

Smjernice za rješavanje zadataka

Tema: 3. Retrosintetska analiza alkohola

CM 3.1.

ZADATAK: Ponovite zašto se u cijanhidrinskoj reakciji ne koristi HCN kao izvor cijanida kao nukleofila, već se uobičajno koriste NaCN ili KCN u kiselom (HCl).

CM 3.2

- uočiti da je molekulu CM 3.2 moguće diskonektirati *retro*-Grignardovom diskonekcijom na tri načina: a), b) i c)
- retrosintetski razmatrati (diskonektirati) molekulu na sva tri načina, napisati odgovarajuće sintone, odnosno sintetske ekvivalente (reagense)
- procijeniti na temelju dostupnosti reagensa koji bi sintetski put (ili putevi) imali prednost
- napisati sintezu CM 3.2

ZADATAK: Ponovite načine obrade reakcijskih smjesa nakon provedene Grignardove reakcije (praktikumsko iskustvo).

PITANJA:

1. Zašto se u Grignardovoj reakciji uobičajno koriste suhi eteri (Et₂O, THF) kao otapala?
2. Na koji se način dobivaju suhi eter i tetrahidrofuran u laboratoriju i na kojim se sredstvima za sušenje čuvaju?

CM 3.3

- uočiti da je molekulu CM 3.3 moguće diskonektirati *retro*-Grignardovom diskonekcijom uz participaciju susjedne skupine na dva načina, a) i b), koji vode do odgovarajućih ketona i Grignardovih reagensa
- napisati oba načina diskonekcije i oba načina sinteze
- uočiti da je CM 3.3 tercijarni alkohol s dva jednaka supstituenta kakvi se dobivaju reakcijom estera i Grignardovih reagensa
- provesti diskonekciju CM 3.3 na *retro*-Grignardov način c) istodobnim cijepanjem dviju etilnih skupina (2 × Et[•]) pri čemu je sintetski ekvivalent za C₆H₅CO⁺ odgovarajući ester
- napisati sintezu

ZADATAK: Provedite diskonekciju 2-cikloheksilpropan-2-ola primjenjujući isti pristup kao kod CM 3.3.

PITANJE: Zašto je sinteza ovog tercijarnog alkohola iz odgovarajućeg estera najmanje povoljan odabir?

CM 3.4

- uočiti da je molekulu CM 3.4 moguće diskonektirati *retro*-Grignardovom diskonekcijom na tri načina: a), b) i c)
- retrosintetski razmatrati (diskonektirati) molekulu na sva tri načina, napisati odgovarajuće sintone, odnosno sintetske ekvivalente (reagense)
- uočiti da u jednome slučaju diskonekcijom nastaje lako dostupan keton što olakšava odabir ispravnog sintetskog puta
- anionski sinton u toj diskonekciji je acetilidni anion čiji je sintetski ekvivalent natrijev acetilid (ne Grignardov reagens)
- napisati sintezu na temelju ove diskonekcije

ZADATAK: Promotrite karbanione dobivene u sve tri diskonekcije te uočite razliku u njihovoj stabilnosti na temelju razlike u pK_a vrijednostima odgovarajućih kiselina (metana, benzena i acetilena). Jače kiseline daju stabilnije konjugirane baze (karbanione).

PITANJA:

1. Je li za pripremu natrijeva acetilida iz acetilena moguće koristiti vodenu otopinu hidroksida (lužinu)? Obrazložite svoj odgovor.
2. U kojem se otapalu provodi reakcija pripreme natrijeva acetilida iz acetilena i natrijeva amida?

CM 3.5

- uočiti da je CM 3.5 primarni alkoholi kakvi se mogu dobiti ili redukcijom aldehida ili redukcijom estera te u skladu s time provesti interkonverzije funkcijskih skupina (IFS), a) i b), uz participaciju susjedne hidroksilne skupine
- sintetski ekvivalenti za anionske sintone su odgovarajući metalni hidridi
- aldehid i ester su ciljne molekule nove generacije koje se retrosintetski razmatraju na *retro*-Diels-Alderov način (*retro*-D.-A.) istodobnim cijapanjem dviju C-C veza do odgovarajućeg diena i dienofila
- napisati obje sinteze

ZADATAK: Je li CM 3.5 moguće razmatrati na *retro*-Diels-Alderov način? Obrazložite svoj odgovor.

CM 3.6

- diskonekcijom C-Br veze prikazati strukturne formule mogućih alilnih kationa te na temelju toga odgovarajućih alkohola, primarnog 3-metilbut-2-en-1-ola (prenola) i tercijarnog 2-metilbut-3-en-2-ola
- retrosintetski razmatrati tercijarni alkohol kao ciljnu molekulu sljedeće generacije na *retro*-Grignardov način (dvije mogućnosti, a) i b))
- napisati sintezu koja polazi iz acetona i 1) komercijalno dostupnog vinil-Grignarda (vinilmagnezijeva bromida) i 2) natrijeva acetilida uz redukciju odgovarajućim katalitičkim sustavom

ZADATAK: Istražiti industrijski postupak sinteze prenola, međuprodukta u sintezi terpena, čija godišnja proizvodnja iznosi gotovo 13 tisuća tona!

PITANJE: Koji se katalitički sustav koristi za selektivnu redukciju alkina u alkene i od čega se sastoji?

CM 3.7

- uočiti da je CM 3.7 primarni alkohol koje je moguće dobiti redukcijom kako je rečeno u primjeru CM 3.5 ili Grignardovom reakcijom iz formaldehida i odgovarajućeg Grignardovog reagensa
- retrosintetski pristupiti CM 3.7 na novi način, *retro*-Grignardovom diskonekcijom kojom nastaje epoksid
- napisati sintezu

ZADATAK: Istražiti koji se reagensi mogu koristiti za oksidaciju primarnih alkohola i kakva im je selektivnost (PCC, Jonesov reagens, Collinsov reagens i sl.).

POSEBNI ZADATAK

1. Mehanizam oksidacije pomoću piridinijeva klorkromata (PCC) – Mia Bušljeta