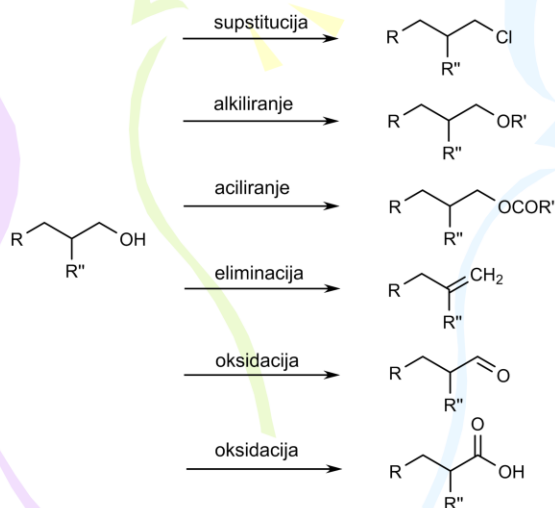


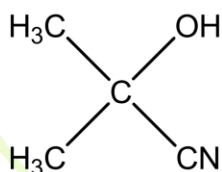
**3. DISKONEKCIJA JEDNOSTAVNIH ALKOHOLA****Najvažnije interkonverzije hidroksilne funkcijske skupine**

Retrosintetsku analizu spojeva s jednom funkcijskom skupinom koji nisu aromati započinjemo sa skupinom alkohola. Zašto baš alkoholi? Odgovor se nalazi na slici 1. Alkohole je, odnosno hidroksilnu skupinu, više od bilo koje druge skupine organskih spojeva moguće prevesti u različite druge skupine organskih spojeva, odnosno iz njih pripraviti. Najčešći načini pripreve alkohola rekapitulirani su na posljednje dvije slike u ovoj prezentaciji.

U ovome predavanju razmatrat će se jednostavni alkoholi, odnosno molekule u čijoj se strukturi (najčešće) nalazi samo hidroksilna skupina.

### 3. DISKONEKCIJA JEDNOSTAVNIH ALKOHOLA

Zad. 1. Predložite diskonekciju i napišite sintezu CM 3.1.



CM 3.1

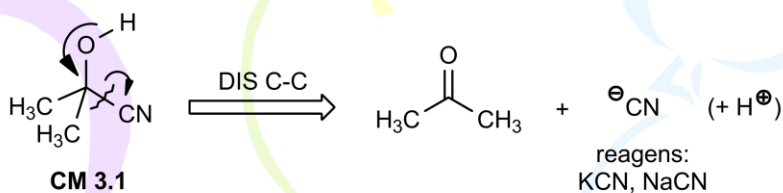
- diskonekcija C-C veze uz sudjelovanje susjedne skupine

Na primjeru retrosintetske analize ove jednostavne molekule alkohola uvodi se jedna od najvažnijih koncepcija retrosintetske analize, a to je *diskonekcija C-C veze uz sudjelovanje susjedne skupine*.

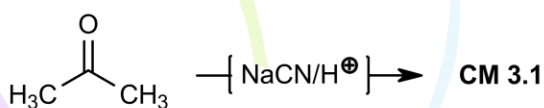
## 3. DISKONEKCIJA JEDNOSTAVNIH ALKOHOLA

Zad. 1. Predložite diskonekciju i napišite sintezu CM 3.1.

retrosintetska analiza



sinteza

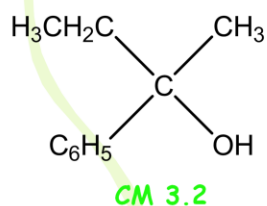


Molekula **CM 3.1.** na isti ugljikov atom ima vezane dvije funkcijske skupine, OH i CN, pa je lako uočiti da je riječ o cijanhidrinu (hidroksinitrilu) koji je produkt cijanhidrinske reakcije. Ova se diskonekcija može označiti i kao *retro*-cijanhidrinska diskonekcija.

U gornjoj shemi diskonekcija C–C veze odvija se uz istovremeni pomak  $\sigma$ -elektrona O–H veze u C–O vezu, što je prikazano dvjema savijenim strelicama. Ova koncepcija vodi do nastajanja C=O dvostruke veze, čime se izbjegava nastajanje nestabilnog karbokationskog sintona. Formalnu "stehiometriju" diskonekcije postizemo pišući odvojeni proton iz OH skupine u zagradi. Ukupni rezultat diskonekcije su neutralna molekula karbonilnog spoja, u ovome slučaju ketona acetona, i anionski sinton, cijanidni ion.

### 3. DISKONEKCIJA JEDNOSTAVNIH ALKOHOLA

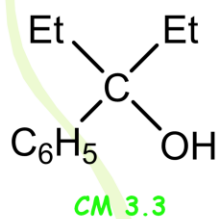
Zad. 2. Predložite diskonekciju i napišite sintezu CM 3.2.



Na primjeru CM 3.2 uvodi se jedan od najčešćih pristupa diskonekciji alkohola, a to je *retro*-Grignardova diskonekcija kojom nastaje odgovarajući karbonilni spoj i Grignardov reagens. Riječ je o diskonekciji C-C veze uz participaciju susjedne hidroksilne skupine.

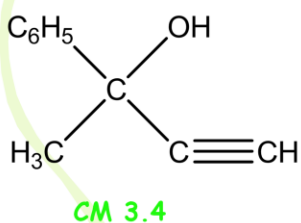
**3. DISKONEKCIJA JEDNOSTAVNIH ALKOHOLA**

Zad. 3. Predložite diskonekciju i napišite sintezu CM 3.3.



**3. DISKONEKCIJA JEDNOSTAVNIH ALKOHOLA**

Zad. 4. Predložite diskonekciju i napišite sintezu CM 3.4.



U ovome se primjeru uvodi mogućnost korištenja sintetskih ekvivalenata (reagensa) za specifične anionske sintone dobivene *retro*-Grignardovom diskonekcijom koji nisu Grignardovi reagensi, poput natrijeva acetilida.

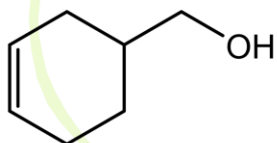
### 3. DISKONEKCIJA JEDNOSTAVNIH ALKOHOLA

#### TRI OSNOVNA PRINCIPA DOBRE DISKONEKCIJE:

- 1) diskonekcija treba slijediti ispravan mehanizam
- 2) diskonekcijom treba postići najveće pojednostavljenje ciljne molekule
- 3) diskonekcijom treba doći do jednostavnih, lako dostupnih polaznih materijala

**3. DISKONEKCIJA JEDNOSTAVNIH ALKOHOLA**

Zad. 5. Predložite diskonekciju i napišite sintezu primarnog alkohola, CM 3.5.

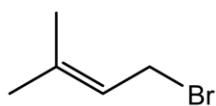


CM 3.5



**3. DISKONEKCIJA JEDNOSTAVNIH ALKOHOLA**

Zad. 6a. Iz kojih će alilnih alkohola biti moguće dobiti CM 3.6?

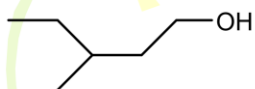


CM 3.6

Zad. 6b. Provedite retrosintetske analize alilnih alkohola i predložite njihove sinteze.

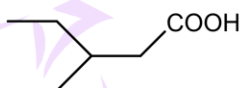
**3. DISKONEKCIJA JEDNOSTAVNIH ALKOHOLA**

Zad. 7a. Predložite diskonekciju i napišite sintezu CM 3.7.

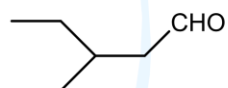


CM 3.7

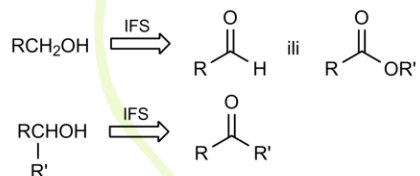
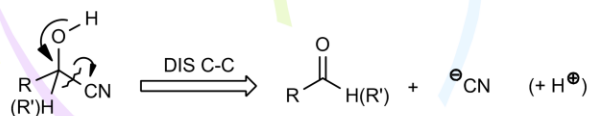
Zad. 7b. Predložite reagense za pripremu CM 3.7a i CM 3.7b iz CM 3.7.



CM 3.7a



CM 3.7b

**3. DISKONEKCIJA JEDNOSTAVNIH ALKOHOLA****NAČINI PRIPRAVE ALKOHOLA:****a) redukcija aldehida, ketona i estera****interkonverzija funkcijske skupine (IFS)****b) cijanhidrinska reakcija****retro-cijanhidrinska diskonekcija uz participaciju susjedne skupine**

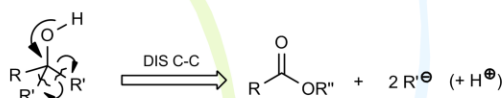
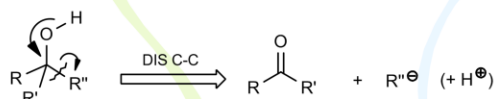
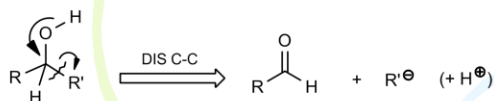
## 3. DISKONEKCIJA JEDNOSTAVNIH ALKOHOLA

## NAČINI PRIPRAVE ALKOHOLA:

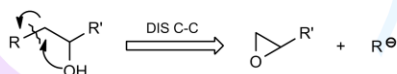
## c) Grignardova reakcija

*retro-Grignardova diskonekcija uz participaciju susjedne skupine*

## i) iz aldehida, ketona i estera



## ii) iz epoksida



Svi primjeri retrosintetskog razmatranja jednostavnih alkohola koji uključuju diskonekciju predstavljaju diskonekciju C-C veze. U slučaju *retro*-cijanhidrinske reakcije i *retro-Grignardove* reakcije koja vodi do aldehida, ketona i estera riječ je o 1,1 DIS C-C veze (cijepa se veza između atoma ugljika na koji je vezana OH skupina i prvog atoma ugljika do njega), dok se diskonekcija alkohola koja vodi do epoksida smatra 1,2 DIS C-C.

Kao sintetske ekvivalente za anionski sinton  $\text{R}^-$  valja razmatrati i organolitijeve (RLi) te ostale organometalne reagense.