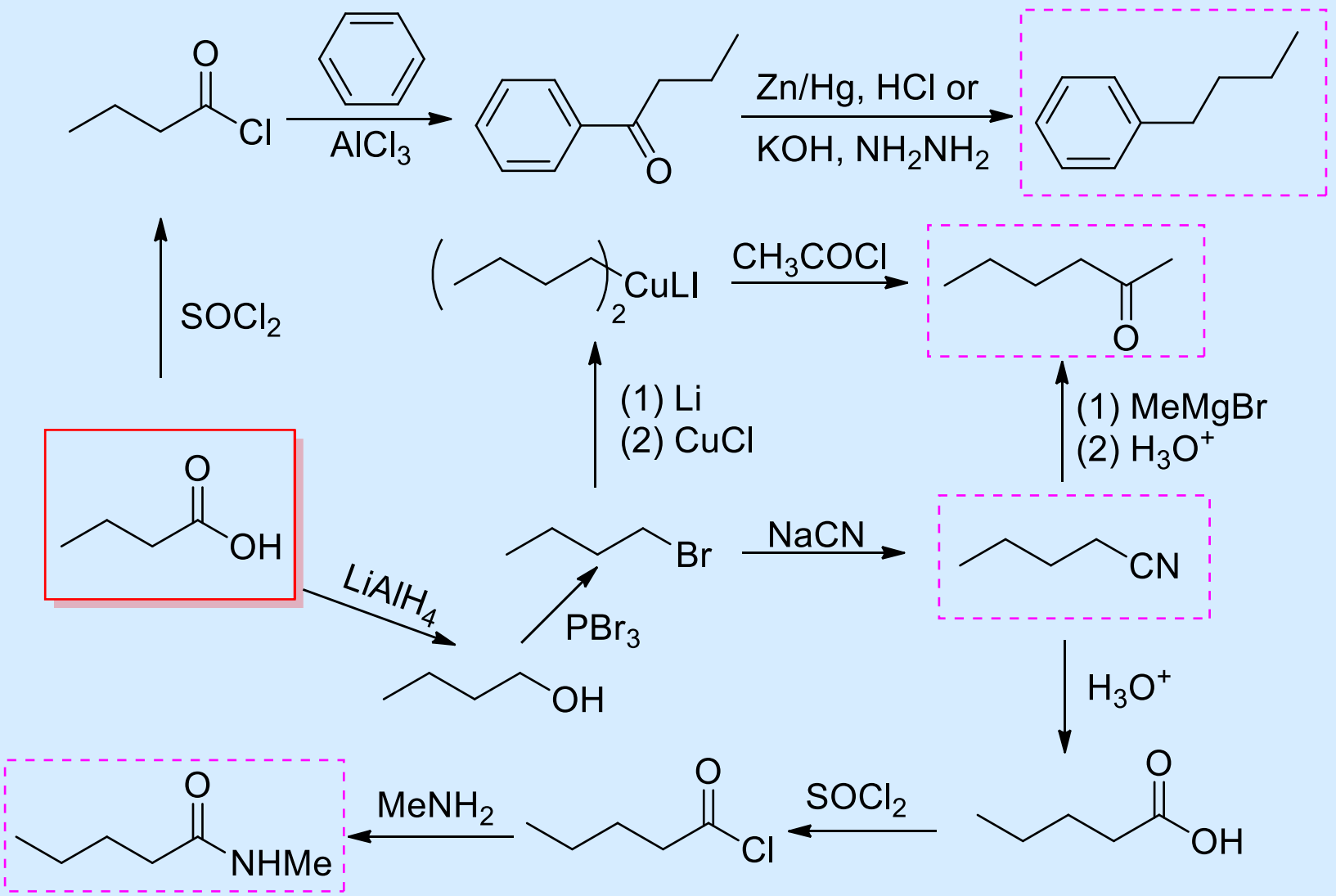


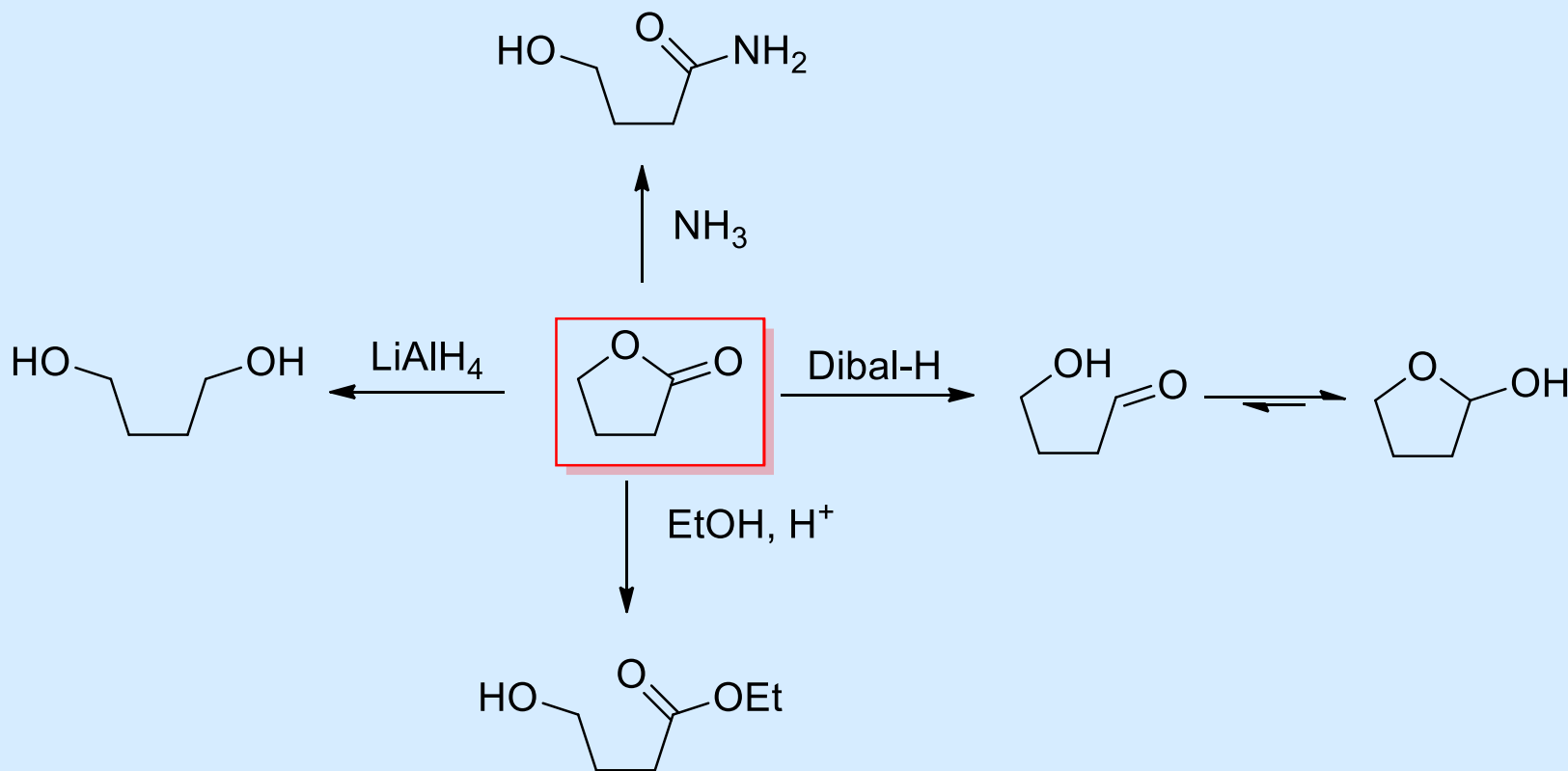
Απάντηση:

24. Πώς μπορείτε να παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις από βουτανοϊκό οξύ
(α) 2-εξανόνη, (β) πεντανονιτρίλιο, (γ) βουτυλοβενζόλιο και (δ) N-μεθυλοπενταναμίδιο.



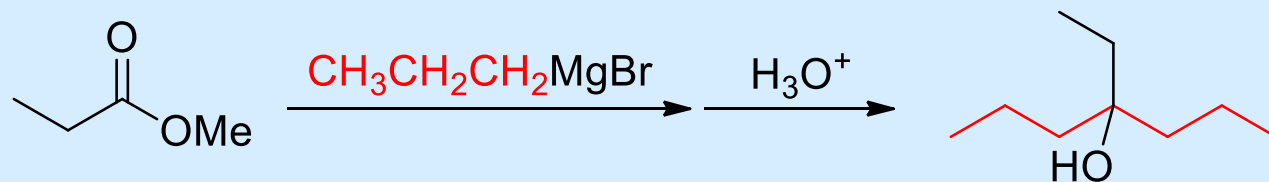
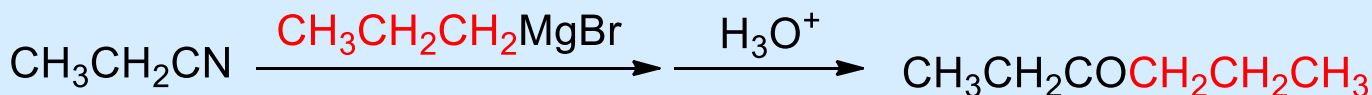
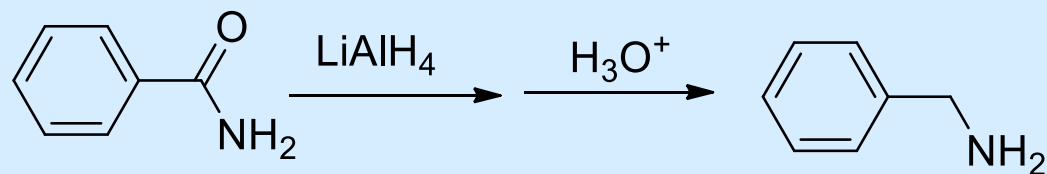
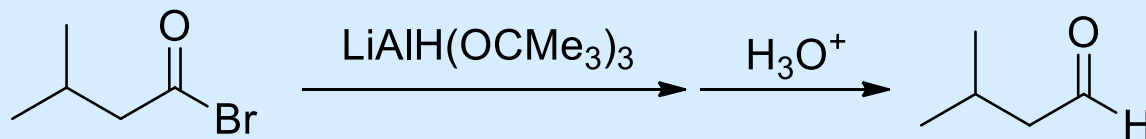
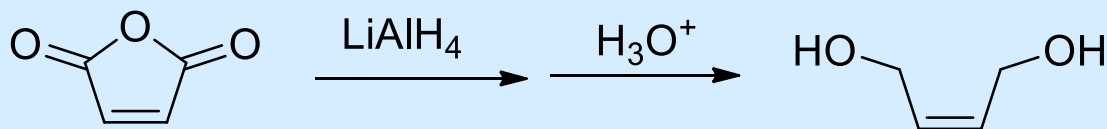
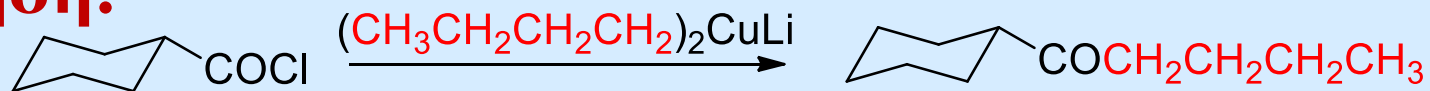
21. Ποιά θα είναι τα προϊόντα αντιδράσεως της γ -βουτυρολακτόνης με: (α) LiAlH_4 , (β) αμμωνία, (γ) $\text{EtOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ και (δ) $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{AlH}$;

Απάντηση:



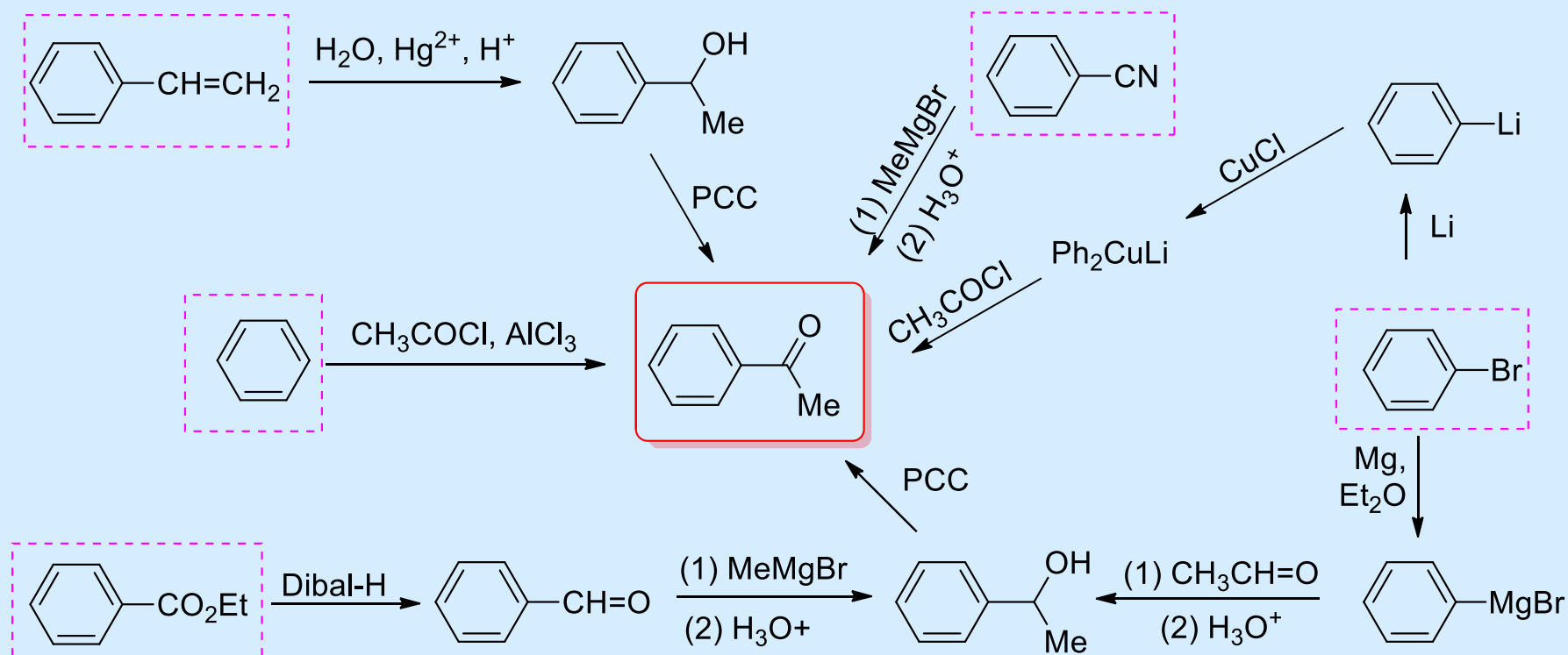
52. Ποια αντιδραστήρια θα ήταν απαραίτητα για να επιτελέσουν τους ακόλουθους μετασχηματισμούς; (α) Κυκλοεξανοκαρβονυλοχλωρίδιο → πεντανοϋλοκυκλοεξάνιο· (β) 2-βουτενοδιοϊκός (μηλεϊνικός) ανυδρίτης → (Z)-2-βουτενο-1,4-διόλη· (γ) 3-μεθυλοβουτανουϋλοβρωμίδιο → 3-μεθυλοβουτανάλη· (δ) βενζαμίδιο → 1-φαινυλομεθαναμίνη· (ε) προπανονιτρίλιο → 3-εξανόνη· (στ) προπανοϊκός μεθυλεστέρας → 4-αιθυλο-4-επτανόλη.

Απάντηση:

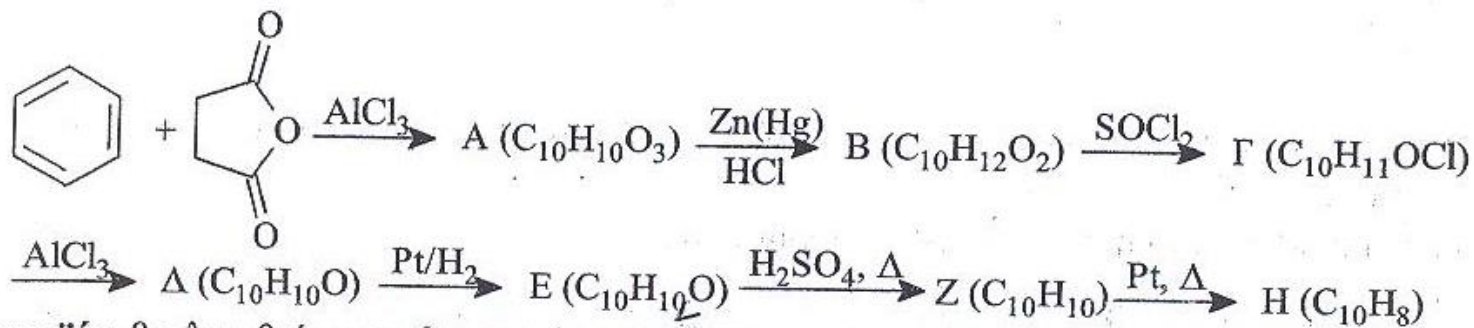


23. Προτείνετε μεθόδους παρασκευής της ακετοφαινόνης ξεκινώντας κάθε φορά από τις εξής ενώσεις: (α) βενζόλιο, (β) βενζονιτρίλιο, (γ) βρωμοβενζόλιο, (δ) στυρόλιο και (ε) βενζοϊκό μεθυλεστέρα.

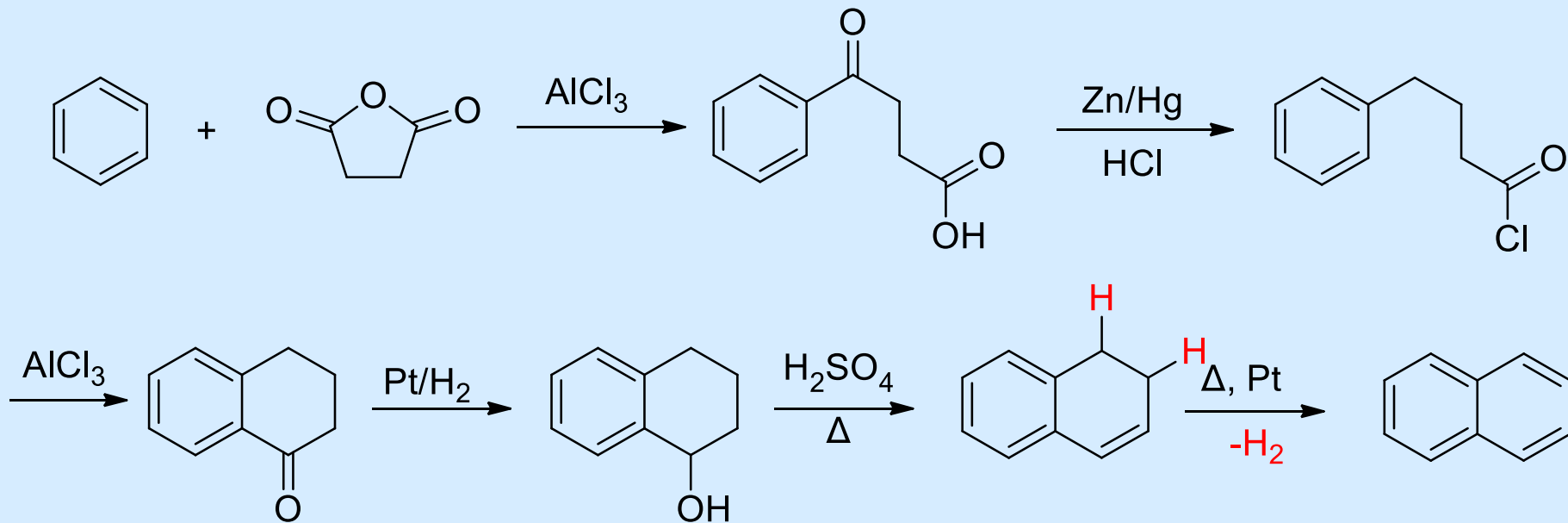
Απάντηση:



3. Να συμπληρωθεί η αλληλουχία των παρακάτω αντιδράσεων και να δοθούν οι τύποι των ενώσεων Α-Η:

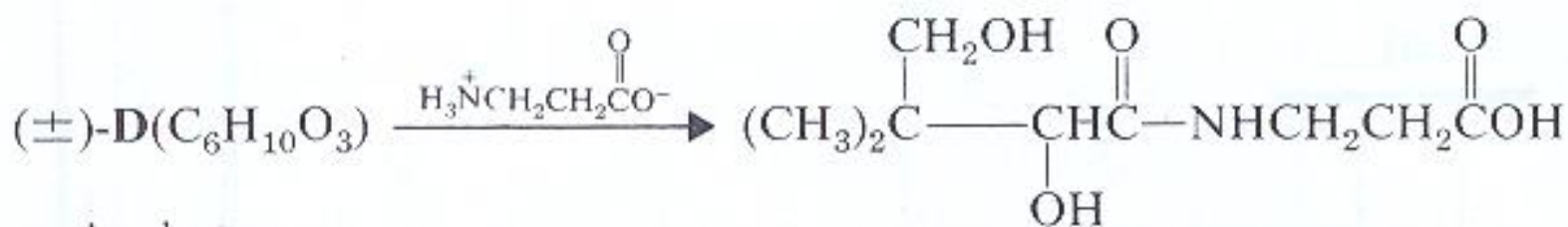
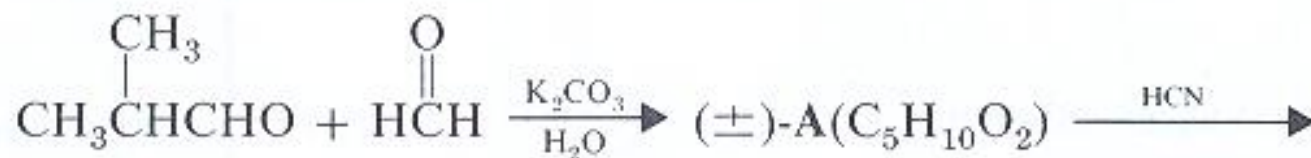


Απάντηση:



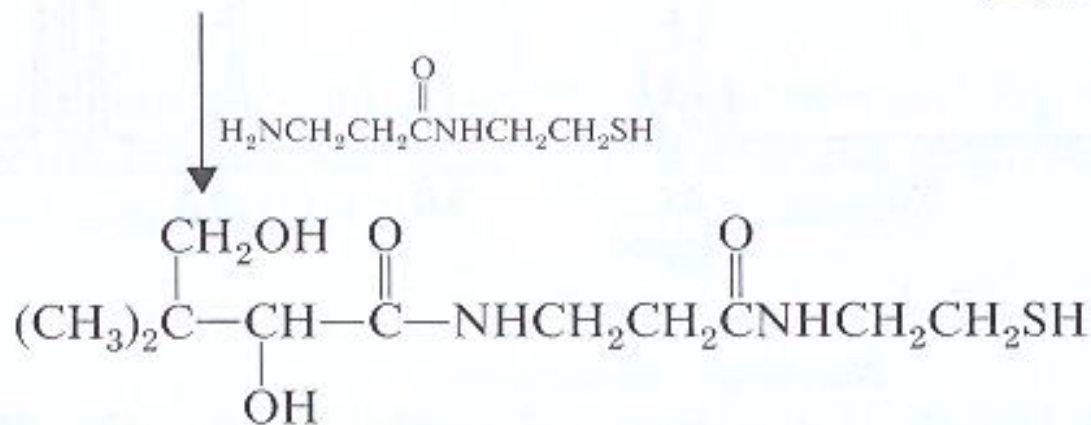
18.35

(a) (\pm)-Pantetheine and (\pm)-pantothenic acid, important intermediates in the synthesis of coenzyme A, were prepared by the following route. Give structures for compounds A to D.



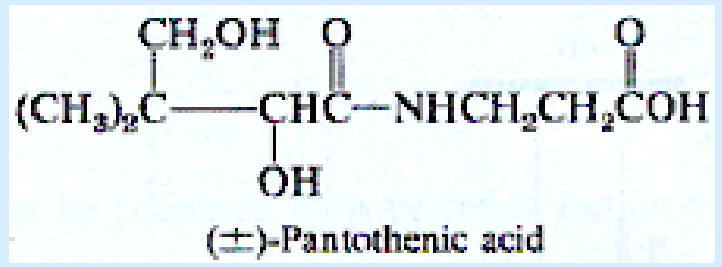
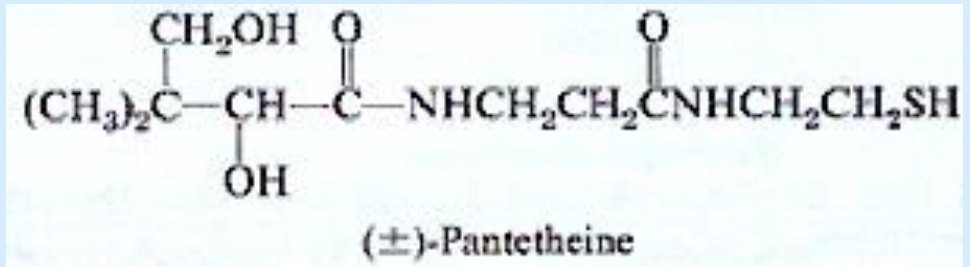
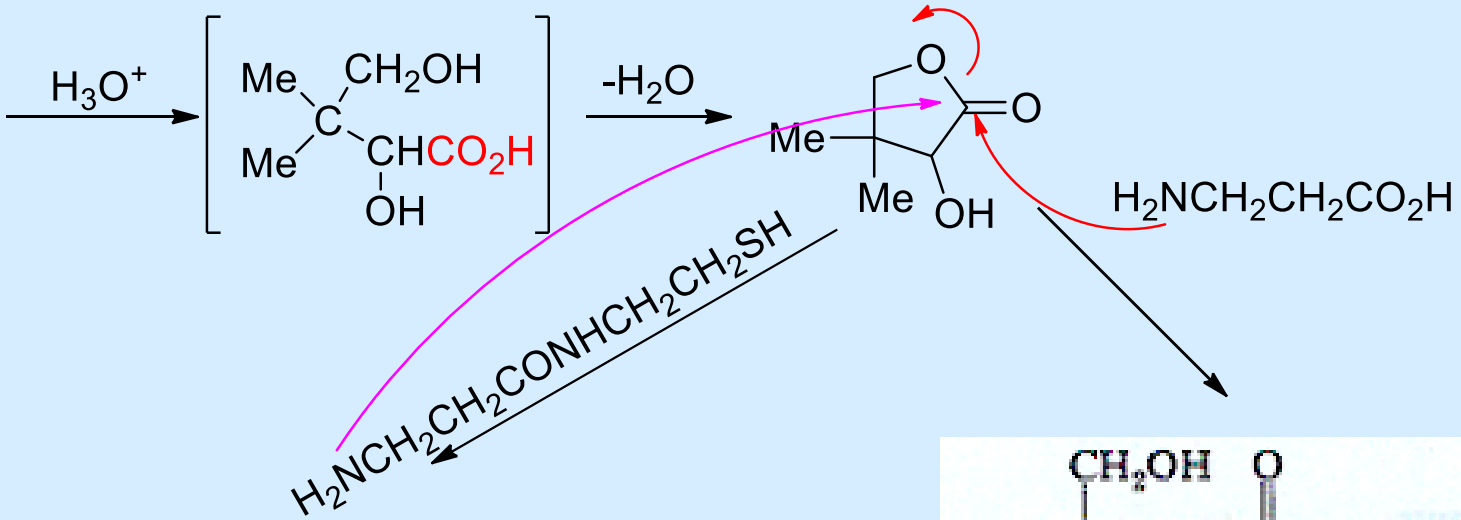
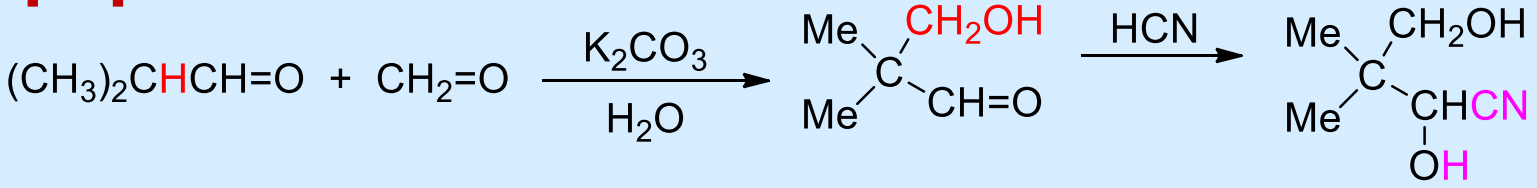
A γ -lactone

(\pm)-Pantothenic acid

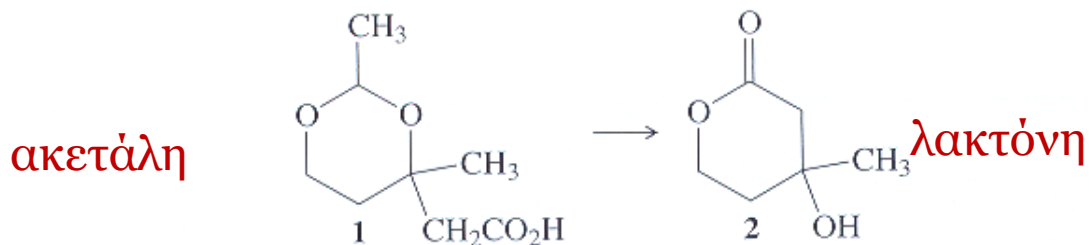


(\pm)-Pantetheine

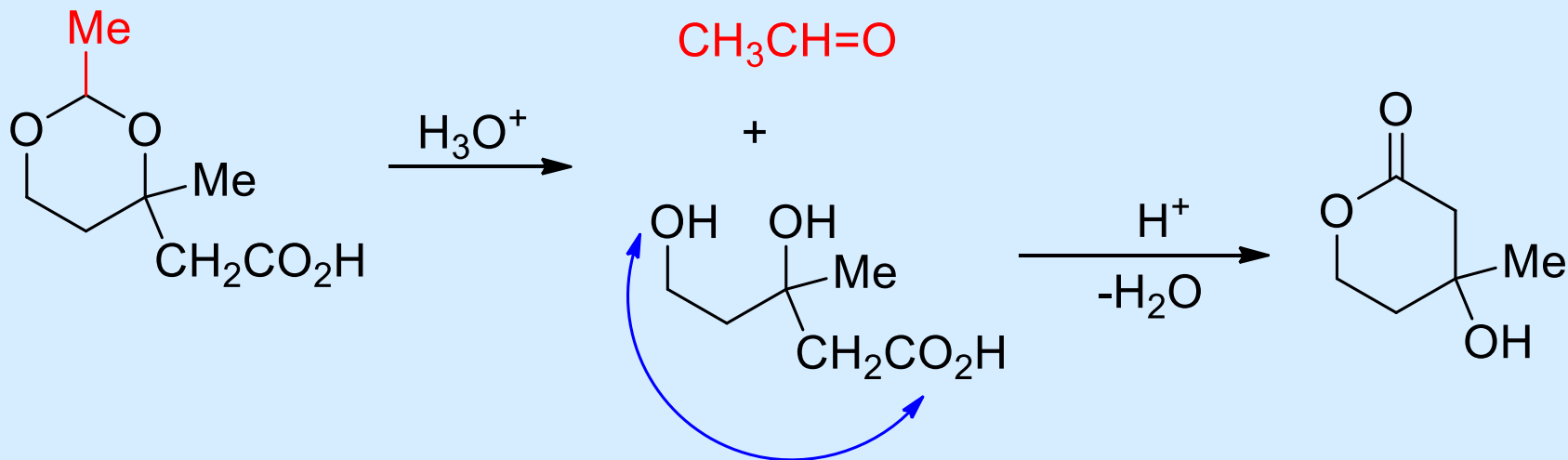
Αλάντηση:



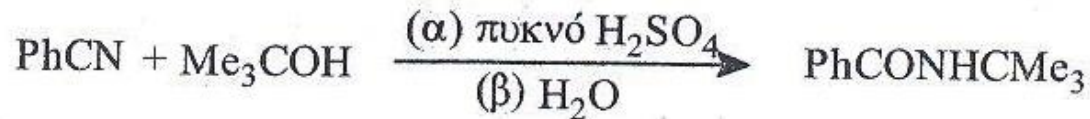
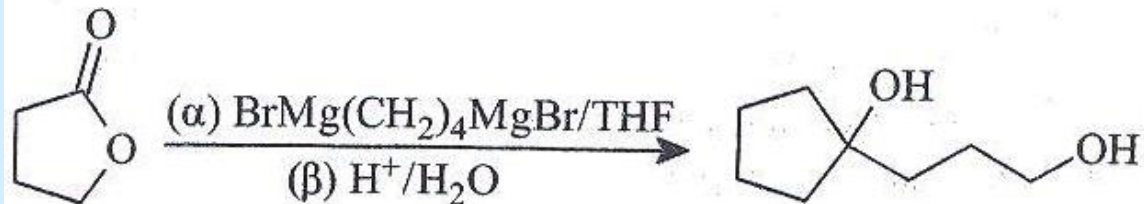
*20-47 Ένας φοιτητής συνέθεσε την Ένωση 1 (παρακάτω). Για να καθαρίσει την ένωση, την εκχύλισε σε υδατική βάση και στη συνέχεια οξίνισε το διάλυμα ώστε να πρωτονιωθεί το οξύ και να μπορέσει να το εκχυλίσει και πάλι στον αιθέρα. Όταν εξάτμισε τον αιθέρα, ανακάλυψε ότι το προϊόν του είχε μετατραπεί εξ' ολοκλήρου στην Ένωση 2.



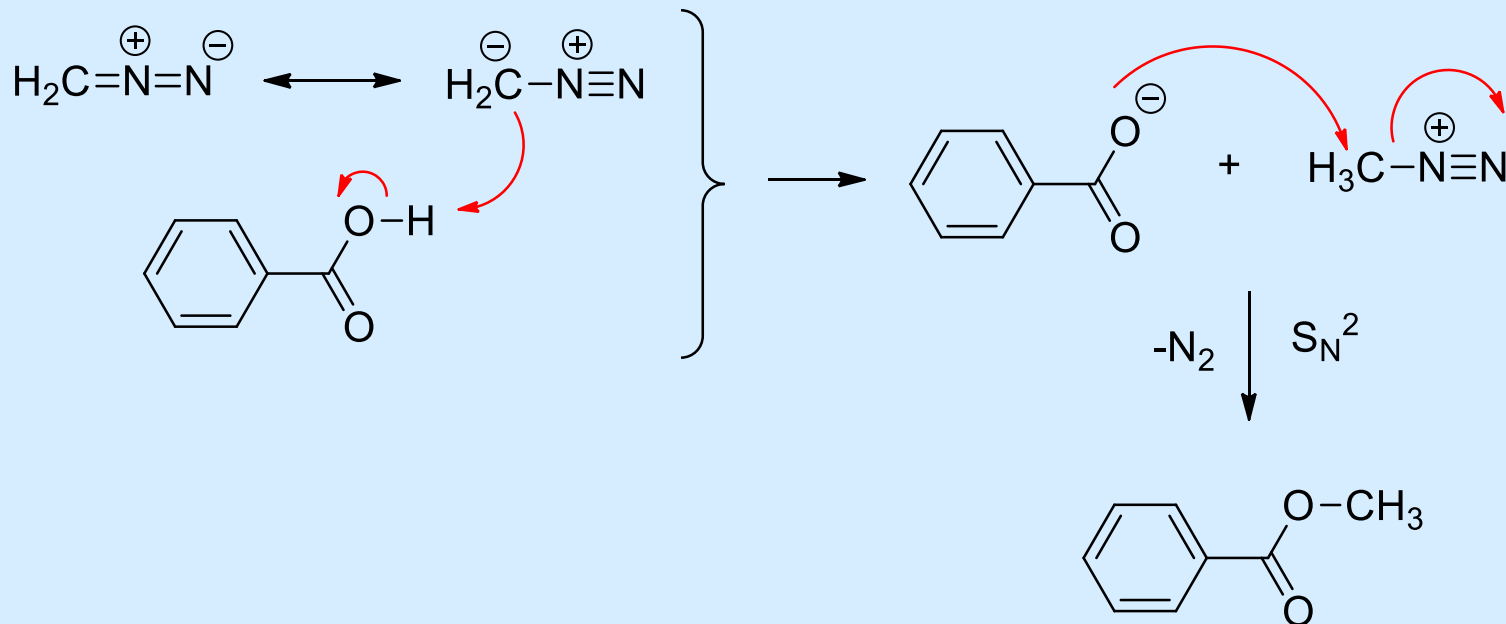
- (α) Ποια είναι η λειτουργική ομάδα που σχηματίζει το δακτύλιο της Ένωσης 1; Της Ένωσης 2;
 (β) Πόσα άτομα άνθρακα υπάρχουν στην Ένωση 1; Στην Ένωση 2; Πού πήγαν τα υπόλοιπα άτομα άνθρακα;
 (γ) Πότε έλαβε χώρα η αντίδραση; Όταν ο φοιτητής πρόσθεσε τη βάση ή όταν πρόσθεσε το οξύ;
 (δ) Προτείνετε ένα μηχανισμό για τη μετατροπή της Ένωσης 1 στην Ένωση 2.



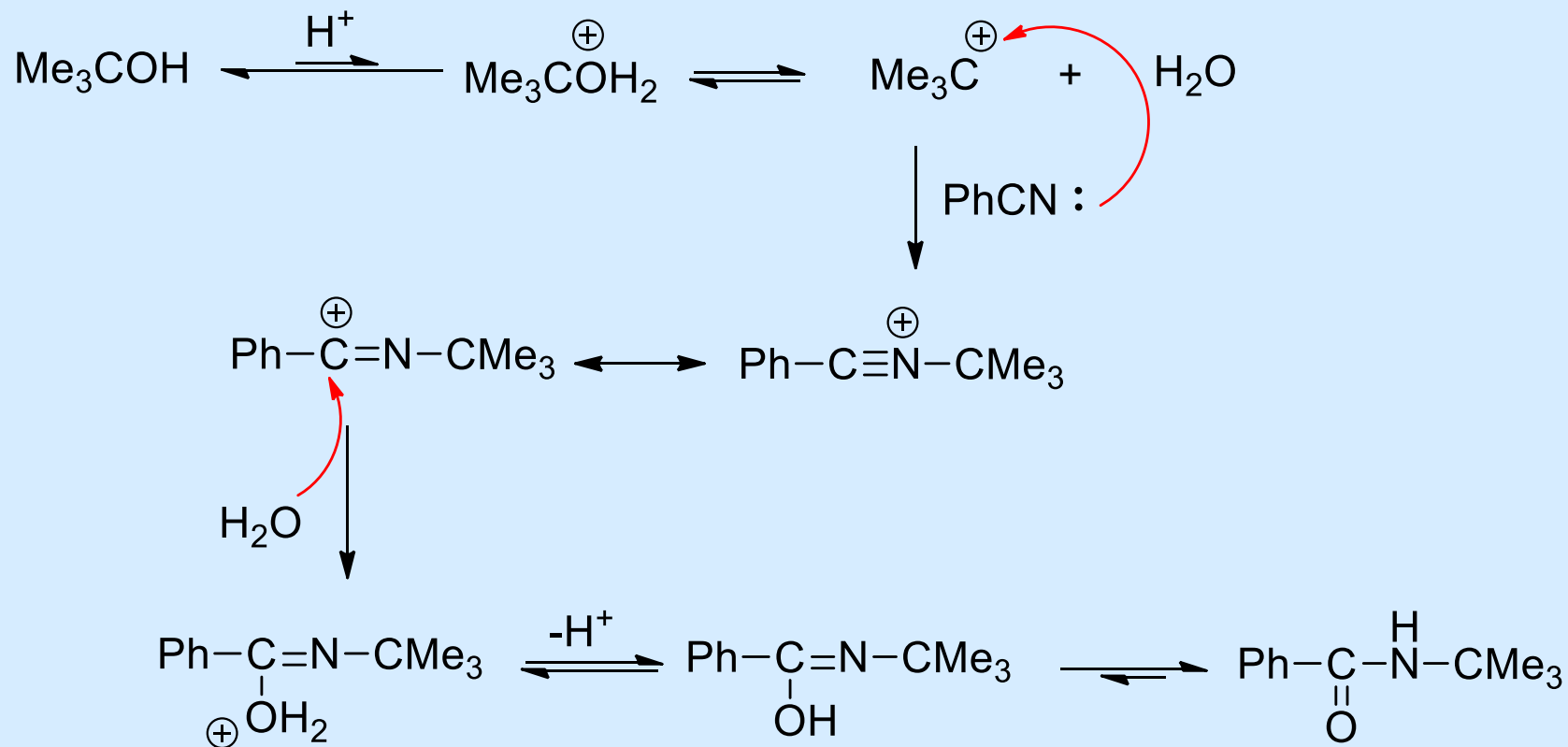
29. Προτείνετε μηχανισμούς για τις παρακάτω αντιδράσεις:

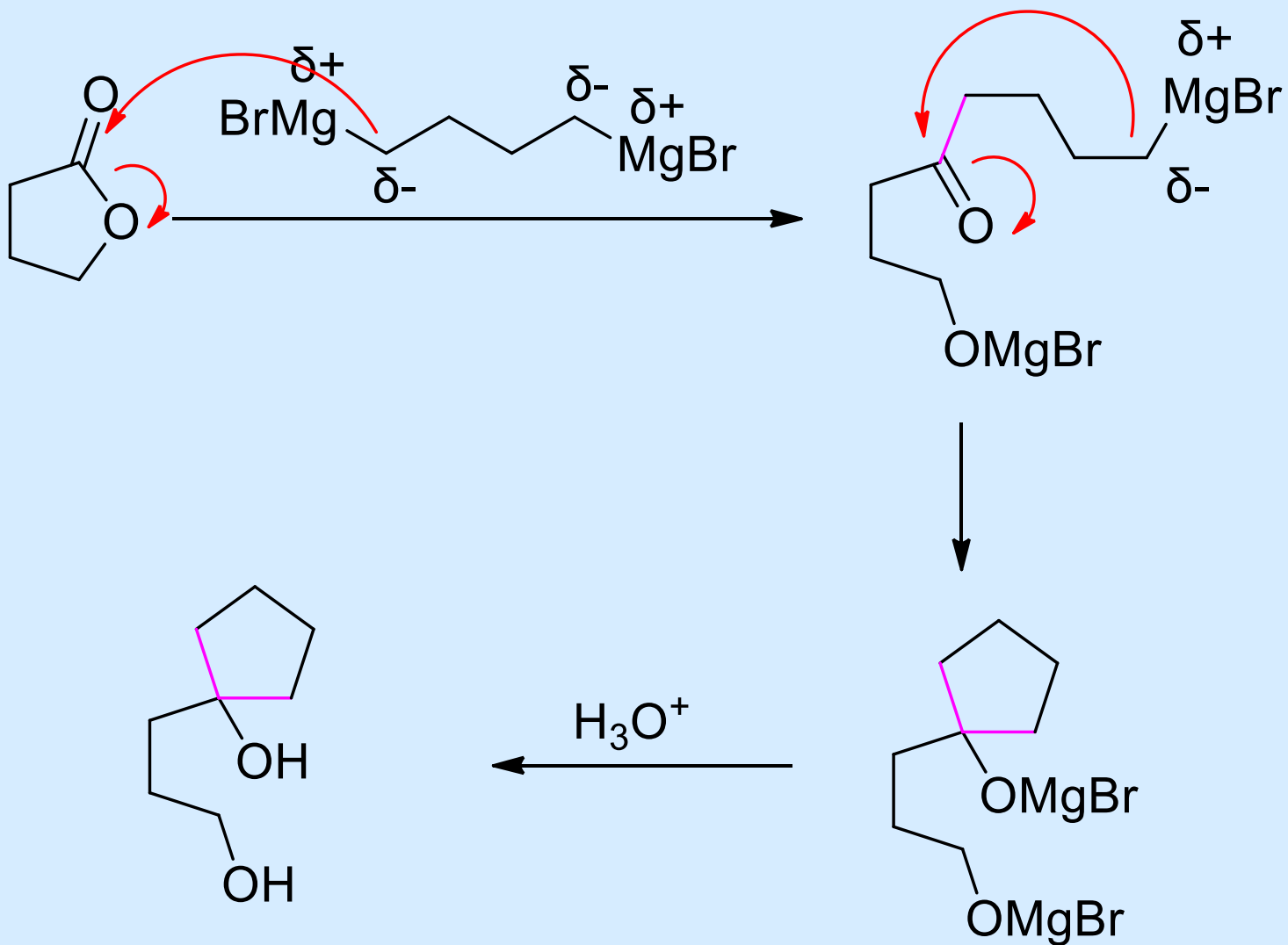


Απάντηση:



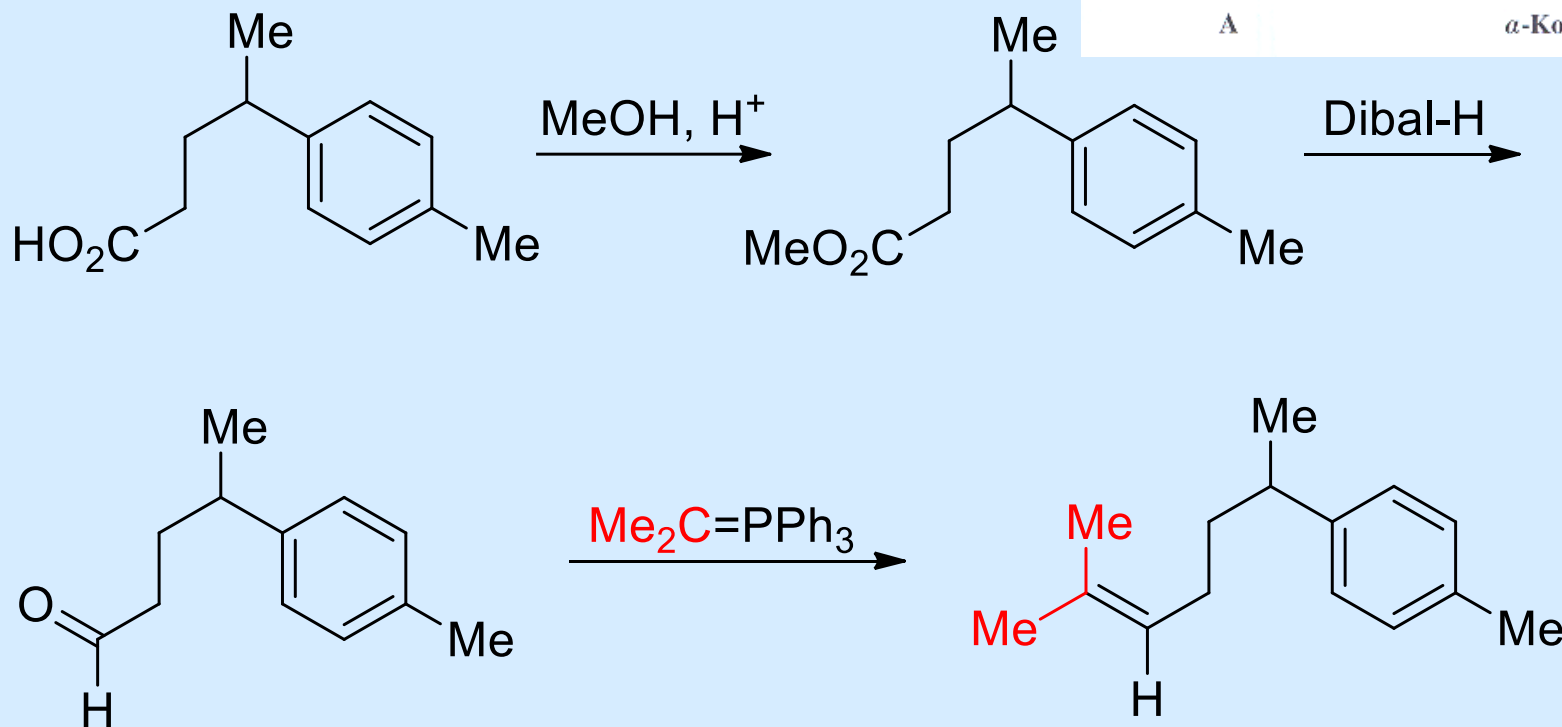
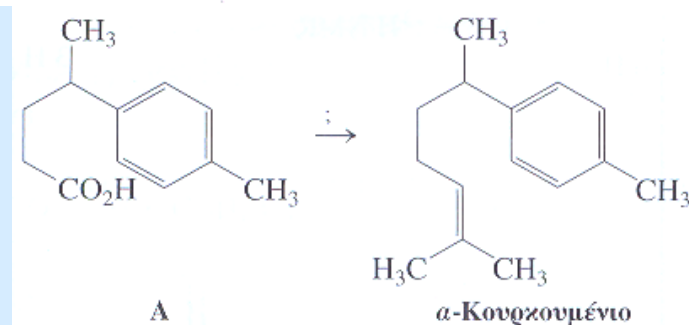
Αντίδραση Ritter



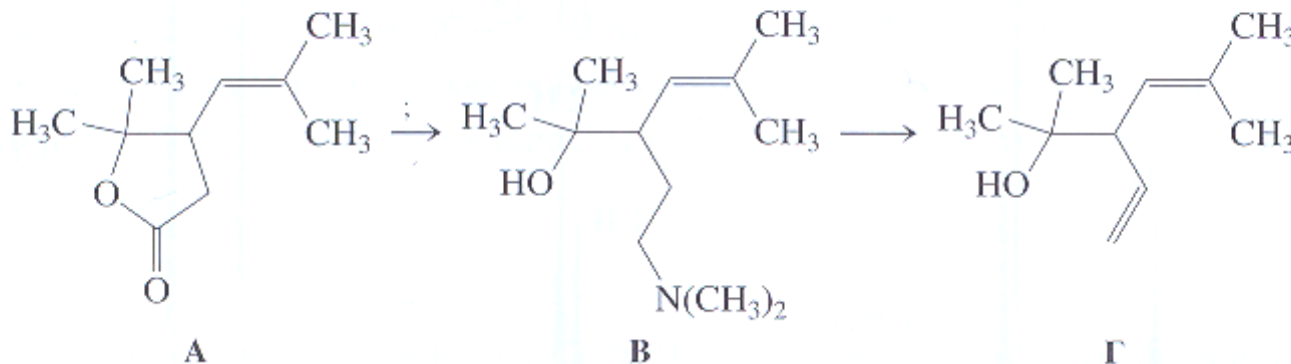


62. Προτείνετε μία συνθετική ακολουθία για τη μετατροπή του καρβοξυλικού οξέος A στο ευρισκόμενο στη φύση σεσκιτερπένιο α -κουρκουμένιο.

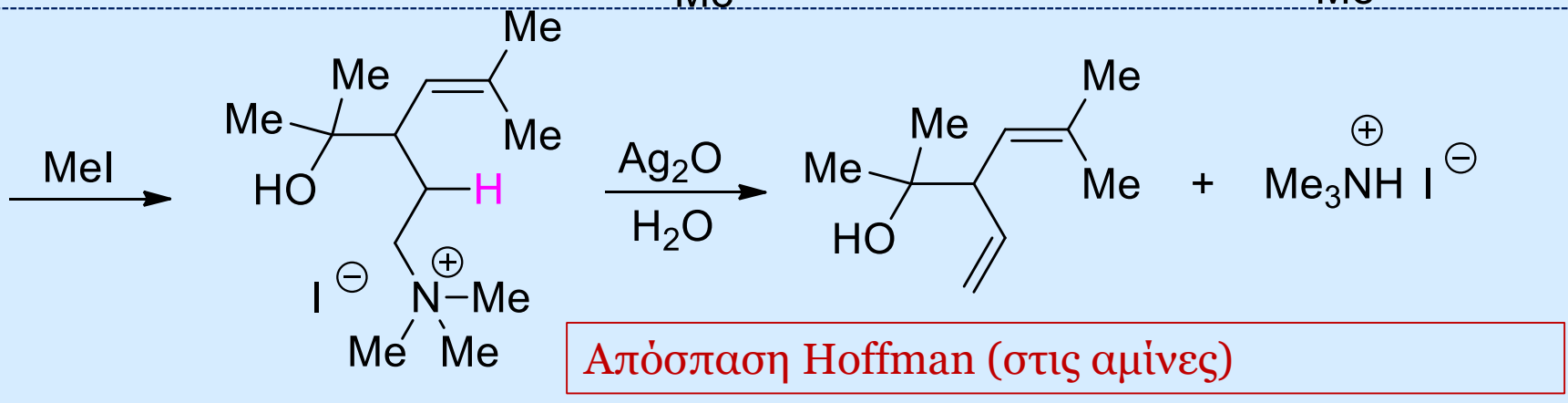
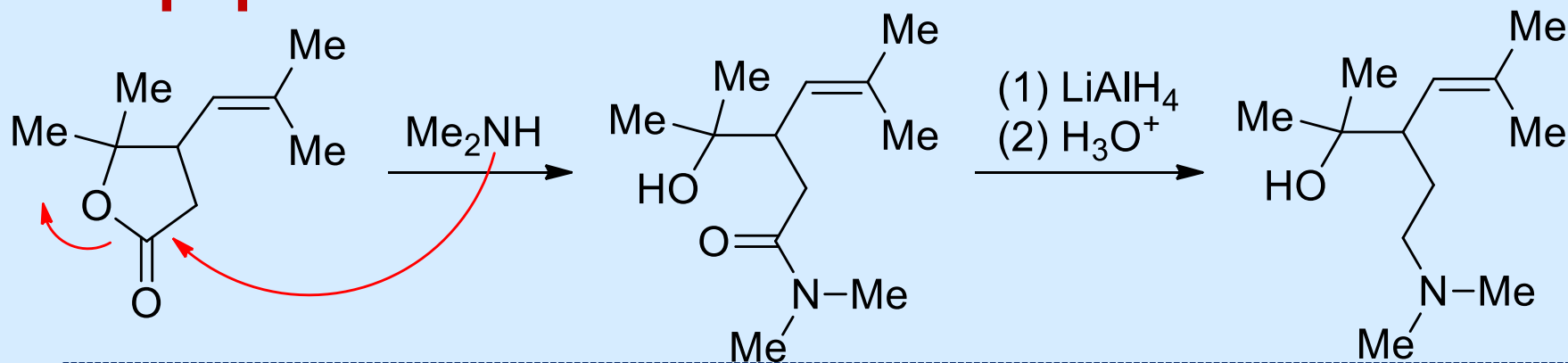
Απάντηση:



63. Προτείνετε ένα συνθετικό σχήμα για τη μετατροπή της λακτόνης A στην αμίνη B, μία πρόδρομη ένωση του ευρισκόμενου στη φύση μονοτερπενίου Γ.



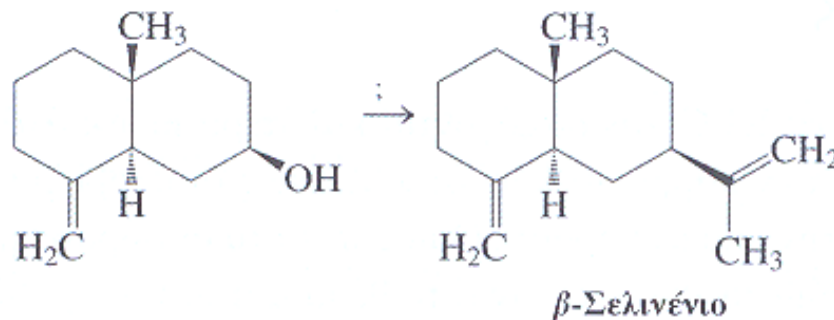
Απάντηση:



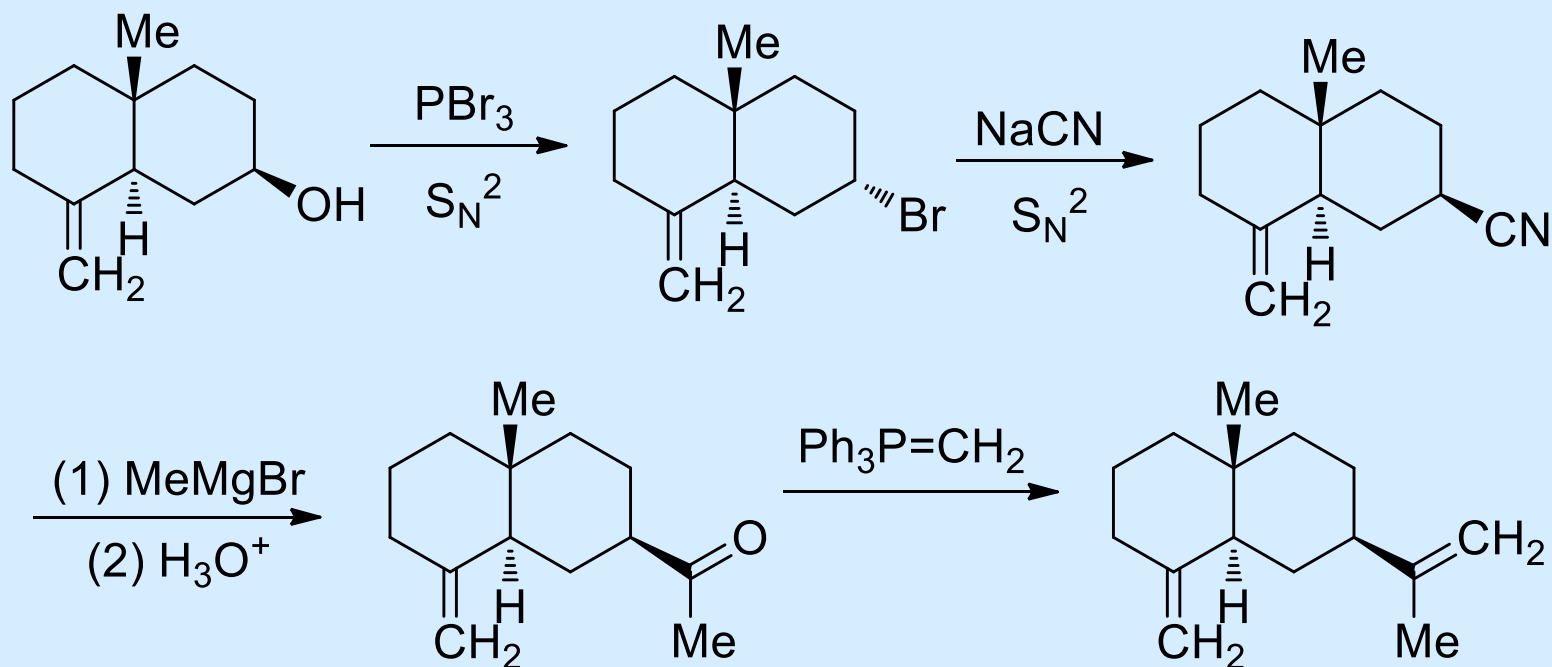
Απόσπαση Hoffman (στις αμίνες)

64. ΠΡΟΚΛΗΣΗ

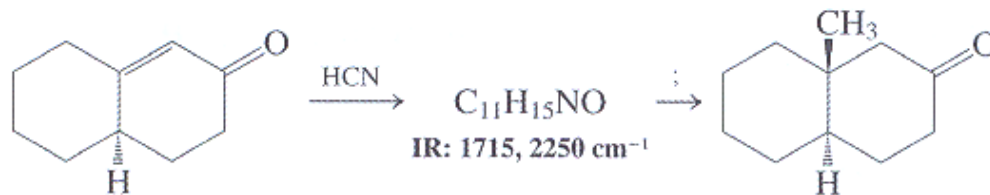
Προτείνετε μία σύνθεση για το β -σελινένιο, ένα μέλος μιας πολύ διαδεδομένης οικογένειας σесκιτερπενίων, αρχίζοντας από την αλκοόλη που παρατίθεται εδώ. Στη σύνθεσή σας χρησιμοποιήστε ένα νιτρίλιο. Η προσεκτική εξέταση ενός μοντέλου θα σας βοηθούσε να διαλέξετε την επιθυμητή στεreoχημεία. (Η 1-μεθυλαιθενυλομάδα είναι αξονική ή ισημερινή;)



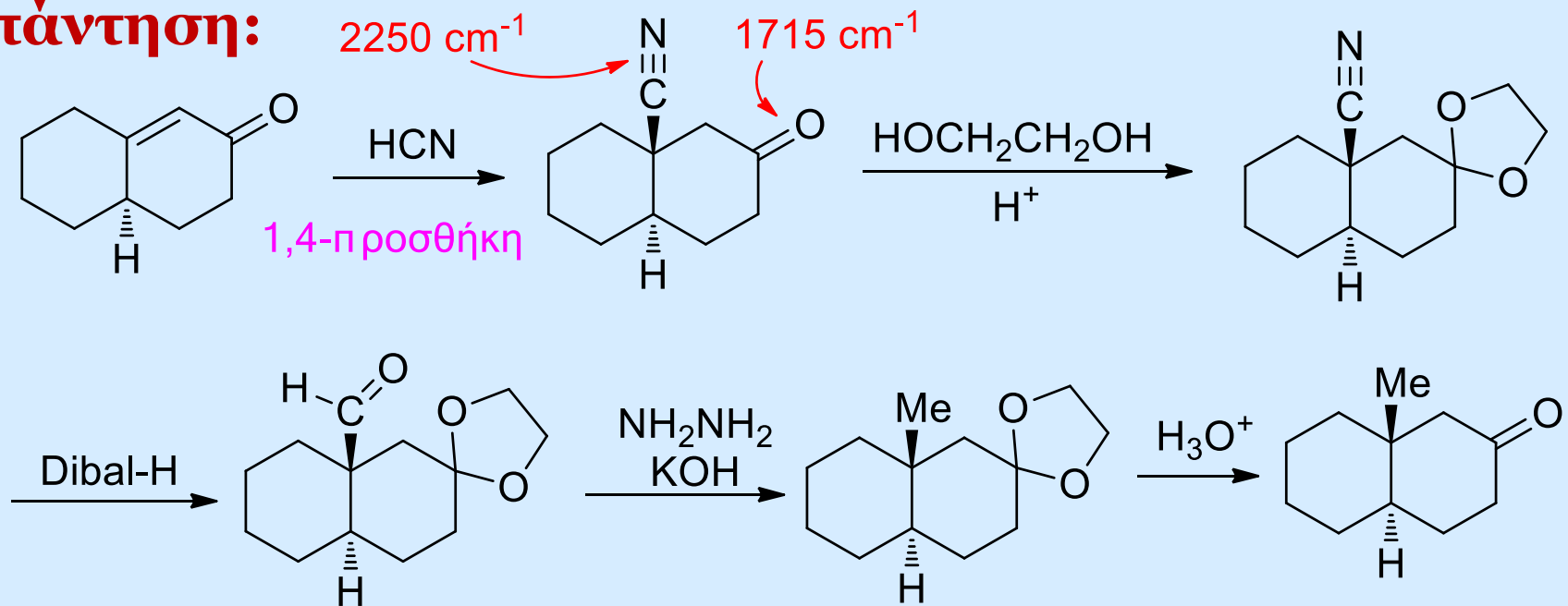
Απάντηση:



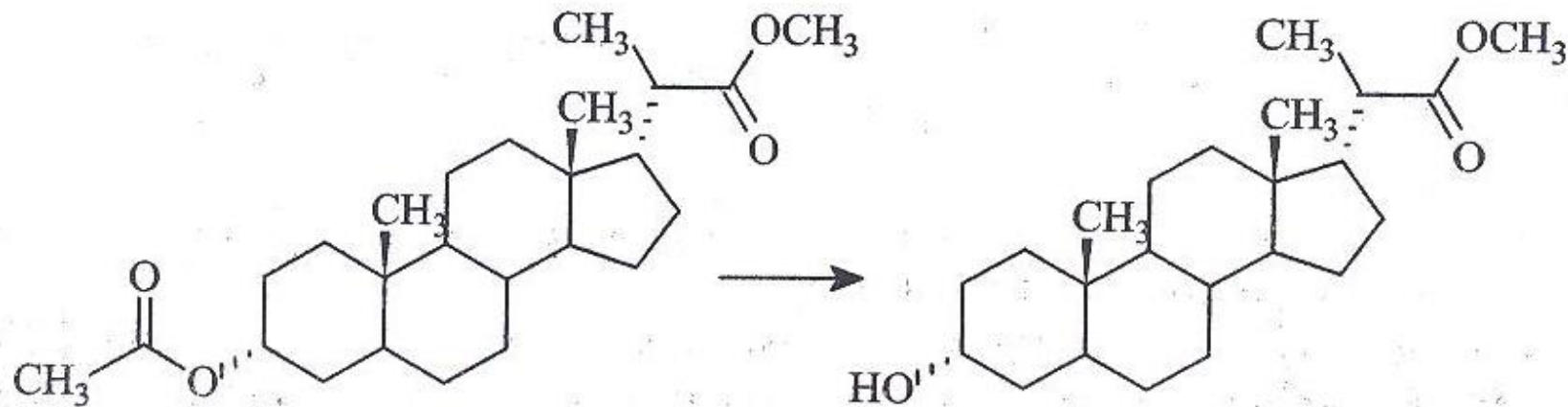
65. Δώστε τη δομή του προϊόντος της πρώτης από τις ακόλουθες αντιδράσεις και στη συνέχεια προτείνετε ένα συνθετικό σχήμα που θα το μετατρέψει τελικά στη μεθυλο-υποκατεστημένη κετόνη στο τέλος του σχήματος. Το παράδειγμα αυτό απεικονίζει μία συνηθισμένη μέθοδο για την εισαγωγή μεθυλικών ομάδων σε στεροειδή που παρασκευάστηκαν με συνθετικό τρόπο. (Υπόδειξη: Θα χρειασθεί απαραίτητα να προστατευθεί η καρβονυλική ομάδα.)



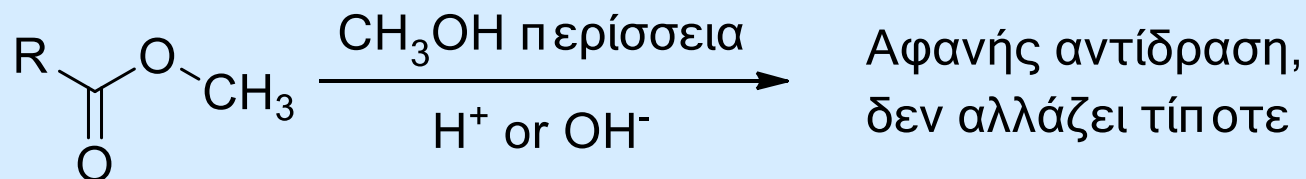
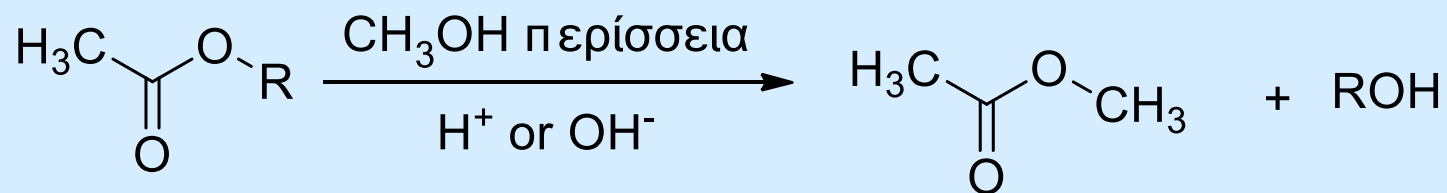
Απάντηση:



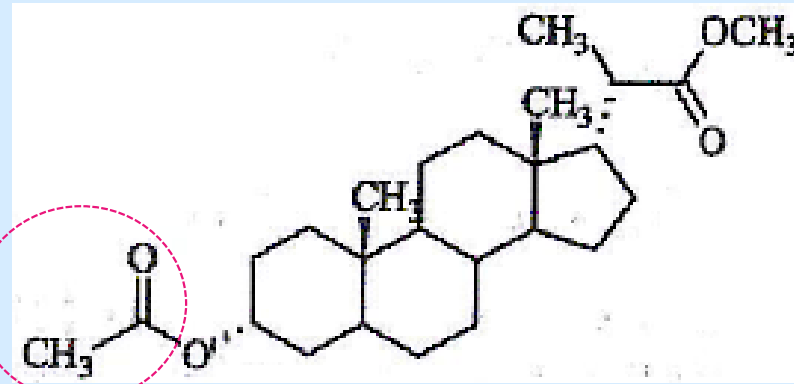
30. Πώς μπορείτε να επιτύχετε την παρακάτω μετατροπή;



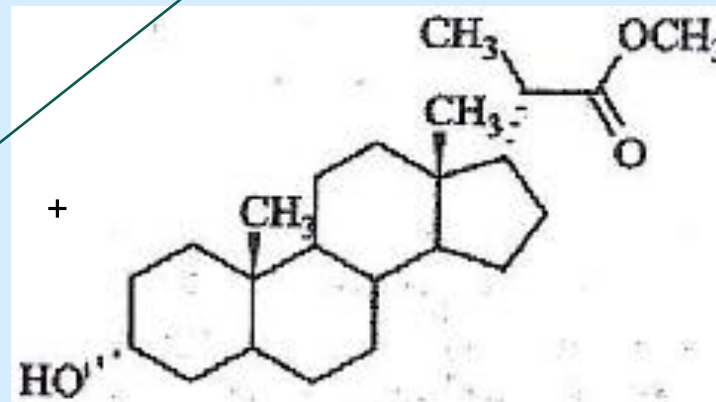
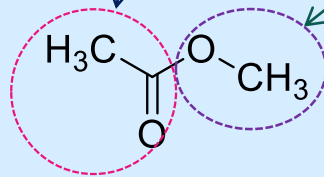
Μετεστεροποίηση



Αλάντηση:



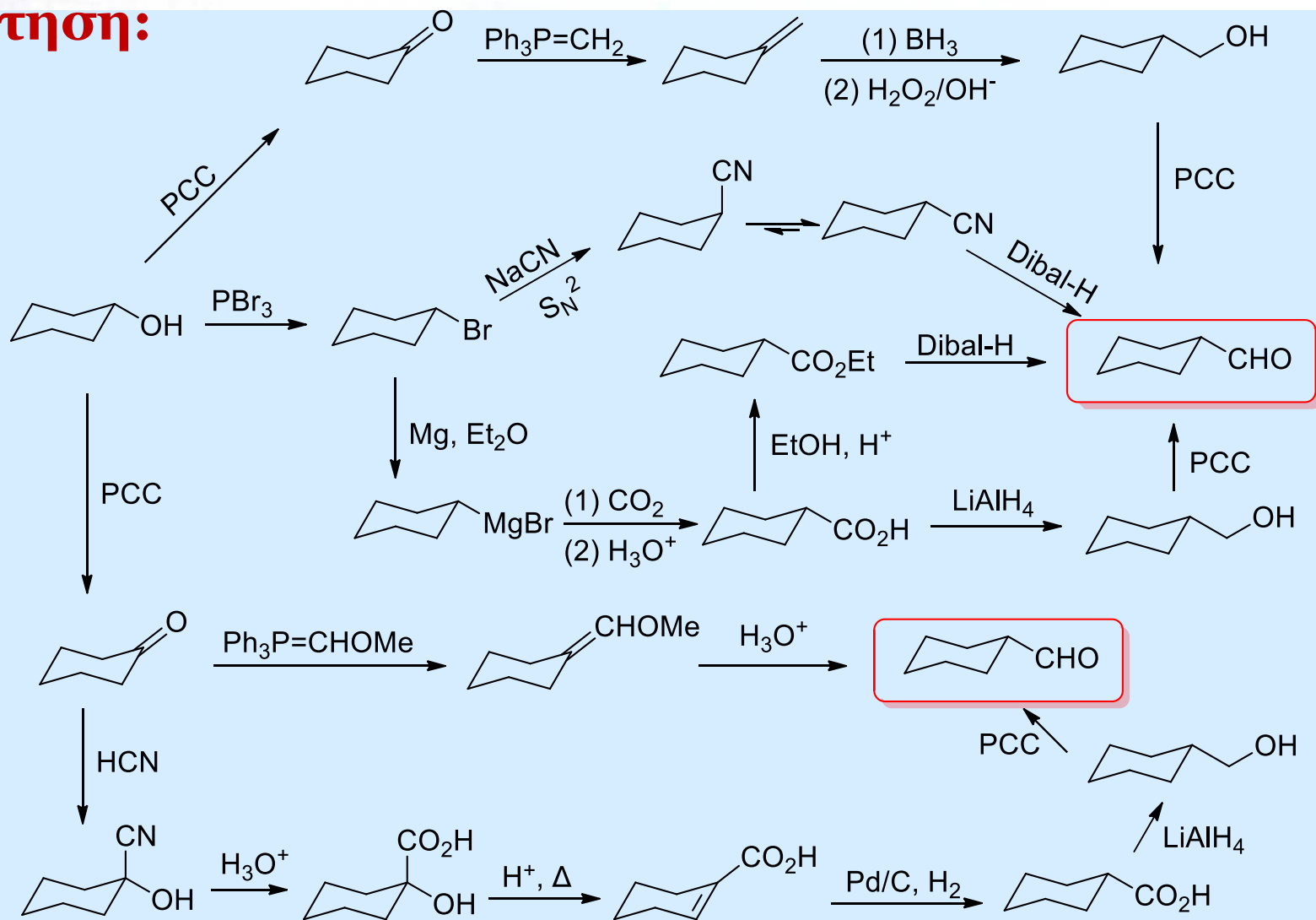
CH₃OH περίσσεια
H⁺ or OH⁻



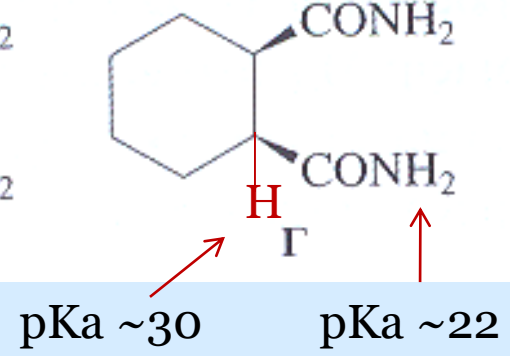
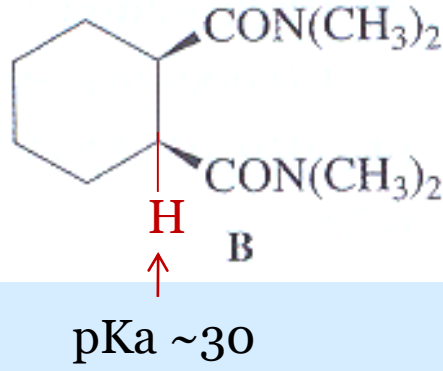
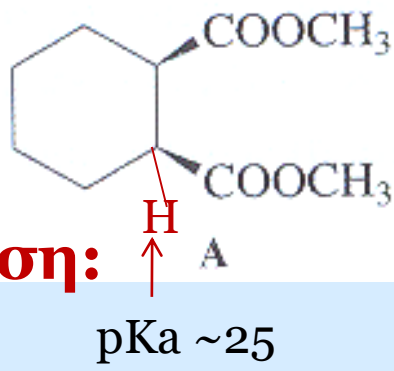
20. Προτείνετε τρόπους με τους οποίους θα μπορούσαν να γίνουν οι μετατροπές:



Απάντηση:

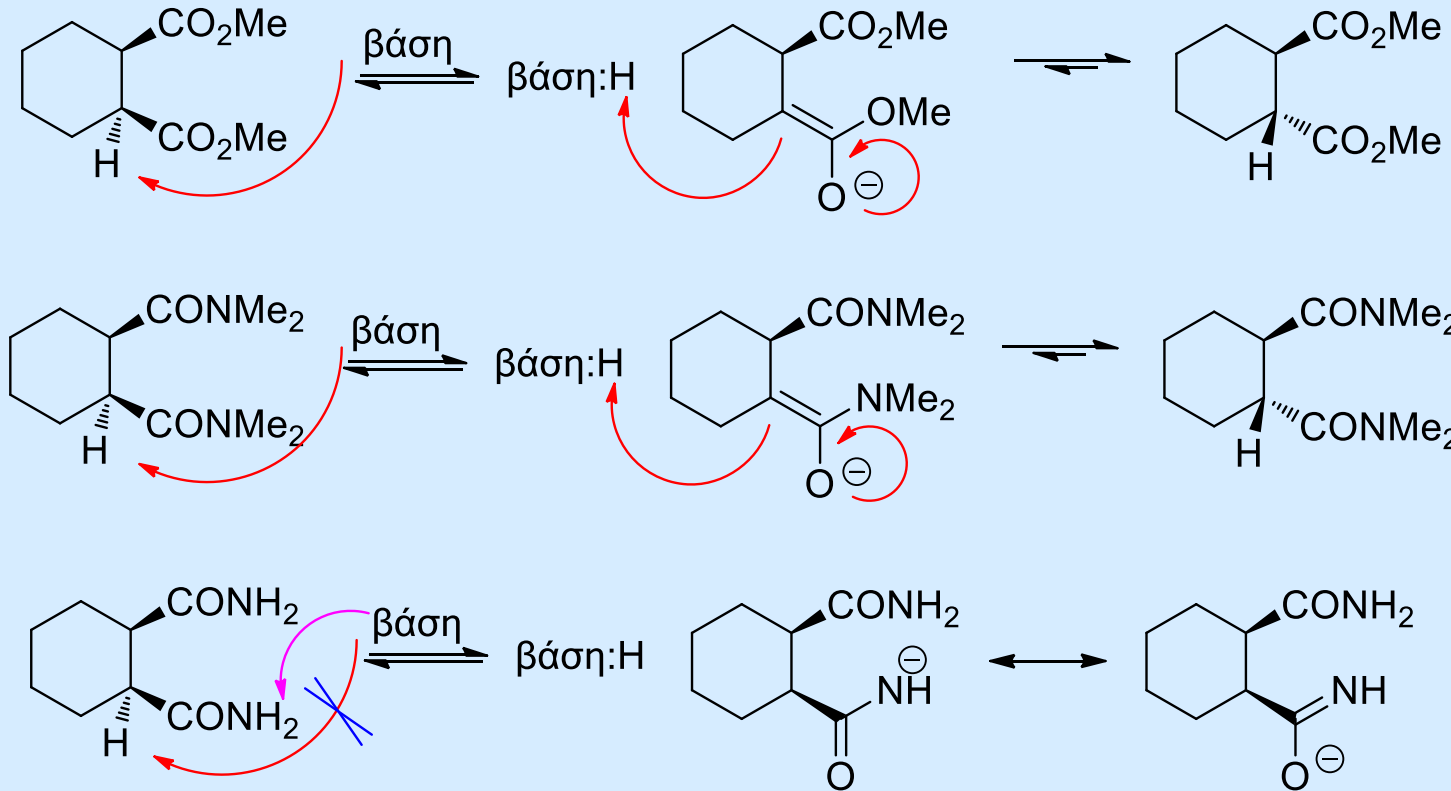


54. Οι ενώσεις A και B υφίστανται cis-trans ισομερείωση κατά την κατεργασία με ισχυρή βάση που ακολουθείται από πρωτονίωση, ενώ η ένωση Γ όχι. Δώστε μία εξήγηση.



Απάντηση:

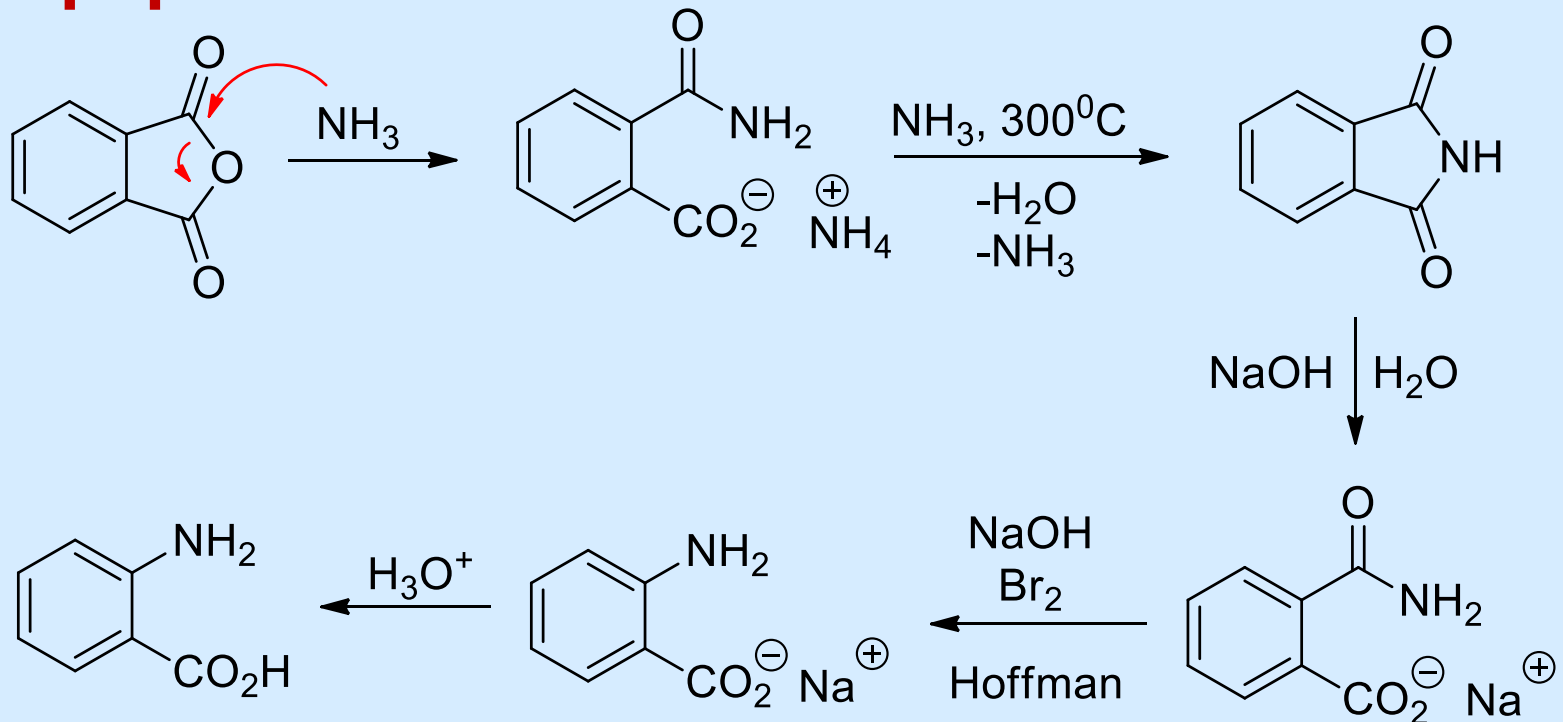
trans θερμοδυναμικά σταθερότερο του cis



55. Το 2-αμινοβενζοϊκό (ανθρανιλικό) οξύ παρασκευάζεται από 1,2-βενζολοδικαρβοξυλικό ανυδρίτη (φθαλικό ανυδρίτη) χρησιμοποιώντας τις δύο αντιδράσεις που φαίνονται εδώ. Να εξηγηθούν μηχανιστικά αυτές οι διαδικασίες.

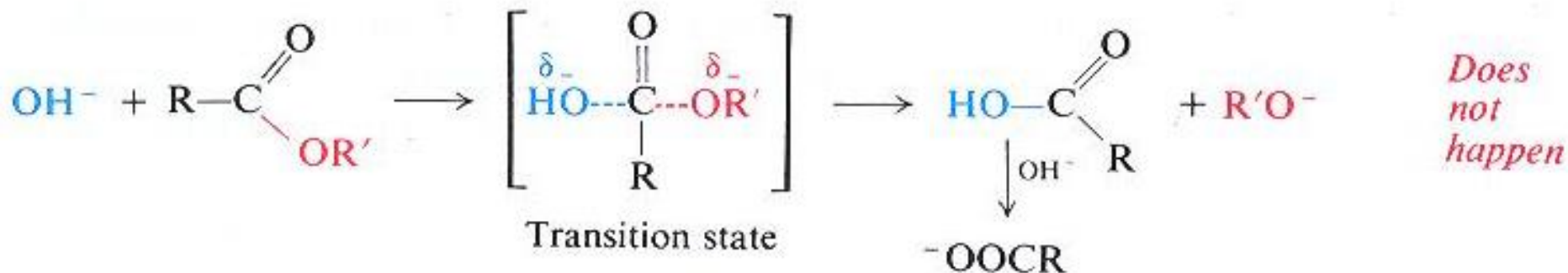


Απάντηση:



Μηχανισμός Αλκαλικής Υδρόλυσης Εστέρων:

Γιατί όχι:



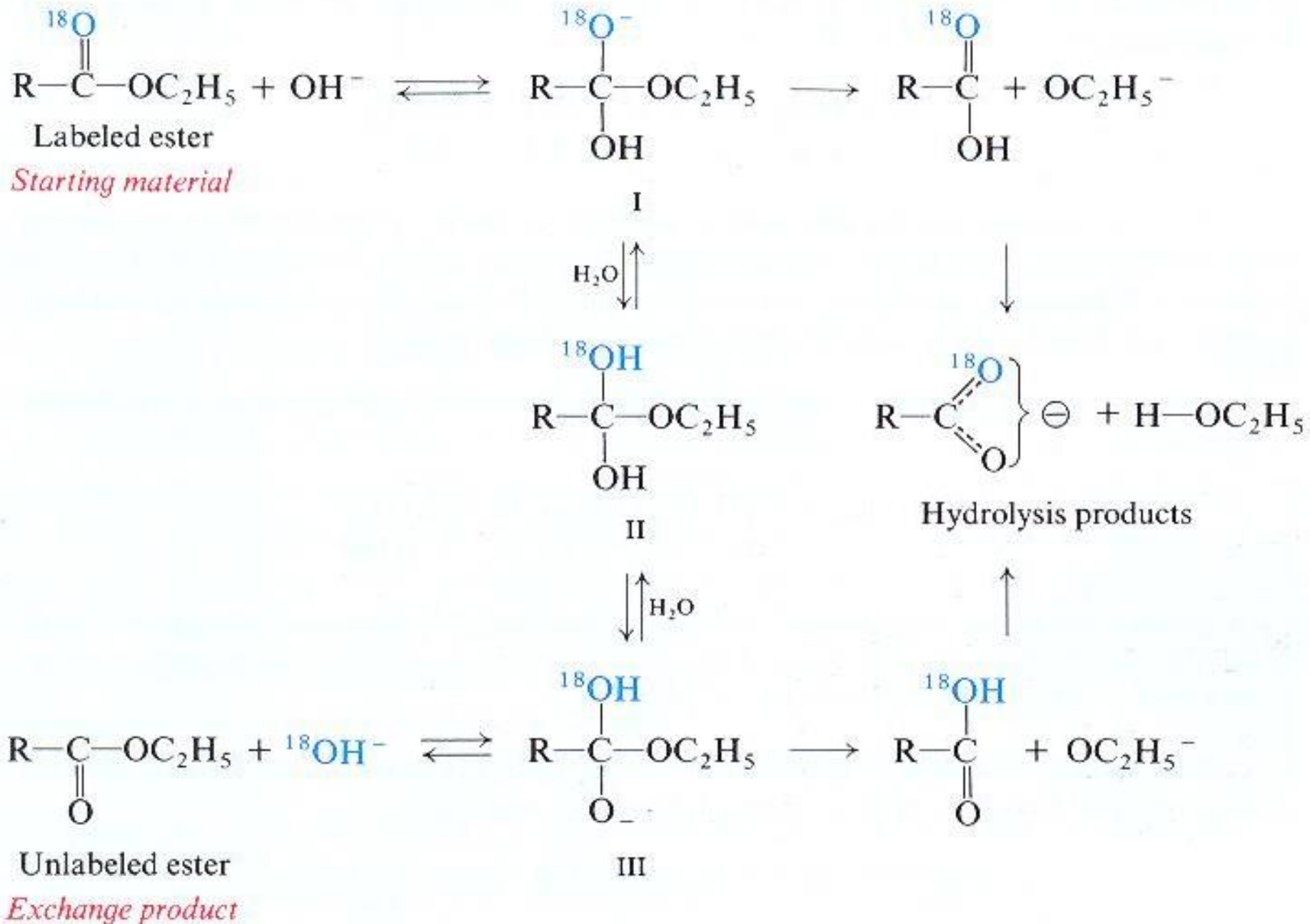
These alternative mechanisms were considered more or less equally likely until 1950 when elegant work on **isotopic exchange** was reported by Myron Bender (Northwestern University).

Το παρακάτω πείραμα έδωσε την απάντηση:

27. Όταν η αλκαλική υδρόλυση του $\text{PhC}^{18}\text{OOEt}$ με $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ διακοπεί πριν ολοκληρωθεί η αντίδραση, διαπιστώνεται ότι σημαντικό μέρος του μη αντιδράσαντος $\text{PhC}^{18}\text{OOEt}$ έχει μετατραπεί σε PhCOOEt . Πώς εξηγείται τη μετατροπή αυτή;

Το αποτέλεσμα δε μπορεί να εξηγηθεί παρά ...

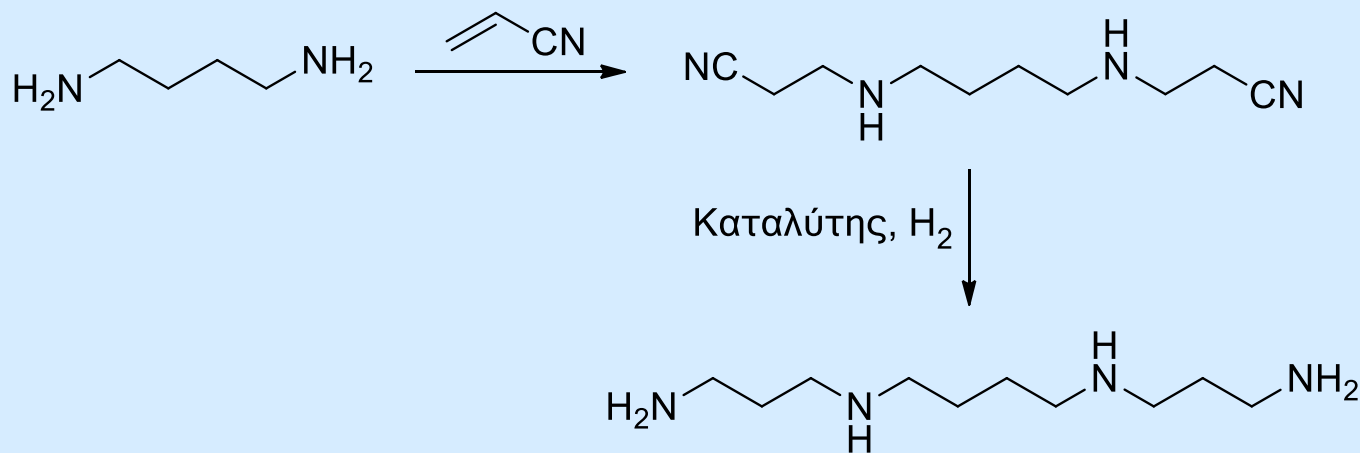
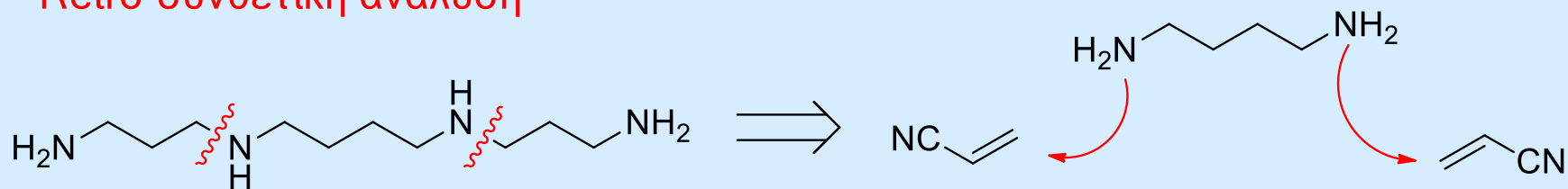
... με τον προτεινόμενο μηχανισμό:



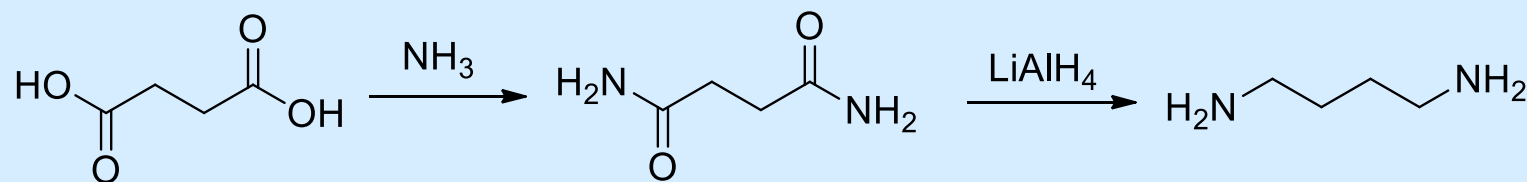
28. Πώς θα μπορούσατε να παρασκευάσετε από απλούστερες πρώτες ύλες την ένωση σπερμίνη, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$;

Απάντηση:

Retro-συνθετική ανάλυση

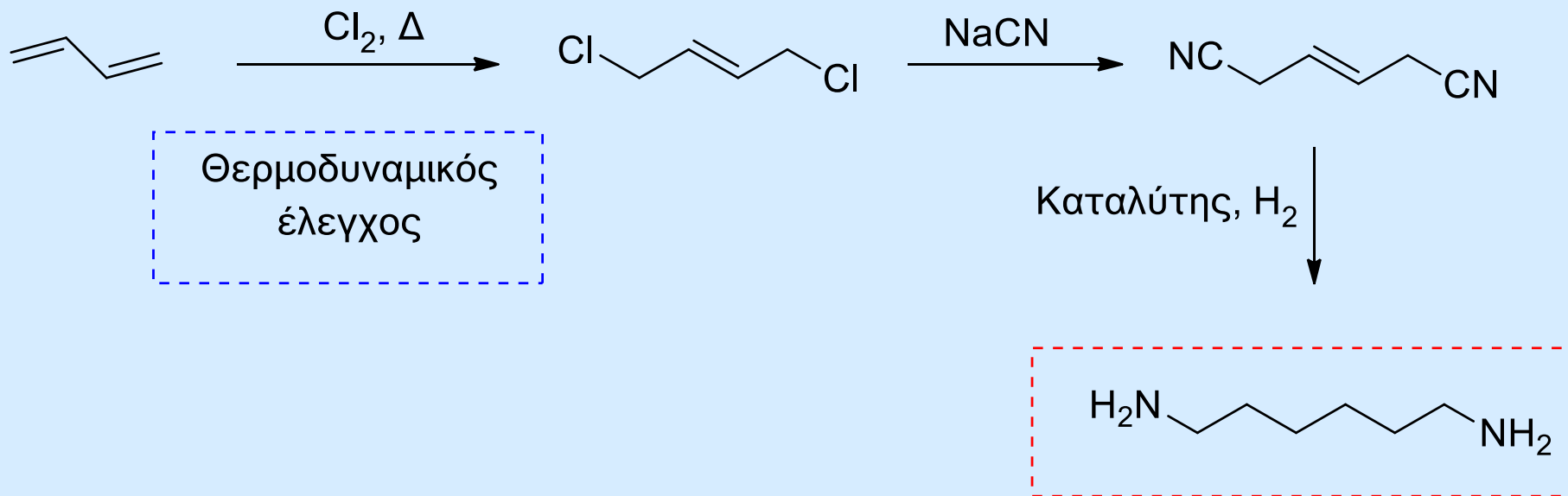


Σύνθεση της διαμίνης:



26. Μία από τις μεθόδους παρασκευής της 1,6-εξανοδιαμίνης ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$), ενώσεως που χρησιμοποιείται στη σύνθεση του nylon, ξεκινά από 1,3-βουταδιένιο. Προτείνετε τρόπο που γίνεται η μετατροπή αυτή.

Απάντηση:



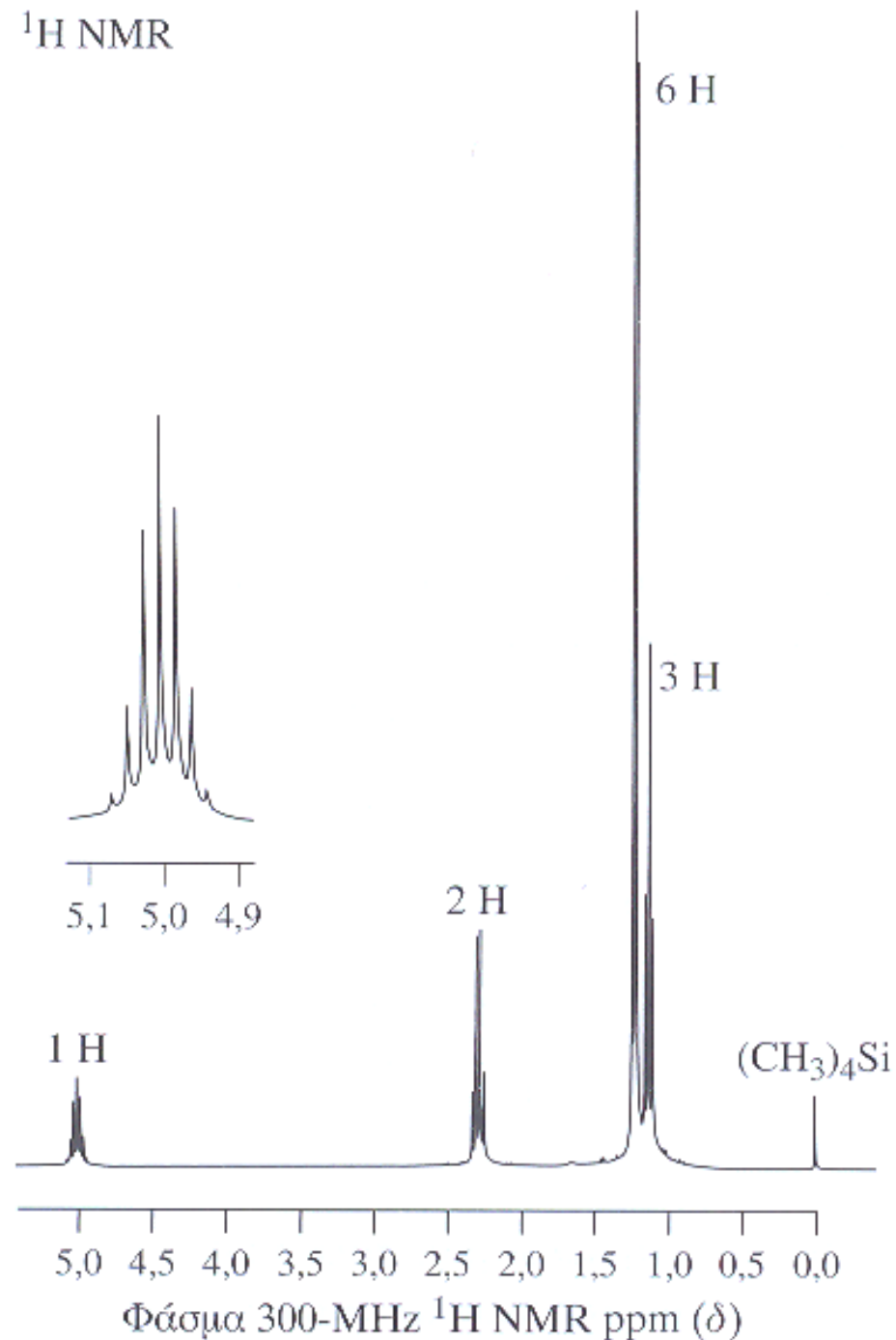
66. Στα φάσματα NMR-A και NMR-B δίνονται φασματοσκοπικά δεδομένα για δύο παράγωγα καρβοξυλικών οξέων. Ταυτοποιήστε τις δύο αυτές ενώσεις, που μπορεί να περιέχουν C, H, O, N, Cl και Br αλλά όχι άλλα στοιχεία (α) ^1H NMR: φάσμα A (το ένα σήμα έχει μεγεθυνθεί για να φανούν όλες οι κορυφές στην πολλαπλή). IR: 1728 cm^{-1} . Φάσμα μάζας υψηλής διαχωριστικής ικανότητας: m/z για το μοριακό ιόν 116,0837. Δείτε τον πίνακα για σημαντικές κορυφές θραυσμάτων στο MS. (β) ^1H NMR: φάσμα B. IR: 1739 cm^{-1} . Φάσμα μάζας υψηλής διαχωριστικής ικανότητας: Το μόριο πριν τη θραυσματοποίηση δίνει δύο κορυφές ίσης περίπου έντασης: $m/z = 179,9786$ και $181,9766$. Δείτε τον πίνακα για σημαντικές κορυφές θραυσμάτων στο MS.

Φάσμα μάζας του
αγνώστου A

m/z	Σχετική ένταση ως προς τη βασική κορυφή (%)
116	0,5
101	12
75	26
57	100
43	66
29	34



^1H NMR

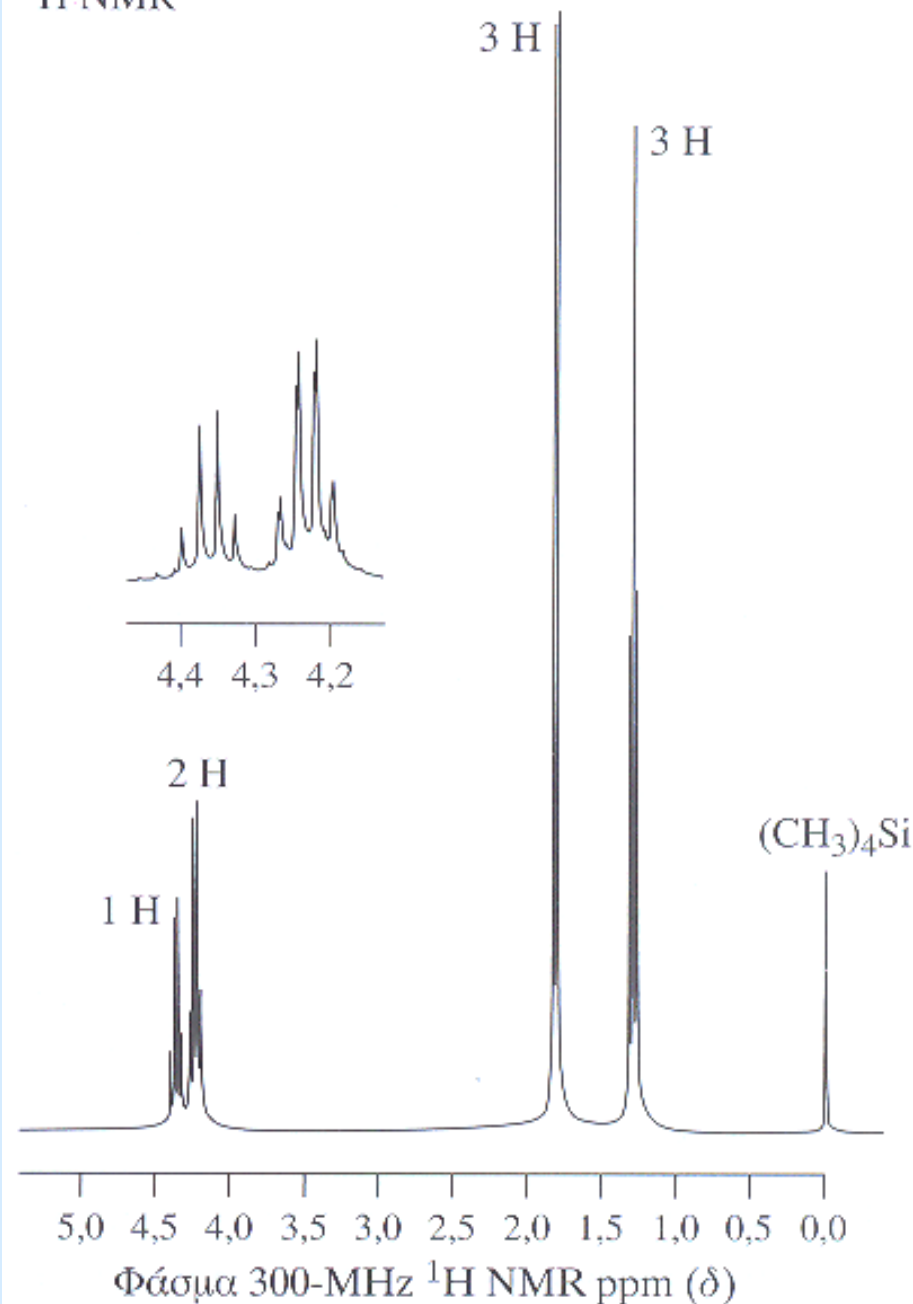


Φάσμα μάζας του
αγνώστου Β

m/z	Σχετική ένταση ως προς τη βασική κορυφή (%)
182	13
180	13
109	78
107	77
101	3
29	100



^1H NMR



B