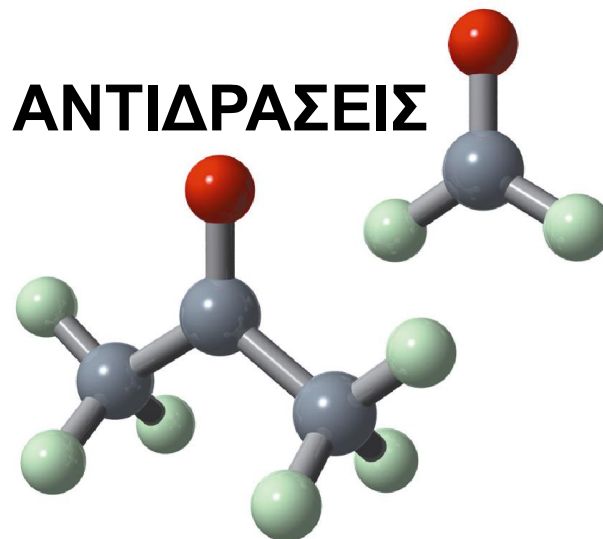
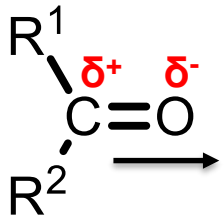




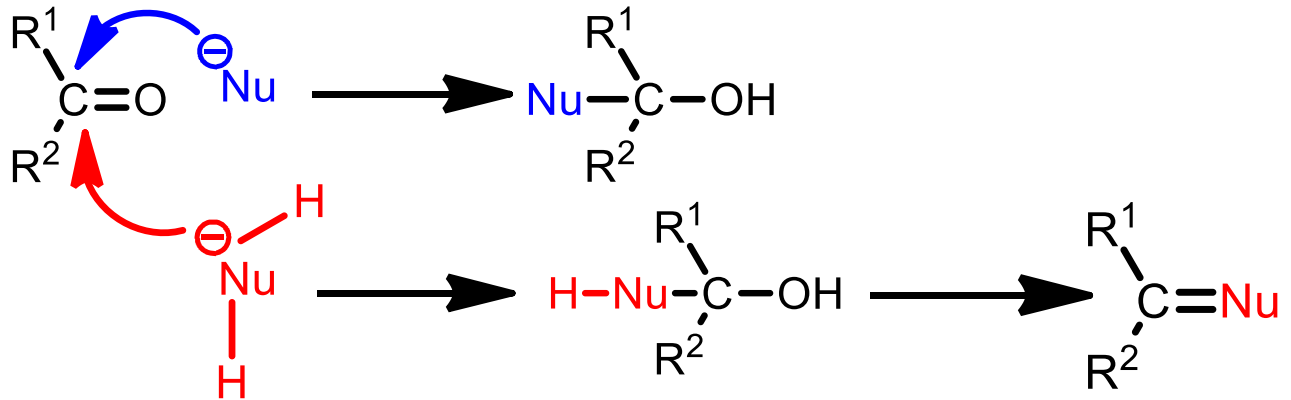
**ΚΕΦ.19. ΑΛΔΕΥΔΕΣ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΕΣ: ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ  
ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ**



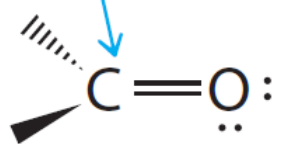
ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2024



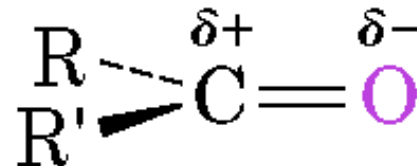
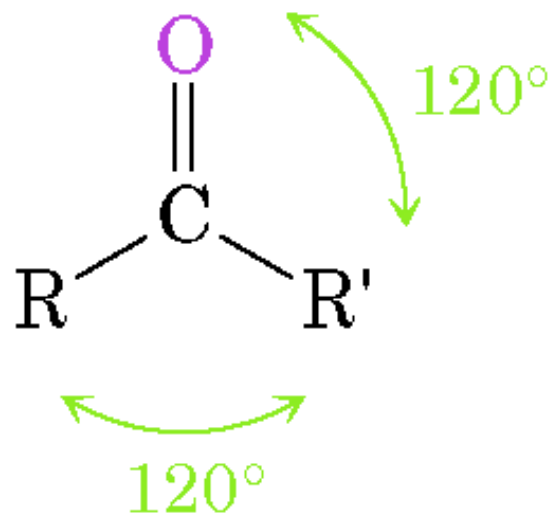
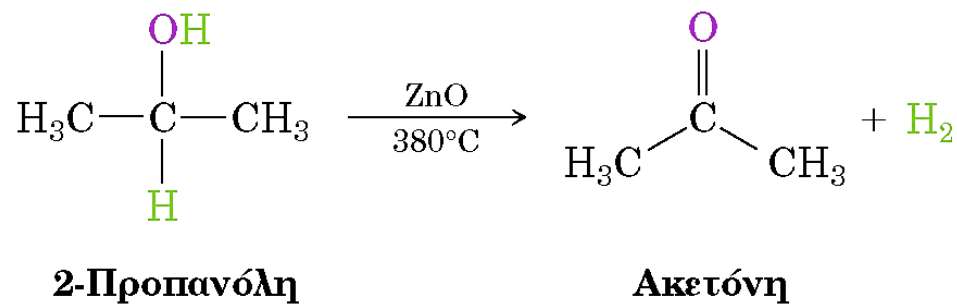
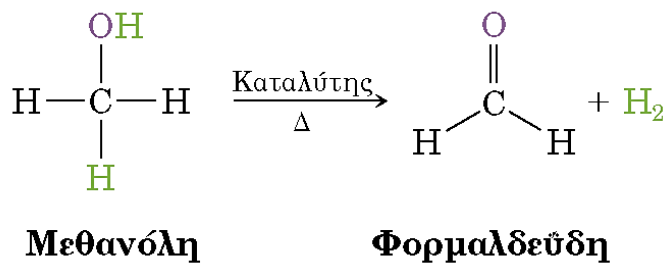
Αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης αλδεϋδών-κετονών



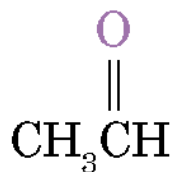
πυρηνόφιλα δεσμεύονται  
στον άνθρακα



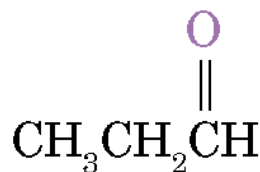
ηλεκτρονιόφιλα, ειδικά πρωτόνια,  
δεσμεύονται στο οξυγόνο



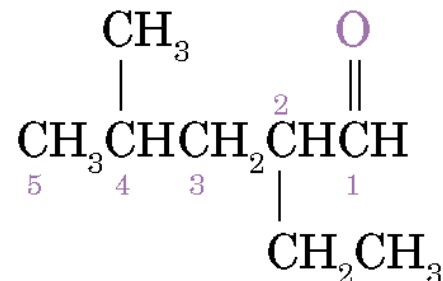
## 19.1



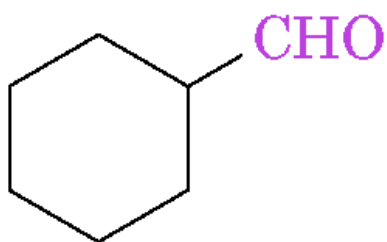
**Αιθανάλη**  
(Ακεταλδεΐδη)



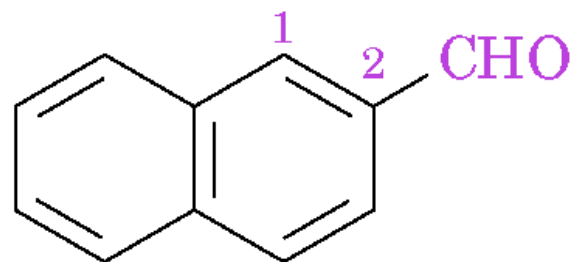
**Προπανάλη**  
(Προπονική αλδεΐδη)



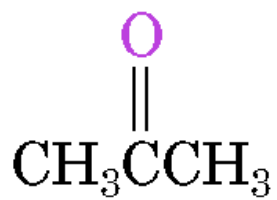
**2-Αιθυλο-4-μεθυλοπεντανάλη**



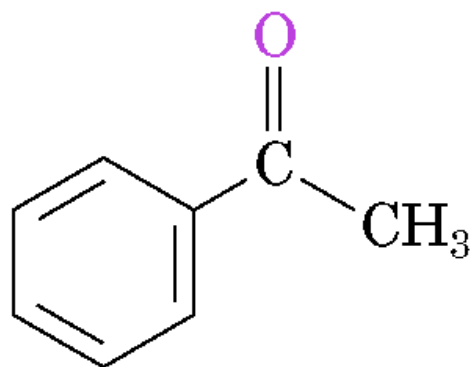
**Κυκλοεξανοκαρβαλδεΐδη**



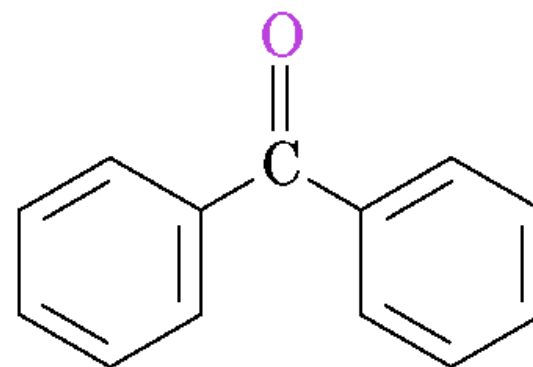
**2-Ναφθαλενοκαρβαλδεΐδη**



**Ακετόνη**

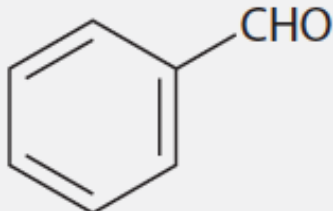


**Ακετοφαινόνη**



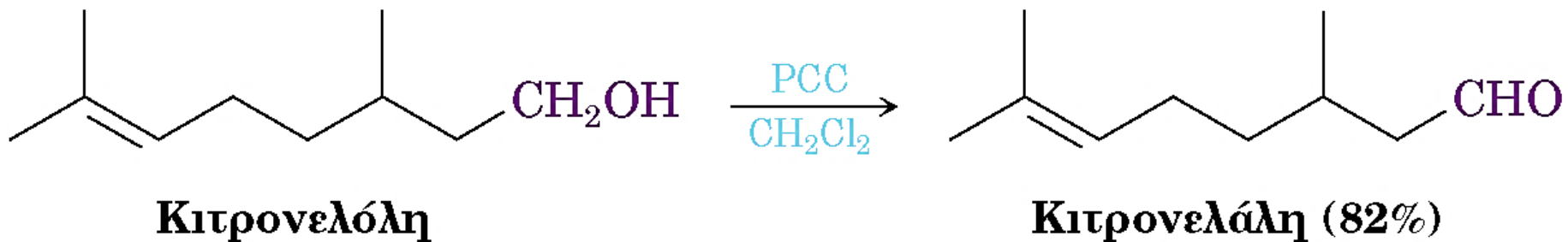
**Βενζοφαινόνη**

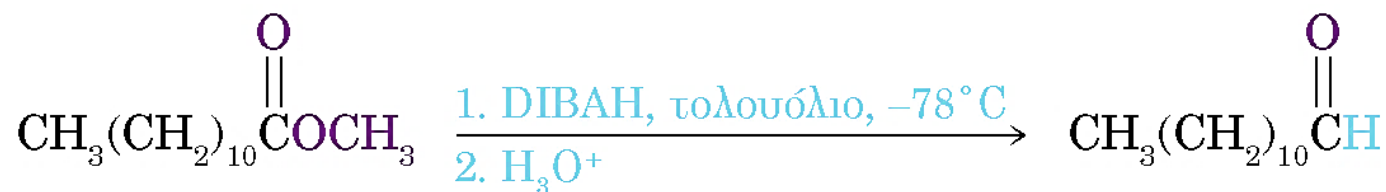
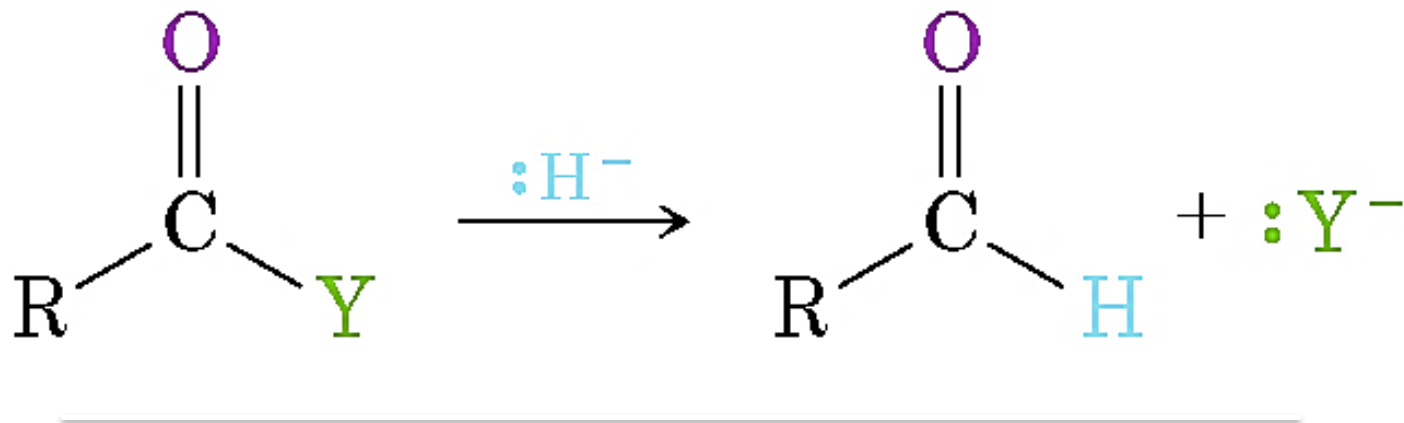
## ΠΙΝΑΚΑΣ 19-1 Εμπειρικές ονομασίες ορισμένων απλών αλδεϋδών

Χημικός τύπος	Εμπειρική ονομασία	Συστηματική ονομασία
$\text{HCHO}$	Φορμαλδεΐδη	Μεθανάλη
$\text{CH}_3\text{CHO}$	Ακεταλδεΐδη	Αιθανάλη
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCHO}$	Ακρολεΐνη	Προπενάλη
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	Κροτοναλδεΐδη	2-Βουτενάλη
	Βενζαλδεΐδη	Βενζολοκαρβαλδεΐδη

## 19.2

### Παρασκευή αλδεϋδών





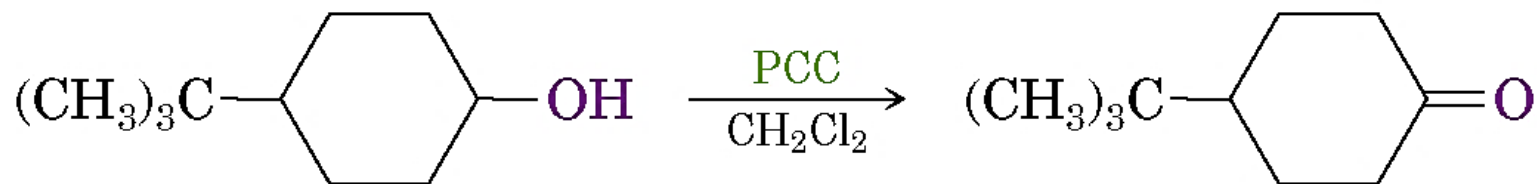
**Δωδεκανοϊκό μεθύλιο**

**Δωδεκανάλη (88%)**





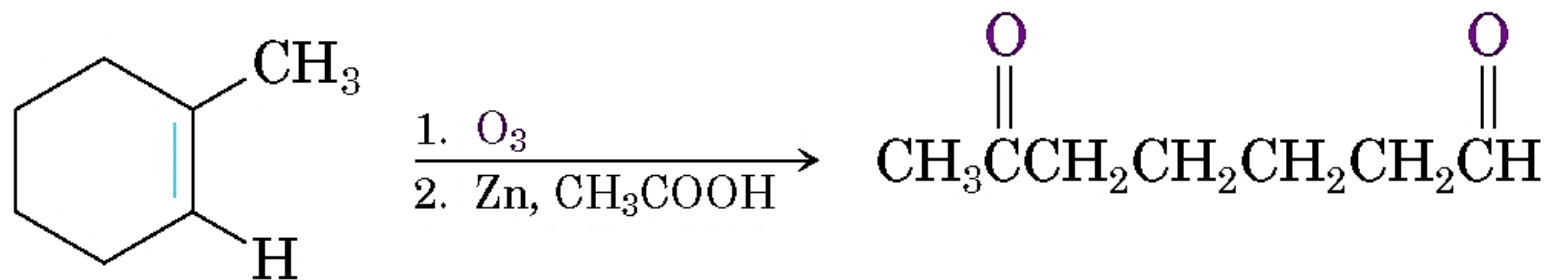
## Παρασκευή κετονών



**4-*tert*-Βουτυλοκυκλοεξανόλη**

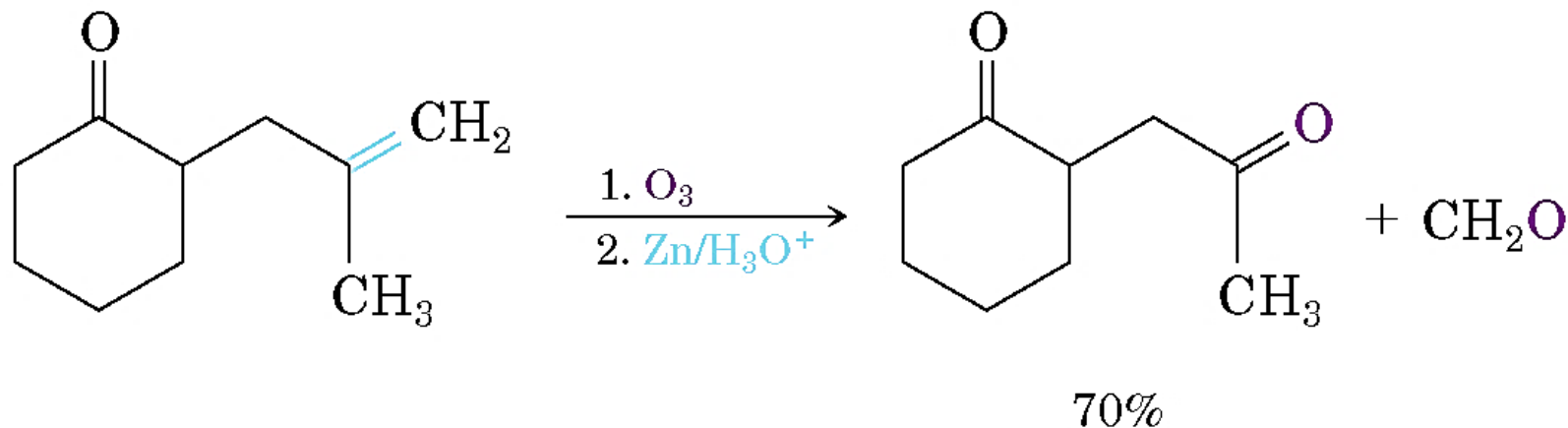
**4-*tert*-Βουτυλοκυκλοεξανόνη**

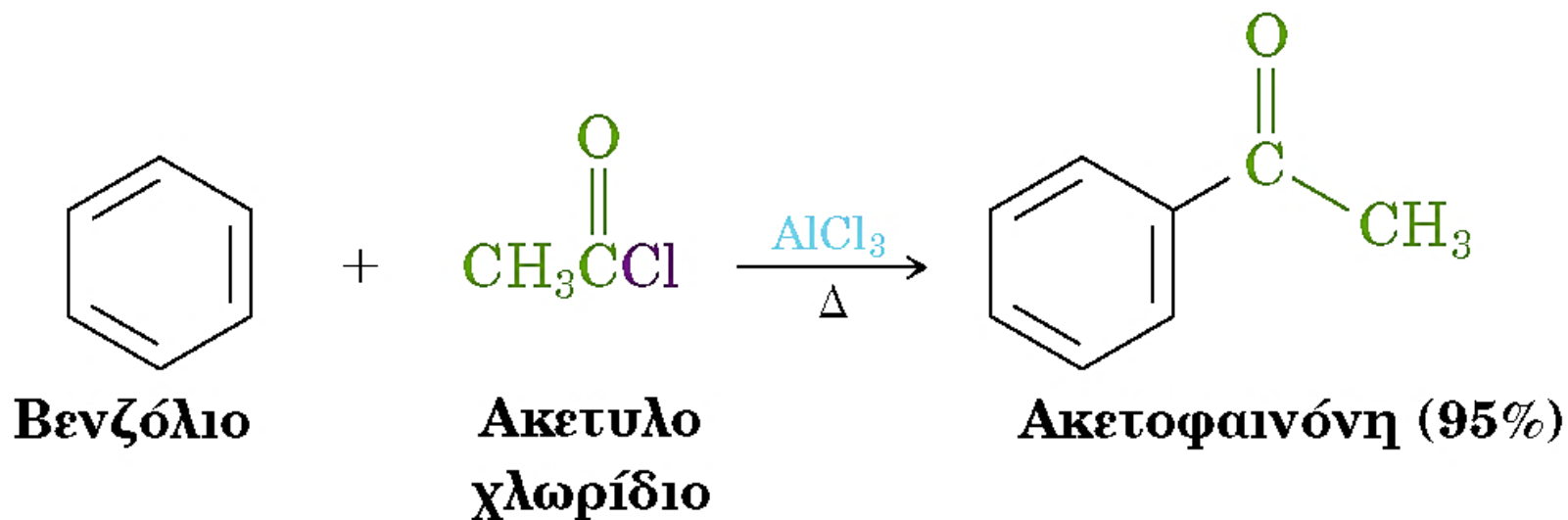
**(90%)**

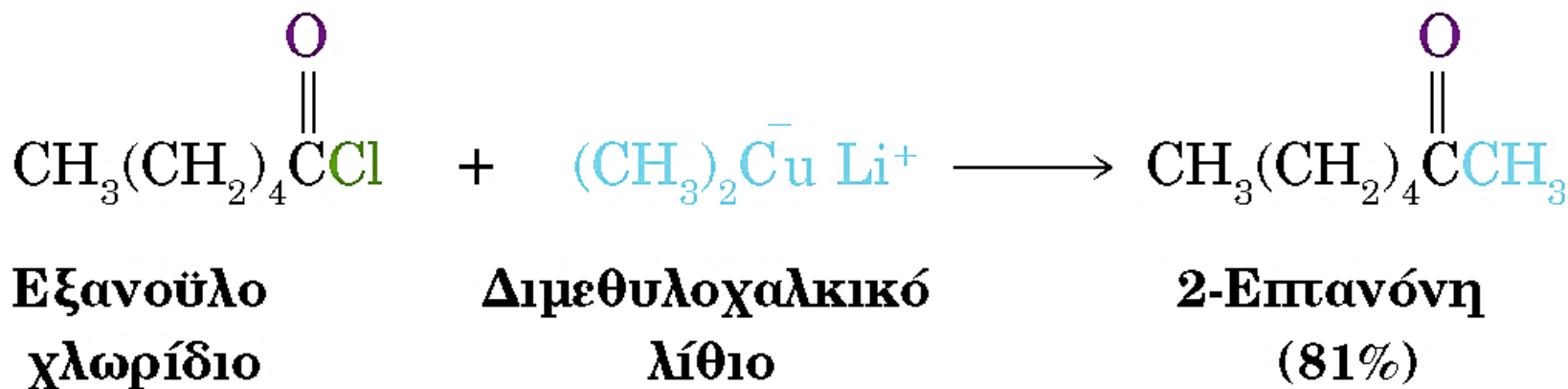
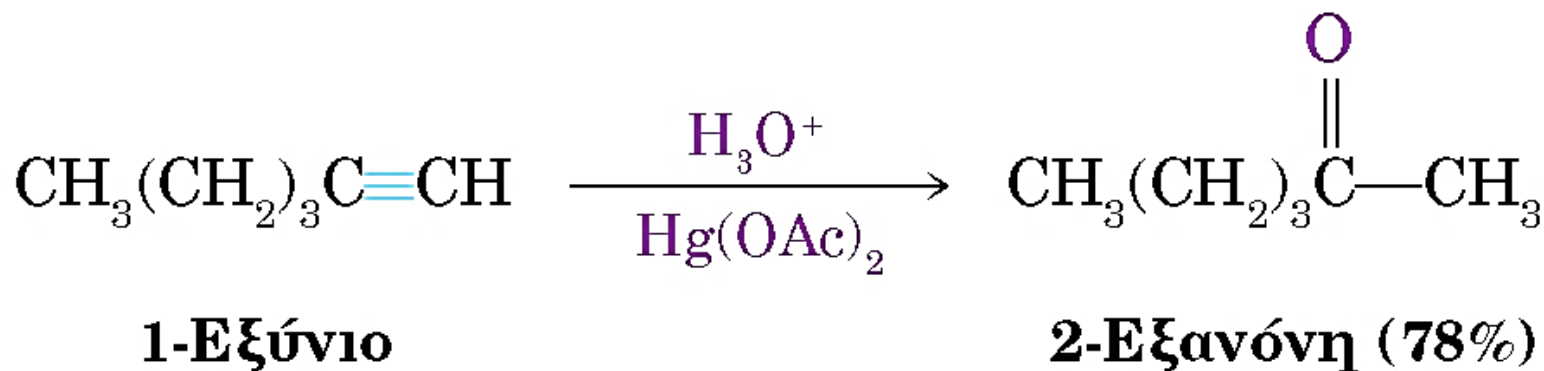


**1-Μεθυλοκυκλοεξένιο**

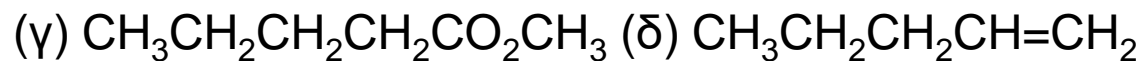
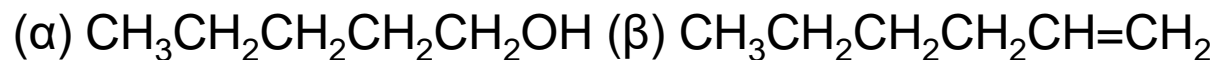
**6-Οξοεπανάλη (86%)**







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



---

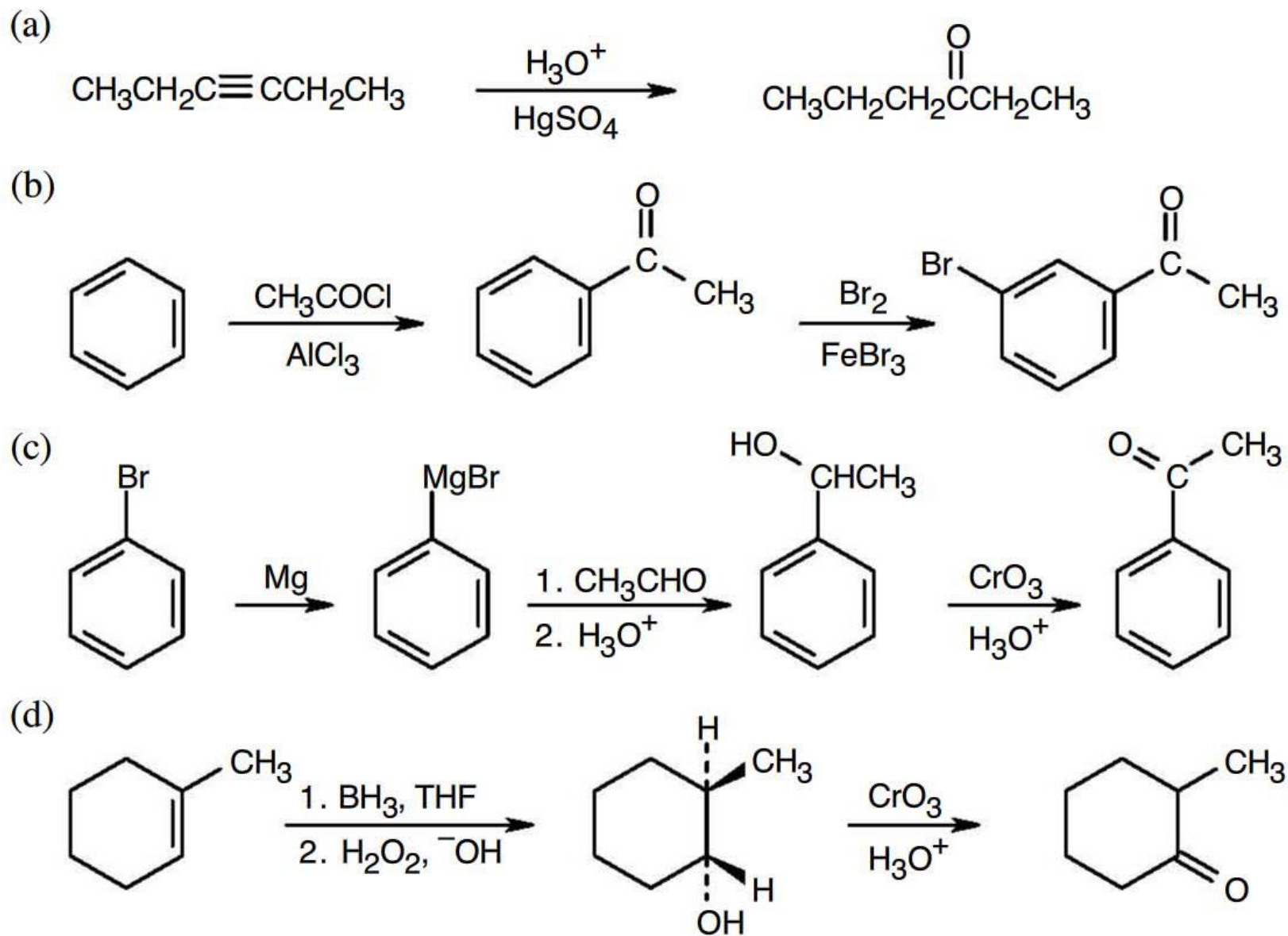
**19-4** Πώς θα πραγματοποιήσετε τις ακόλουθες αντιδράσεις; Ενδεχομένως να απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.

(α) 3-Εξύνιο  $\rightarrow$  3-Εξανόνη

(β) Βενζόλιο  $\rightarrow$  m-Βρωμοακετοφαινόνη

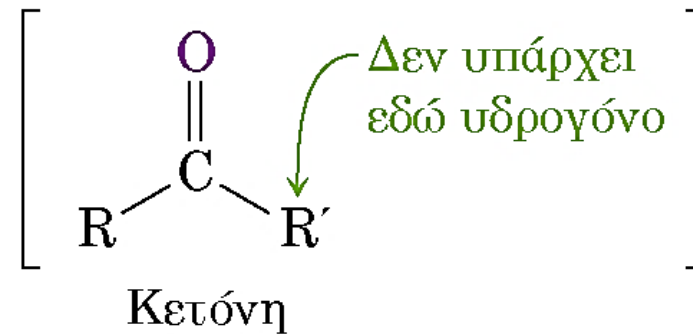
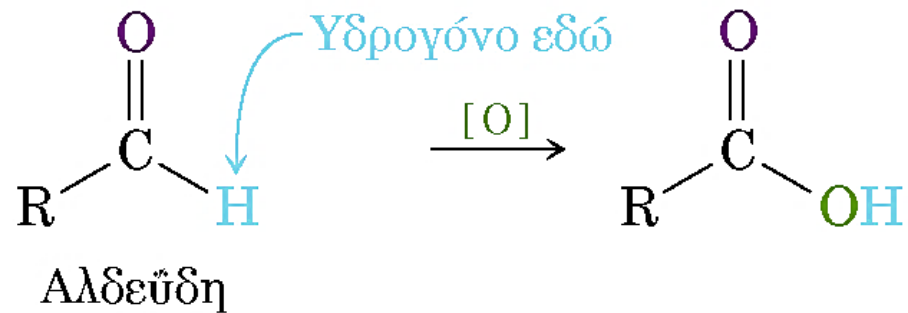
(γ) Βρωμοβενζόλιο  $\rightarrow$  Ακετοφαινόνη

(δ) 1-Μεθυλοκυκλοεξένιο  $\rightarrow$  2-Μεθυλοκυκλοεξανόνη

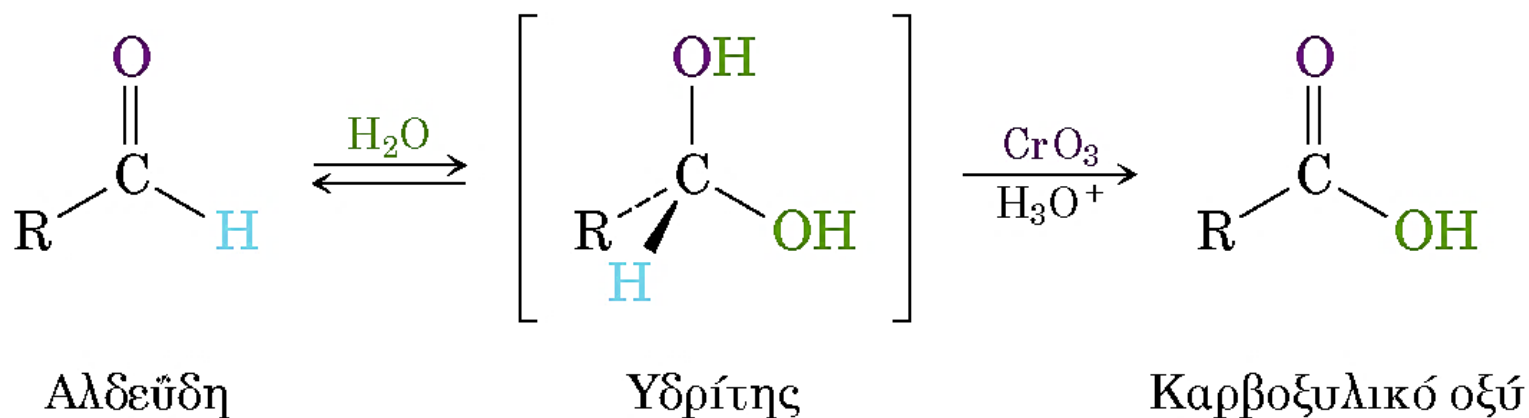
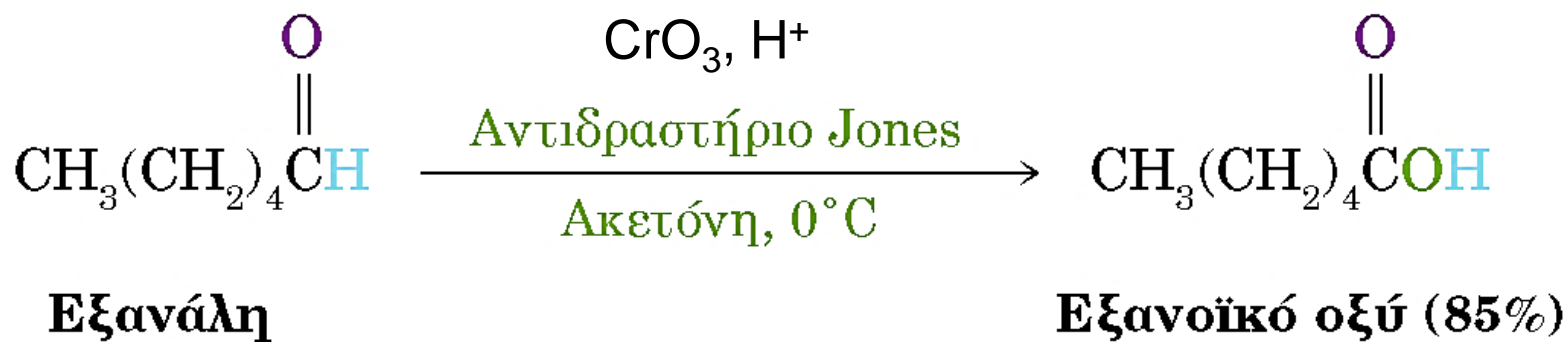


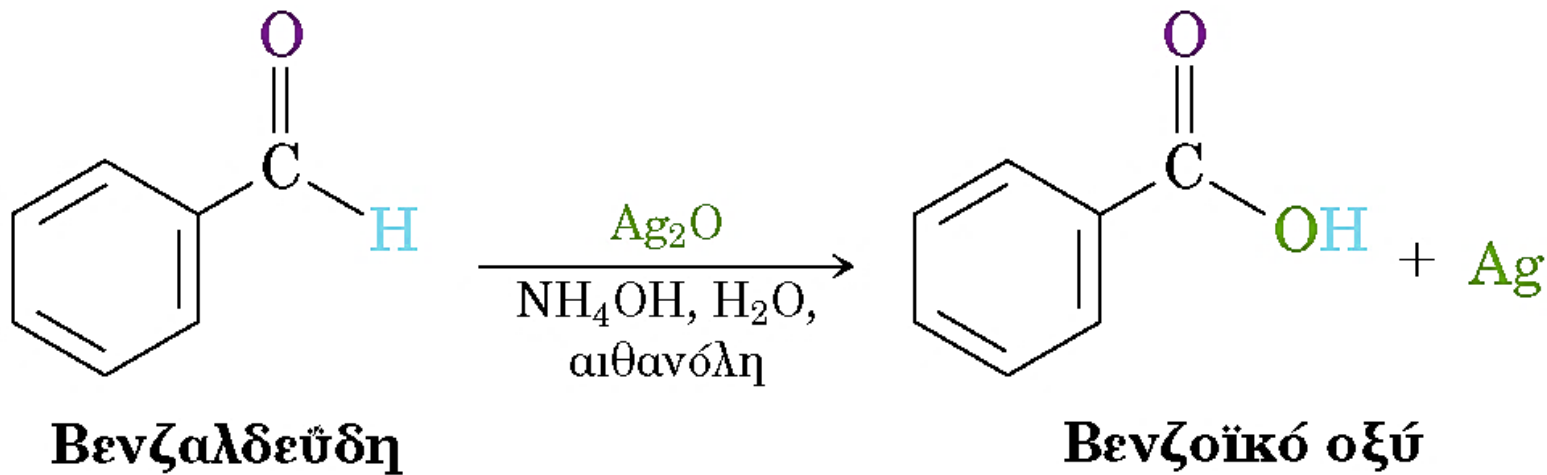
## 19.3

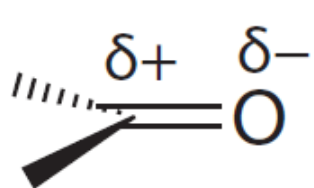
### Οξείδωση αλδεϋδών-κετονών











Αλδεΰδη  
ή κετόνη

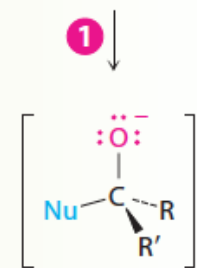
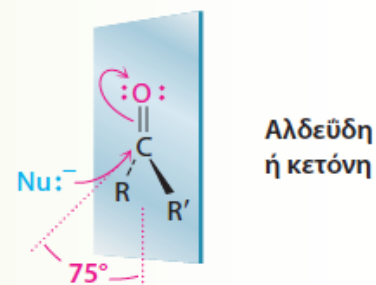


Προϊόν της  
πυρηνόφιλης προσθήκης

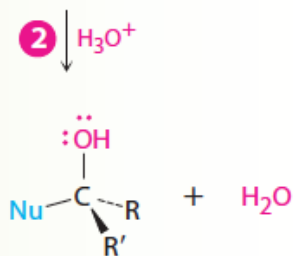
Αντίδραση πυρηνόφιλης προσθήκης σε μια αλδεΐδη ή κετόνη. Το πυρηνόφιλο προσεγγίζει την καρβονυλομάδα υπό γωνία περίπου  $75^\circ$  σε σχέση με το επίπεδο των  $sp^2$  τροχιακών, ο άνθρακας του καρβονυλίου αλλάζει υβριδισμό από  $sp^2$  σε  $sp^3$ , και σχηματίζεται ένα ιόν αλκοξειδίου. Πρωτονίωση με 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  $sp^3$ .

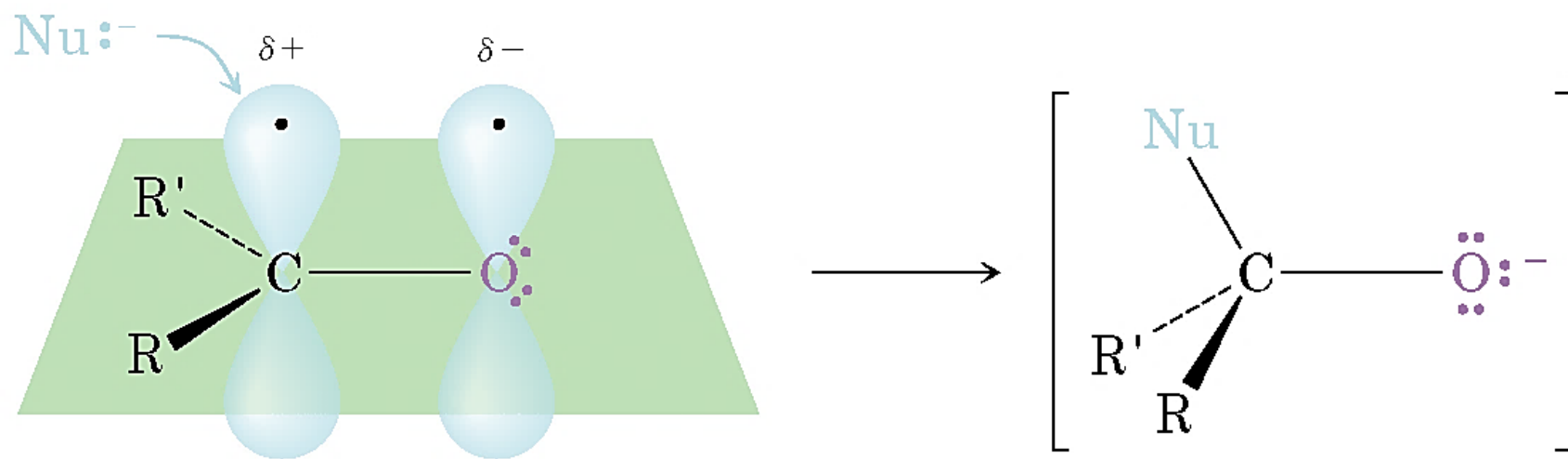
- 2** Με πρωτονίωση του ενδιάμεσου ιόντος αλκοξειδίου σχηματίζεται μια αλκοόλη, ως προϊόν προσθήκης.



Ιόν αλκοξειδίου



Αλκοόλη

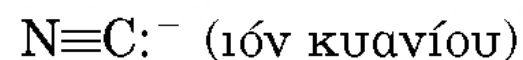
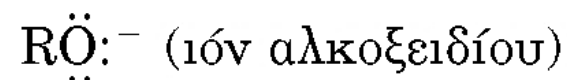
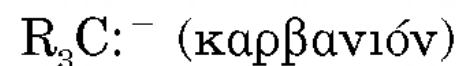
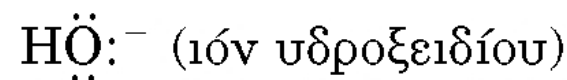


Καρβονυλική ένωση  
( $sp^2$ -υβριδισμένη)

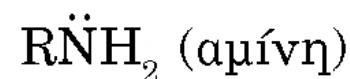
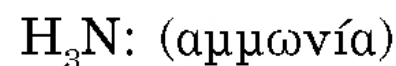
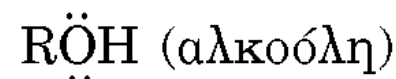
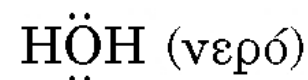
Τετραεδρικό ενδιάμεσο  
( $sp^3$ -υβριδισμένο)

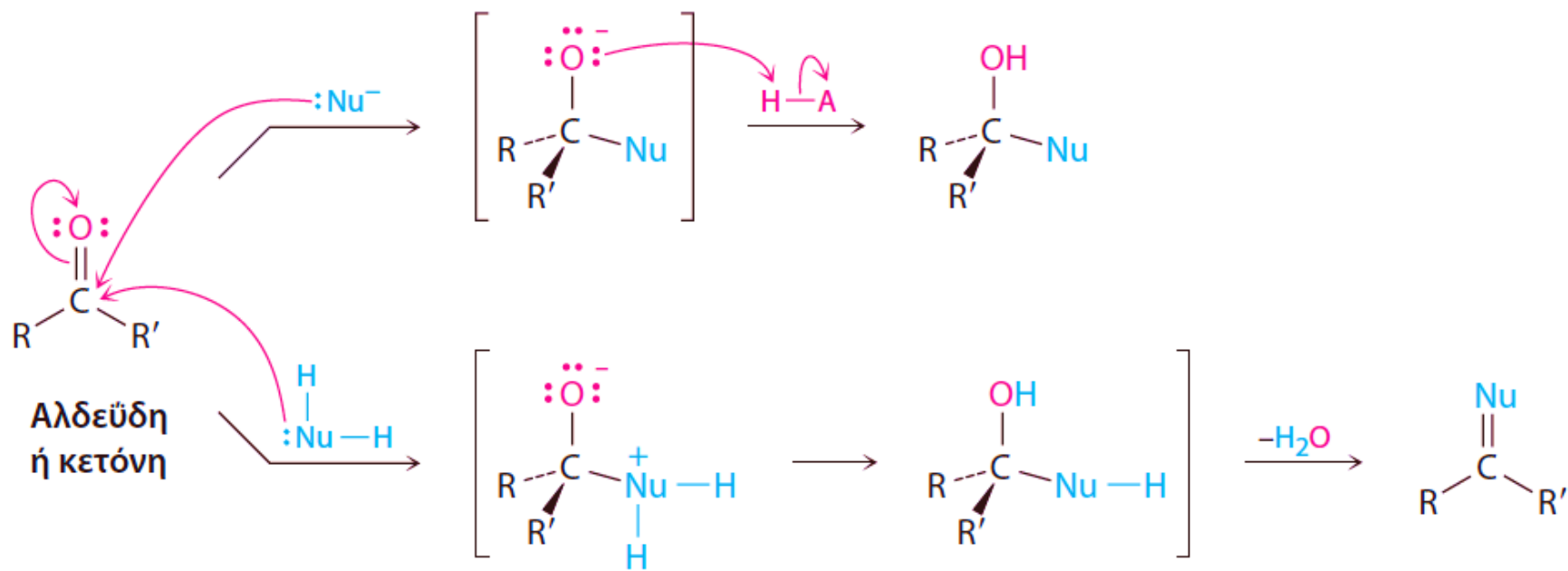
**Σχήμα 19.1** Αντίδραση πυρηνόφιλης προσθήκης σε αλδεΐδες ή κετόνες. Το προσβάλλον πυρηνόφιλο πλησιάζει την καρβονυλική ομάδα με διεύθυνση περίπου κάθετη ως προς το επίπεδο των τροχιακών  $sp^2$ .

Ορισμένα αρνητικά φορτισμένα πυρηνόφιλα

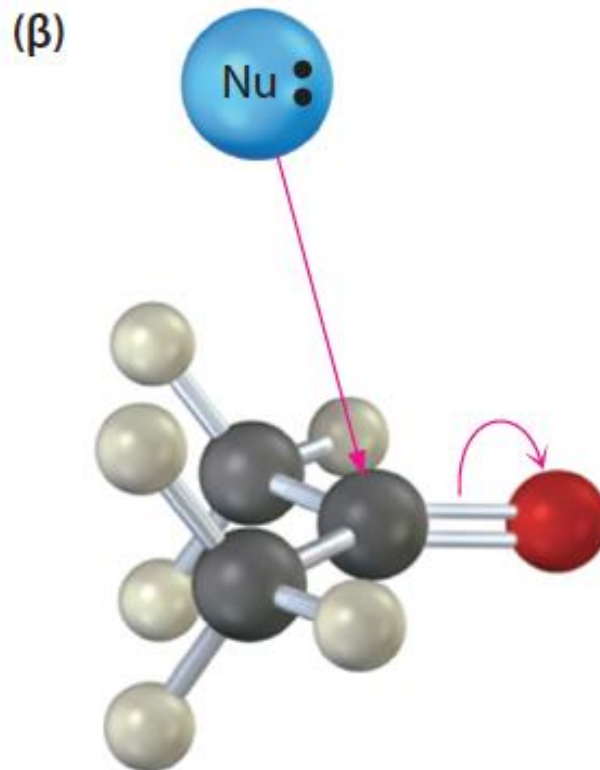
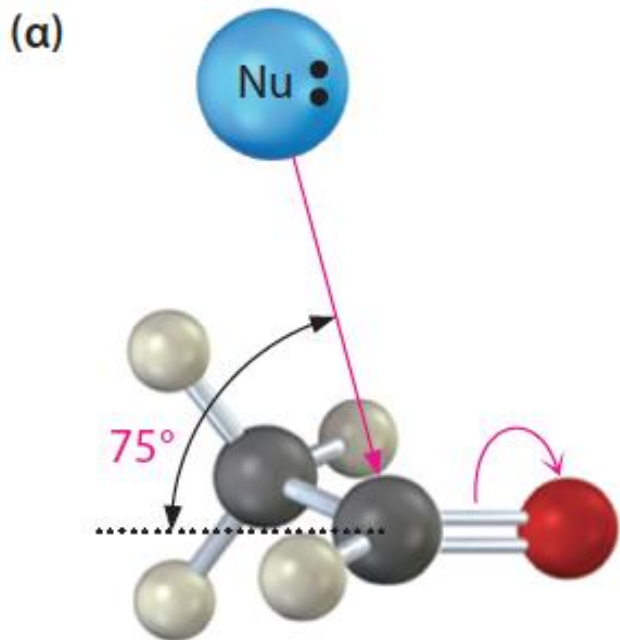


Ορισμένα ουδέτερα πυρηνόφιλα



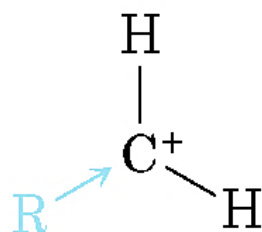


**ΕΙΚΟΝΑ 19-2** Τα δύο μονοπάτια αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την πυρηνόφιλη προσθήκη σε αλδεΐδες ή κετόνες. Η αντίδραση στο πάνω τμήμα της εικόνας οδηγεί σε αλκόολη, ενώ εκείνη στο κάτω τμήμα οδηγεί σε προϊόν με διπλό δεσμό  $\text{C}=\text{Nu}$ .

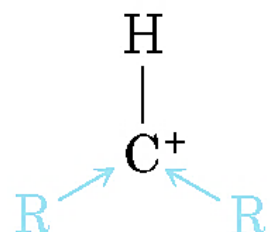


**ΕΙΚΟΝΑ 19-3** Στερεοχημική παρεμπόδιση σε αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης: **(α)** Η πυρηνόφιλη προσθήκη στην αλδεΐδη είναι στερεοχημικά λιγότερο παρεμποδισμένη, επειδή στον άνθρακα του καρβονυλίου συνδέεται ένας μόνο υποκαταστάτης. **(β)** Η κετόνη διαθέτει δύο υποκαταστάτες και είναι περισσότερο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

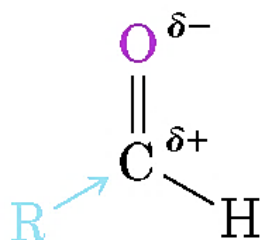




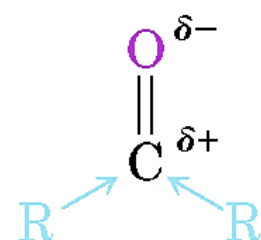
1° καρβοκατιόν  
(λιγότερο σταθερό,  
περισσότερο δραστικό)



2° καρβοκατιόν  
(περισσότερο σταθερό,  
λιγότερο δραστικό)

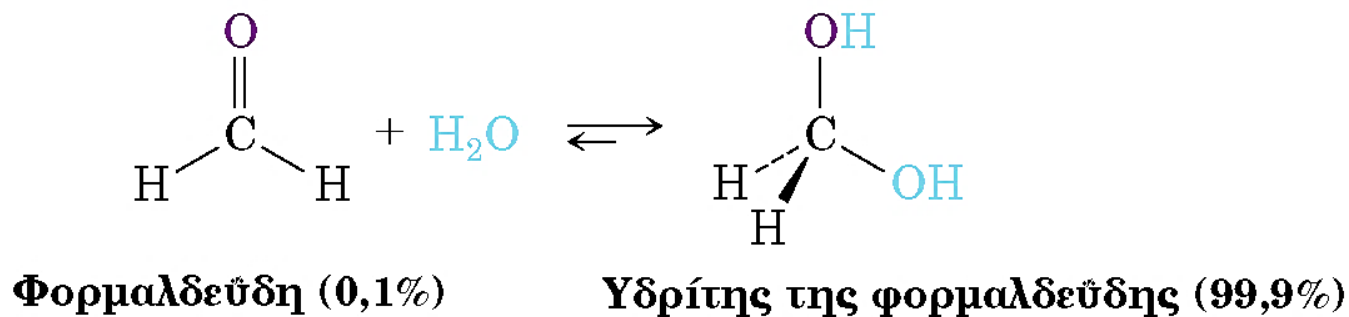
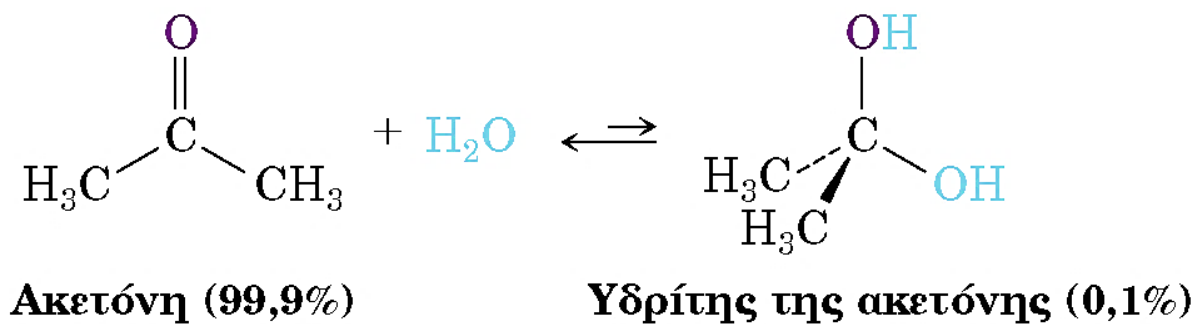
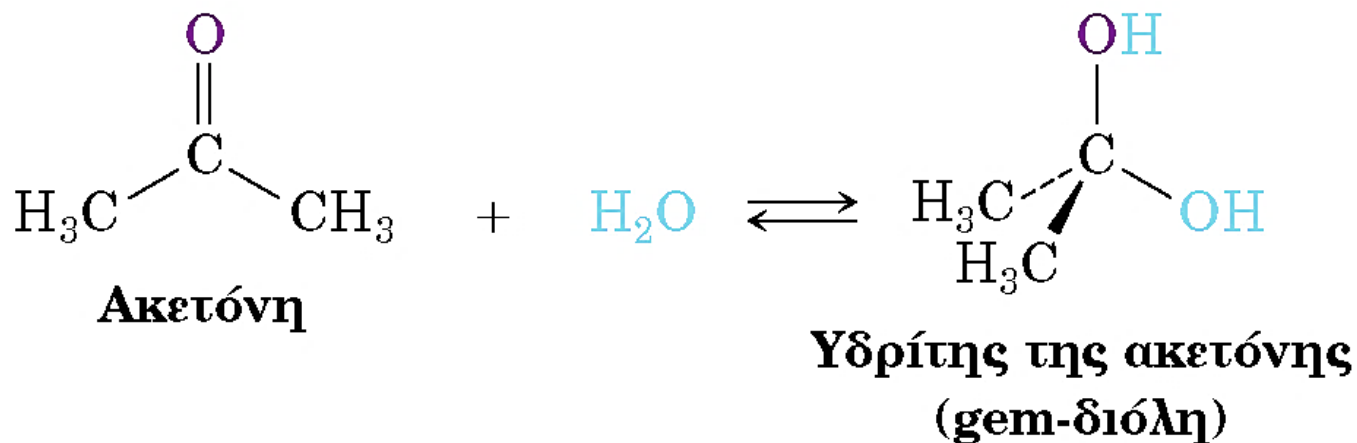


Αλδεΐδες  
(μικρότερη σταθεροποίηση του  $\delta+$ ,  
περισσότερο δραστικές)

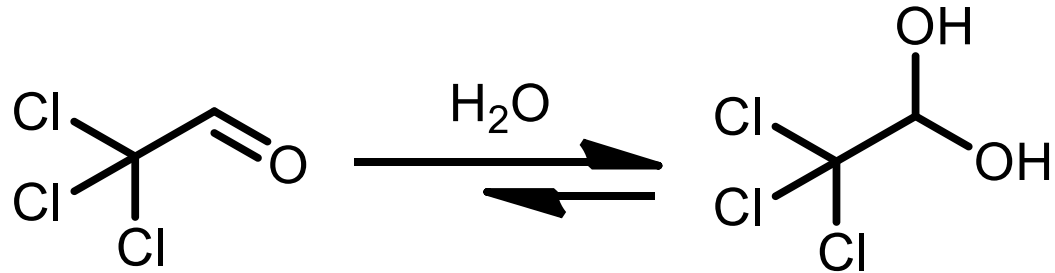


Κετόνες  
(μεγαλύτερη σταθεροποίηση του  $\delta+$ ,  
λιγότερο δραστικές)

## 19.5



# Chloral hydrate



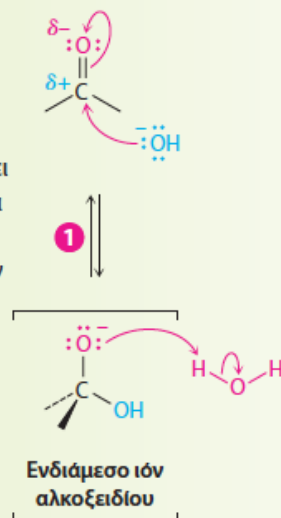
- ✓ Marilyn Monroe
- ✓ Friedrich Nietzsche
- ✓ Anna Nicole Smith

## ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ

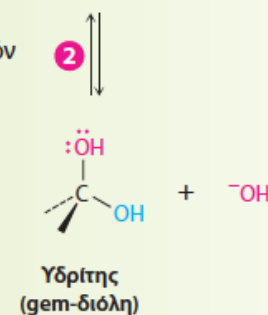
Ο μηχανισμός πυρηνόφιλης προσθήκης σε αλδεύδες και κετόνες κάτω από βασικές ή κάτω από όξινες συνθήκες. (α) Σε βασικές συνθήκες, ένα αρνητικά φορτισμένο πυρηνόφιλο προστίθεται στην καρβonyλομάδα, οπότε προκύπτει ένα ιόν αλκοξειδίου ως ενδιάμεσο, το οποίο στη συνέχεια πρωτονιώνεται. (β) Σε όξινες συνθήκες,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

## (α) Βασικές συνθήκες

- 1 Το αρνητικά φορτισμένο πυρηνόφιλο  $\text{OH}^-$  προσβάλλει τον ηλεκτρονιόφιλο άνθρακα του καρβonyλίου, οπότε το ζεύγος των  $\pi$  ηλεκτρονίων του δεσμού  $\text{C}=\text{O}$  μετακινείται στο οξυγόνο, σχηματίζοντας ένα ιόν αλκοξειδίου.

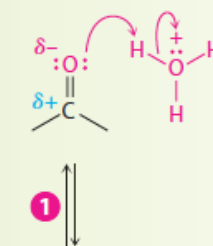


- 2 Το ιόν αλκοξειδίου πρωτονιώνεται από το  $\text{H}_2\text{O}$ , σχηματίζοντας ως προϊόν προσθήκης έναν υδρίτη, και το πυρηνόφιλο  $\text{OH}^-$  αναγεννάται.

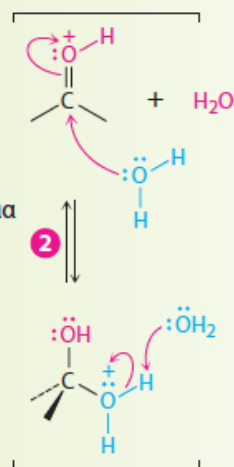


## (β) Όξινες συνθήκες

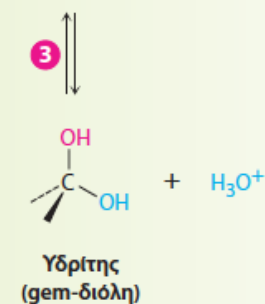
- 1 Το οξυγόνο του καρβonyλίου πρωτονιώνεται από το οξύ  $\text{H}_3\text{O}^+$ , οπότε ο άνθρακας γίνεται περισσότερο ηλεκτρονιόφιλος.

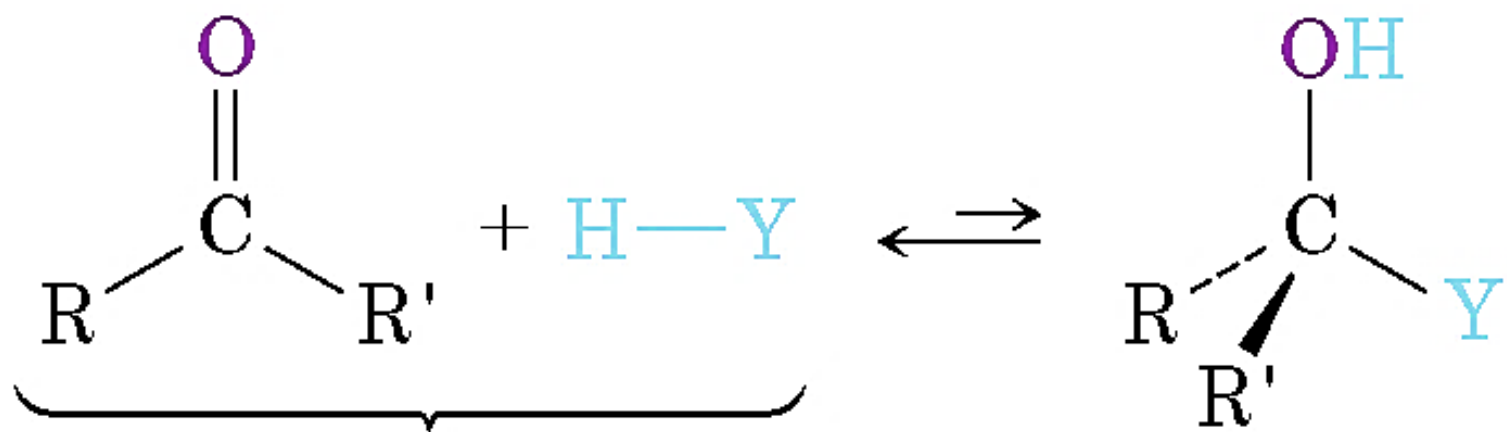


- 2 Το ουδέτερο πυρηνόφιλο  $:\text{OH}_2$  προστίθεται στον ηλεκτρονιόφιλο άνθρακα, με αποτέλεσμα τα  $\pi$  ηλεκτρόνια του  $\text{C}=\text{O}$  να μετακινούνται στο οξυγόνο. Το πρώην καρβonyλικό οξυγόνο γίνεται ουδέτερο και το πυρηνόφιλο άτομο οξυγόνου αποκτά θετικό φορτίο.



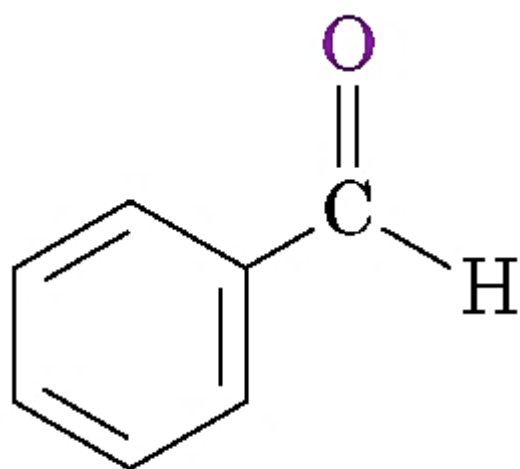
- 3 Το ενδιάμεσο αποπρωτονιώνεται από ένα μόριο  $\text{H}_2\text{O}$ , παρέχοντας το ουδέτερο προϊόν προσθήκης, ενώ ο όξινος καταλύτης  $\text{H}_3\text{O}^+$  αναγεννάται.



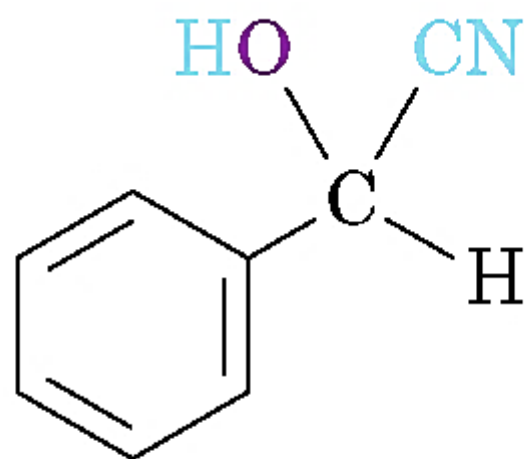


Ευνοείται όταν

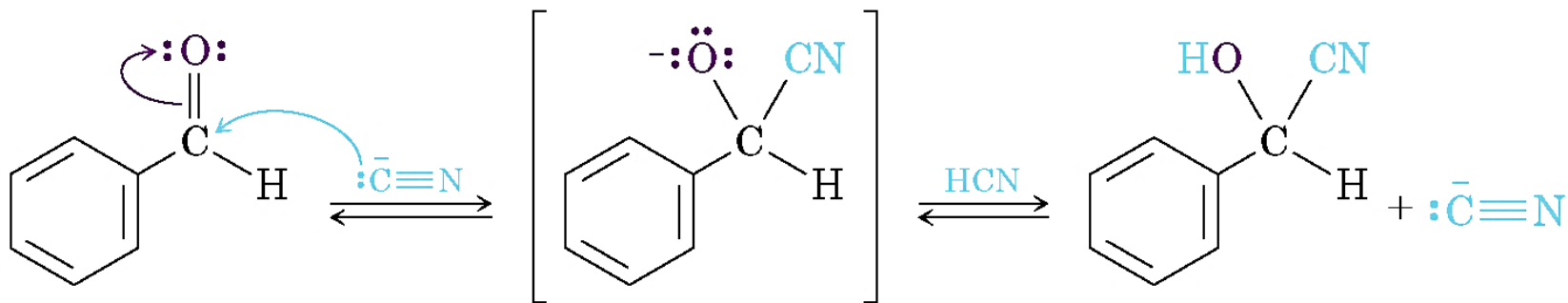




**Βενζαλδεΰδη**



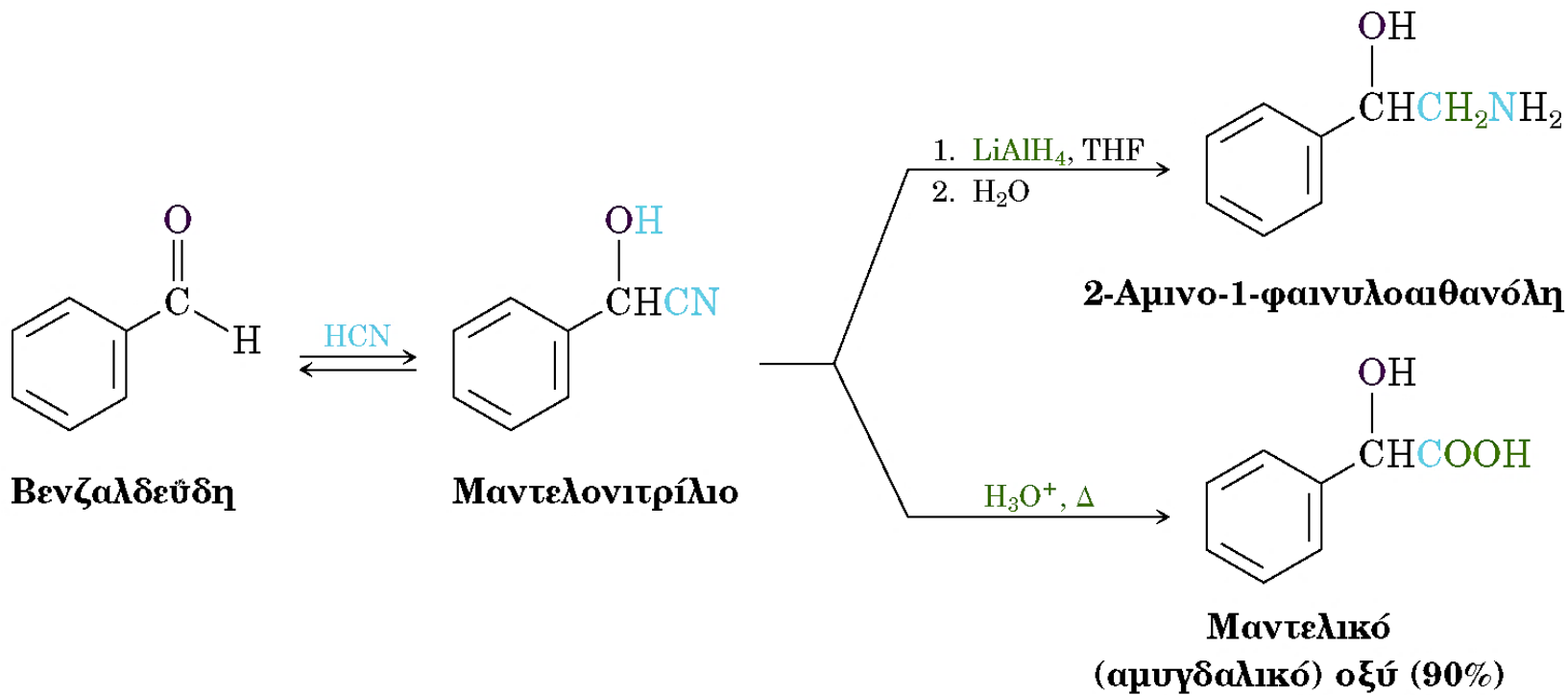
**Μαντελονιτρίλιο (88%)**  
**(κυανυδρίνη)**



**Βενζαλδεϋδη**

**Τετραεδρικό  
ενδιάμεσο**

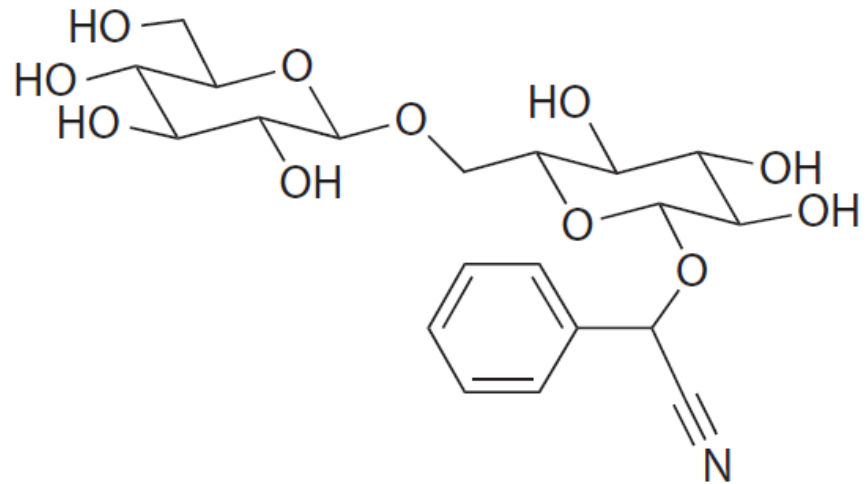
**Μαντελονιτρίλιο (88%)**



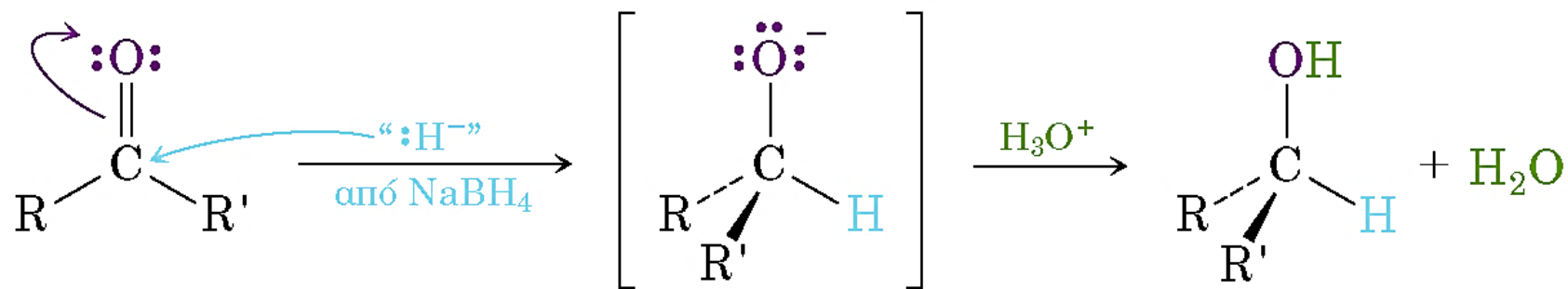




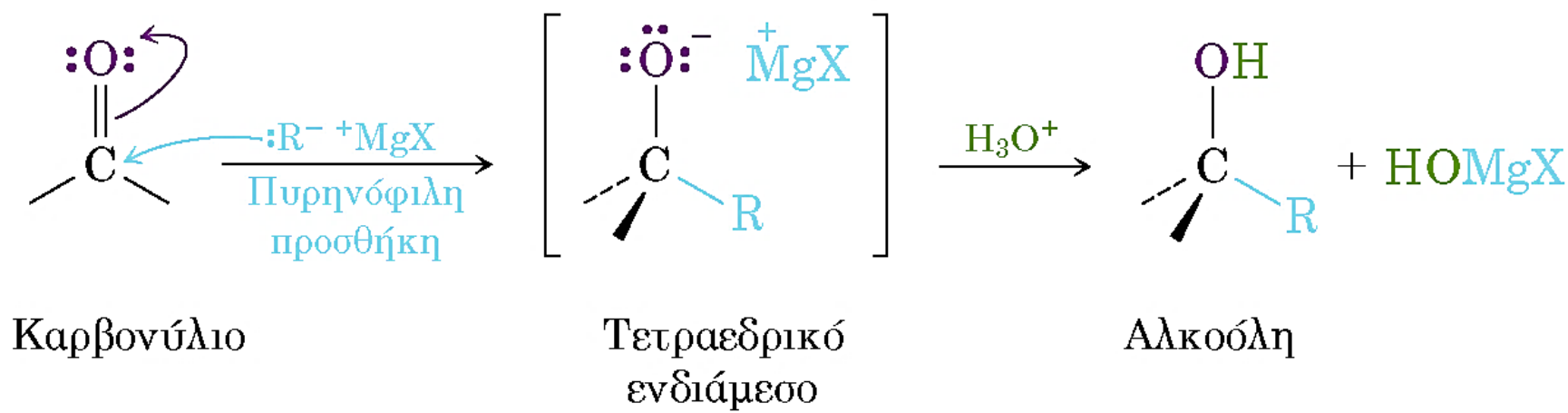
Οι κοιλότητες του βερίκοκου είναι η πιο κοινή πηγή αμυγδαλίνης.



Αμυγδαλίνη

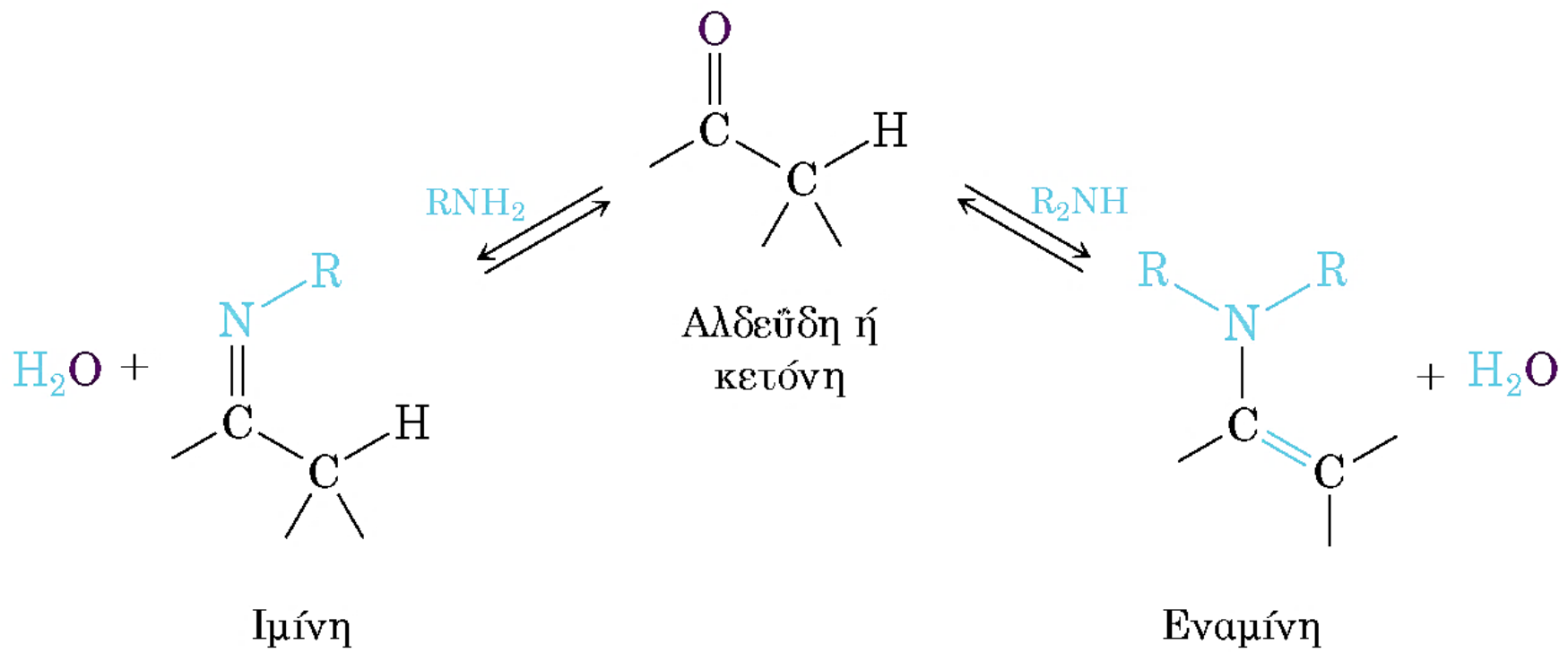


**Σχήμα 19.7** Μηχανισμός αναγωγής της καρβonyλομάδας με πυρηνόφιλη προσθήκη “ιόντος υδριδίου” από το NaBH<sub>4</sub> ή το LiAlH<sub>4</sub>.

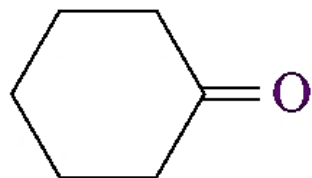


**Σχήμα 19.6** Μηχανισμός της αντίδρασης Grignard, της πυρηνόφιλης προσθήκης καρβανιόντων σε αλδεΐδες ή κετόνες.

19.8



*Οξίμες*



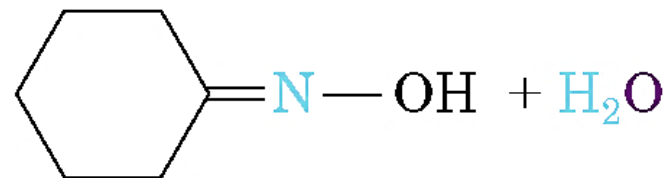
**Κυκλοεξανόνη**

+



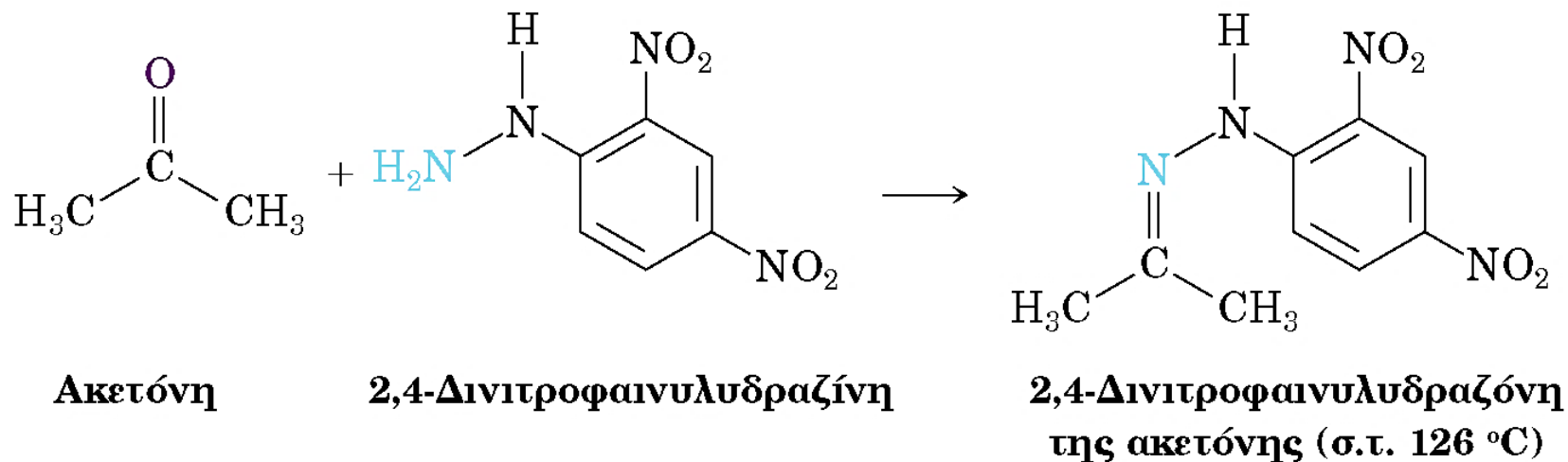
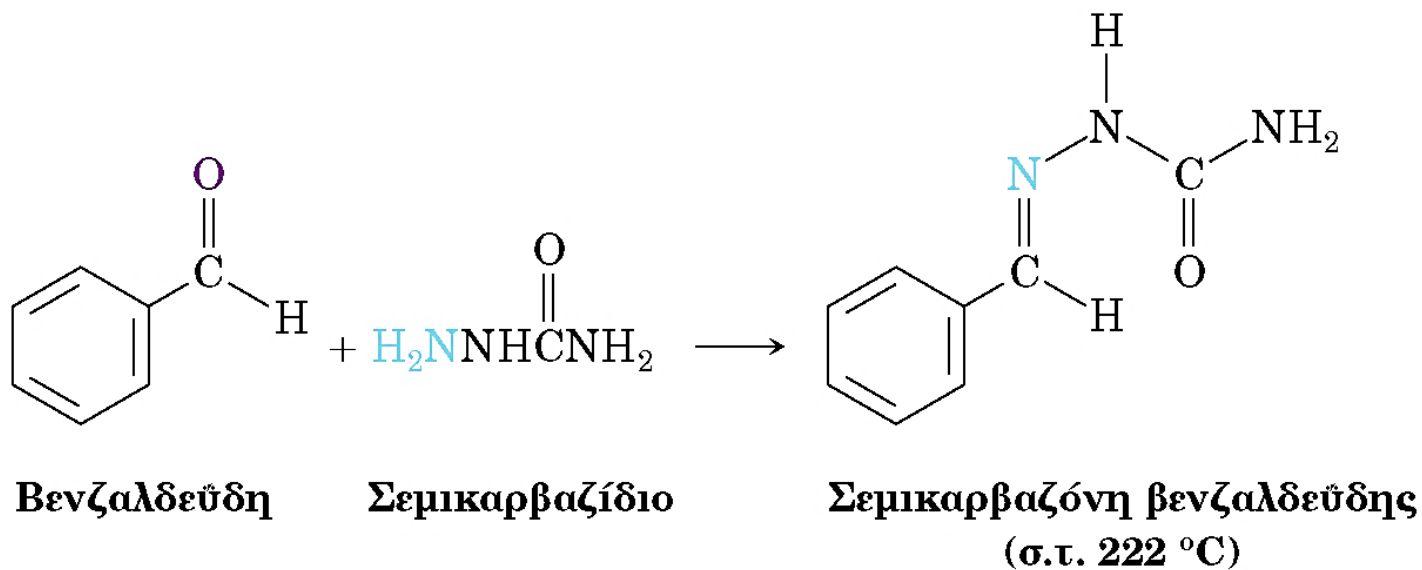
**Υδροξυλαμίνη**

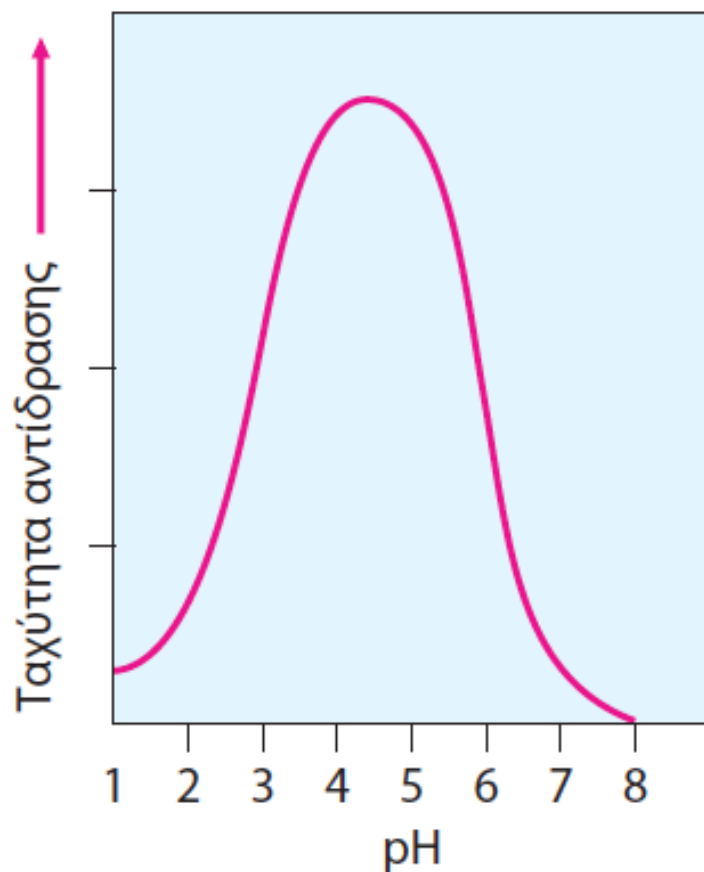
→



**Οξίμη κυκλοεξανόνης**

**(σ.τ. 90 °C)**





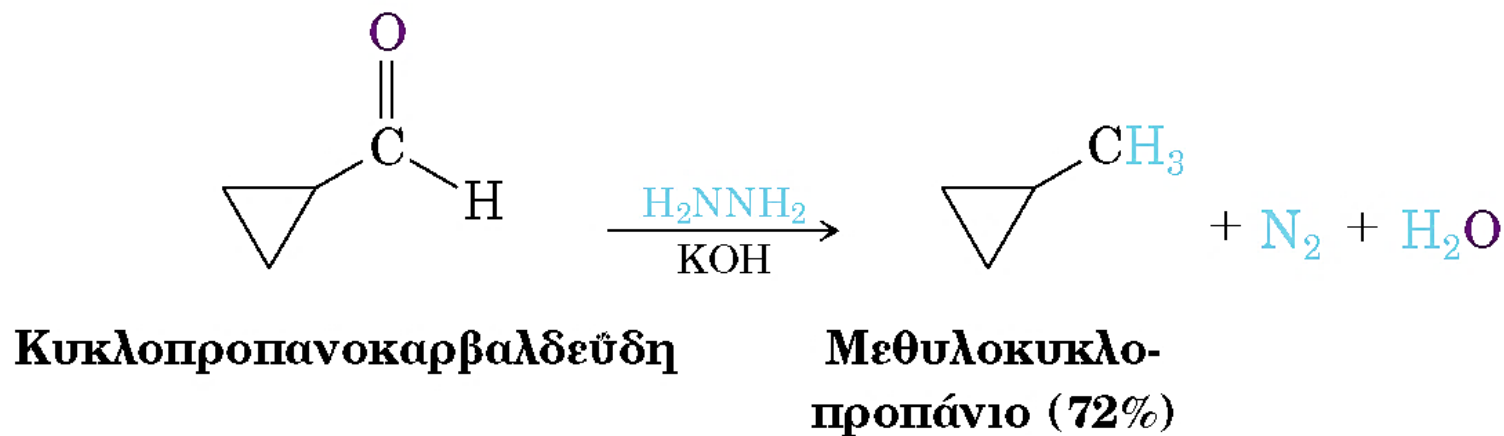
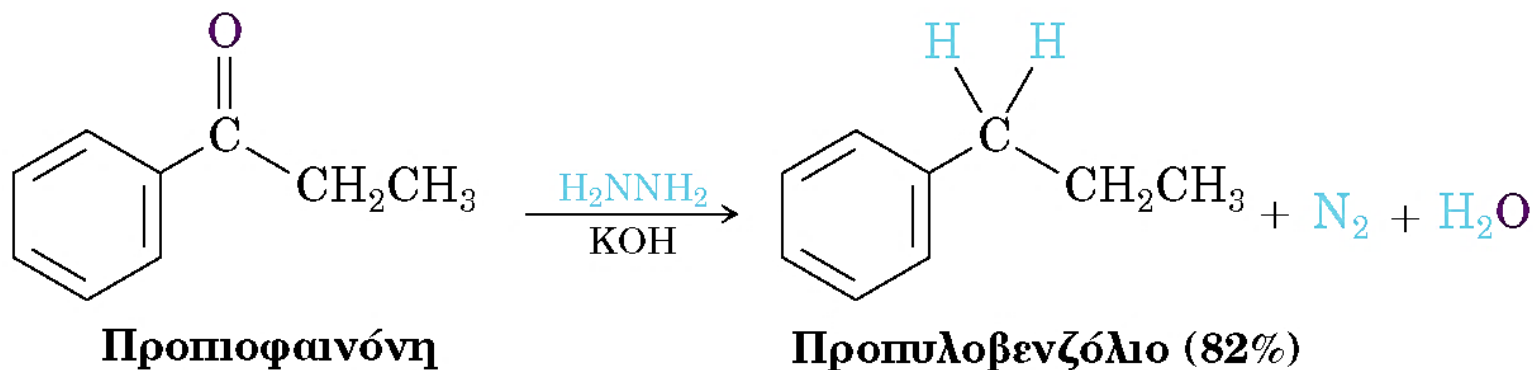
**ΕΙΚΟΝΑ 19-8** Εξάρτηση της ταχύτητας της αντίδρασης μεταξύ ακετόνης και υδροξυλαμίνης:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} + \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH} + \text{H}_2\text{O}$ , από την τιμή pH.

---

□ Λυμένο παράδειγμα

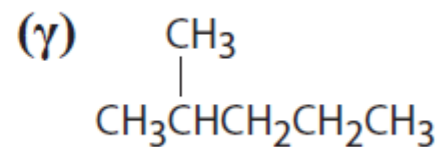
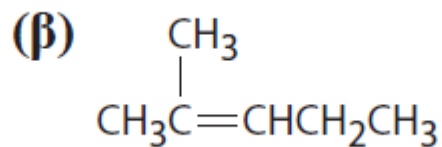
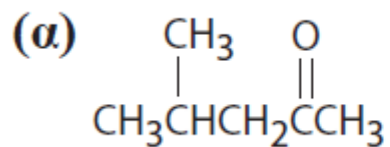
**19-1** Υποδείξτε τα προϊόντα που θα προκύψουν από την όξινα καταλυόμενη αντίδραση της 3-πεντανόνης με τη μεθυλαμίνη και την διμεθυλαμίνη

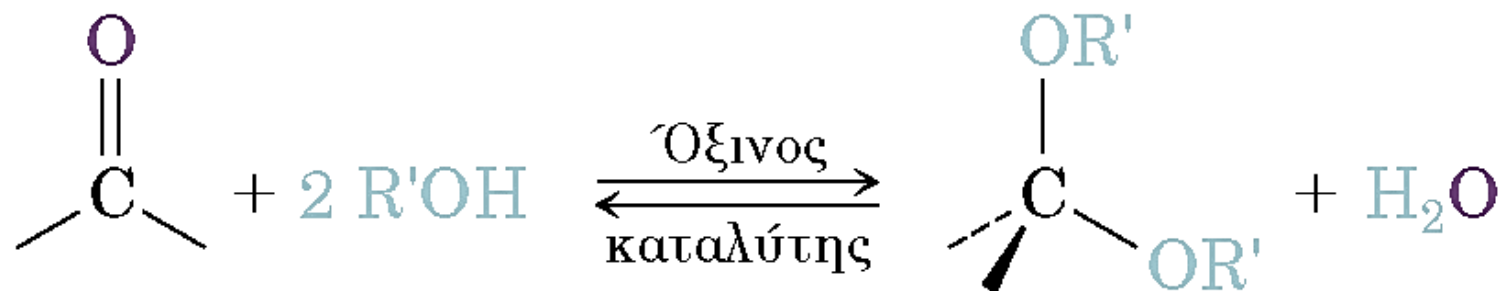




✓ Αλκυλο και αρυλο κετόνες

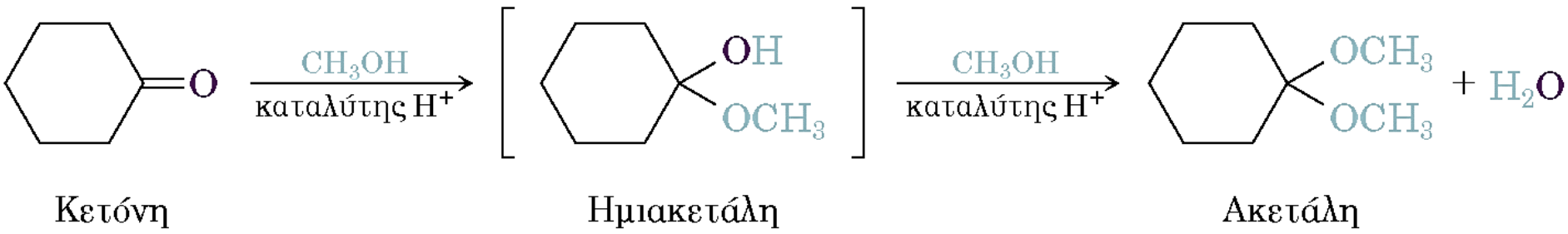
**19-13** Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις από την 4-μεθυλο-3-πεντεν-2-όνη,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$ ;

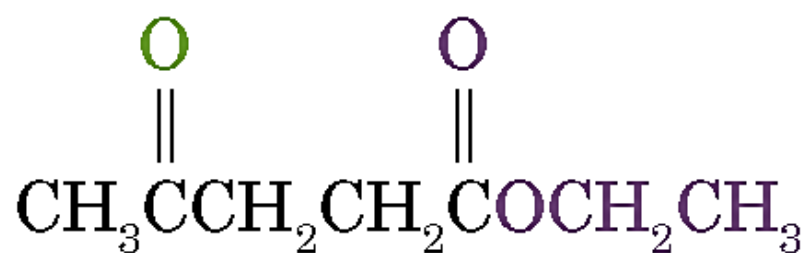




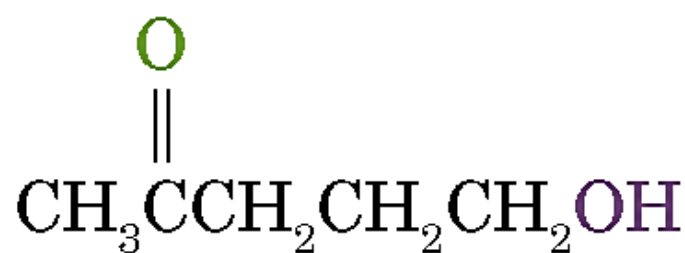
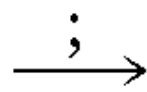
Αλδεΐδη/Κετόνη

Ακετάλη

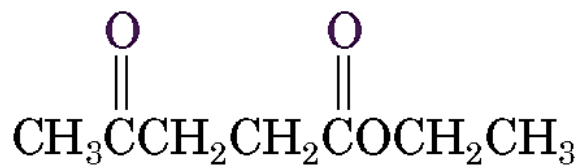




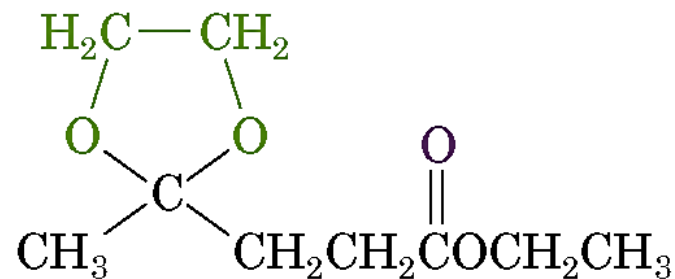
**4-Οξοπεντανοϊκό αιθύλιο**



**5-Υδροξυ-2-πεντανόνη**

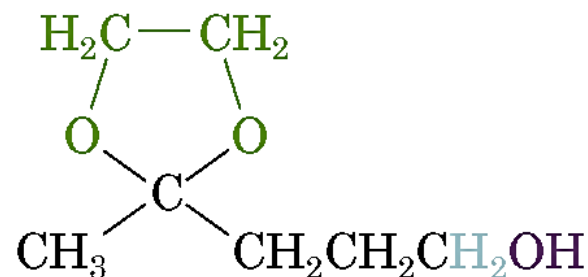
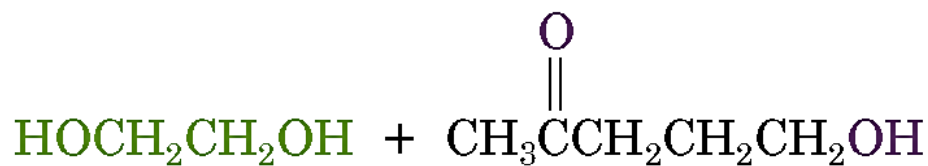


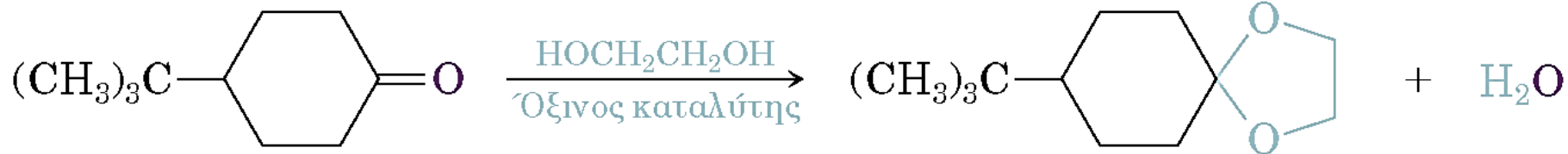
4-Οξοπεντανοϊκό αιθύλιο



Δε μπορεί  
να επιτευχθεί απευθείας

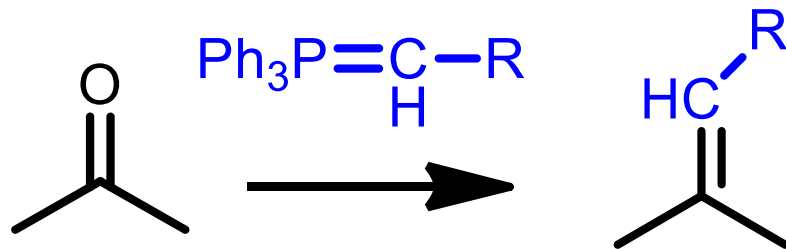
1.  $\text{LiAlH}_4$   
2.  $\text{H}_3\text{O}^+$



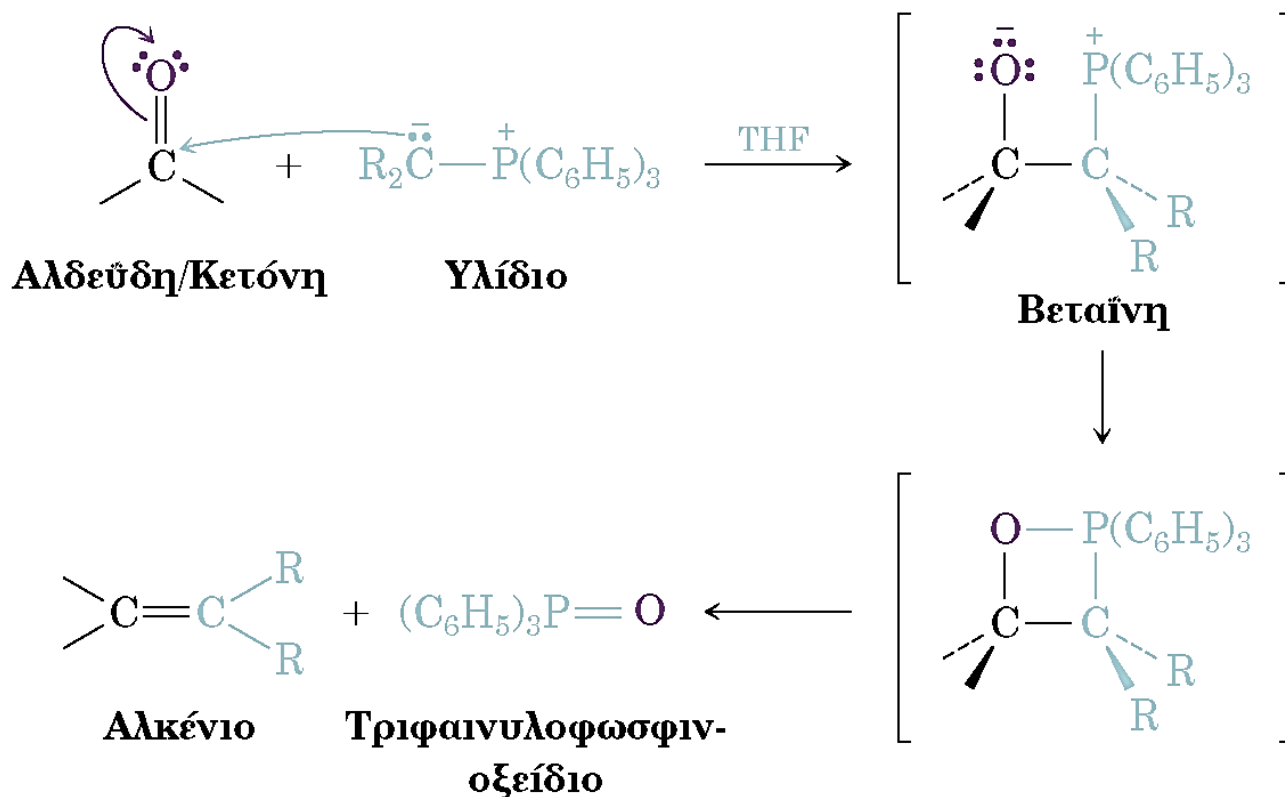


**4-*tert*-Βουτυλοκυκλοεξανόνη**

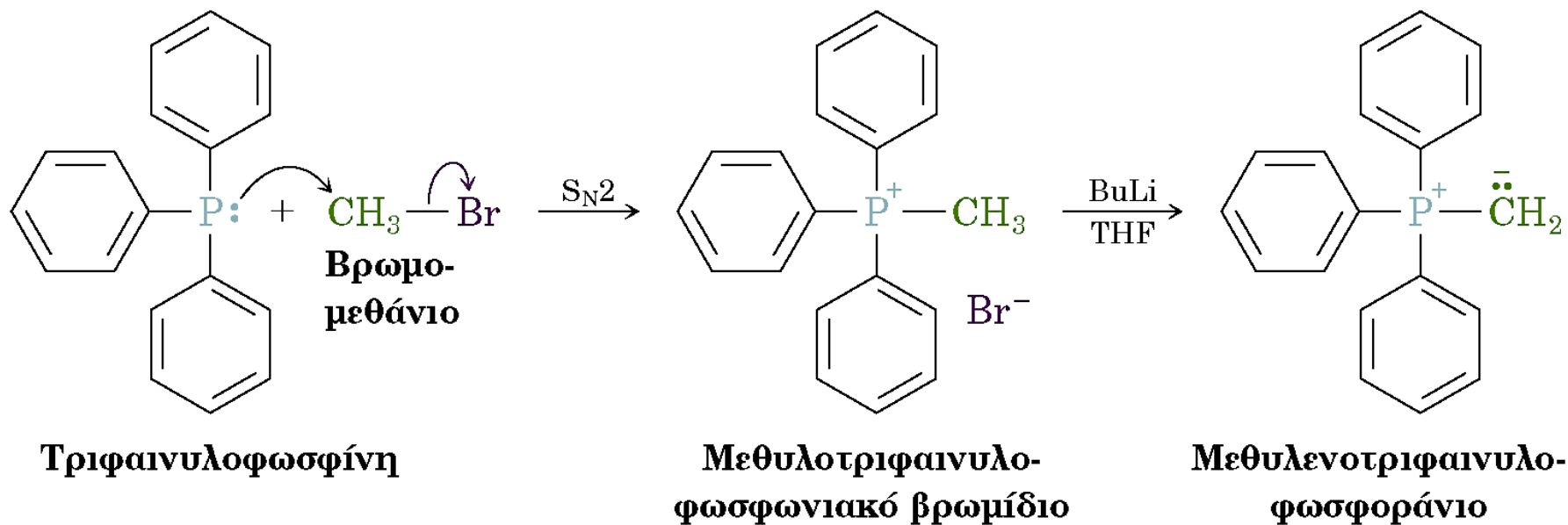
**Αιθυλενο ακετάλη της 4-*tert*-βουτυλοκυκλοεξανόνης (88%)**

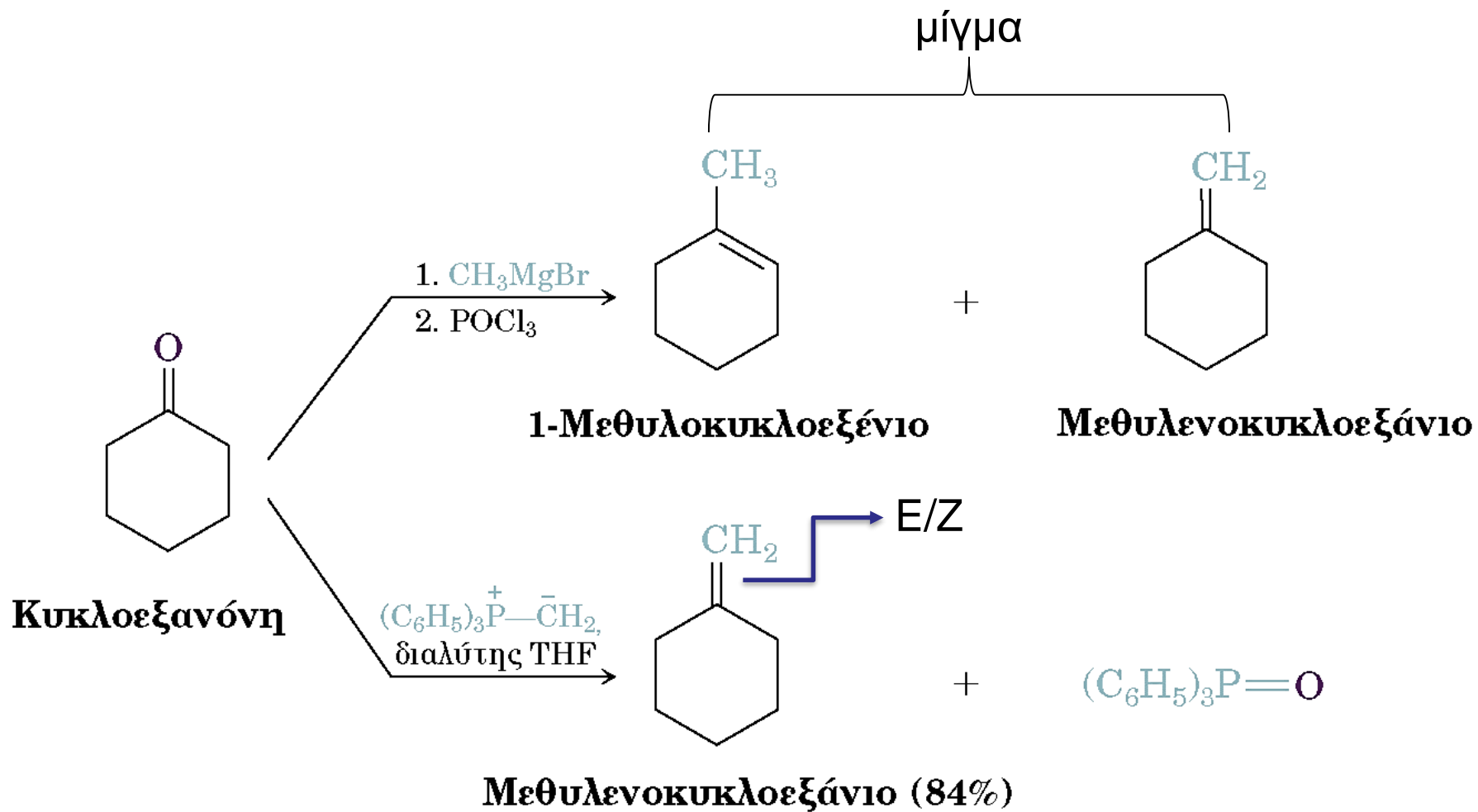


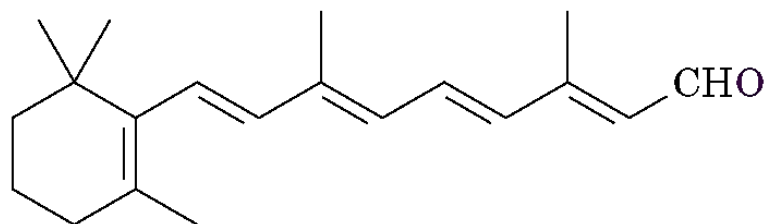
**Georg Wittig**  
(1897-1987)



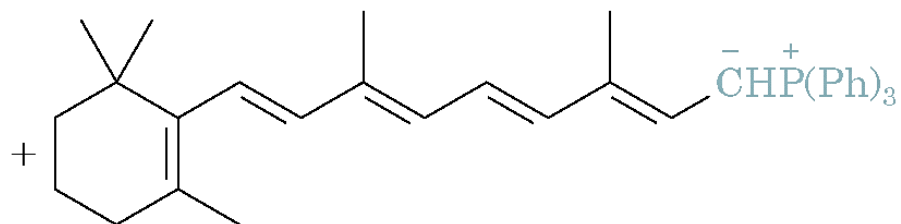






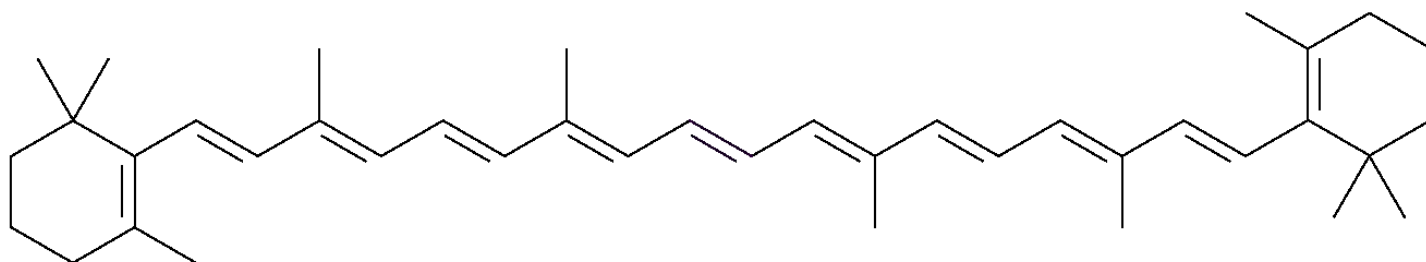


**Ρετινάλη**



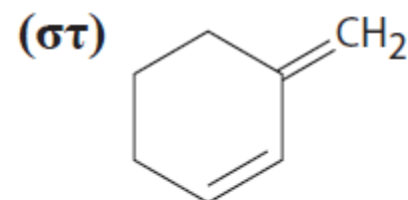
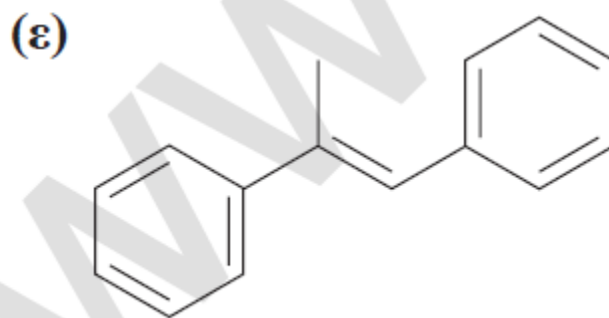
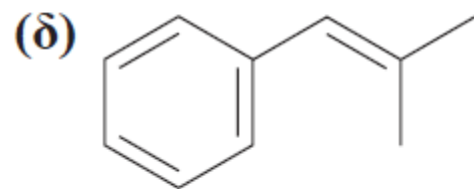
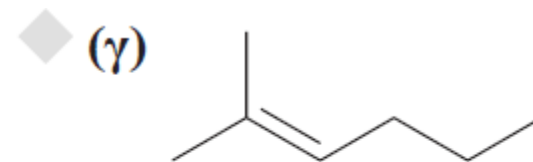
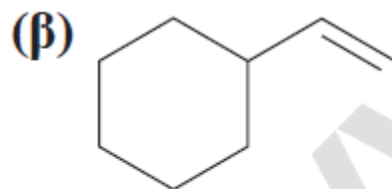
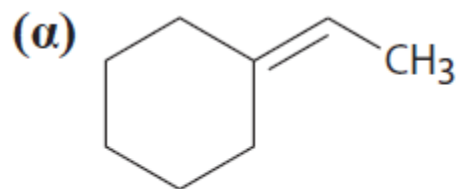
**Ρετινυλιδενοτριφαινυλοφωσφοράνιο**

Αντίδραση  
Wittig

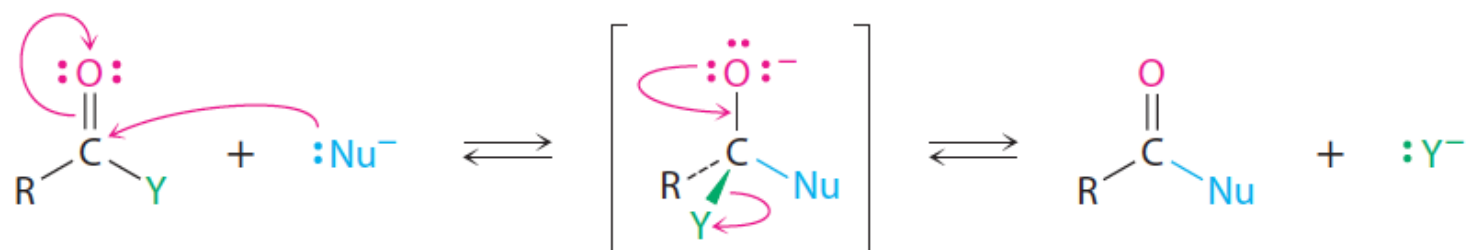


**$\beta$ -Καροτένιο**

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



## 19.12



Η αντίδραση πραγματοποιείται όταν:

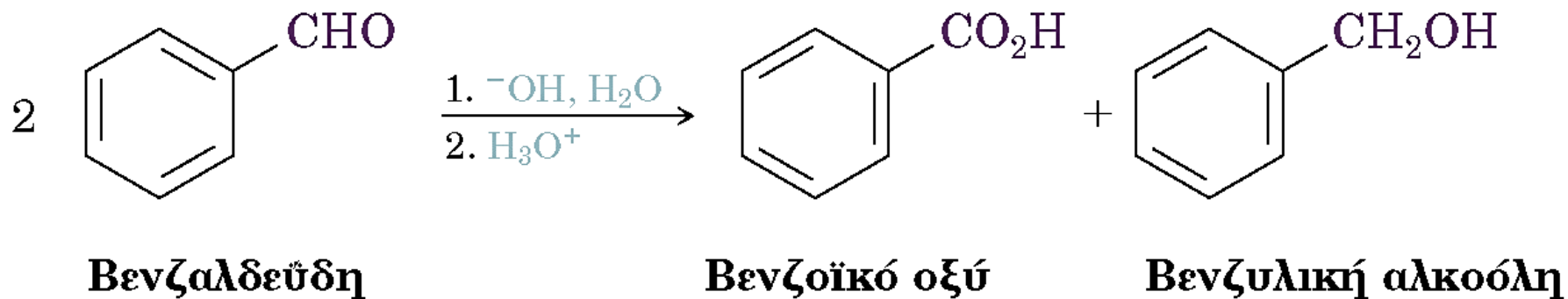
$Y = -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{OR}, -\text{NR}_2$

Η αντίδραση ΔΕΝ πραγματοποιείται όταν:

$Y = -\text{H}, -\text{R}$

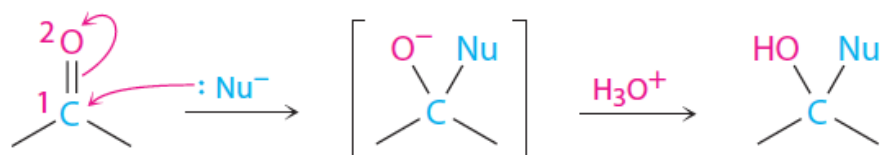
**ΕΙΚΟΝΑ 19-11** Τα παράγωγα καρβοξυλικών οξέων διαθέτουν έναν ηλεκτραρνητικό υποκαταστάτη Y ( $-\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{OR}, -\text{NR}_2$ ), ο οποίος μπορεί να αποβληθεί ως αποχωρούσα ομάδα από το τετραεδρικό ενδιάμεσο που σχηματίζεται από την πυρηνόφιλη προσθήκη. Οι αλδεΐδες και οι κετόνες δεν διαθέτουν ανάλογη καλή αποχωρούσα ομάδα και επομένως δεν πραγματοποιούν αυτή την αντίδραση.

## αντίδραση Cannizaro

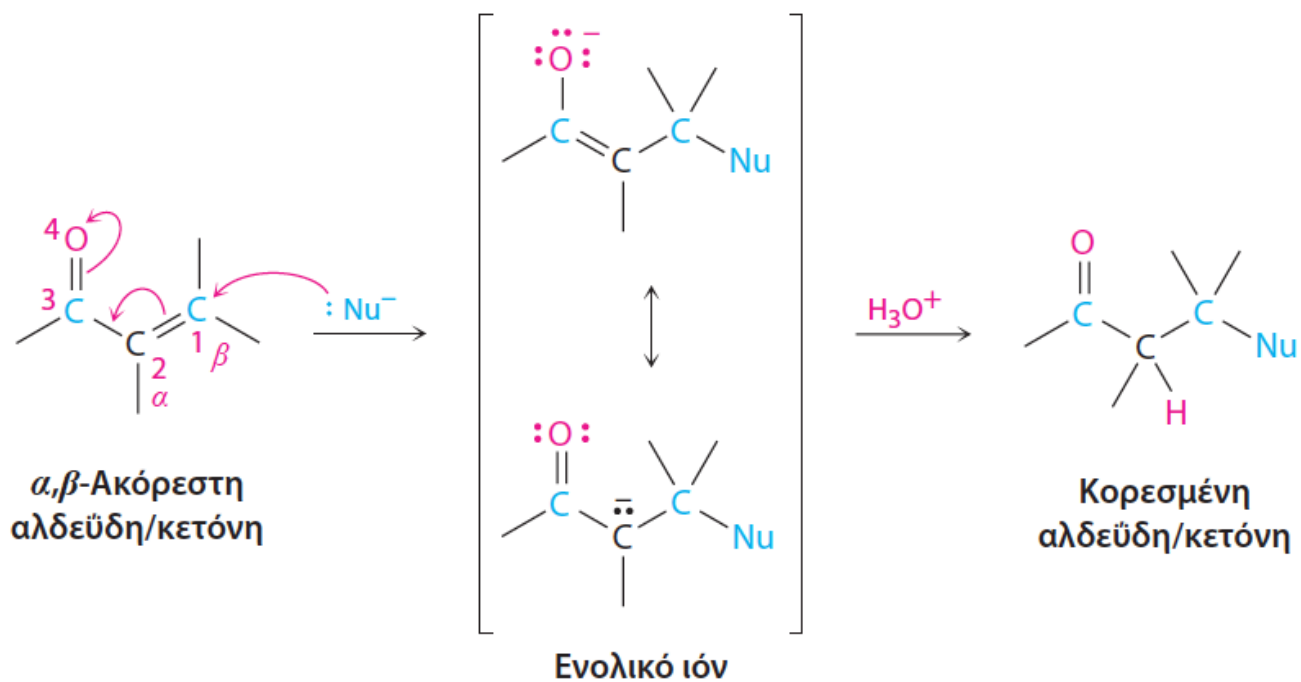


# 19.13

## Άμεση 1,2-προσθήκη

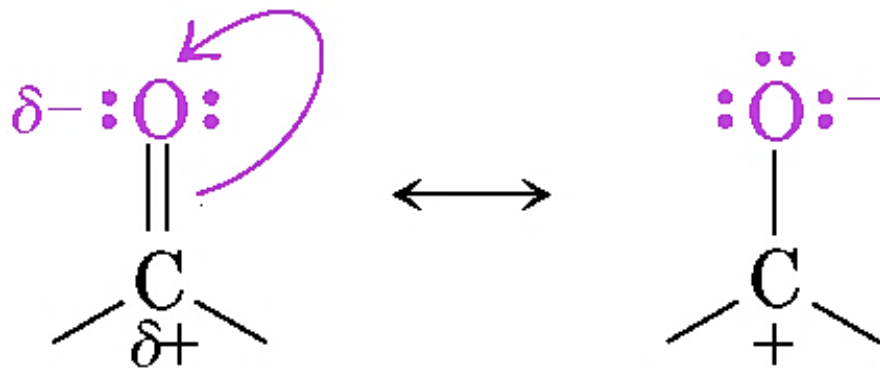


## Συζυγής 1,4-προσθήκη

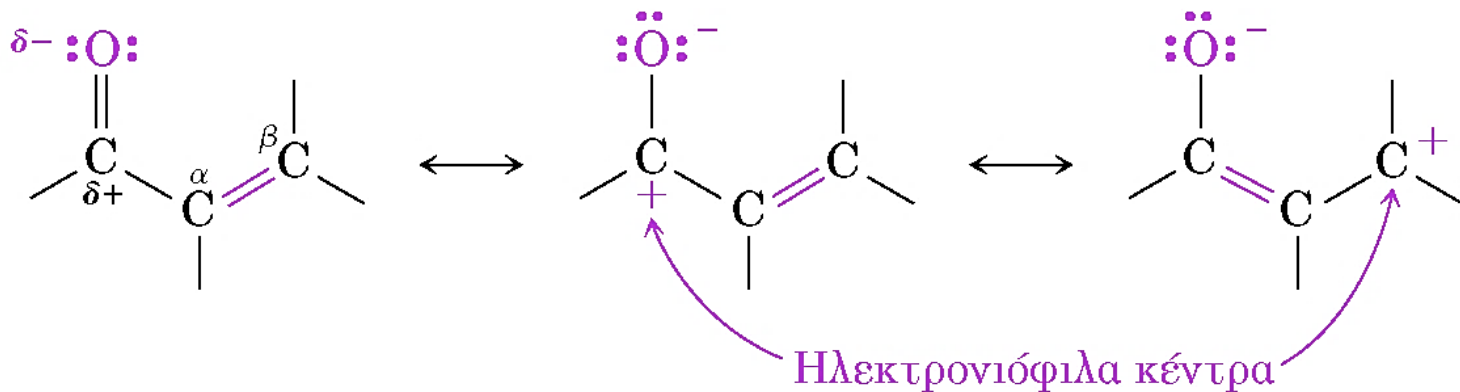


**ΕΙΚΟΝΑ 19-13** Σύγκριση μεταξύ της άμεσης (1,2-) και της συζυγούς (1,4-) αντίδρασης πυρηνόφιλης προσθήκης. Στη συζυγή προσθήκη, το πυρηνόφιλο προστίθεται στον *β*-άνθρακα μιας *α,β*-ακόρεστης αλδεΐδης ή κετόνης και η πρωτονίωση πραγματοποιείται στον *α*-άνθρακα.

# Καρβονύλιο

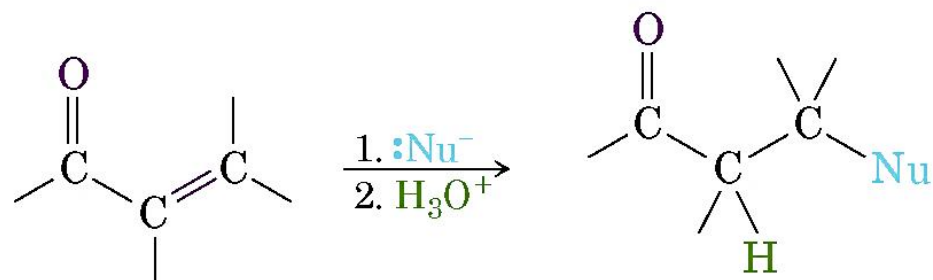


# $\alpha, \beta$ -Ακόρεστο καρβονύλιο

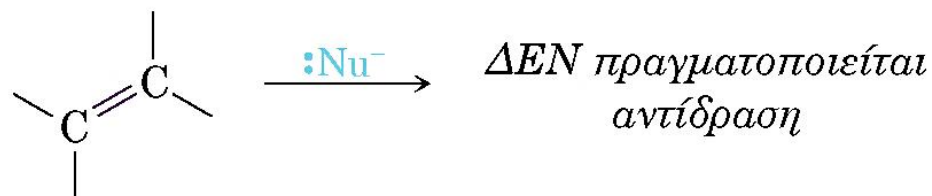




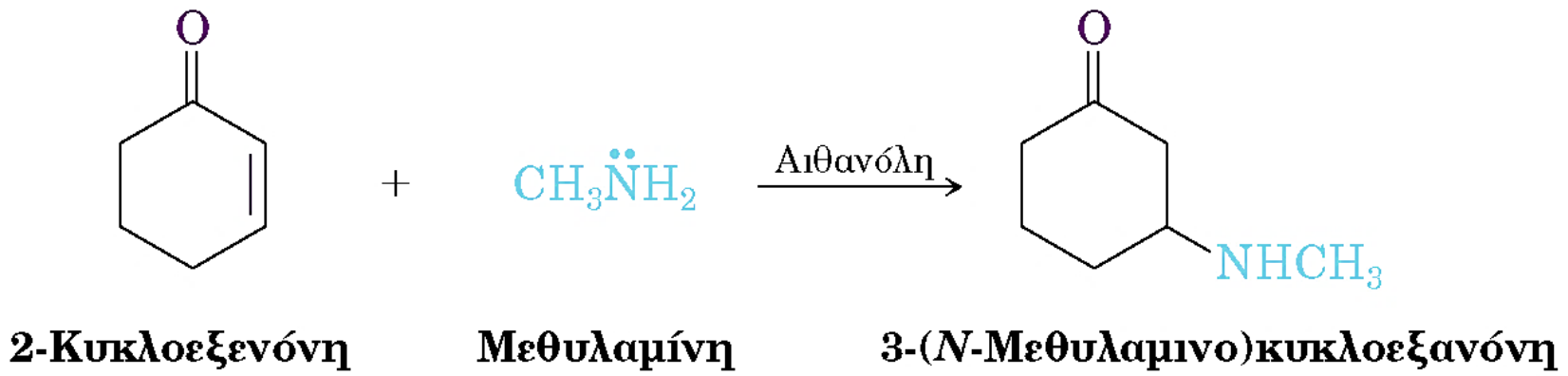
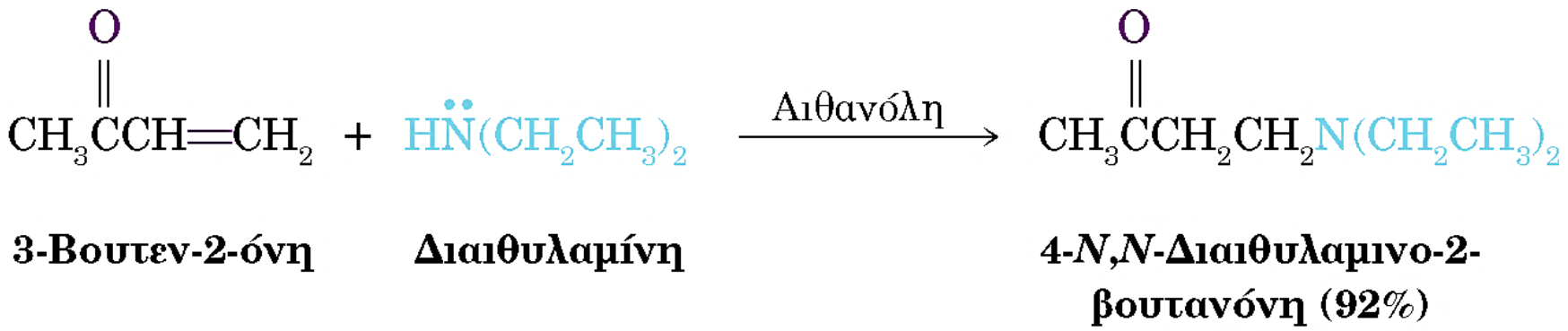
Ενεργοποιημένος διπλός δεσμός



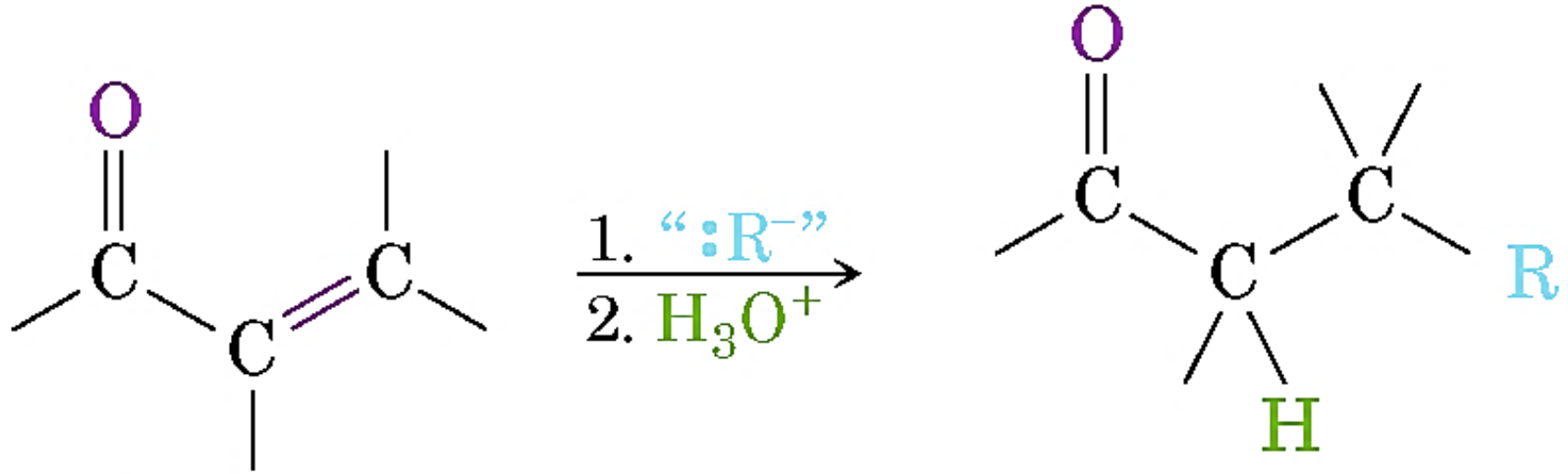
Μη ενεργοποιημένος διπλός δεσμός



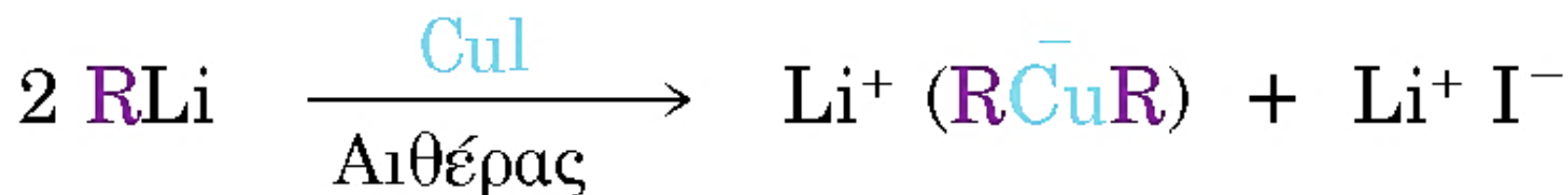
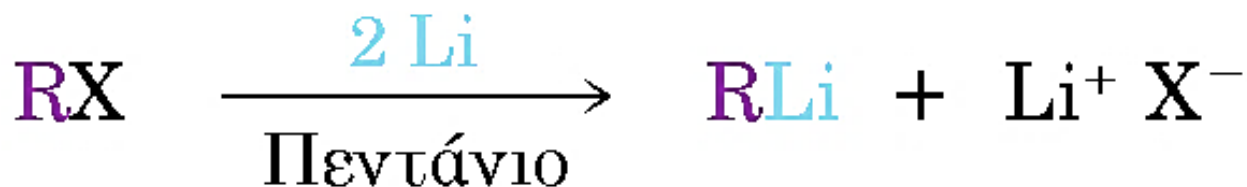
# Συζυγής προσθήκη αμινών



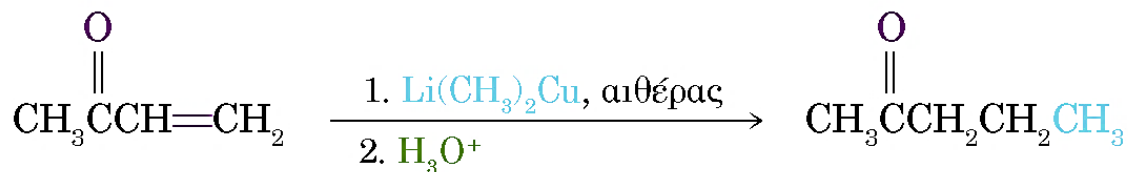
Συζυγής προσθήκη αλκυλομάδων (ενώσεις Li-Cu)



α,β-Ακόρεστη  
αλδεΐδη/κετόνη

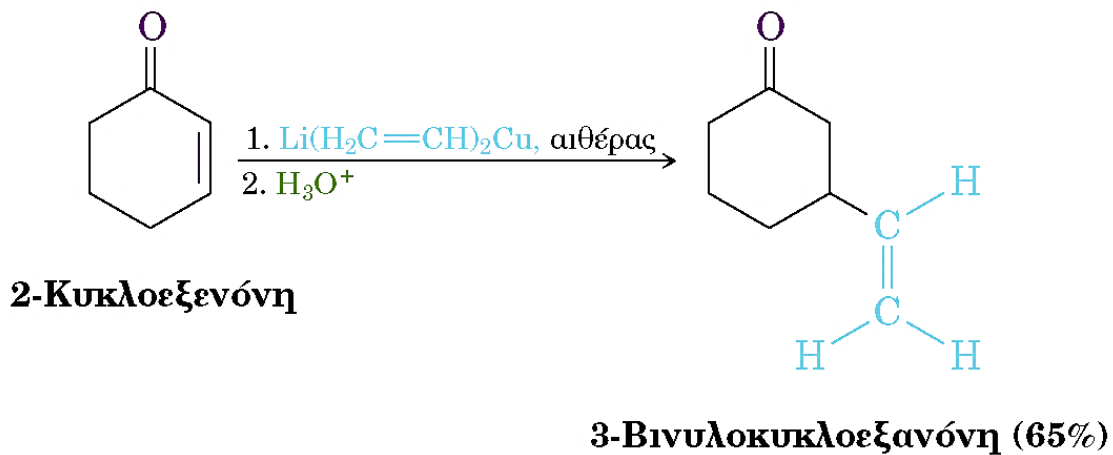


Διαλκυλο  
λιθιο-χαλκός  
(Αντιδραστήριο Gilman)



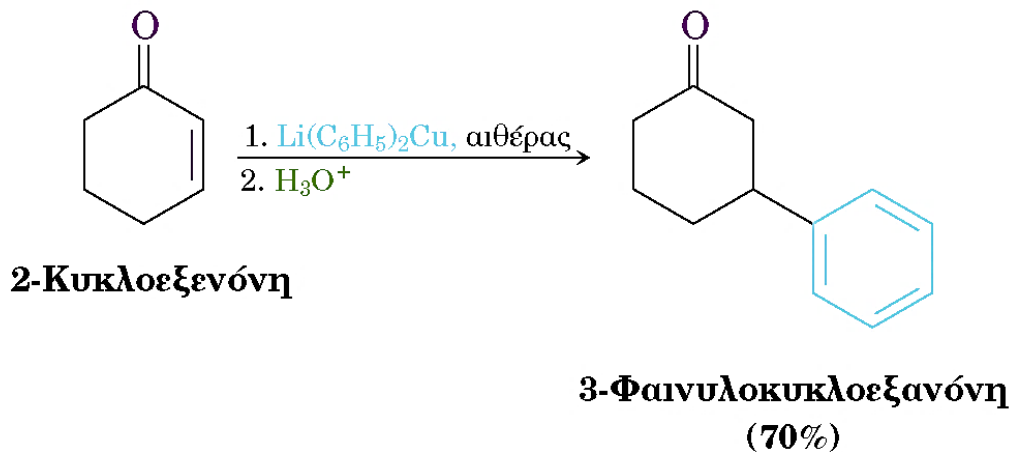
**3-Βουτεν-2-όνη**

**2-Πεντανόνη (97%)**



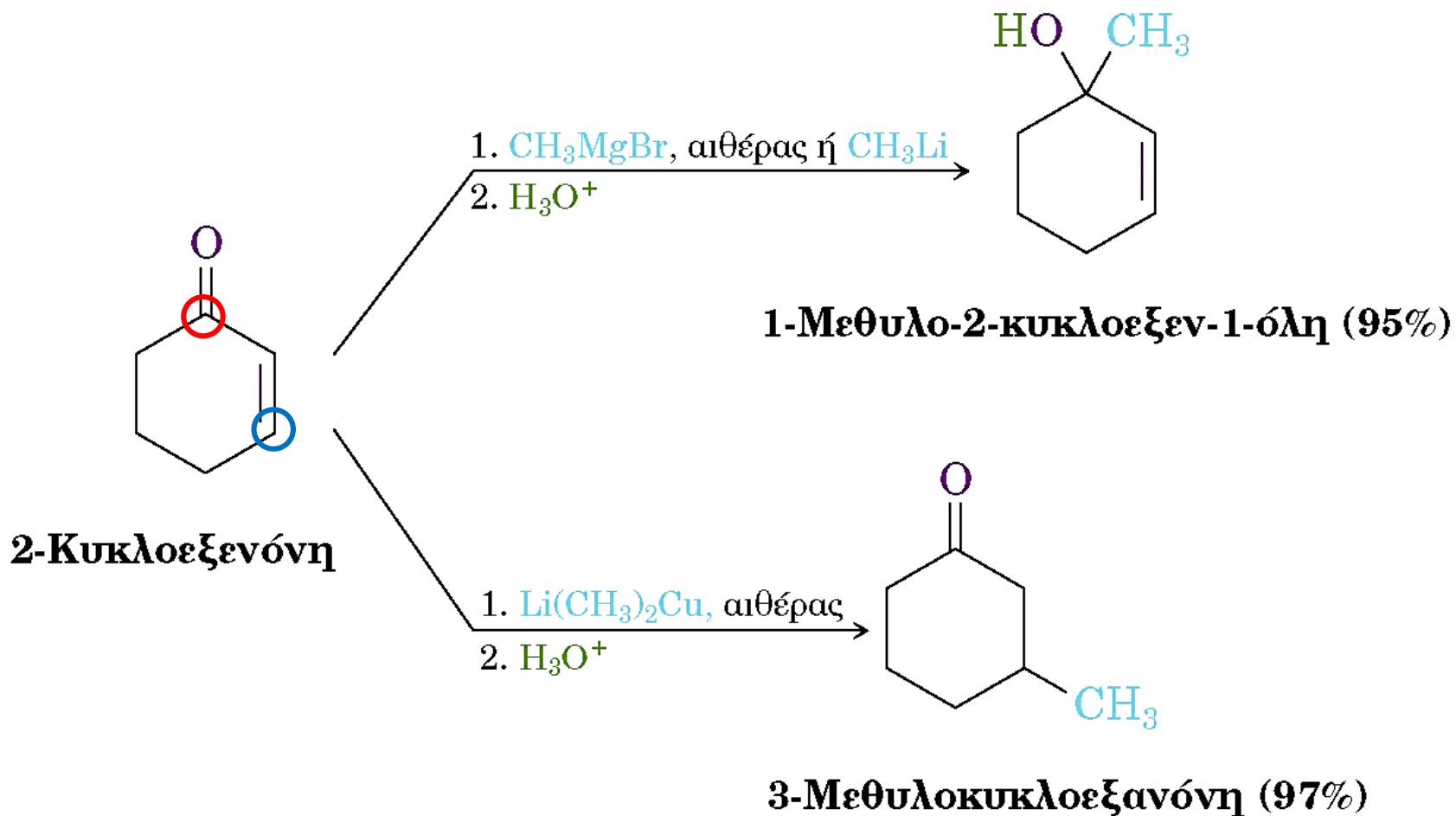
**2-Κυκλοεξενόνη**

**3-Βινυλοκυκλοεξανόνη (65%)**

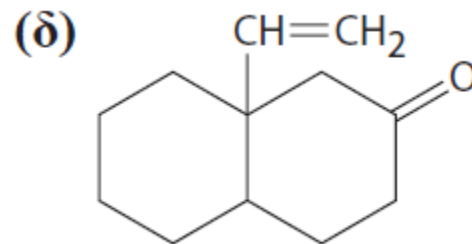
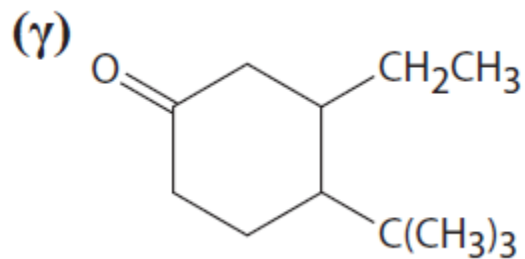
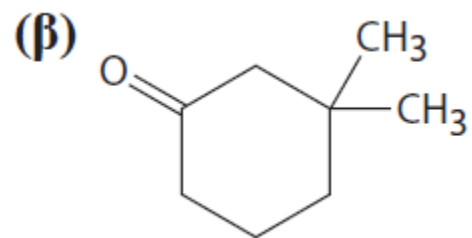
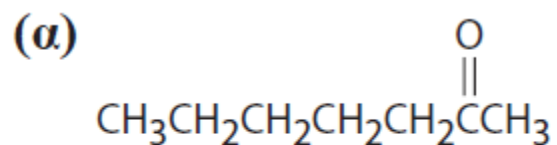


**2-Κυκλοεξενόνη**

**3-Φαινυλοκυκλοεξανόνη  
(70%)**



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

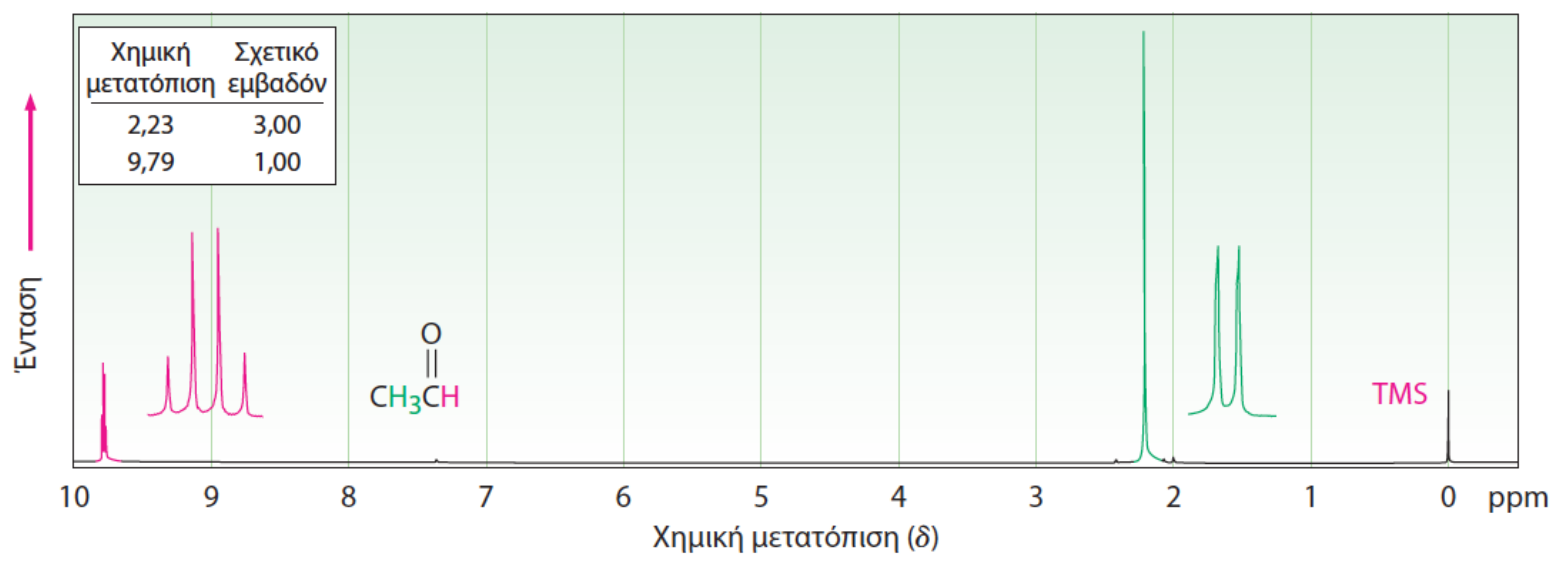


ΠΙΝΑΚΑΣ 19-2 Απορροφήσεις IR ορισμένων αλδευδών και κετονών

Τύπος καρβonyλομάδας	Παράδειγμα	Απορρόφηση (cm <sup>-1</sup> )
Κορεσμένη αλδεΐδη	CH <sub>3</sub> CHO	1.730
Αρωματική αλδεΐδη	PhCHO	1.705
<i>α,β</i> -Ακόρεστη αλδεΐδη	H <sub>2</sub> C=CHCHO	1.705
Κορεσμένη κετόνη	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	1.715
Κυκλοεξανόνη		1.715
Κυκλοπεντανόνη		1.750
Κυκλοβουτανόνη		1.785
Αρωματική κετόνη	PhCOCH <sub>3</sub>	1.690
<i>α,β</i> -Ακόρεστη κετόνη	H <sub>2</sub> C=CHCOCH <sub>3</sub>	1.685



**ΕΙΚΟΝΑ 19-15** Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της ακεταλδεϋδης. Η απορρόφηση του αλδεϋδικού πρωτονίου εμφανίζεται ως τετραπλή κορυφή στα 9,79 δ.

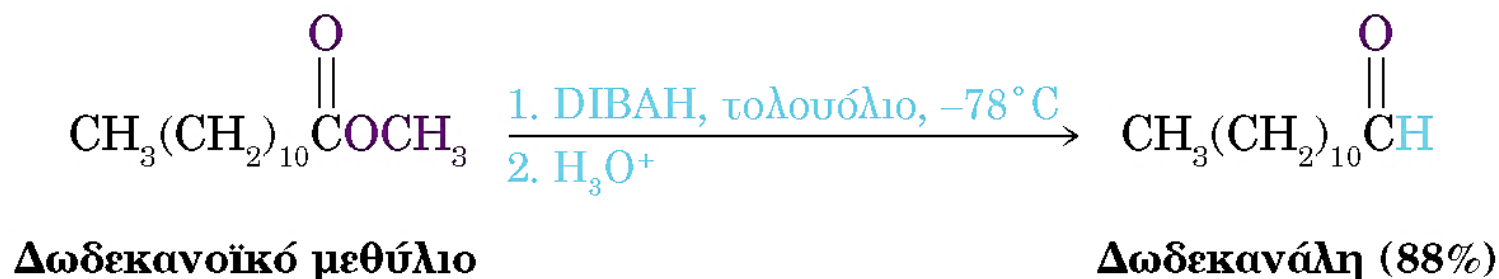
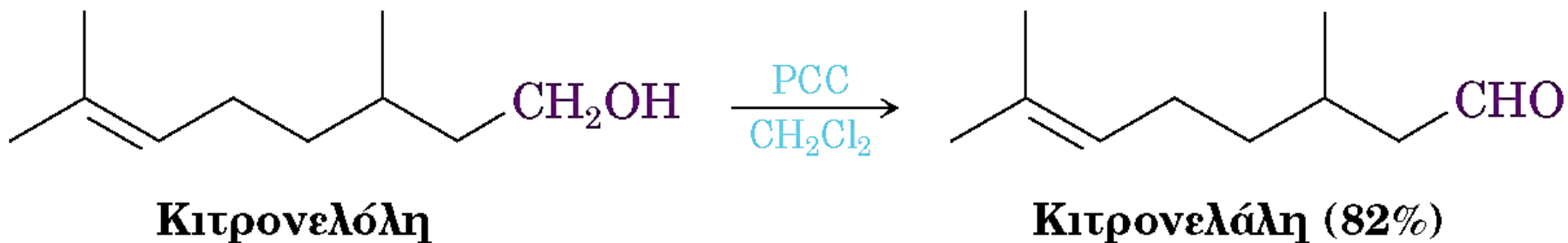


---

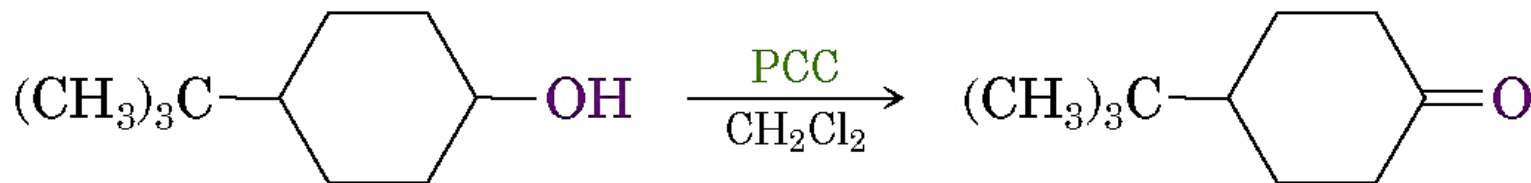
**ΚΕΦ.19. ΑΛΔΕΥΔΕΣ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΕΣ: ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ  
ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ**

*επανάληψη*

## Παρασκευή αλδεϋδών

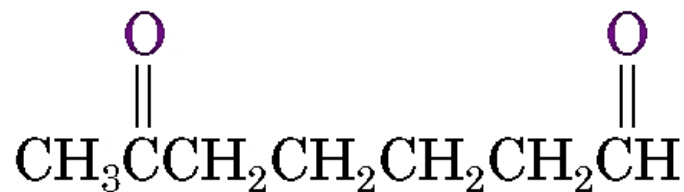
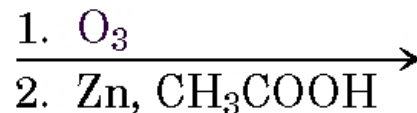
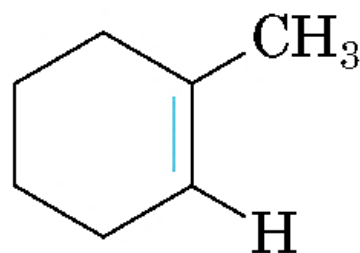


## Παρασκευή κετονών



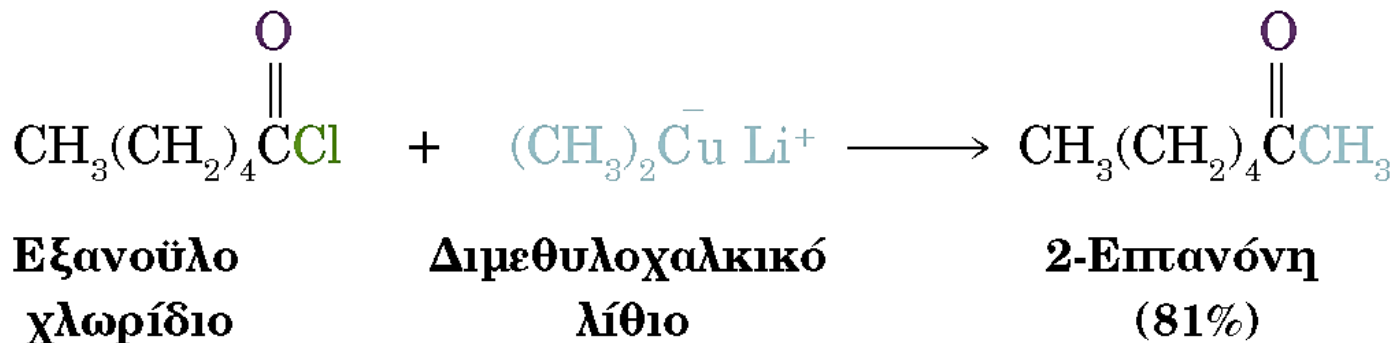
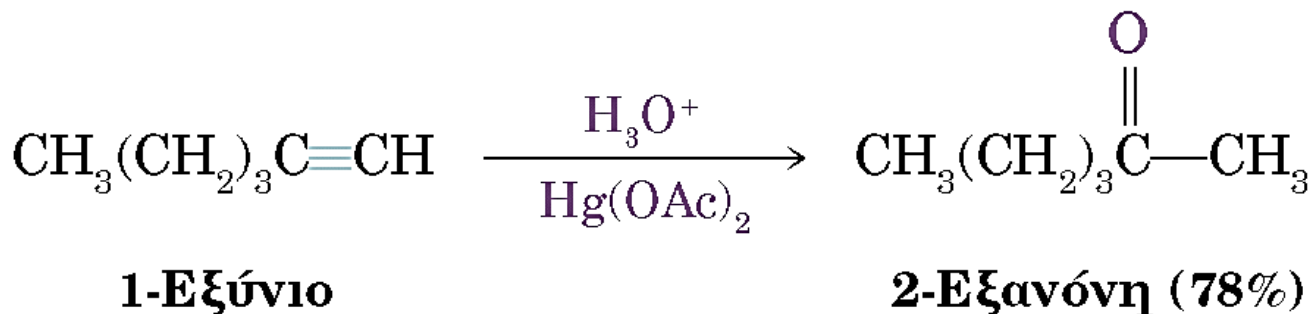
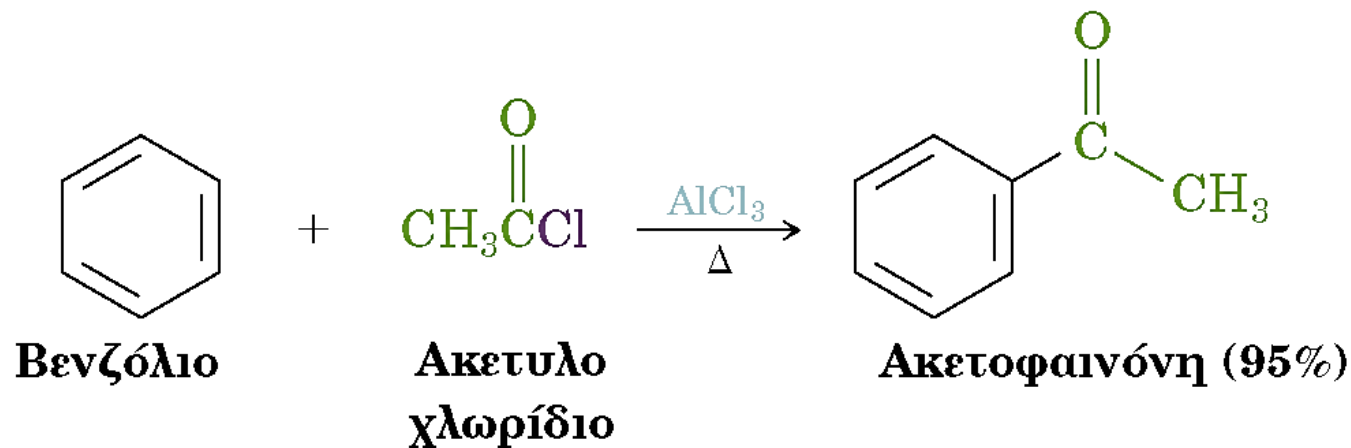
**4-*tert*-Βουτυλοκυκλοεξανόλη**

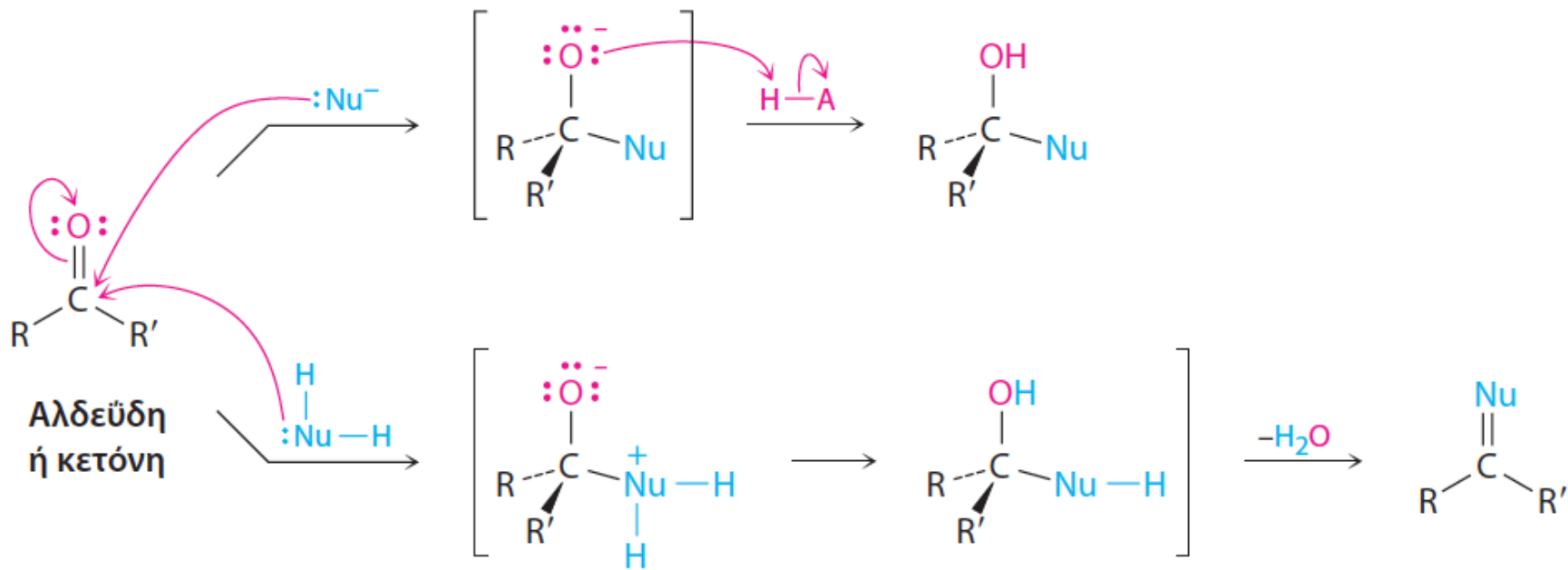
**4-*tert*-Βουτυλοκυκλοεξανόνη  
(90%)**



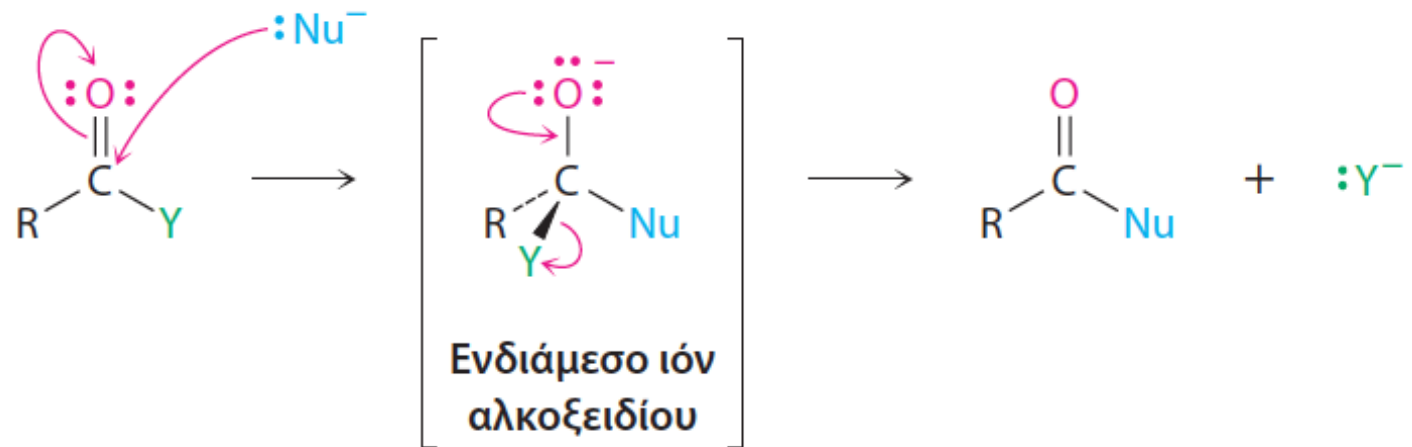
**1-Μεθυλοκυκλοεξένιο**

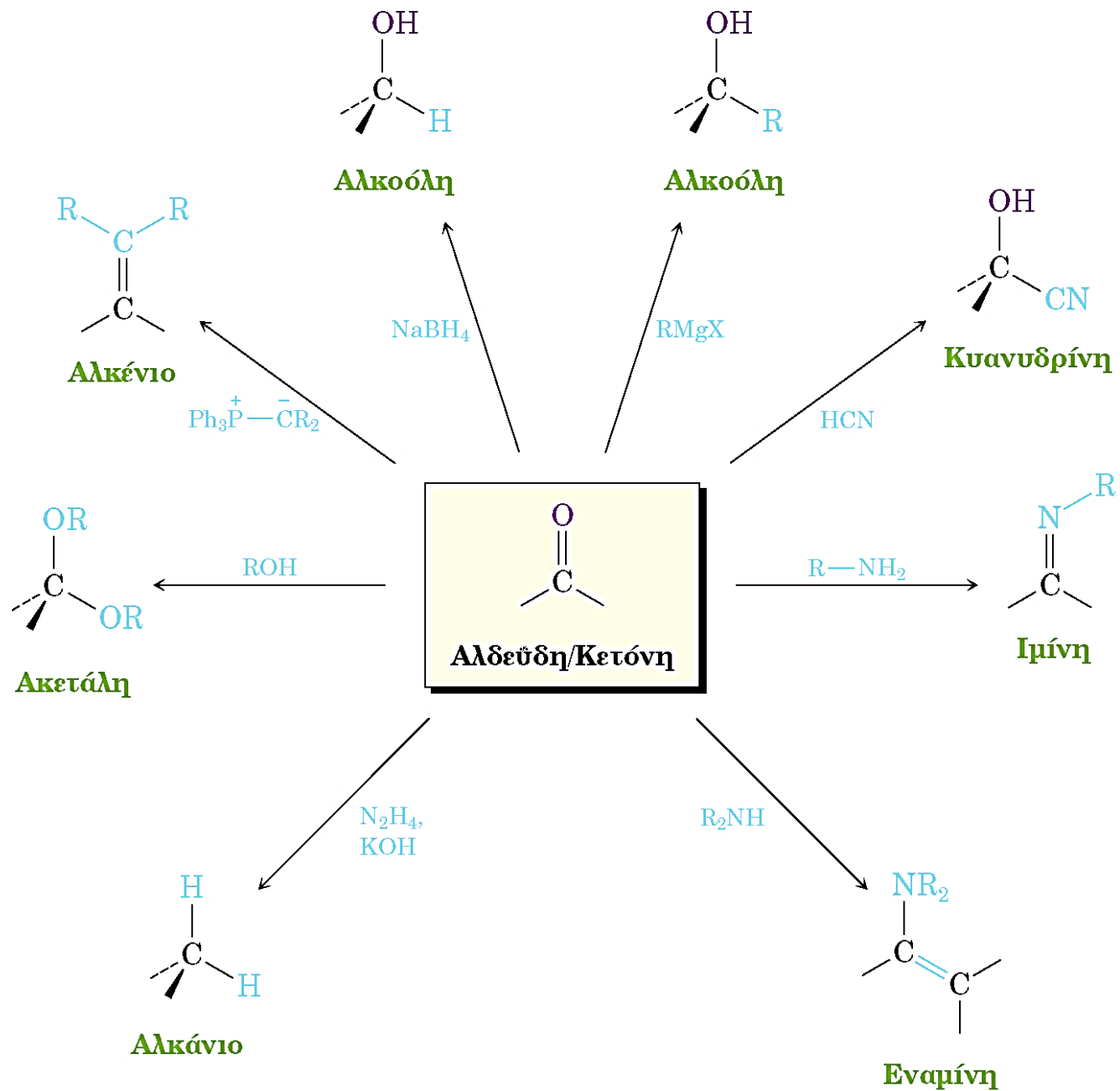
**6-Οξοεπανάλη (86%)**



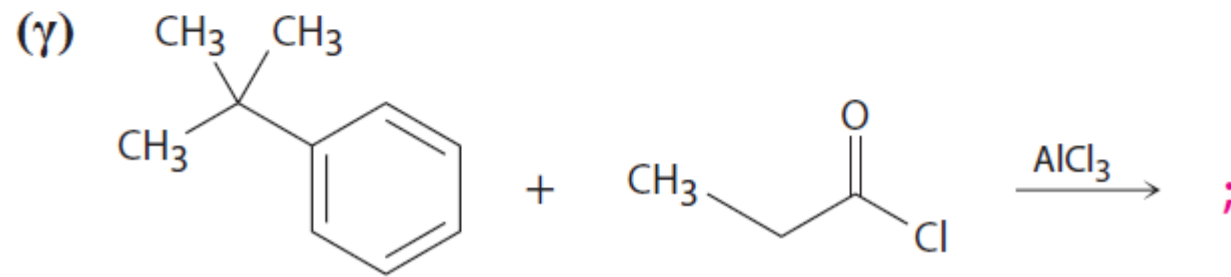
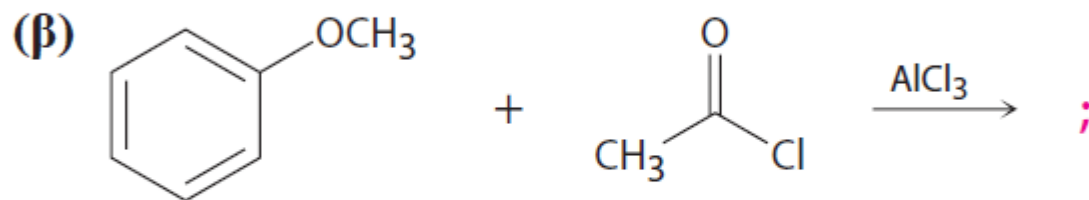
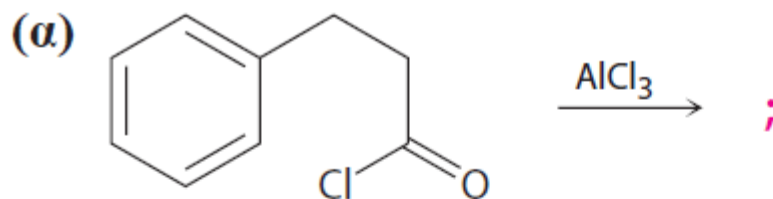


(β) Παράγωγα καρβοξυλικών οξέων: πυρηνόφιλη ακυλο υποκατάσταση



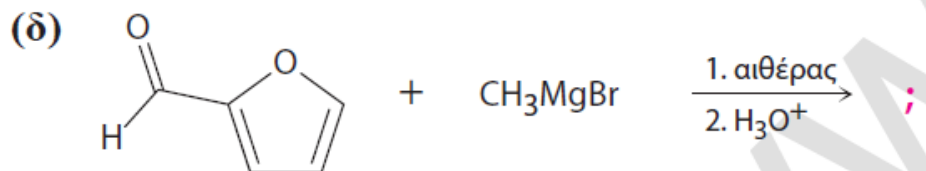
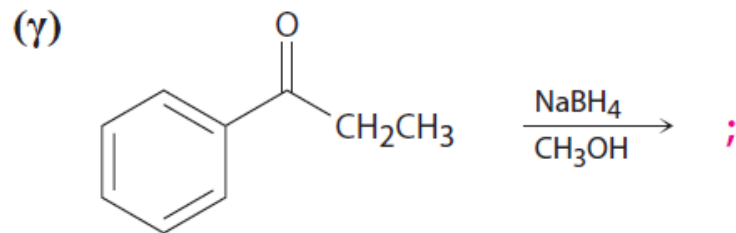
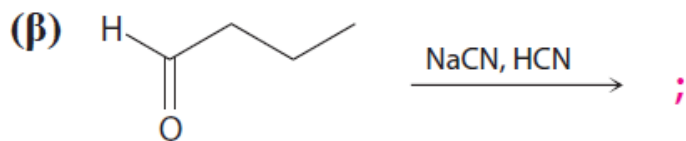
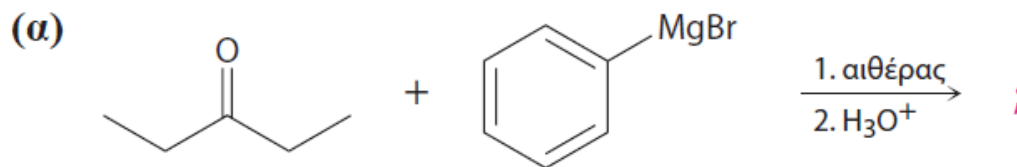


**19-30\*** Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις. Τι κοινό έχουν μεταξύ τους οι μηχανισμοί αυτοί;

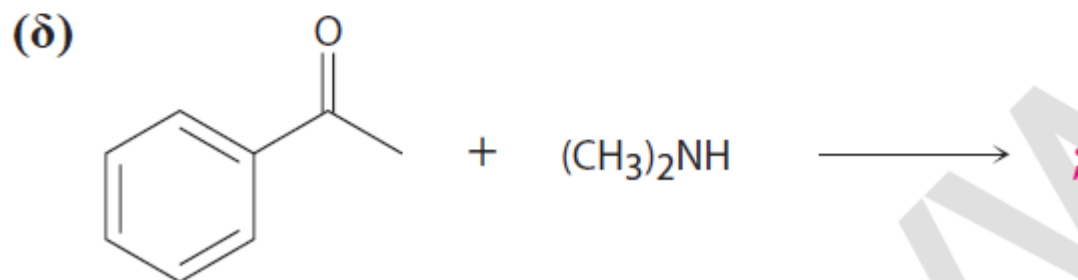
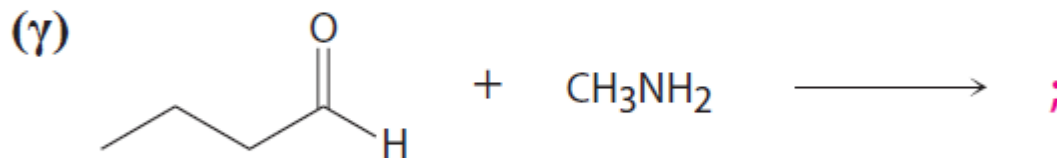
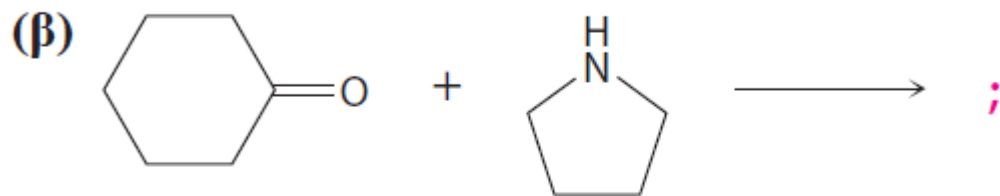
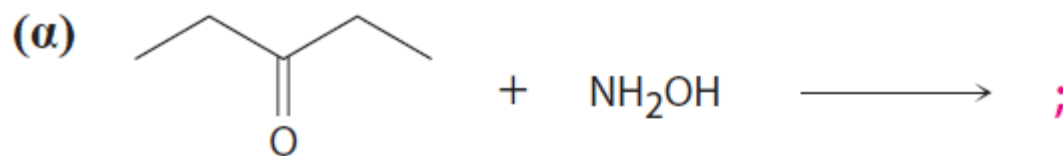




**19-31\*** Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις. Τι κοινό έχουν μεταξύ τους οι μηχανισμοί αυτοί;

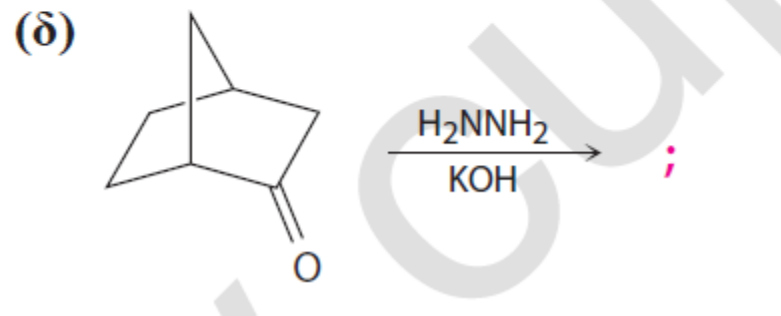
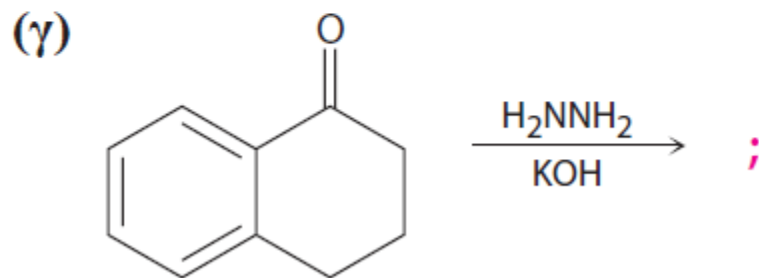
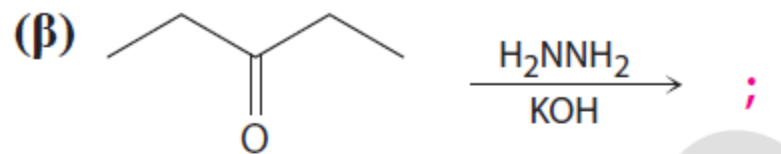
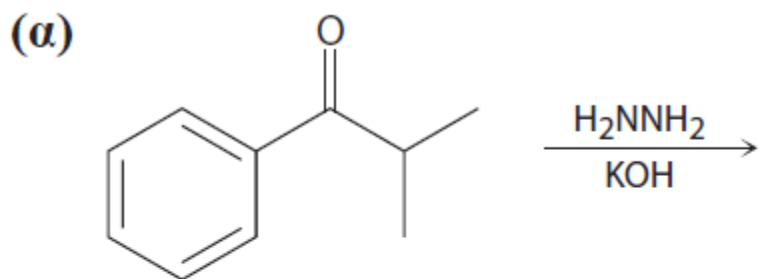


**19-34\*** Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις. Τι κοινό έχουν μεταξύ τους οι μηχανισμοί αυτοί;

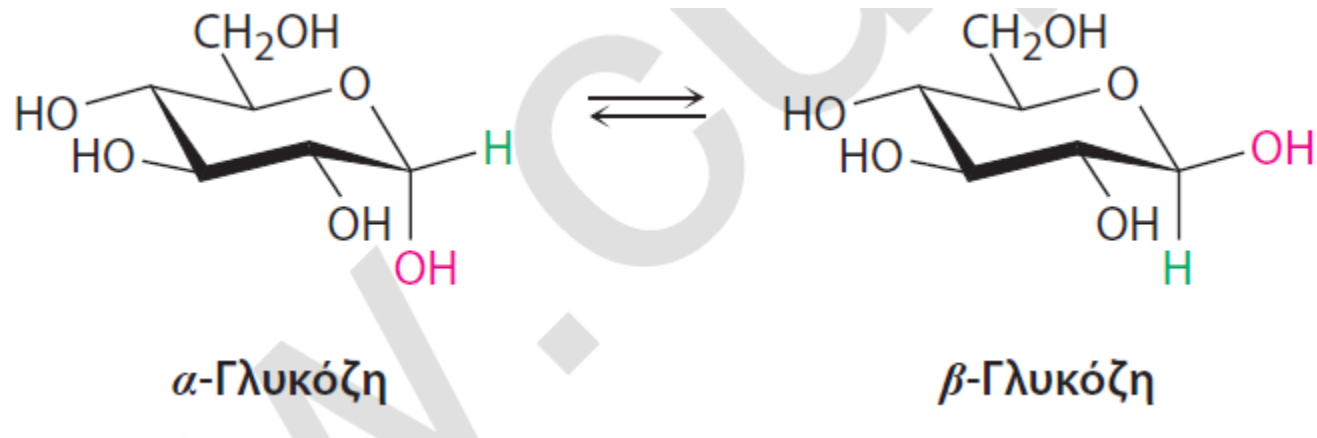


**19-38** Προβλέψτε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων αναγωγής Wolff-Kishner.

Γράψτε τον μηχανισμό κάθε αντίδρασης, ξεκινώντας από την ενδιάμεση υδραζόνη



**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 φαινυλοακεταλδεΐδης και (2) της ακετοφαινόνης με τα παρακάτω αντιδραστήρια:

(α)  $\text{NaBH}_4$ , κατόπιν  $\text{H}_3\text{O}^+$

(β) Αντιδραστήριο Dess-Martin

(γ)  $\text{NH}_2\text{OH}$ , με καταλύτη  $\text{HCl}$

(δ)  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ , κατόπιν  $\text{H}_3\text{O}^+$

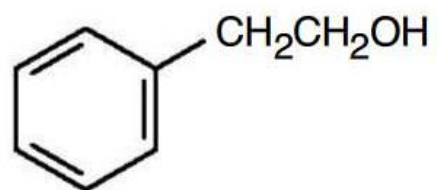
(ε) 2  $\text{CH}_3\text{OH}$ , με καταλύτη  $\text{HCl}$

(στ)  $\text{H}_2\text{NNH}_2$ ,  $\text{KOH}$

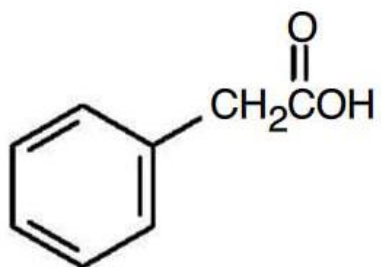
(ζ)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$

(η)  $\text{HCN}$ ,  $\text{KCN}$

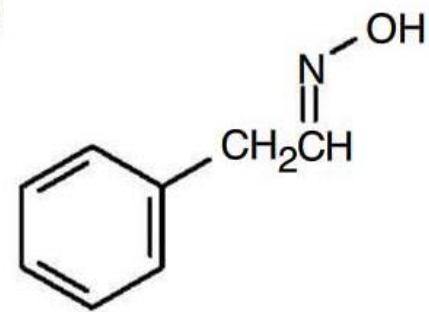
(a)



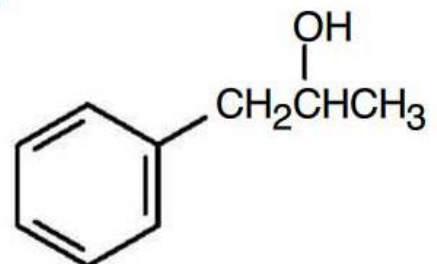
(b)



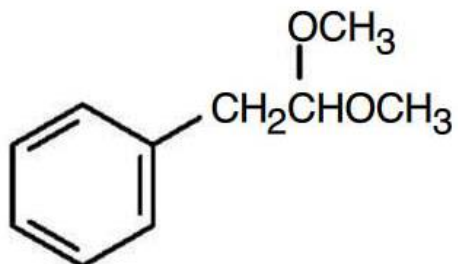
(c)



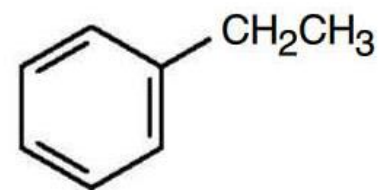
(d)



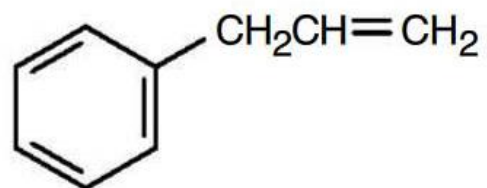
(e)



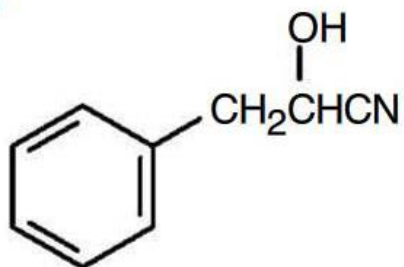
(f)



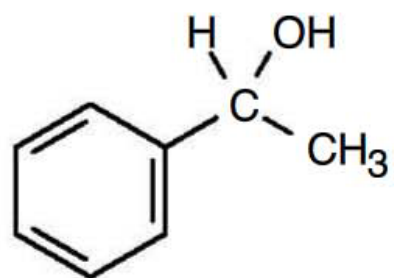
(g)



(h)



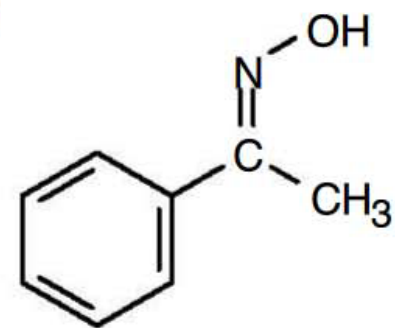
(a)



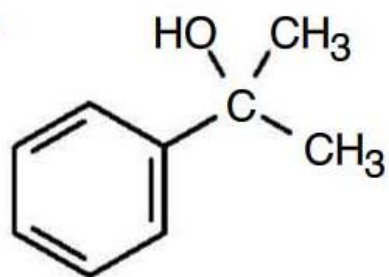
(b)

no reaction

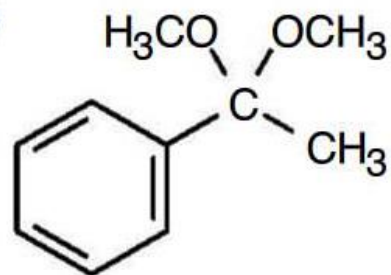
(c)



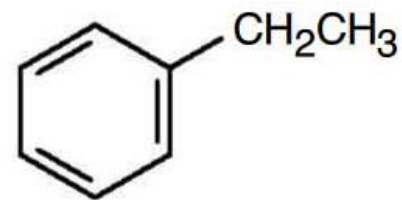
(d)



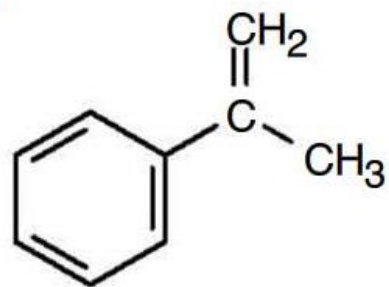
(e)



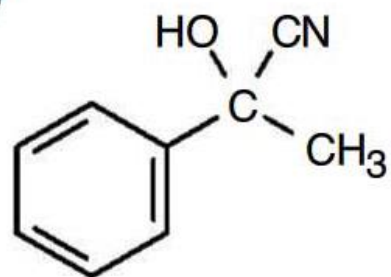
(f)



(g)



(h)



---

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

(α) 2-Πεντανόλη

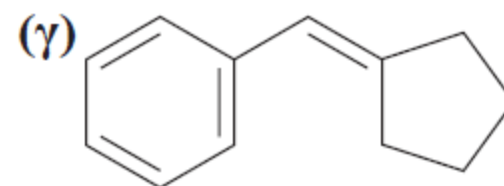
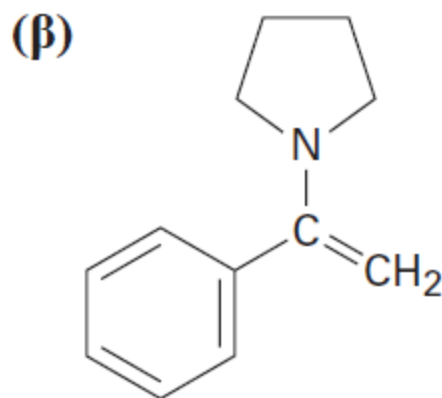
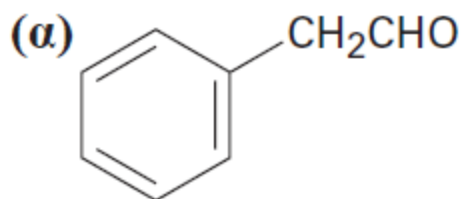
(β) 1-Βουτανόλη

(γ) 1-Φαινυλοκυκλοεξανόλη

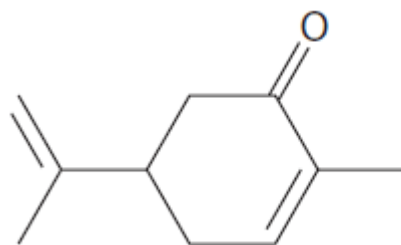
(δ) Διφαινυλομεθανόλη



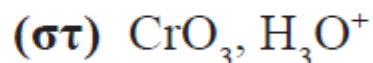
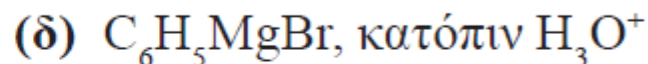
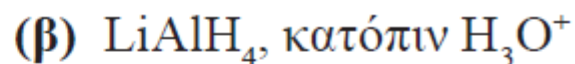
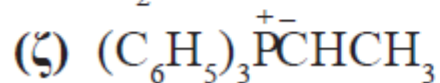
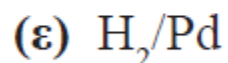
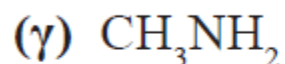
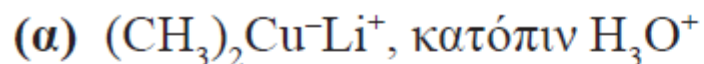
**19-63** Πώς θα πραγματοποιήσετε τη σύνθεση των ακόλουθων ενώσεων από βενζαλδεΐδη και κάποιο άλλο αντιδραστήριο;

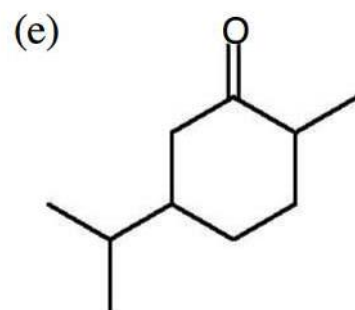
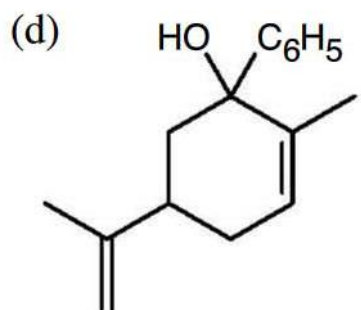
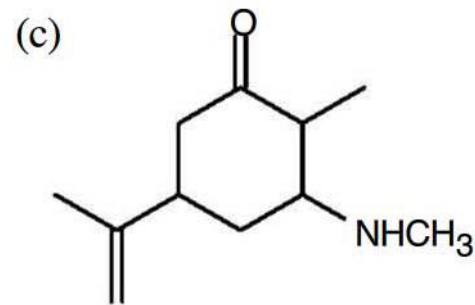
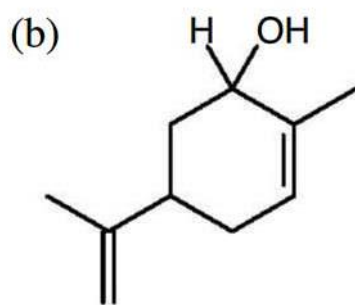
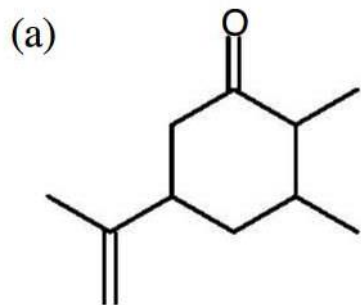


**19-64\*** Η καρβόνη αποτελεί το κύριο συστατικό στο αιθέριο έλαιο του δυόσμου. Ποια προϊόντα θα σχηματιστούν από την αντίδραση της καρβόνης με τα παρακάτω αντιδραστήρια;

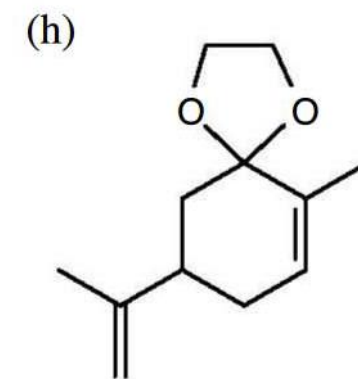
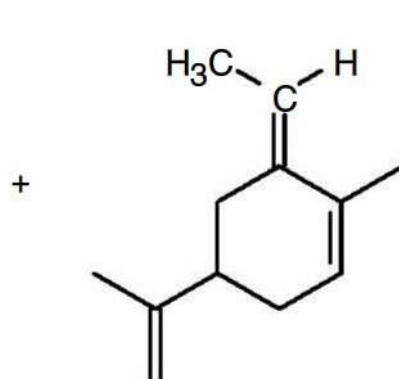
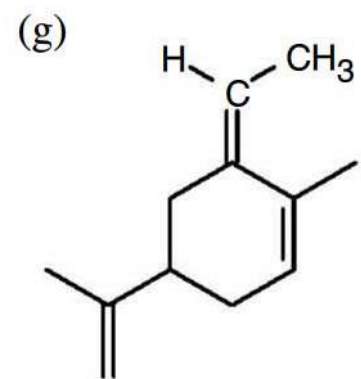


Καρβόνη





(f) no reaction



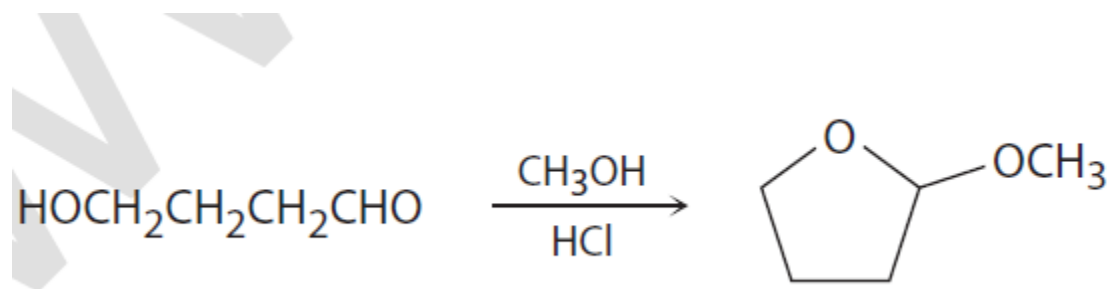
---

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

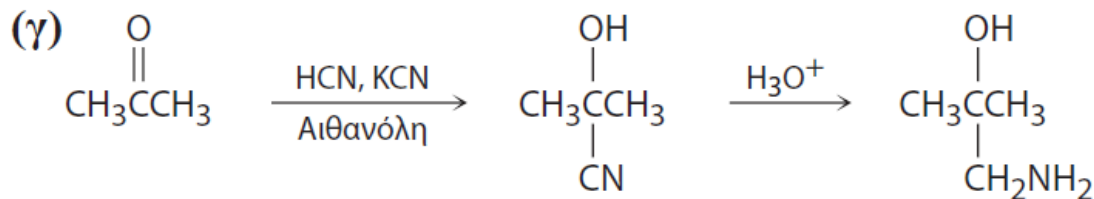
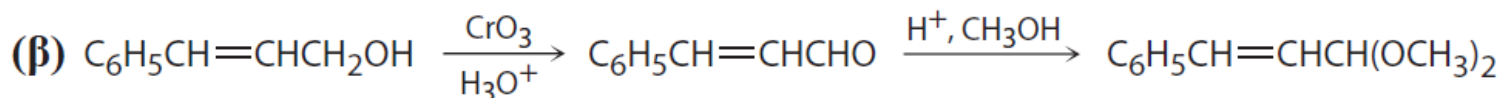
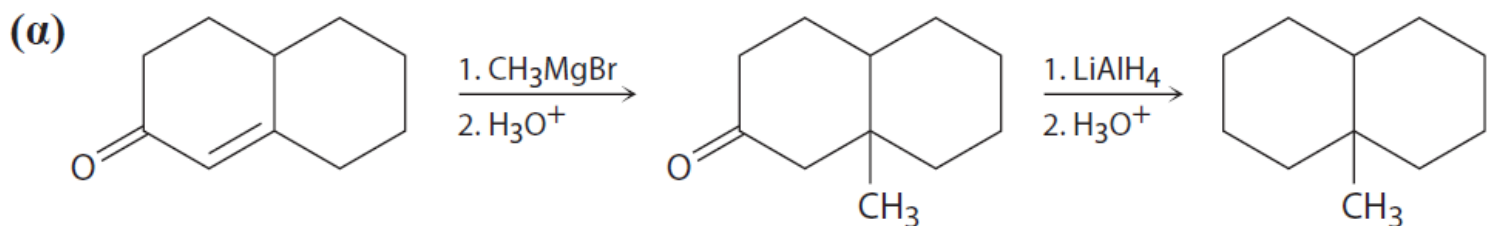
(**α**) 1-Μεθυλοκυκλοεξένιο (**β**) 2-Φαινυλοκυκλοεξανόνη

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

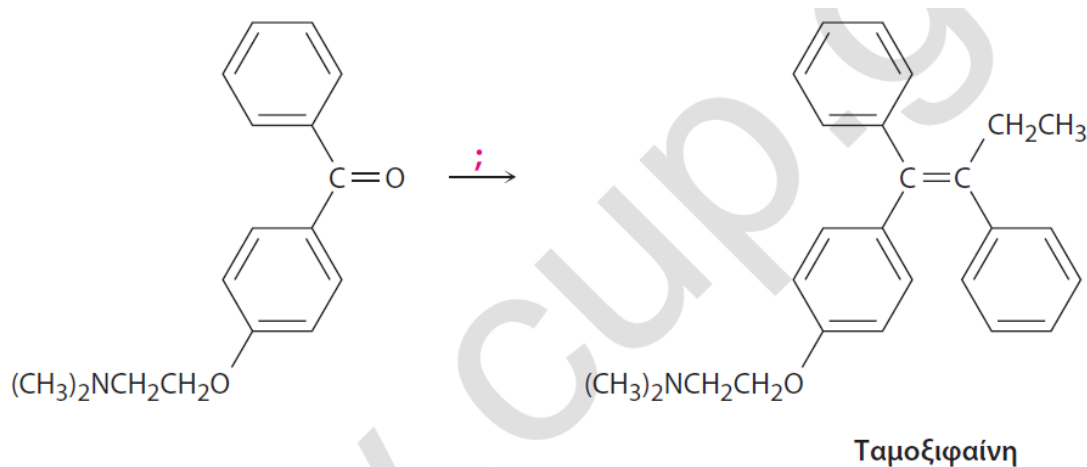
**19-72** Όταν η 4-υδροξυβουτανάλη αντιδράσει με μεθανόλη παρουσία ενός όξινου καταλύτη, σχηματίζεται 2-μεθοξυτετραϋδροφουράνιο. Εξηγήστε.

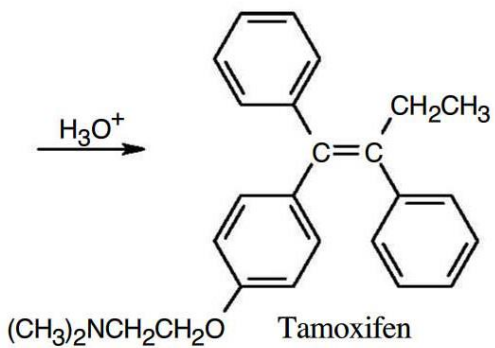
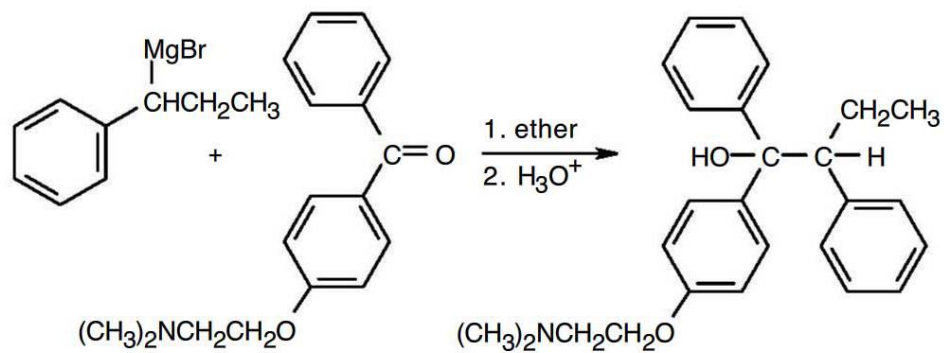
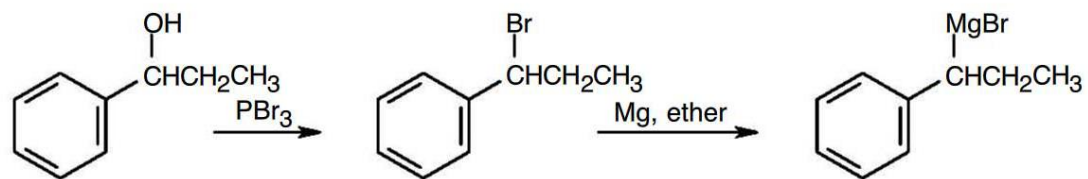
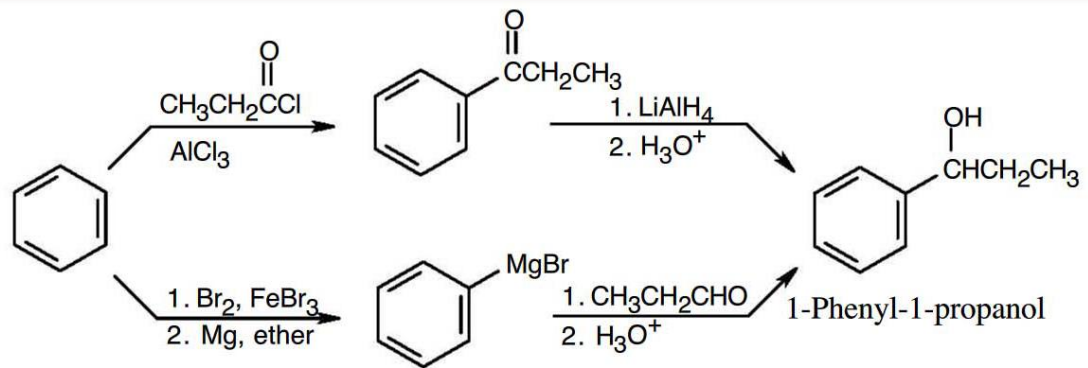


**19-76** Σε κάθε μία από τις παρακάτω αλληλουχίες αντιδράσεων υπάρχουν ένα ή περισσότερα λάθη. Ποια είναι αυτά και πώς θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί επιτυχώς κάθε αλληλουχία αντιδράσεων;



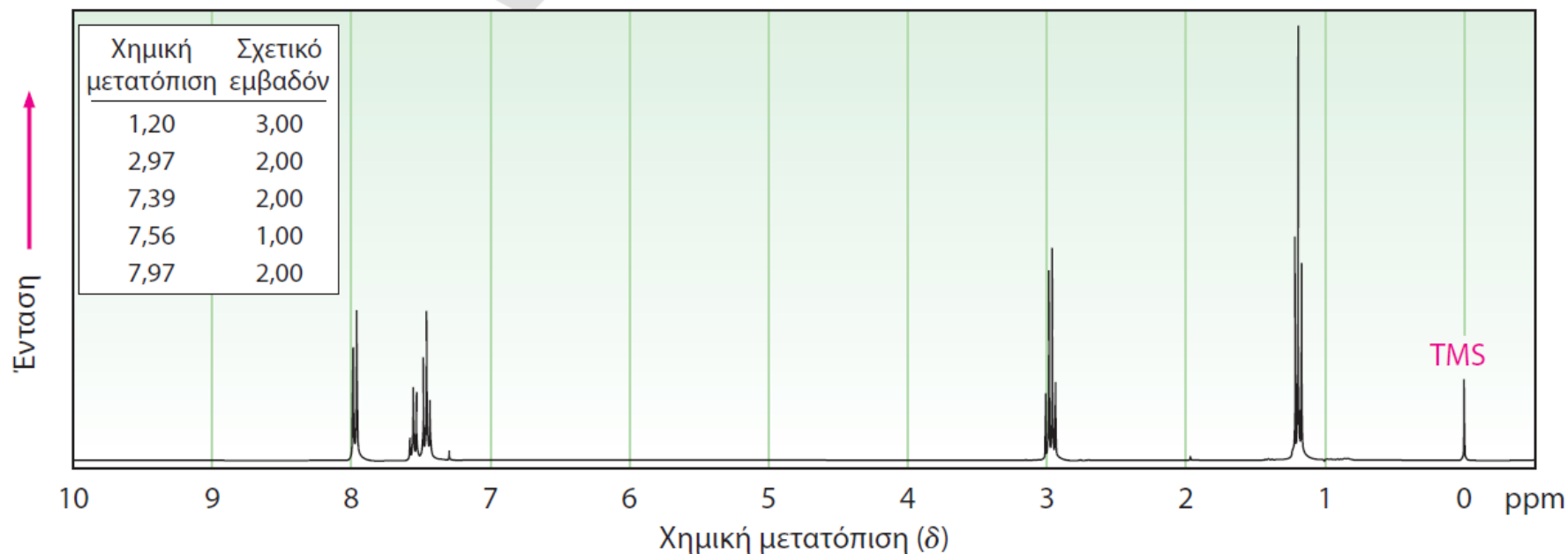
**19-78\*** Η ταμοξιφαίνη είναι ένα φάρμακο για τη θεραπεία του καρκίνου του μαστού. Πώς θα παρασκευάσετε την ταμοξιφένη από βενζόλιο, την παρακάτω κετόνη και όποιο άλλο αντιδραστήριο είναι απαραίτητο;







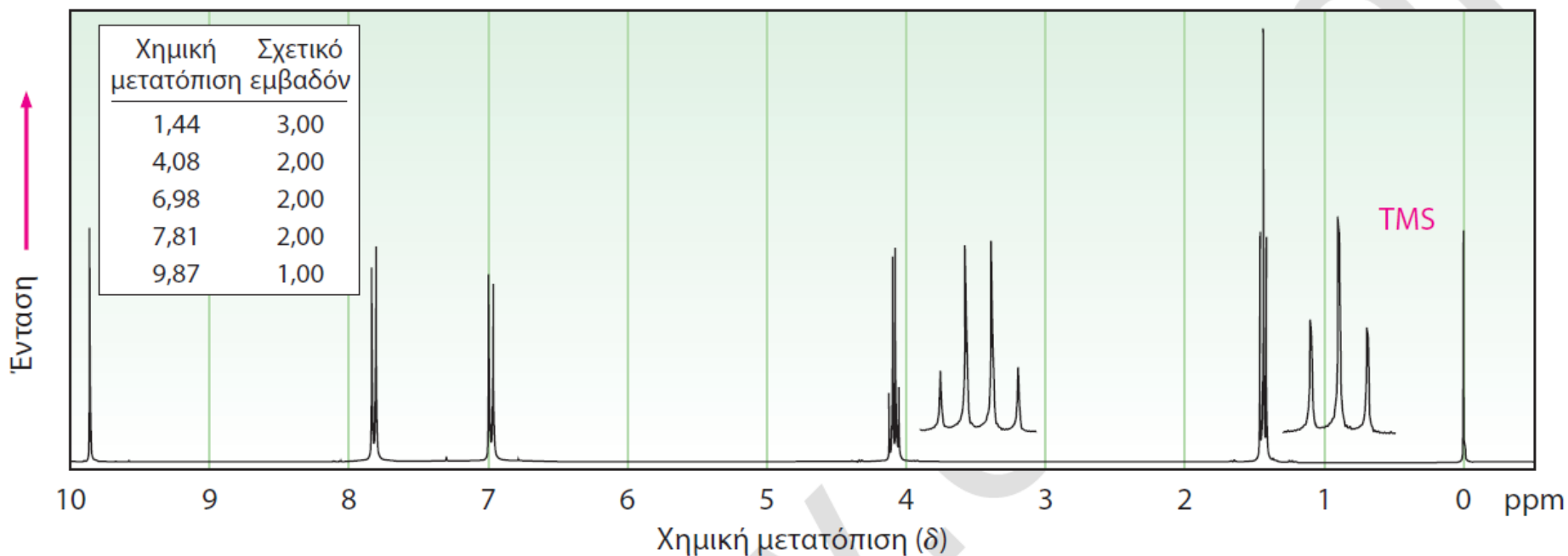
**19-81** Το παρακάτω φάσμα  $^1\text{H}$  NMR ανήκει σε μια ένωση με μοριακό τύπο  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ . Πόσοι διπλοί δεσμοί ή/και δακτύλιοι υπάρχουν στην ένωση αυτή; Αν η άγνωστη ένωση εμφανίζει μια απορρόφηση IR στα  $1.690\text{ cm}^{-1}$ , ποια είναι η πιθανή δομή της;



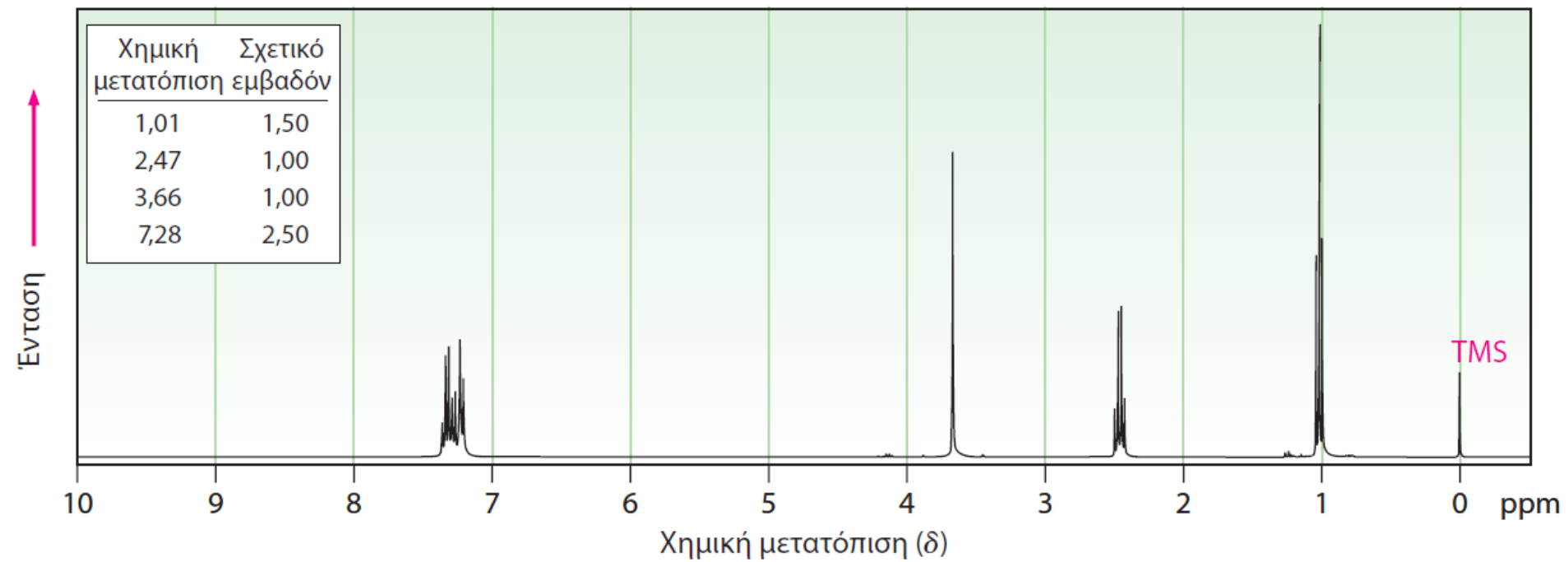
**19-83** Προτείνετε δομές κετονών ή αλδευδών που έχουν τα ακόλουθα φάσματα  $^1\text{H}$

NMR:

(α)  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ , IR:  $1.695\text{ cm}^{-1}$



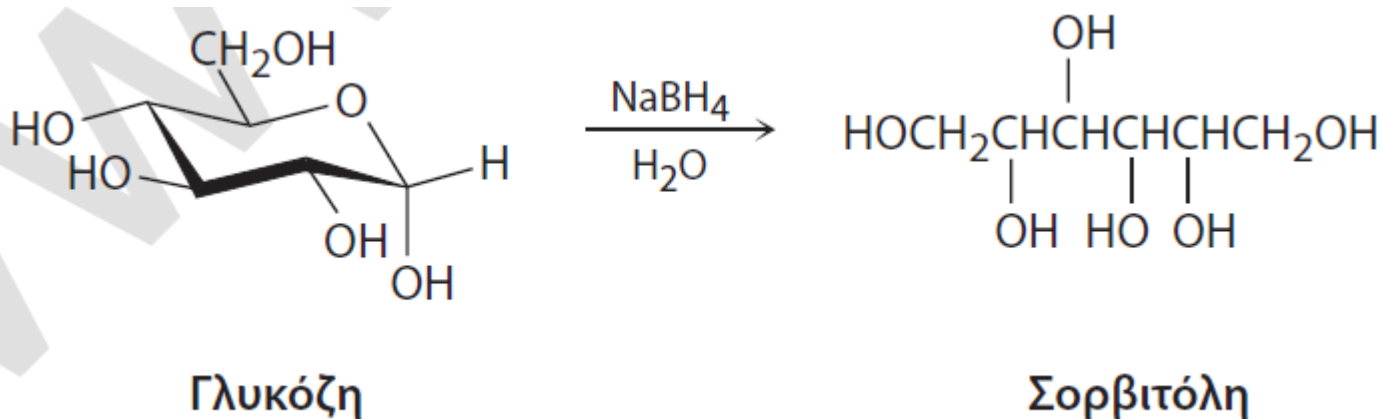
19-84 (α) C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O, IR: 1.710 cm<sup>-1</sup>



---

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

**19-85** Όταν η γλυκόζη (Πρόβλημα 19-52) υποστεί κατεργασία με  $\text{NaBH}_4$ , σχηματίζεται η σορβιτόλη, μια πολυαλκοόλη που χρησιμοποιείται ως πρόσθετο τροφίμων. Υποδείξτε πώς πραγματοποιείται η συγκεκριμένη αναγωγή.



**19-87** Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR μιας ένωσης με μοριακό τύπο  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  παρατίθεται παρακάτω. Στο φάσμα IR υπάρχει μια έντονη απορρόφηση στα  $1.711\text{ cm}^{-1}$ . Στον πίνακα δίνονται τα δεδομένα από το αποσυζευγμένο φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR καθώς και από τα φάσματα DEPT-135 και DEPT-90. Σχεδιάστε τη δομή αυτής της ένωσης.

