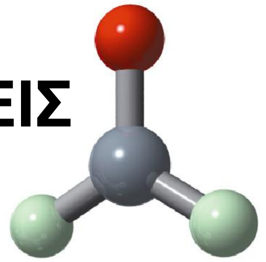
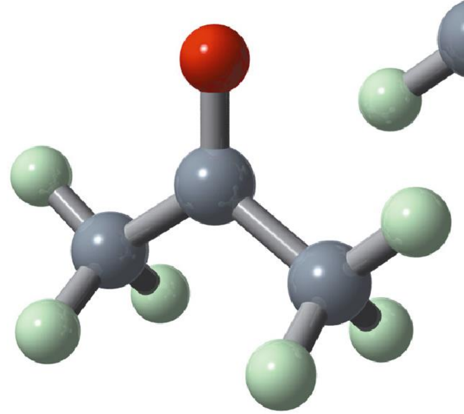
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΙΙ

Κ. ΝΕΟΧΩΡΙΤΗΣ

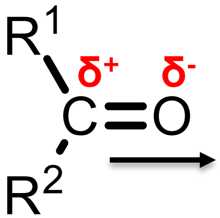
ΚΕΦ.19. ΑΛΔΕΫΔΕΣ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΕΣ: ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ



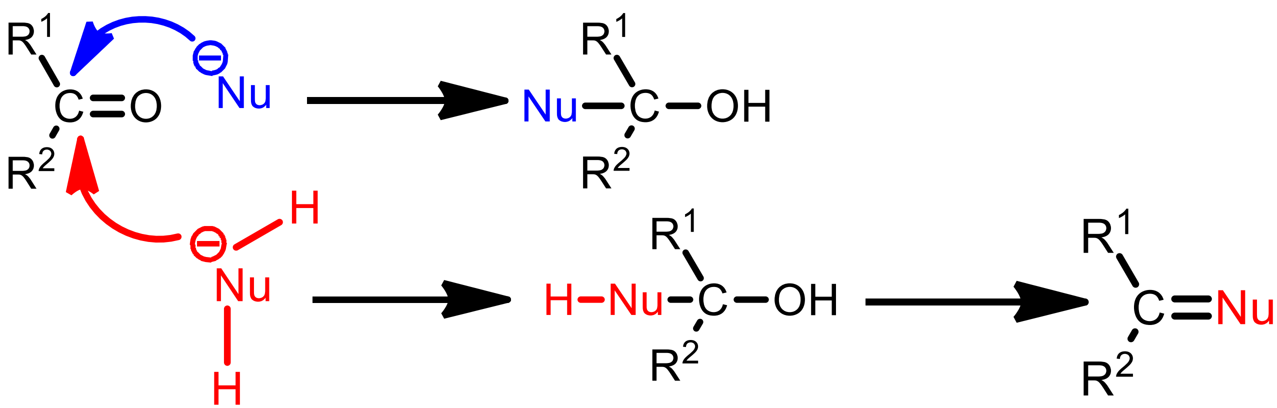


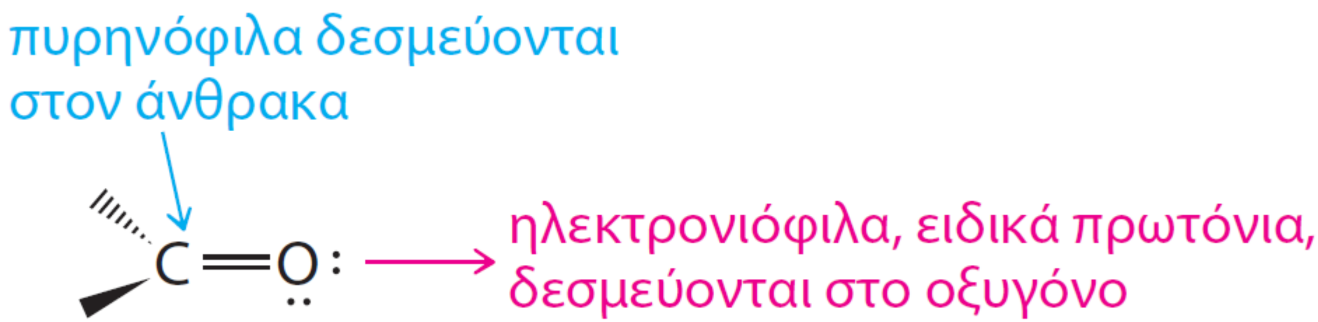
ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2023

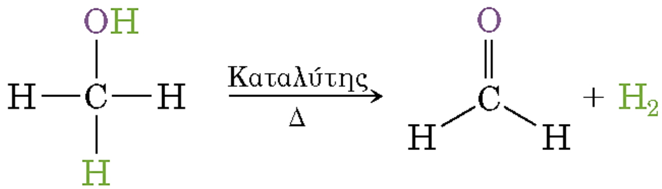
John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016, www.cup.gr



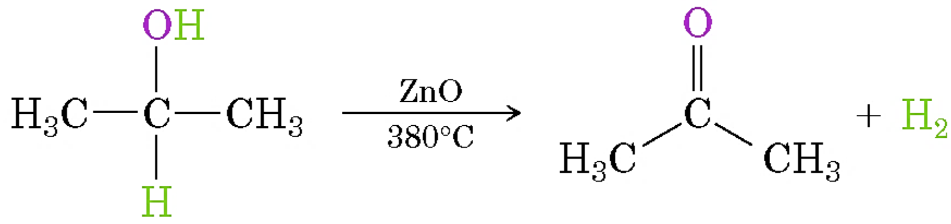
Αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης αλδεϋδών-κετονών



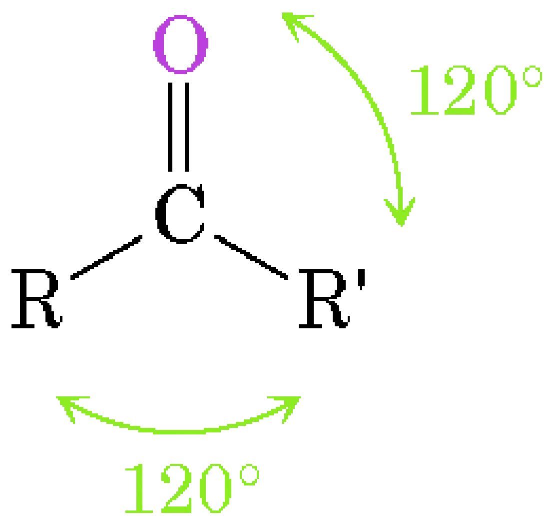


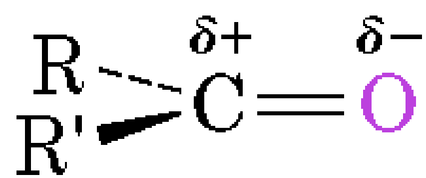


Μεθανόλη **Φορμαλδεΰδη**

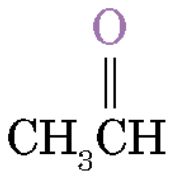


2-Προπανόλη **Ακετόνη**

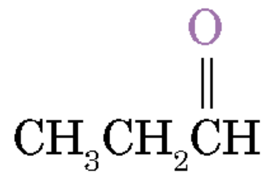




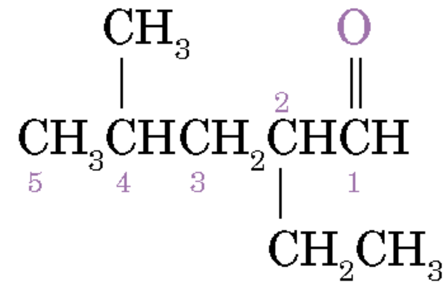
19.1



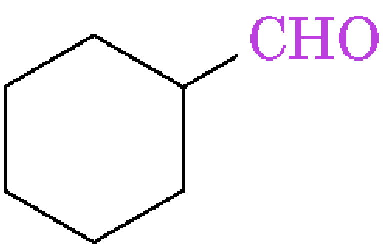
Αιθανάλη
(Ακεταλδεΰδη)



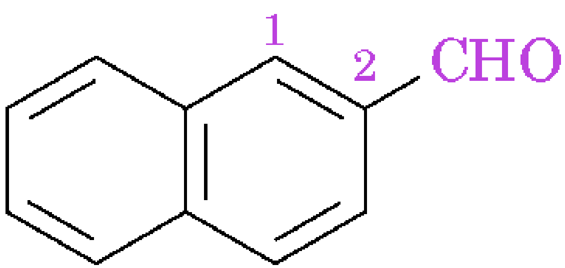
Προπανάλη
(Προπιονική αλδεΰδη)



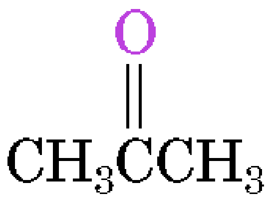
2-Αιθυλο-4-μεθυλοπεντανάλη



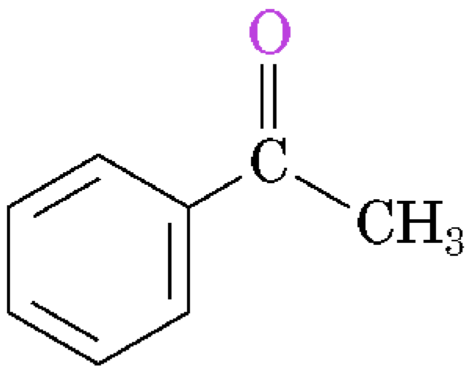
Κυκλοεξανοκαρβαλδεΰδη



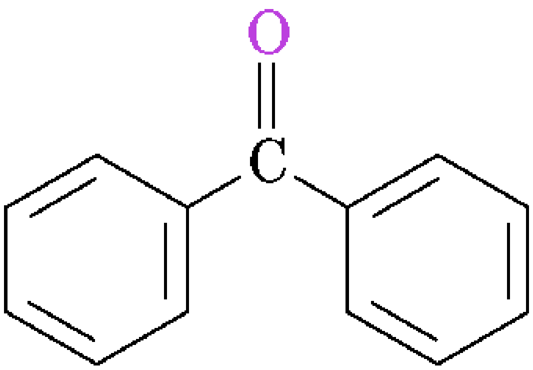
2-Ναφθαλενοκαρβαλδεΰδη



Ακετόνη

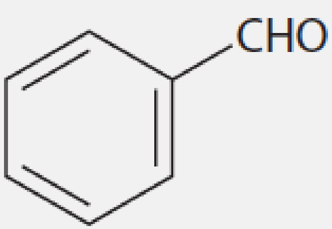


Ακετοφαινόνη

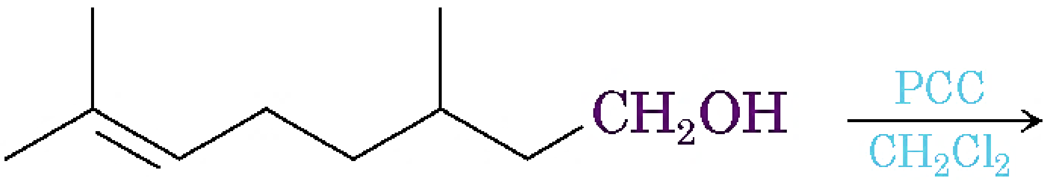


Βενζοφαινόνη

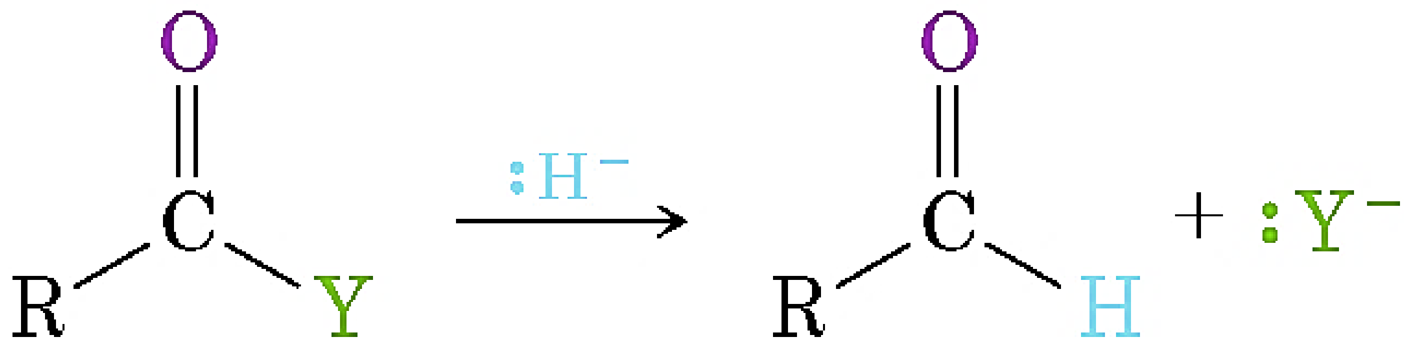
ΠΙΝΑΚΑΣ 19-1 Εμπειρικές ονομασίες ορισμένων απλών αλδεϋδών

Χημικός τύπος	**Εμπειρική ονομασία**	**Συστηματική ονομασία**
$HCHO$	Φορμαλδεΰδη	Μεθανάλη
CH_3CHO	Ακεταλδεΰδη	Αιθανάλη
$H_2C{=}CHCHO$	Ακρολεΐνη	Προπενάλη
$CH_3CH{=}CHCHO$	Κροτοναλδεΰδη	2-Βουτενάλη
	Βενζαλδεΰδη	Βενζολοκαρβαλδεΰδη

Παρασκευή αλδεϋδών



Κιτρονελόλη

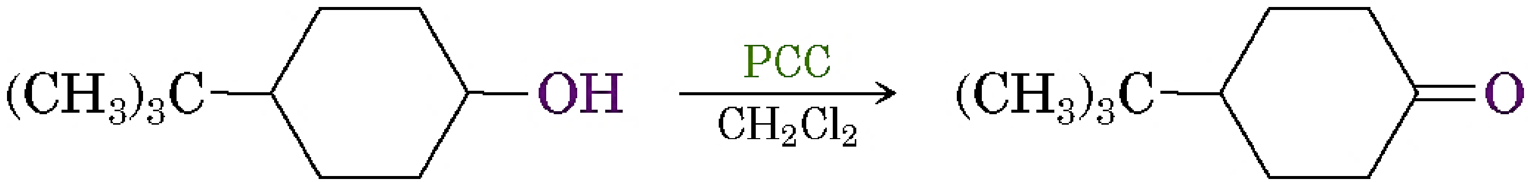


$$CH_3(CH_2)_{10}\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3 \xrightarrow[\text{2. } H_3O^+]{\text{1. DIBAH, τολουόλιο, }-78\,^\circ\text{C}} CH_3(CH_2)_{10}\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$$

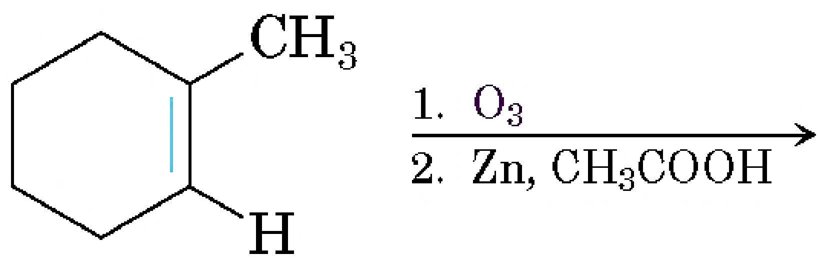
Δωδεκανοϊκό μεθύλιο **Δωδεκανάλη (88%)**

όπου DIBAH = $(CH_3)_2CHCH_2-\overset{H}{\overset{|}{Al}}-CH_2CH(CH_3)_2$

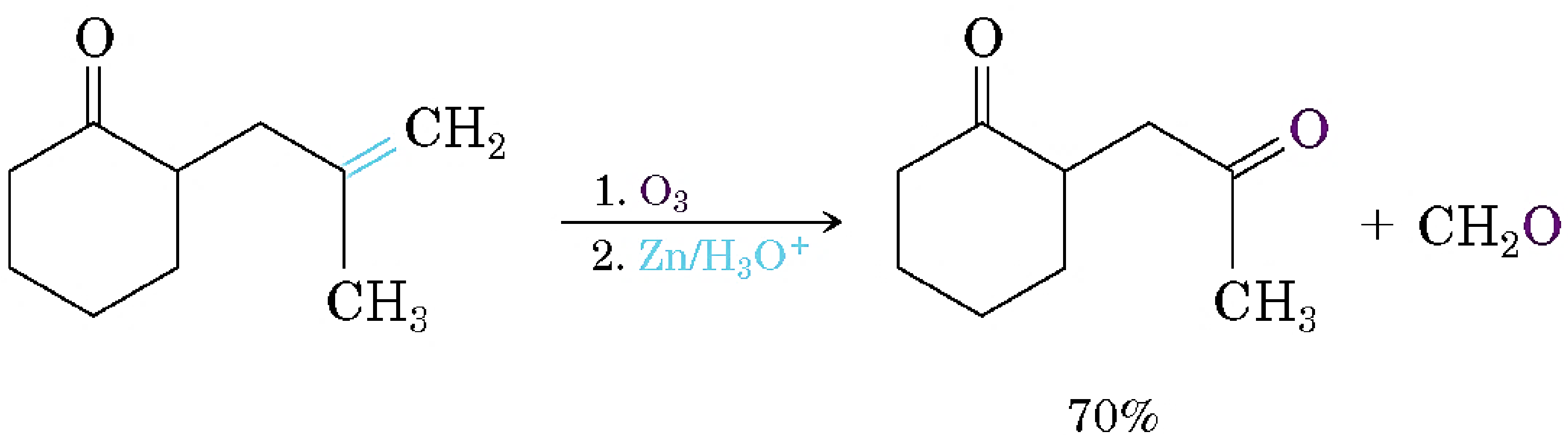
Παρασκευή κετονών

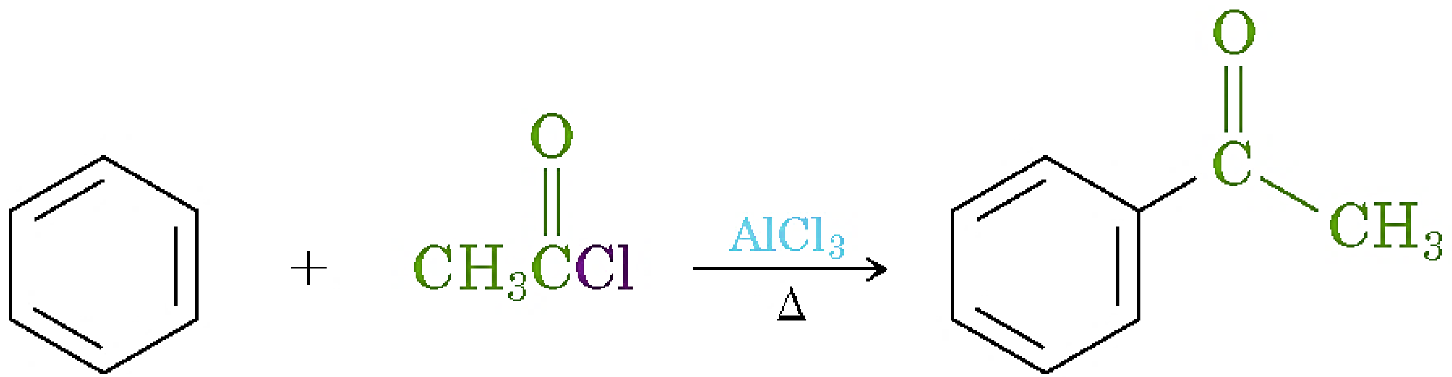


4-*tert*-Βουτυλοκυκλοεξανόλη **4-*tert*-Βουτυλοκυκλοεξανόνη (90%)**



1-Μεθυλοκυκλοεξένιο





Βενζόλιο **Ακετυλο χλωρίδιο** **Ακετοφαινόνη (95%)**

$$CH_3(CH_2)_3C{\equiv}CH \xrightarrow[Hg(OAc)_2]{H_3O^+} CH_3(CH_2)_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_3$$

1-Εξύνιο **2-Εξανόνη (78%)**

$$CH_3(CH_2)_4\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}Cl \;+\; (CH_3)_2\bar{C}u\ Li^+ \longrightarrow CH_3(CH_2)_4\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3$$

Εξανοϋλο χλωρίδιο **Διμεθυλοχαλκικό λίθιο** **2-Επτανόνη (81%)**

19-3 Πώς θα παρασκευάσετε την πεντανάλη με πρώτη ύλη τις ενώσεις που ακολουθούν;

(α) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ (β) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2$

(γ) $CH_3CH_2CH_2CH_2CO_2CH_3$ (δ) $CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$

19-4 Πώς θα πραγματοποιήσετε τις ακόλουθες αντιδράσεις; Ενδεχομένως να απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.

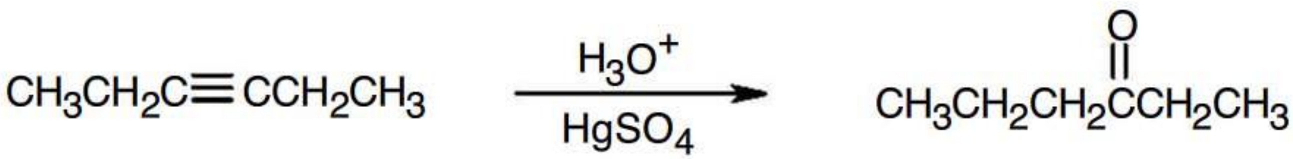
(α) 3-Εξύνιο → 3-Εξανόνη

(β) Βενζόλιο → m-Βρωμοακετοφαινόνη

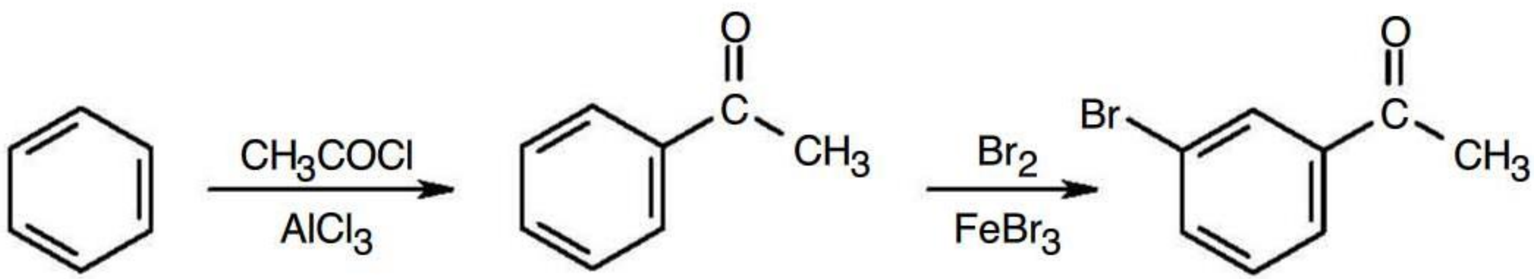
(γ) Βρωμοβενζόλιο → Ακετοφαινόνη

(δ) 1-Μεθυλοκυκλοεξένιο → 2-Μεθυλοκυκλοεξανόνη

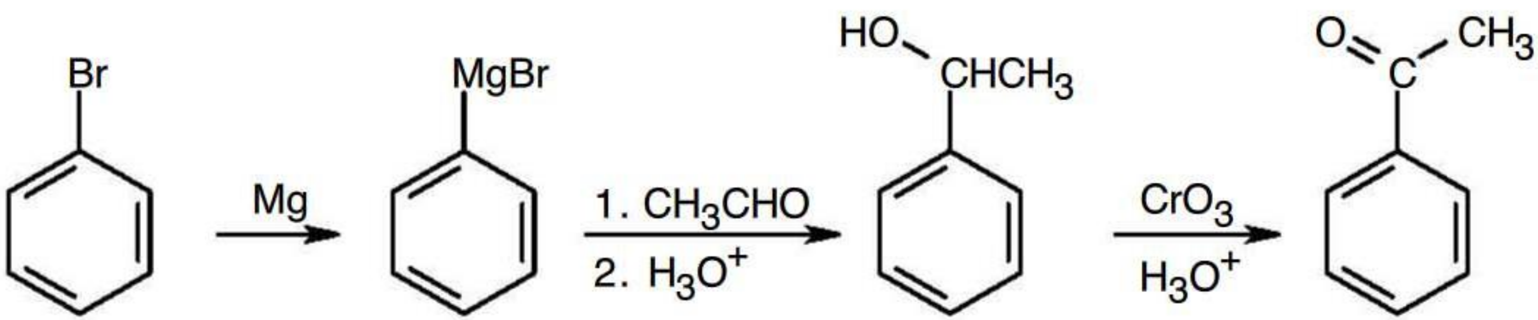
(a)


CH3CH2C≡CCH2CH3
H3O+
HgSO4
O
CH3CH2CH2CCH2CH3

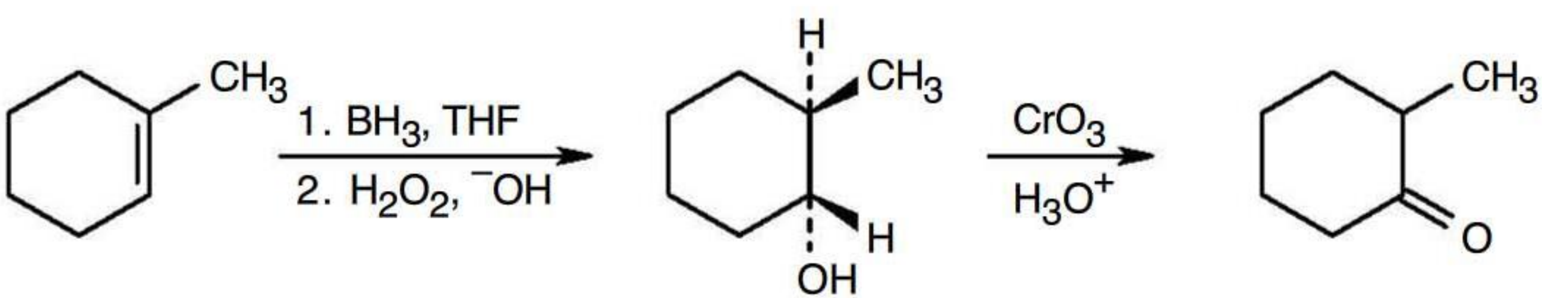
(b)


CH3COCl
AlCl3
O
C
CH3
Br2
FeBr3
Br
O
C
CH3

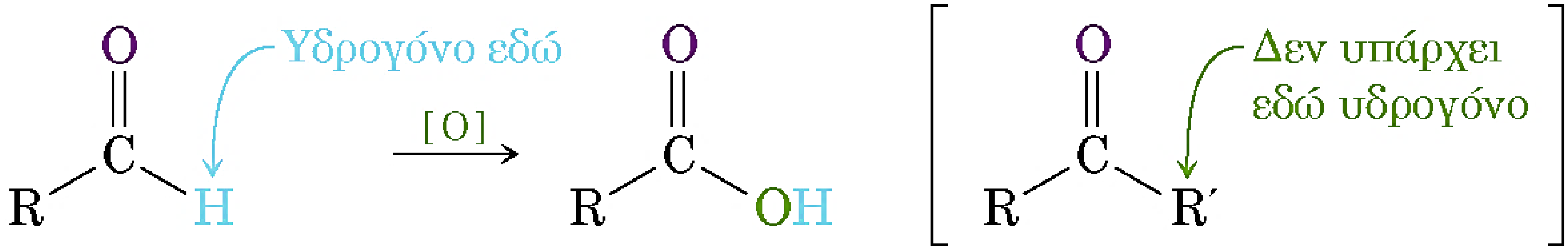
(c)


Br
Mg
MgBr
1. CH3CHO
2. H3O+
HO
CHCH3
CrO3
H3O+
O
C
CH3

(d)

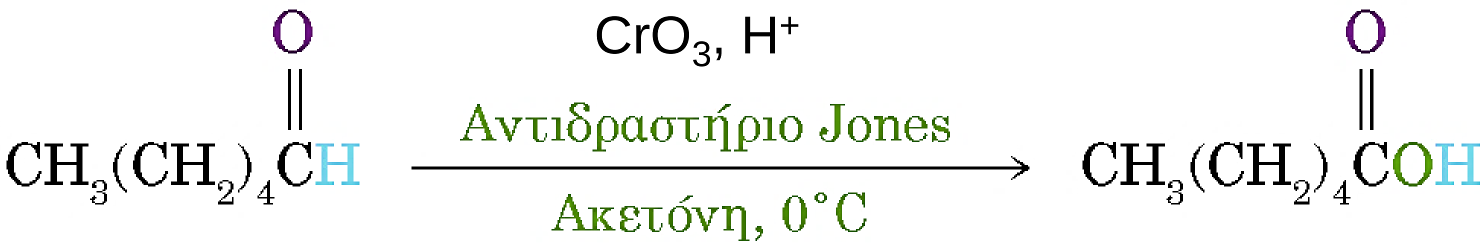

CH3
1. BH3, THF
2. H2O2, ⁻OH
H
CH3
H
OH
CrO3
H3O+
CH3
O

Οξείδωση αλδεϋδών-κετονών

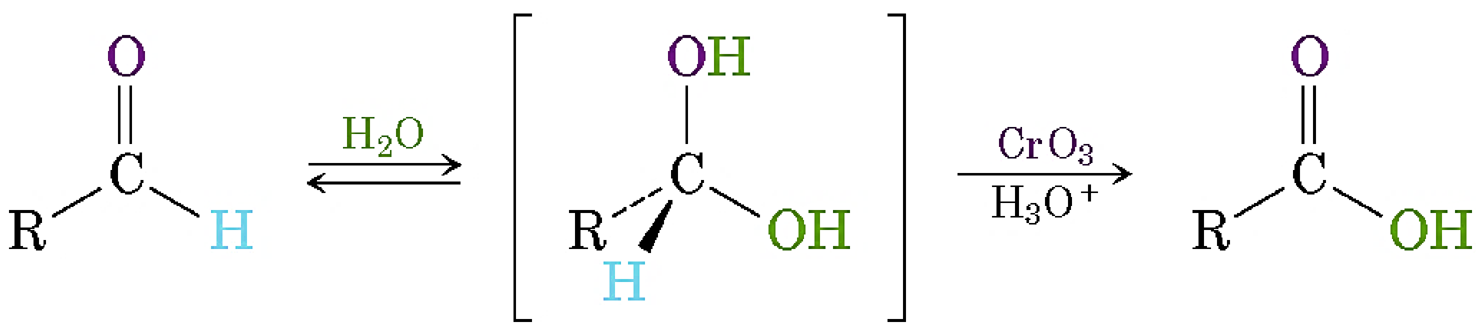


Αλδεΰδη

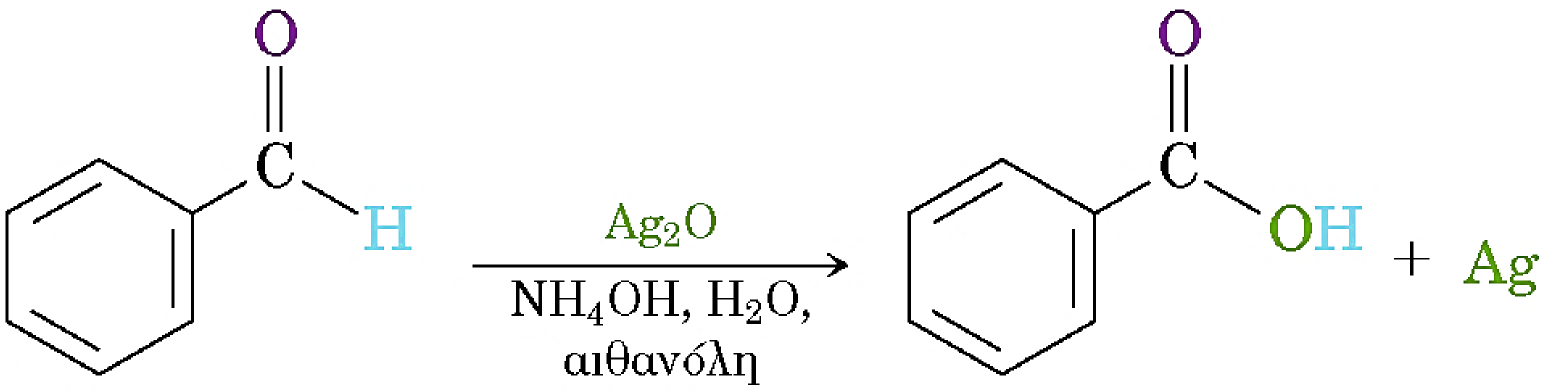
Κετόνη



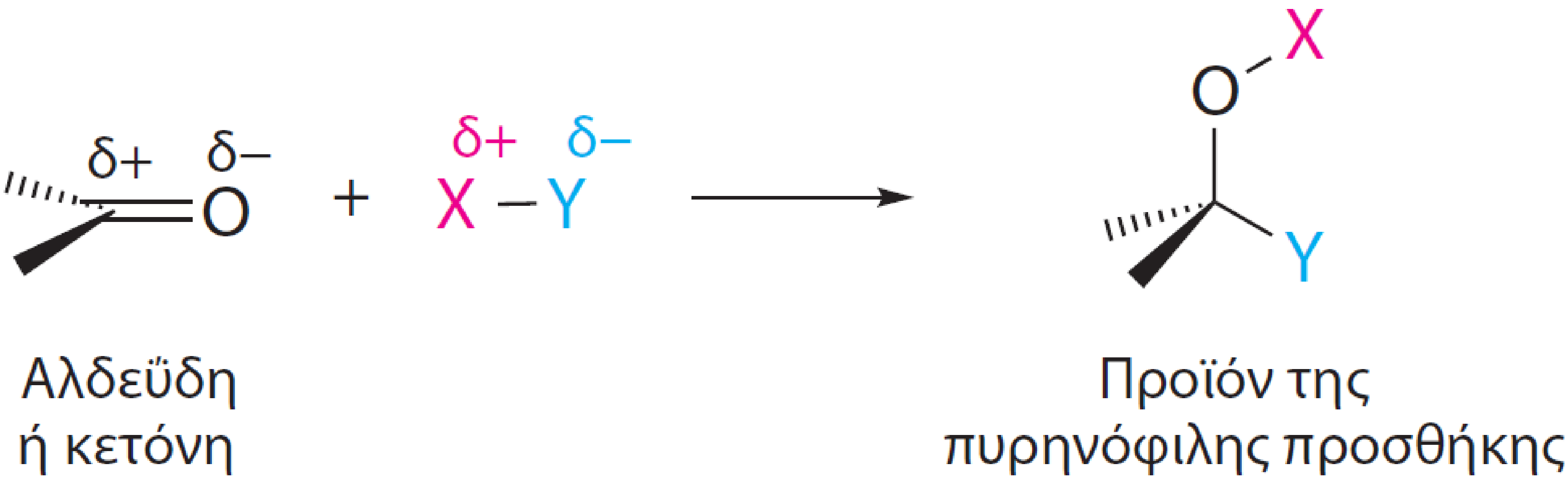
Εξανάλη **Εξανοϊκό οξύ (85%)**



Αλδεΰδη Υδρίτης Καρβοξυλικό οξύ



Βενζαλδεΰδη **Βενζοϊκό οξύ**


δ+
δ−
O
+
δ+
δ−
X − Y
O
X
Y
Αλδεΰδη
ή κετόνη
Προϊόν της
πυρηνόφιλης προσθήκης

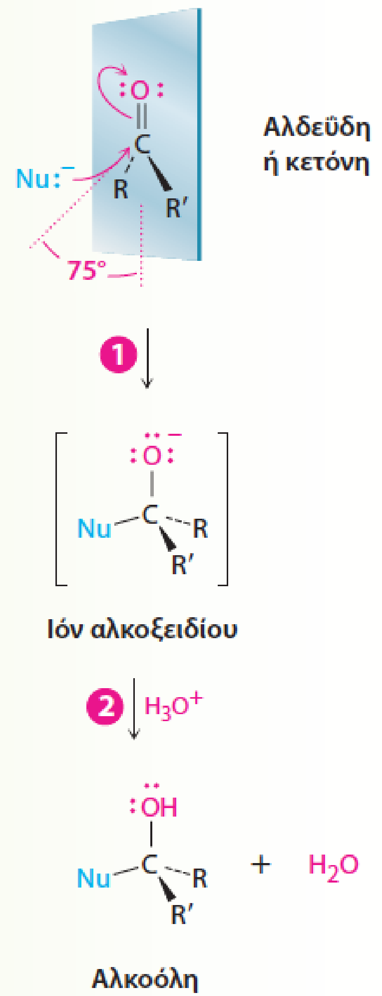
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ

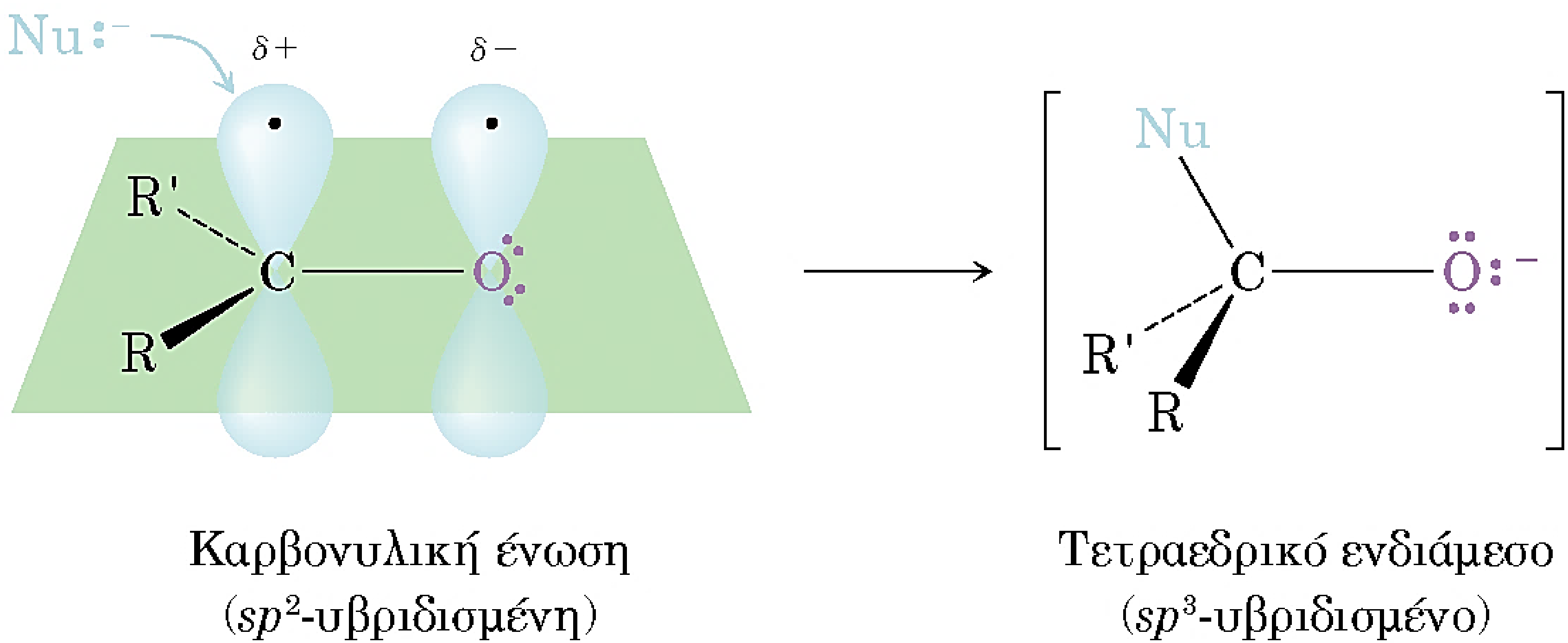
ΕΙΚΟΝΑ 19-1

Αντίδραση πυρηνόφιλης προσθήκης σε μια αλδεΰδη ή κετόνη. Το πυρηνόφιλο προσεγγίζει την καρβονυλομάδα υπό γωνία περίπου 75° σε σχέση με το επίπεδο των sp^2 τροχιακών, ο άνθρακας του καρβονυλίου αλλάζει υβριδισμό από sp^2 σε sp^3, και σχηματίζεται ένα ιόν αλκοξειδίου. Πρωτονίωση με προσθήκη οξέος οδηγεί στον σχηματισμό μιας αλκοόλης.

1 Ένα ζεύγος ηλεκτρονίων από το πυρηνόφιλο προστίθεται στον ηλεκτρονιόφιλο άνθρακα της καρβονυλομάδας, μετατοπίζοντας ένα ζεύγος ηλεκτρονίων από τον δεσμό C=O στο οξυγόνο, οπότε σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο ιόν αλκοξειδίου. Ο άνθρακας του καρβονυλίου αλλάζει υβριδισμό από sp^2 σε sp^3.

2 Με πρωτονίωση του ενδιάμεσου ιόντος αλκοξειδίου σχηματίζεται μια αλκοόλη, ως προϊόν προσθήκης.





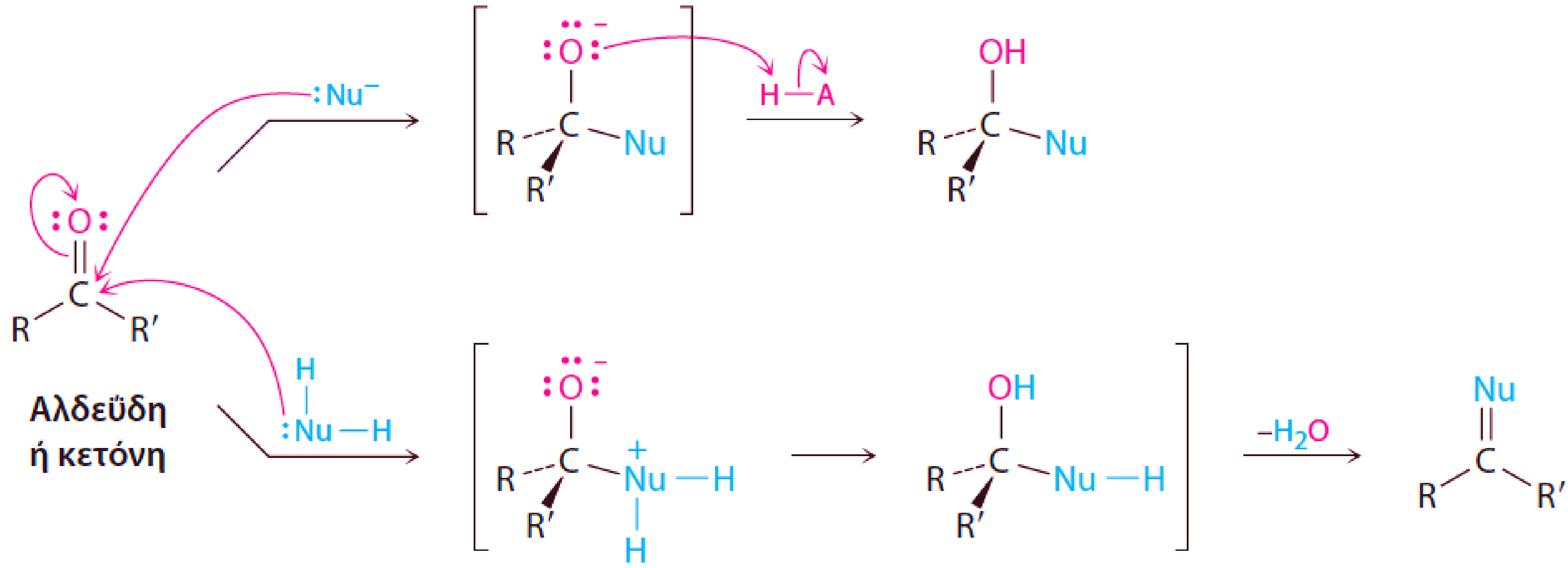
Σχήμα 19.1 Αντίδραση πυρηνόφιλης προσθήκης σε αλδεΰδες ή κετόνες. Το προσβάλλον πυρηνόφιλο πλησιάζει την καρβονυλική ομάδα με διεύθυνση περίπου κάθετη ως προς το επίπεδο των τροχιακών sp^2.

Ορισμένα αρνητικά φορτισμένα πυρηνόφιλα

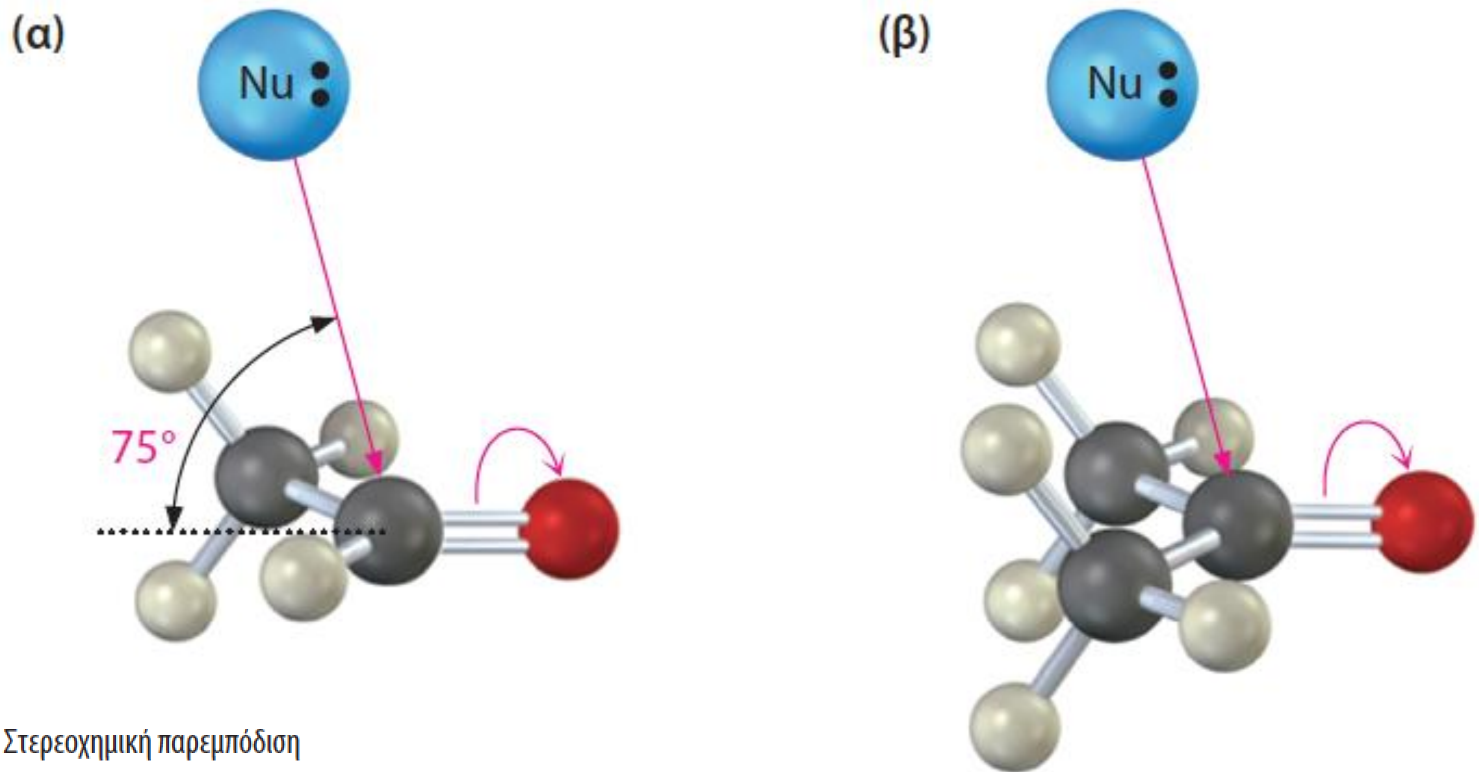
- $\mathrm{H}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{O}}}:^{-}$ (ιόν υδροξειδίου)
- $\mathrm{H}:^{-}$ (ιόν υδριδίου)
- $\mathrm{R_3C}:^{-}$ (καρβανιόν)
- $\mathrm{R}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{O}}}:^{-}$ (ιόν αλκοξειδίου)
- $\mathrm{N{\equiv}C}:^{-}$ (ιόν κυανίου)

Ορισμένα ουδέτερα πυρηνόφιλα

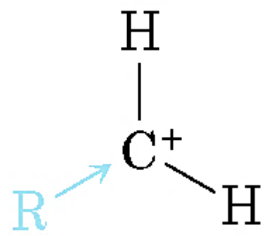
- $\mathrm{H}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{O}}}\mathrm{H}$ (νερό)
- $\mathrm{R}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{O}}}\mathrm{H}$ (αλκοόλη)
- $\mathrm{H_3N}:$ (αμμωνία)
- $\mathrm{R}\ddot{\mathrm{N}}\mathrm{H_2}$ (αμίνη)



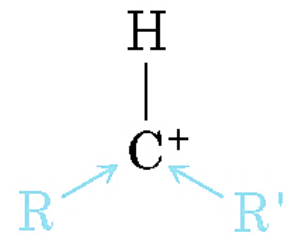
ΕΙΚΟΝΑ 19-2 Τα δύο μονοπάτια αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την πυρηνόφιλη προσθήκη σε αλδεΰδες ή κετόνες. Η αντίδραση στο πάνω τμήμα της εικόνας οδηγεί σε αλκοόλη, ενώ εκείνη στο κάτω τμήμα οδηγεί σε προϊόν με διπλό δεσμό C═Nu.



ΕΙΚΟΝΑ 19-3 Στερεοχημική παρεμπόδιση σε αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης: **(α)** Η πυρηνόφιλη προσθήκη στην αλδεΰδη είναι στερεοχημικά λιγότερο παρεμποδισμένη, επειδή στον άνθρακα του καρβονυλίου συνδέεται ένας μόνο υποκαταστάτης. **(β)** Η κετόνη διαθέτει δύο υποκαταστάτες και είναι περισσότερο παρεμποδισμένη. Η προσέγγιση του πυρηνόφιλου στην καρβονυλομάδα γίνεται υπό γωνία περίπου 75° σε σχέση με το επίπεδο των sp^2 τροχιακών του καρβονυλικού άνθρακα.

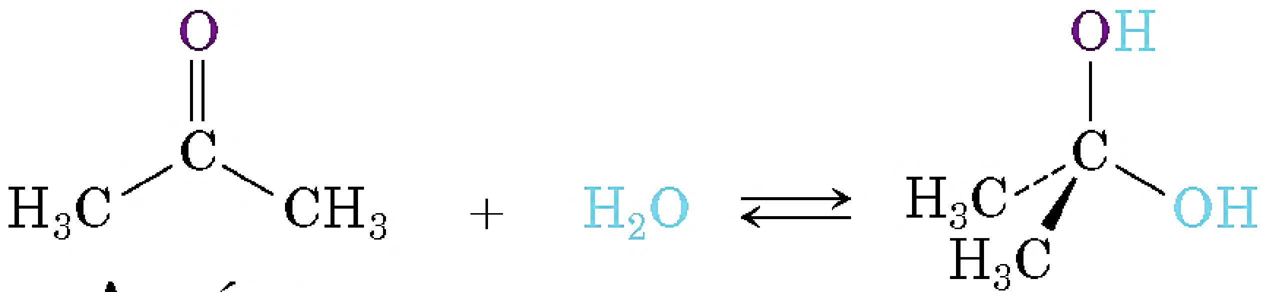


1° καρβοκατιόν
(λιγότερο σταθερό,
περισσότερο δραστικό)



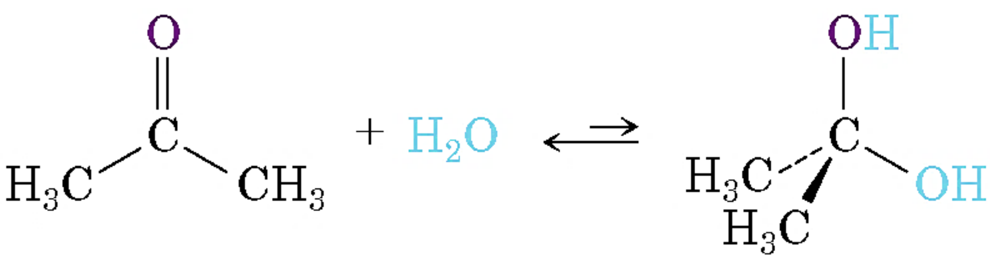
2° καρβοκατιόν
(περισσότερο σταθερό,
λιγότερο δραστικό)

19.5



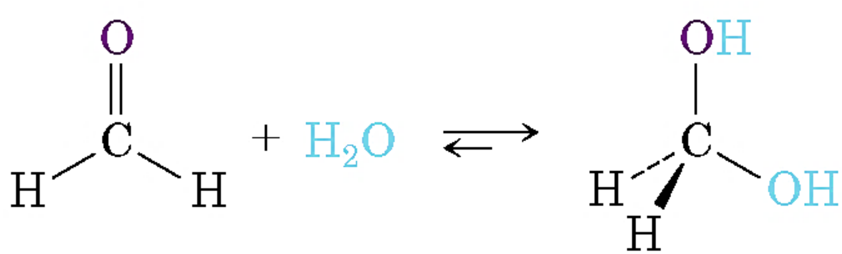
Ακετόνη

Υδρίτης της ακετόνης
(gem-διόλη)



Ακετόνη (99,9%)

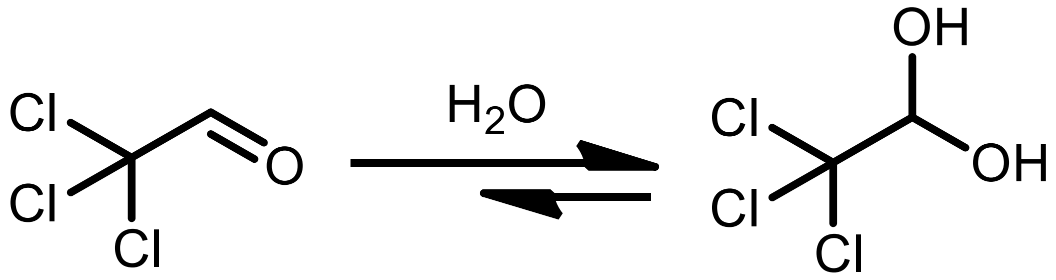
Υδρίτης της ακετόνης (0,1%)



Φορμαλδεΰδη (0,1%)

Υδρίτης της φορμαλδεΰδης (99,9%)

Chloral hydrate



- ✓ Marilyn Monroe
- ✓ Friedrich Nietzsche
- ✓ Anna Nicole Smith

ΕΙΚΟΝΑ 19-4

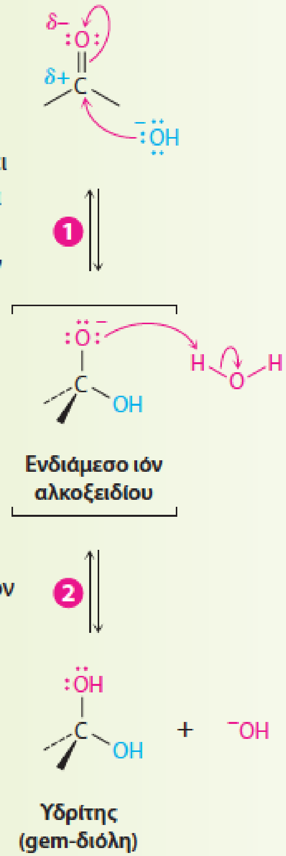
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ

Ο μηχανισμός πυρηνόφιλης προσθήκης σε αλδεΰδες και κετόνες κάτω από βασικές ή κάτω από όξινες συνθήκες. **(α)** Σε βασικές συνθήκες, ένα αρνητικά φορτισμένο πυρηνόφιλο προστίθεται στην καρβονυλομάδα, οπότε προκύπτει ένα ιόν αλκοξειδίου ως ενδιάμεσο, το οποίο στη συνέχεια πρωτονιώνεται. **(β)** Σε όξινες συνθήκες, αρχικά πρωτονιώνεται η καρβονυλομάδα, κατόπιν πραγματοποιείται προσθήκη ενός ουδέτερου πυρηνόφιλου, και ακολουθεί αποπρωτονίωση.

(α) Βασικές συνθήκες

1 Το αρνητικά φορτισμένο πυρηνόφιλο OH^- προσβάλλει τον ηλεκτρονιόφιλο άνθρακα του καρβονυλίου, οπότε το ζεύγος των π ηλεκτρονίων του δεσμού C=O μετακινείται στο οξυγόνο, σχηματίζοντας ένα ιόν αλκοξειδίου.

2 Το ιόν αλκοξειδίου πρωτονιώνεται από το H_2O, σχηματίζοντας ως προϊόν προσθήκης έναν υδρίτη, και το πυρηνόφιλο OH^- αναγεννάται.

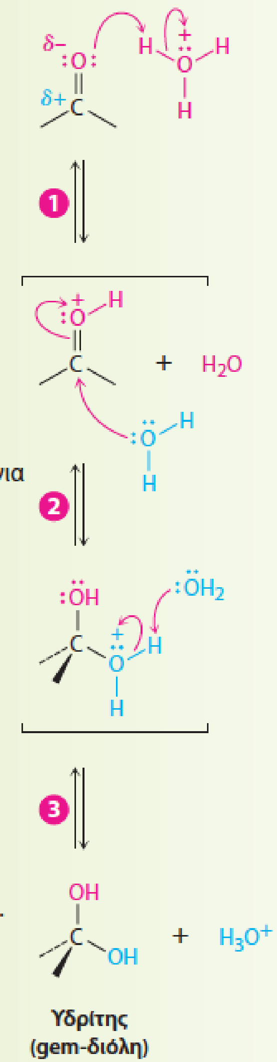


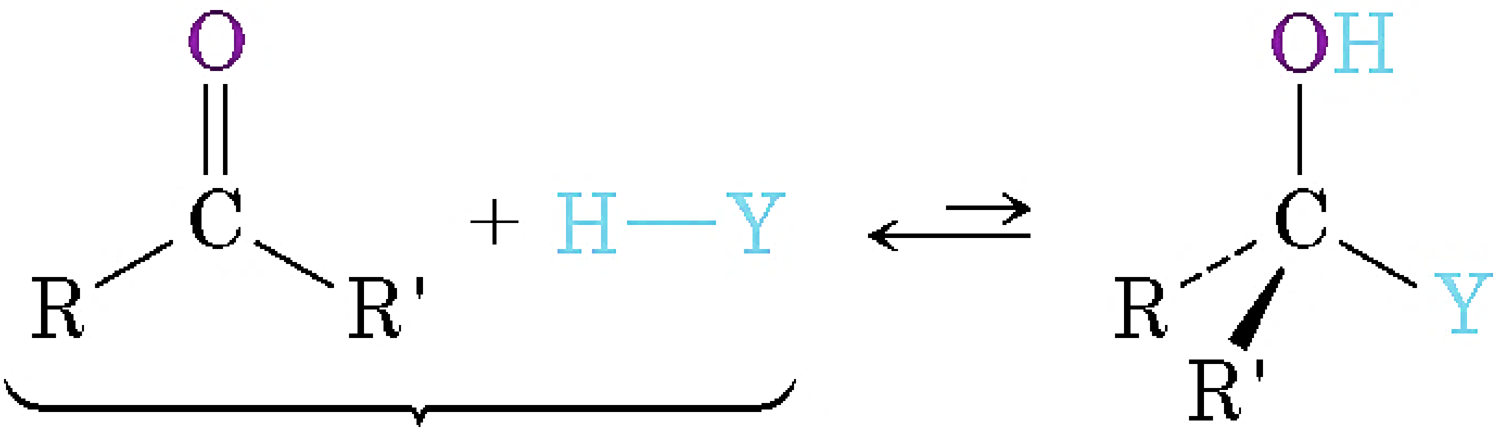
(β) Όξινες συνθήκες

1 Το οξυγόνο του καρβονυλίου πρωτονιώνεται από το οξύ H_3O^+, οπότε ο άνθρακας γίνεται περισσότερο ηλεκτρονιόφιλος.

2 Το ουδέτερο πυρηνόφιλο $:\ddot{O}H_2$ προστίθεται στον ηλεκτρονιόφιλο άνθρακα, με αποτέλεσμα τα π ηλεκτρόνια του C=O να μετακινούνται στο οξυγόνο. Το πρώην καρβονυλικό οξυγόνο γίνεται ουδέτερο και το πυρηνόφιλο άτομο οξυγόνου αποκτά θετικό φορτίο.

3 Το ενδιάμεσο αποπρωτονιώνεται από ένα μόριο H_2O, παρέχοντας το ουδέτερο προϊόν προσθήκης, ενώ ο όξινος καταλύτης H_3O^+ αναγεννάται.

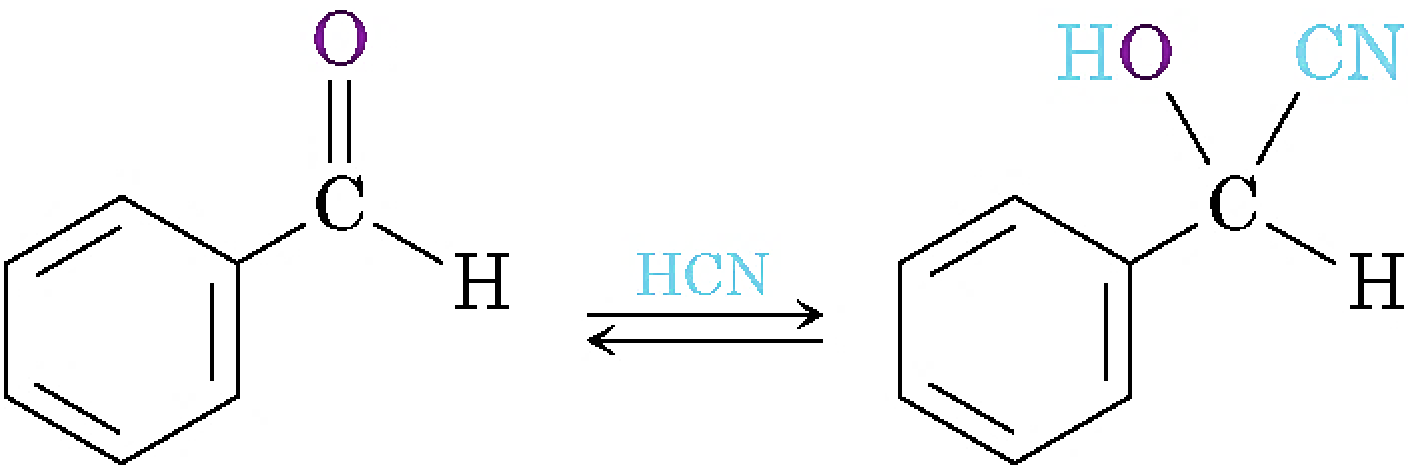




Ευνοείται όταν

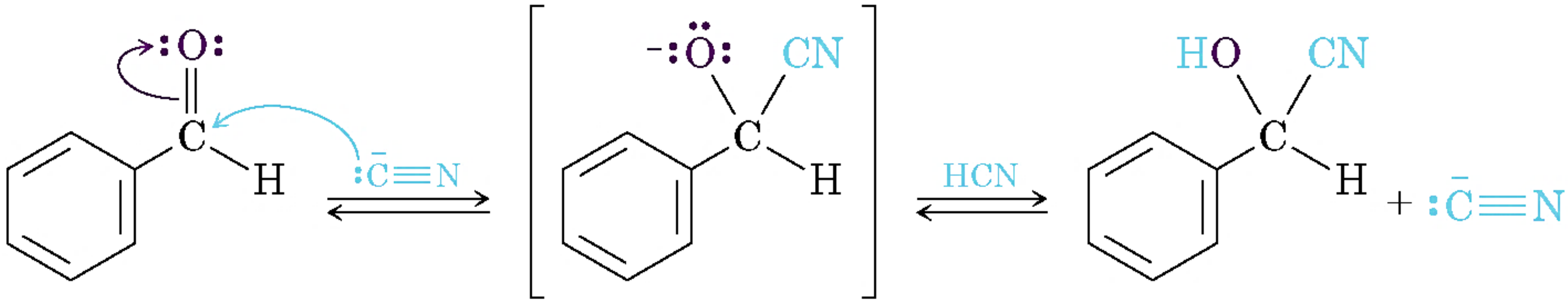
$Y = —OH, —Br, —Cl, HSO_4^-$

19.5

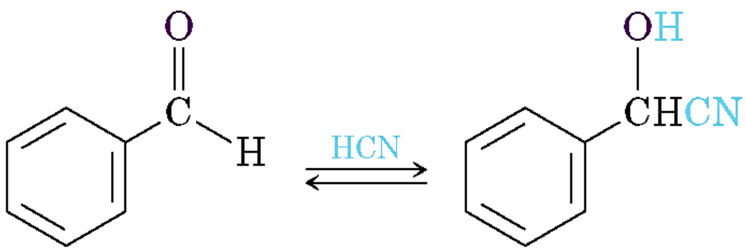


Βενζαλδεΰδη

Μαντελονιτρίλιο (88%)
(κυανυδρίνη)

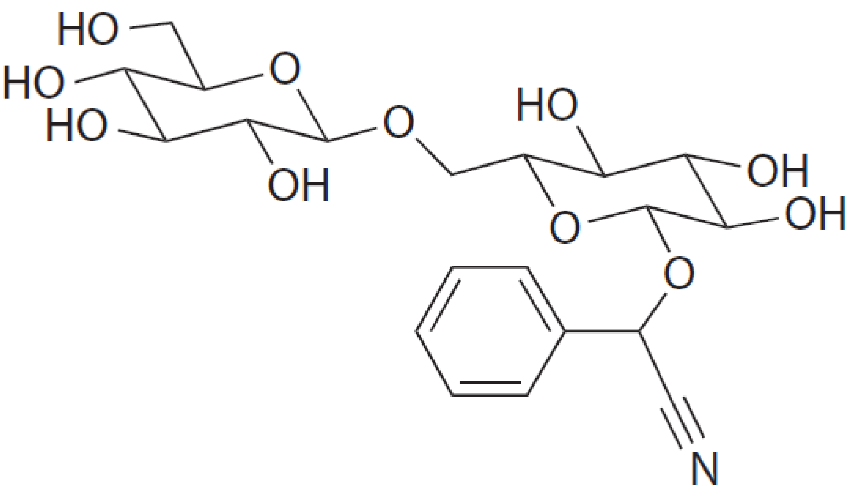


Βενζαλδεΰδη Τετραεδρικό ενδιάμεσο **Μαντελονιτρίλιο (88%)**



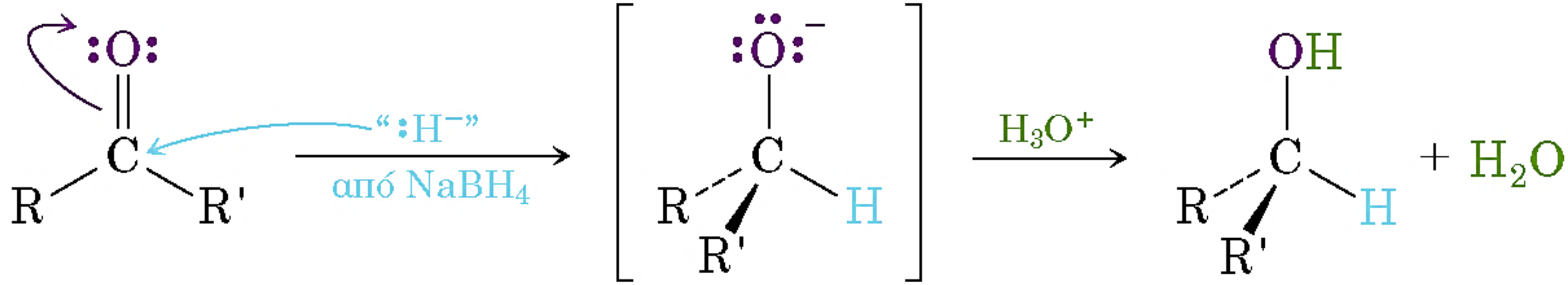
Βενζαλδεΰδη **Μαντελονιτρίλιο**

Οι κοιλότητες του βερίκοκου είναι η πιο κοινή πηγή αμυγδαλίνης.

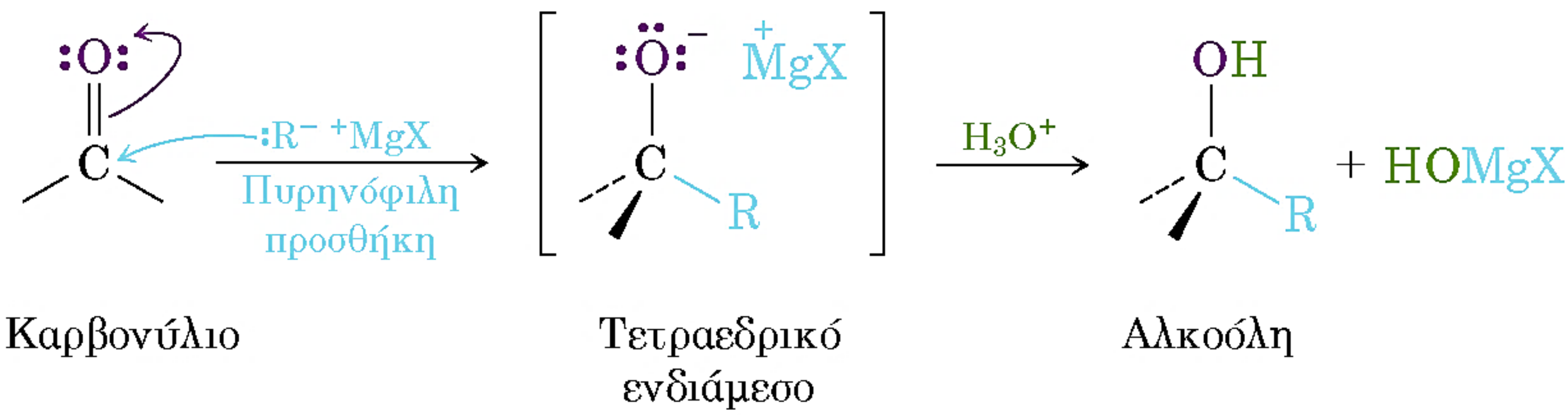


Αμυγδαλίνη

19.7

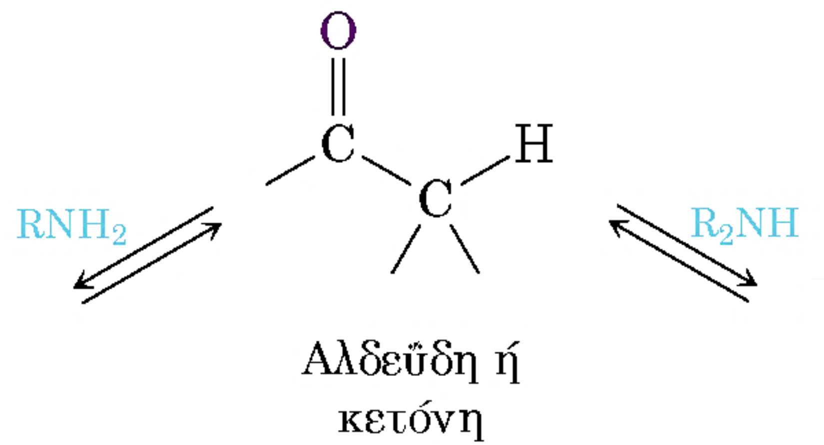


Σχήμα 19.7 Μηχανισμός αναγωγής της καρβονυλομάδας με πυρηνόφιλη προσθήκη “ιόντος υδριδίου” από το $NaBH_4$ ή το $LiAlH_4$.

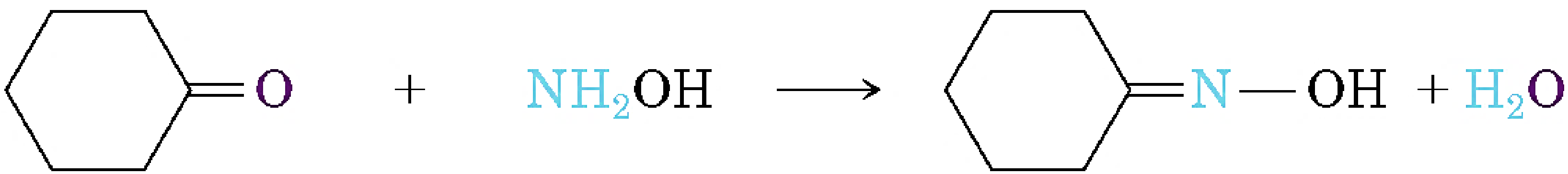


Σχήμα 19.6 Μηχανισμός της αντίδρασης Grignard, της πυρηνόφιλης προσθήκης καρβανιόντων σε αλδεΰδες ή κετόνες.

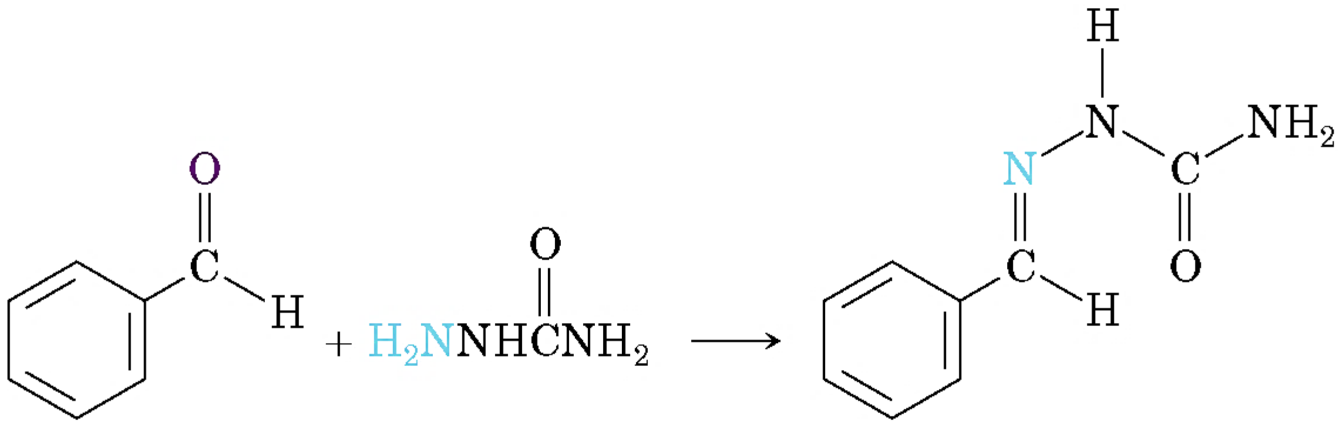
19.8



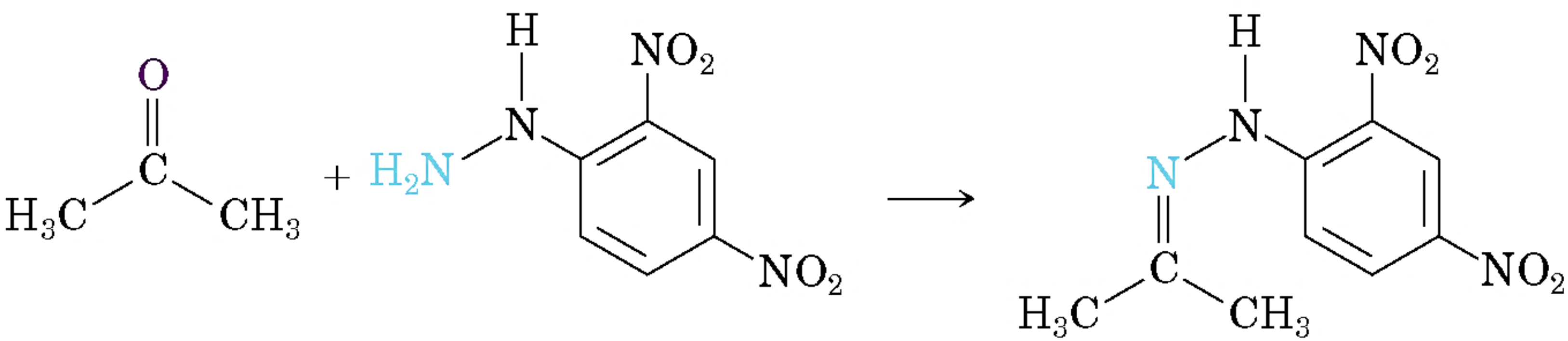
Οξίμες



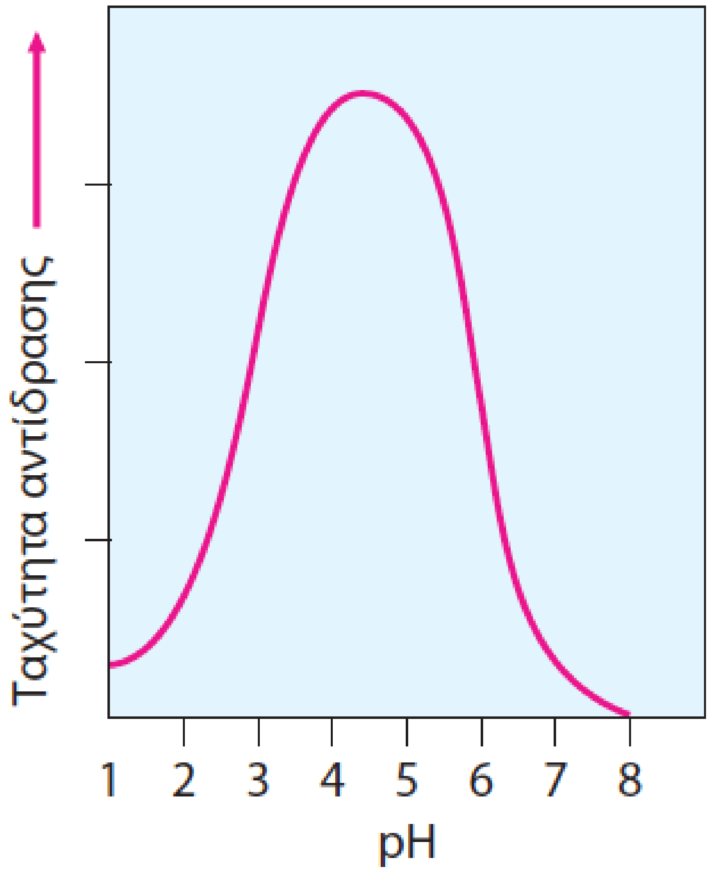
Κυκλοεξανόνη **Υδροξυλαμίνη** **Οξίμη κυκλοεξανόνης (σ.τ. 90 °C)**



Βενζαλδεΰδη **Σεμικαρβαζίδιο** **Σεμικαρβαζόνη βενζαλδεΰδης (σ.τ. 222 °C)**



Ακετόνη **2,4-Δινιτροφαινυλυδραζίνη** **2,4-Δινιτροφαινυλυδραζόνη της ακετόνης (σ.τ. 126 °C)**

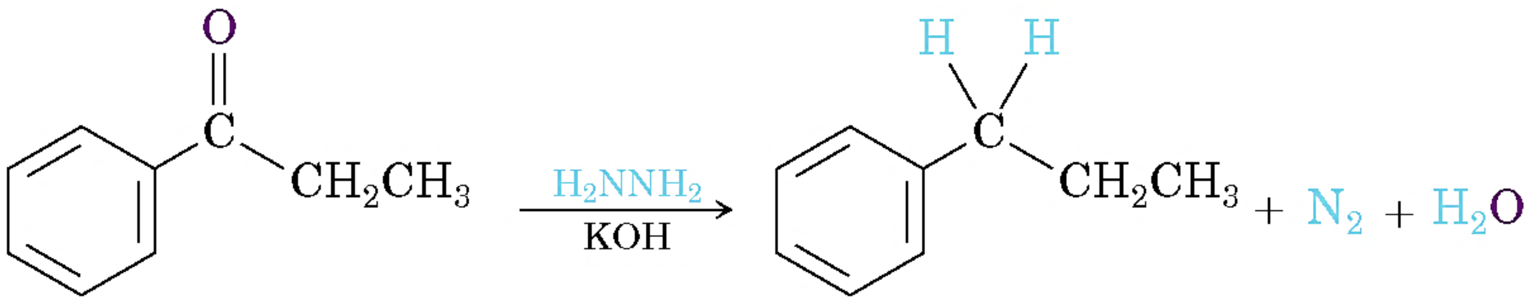


ΕΙΚΟΝΑ 19-8 Εξάρτηση της ταχύτητας της αντίδρασης μεταξύ ακετόνης και υδροξυλαμίνης: $(CH_3)_2C{=}O + NH_2OH \longrightarrow (CH_3)_2C{=}NOH + H_2O$, από την τιμή pH.

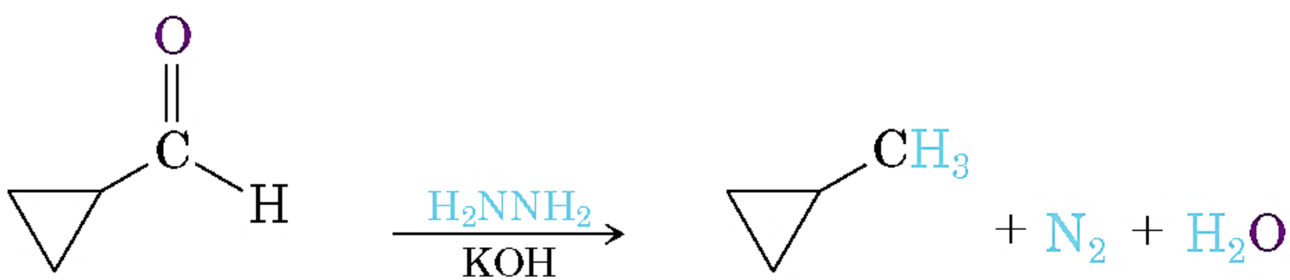
- Λυμένο παράδειγμα

19-1 Υποδείξτε τα προϊόντα που θα προκύψουν από την όξινα καταλυόμενη αντίδραση της 3-πεντανόνης με τη μεθυλαμίνη και την διμεθυλαμίνη

19.9



Προπιοφαινόνη **Προπυλοβενζόλιο (82%)**

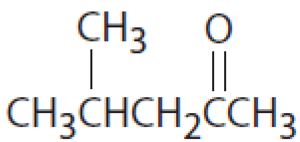


Κυκλοπροπανοκαρβαλδεΰδη **Μεθυλοκυκλοπροπάνιο (72%)**

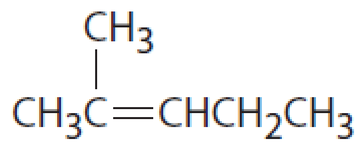
✓ Αλκυλο και αρυλο κετόνες

19-13 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις από την 4-μεθυλο-3-πεντεν-2-όνη, $(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3$;

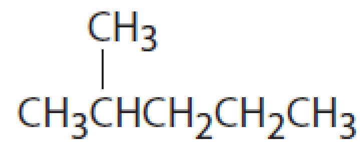
(α)



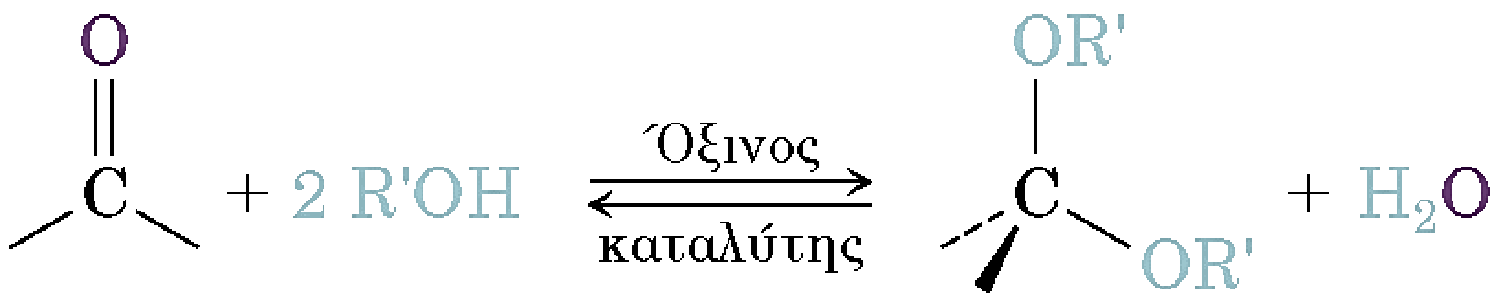
(β)



(γ)

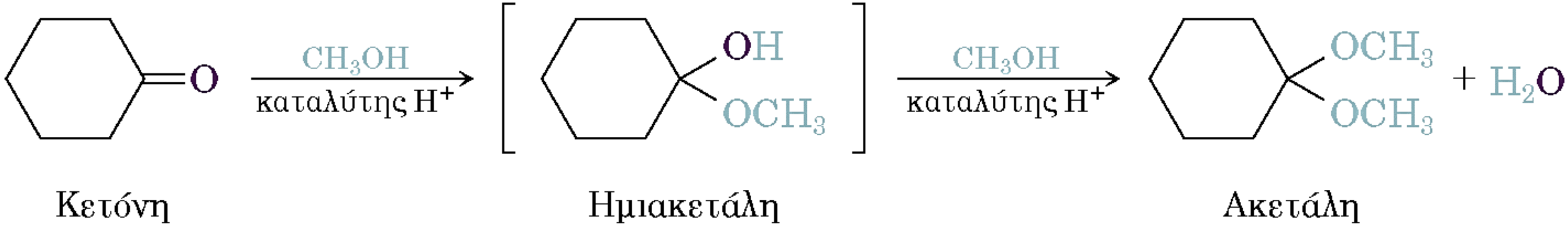


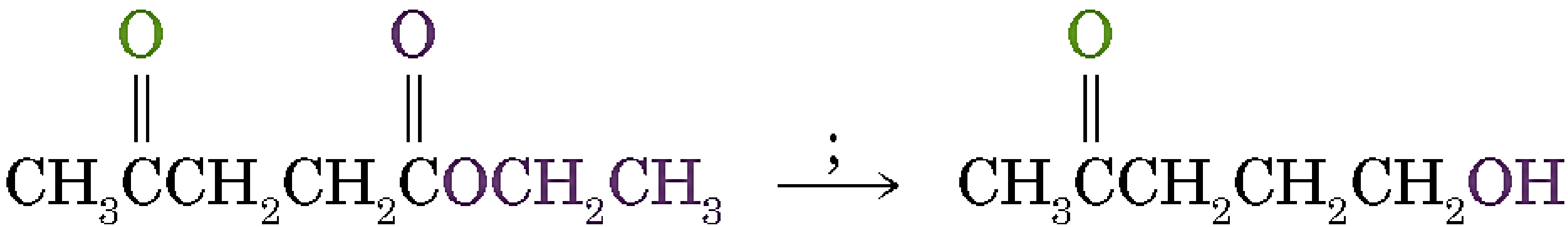
19.10



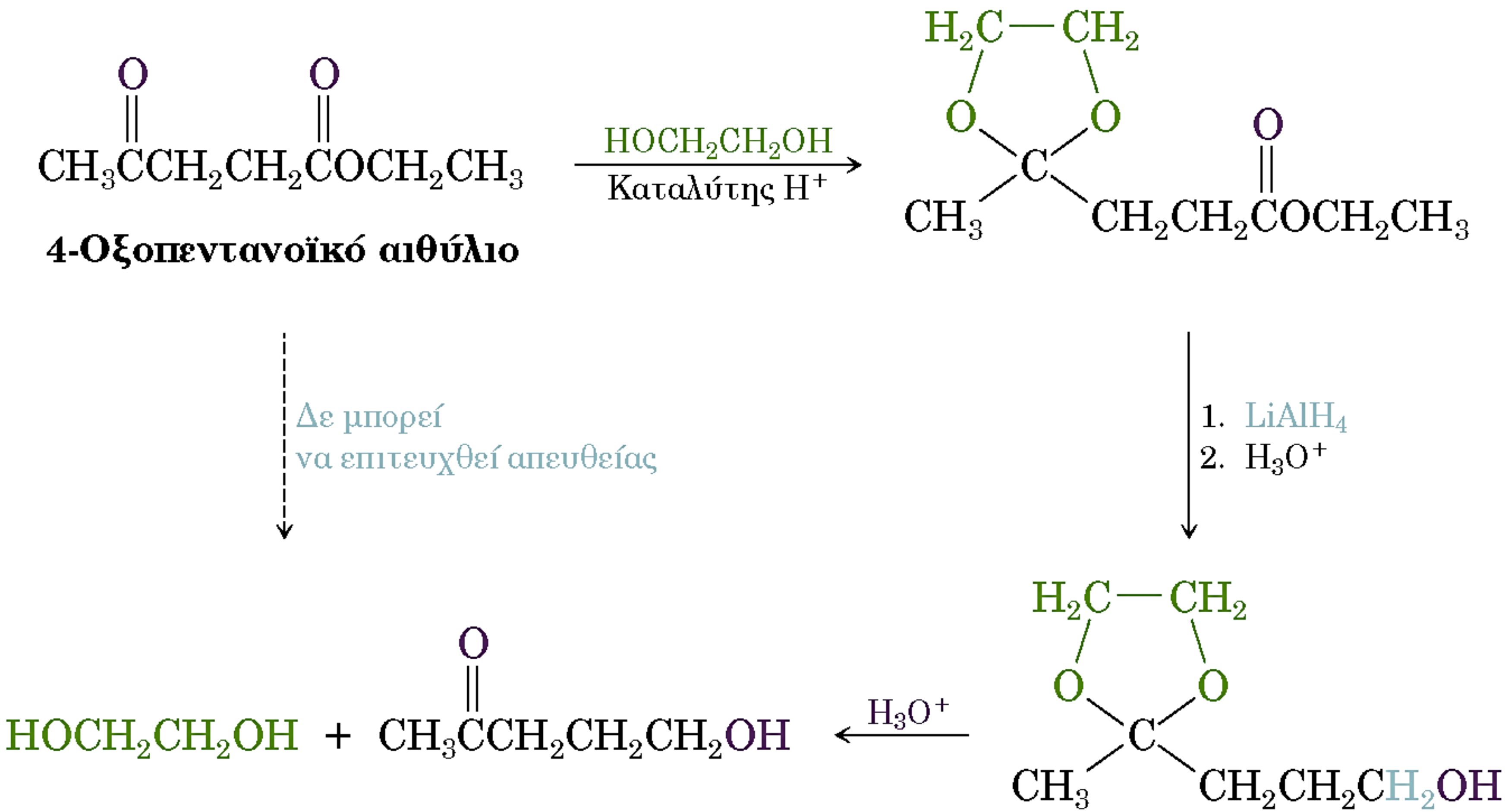
Αλδεΰδη/Κετόνη

Ακετάλη

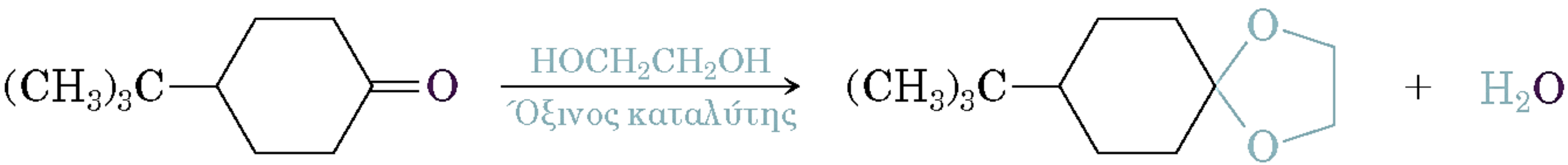

O
CH3OH
καταλύτης H+
OH
OCH3
CH3OH
καταλύτης H+
OCH3
OCH3
+ H2O
Κετόνη
Ημιακετάλη
Ακετάλη



4-Οξοπεντανοϊκό αιθύλιο **5-Υδροξυ-2-πεντανόνη**



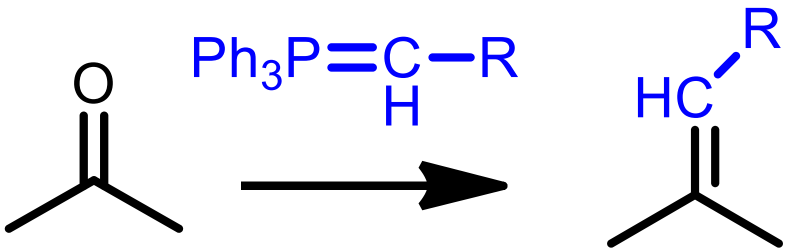
4-Οξοπεντανοϊκό αιθύλιο
HOCH₂CH₂OH
Καταλύτης H⁺
1. LiAlH₄
2. H₃O⁺
Δε μπορεί
να επιτευχθεί απευθείας
H₃O⁺
HOCH₂CH₂OH + CH₃CCH₂CH₂CH₂OH



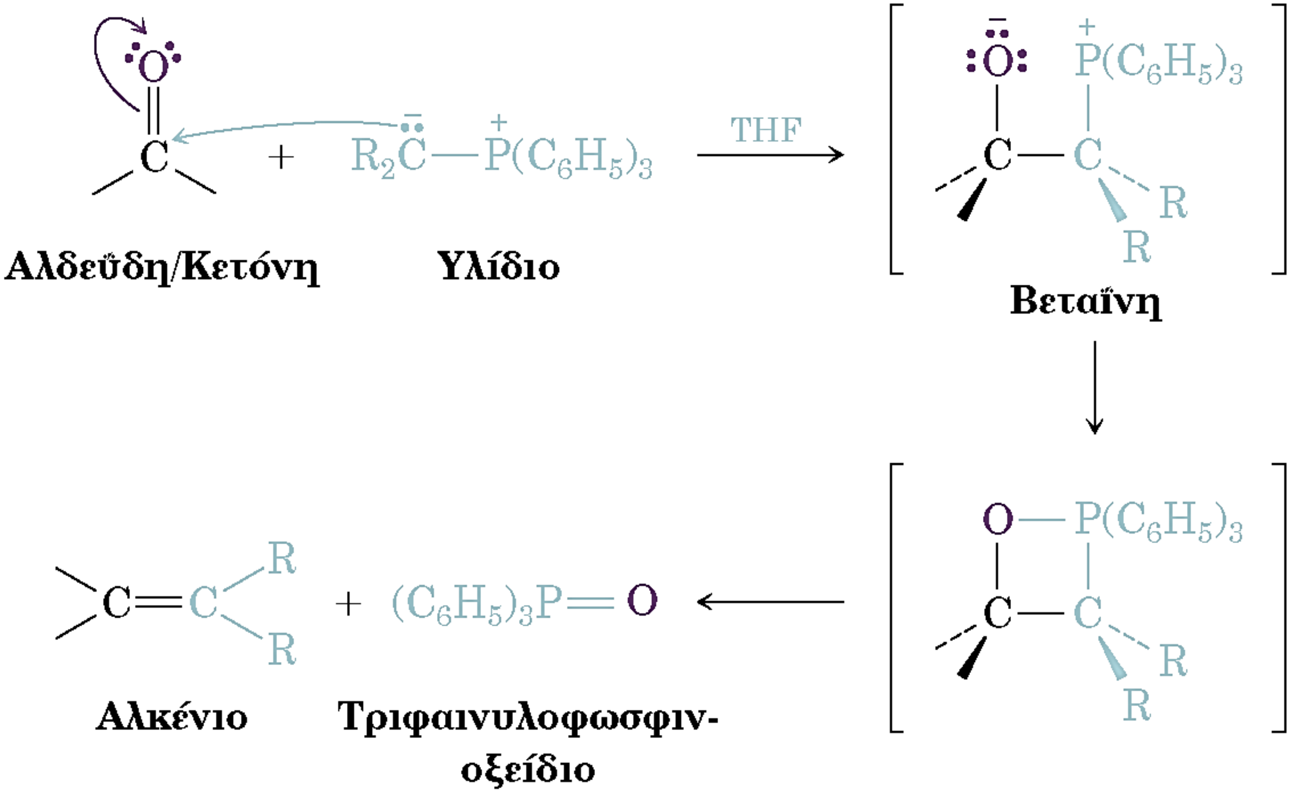
4-*tert*-Βουτυλοκυκλοεξανόνη

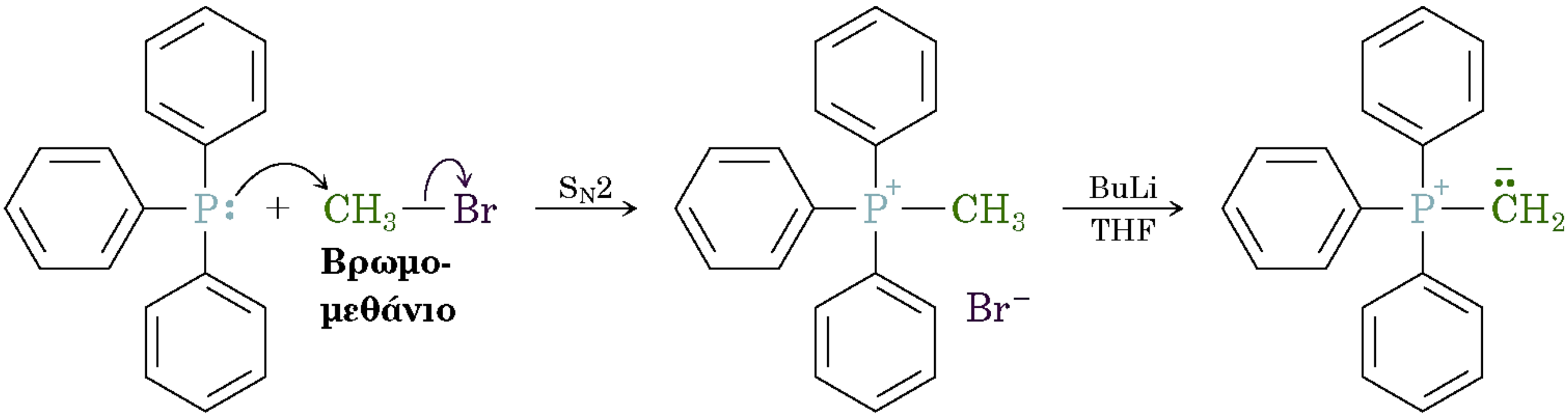
Αιθυλενο ακετάλη της 4-*tert*-βουτυλοκυκλοεξανόνης (88%)

19.11



Georg Wittig
(1897-1987)

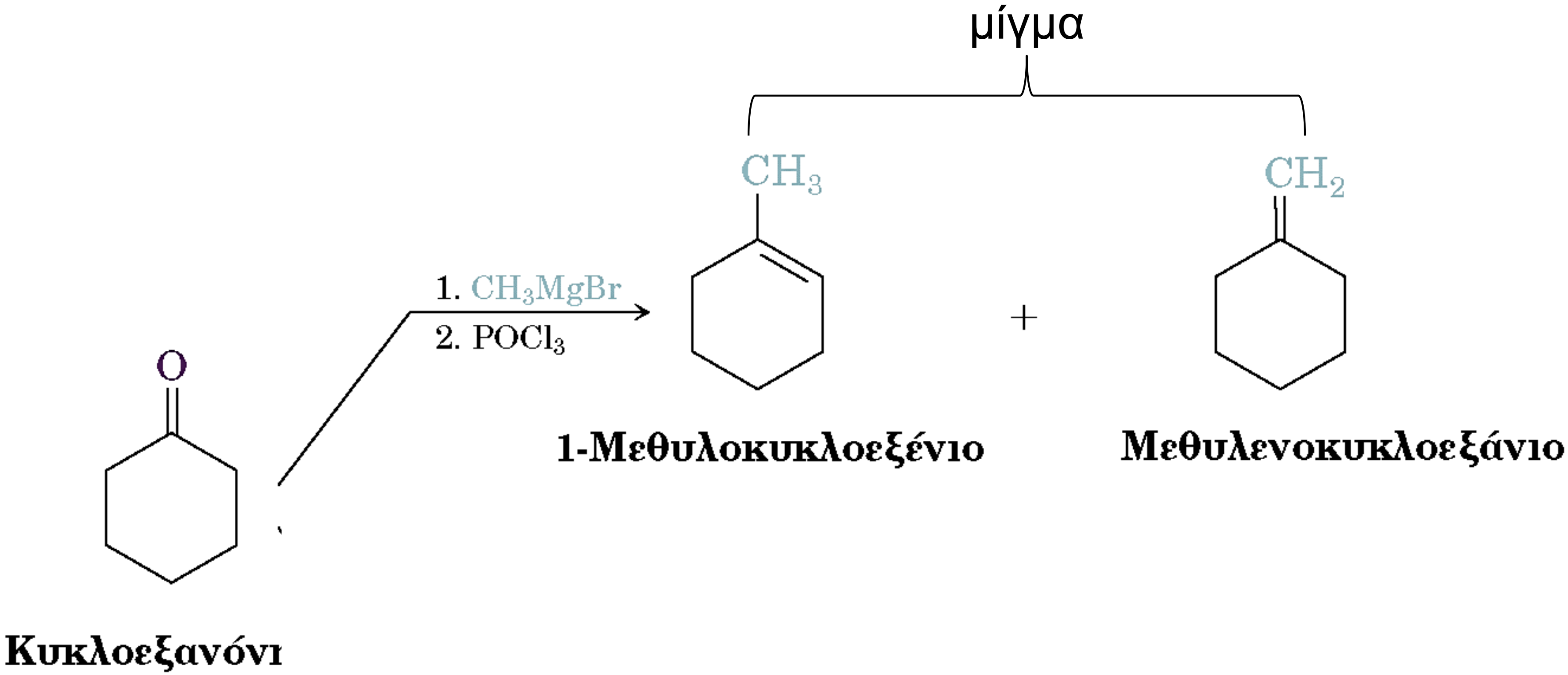


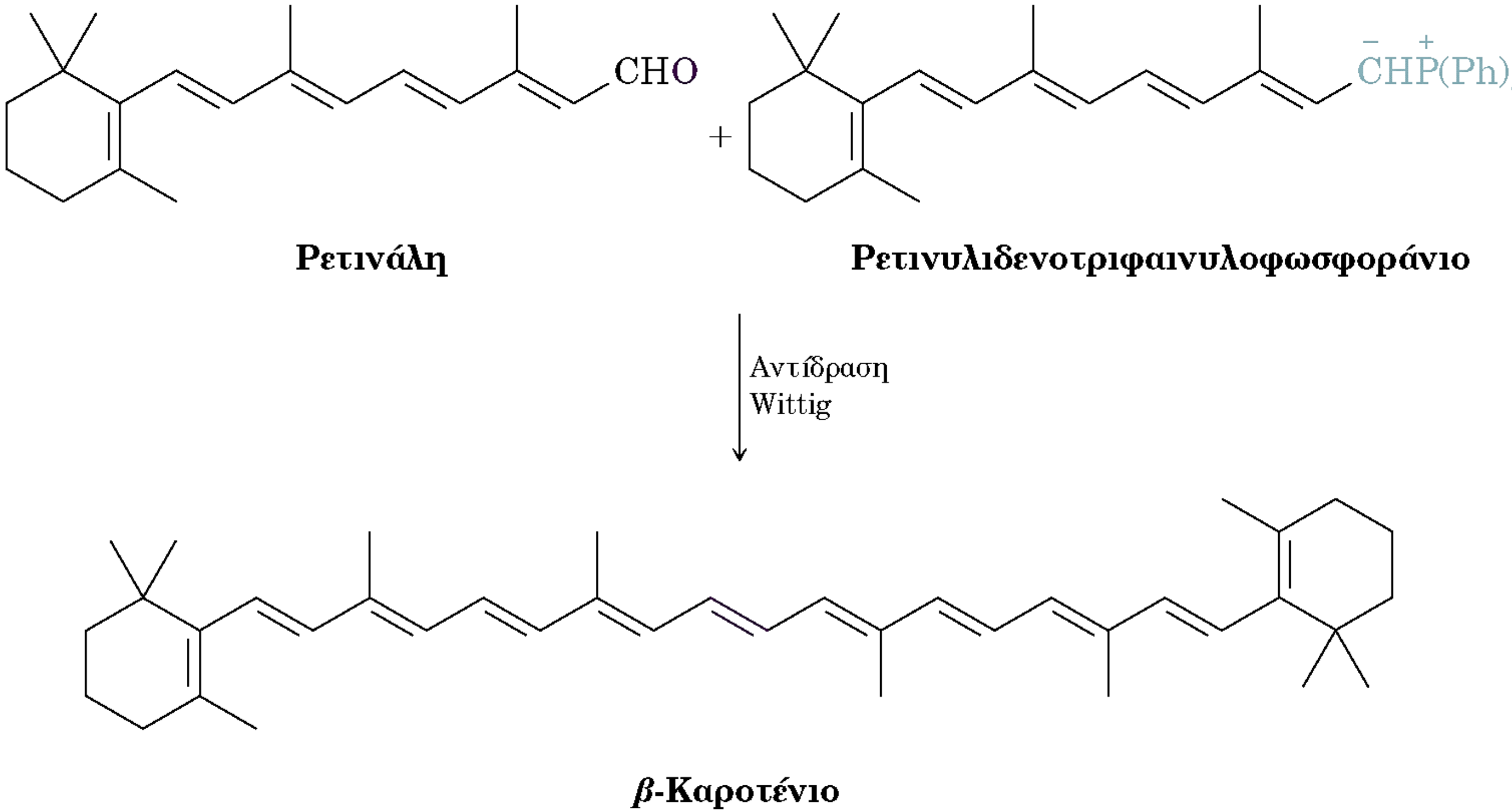


Τριφαινυλοφωσφίνη

Μεθυλοτριφαινυλο-φωσφωνιακό βρωμίδιο

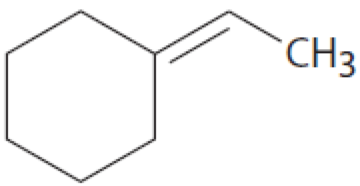
Μεθυλενοτριφαινυλο-φωσφοράνιο


μίγμα
CH_3
CH_2
1. CH_3MgBr
2. $POCl_3$
O
+
1-Μεθυλοκυκλοεξένιο
Μεθυλενοκυκλοεξάνιο
Κυκλοεξανόνι

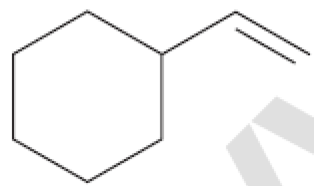

CHO
$\overset{-}{C}H\overset{+}{P}(Ph)_3$
Ρετινάλη
Ρετινυλιδενοτριφαινυλοφωσφοράνιο
Αντίδραση
Wittig
β-Καροτένιο

19-16 Ποιες καρβονυλικές ενώσεις και ποια υλίδια του φωσφόρου θα χρησιμοποιήσετε για την παρασκευή των ακόλουθων ενώσεων;

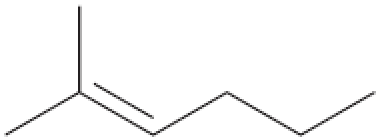
(α)



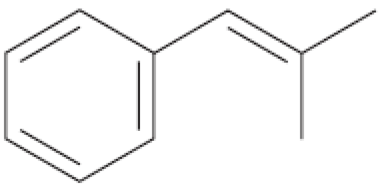
(β)



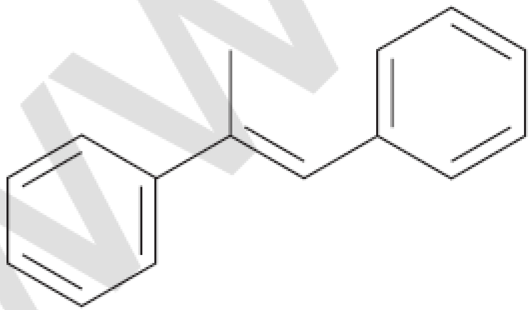
(γ)



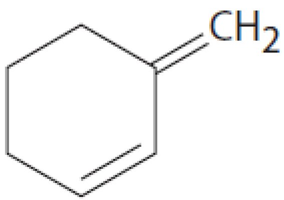
(δ)



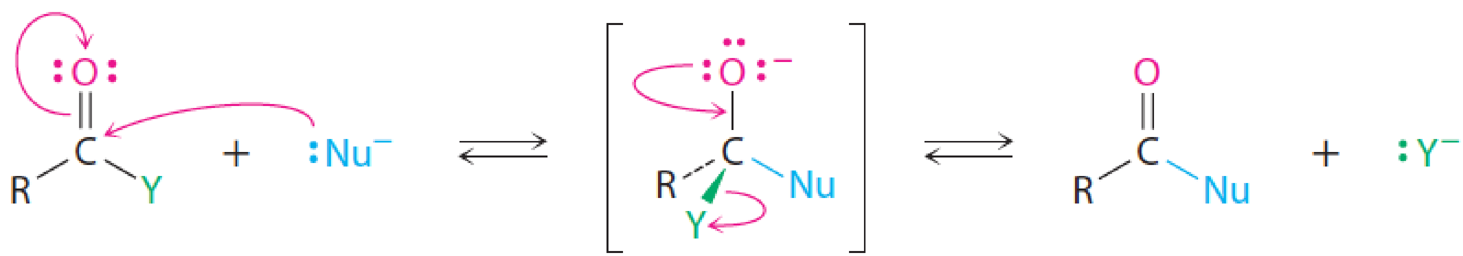
(ε)



(στ)



19.12

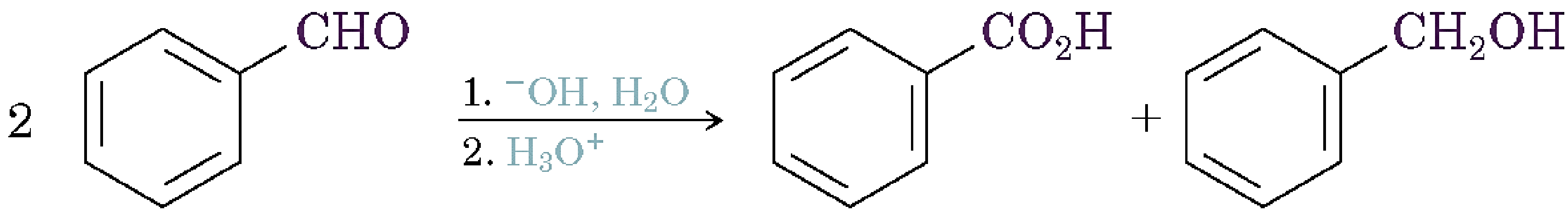


Η αντίδραση πραγματοποιείται όταν: $Y = -Br, -Cl, -OR, -NR_2$

Η αντίδραση *ΔΕΝ πραγματοποιείται* όταν: $Y = -H, -R$

ΕΙΚΟΝΑ 19-11 Τα παράγωγα καρβοξυλικών οξέων διαθέτουν έναν ηλεκτραρνητικό υποκαταστάτη Y (—Br, —Cl, —OR, —NR_2), ο οποίος μπορεί να αποβληθεί ως αποχωρούσα ομάδα από το τετραεδρικό ενδιάμεσο που σχηματίζεται από την πυρηνόφιλη προσθήκη. Οι αλδεΰδες και οι κετόνες δεν διαθέτουν ανάλογη καλή αποχωρούσα ομάδα και επομένως δεν πραγματοποιούν αυτή την αντίδραση.

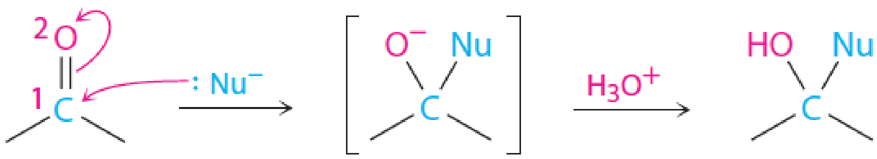
αντίδραση Cannizaro



Βενζαλδεΰδη — Βενζοϊκό οξύ — Βενζυλική αλκοόλη

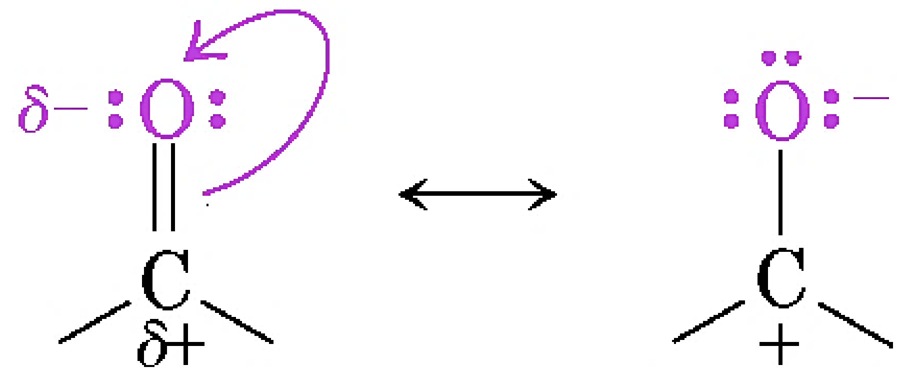
19.13

Άμεση 1,2-προσθήκη

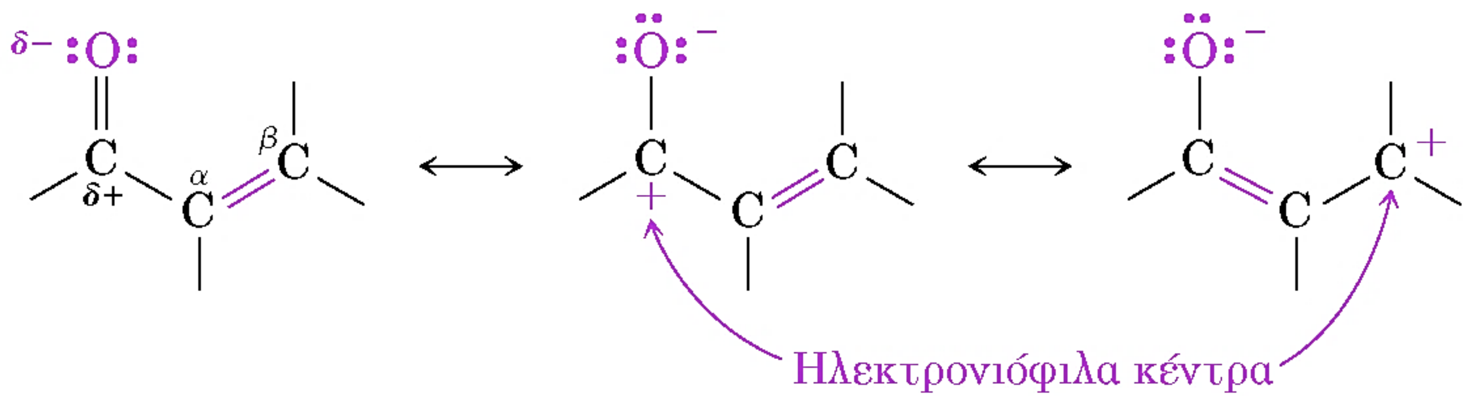


ΕΙΚΟΝΑ 19-13 Σύγκριση μεταξύ της άμεσης (1,2-) και της συζυγούς (1,4-) αντίδρασης πυρηνόφιλης προσθήκης. Στη συζυγή προσθήκη, το πυρηνόφιλο προστίθεται στον β-άνθρακα μιας α,β-ακόρεστης αλδεΰδης ή κετόνης και η πρωτονίωση πραγματοποιείται στον α-άνθρακα.

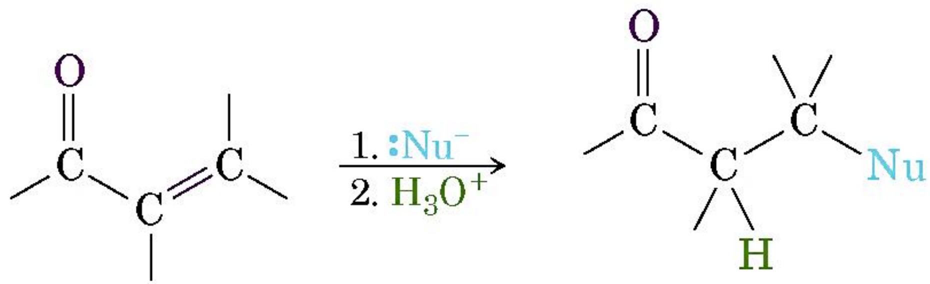
Καρβονύλιο



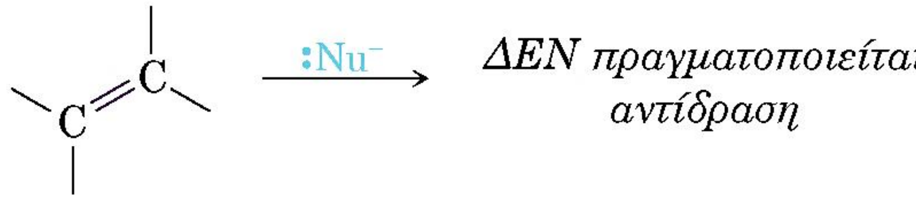
α,β-Ακόρεστο καρβονύλιο



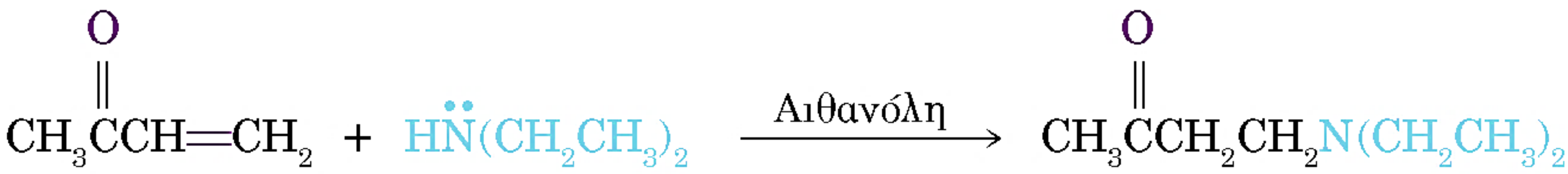
Ενεργοποιημένος διπλός δεσμός



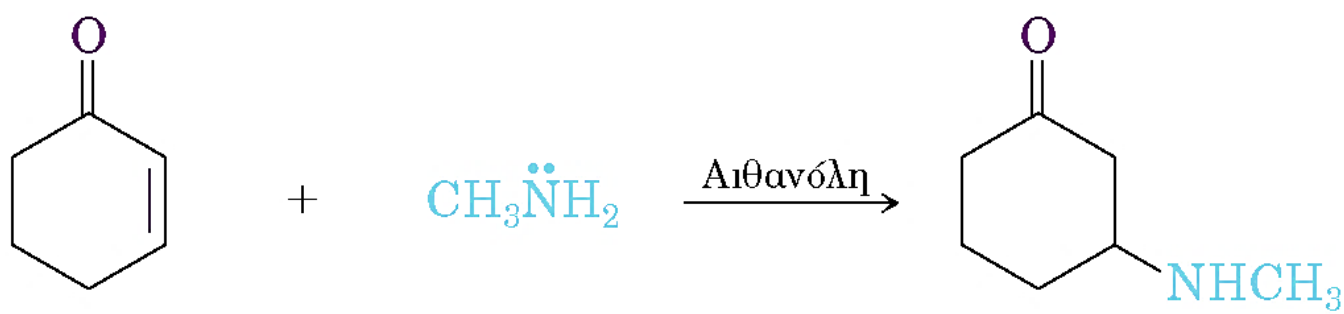
Μη ενεργοποιημένος διπλός δεσμός



Συζυγής προσθήκη αμινών

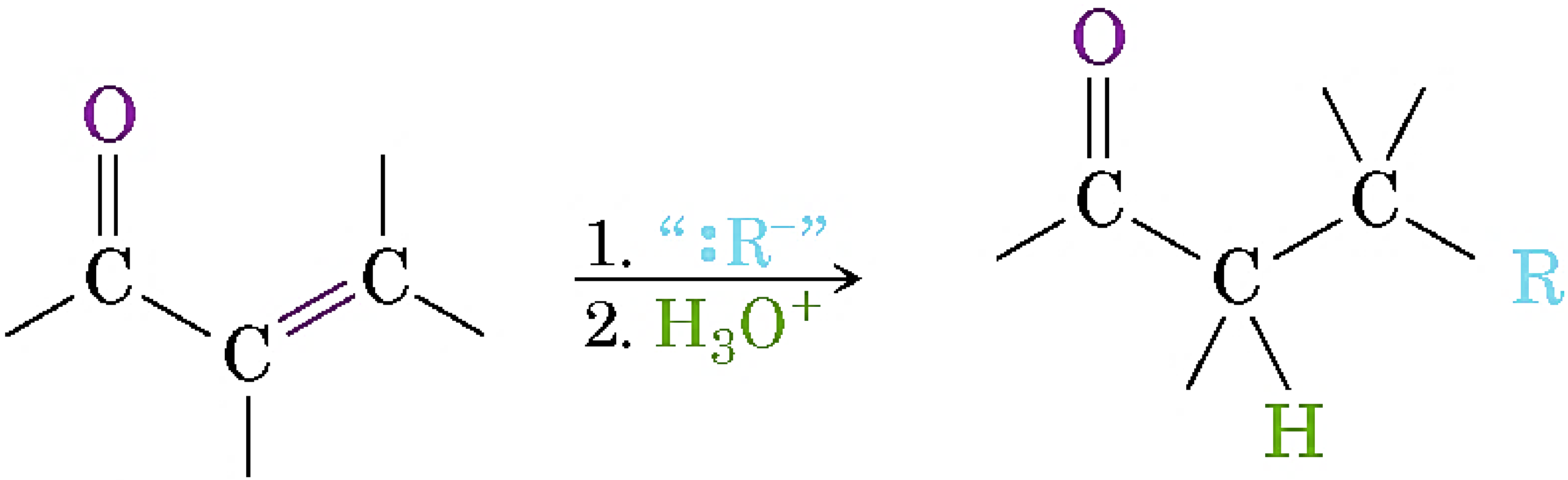


3-Βουτεν-2-όνη **Διαιθυλαμίνη** **4-*N*,*N*-Διαιθυλαμινο-2-βουτανόνη (92%)**



2-Κυκλοεξενόνη **Μεθυλαμίνη** **3-(*N*-Μεθυλαμινο)κυκλοεξανόνη**

Συζυγής προσθήκη αλκυλομάδων (ενώσεις Li-Cu)

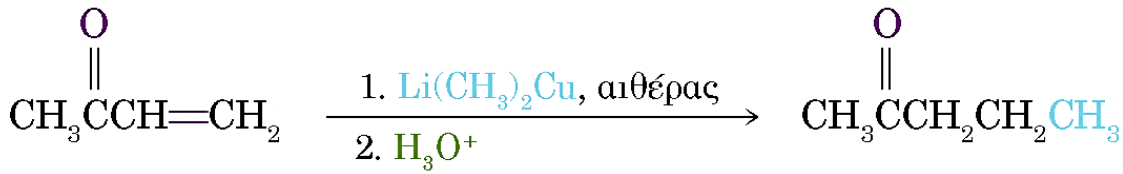


α,β-Ακόρεστη αλδεΰδη/κετόνη

$$\mathrm{RX} \xrightarrow[\text{Πεντάνιο}]{2\ \mathrm{Li}} \mathrm{RLi} + \mathrm{Li}^{+}\ \mathrm{X}^{-}$$

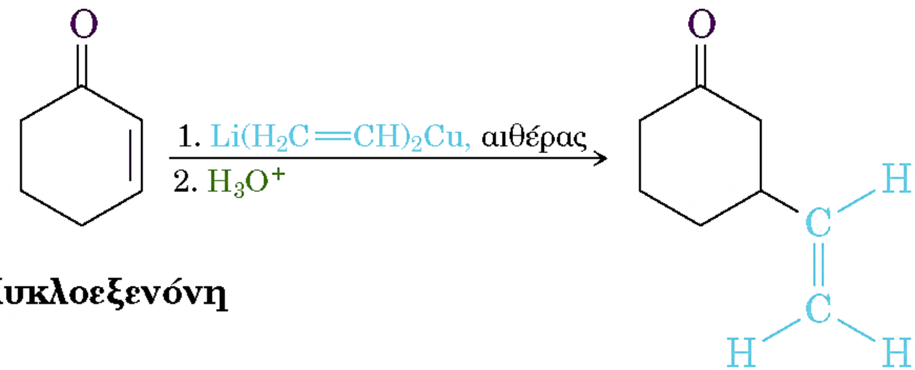
$$2\ \mathrm{RLi} \xrightarrow[\text{Αιθέρας}]{\mathrm{CuI}} \mathrm{Li}^{+}\ (\mathrm{R}\overset{-}{\mathrm{Cu}}\mathrm{R}) + \mathrm{Li}^{+}\ \mathrm{I}^{-}$$

Διαλκυλο
λιθιο-χαλκός
(Αντιδραστήριο Gilman)



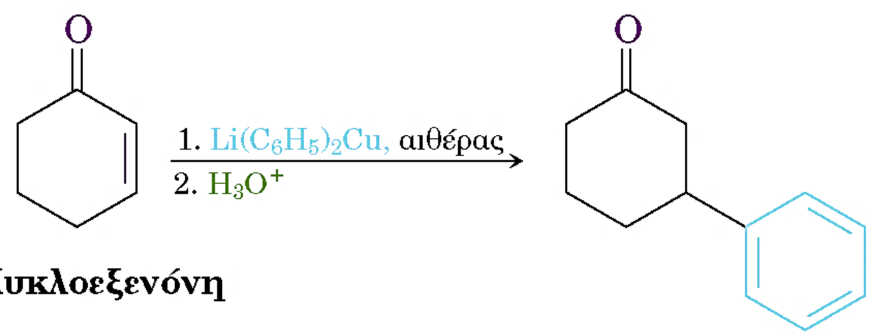
3-Βουτεν-2-όνη

2-Πεντανόνη (97%)



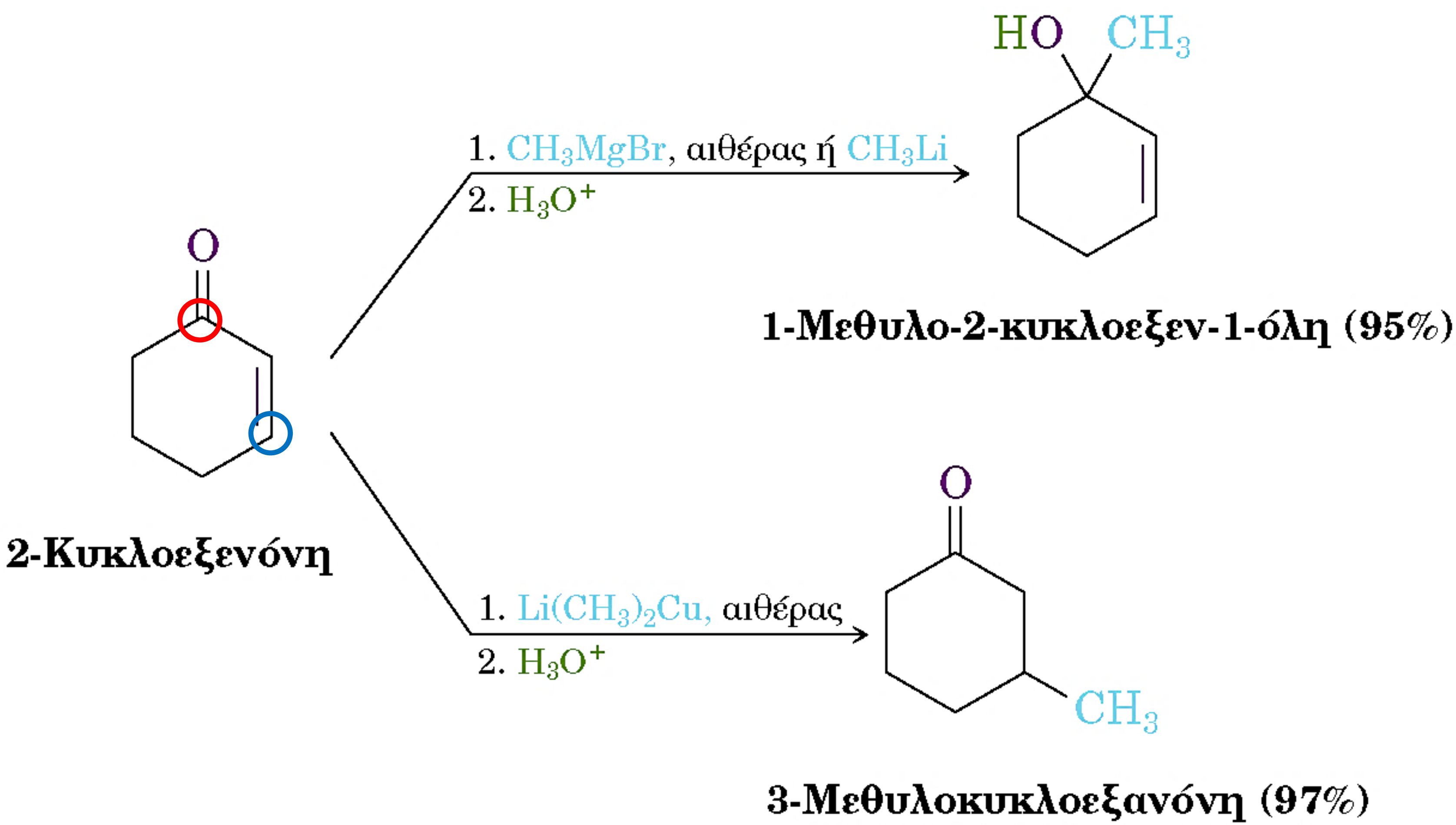
2-Κυκλοεξενόνη

3-Βινυλοκυκλοεξανόνη (65%)



2-Κυκλοεξενόνη

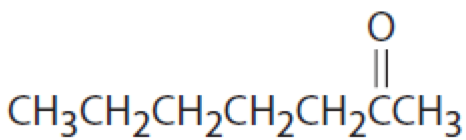
3-Φαινυλοκυκλοεξανόνη (70%)



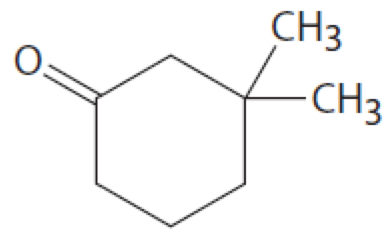
O
2-Κυκλοεξενόνη
1. CH3MgBr, αιθέρας ή CH3Li
2. H3O+
HO
CH3
1-Μεθυλο-2-κυκλοεξεν-1-όλη (95%)
1. Li(CH3)2Cu, αιθέρας
2. H3O+
O
CH3
3-Μεθυλοκυκλοεξανόνη (97%)

19-22 Πώς θα χρησιμοποιήσετε αντιδράσεις συζυγούς προσθήκης με οργανομεταλλικά αντιδραστήρια λιθίου-χαλκού για να συνθέσετε τις ακόλουθες ενώσεις;

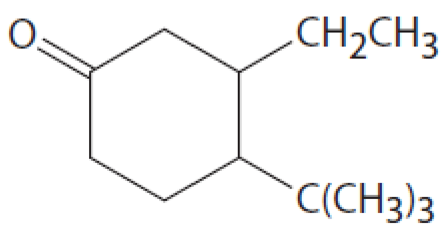
(α)



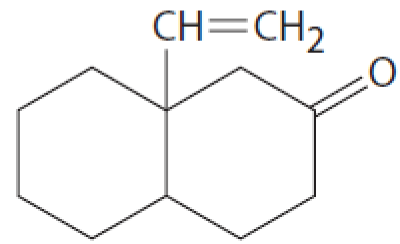
(β)



(γ)



(δ)

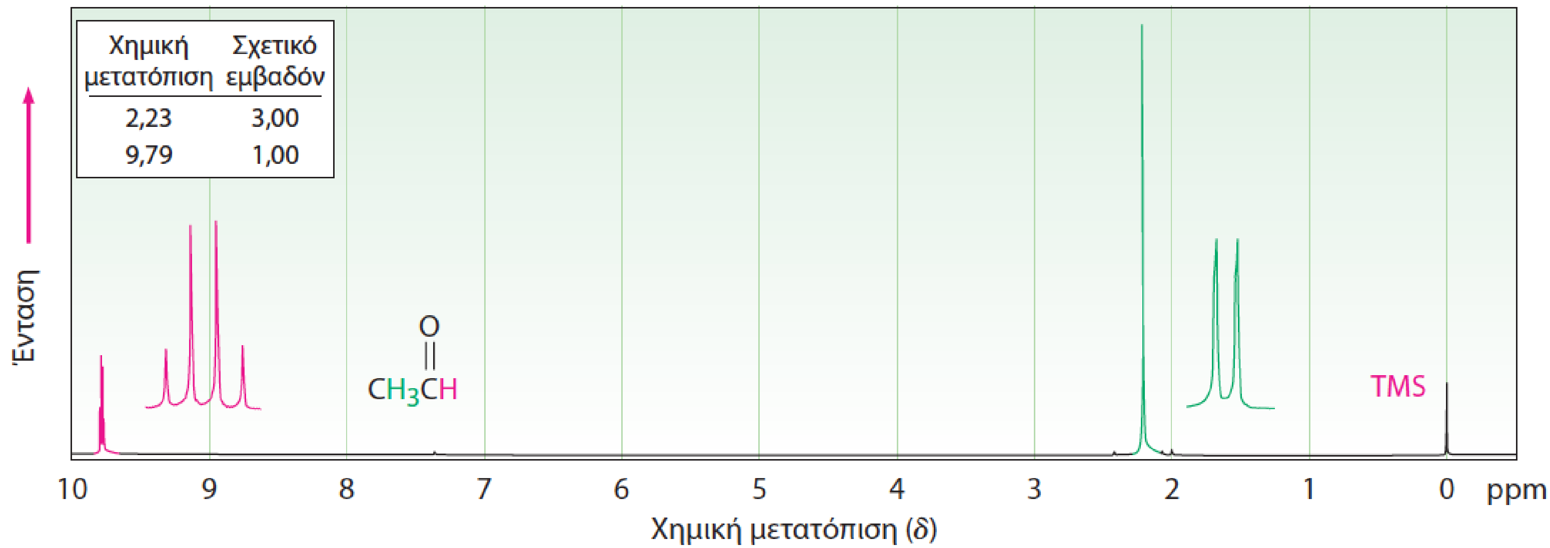


19.14

ΠΙΝΑΚΑΣ 19-2 Απορροφήσεις IR ορισμένων αλδεϋδών και κετονών

Τύπος καρβονυλομάδας	Παράδειγμα	Απορρόφηση (cm^{-1})
Κορεσμένη αλδεΰδη	CH_3CHO	1.730
Αρωματική αλδεΰδη	PhCHO	1.705
α,β-Ακόρεστη αλδεΰδη	$H_2C{=}CHCHO$	1.705
Κορεσμένη κετόνη	CH_3COCH_3	1.715
Κυκλοεξανόνη		1.715
Κυκλοπεντανόνη		1.750
Κυκλοβουτανόνη		1.785
Αρωματική κετόνη	$PhCOCH_3$	1.690
α,β-Ακόρεστη κετόνη	$H_2C{=}CHCOCH_3$	1.685

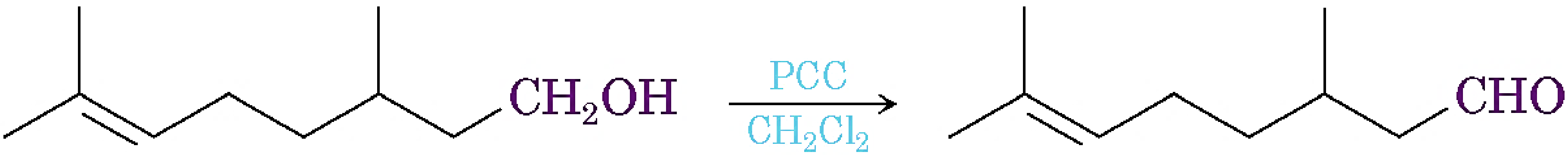
ΕΙΚΟΝΑ 19-15 Το φάσμα [1]H NMR της ακεταλδεΰδης. Η απορρόφηση του αλδεϋδικού πρωτονίου εμφανίζεται ως τετραπλή κορυφή στα 9,79 δ.



ΚΕΦ.19. ΑΛΔΕΫΔΕΣ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΕΣ: ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ

επανάληψη

Παρασκευή αλδεϋδών



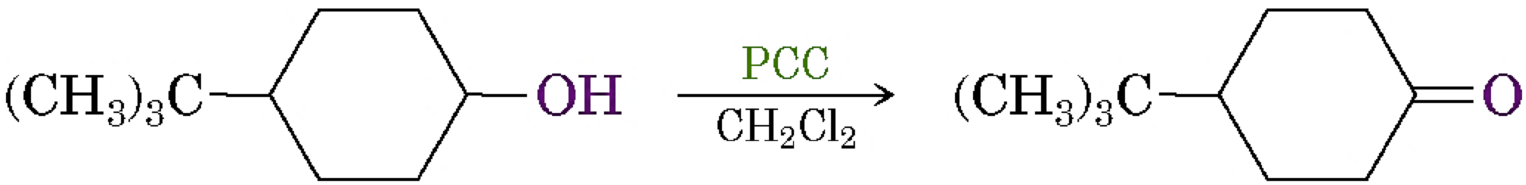
Κιτρονελόλη **Κιτρονελάλη (82%)**

$$CH_3(CH_2)_{10}\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3 \xrightarrow[\text{2. } H_3O^+]{\text{1. DIBAH, τολουόλιο, } -78\,^\circ C} CH_3(CH_2)_{10}\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$$

Δωδεκανοϊκό μεθύλιο **Δωδεκανάλη (88%)**

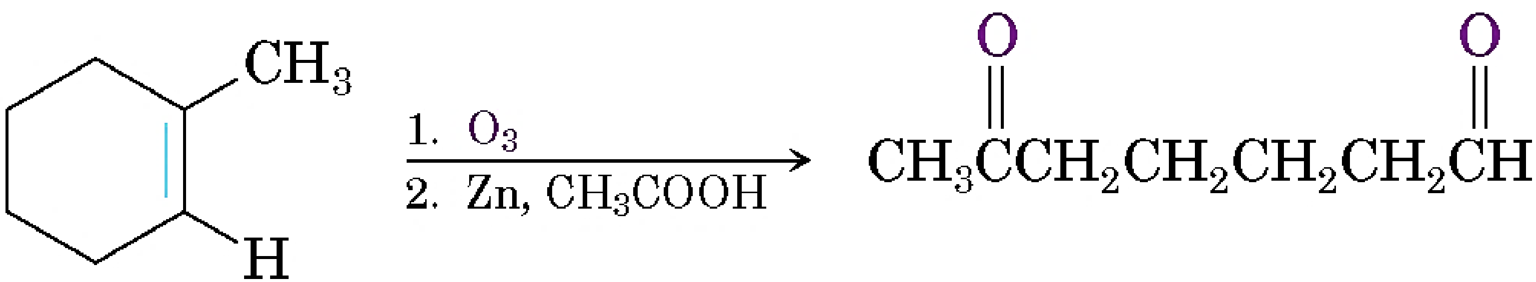
όπου DIBAH = $(CH_3)_2CHCH_2\text{—}\overset{H}{\overset{|}{Al}}\text{—}CH_2CH(CH_3)_2$

Παρασκευή κετονών



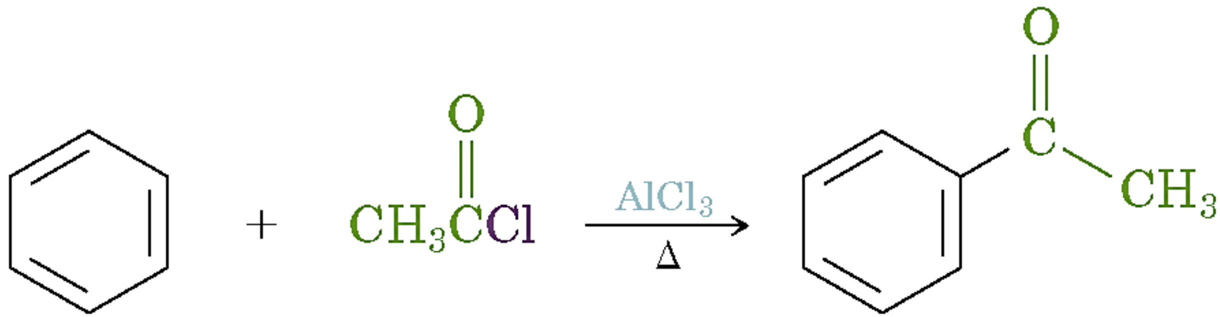
4-*tert*-Βουτυλοκυκλοεξανόλη

4-*tert*-Βουτυλοκυκλοεξανόνη (90%)



1-Μεθυλοκυκλοεξένιο

6-Οξοεπτανάλη (86%)



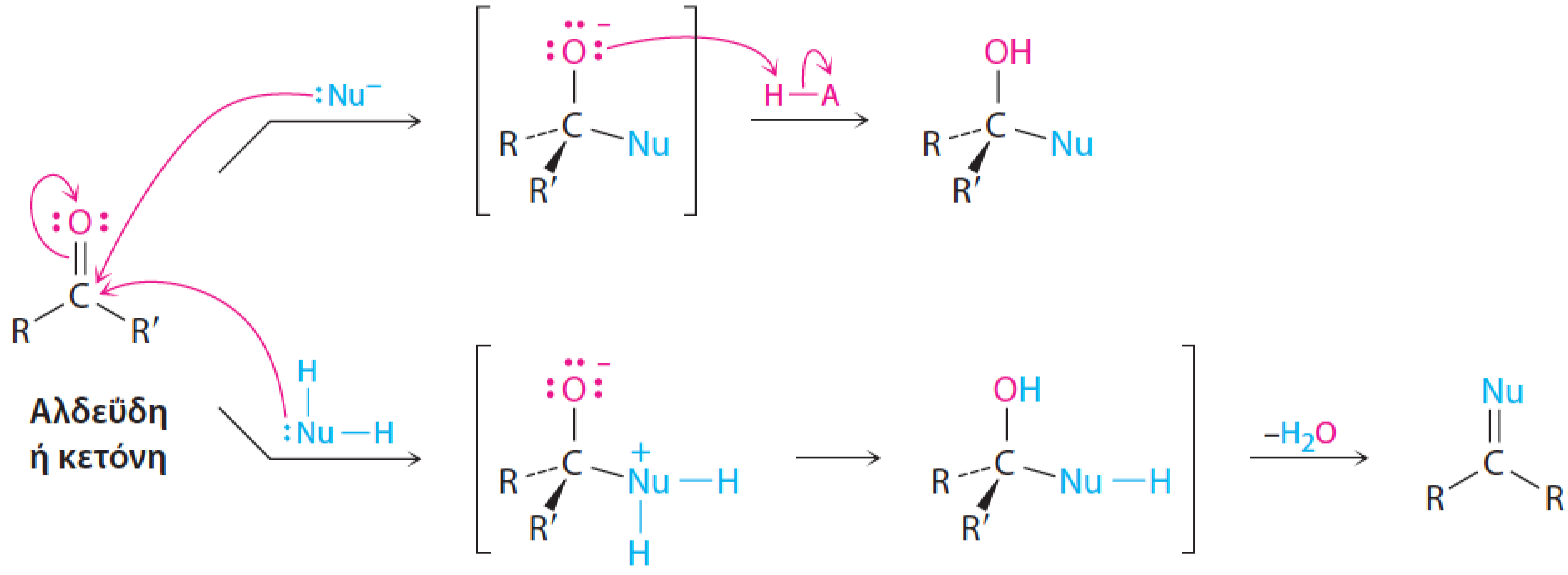
Βενζόλιο **Ακετυλο χλωρίδιο** **Ακετοφαινόνη (95%)**

$$CH_3(CH_2)_3C{\equiv}CH \xrightarrow[Hg(OAc)_2]{H_3O^+} CH_3(CH_2)_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3$$

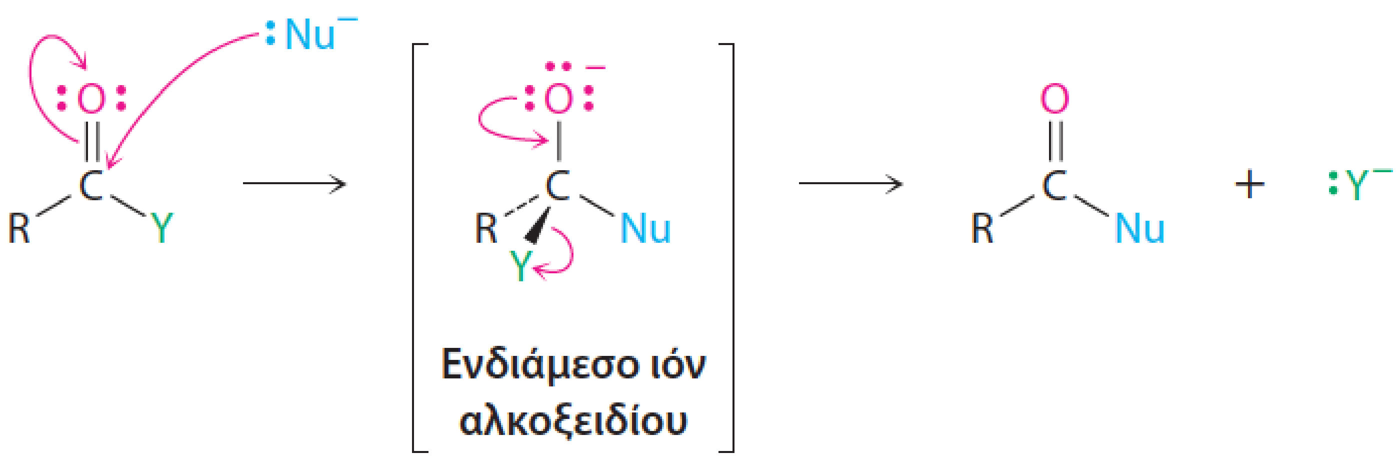
1-Εξύνιο **2-Εξανόνη (78%)**

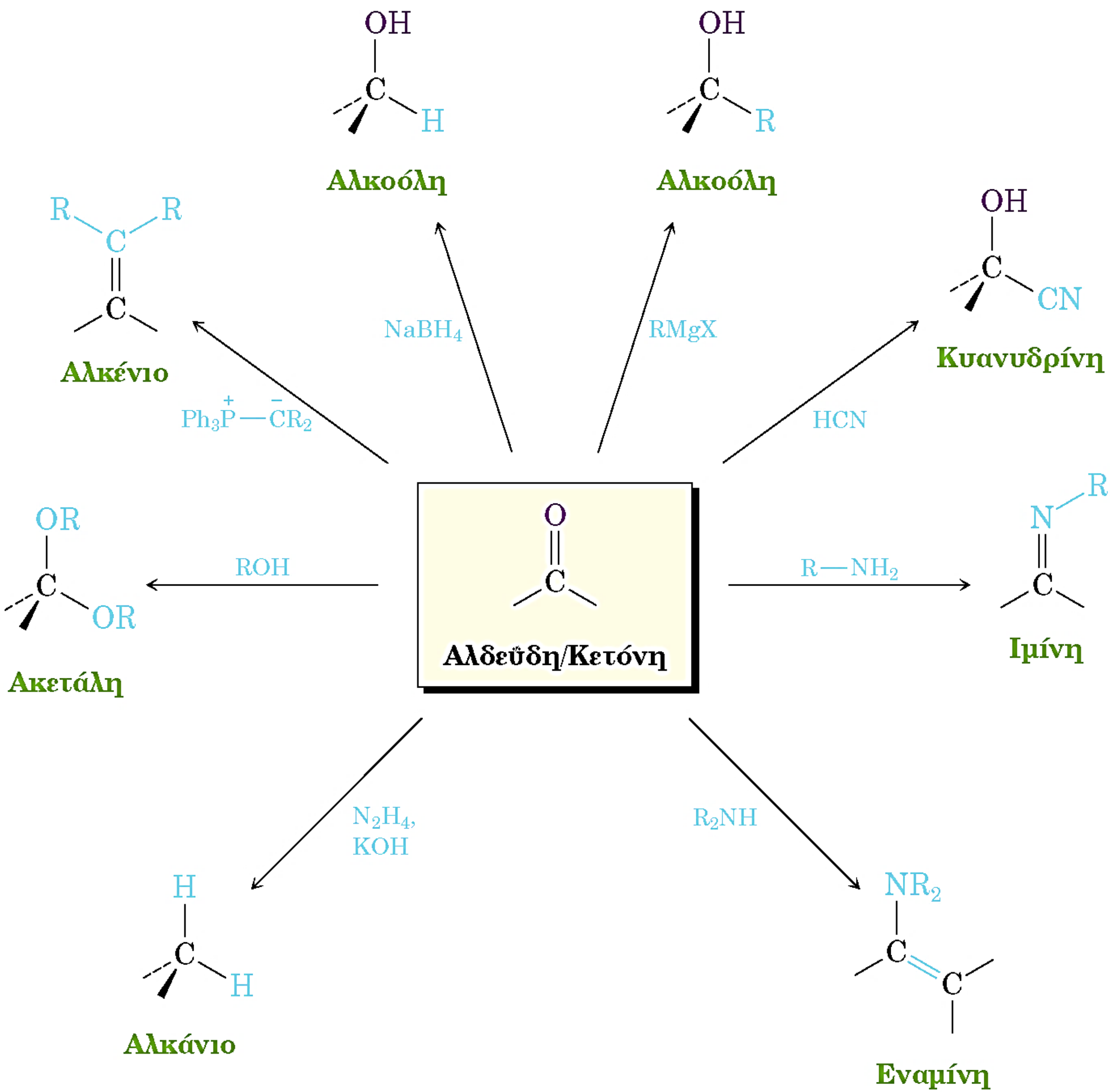
$$CH_3(CH_2)_4\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}Cl + (CH_3)_2\overset{-}{Cu}\,Li^+ \longrightarrow CH_3(CH_2)_4\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

Εξανοϋλο χλωρίδιο **Διμεθυλοχαλκικό λίθιο** **2-Επτανόνη (81%)**



(β) Παράγωγα καρβοξυλικών οξέων: πυρηνόφιλη ακυλο υποκατάσταση

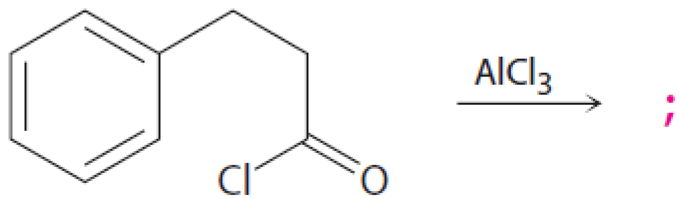




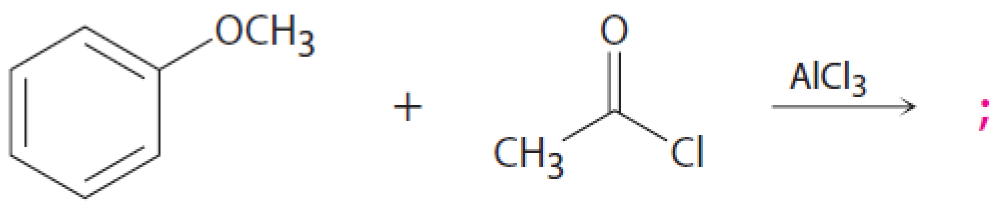
Αλδεΰδη/Κετόνη
NaBH4
Αλκοόλη
RMgX
Αλκοόλη
HCN
Κυανυδρίνη
Ph3P—CR2
Αλκένιο
ROH
Ακετάλη
R—NH2
Ιμίνη
N2H4, KOH
Αλκάνιο
R2NH
Εναμίνη

19-30* Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις. Τι κοινό έχουν μεταξύ τους οι μηχανισμοί αυτοί;

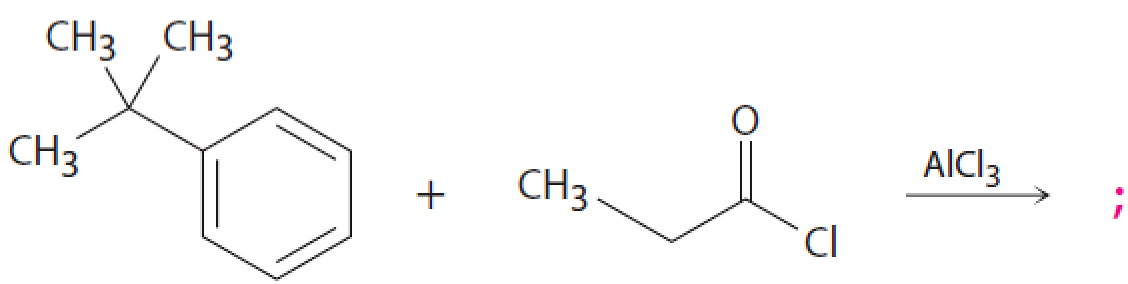
(α)



(β)

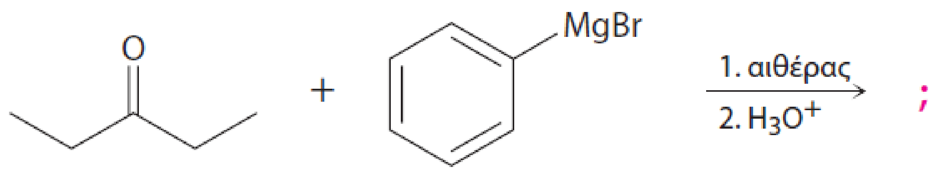


(γ)

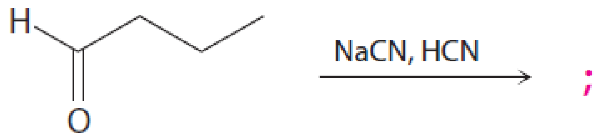


19-31* Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις. Τι κοινό έχουν μεταξύ τους οι μηχανισμοί αυτοί;

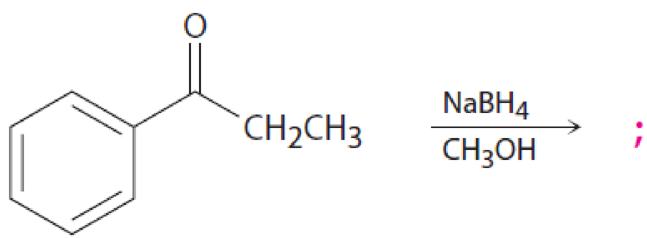
(α)



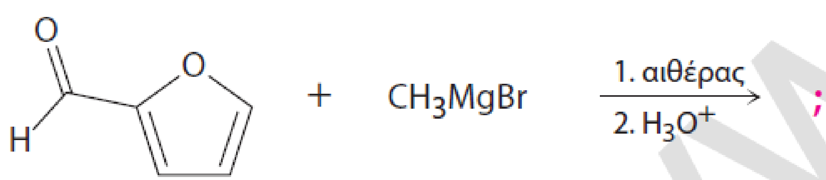
(β)



(γ)

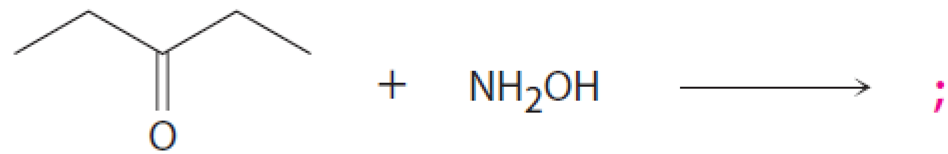


(δ)

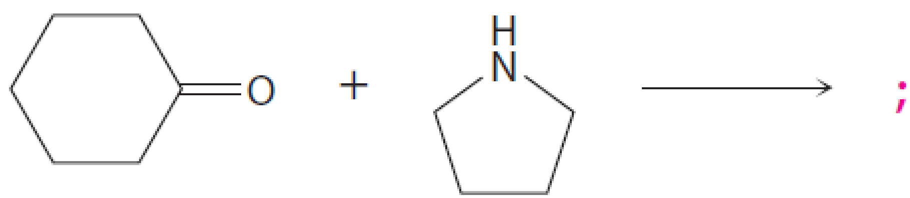


19-34* Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις. Τι κοινό έχουν μεταξύ τους οι μηχανισμοί αυτοί;

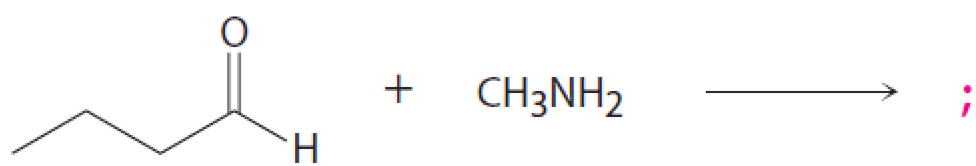
(α)



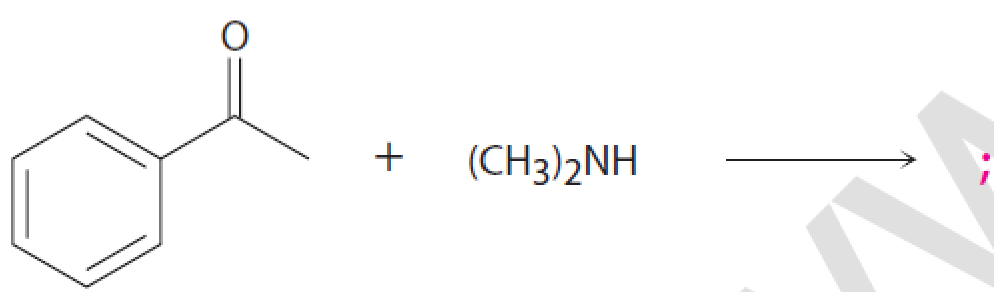
(β)



(γ)

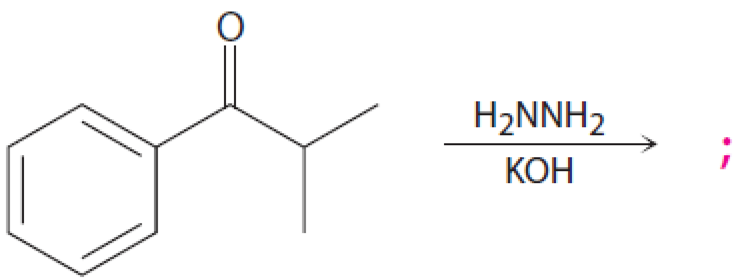


(δ)

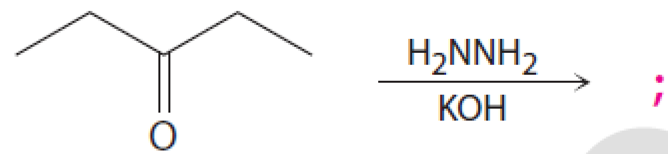


19-38 Προβλέψτε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων αναγωγής Wolff-Kishner. Γράψτε τον μηχανισμό κάθε αντίδρασης, ξεκινώντας από την ενδιάμεση υδραζόνη

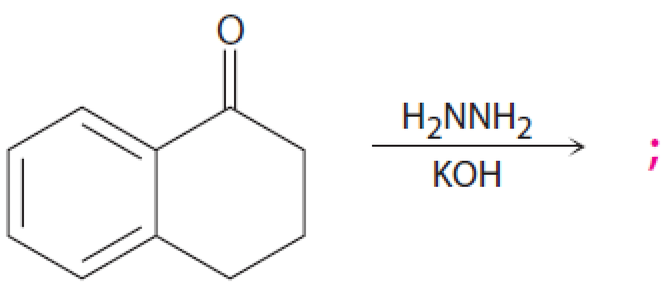
(α)



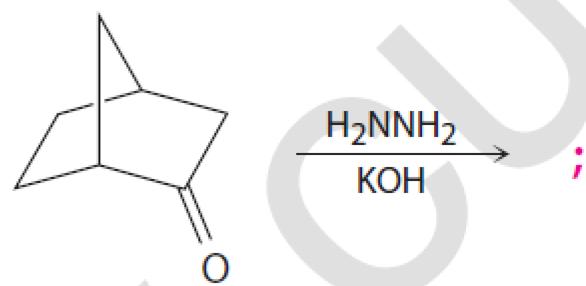
(β)



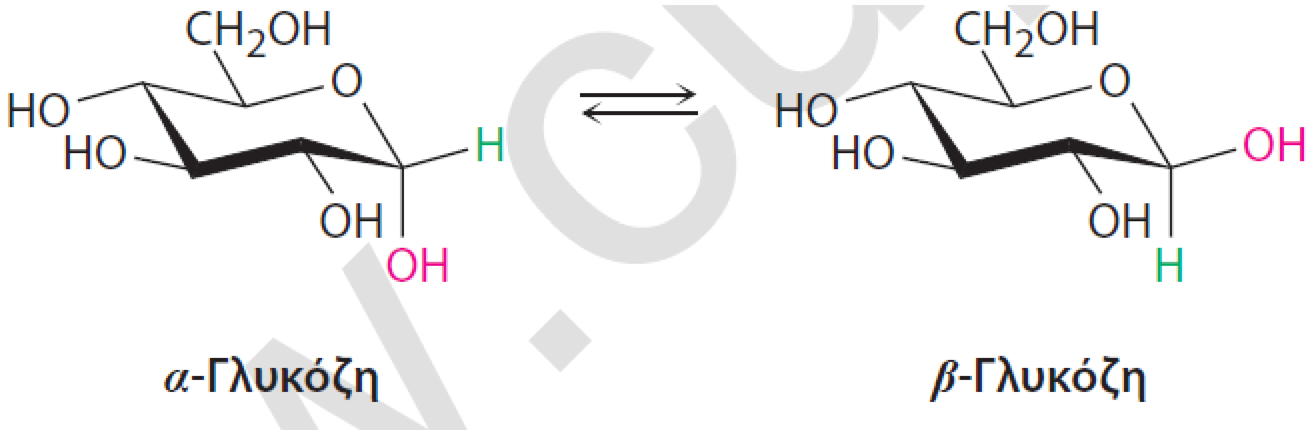
(γ)



(δ)



19-52 Όταν κρύσταλλοι α-γλυκόζης διαλυθούν σε νερό, λαμβάνει χώρα ισομερείωση με αργό ρυθμό και παράγεται β-γλυκόζη. Προτείνετε τον μηχανισμό αυτής της αμφίδρομης ισομερείωσης.



19-58* Προβλέψτε τα προϊόντα που θα προκύψουν από την αντίδραση (1) της φαινυλοακεταλδεΰδης και (2) της ακετοφαινόνης με τα παρακάτω αντιδραστήρια:

(α) $NaBH_4$, κατόπιν H_3O^+

(β) Αντιδραστήριο Dess-Martin

(γ) NH_2OH, με καταλύτη HCl

(δ) CH_3MgBr, κατόπιν H_3O^+

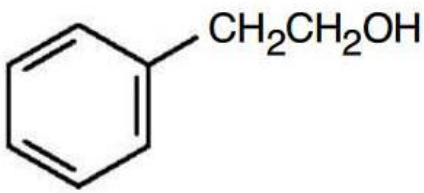
(ε) 2 CH_3OH, με καταλύτη HCl

(στ) H_2NNH_2, KOH

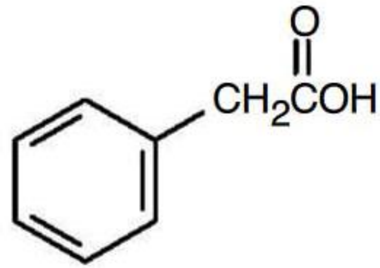
(ζ) $(C_6H_5)_3P{=}CH_2$

(η) HCN, KCN

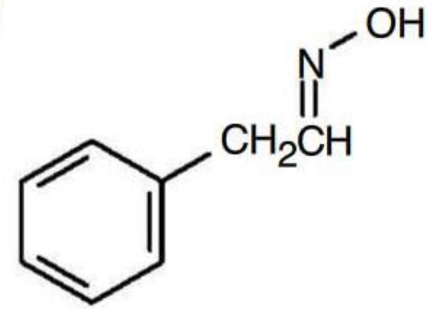
(a)


CH2CH2OH

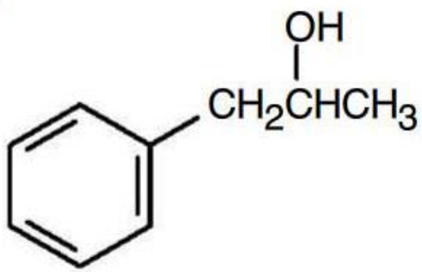
(b)


O
CH2COH

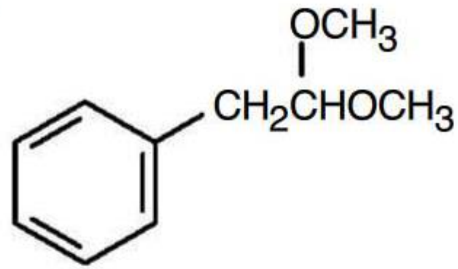
(c)


OH
N
CH2CH

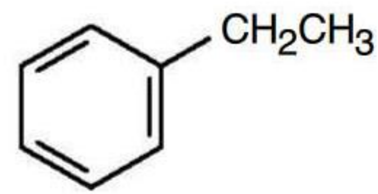
(d)


OH
CH2CHCH3

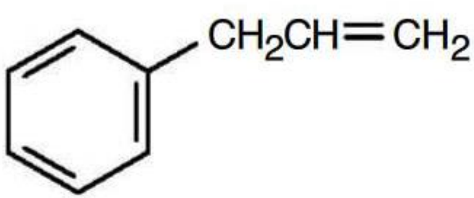
(e)


OCH3
CH2CHOCH3

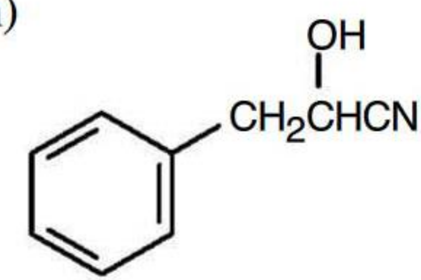
(f)


CH2CH3

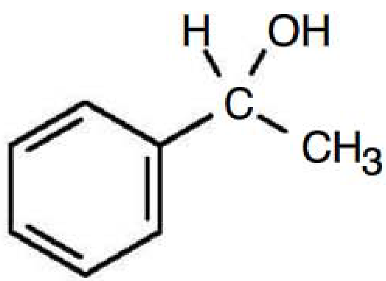
(g)


CH2CH=CH2

(h)


OH
CH2CHCN

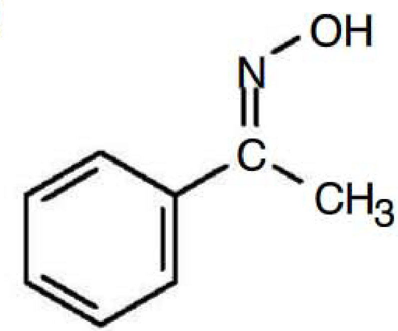
(a)



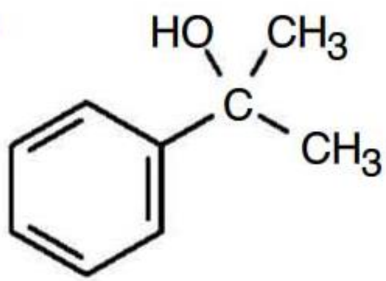
(b)

no reaction

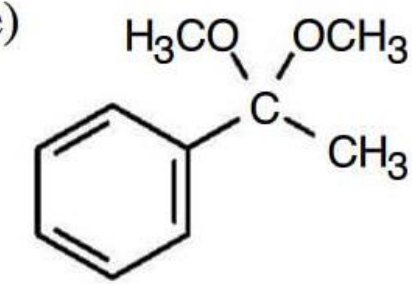
(c)



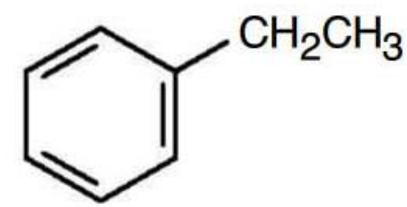
(d)



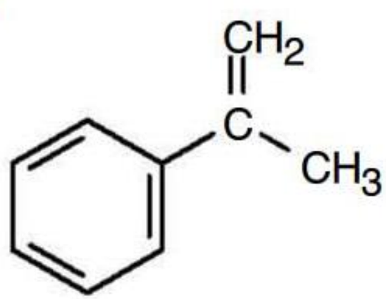
(e)



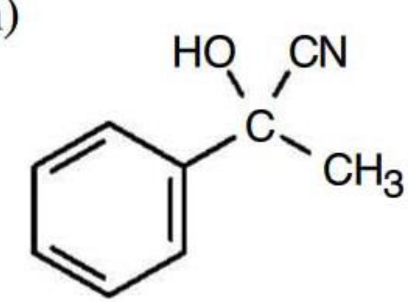
(f)



(g)



(h)



19-60 Πώς θα χρησιμοποιήσετε μια αντίδραση Grignard σε αλδεΰδες ή κετόνες για να παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις;

(α) 2-Πεντανόλη

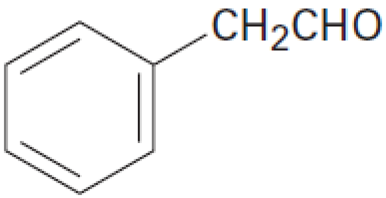
(β) 1-Βουτανόλη

(γ) 1-Φαινυλοκυκλοεξανόλη

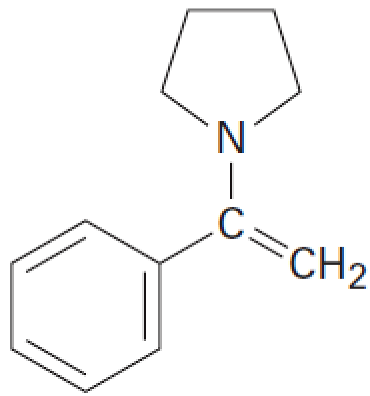
(δ) Διφαινυλομεθανόλη

19-63 Πώς θα πραγματοποιήσετε τη σύνθεση των ακόλουθων ενώσεων από βενζαλδεΰδη και κάποιο άλλο αντιδραστήριο;

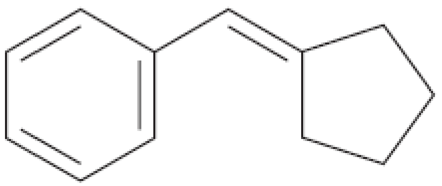
(α)



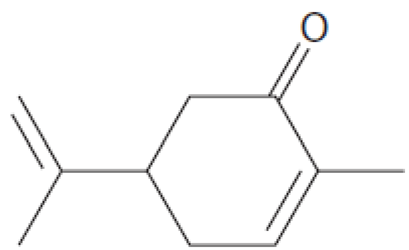
(β)



(γ)



19-64* Η καρβόνη αποτελεί το κύριο συστατικό στο αιθέριο έλαιο του δυόσμου. Ποια προϊόντα θα σχηματιστούν από την αντίδραση της καρβόνης με τα παρακάτω αντιδραστήρια;



Καρβόνη

(α) $(CH_3)_2Cu^-Li^+$, κατόπιν H_3O^+

(β) $LiAlH_4$, κατόπιν H_3O^+

(γ) CH_3NH_2

(δ) C_6H_5MgBr, κατόπιν H_3O^+

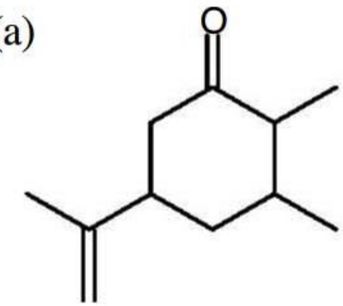
(ε) H_2/Pd

(στ) CrO_3, H_3O^+

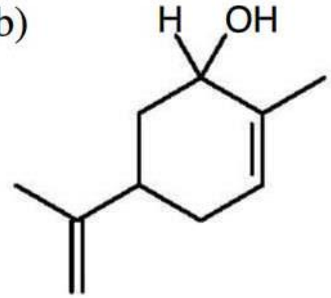
(ζ) $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}HCH_3$

(η) $HOCH_2CH_2OH$, HCl

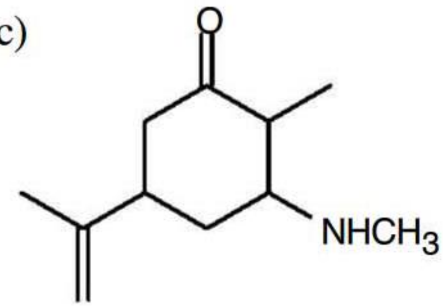
(a)



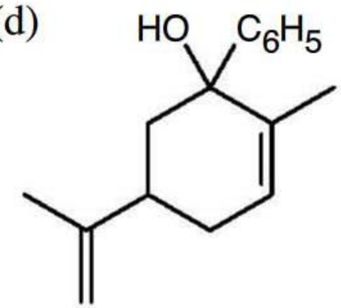
(b)



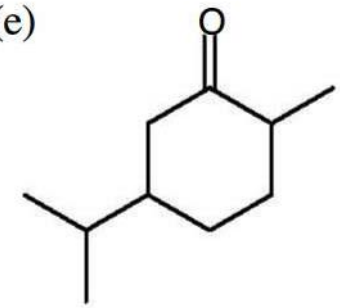
(c)



(d)



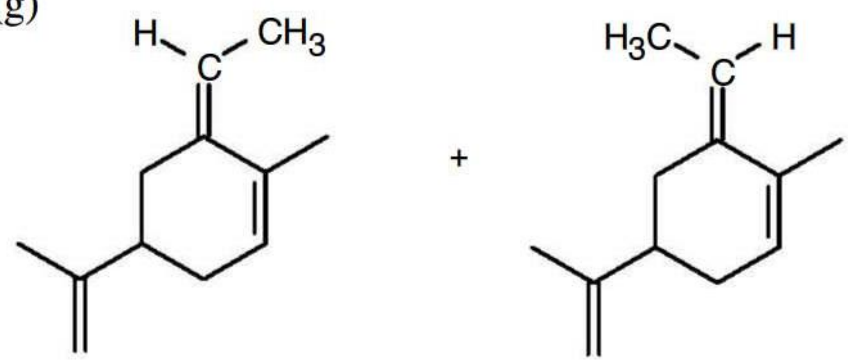
(e)



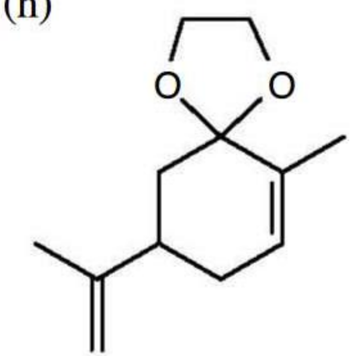
(f)

no reaction

(g)



(h)

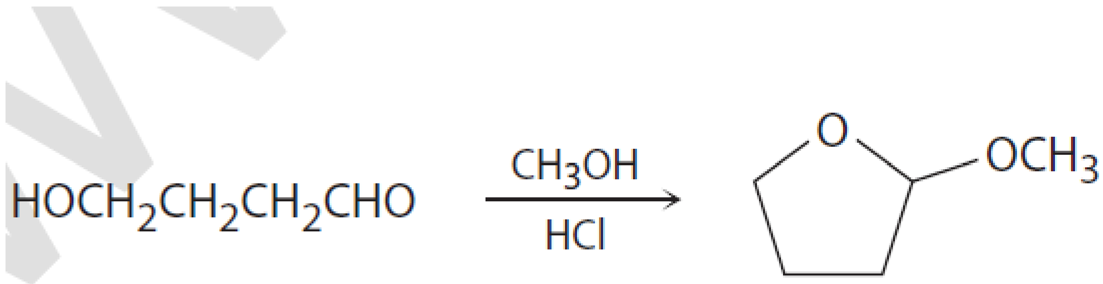


19-65 Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις από κυκλοεξανόνη;

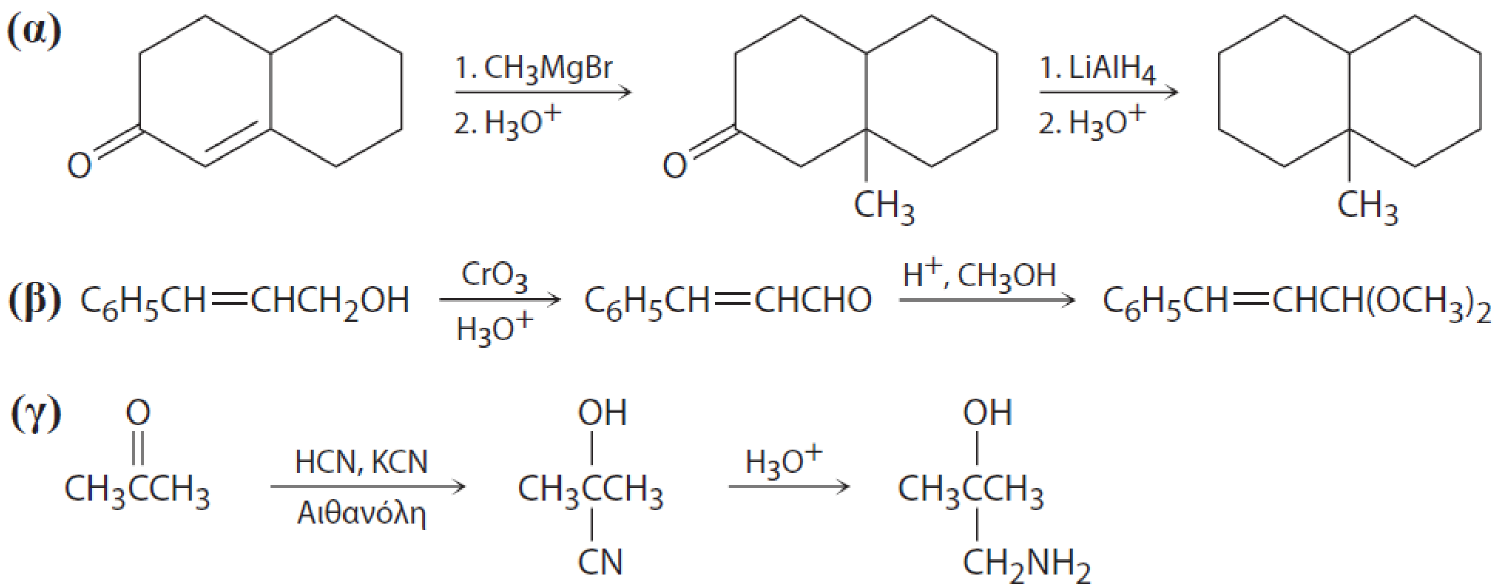
(α) 1-Μεθυλοκυκλοεξένιο **(β)** 2-Φαινυλοκυκλοεξανόνη

(γ) *cis*-1,2-Κυκλοεξανοδιόλη **(δ)** 1-Κυκλοεξυλοκυκλοεξανόλη

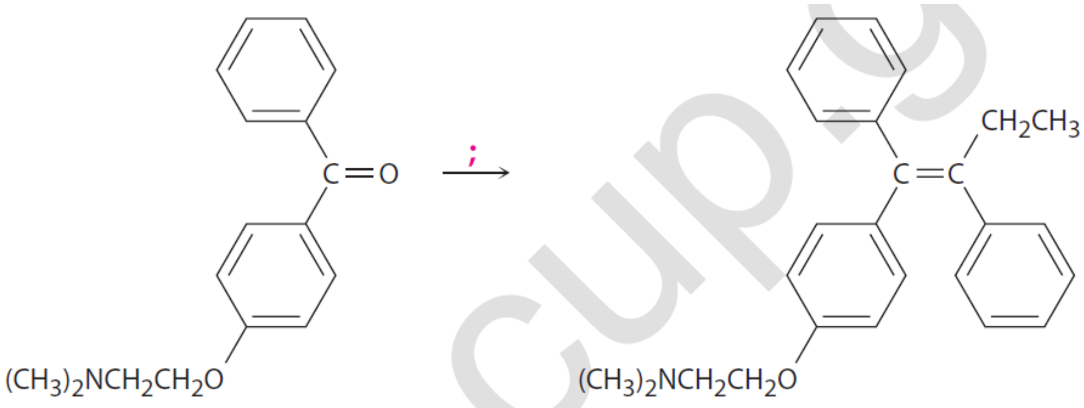
19-72 Όταν η 4-υδροξυβουτανάλη αντιδράσει με μεθανόλη παρουσία ενός όξινου καταλύτη, σχηματίζεται 2-μεθοξυτετραϋδροφουράνιο. Εξηγήστε.



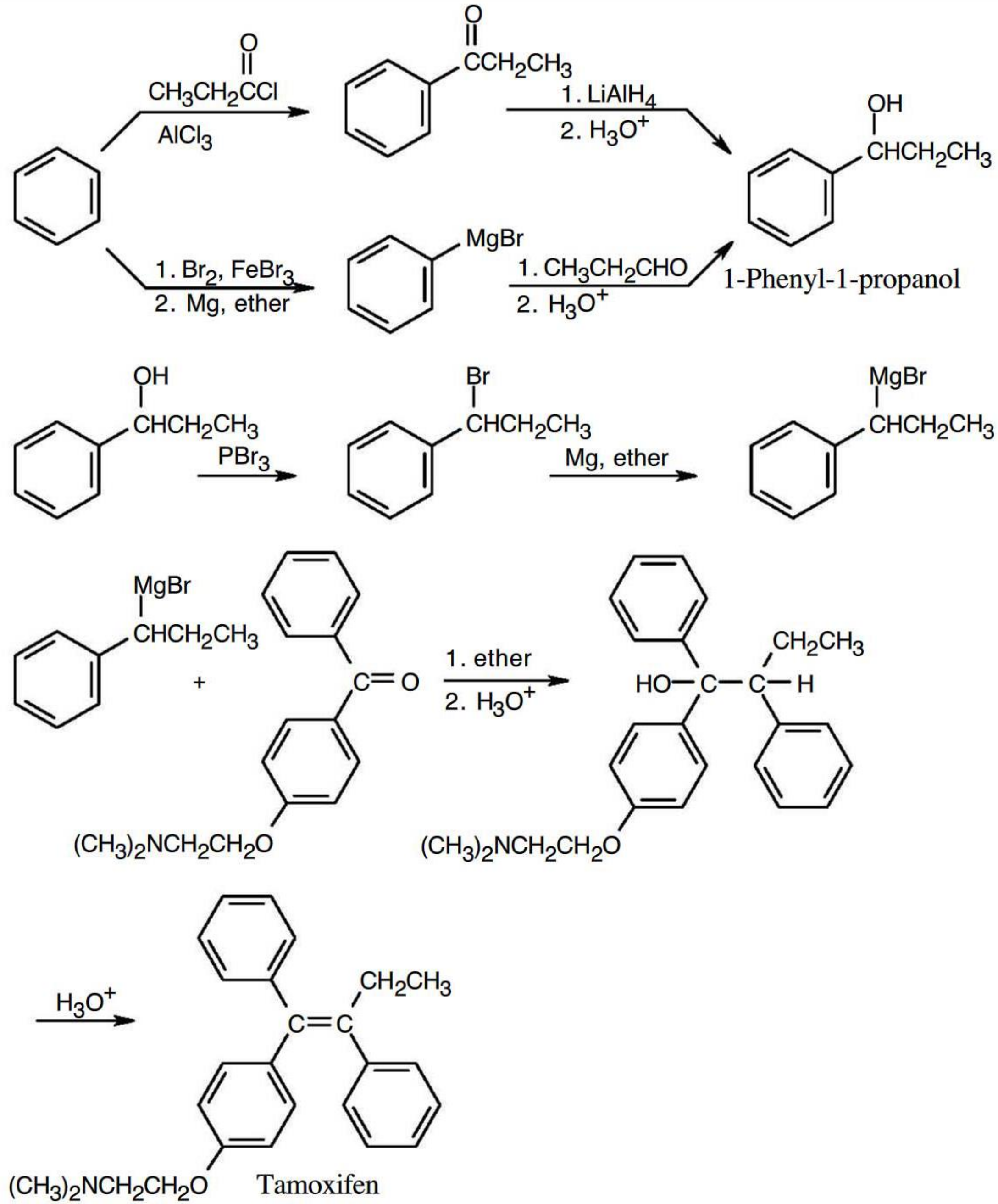
19-76 Σε κάθε μία από τις παρακάτω αλληλουχίες αντιδράσεων υπάρχουν ένα ή περισσότερα λάθη. Ποια είναι αυτά και πώς θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί επιτυχώς κάθε αλληλουχία αντιδράσεων;



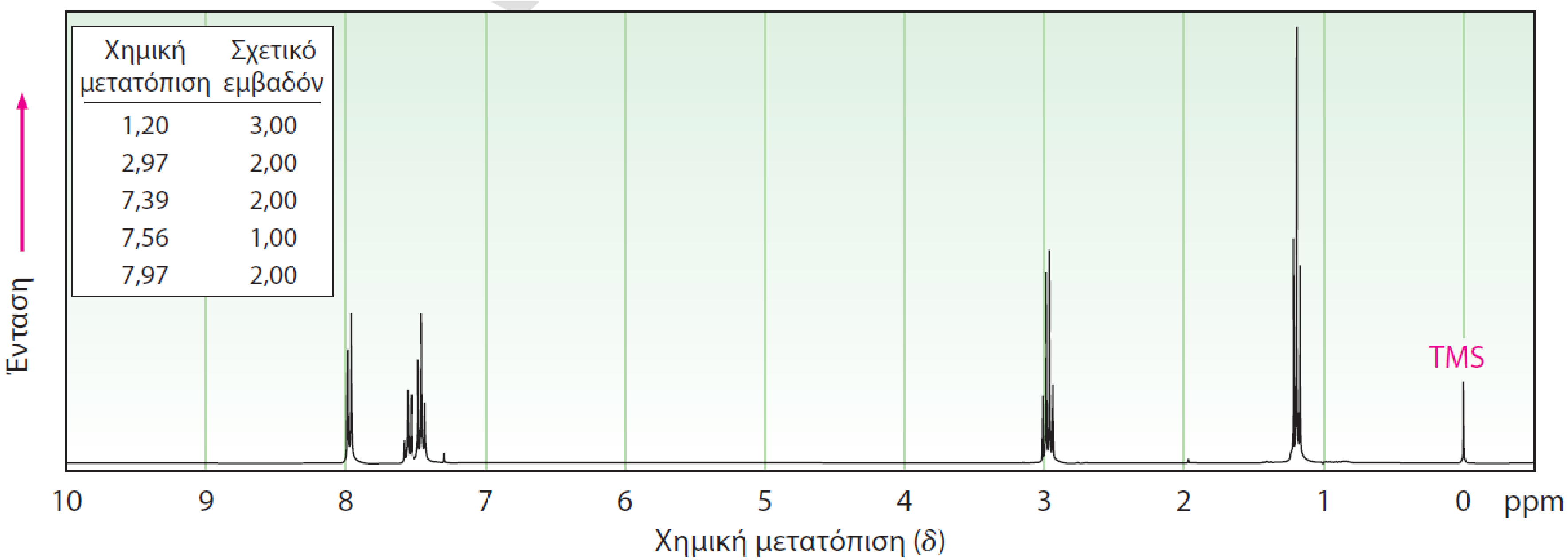
19-78* Η ταμοξιφαίνη είναι ένα φάρμακο για τη θεραπεία του καρκίνου του μαστού. Πώς θα παρασκευάσετε την ταμοξιφένη από βενζόλιο, την παρακάτω κετόνη και όποιο άλλο αντιδραστήριο είναι απαραίτητο;



Ταμοξιφαίνη

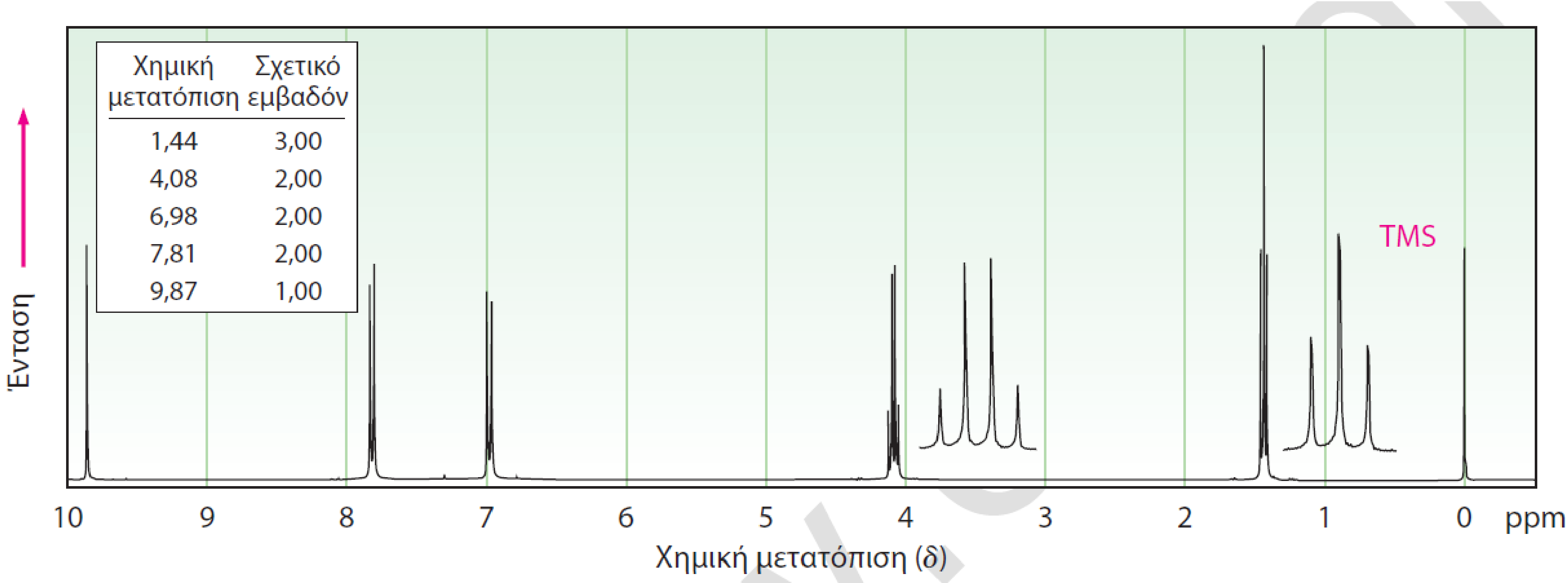

CH3CH2CCl
AlCl3
CCH2CH3
1. LiAlH4
2. H3O+
OH
CHCH2CH3
1. Br2, FeBr3
2. Mg, ether
MgBr
1. CH3CH2CHO
2. H3O+
1-Phenyl-1-propanol
PBr3
Br
Mg, ether
1. ether
2. H3O+
(CH3)2NCH2CH2O
HO
H
CH2CH3
Tamoxifen

19-81 Το παρακάτω φάσμα ^{1}H NMR ανήκει σε μια ένωση με μοριακό τύπο $C_9H_{10}O$. Πόσοι διπλοί δεσμοί ή/και δακτύλιοι υπάρχουν στην ένωση αυτή; Αν η άγνωστη ένωση εμφανίζει μια απορρόφηση IR στα 1.690 cm^{-1}, ποια είναι η πιθανή δομή της;

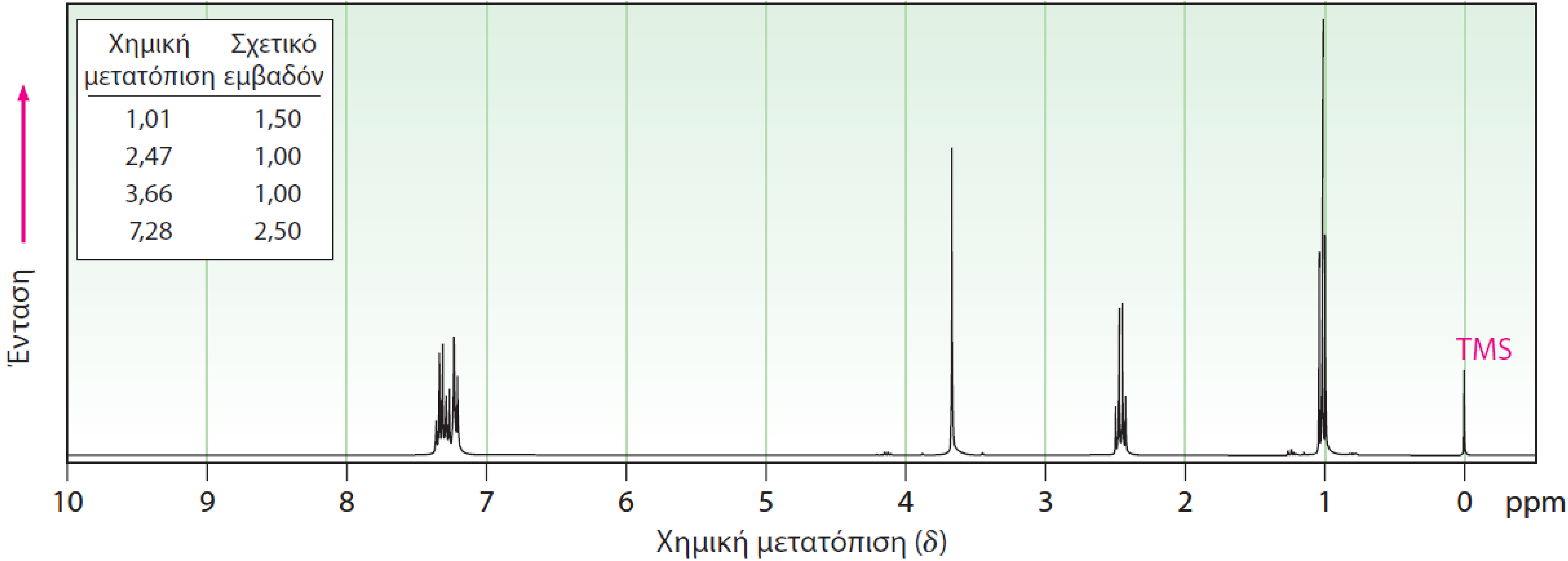


19-83 Προτείνετε δομές κετονών ή αλδεϋδών που έχουν τα ακόλουθα φάσματα ^{1}H NMR:

(α) C_9H10O_2, IR: 1.695 cm^{-1}

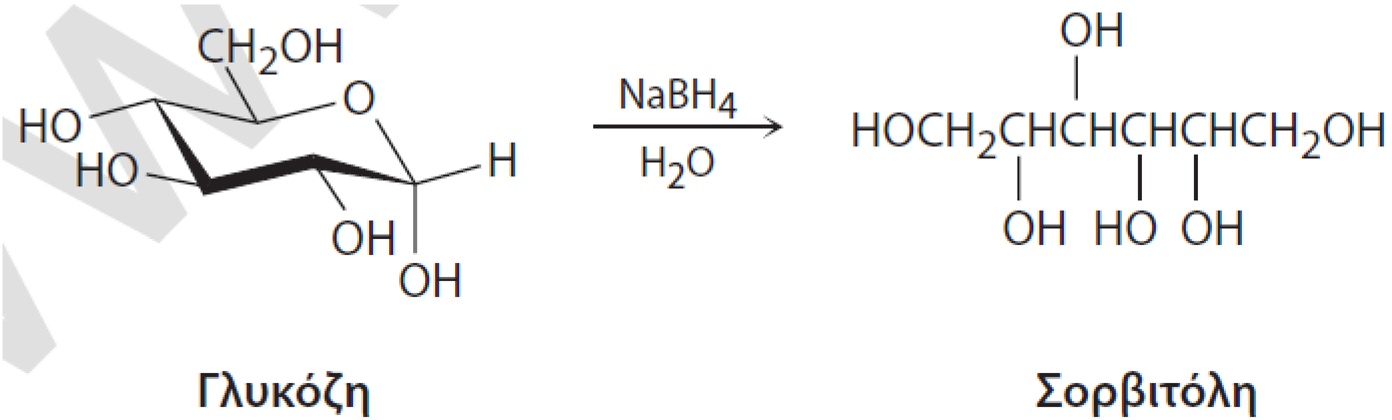


19-84 (α) $C_{10}H_{12}O$, IR: 1.710 cm^{-1}

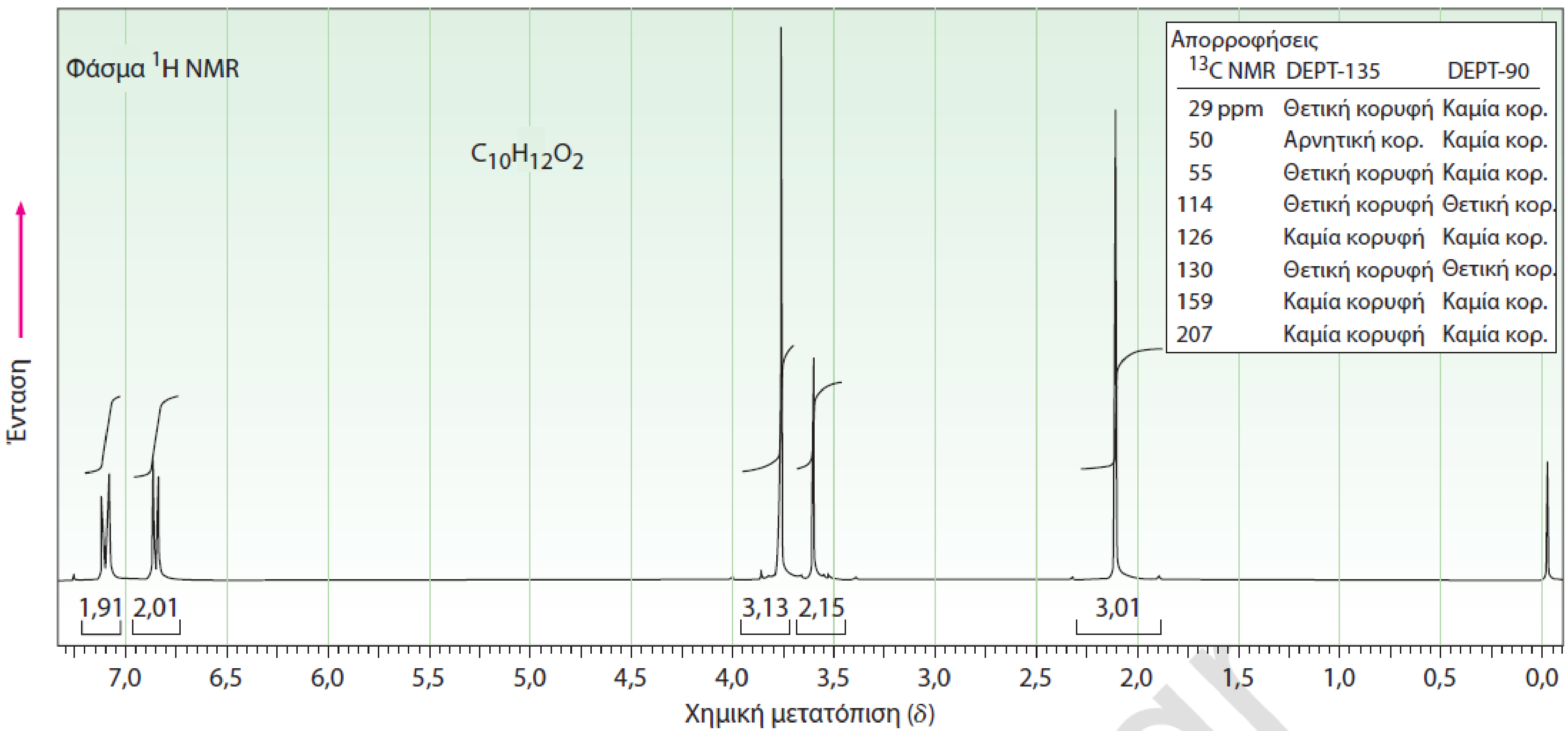


19-79 Η ένωση Α, με ΜΒ = 86, εμφανίζει μια απορρόφηση IR στα 1.730 cm^{-1} και έχει ένα πολύ απλό φάσμα ^{1}H NMR, με απορροφήσεις στα 9,7 δ (1 Η, απλή) και 1,2 δ (9 Η, απλή). Προτείνετε μια δομή για την ένωση Α.

19-85 Όταν η γλυκόζη (Πρόβλημα 19-52) υποστεί κατεργασία με $NaBH_4$, σχηματίζεται η σορβιτόλη, μια πολυαλκοόλη που χρησιμοποιείται ως πρόσθετο τροφίμων. Υποδείξτε πώς πραγματοποιείται η συγκεκριμένη αναγωγή.



19-87 Το φάσμα ^{1}H NMR μιας ένωσης με μοριακό τύπο $C_{10}H_{12}O_2$ παρατίθεται παρακάτω. Στο φάσμα IR υπάρχει μια έντονη απορρόφηση στα 1.711 cm^{-1}. Στον πίνακα δίνονται τα δεδομένα από το αποσυζευγμένο φάσμα ^{13}C NMR καθώς και από τα φάσματα DEPT-135 και DEPT-90. Σχεδιάστε τη δομή αυτής της ένωσης.



Απορροφήσεις

^{13}C NMR	DEPT-135	DEPT-90
29 ppm	Θετική κορυφή	Καμία κορ.
50	Αρνητική κορ.	Καμία κορ.
55	Θετική κορυφή	Καμία κορ.
114	Θετική κορυφή	Θετική κορ.
126	Καμία κορυφή	Καμία κορ.
130	Θετική κορυφή	Θετική κορ.
159	Καμία κορυφή	Καμία κορ.
207	Καμία κορυφή	Καμία κορ.