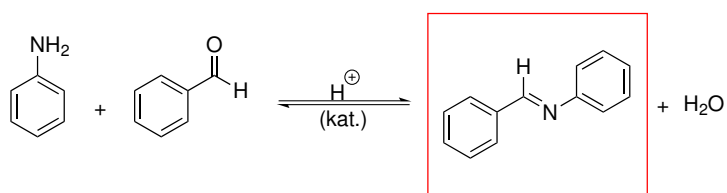
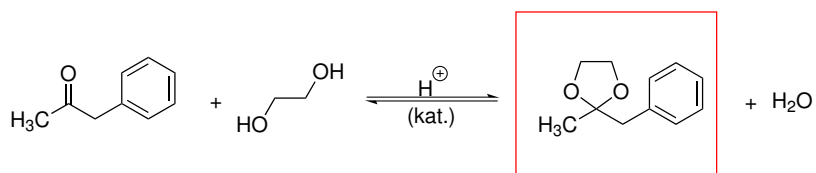
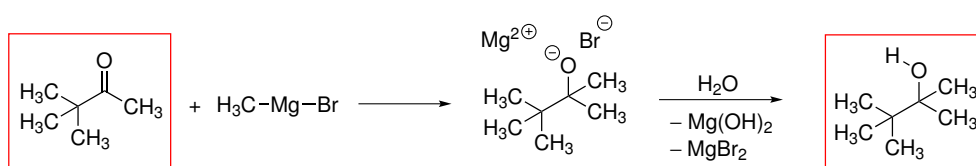
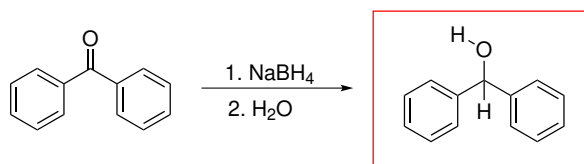
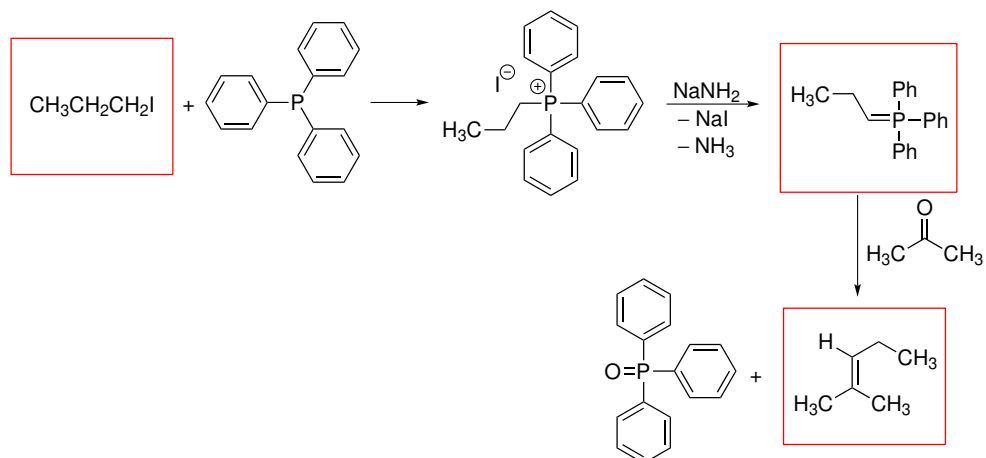
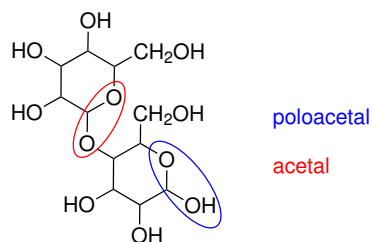


Domácí úkol č. 6

1. Řešení:

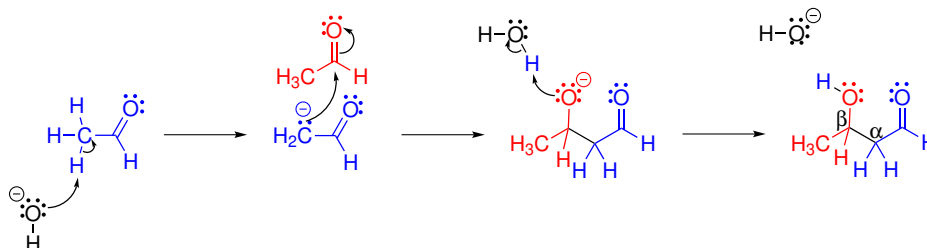


2. Řešení:

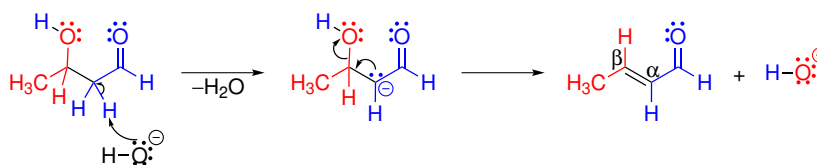


3. Látka vzniká aldolovou kondenzací ketonu s jinou dikarbonylovou sloučeninou. Pokud chceme odvodit strukturu druhé výchozí látky, musíme rozklíčovat, které atomy produktu pocházejí z jedné a z druhé výchozí látky. K tomu nám může pomoci následující retrosyn-
tetická úvaha.

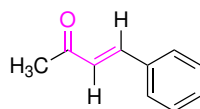
Následující látku můžeme rovněž připravit aldolovou reakcí (bez eliminace vody).



Atom uhlíku nesoucí -OH skupinu a další skupiny z něj vycházející pocházejí z elektrofilu – karbonylové sloučeniny v keto-formě. Zbytek molekuly až po α -atom uhlíku pochází z enolu/enolátu. Při rozkladu můžeme obrátit mechanismus aldolizace a provést retroaldolovou reakci. Prvním krokem je deprotonace -OH skupiny, pak dochází k fragmentaci a protonaci enolátu.

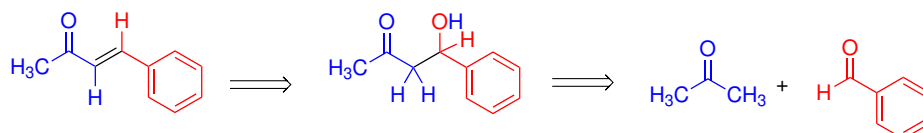


Následující α,β -nenasycený keton může být také připraven aldolovou kondenzací (aldolizací následuje eliminace vody).

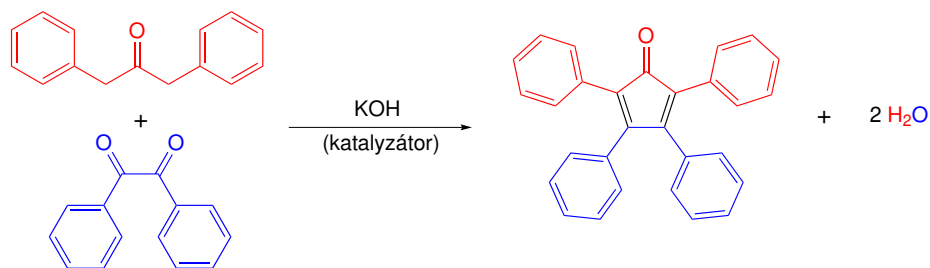


β -Atom uhlíku sloučeniny a z něj vycházející zbytky byly součástí elektrofilu, zbytek pochází z enolu/enolátu. Dvojná vazba vzniká eliminací molekuly vody z aldolu, z β -atomu uhlíku odchází -OH skupina, z α -atomu uhlíku odchází proton. Opačná reakce je svou podstatou 1,4-adicí vody na tuto aktivovanou dvojnou vazbu. Dále molekulu můžeme rozložit ve smyslu retroaldolové reakce.

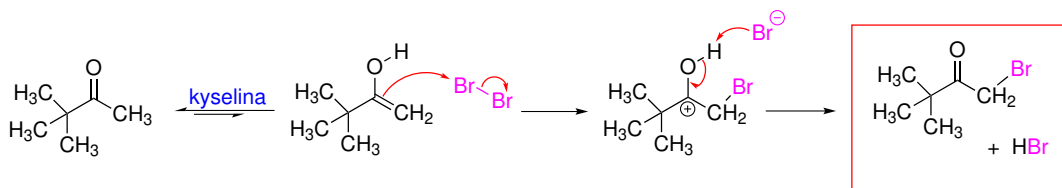
Produkt tedy připravíme zkříženou aldolovou kondenzací acetonu a benzaldehydu, jak ukazuje následující retrosyn-
tetické schéma.



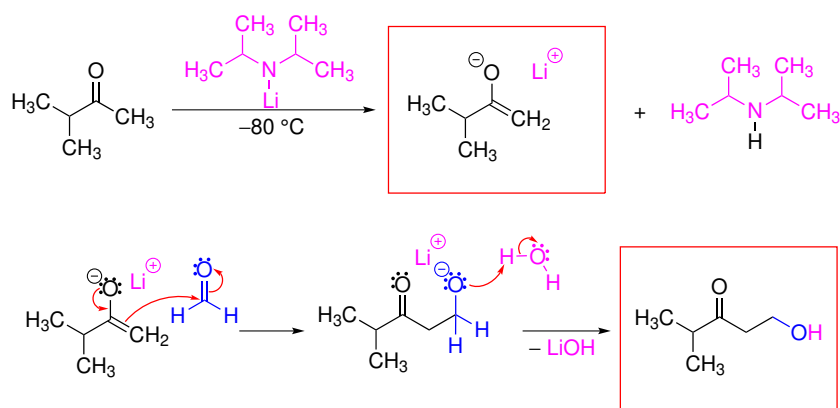
Applikací stejných úvah na naší výchozí látku vede k odpovědi, že druhou reagující látkou byl dibenzylketon:



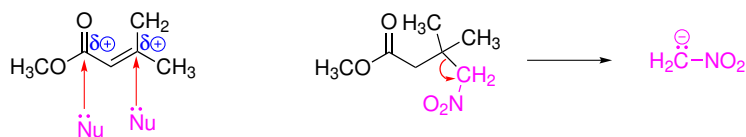
4. První reakce je příkladem halogenace enolizovatelné karbonylové sloučeniny. Kyselina katalyzuje přechod na enolformu, která následně rychle reaguje s halogenem.



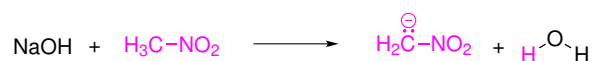
Druhá reakce je příkladem řízené aldolové reakce. Nesymetrický keton může poskytnout dva enoláty, když použijeme stericky objemnou bázi (zde LDA) při nízké teplotě, enolát vznikne deprotonací stericky méně bráněné C–H vazby v α pozici. Protože LDA je velmi silnou zásadou, bude acidobazická rovnováha posunuta ve prospěch enolátu. Kvantitativně generovaný enolát pak na stericky méně bráněném α -atomu uhlíku podlehně aldolové reakci s formaldehydem.



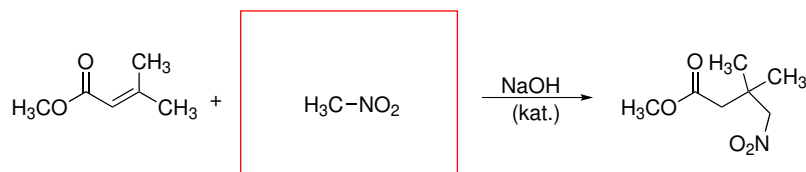
U třetí reakce je potřeba nejprve určit, v jaké části molekuly došlo ke změně a jaké povahy byla reagující látka. Analýzou zjistíme, že ke koncovému atomu konjugovaného π -systému se připojila $-\text{CH}_2\text{NO}_2$ skupina a došlo k zániku π -vazby $\text{C}=\text{C}$. Tento atom díky polarizaci vazeb vlivem karbonylu je napadán typicky nukleofily. Strukturu nukleofilu můžeme získat tak, že provedeme pohyb elektronových párů opačným směrem, než jak proběhly při příchodu nukleofilu.



Nukleofilem byl deprotonovaný nitromethan, který vzniká působením NaOH na neutrální nitromethan.



Doplnění reakce:



5. Řešení:

