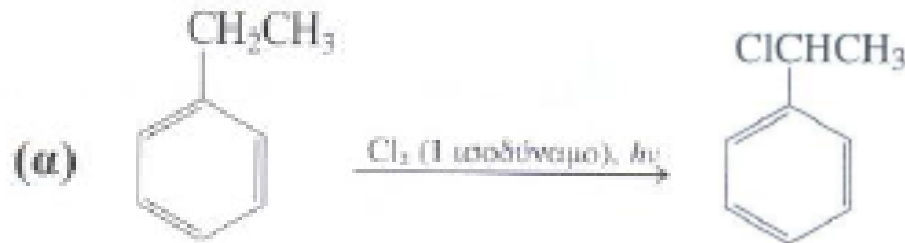
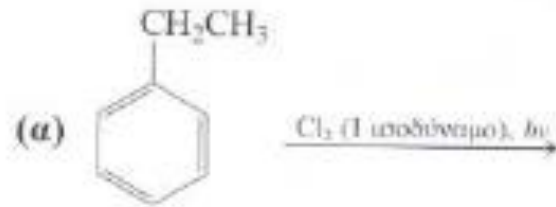
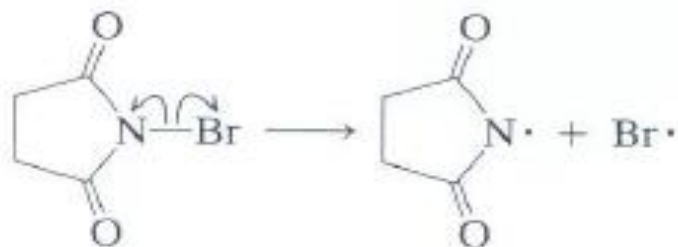


35. Δώστε το αναμενόμενο κύριο προϊόν(τα) για καθεμία από τις επόμενες αντιδράσεις

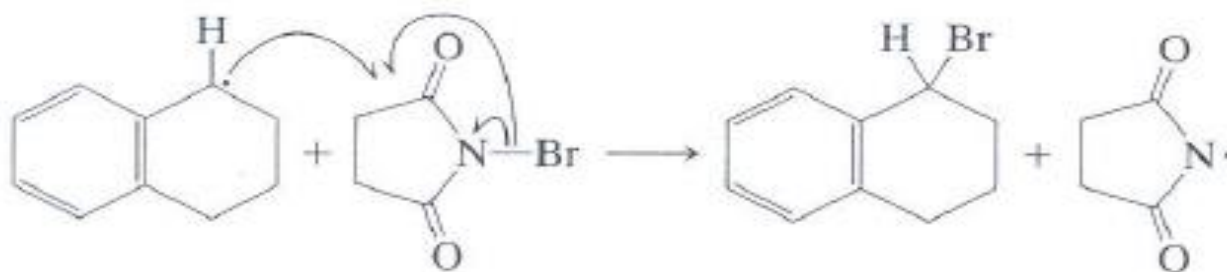
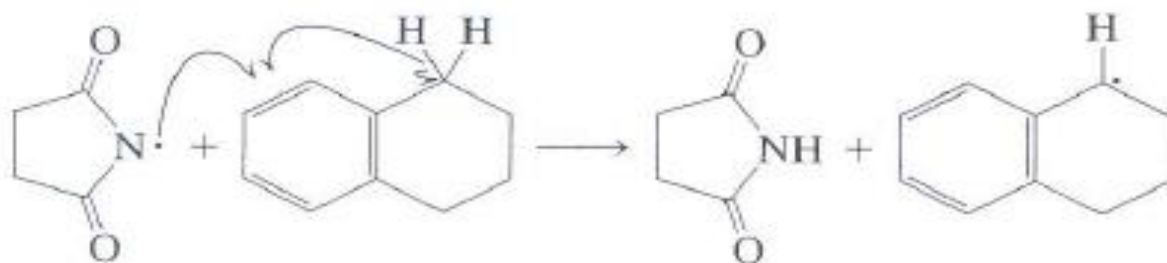


36. Γράψτε έναν μηχανισμό για την αντίδραση που περιγράφεται στο Πρόβλημα 35(β).

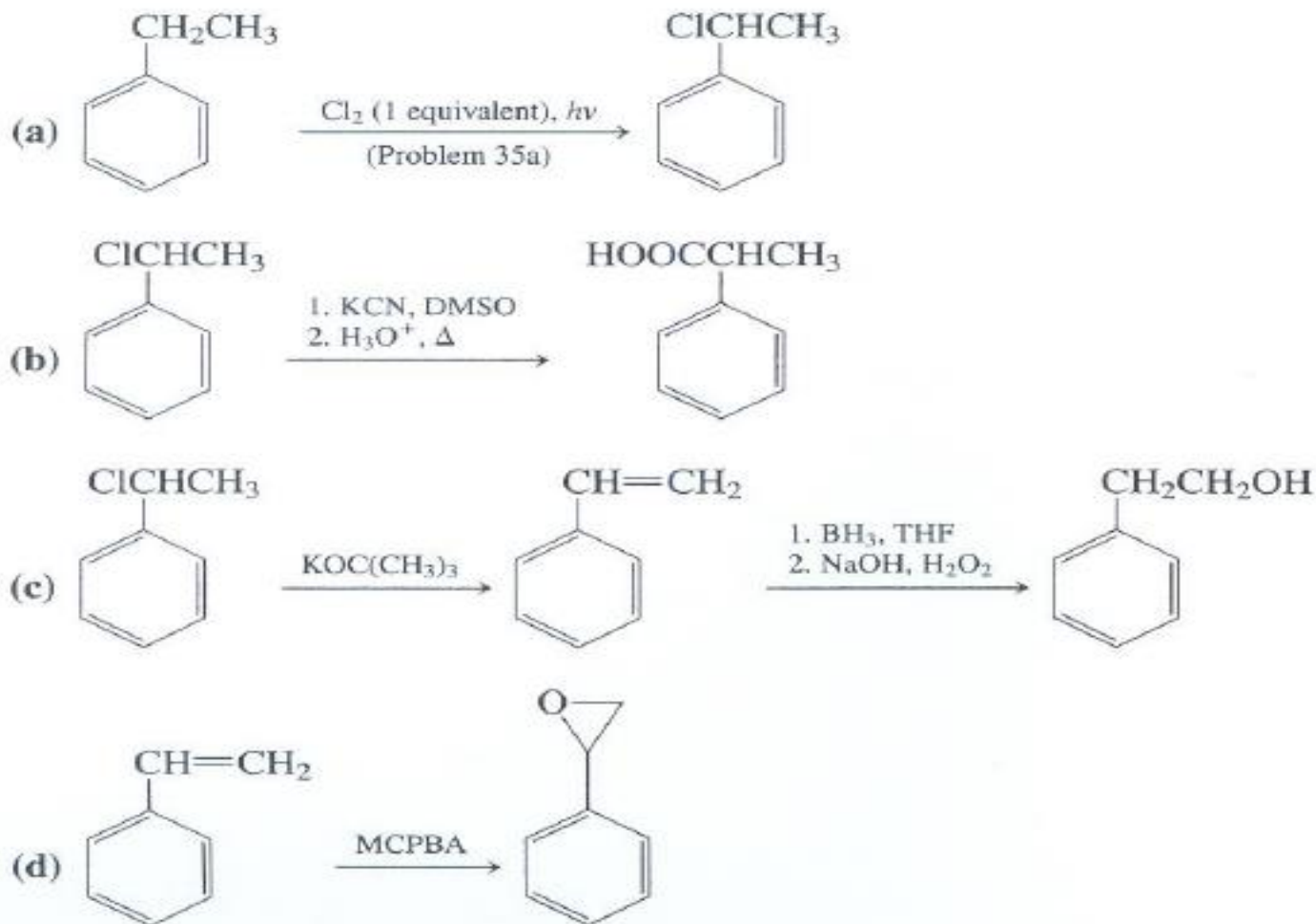
INITIATION:



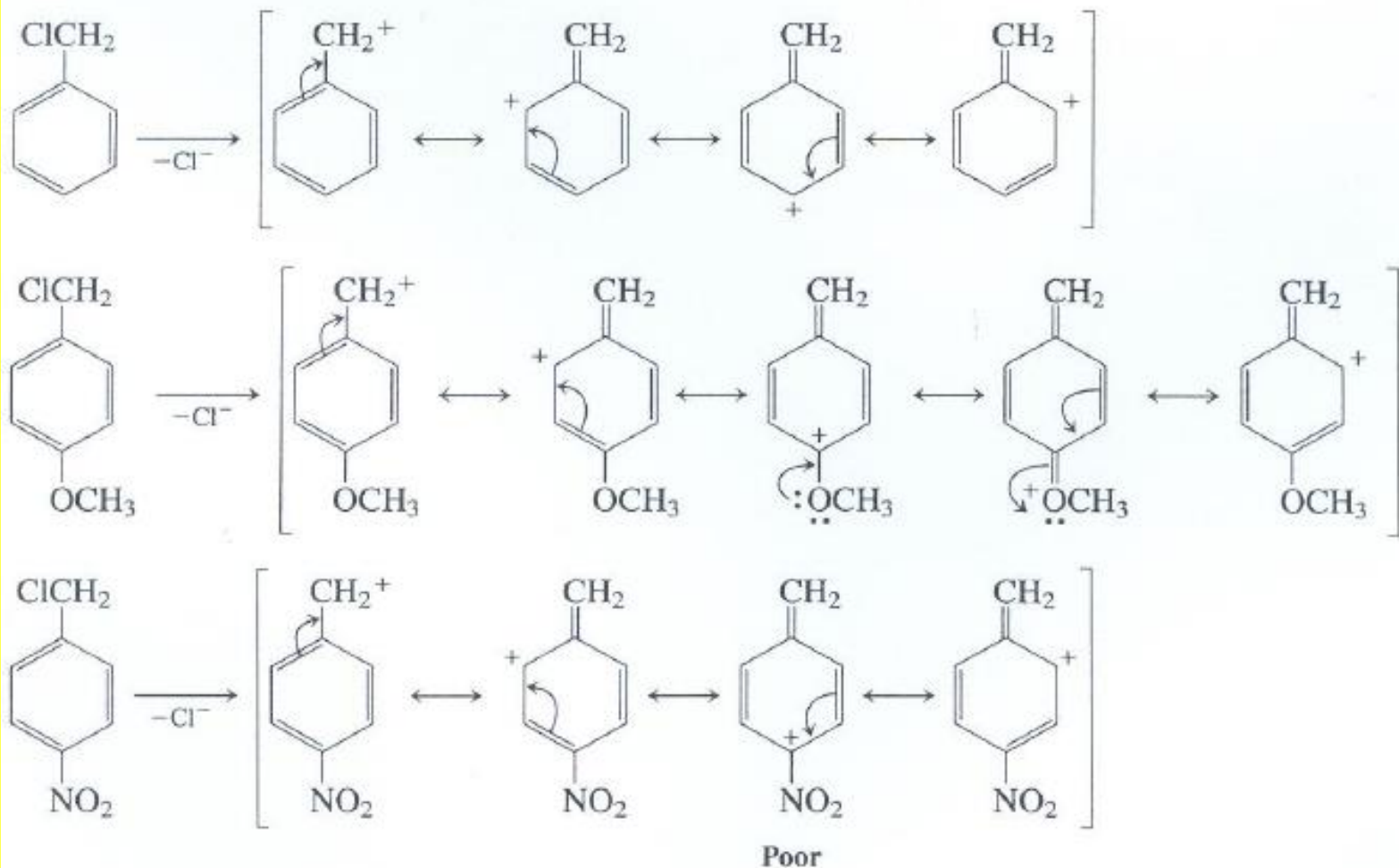
PROPAGATION:



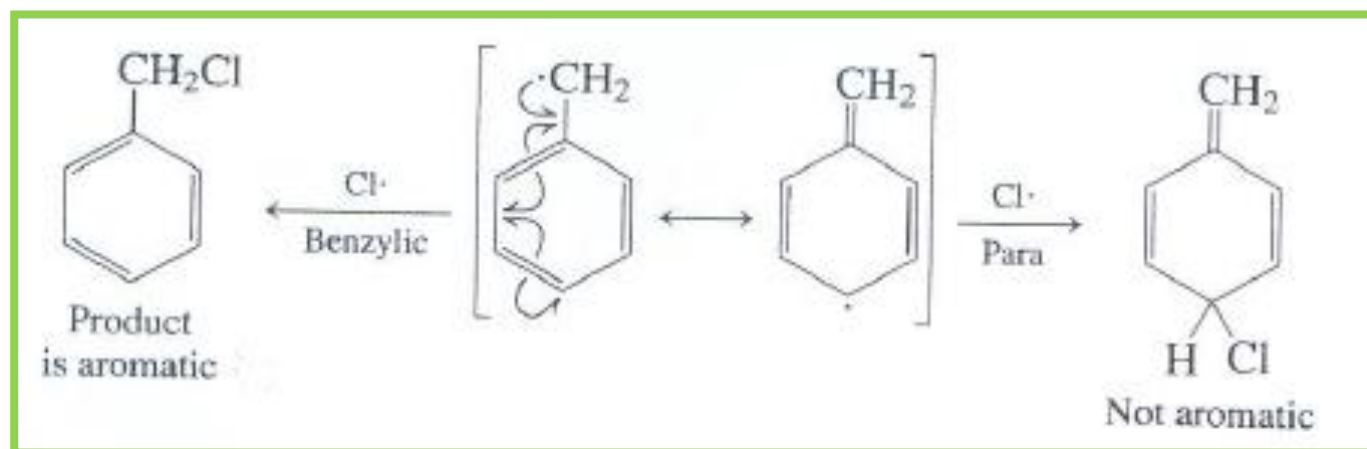
37. Προτείνετε συνθέσεις για τις ακόλουθες ενώσεις, αρχίζοντας σε κάθε περίπτωση από το αιθυλοβενζόλιο. (α) (1-Χλωροαιθυλο)βενζόλιο· (β) 2-φαινυλοπροπανοϊκό οξύ· (γ) 2-φαινυλαιθανόλη· (δ) 2-φαινυλοξακυκλοπροπάνιο.



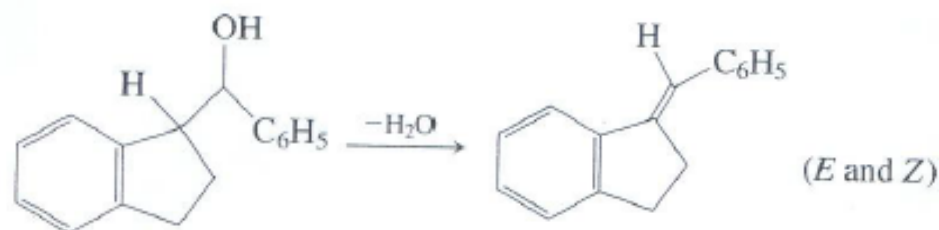
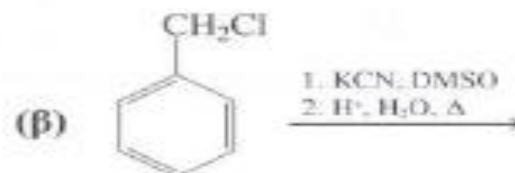
38. Προσδιορίστε τη σειρά της σχετικής σταθερότητας των τριών βενζυλικών κατιόντων που λαμβάνονται από το χλωρομεθυλοβενζόλιο (βενζυλοχλωρίδιο), το 1-μεθοξυ-4-(χλωρομεθυλο)βενζόλιο (4-μεθοξυβενζυλοχλωρίδιο) και 1-νιτρο-4-(χλωρομεθυλο)βενζόλιο (4-νιτροβενζυλοχλωρίδιο). Αιτιολογήστε την απάντησή σας με τη βοήθεια δομών συντονισμού.



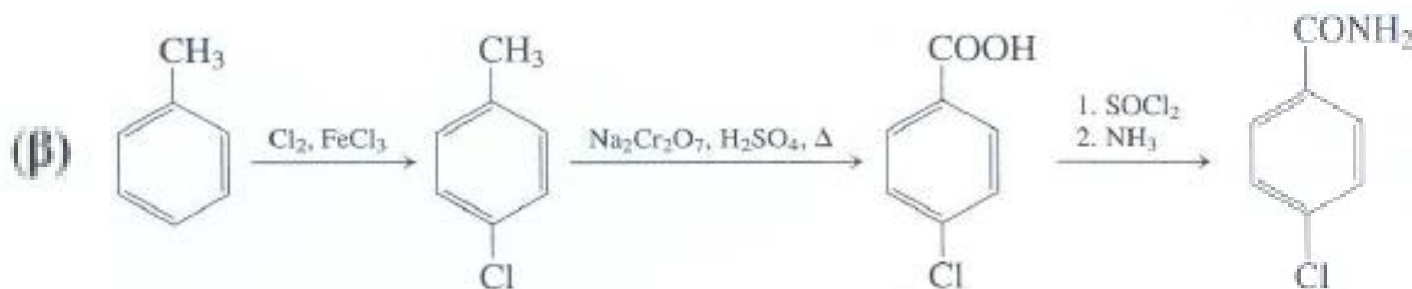
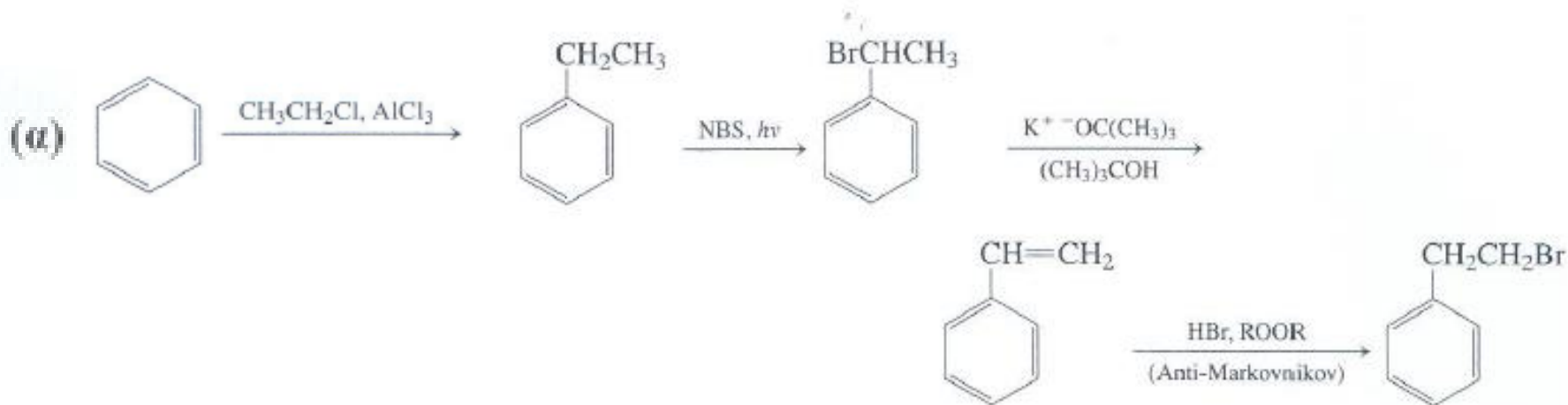
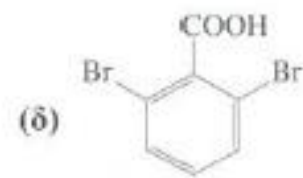
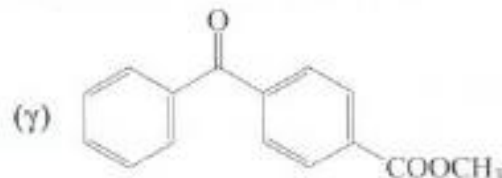
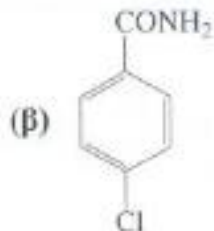
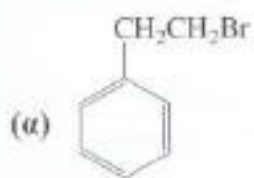
39. Σχεδιάζοντας τις κατάλληλες δομές συντονισμού, δείξτε γιατί η σύνδεση του ατόμου του χλωρίου στην παρα- θέση της ρίζας του φαινυλομεθυλίου (βενζυλίου) δεν ευνοείται σε σχέση με την σύνδεσή του στη βενζυλική θέση.



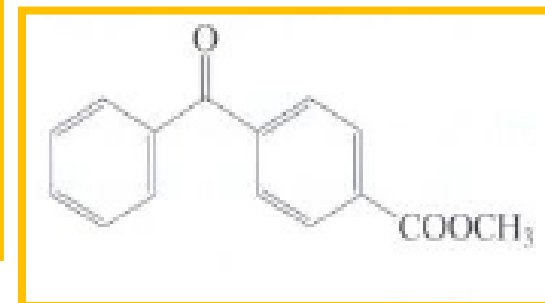
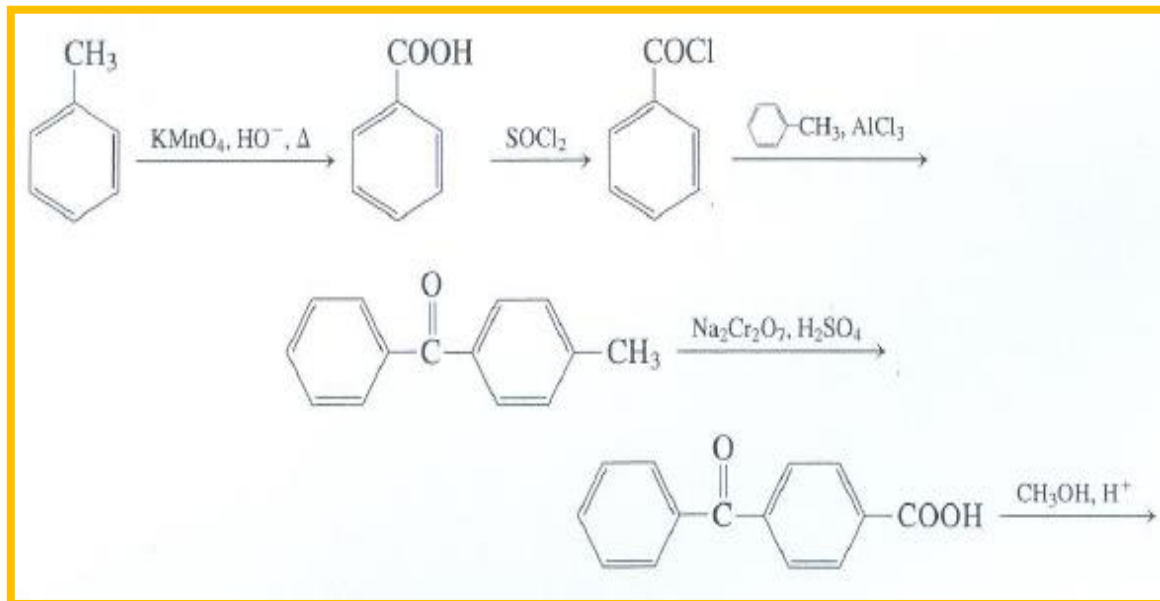
41. Δώστε τα αναμενόμενα προϊόντα από τις παρακάτω αντιδράσεις ή ακολουθίες αντιδράσεων.



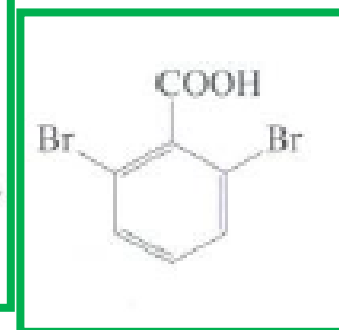
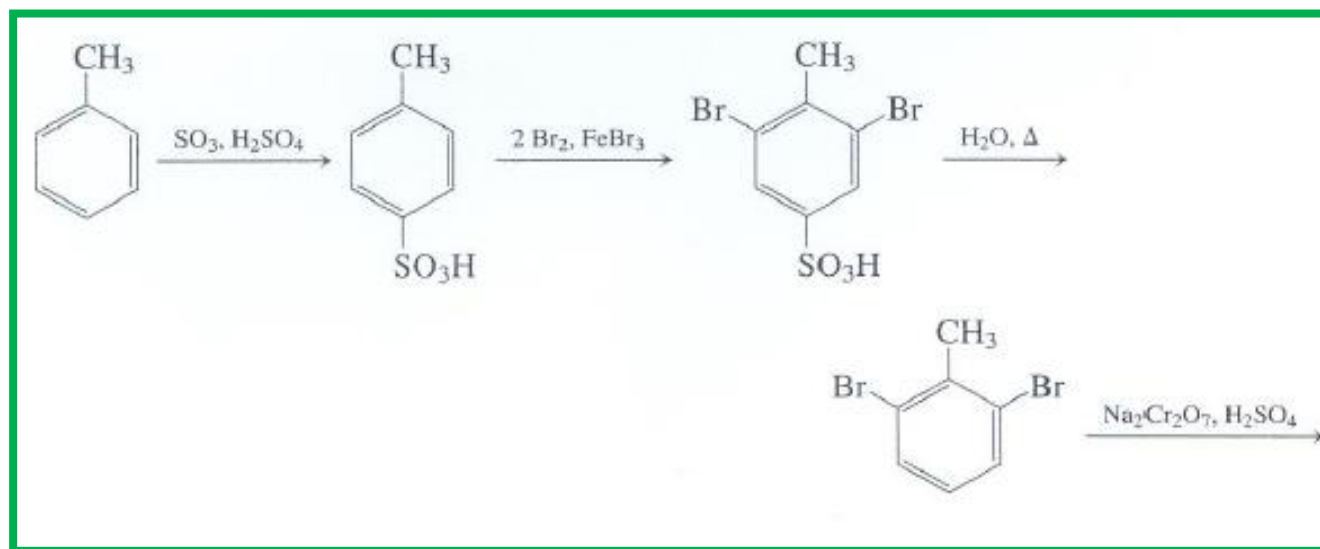
43. Δώστε σε βασικές γραμμές μία απλή, πρακτική και αποτελεσματική σύνθεση των ενώσεων που ακολουθούν. Αρχίστε από το βενζόλιο ή το μεθυλοβενζόλιο. Υποθέστε ότι το παρα-ισομερές (αλλά όχι το ορθο-) μπορεί να διαχωρισθεί αποτελεσματικά από οποιαδήποτε μίγματα προϊόντων ορθο- και παρα-υποκατάστασης.



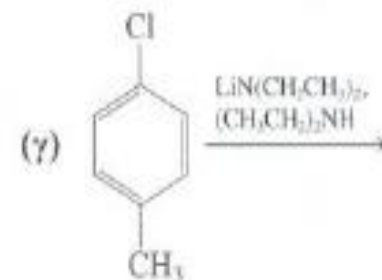
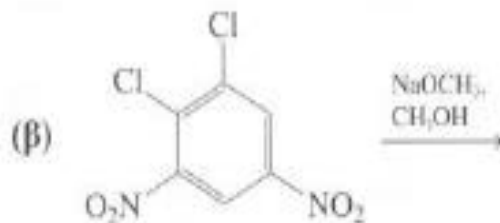
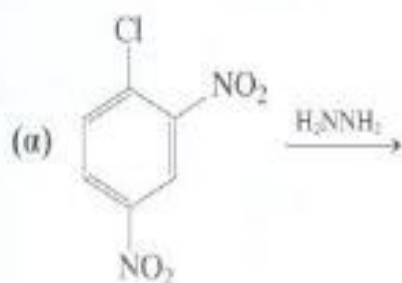
(γ)



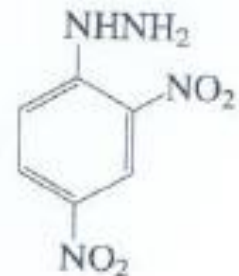
(δ)



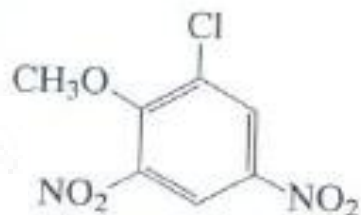
45. Προβλέψτε το κύριο προϊόν(τα) από τις επόμενες αντιδράσεις. Σε κάθε περίπτωση περιγράψτε τον μηχανισμό(ούς) της αντίδρασης.



(α)

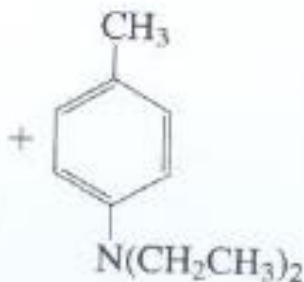
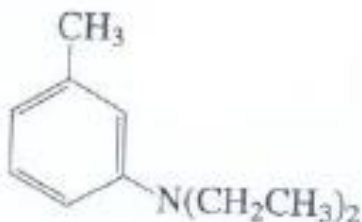


(β)



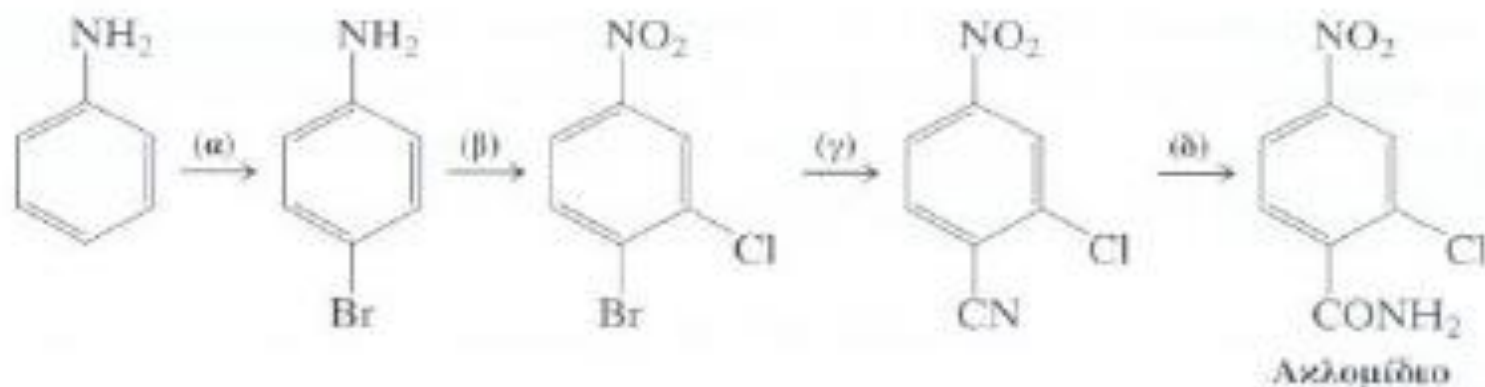
Cl ortho or para to NO₂'s is most easily displaced

(γ)



Benzyne mechanism

46. Αρχίζοντας από τη βενζολαμίνη, προτείνετε μία σύνθεση του ακλομιδίου, ενός μέσου που χρησιμοποιείται από την κτηνιατρική για τη θεραπεία ορισμένων εξωτικών λοιμώξεων που προκαλούνται από μύκητες και πρωτόζωα. Δίνονται πολλά ενδιάμεσα για να σας δώσουν τη γενική πορεία. Συμπληρώστε τα κενά ενδιάμεσα διαστήματα που απομένουν. Σε κάθε κενό διάστημα απαιτούνται μέχρι τρεις διαδοχικές αντιδράσεις. (Υπόδειξη: Εξετάστε προσεκτικά την οξείδωση των αμινοπρος νιτρο-αρένια στην Παράγραφο 16-5.)



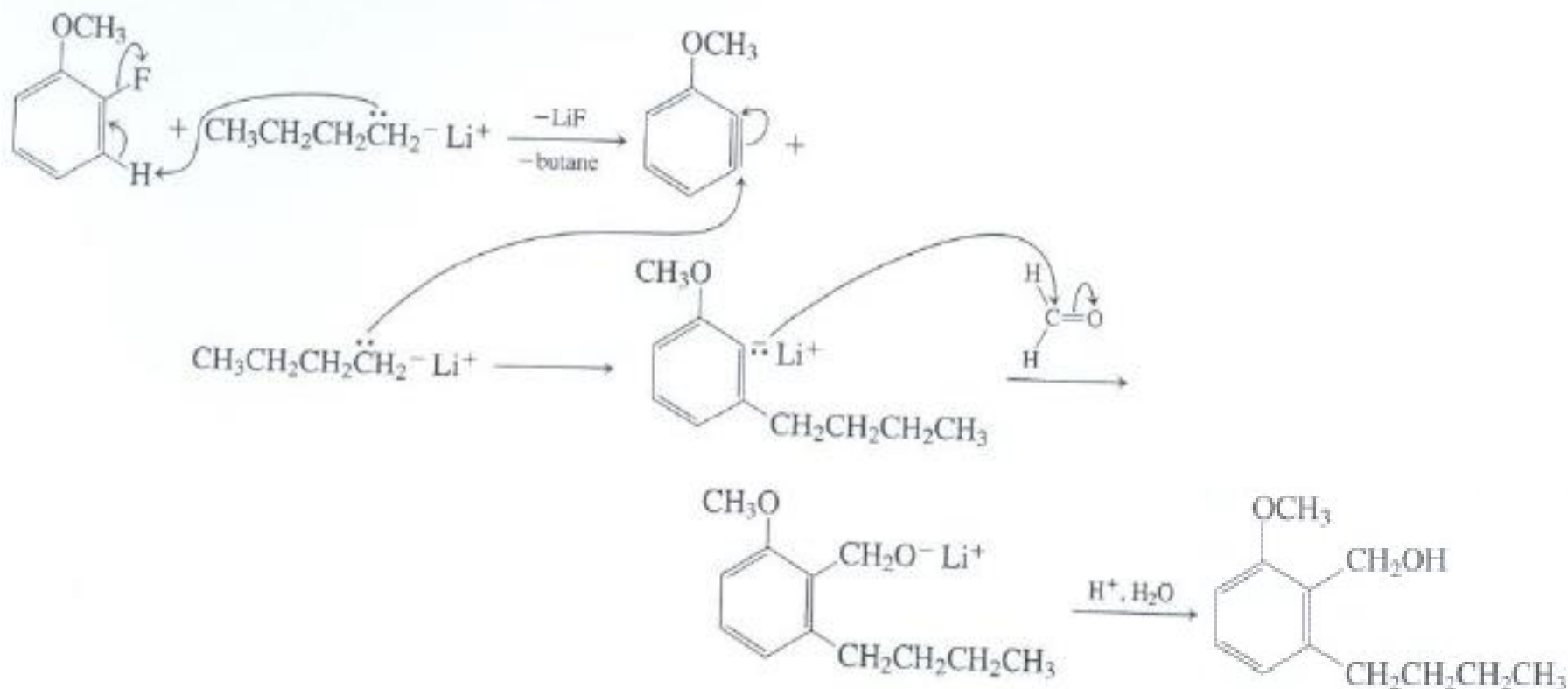
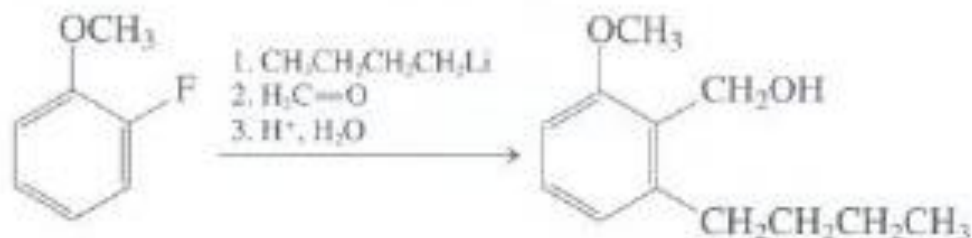
(α) 1. CH_3COCl 2. Br_2 , CHCl_3 , 3. KOH , H_2O , Δ

(β) 1. $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$, CH_2Cl_2 , 2. Cl_2 , FeCl_3

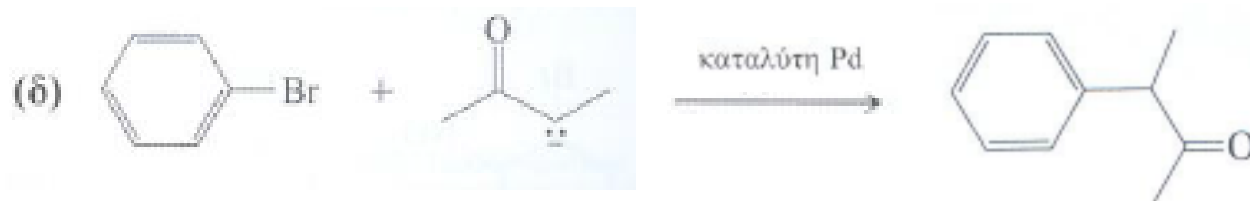
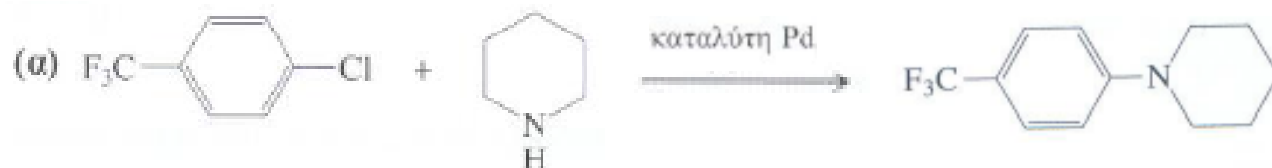
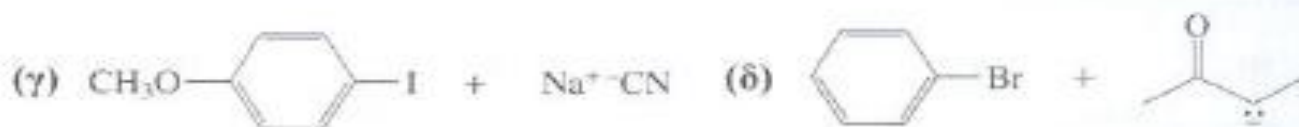
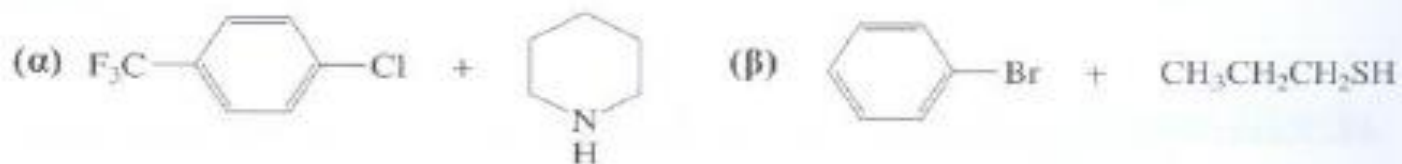
(γ) KCN

(δ) H^+ , H_2O , Δ

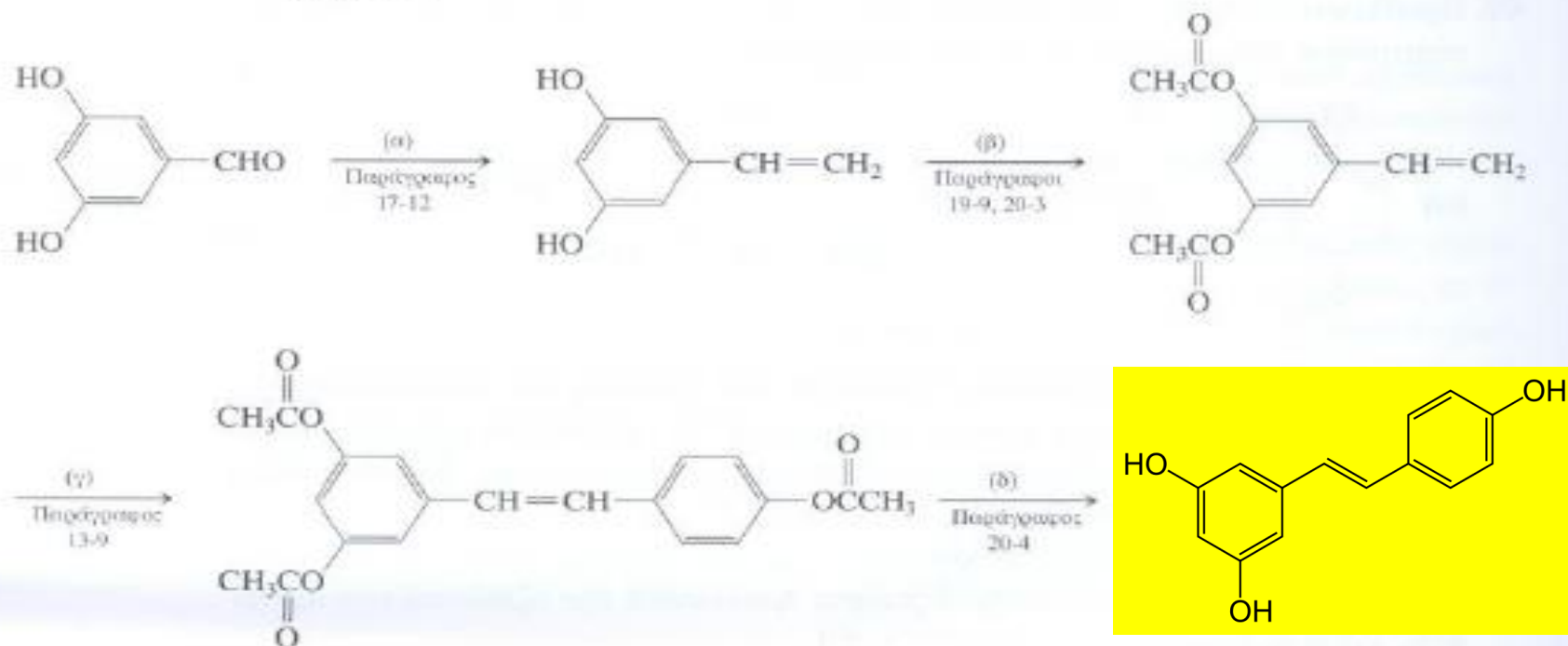
47. Εξηγήστε τον μηχανισμό του επόμενου συνθετικού μετασχηματισμού. (Υπόδειξη: Χρησιμοποιούνται δύο ισοδύναμα βουτυλολιθίου.)



50. Δώστε τα πιθανά προϊόντα για καθεμία από τις επόμενες αντιδράσεις. Καθεμία πραγματοποιείται παρουσία καταλύτη Pd, μιας φωσφίνης και θέρμανσης.

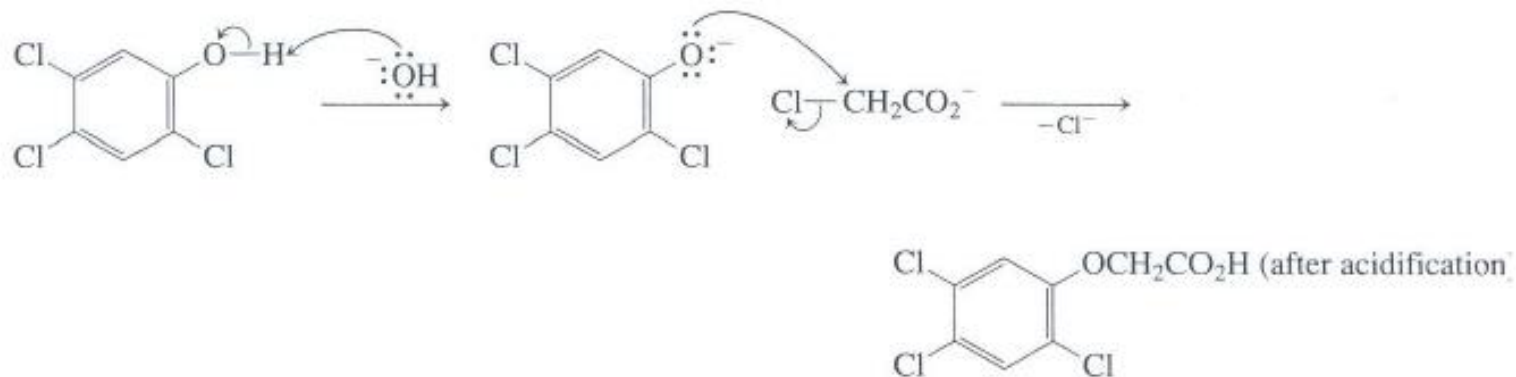
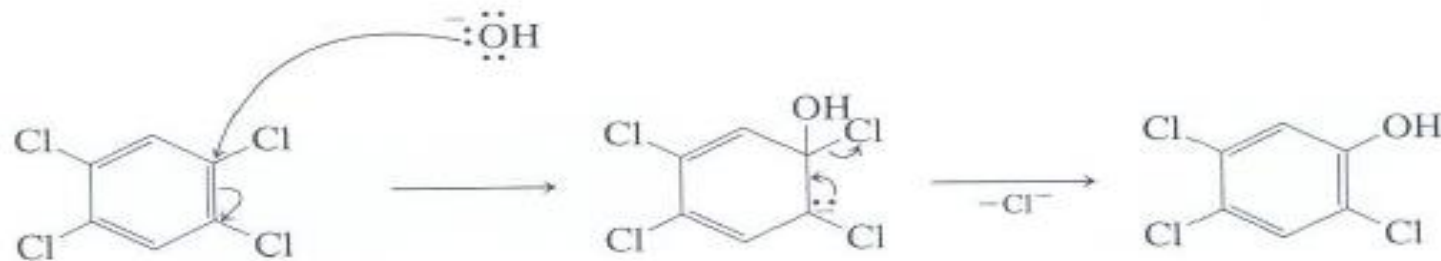
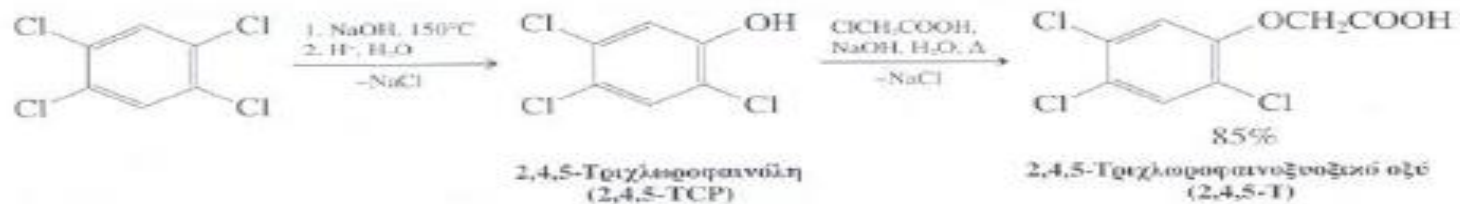


51. Μία πολύ αποτελεσματική και σύντομη σύνθεση της ρεσβερατρόλης (Στιγμιότυπο 22-1) ανακοινώθηκε το 2006. Συμπληρώστε με εύλογα αντιδραστήρια τα στάδια (α) μέχρι (δ). Ανατρέξτε, όπου χρειάζεται, στις αναφερόμενες παραγράφους του κειμένου.

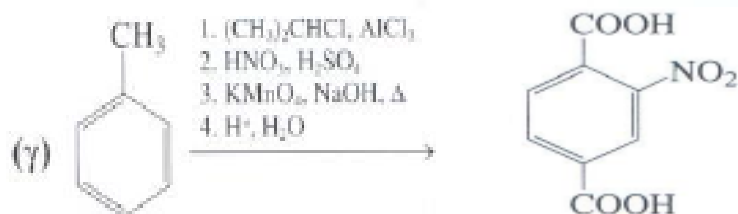
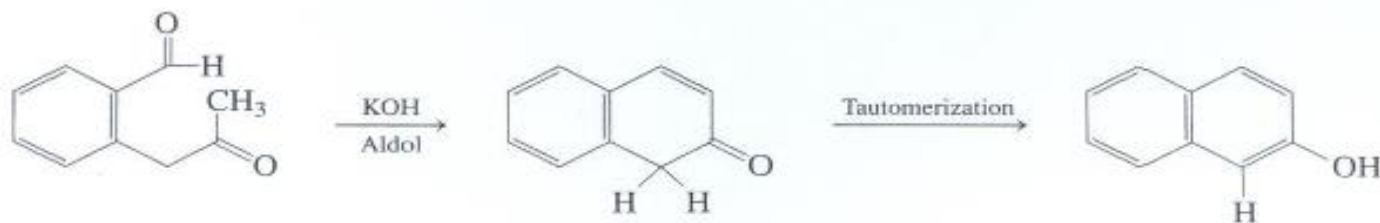
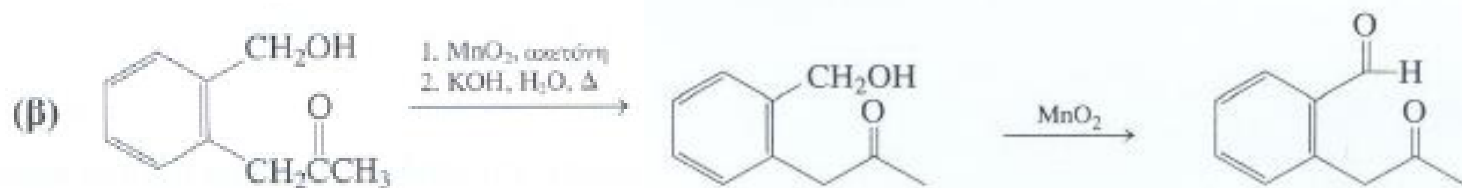
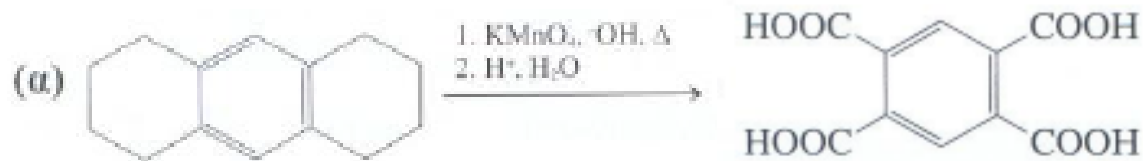
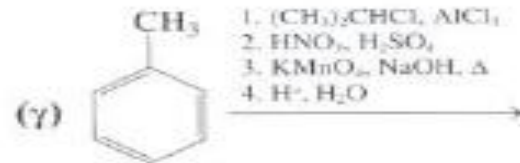
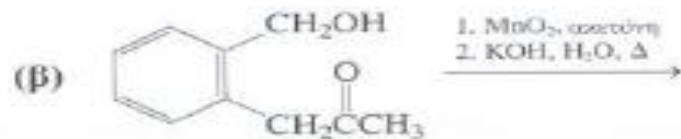


51. (a) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ (Wittig); (b) CH_3COCl , NaOH , H_2O ; (c) $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCOCH}_3$, $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$, R_3P , 100°C (Heck); (d) NaOH , H_2O .

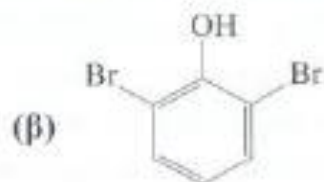
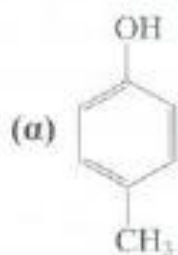
52. Η σειρά αντιδράσεων που δίνεται παρακάτω δείχνει τη σύνθεση του 2,4,5-τριχλωροφαινοξυοξικού οξέος (2,4,5-T), ενός ισχυρού ζιζανιοκτόνου. Ένα 1:1 μίγμα των βουτυλεστέρων του 2,4,5-T και του διχλωριωμένου αναλόγου του 2,4-D χρησιμοποιήθηκε μεταξύ του 1965 και 1970 ως αποφυλλωτικό κατά τη διάρκεια του πολέμου στο Βιετνάμ, με το κωδικό όνομα Agent Orange. Προτείνετε μηχανισμούς για τις αντιδράσεις σύνθεσης αυτής της ουσίας, της οποίας τα αποτελέσματα στην υγεία αυτών που εκτέθηκαν σ' αυτήν παραμένουν αντικείμενα μεγάλης συζήτησης.



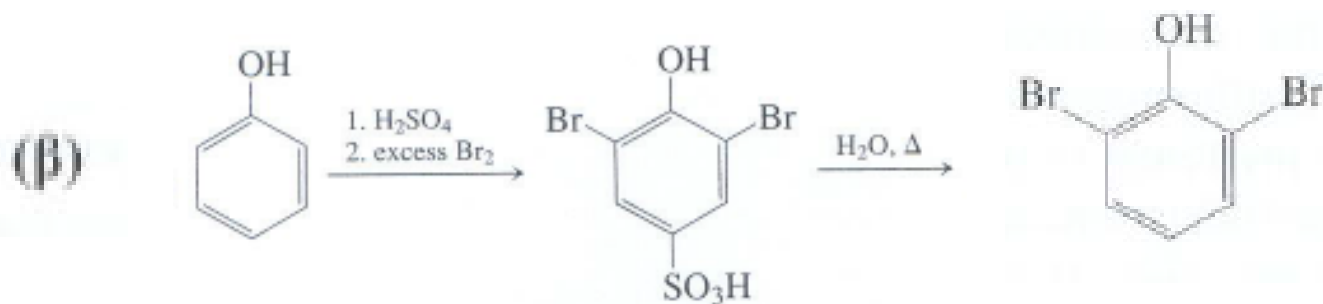
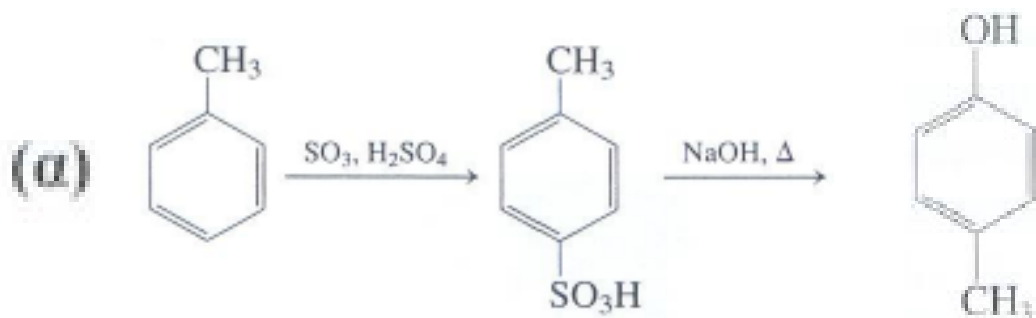
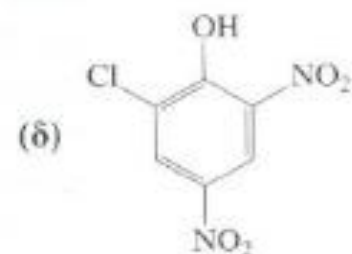
53. Δώστε το αναμενόμενο κύριο προϊόν(τα) για καθεμία από τις ακόλουθες αντιδράσεις και σειρές αντιδράσεων.



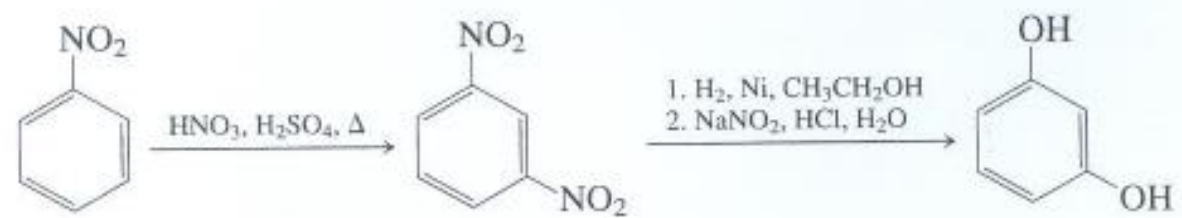
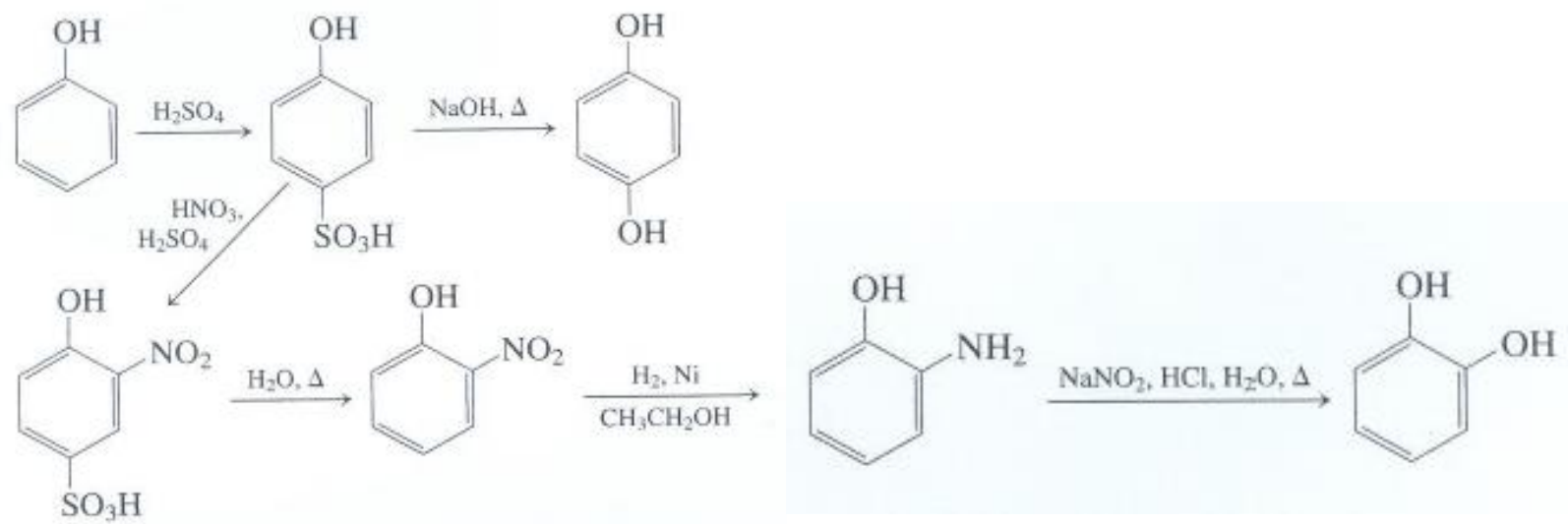
55. Σχεδιάστε μία σύνθεση για καθεμία από τις παρακάτω φαινόλες, αρχίζοντας είτε με βενζόλιο είτε με οποιοδήποτε μονοϋποκατεστημένο παράγωγο του βενζολίου.



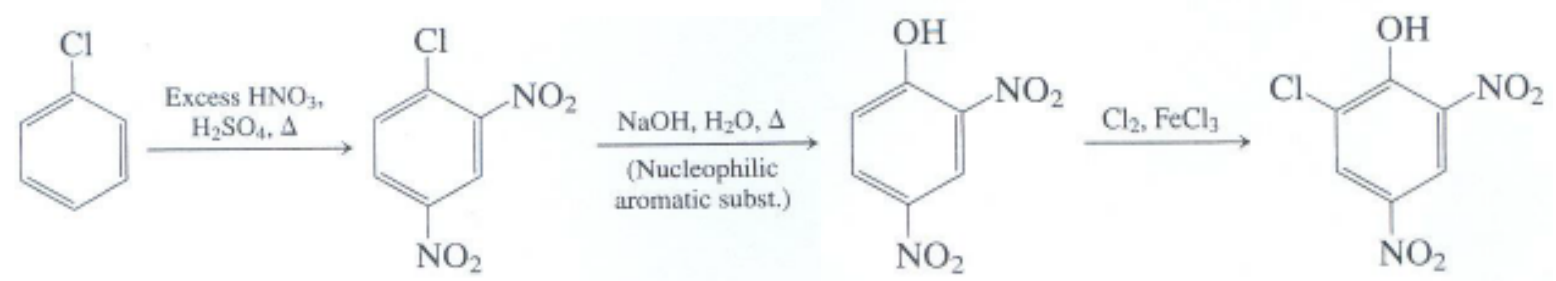
(γ) Τις τρεις βενζολοδιόλες



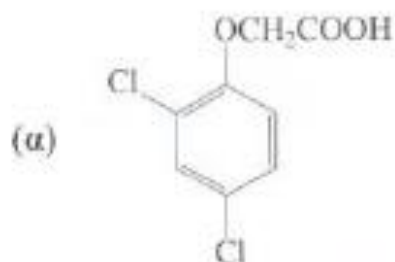
(γ)



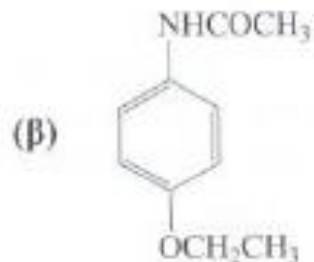
(δ)



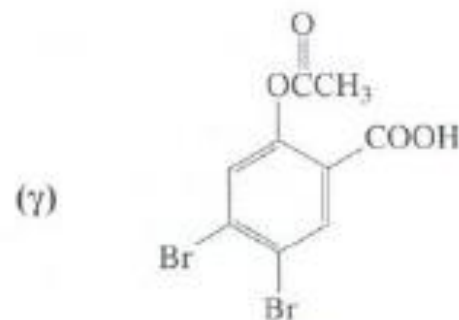
56. Αρχίζοντας από βενζόλιο, προτείνετε συνθέσεις για τα παρακάτω παράγωγα της φαινόλης,



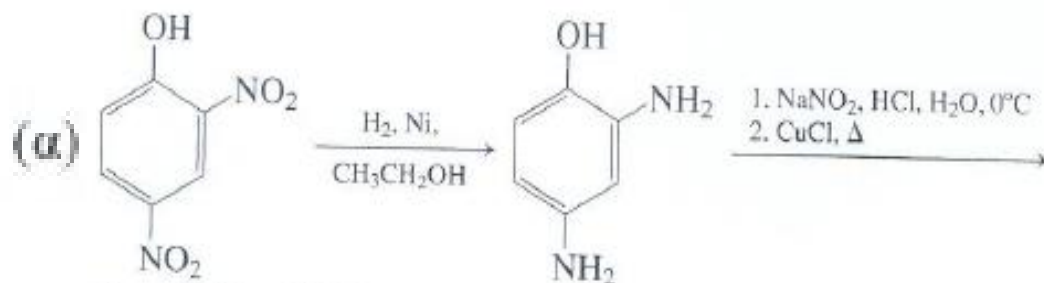
Το ζιξανιοκτόνο 2,4-D



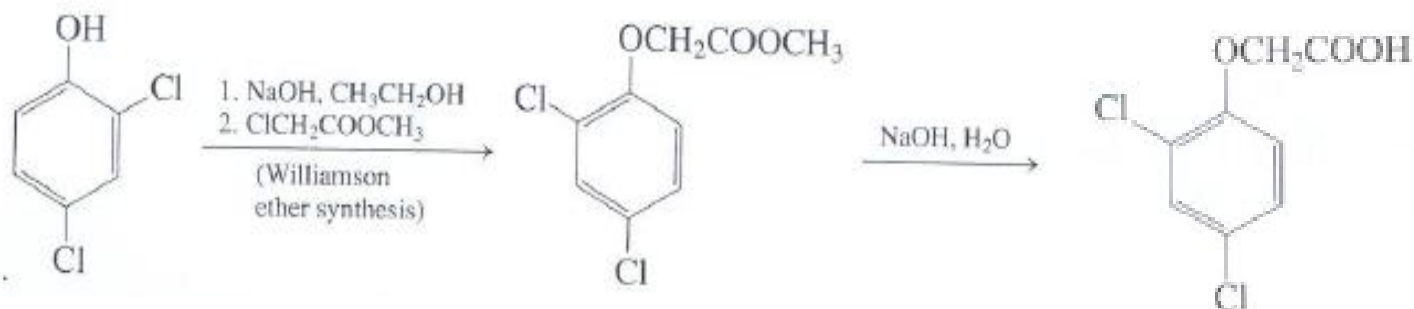
Φαινακετίνη
(Το ενεργό συστατικό
του ΑΠΟΛΟΝ)

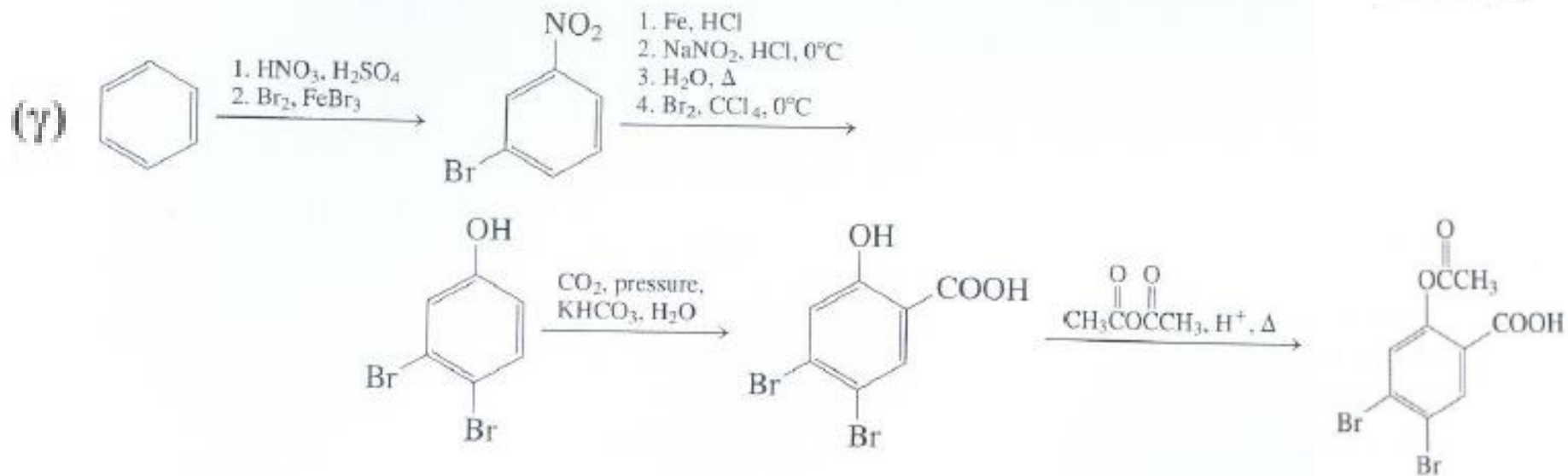
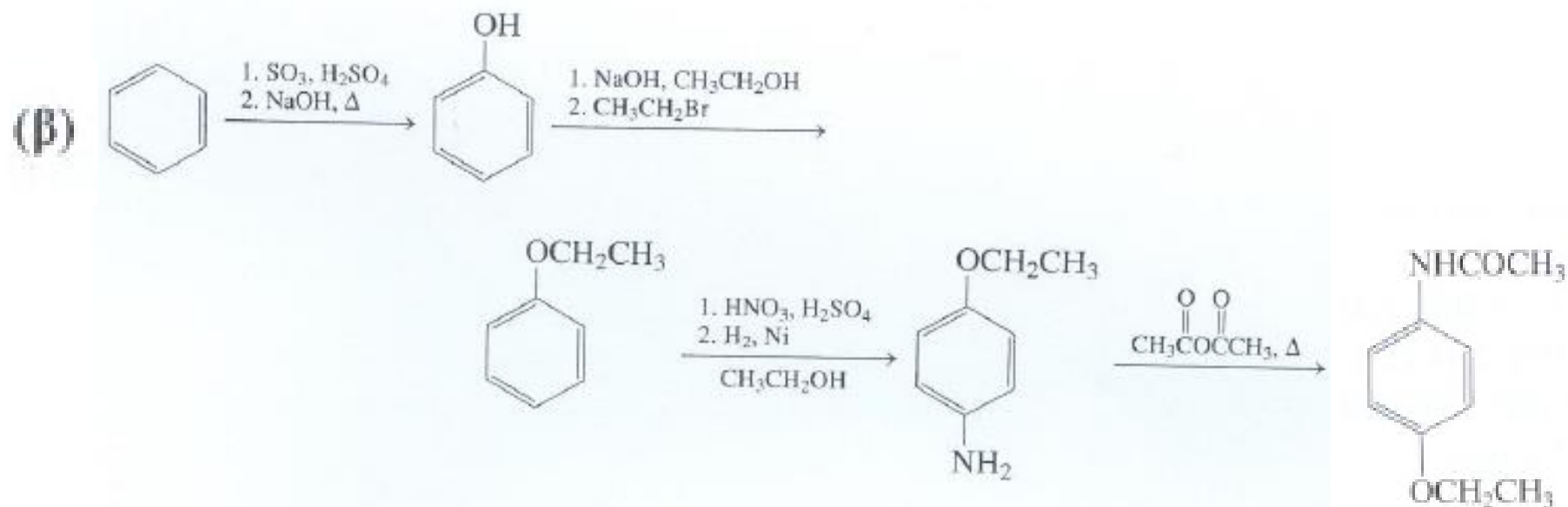


Διβρομοισοβαρίνη
(Ένα πειραματικό φάρμακο για τη
θεραπεία της διακοιμιστικής ασπασίας)

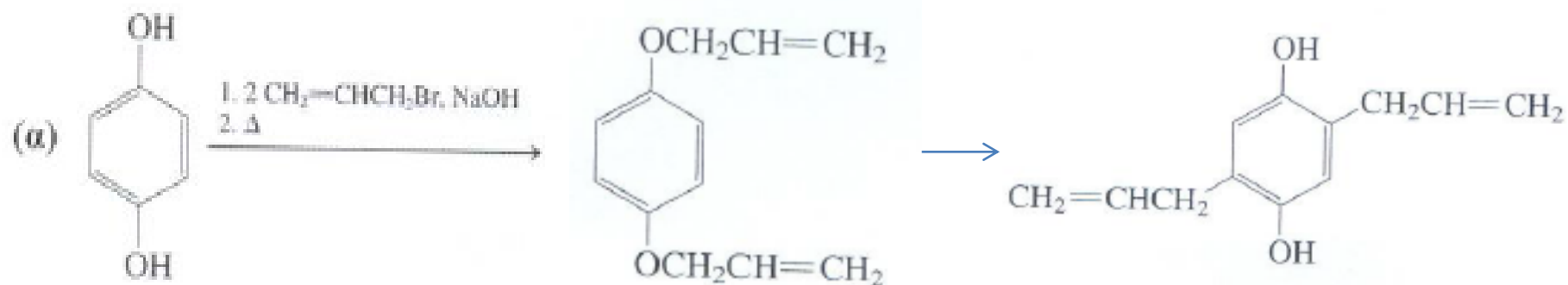
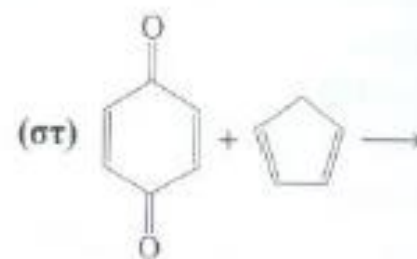
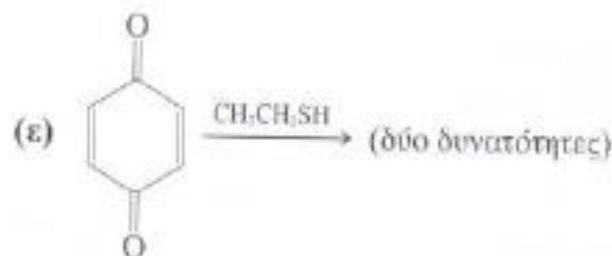
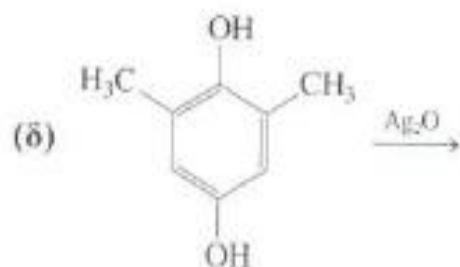
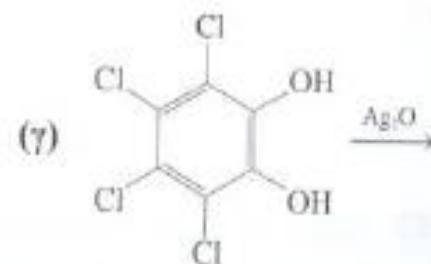
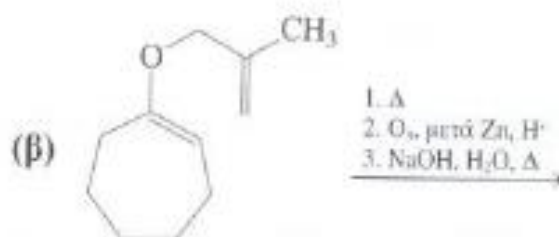
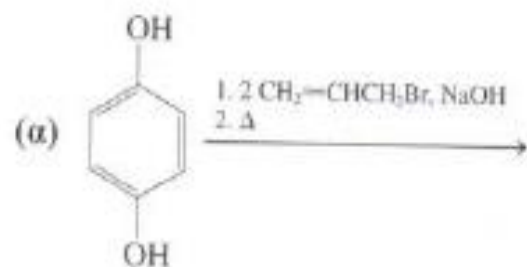


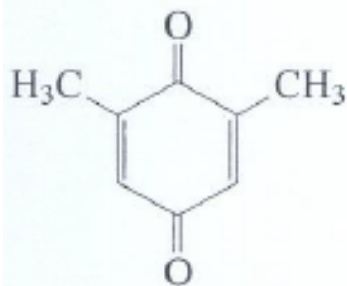
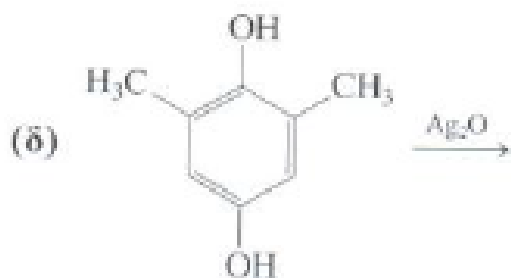
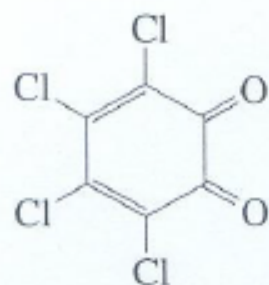
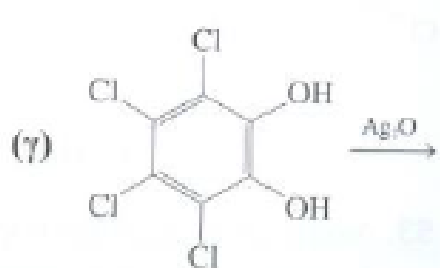
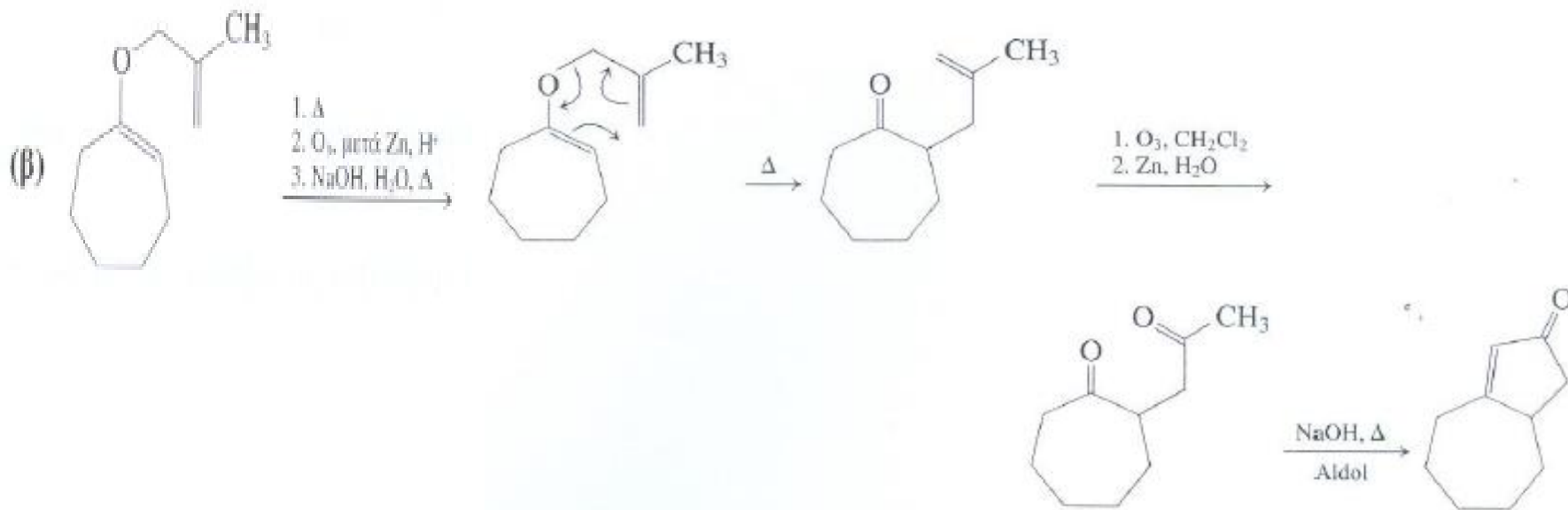
[From Problem 55(d)]

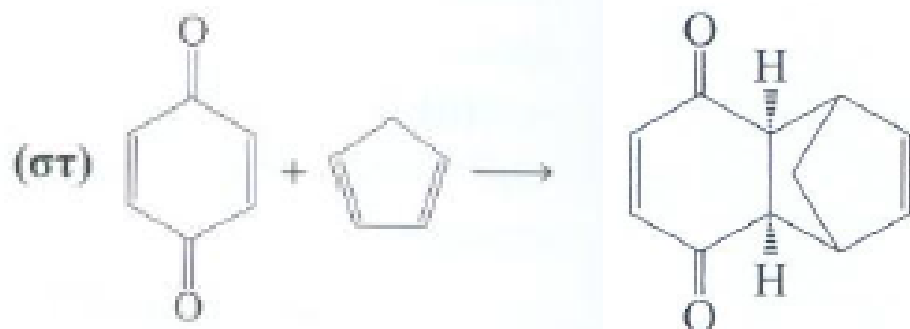
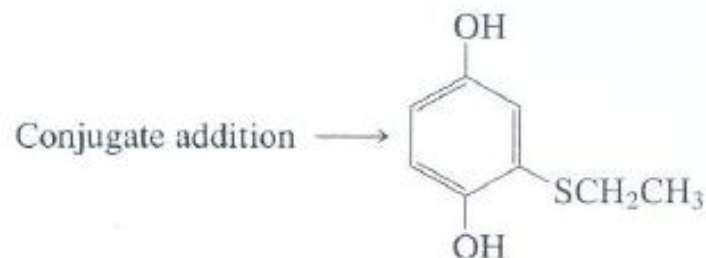
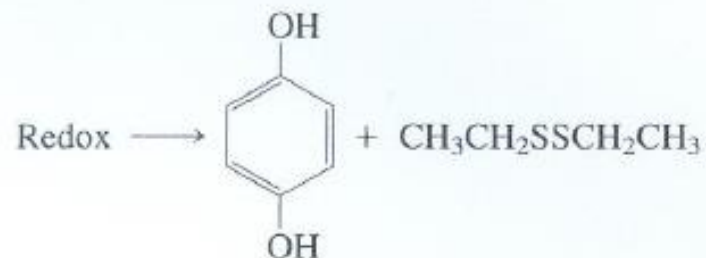
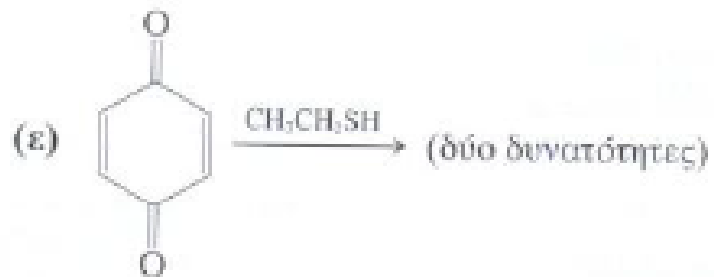




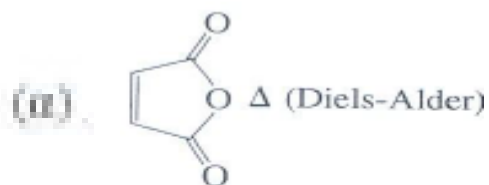
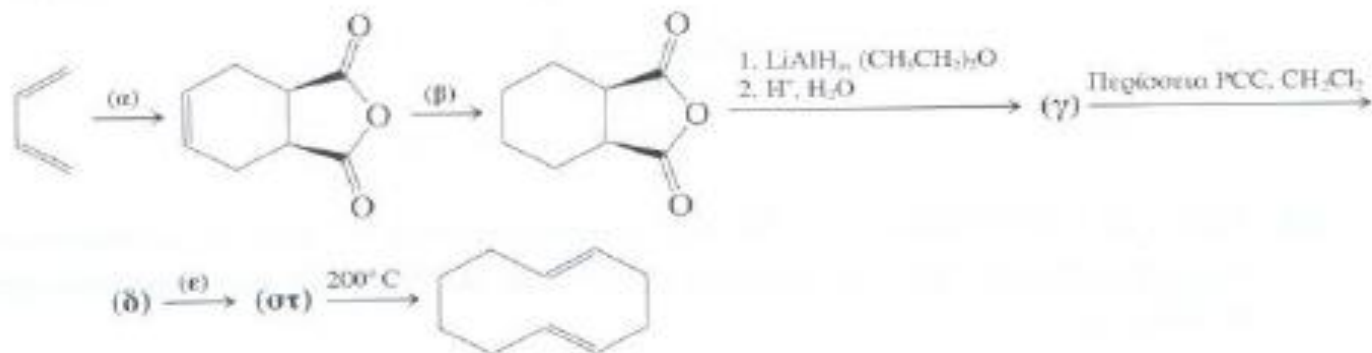
58. Δώστε το αναμενόμενο προϊόν(τα) για καθεμία από τις επόμενες ακολουθίες αντιδράσεων:



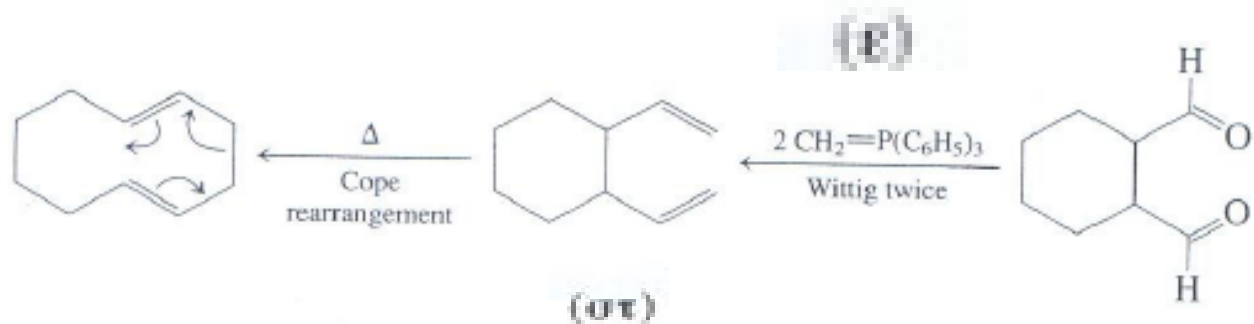
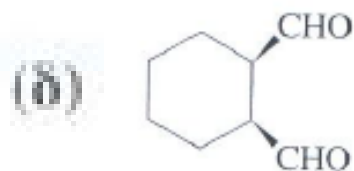




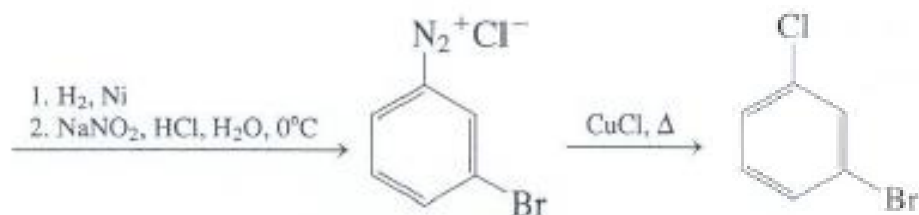
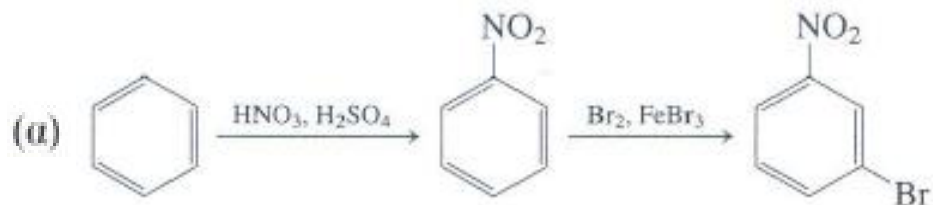
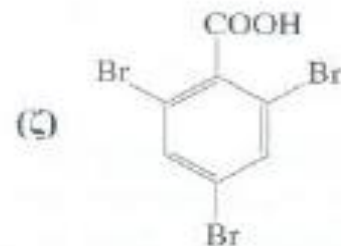
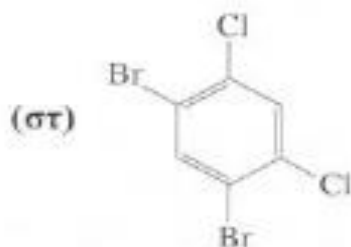
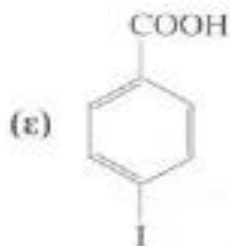
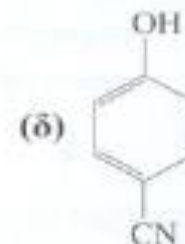
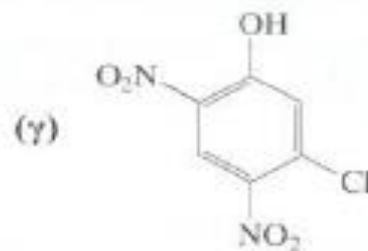
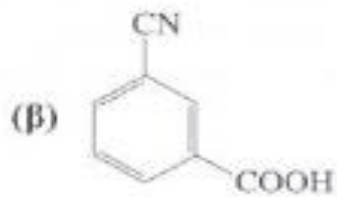
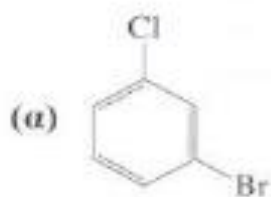
62. Μία κοινή εφαρμογή της αναδιάταξης (μετάθεσης) Cope παρατηρείται κατά τις ακολουθίες διεύρυνσης των δακτυλίων. Συμπληρώστε τα αντιδραστήρια και τα προϊόντα που λείπουν από το επόμενο σχήμα, το οποίο δείχνει την οικοδόμηση ενός 10μελούς δακτυλίου.

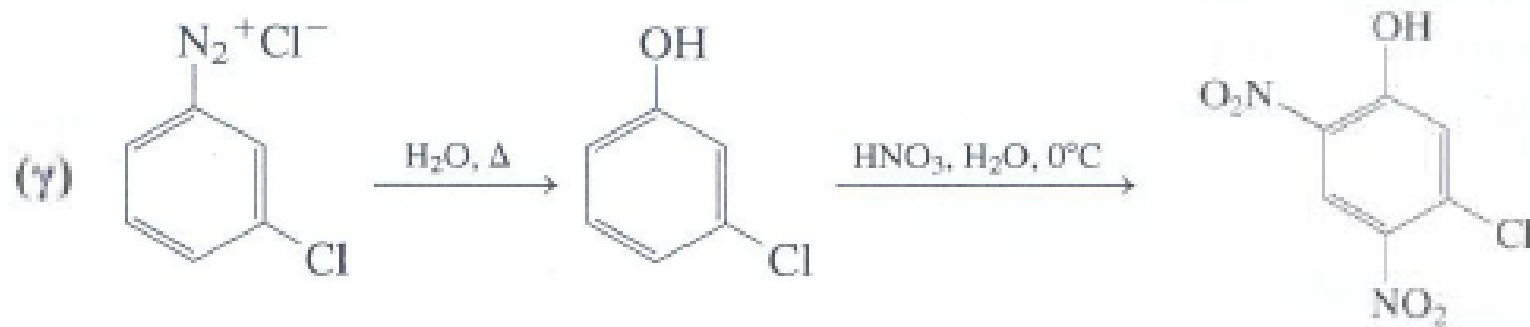
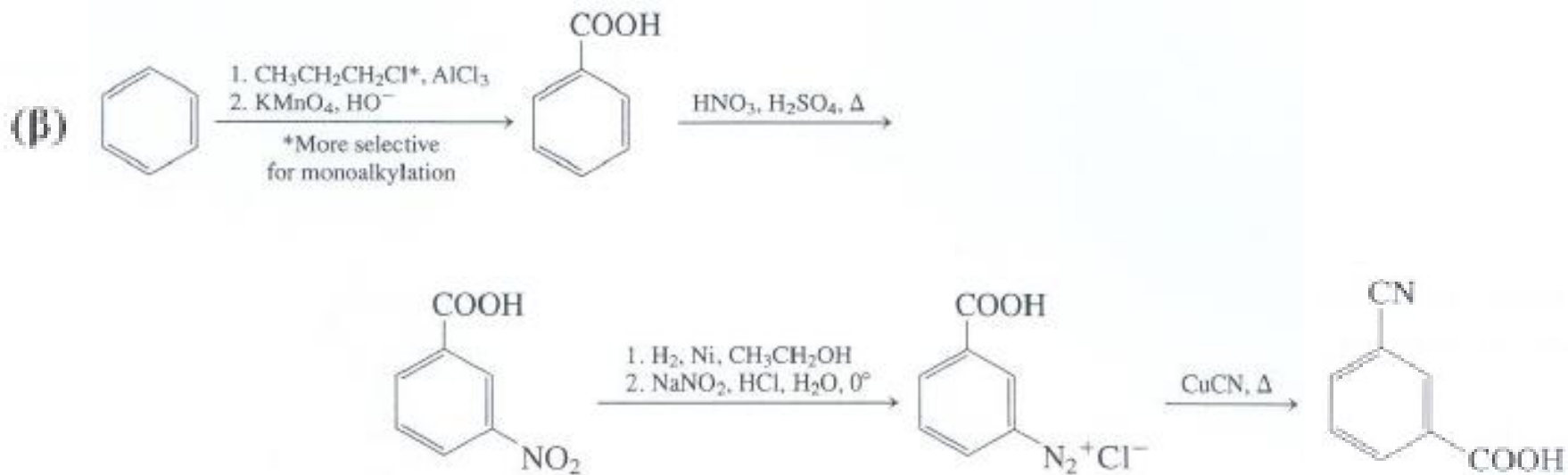


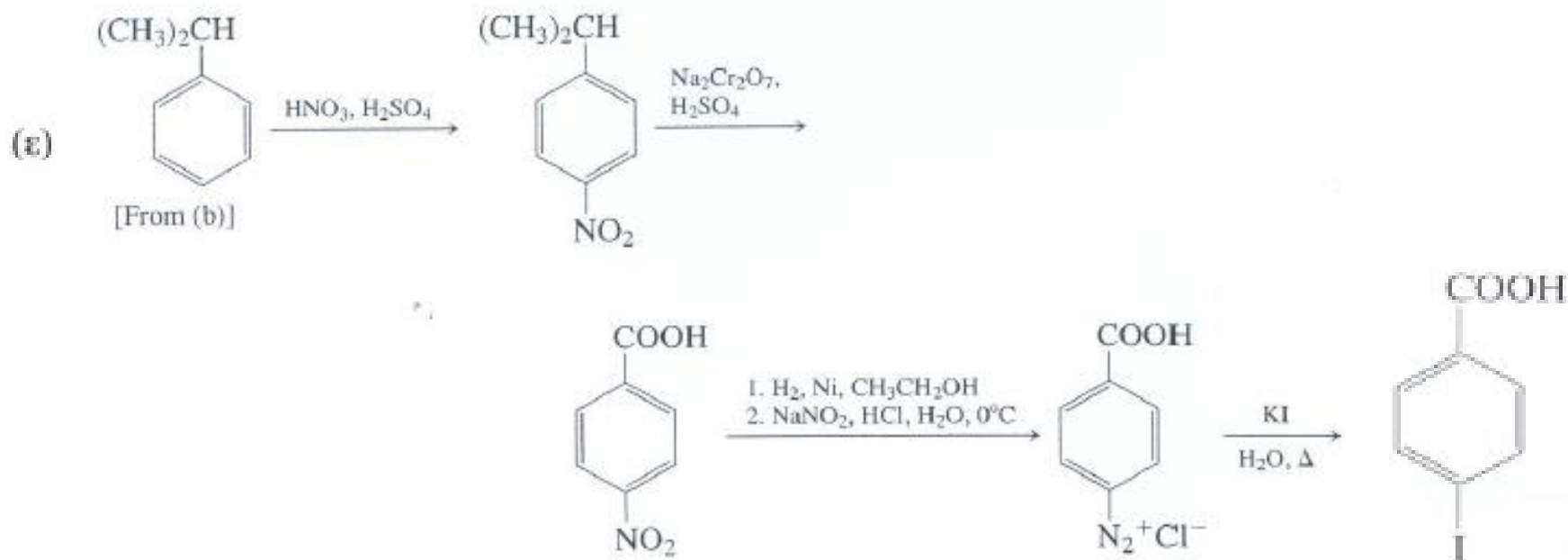
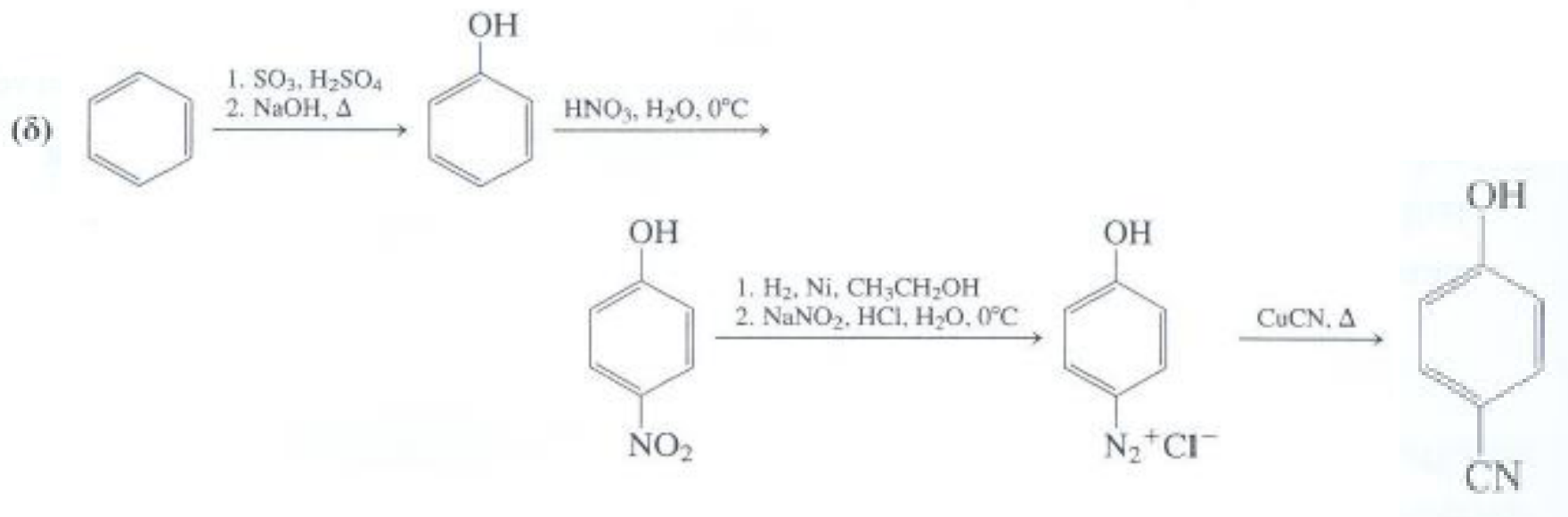
$H_2, Pd/C, CH_3CH_2OH$

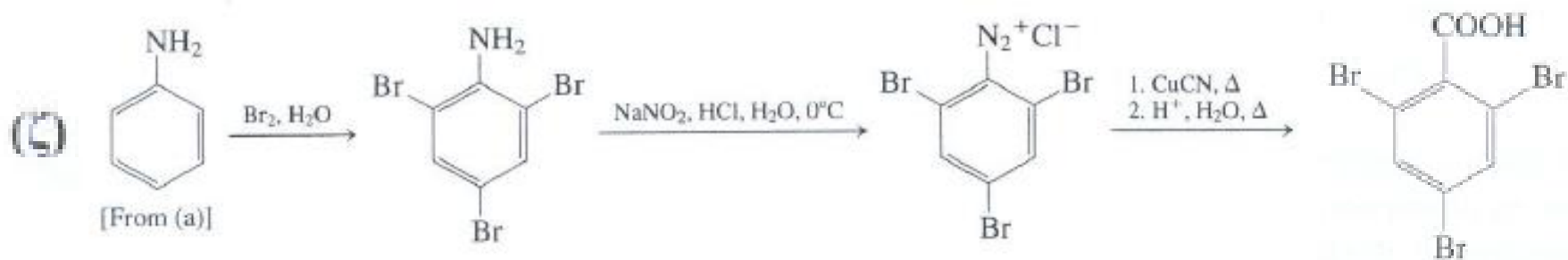
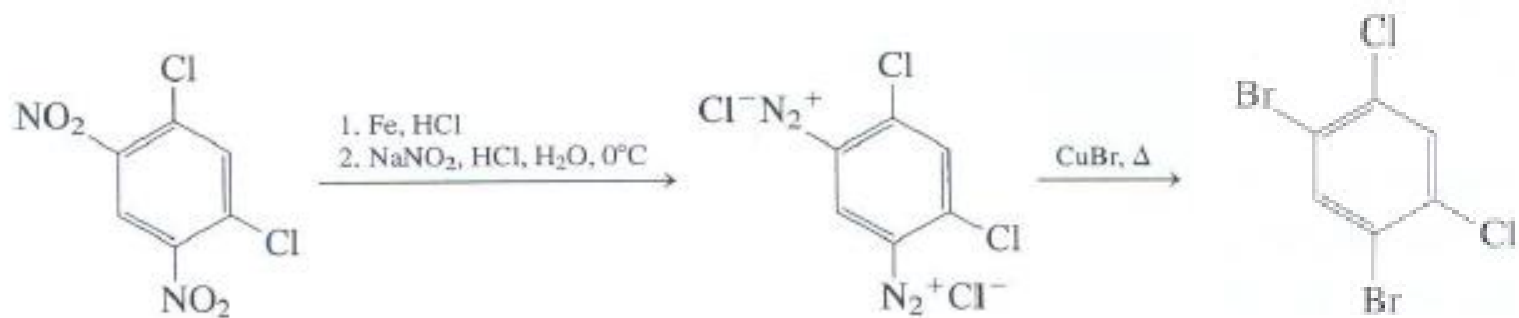
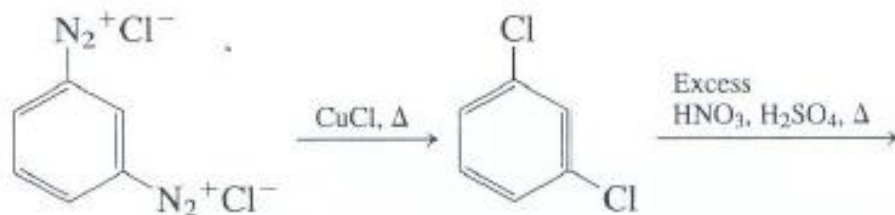
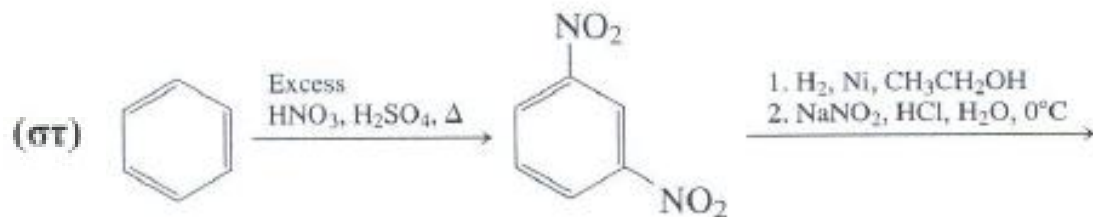


66. Επινοήστε μία σύνθεση για καθένα από τα επόμενα υποκατεστημένα βενζολικά παράγωγα, αρχίζοντας από βενζόλιο.

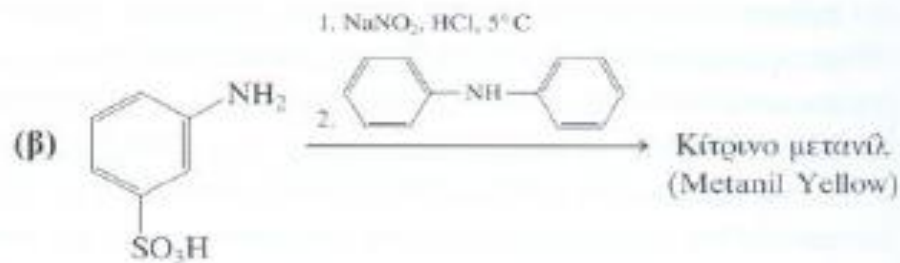
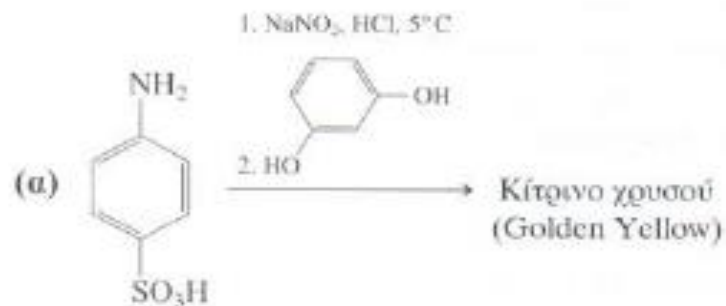








67. Γράψτε τις πιο πιθανές δομές των προϊόντων για καθεμία από τις αντιδράσεις που ακολουθούν.



Για την αντίδραση που ακολουθεί υποθέστε ότι η ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση πραγματοποιείται κατά προτίμηση στον πιο ενεργοποιημένο δακτύλιο.

