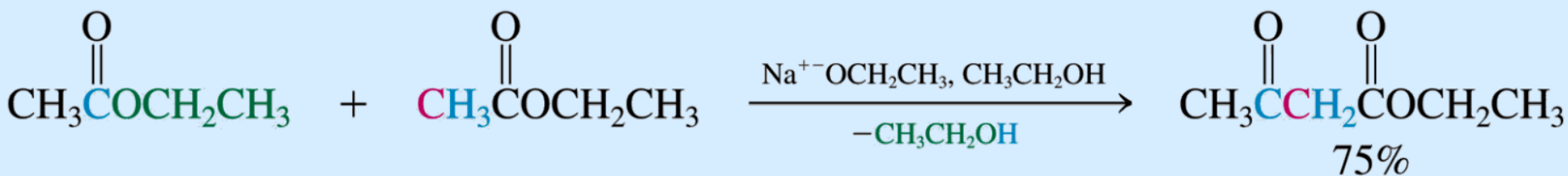
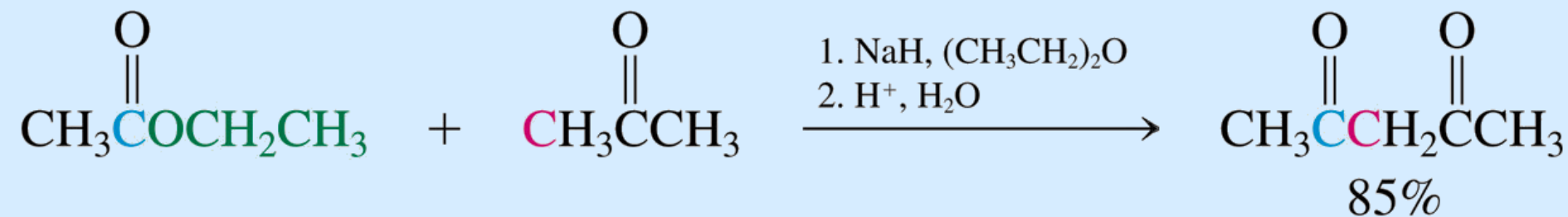
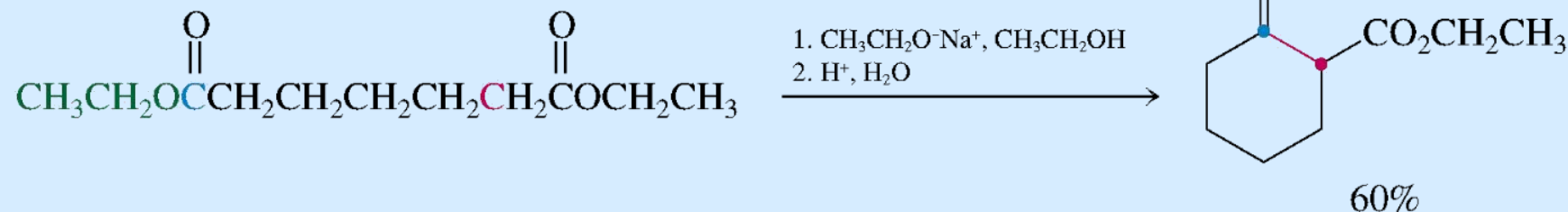


Συμπύκνωση Claisen οξικού αιθυλεστέρα



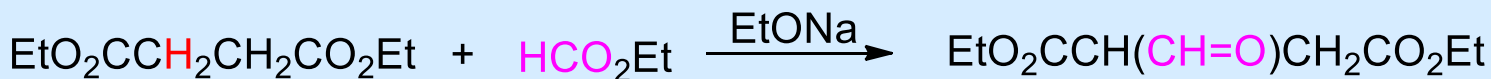
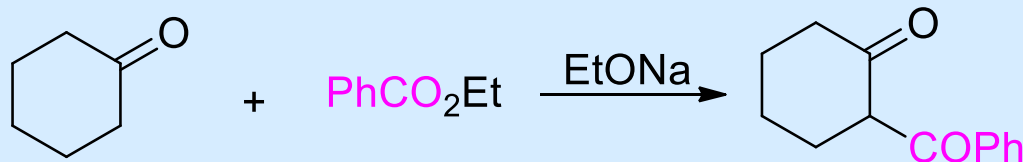
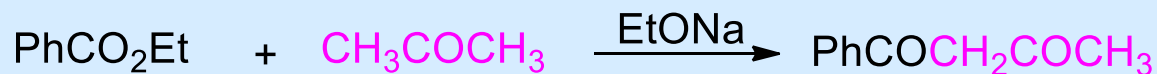
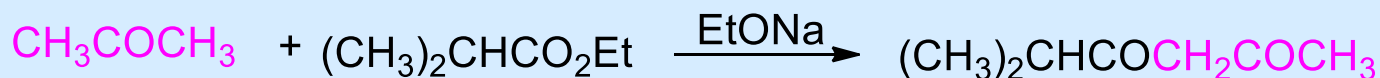
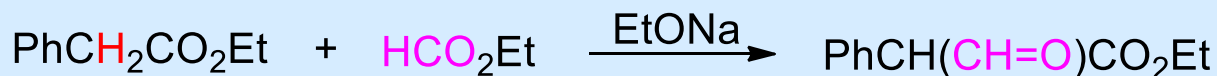
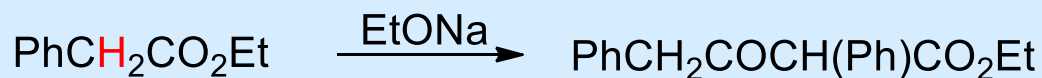
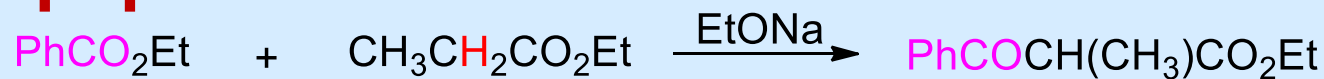
Οξικός αιθυλεστέρας

3-Οξοβουτανοϊκός αιθυλεστέρας
(Ακετοξικός αιθυλεστέρας)

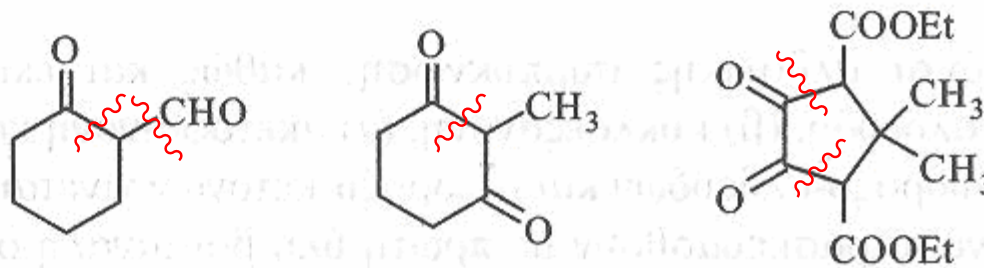


30. Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις με συμπύκνωση Claisen κάνοντας χρήση όλων των απαραίτητων αντιδραστηρίων; (α) $\text{PhCOCH}(\text{CH}_3)\text{COOEt}$, (β) $\text{PhCH}_2\text{COCH}(\text{Ph})\text{COOEt}$, (γ) $\text{EtO}_2\text{CCOCH}(\text{CH}_3)\text{COOEt}$, (δ) $\text{PhCH}(\text{CHO})\text{COOEt}$, (ε) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{COCH}_3$, (στ) $\text{PhCOCH}_2\text{COCH}_3$, ζ) 2-Βενζοϋλοκυκλοεξανόνη και (η) $\text{EtO}_2\text{CCH}(\text{CHO})\text{CH}_2\text{COOEt}$.

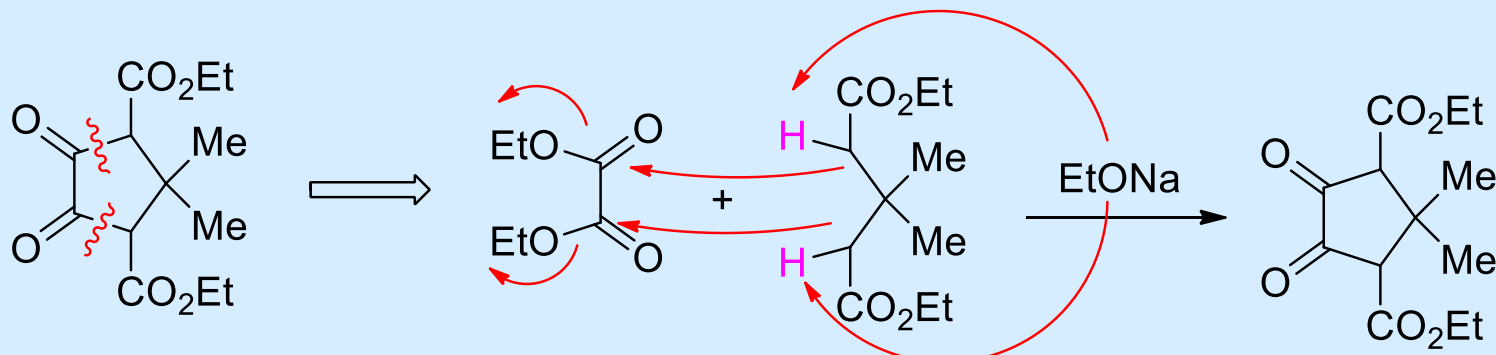
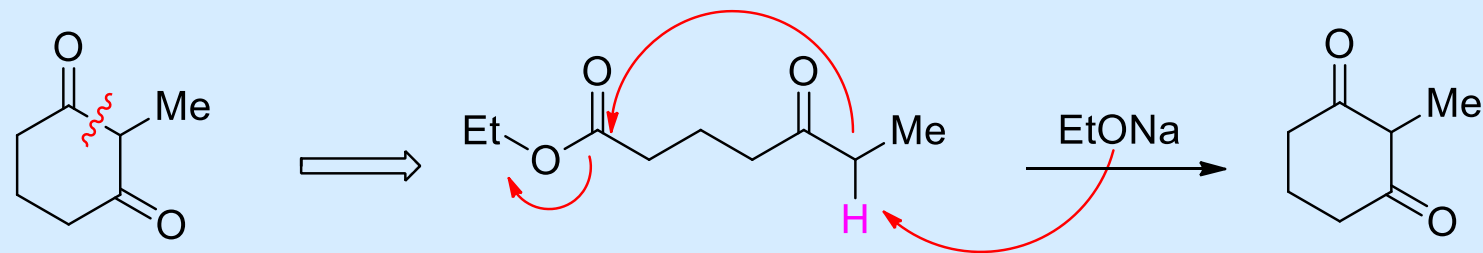
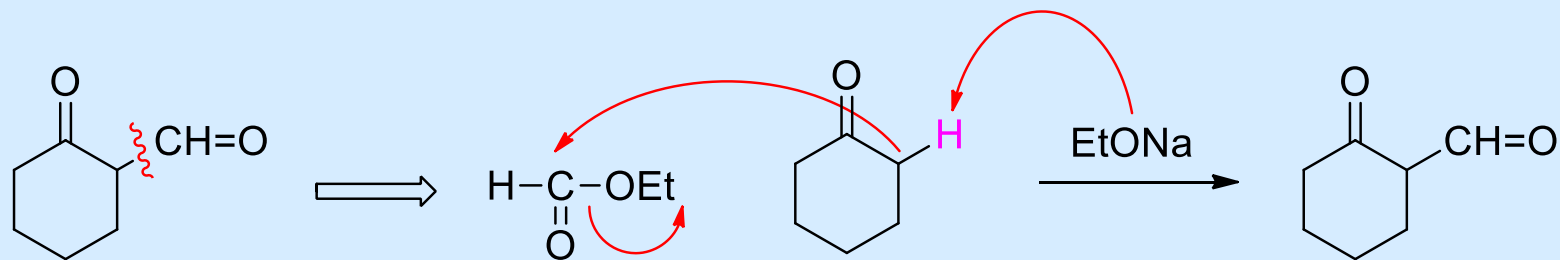
Απάντηση:



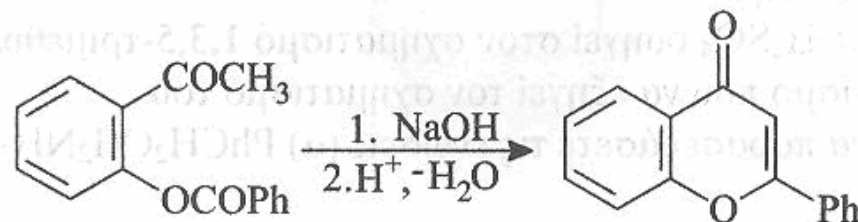
16. Πώς μπορείτε να παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις:



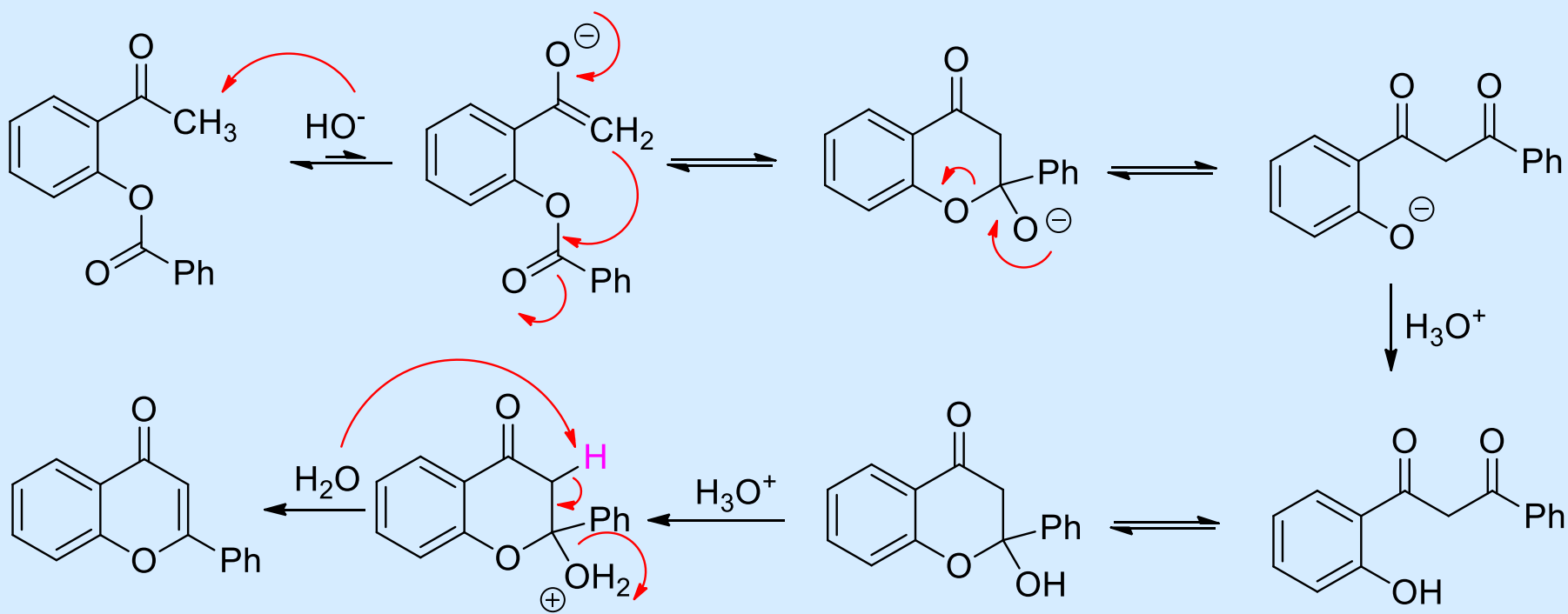
Απάντηση:



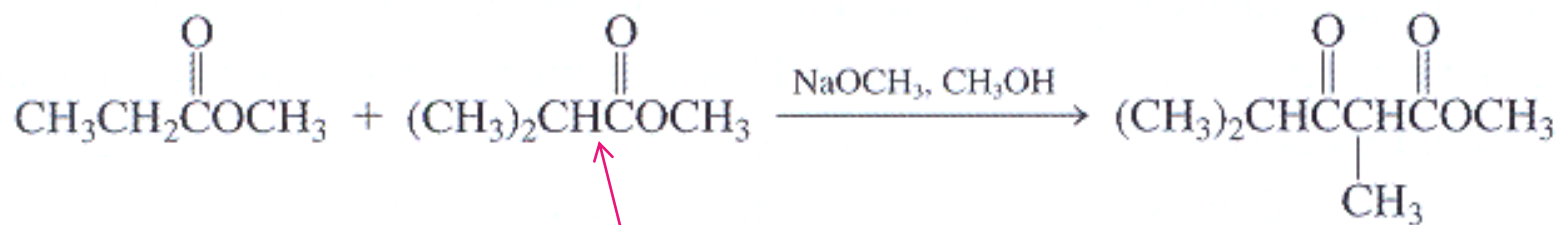
27. Η αντίδραση Baker-Venkataraman είναι μιά γενική μέθοδος σύνθεσης παραγώγων της φλαβόνης.
 Ποιά είναι η πορεία (μηχανισμός) της αντίδρασης;



Απάντηση:



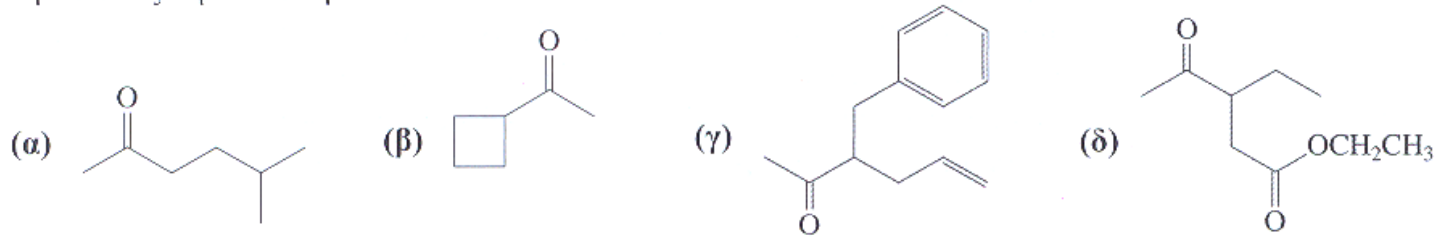
29. Η επόμενη μικτή συμπύκνωση Claisen γίνεται καλύτερα όταν μία από τις πρώτες ύλες βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια. Ποια από τις δύο πρώτες ύλες θα πρέπει να είναι σε περίσσεια; Γιατί; Ποια θα είναι η ανταγωνιστική αντίδραση αν τα αντιδραστήρια υπάρχουν σε συγκρίσιμες ποσότητες;



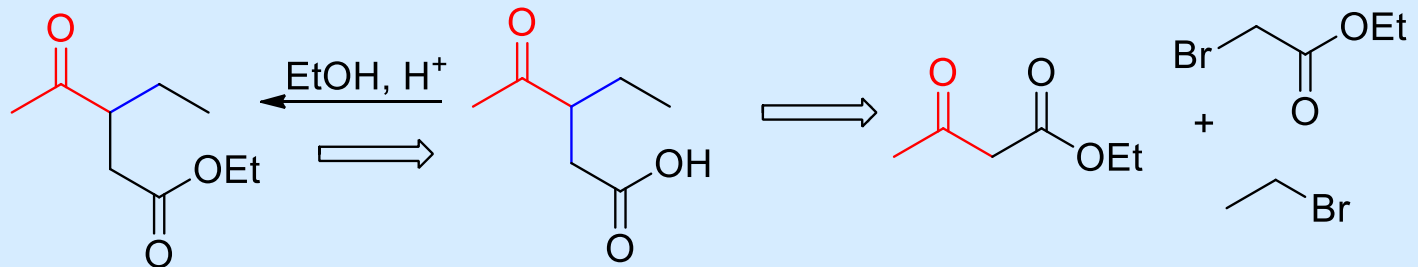
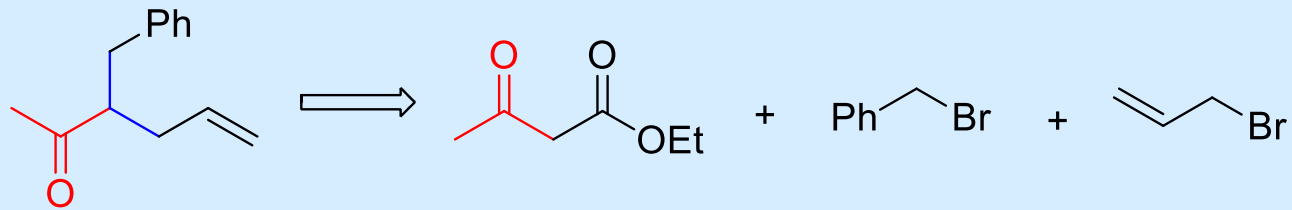
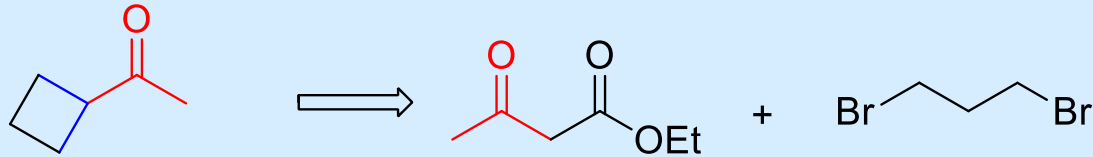
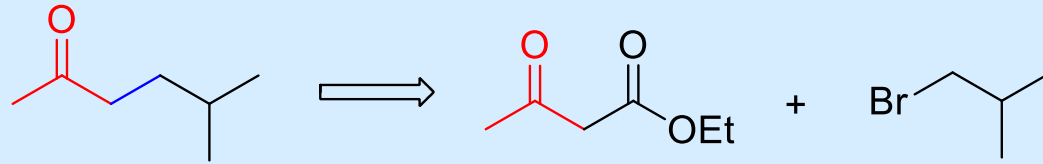
σε περίσσεια

Η παραπάνω αντίδραση είναι μια μικτή συμπύκνωση Claisen, όπου ο εστέρας $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ σχηματίζει το ενολικό ανιόν και δρα ως πυρηνόφιλο, ενώ ο εστέρας $\text{Me}_2\text{CHCO}_2\text{Me}$ ως ηλεκτρονιόφιλο. Ο εστέρας $\text{Me}_2\text{CHCO}_2\text{Me}$ δε μπορεί να δώσει από μόνος του τη συμπύκνωση Claisen (αυτοσυμπύκνωση) γιατί διαθέτει μόνο 1 α-Η, ενώ ο εστέρας $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ μπορεί. Άρα για να ακολουθήσει η αντίδραση την παραπάνω πορεία πρέπει ο εστέρας $\text{Me}_2\text{CHCO}_2\text{Me}$ να βρίσκεται σε περίσσεια. Διαφορετικά θα σχηματισθεί το προϊόν της αυτοσυμπύκνωσης του $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$, δηλαδή ο κετο-εστέρας $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$.

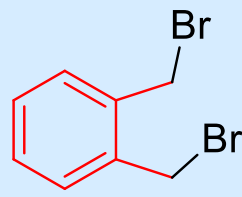
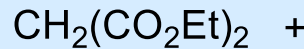
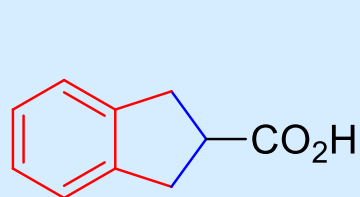
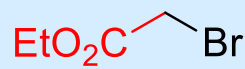
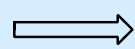
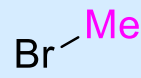
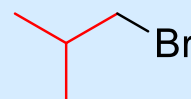
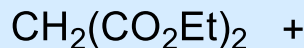
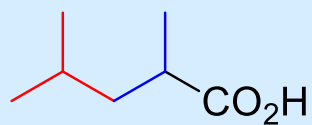
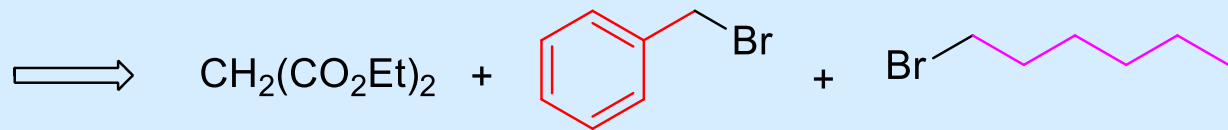
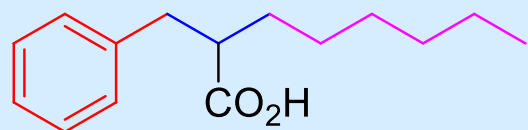
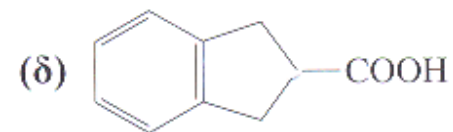
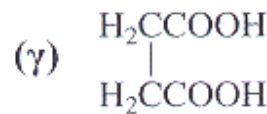
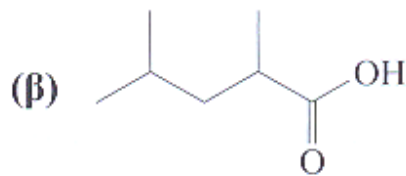
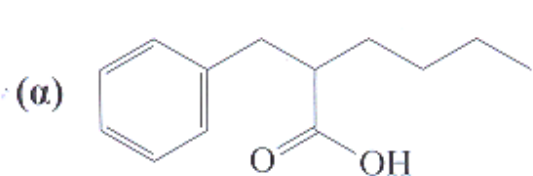
32. Δώστε μία παρασκευή για καθεμία από τις ακόλουθες κετόνες χρησιμοποιώντας την ακετοξική σύνθεση.



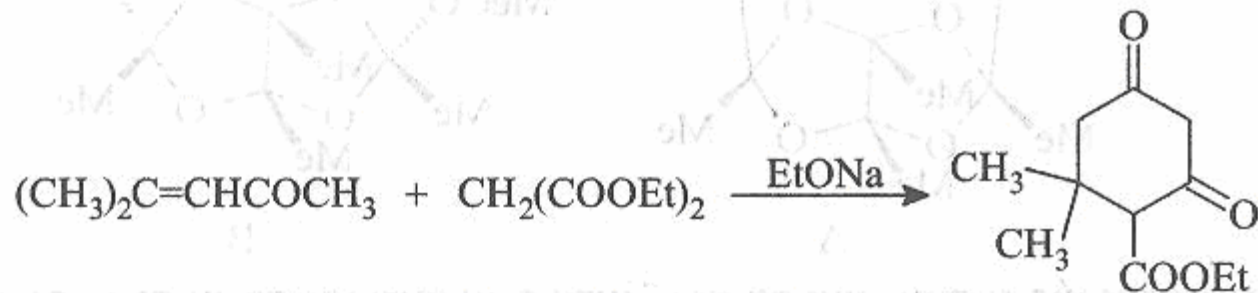
Απάντηση:



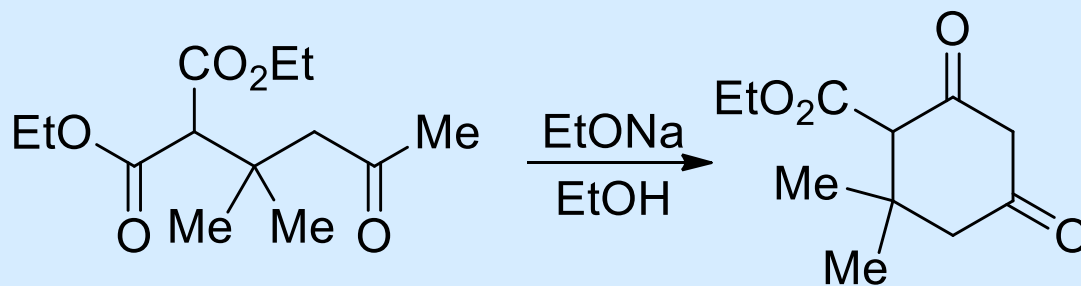
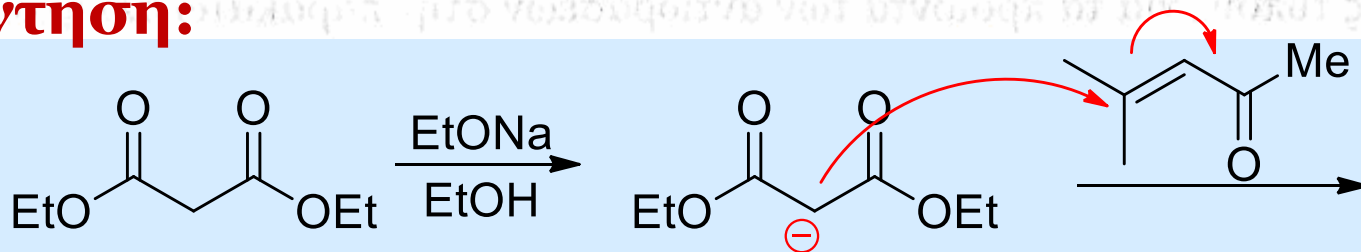
33. Καταστρώστε μία σύνθεση για καθεμία από τις ακόλουθες τέσσερις ενώσεις χρησιμοποιώντας τη μηλονική σύνθεση.



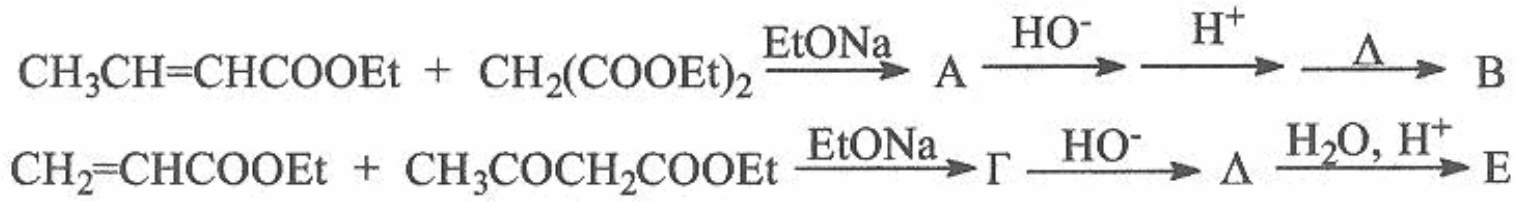
31. Να εξηγηθεί ο σχηματισμός του προϊόντος στην παρακάτω αντίδραση:



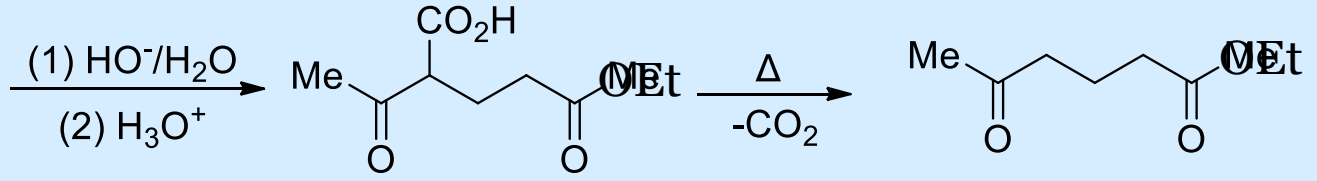
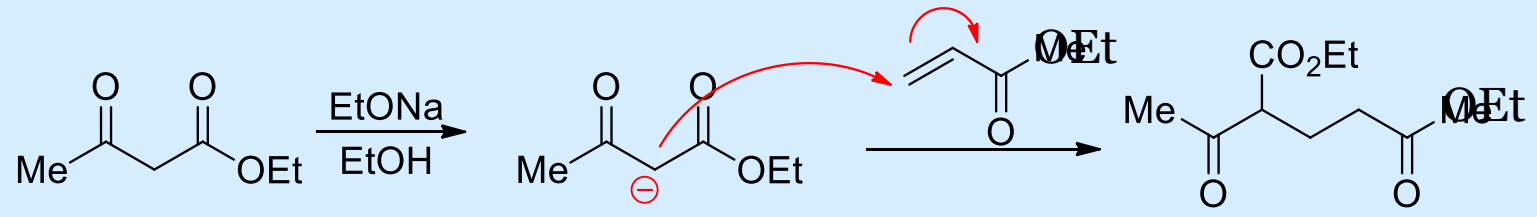
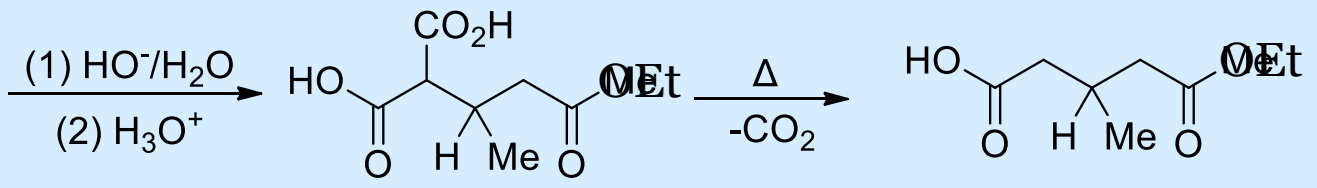
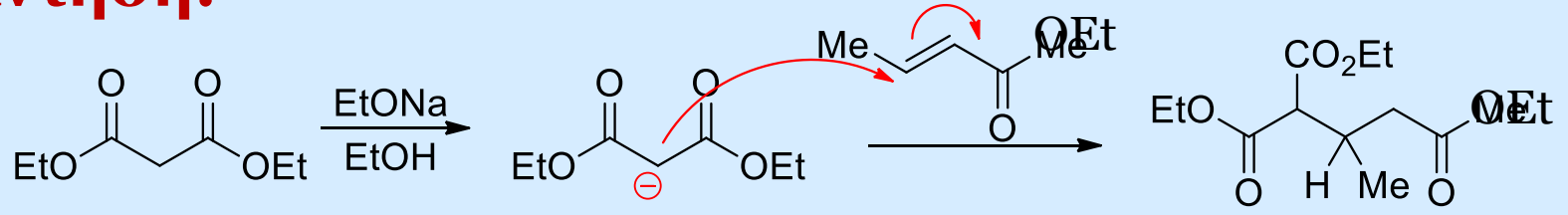
Απάντηση:



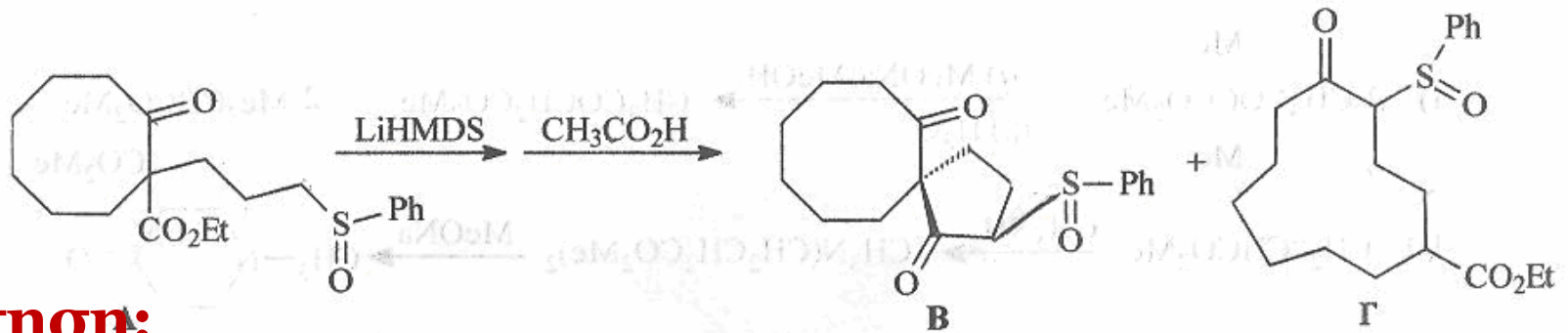
36. Να συμπληρωθούν οι αντιδράσεις:



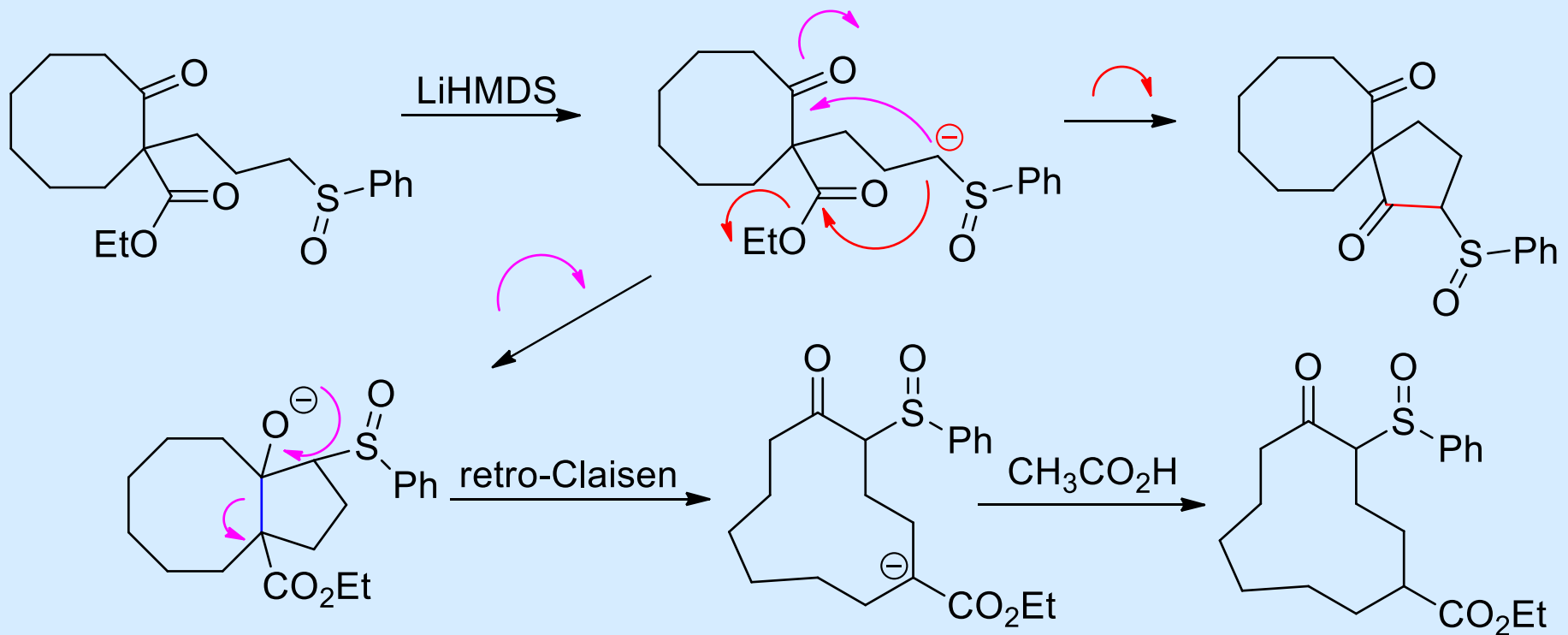
Απάντηση:



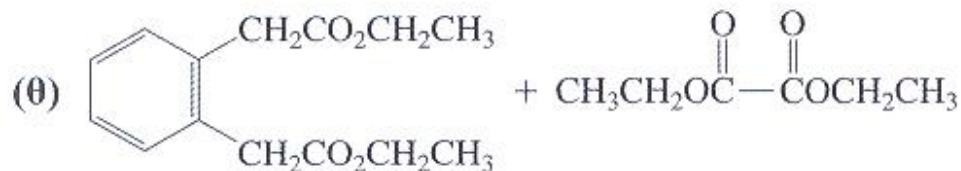
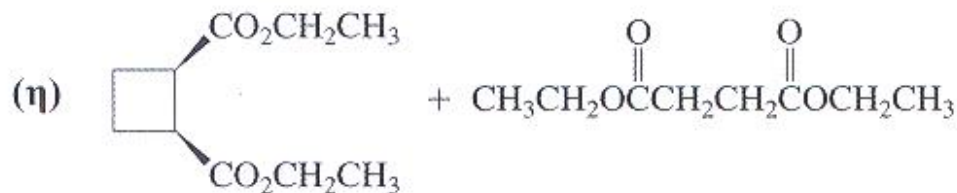
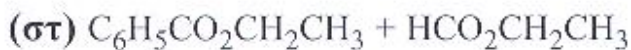
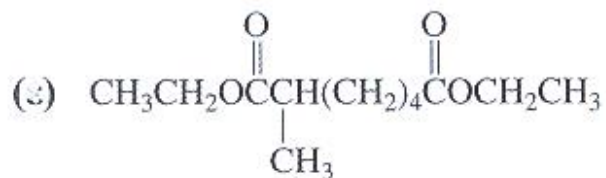
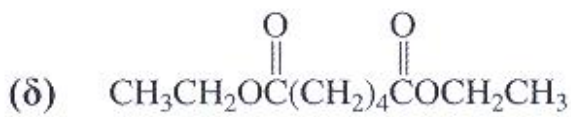
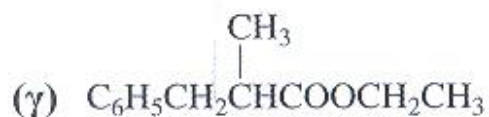
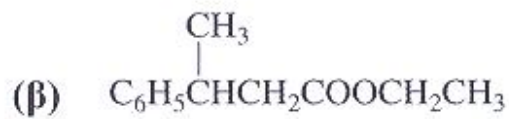
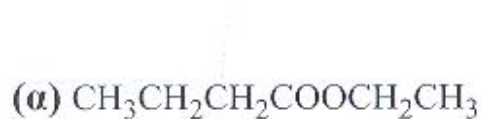
37. Από κατεργασία της ένωσης **A** με την ισχυρή βάση LiHMDs (συνοπτικά LiHMDS) και κατόπιν εξουδετέρωση με CH₃CO₂H σχηματίστηκαν οι ενώσεις **B** και **Γ** σε αποδόσεις 40 και 45% αντιστοίχως (*Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 377-380). Πώς εξηγείτε το σχηματισμό τους;



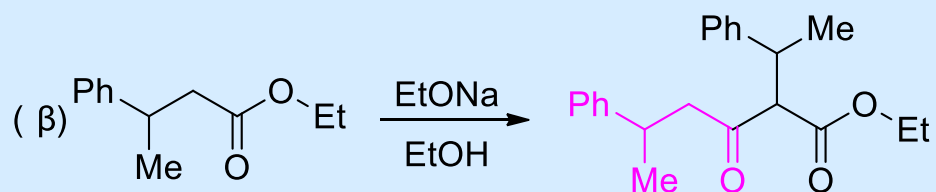
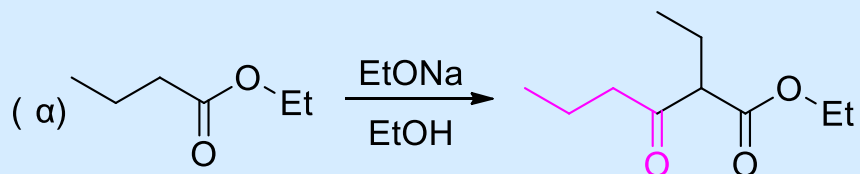
Απάντηση:



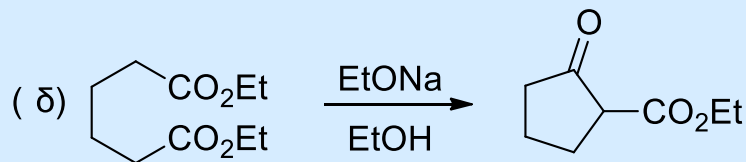
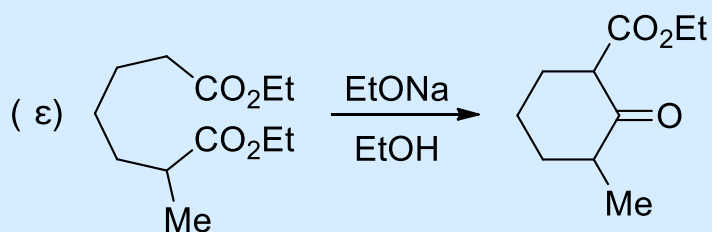
28. Δώστε τα αναμενόμενα αποτελέσματα από την αντίδραση καθενός από τα ακόλουθα μόρια (ή συνδυασμούς μορίων) με περίσσεια $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ σε $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, ακολουθούμενη από κατεργασία με οξύ.



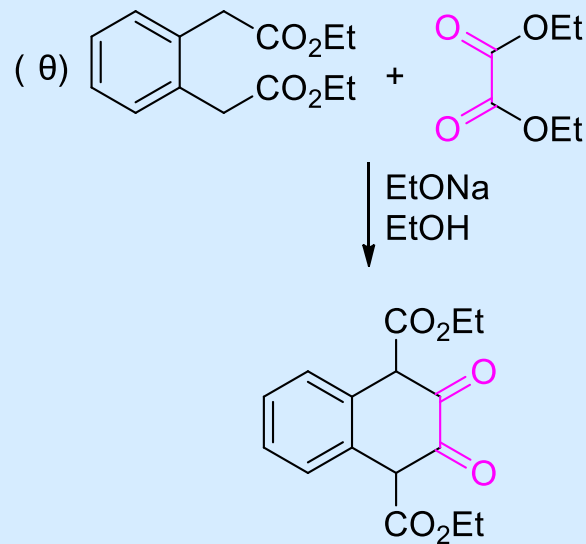
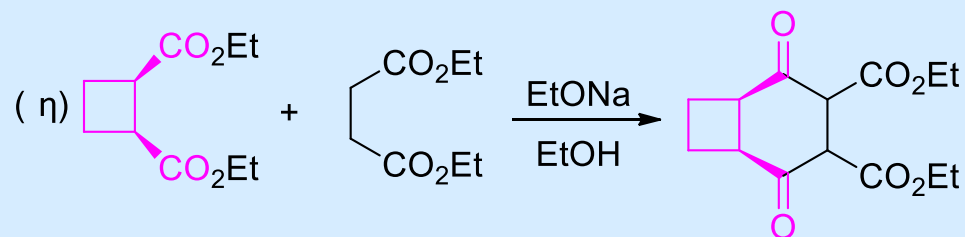
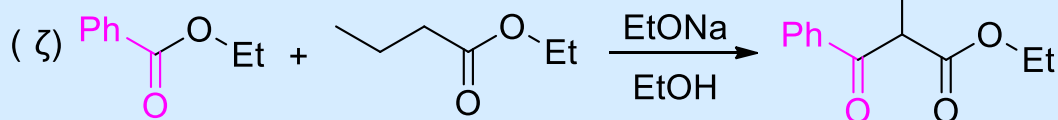
Αλάντηση:



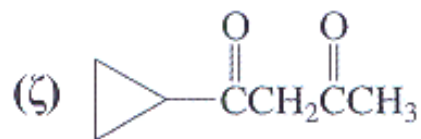
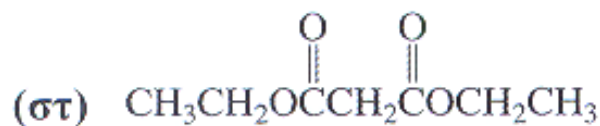
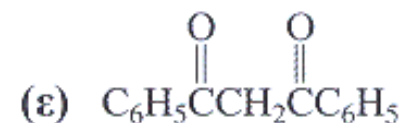
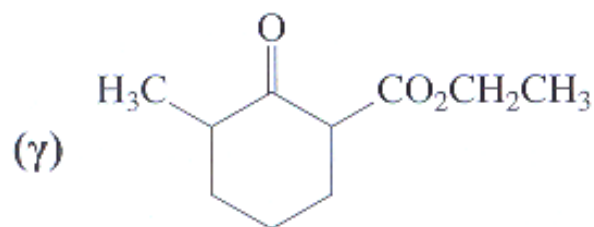
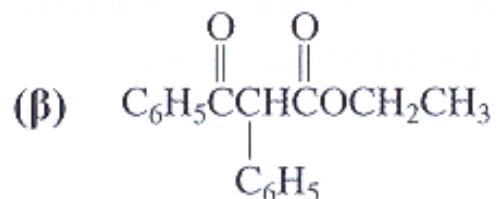
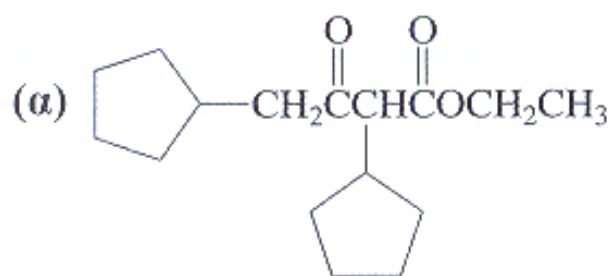
(γ) δε γίνεται



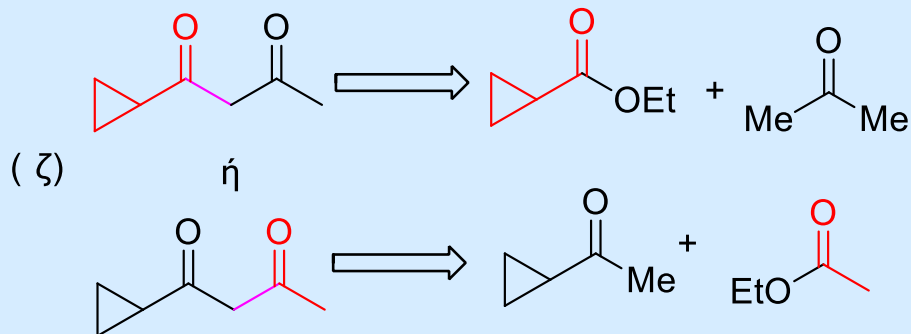
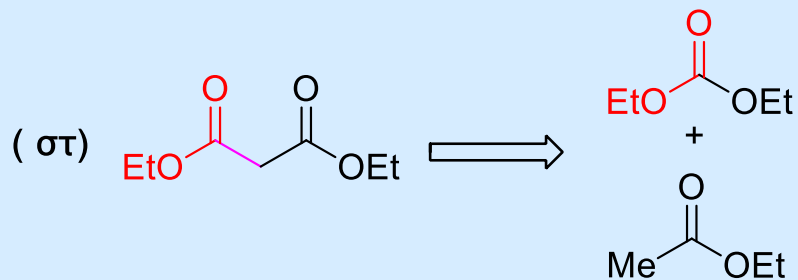
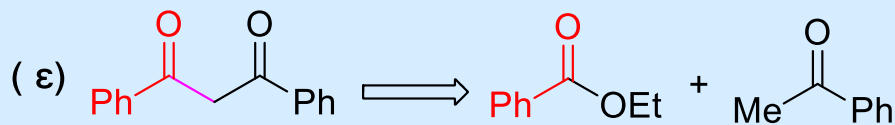
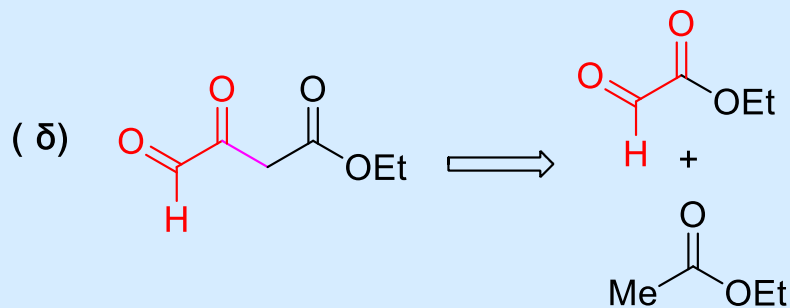
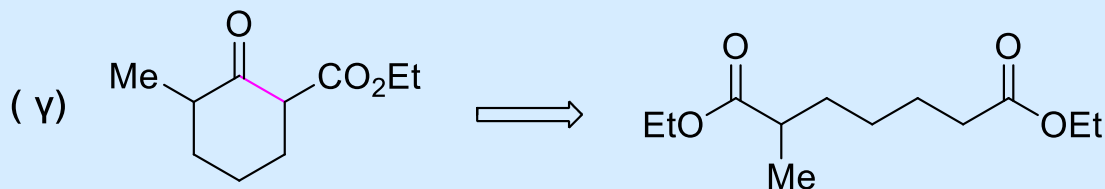
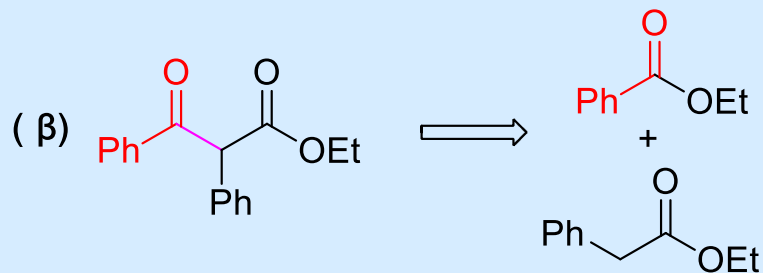
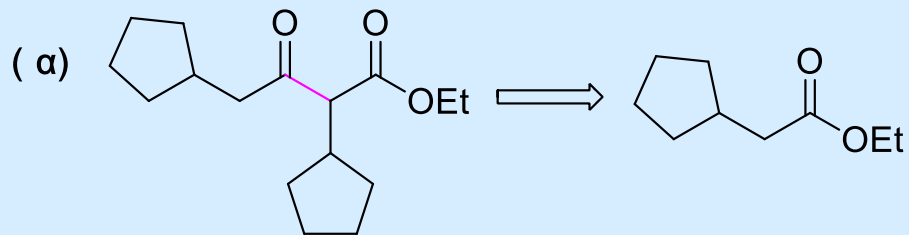
(στ) δε γίνεται



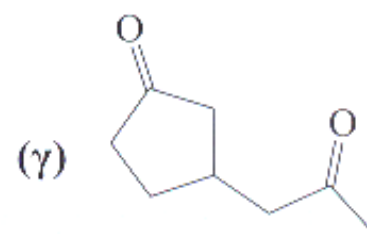
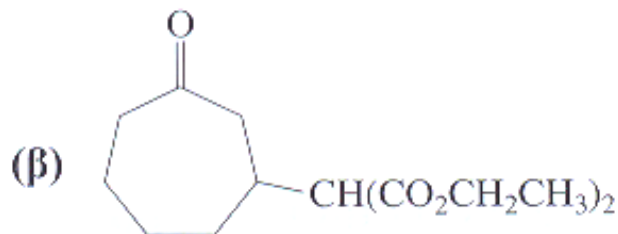
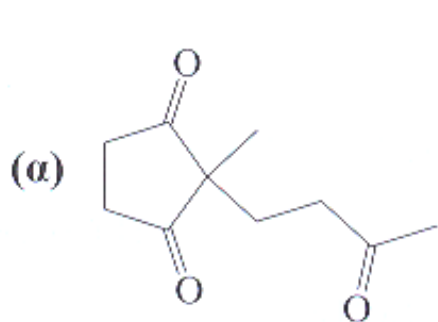
30. Υποδείξτε μία σύνθεση για καθεμία από τις ακόλουθες β -δικαρβονυλικές ενώσεις μέσω συμπύκνωσης Claisen ή Dieckmann.



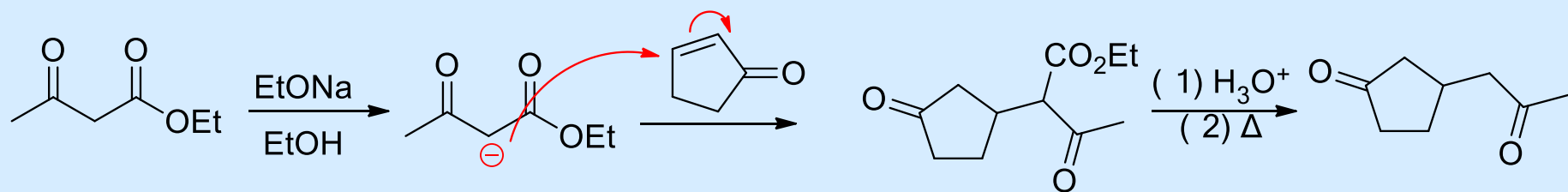
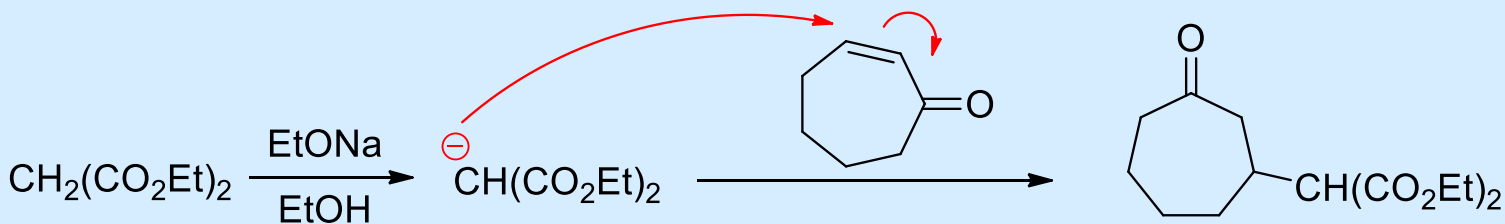
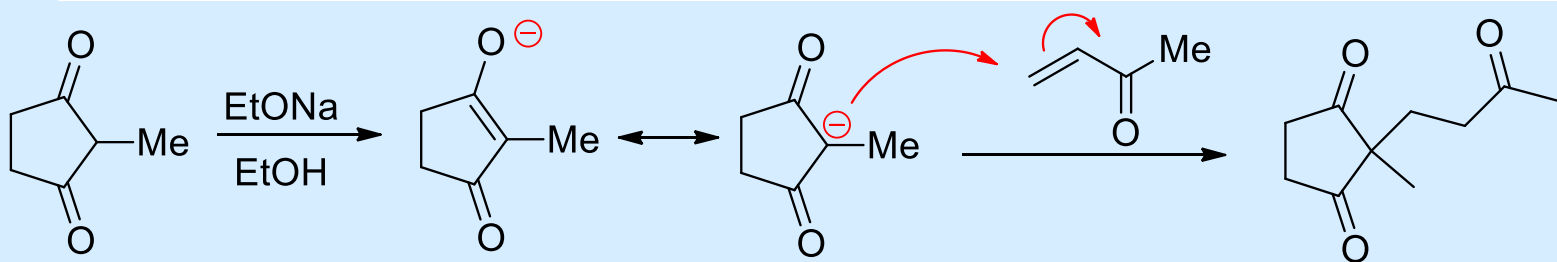
Αλάτωση:



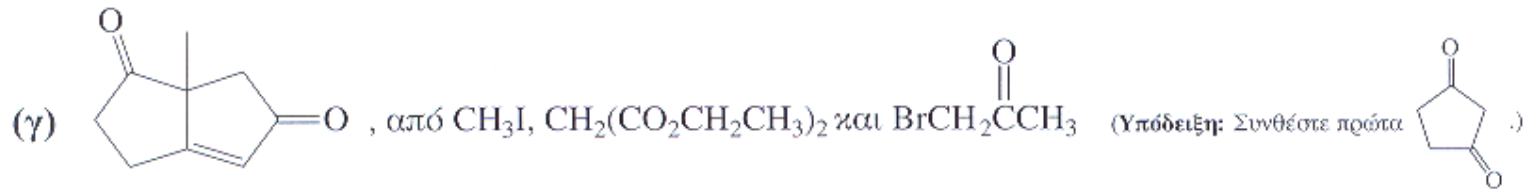
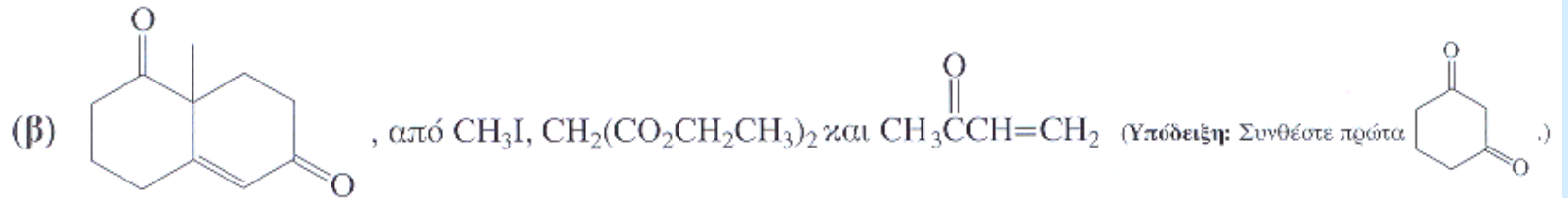
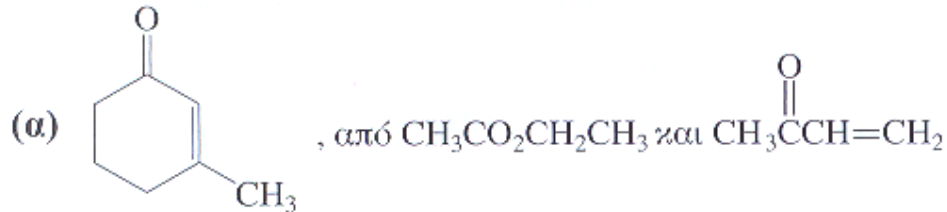
34. Χρησιμοποιήστε τις μεθόδους που περιγράφηκαν στην Παράγραφο 23-3, με άλλες αντιδράσεις αν είναι απαραίτητο, για να συνθέσετε τις ακόλουθες ενώσεις. Σε κάθε περίπτωση, οι πρώτες σας ύλες θα πρέπει να περιλαμβάνουν μία αλδεΐδη ή κετόνη και μία β -δικαρβονυλική ένωση.



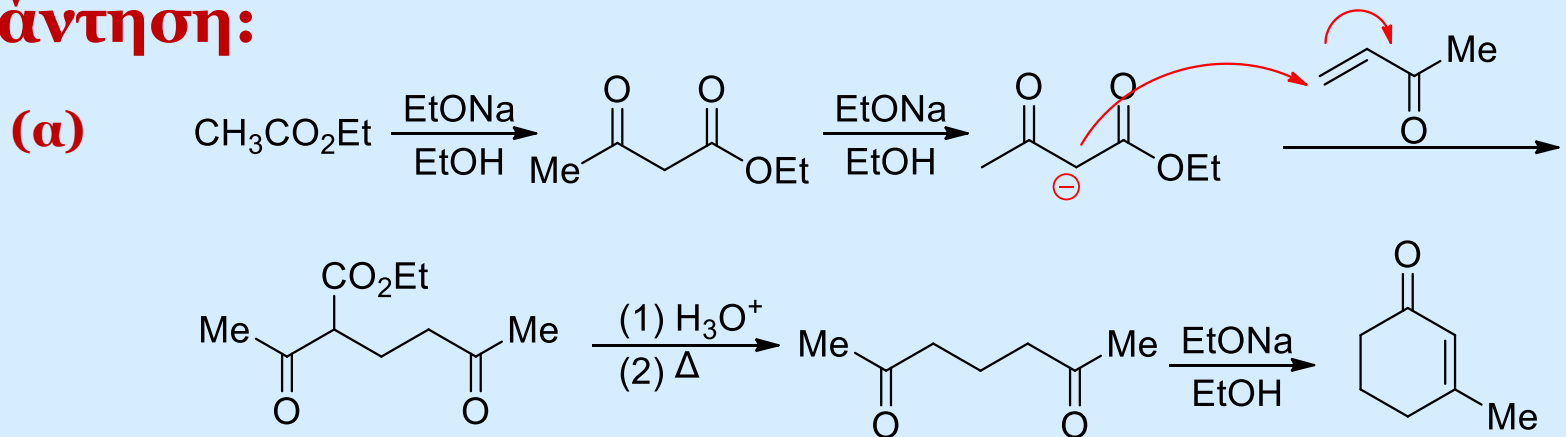
(Υπόδειξη: Είναι απαραίτητη μία αποαρθρωτική αντίδραση.)



40. Χρησιμοποιώντας τις μεθόδους που περιγράφηκαν σ' αυτό το κεφάλαιο, σχεδιάστε μία σύνθεση πολλών σταδίων για καθένα από τα ακόλουθα μόρια, κάνοντας χρήση των υποδεικνυόμενων δομικών μονάδων ως πηγών για όλα τα άτομα άνθρακα στο τελικό σας προϊόν.

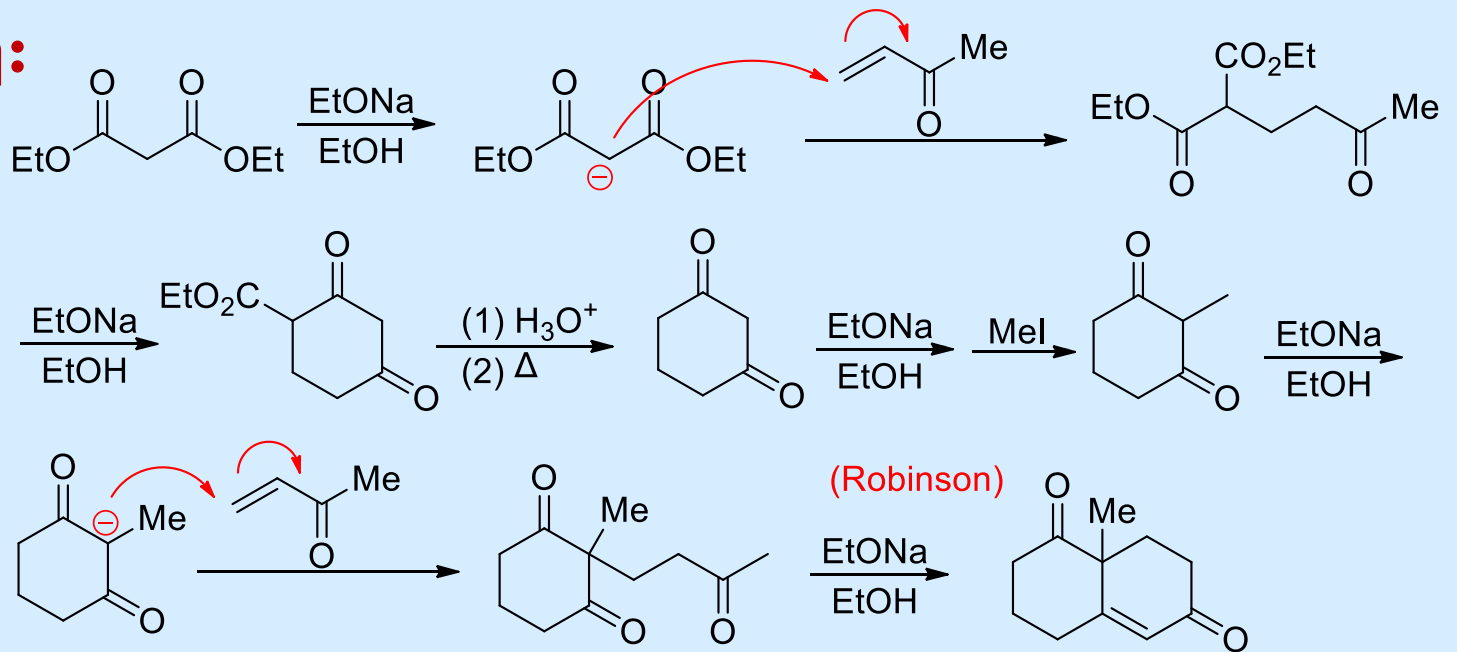


Απάντηση:

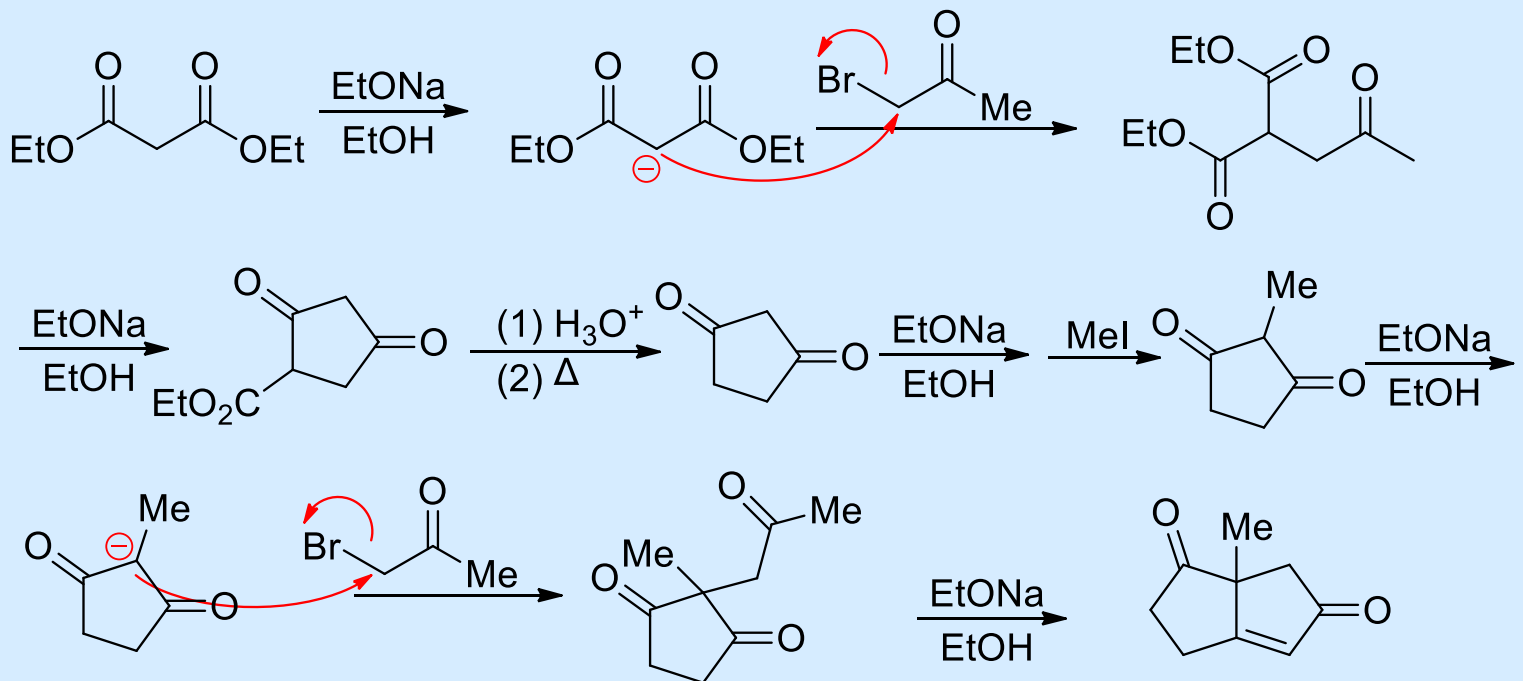


Αλάντηση:

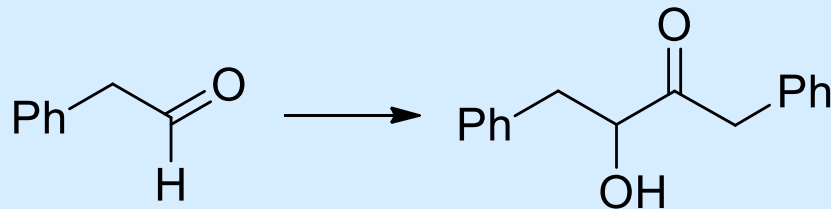
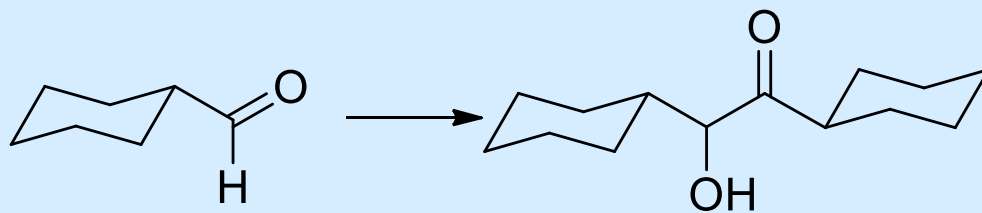
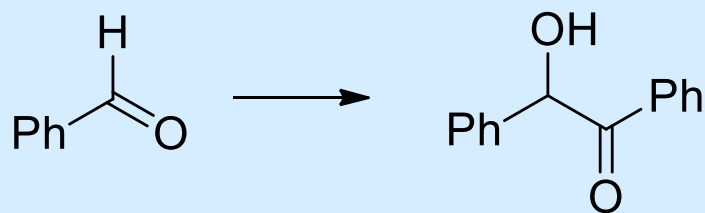
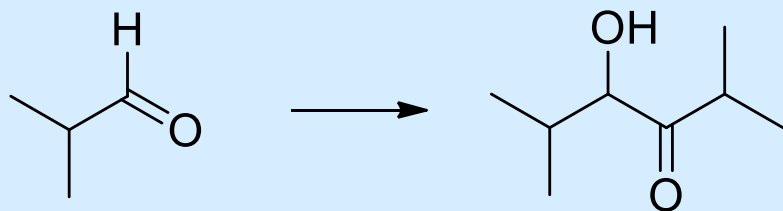
(β)



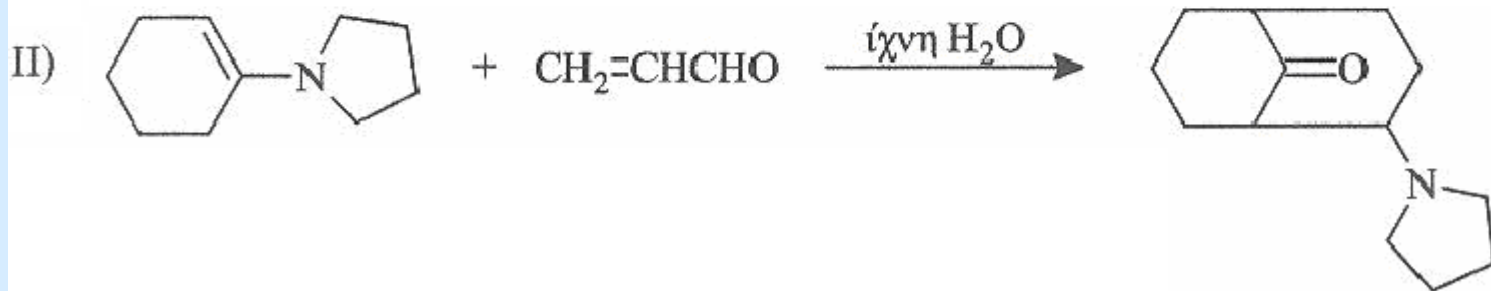
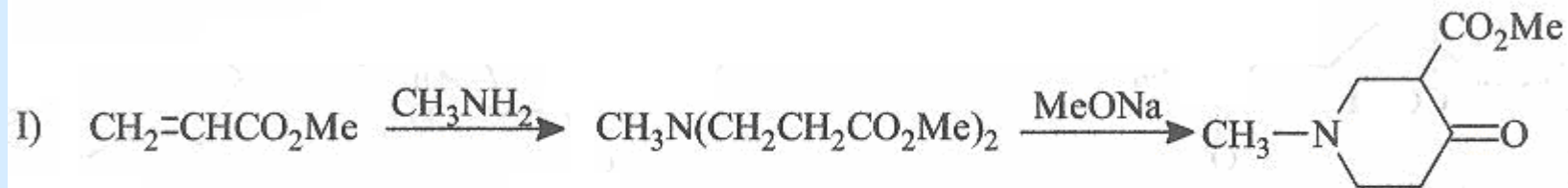
(γ)



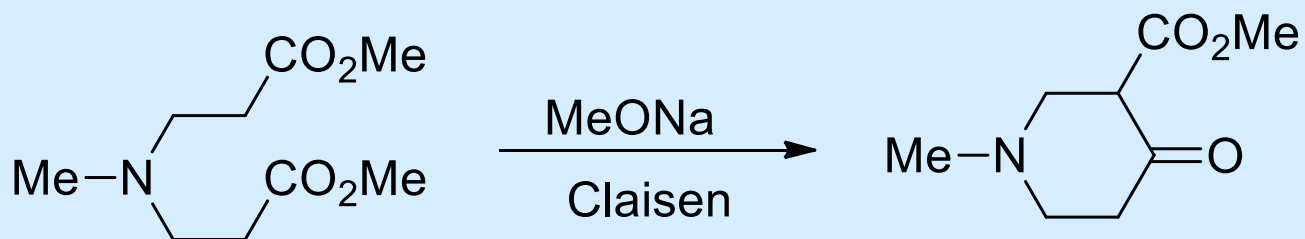
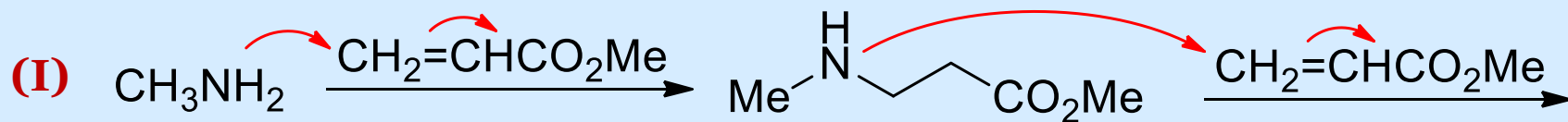
41. Δώστε τα προϊόντα της αντίδρασης των ακόλουθων αλδευδών με καταλυτική ποσότητα *N*-δωδεκυλοθειαζολωνιοβρωμιδίου. (α) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$, (β) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, (γ) κυκλοεξανοκαρβαλδεΰδη, (δ) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$.



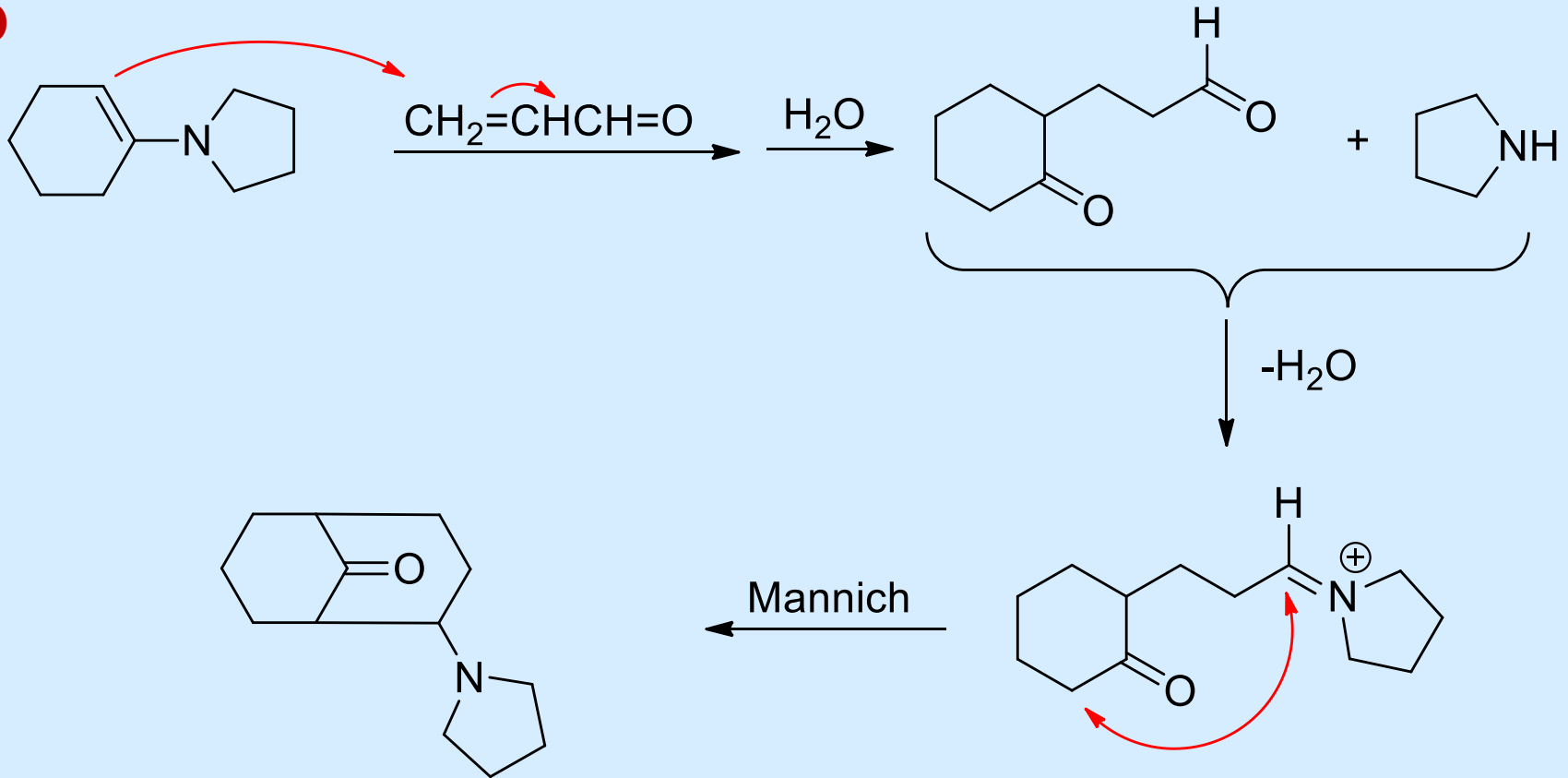
33. Προτείνετε μηχανισμούς για τις παρακάτω αντιδράσεις:



Απάντηση:

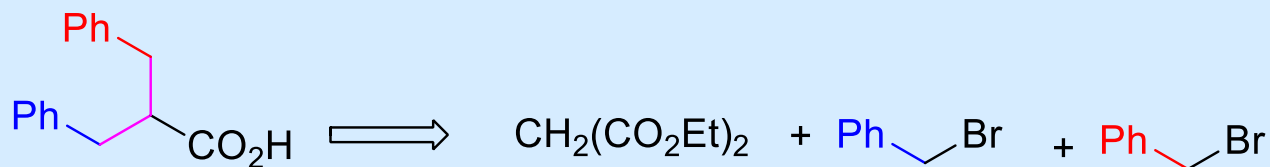
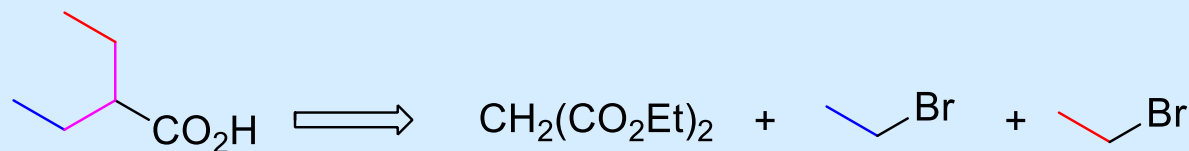
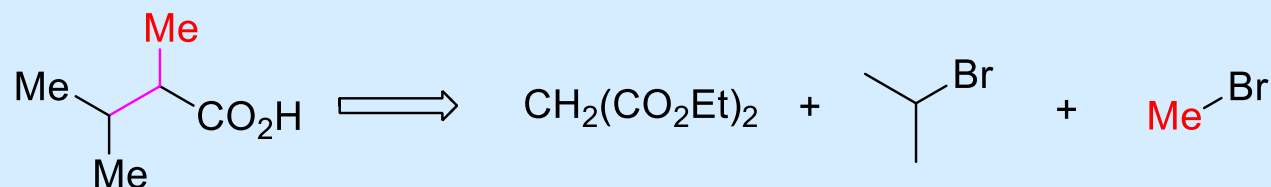
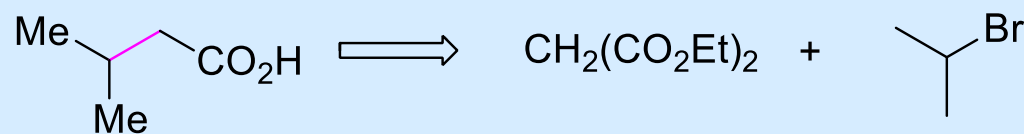
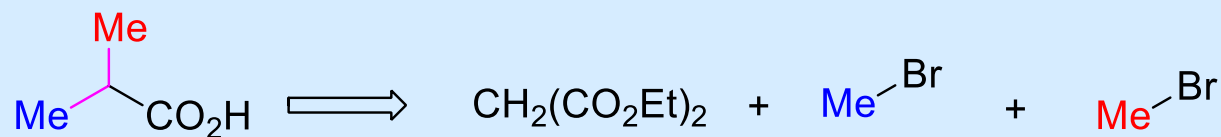
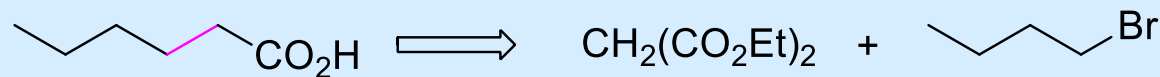


(II)

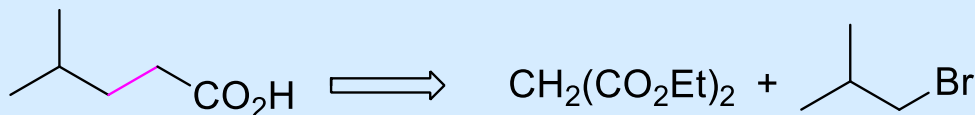
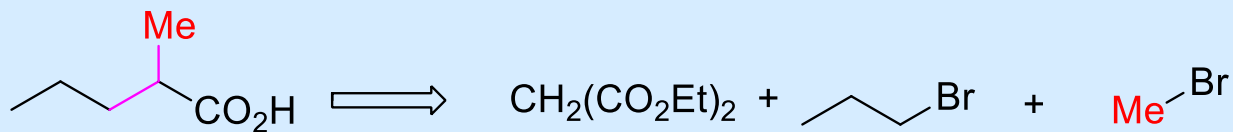
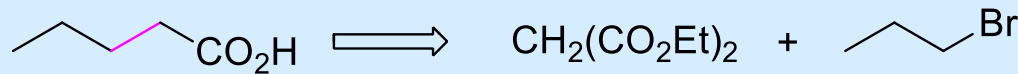
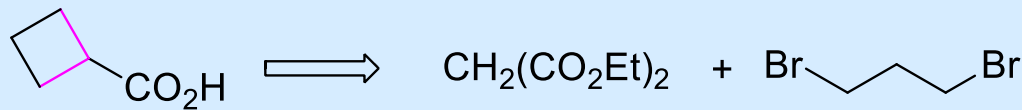
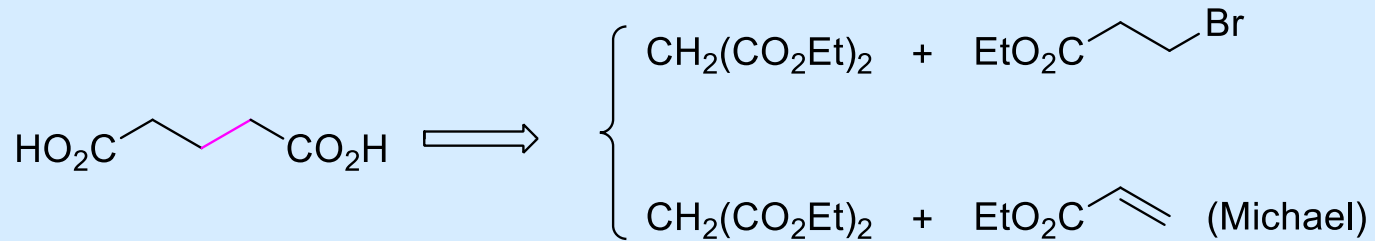
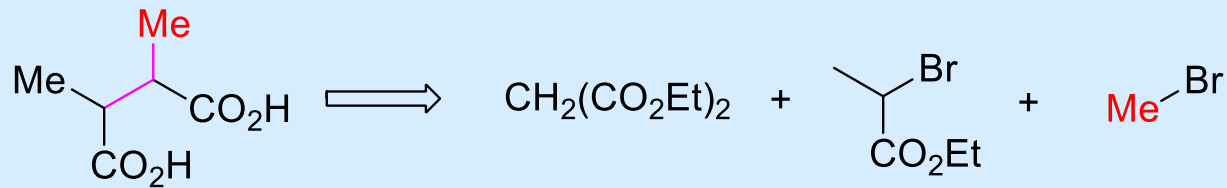


7. Με πρώτη ύλη μηλονικό διαιθυλεστέρα να παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις: (α) εξανοϊκό οξύ, (β) ισοβουτυρικό οξύ, (γ) β-μεθυλοβουτυρικό οξύ, (δ) α,β-διμεθυλοβουτυρικό οξύ, (ε) 2-αιθυλοβουτανοϊκό οξύ, (στ) διβενζυλοξικό οξύ, (ζ) α,β-διμεθυληλεκτρικό οξύ, (η) γλουταρικό οξύ, (θ) κυκλοβουτανοκαρβοξυλικό οξύ, (ι) πεντανοϊκό οξύ, (ια) 2-μεθυλοπεντανοϊκό οξύ και (ιβ) 4-μεθυλοπεντανοϊκό οξύ.

Απάντηση:

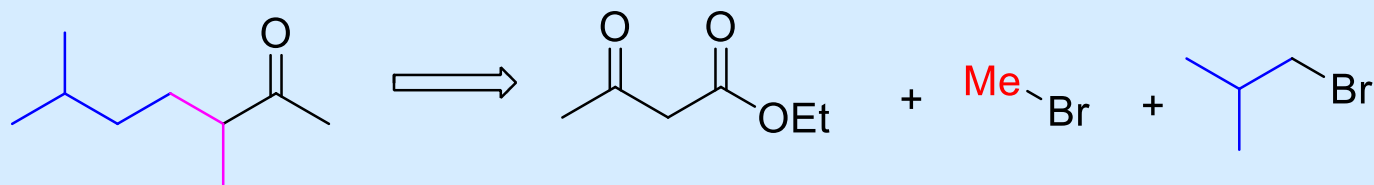
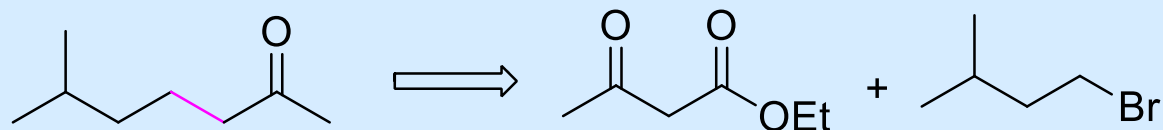
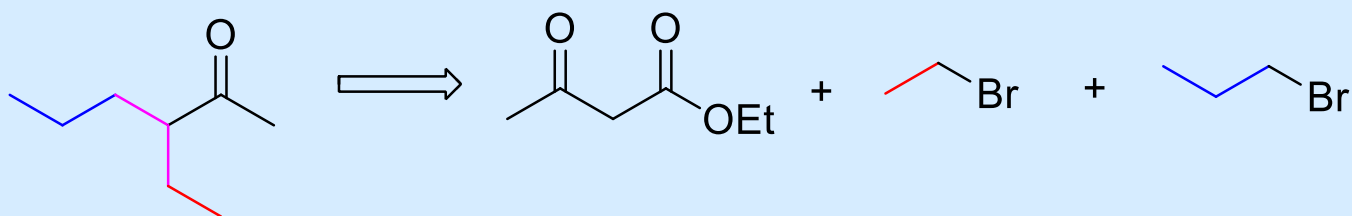
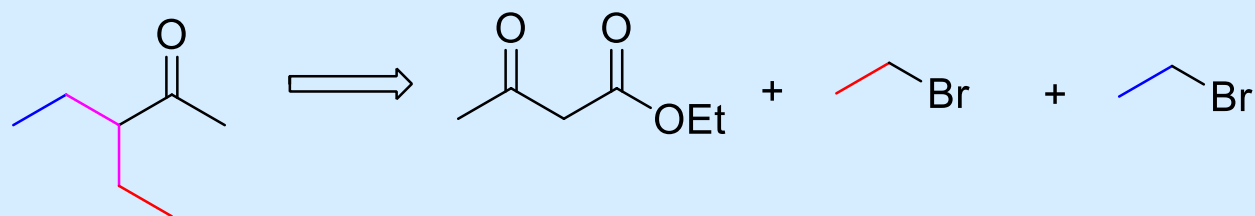
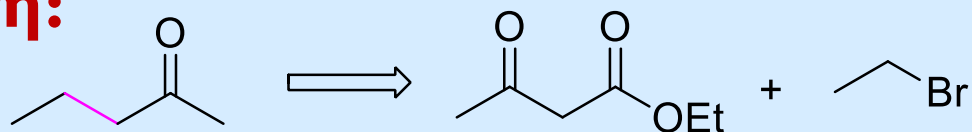


Αλάντηση (συνέχεια):

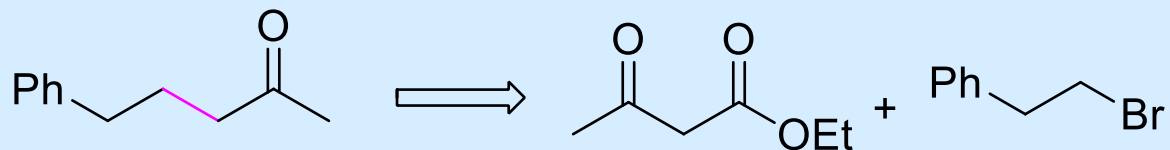
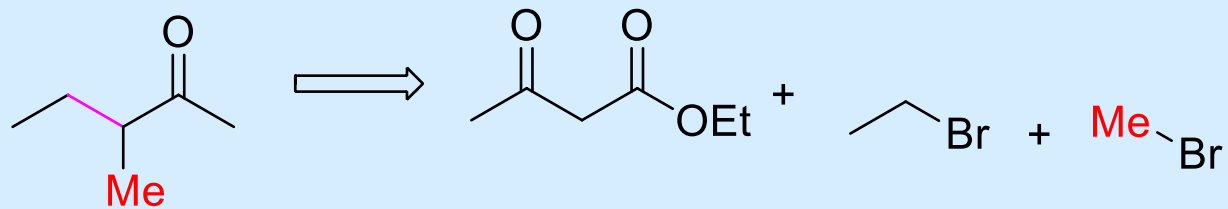
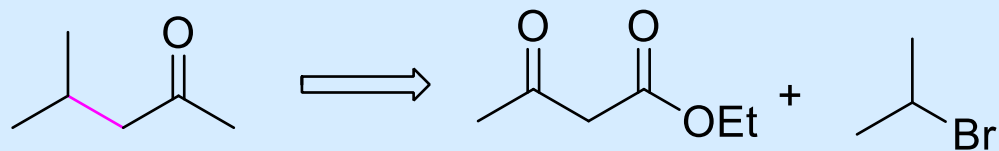
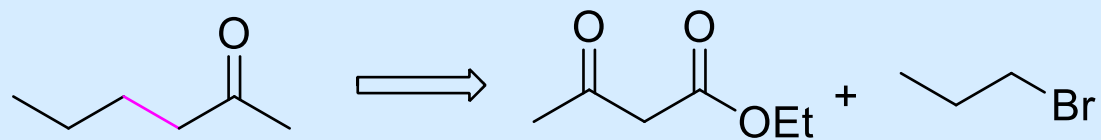
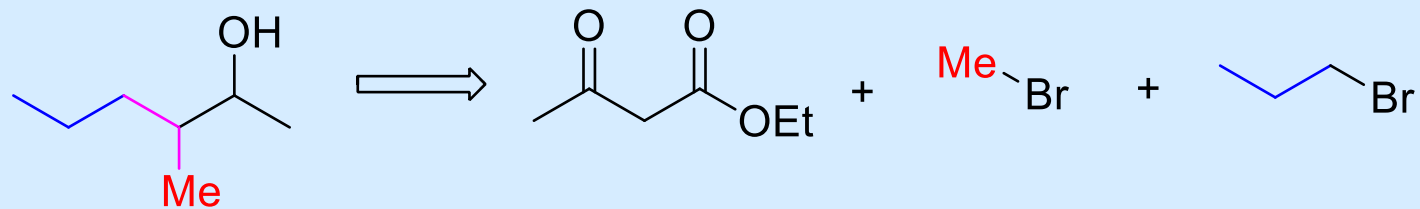
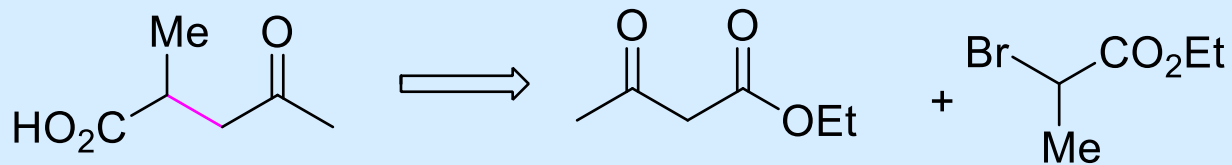


8. Με πρώτη ύλη ακετοξικό αιθυλεστέρα να παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις: (α) πεντανόνη-2, (β) 3-αιθυλο-2-πεντανόνη, (γ) 3-αιθυλο-2-εξανόνη, (δ) 6-μεθυλο-2-επτανόνη, (ε) 3,6-διμεθυλο-2-επτανόνη, (στ) 4-οξο-2-μεθυλοπεντανοϊκό οξύ, (ζ) 3-μεθυλο-2-εξανόλη, (η) 2-εξανόνη, (θ) 4-μεθυλο-2-πεντανόνη, (ι) 3-μεθυλο-2-πεντανόνη και (ια) $\text{PhCOCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$.

Απάντηση:

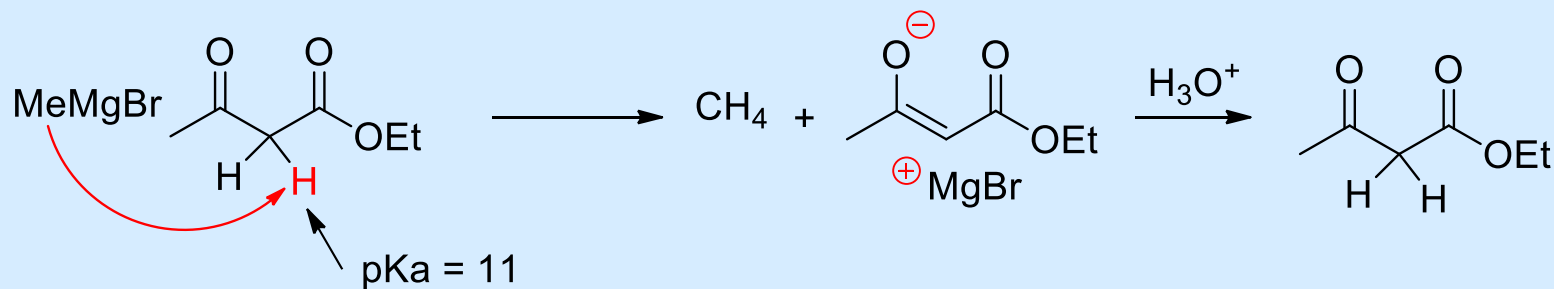


Απάντηση (συνέχεια):

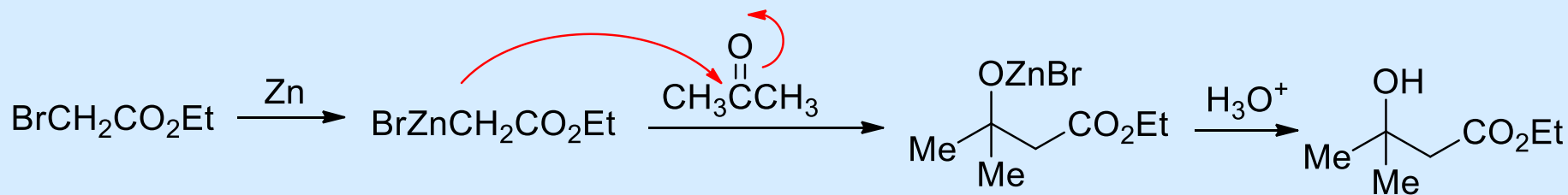


11. Ένας φοιτητής -με πλημελείς γνώσεις χημείας όπως αποδεικνύεται- προσπάθησε να συνθέσει τον 3-υδροξυ-3-μεθυλο-βουτανοϊκό αιθυλεστέρα από αντίδραση του $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt}$ με CH_3MgI . Όμως, μετά την κατεργασία του μίγματος της αντιδράσεως, ανέκτησε ποσοτικά αναλλοίωτο τον $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt}$. Τί λάθος είχε κάνει ο εν λόγω φοιτητής; Με ποιά μέθοδο και από ποιές πρώτες ύλες μπορείτε να παρασκευάσετε την επιζητούμενη ένωση;

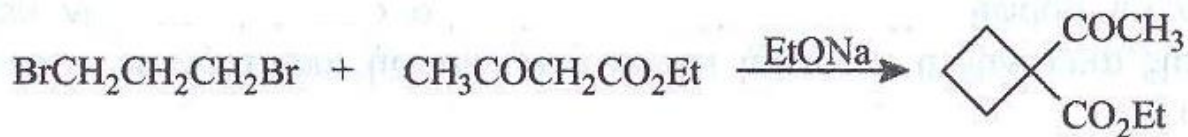
Απάντηση:



Αντίδραση Reformatsky:

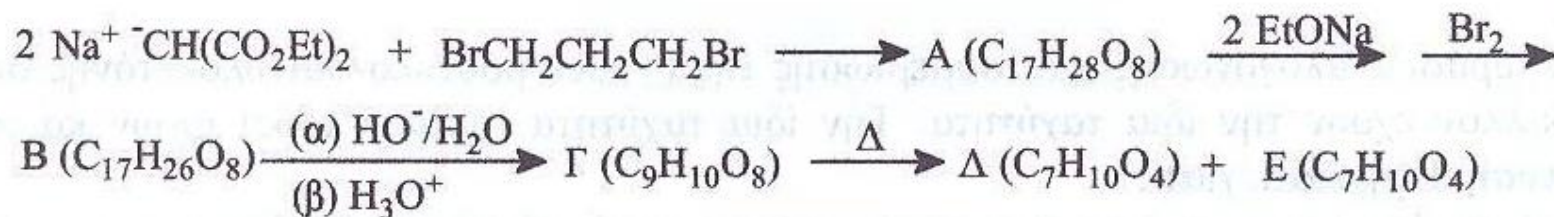


12. (α) Το 1883 ο χημικός William Perkin, Jr., επεχείρησε και προς στιγμήν πίστεψε ότι επέτυχε για πρώτη φορά τη σύνθεση ενός τετραμελούς δακτυλίου με την παρακάτω αντίδραση. Όμως το οξύ που προήλθε από την αλκαλική υδρόλυση του εστέρα ήταν πολύ σταθερό και δεν υφίστατο αποκαρβοξυλίωση, γεγονός που οδήγησε τον Perkin να αναθεωρήσει την αρχικά προταθείσα δομή και να βρεί ότι ένα ισομερές προϊόν είχε σχηματισθεί. Ποιά είναι η δομή του προϊόντος αυτού;



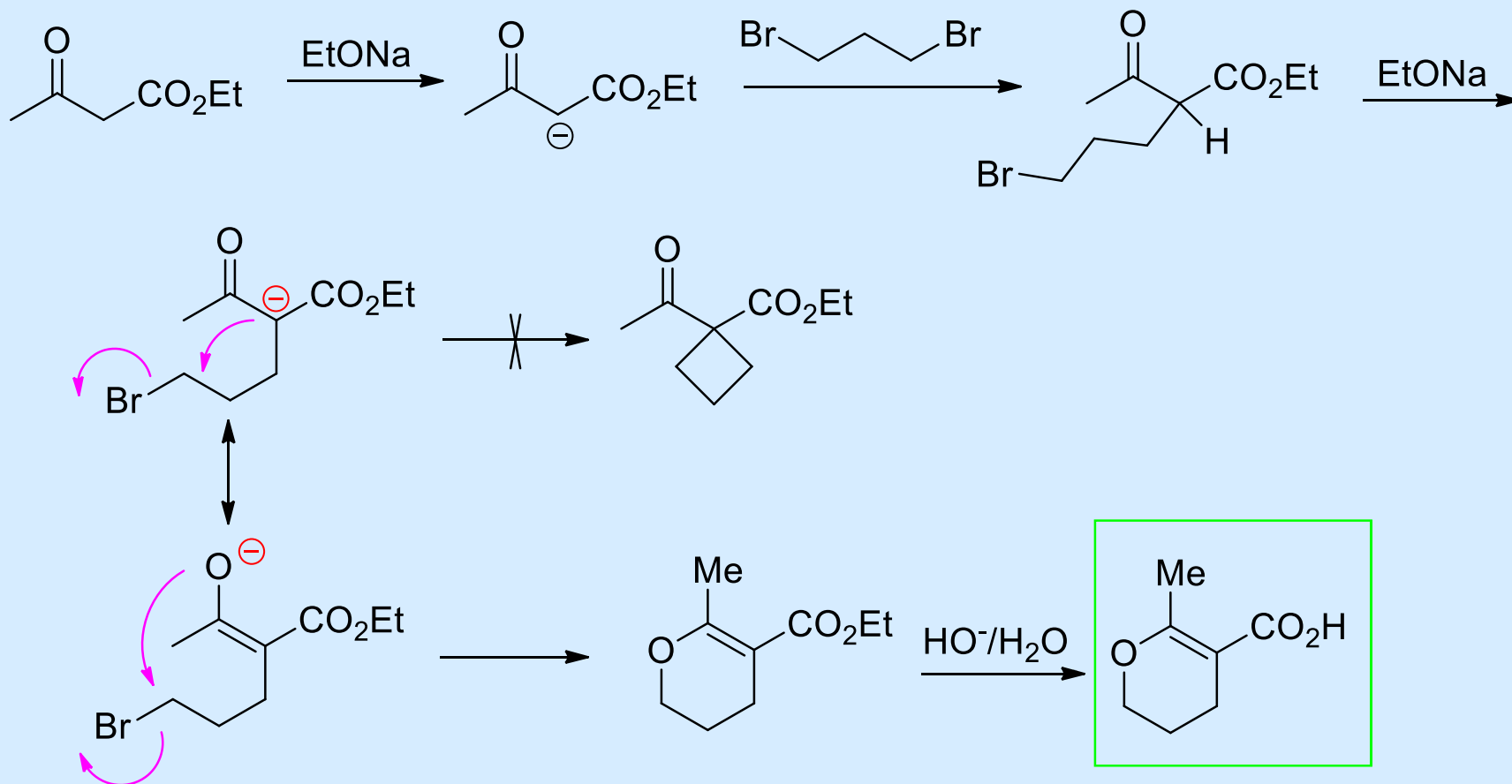
- (β) Το 1884 ο Perkin επέτυχε τη σύνθεση του κυκλοπροπανοκαρβοξυλικού οξέος από αντίδραση μηλονικού διαιθυλεστέρα και 1,2-διβρωμοαιθανίου. Γράψτε όλα τα στάδια της σύνθεσης αυτής.

- (γ) Το 1885 ο ίδιος συνέθεσε τις ενώσεις Δ και Ε με την ακόλουθη αλληλουχία αντιδράσεων. Οι ενώσεις Δ και Ε είναι διαστεροϊσομερείς, εκ των οποίων η Δ μπορεί να αναλυθεί σε αντίποδες ενώ η Ε όχι. Να ευρεθούν οι δομές των Α ως Ε.



- (δ) Δέκα χρόνια αργότερα ο Perkin επέτυχε τη σύνθεση του 1,4-διβρωμοβουτανίου. Χρησιμοποιώντας την ένωση αυτή και μηλονικό διαιθυλεστέρα συνέθεσε το κυκλοπεντανοκαρβοξυλικό οξύ. Να γραφούν οι αντιδράσεις παρασκευής του.

Αλάντηση:



Απάντηση (συνέχεια):

