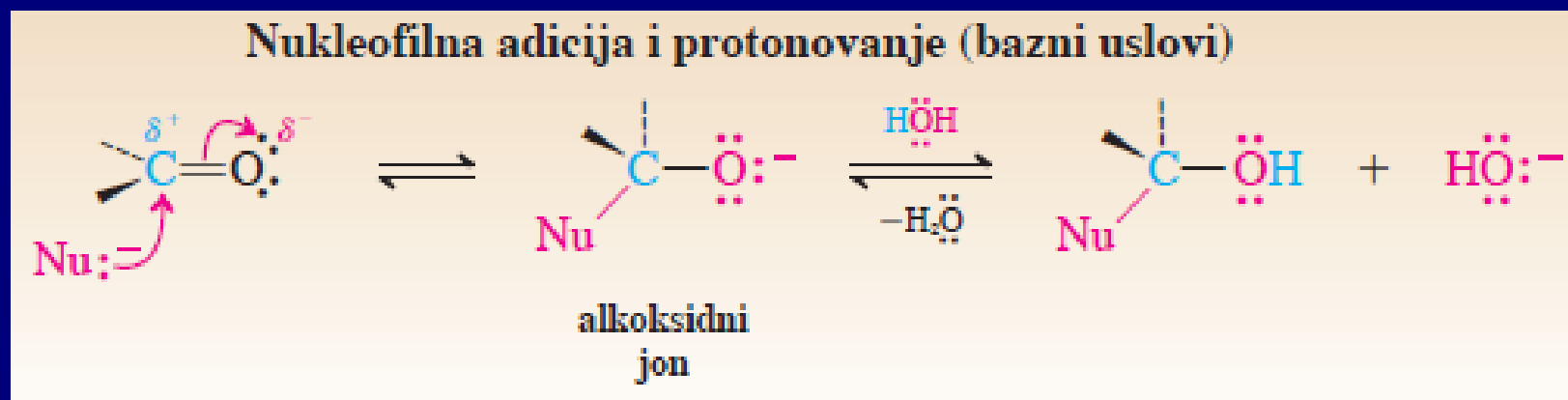
Reakcija		Primer		
1. aldehyd + hidridni reagens	RCHO	$\xrightarrow{\text{NaBH}_4, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$	RCH <sub>2</sub> OH	primarni alkohol
2. keton + hidridni reagens	R <sub>2</sub> CO	$\xrightarrow{\text{NaBH}_4, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$	R <sub>2</sub> CHOH	sekundarni alkohol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

<sup>a</sup>Posle obrade reakcije vodom.

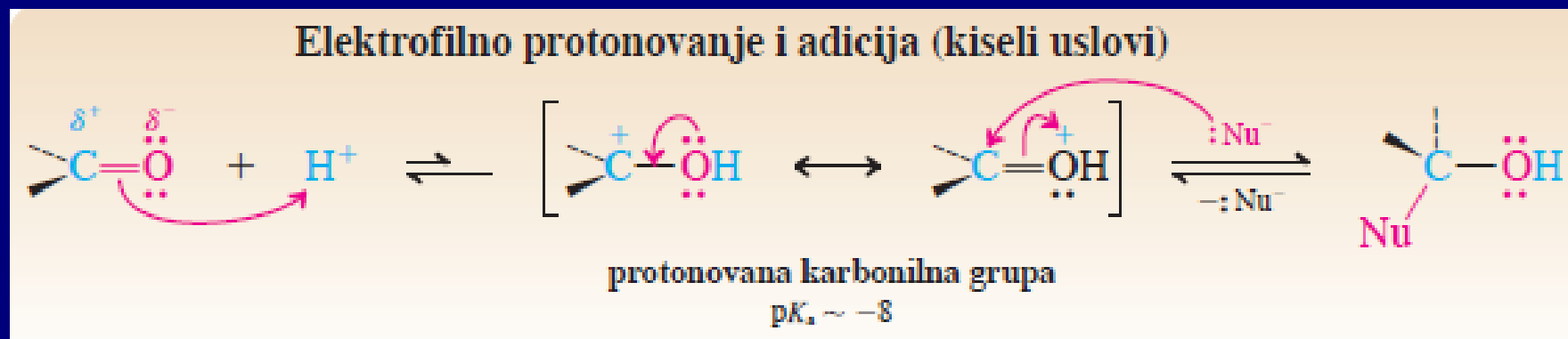
# Jonske adicije na karbonilnu grupu



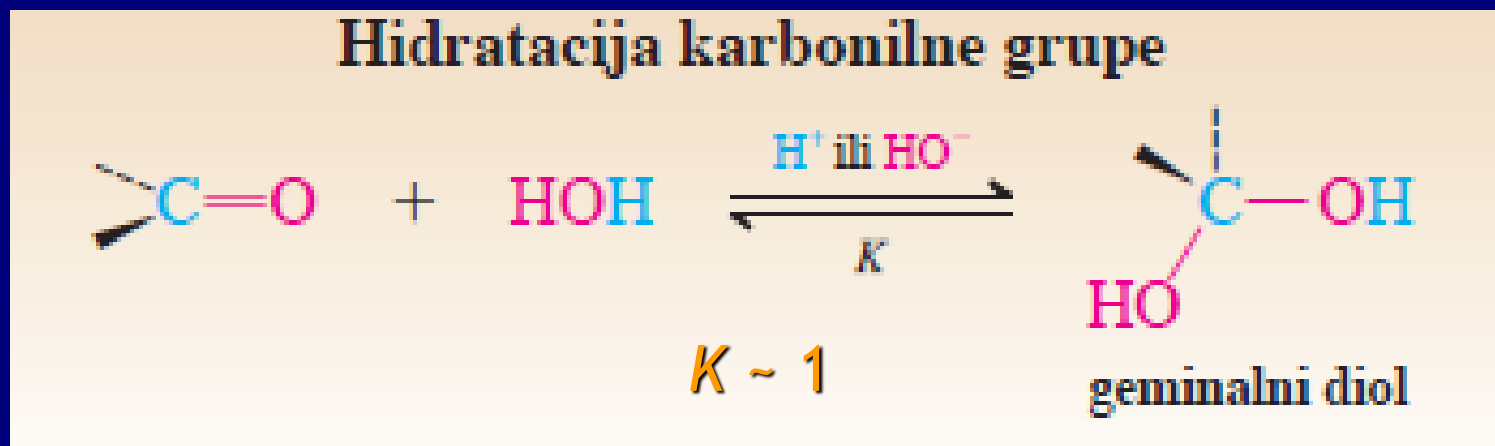
## Bazni uslovi:



## Kiseli uslovi:



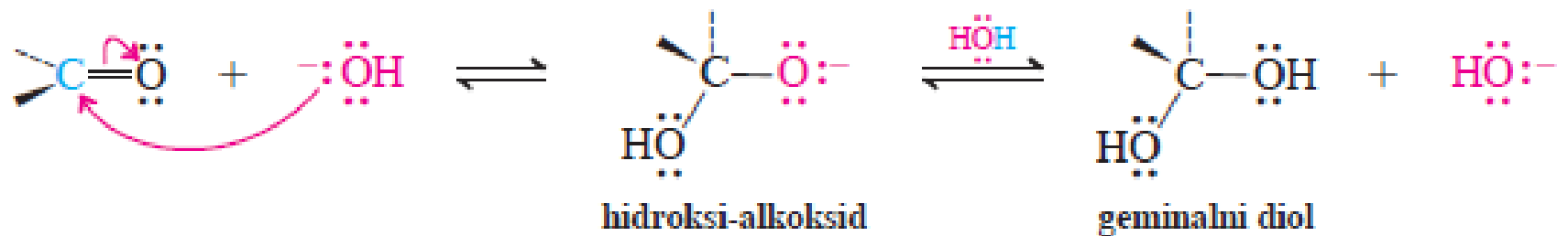
# 1. Hidratacija: Geminalni dioli



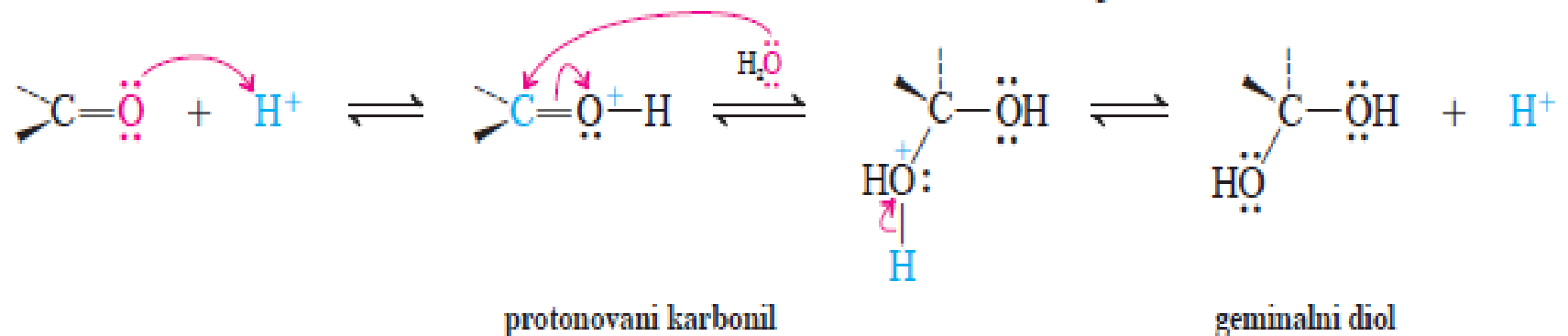
$K$  zavisi od strukture karbonolnog jedinjenja. Ravnoteža je pomerenjena ulevo za ketone, a udesno za formaldehid i aldehide sa elektron-privlačnim supstituentima.

# Mehanizam:

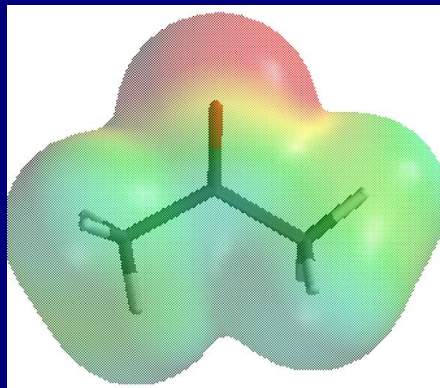
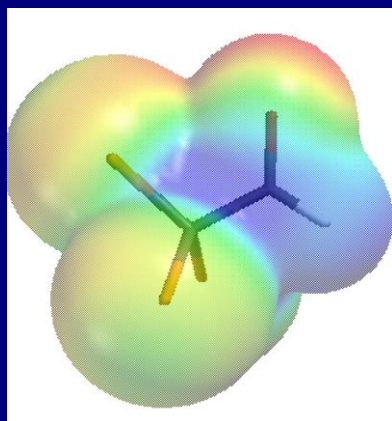
## Mehanizam bazno-katalizovane hidratacije



## 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

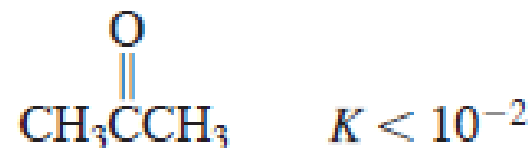
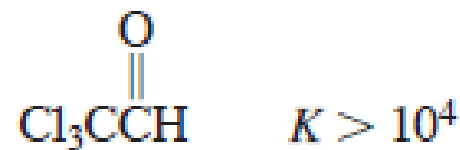


TABELA 2-1

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

<i>K</i>	procenat		$\Delta G^\circ$ (kcal mol <sup>-1</sup> na 25°C)
	B	A	
0.01	0.99	99.0	+2.73
0.1	9.1	90.9	+1.36
0.33	25	75	+0.65
1	50	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	99.9	- 0.1	-4.09
10,000	99.99	0.01	-5.46

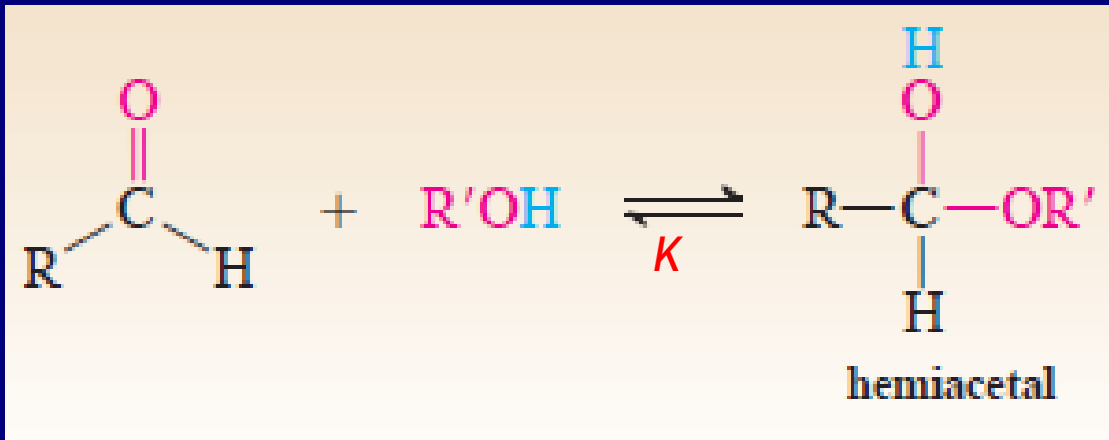
## Vežba 17-5

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

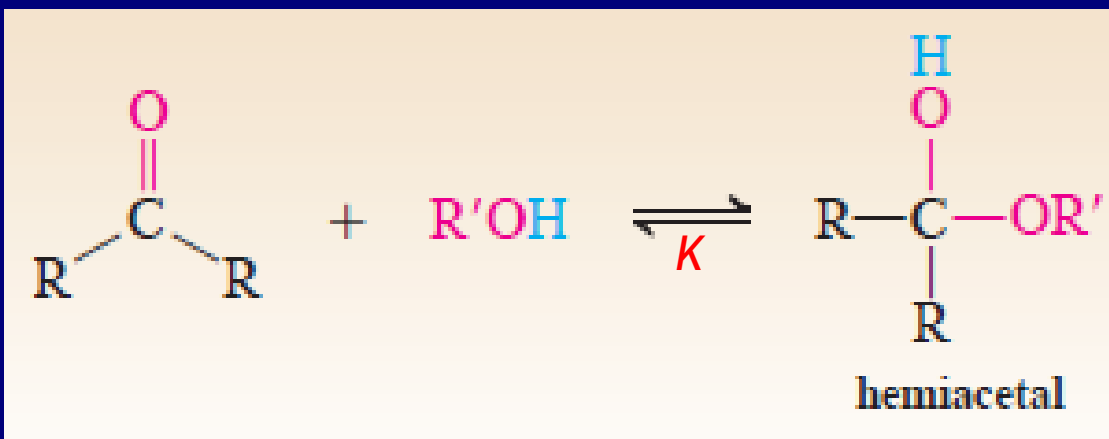


## 2. Adicija alkohola

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

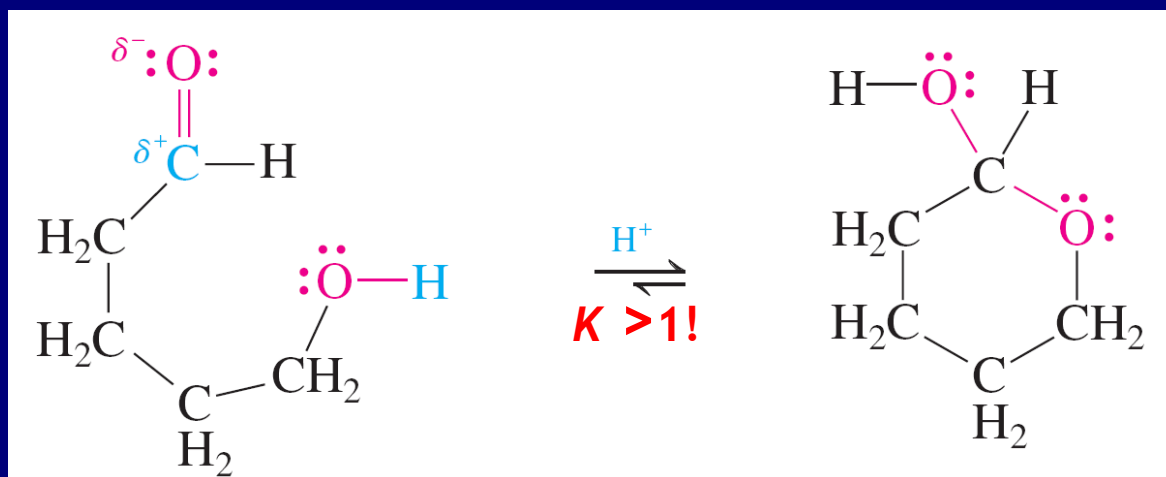


$K$  zavisi od R



(Nije hemiketal:  
IUPAC)

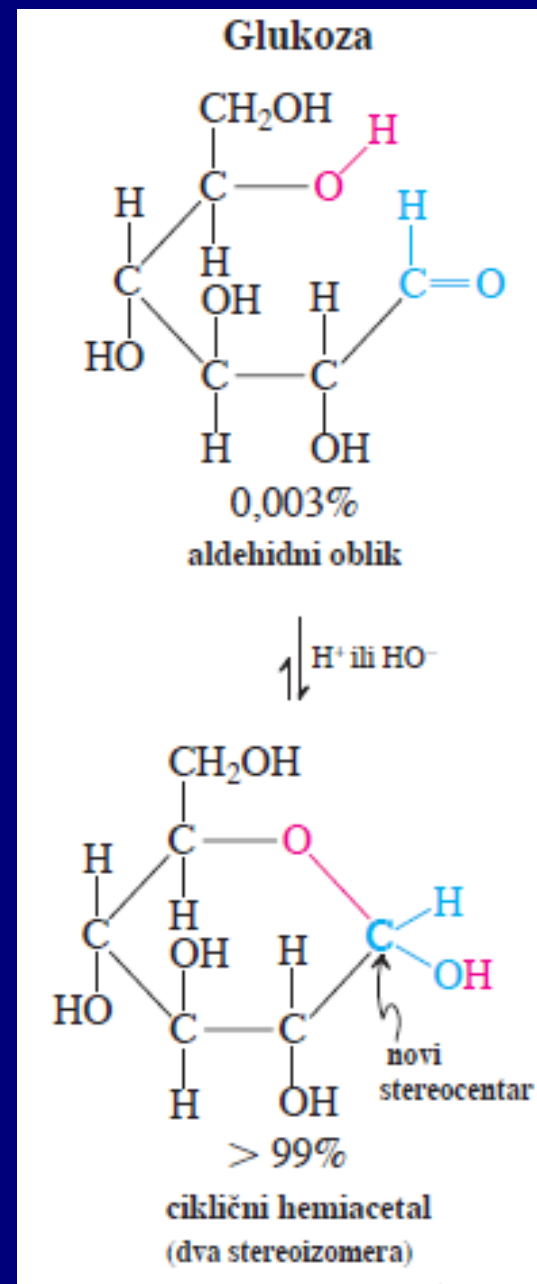
# Intramolekulsko formiranje hemiacetala u hemiji šećere



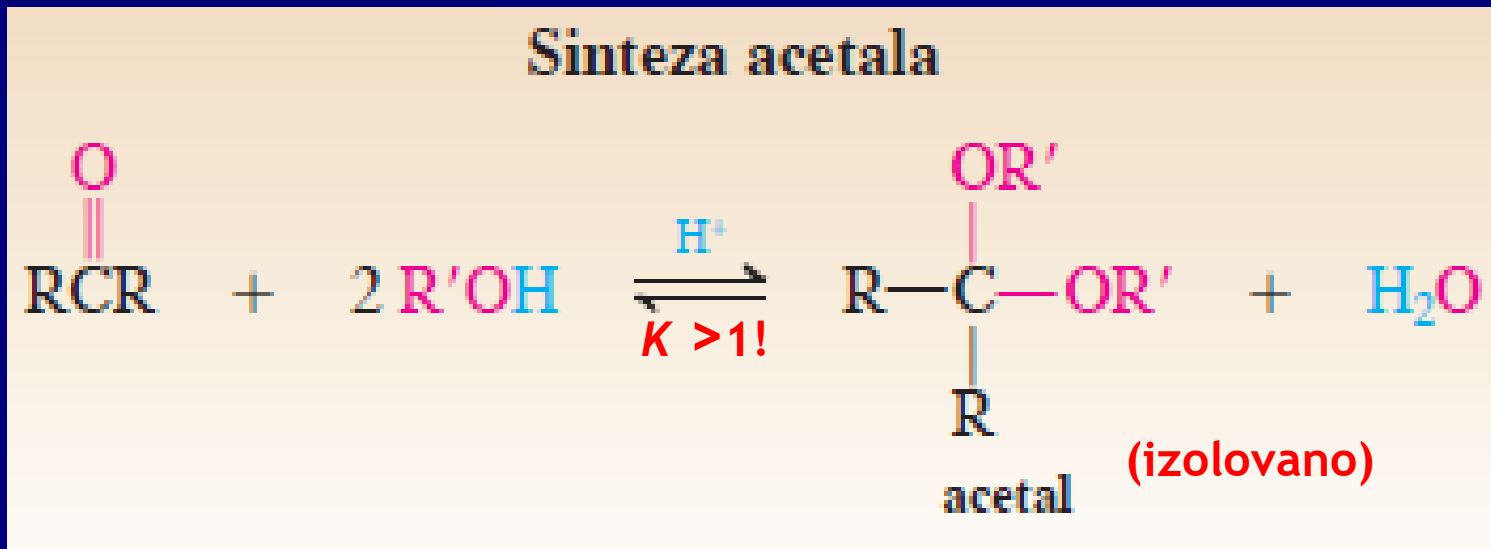
Ciklizacija favorizovana entropijom za razliku od intramolekulske adicije;

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$\Delta S^\circ$  je manje negativno za intramolekulsku reakciju



# Acetali: hemiacetali reaguju dalje sa alkoholima u kiseloj sredini!!!



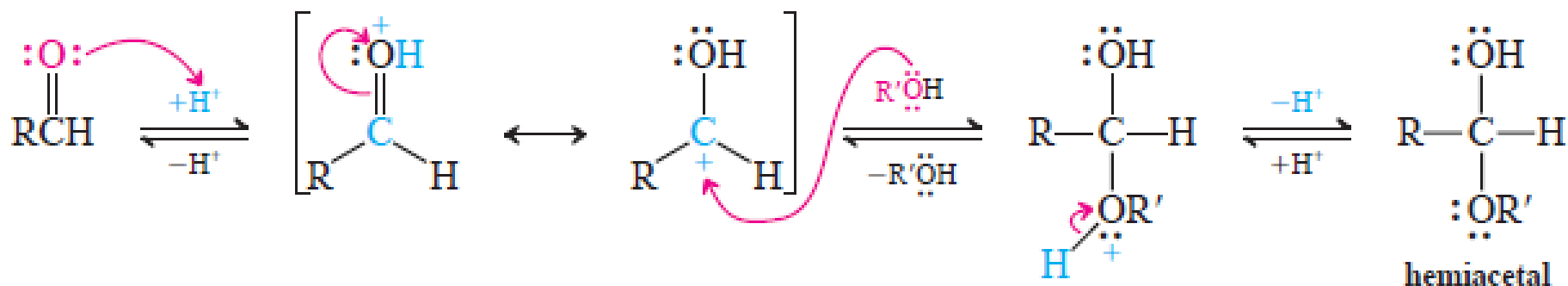
Acetali stabilni prema:

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

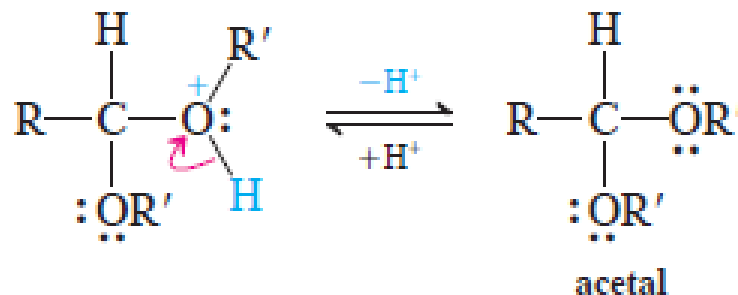
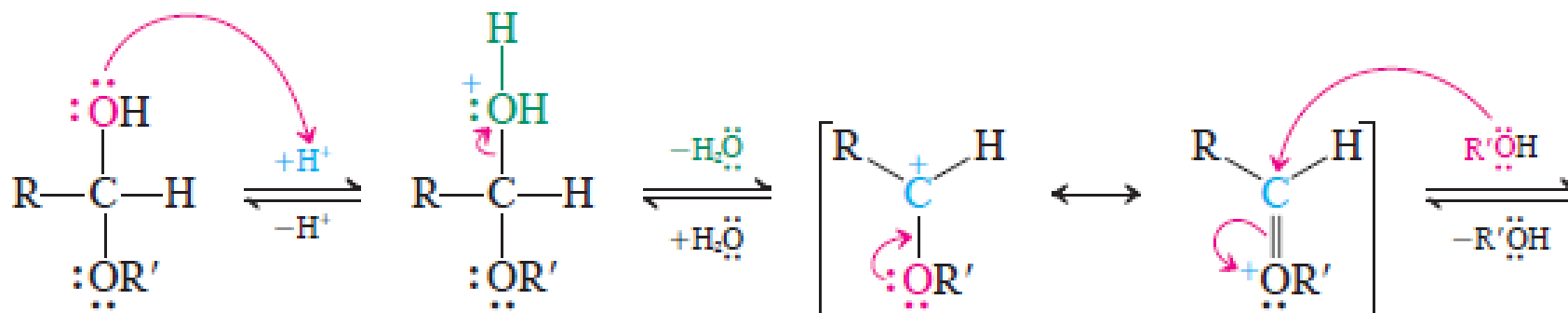
Acetali nisu stabilni u kiseloj sredini!!!!

# Mehanizam nastajanja acetala

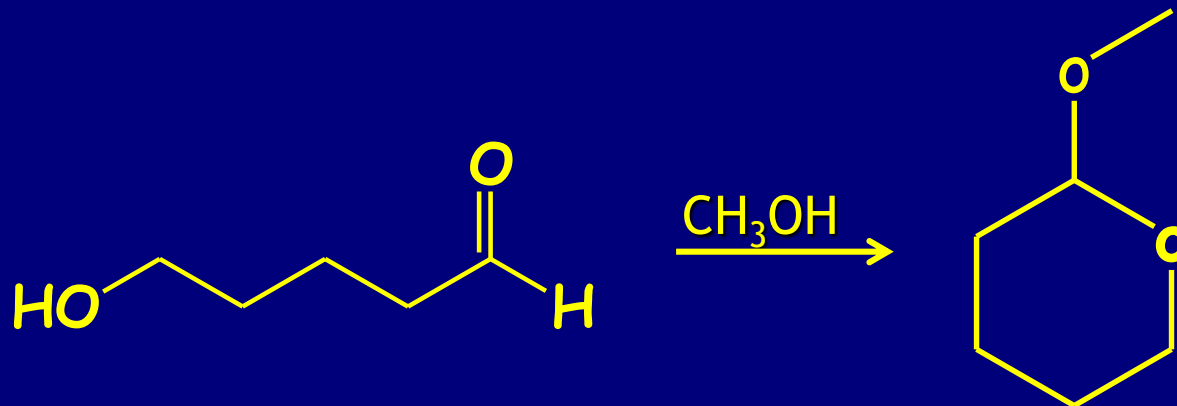
## FAZA 1. Nastajanje hemiacetala



## FAZA 2. Nastajanje acetala

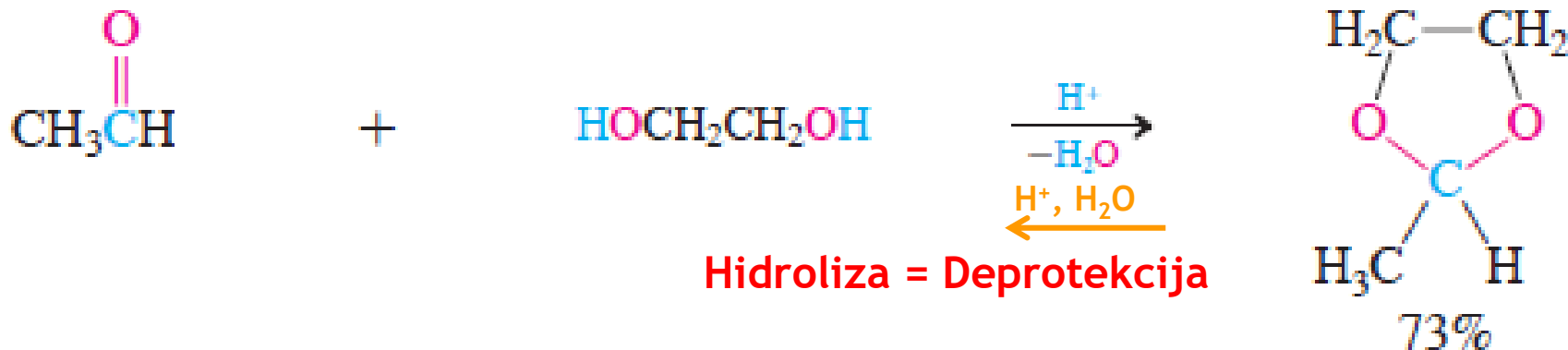


# Intramolekulska varijanta (uobičajena kod šećera)

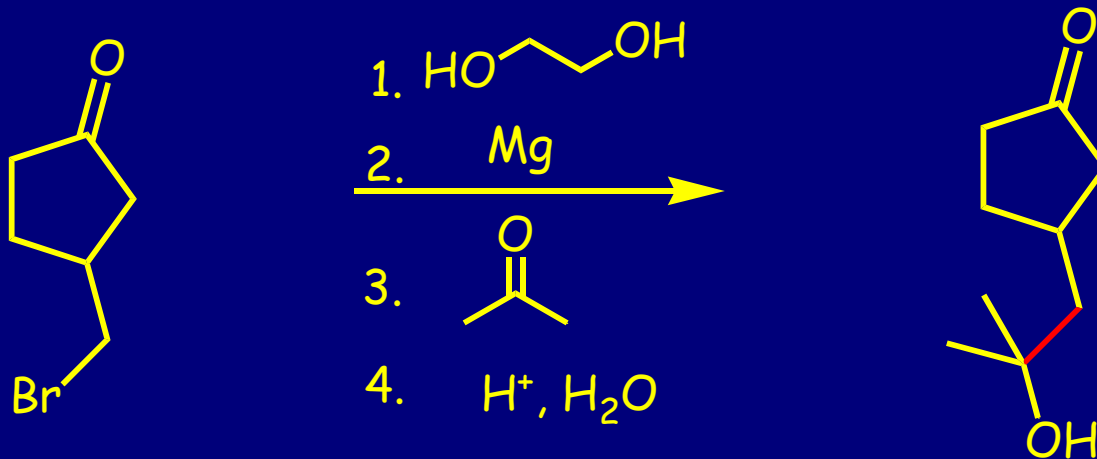
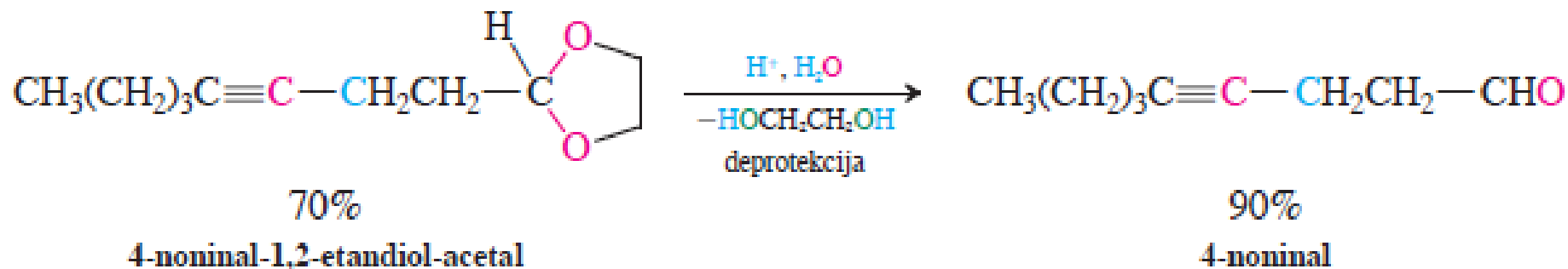
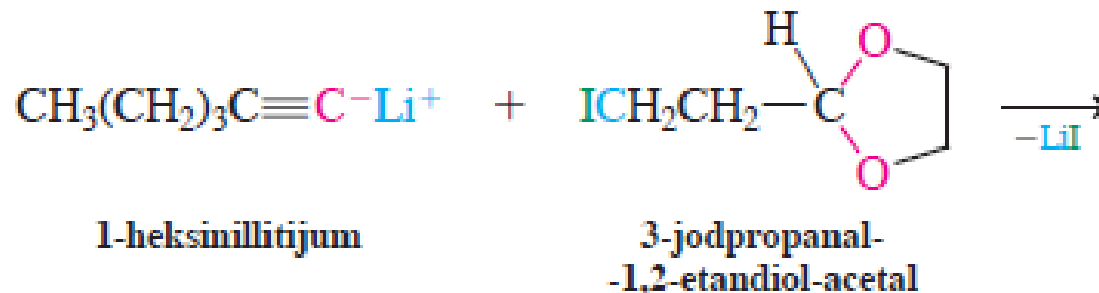


## Ciklični acetali: Zaštitne grupe

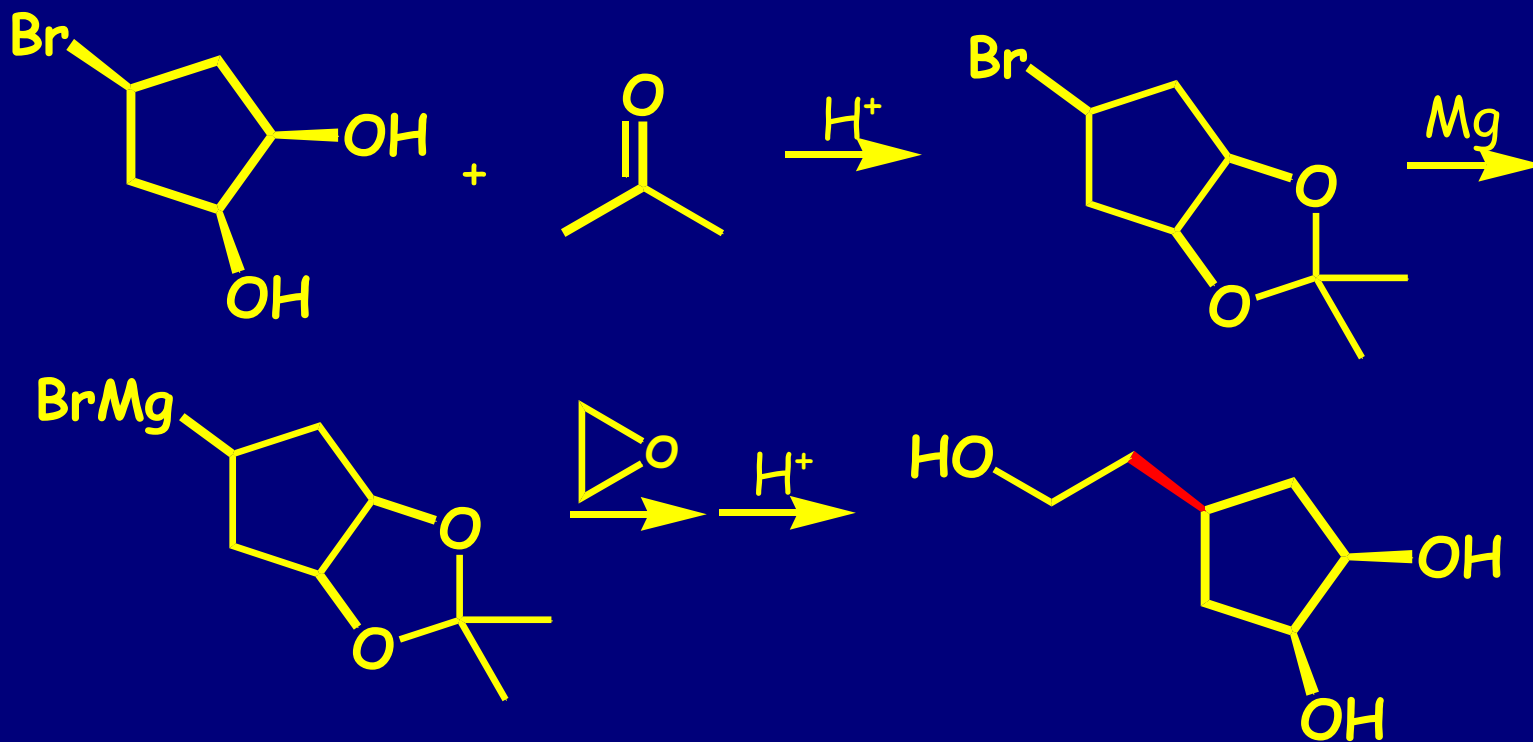
### Gradenje cikličnih acetala



# Zaštita aldehida i ketona preko acetala:

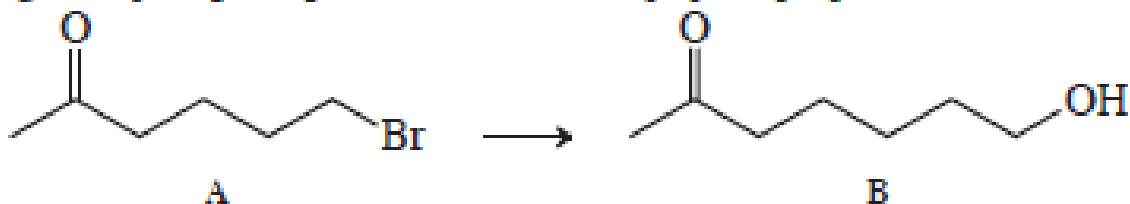


## Zaštita diola preko acetala:

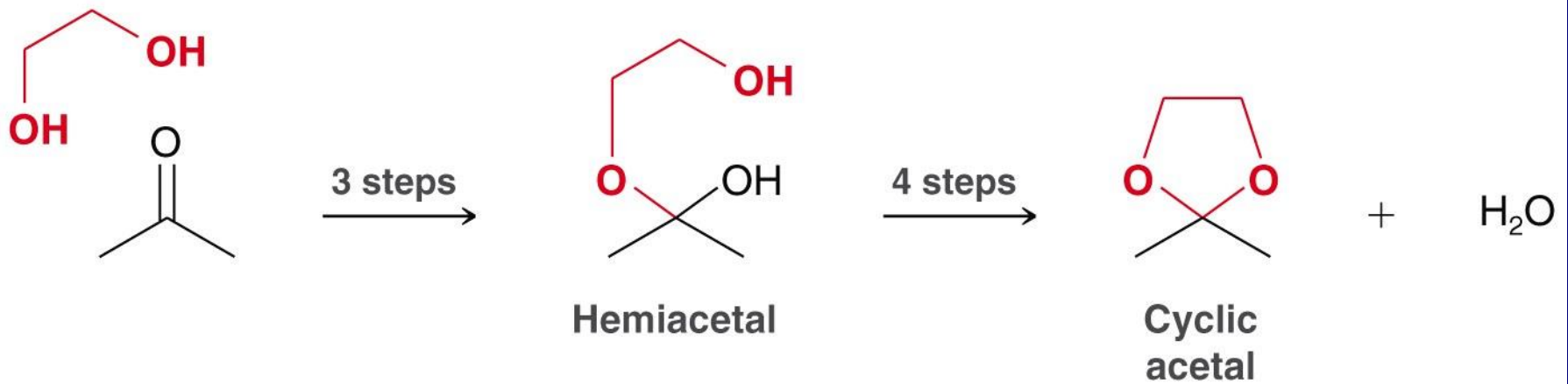


### Vežba 17-5

Predložite odgovarajući postupak za transformaciju jedinjenja A u B.

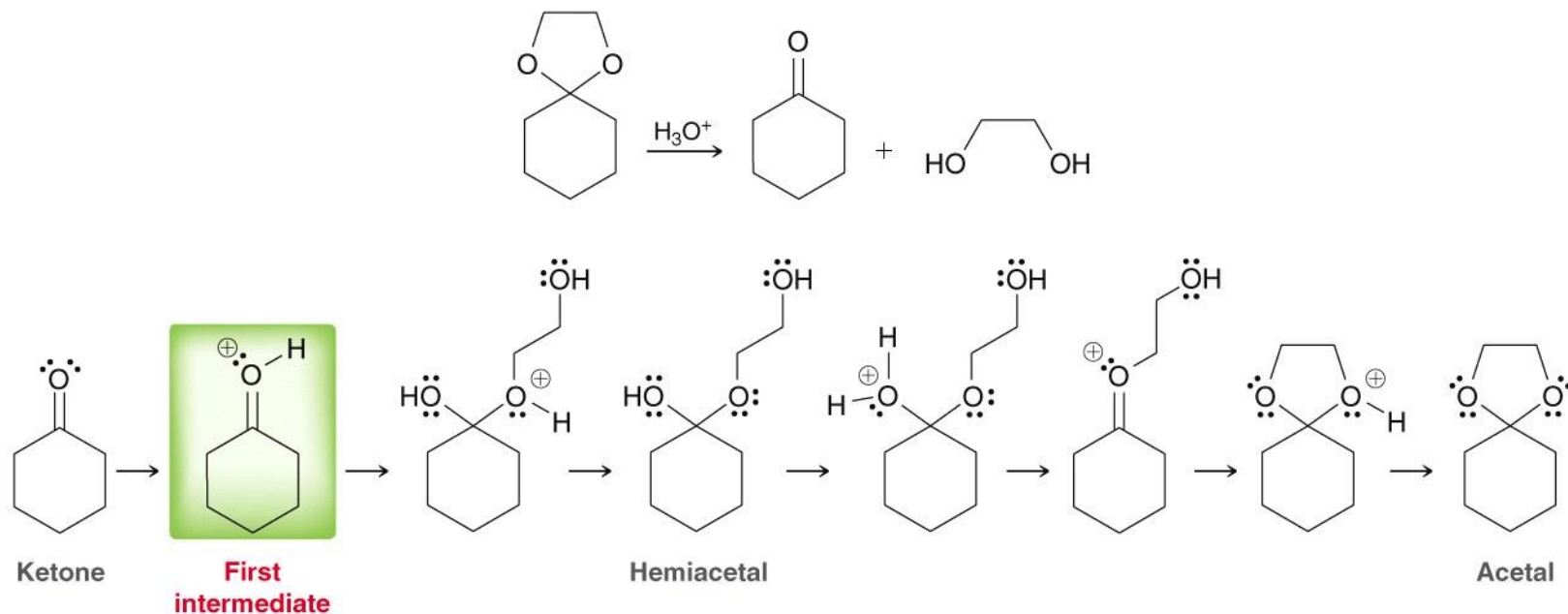


# Shematski prikaz nastajana cikličnog acetal



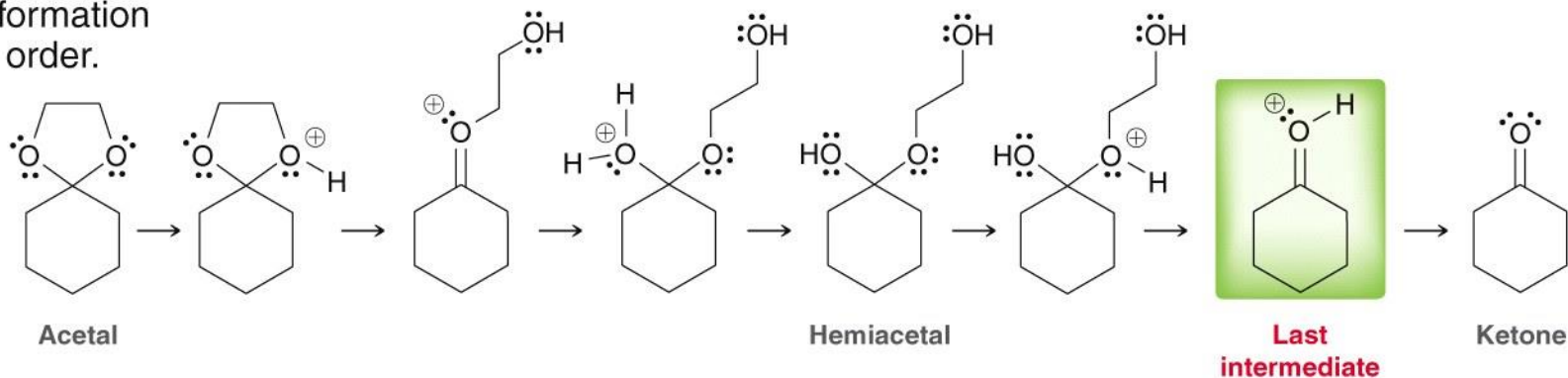


# PROTEKCIJA : DEPROTEKCIJA



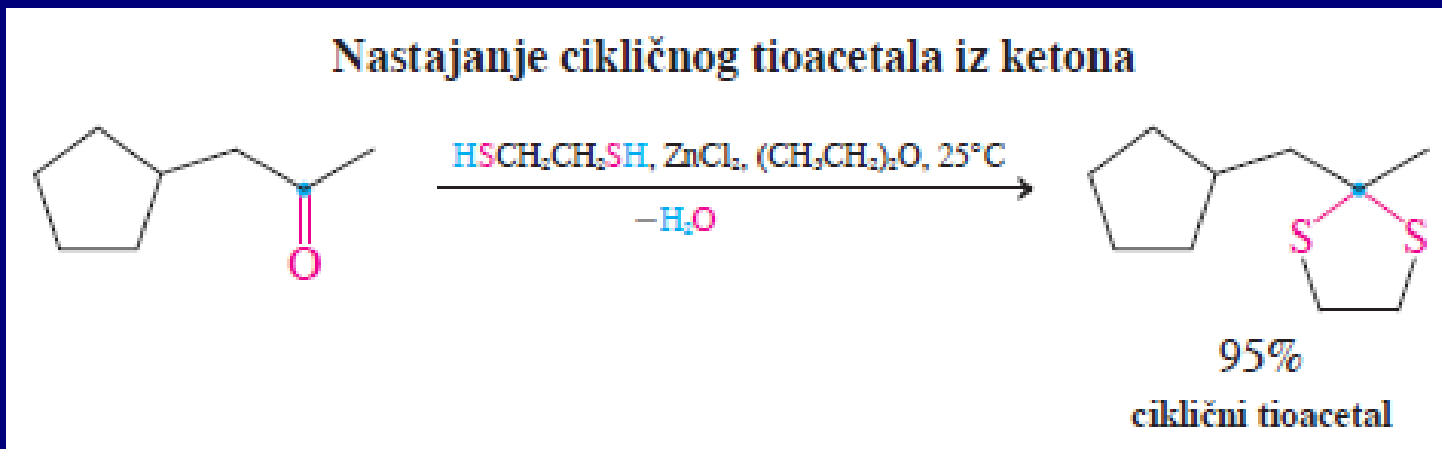
## STEP 1

Draw all intermediates for acetal formation in reverse order.

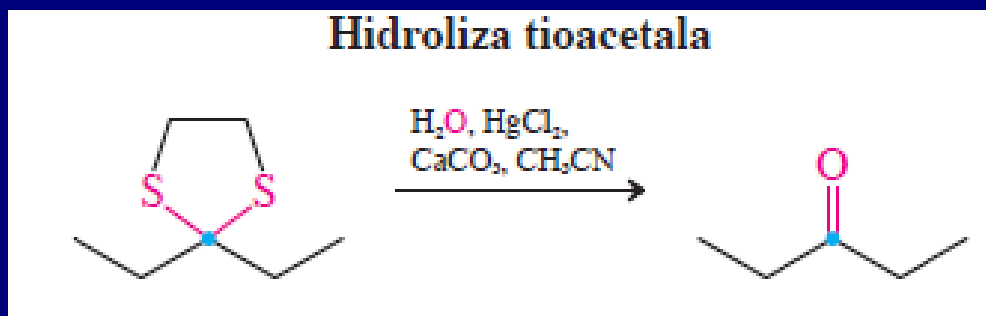


# Tioacetali: Stabilni prema kiselinama!

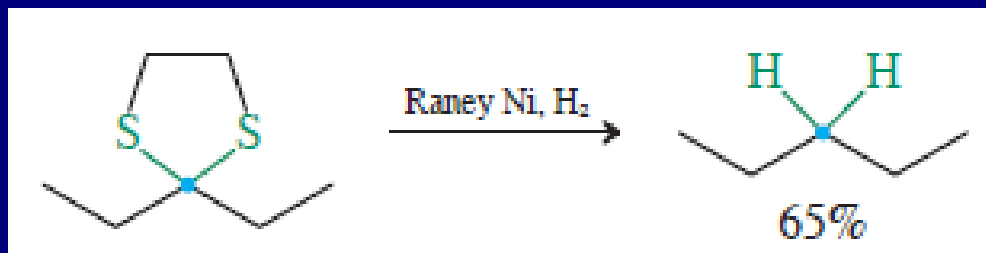
Tioacetalizacija u prisustvu Lewis-ovih kiselina ( $\text{ZnCl}_2$ )



Deprotekcija

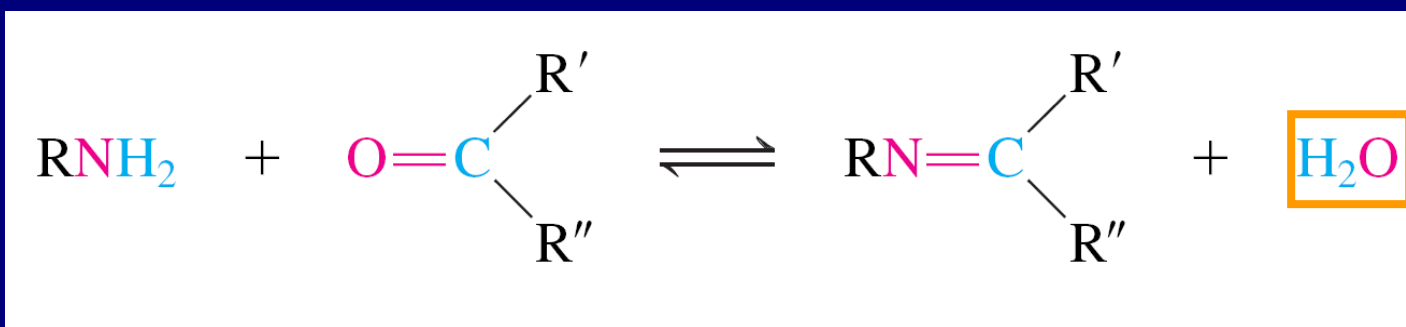
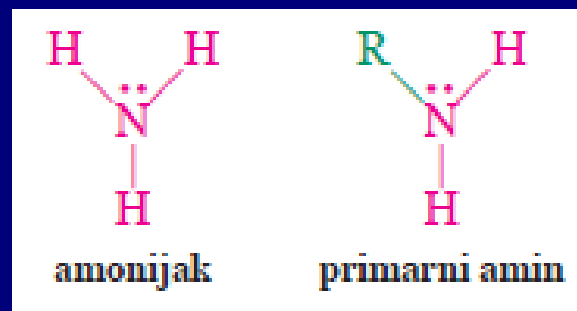


Primena  
tioacetala:  
Desulfurizacija

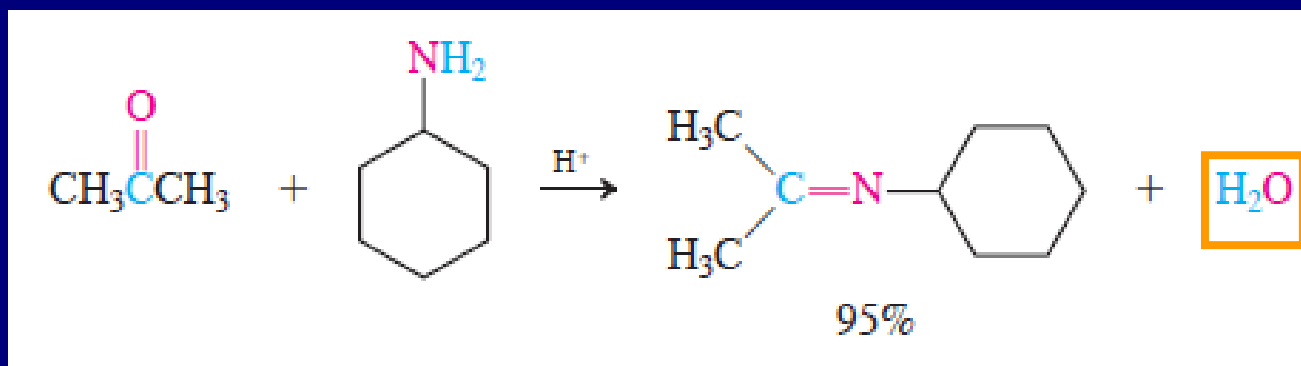


# 3. Nukleofilna adicija amonijaka i njegovih derivata

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



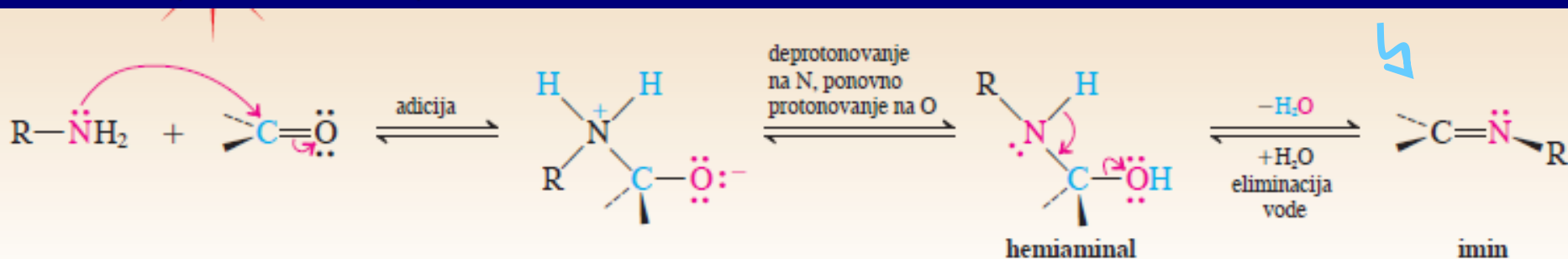
Primer:



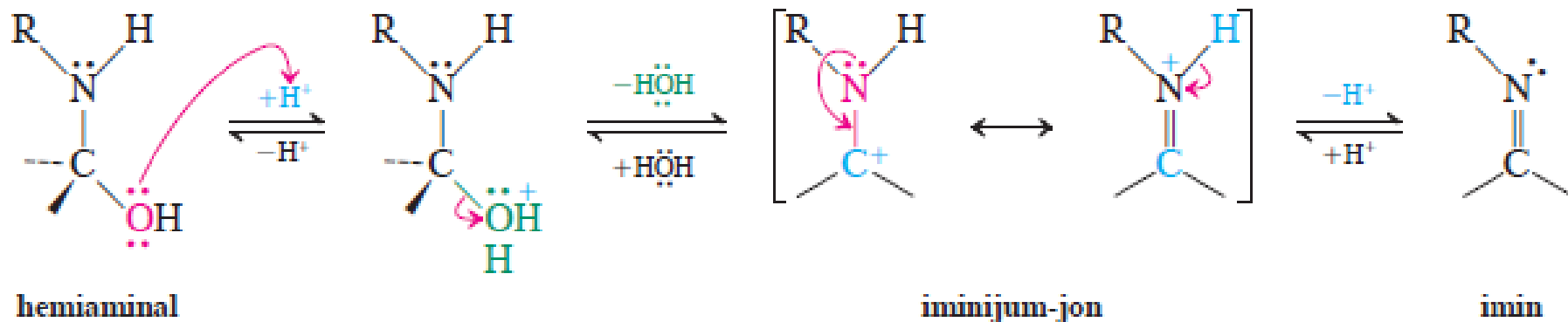
# Mehanizam:

Imini (šifove baze):

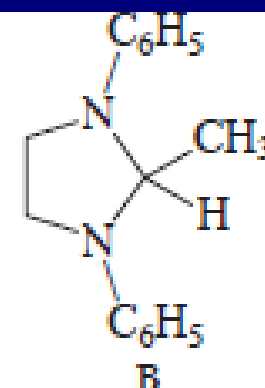
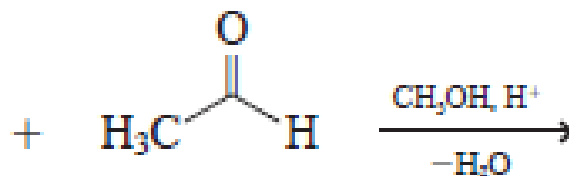
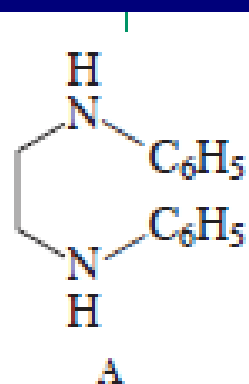
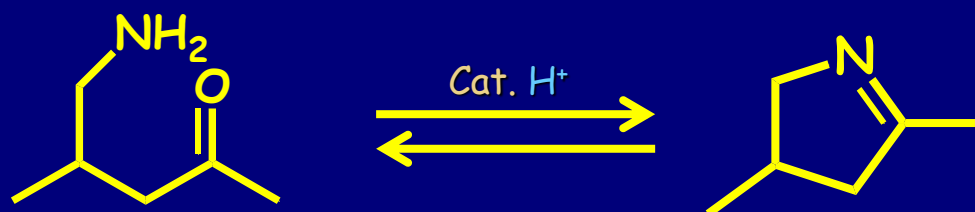
Kondenzacioni  
proizvod (-H<sub>2</sub>O)



dehidratacija hemiaminala



# Intramolekulaska reakcija: 5- i 6-člani prstenovi

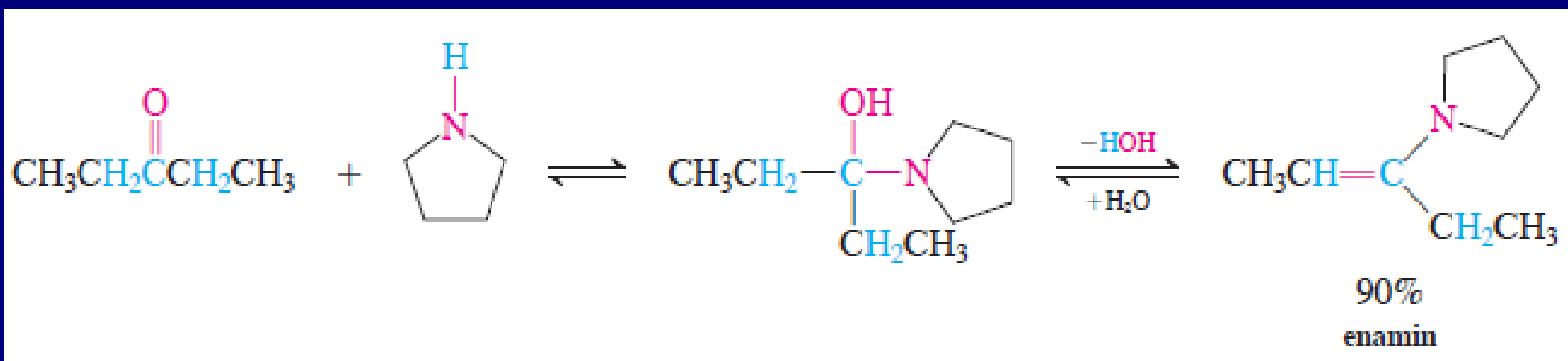
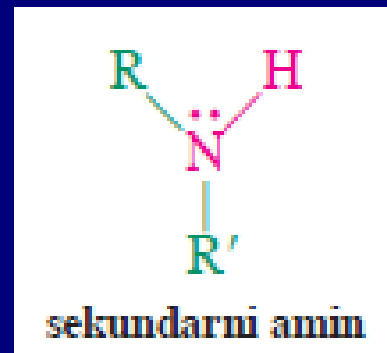


N,N'-difenil-1,2-etandiamin

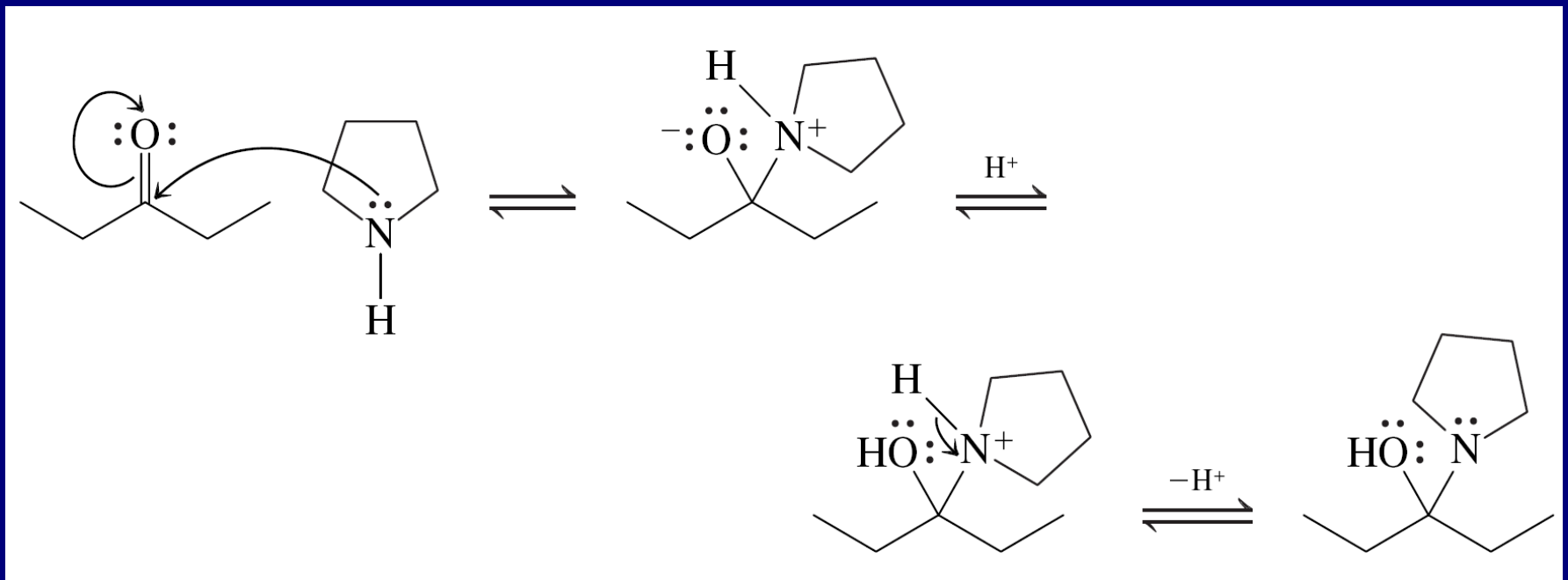
2-metil-1,3-difenil-1,3-diazaciklopentan  
(2-metil-1,3-difenilimidazolidin)  
(t.t. 102°C)

# Formiranje enamina

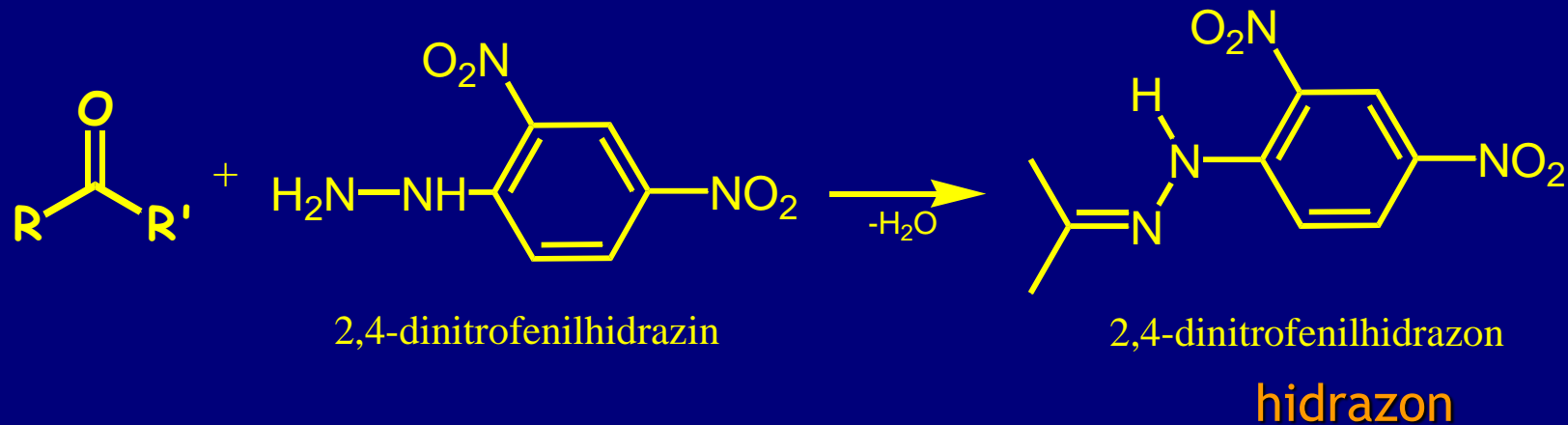
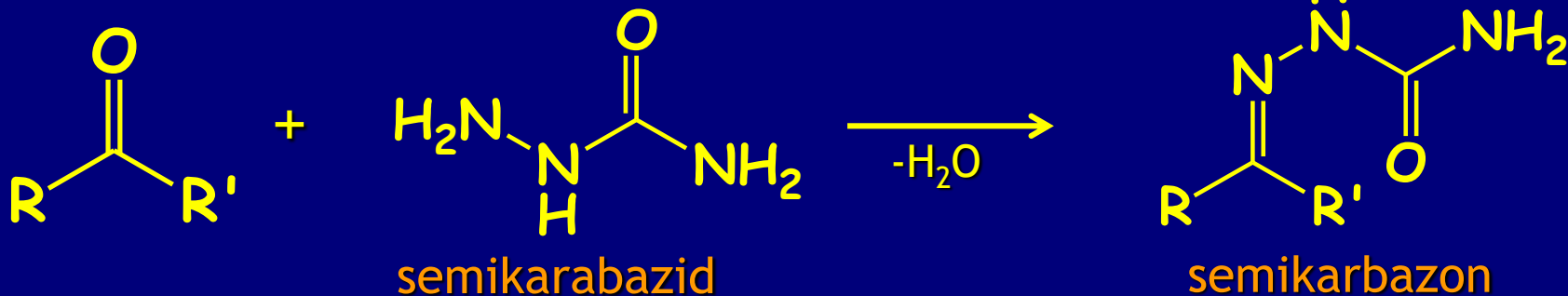
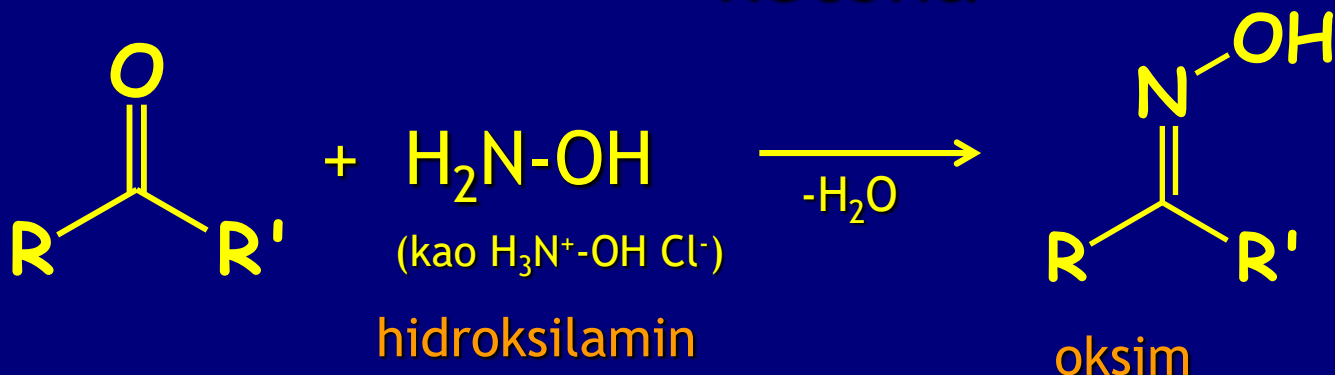
Sekundarni amini sa karbonilima grade hemiaminale, koji ne mogu dati kondenzacione proizvode kao primarni amini. Zato dolazi do dehidratacije sa karbonilne strane i formira se enamin.



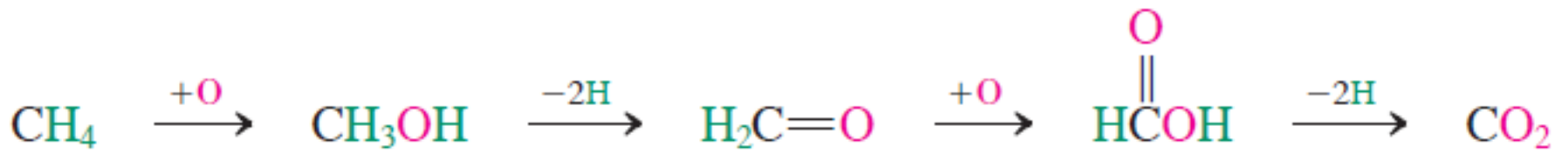
# Mehanizam:



# Posebni imini: identifikacija aldehida i ketona

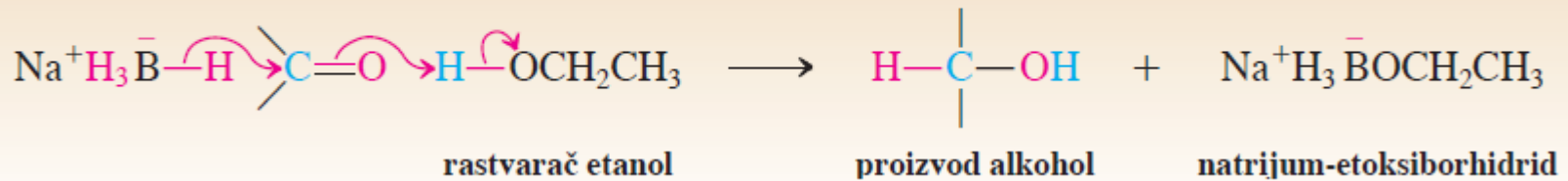




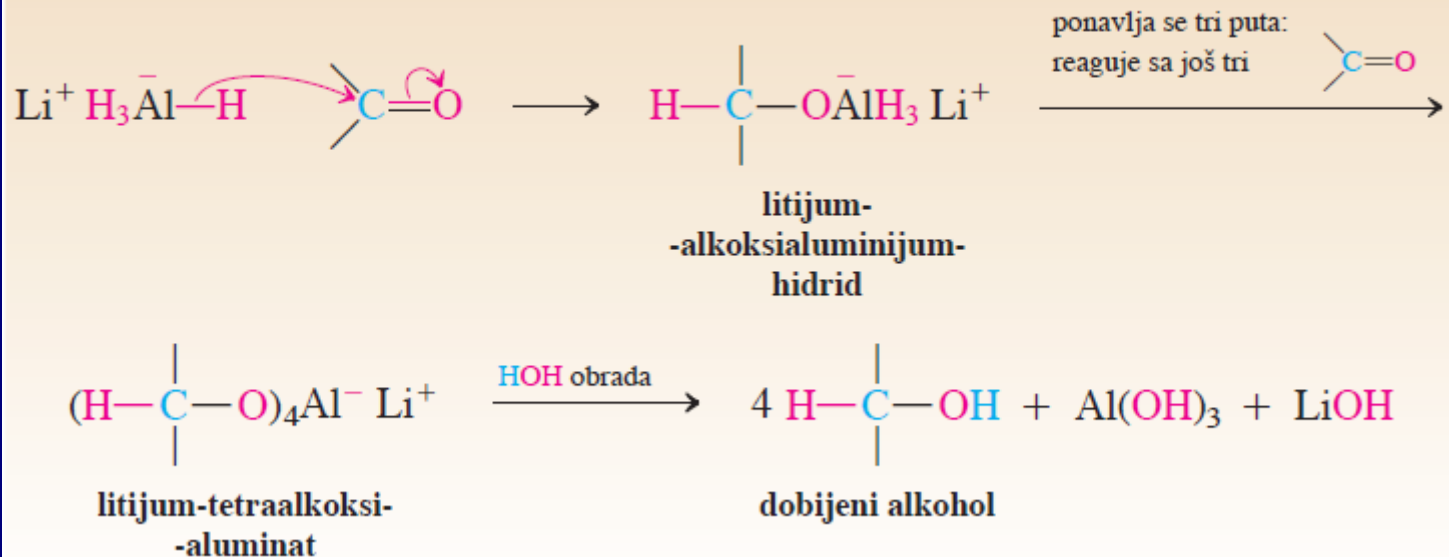


## Redukcija aldehida i ketona pomoću metalnih hidrida

### Mehanizam redukcije pomoću NaBH<sub>4</sub>



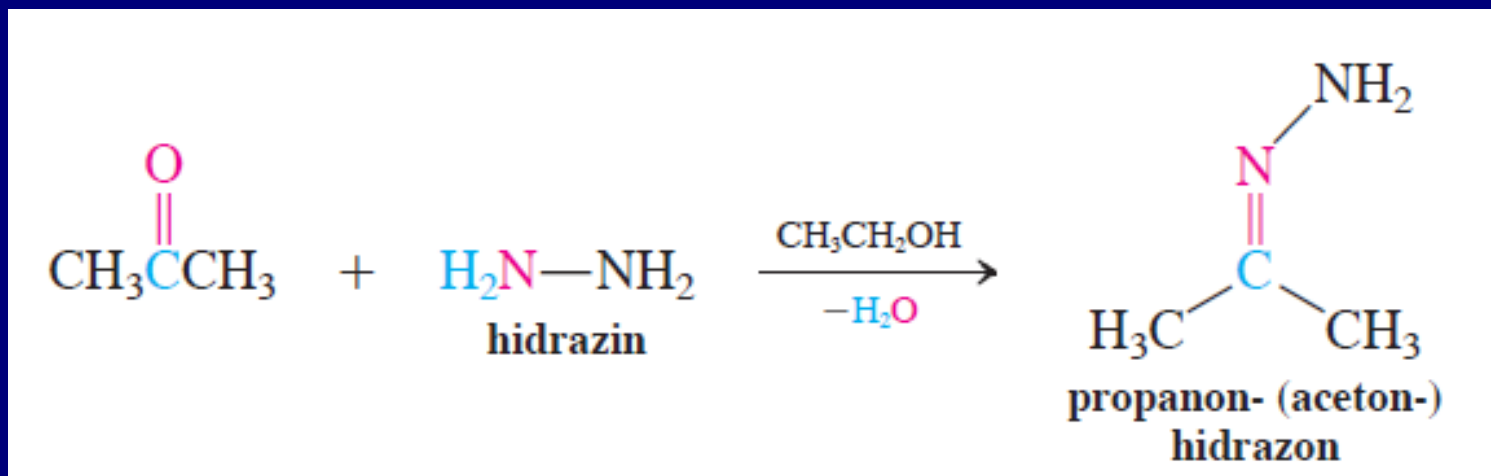
### Mehanizam redukcije pomoću LiAlH<sub>4</sub>



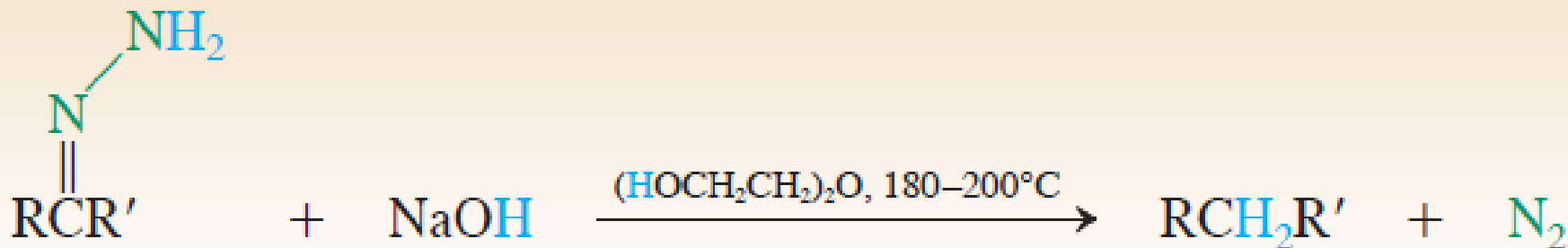
# Wolff-Kishner-ova redukcija

primena hidrazona

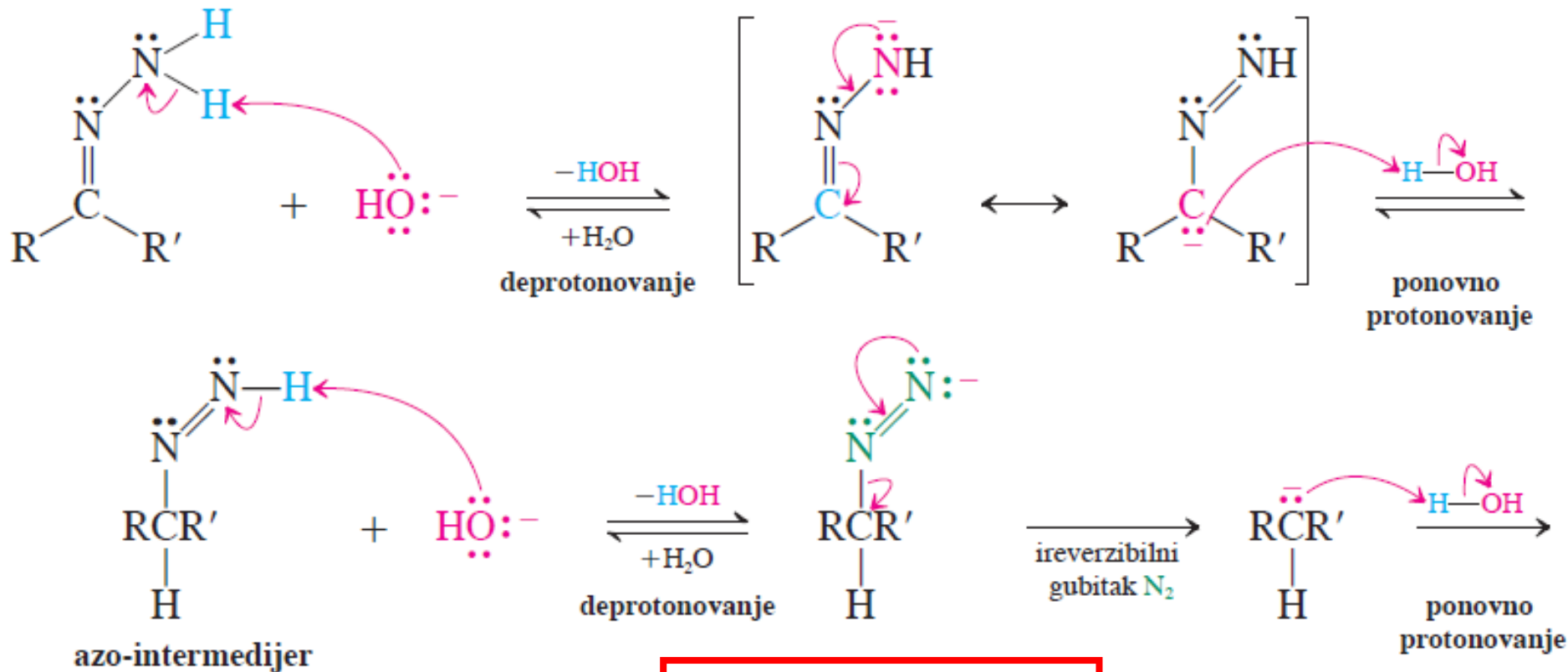
## Sinteza hidrazona



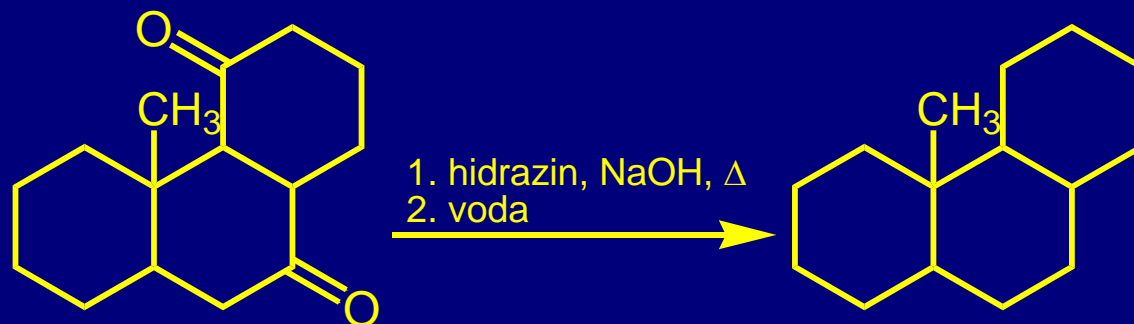
## Wolff-Kishner-ova redukcija



# Mehanizam: Eliminacija azota



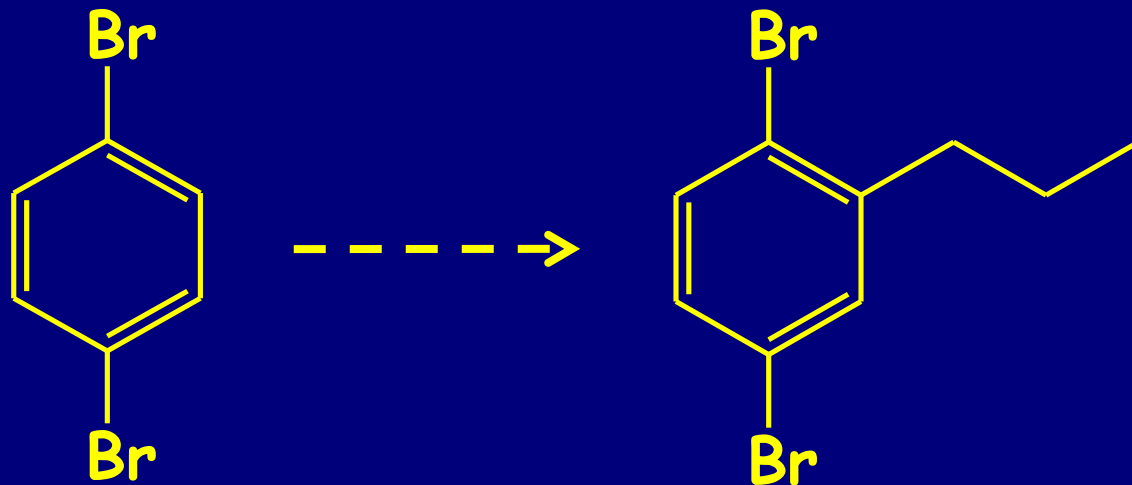
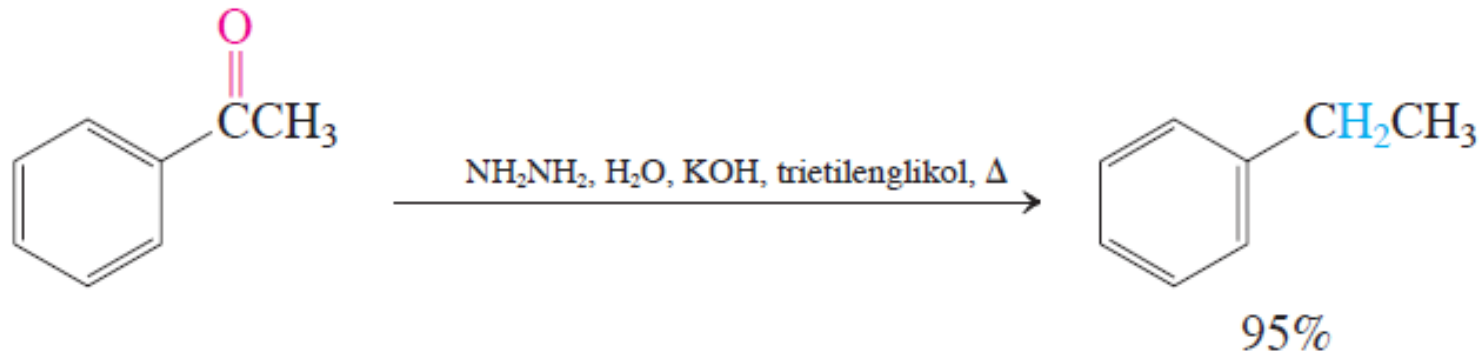
U praksi, reakcija se izvodi bez izolovanja intermedijernog hidrazona



69%

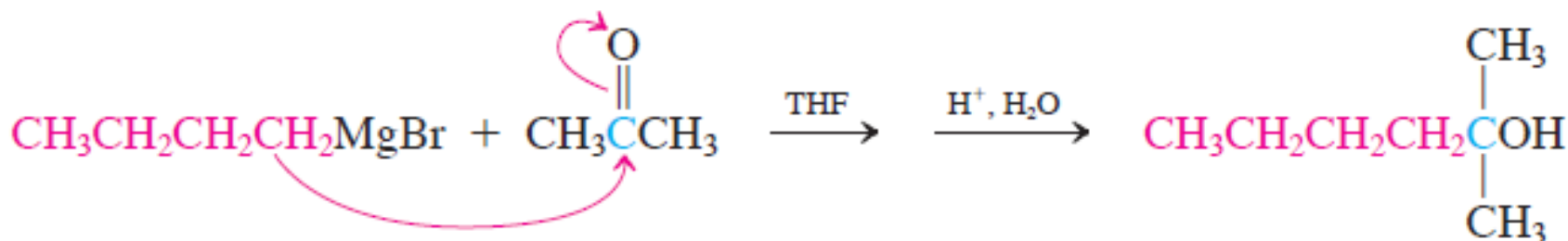
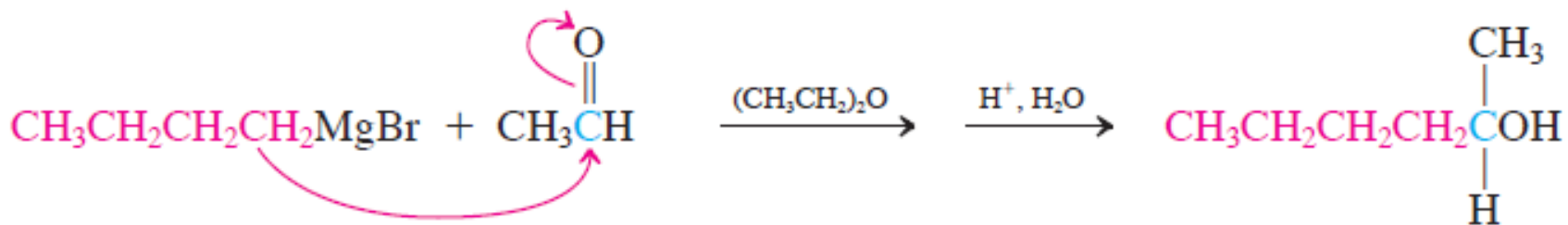
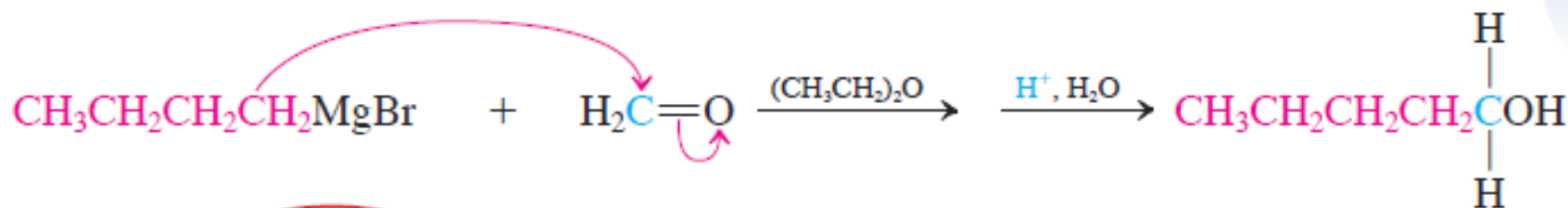
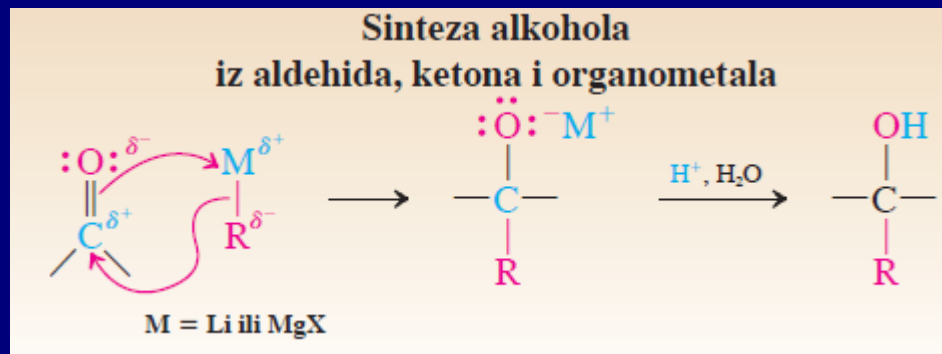
Wolff-Kishner-ova redukcija je alternativa Clemmensen-ovoj redukciji (koncentrovana kiselina) i reakciji desulfurizacije tioacetala za deoksigenaciju aldehida i ketona

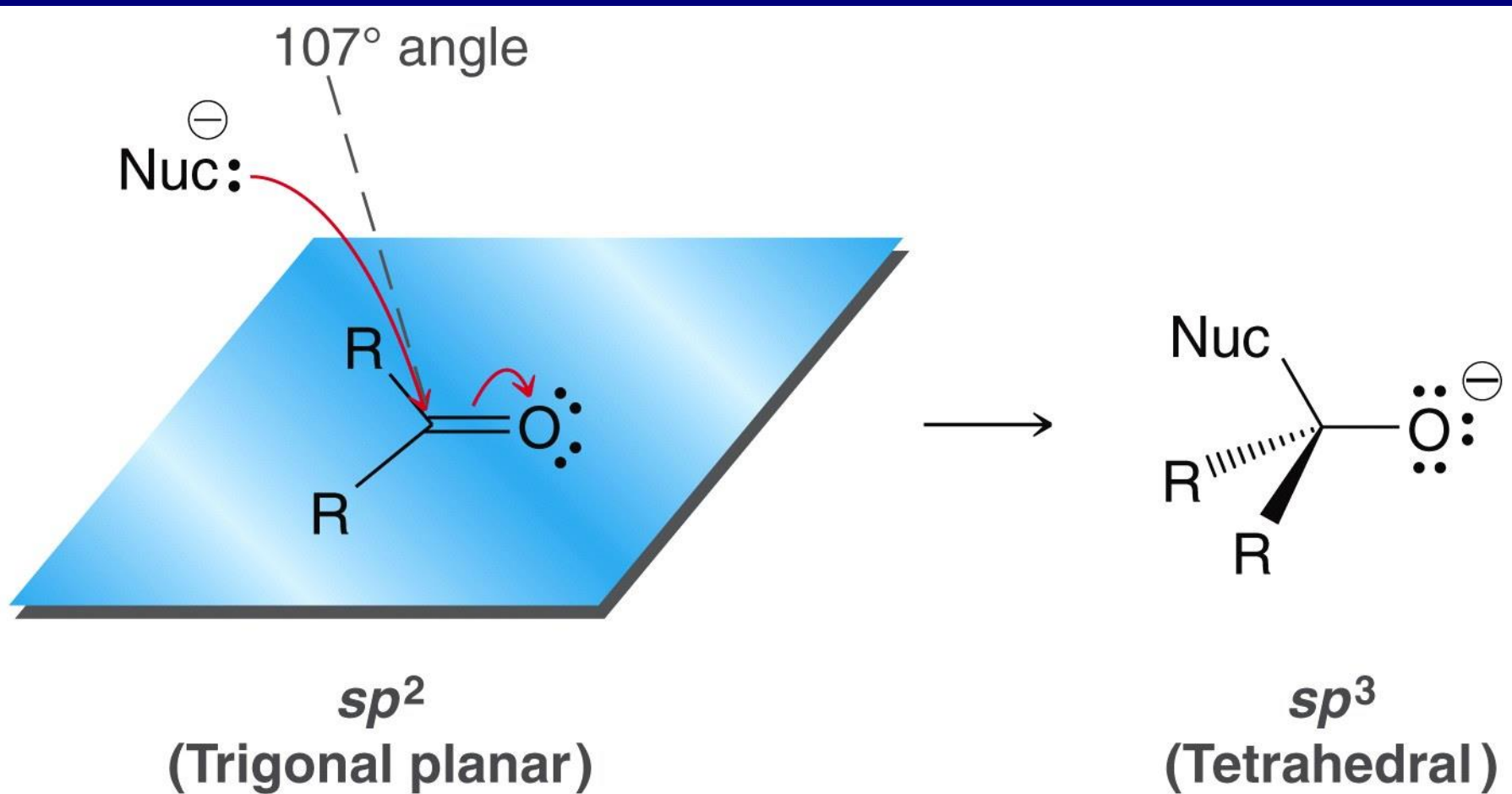
Wolff-Kishner-ova redukcija proizvoda Friedel-Crafts-ovog alkanoilovanja



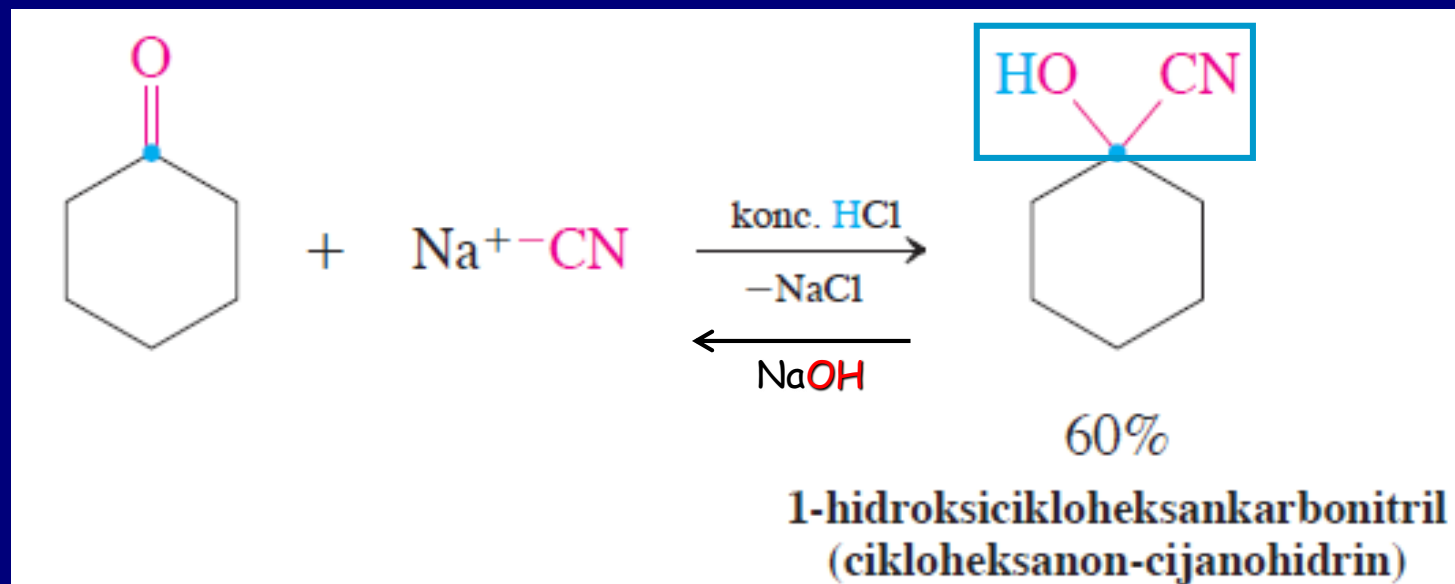
# 4. Adicija C-nukleofila

## a. Adicije organometala

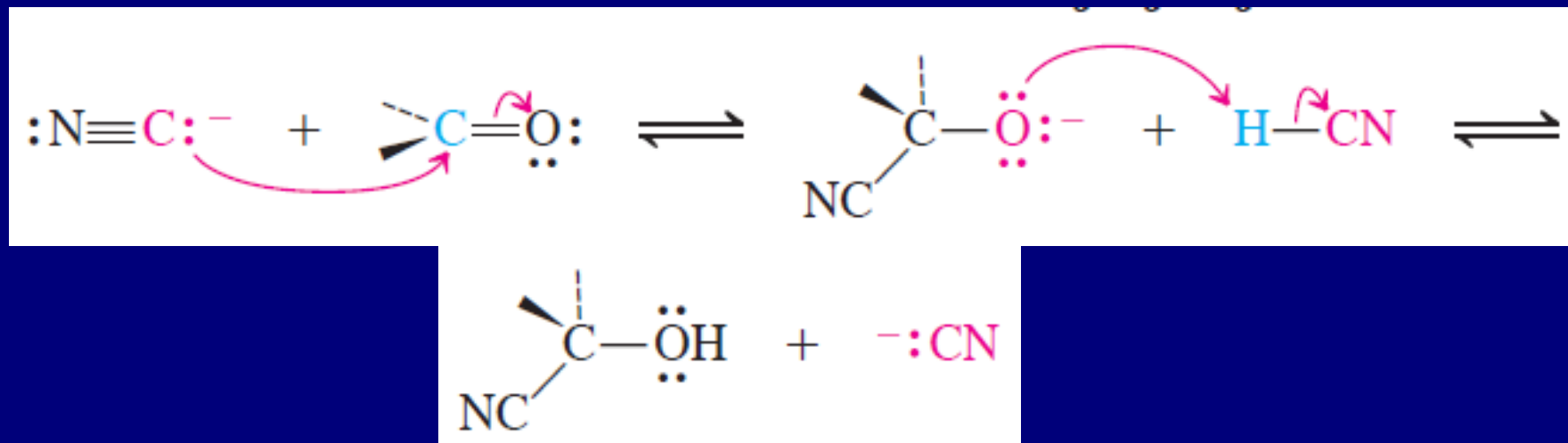


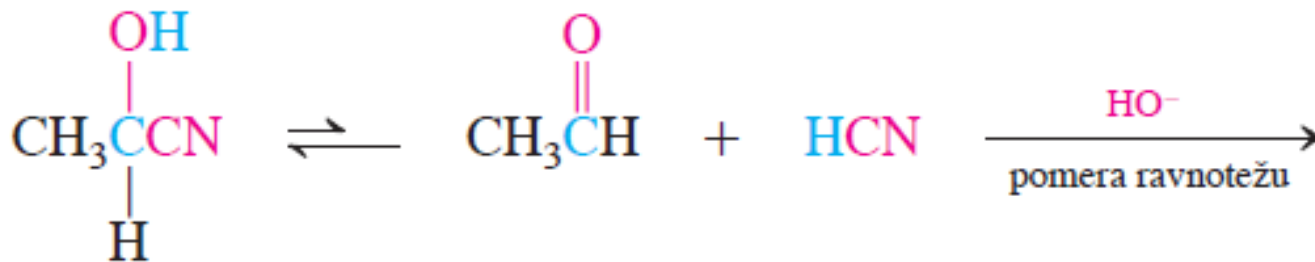


## b. Adicija cijanida-dobijanje cijanhidrina



### Mehanizam





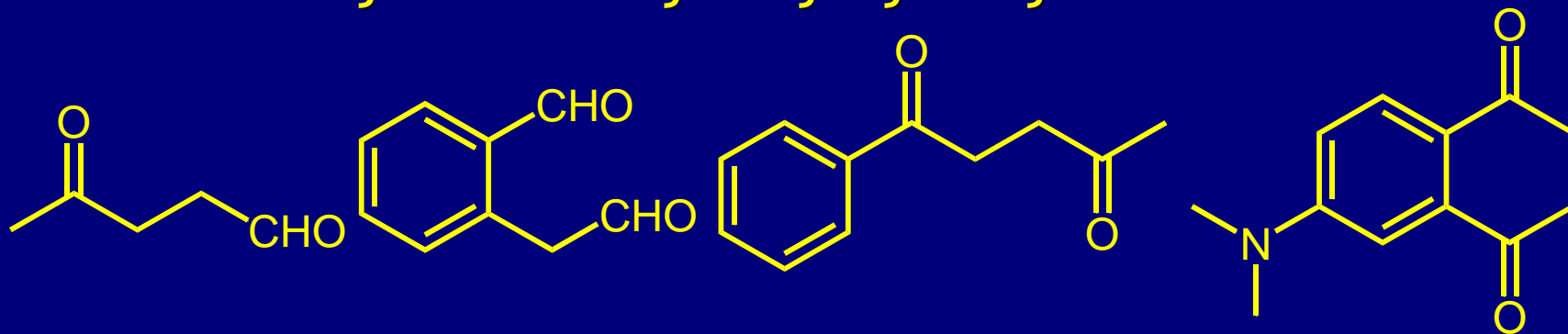
Reakcija se izvodi u slabo baznoj sredini (za HCN pKa = 9.2) u jako baznoj sredini razlaganje cijanhidrina



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

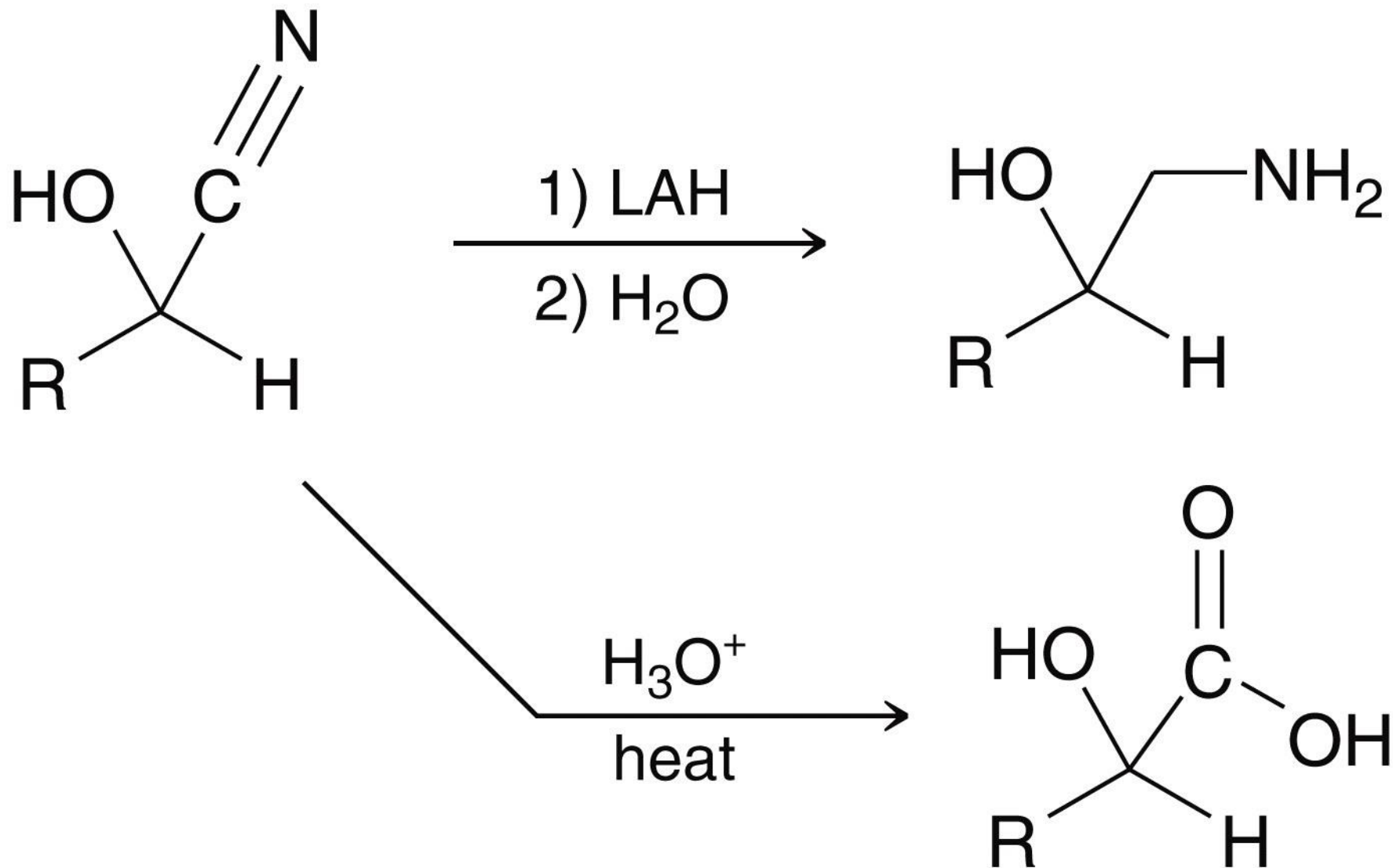
Raskidanje	formiranje	$\Delta H^\circ$
H-CN (130)	C-CN (-122)	8 kcal/mol
H-Cl (103)	C-Cl (-84)	19 kcal/mol

Prikazati reakcije sledećih jedinjenja sa jednim molom HCN:

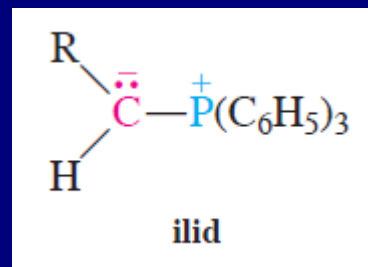




# TRANSFORMACIJE CIJANHIDRINA

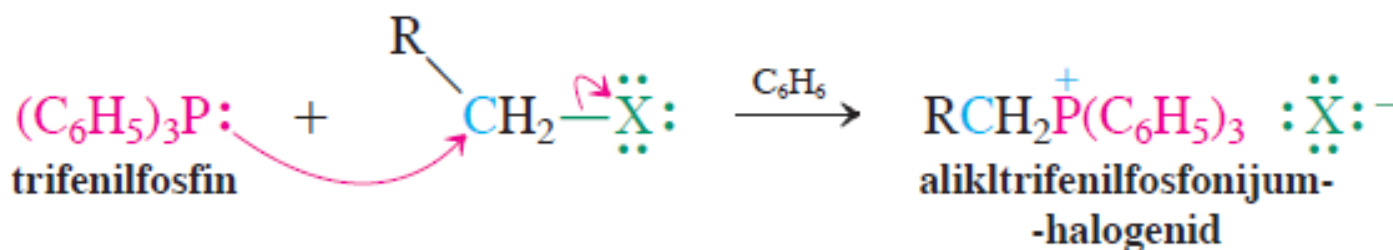


# c. Wittig-ova reakcija adicija fosfornih ilida

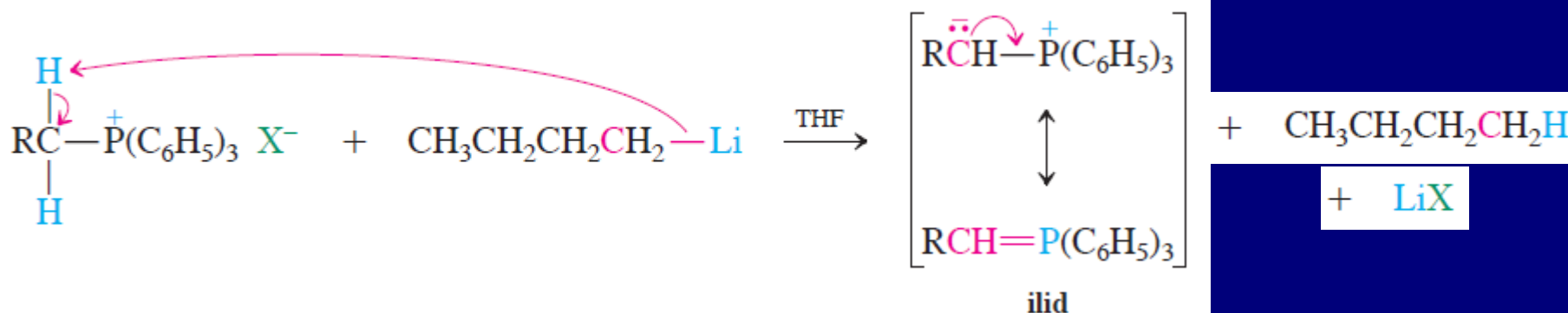


Georg Wittig  
(1897-1987)  
Nobel-ova  
nagrada 1979

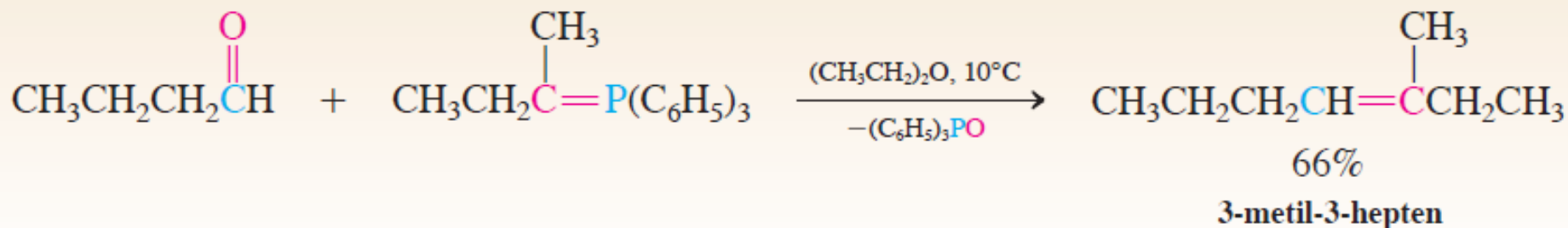
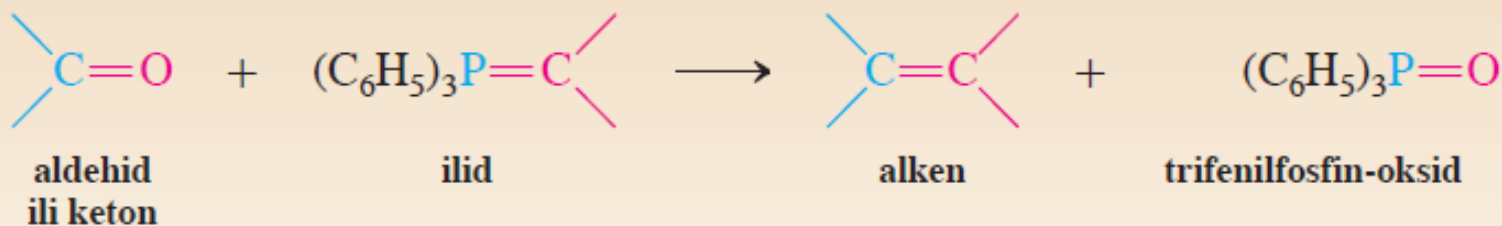
## Sinteza fosfonijum-soli



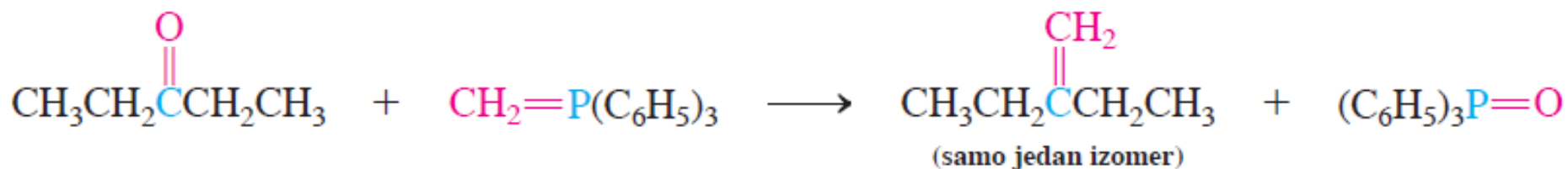
## Formiranje ilida



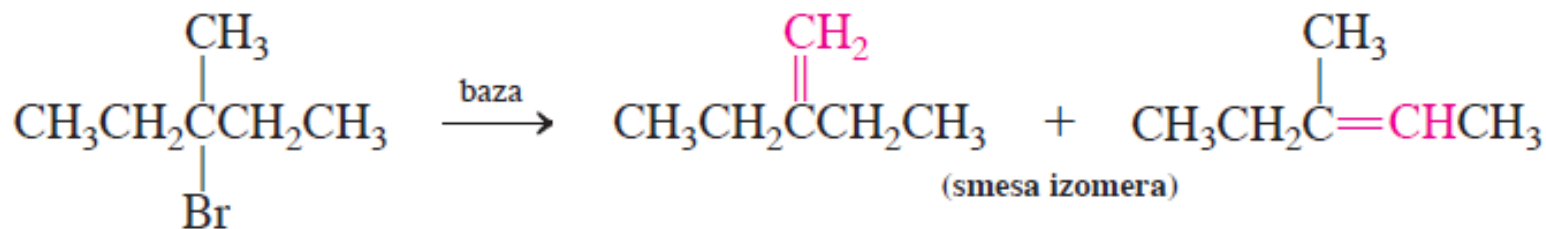
## Wittig-ova reakcija



## Wittig-ovom reakcijom

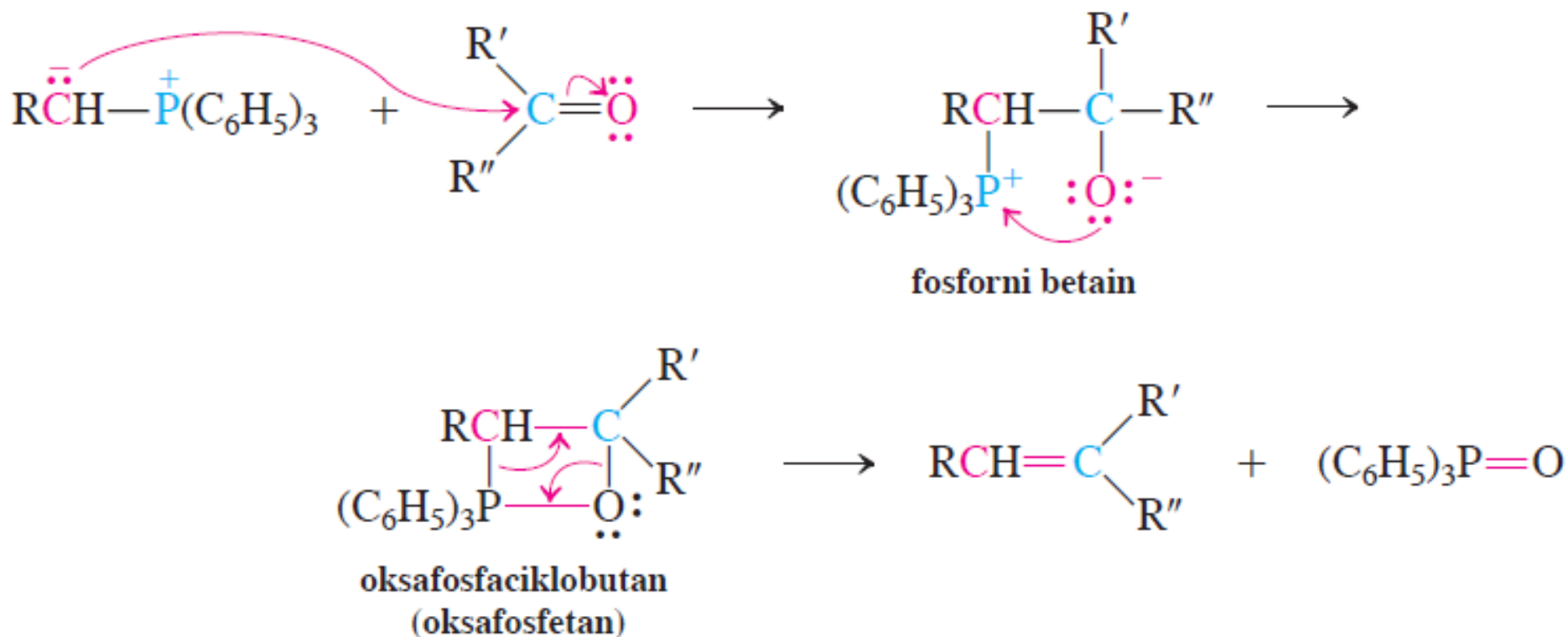


## Eliminacijom

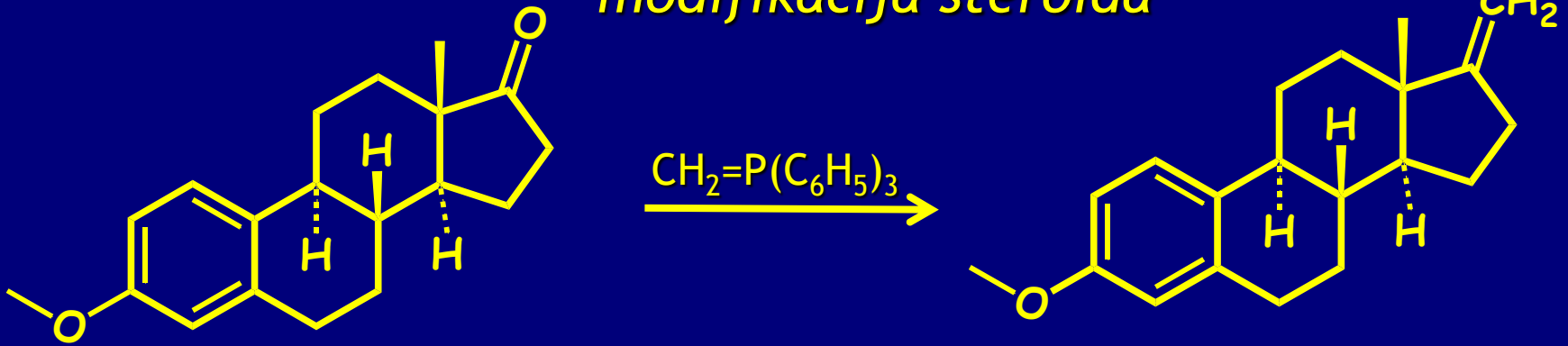


# Mehanizam Wittig-ove reakcije

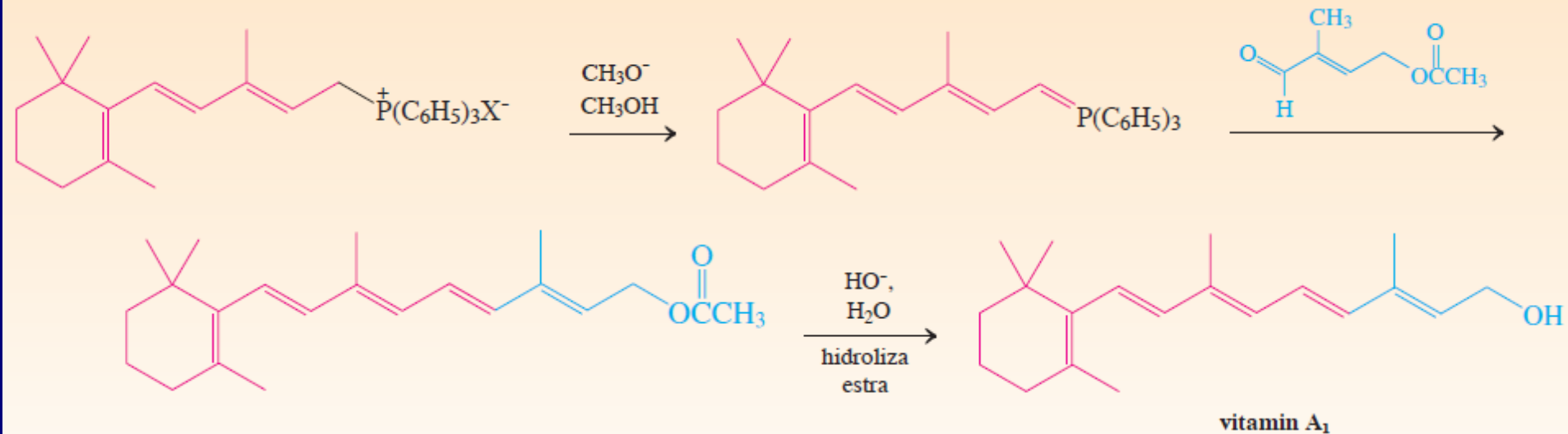
## Mehanizam Wittig-ove reakcije



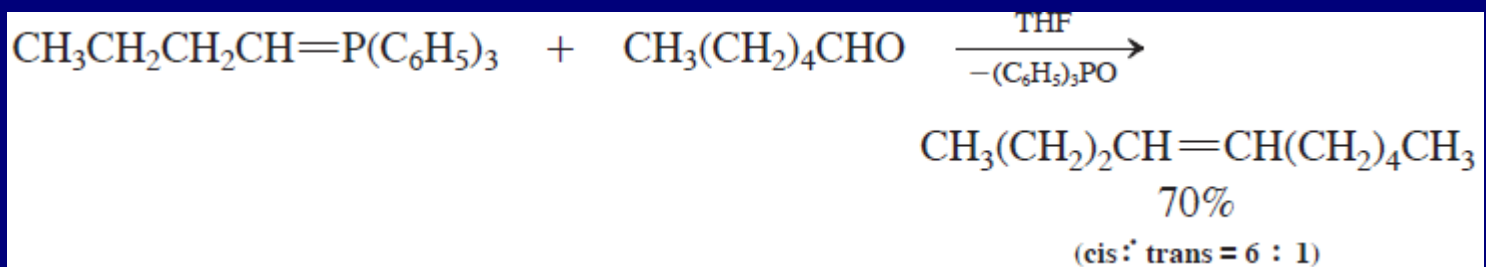
# modifikacija steroida



## BASF-ova sinteza vitamina A<sub>1</sub>

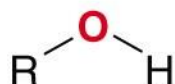
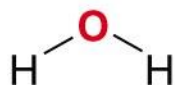


Samo su ponekad stereoselektivne, obično se dobijaju smese cis/trans:

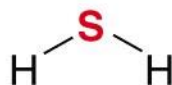


# Nukleofili koji reaguju sa karbonilnom grupom:

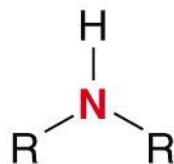
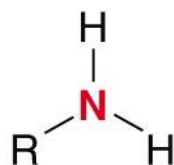
## Oxygen Nucleophiles



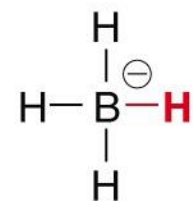
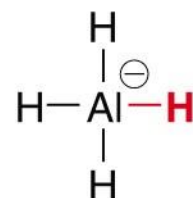
## Sulfur Nucleophiles



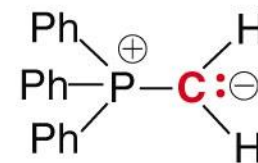
## Nitrogen Nucleophiles



## Hydrogen Nucleophiles



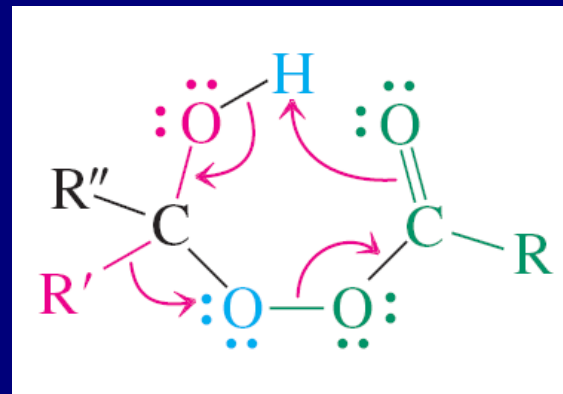
## Carbon Nucleophiles



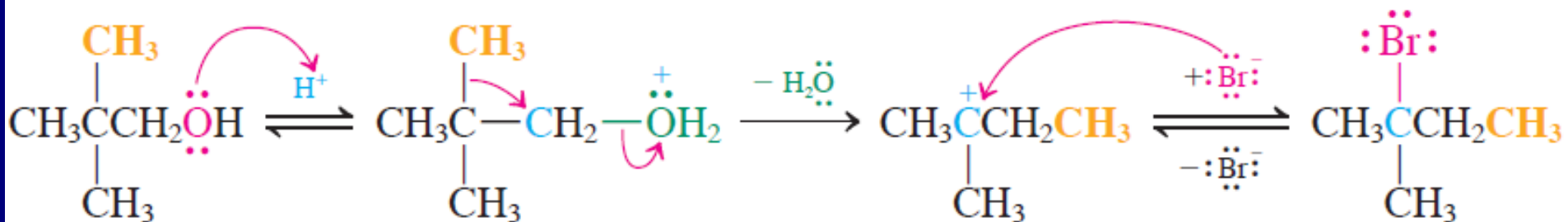


# Mehanizam:

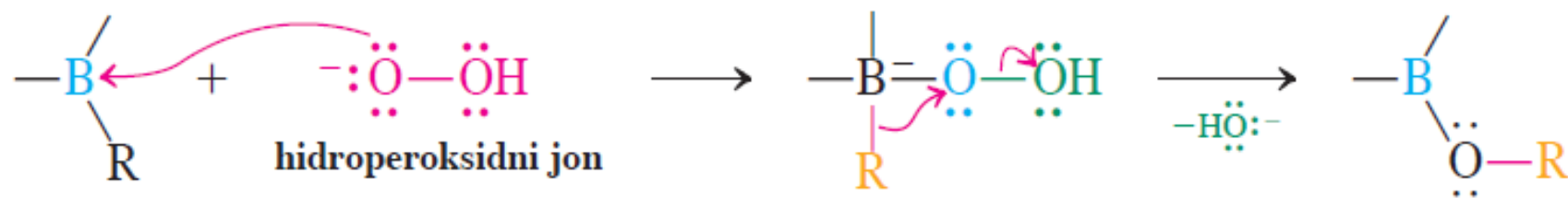
## Prelazno stanje za Baeyer-Villiger-ovu oksidaciju



### Mehanizam koncertovanog premeštanja alkil-grupe

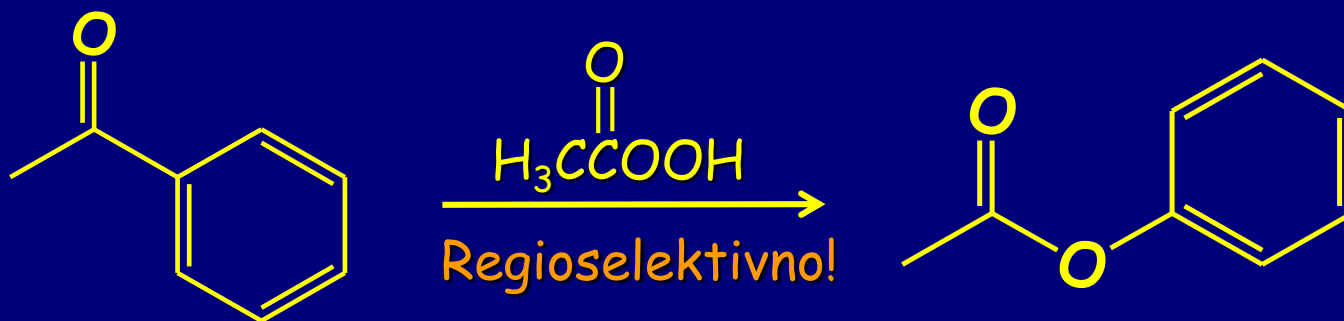
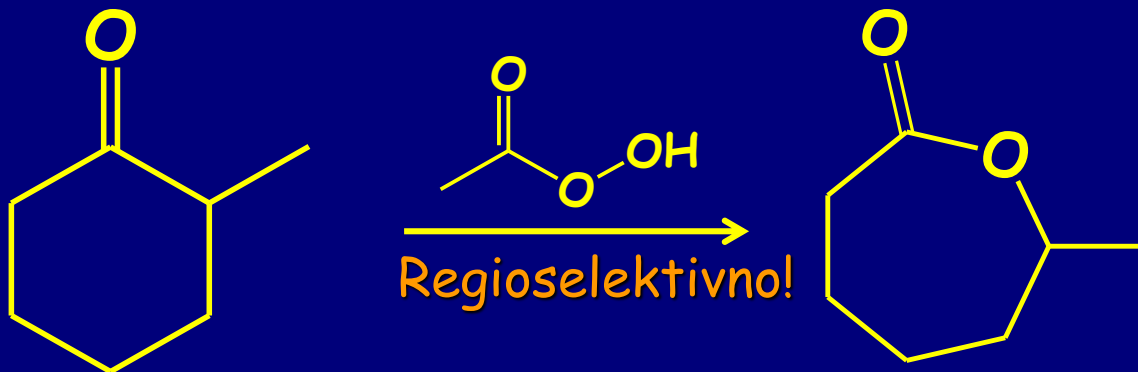


### Mehanizam oksidacije alkilborana





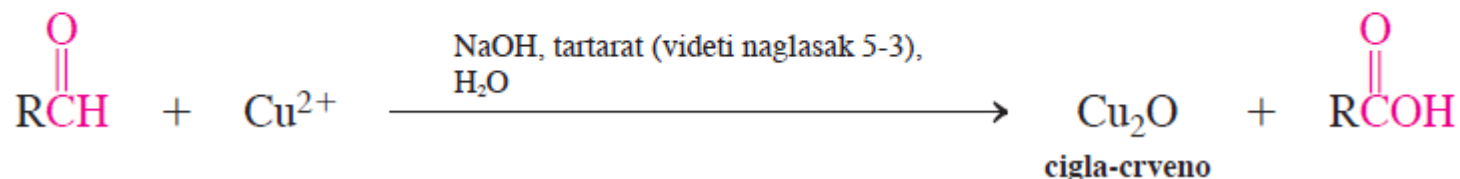
primeri:



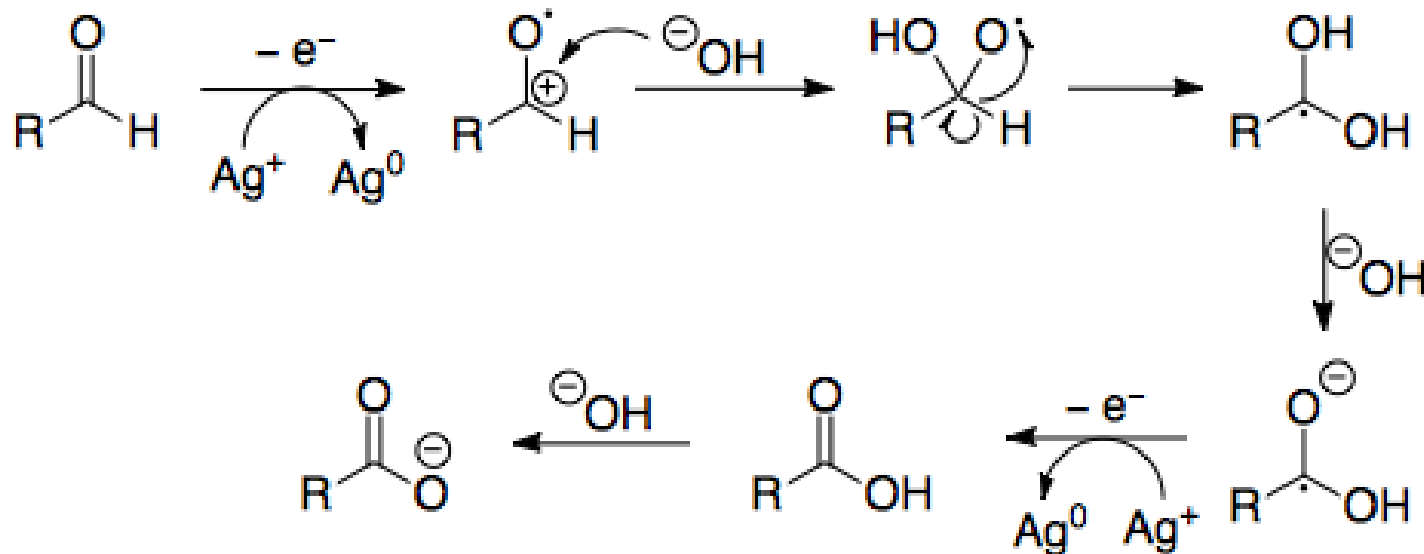
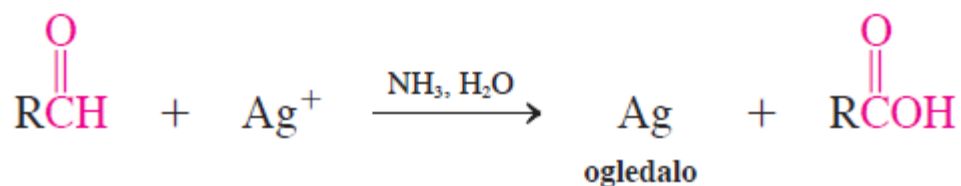
Sposobnost migracije u Baeyer-Villiger-ovoj reakciji  
metil < primarna R < fenil ~ sekundarna R < tercijsarna R

# Oksidacija aldehida-dokazivanje funkcionalne grupe CHO:

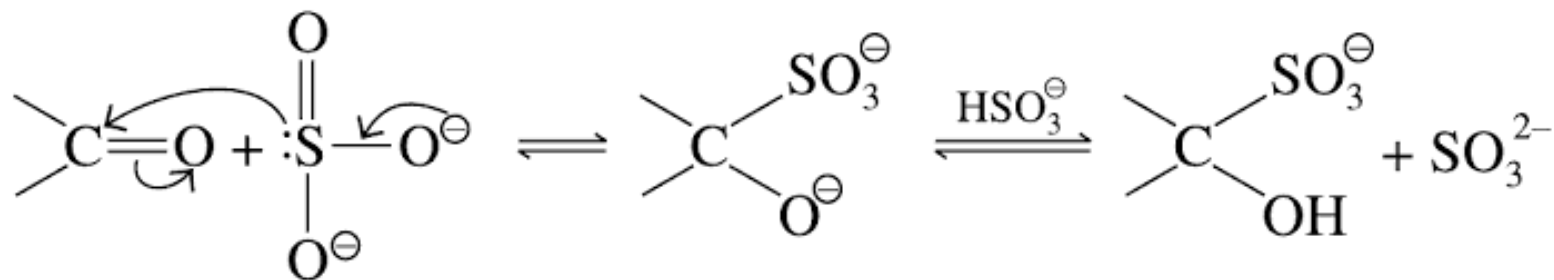
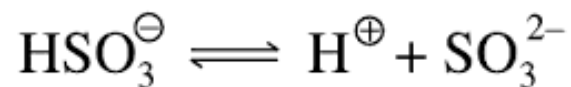
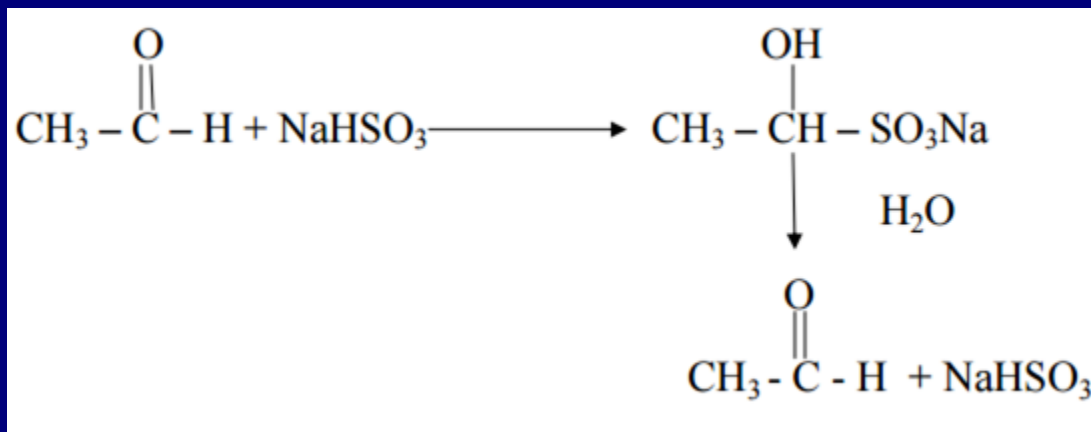
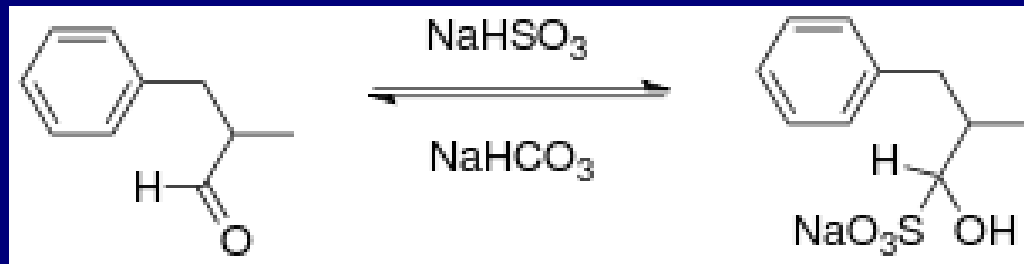
## Fehling-ov test

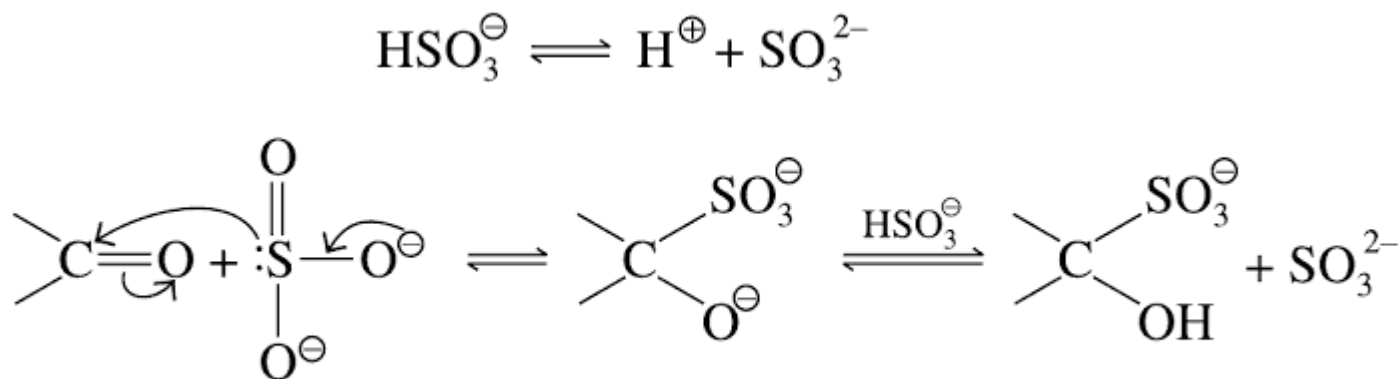
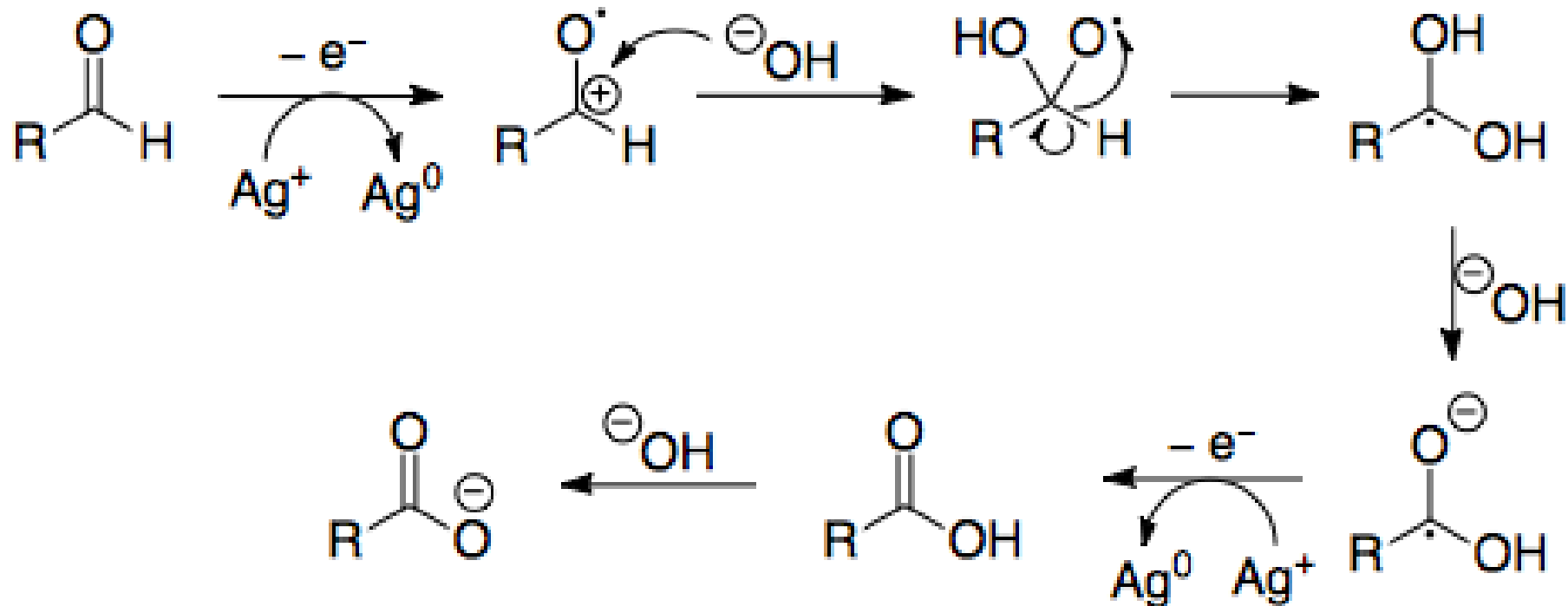


## Tollens-ov test

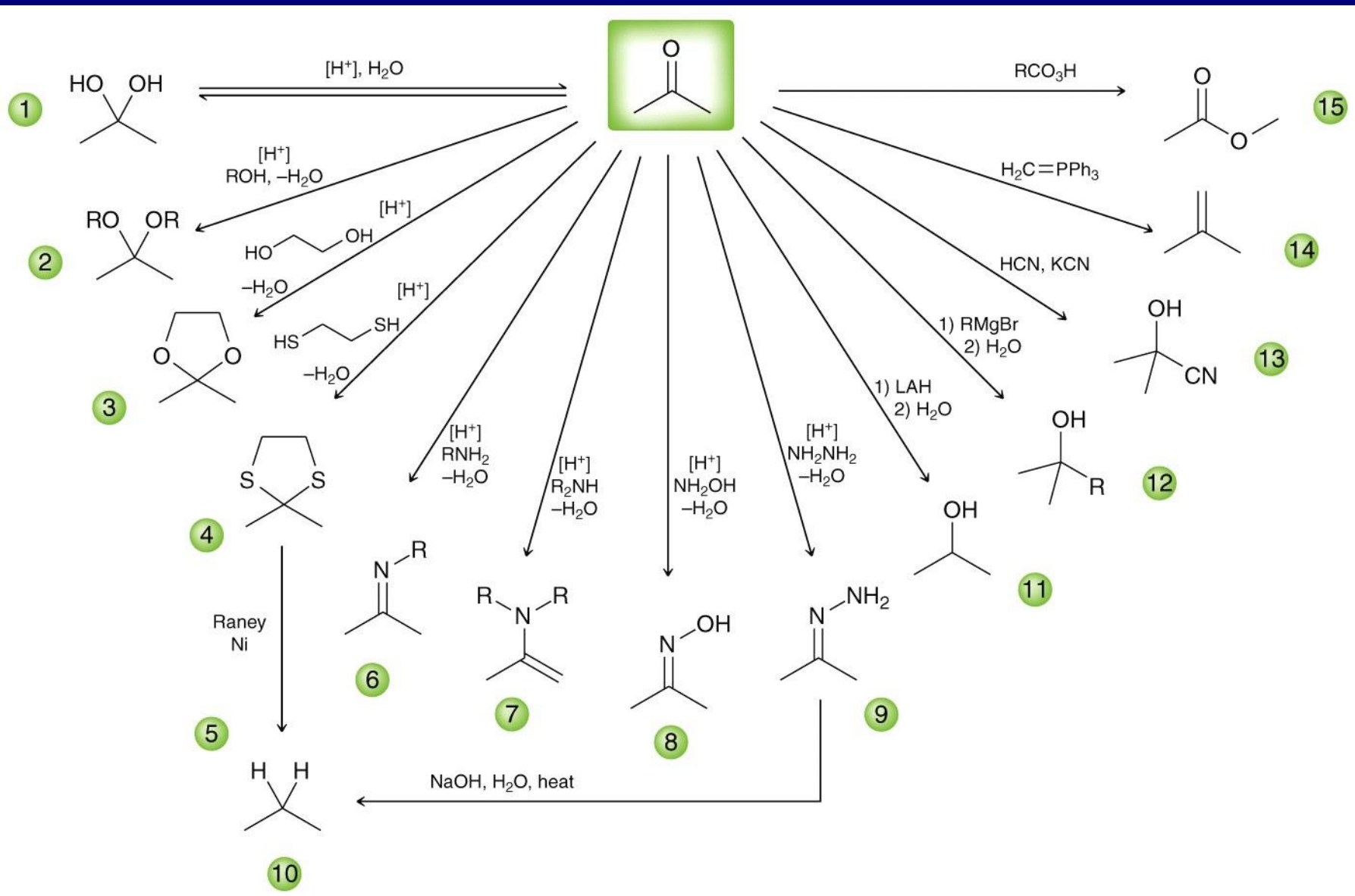


# Bisulfitna pasta





The bisulfite addition product



- 1)  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$
- 2)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaOH}$
- 3) PCC

4)  $\text{EtMgBr}$

5)  $\text{H}_2\text{O}$

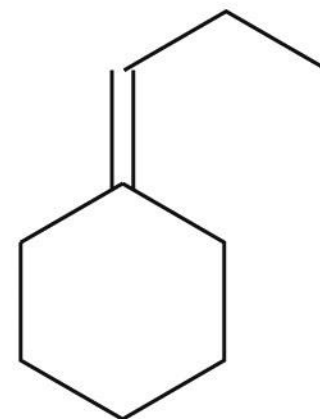
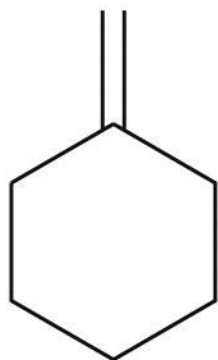
6)  $\text{TsCl}$ ,  $\text{py}$

7)  $\text{NaOEt}$ , heat

1)  $\text{O}_3$

2) DMS

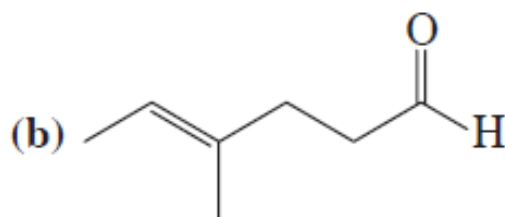
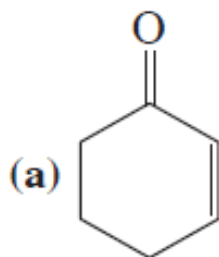
3)  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$



## 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

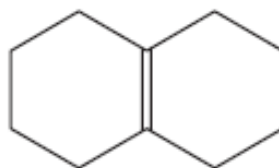
(a) Poređajte po redosledu povećanja reaktivnosti prema hidrataciji:  $\text{Cl}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$ ,  $\text{Cl}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{Cl}$ ,

$\text{Cl}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCl}_2$ . (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.

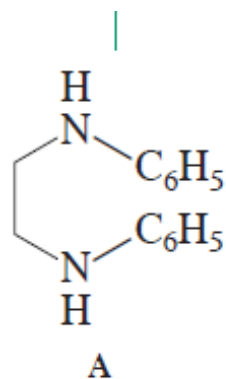
## Vežba 17-7

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

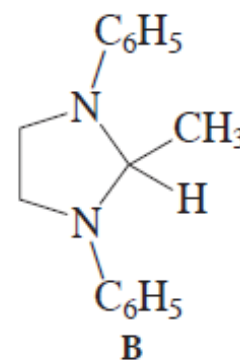
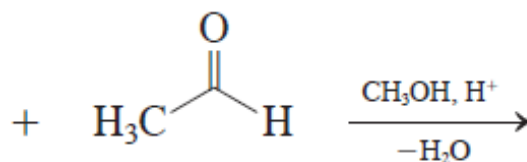


## Vežba 17-8

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



*N,N'*-difenil-1,2-etandiamin



2-metil-1,3-difenil-1,3-diazaciklopentan  
(2-metil-1,3-difenilimidazolidin)

(t.t. 102°C)

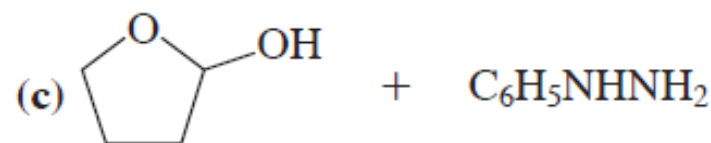
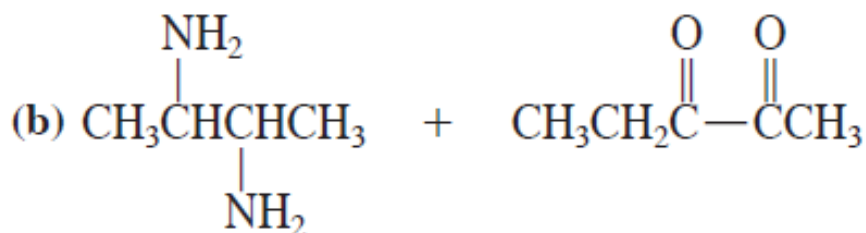
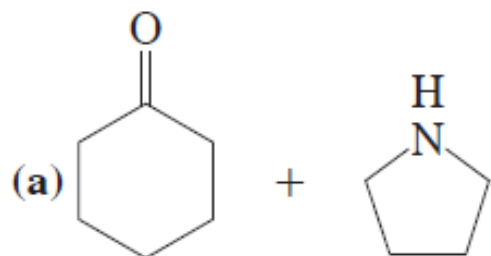


## Vežba 17-9

Predstavite mehanizam iznad prikazane reakcije u kiseloj sredini.

## Vežba 17-10

Napišite proizvode sledećih kiselo-katalizovanih reakcija:

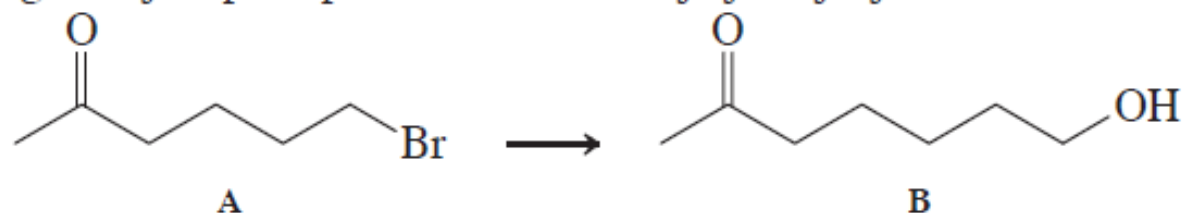


(Pomoć: videti odeljak 17-7.)

## Vežba 17-11

Predložite sintezu heksilbenzena iz heksanske kiseline.

Predložite odgovarajući postupak za transformaciju jedinjenja A u B.



## 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.

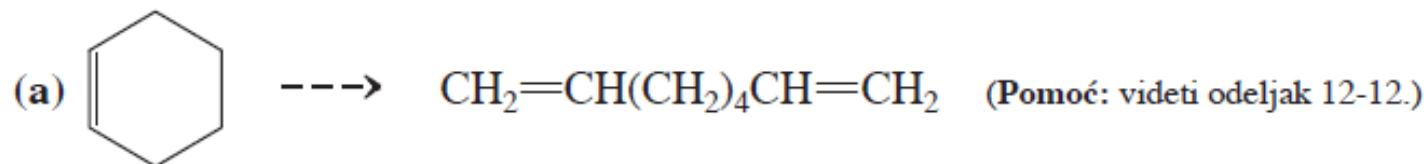
## Vežba 17-14

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



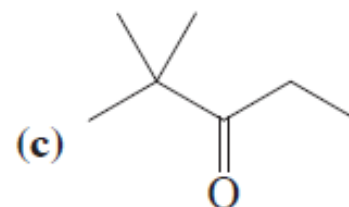
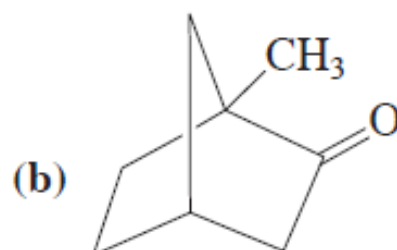
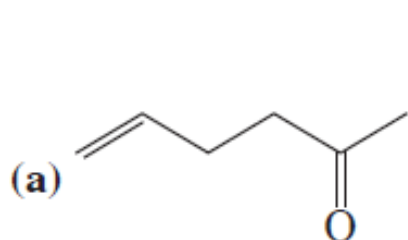
## Vežba 17-15

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

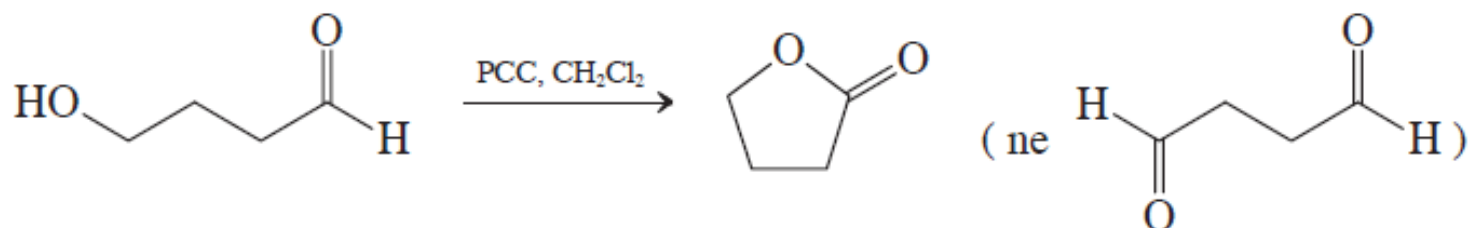


## Vežba 17-16

Predvidite ishod sledećih oksidacija pomoću peroksidkarboksilne kiseline:

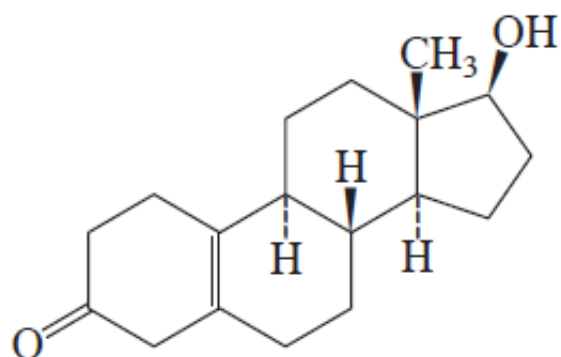


**17-17.** Oksidacijom 4-hidroksibutanala pomoću PCC ( $\text{pyH}^+\text{CrO}_3\text{Cl}^-$ , odeljak 8-6) umesto naizgled očekivanog dialdehida nastaje ciklično jedinjenje (lakton):

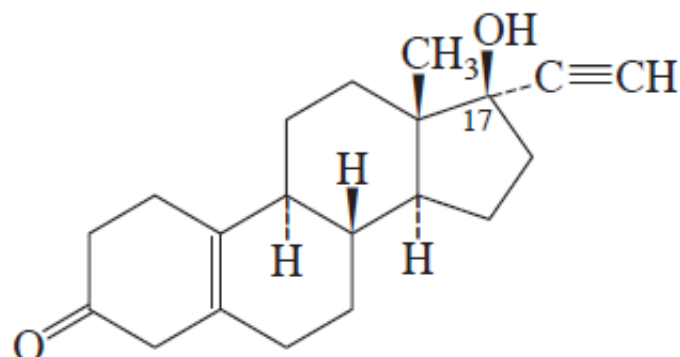


Objasnite.

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).



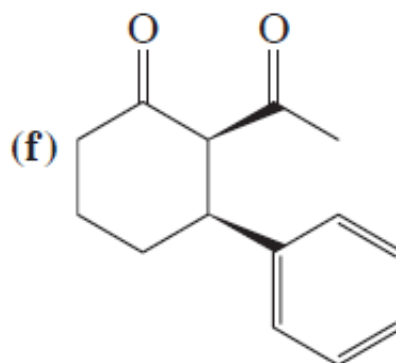
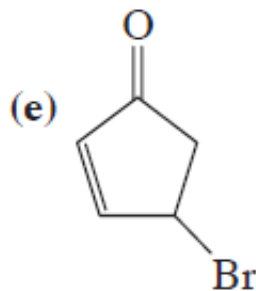
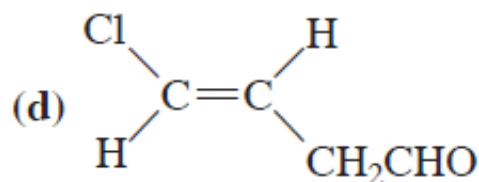
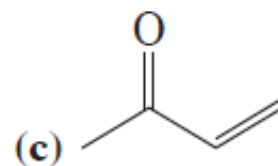
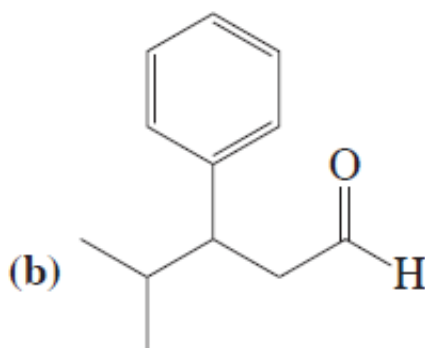
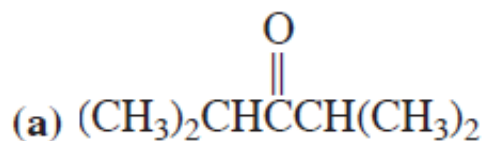
polazno jedinjenje



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-  
keton; (e) acetofenon; (f) *m*-nitroacetofenon.
20. Imenujte ili nacrtajte strukturu svakog zadatog jedinjenja.

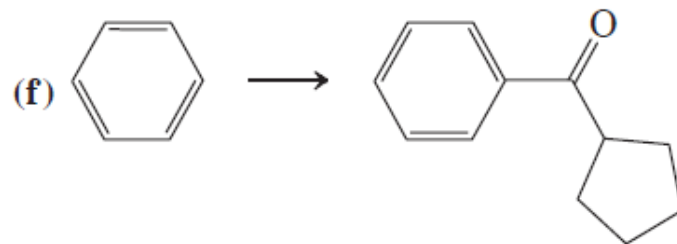
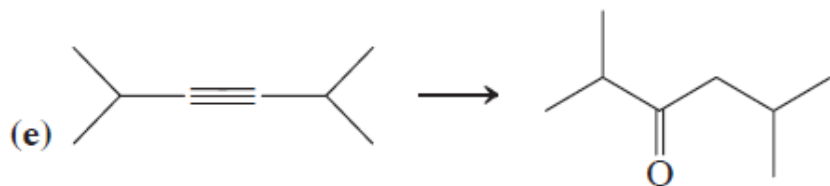
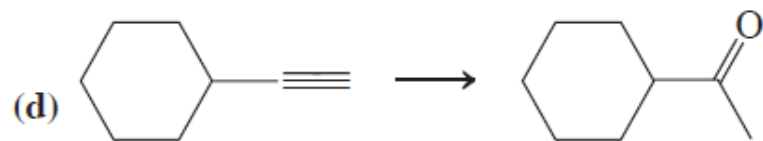
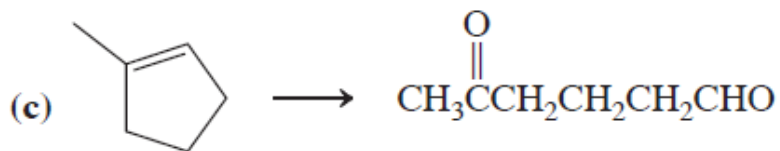
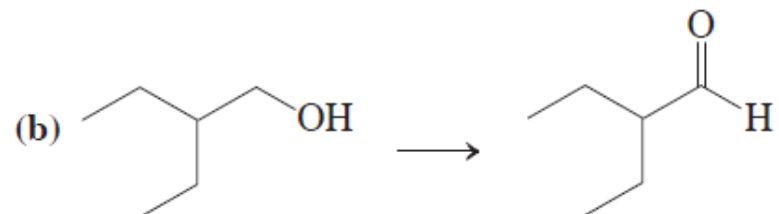
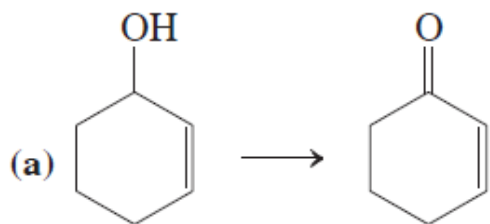


(g) (*Z*)-2-acetil-2-butenal

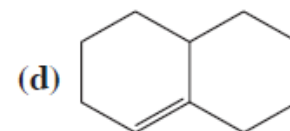
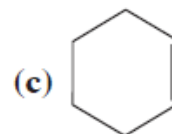
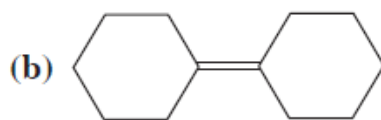
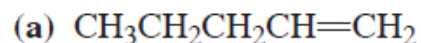
(h) *trans*-3-hlorciklobutankarbalhid

# PRIMERI ZADATAKA ZA ISPIT

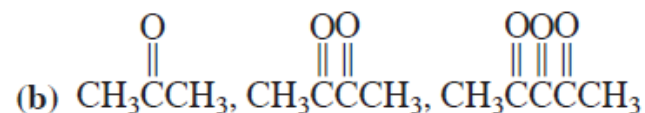
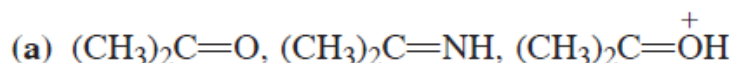
23. Odredite koji reagens ili kakva kombinacija reagenasa najbolje odgovara svakoj od navedenih reakcija.



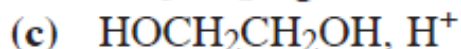
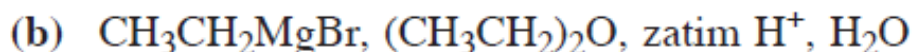
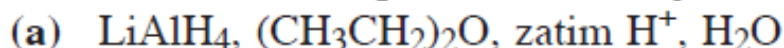
24. Napišite očekivane proizvode ozonolize (za kojom sledi redukcija blagim sredstvom na primer, pomoću Zn) svakog datog molekula.



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



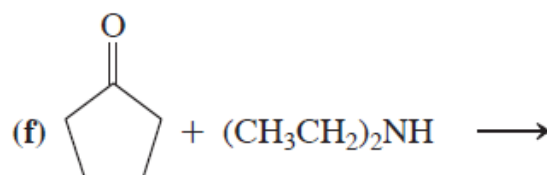
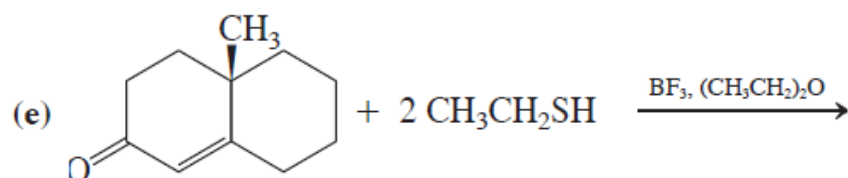
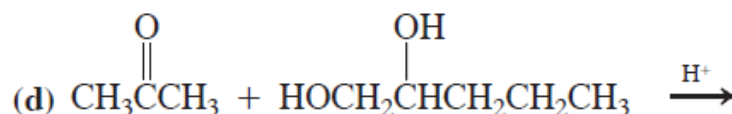
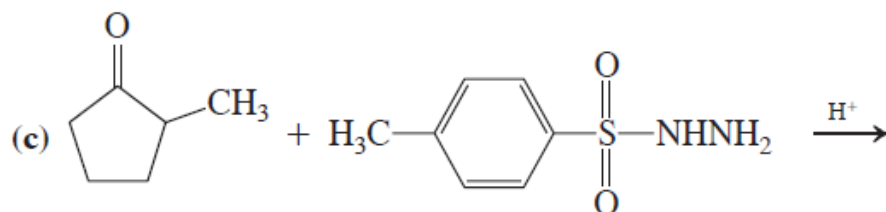
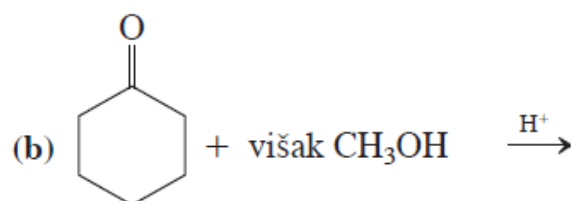
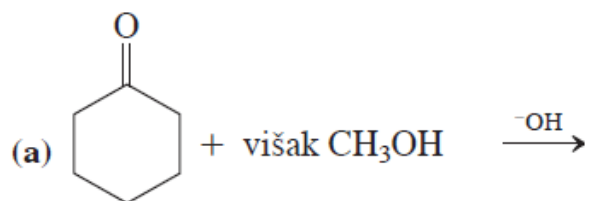
26. Navedite očekivane proizvode reakcije butanala sa svakim od navedenih reagenasa.



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.

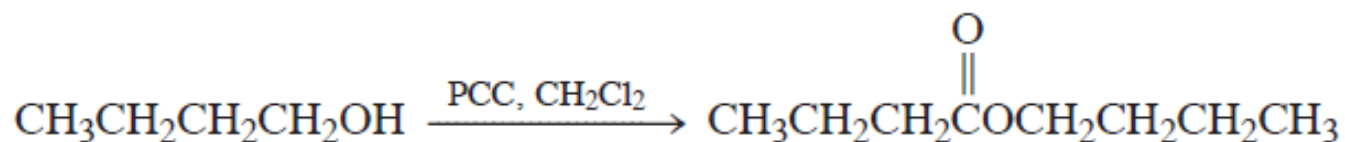


30. Formulišite mehanizam (a) kiselo- i bazno-katalizivanog građenja hemiacetala acetaldehida i metanola; (b) kiselo- i bazno-katalizivanog intramolekulskog građenja hemiacetala 5-hidroksipentanal (odjeljak 17-8).

31. Formulišite mehanizam reakcije CH<sub>3</sub>SH sa butanalom u prisustvu BF<sub>3</sub> kao katalizatora (odjeljak 17-8).

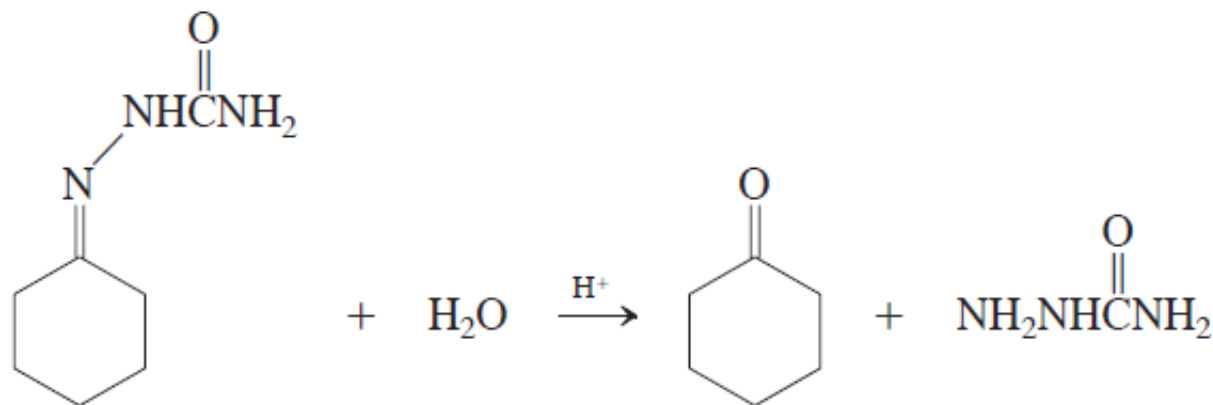


32. Totalna oksidacija alkohola do karboksilnih kiselina prouzrokovana je prisustvom vode u obično vodenim kiselim rastvorima Cr(VI)-regenasa. Voda se adira na prvobitno dobijeni aldehid formirajući hidrat koji se zatim oksiduje (odjeljak 17-6). Imajući u vidu ove činjenice, objasnite sledeća dva zapažanja: (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 CrO<sub>3</sub> reagensu. Ukoliko se umesto toga, CrO<sub>3</sub> reagens dodaje *u alkohol*, novom sporednom reakcijom nastaje estar, što je ilustrovano na primeru 1-butanola:

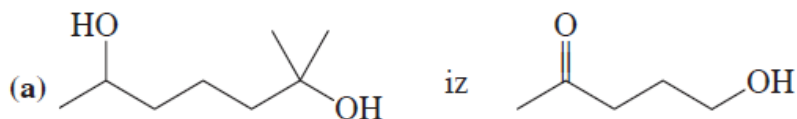


(c) Navedite očekivane proizvode reakcije 3-fenil-1-propanola i bezvodnog CrO<sub>3</sub> (1) kada se alkohol dodaje oksidacionom sredstvu i (2) kada se oksidant dodaje alkoholu.

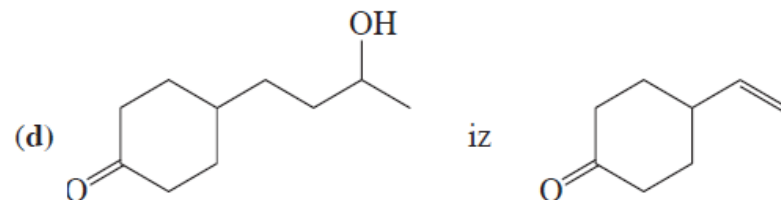
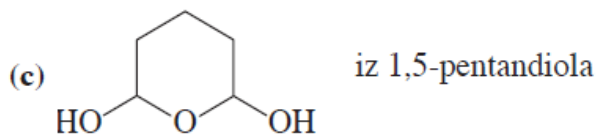
35. Formiranje imina, oksima, hidrazona i sličnih jedinjenja iz karbonilnih jedinjenja je reverzibilno. Detaljno napišite mehanizam kiselo-katalizovane hidrolize cikloheksanon-semikarbazona u cikloheksanon i semikarbazid.



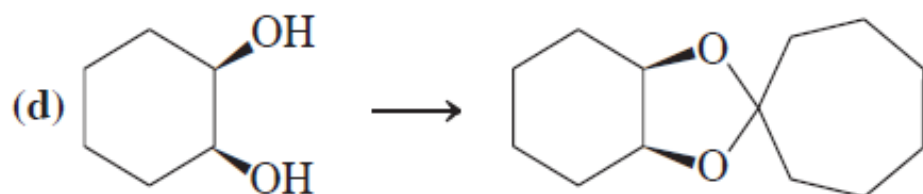
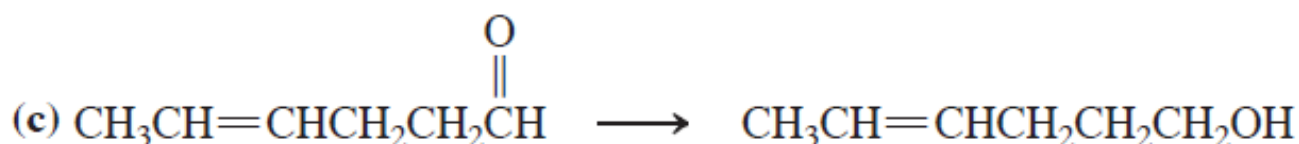
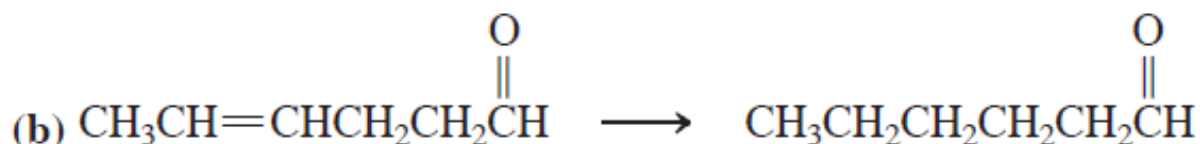
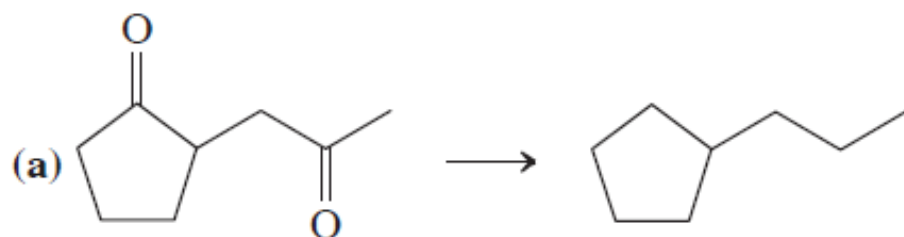
36. Predložite logične sinteze svih navedenih molekula polazeći iz datog materijala.



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

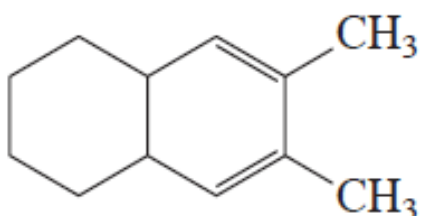


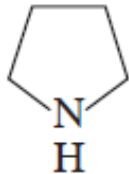
38. Navedite reagensse kojima se mogu navedene transformacije izvesti na najpogodniji način.



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

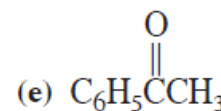
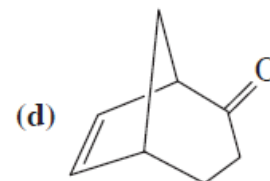
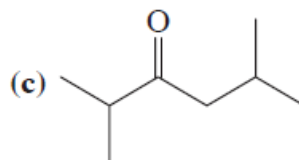
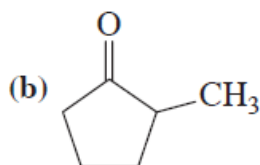
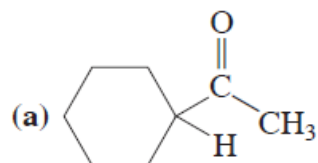
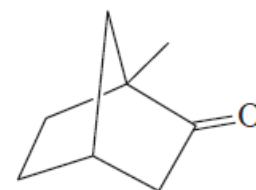
(a)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  iz (1) aldehida i (2) drugog aldehida

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

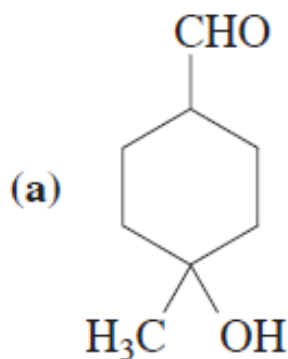
40. Tri izomerna ketona formule  $C_7H_{14}O$  prevedena su u heptan Clemmensen-ovom redukcijom. Jedinjenje A daje jedan proizvod Baeyer-Villiger-ovom oksidacijom; jedinjenje B daje dva različita proizvoda u vrlo različitom odnosu; jedinjenje C daje dva različita proizvoda u praktično (1:1)-odnosu. Identifikujte 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).

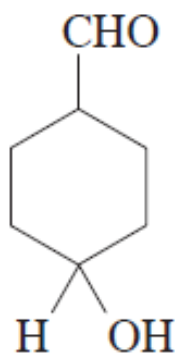
46. Napišite dva teoretski moguća Baeyer-Villiger-ova proizvoda svakog navedenog jedinjenja. Naznačite glavni.



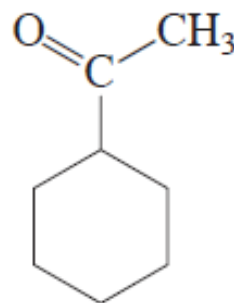
47. Predložite efikasnu sintezu svakog navedenog molekula polazeći od datih polaznih materijala.



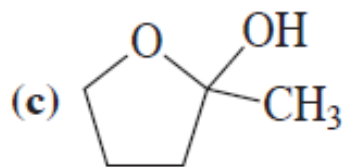
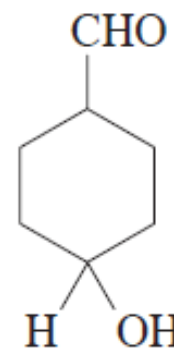
iz



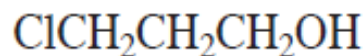
(b)



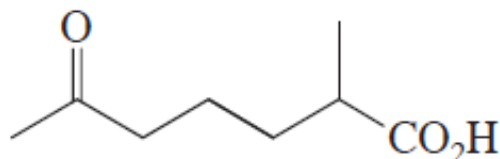
iz



iz



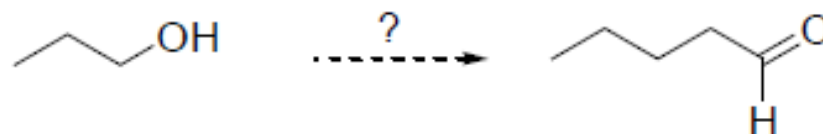
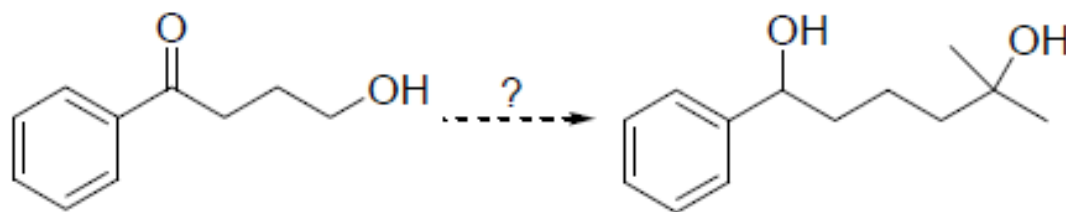
49. Brzina reakcije  $\text{NH}_2\text{OH}$  sa aldehidima i ketonima vrlo je osetljiva na pH. Vrlo je spora u rastvorima kiselijim od pH 2 ili u baznijim od pH 7. Najbrža je u umereno kiselim rastvorima (pH  $\sim$  4). Predložite objašnjenje ovih zapažanja.
50. Jedinjenje D, formule  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ , prevedeno je pomoću  $\text{CH}_2=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  u E,  $\text{C}_9\text{H}_{16}$ . Dejstvom  $\text{LiAlH}_4$ , 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dobija se H, formule  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ . Ozonolizom H nastaje keto-aldehid posle dejstva  $\text{Zn-H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Oksidacija ovog keto-aldehida vodenim Cr(VI) daje



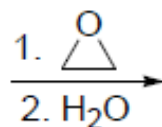
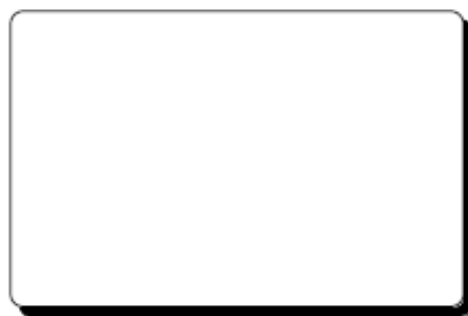
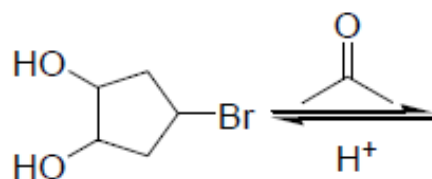
Identifikujte jedinjenja D do H. Obratite posebnu pažnju na stereochemiju D.

# ZADACI SA ISPITA

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



7. Dovršite sledeću reakciju:

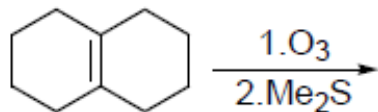


8. Iminski derivati aldehida i ketona su kristalna jedinjenja sa veoma dobro definisanom tačkom topljenja. Zato su korišćeni u kombinaciji sa drugim metodama za identifikaciju karbonilnih jedinjenja. Prikažite dobijanje odgovarajućih iminskih derivata u reakciji heptanala sa reagensima a-d. Napišite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

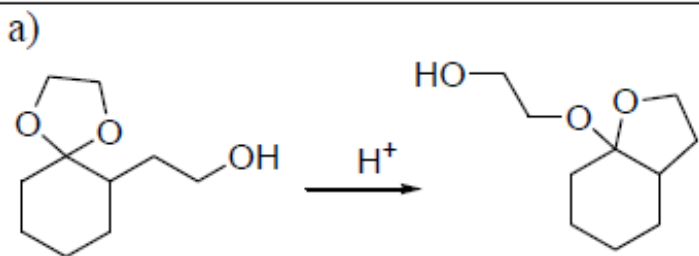
a) hidroksilamin | b) hidrazin | c) 2,4-dinitrofenilhidrazin | d) semikarbazid

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.



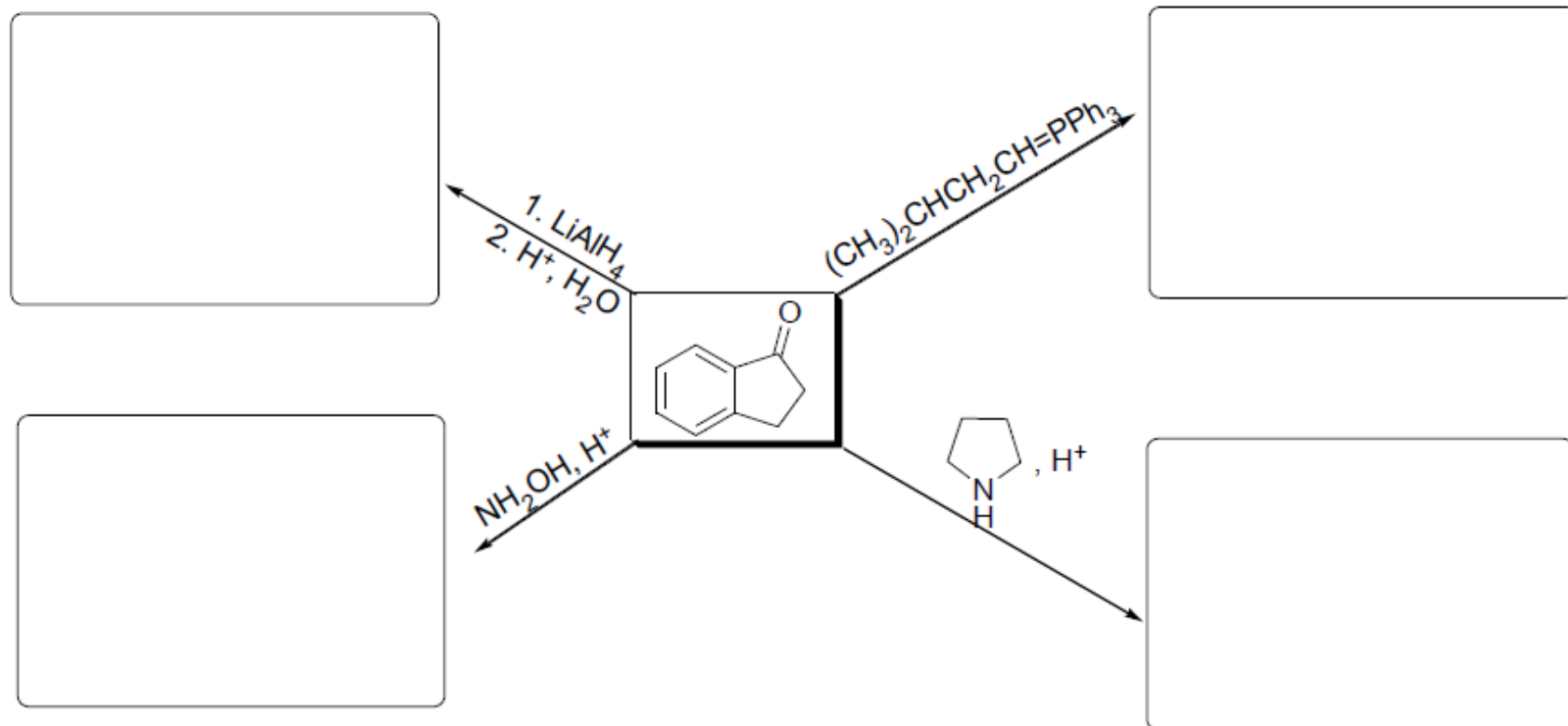
7. Odgovarajućim mehanizmom objasnite sledeću reakciju:



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:



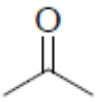
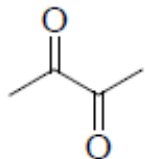
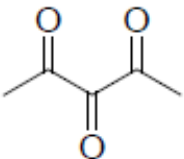
6. Navedite očekivane proizvode reakcije ciklopentanona sa svakim od navedenih reagenasa:

a)  $\text{LiAlH}_4$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ , zatim  $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$

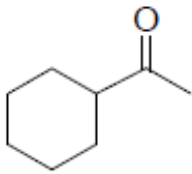
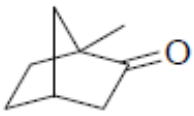
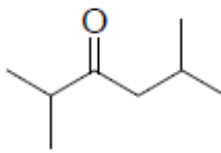
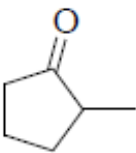
b) fenilmagnezijum-bromid,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ , zatim  $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$

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

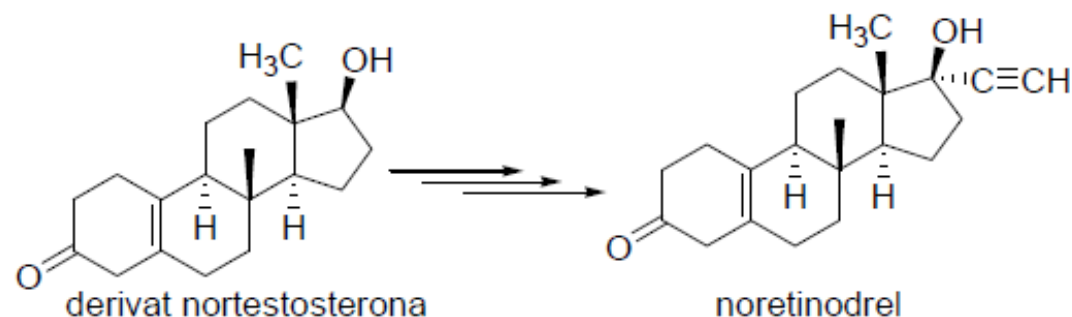
8. U svakoj od datih grupa poredajte molekule po opadajućem redosledu reaktivnosti prema adiciji nukleofila na najelektrofilniji  $sp^2$ -hibridizovani ugljenik.

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

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.



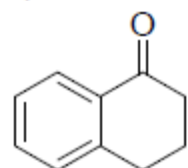
4. Iminski derivati aldehida i ketona su kristalna jedinjenja sa veoma dobro definisanom tačkom topljenja. Zato su korišćeni u kombinaciji sa drugim metodama za identifikaciju karbonilnih jedinjenja. Prikažite dobijanje odgovarajućih iminskih derivata u reakciji  $\alpha$ -tetalona (3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on)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

a) hidroksilamin

b) hidrazin

c) 2,4-dinitrofenilhidrazin

d) semikarbazid



$\alpha$ -tetalon

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

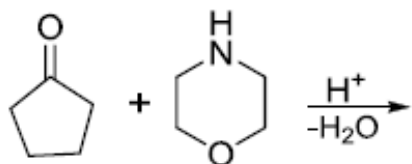
a)  $\text{LiAlH}_4$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ , zatim  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

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

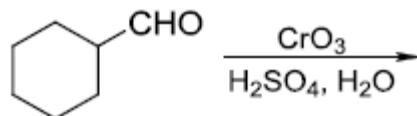
c)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

8. Napišite proizvode sledećih reakcija:

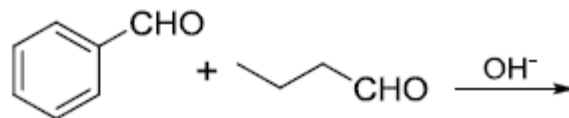
a)



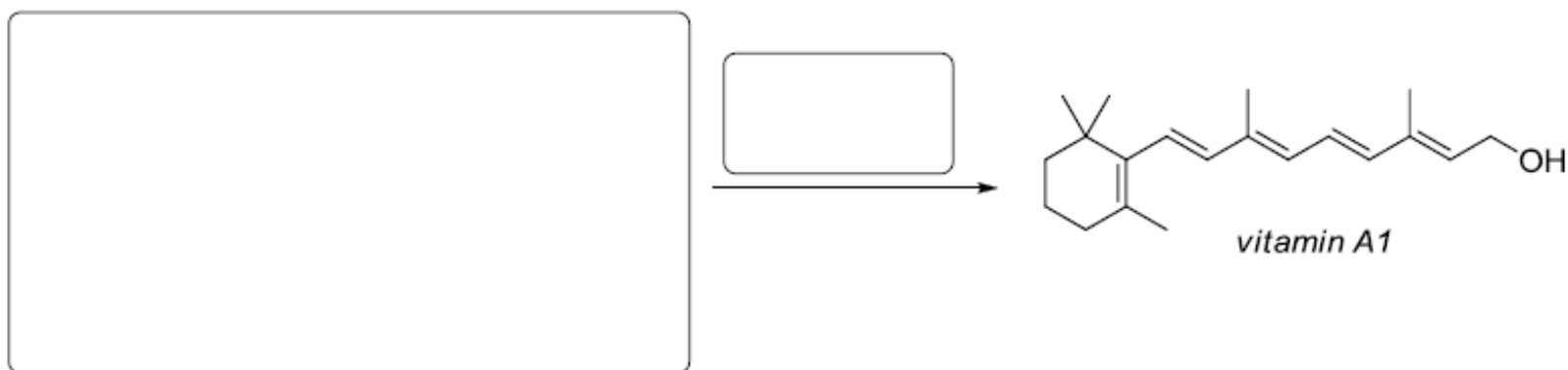
b)



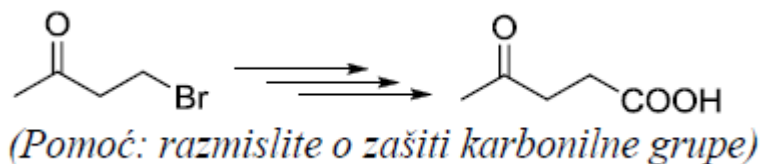
c)



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.

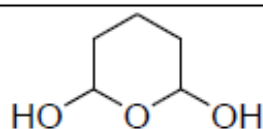


9. Predložite postupke kojima se mogu izvršiti sledeće konverzije (potrebno više od jedne faze):





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

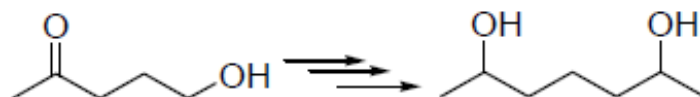


7. Napišite proizvod(e) reakcija 1-feniletanona (acetofenona) sa svakim od navedenih reagenasa:

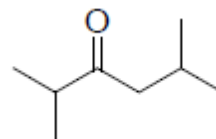
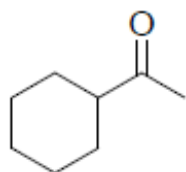
a) 1,2-etandiol/ $H^+$     b)  $LiAlD_4$ , zatim  $H^+$ ,  $H_2O$     c)  $NH_2NH_2$ , KOH, zagrevanje

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

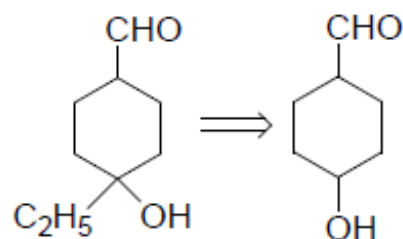
6. Predložite logičnu sintezu 2,5-heptandiola polazeći od 5-hidroksipentan-2-ona:



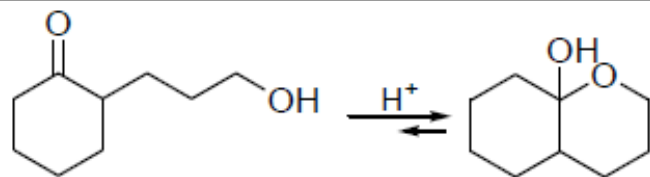
7. Napišite dva teoretski moguća Baeyer-Villiger-ova proizvoda svakog navedenog jedinjenja. Naznačite glavni.



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.