

R. Barlet & C. Dupuy

ΑΣΚΗΣΕΙΣ & ΛΥΜΕΝΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ
ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΟΣ

2

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ
&
ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ**

Μετάφραση - Επιμέλεια: Κωνσταντίνος Σκαρβελάκης

Κάθε γνήσιο αντίτυπο φέρει τη σφραγίδα του εκδότη

Τίτλος πρωτοτύπου:

R. Barlet & C. Dupuy

Exercices et problèmes résolus de chimie organique

Tome 2: Fonctions et synthèses

© Copyright, Paris 1994, Dunod

R. Barlet & C. Dupuy

(Μετάφραση: Κ. Σκαρβελάκης - Επιμέλεια: Ε. Θεσσαλονικέως)

Ασκήσεις και Λυμένα Προβλήματα Οργανικής Χημείας

Τόμος 2: Χαρακτηριστικές ομάδες και Συνθέσεις

© Copyright, Θεσσαλονίκη 1998, Εκδόσεις Ζήτη

ISBN set 960-431-377-0

ISBN T.B 960-431-448-3

*Απαγορεύεται η με κάθε τρόπο αντιγραφή ή αναπαραγωγή μέρους
ή όλου του βιβλίου χωρίς την έγγραφη άδεια του συγγραφέα και του εκδότη.*



**Φωτοστοιχειοθεσία
Εκτύπωση**

Βιβλιοπωλείο

Π. ΖΗΤΗ & Σία ΟΕ

18ο χλμ Θεσ/νίκης - Περαίας

Τ.Θ. 17057 • 542 10 Θεσσαλονίκη

Τηλ.-Fax: 0392-72.222

e-mail: ziti@hyper.gr

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ

Αρμενοπούλου 27 • 546 35 Θεσσαλονίκη

Τηλ. (031) 203.720, Fax 211.305

Πρόλογος ελληνικής έκδοσης

Με τον τόμο αυτό ολοκληρώνεται η μετάφραση του δίτομου έργου των Barlet και Dupuy «Ασκήσεις και λυμένα προβλήματα Οργανικής Χημείας». Το βιβλίο αυτό έρχεται να συμπληρώσει ένα κενό της ελληνικής βιβλιογραφίας, στην κατανόηση της οργανικής χημείας.

Ο πρώτος τόμος ασχολήθηκε κυρίως με την δομή καθώς και με τους μηχανισμούς των οργανικών μορίων. Ο δεύτερος τόμος επικεντρώνεται στην αντιδραστικότητα των χαρακτηριστικών ομάδων καθώς επίσης και την στρατηγική των συνθέσεων.

Το δίτομο αυτό βοήθημα πιστεύω ότι θα ικανοποιήσει και τον πιο απαιτητικό μελετητή. Η επιλογή του έγινε για πολλούς λόγους:

- θεωρείται το πληρέστερο βιβλίο ασκήσεων οργανικής χημείας της γαλλικής βιβλιογραφίας,
- περιέχει ένα μεγάλο αριθμό ασκήσεων και προβλημάτων που καλύπτουν όλο το φάσμα της οργανικής χημείας και προέρχονται από την διεθνή βιβλιογραφία,
- όλες οι απαντήσεις συνοδεύονται από πολλά επεξηγηματικά σχόλια ώστε να καθίσταται εφικτή η κατανόηση,
- γίνεται προσπάθεια να αποφευχθεί η στείρα απομνημόνευση με απαντήσεις βασιζόμενες στη μεθοδολογία επίλυσης.

Οι υψηλού επιπέδου ασκήσεις απευθύνονται στους φοιτητές όλων των κλάδων που ενδιαφέρονται να κατανοήσουν την οργανική χημεία. Οι καθηγητές του πανεπιστημίου αλλά και του λυκείου μπορούν επίσης να βρουν ένα πολύτιμο βοηθό στο έργο τους. Μερικά κεφάλαια του δεύτερου τόμου θα ενδιαφέρουν ιδιαίτερα και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές της οργανικής χημείας. Τέλος, πιστεύω ότι και οι μαθητές του λυκείου που ασχολούνται με το μάθημα της οργανικής χημείας κατά την προετοιμασία τους στη σπουδή των φυσικών επιστημών, μπορούν επίσης να βρουν πολύτιμα στοιχεία για την καλύτερη κατανόησή του.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Ε. Θεσσαλονικέως για τις ουσιαστικές παρατηρήσεις και τις διορθώσεις του κειμένου.

Ελπίζω ότι η προσπάθεια αυτή θα συμβάλλει στην καλύτερη κατανόηση της οργανικής χημείας και θα υποκινήσει ανάλογες πρωτοβουλίες «εμπλουτισμού» της ελληνικής βιβλιογραφίας.

Κώστας Σκαρβελάκης

Προλογισμός των συγγραφέων

Ο τόμος 2 «Χαρακτηριστικές ομάδες και συνθέσεις» είναι η συνέχεια του τόμου 1 «Δομή και αντιδραστηκότητα».

Ο πρώτος τόμος αναλύοντας τους βασικούς κανόνες της δομής και της αντιδραστηκότητας των οργανικών μορίων, έδωσε τις στοιχειώδεις βάσεις της επιστημονικής κατανόησης της οργανικής χημείας.

Είμαστε πεπεισμένοι οι βάσεις αυτές είναι απαραίτητες όχι μόνο για τους φοιτητές που ασχολούνται με την Χημεία και την Βιοχημεία, αλλά και για τους μέλλοντες διδασκάλους των φυσικών επιστημών.

Σε μια περίοδο όπου η χημεία στα λύκεια αρχίζει να αποκτά μια ισοδύναμη θέση με την φυσική, η σημασία της διδασκαλίας της οργανικής χημείας είναι συχνά αρκετά παραμελημένη.

Ο δεύτερος τόμος, αποτελούμενος από 173 ασκήσεις και προβλήματα προχωρά ακόμη μακρύτερα από μια απλή εξάσκηση στην οργανική χημεία και εμβαθύνει στην αντιδραστηκότητα των διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων, την εκλεκτικότητα των αντιδράσεων, την στρατηγική των συνθέσεων κ.λπ. Το πεδίο αυτό που απασχολεί τον τομέα της βιομηχανίας, σημαίνει ότι το παρών βιβλίο προορίζεται τόσο για τους φοιτητές που επιθυμούν να ασκήσουν στο μέλλον την ειδικευση στη χημεία, όσο και για τους μεταπτυχιακούς φοιτητές. Φυσικά και οι πανεπιστημιακοί καθηγητές θα βρουν επίσης χρήσιμο υλικό.

Ο τόμος 2 έχει επίσης τα ίδια χαρακτηριστικά με τον τόμο 1:

- άρνηση κάθε εγκυκλοπαιδισμού και μελέτη των κύριων σειρών των διαφόρων ενώσεων,
- αποφυγή περιγραφικών απαντήσεων και προσπάθεια εξήγησής τους με μηχανισμούς,
- λύση με πολλές επεξηγήσεις και σχόλια,
- χρήση φασματοσκοπικών δεδομένων,
- μίξη από ασκήσεις εφαρμογών και προβλημάτων με μεθοδολογία επίλυσης.

Ακόμη περισσότερο και από τον τόμο 1, εδώ χρησιμοποιήσαμε εκτενέστερα πρόσφατες πρωτότυπες δημοσιεύσεις (σημειωμένες μ' ένα αστερίσκο) κάθε φορά που χρησιμοποιούνταν αποτελέσματα από την διεθνή βιβλιογραφία. Προσπαθήσαμε έτσι να δώσουμε μια ελκυστική και μοντέρνα εικόνα της οργανικής χημείας.

Θα θέλαμε στο σημείο αυτό να ευχαριστήσουμε όλους τους συναδέλφους που με τις διάφορες συζητήσεις και την συμπαράστασή τους μας βοήθησαν σ' αυτή την δουλειά. Ιδιαίτερα ευχαριστούμε τον Paul ARNAUD για τον προλογισμό που έκανε στον τόμο 1.

Ελπίζουμε ότι οι αναγνώστες θα βρουν ένα μεγάλο ενδιαφέρον σ' αυτό το βιβλίο που θα προσπαθήσει να τους δώσει μία σημερινή και ελκυστική εικόνα ενός τομέα σε πλήρη εξέλιξη. Τολμούμε επίσης να ελπίζουμε ότι θα μπορούσε να ενδιαφέρει και τους συναδέλφους του λυκείου καθώς και του πανεπιστημίου.

Roger Barlet και Claude Dupuy.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ**ΤΟΜΟΣ 2: Χαρακτηριστικές ομάδες και Συνθέσεις****ΤΡΙΤΟ ΜΕΡΟΣ: Χαρακτηριστικές ομάδες οργανικών μορίων**

Κεφάλαιο 12: Αλκένια, διένια, αλκύνια	3
Κεφάλαιο 13: Αρωματικά συστήματα - Αρωματικές ενώσεις	41
Κεφάλαιο 14: Αλογονούχες και οργανομεταλλικές ενώσεις	67
Κεφάλαιο 15: Αλκοόλες και φαινόλες. Αιθέρες και εποξείδια	107
Κεφάλαιο 16: Καρβονυλικές και καρβοξυλικές ενώσεις	133
Κεφάλαιο 17: Αζωτούχες ενώσεις	171
Κεφάλαιο 18: Φωσφορούχες και θειούχες ενώσεις	199

ΤΕΤΑΡΤΟ ΜΕΡΟΣ: Συνθέσεις πολλαπλών σταδίων και φυσικά προϊόντα

Κεφάλαιο 19: Αντιδραστικότητα χαρακτηριστικών ομάδων, χημιο- και regio-εκλεκτικότητα	229
Κεφάλαιο 20: Διάσπαση και σχηματισμός δεσμών άνθρακα-άνθρακα	255
Κεφάλαιο 21: Retro-συνθέσεις	277
Κεφάλαιο 22: Φυσικά προϊόντα	299

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ
ΤΟΜΟΣ 1: Δομή και Αντιδραστικότητα

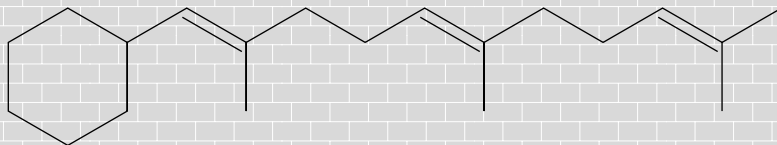
ΠΡΩΤΟ ΜΕΡΟΣ: Δομή των οργανικών μορίων

Κεφάλαιο 1: – Πολωσιμότητα και εσωτερική ενέργεια	3
Κεφάλαιο 2: – Στερεοχημεία	15
Κεφάλαιο 3: – Φασματοσκοπικές μέθοδοι	47

ΔΕΥΤΕΡΟ ΜΕΡΟΣ: Αντιδραστικότητα των οργανικών μορίων

Κεφάλαιο 4: – Αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης	91
Κεφάλαιο 5: – Αντιδράσεις απόσπασης	117
Κεφάλαιο 6: – Συναγωνισμός S_N/E και μεταθέσεις	139
Κεφάλαιο 7: – Ηλεκτρονιόφιλες προσθήκες	155
Κεφάλαιο 8: – Ηλεκτρονιόφιλες αρωματικές υποκαταστάσεις	169
Κεφάλαιο 9: – Πυρηνόφιλες προσθήκες	191
Κεφάλαιο 10: – Περικυκλικές αντιδράσεις	231
Κεφάλαιο 11: – Υποκαταστάσεις και μηχανισμός ελεύθερων ριζών	247

12 ΑΛΚΕΝΙΑ, ΑΛΚΙΝΙΑ, ΔΙΕΝΙΑ



12.1

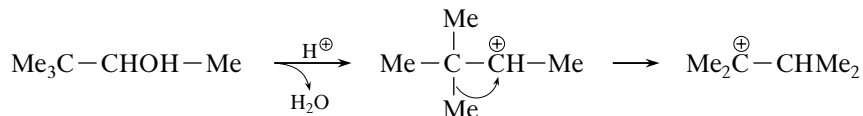
- 1) Η τριτ-βουτυλομεθυλοκαρβινόλη και η διμεθυλισοπροπυλοκαρβινόλη, σε διάλυμα H_2SO_4 δίνουν το ίδιο μίγμα αλκενίων (Α) και (Β) με αναλογία $n_A/n_B=4$. Αποδώστε τη δομή των (Α) και (Β) και δικαιολογείστε το σχηματισμό τους γνωρίζοντας ότι το αλκένιο (Α) εμφανίζει ένα μοναδικό σήμα πρωτονίου στο NMR, σε αντίθεση με το (Β) του οποίου το φάσμα είναι πολύ πιο πολύπλοκο.
- 2) Για την παραλαβή του αλκενίου (Β) σε καθαρή κατάσταση ακολουθούμε τις παρακάτω πειραματικές διαδικασίες:
 - α) Η τριτ-βουτυλομεθυλοκαρβινόλη αφυδατώνεται κατά τη διαβίβαση μέσω του οξειδίου του αργιλίου στους 450°C
 - β) Με την ίδια διαδικασία αφυδατώνεται η διμεθυλοϊσοπροπυλοκαρβινόλη.
 - γ) Με απόσταξη διαχωρίζεται το αλκένιο (Α) από το μίγμα των προϊόντων (Α)+(Β) και υποβάλλεται διαδοχικά σε αντιδράσεις προσθήκης και απόσπασης.
Εξηγείστε τα παρατηρούμενα αποτελέσματα:
 - στην (α) περίπτωση παίρνουμε μία μόνο αιθυλενική ένωση διαφορετική από την (Α) και την (Β).
 - στην (β) περίπτωση παίρνουμε μίγμα (Α)+(Β) όπου η αναλογία της (Β) διπλασιάζεται σε σχέση με την αρχική αναλογία της πρώτης ερώτησης.
 - στην (γ) περίπτωση σχηματίζεται regio-ειδικά το προϊόν (Β).
- 3) Να συμπεράνετε από την (γ) και κυρίως χρησιμοποιώντας το ίδιο βασικό περιβάλλον, τον ειδικό σχηματισμό, των τριών παρακάτω αλκοολών από το 1-μεθυλοκυκλοεξάνιο-1:
 - 1-μεθυλοκυκλοεξανόλη,
 - 2-μεθυλοκυκλοεξανόλη,
 - κυκλοεξυλμεθανόλη.

Λύση

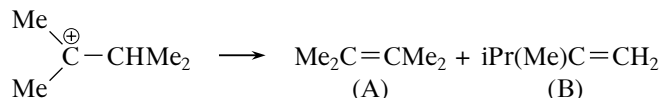
1. Η τριτ-βουτυλομεθυλοκαρβινόλη tBu-CHOH-Me μπορεί επίσης να γραφεί

$(\text{CH}_3)_3\text{CHOH}-\text{CH}_3$ και να ονομαστεί 3,3-διμεθυλοβουταν-2-όλη. Η διμεθυλοϊσοπροπυλοκαρβινόλη $\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})-\text{iPr}$ μπορεί επίσης να γραφεί $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ και να ονομαστεί 2,3-διμεθυλοβουταν-2-όλη. Οι δύο αυτές αλκοόλες, είναι συντακτικά ισομερή και για να πάρουμε το ίδιο μίγμα αλκενίων (A)+(B), πρέπει να θεωρήσουμε τη δημιουργία σε όξινο περιβάλλον του ίδιου κατιονικού ενδιάμεσου.

Η πιθανότερη υπόθεση είναι να θεωρήσουμε μία μετάθεση τύπου *Wagner-Meerwein* στο τριτ-βουτυλο-καρβοκατιόν το οποίο προέρχεται από την τριτ-βουτυλο-μεθυλο-καρβινόλη:



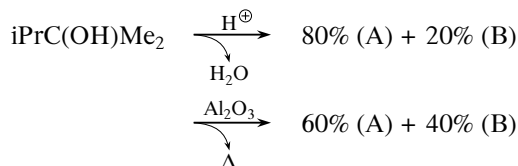
Το καρβωνιόν της [1, 2] ανιονοτροπικής μετάθεσης είναι σταθερότερο. Η τελική αποπρωτονίωση, απουσία ισχυρού πυρηνόφιλου, μπορεί να δώσει δύο αλκένια (A) και (B):



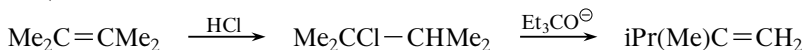
Η συμμετρική ένωση (A) φέρει τέσσερα ισοδύναμα μεθύλια που εμφανίζουν μια απλή κορυφή στο φάσμα NMR. Η διμεθυλοϊσοπροπυλοκαρβινόλη θα δώσει το ίδιο καρβοκατιόν, χωρίς την μετάθεση της μεθυλοομάδας, με τελικό σχηματισμό των ίδιων αλκενίων.

2. α) Η αλκοόλη $\text{tBu}-\text{CHOH}-\text{Me}$, παρουσία οξέος κατά Lewis (αλούμινα) στους 450°C αφυδατώνεται προς $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, χωρίς τον σχηματισμό του ενδιάμεσου καρβωνιόντος.

β) Η αλκοόλη $\text{iPr}-\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2$ θα δώσει το περισσότερο υποκατεστημένο αλκένιο (κάνοντας Saytzeff) σε ισχυρά όξινο περιβάλλον. Προϊόν Hofmann σχηματίζεται σε υψηλότερη θερμοκρασία και η απουσία ενδιάμεσου καρβωνιόντος περιορίζει τη regio-εκλεκτικότητα, δίνοντας στις δύο δυνατές αποσπάσεις την ίδια περίπου πιθανότητα:

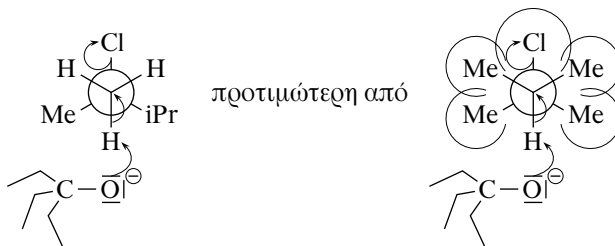


γ) Με προσθήκη υδατικού διαλύματος HCl στο αλκένιο (A) σχηματίζεται το αντίστοιχο χλωροαλκάνιο. Η ένωση αυτή θα οδηγήσει στη συνέχεια στην regio-ειδική απόσπαση *Hofmann*, γιατί η στερεοχημικά παρεμποδισμένη βάση δε μπορεί να προσβάλει το ισοπροπυλικό πρωτόνιο:

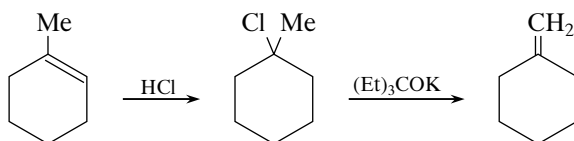


Η χρησιμοποίηση ανάλογων στερεοχημικά παρεμποδισμένων βάσεων είναι κατάλληλη για τον ειδικό σχηματισμό διπλών δεσμών σε τελική θέση.

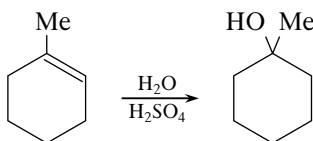
Η regio-ειδικότητα στο παραπάνω παράδειγμα γίνεται φανερή κατά τη λειτουργία του μηχανισμού E₂, χρησιμοποιώντας τους τύπους προβολής κατά Newman:



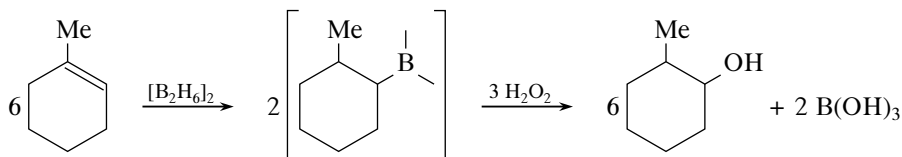
3. Από το 1-μεθυλοκυκλοεξ-1-ένιο είναι δυνατόν να πάρουμε την 1-μεθυλοκυκλοεξανόλη με προσθήκη *Markownikow* και την 2-μεθυλοκυκλοεξανόλη με προσθήκη *αντι-Markownikow*. Η κυκλοεξυλομεθανόλη μπορεί να δημιουργηθεί μόνο από την ενυδάτωση *αντι-Markownikow* του εξωμεθυλενο-κυκλοεξάνιου. Το τελευταίο σχηματίζεται κατά την προηγούμενη διεργασία *προσθήκης-απόσπασης* από 1-μεθυλοκυκλοεξ-1-ένιο.



Ο σχηματισμός της 1-μεθυλοκυκλοεξανόλης απαιτεί μια κανονική ενυδάτωση *Markownikow* με ενδιάμεσο σχηματισμό καρβοκατιόντος:



Ο σχηματισμός της 2-μεθυλοκυκλοεξανόλης προϋποθέτει μία regio-ειδική ενυδάτωση *αντι-Markownikow*. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί η αντίδραση υδροβορίωσης (*cis*-προσθήκη με κυκλικό μεταβατικό στάδιο):



Η κυκλοεξυλομεθανόλη θα σχηματισθεί κατά τον ίδιο τρόπο με υδροβορίωση του εξωμεθυλενο-κυκλοεξάνιου.

12.2

1) Η ένωση (A) του τύπου C_4H_8 βρίσκεται υπό τη μορφή των στερεοϊσομερών A_1 και A_2 . Με οξείδωση, με αραιό $KMnO_4$, το στερεοϊσομερές A_1 δίνει ένα μίγμα δύο οπτικά ενεργών μορφών της ένωσης $C_4H_{10}O_2$. Τα δυο αυτά εναντιομερή προκύπτουν και με επίδραση υπερβενζοϊκού οξέος στο A_2 , με επακόλουθη βασική υδρόλυση του σχηματιζόμενου προϊόντος. Το ίδιο ισομερές A_2 με οξείδωση με αραιό $KMnO_4$, δίνει την ανενεργό μορφή της ένωσης $C_4H_{10}O_2$.

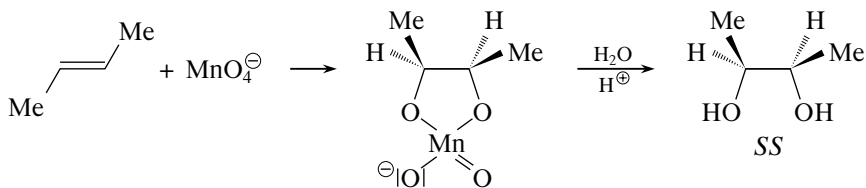
Να ταυτοποιήσετε τα δύο ισομερή A_1 και A_2 και να αποδώσετε τις αντιδράσεις που περιγράφηκαν παραπάνω εξηγώντας τις διαφορές που υπεισέρχονται στις δύο αντιδράσεις οξείδωσης.

2) Υποδείξετε τον σχηματισμό των παρακάτω ενώσεων από το A: βουτα-1,3-διένιο, βουτ-2-ένιο, βουτ-1-ένιο, βουτα-1,2-διένιο, και βουταν-1,4-διόλη.

Λύση

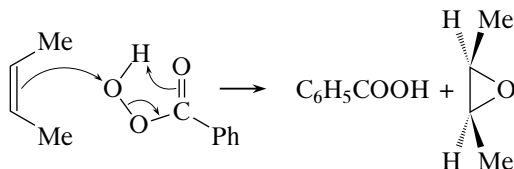
1) Ο μοριακός τύπος C_4H_8 αντιστοιχεί σ' ένα αλειφατικό αλκένιο το οποίο απαντά υπό τις δύο γεωμετρικά ισομερείς Z και E μορφές. Το γεγονός αυτό αποκλείει την απόδοση των δομών βουτ-1-ένιο και ισοβουτένιο στον παραπάνω τύπο. Πρόκειται λοιπόν για το βουτ-2-ένιο.

– Η οξείδωση της A_1 με $KMnO_4$ με *cis*-προσθήκη οδηγεί σε δύο εναντιομερή και όχι στην *μεσο*-μορφή. Επομένως η A_1 είναι υποχρεωτικά το (E)-βουτ-2-ένιο, αντισυμμετρική ένωση, η οποία με *cis*-προσθήκη θα δώσει την οπτικά ενεργό μορφή (adduit):



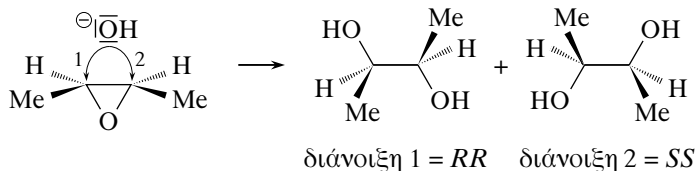
Η οξείδωση στην άλλη πλευρά του διπλού δεσμού οδηγεί στο εναντιομερές RR. Οι δύο αντίποδες σχηματίζονται με την ίδια πιθανότητα και δίνουν ρακεμικό μίγμα.

– Η οξείδωση της A_2 , δηλαδή του (Z)-βουτ-2-ένιου, με το υπερβενζοϊκό οξύ είναι επίσης στερεοειδική (*cis*-εποξείδωση):

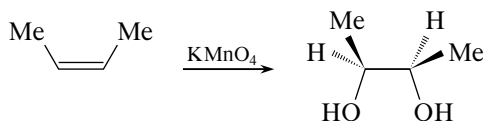


Στην περίπτωση αυτή η προσβολή στη μία ή την άλλη πλευρά θα οδηγήσει στο ίδιο συμμετρικό εποξείδιο. Στη συνέχεια, η στερεοειδική προσβολή σε βασικό περιβάλλον S_N2 , θα είναι μία *trans* διάνοιξη και θα δώσει το ένα ή το άλλο εναντιομερές *threo* RR ή SS

με ίση πιθανότητα, με συνέπεια το σχηματισμό ρακεμικού μίγματος:

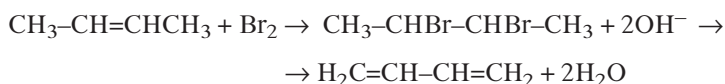


- Η *cis*-υδροξυλίωση της A_2 από το υπερμαγγανικό κάλιο θα δώσει την οπτικά ανενεργό μεσο-μορφή:



2) Από τις δύο απεικονίσεις της (A), είναι δυνατόν να σχηματισθούν οι προτεινόμενες διενικές ή ακετυλενικές ενώσεις.

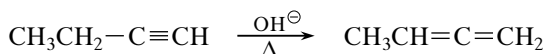
Σχηματισμός του βουτα-1,3-διένιου με προσθήκη-απόσπαση:



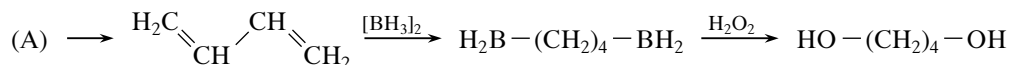
Σχηματισμός του βουτ-2-ίνιου και του βουτ-1-ίνιου:

Ξεκινώντας από $\text{CH}_3\text{--CHBr--CHBr--CH}_3$, με διπλή απόσπαση με τη βοήθεια μιας ισχυρής βάσης όπως το tBuO^- ή NH_2^- , παίρνουμε το υποκατεστημένο αλκύνιο ανεξάρτητα από την στερεοχημεία του διβρωμο-παράγωγου. Με την πάροδο του χρόνου παρατηρούμε τον εκλεκτικό σχηματισμό του ισομερούς βουτ-1-ίνιου σε μεγαλύτερη ποσότητα.

Σχηματισμός του βουτ-1,2-διένιου από βουτ-1-ίνιο (πρωτοτροπία) με επίδραση υδροξείδιο του καλίου σε υψηλή θερμοκρασία:



Το βουτα-1,3-διένιο, που σχηματίζεται από την ένωση (A), μέσω μιας διπλής ενυδάτωσης *αντι-Markownikow*, με ενδιάμεση υδροβορίωση, μετατρέπεται στη *βουταν-1,4-διόλη*:

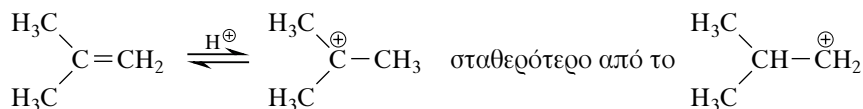


1) Το ισοβυτάνιο ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, βιομηχανικό προϊόν, βρίσκεται υπό τη διμερή του μορφή το διϊσοβουτυλένιο (D.I.B.) ως μίγμα των δύο ισομερών (Α) και (Β) με μοριακό τύπο C_8H_{16} .

- Ποια είναι η φύση των δύο ισομερών ενώσεων, που αναμένονται κανονικά;
- Γιατί πρακτικά σταματά ο πολυμερισμός στο στάδιο του διμερισμού;
- Το D.I.B. περιέχει 80% της ένωσης (Α), αντι-Saytzeff και 20% του περισσότερου υποκατεστημένου παραγώγου (Β), τύπου Saytzeff. Ερμηνεύστε το πειραματικό αυτό δεδομένο.

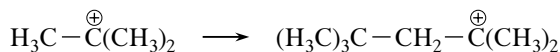
2) Η ένωση (Α), υπό την επίδραση του ακετυλοσουλφοξικού οξέος (μίγμα 2 mol οξικού ανυδρίτη και 1 mol θεικού οξέος 100%) οδηγεί στο σχηματισμό δύο ενώσεων (Γ) και (Δ) με τύπο $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Οι δύο αυτές ενώσεις, δίνεται ότι είναι κετόνες και μετατρέπονται και οι δύο, με υδρογόνωση παρουσία λευκόχρυσου σε ατμοσφαιρική πίεση, στην 4,6,6-τριμεθυλοεπταν-2-όνη. Οι δύο κετόνες (Γ) και (Δ) παρουσιάζουν μία ισχυρή απορρόφηση στο UV σε 244 nm ($\epsilon_{\text{max}} \sim 13000$). Δώστε την φύση των (Γ) και (Δ) καθώς και τον μηχανισμό που οδηγεί από την Α στις (Γ)+(Δ) γνωρίζοντας ότι τη (Γ) σχηματίζεται σε μεγαλύτερη ποσότητα σε σχέση με την (Δ).

1. Σε όξινο περιβάλλον το ισοβουτένιο θα δώσει το τριτοταγές τριπ-βουτυλικό κατιόν:


$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}^+-\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \rightleftharpoons (\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}^+ \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{και \acute{o}\chi\iota} \quad (\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2^+$$
$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{tBu}-\text{C}^+-\text{C}^{\oplus} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{array} & \begin{array}{c} \swarrow 1 \\ \searrow 2 \end{array} & \begin{array}{l} \text{tBu}-\text{CH}=\text{C}(\text{Me})_2 \quad (\text{B}) \\ \text{tBu}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \quad (\text{A}) \end{array}
 \end{array}$$

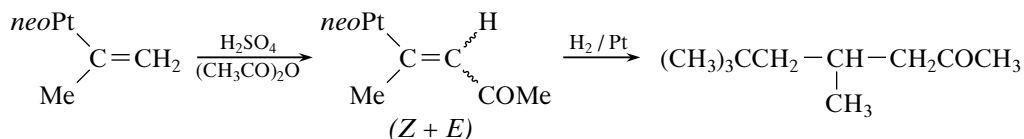
β) Η ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη δεν συνεχίζεται προς το τριμερές προϊόν, επειδή η στε-

ρική (στερεοχημική) παρεμπόδιση γίνεται σημαντική. Όσο αφορά το μονομερές κατιόν, μια ομάδα νεοπεντυλίου αντικαθιστά μία ομάδα μεθυλίου:

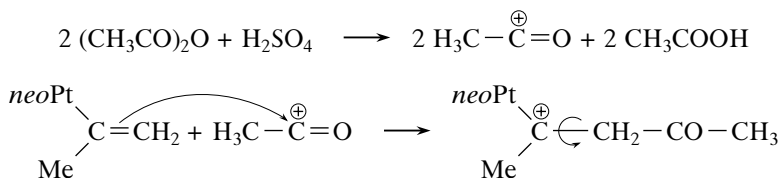


γ) Το λιγότερο υποκατεστημένο αλκένιο (Α), είναι αυτό που σχηματίζεται σε μεγαλύτερη ποσότητα, πιθανώς διότι η σταθεροποίηση που επέρχεται στο (Β) λόγω της λειτουργίας του υπερσυζυγιακού φαινομένου αντισταθμίζεται από τα στερεοχημικά φαινόμενα.

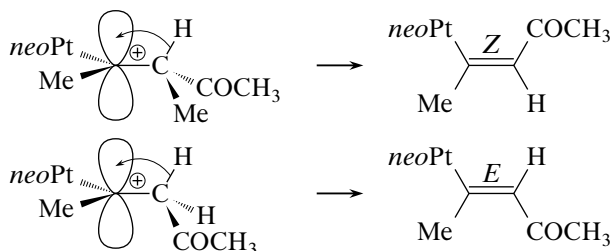
2. Η εξέταση των μοριακών τύπων, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ένα υδρογόνο αντικατέστησε μια ακετυλο-ομάδα. Το αλκένιο (Α) υπόκειται λοιπόν σε μια αντίδραση *ακετυλίωσης* που οδηγεί σε δύο αιθυλενικές κετόνες, οι οποίες είναι συζυγιακές αφού παρουσιάζουν μια πολύ έντονη διέγερση $\pi \rightarrow \pi^*$ σε 244 nm, τιμή συμβατή με τους κανόνες απορρόφησης του Woodward. Ο σχηματισμός της 4,6,6-τριμεθυλοεπτα-2-όνης με καταλυτική υδρογόνωση των (Γ) και (Δ), επιβεβαιώνει ότι τα (Γ) και (Δ) δεν μπορεί παρά να αντιστοιχούν στα δύο στερεοχημικά ισομερή *Z* και *E* της κετόνης $\text{tBuCH}_2(\text{Me})\text{C}=\text{CH}-\text{COMe}$ που μπορεί επίσης να γραφεί $\text{neoPt}(\text{Me})\text{C}=\text{CH}-\text{COMe}$:



Από το μίγμα οξικού ανυδρίτη/θειικού οξέος σχηματίζεται το ακετυλο-καρβοκατιόν που μπορεί στη συνέχεια να δώσει μία ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη στο αλκένιο (Β):

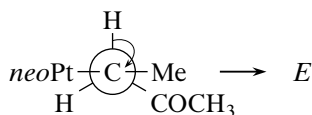
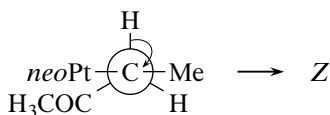


Η τελική αποπρωτονίωση γίνεται προς όφελος της α,β-αιθυλενικής κετόνης, σταθεροποιημένης λόγω της λειτουργίας του συζυγιακού φαινομένου και όχι του β,γ-αιθυλενικού ισομερούς. Η περιστροφή της ομάδας ακετονυλίου επιτρέπει την απόσπαση του υδρογόνου από δύο διαφορετικές θέσεις οδηγώντας αντίστοιχα στις απεικονίσεις *Z* και *E*:



Από τους τύπους προβολής κατά Newman φαίνεται ότι η ένωση *Z* σχηματίζεται από

μία μεταβατική κατάσταση που στερεοχημικά είναι πιο δυσχερής:



Η σε μικρότερο ποσοστό σχηματιζόμενη ένωση (Δ) αντιστοιχεί επομένως στο Z-ισομερές.

12.4

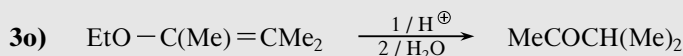
Διευκρινίστε τους μηχανισμούς των παρακάτω αντιδράσεων των αιθυλενικών παραγώγων:



Πώς είναι δυνατόν να επιτευχθεί η αντίδραση;



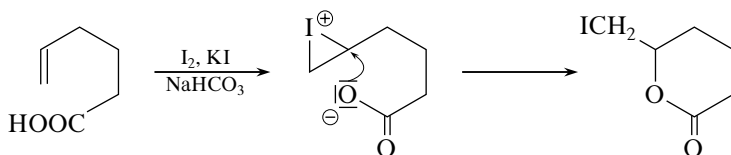
Η κυκλοποίηση γίνεται με τη διαδοχική χρήση δύο αντιδραστήριων: αρχικά δράση του $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ σε THF και στη συνέχεια αναγωγή με NaBH_4 σε αλκαλικό περιβάλλον.



Λύση

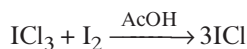
1) Το I_2 με ασθενή πολικότητα θα δώσει μια ηλεκτρονιόφιλη αργή προσθήκη στο διπλό δεσμό. Το καρβοξυλικό οξύ, ισχυρότερο από το NaHCO_3 , θα διασταθεί προς το καρβοξυανión που δρα ως εσωτερικό πυρηνόφιλο στην αντίδραση κυκλοποίησης.

Αυτή η ενδομοριακή εστεροποίηση ευνοείται σε σχέση με μία διαμοριακή εστεροποίηση:



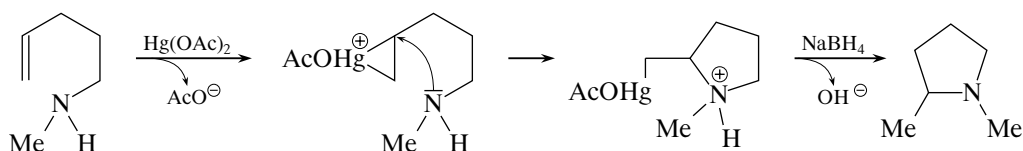
Η προσβολή του καρβοξυλανιόντος γίνεται στον άνθρακα πιο υποκατεστημένο, δηλαδή τον πιο ηλεκτρονιόφιλο. (Markownikow προσθήκη). Για να επιταχύνουμε την αντίδραση είναι αναγκαίο να χρησιμοποιήσουμε το ICl , μόριο πολωμένο, που μπορεί να δώσει I^+ πιο

εύκολα από το I_2 . Το ICl σχηματίζεται από το αντιδραστήριο του *Wittig*:



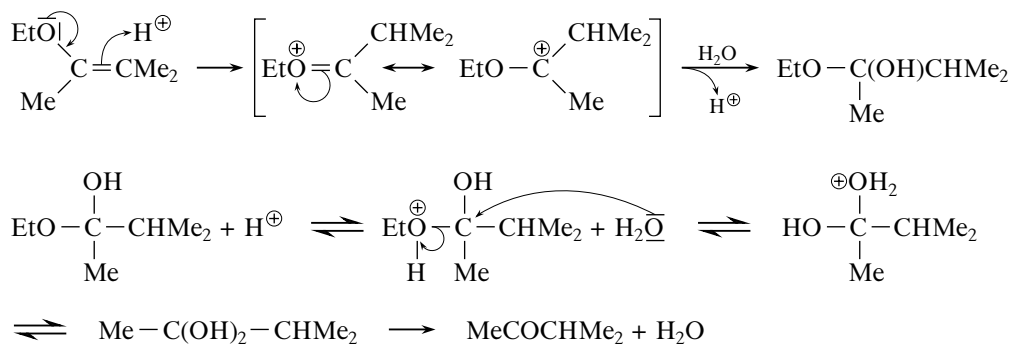
2) Το $Hg(OAc)_2$ θα δώσει εξίσου μία ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη όπου το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο θα είναι το $AcOHg^+$. Η διεργασία κυκλοποίησης γίνεται σε τρεις διαδοχικές φάσεις:

- προσθήκη του ηλεκτρονιόφилου και σχηματισμός του ενδιάμεσου οργανοϋδραργυλικού κατιόντος,
- ενδομοριακή προσβολή της αμινο-ομάδος στον περισσότερο υποκατεστημένο άνθρακα,
- τελική αποϋδραγύρωση με αναγωγή με $NaBH_4$ σε βασικό περιβάλλον:



Το σύνολο της αντίδρασης είναι μία ενδομοριακή *αμινοϋδραγύρωση-αποϋδραγύρωση*.

3) Η αρχική προσθήκη H^+ είναι στερεοειδική (η αιθοξυ-ομάδα δρα ως συζυγιακός δότης ηλεκτρονίων) και οδηγεί σ' ένα ενδιάμεσο ηλεκτρονιόφιλο που σε υδατικό περιβάλλον δίνει την ημισακετάλη. Η τελευταία στο περιβάλλον της αντίδρασης μετατρέπεται στη σταθερή κετόνη.



Με το παραπάνω σχήμα γίνεται εμφανής ο εύκολος μετασχηματισμός των αιθέρων των ενολών σε κετόνες και αντίστροφα.

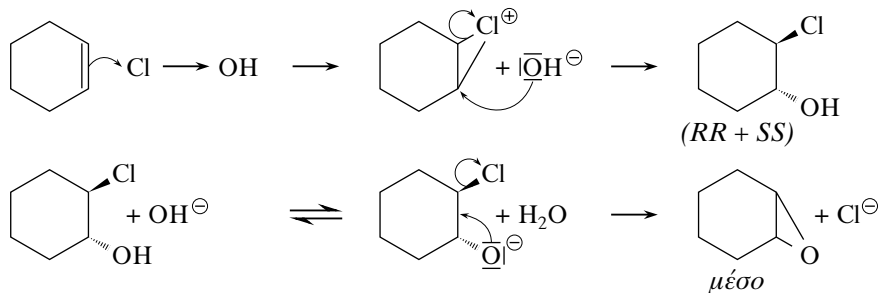
12.5

Να εξηγήσετε τα παρακάτω πειραματικά αποτελέσματα:

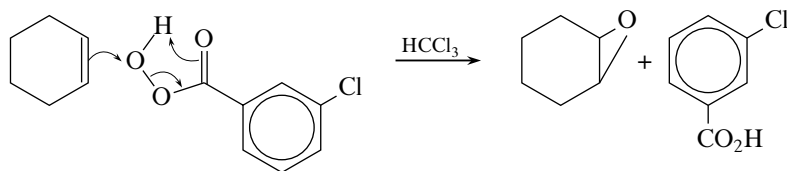
- 1) Το εποξυκυκλοεξάνιο παράγεται σε δύο στάδια από το κυκλοεξένιο: δράση του υποχλωριούχου οξέος και στη συνέχεια επεξεργασία του παραγόμενου προϊόντος με υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου.
- 2) Το εποξυκυκλοεξάνιο παράγεται με άμεση επίδραση σε κυκλοεξένιο του 3-χλωρού-περβενζοϊκού οξέος που είναι ένα σταθερό κρυσταλλικό υπεροξείδιο.
- 3) Η οξείδωση του κυκλοεξένιου σ' ένα στάδιο δίνει την (cis)-κυκλοεξαν-1,2-διόλη (επίδραση διαλύματος KMnO_4 στους $5-10^\circ\text{C}$) και σε δύο στάδια στην (trans)-κυκλοεξαν-1,2-διόλη (εποξείδωση με υπεροξείδιο και στη συνέχεια του εποξειδίου σε όξινο ή βασικό μέσο).
- 4) Το κυκλοεξένιο KMnO_4 , με επίδραση πυκνού και θερμού KMnO_4 δίνει το εξανθικό οξύ ενώ επεξεργασμένο πρώτα με O_3 σε CH_2Cl_2 στους -78°C και στη συνέχεια με σκόνη ψευδαργύρου σε υδατικό διάλυμα οξικού οξέος μετασχηματίζεται στη βουτανодиόλη.
- 5) Το κυκλοεξάνιο με επίδραση O_3 σε CH_2Cl_2 στους 0°C και στη συνέχεια με NaBH_4 οδηγεί με μία απόδοση 63% σε εξαν-1,6-διόλη.

Αύση

1) Το εποξείδιο του κυκλοεξένιου σχηματίζεται στερεοειδικά σε δύο στάδια. Αρχικά η ηλεκτρονιόφιλη trans προσθήκη του HOCl οδηγεί σε μία επιχλωροϋδρόνη, και ακολουθεί μία εσωτερική $\text{S}_\text{N}2$:

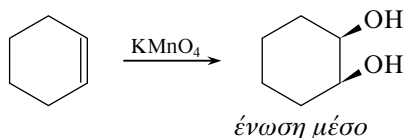


2) Το 3-χλωρούπερβενζοϊκό οξύ, ένα ιδιαίτερα σταθερό κρυσταλλικό υπεροξείδιο χρησιμοποιείται για το σχηματισμό του εποξειδικού παραγώγου:

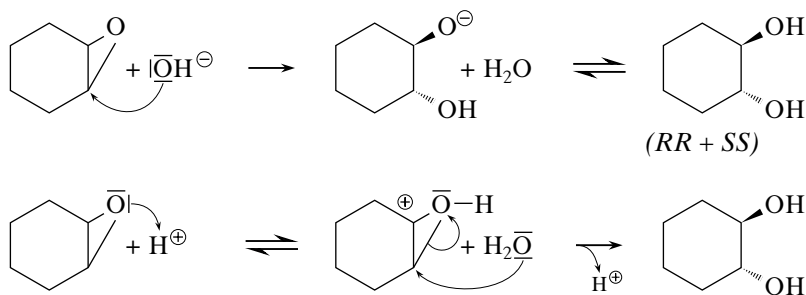


3) Η άμεση οξείδωση του κυκλοεξένιου με αραιό υπερμαγγανικό είναι μια cis-υδροξυλίωση λόγω της cis προσβολής του οξειδωτικού παράγοντα, μέσω ενός ενδιάμεσου κυκλι-

κού προϊόντος (βλέπε 12.2):

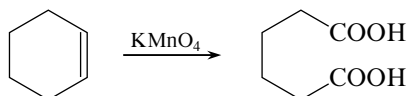


Το εποξειδίο που σχηματίζεται ενδιάμεσα, οδηγεί τόσο σε βασικό όσο και σε όξινο περιβάλλον στην *trans*-α-διόλη, (S_N2 στερεοειδική διάνοιξη):



Στην περίπτωση αυτή, η διάνοιξη του οξωνίου δεν είναι πάντα στερεοειδική διότι μπορεί να γίνει πριν την προσβολή του νερού. Η αλκυλική υποκατάσταση, που σταθεροποιεί το καρβοκατίον και παρεμποδίζει την πυρηνόφιλη προσβολή, θα προσανατολίσει μερικώς προς μία μη στερεοειδική διάνοιξη S_N1 .

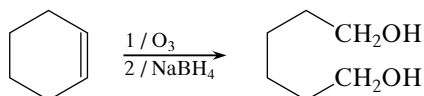
4) Η απότομη οξείδωση εν θερμώ του κυκλοεξένιου έχει ως αποτέλεσμα τη διάνοιξη του δακτύλιου:



Η οζονόλυση σε αναγωγικές συνθήκες (σκόνη ψευδάργυρου) επιτρέπει τη διάνοιξη του ασταθούς οξονιδίου με υδρόλυση εμποδίζοντας την οξείδωση σε οξύ:



5) Αν η οζονόλυση του κυκλοεξένιου γίνει σε συνθήκες ακόμη πιο αναγωγικές (χρήση του NaBH_4), σχηματίζεται διόλη και όχι διάλη:



12.6*

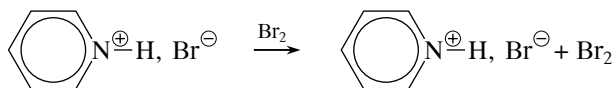
Εξημενύστε τα παρακάτω πειραματικά αποτελέσματα:

- 1) Το (E)-στιλβένιο $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$ με τριβρωμιούχο πυριδώνιο δίνει τη μεσο-μορφή του προϊόντος προσθήκης.
- 2) Το εξ-1-ένιο δίνει, με regio-ειδική ενυδάτωση την εξαν-2-ολη σε ένα στάδιο (αραιωμένο H_2SO_4) ή σε δύο στάδια (αργή προσθήκη H_2SO_4 85% και στη συνέχεια υδρόλυση με επαναρροή του παραγόμενου προϊόντος).
- 3) Το μηλεϊνικό οξύ ή (Z)-βουτ-2-εν-διικό οξύ, διαλυτό στο νερό μετατρέπεται με ακτινοβολία UV, παρουσία μικρής ποσότητας βρωμίου, σε φουμαρικό οξύ ή (E)-βουτ-2-ενοδικό οξύ, ελάχιστα διαλυτό στο νερό.
- 4) Η φουμαράση καταλύει την ενυδάτωση του φουμαρικού νατρίου που οδηγεί στο L-μηλικό νάτριο (ασύμμετρη ενυδάτωση που συμμετέχει στον κύκλο του Krebs). Υπενθυμίζεται ότι το μηλικό οξύ είναι το 2-υδροξυβουτανοδικό οξύ.

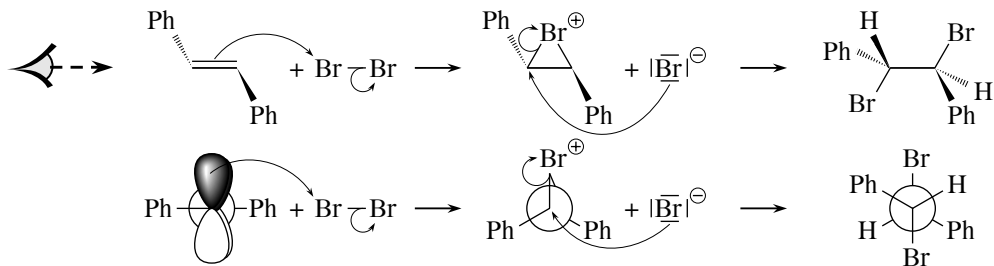
* [M. BLANCHARD-DESCE, B. FOSSET, F. GUYOT, L. JULLIEN, S. PALACIN, *Chimie organique expérimentale*, Hermann, Paris, (1987)]

Αύση

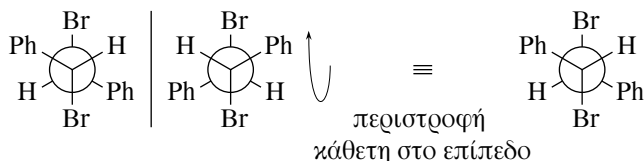
1) Το άλας με Br_3^- του πυριδωνίου είναι ένα μη πτητικό στερεό, πολύ εύχρηστο, που πα-
ρουσία ενός αλκενίου, διασπάται για να ελευθερώσει ένα μόριο βρωμίου:



Το βρώμιο αντιδρά στη συνέχεια με το (E)-στιλβένιο με *trans*-προσθήκη:

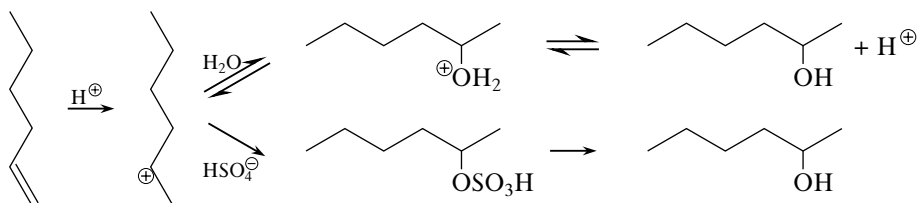


Η παραγόμενη ένωση φέρει δύο ομοιοειδή ασύμμετρα άτομα άνθρακα και είναι η μεσο-
μορφή, οπτικά ανενεργός λόγω της ύπαρξης επιπέδου συμμετρίας:



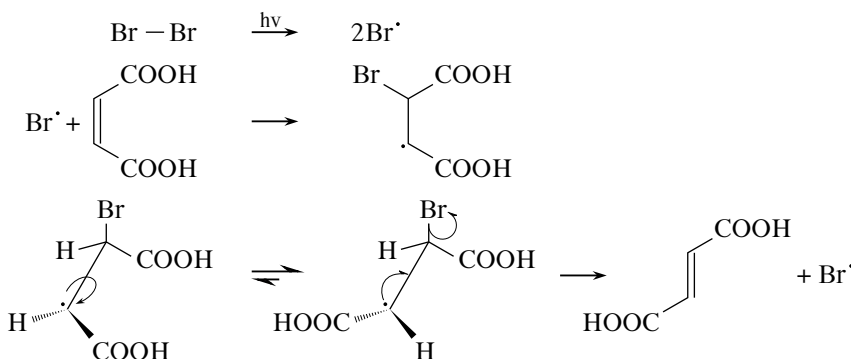
2) Το θειικό οξύ θα δώσει τα απαραίτητα πρωτόνια για τον σχηματισμό, σε πρώτη φά-

ση, του σταθερότερου δευτεροταγούς καρβοκατιόντος. Εάν το οξύ είναι αραιό, τότε το νερό θα επιτρέψει στη συνέχεια την άμεση εξέλιξη προς την εξαν-2-όλη. Με πυκνό οξύ θα σχηματιστεί ο όξινος θειικός εστέρας που στη συνέχεια υδρολύεται με προσθήκη νερού και θέρμανση:



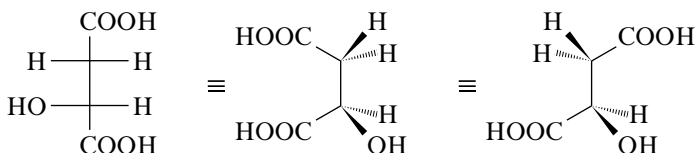
Η προσθήκη είναι μία regio-ειδική προσθήκη *Markownikow* εξαιτίας της μεγαλύτερης σταθερότητας του δευτεροταγούς καρβοκατιόντος.

3) Η ακτινοβολία UV θα επιτρέψει την ομολυτική διάσπαση του Br_2 που προστίθεται σε υδατικό περιβάλλον στο μηλεϊνικό οξύ. Οι ρίζες Br^\cdot προστίθενται στον αιθυλενικό δεσμό και η σχηματιζόμενη ρίζα έχει μια διάρκεια ζωής αρκετή για να επιτρέψει την ισορροπία που οδηγεί κυρίως στο στερεοχημικά λιγότερο παρεμποδισμένο διαμορφωμένο:

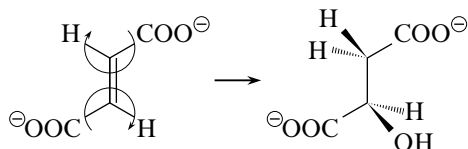


Η ανθρακική ρίζα, θα χάσει μια ρίζα Br^\cdot από τη σύγκρουση με μία άλλη ρίζα ή με το οξύ και θα οδηγήσει στο φουμαρικό οξύ. Το τελευταίο, ελάχιστα καταβυθίζεται στο νερό, κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του, γεγονός που μετατοπίζει την προηγούμενη ισορροπία προς τα δεξιά.

4) Το L-μηλικό οξύ έχει την παρακάτω διαμόρφωση:



Συμπεραίνουμε επομένως ότι η ενυδάτωση του φουμαρικού διανιόντος θα γίνει στη μία πλευρά (συν-προσθήκη):



Η φουμαράση καταλύει δηλαδή μια αντίδραση όπου η προσβολή τόσο του υδρογόνου όσο και του υδροξυλίου γίνεται στην *προ-χειρόμορφη πλευρά re*.

12.7

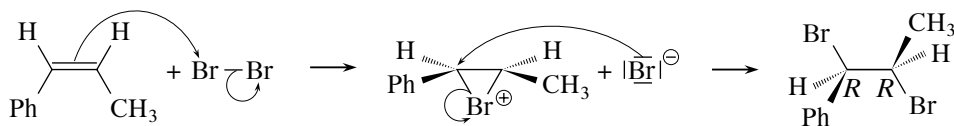
Η κλασική έκφραση των κανόνων της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης στα αλκένια αναφέρεται τόσο στην regio-εκλεκτικότητα (προσθήκη *Markownikow*) όσο και στην στερεο-ειδικότητα (*trans*-προσθήκη). Οι κανόνες αυτοί δεν ισχύουν σε πολυάριθμες περιπτώσεις όπου οι υποκαταστάτες του αιθυλενικού συστήματος δεν είναι μόνο αλκύλια. Επαληθεύστε στα παρακάτω παραδείγματα εάν υπάρχουν τέτοιες περιπτώσεις και δικαιολογείστε την εκλεκτικότητα των αιθυλενικών συστημάτων.

- 1) Η βρωμίωση του (Z)-1-φαινυλοπροπ-1-ενίου, παρουσία οξικού οξέος, δίνει μίγμα δυο προϊόντων απεικόνισης $1R^*2R^*$ και $1R^*2S^*$ σε αναλογία 72/28 αντίστοιχα. Επιπλέον, η χλωρίωση του παραπάνω αλκενίου στις ίδιες συνθήκες, οδηγεί επίσης σ' ένα μίγμα δυο προϊόντων απεικόνισης $1R^*2R^*$ και $1R^*2S^*$ όπου στην περίπτωση αυτή η $1R^*2S^*$ είναι η κύρια.
- 2) Στις παρακάτω αντιδράσεις ενυδάτωσης των αλκενίων με πυκνό διάλυμα H_2SO_4 (66% κ.ό.), οι αναμενόμενες αλκοόλες δεν είναι τα κύρια προϊόντα. Ποια είναι τα παραγόμενα προϊόντα; Εξηγήστε την απάντησή σας;
 - α) $\text{CH}_3\text{OH} + (\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CH}_2 \longrightarrow (\text{A}) (\text{κύρια}) + (\text{B})$
 - β) $\text{CH}_3\text{COOH} + (\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CH}_2 \longrightarrow (\Gamma) (\text{κύρια}) + (\text{B})$
 - γ) $(\text{Me})_3\text{N}^{\oplus}\text{CH}_3, \text{I}^{\ominus} + \text{Me}-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5 \longrightarrow (\Delta) (\text{κύρια}) + (\text{E})$
- 3) Στις παρακάτω αντιδράσεις δώστε τη φύση του παραγόμενου κύριου προϊόντος και εξηγήστε γιατί κυριαρχεί το αντι-Markownikow προϊόν:
 - α) $\text{HBr} + \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow$
 - β) $\text{HBr} + \text{F}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow$
 - γ) $\text{HBr} + \text{Br}-\text{CH}=\text{C}(\text{Me})_2 \longrightarrow$
- 4) Στις παρακάτω αντιδράσεις των αλκενίων εξηγήστε το μοναδικό σχηματισμό των παραγόμενων ενώσεων:
 - α) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{Cl}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
 - β) $\text{Me}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}(\text{Me})_2 + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{MeCHCl}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}(\text{Me})_2, \text{Cl}^{\ominus}$
 - γ) $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2 + \text{HBr} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}(\text{Me})-\text{CH}_2\text{Br}$
- 5) Δικαιολογείστε την πορεία της παρακάτω αντίδρασης, στην οποία το HBr (σε διάλυμα $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), βρίσκεται σε μικρότερη στοιχειομετρική αναλογία:

$$t\text{BuCH}=\text{CH}_2 + \text{HBr}/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow t\text{BuCHBrCH}_3 + i\text{PrC}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCH}_3.$$

Δύση

1. Η κλασική *trans*-προσθήκη του βρωμίου στο (Z)-1-φαινυλοπροπ-1-ένιο δίνει ως αναμενόμενο προϊόν το 1R*2R*:



Το εναντιομερές βρωμοκατιόν οδηγεί στην ένωση SS.

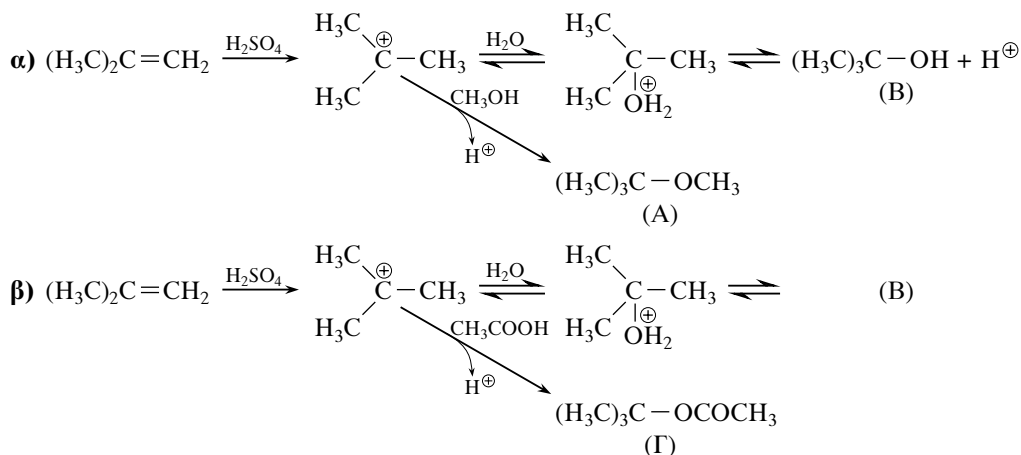
Αν αντίθετα η προσβολή του Br^- γίνει μετά από το σχηματισμό του σταθεροποιημένου βενζυλικού κατιόντος (2R ή 2S), τα προϊόντα προσθήκης 1R2R, 1R2S, 1S2R και 1S2S θα δώσουν δύο ρακεμικές ενώσεις 1R*2R* και 1R*2S* σε ίση αναλογία. Η αναλογία του ρακεμικού 1R*2S* (28%) αντιστοιχεί στο ήμισυ του πραγματικού ποσοστού της λειτουργίας του μηχανισμού με το βενζυλικό κατιόν, μετά το σχηματισμό του π-συμπλόκου.

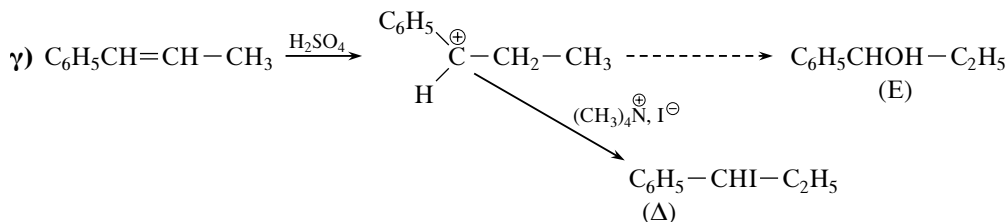
Στην περίπτωση της προσθήκης Br_2 , μπορούμε να θεωρήσουμε την παρακάτω κατανομή των δυνατών μηχανισμών: 44% μηχανισμός με ενδιάμεσο το βρωμοκατιόν και 56% μηχανισμός με καρβοκατιόν.

Στην περίπτωση προσθήκης Cl_2 , η απεικόνιση 1R*2S* είναι η κύρια, γεγονός που συνεπάγεται ότι το ποσοστό σχηματισμού του χλωροκατιόντος που οδηγεί σε 1R*2R* είναι πάρα πολύ μικρό.

Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να εξηγηθούν λαμβάνοντας υπόψη τον διαφορετικό πυρηνόφιλο χαρακτήρα των Cl^- και Br^- : Το αλογονανιόν Cl^- , λιγότερο πυρηνόφιλο από το Br^- , αφήνει περισσότερο χρόνο στο χλωροκατιόν να εξελιχθεί προς το βενζυλικό καρβοκατιόν, ισχυρά σταθεροποιημένο λόγω συντονισμού.

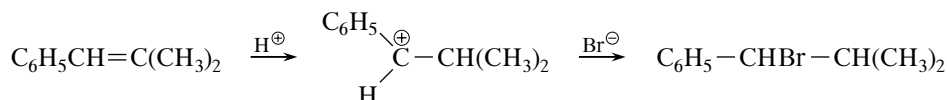
2. Το καρβοκατιόν που σχηματίζεται σε θεϊκό περιβάλλον είναι είτε $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+(\text{CH}_3)$ στις περιπτώσεις α) και β) είτε $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ στην περίπτωση γ). Τα άλλα καρβοκατιόντα, πρωτοταγή (iPr-CH_2^+) ή μη βενζυλικά ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}^+\text{-CH}_3$) απαντούν σε πολύ μικρότερες αναλογίες. Στη συνέχεια, υπάρχει συναγωνισμός μεταξύ των υπαρχόντων πυρηνοφίλων:



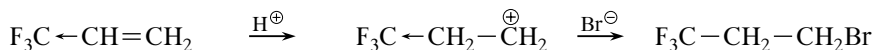


Το Δ παράγεται σε μεγαλύτερη ποσότητα διότι το I^- είναι ισχυρότερο πυρηνόφιλο από το H_2O .

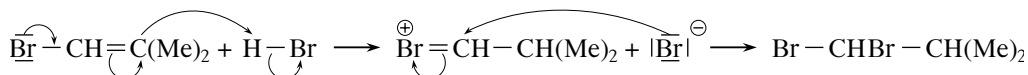
3. α) Το δευτεροταγές καρβοκατιόν είναι αυτό που παράγεται και όχι το τριτοταγές διότι πρόκειται για ένα βενζυλικό κατιόν σταθεροποιημένο λόγω συντονισμού:



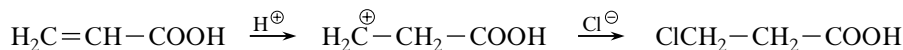
β) Το πρωτοταγές καρβοκατιόν σχηματίζεται κατά προτίμηση σε σχέση με το δευτεροταγές διότι το πρώτο είναι λιγότερο αποσταθεροποιημένο εξαιτίας της επαγωγικής ($-I$) δράσης του CF_3 :



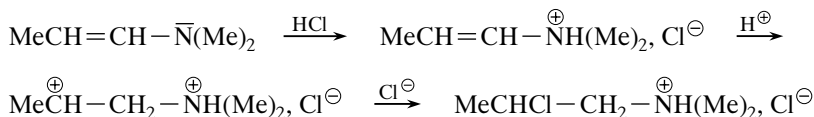
γ) Στο βινυλοβρωμίδιο, το Br , με τη συζυγιακή δράση του ($+R$), προκαλεί τη μερική αρνητική φόρτιση του τελικού άνθρακα της αλυσίδας δηλαδή την πρόσληψη του H :



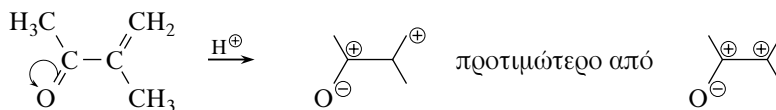
4. α) Το α -αιθυλενικό οξύ θα δώσει προϊόν αντι-Markownikow εξαιτίας της ελκτικής δράσης του καρβοξυλίου ($-I$, $-R$) όπως και στο προηγούμενο παράδειγμα 3β:



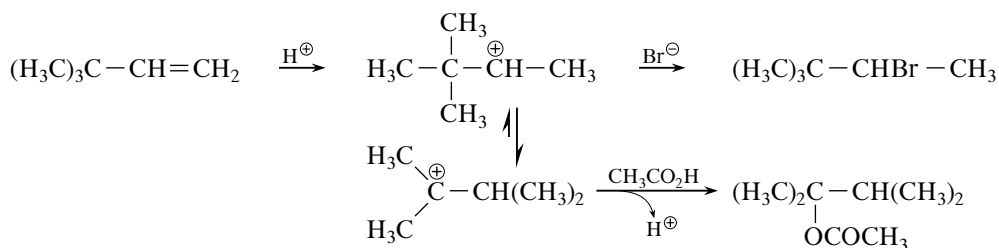
β) Στην περίπτωση αυτή, το άτομο του N θα πρωτονιωθεί πρώτο προς σχηματισμό του αμμωνιακού άλατος με έντονη $-I$ δράση, με αποτέλεσμα την πρωτονίωση στη συνέχεια του α -C και την εμφάνιση κλασματικού θετικού φορτίου στο β άτομο C.



γ) Η ισχυρή ελκτική δράση του καρβονυλίου αποσταθεροποιεί το τριτοταγές καρβοκατιόν. Ο σχηματισμός του πρωτοταγούς C^+ δικαιολογεί το παραγόμενο προϊόν.



5. Μία από τις παραγόμενες ενώσεις είναι το προϊόν μετάθεσης τύπου Wagner-Meerwein. Μπορούμε λοιπόν να υποθέσουμε ότι το σχηματιζόμενο καρβοκατιόν, προσβαλλόμενο από το ισχυρό πυρηνόφιλο Br^- δεν έχει τον χρόνο για αλλαγή δομής. Στην περίπτωση του $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ τελικά δρα το τριτοταγές καρβωνιόν:

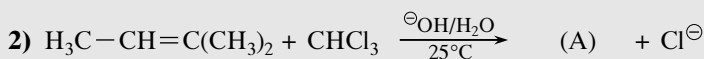


12.8

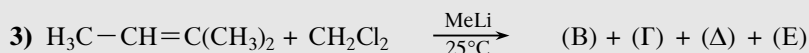
Το 2-μεθυλ-βουτ-2-ένιο μπορεί να υποστεί αντιδράσεις [2+1] κυκλοπροσθήκης σε διάφορες συνθήκες που διευκρινίζονται πιο κάτω. Δείξτε σε κάθε περίπτωση τη φύση του ή των σχηματιζόμενων προϊόντων καθώς και του αντιδραστικού μηχανισμού που λαμβάνει χώρα:



Το χλωροφόρμιο προστίθεται αργά στο μίγμα αλκένιο- tBuO^- .



Όλα τα αντιδραστήρια προστίθενται ταυτόχρονα. Ως βάση δρα το καυστικό νάτριο, σε υδατικό περιβάλλον (50% κ.β.), ενώ το τριτ-αιθυλβενζυλαμμώνιο χρησιμοποιείται σε καταλυτική ποσότητα. Ποιο είναι το ενδιαφέρον της δεύτερης αυτής σύνθεσης;



Το διχλωρομεθάνιο βρίσκεται σε περίσσεια και είναι συγχρόνως διαλύτης και αντιδραστήριο. Το μεθανολίθιο, που σχηματίζεται με επίδραση του MeBr με Li , προστίθεται αργά στο μίγμα αλκένιου- CH_2Cl_2 .

Η μελέτη του GPC (αέρια χρωματογραφία) των προϊόντων δείχνει ότι αυτά κατανέμονται σε δύο ζεύγη (B)+(Γ) και (Δ)+(Ε) με πολύ διαφορετικούς χρόνους συ-

γκράτησης και σε αναλογία 75 και 25% αντίστοιχα. Τα Β και Γ αντιστοιχούν στον τύπο $C_6H_{11}Cl$, ενώ τα (Δ) και (Ε) στον τύπο $C_6H_{11}Br$.

Μετά από χρωματογραφικό διαχωρισμό τα (Β) και (Γ) παρουσιάζουν αντίστοιχα μια διπλή κορυφή d_1 με κέντρο τα 2,80 ppm και με σταθερά σύζευξης $J=8$ Hz και μια διπλή d_2 επικεντρωμένη στα 2,40 ppm και με $J=3,2$ Hz. Οι αντίστοιχες εντάσεις των d_1 και d_2 έχουν λόγο 2/1.

Κατά παρόμοιο τρόπο, τα (Δ) και (Ε) μετά το διαχωρισμό τους παρουσιάζουν παραπλήσια φάσματα: μια διπλή κορυφή d_3 για το (Δ) σε 2,86 ppm ($J=7,3$ Hz) και μια διπλή κορυφή d_4 για το (Ε) σε 2,7 ppm ($J=3,8$ Hz). Οι αντίστοιχες εντάσεις των d_3 και d_4 έχουν λόγο 4/1.

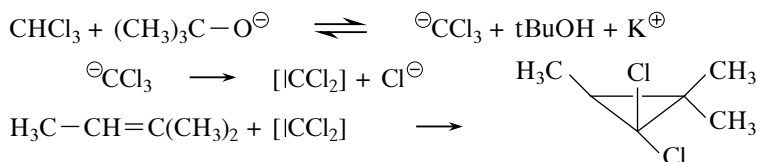
Να ταυτοποιηθούν τα (Β), (Γ), (Δ) και (Ε) και να υπολογισθεί η αναλογία του καθενός στο μίγμα. Δικαιολογήστε το σχηματισμό των διαφόρων προϊόντων γνωρίζοντας ότι ενδιάμεσα του τύπου $[LiCHCl_2]$ και $[LiCHClBr]$ μπορούν να δώσουν προϊόντα κυκλοπροσθήκης.

Λύση

1) Το $tBuO^-$ είναι μια ισχυρή βάση που επιτρέπει την πραγματοποίηση της α-απόσπασης του χλωροφορμίου. Το ασταθές ενδιάμεσο, το διχλωροκαρβένιο $[:CCl_2]$ που σχηματίζεται *in situ*, είναι ηλεκτρονιόφιλο με διαθέσιμο ζεύγος ηλεκτρονίων και σχηματίζεται μόνο σε αυστηρά άνυδρο περιβάλλον.

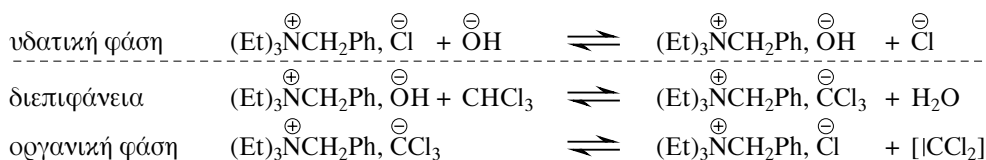
Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του, το μη απομονώσιμο αυτό ηλεκτρονιόφιλο, θα αντιδράσει με το αλκένιο και θα δώσει το προϊόν (Α).

Το προϊόν της διχλωροκυκλοπροπανοποίησης (Α) (χηλοτροπική αντίδραση) είναι το 1,1-διχλωρο-2,2,3-τριμεθυλοκυκλοπροπάνιο:

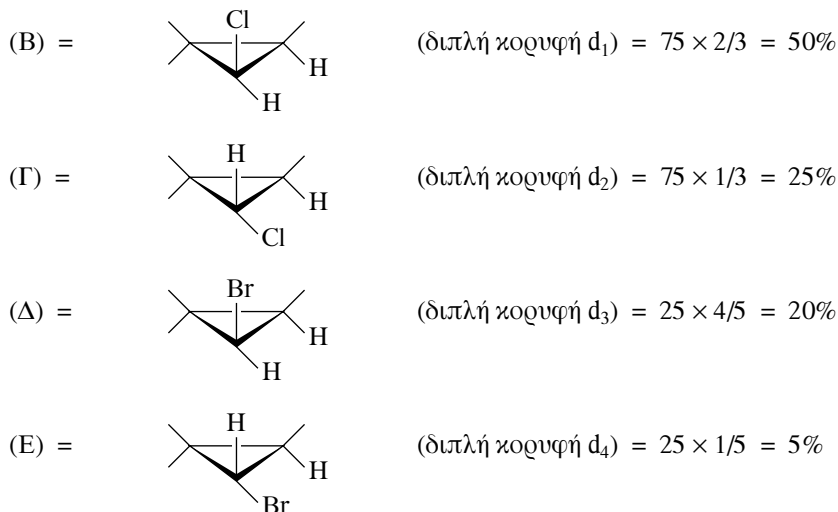


2) Στην περίπτωση αυτή όπου το περιβάλλον είναι υδατικό, ο τρόπος σχηματισμού του $[:CCl_2]$ είναι πολύ διαφορετικός:

- το αμμωνιακό άλας μετατρέπεται σε υδροξείδιο,
- το υδροξείδιο αυτό, ως ισχυρή βάση, είναι διαλυτό στην οργανική φάση και επιτρέπει το σχηματισμό του διχλωροκαρβενίου και τον επανασχηματισμό του χλωριούχου αμμωνίου,
- σχηματιζόμενο σε μικρή ποσότητα (το άλας του αμμωνίου βρίσκεται σε καταλυτική ποσότητα) και κατά συνεχή τρόπο, το καρβένιο βρίσκεται πάντα παρουσία μιας μεγάλης περίσσειας αλκενίου και αντιδρά εύκολα, απουσία νερού.



διπλή κορυφή με σταθερά σύζευξης 3J . Λαμβάνοντας υπόψη ότι στα κυκλοπροπανικά παράγωγα $^3J_{cis} > ^3J_{trans}$, αποδίδουμε τις παρακάτω δομές στα σχηματιζόμενα προϊόντα:

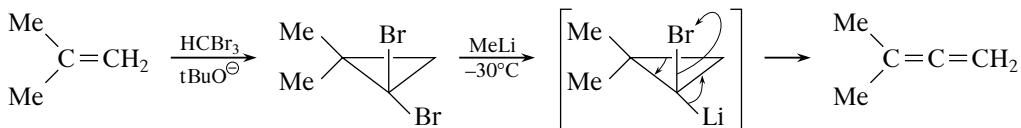


12.9

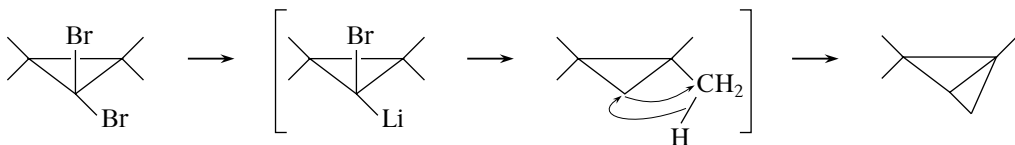
- 1) Δείξτε την πορεία παραγωγής του 2-μεθυλοβουτα-1,2-διένιου από ισοβουτένιο, σε δύο στάδια. Η ίδια μέθοδος ξεκινώντας από το 2,3-διμεθυλοβουτ-2-ένιο οδηγεί στο 1,2,2-τριμεθυλοδικυκλοβουτάνιο. Εξηγήστε το λόγο.
- 2) Το ίδιο αλλενικό παράγωγο παράγεται από υποκατεστημένα προπιονικά αλογονίδια ή αλλενικά ισομερή με επίδραση αιθανολικού διαλύματος ψευδαργύρου-χαλκού. Ταυτοποιήστε τα χρησιμοποιούμενα αλογονίδια.
- 3) Με αναγωγικό το LiAlH_4 , παράγεται το 2,3-διμεθυλοβουτ-2-ένιο ξεκινώντας από βρωμίδιο προπιονικού παραγώγου, και το 3-μεθυλοβουτ-1-ένιο ξεκινώντας από το 1-βρωμο-3-μεθυλοβουτα-1,2-διένιο. Δικαιολογήστε και συγκρίνετε με το προηγούμενο αποτέλεσμα.
- 4) Η ένωση $\text{Me}_2\text{CClC}\equiv\text{C}-\text{Et}$ με επίδραση αιθυλομαγνησιοβρωμιδίου σε εξαμεθυλοφωσφορικό τριαμίδιο (HMPT) δίνει ένα τετραϋποκατεστημένο αλλένιο. Η ίδια ένωση σε περιβάλλον τετραϋδροφουρανίου δίνει, εκτός από τον αλλενικό υδρογονάνθρακα, ένα ακετυλενικό ισομερές σε τριπλάσια ποσότητα. Δώστε τις αντιδράσεις που οδηγούν στους παραπάνω υδρογονάνθρακες.

Λύση

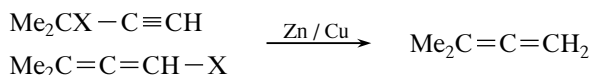
1) Με προσθήκη διβρωμοκαρβενίου στο ισοβουτένιο σχηματίζεται η αντίστοιχη gem-διβρωμοκυκλοπροπανική ένωση. Με επίδραση μεθανολιθίου σε χαμηλή θερμοκρασία, η ένωση αυτή μετατρέπεται στον αλλενικό υδρογονάνθρακα με ενδιάμεσο το καρβενόidio:



Η παραπάνω γενική πορεία μετασχηματισμού των αιθυλενικών ενώσεων στα αλλενικά παράγωγα δεν εφαρμόζεται στο 2,3-διμεθυλοβουτ-2-ένιο ή στο τετραμεθυλαιθυλένιο. Ο σχηματισμός του δικυκλοβουτανικού προϊόντος μπορεί να εξηγηθεί με την περικυκλική αντίδραση:



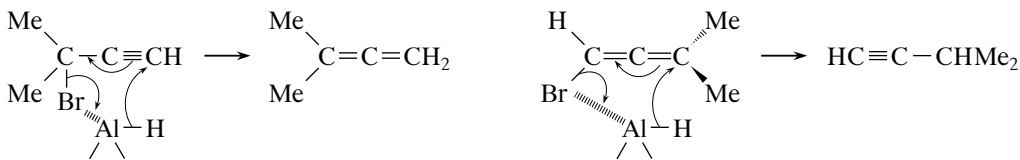
2) Ο δεσμός C–X ανάγεται από το ζεύγος Zn/Cu με μετάθεση στην περίπτωση της ακετυλενικής ένωσης:



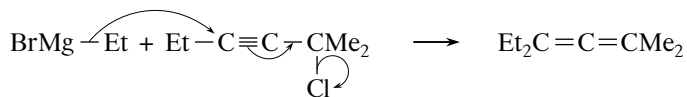
3) Η αναγωγή του C–X από LiAlH_4 γίνεται με μετάθεση:

- από το προπιονικό βρωμίδιο, προπαργυλικού τύπου *μετάθεση*
- από το αλλενικό βρωμίδιο, *retro-προπαργυλική μετάθεση*.

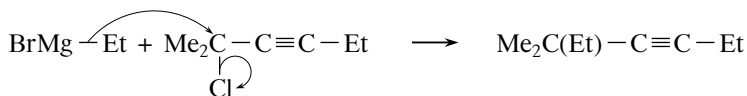
Στις δύο περιπτώσεις, η μετάθεση είναι τύπου $\text{S}_\text{N}2'$ μετά από αλληλεπίδραση αλογόνου-αργιλίου:



4) Σε HMPT η οργανομαγνησιακή ένωση δίνει μία αντίδραση $\text{S}_\text{N}2'$:

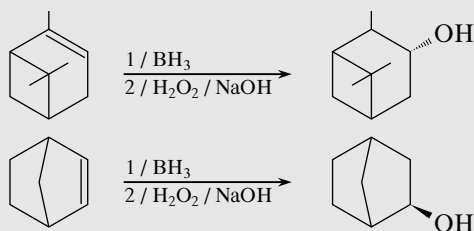


Σε περιβάλλον THF, η αντίδραση $\text{S}_\text{N}2'$ γίνεται δευτερεύουσα ενώ κύρια είναι η προσβολή του άνθρακα που φέρει το αλογόνο, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό της ακετυλενικής ένωσης:



12.10*

- 1) Δώστε την αντίδραση σχηματισμού του 9-BBN (9-βοραδικυκλο[3.3.1]εννεάνιο) από το κυκλοοκτα-1,5-διένιο. Ποιο είναι ενδιαφέρον της ένωσης 9-BBN;
- 2) Δώστε τη μέθοδο παραγωγής της 3-μεθυλοβουταν-2-όλης από το 2-μεθυλοβουτ-2-ένιο και BH_3 , σε δύο στάδια, κατά τρόπο απόλυτα regio-ειδικό. Δικαιολογήστε την regio-ειδικότητα.
- 3) Η μέθοδος αυτή εφαρμοσμένη στο εξ-1-ένιο και στο αλλυλοχλωρίδιο οδηγεί σε κά-θεμια περίπτωση σε μία πρωτοταγή κυρίως αλκοόλη αλλά επιπλέον σε 6% δευτεροταγούς αλκοόλης στην περίπτωση του εξ-1-ένιου και 40% στην περίπτωση του αλλυλοχλωριδίου. Οι ποσότητες αυτές μεταβάλλονται από 6% και 40% σε 0,1% και 1,1% αντίστοιχα, όταν το βοράνιο BH_3 αντικαθίσταται από το 9-BBN. Δικαιολογήστε αυτήν τη μερική εκλεκτικότητα του βοράνιου και τη σχεδόν ολική του 9-BBN.
- 4) Τα α-πινένιο και νορβορνένιο με επίδραση BH_3 και στη συνέχεια H_2O_2 σε βασικό περιβάλλον οδηγούν αντίστοιχα σε μία ένδο και έξω αλκοόλη:



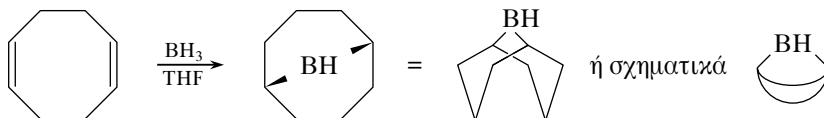
Ποια εξήγηση μπορεί να δοθεί στην αναστροφή της στερεοειδικότητας;

- 5) Αν το προηγούμενο νορβορνένιο αντιδράσει, μετά από υδροβορίωση με I_2 σε MeONa , παράγεται αποκλειστικά το ενδο 2-ιωδονορβορνάνιο. Πώς ερμηνεύεται το αποτέλεσμα;

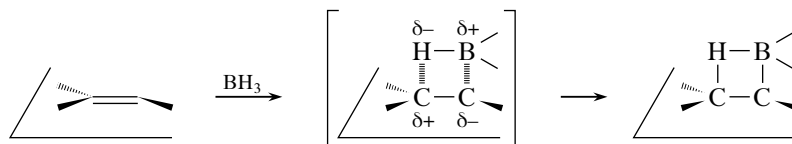
* [S.E. THOMAS, *The roles of boran and silicon*, Oxford Chemistry Primers (1991)]

Αύση

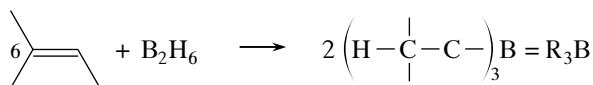
- 1) Το 9-βοραδικυκλο[3.3.1]εννιάνιο παράγεται από το κυκλοοκτα-1,5-διένιο με υδροβορίωση σε THF:



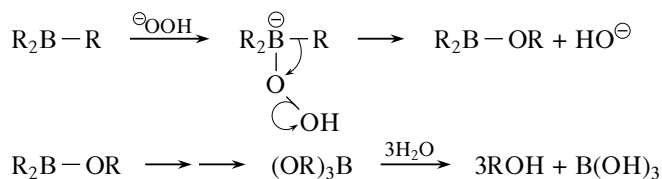
- 2) Ο σχηματισμός των αλκοολών γίνεται με υδροβορίωση και στη συνέχεια οξείδωση των σχηματιζόμενων στο πρώτο στάδιο οργανοβορανίων. Το άτομο του βορίου παρουσιάζει ένα ελεύθερο p τροχιακό και έχει ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα, με αποτέλεσμα την προσβολή του πιο πυρηνόφιλου C του αλκενίου από τη μια μόνο πλευρά. Η υδροβορίωση θα είναι λοιπόν regio- και στερεο-ειδική:



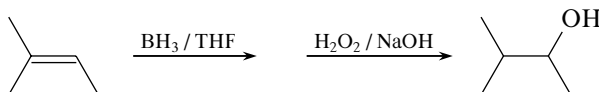
Το διμερές B_2H_6 είναι αυτό που αντιδρά σύμφωνα με την στοιχειομετρία:



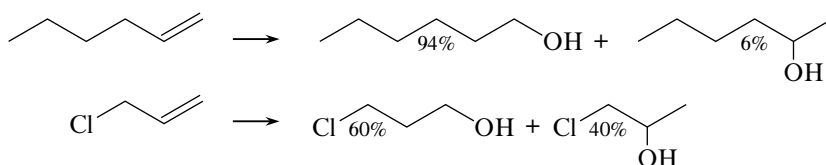
Το σχηματιζόμενο οργανοβοράνιο οξειδώνεται στη συνέχεια με υπεροξείδιο του υδρογόνου (οξυζενέ) σε βασικό περιβάλλον:



Τελικά η 3-μεθυλοβουταν-2-όλη είναι το *αντι-Markownikow* προϊόν προσθήκης:



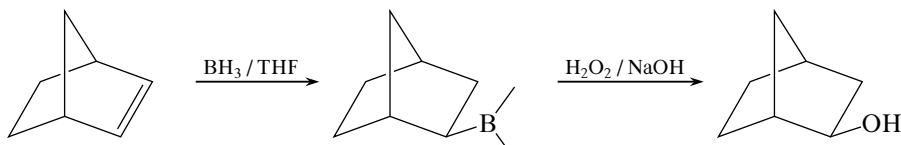
3) Η υδροβορώση του εξ-1-ένιου και του αλλυλοχλωριδίου από το BH_3 δείχνει εξάλλου ότι η προσθήκη δεν είναι πάντα απόλυτα regio-ειδική:



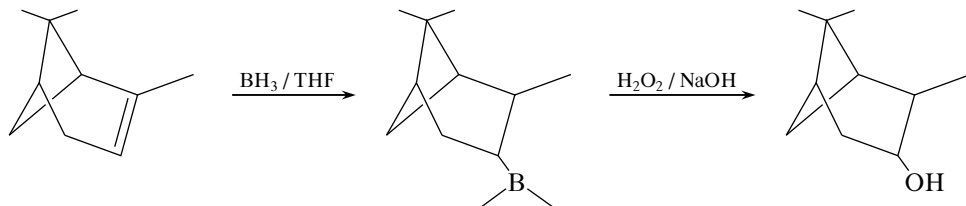
Στο αλλυλοχλωρίδιο η ελάττωση της εκλεκτικότητας οφείλεται στην εξασθένηση του ηλεκτρονιόφιλου χαρακτήρα του άνθρακα C-2 λόγω της ελκτικής ($-I$) δράσης του Cl.

Αντίθετα με το 9-BBN η στερεοχημική παρεμπόδιση είναι τέτοια ώστε η επίδραση του B να γίνεται στον τελικό C.

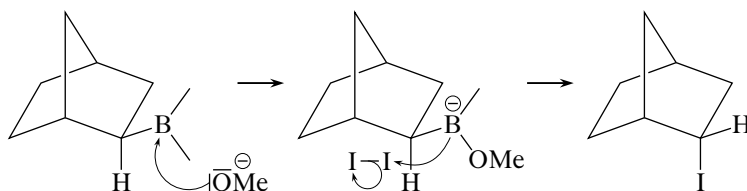
4) Στην περίπτωση του νορβορνένιου, η υδροβορώση γίνεται κανονικά από την πλευρά την λιγότερο παρεμποδισμένη, δηλαδή από την πλευρά που βρίσκεται η γέφυρα και οδηγεί στην *εξω* αλκοόλη:



Αντίθετα, όταν η γέφυρα φέρει δύο μεθύλια, όπως στην περίπτωση του α-πινένιου, η στερεοειδικότητα αντιστρέφεται ενώ η regioειδικότητα οδηγεί στην δευτεροταγή ενδο-αλκοόλη:



5) Ενώ η οξείδωση του οργανοβοράνιου, που παράγεται με υδροβορίωση, οδηγεί στην έξω αλκοόλη, η ιωδίωση οδηγεί εδώ στο *ένδο* ιωδίδιο. Πρέπει να θεωρήσουμε μια τελική αναστροφή της απεικόνισης:



12.11*

- 1) Η οξυϋδραργύρωση του εξ-1-ένιου (προσθήκη υδατικού διαλύματος οξικού υδραργύρου και στη συνέχεια αναγωγή με NaBH_4) οδηγεί σε μια ένωση (Α). Με χρήση του οξικού υδραργύρου σε διάλυμα αιθανόλης προκύπτει η ένωση (Β). Δώστε τη φύση και τον τρόπο σχηματισμού των (Α) και (Β).
- 2) Η ίδια οξυϋδραργύρωση (οξικός υδραργυρος σε μεθανόλη) στον (Ε)-2-μεθυλοβουτ-2-ενοϊκό μεθυλεστέρα οδηγεί στο σχηματισμό ενός μόνο οργανοϋδραργυρικού παραγώγου, το οποίο μετά από αναγωγή με περίσσεια NaBH_4 , δίνει δύο διαστερεοϊσομερή σε ίση αναλογία. Πώς μπορεί να ερμηνευθεί αυτή η στερεοχημεία;
- 3) Αν η αναγωγή του προηγούμενου οργανοϋδραργυρικού προϊόντος γίνει με ελαφρά περίσσεια HB_4 (10%) παράγεται με ισχυρή υπεροχή το στερεοϊσομερές που αντιστοιχεί στην αντιστροφή της απεικόνισης της οργανοϋδραργυρικής ένωσης.

Αντίθετα, αν η αποϋδραργύρωση γίνει από την προπαν-1,3-διθειόλη σε αιθανολικό διάλυμα NaHCO_3 , τότε παράγεται σχεδόν αποκλειστικά ένα διαστερεοϊσομερές με την ίδια απεικόνιση όπως και η οργανοϋδραργυρική ένωση. Γράψτε την αντίδραση και σχολιάστε τα στερεοχημικά δεδομένα γνωρίζοντας ότι η προπαν-1,3-διθειόλη χρησιμοποιείται γιατί τα σχηματιζόμενα υδραργυρικά άλατα είναι πολύ δυσδιάλυτα.

* [K. MASKENS, J. POLGAR, *J. Chem Soc., Perkin I*, 109 (1973); F.H.GOUZOULAS, R.A. WHITNEY, *Tet. Letters*, 3441 (1985)]