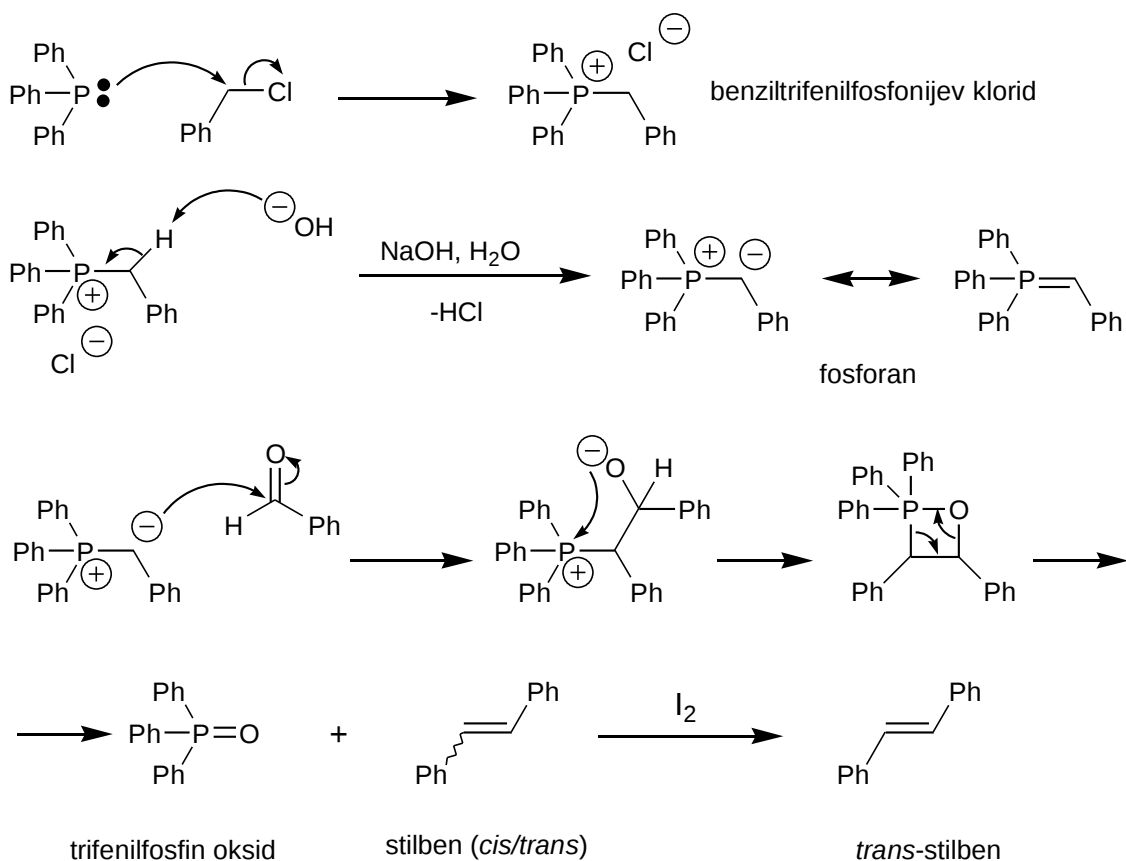


trans-Stilben

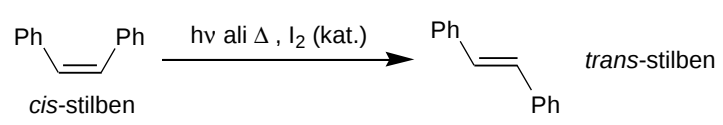
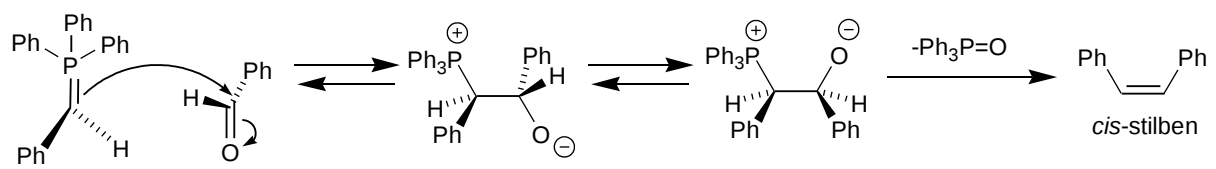
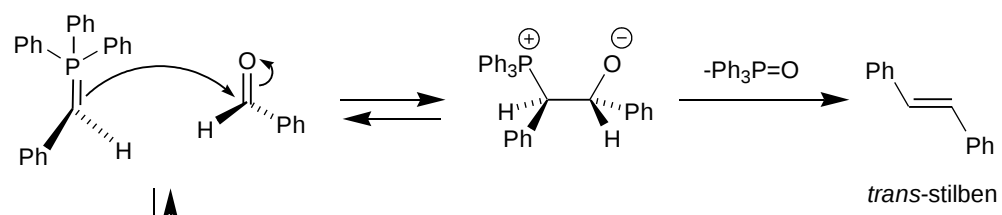


Tip reakcije:

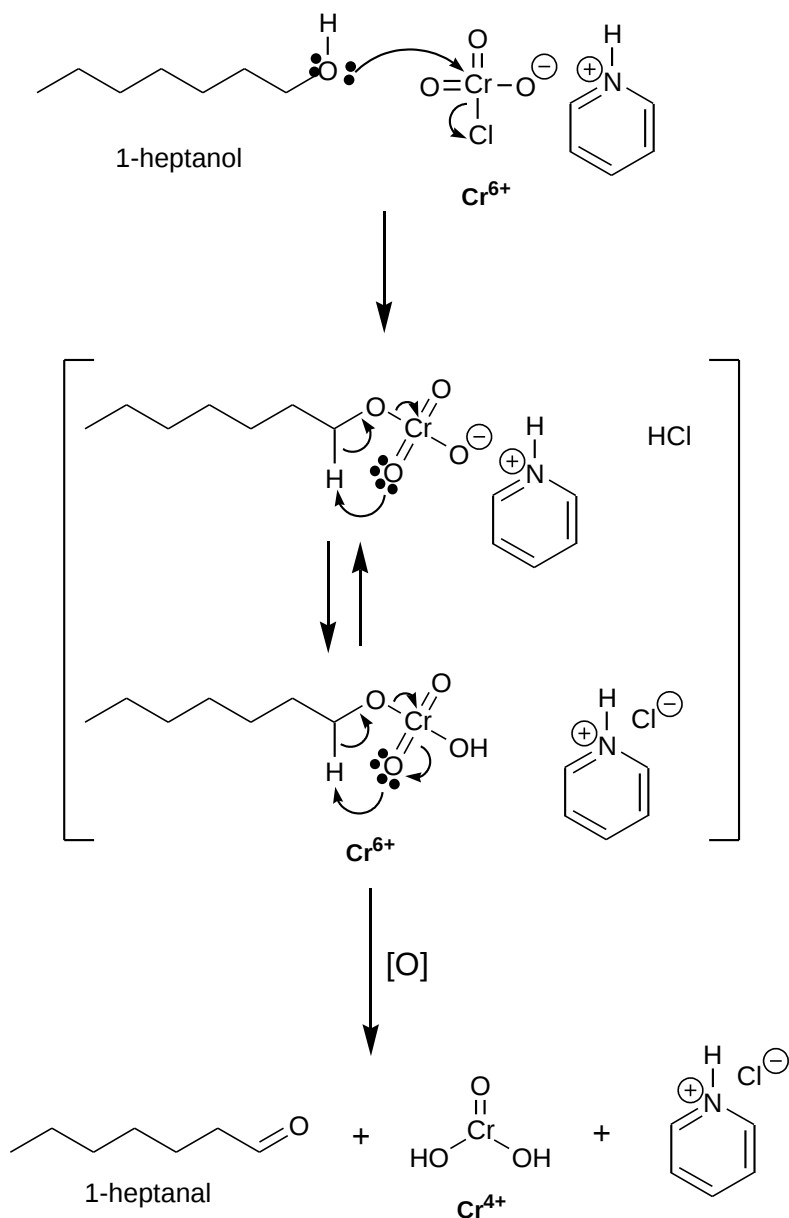
- Wittigova reakcija. Substitucija (adicija s sledečo eliminacijo) na sp^2 hibridiziranem C-atomu. Pretvorba aldehida in fosforana v alken. Reakcija je v bistvu kondenzacija, lahko pa nanjo gledamo tudi kot na redukcijo karbonilne spojine v alken.

Stereokemijski potek pretvorbe:

Glede na geometrijo približevanja reaktantov (fosforana in benzaldehida) nastaneta oba izomera stilbena, zato po končani reakciji tudi izoliramo stilben kot zmes obeh izomerov.. Pretvorbo (izomerizacijo) *cis*-stilbena v *trans*-stilben izvedemo v prisotnosti katalitskih količin joda.



Oksidacija 1-heptanola s piridinijevim klorokromatom



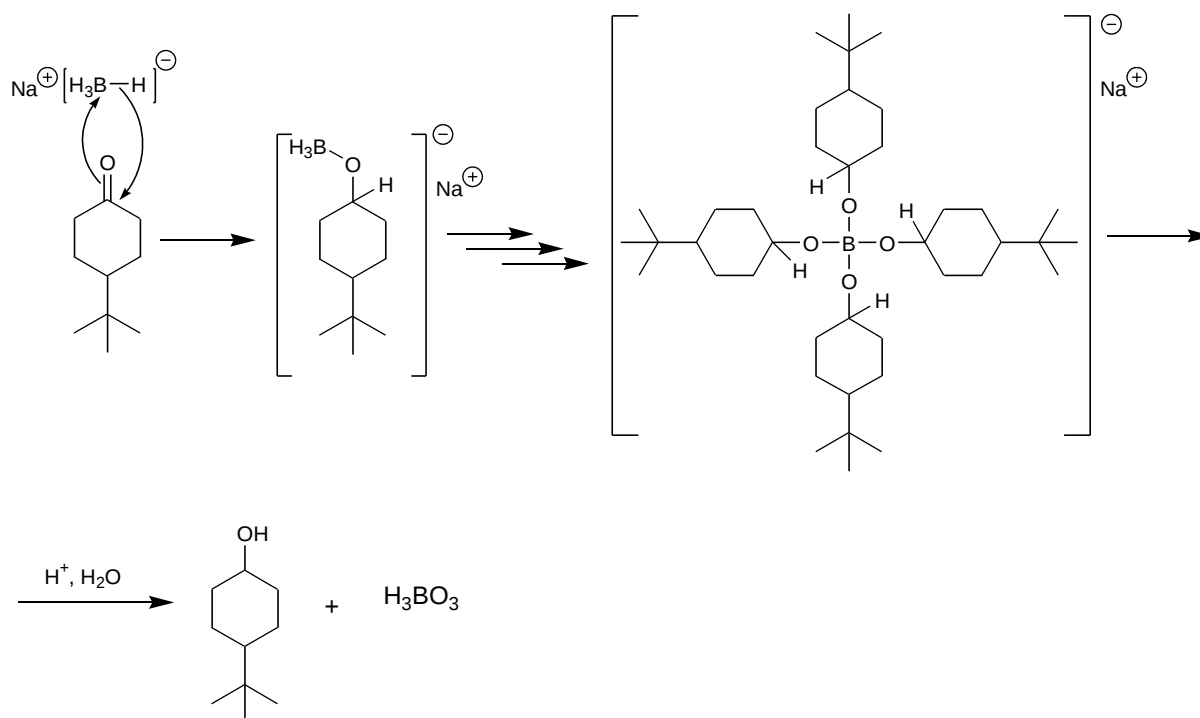
Tip reakcije:

- Oksidacija alkohola v karbonilno spojino. PCC je selektiven oksidant, ki v brezvodnih pogojih oksidira primarne alkohole do aldehydov.

Potek pretvorbe:

Najprej poteče esterifikacija alkohola do ustreznega estra kromove (VI) kisline (ta stopnja torej ni oksidacija!). Nato poteče odcep protona z α - CH_2 skupine in oksidacija alkohola (redukcija Cr^{6+} v Cr^{4+})

Redukcija 4-*tert*-butilcikloheksanona z NaBH₄



Tip reakcije:

– Redukcija ketona v sekundarni alkohol. Adicija hidridnega iona na karbonilno skupino.

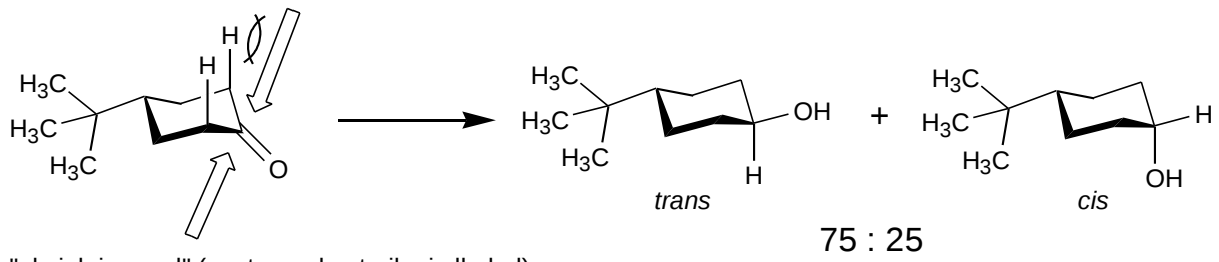
Potek pretvorbe:

Natrijev borohidrid je donor hidridnih anionov. Hidrid (H⁻) se adira na karbonilno skupino, nastali alkoholat pa se namesto hidrida veže na borov atom. Na ta način poteče izmenjava vseh hidridnih ionov in ko primarni produkt redukcije nastane "boratni ester" (natančneje: natrijev tetraalkoksiborat). Tega potem v prisotnosti kisline hidroliziramo do prostega alkohola.

Stereokemija redukcije:

Napad hidridnega inone lahko poteče z ekvatorialne strani (nastane aksialni *cis*-alkohol) ali pa z aksialne strani (nastane ekvatorialni *trans*-alkohol). Pri majhnih nukleofilih kot je hidridni ion (oz. natrijev borohidrid) je favoriziran napad z aksialne strani (pri napadu z ekvatorialne strani pride do oviranja z aksialnima vodikoma na položaju α), ki poleg tega vodi do nastanka sterično ugodnejšega *trans*-cikloheksanola. Pri velikih nukleofilih [na primer LiBH(OBu-*t*)₃] pa prevladuje sterični vpliv preostanka cikloheksanskega obroča in nastane aksialni *cis*-alkohol).

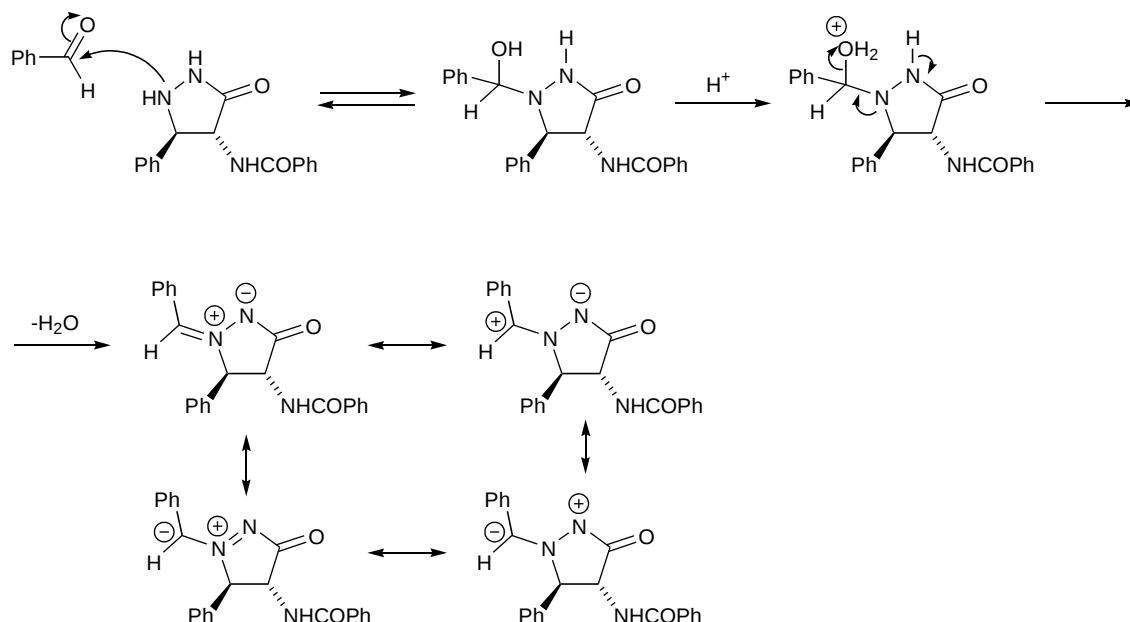
"ekvatorialni napad" (nastane aksialni alkohol)



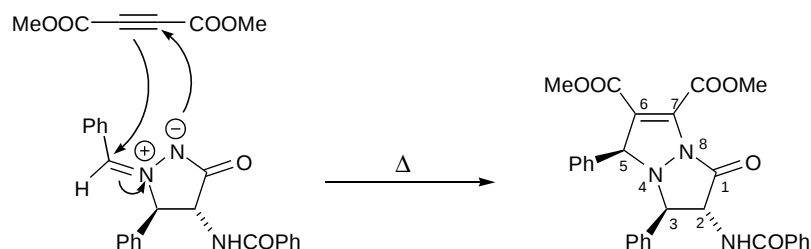
"aksialni napad" (nastane ekvatorialni alkohol)
manj ovirano

***rel*-(2*R*,3*R*,5*S*)-2-benzoilamino-6,7-bis(metoksikarbonil)-3,5-difenil-2,3-dihidro-1-okso-1*H*,5*H*-pirazolo[1,2-*a*]pirazol**

Nastanek azometin imina (1,3-dipola):



1,3-dipolarna cikloadicija:

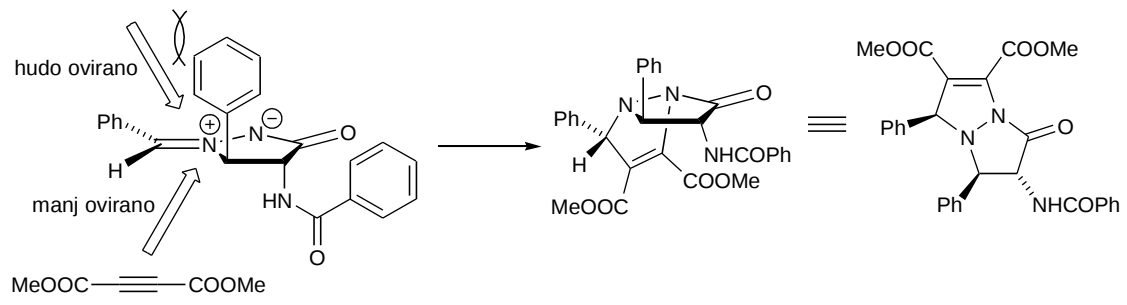


Tip reakcije:

- Nastanek azometin imina poteka kot adicija s sledečo eliminacijo vode. Reakcija je analogna nastanku iminov, oksimov, enaminov in hidrazonov.
- 1,3-Dipolarna cikloadicija (periciklična reakcija).

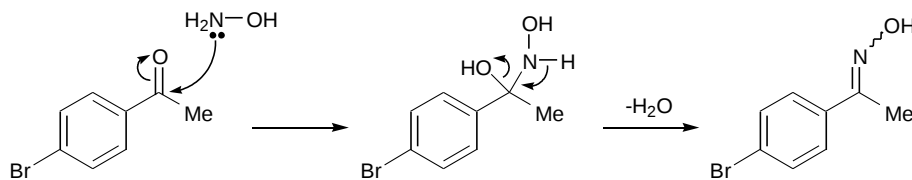
Stereokemija 1,3-dipolarne cikloadicije:

Napad dimetil acetilendikarboksilata poteče z manj ovirane strani – anti glede na orientacijo fenilne skupine na položaju 5 v azometin iminu. Ker je orientacija okrog C=N dvojne vezi *Z*, vodi cikloadicija do produkta z *2R,3R,5S* relativno konfiguracijo (pozor: sprememba oštevilčenja!). Stereoselektivnost: nad 95% de.

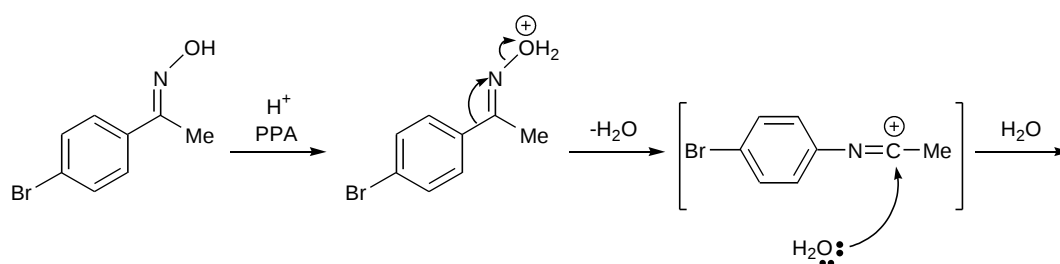


Beckmannova premestitev 4-bromofenil metil keton oksima (4-bromoacetofenon oksima)

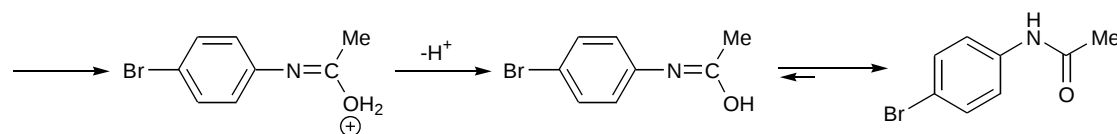
Nastanek oksima:



Beckmannova premestitev:



PPA: polifosforna kislina



Tip reakcije:

- Nastanek oksima poteka kot adicija s sledečo eliminacijo vode. Reakcija je analogna nastanku iminov, enaminov in hidrazonov, ipd.
- Beckmannova premestitev je nukleofina [1,2] C → N premestitev (glej str. 85–87!). Gre torej za migracijo ogljikove skupine (kot nukleofila) na elektrofini dušik.

Mehanizem Beckmannove premestitve (prioriteta migracije skupin):

Pri Beckmannovi premestitvi oksima lahko v principu migrirata obe skupini – torej lahko nastane zmes obeh možnih amidov. Dejansko pa pri tej premestitvi opazamo dokajšnjo selektivnost. Glavni faktor, ki določa regiokemijski potek premestitve, je struktura oksima (*sin* ali *anti* izomer). Posledično je potek premestitve odvisen tudi od skupin, ki sta vezani na $\text{C}=\text{N}$ vez, in ki favorizirata določeno orientacijo okrog $\text{C}=\text{N}$ vezi.

- migrira skupina, ki je orientirana *anti* glede na OH skupino oksima. Hidroksi skupina oksima se najprej pretvori v dobro izstopajočo skupino (npr. s protonacijo v H_2O^+). Nato

sledi izstop H_2O in hkratna migracija skupine, ki je orientirana *anti* glede na H_2O^+ . Ta **regioselektivnost** je torej **mehanistično pogojena**, saj mora "nukleofil" napasti z *anti* strani glede na izstopajoči "elektrofil". To značilnost lahko uporabimo za določitev konfiguracije oksimov. Vendar pa lahko oksimi pod reakcijskimi pogoji tudi izomerizirajo še preden poteče migracija (premestitev), to pa posledično vodi do nastanka zmesi amidov ali pa tudi do prednostnega nastanka amida ki je formalno posledica *sin* premestitve (glede na strukturo izhodnega oksima).

- posamezne skupine imajo različno "tendenco do migracije", npr.: *terc*-butil > fenil \approx izopropil > etil > metil. Vodik se zelo redko premešča. Pri aril alkil ketonih praviloma migrira arilna skupina. To pa seveda ne pomeni, da se premešča npr. arilna skupina prednostno glede na alkilno ne glede na svojo orientacijo (*sin* ali *anti*), pač pa, da v ravnotežju med *sin* in *anti* izomerom v reakcijski zmesi prednostno prisoten *anti* izomer glede na večjo skupino (aril > alkil):

