

REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA I NJIHOVIH DERIVATA -

1. KISELINSKIH HLORIDA;

2. KISELINSKIH ANHIDRIDA;

3. ESTARA;

4. KARBOKSAMIDA I

5. NITRILA

NAPOMENA:

1. **SVE ŠTO NIJE OZNAČENO KAO INFORMATIVNO TREBA DA SE SPREMI ZA ISPIT (ILI BAR PROČITA)**

VELIKI DEO PRIMERA, NAVEDENIH U III DELU OVOGA KURSA, PREUZET JE SA SAJTA *ORGANIC SYNTHESSES*, <http://www.orgsyn.org/>. CELOKUPAN SADRŽAJ OVOGA SAJTA, GDE SE NALAZE BROJNI, PROVERENI I EFIKASNI POSTUPCI ZA SINTEZE RAZLIČITIH ORGANSKIH JEDINJENJA, BEZ OGRANIČENJA JE DOSTUPAN SVIM ZAINTERESOVANIM KORISNICIMA, BESPLATNO I SA BILO KOJE MREŽE. U OKVIRU OVOGA KURSA, POJEDINI PRIMERI SA SAJTA *ORGANIC SYNTHESSES*, CITIRANI SU KAO npr. *Organic Syntheses, Coll. Vol. 3, p.641 (1955)*. U FINALNOJ ELEKTRONSKOJ VERZIJI OVOG KURSA, SVI NAVEDENI KONKRETNI PRIMERI BIĆE POJEDINAČNO CITIRANI.

REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA I NJIHOVIH DERIVATA

NAPOMENA O REAKCIONIM MEHNIZMIMA (PROČITATI).

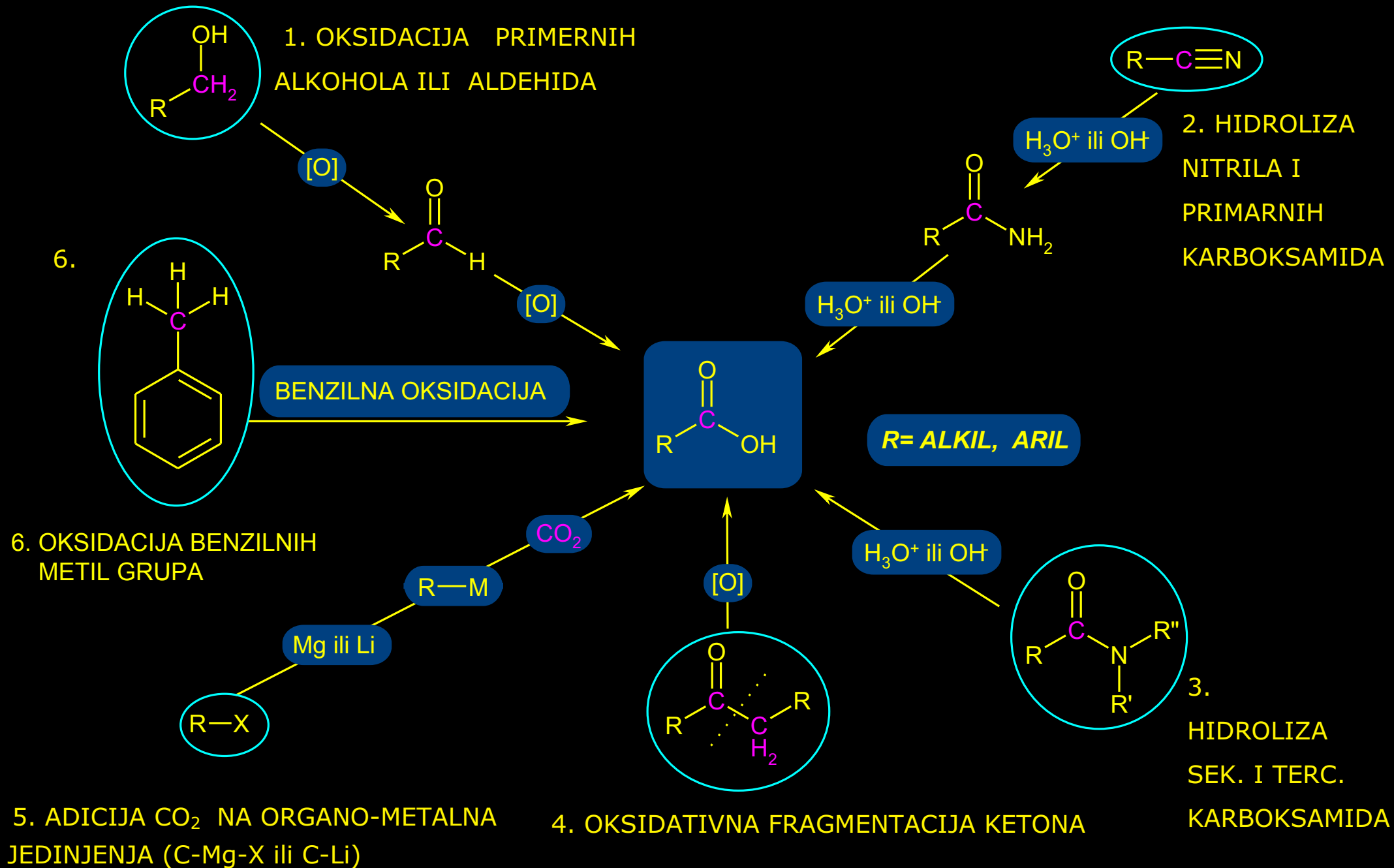
SVI REAKCIONI MEHANIZMI, PRIKAZANI U OVOM KURSU, KAO I U SAVREMENIM UDŽBENICIMA ORGANSKE HEMIJE, GENERALNO SU PRIHVAĆENI I ZASNIVAJU SE NA EKSPERIMENTALNIM DOKAZIMA. DOKAZI, KOJI UKLJUČUJU KINETIČKA MERENJA, DETEKCIJE POJEDINIH REAKCIONIH INTERMEDIJERA A TAKOĐE, U NEKIM SLUČAJEVIMA, I PRELAZNIH STANJA, PUBLIKOVANI SU U RELEVANTNOJ NAUČNOJ LITERATURI. MEĐUTIM, U LITERATURI, A POSEBNO U OSNOVNIM UDŽBENICIMA ORGANSKE HEMIJE, UOBIČAJENO SE SREĆU BROJNE VARIJANTE ISTOG MEHANIZMA. ONE SE RAZLIKUJU, TIPIČNO, U MALIM I IRELEVANTNIM DETALJIMA. SVE VARIJANTE SU, NAJČEŠĆE, PODJEDNAKO PRIHVATLJIVE, JER EKSPERIMENTALNO NIJE MOGUĆE UTVRDITI, NPR. TAČAN PUT PRELASKA PROTONA, (H+), SA JEDNOG MOLEKULA NA DRUGI I DRUGE DETALJE.

PORED TOGA, TOKOM REAKCIJA, POJEDINE VRSTE (KAO H+ I DRUGE.), NAJVEROVATNIJE PRELAZE SA JEDNOG MOLEKULA NA DRUGI RAZLIČITIM PUTEVIMA, ŠTO UPUĆUJE DA SE ISTOVREMENO DEŠAVA VIŠE "RAZLIČITIH" MEHANIZAMA. MEĐUTIM, KAKO SU TE RAZLIKE MINIMALNE I BEZ PRAKTIČNOG ZNAČAJA, SMATRA SE DA JE DATI MEHANIZAM JEDINSTVEN.

STOGA, RAZLIČITO PRIKAZIVANJE ISTOG MEHANIZMA, U RAZLIČITIM UDŽBENICIMA, UOBIČAJENO NE TREBA SMATRATI GREŠKAMA ILI KONTRADIKCIJAMA, VEĆ SAMO EKVIVALENTNIM FORMULACIJAMA ISTOG, SUŠTINSKI TAČNOG MEHANIZMA.

IPAK, U NEKIM SLUČAJEVIMA, MOGU SE, IZ TEHNIČKIH ILI DRUGIH RAZLOGA, JAVITI I REALNE GREŠKE, NA ŠTA TREBA OBRATITI PAŽNJU. TO JE POSEBNO BITNO U VIŠIM KURSEVIMA ORGANSKE HEMIJE, KADA JE POTREBNO KONSULTOVATI I ORIGINALNU LITERATURU (NAUČNE RADOVE). U OKVIRU OVOGA KURSA, MEHANIZMI SE IZLAŽU SAMO ELEMENTARNO I NIJE POTREBNO ULAZITI U DETALJE.

A. NEKI VAŽNIJI METODI ZA SINTEZU KARBOKSILNIH KISELINA



A. NEKI VAŽNIJI METODI ZA SINTEZU KARBOKSILNIH KISELINA

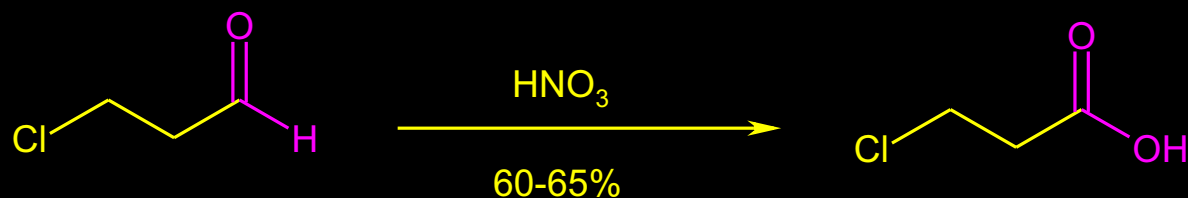
1. OKSIDACIJA PRIMERNIH ALKOHOLA ILI ALDEHIDA

OVA REAKCIJA JE DETALJNIJE JE OBRAĐENA U OKVIRU HEMIJE ALKOHOLA.

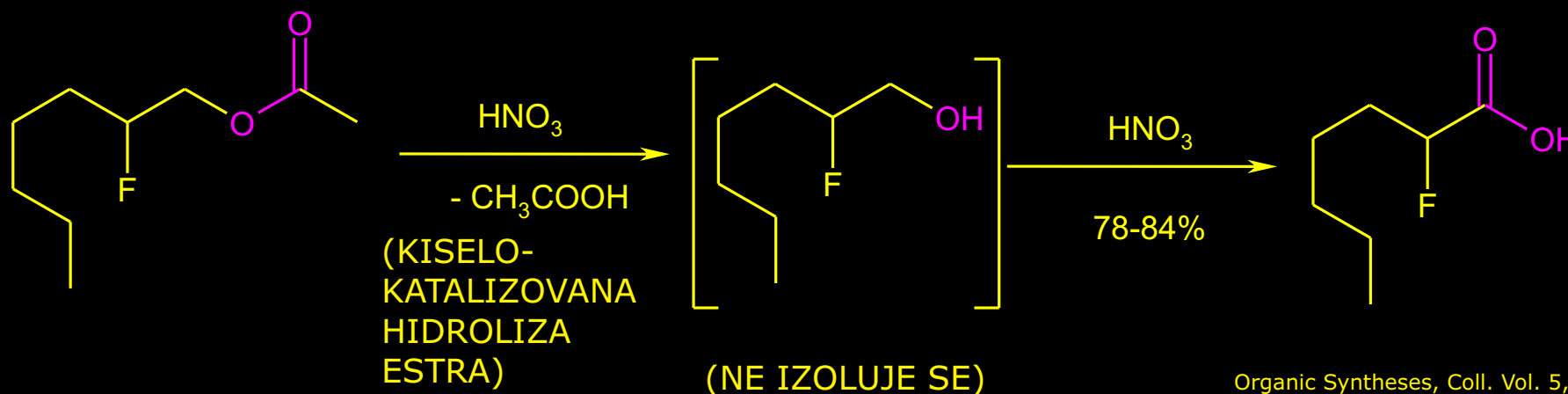
SVI PRIMARNI ALKOHOLI REAGUJU SA JAKIM OKSIDACIONIM SREDSTVIMA, KAO ŠTO JE $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, KMnO_4 i dr. PRVO POSTAJU ALDEHIDI, KOJI SE OBIČNO NE IZOLUJU, VEĆ SE ODMAH DALJE OKSIDUJU DO KARBOKSILNIH KISELINA.

POD ISTIM USLOVIMA, UKOLIKO SE POĐE OD ALDEHIDA, POSTAJU KARBOKSILNE KISELINE.

PRIMERI:



Organic Syntheses, Coll. Vol. 1, p.166 (1941)



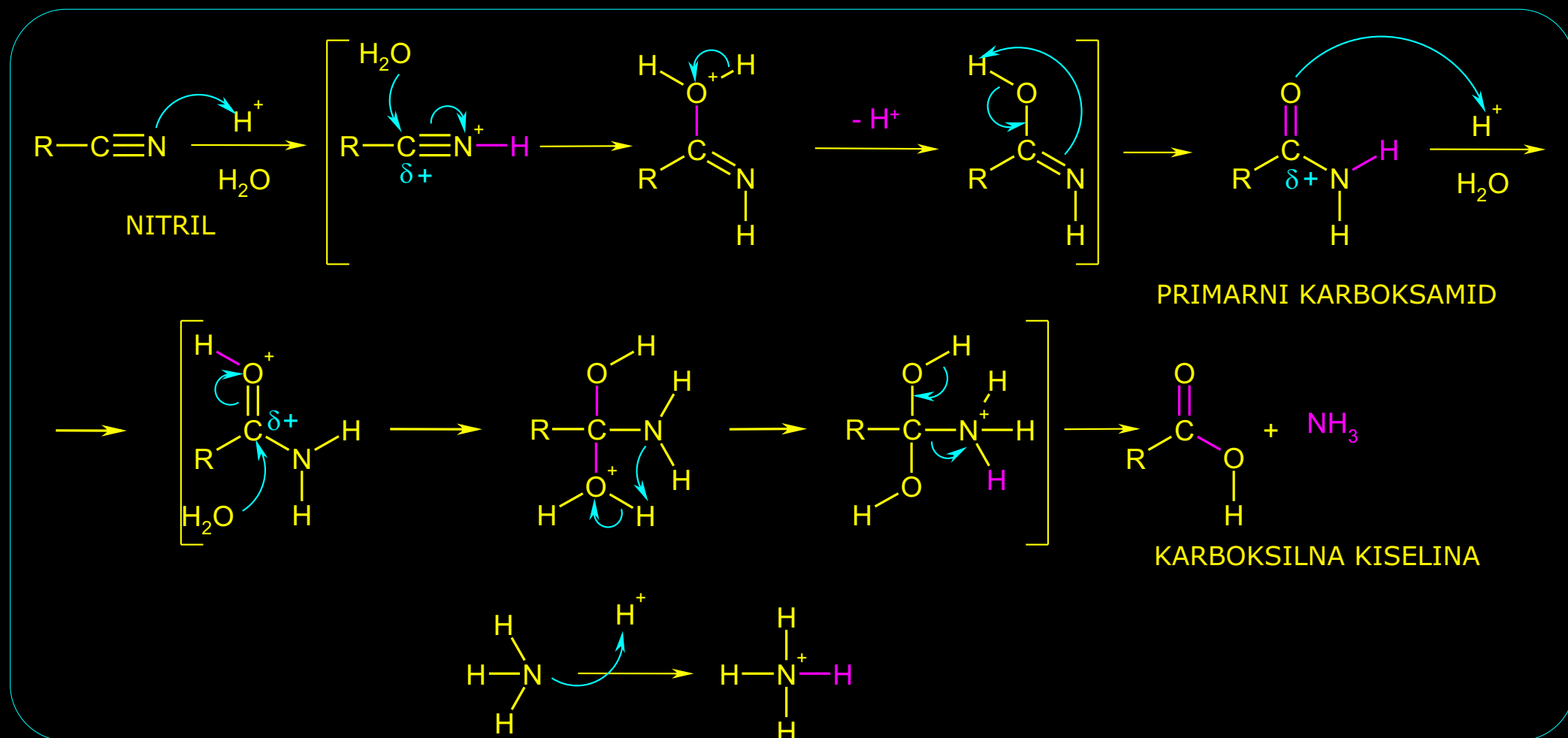
Organic Syntheses, Coll. Vol. 5, p.580 (1973).

A. NEKI VAŽNIJI METODI ZA SINTEZU KARBOKSILNIH KISELINA

2. HIDROLIZA NITRILA DO PRIMARNIH KARBOKSAMIDA I DALJE, DO KARBOKSILNIH KISELINA.

NITRILI REAGUJU SA KISELINAMA I BAZAMA, PRI ČEMU SE DOLAZI DO HIDROLIZE I POSTAJU PRIMARNI KARBOKSAMIDI. OVA JEDINJENJA SE ČESTO MOGU IZOLOVATI. ALTERNATIVNO, POD REAKCIONIM USLOVIMA, HIDROLIZA SE NASTAVLJA DALJE, I POSTAJU KARBOKSILNE KISELINE. PRIKAZANI MEHANIZAM PREDSTAVLJA PRIBLIŽNU FORMULACIJU KISELO-KATALIZOVANE HIDROLIZE NITRILA DO PRIMARNOG KARBOKSAMIDA I DALJE, DO SLOBODNE KARBOKSILNE KISELINE.

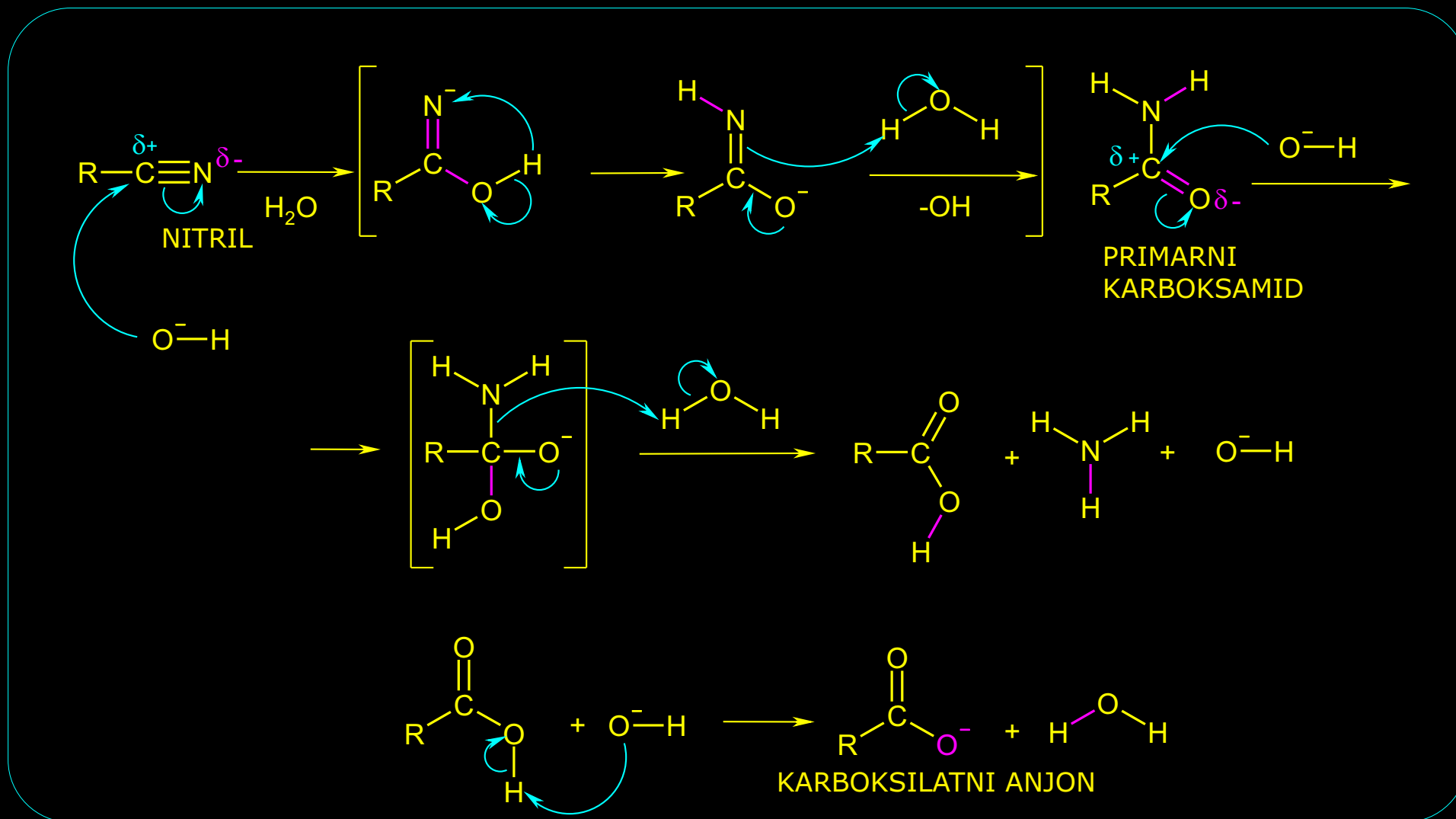
PRIBLIŽNI MEHANIZAM KISELO-KATALIZOVANE HIDROLIZE NITRILA DO KARBOKSAMIDA I KARBOKSILNIH KISELINA



A. NEKI VAŽNIJI METODI ZA SINTEZU KARBOKSILNIH KISELINA

2. HIDROLIZA NITRILA DO KARBOKSAMIDA I DALJE, DO KARBOKSILNIH KISELINA.

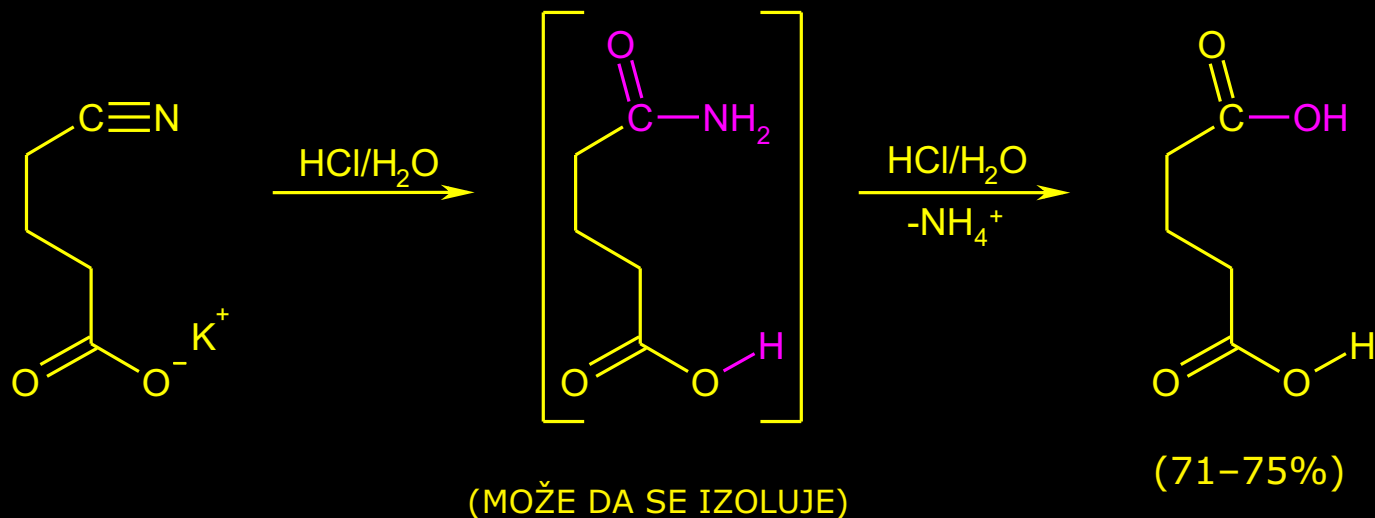
PRIBLIŽNI MEHANIZAM BAZNO-KATALIZOVANE HIDROLIZE NITRILA DO KARBOKSAMIDA I SOLI KARBOKSILNIH KISELINA



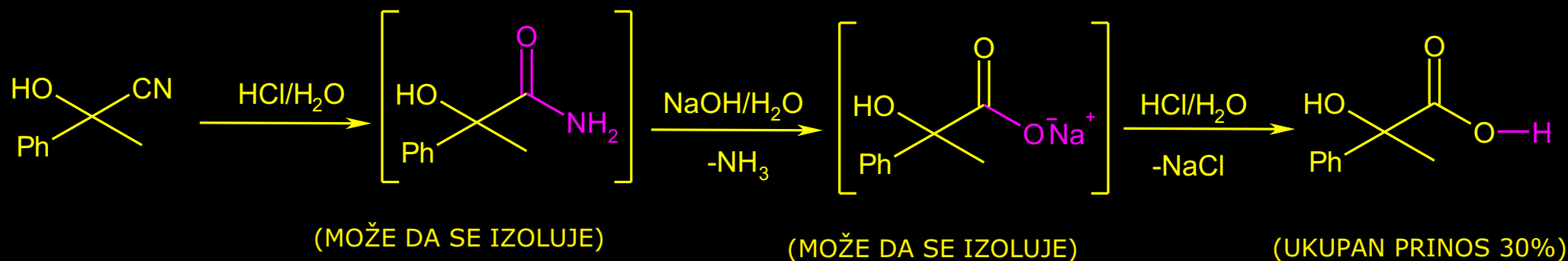
A. NEKI VAŽNIJI METODI ZA SINTEZU KARBOKSILNIH KISELINA

2. HIDROLIZA NITRILA DO KARBOKSAMIDA I DALJE, DO KARBOKSILNIH KISELINA.

PRIMERI:



Organic Syntheses, Coll. Vol. 4, p.496 (1963).

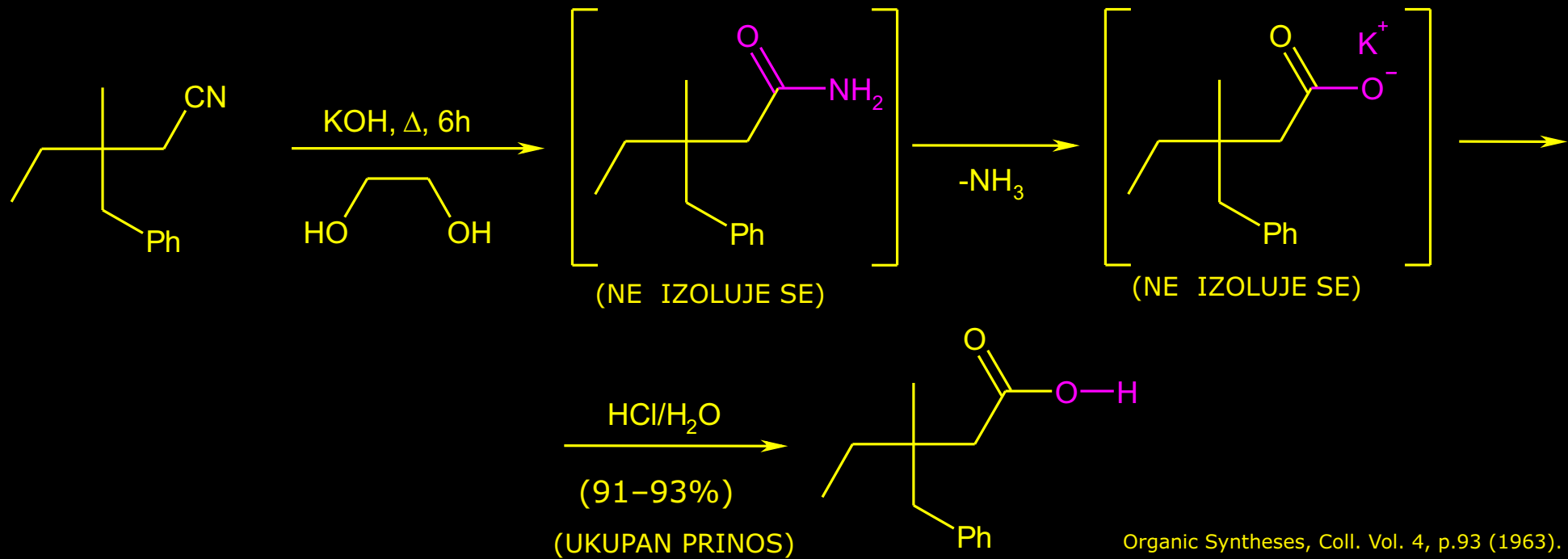


Organic Syntheses, Coll. Vol. 4, p.58 (1963).

A. NEKI VAŽNIJI METODI ZA SINTEZU KARBOKSILNIH KISELINA

2. HIDROLIZA NITRILA DO KARBOKSAMIDA I DALJE, DO KARBOKSILNIH KISELINA (nastavak).

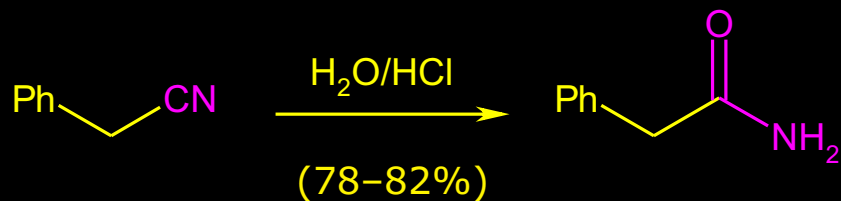
PRIMERI:



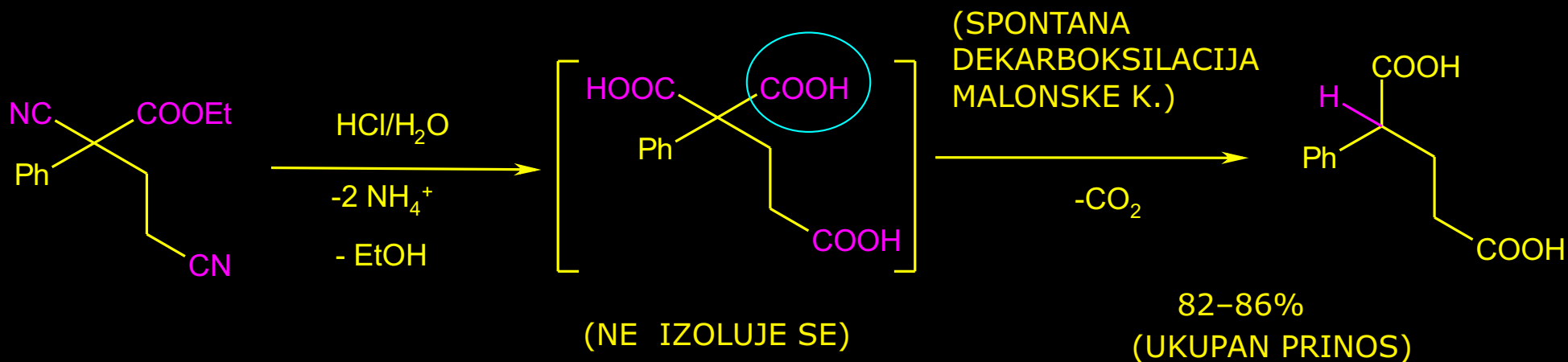
A. NEKI VAŽNIJI METODI ZA SINTEZU KARBOKSILNIH KISELINA

2. HIDROLIZA NITRILA DO KARBOKSAMIDA I DALJE, DO KARBOKSILNIH KISELINA (nastavak).

PRIMERI:



Organic Syntheses, Coll. Vol. 4, p.760 (1963)



Organic Syntheses, Coll. Vol. 4, p.790 (1963)

A. NEKI VAŽNIJI METODI ZA SINTEZU KARBOKSILNIH KISELINA

3. HIDROLIZA SEKUNDARNIH I TERCIJERNIH KARBOKSAMIDA DO KARBOKSILNIH KISELINA.

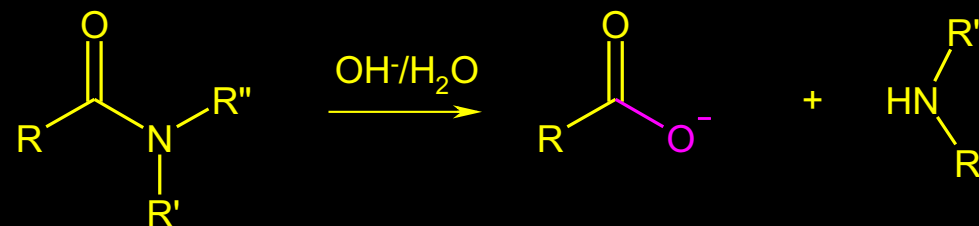
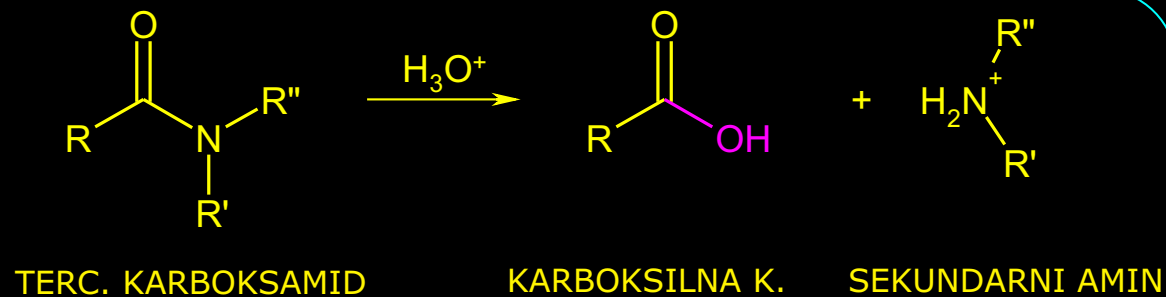
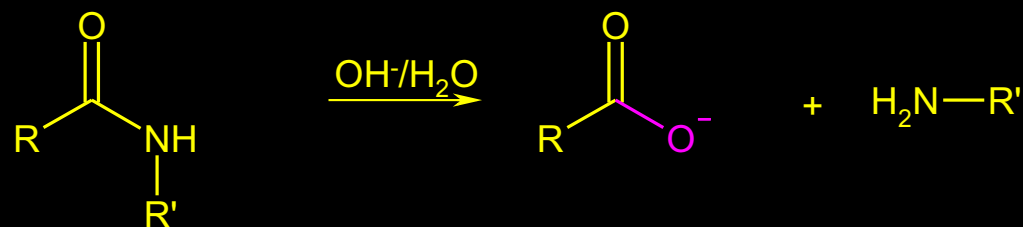
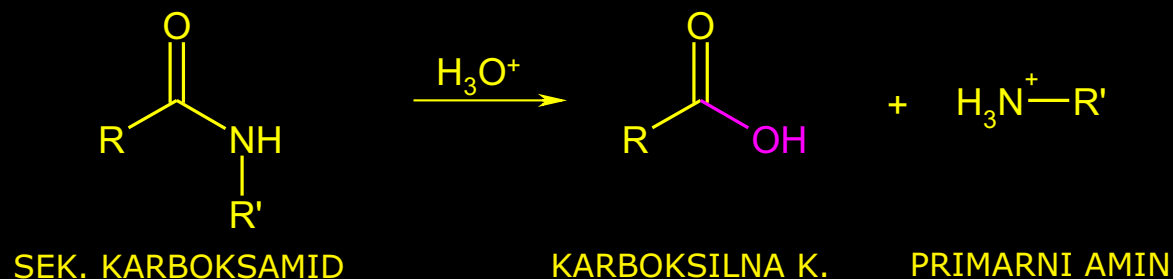
ANALOGNO PRIMARNIM KARBOKSAMIDIMA, SEKUNDARNI I TERCIJERNI KARBOKSAMIDI SE MOGU HIDROLIZOVATI DO KARBOKSILNIH KISELINA. HIDROLIZA SE MOŽE IZVRŠITI POD KISELIM ILI POD BAZNIM USLOVIMA.

KISELA HIDROLIZA JE OBIČNO DALEKO BRŽA OD BAZNE.

BAZNA HIDROLIZA SE PRIMENJUJE PRE SVEGA KADA MOLEKUL SADRŽI FUNKCIONALNE GRUPE OSTLJIVE NA KISELINE (KAO npr. ACETALE, C=C VEZE KOJE MOGU DA MIGRIRAJU, ADIRAJU VODU ITD).

SHEMA PRIKAZUJE SAMO OPŠTE PRIMERE.

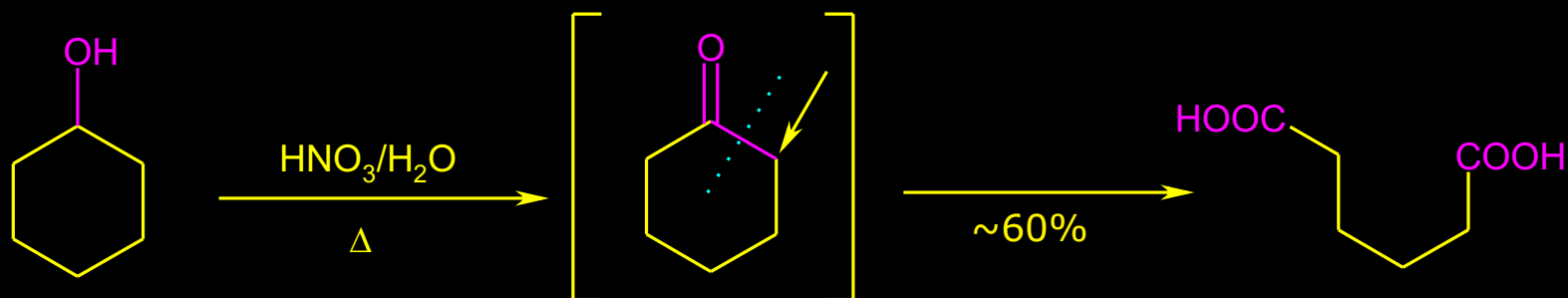
MEHANIZMI NISU PRIKAZANI, ALI SU DIREKTNO ANALOGNI HIDROLIZI PRIMARNIH KARBOKSAMIDA.



A. NEKI VAŽNIJI METODI ZA SINTEZU KARBOKSILNIH KISELINA

4. OKSIDATIVNA FRAGMENTACIJA KETONA

POD OBIČNIM USLOVIMA KETONI NE PODLEŽU OKSIDACIJI. MEĐUTIM, POD ENERGIČNIM USLOVIMA, DOLAZI DO OKSIDATIVNE FRAGMENTACIJE, PRI ČEMU SE RASKIDA C-C VEZA SUSEDNA KARBONILNOJ GRUPI. PROIZVOD OVIH OKSIDACIJA SU KARBOKSILNE KISELINE. UKOLIKO SE POĐE OD CIKLIČNOG KETONA, POSTAJU DI-KISELINE. U PRIKAZANOM PRIMERU, IZ CIKLOHEKSANOLA ILI CIKLOHEKSANONA POSTAJE HEKSAN-DIKISELINA (ADIPONSKA K.)



(NE IZOLUJE SE;
MEĐUTIM, U REAKCIJI MOŽE DA
SE KORISTI CIKLOHEKSANON
UMESTO CIKLOHEKSANOLA)

Organic Syntheses, Coll. Vol. 1, p.18 (1941).

NAPOMENA:

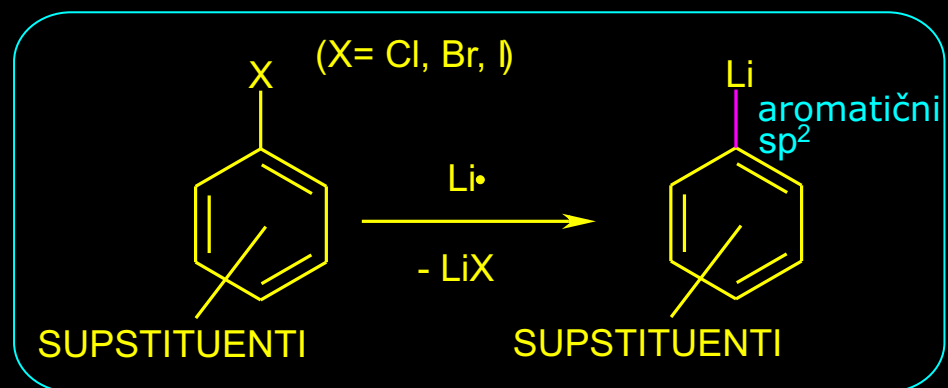
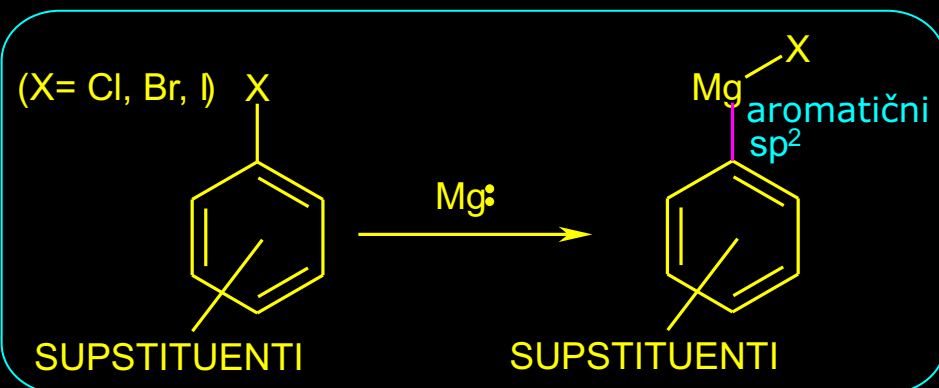
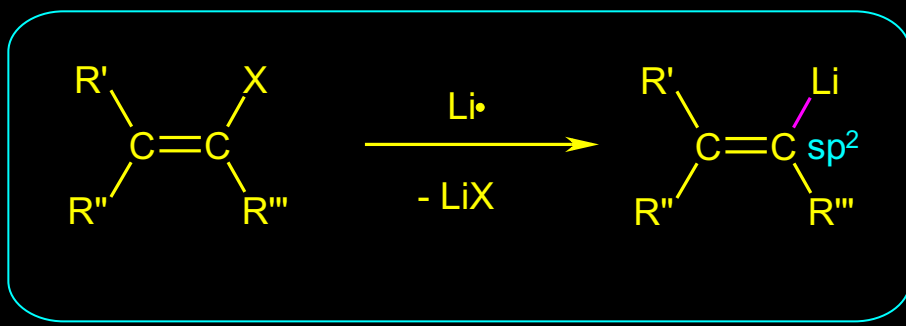
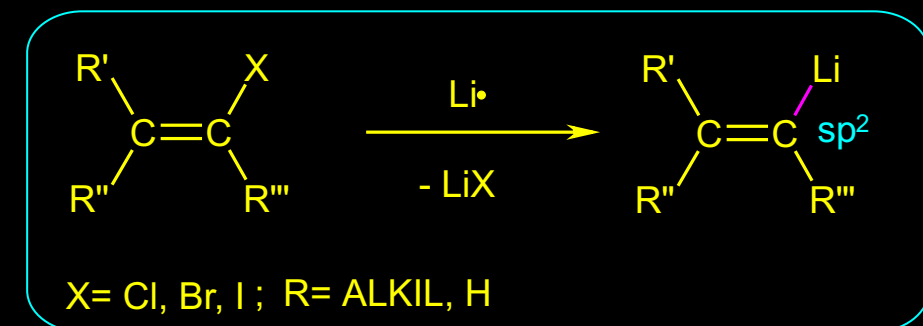
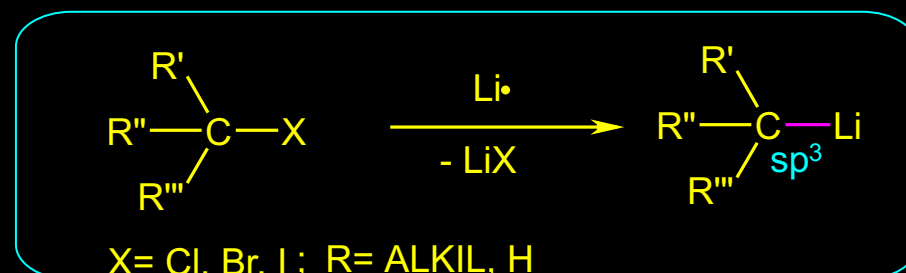
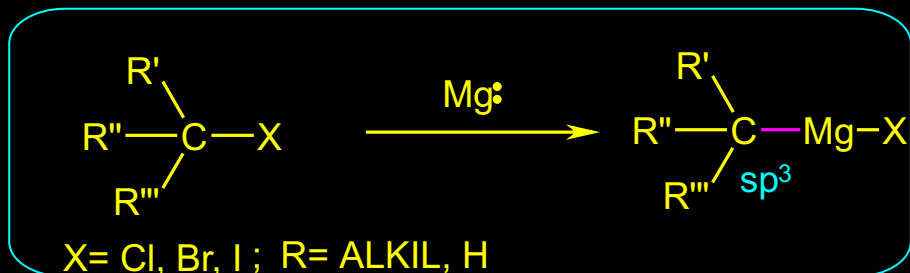
AZOTNA KISELINA JE OKSIDACIONI REAGENS. OKSIDACIONO STANJE AZOTA U AZOTNOJ KISELINI I NJENJIM SOLIMA JE (+V) DOK JE **KOVALENCA AZOTA 4.** (ZBOG POLOŽAJA AZOTA U PERIODNOM SISTEMU, NJEGOVA KOVALENCA NIKAKO NE MOŽE BITI VEĆA OD 4!).

PRI OKSIDACIJI, AZOTNA KISELINA SE REDUKUJE DO RAZLIČITIH AZOTNIH OKSIDA, ČIJI SU OKSIDACIONI BROJEVI $< +V$. OVI OKSIDI IZDVAJAJU SE IZ REAKCIONE SMESE U OBLIKU MRKIH, TOKSIČNIH ISPARENJA.

A. NEKI VAŽNIJI METODI ZA SINTEZU KARBOKSILNIH KISELINA

5. ADICIJA CO₂ NA ORGANO-MAGNEZIJUMOVA I NA ORGANO-LITIJUMOVA JEDINJENJA.

REAKCIJA JE OPŠTEG KARAKTERA, A POSTAJU KARBOKSILNE KISELINE SA JEDNIM C-ATOMOM VIŠE. STOGA OVA REAKCIJA UJEDNO PREDSTAVLJA I METODU ZA FORMIRANJE NOVE C-C VEZE. OPŠTA SCHEMA PRIKAZUJE POSTAJANJE ORGANO-METALNIH JEDINJENJA IZ ODGOVARAJUĆIH ORGANSKIH JEDINJENJA HALOGENA.

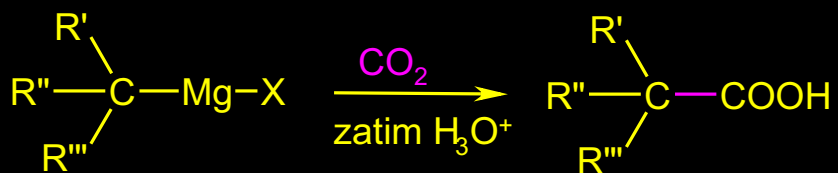


nastavak →

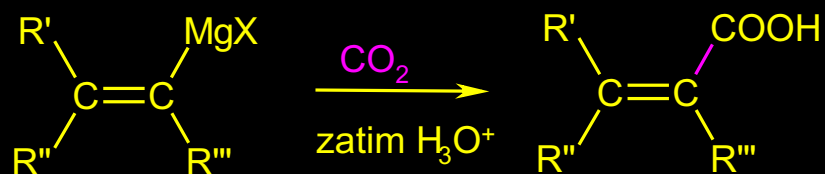
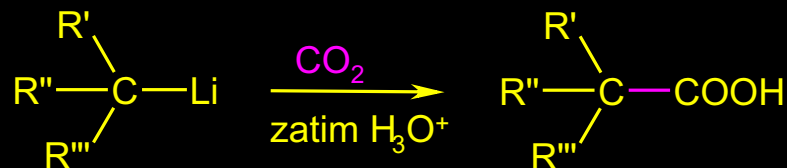
A. NEKI VAŽNIJI METODI ZA SINTEZU KARBOKSILNIH KISELINA

5. ADICIJA CO₂ NA ORGANO-MAGNEZIJUMOVA I NA ORGANO-LITIJUMOVA JEDINJENJA.

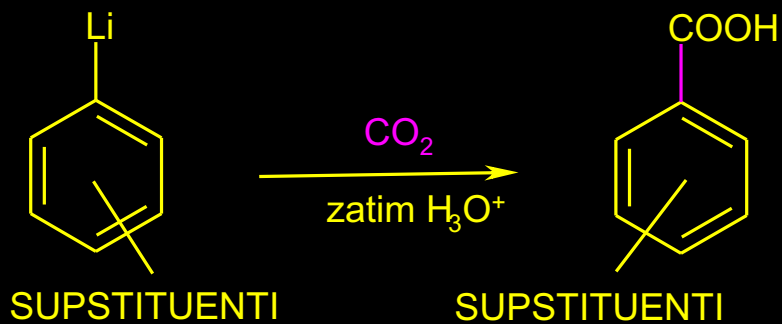
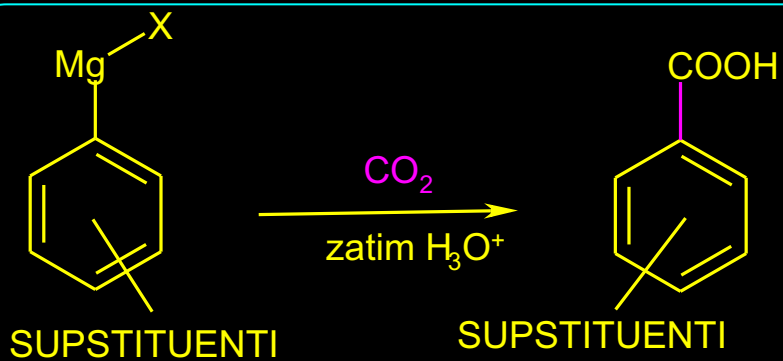
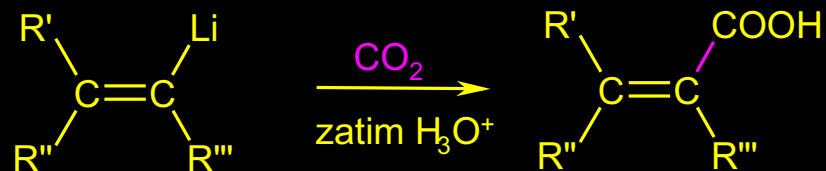
OPŠTA SCHEMA PRIKAZUJE ADICIJE ORGANO-METALNIH JEDINJENJA NA CO₂.



X= Cl, Br, I ; R= ALKIL, H



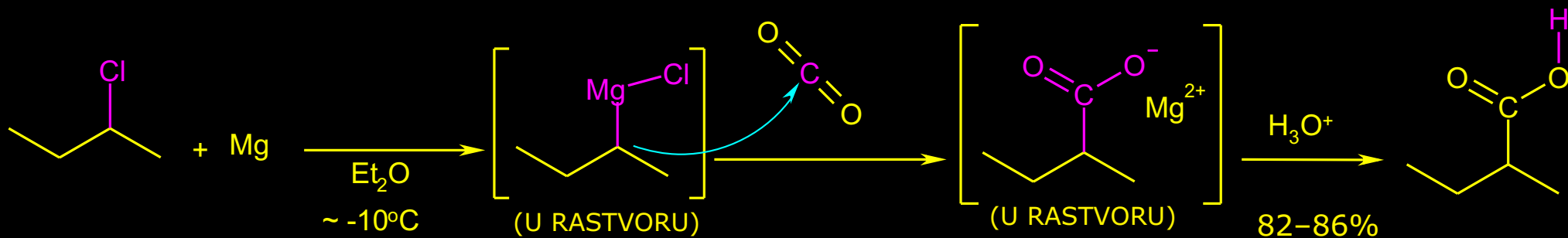
X= Cl, Br, I ; R= ALKIL, H



A. NEKI VAŽNIJI METODI ZA SINTEZU KARBOKSILNIH KISELINA

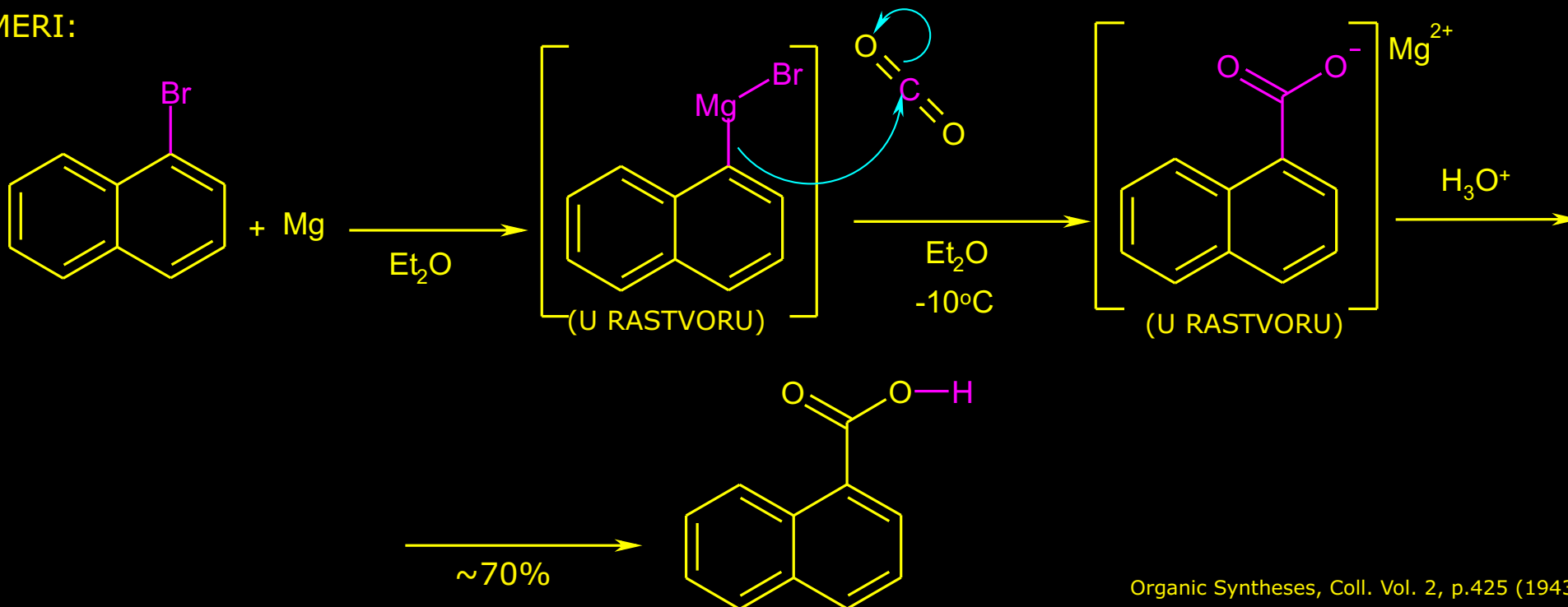
5. ADICIJA CO₂ NA ORGANO-MAGNEZIJUMOVA I NA ORGANO-LITIJUMOVA JEDINJENJA (primeri).

MEHANIZAM:



Organic Syntheses, Coll. Vol. 1, p.361 (1941).

PRIMERI:

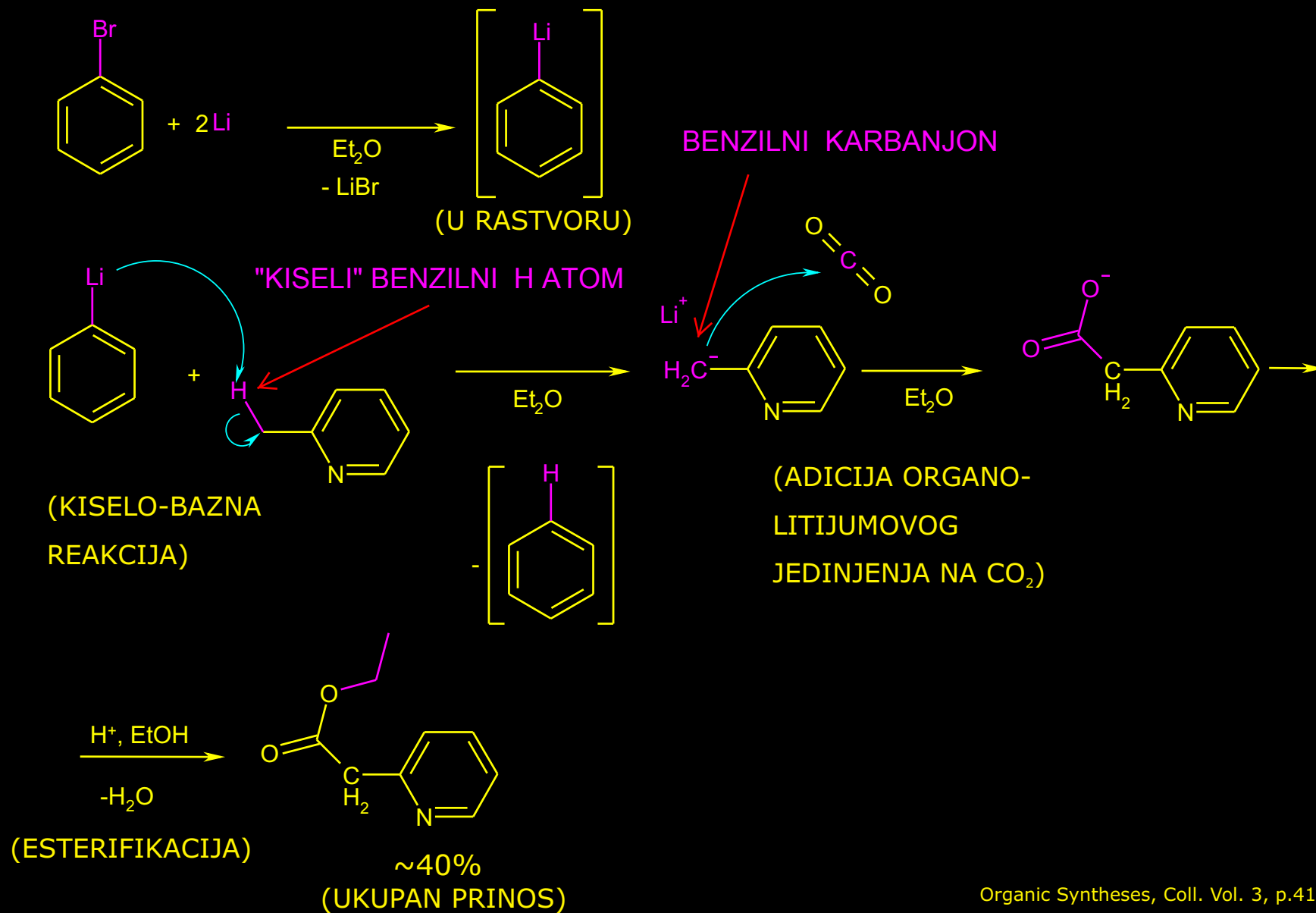


Organic Syntheses, Coll. Vol. 2, p.425 (1943)

A. NEKI VAŽNIJI METODI ZA SINTEZU KARBOKSILNIH KISELINA

5. ADICIJA CO₂ NA ORGANO-MAGNEZIJUMOVA I NA ORGANO-LITIJUMOVA JEDINJENJA (primeri).

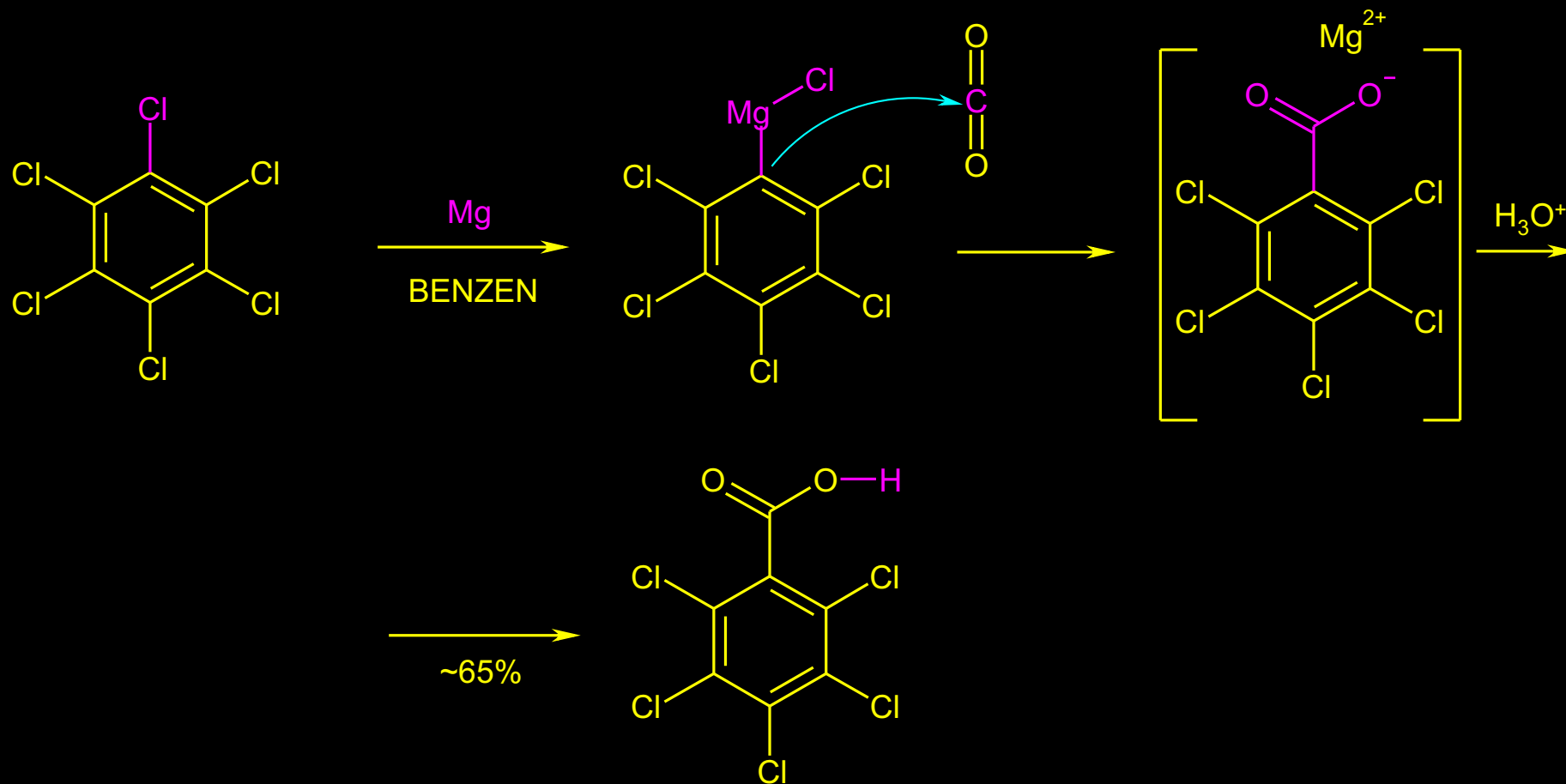
PRIMERI:



A. NEKI VAŽNIJI METODI ZA SINTEZU KARBOKSILNIH KISELINA

5. ADICIJA CO₂ NA ORGANO-MAGNEZIJUMOVA I NA ORGANO-LITIJUMOVA JEDINJENJA (primeri).

PRIMERI:



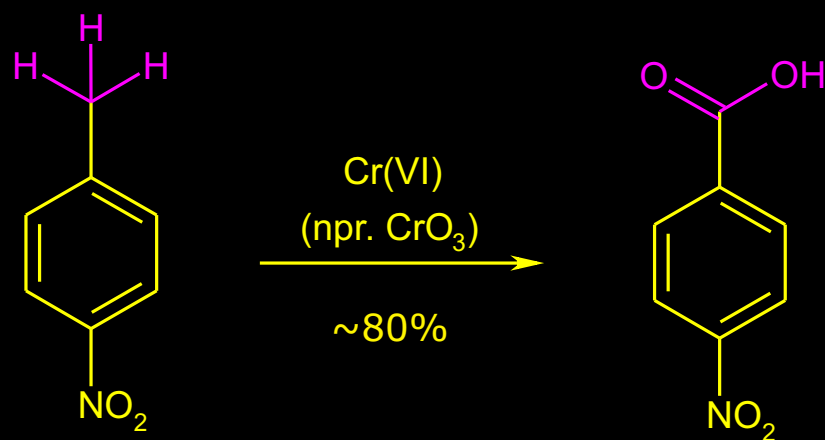
Organic Syntheses, Coll. Vol. 5, p.890 (1973).

A. NEKI VAŽNIJI METODI ZA SINTEZU KARBOKSILNIH KISELINA

6. OKSIDACIJE BENZILNIH METIL GRUPE DO AROMATIČNIH KARBOKSILNIH KISELINA

BENZILNE METIL GRUPE RELATIVNO LAKO I SELEKTIVNO PODLEŽU SLOBODNO-RADIKALSKIM REAKCIJAMA OKSIDACIJE. U TOJ OPŠTOJ KATEGORIJI NALAZE SE I SLOBODNO-RADIKALSKA HALOGENOVANJA, ALI I REAKCIJE OKSIDACIJE DO AROMATIČNIH ALDEHIDA KAO I DIREKTNO, DO AROMATIČNIH KARBOKSILNIH KISELINA. U OVOJ POSLEDNJOJ KATEGORIJI, KAO OKSIDUJUĆI REAGENSI, NAJČEŠĆE SE KORISTE RASTVORI Cr(+VI) U KISELOJ SREDINI ILI RASTVORI KMnO_4 U NEUTRALNOJ SREDINI, ŠTO JE ILUSTROVANO SLEDEĆIM PRIMERIMA.

PRIMERI:



Organic Syntheses,
Coll. Vol. 1, p.392 (1941).

NAPOMENA:

HROM U OKSIDACIONOM STANJU (+VI), KAO ŠTO JE CrO_3 , REDUKUJE SE DO OKSIDACIONOG STANJA (+III). POŠTO JE Cr (+VI) CRVENO-ORANŽ BOJE, A Cr (+III) ZELEN, REAKCIJA SE MOŽE PRATITI VIZUELNO.

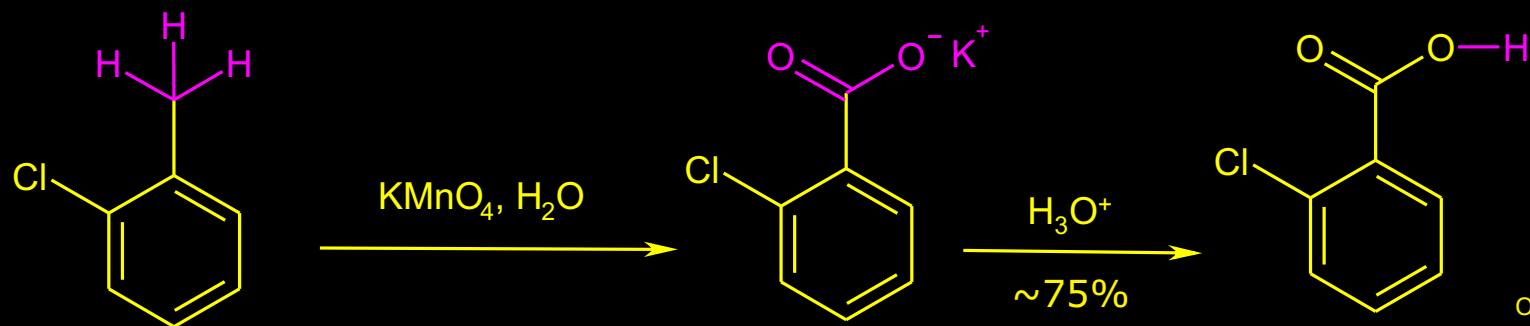
A. NEKI VAŽNIJI METODI ZA SINTEZU KARBOKSILNIH KISELINA

6. OKSIDACIJE BENZILNIH METIL GRUPA DO AROMATIČNIH KARBOKSILNIH KISELINA

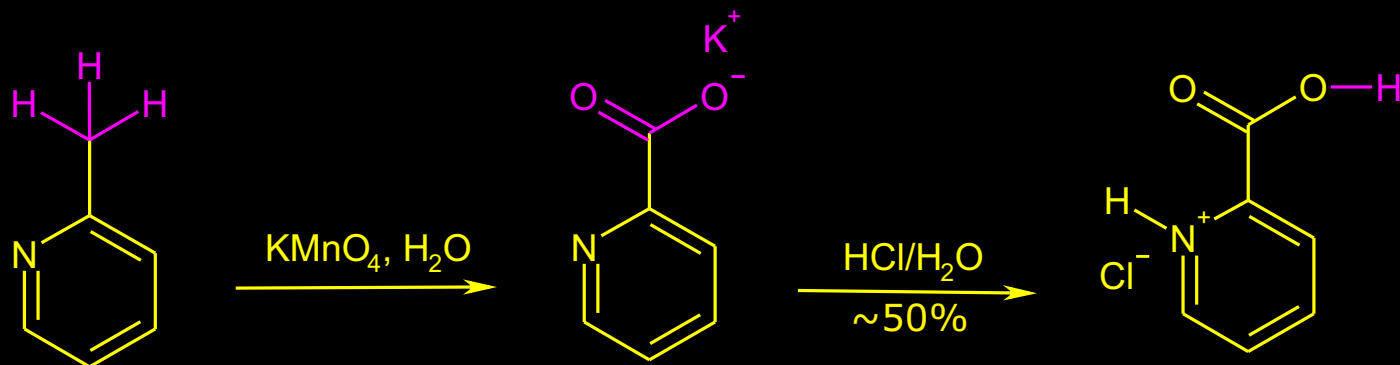
NAPOMENA:

KMnO_4 SADŽI MANGAN U OKSIDACIONOM STANJU (+VII). IZUZETNO JE JAK OKSIDANS, MADA TO U VELIKOJ MERI ZAVISI I OD pH VREDNOSTI: NAJJAČI JE U KISELOJ, A NAJSLABIJI U BAZNOJ SREDINI. KAO RASTVARAČ, GOTOVO UVEK SE KORISTI VODA. RASTVORI SU INTENZIVNO LJUBIČASTO OBOJENI. OKSIDACIJE BENZILNE GRUPE, OBIČNO SE IZVEDE U NEUTRALNOJ SREDINI, PRI ČEMU POSTAJU KALIJUMOVE SOLI KARBOKSILNIH KISELINA, RASTVORNE U VODI. PRI TOME, ANJON MnO_2^- SE REDUKUJE DO MnO_2 , OKSIDACIONOG STANJA (+IV), KOJI SE IZDVAJA U OBLIKU TAMNO-MRKOG, NERASTVORNOG TALOGA.

PRIMERI:

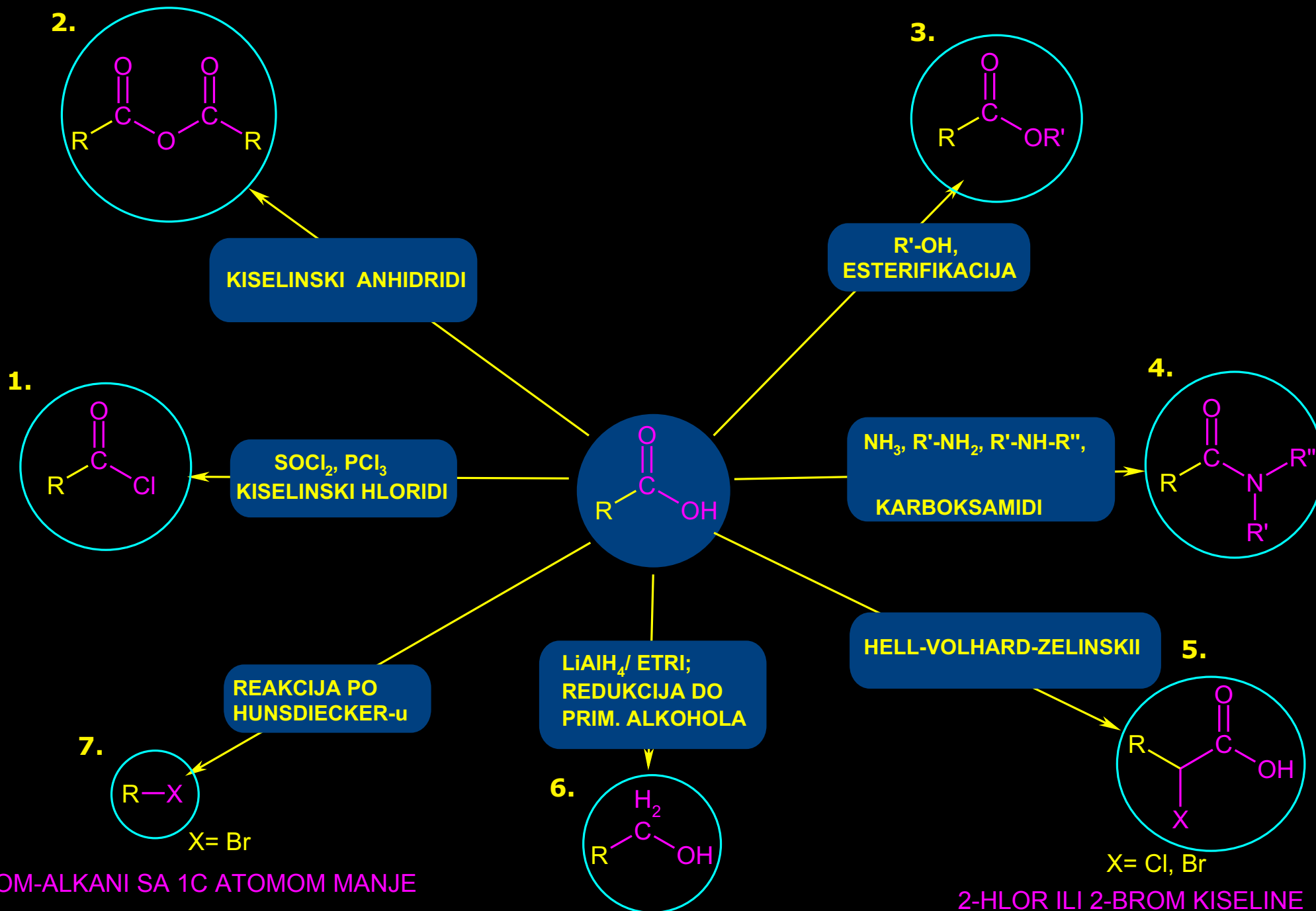


Organic Syntheses,
Coll. Vol. 2, p.135 (1943).



Organic Syntheses,
Coll. Vol. 3, p.740 (1955).

B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

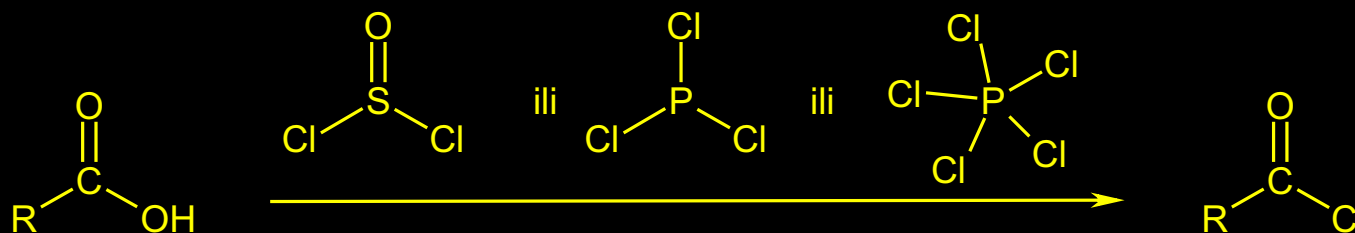


B.NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

1. KONVERZIJA KARBOKSILNIH KISELINA U KISELINSKE HLORIDE.

KISELINSKI HLORIDI SE MOGU DOBITI IZ PRAKTIČNO SVIH KARBOKSILNIH KISELINA, PRIMENOM ODGOVARAJUĆIH REAGENASA. NAJČEŠĆE SE KORISTI TIONIL-HLORID (SOCl_2), DOK SE PCl_3 I PCl_5 , U NOVIJE VREME, KORISTE REĐE. MEHANIZAM OVDE NIJE NAVEDEN, ALI JE ANALOGAN DOBIJANJU HLOR-ALKANA IZ ALKOHOLA, KOJI JE PRIKAZAN RANIJE. U ISTOM KONTEKSTU, PRIKAZAN JE I MEHANIZAM REAKCIJE SA PBr_3 . **(samo informativno)**.

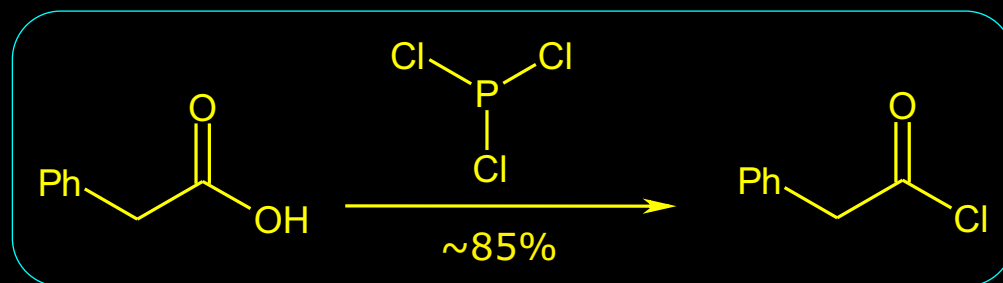
PRINOSI SU OBIČNO KVANTITATIVNI, A SOCl_2 SE KORISTI U VIŠKU (1,2-2,0 ekv.). MEĐUTIM, KAKO KISELINSKI HLORIDI IZUZETNO LAKO PODLEŽU HIDROLIZI DO SLOBODNIH KARBOKSILNIH KISELINA, IZOLOVANI PRINOSI KISELINSKOG HLORIDA MOGU BITI ZNATNO NIŽI. (U NEKIM SLUČAJEVIMA, KAO SPOREDNI PROIZVODI, POSTAJU I KISELINSKI ANHIDRIDI).



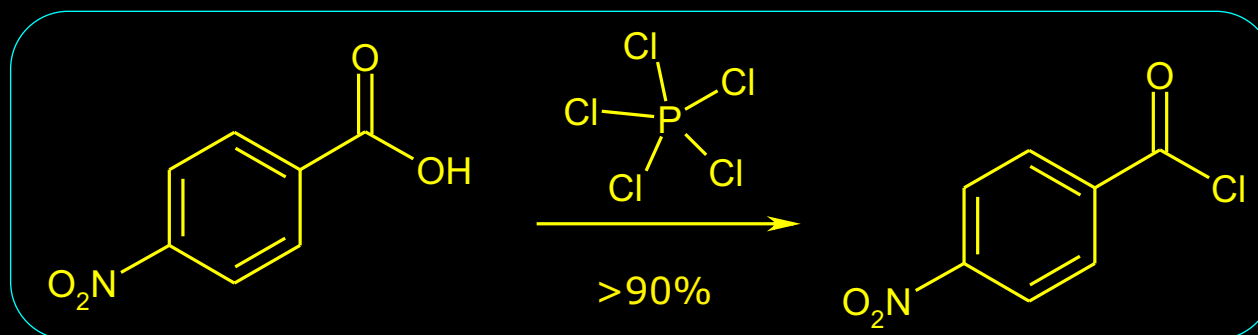
B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

1. KONVERZIJA KARBOKSILNIH KISELINA U KISELINSKE HLORIDE (nastavak).

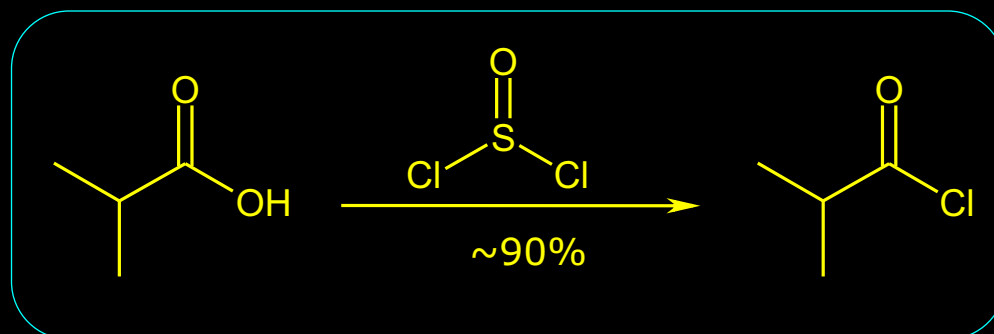
PRIMERI:



Organic Syntheses, Coll. Vol. 2, p.156 (1943).



Organic Syntheses, Coll. Vol. 1, p.394 (1941).

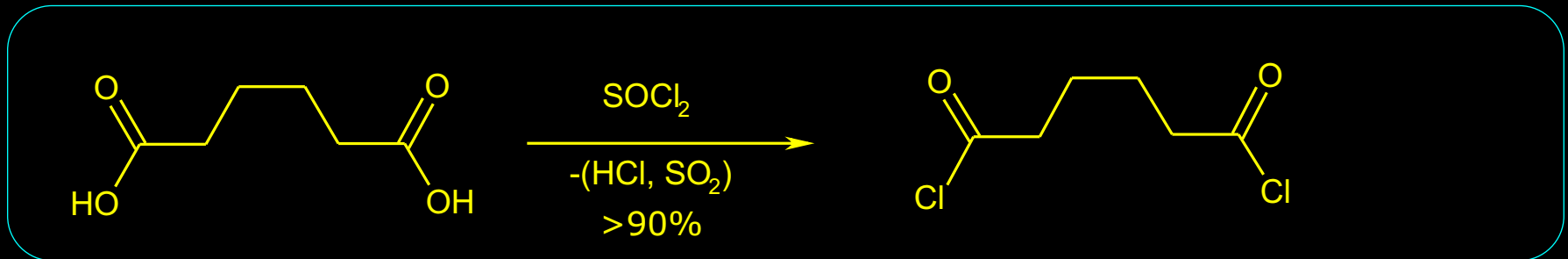


Organic Syntheses, Coll. Vol. 3, p.490 (1955).

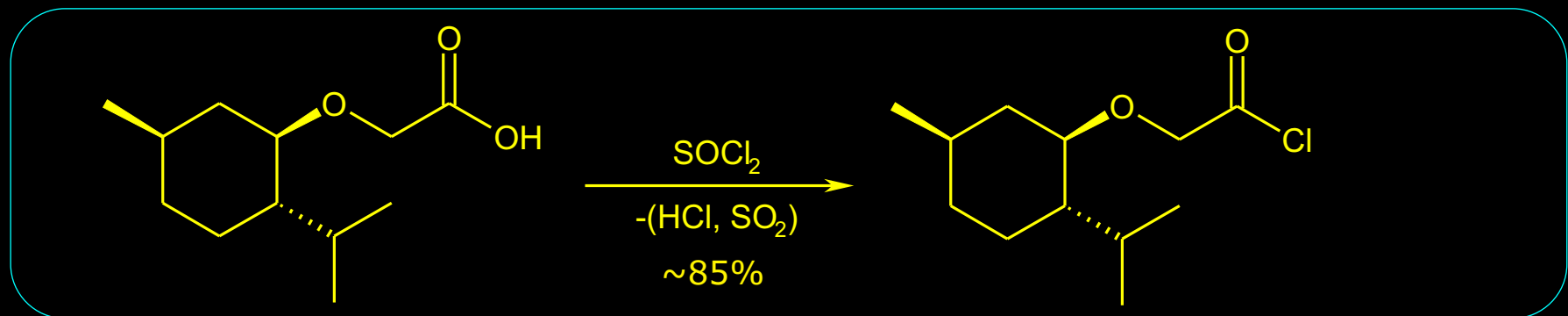
B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

1. KONVERZIJA KARBOKSILNIH KISELINA U KISELINSKE HLORIDE (nastavak).

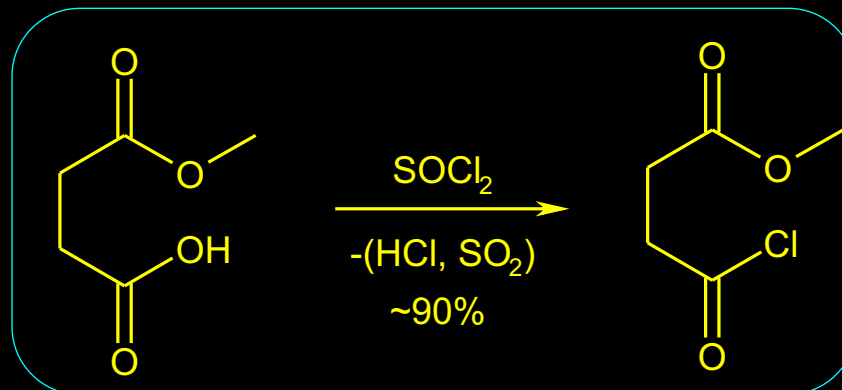
PRIMERI:



Organic Syntheses, Coll. Vol. 3, p.623 (1955).



Organic Syntheses, Coll. Vol. 3, p.547 (1955).

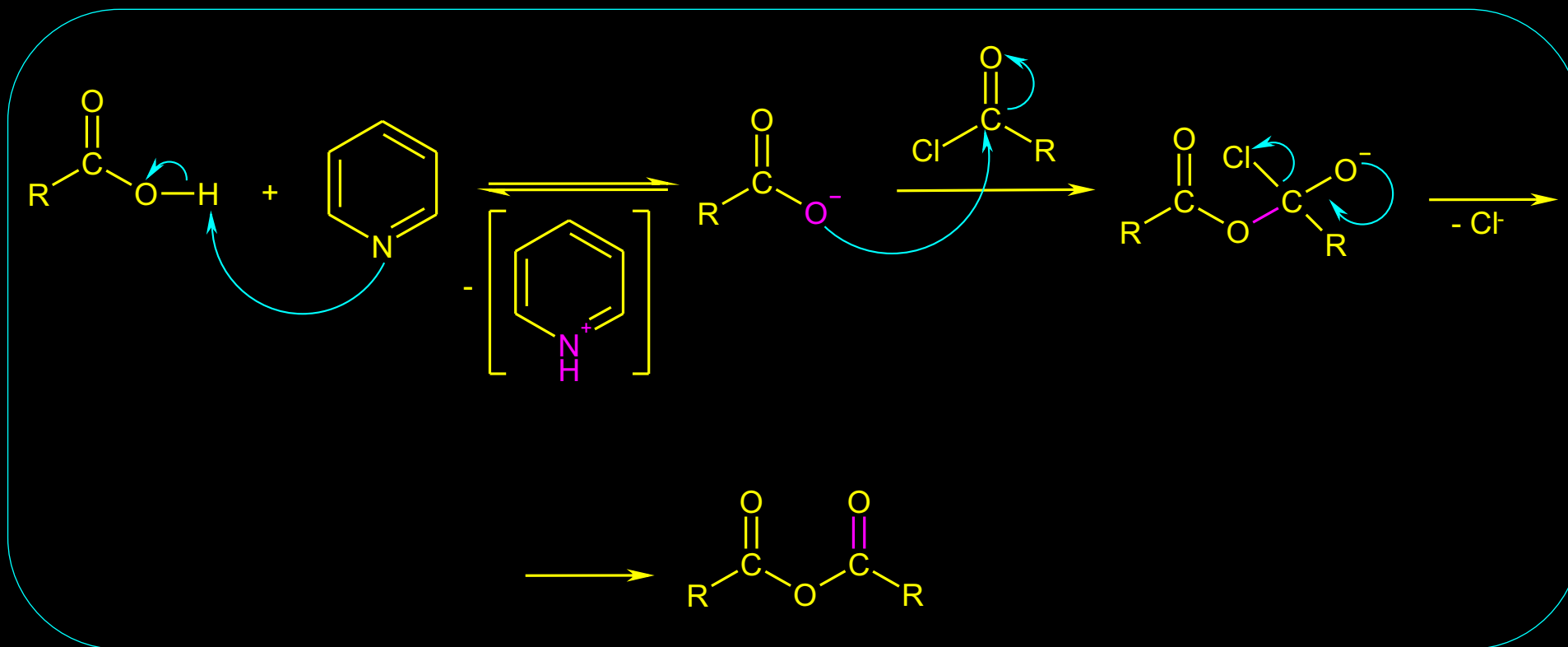


Organic Syntheses, Coll. Vol. 3, p.169 (1955).

B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

2. KONVERZIJA KARBOKSILNIH KISELINA U KISELINSKE ANHIDRIDE.

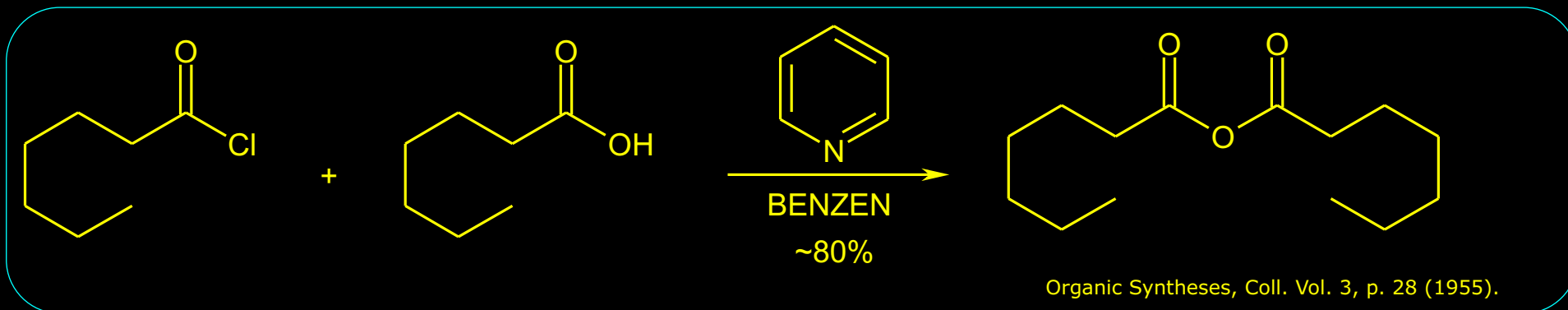
UOBIČAJENI LABORATORIJSKI POSTUPAK JE KONDENZACIJA JEDNOG MOLA KISELINSKOG HLORIDA I JEDNOG MOLA KARBOKSILNE KISELINE, U PRISUSTVU BLAGE, NE-NUKLEOFILNE BAZE. (VEOMA ČESTO SE KORISTI PIRIDIN). MEHANIZAM JE PRIKAZAN U SHEMI:



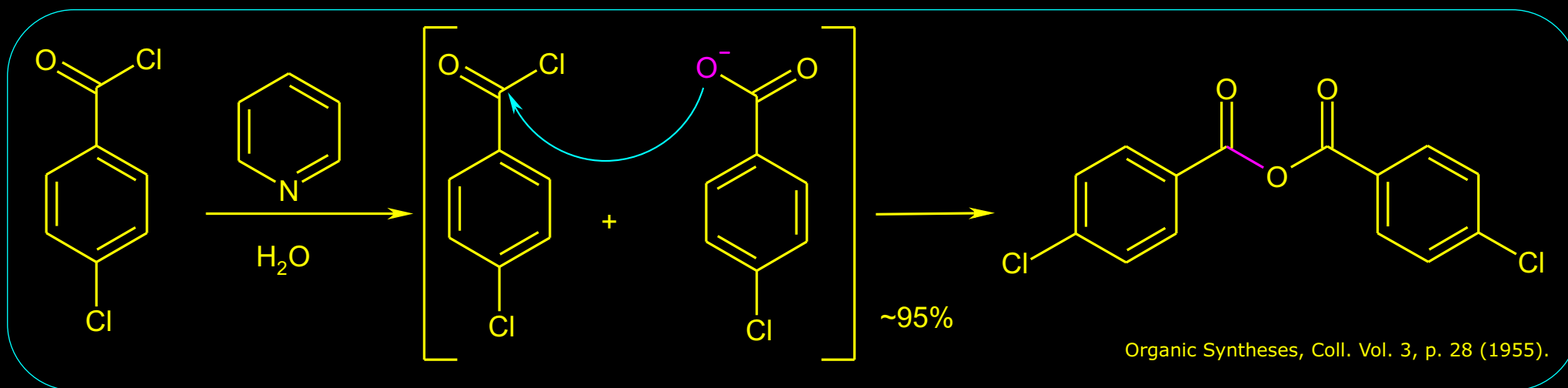
B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

2. KONVERZIJA KARBOKSILNIH KISELINA U KISELINSKE ANHIDRIDE (nastavak).

PRIMER:



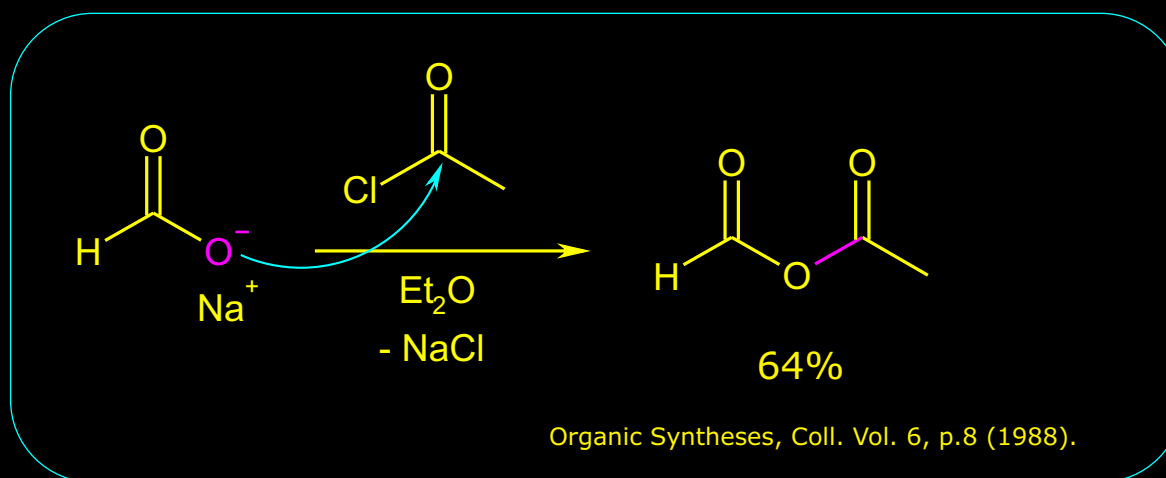
U NEKIM SLUČAJEVIMA, KARBOKSILNA KISELINA POSTAJE *in situ*, DELIMIČNOM HIDROLIZOM KISELINSKOG HLORIDA, U PRISUSTVU VODE I PIRIDINA. VIŠAK KISELINSKOG HLORIDA ZATIM REAGUJE SA KISELINOM I GRADI ANHIDRID. OVAKVE REAKCIJE SE ČESTO IZVODE SA AROMATIČNIM KISELINAMA, JER ODGOVARAJUĆI ANHIDRIDI RELATIVNO SPORO HIDROLIZUJU I MOGU SE IZOLOVATI U VISOKIM PRINOSIMA:



B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

2. KONVERZIJA KARBOKSILNIH KISELINA U KISELINSKE ANHIDRIDE (nastavak).

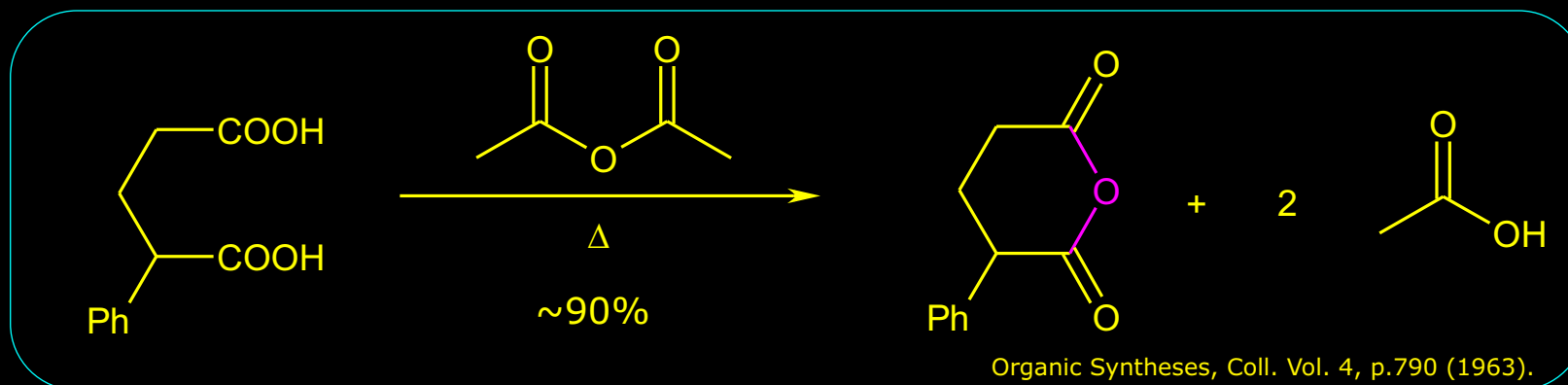
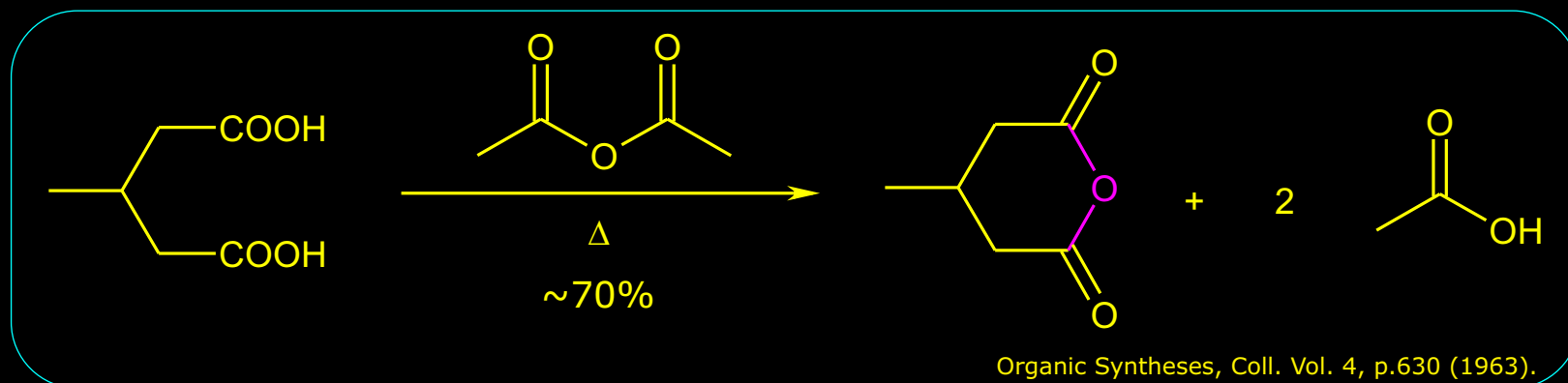
MEŠOVITI KISELINSKI ANHIDRID SE MOGU DOBITI NA RAZNE NAČINE, ALI SAMO MALI BROJ TAKVIH JEDINJENJA IMA PRAKTIČAN ZNAČAJ. MEĐUTIM, MEŠOVITI ANHIDRID MRAVLJE I SIRČETNE KISELINE SE KORISTI KAO SELEKTIVNI REAGENS ZA FORMILOVANJE, JER REAGUJE SAMO FORMIL GRUPA. (ANHIDRID MRAVLJE KISELINE NIJE TERMODINAMIČKI STABILAN I PRAKTIČNO NE POSTOJI).



B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

2. KONVERZIJA KARBOKSILNIH KISELINA U KISELINSKE ANHIDRIDE (nastavak).

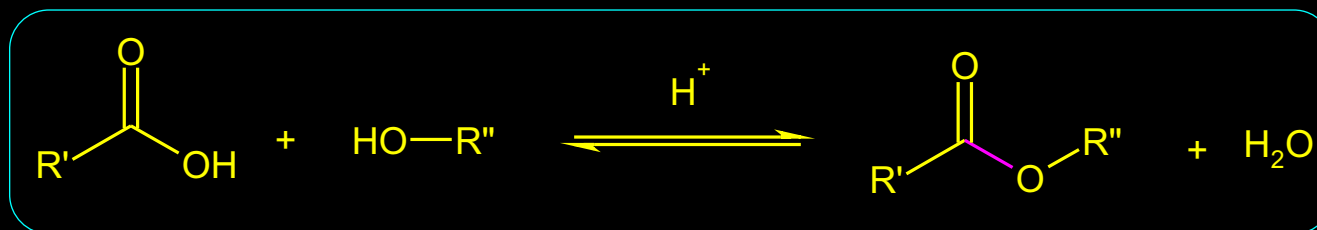
PETOČLANI I ŠESTOČLANI ANHIDRIDNI SE MOGU DOBITI I TERMALNOM DEHIDRATACIJOM, NA TEMPERATURAMA $> \sim 200^{\circ}\text{C}$, PRI ČEMU SE IZDVAJA VODA I DOLAZI DO CIKLIZACIJE. MEĐUTIM, PRINOSI SU NAJČEŠĆE NISKI, ZBOG ČEGA SE PRETEŽNO KORISTE REAGENSI KOJI VRŠE HEMIJSKU DEHIDRATACIJU. U PRIKAZANIM PRIMERIMA, REAGENS ZA DEHIDRATACIJU JE ACETANHIDRID, KOJI POD REAKCIONIM USLOVIMA VEZUJE VODU I PRELAZI U SIRČETNU KISELINU. (MEHANIZAM NIJE PRIKAZAN).



B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

3. DOBIJANJE ESTARA - DIREKTNA ESTERIFIKACIJA KARBOKSILNIH KISELINA

KARBOKSILNE KISELINE REAGUJU SA ALKOHOLIMA, U PRISUSTVU KISELIH KATALIZATORA, PRI ČEMU POSTAJU ESTRI. REAKCIJA JE REVERZIBILNA, A IZDVOJENA VODA MOŽE DA IZVRŠI HIDROLIZU ESTRA I POMERI REAKCIJU U LEVO.



KOD SVIH REVERZIBILNIH REAKCIJA, PRINOSI PROZVODA ZAVISE, PORED OSTALOG, I OD MOLSKOG ODNOSA DVA REAKTANTA. U SLUČAJU ESTERIFIKACIJE, UKOLIKO SU I KISELINA I ALKOHOL U MOLSKOM ODNOSU 1:1, PRINOSI ESTRA SU RETKO KVANTITATIVNI, ŠTO JE POSLEDICA DELIMIČNE HIDROLIZE POSTALOG ESTRA VODOM.

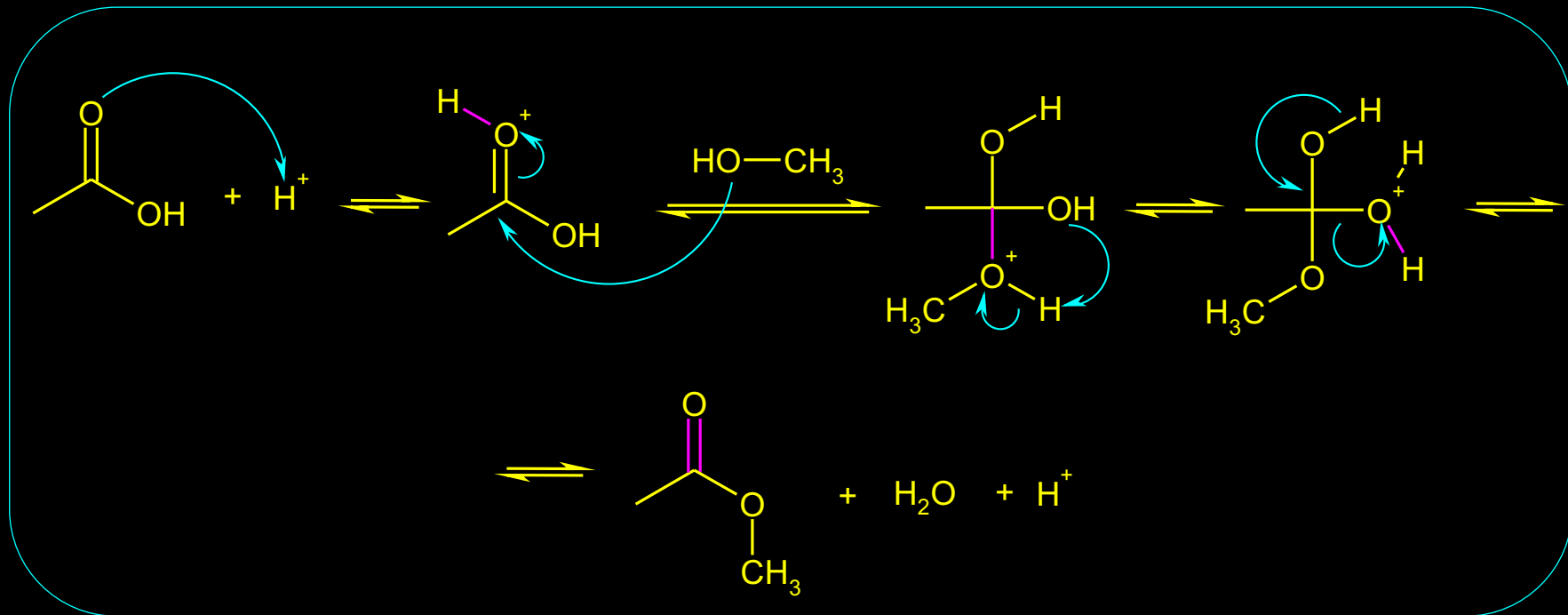
POSTOJI VIŠE NAČINA DA SE RAVNOTEŽA POMERI U ŽELJENOM PRAVCU.

1. KORIŠĆENJEM JEDNOG REAKTANTA U VELIKOM VIŠKU (OBIČNO ONOG KOJI JE PRISTUPAČNIJI) ili
2. UDALJAVANJEM VODE IZ REAKCIONE SMESE (HEMIJSKIM VEZIVANJEM ILI AZEOTROPNOM DESTILACIJOM).
3. PRVO KONVERZIJA KISELINE U KISELINSKI HLORID, A ZATIM REAKCIJA SA ALKOHOLOM. OVE REAKCIJE SU IREVERZIBILNE: NE POSTAJE VODA VEĆ SE SAMO IZDVAJA HCl. PRINOSI SU OBIČNO PRIBLIŽNO KVANTITATIVNI I PRI MOLSKOM ODNOSU DVA REAKTANTA 1:1.

B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

3. DOBIJANJE ESTARA - DIREKTNA ESTERIFIKACIJA KARBOKSILNIH KISELINA

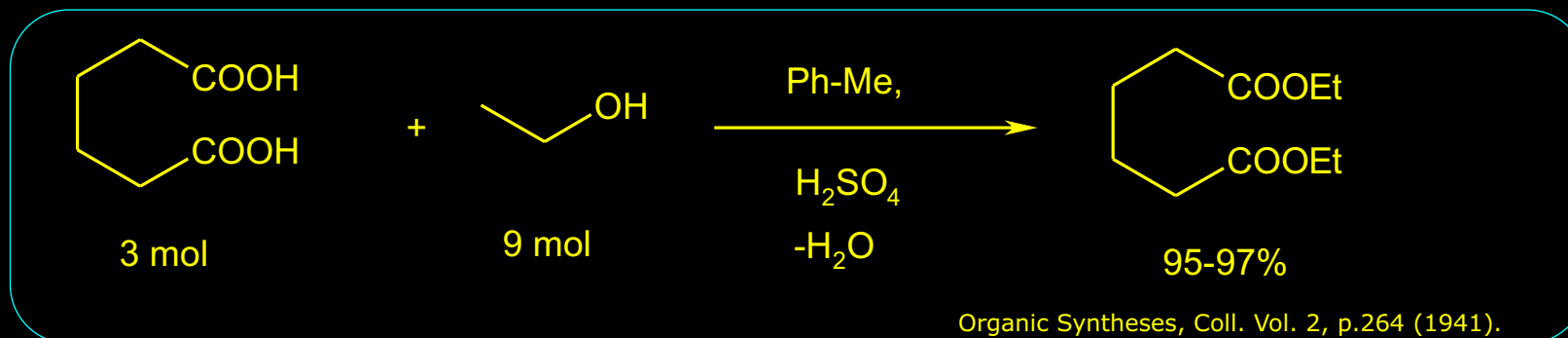
MEHANIZAM KISELO-KATALIZOVANE ESTERIFIKACIJE I HIDROLIZE ESTARA PRIKAZAN NA PRIMERU REAKCIJE ETANSKE (SIRĆETNE) K. I METANOLA.



B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

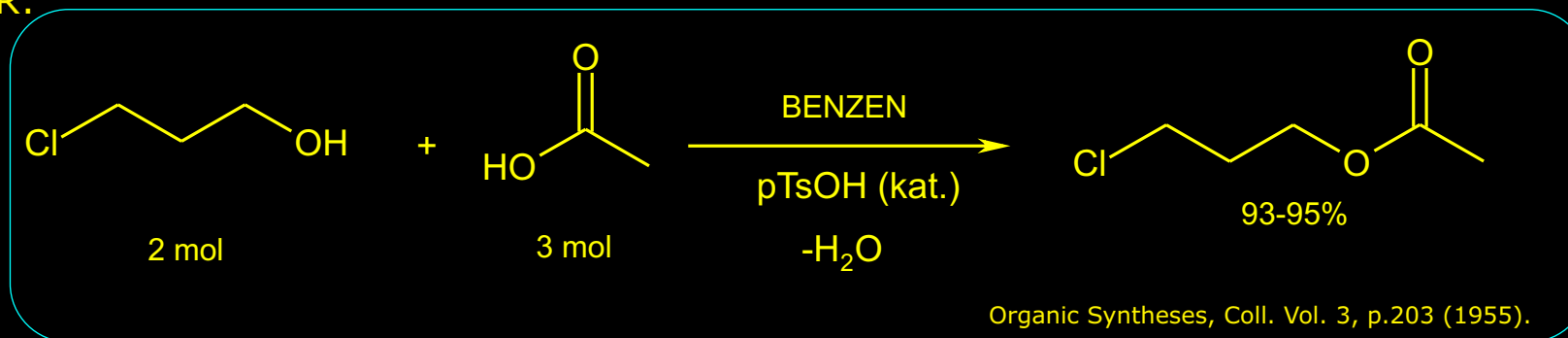
3. DOBIJANJE ESTARA - DIREKTNA ESTERIFIKACIJA KARBOKSILNIH KISELINA

PRIMER:



PRIMEDBA: VODA SE UDALJAVA AZEOTROPNO KAO TERNERNA SMESA PhMe/EtOH/H₂O I TAKO POMERA RAVNOTEŽA U PRAVCU POSTAJANJA ESTRA. NA OVAJ NAČIN MOGU SE DOBITI I DRUGI DIETIL ESTRI DI-KISELINA.

PRIMER:

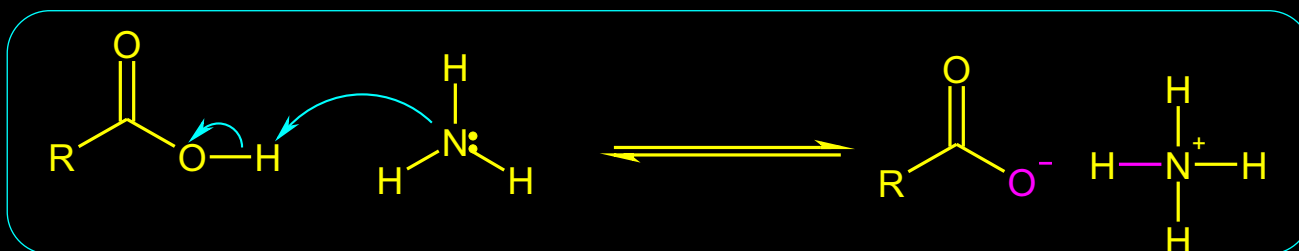


PRIMEDBA: VODA SE UDALJAVA AZEOTROPNO KAO BINARNA SMESA PhH/H₂O I TAKO POMERA RAVNOTEŽA U PRAVCU POSTAJANJA ESTRA.

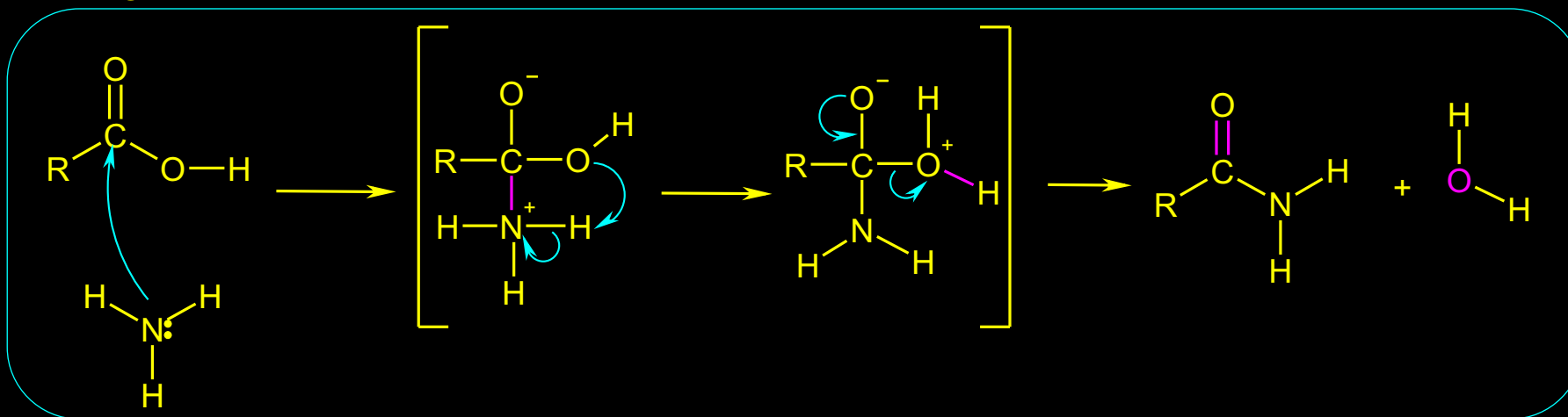
B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

4. DOBIJANJE KARBOKSAMIDA ZAGREVANJEM KARBOKSILNIH KISELINA I AMONIJAKA, PRIMARNIH ILI SEKUNDARNIH AMINA.

KARBOKSILNE KISELINE GRADE SOLI SA SVIM BAZNIM JEDINJENJIMA, UKLJUČIJUĆI AMONIYAK I AMINE. SOLI AMINA I KARBOKSILNIH KISELINA SU SOLI SLABE BAZE I SLABE KISELINE KOJE STOGA SPONTANO I REVERZIBILNO HIDROLIZUJU:



PRI ZAGREVANJU (150-250°C), IZDVAJA SE VODA I POSTAJE KARBOKSAMID. POD REAKCIONIM USLOVIMA, REAKCIJA JE PRAKTIČNO IREVERZIBILNA. MEHANIZAM SE UOBIČAJENO FORMULIŠE KAO ŠTO JE PRIKAZANO:



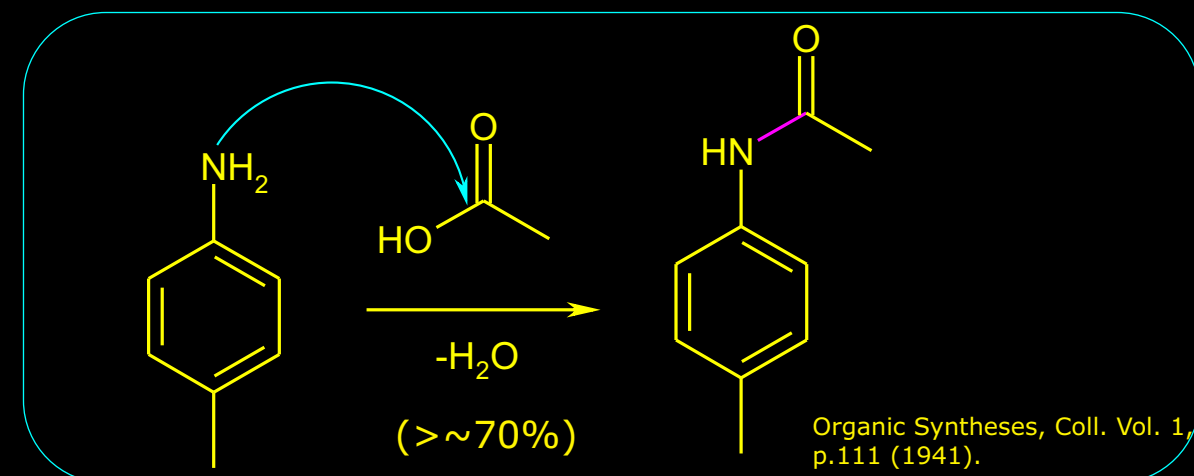
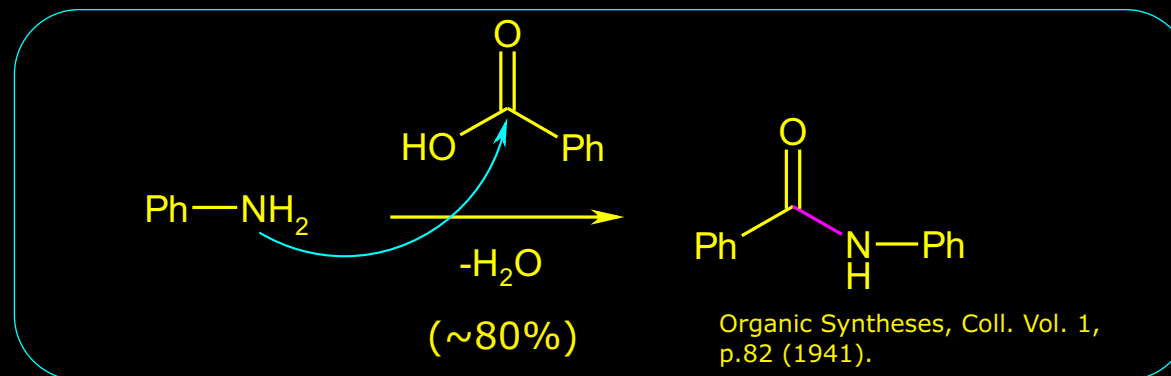
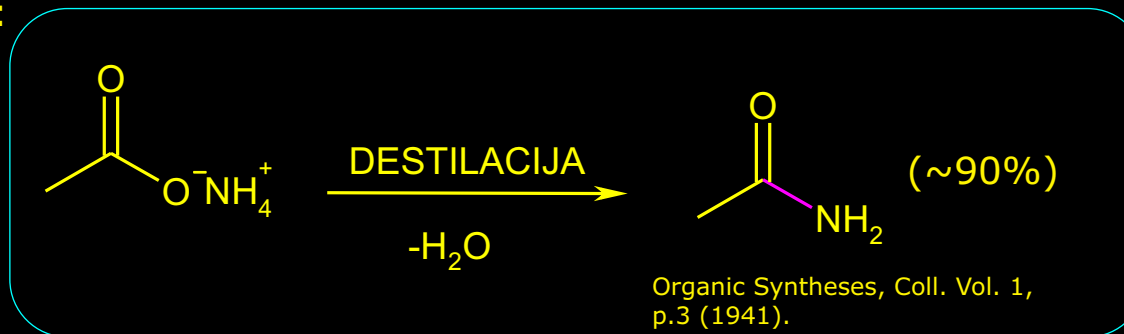
NA OVAJ NAČIN REAGUJU, PORED AMINIJAKA I PRIMARNI I SEKUNDARNI AMINI. TERCIJERNI NE REAGUJU JER NE SADRŽE N-H VEZU

B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINAB .

4. DOBIJANJE KARBOKSAMIDA ZAGREVANJEM KARBOKSILNIH KISELINA I AMONIJAKA, PRIMARNIH ILI SEKUNDARNIH AMINA.

PRIMERI:

KLASIČNA METODA DOBIJANJA PRIMARNIH, SEKUNDARNIH I TERCIJERNIH AMINA JESTE ZAGREVANJE AMONIJUMOVIIH SOLI KARBOKSILNIH KISELELINA. NA TEMPERATURAMA 100-200°C, DOLAZI DO TERMALNE DEHIDRATACIJE I POSTAJU KARBOKSAMIDI. IAKO SU U MNOGIM SLUČAJEVIMA PRINOSI DOBRI, ZBOG ENERGIČNIH USLOVA, OVAJ POSTUPAK NIJE KOMPETIBILAN SA OSETLJIVIM FUNKCIONALNIM GRUPAMA.

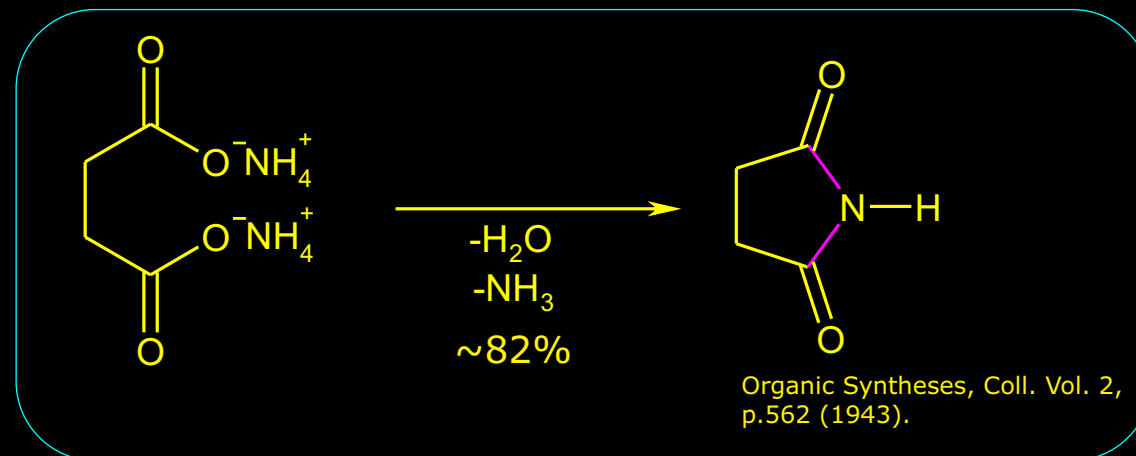


B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

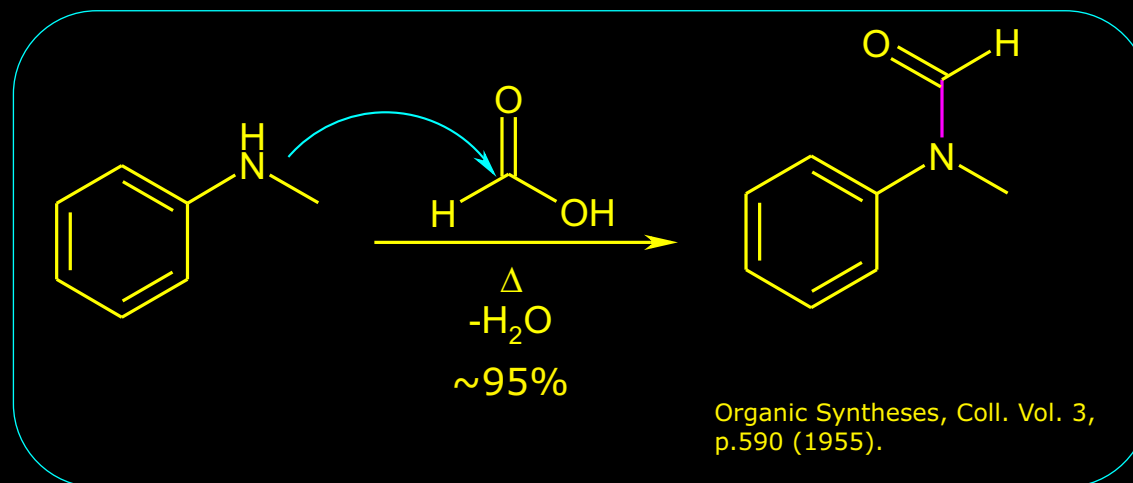
4. DOBIJANJE KARBOKSAMIDA ZAGREVANJEM KARBOKSILNIH KISELINA I AMONIJAKA, PRIMARNIH ILI SEKUNDARNIH AMINA.

PRIMERI:

ZAGREVANJEM AMONIJUMOVIH SOLI DI-KISELINA (BUTAN-DIKISELINA I PENTAN-DIKISELINA), POSTAJU PETOČLANI ODN. ŠESTOČLANI CIKLIČNI IMIDI.



FORMAMIDI POSTAJU RELATIVNO LAKO, ZAGREVANJEM MRAVLJE K. SA PRIMARNIM ILI SEKUNDARNIM AMINIMA. MRAVLJA K. DALEKO JE REAKTIVNIJA OD DRUGIH KARBOKSILNIH KISELINA.

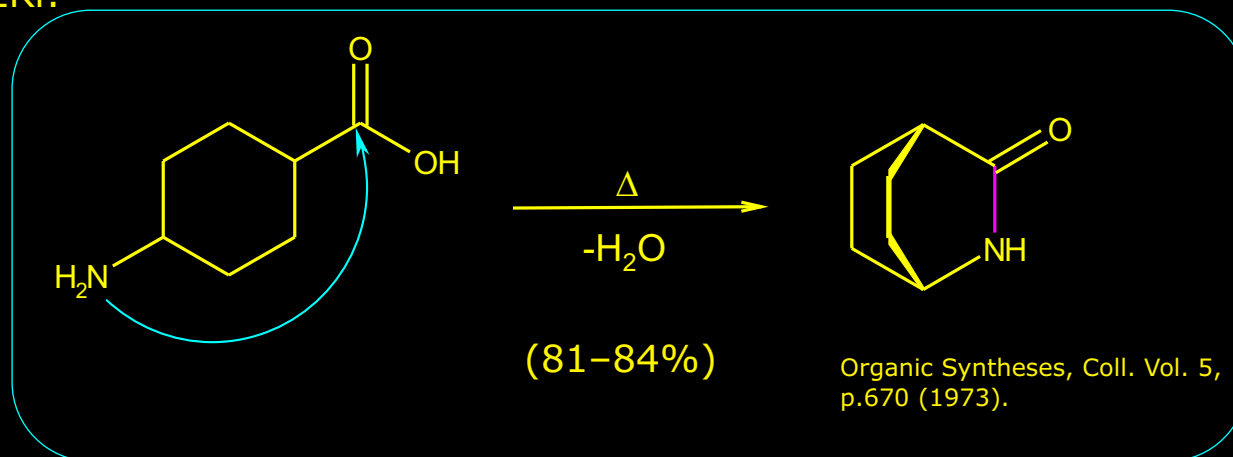


B NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

4. DOBIJANJE KARBOKSAMIDA ZAGREVANJEM KARBOKSILNIH KISELINA I AMONIJAKA, PRIMARNIH ILI SEKUNDARNIH AMINA.

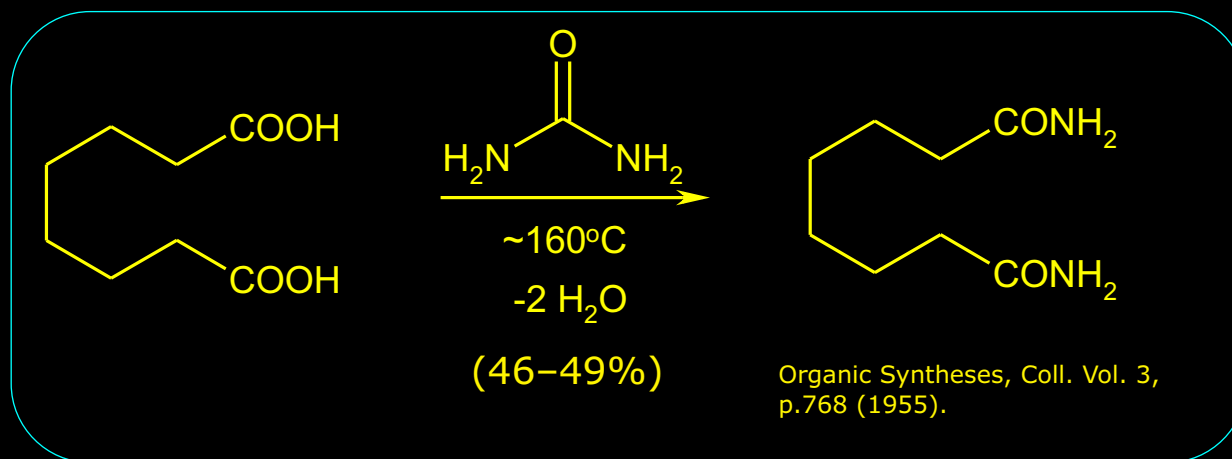
ZAGREVANJEM AMINO-KISELINA, UKOLIKO NJIHOVA STRUKTURA TO DOZVOLJAVA, POSTAJU LAKTAMI. REAKCIJA JE ANALOGNA POSTAJANJU KARBOKSAMIDA.

PRIMERI:



SAMO INFORMATIVNO !

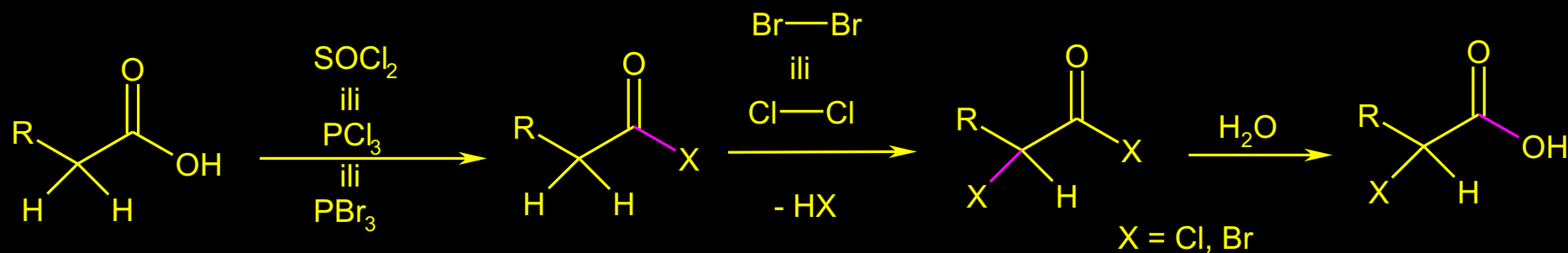
KARBOKSAMIDI, POSEBNO PRIMARNI, MOGU POSTATI I ZAGREVANJEM SLOBODNIH KARBOKSILNIH KISELINA SA UREOM. OVA METODA ŠIROKO SE KORISTI ZA DOBIJANE RAZLIČITIH, PRIMARNIH KARBOKSAMIDA.



B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

5. HELL-VOLHARD-ZELINSKII-eva REAKCIJA - DOBIJANJE 2-HALO-KARBOKSILNIH KISELINA

REAKCIJA SE ŠIROKO KORISTI ZA FUNKCIONALIZACIJU RAZLIČITIH KARBOKSILNIH KISELINA, KOJE SADRŽE BAR JEDAN H ATOM SUSEDAN KARBOKSILNOJ GRUPI. NA OVAJ NAČIN MOGU SE DOBITI 2-HLOR ILI 2-BROM KARBOKSILNE KISELINE. REAKCIJA SE ODVIJA PREKO KISELINSKOG HALOGENIDA KAO INTERMEDIJERA, U PRISUSTVU ELEMENTARNOG BROMA ILI HLORA.

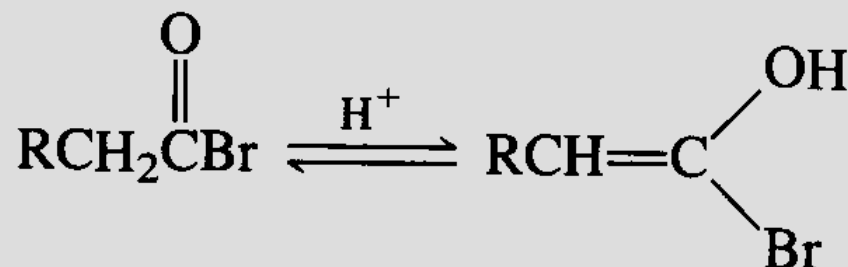
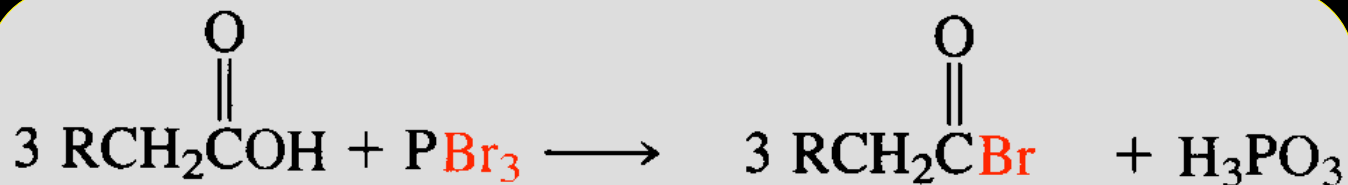


B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

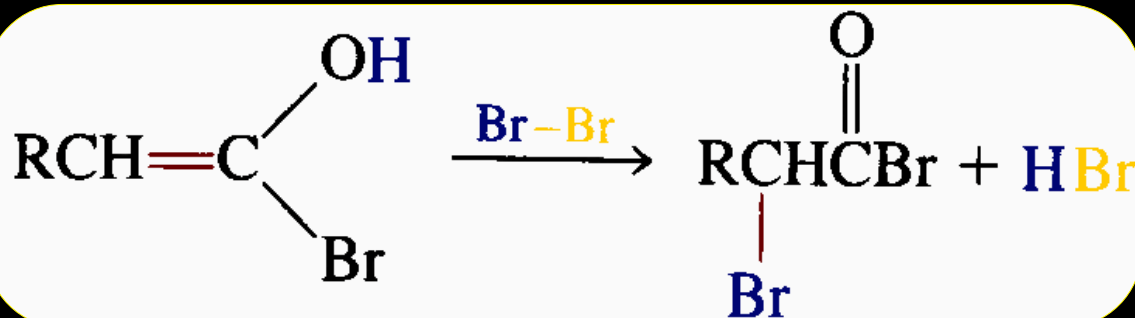
5. HELL-VOLHARD-ZELINSKII-eva REAKCIJA - DOBIJANJE 2-HALO-KARBOKSILNIH KISELINA

MEHANIZAM REAKCIJE SE UOBIČAJENO FORMULIŠE KAO ŠTO JE PRIKAZANO:

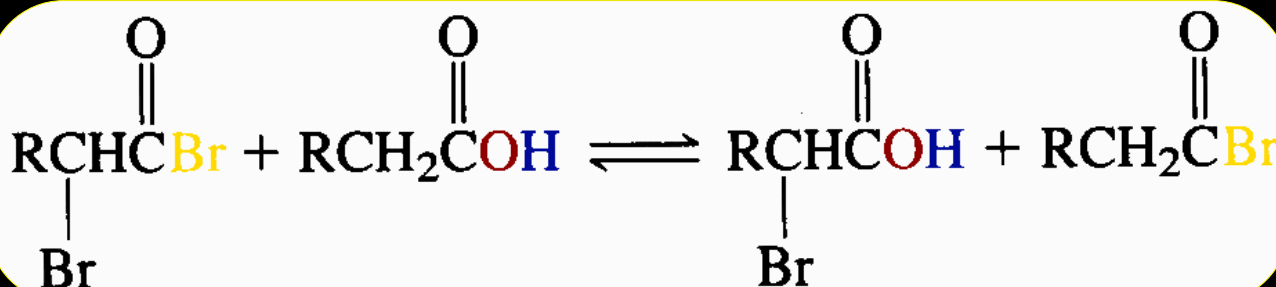
FAZA 1



FAZA 2



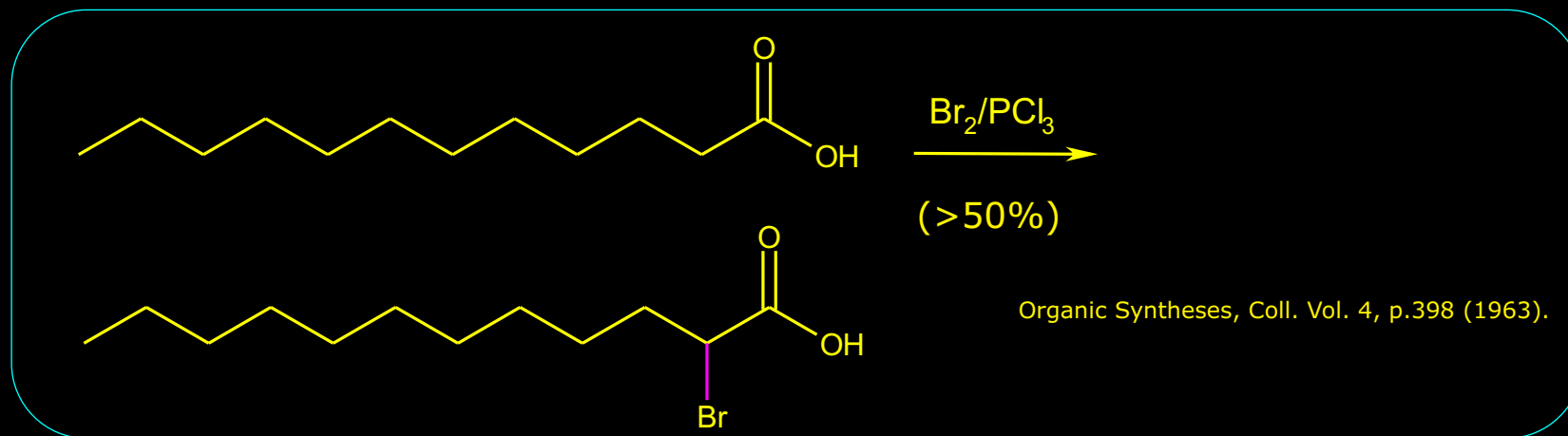
FAZA 3



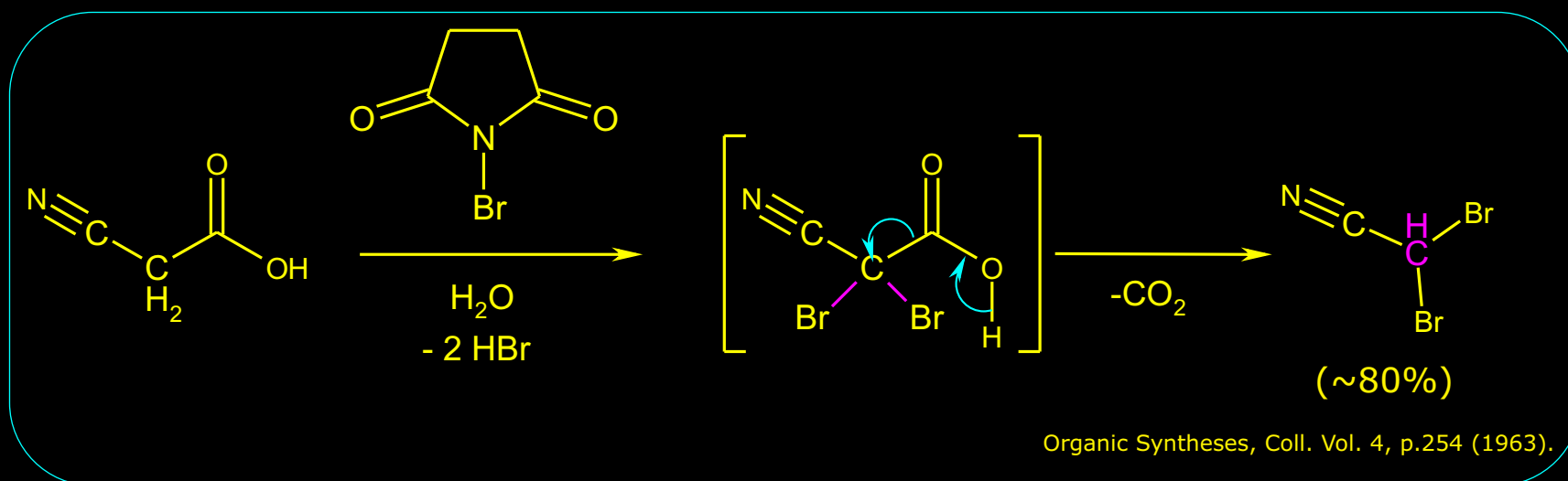
B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

5. HELL-VOLHARD-ZELINSKII-eva REAKCIJA - DOBIJANJE 2-HALO-KARBOKSILNIH KISELINA

PRIMERI:



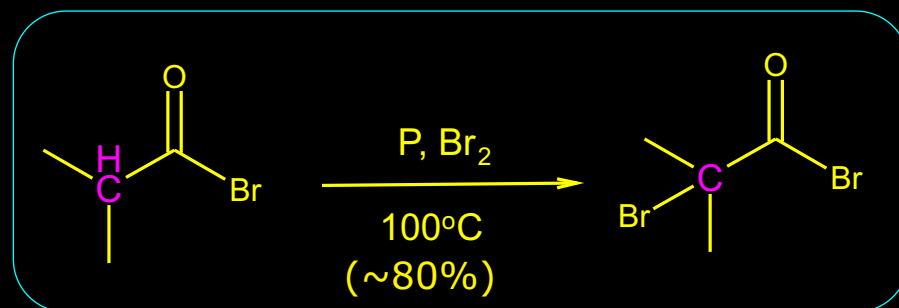
KOD REAKTIVNIH REAKTANATA, KAO ŠTO JE CIJAN-SIRČETNA KISELINA, DOVOLJNO JE PRIMENITI NBS, PRI ČEMU DOLAZI DO DVOSTRUKOG BROMOVANJA A ZATIM I DO SPONTANE DEKARBOKSILACIJE.



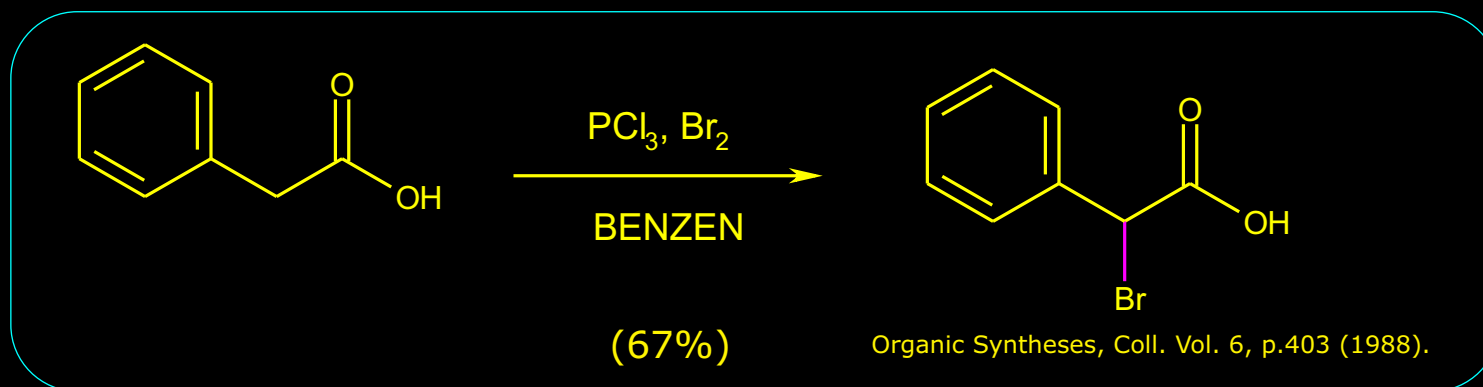
B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

5. HELL-VOLHARD-ZELINSKII-eva REAKCIJA - DOBIJANJE 2-HALO-KARBOKSILNIH KISELINA

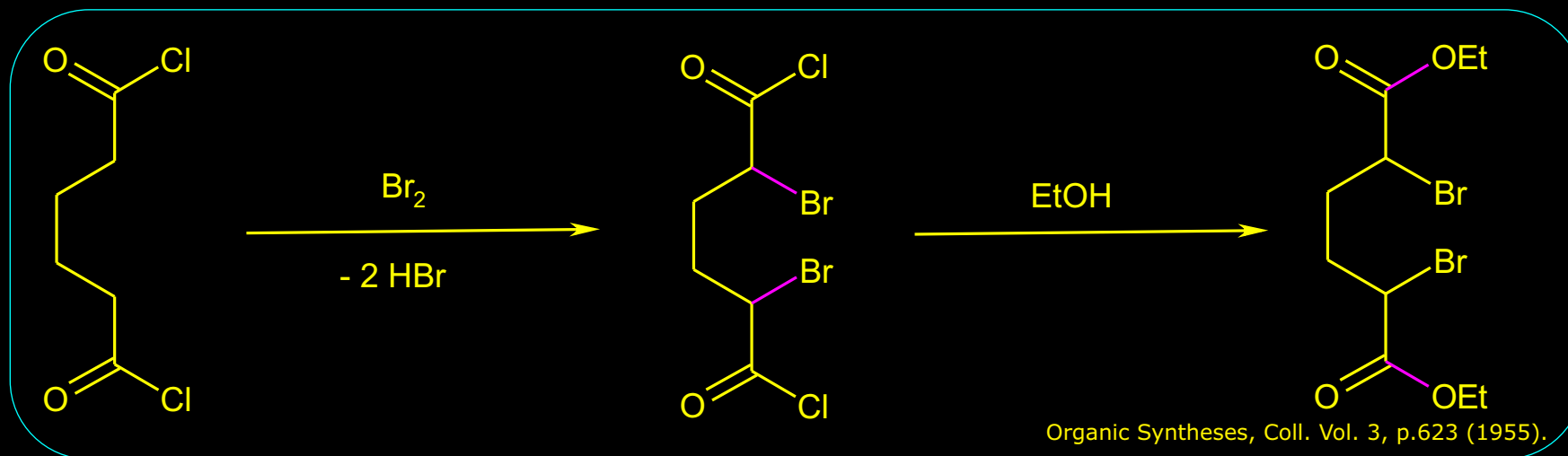
PRIMERI:



Organic Syntheses, Coll. Vol. 4, p.348 (1963).



Organic Syntheses, Coll. Vol. 6, p.403 (1988).



Organic Syntheses, Coll. Vol. 3, p.623 (1955).

B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

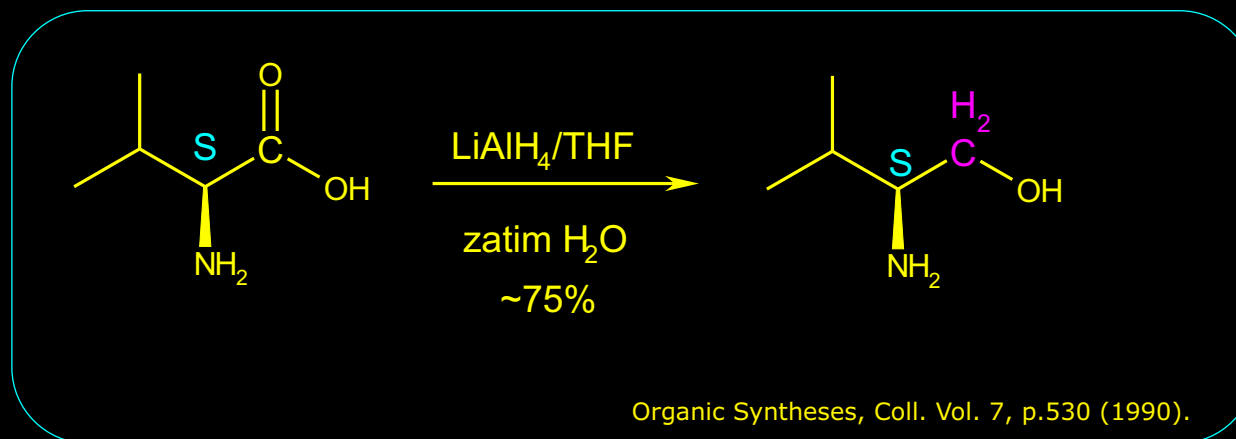
6. DIREKTNA REDUKCIJA DO PRIMARNIH ALKOHOLA.

KARBOKSILNE KISELINE SE MOGU DIREKTNO REDUKOVATI DO PRIMARNIH ALKOHOLA, KORIŠĆENJEM JAKIH REDUKCIONIH SREDSTAVA, KAO ŠTO SU LiAlH_4 ILI KOMPLEKSI BORANA (BH_3). OPŠTI MEHANIZAM JE PRIKAZAN U OKVIRU REDOKS REAKCIA (HEMIJA OKSIDACIJE I REDUKCIJE ALKOHOLA I JEDINJENJA SA KARBONILNOM GRUPOM) I UKLJUČUJE SUKCESIVNU ADICIJU DVA ATOMA VODONIKA U OBLIKU HIDRIDA (H^-).

UKOLIKO JE UGLJENIK SUSEDAN KARBONILNOJ GRUPI HIRALAN, UOBIČAJENO NE DOLAZI DO RACEMIZACIJE (TJ. HIRALNI CENTAR ZADRŽAVA SVOJU APSOLUTNU KONFIGURACIJU).

REAKCIJA JE ILUSTROVANA NA PRIMERIMA REDUKCIJE HIRALNIH α -AMINO-KISELINA, PRI ČEMU POSTAJU HIRALNI AMINO-ALKOHOLI.

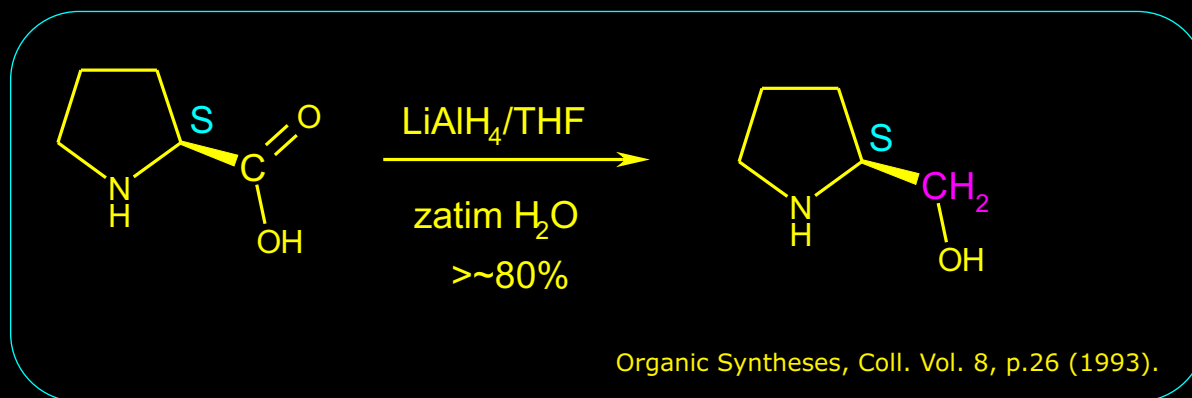
PRIMER:



B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

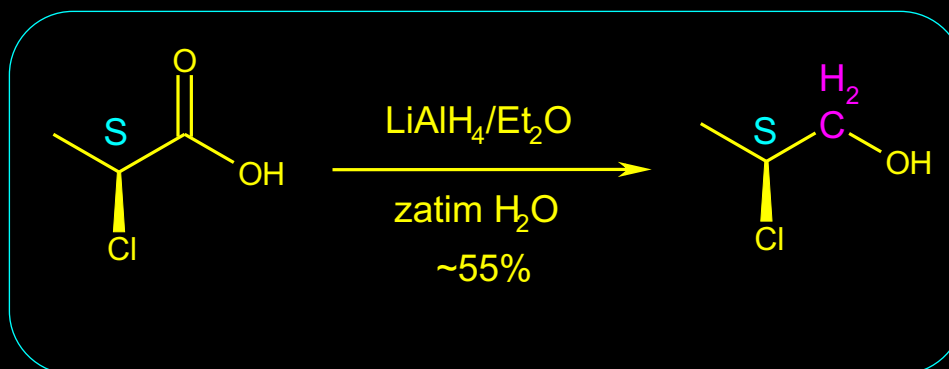
6. DIREKTNA REDUKCIJA DO PRIMARNIH ALKOHOLA (nastavak).

PRIMER:



REDUKCIJE HIRALNIH α -HLOR-KISELINA POMOĆU LiAlH_4 TAKOĐE SE ODVIJAJU HEMO-SELEKTIVNO I ENANTIO-SELEKTIVNO PRI ČEMU POSTAJU 2-HLOR ALKOHOLI (VICINALNI HLOR-HIDRINI), U UMERENIM PRINOSIMA. VEZA C-Cl SE NE REDUKUJE NITI DOLAZI DO PROMENE KONFIGURACIJE.

PRIMER:

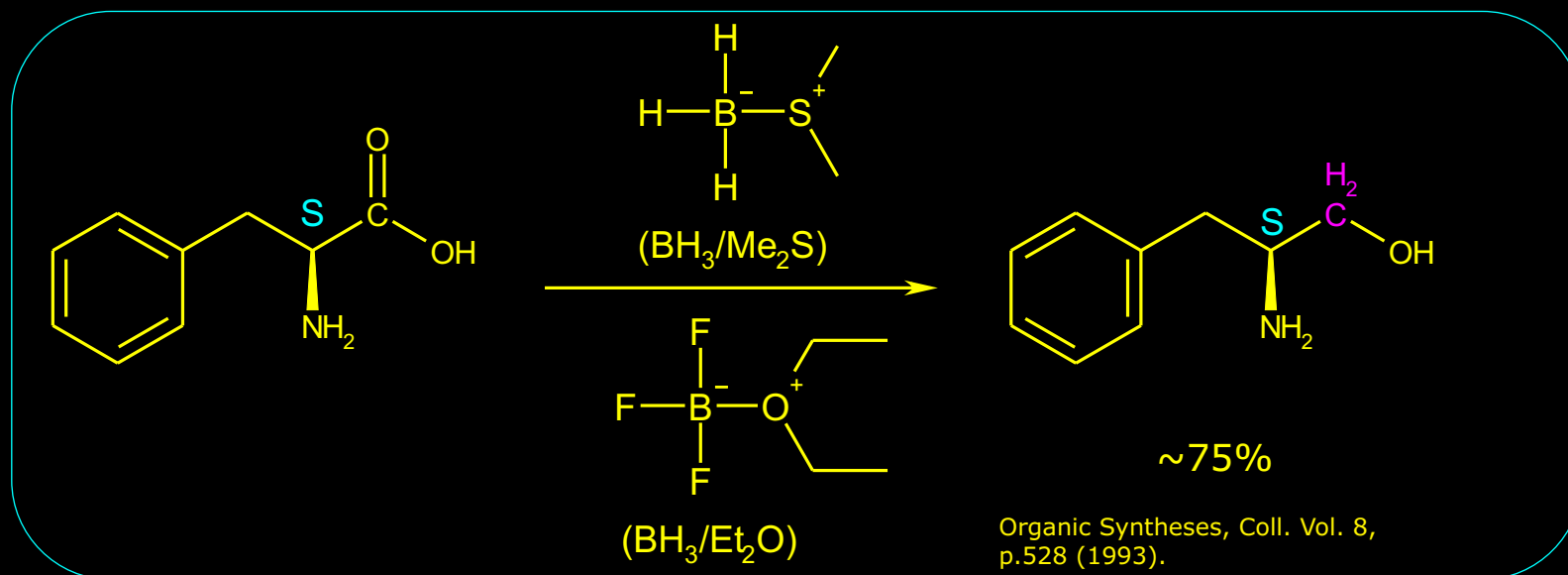


B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

6. DIREKTNA REDUKCIJA DO PRIMARNIH ALKOHOLA (nastavak).

REDUKCIJE KARBOKSILNIH GRUPA TAKOĐE SE MOGU VRŠITI I POD KISELIM USLOVIMA, KORIŠĆENJEM KOMPLEKSA KOJI SADRŽE BH_3 . I POD TIM USLOVIMA, TAKOĐE POSTAJU DOBRI PRINOSI α -AMINO ALKOHOLA, UZ RETENCIJU KONFIGURACIJE NA HIRALNOM CENTRU.

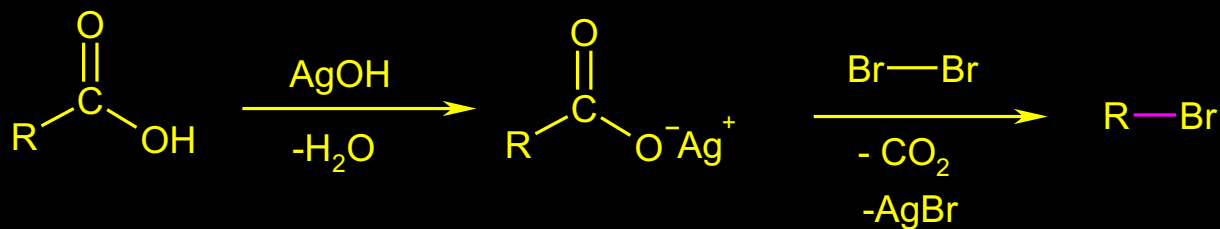
PRIMER:



B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

7. DOBIJANJE HALOGEN-ALKANA DEKARBOKSILACIJOM SOLI KARBOKSILNIH KISELINA - HUNSDIECKER-OVA REAKCIJA

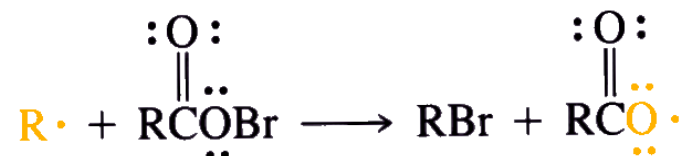
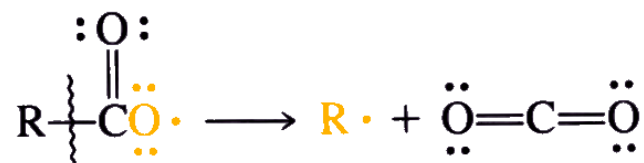
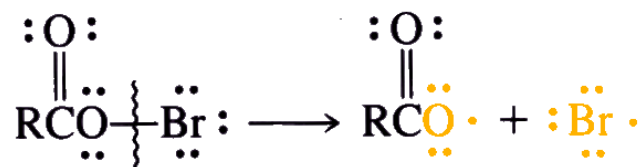
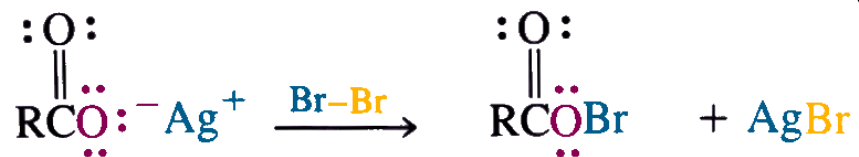
KARBOKSILNE KISELINE REAGUJU SA SREBRO OKSIDOM odn. HIDROKSIDOM (Ag_2O odn. AgOH), ACIDO-BAZNOU REAKCIJOM I DOBIJAJU SE SOLI SREBRA. KADA SE OVAKE SOLI TRETIRAJU ELEMENTARNIM BROMOM, DOLAZI DO DEKARBOKSILACIJE I POSTAJU BROM-ALKANI SA JEDNIM C-ATOMOM MANJE. REAKCIJA JE OPŠTEG KARAKTERA.



B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

7. DOBIJANJE HALOGEN-ALKANA DEKARBOKSILACIJOM SOLI KARBOKSILNIH KISELINA - HUNSDIECKER-OVA REAKCIJA

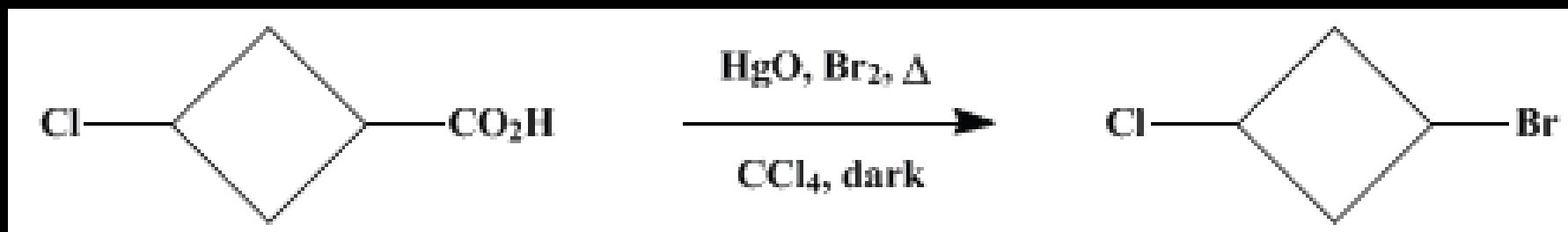
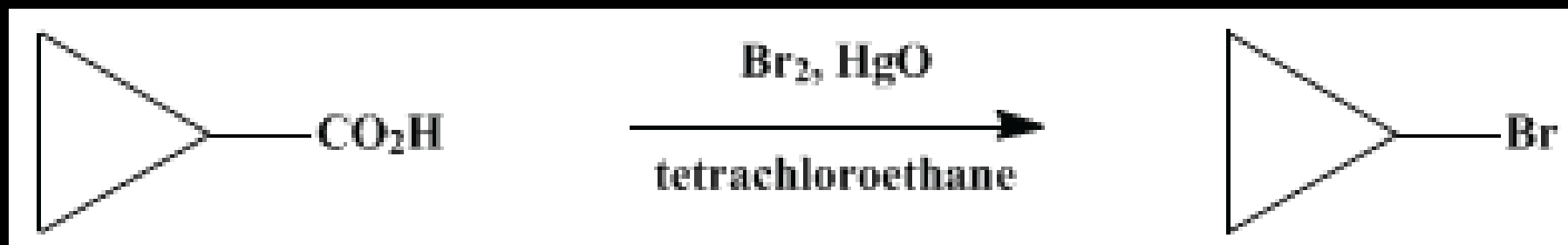
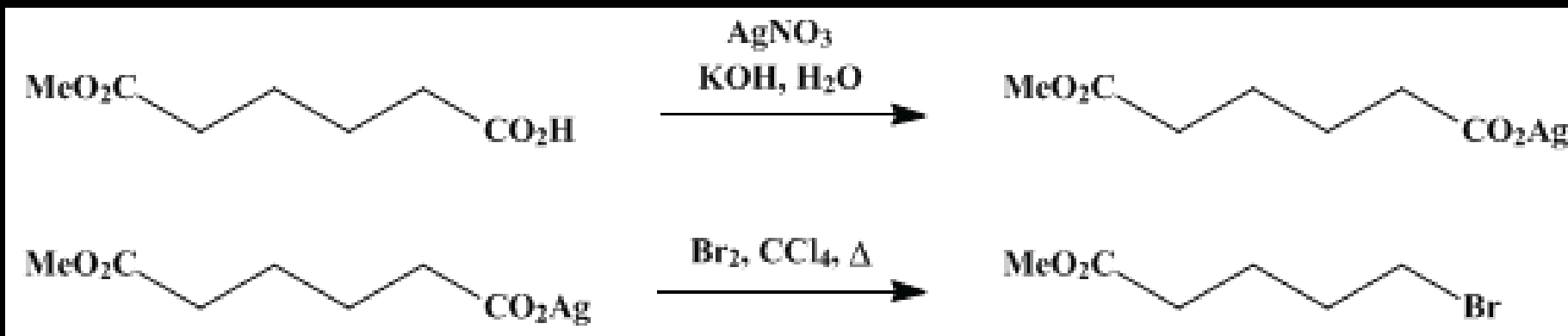
MEHANIZAM SE UOBIČAJENO
FORMULIŠE KAO ŠTO JE PRIKAZANO



B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

7. DOBIJANJE HALOGEN-ALKANA DEKARBOKSILACIJOM SOLI KARBOKSILNIH KISELINA - HUNSDIECKER-OVA REAKCIJA

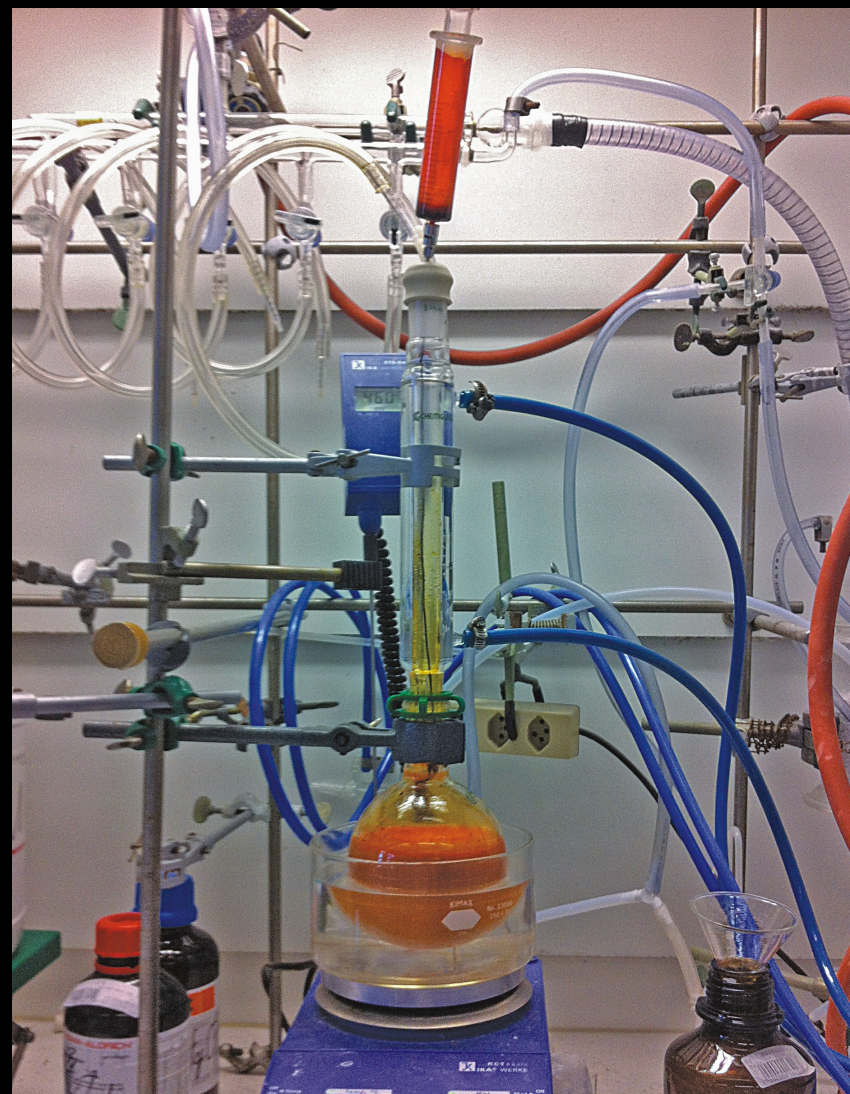
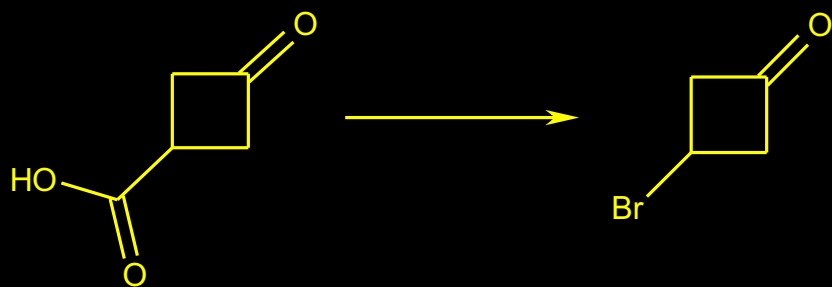
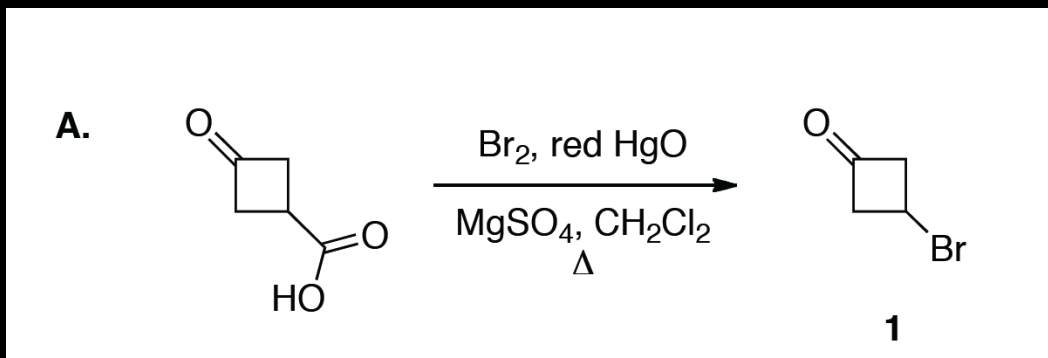
PRIMERI:



B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

7. DOBIJANJE halogen-alkana dekarboksilacijom soli karboksilnih kiselina - hunsdiecker-ova reakcija

PRIMER:



B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE KARBOKSILNIH KISELINA

7. DOBIJANJE halogen-alkana dekarboksilacijom soli karboksilnih kiselina - Hunsdiecker-ova reakcija

PRIMER:

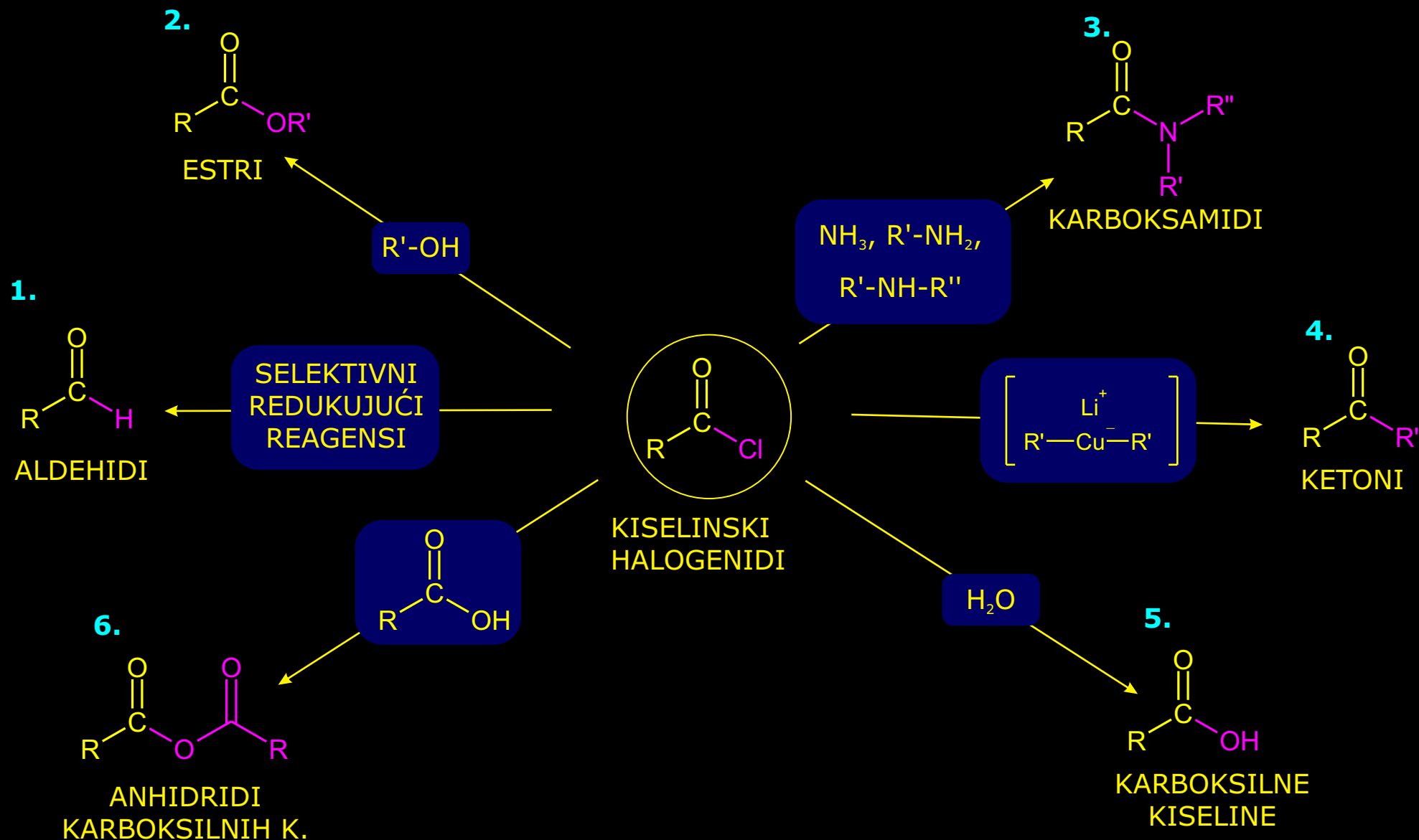


M. D. Ivanović, IV 2015.



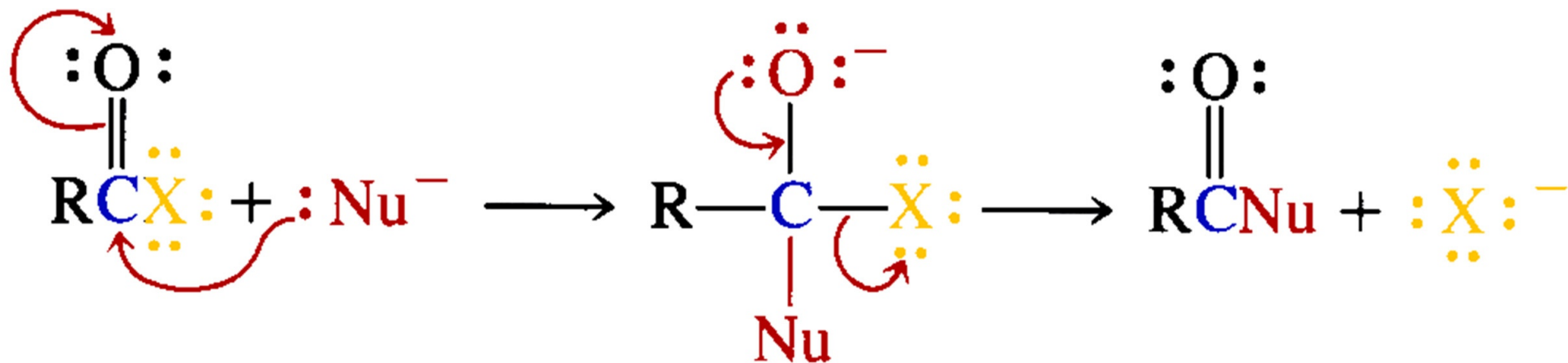
B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE HALOGENIDA KARBOKSILNIH KISELINA

SHEMA PRIKAZUJE REAKCIJE ZAMENE HALOGENA (NAJČEŠĆE HLORIDA): VODONIKOM, ALKOHOLIMA, AMINIMA, UGLJENIKOM, VODOM I KARBOKSILNOM GRUPOM.



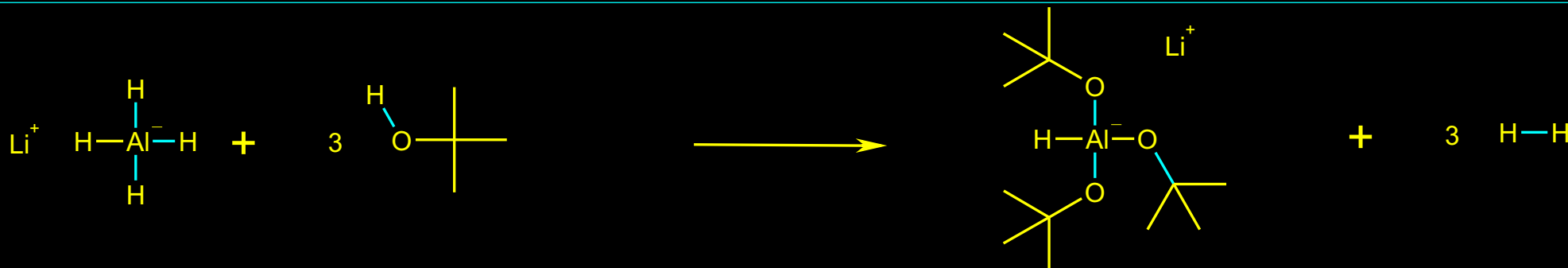
B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE HALOGENIDA KARBOKSILNIH KISELINA

OPŠTI MEHANIZAM REAKCIJE SUPSTITUCIJE HALOGENA U KISELINSKIM HALOGENIDIMA RAZLIČITIM NUKLEOFILIMA (Nu^-)

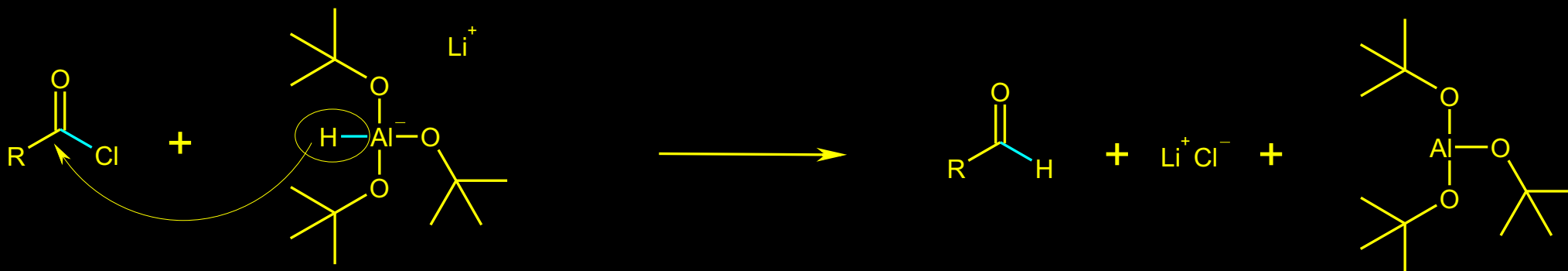


B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE HALOGENIDA KARBOKSILNIH KISELINA

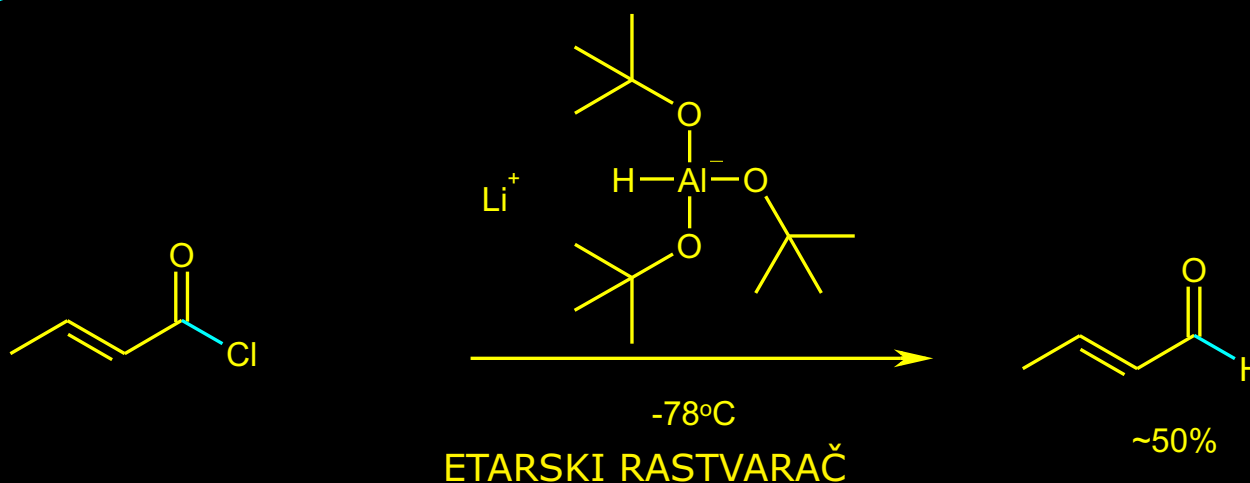
1. SELEKTIVNE REDUKCIJE KISELINSKIH HALOGENIDA DO ALDEHIDA DOBIJANJE SELEKTIVNOG REDUCENSA



OPŠTA REAKCIJA



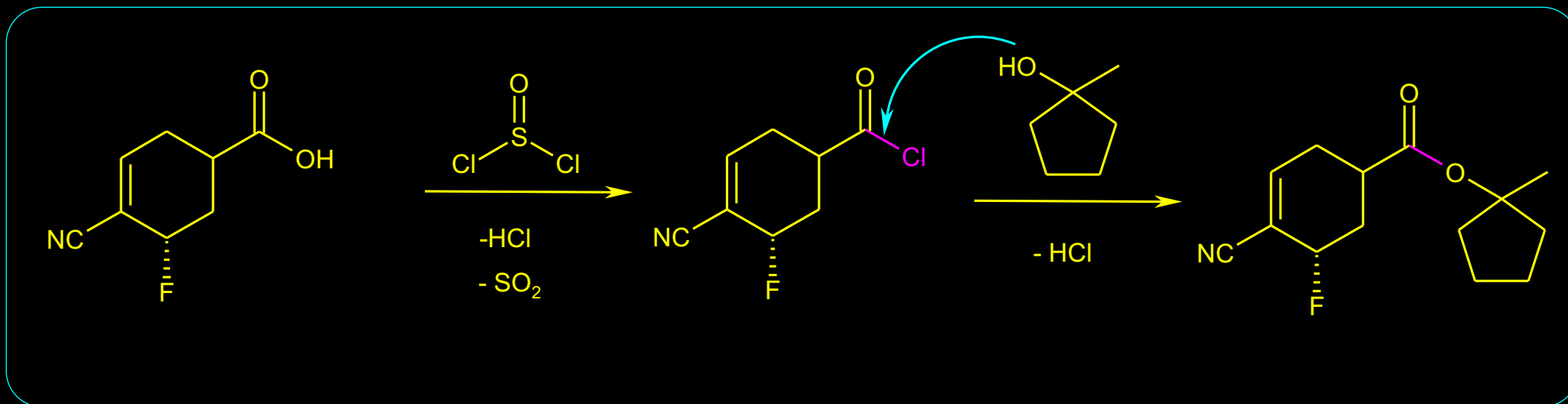
KONKRETAN PRIMER



NAPOMENA:
UKOLIKO SE KORISTI
NE-SELEKTIVNI
REDUCENS (KAO
 LiAlH_4) REDUKCIJA JE
POTPUNA I POSTAJU
ALKOHOLI.

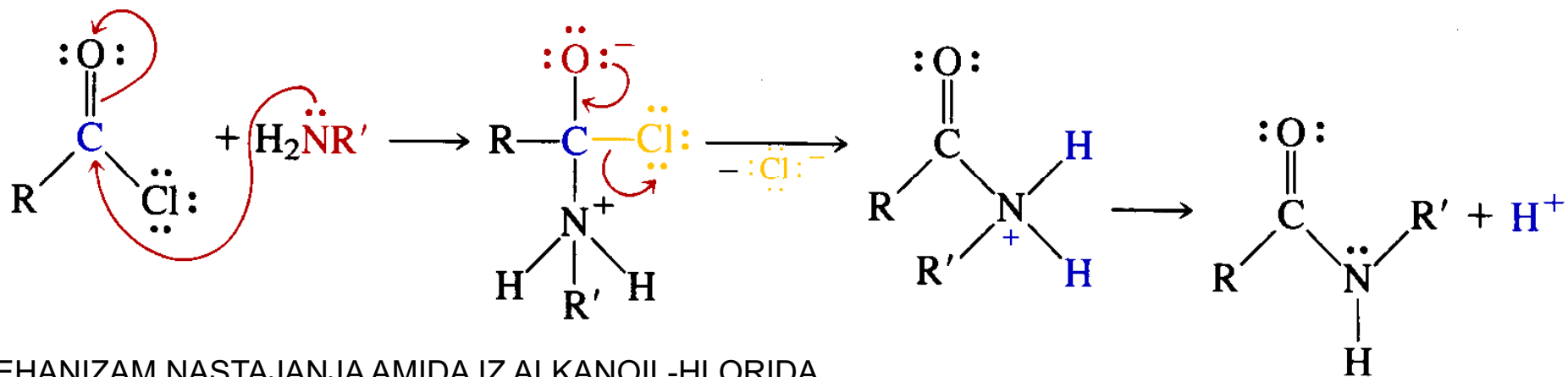
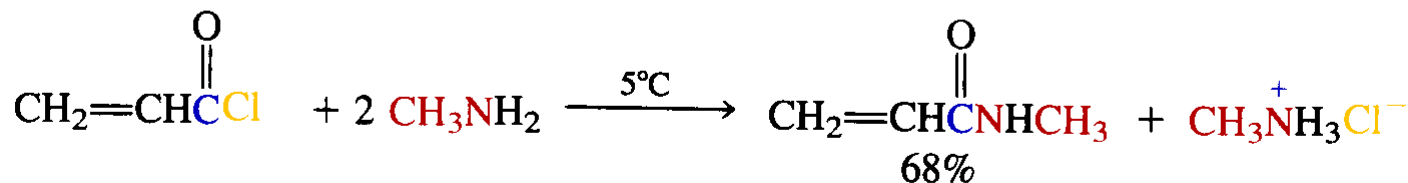
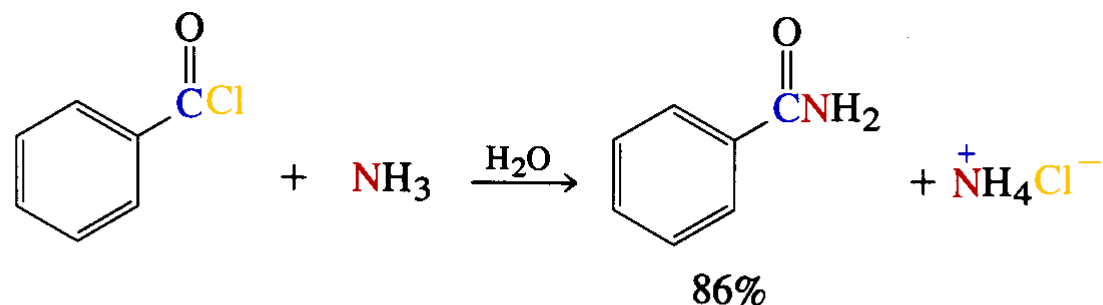
B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE HALOGENIDA KARBOKSILNIH KISELINA

2. HEMIJA KISELINSKIH HALOGENIDA : REAKCIJA SA ALKOHOLIMA I DOBIJANJE ESTARA



B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE HALOGENIDA KARBOKSILNIH KISELINA

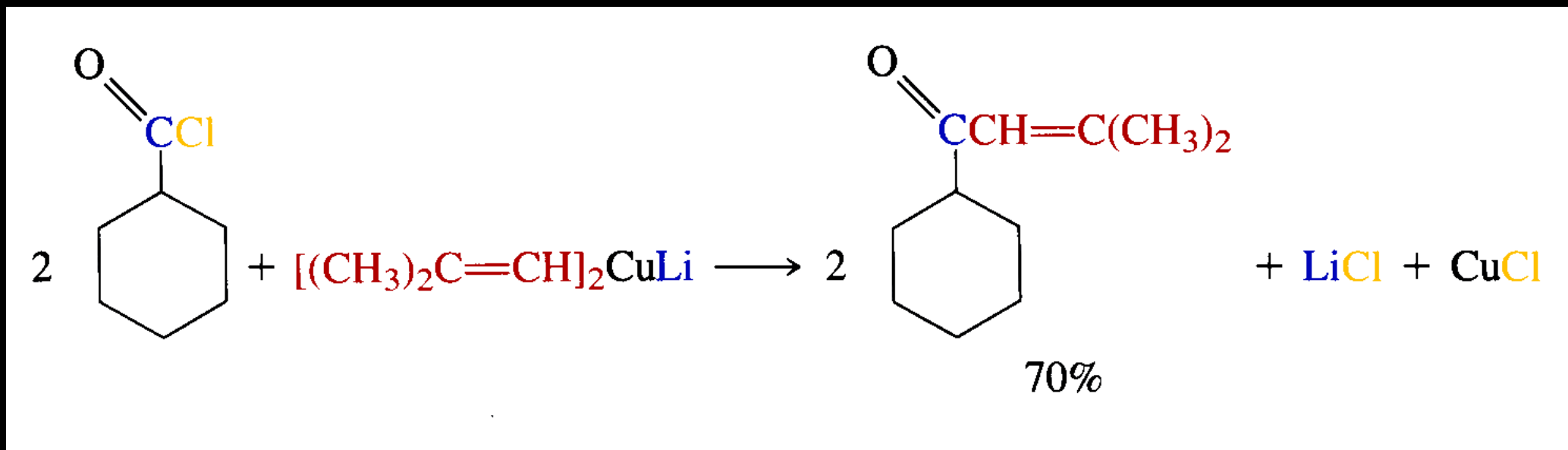
3. HEMIJA KISELINSKIH HALOGENIDA : REAKCIJA SA AMINIMA I DOBIJANJE KARBOKSAMIDA



MEHANIZAM NASTAJANJA AMIDA IZ ALKANOIL-HLORIDA

B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE HALOGENIDA KARBOKSILNIH KISELINA

4. DEJSTVOM ORGANO-KUPRATNIH REAGENASA IZ KISELINSKIH HLORIDA POSTAJU KETONI.



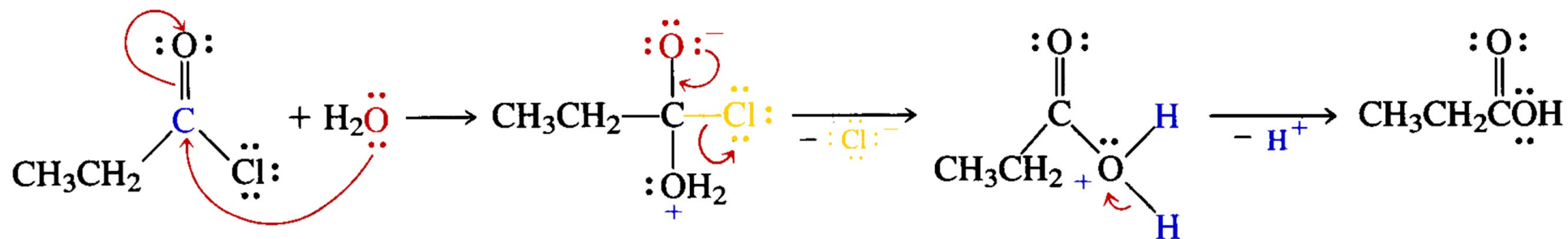
ORGANO-MAGNEZIJUMOVA I ORGANO-LITIJUMOVA JEDINJENJA POD SLIČNIM USLOVIMA UOBIČAJENO DAJU ALKOHOLE, JER DOLAZI DO DVOSTRUKA ADICIJE.



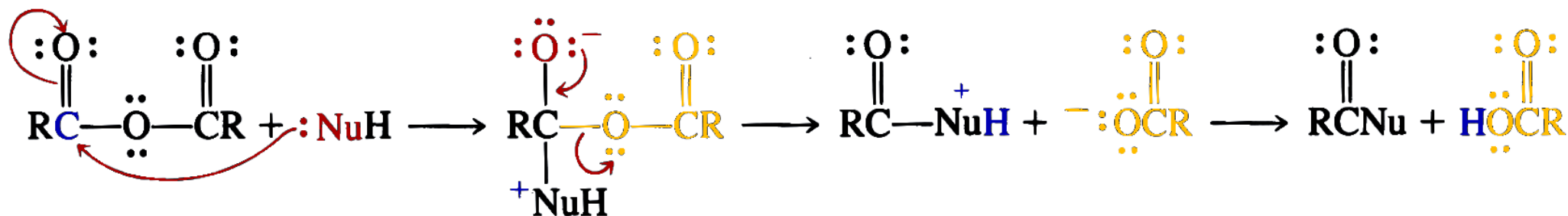
B. NEKE VAŽNIJE REAKCIJE HALOGENIDA KARBOKSILNIH KISELINA

HEMIJA KISELINSKIH HALOGENIDA : SA VODOM HIDROLIZUJU (ČESTO EKSTREMNO BURNO) I POSTAJU KARBOKSILNE KISELINE.

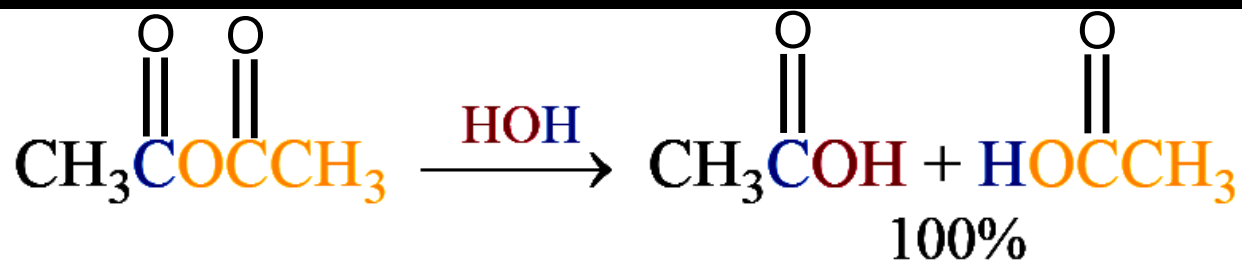
OVA REAKCIJA JE OBIČNO NEŽELJENA, STOGA KISELINSKI HLORIDI MORAJU DOBRO DA BUDU ZAŠTIĆENI OD VLAGE.



C. HEMIJA ANHIDRIDA KARBOKSILNIH KISELINA

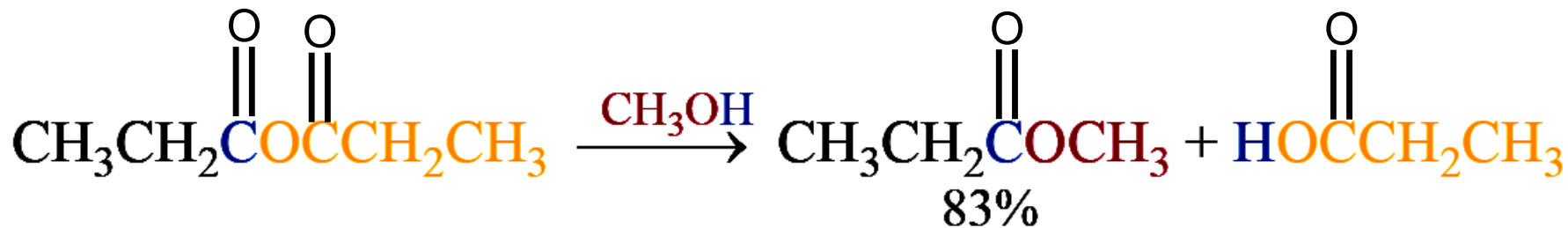


1. REAKCIJE SA VODOM I ALKOHOLIMA



anhidrid sirćetne kiseline

sirćetna kiselina



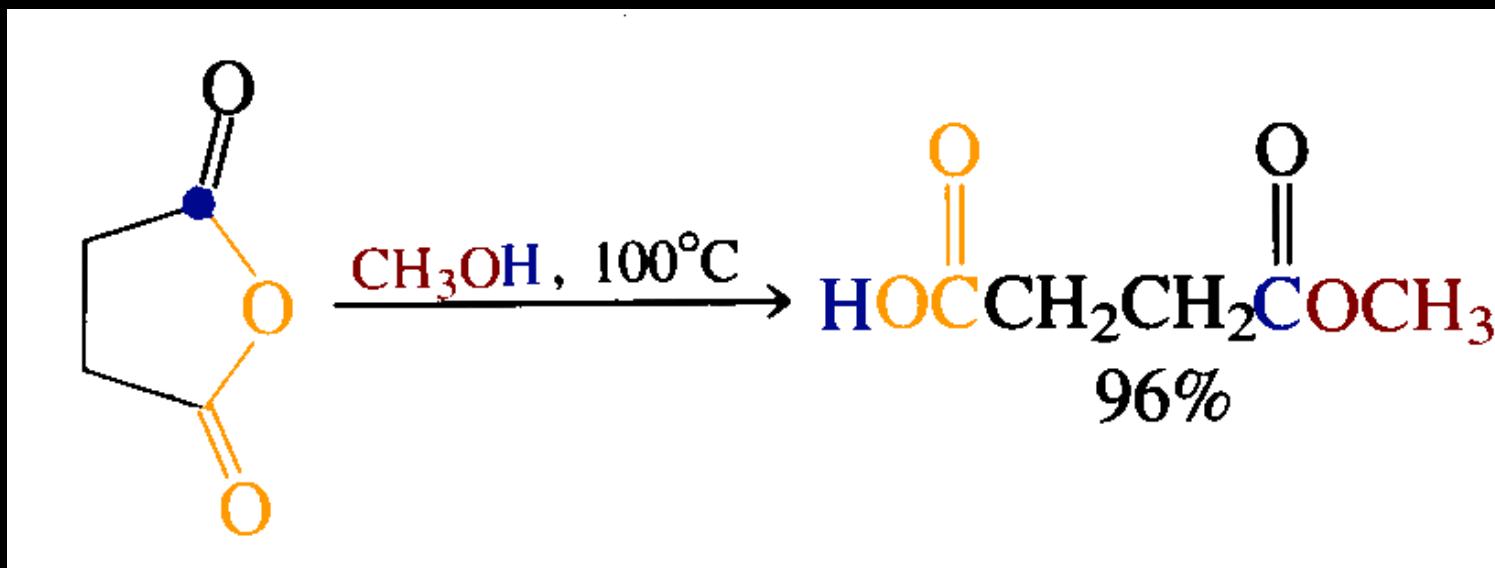
anhidrid propanske kiseline

metil-propanoat

propanska kiselina

C. HEMIJA ANHIDRIDA KARBOKSILNIH KISELINA: NUKLEOFILNO OTVARANJE PRSTENA CIKLIČNIH ANHIDRIDA

1. REAKCIJE SA VODOM I ALKOHOLIMA (nastavak)



D. HEMIJA ESTARA

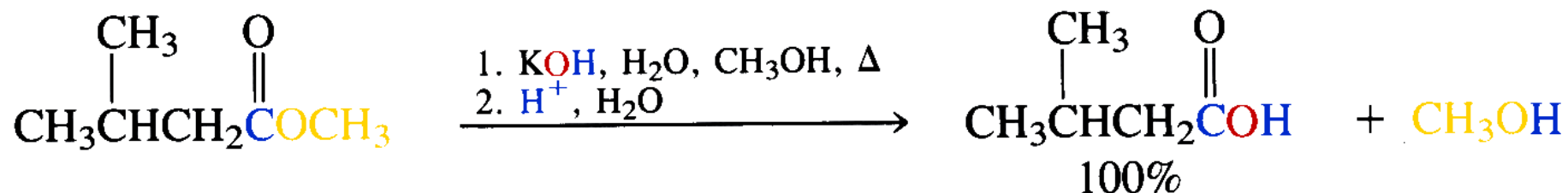
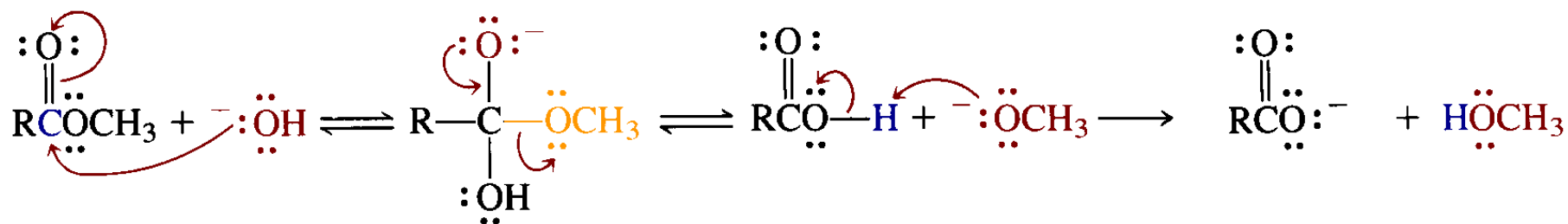
1. ESTRI HIDROLIZUJU DO KARBOKSILNIH KISELINA I ALKOHOLA U PRISUSTVU VODE I KATALIZATORA.

1.1 HIDROLIZA MOŽE BITI BAZNO KATALIZOVANA (POMOĆU HIDROKSIDA), KADA POSTAJU SOLI KARBOKSILNIH KISELINA. OVA REAKCIJA JE IREVERZIBILNA.

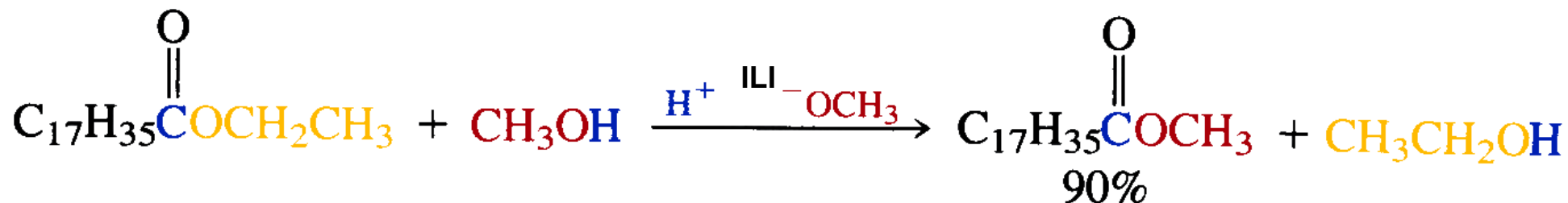
iii

1.2. HIDROLIZA MOŽE BITI KISELO KATALIZOVANA (POMOĆU KISELINA), KADA POSTAJU SLOBODNE KARBOKSILNE KISELINE. OVA REAKCIJA JE REVERZIBILNA.

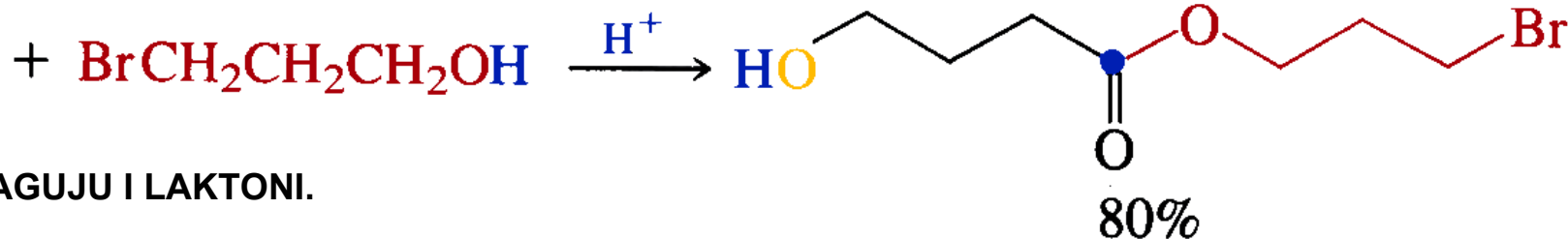
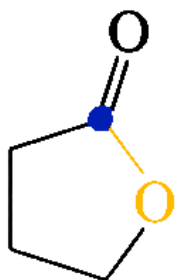
MEHANIZAM BAZNO-KATALIZOVANE HIDROLIZE ESTARA



D. HEMIJA ESTARA: U REAKCIJI S ALKOHOLIMA DOLAZI DO TRANSESTERIFIKACIJE
ESTRI REAGUJU SA ALKOHOLIMA, U PRISUSTVU BAZNIH KATALIZATORA (ALKOKSIDA) ILI KISELIH
KATALIZATORA (KISELINA), PRI ČEMU POSTAJU ODGOVARAJUĆI ESTRI.



REAKCIJA JE
REVERZIBILNA,
RAVNOTEŽA SE
POMERA U DESNO
PRIMENOM VIŠKA
ALKOHOLA



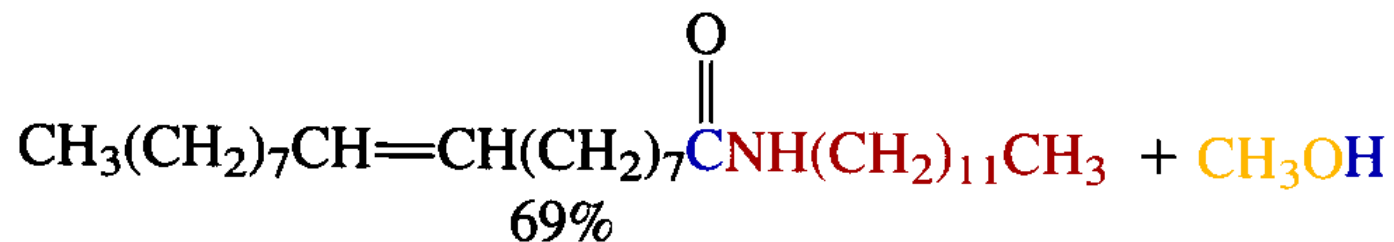
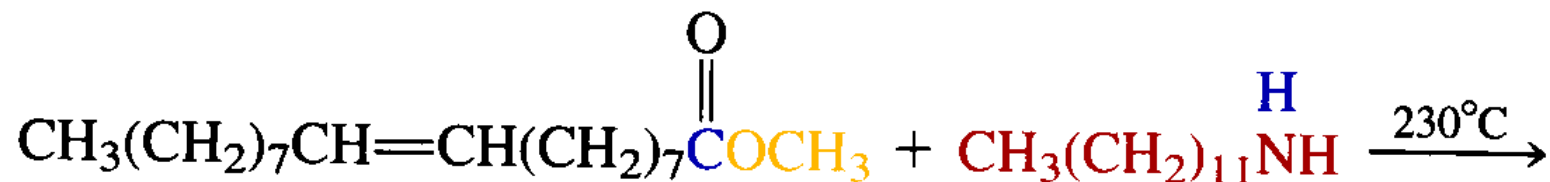
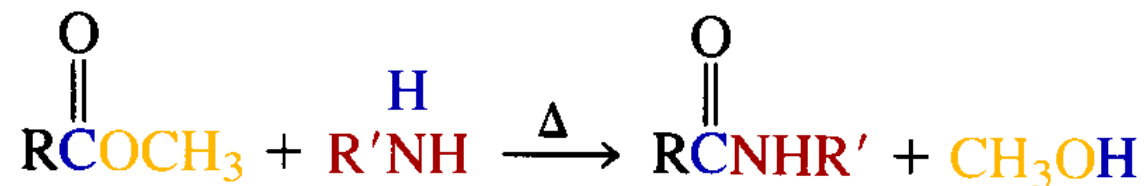
KAO I ESTRI, REAGUJU I LAKTONI.

D. HEMIJA ESTARA: AMINOLIZA

AMINI IREVERZIBILNO REAGUJU SA ESTRIMA I POSTAJU KARBOKSAMIDI

MOGU DA REGUJU AMONIЈAK, PRIMARNI I SEKUNDARNI AMINI.

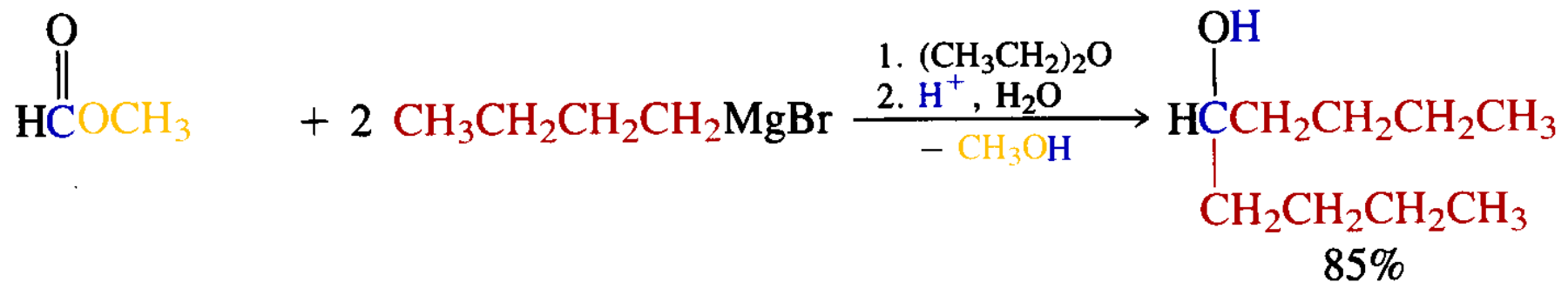
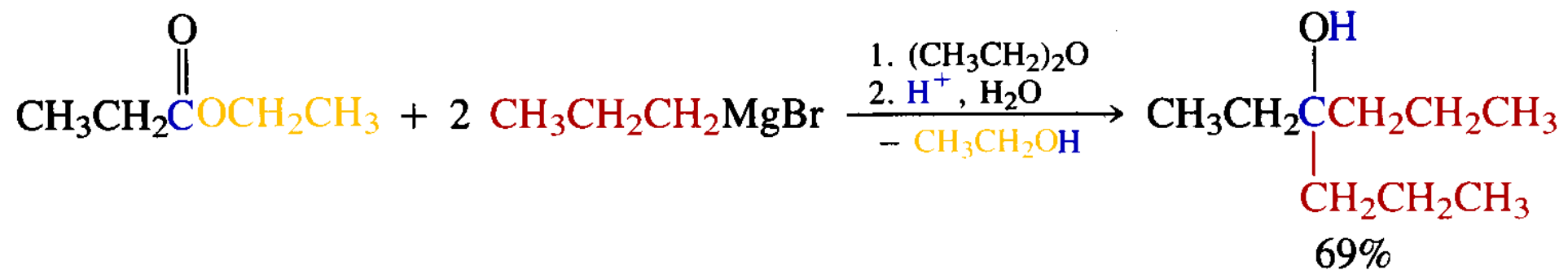
TERCIJERNI AMINI NE REAGUJU ЈER NEMAJU N-H VEZU.



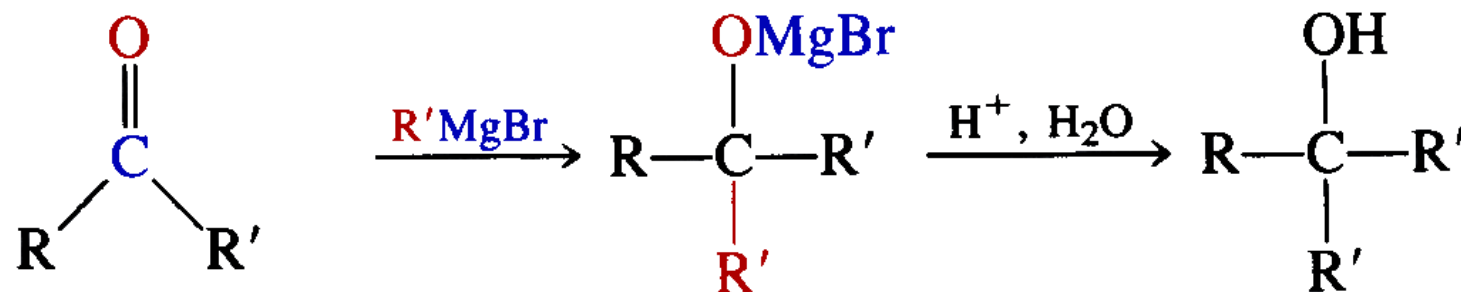
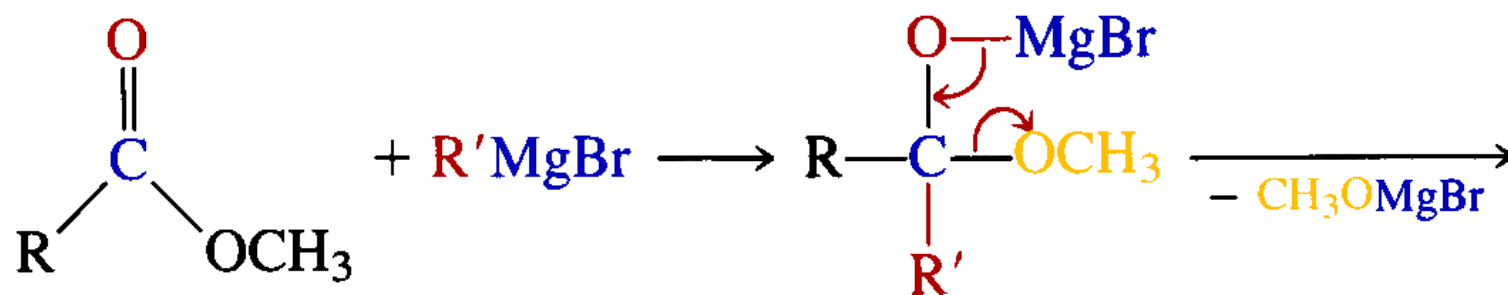
D. HEMIJA ESTARA:

ORGANOMETALNA JEDINJENJA SE DVOSTRUKO ADIRAJU NA ESTRE I TIPIČNO POSTAJU TERCIJERNI ALKOHOLI
(INTERMEDIJERNA KARBONILNA JEDINJENJA SE OBIČNO NE MOGU IZOLOVATI).

PRIMERI:

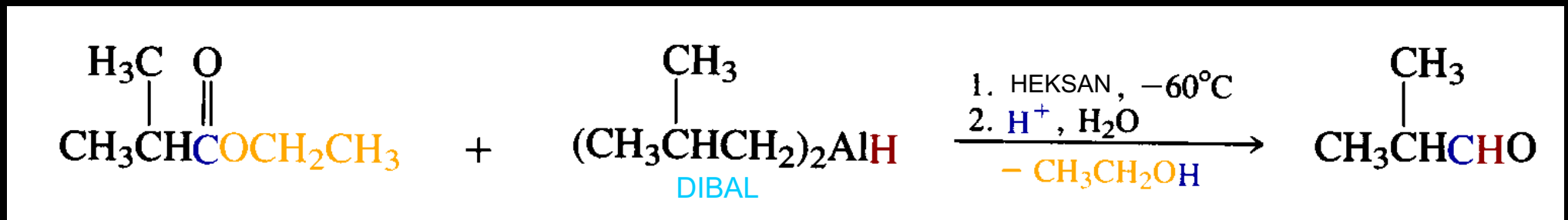
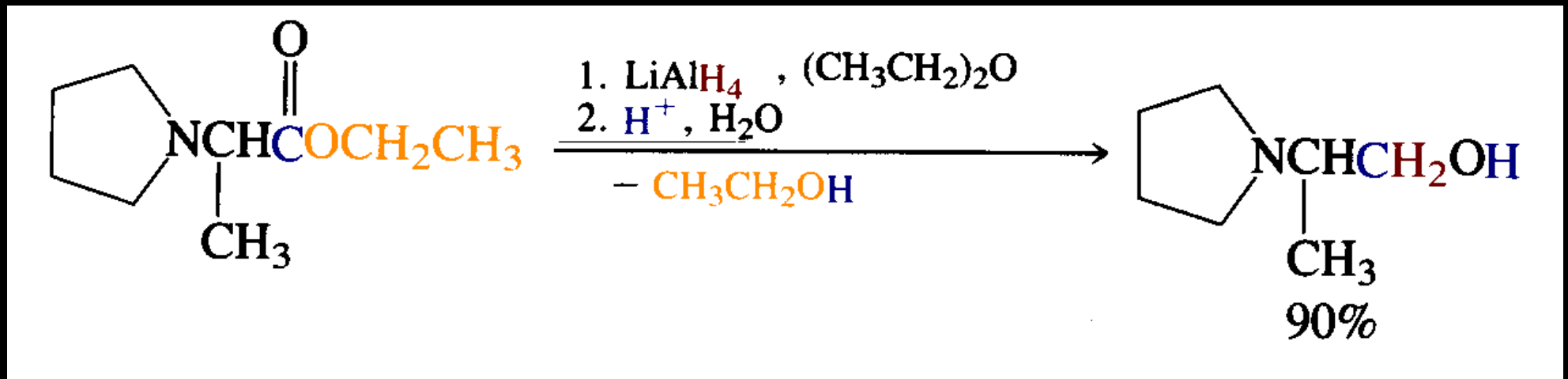


D. HEMIJA ESTARA: MEHANIZAM ADICIJE ORGANO-METALNIH JEDINJENJA

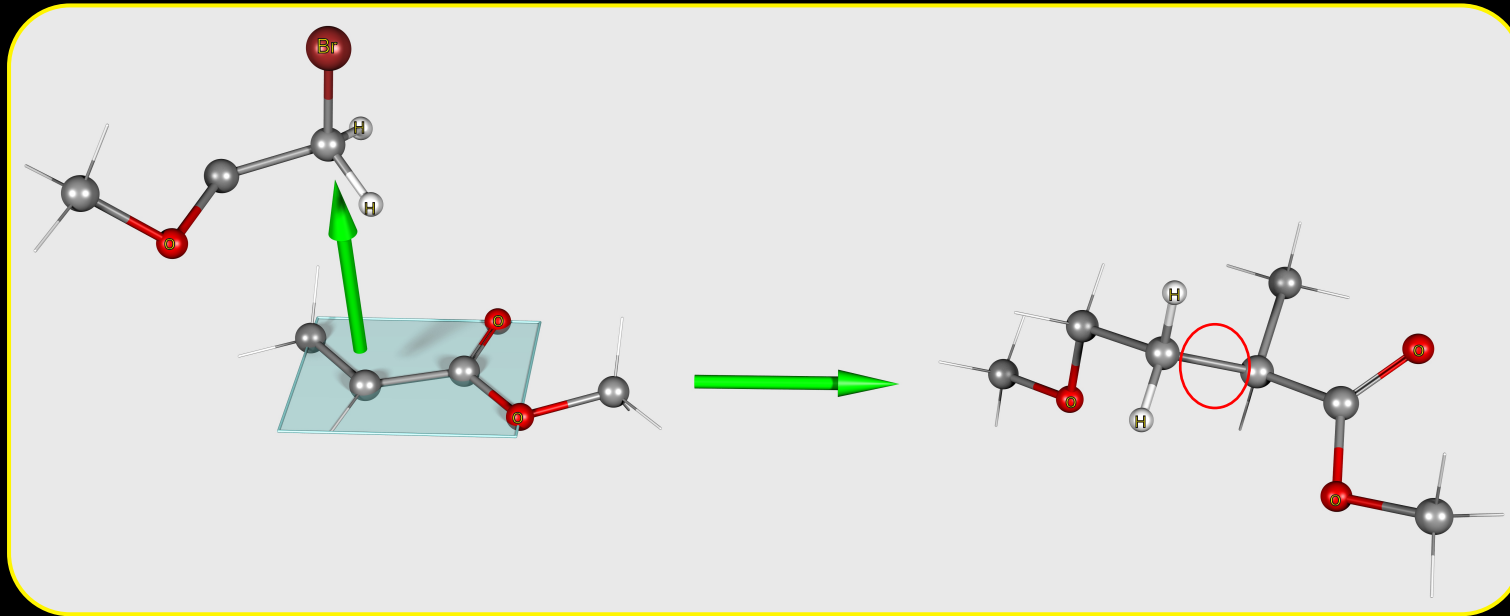
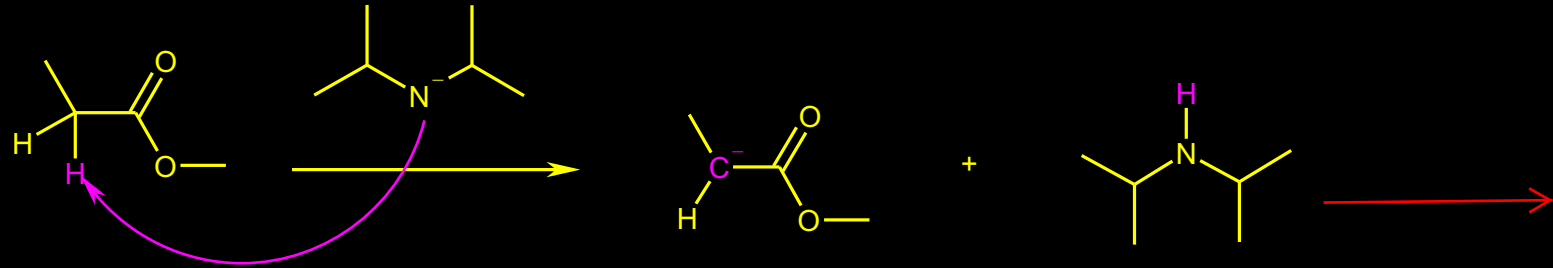


D. HEMIJA ESTARA:

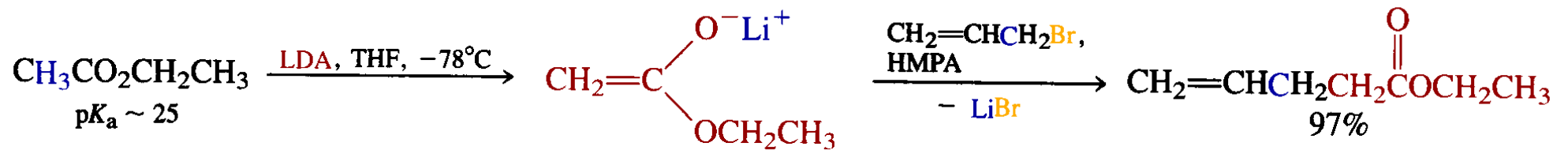
ESTRI SE REDUKUJU HIDRIDNIM REAGENSIMA DO ALKOHOLA ILI, REĐE, ALDEHIDA



E. HEMIJA ESTARA: IZ ESTARA POSTAJU ENOLATNI ANJONI KOJI SE MOGU ALKILOVATI. (TAKOĐE REAGUJU I SA DRUGIM ELEKTROFILIMA. PONAŠAJU SE KAO JAKI NUKLEOFILI I KAO JAKE BAZE. U PROTIČNIM RASTVARAČIMA KAO ŠTO SU ALKOHOLI PRAKTIČNO TRENUTNO HIDROLIZUJU.)



PRIMER



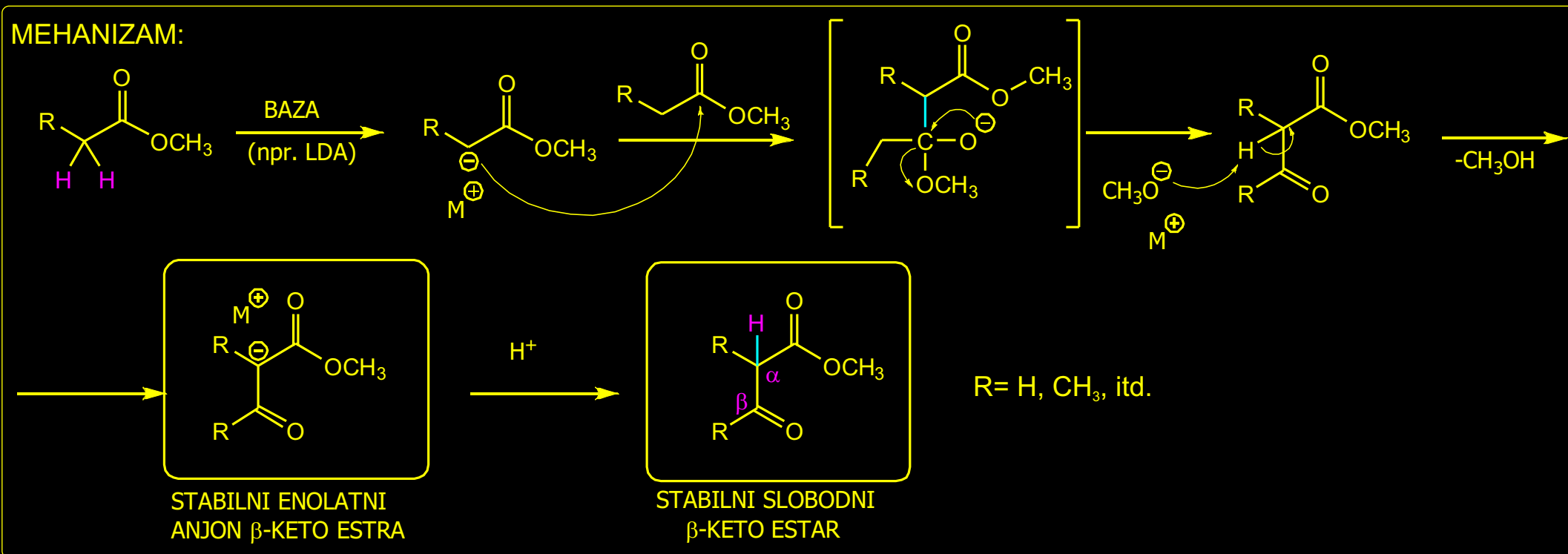
F. REAKCIJE ESTARA -ACILOVANJE.

-NAJČEŠĆI OBLIK ACILOVANJA ESTARA JE KONDENZACIJA DVA MOLEKULA ESTRA. REAKCIJA JE POZNATA KAO CLAISEN-ova ESTARSKA KONDENZACIJA. **UVEK POSTAJU β -KETO-ESTRI.**

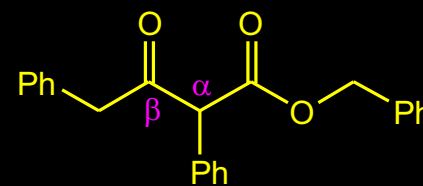
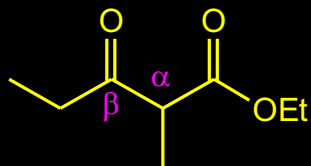
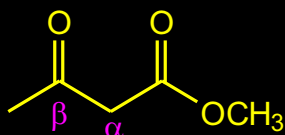
-REAKCIJA SE ODVIJA ADICIONO-ELIMINACIONIM MEHANIZMOM, PRI ČEMU ESTARSKI ENOLATNI ANJON REAGUJE SA DRUGIM MOLEKULOM ESTRA KAO ELEKTROFILOM.

OBIČNO SE KONDENZUJU DVA MOLEKULA ISTOG ESTRA, MADA POSTOJI I UKRŠTENA KONDENZACIJA (DVA MOLEKULA RAZLIČITIH ESTARA). U PRAKSI, POTREBNO JE DA ESTAR IMA BAR DVA ENOLIZABILNA H-ATOMA.

MEHANIZAM:

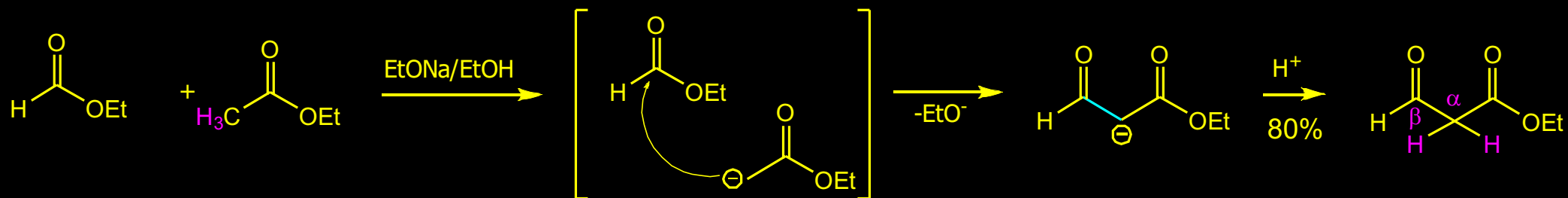


STRUKTURE NEKIH JEDNOSTAVNIH β -KETO-ESTARA:

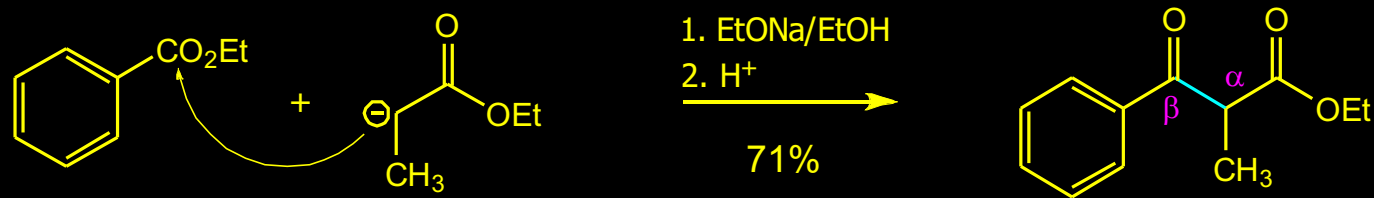


F. REAKCIJE ESTARA -ACILOVANJE. UKRŠTENA CLAISEN-ova ESTARSKA KONDENZACIJA

PRIMER 1:



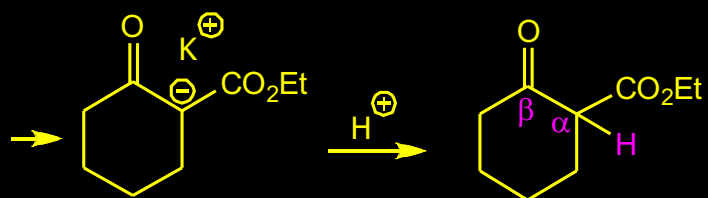
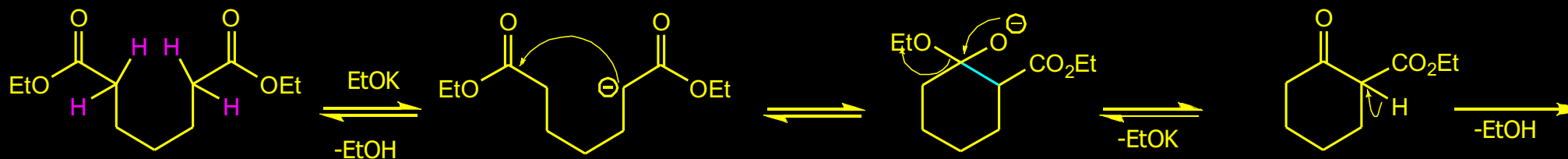
PRIMER 2:



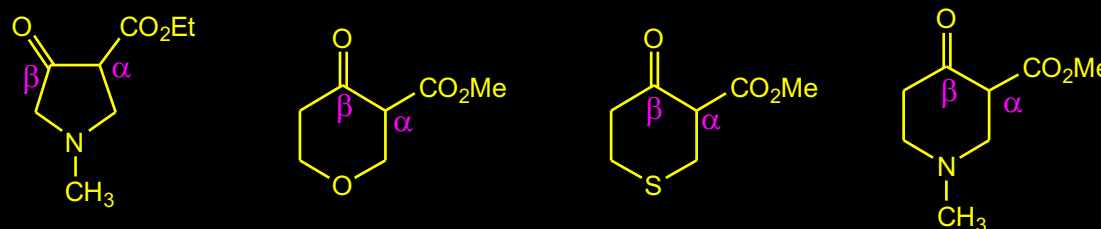
F. REAKCIJE ESTARA -INTRAMOLEKULSKO ACILOVANJE (DIECKMANN).

INTRAMOLEKULSKA CLAISEN-ova ESTARSKA KONDENZACIJA JE POZNATA KAO DIECKMANN-ova KONDENZACIJA. POSTJU CIKLIČNI β -KETO ESTRI. DIECKMANN-ova KONDENZACIJA JE NAJVAŽNIJA KOD ESTARA HEKSAN DIKISELINE (POSTAJU PETOČLANI PRSTENOV) I HEPTAN DIKISELINE (POSTAJU ŠESTOČLANI PRSTENOV). KOD NJIHOVIH ANALOGA, KOJI SADRŽE NEKI HETEROATOM (N, O, S), POSTAJU PETOČLANI I ŠESTOČLANI HETEROCIKLI).

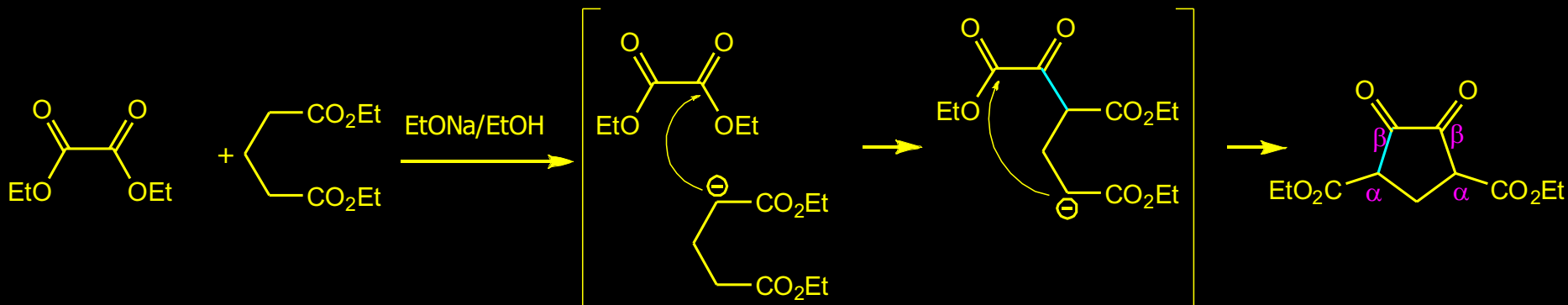
PRIMER 1: KONDENZACIJA HEPTANDIKISELINE DIETIL ESTRA. POSTAJE 2-OKSO-CIKLOHEKSAN-1-KARBOKSILNA KISELINA ETIL ESTAR.



HETEROCIKLIČNI β -KETO ESTRI



PRIMER 2:

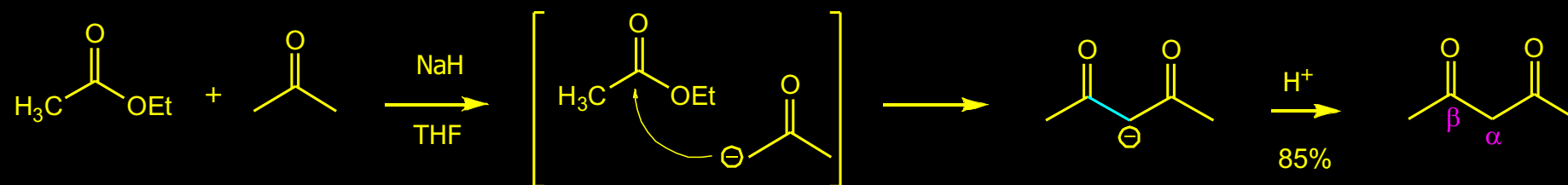


F. REAKCIJE ESTARA - ACILOVANJE KETONA ESTRIMA.

OVIM REAKCIJAMA POSTAJU β -DI-KETONI.

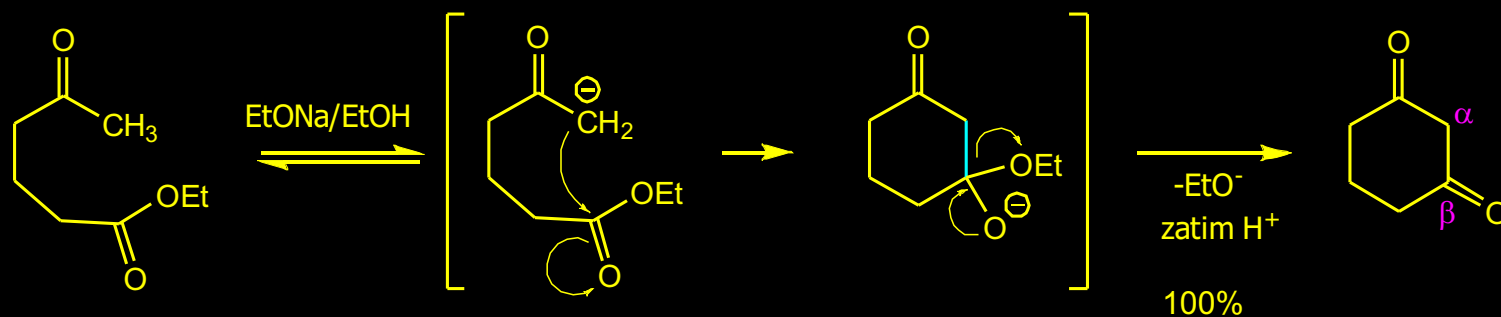
MEHANIZAM: PRVO POSTAJE ENOLAT ANJON KETONA, KOJI ZATIM REAGUJE, ADICIONO-ELIMINACIONIM MEHANIZMOM, SA MOLEKULOM ESTRA KAO ELEKTROFILOM.

PRIMER 1:



INTRAMOLEKULSKOM REAKCIJOM POSTAJU CIKLIČNI β -DI-KETONI.

PRIMER 2:

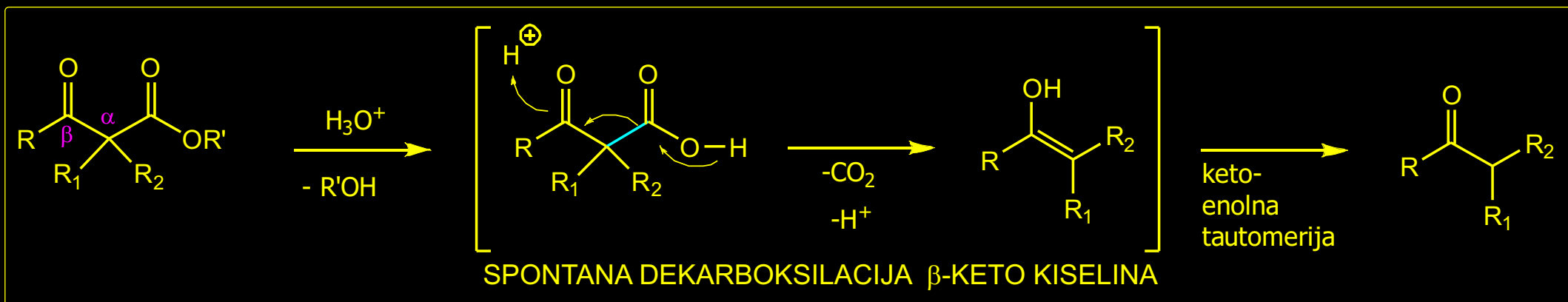


G. REAKCIJE β -KETO ESTARA: KISELA HIDROLIZA I DEKARBOKSILACIJA.

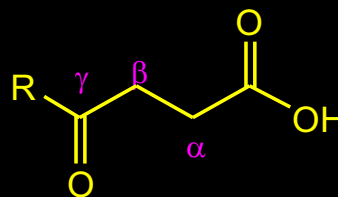
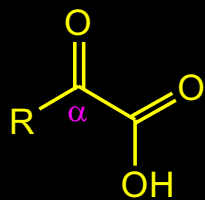
SVI KETO-ESTRI PODLEŽU KISELOJ HIDROLIZI (KAO I ESTRI UOPŠTE), PRI ČEMU POSTAJU KETO-KISELINE .

MEĐUTIM, SAMO SU β -KETO KISELINE TERMODINAMIČKI NESTABILNE I SPONTANO SE DEKARBOKSILUJU DO KETONA.

KISELA HIDROLIZA I DEKARBOKSILACIJA β -KETO-ESTARA :



DRUGE KETO-KISELINE, KAO α -KETO, γ -KETO itd., SU TERMODINAMIČKI STABILNE I **NE PODLEŽU DEKARBOKSILACIJI**:

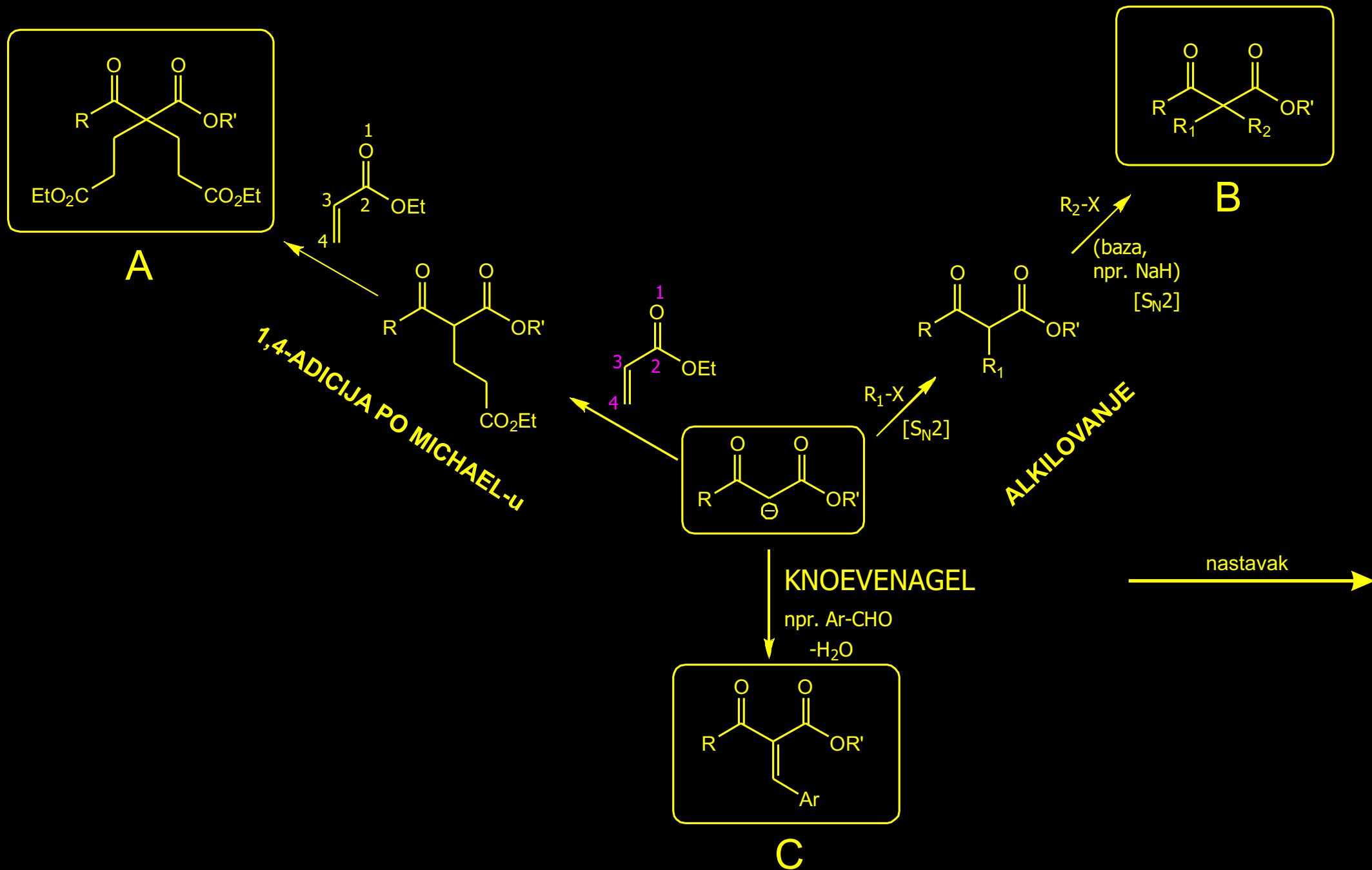


β -KETO ESTRI SU AKTIVNA METILENSKA JEDINJENJA IZ KOJIH LAKO POSTAJU ENOLATNI ANJONI.

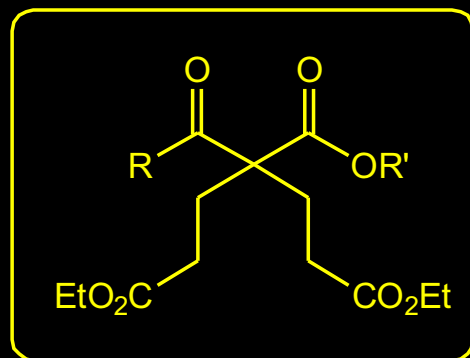
OVI ANJONI REAGUJU SA:

1. HALOGEN-ALKANIMA (ALKILOVANJE), S_N2 SUPSTITUCIJOM
2. ALDEHIDIMA I KETONIMA (KNOEVENAGEL-ova KONDENZACIJA, ANALOGNO ALDOLNOJ KONDENZACIJI)
3. MICHAEL-ovim AKCEPTORIMA - 1,4 ADICIJA

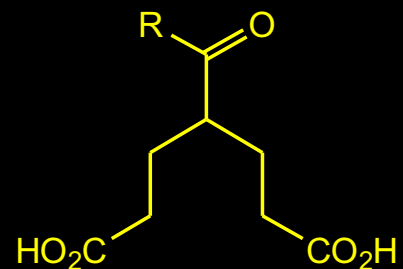
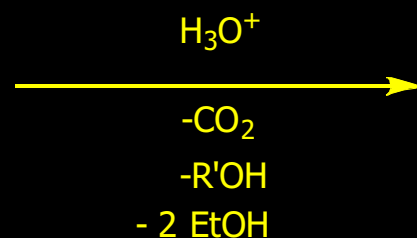
G. REAKCIJE ENOLATNIH ANJONA β -KETO ESTARA: ALKILOVANJE, 1,4-ADICIJA I KNOEVENAGEL-ova KONDENZACIJA



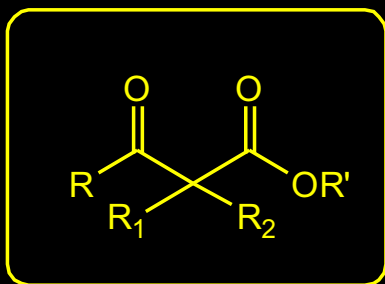
G. REAKCIJE ENOLATNIH ANJONA β -KETO ESTARA: ALKILOVANJE, 1,4-ADICIJA I KNOEVENAGEL-ova KONDENZACIJA



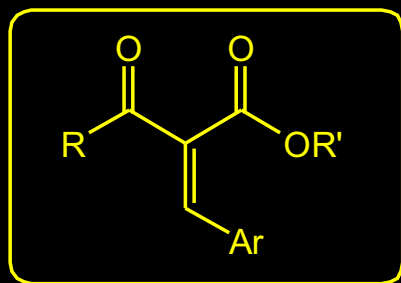
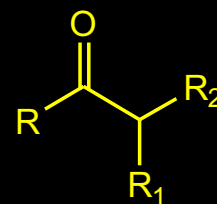
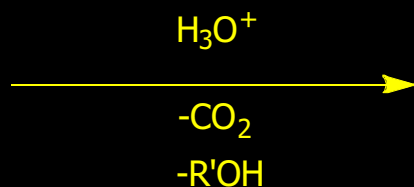
A



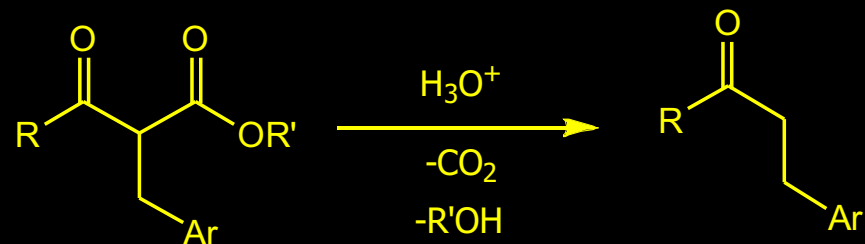
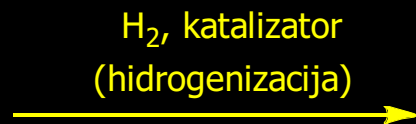
nastavak \rightarrow



B



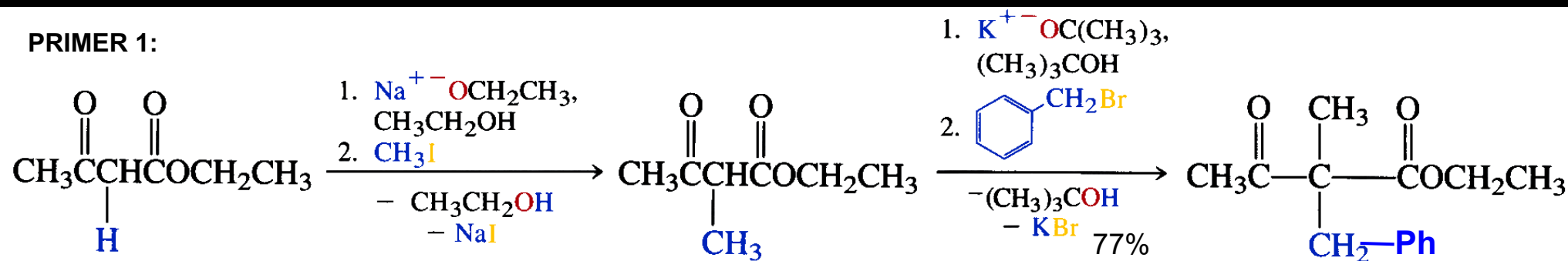
C



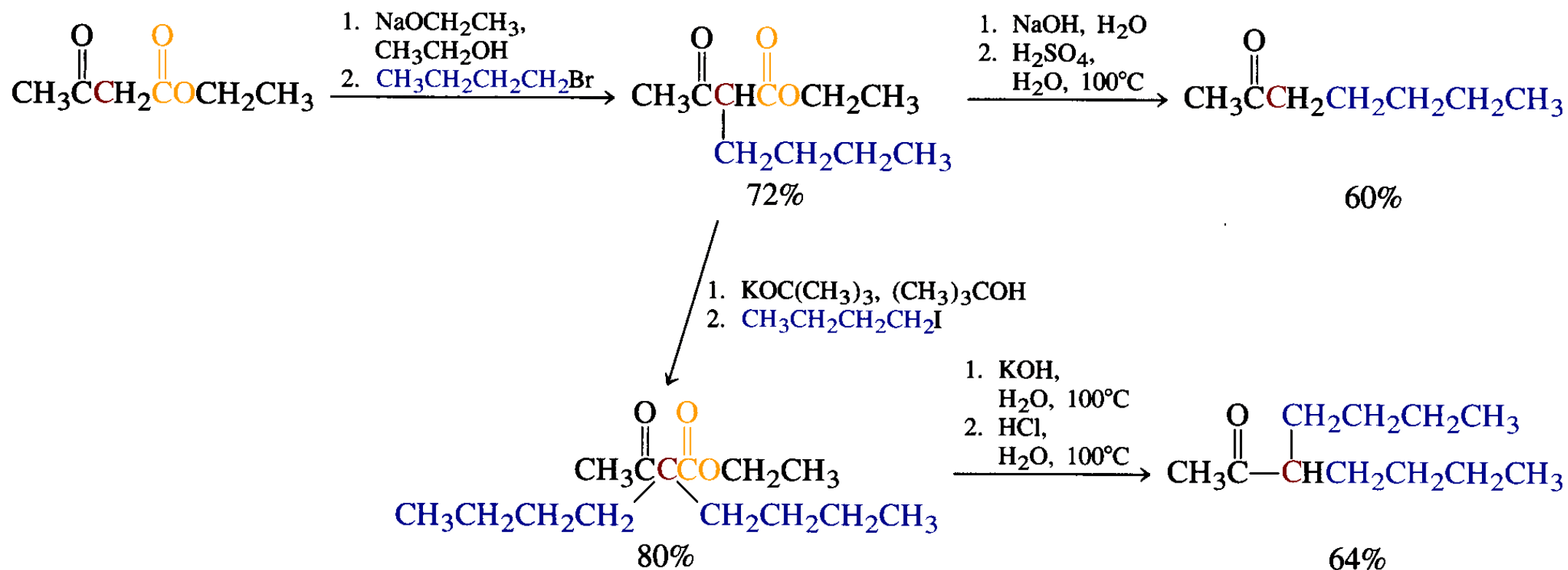
U SINTETIČKOM SMISLU, β -KETO ESTRI SE NAJVIŠE KORISTE ZA DOBIJANJE RAZLIČITO SUPSTITUISANIH I FUNKCIONALIZOVANIH KETONA. IZ CIKLIČNIH β -KETO ESTARA POSTAJU CIKLIČNI KETONI (UGLAVNOM PETOČLANI I ŠESTOČLANI).

G. REAKCIJE ENOLATNIH ANJONA β -KETO ESTARA: PRIMERI ALKILOVANJA

PRIMER 1:

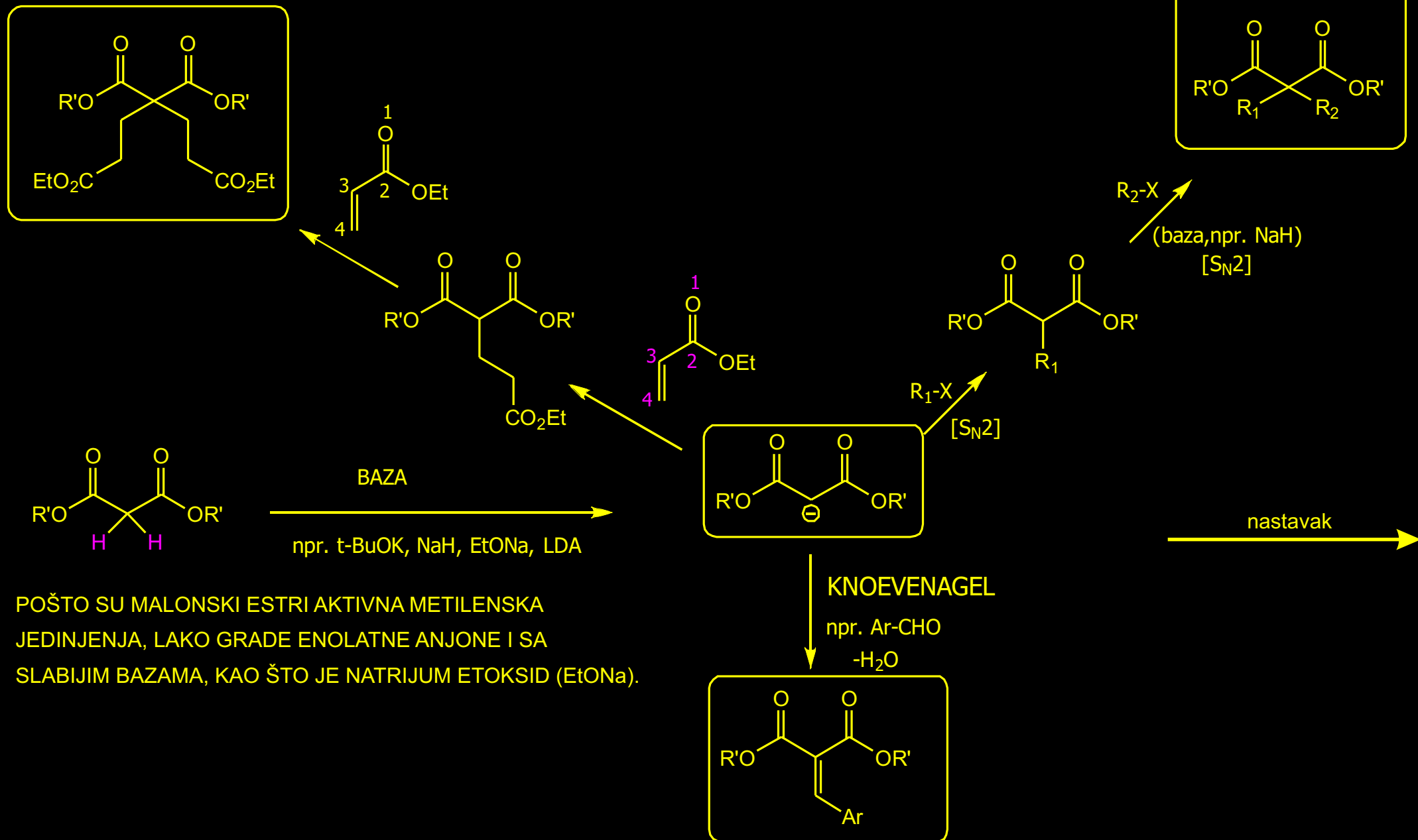


PRIMER 2:

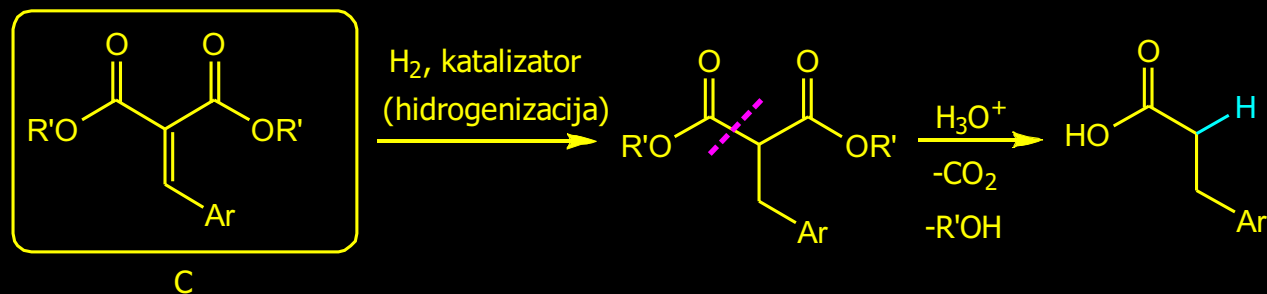
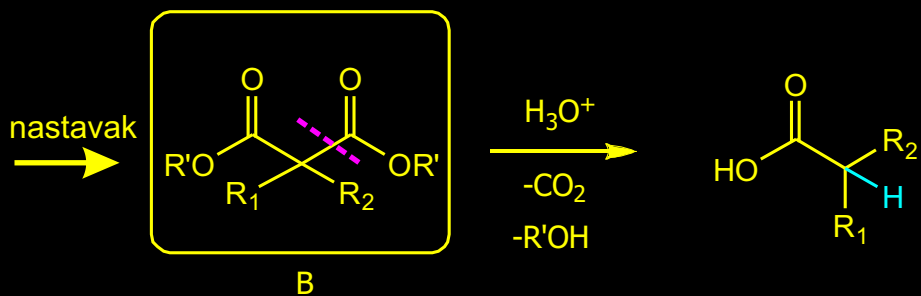
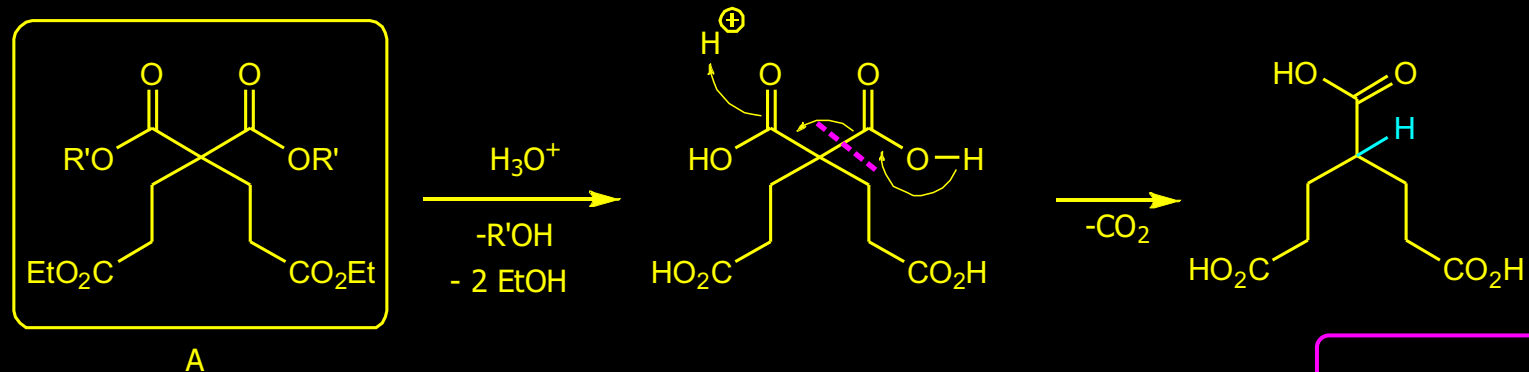


H. REAKCIJE MALONSKIH ESTARA (ESTARA PROPAN DIKISELINE)

SLIČNO β -KETO ESTRIMA, I DIESTRI MALONSKI KISELINE LAKO GRADE ENOLATNE ANJONE KOJI SU DOBRI NUKLEOFILI I ŠIROKO SE KORISTE U ORGANSKOJ SINTEZI.



H. REAKCIJE ENOLATNIH ANJONA β -KETO ESTARA: ALKILOVANJE, 1,4-ADICIJA I KNOEVENAGEL-ova KONDENZACIJA



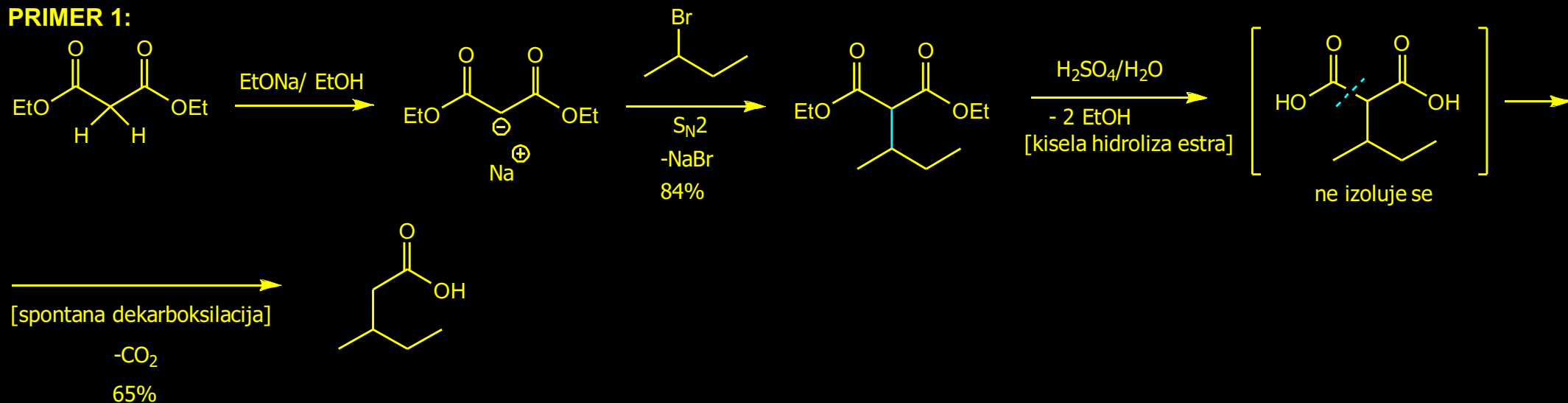
U SINTETIČKOM SMISLU, MALONSKI ESTRI SE NAJVIŠE KORISTE ZA DOBIJANJE RAZLIČITO SUPSTITUISANIH I FUNKCIONALIZOVANIH KARBOKSILNIH KISELINA.

TAKOĐE SE MOGU DOBITI I CIKLIČNE KARBOKSILNE KISELINE.

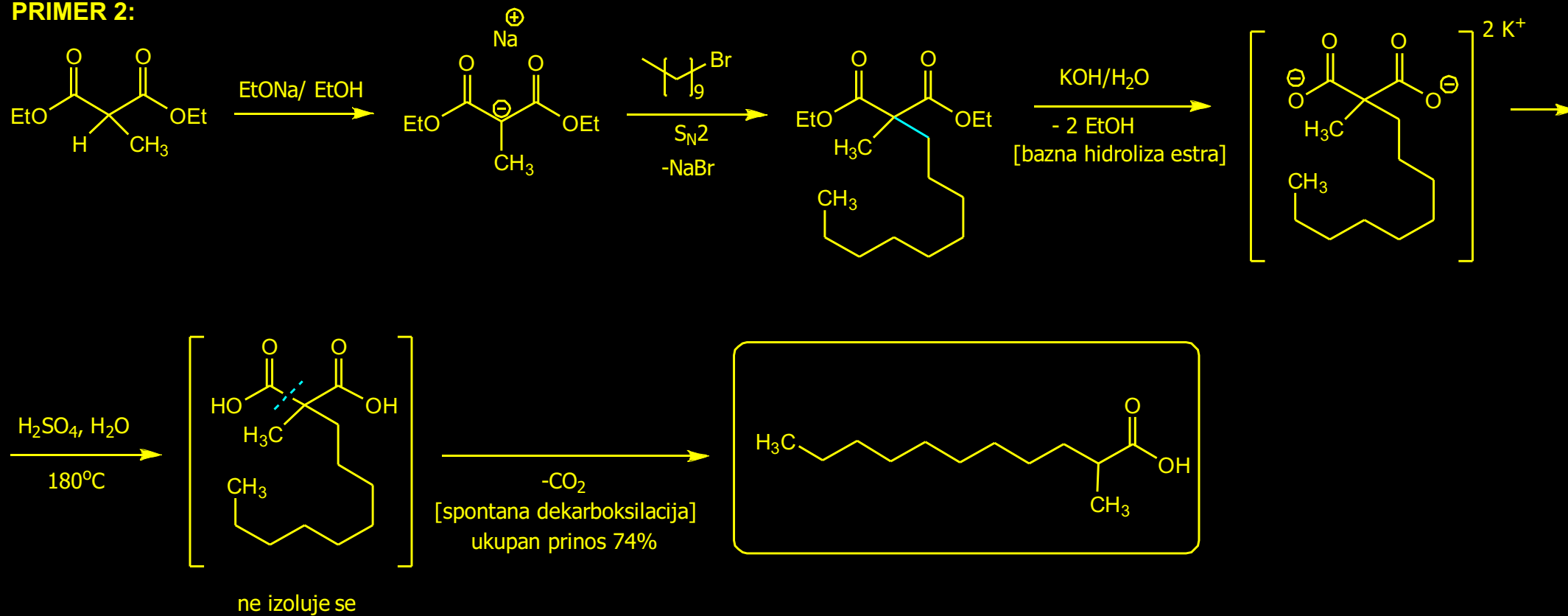
PRI ZAGREVANJU, SVE MALONSKE KISELINE PODLEŽU DEKARBOKSILACIJI, ANALOGNO β -KETO ESTRIMA.

H. REAKCIJE MALONSKIH ESTARA: PRIMERI ALKILOVANJA I DRUGIH REAKCIJA

PRIMER 1:

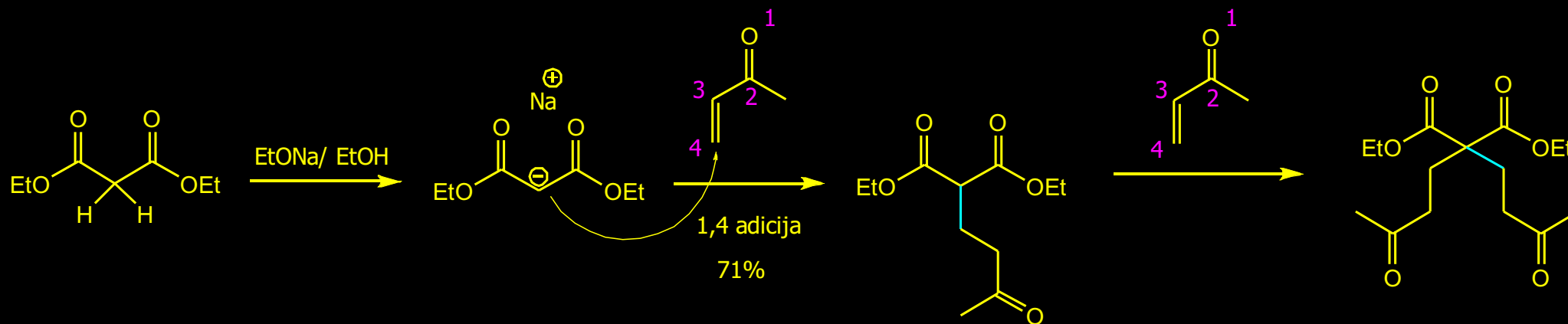


PRIMER 2:

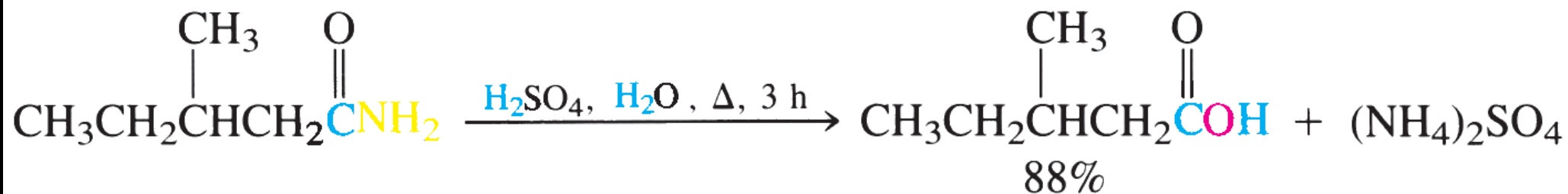


H. REAKCIJE MALONSKIH ESTARA: PRIMERI ALKILOVANJA I DRUGIH REAKCIJA

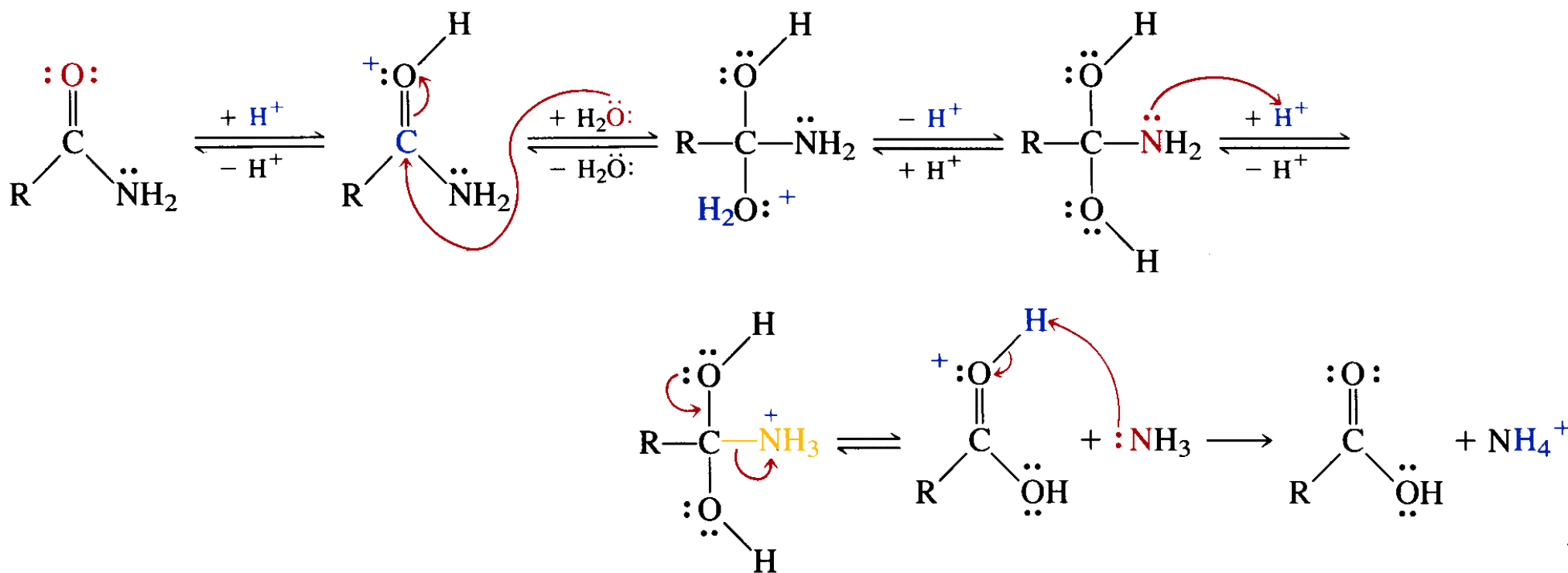
PRIMER 3: MONO I DVOSTRUKA ADICIJA PO MICHAEL-U



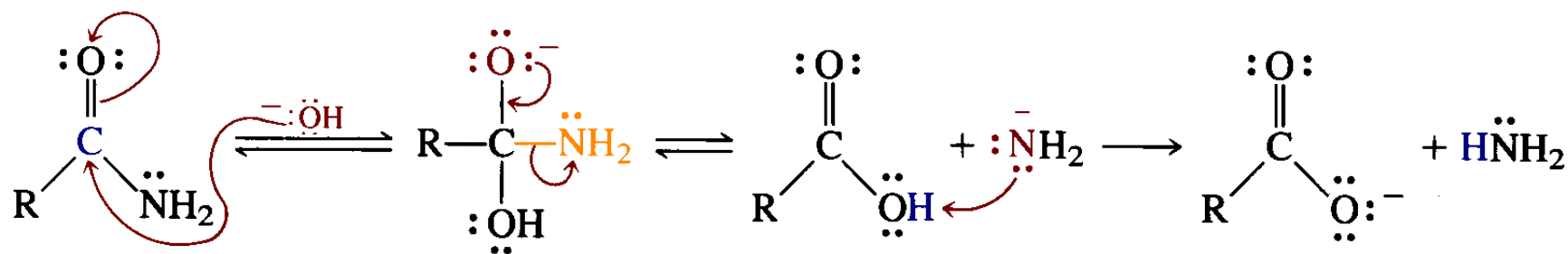
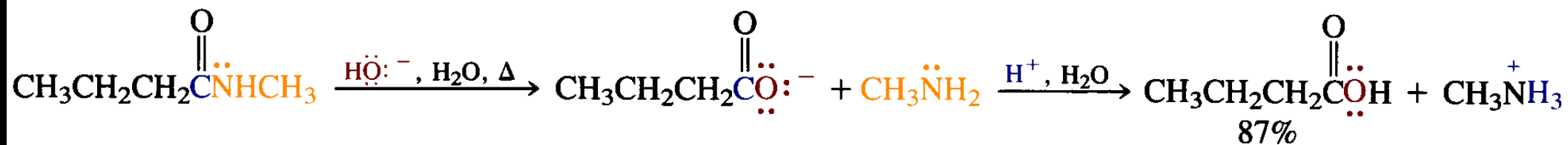
HEMIJA AMIDA KARBOKSILNIH KISELINA- HIDROLIZA



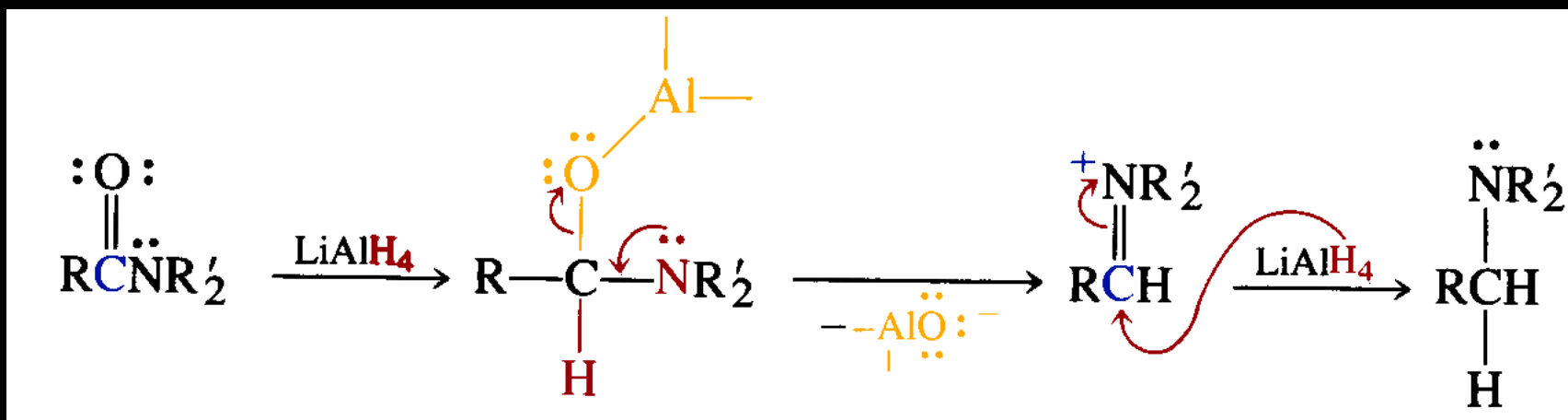
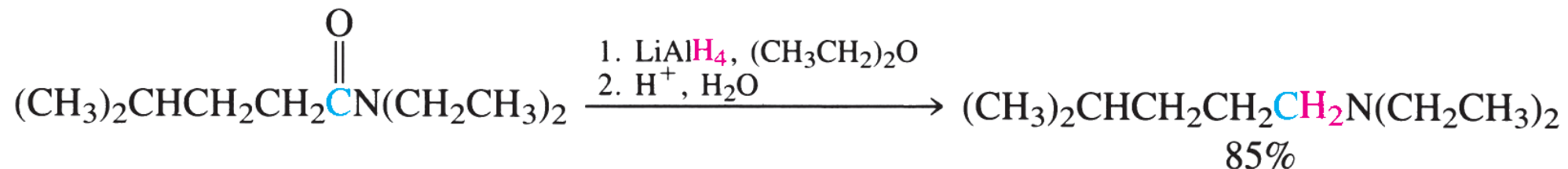
MEHANIZAM KISELE HIDROLIZE



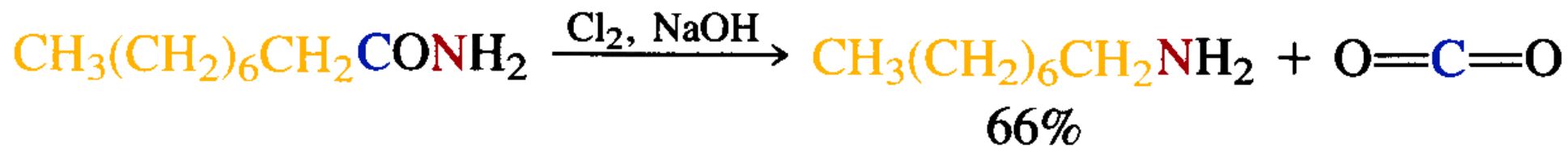
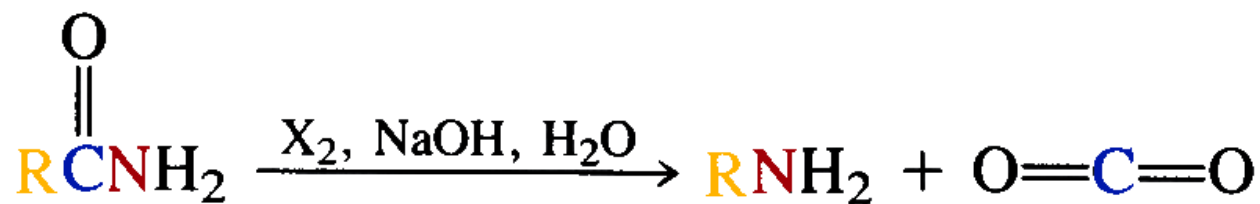
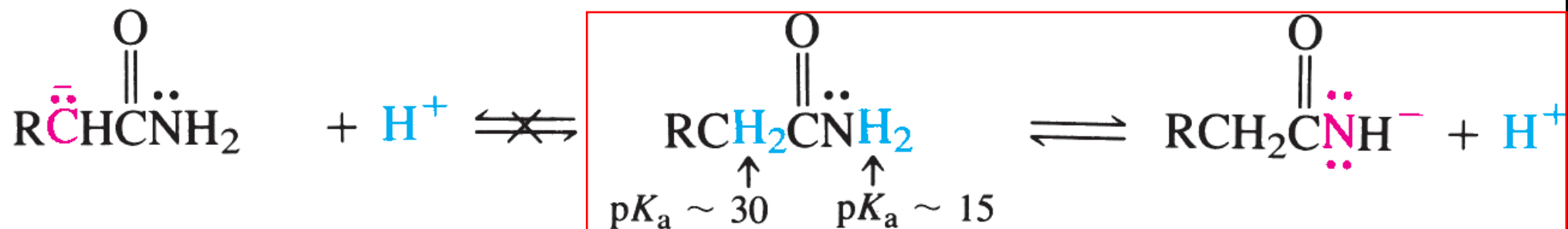
HEMIJA AMIDA KARBOKSILNIH KISELINA- MEHANIZAM BAZNE HIDROLIZE



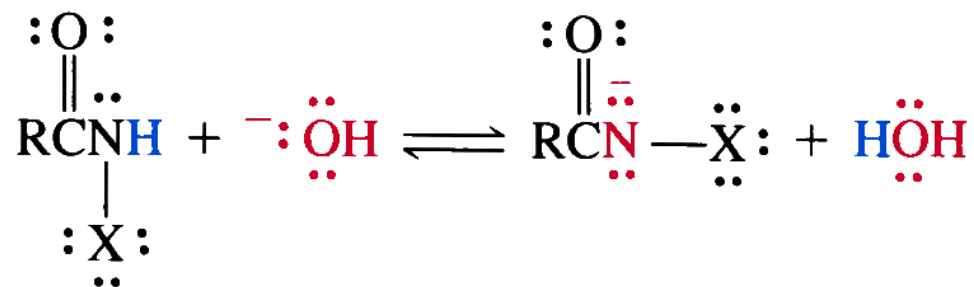
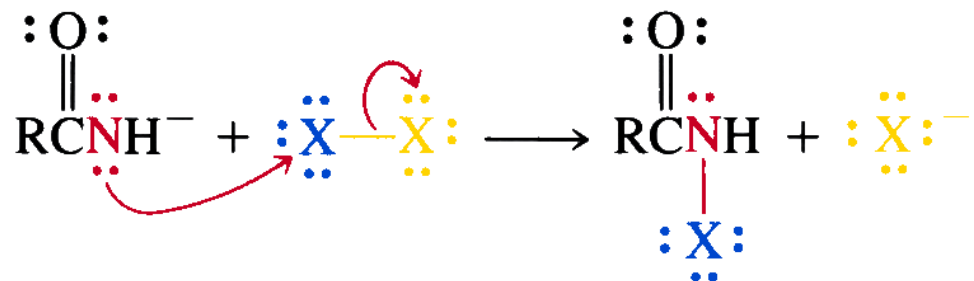
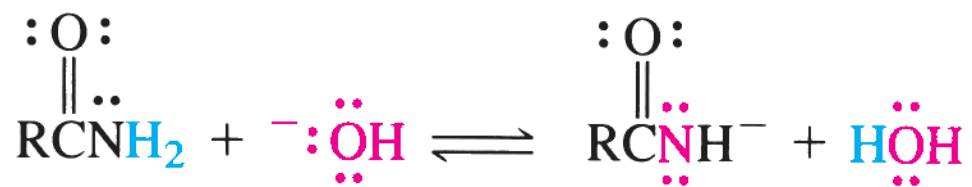
HEMIJA AMIDA KARBOKSILNIH KISELINA- REDUKCIJA DO AMINA



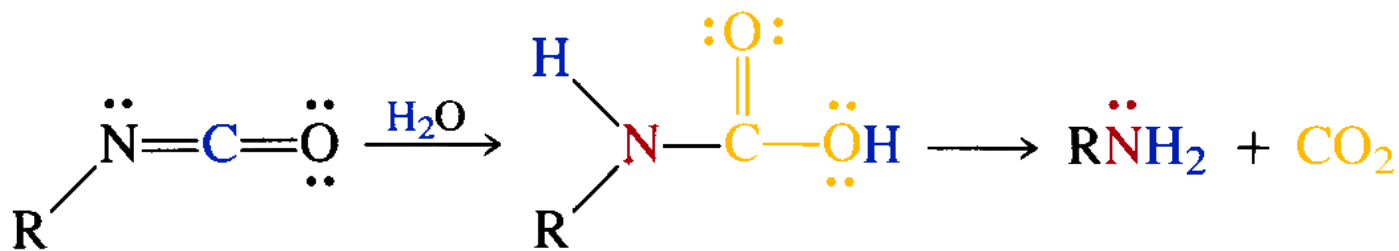
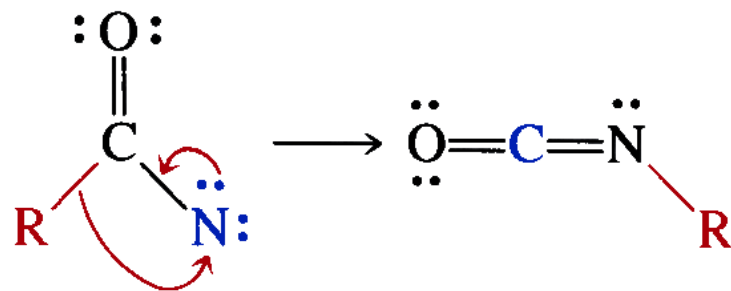
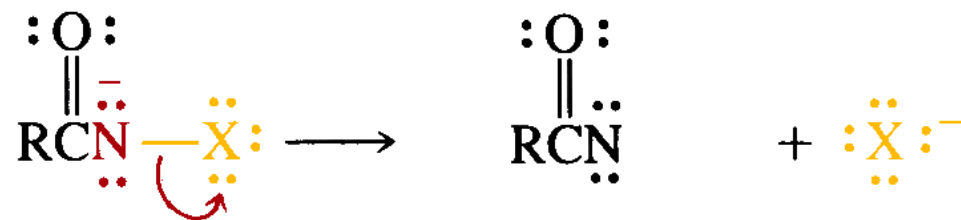
HEMIJA AMIDA KARBOKSILNIH KISELINA- PREMEŠTANJE PO HOFMANN-U



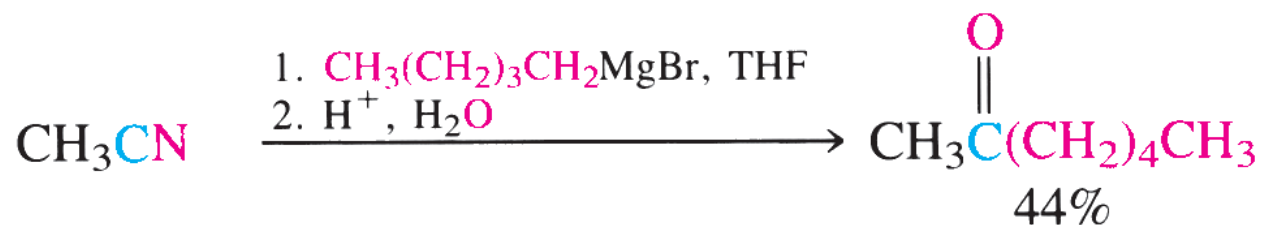
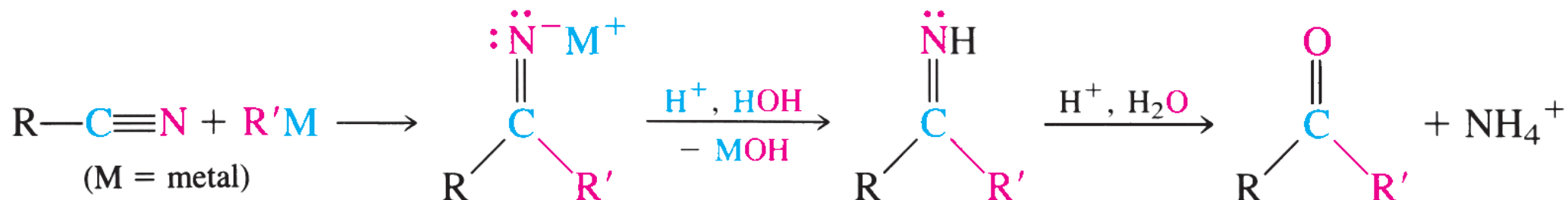
HEMIJA AMIDA KARBOKSILNIH KISELINA- MEHANIZAM HOFMANN-OVOG PREMEŠTANJA



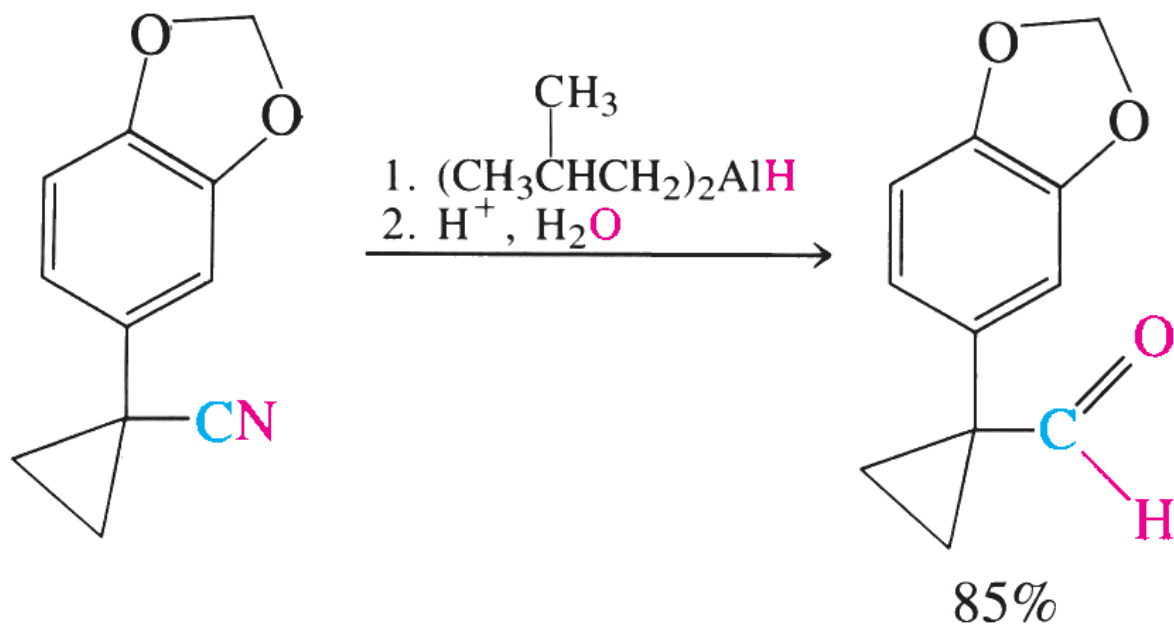
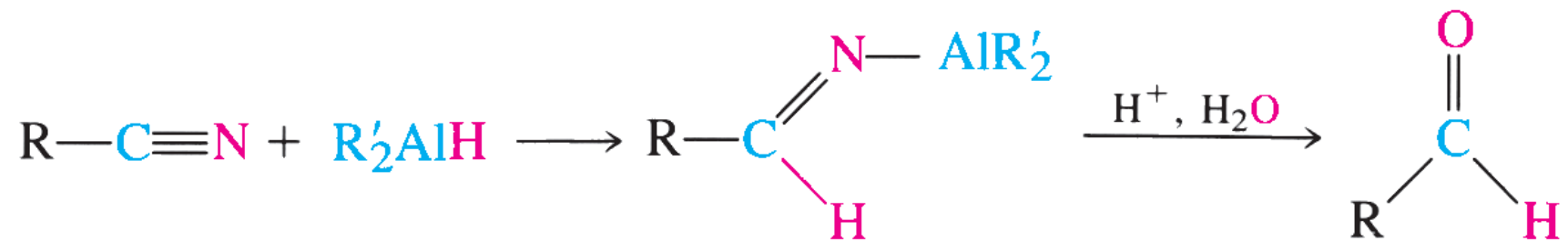
HEMIJA AMIDA KARBOKSILNIH KISELINA- MEHANIZAM HOFMANN-OVOG PREMEŠTANJA - NASTAVAK



HEMIJA NITRILA KARBOKSILNIH KISELINA: ORGANOMETALNI REAGENSI REAGUJU SA NITRILIMA DAJUĆI KETONE

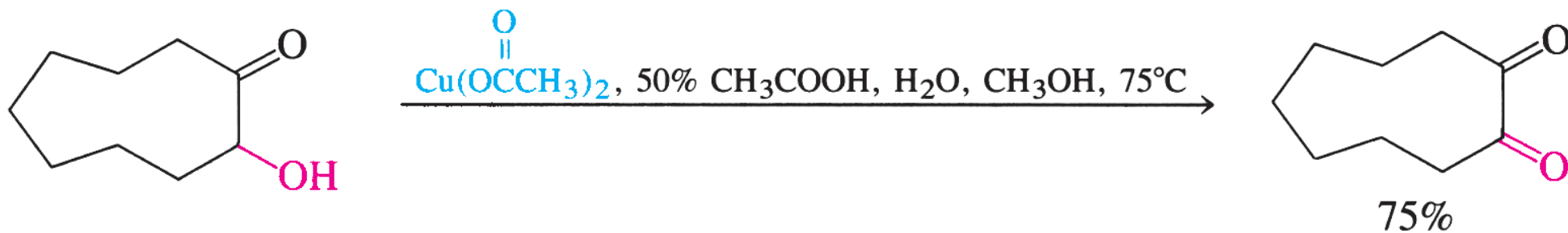
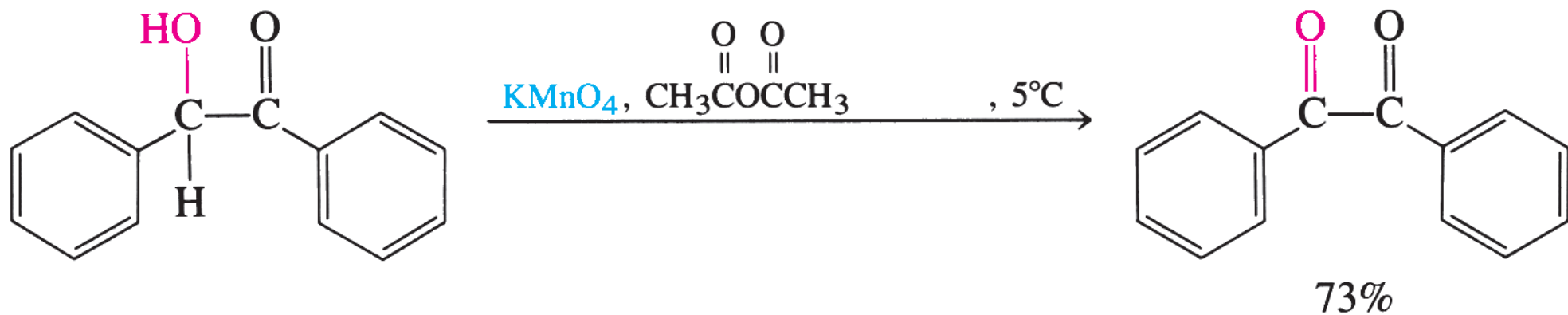


HEMIJA NITRILA KARBOKSILNIH KISELINA:
REDUKCIJOM NITRILA HIDRIDNIM REAGENSIMA DOBIVAJU SE ALDEHIDI I AMINI

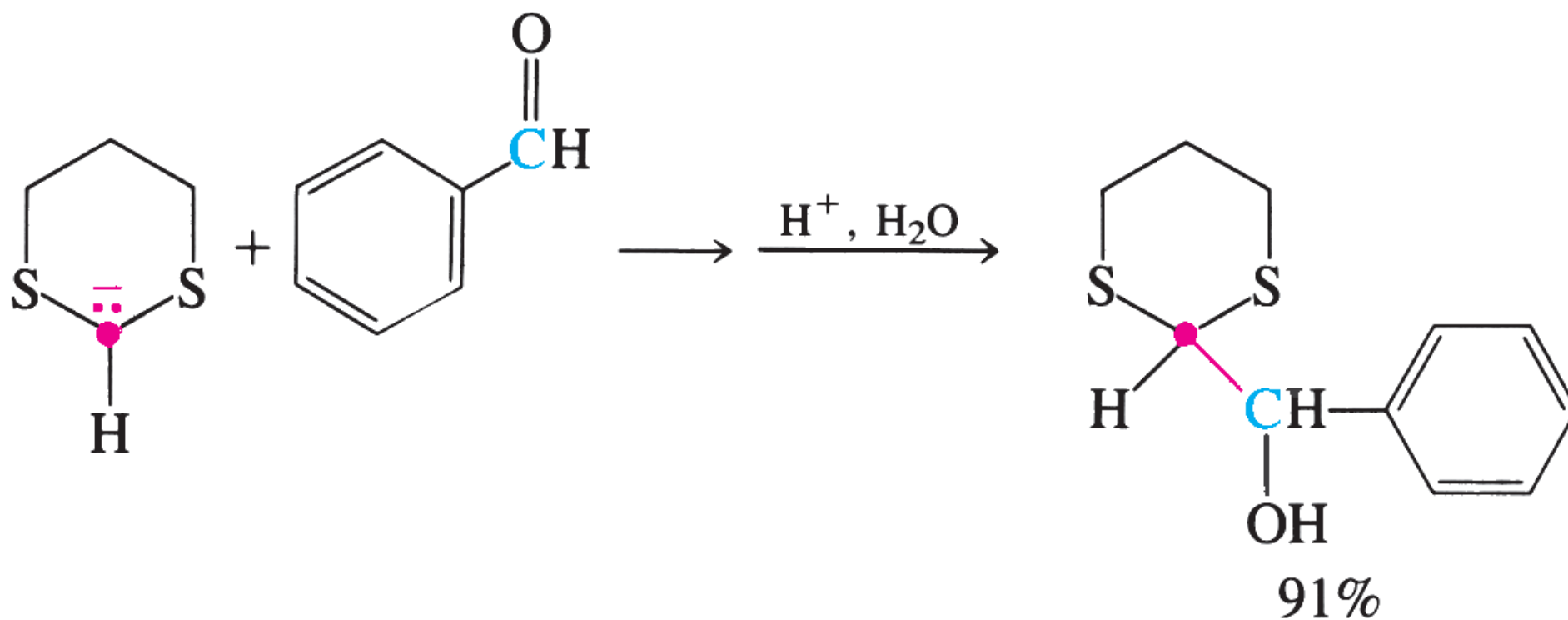
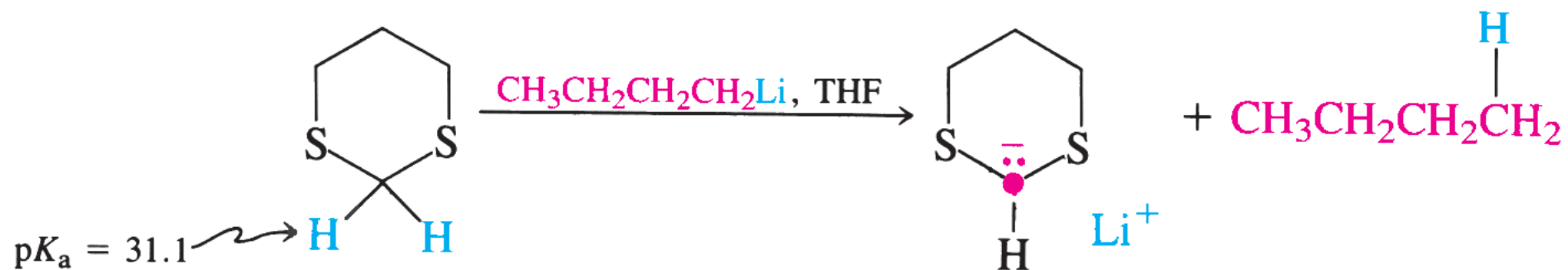


α -DIKARBONILNA JEDINJENJA

α -DIKETONI I α -KETO-ALDEHIDI NASTAJU OKSIDACIJOM α -HIDROKSI-KARBONILNIH JEDINJENJA



CIKLIČNI TIOACETALI - PREKURSORI MASKIRANOG ALKANOIL-ANJONA



CIKLIČNI TIOACETALI - PREKURSORI MASKIRANOG ALKANOIL-ANJONA

