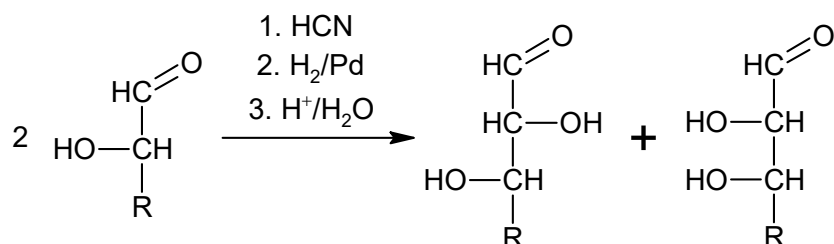


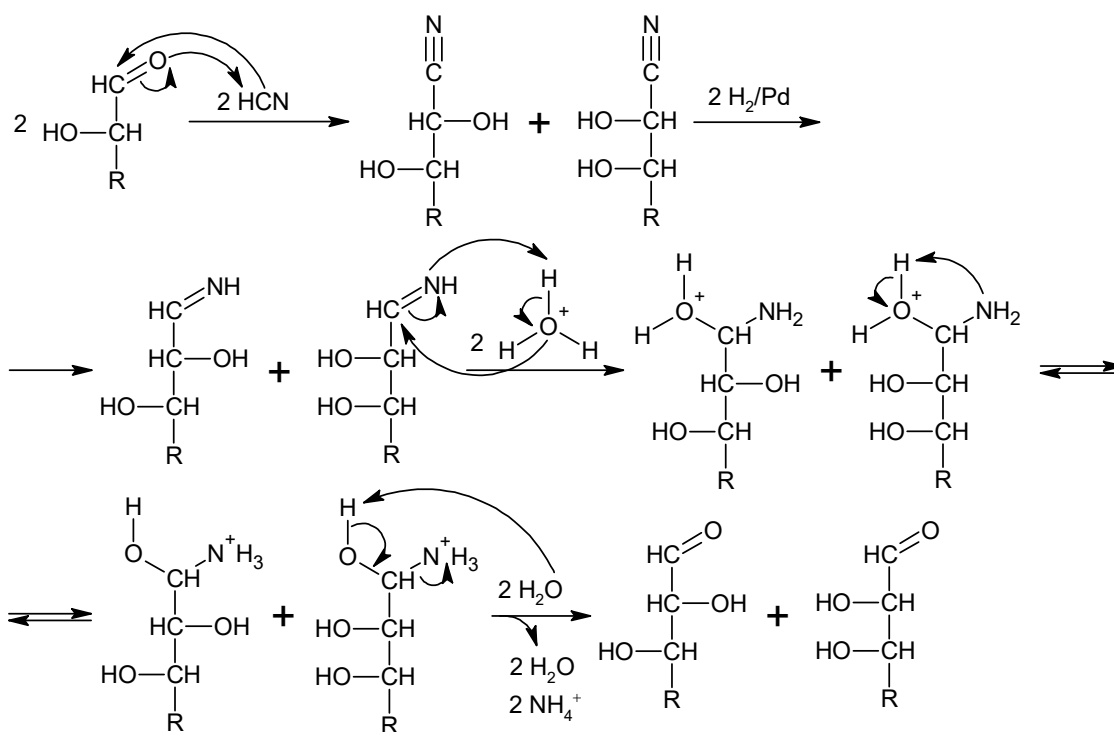
## Kiliani-Fischerova syntéza

(Kiliani-Fischer synthesis)



Kiliani-Fischerova syntéza je reakcia sacharidov s kyanovodíkom, kedy po následnej redukcii a hydrolýze vzniká zmes sacharidov, ktoré sú o jeden uhlík bohatšie.

### Mechanizmus

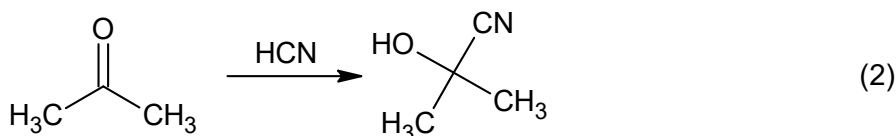
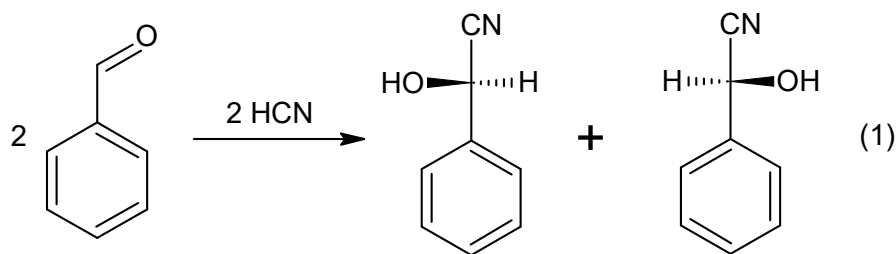


Prvým krokom reakcie je reakcia sacharidu s kyanovodíkom za vzniku nitrilov racemickej zmesi sacharidov. Ďalším krokom je redukcia vzniknutých nitrilov na imín najčastejšie pomocou vodíka na paládiu. Nasleduje kyslá hydrolýza imínu so súčasťou adíciou molekuly vody, po ktorej vzniká výsledná racemická zmes sacharidov, ktoré sú oproti východiskovému sacharidu o jeden uhlík bohatšie.

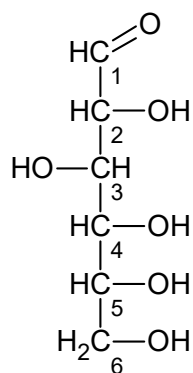
*Poznámka:*

*Vzniknuté o jeden uhlík bohatšie aldehydy môžu byť ďalej oxidované na karboxylové kyseliny. Oxidácia prebieha cez štádium laktónu, ktorý vzniká po miernom zahriatí aldózy.*

Reakciu nazývame aj kyanhydrínovou syntézou. Uplatňuje sa aj pri reakcii aldehydov (1) alebo ketónov (2) s kyanovodíkom.



V období, kedy bola reakcia objavená neboli známe absolútne konfigurácie zlučenín. H.E. Fischer však predpokladal, že absolútna konfigurácia uhlíka C<sub>5</sub> v D-glukóze je taká, ako je uvedené na obrázku (a nemýlil sa). Takáto glukóza sa označuje aj ako (+)-glukóza a otáča rovinu polarizovaného svetla doprava (v smere hodinových ručičiek). V prípade sacharidov, teda látok, ktoré obsahujú viac asymetrických centier sa neskôr začala uplatňovať Fischerova projekcia, ktorá premietla pôvodné trojrozmerné vzorce na vzorce projekčné. V týchto vzorcoch všetky väzby ležia v rovine papiera, hlavný skelet molekuly je znázornený vertikálne a substituenty sú umiestnené na pravej alebo ľavej strane.



Reakcia je pomenovaná po jej objaviteľovi, nemeckom chemikovi Heinrich Kilianiovi (1855 – 1945) a po nemeckom chemikovi Hermann Emil Fischerovi (1852 – 1919), ktorý následne pripravil z vytvorených aldóz karboxylové kyseliny.

---

Cram D.J., Hammond G.S.: *Organická chemie. 1. české vyd. Academia, Praha, 1969, s. 690-692.*

McMurry J.: *Organic Chemistry. 8. vyd. Cornell University, Canada, 2012, s. 1022-1023. ISBN 978-0-8400-5444-9.*

Vollhardt K.P.C., Shore N.E.: *Organic Chemistry: Structure and Function. 6. vyd. W.H. Freeman and Company, NY, 2011, s. 1136-1137. ISBN 978-1-4292-0494-1.*