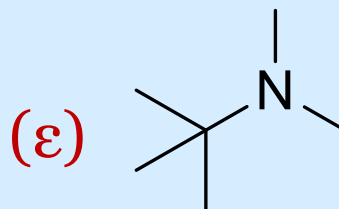
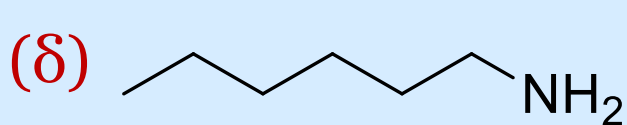
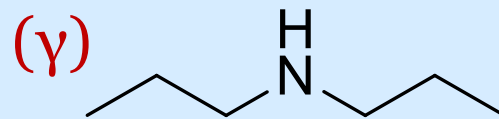
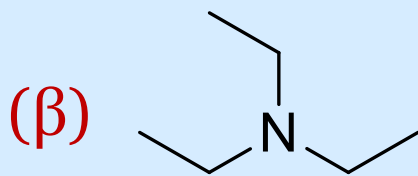
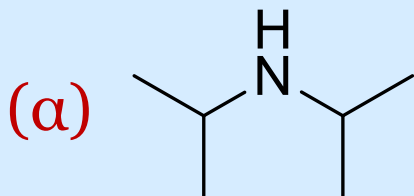
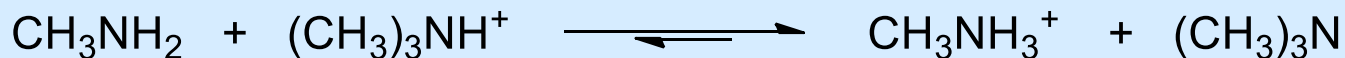
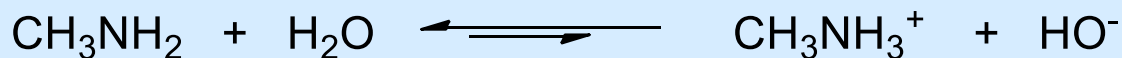
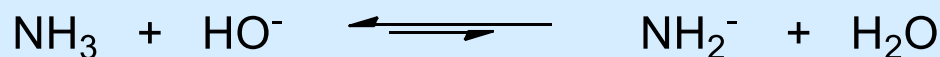
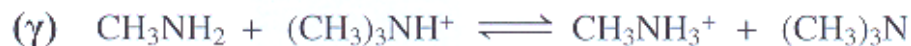
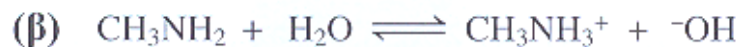


AMINESΣ

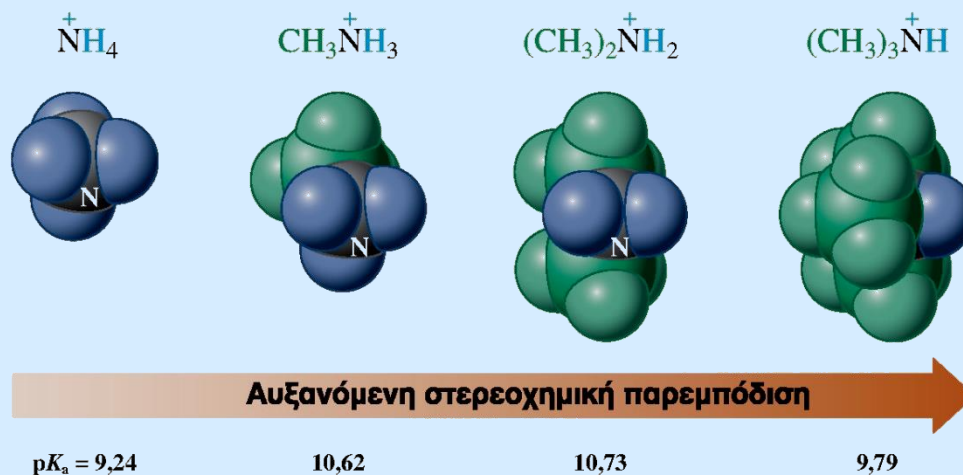
32. Τα ακόλουθα φασματοσκοπικά δεδομένα (^{13}C NMR και IR) αφορούν αρκετές ισομερείς αμίνες με τύπο $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$. Προτείνετε μία δομή για κάθε ένωση. (α) ^{13}C NMR: $\delta = 23,7$ (CH_3) και $45,3$ (CH) ppm. IR: 3300 cm^{-1} . (β) ^{13}C NMR: $\delta = 12,6$ (CH_3) και $46,9$ (CH_2) ppm. IR: καμιά ζώνη απορρόφησης στην περιοχή $3250\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$. (γ) ^{13}C NMR: $\delta = 12,0$ (CH_3), $23,9$ (CH_2) και $52,3$ (CH_2) ppm. IR: 3280 cm^{-1} . (δ) ^{13}C NMR: $\delta = 14,2$ (CH_3), $23,2$ (CH_2), $27,1$ (CH_2), $32,3$ (CH_2), $34,6$ (CH_2) και $42,7$ (CH_2) ppm. IR: 1600 (ευρεία), 3280 και 3365 cm^{-1} . (ε) ^{13}C NMR: $\delta = 25,6$ (CH_3), $38,7$ (CH_3) και $53,2$ ($\text{C}_{\text{τεταρτοταγής}}$) ppm. IR: καμιά ζώνη απορρόφησης στην περιοχή $3250\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$.

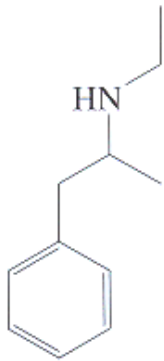


35. Προς ποια κατεύθυνση αναμένεται να είναι μετατοπισμένη καθεμία από τις ακόλουθες ισορροπίες;



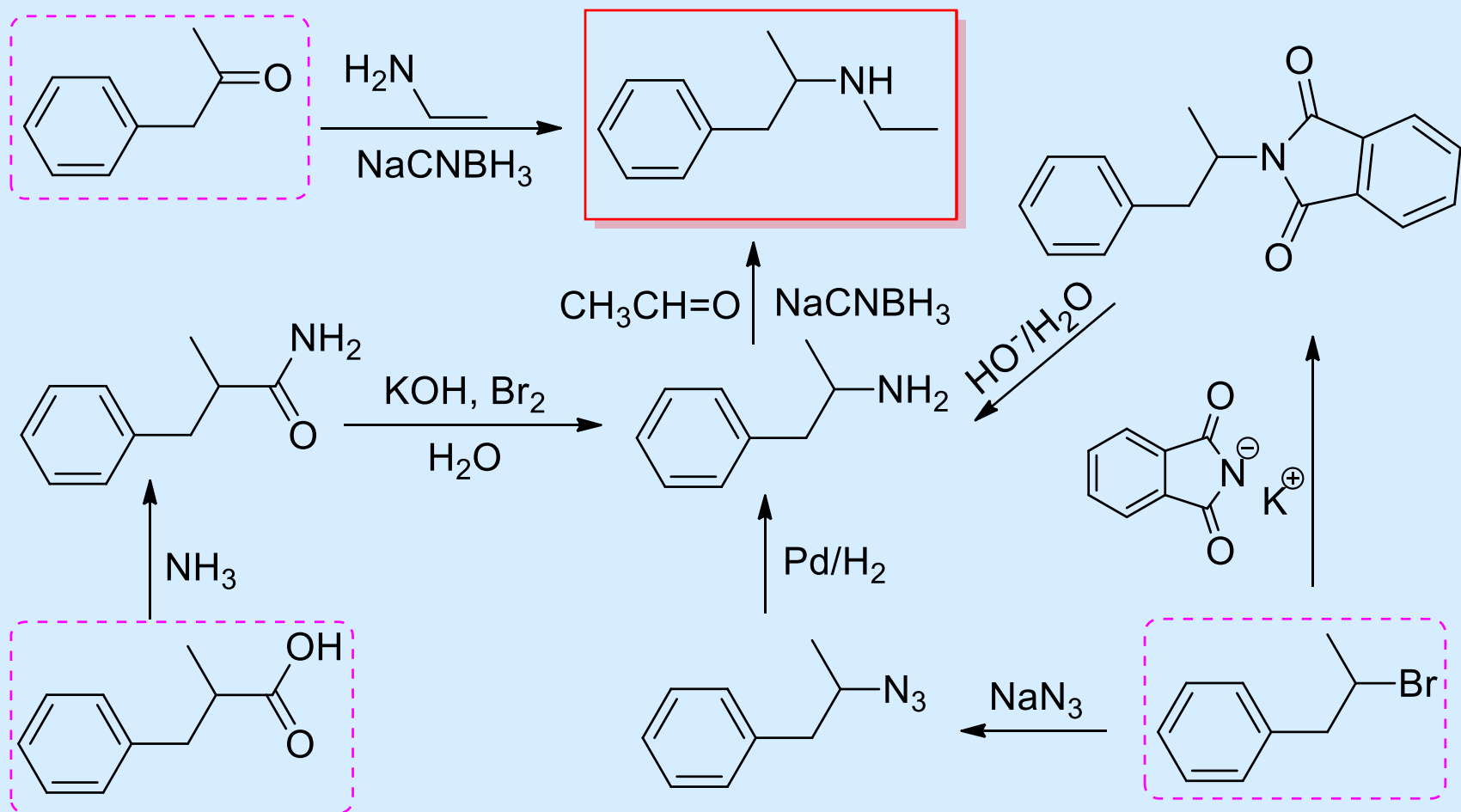
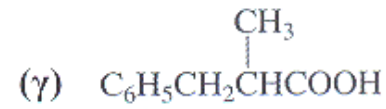
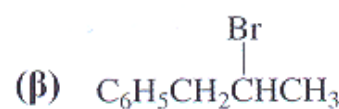
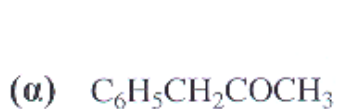
Τιμές pK_a μιας σειράς απλών αμμωνιακών ιόντων*



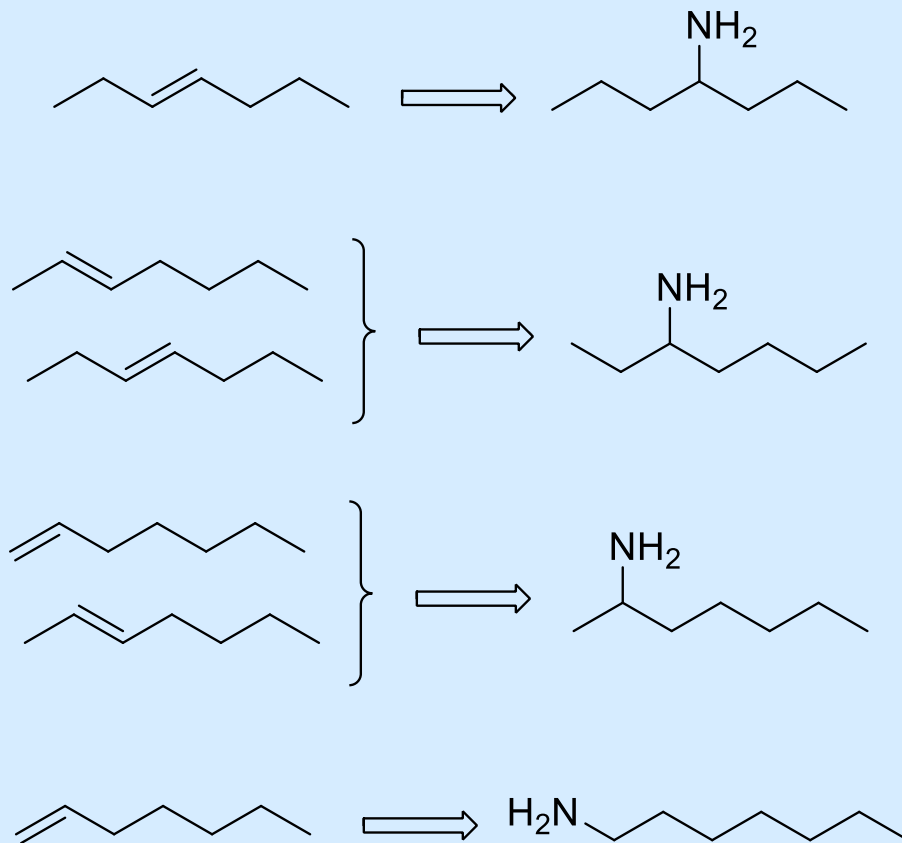


Απετινίλ

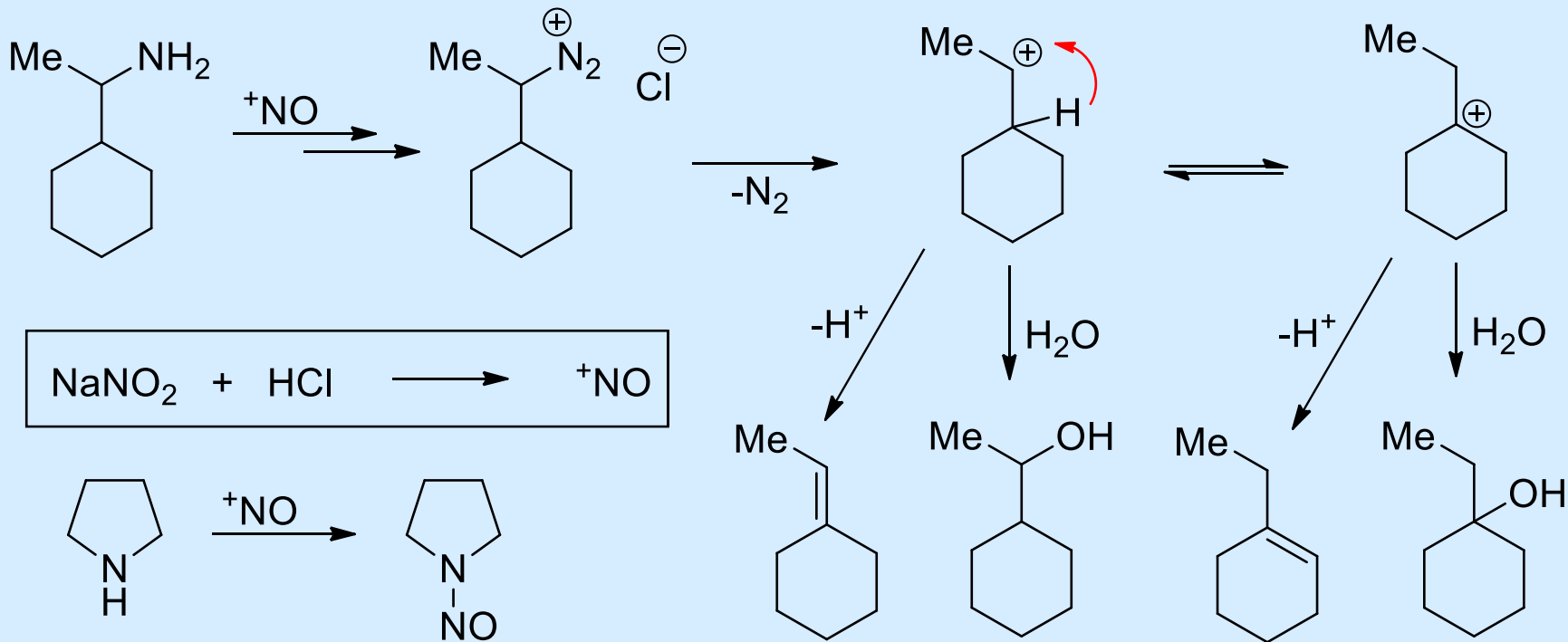
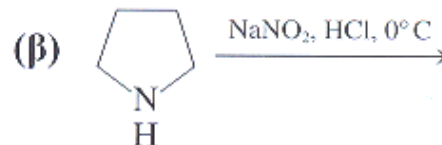
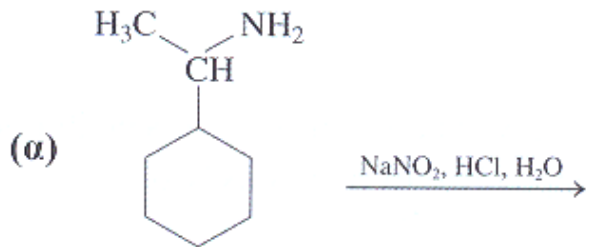
43. Το Απετινίλ (Apretinil), ένα κατασταλτικό της όρεξης (δηλαδή, χάπι διαίτης· δείτε το Στιγματότυπο 21-1), έχει τη δομή που φαίνεται στο περιθώριο. Είναι μία πρωτοταγής, δευτεροταγής ή τριτοταγής αμίνη; Προτείνετε μία αποτελεσματική σύνθεσή του από καθεμία από τις ακόλουθες πρώτες ύλες. Προσπαθήστε να δοκιμάσετε μία ποικιλία μεθόδων.



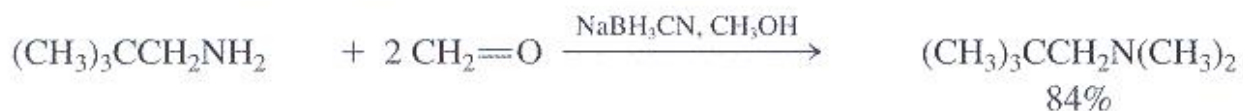
46. Ποια πρωτοταγή αμίνη (ή αμίνες) θα έδινε καθένα από τα ακόλουθα αλκένια ή μίγματα αλκενίων κατά την απόσπαση Hofmann; (α) 3-επτένιο· (β) μίγμα 2- και 3-επτενίου· (γ) 1-επτένιο· (δ) μίγμα 1- και 2-επτενίου.



53. Δώστε το αναμενόμενο προϊόν (προϊόντα) καθεμιάς από τις ακόλουθες αντιδράσεις.

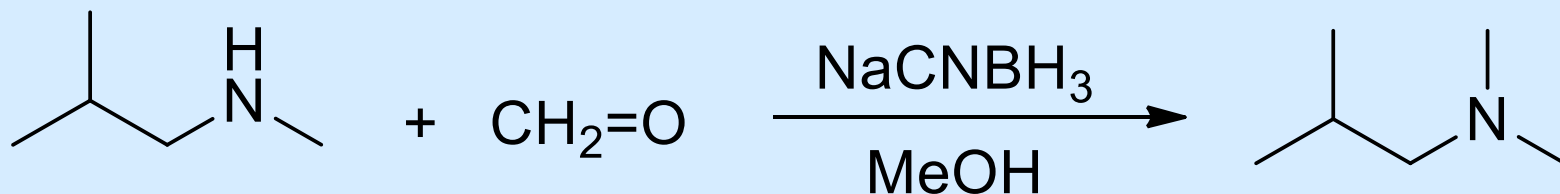
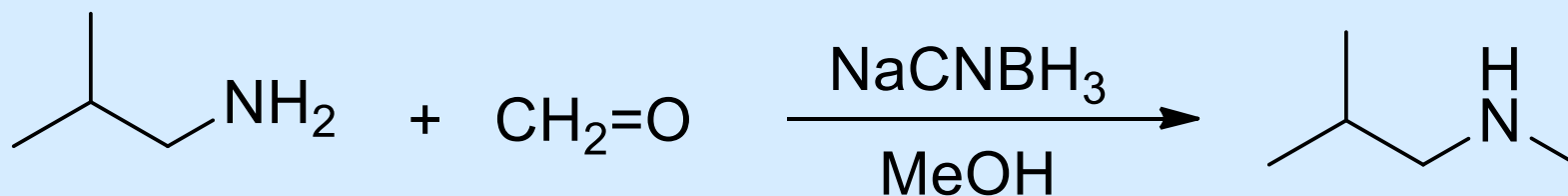


56. **ΠΡΟΚΛΗΣΗ** Η αναγωγική αμίνωση σε *περίσσεια* φορμαλδεΐδης με μία πρωτοταγή αμίνη οδηγεί στον σχηματισμό μιας διμεθυλιωμένης τριτοταγούς αμίνης (δείτε το ακόλουθο παράδειγμα). Προτείνετε μία εξήγηση.



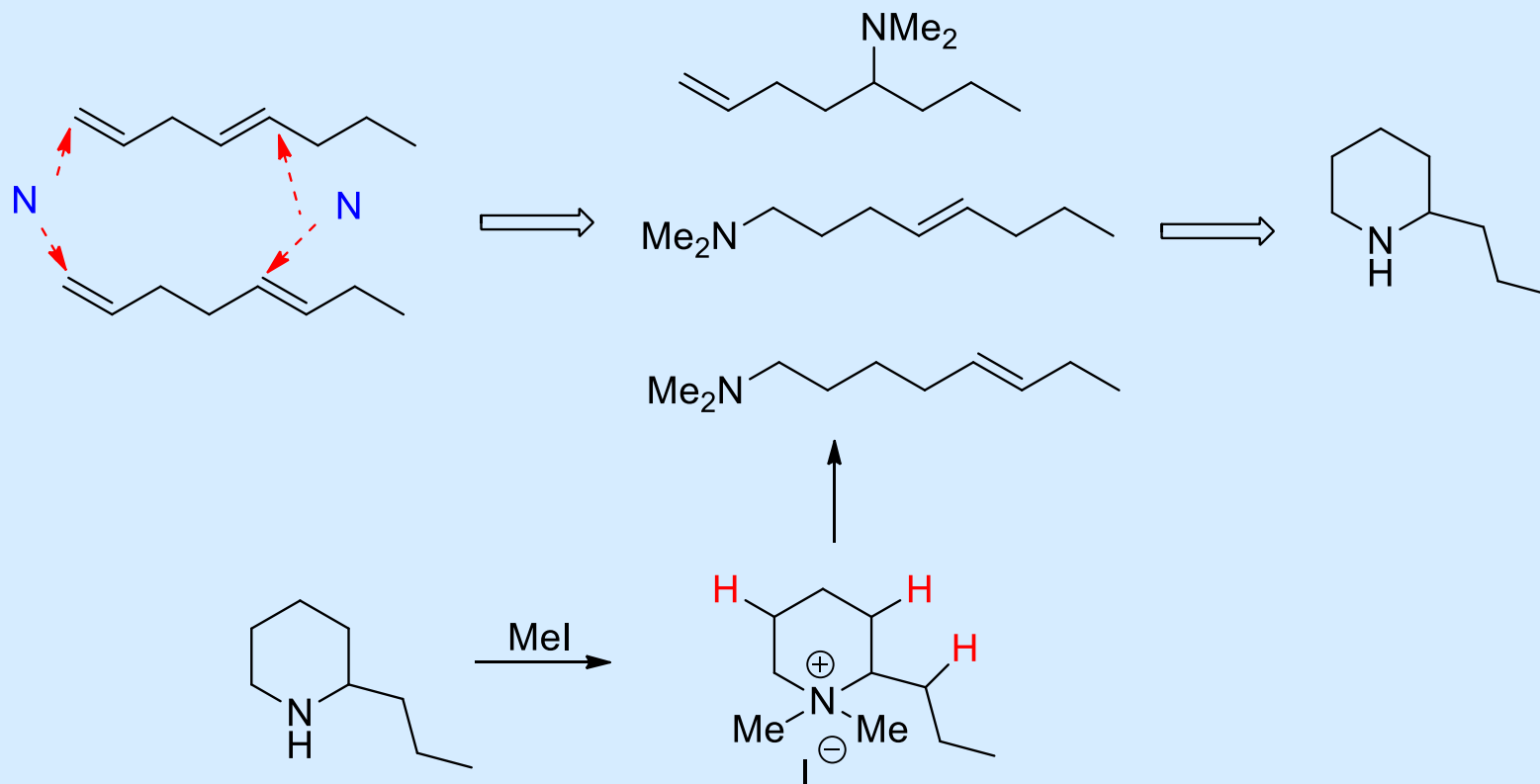
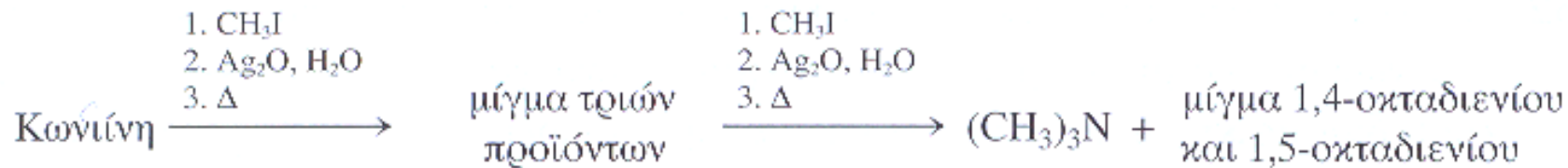
2,2-Διμεθυλοπροπαναμίνη

N,N,2,2-Τετραμεθυλοπροπαναμίνη

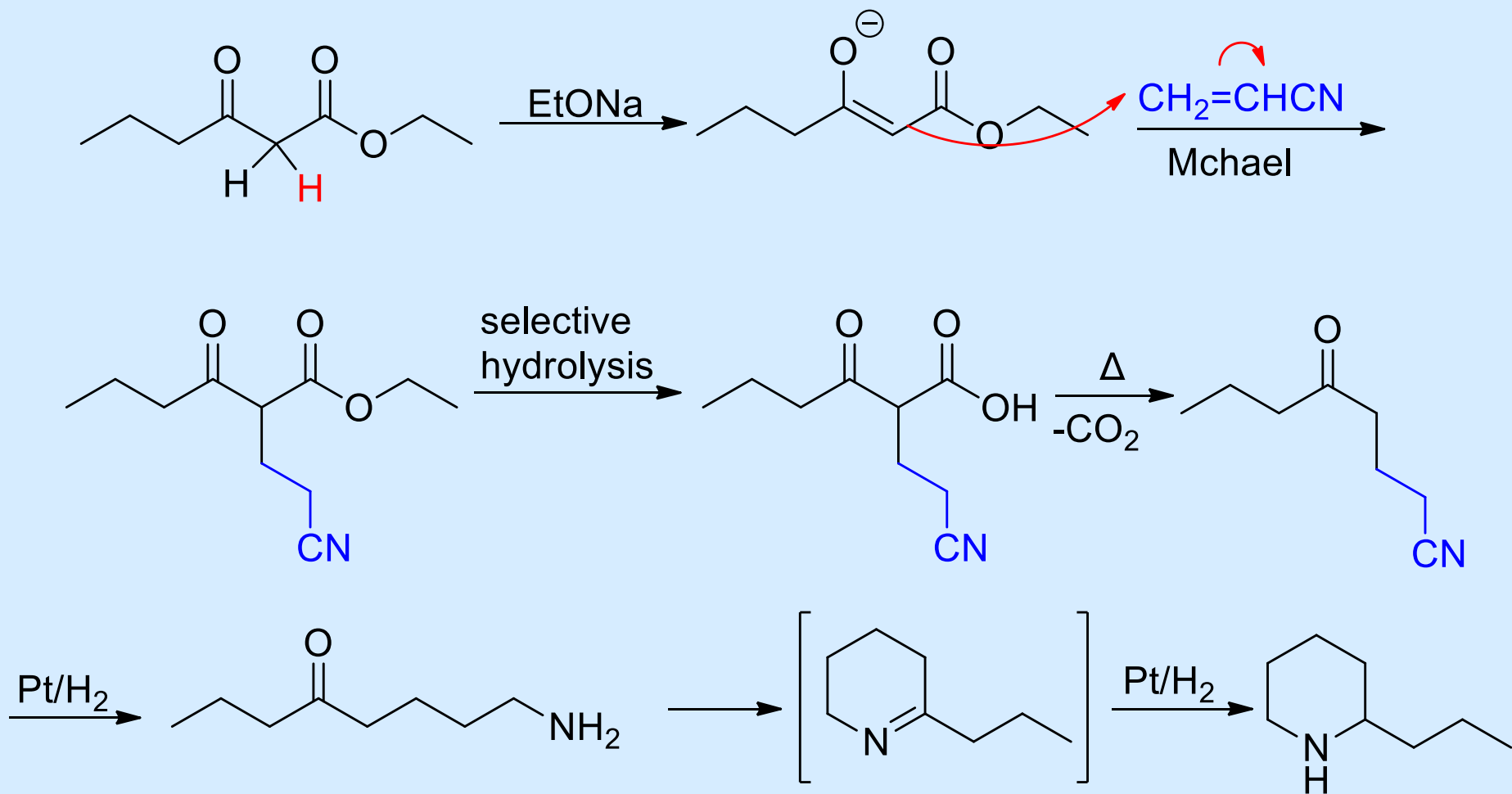


58. ΠΡΟΚΛΗΣΗ

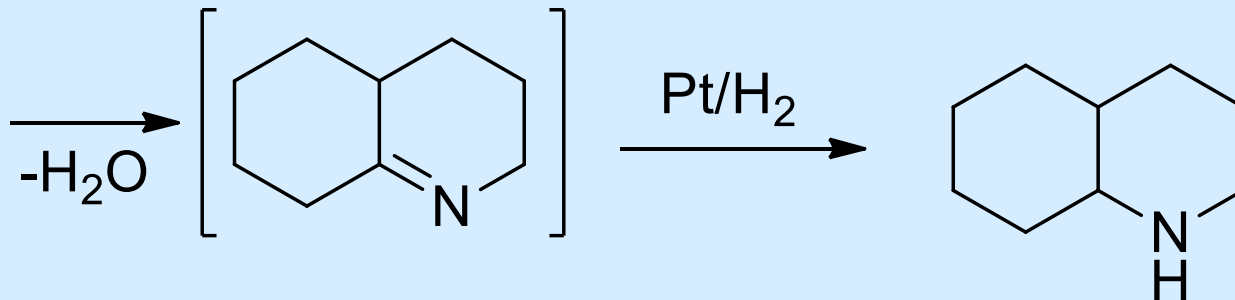
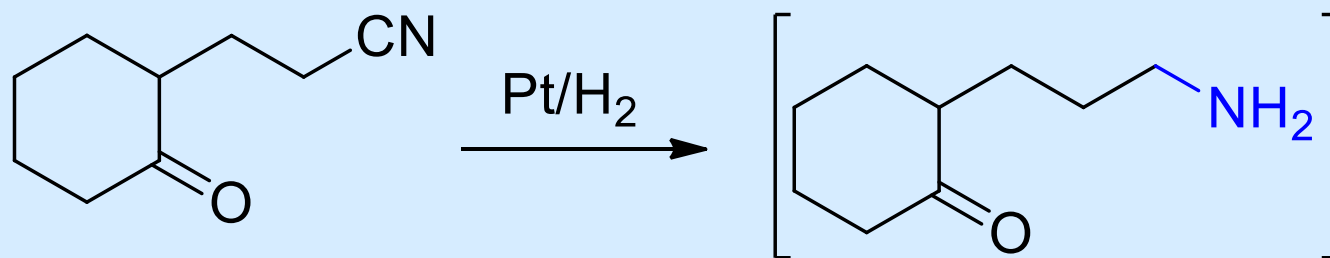
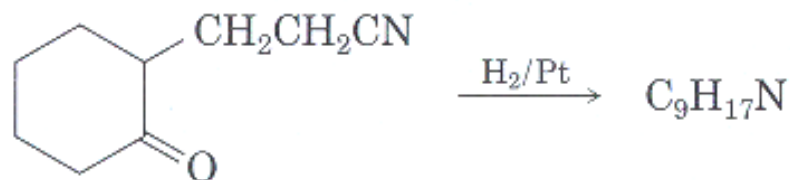
Από τις ακόλουθες πληροφορίες, να συμπεράνετε τη δομή της κωνιίνης, μιας τοξικής αμίνης που βρέθηκε στο δηλητήριο του κωνείου, το οποίο, επιπλέον, έχει μία πολύ κακή φήμη. IR: 3330 cm^{-1} . $^1\text{H NMR}$: $\delta = 0,91$ (t, $J = 7\text{ Hz}$, 3 H), 1,33 (s, 1 H), 1,52 (m, 10 H), 2,70 (t, $J = 6\text{ Hz}$, 2 H) και 3,0 (m, 1 H) ppm. Φάσμα μάζας: m/z (σχετική ένταση) = 127 (M^+ , 43), 84(100) και 56(20).



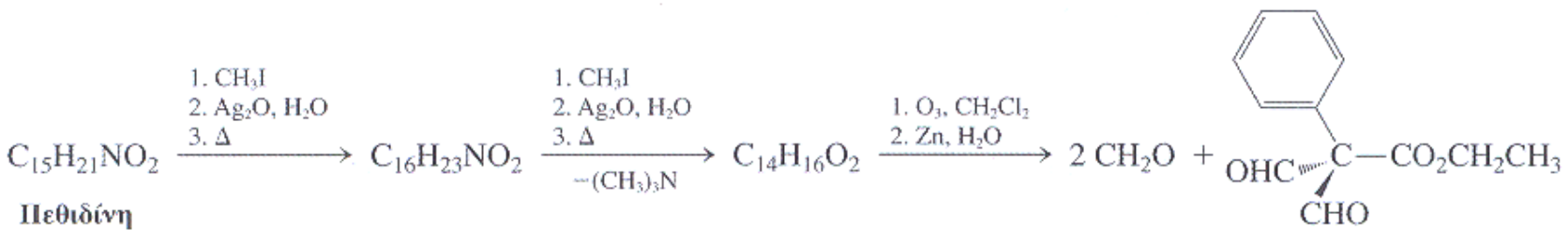
24.44 Πώς θα συνθέτατε την κωνειίνη (Πρόβλημα 24.35) από ακρυλονιτρίλιο ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$) και 3-οξοεξανοϊκό αιθύλιο ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$);



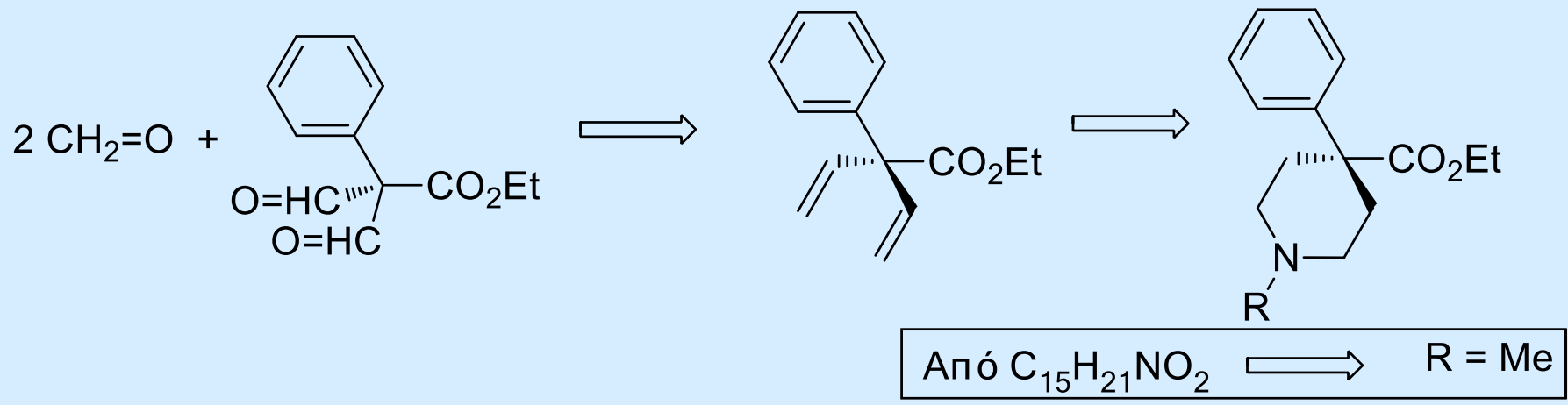
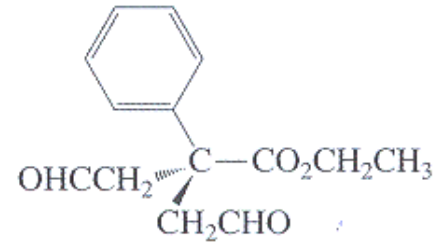
Προτείνετε κάποια δομή για το προϊόν με μοριακό τύπο $C_9H_{17}N$, το οποίο σχηματίζεται κατά την καταλυτική αναγωγή της 2-(2-κυανοαιθυλο)κυκλοεξανόνης.



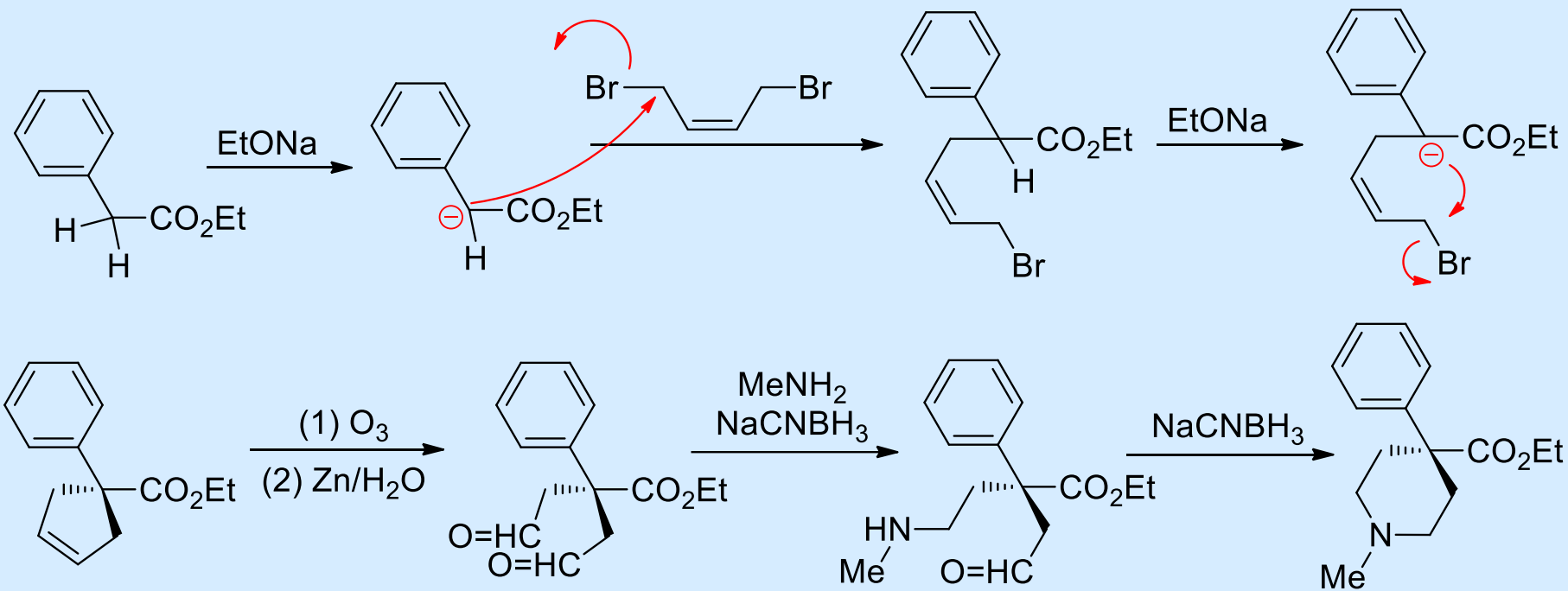
59. Η πεθιδίνη, το δραστικό συστατικό του αναλγητικού ναρκωτικού Demerol, υποβλήθηκε σε δύο διαδοχικές εξαντλητικές μεθυλιώσεις με αποσπάσεις Hofmann και κατόπιν σε οζονόλυση, με τα ακόλουθα αποτελέσματα:



(α) Προτείνετε μία δομή για την πεθιδίνη βασιζόμενοι σ' αυτές τις πληροφορίες.
 (β) Προτείνετε μία σύνθεση της πεθιδίνης η οποία να αρχίζει με φαινυλοξικό αιθυλεστέρα και *cis*-1,4-διβρωμο-2-βουτένιο. (Υπόδειξη: Παρασκευάστε πρώτα τον εστέρα της διαλδεύδης που φαίνεται στο περιθώριο και μετά μετατρέψτε τον σε πεθιδίνη.)

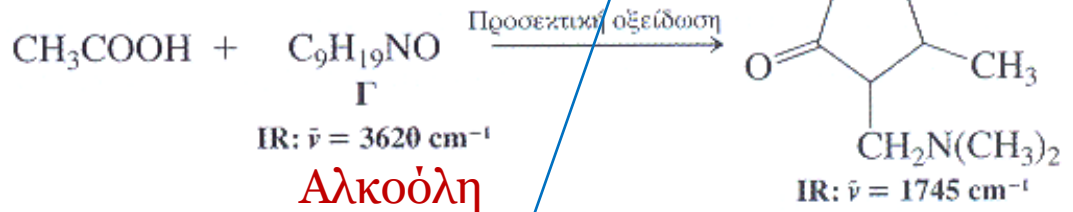
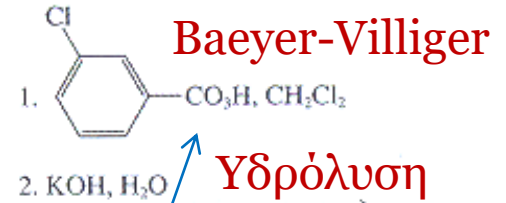
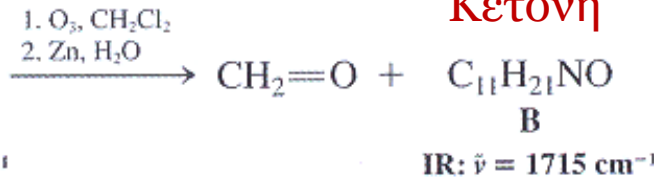
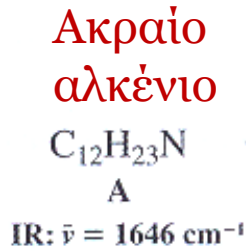


Σύνθεση



60. Η σκυτανθίνη είναι ένα μονοτερπενικό αλκαλοειδές με τα ακόλουθα δεδομένα. Ανάλυση: $C_{11}H_{21}N$. 1H NMR: δύο διπλές CH_3 ($J = 7$ Hz) σε $\delta = 1,20$ και $1,33$ ppm· μία απλή CH_3 σε $\delta = 2,32$ ppm· άλλα υδρογόνα δίνουν διευρυμένα σήματα σε $\delta = 1,3-2,7$ ppm. IR: καμιά ζώνη $\geq 3100cm^{-1}$. Από αυτές τις πληροφορίες να συμπεράνετε τις δομές της σκυτανθίνης και των προϊόντων αποικοδόμησης Α, Β και Γ.

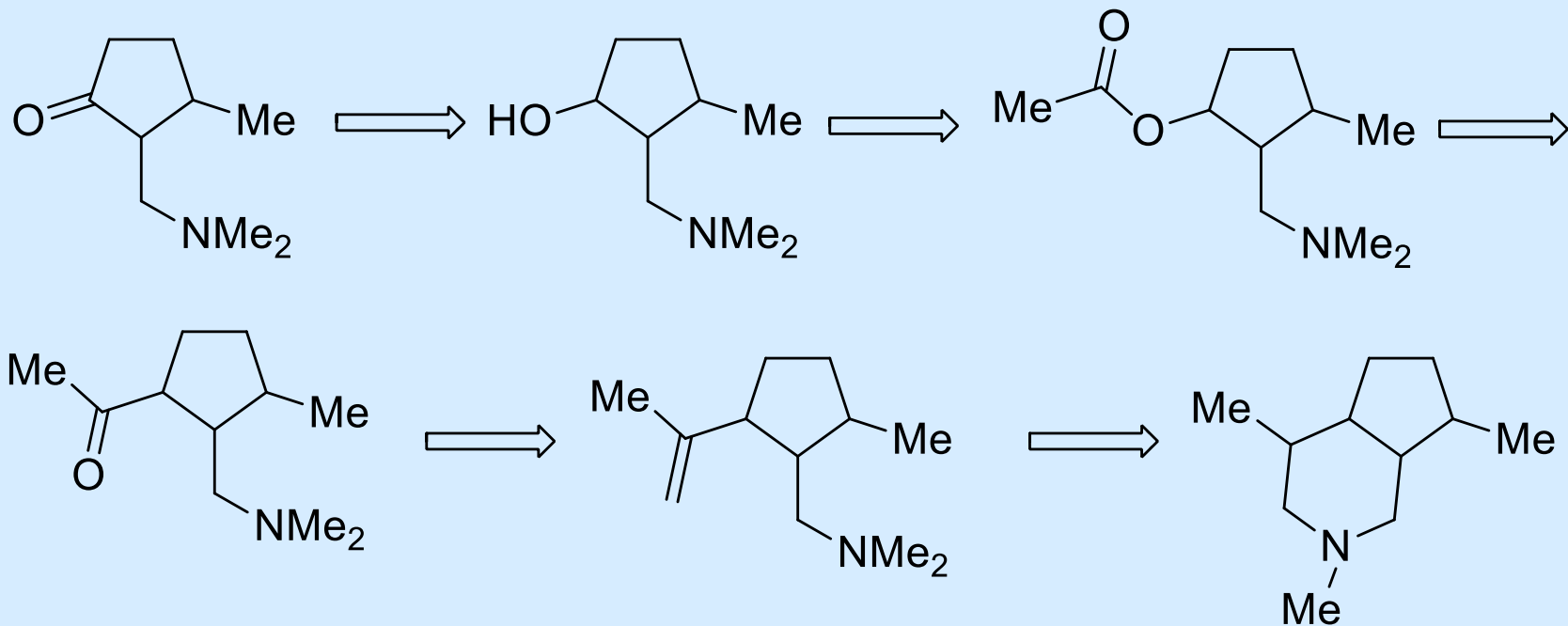
Σκυτανθίνη $\xrightarrow{\begin{matrix} 1. CH_3I \\ 2. Ag_2O, H_2O \\ 3. \Delta \end{matrix}}$ **Ακραίο αλκένιο**
Τριτοταγής Αμίνη (από IR)



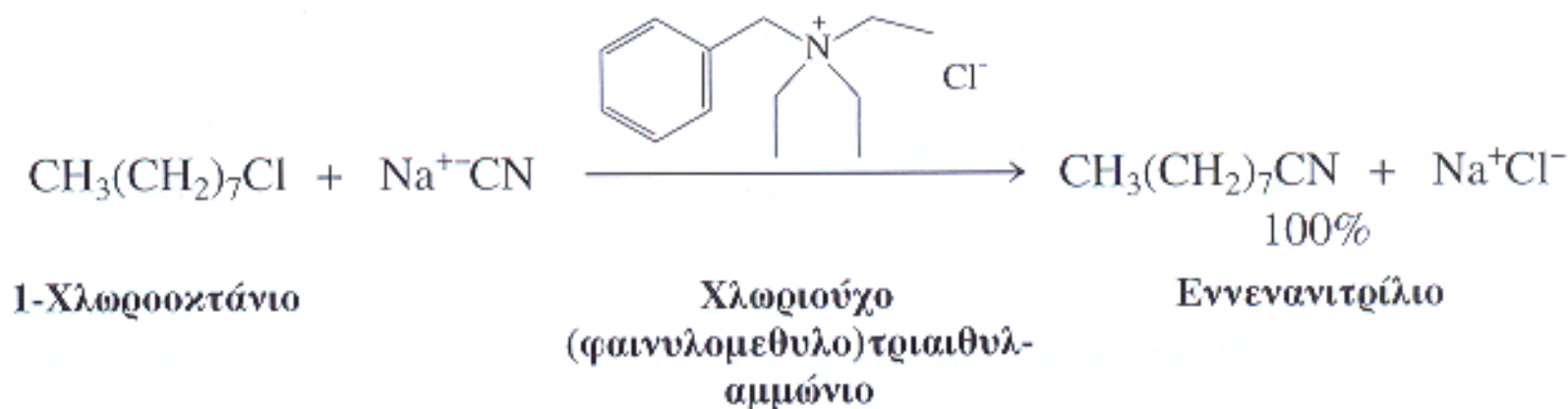
Έχει δύο Me ως CH_3-CH (διπλές κορυφές) και ένα Me χωρίς γειτονικά H (από NMR)

Ξεκινάμε από εδώ

Απάντηση:



62. Τα τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα καταλύουν αντιδράσεις μεταξύ ενώσεων διαλυμένων σε δύο μη αναμειγνυόμενες φάσεις, ένα φαινόμενο που καλείται κατάλυση διαφασικής μεταφοράς. Η θέρμανση, παραδείγματος χάριν, ενός μίγματος 1-χλωροοκτανίου διαλυμένου σε δεκάνιο με υδατικό διάλυμα κυανιούχου νατρίου δεν δείχνει κανένα σημείο σχηματισμού του προϊόντος αντίδρασης S_N2 , του εννεανιτριλίου. Από την άλλη μεριά, η προσθήκη μιας μικρής ποσότητας χλωριούχου (φαινυλομεθυλο)τριαιθυλαμμωνίου καταλήγει σε μία ταχεία, ποσοτική αντίδραση.



Ως ομάδα, συζητήστε πιθανές απαντήσεις στις ακόλουθες ερωτήσεις:

- (α) Ποια είναι η διαλυτότητα του καταλύτη στους δύο διαλύτες;
- (β) Γιατί είναι τόσο αργή η αντίδραση S_N2 χωρίς καταλύτη;
- (γ) Πώς διευκολύνει την αντίδραση το αμμωνιακό άλας;