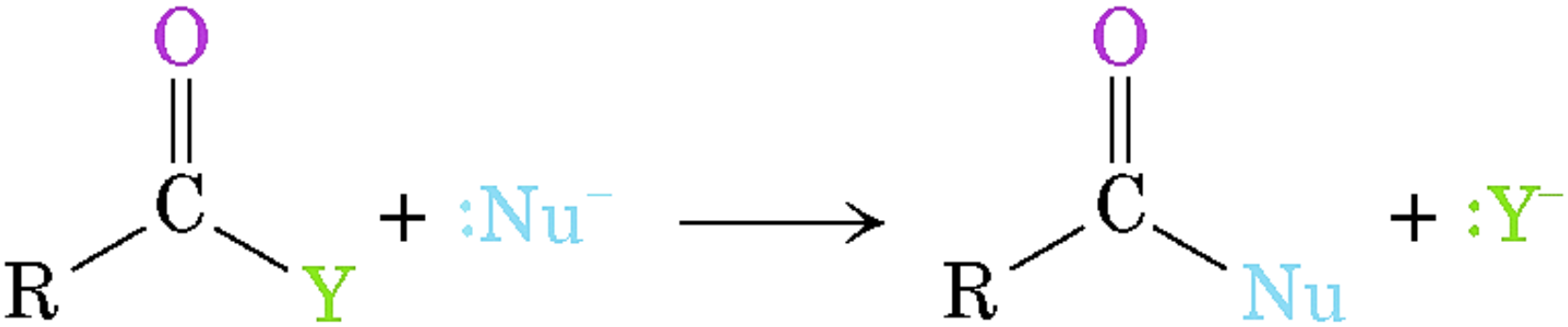
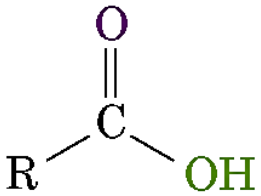
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΙΙ

Κ. ΝΕΟΧΩΡΙΤΗΣ

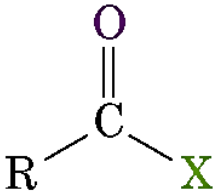
ΚΕΦ.21. ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΑΚΥΛΟ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2023

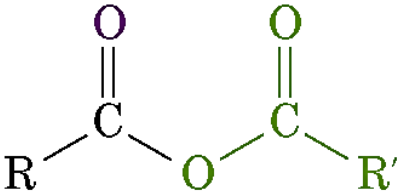




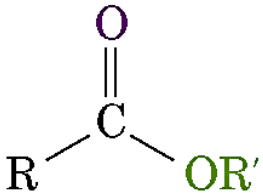
Καρβοξυλικό οξύ



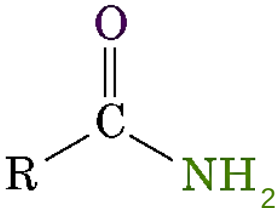
Αλογονίδιο οξέος (X=F, Cl, Br, I)



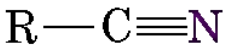
Ανυδρίτης οξέος



Εστέρας

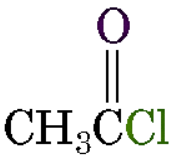


Αμίδιο

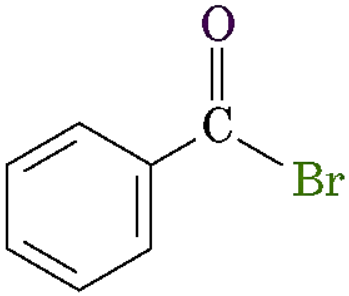


Νιτρίλιο

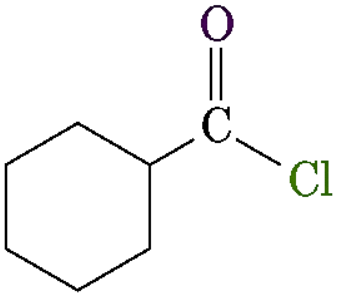
21.1



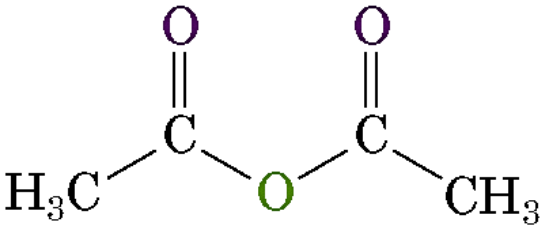
Ακετυλο χλωρίδιο
(από το οξικό οξύ)



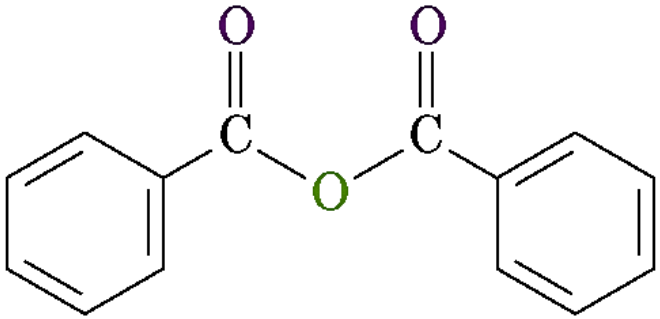
Βενζοϋλο βρωμίδιο
(από το βενζοϊκό οξύ)



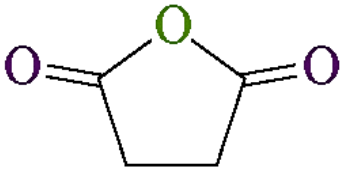
Κυκλοεξανοκαρβονυλο χλωρίδιο
(από το κυκλοεξανοκαρβοξυλικό οξύ)



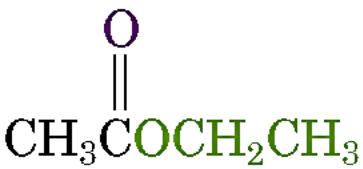
Οξικός ανυδρίτης



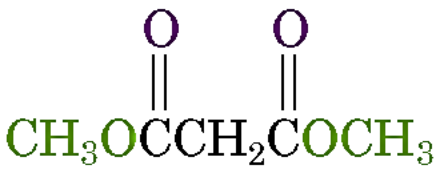
Βενζοϊκός ανυδρίτης



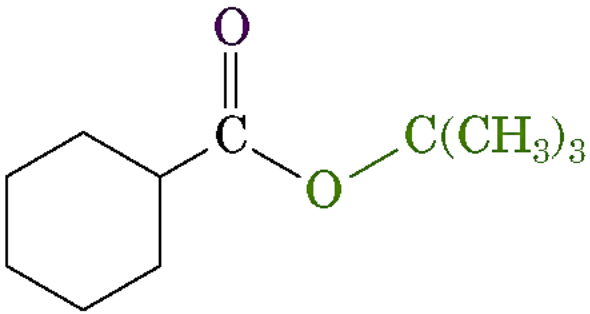
Σουκινικός ανυδρίτης



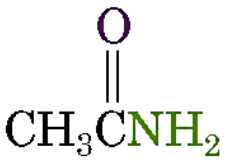
Οξικό αιθύλιο
(ο αιθυλεστέρας
του οξικού οξέος)



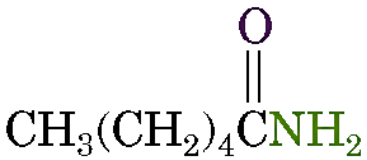
Μηλονικό διμεθύλιο
(ο διμεθυλεστέρας
του μηλονικού οξέος)



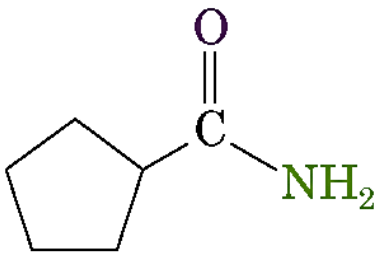
Κυκλοεξανοκαρβοξυλικό *tert*-βουτύλιο
(ο *tert*-βουτυλεστέρας του κυκλο-εξανοκαρβοξυλικού οξέος)



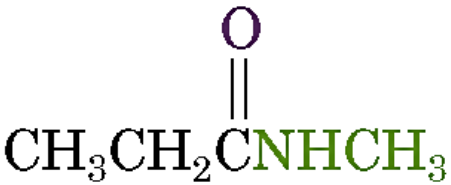
Ακεταμίδιο
(από το οξικό οξύ)



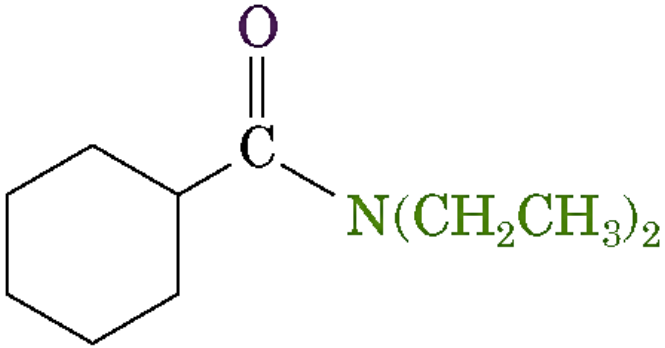
Εξαναμίδιο
(από το εξανοϊκό οξύ)



Κυκλοπεντανοκαρβοξαμίδιο
(από το κυκλοπεντανοκαρβοξυλικό οξύ)

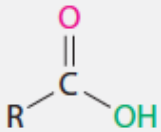
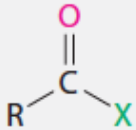
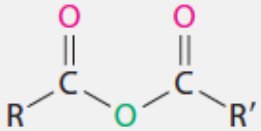
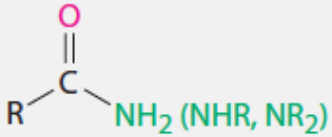
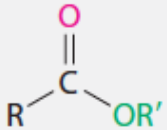
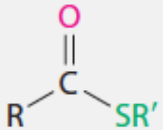
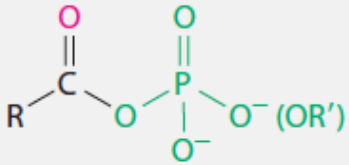


***N*-Μεθυλοπροπαναμίδιο**

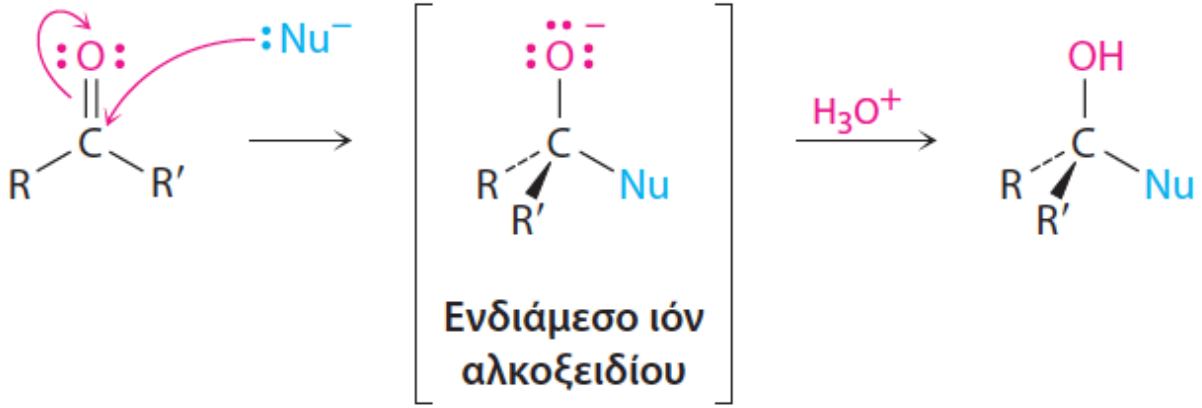


***N,N*-Διαιθυλοκυκλοεξανοκαρβοξαμίδιο**

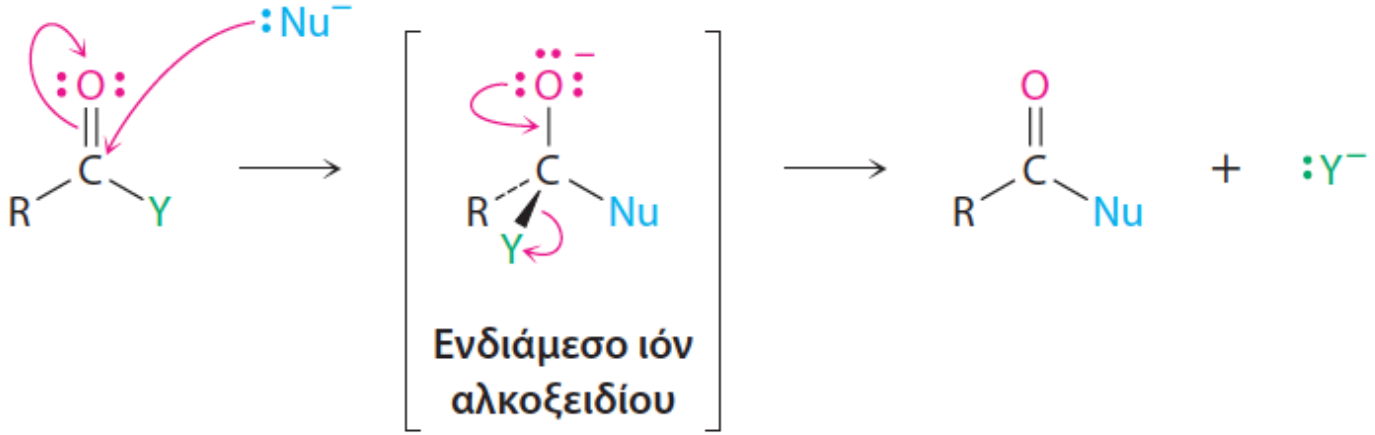
ΠΙΝΑΚΑΣ 21-1 Ονοματολογία παραγώγων καρβοξυλικών οξέων

Χαρακτηριστική ομάδα	Δομή	Κατάληξη ονομασίας
Καρβοξυλικό οξύ		*-ικό οξύ (καρβοξυλικό οξύ)*
Αλογονίδιο οξέος		*-οϋλο αλογονίδιο (-καρβονυλο αλογονίδιο)*
Ανυδρίτης οξέος		*ανυδρίτης*
Αμίδιο		*-αμίδιο (-καρβοξαμίδιο)*
Εστέρας		*-οϊκός εστέρας (καρβοξυλικός εστέρας)*
Θειεστέρας		*θειοϊκός εστέρας (-καρβοθειοϊκός εστέρας)*
Ακυλο φωσφορικός εστέρας		*-οϋλο φωσφορικός εστέρας*

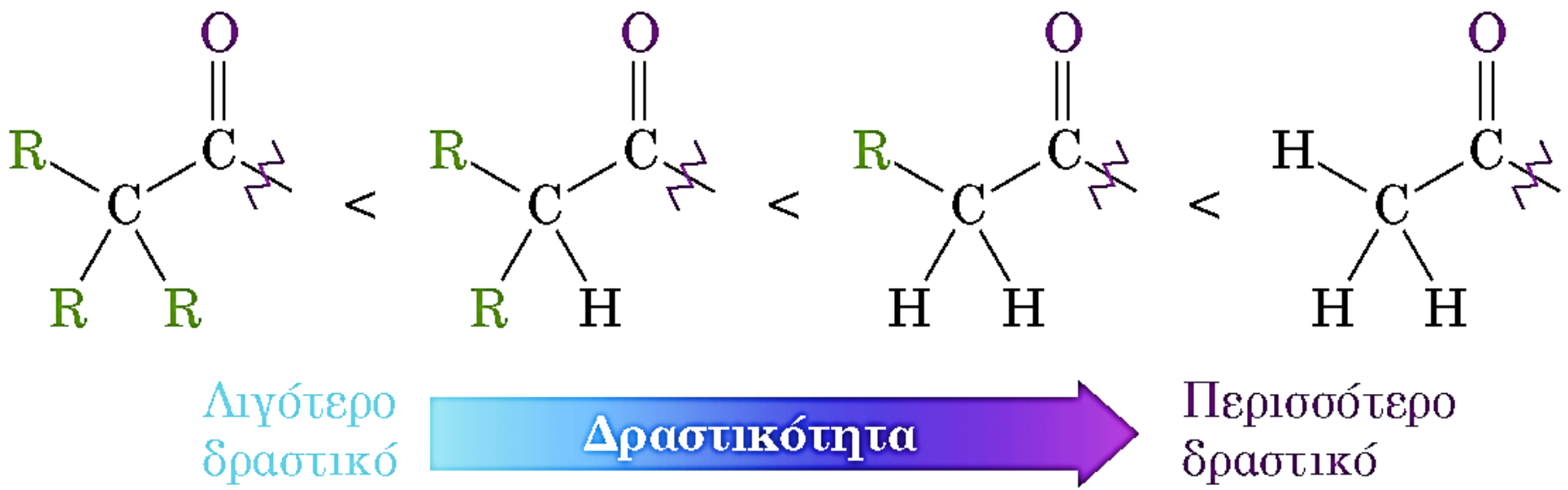
(α) Αλδεΰδες ή κετόνες: πυρηνόφιλη προσθήκη

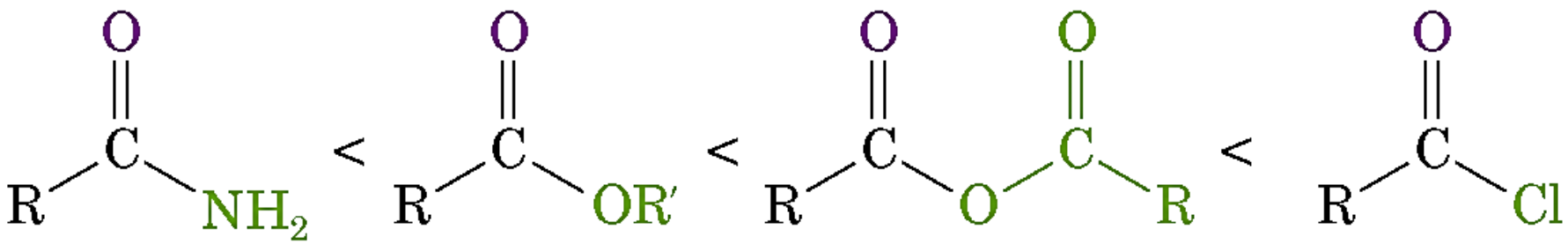


(β) Παράγωγα καρβοξυλικών οξέων: πυρηνόφιλη ακυλο υποκατάσταση



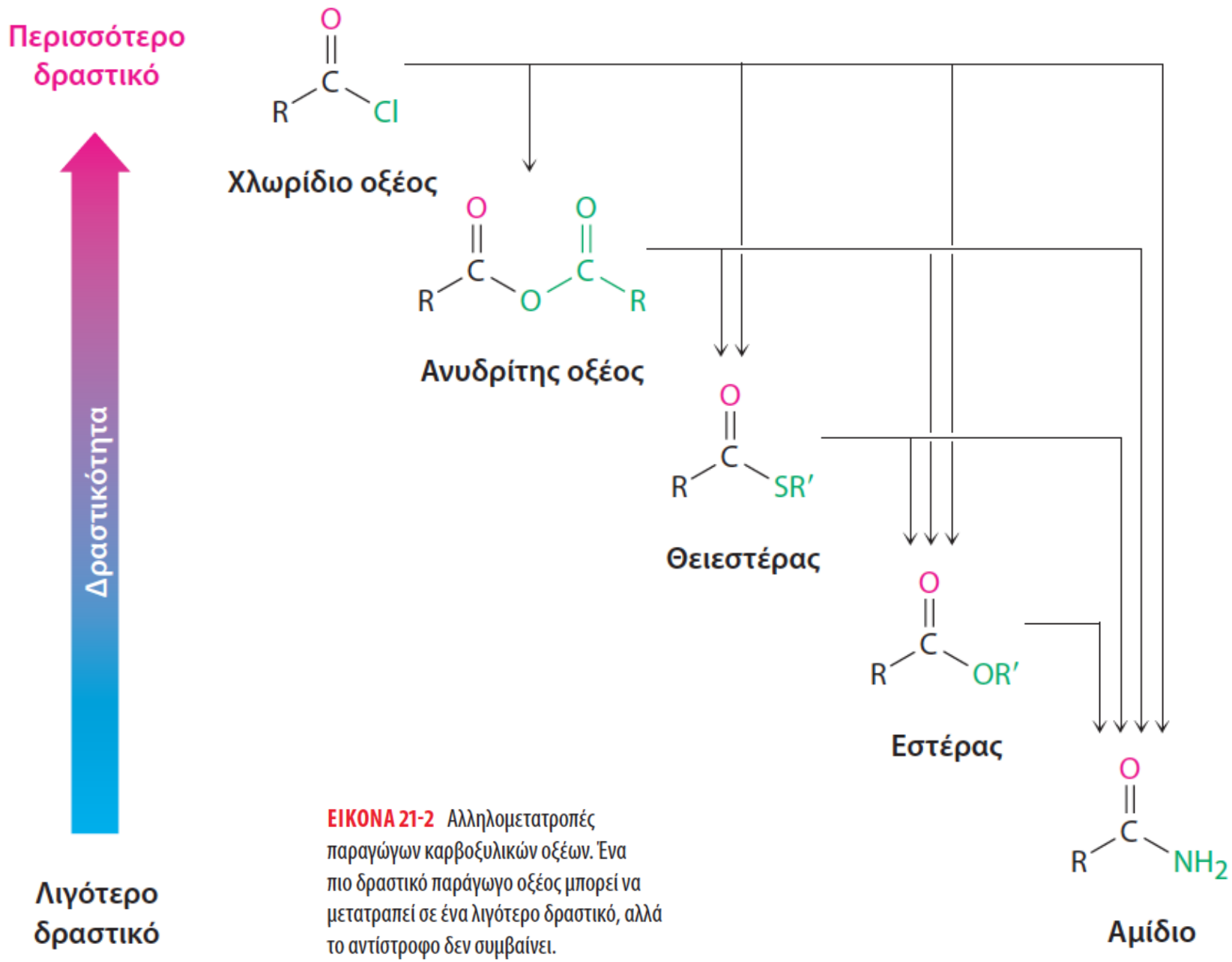
ΕΙΚΟΝΑ 21-1 Γενικοί μηχανισμοί των αντιδράσεων πυρηνόφιλης προσθήκης και πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης. Και οι δύο αντιδράσεις ξεκινούν με προσθήκη ενός πυρηνόφιλου στον πολικό δεσμό C=O προς σχηματισμό ενός τετραεδρικού ενδιάμεσου ιόντος αλκοξειδίου. **(α)** Το ενδιάμεσο που σχηματίζεται από μια αλδεΰδη ή κετόνη πρωτονιώνεται, οπότε παράγεται μια αλκοόλη, όμως **(β)** το ενδιάμεσο που σχηματίζεται από ένα παράγωγο καρβοξυλικού οξέος αποβάλλει τον υποκαταστάτη Y ως αποχωρούσα ομάδα, οπότε παράγεται μια νέα καρβονυλική ένωση.


Λιγότερο δραστικό
Δραστικότητα
Περισσότερο δραστικό

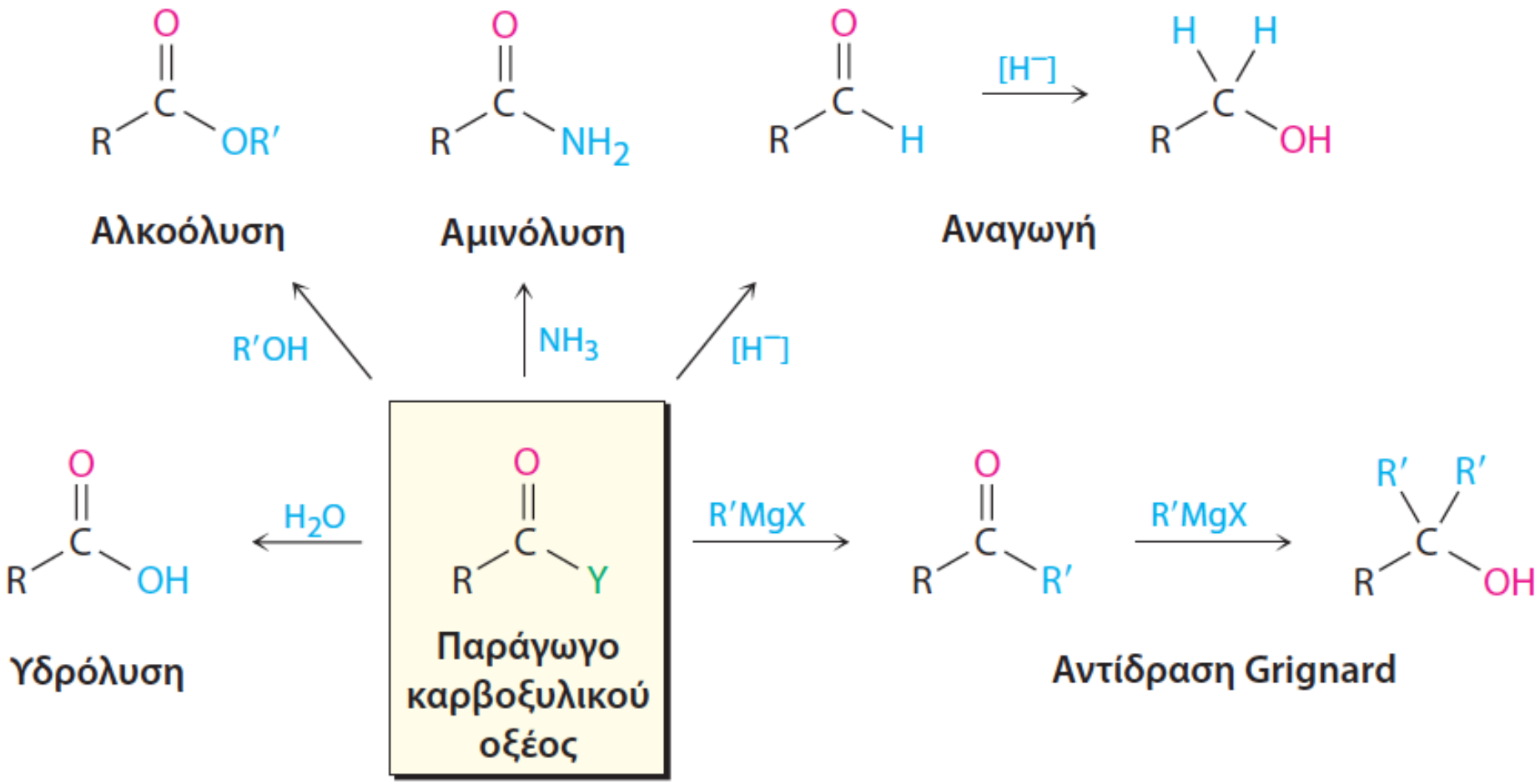


Αμίδιο **Εστέρας** **Ανυδρίτης οξέος** **Χλωρίδιο οξέος**

Λιγότερο δραστικό → **Δραστικότητα** → Περισσότερο δραστικό



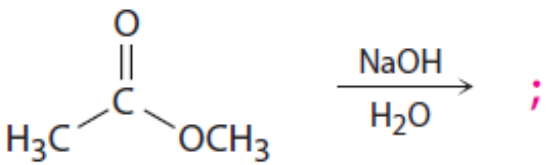
ΕΙΚΟΝΑ 21-2 Αλληλομετατροπές παραγώγων καρβοξυλικών οξέων. Ένα πιο δραστικό παράγωγο οξέος μπορεί να μετατραπεί σε ένα λιγότερο δραστικό, αλλά το αντίστροφο δεν συμβαίνει.



ΕΙΚΟΝΑ 21-3 Ορισμένες γενικές αντιδράσεις των παραγώγων καρβοξυλικών οξέων.

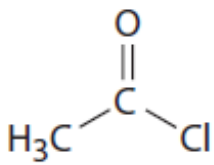
21-5 Προβλέψτε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης:

(α)



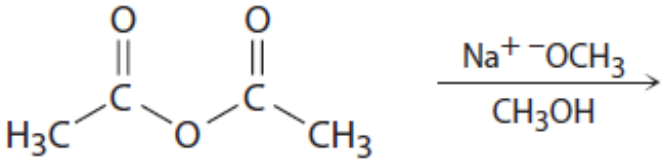
;

(β)



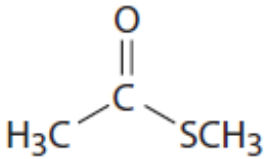
;

(γ)

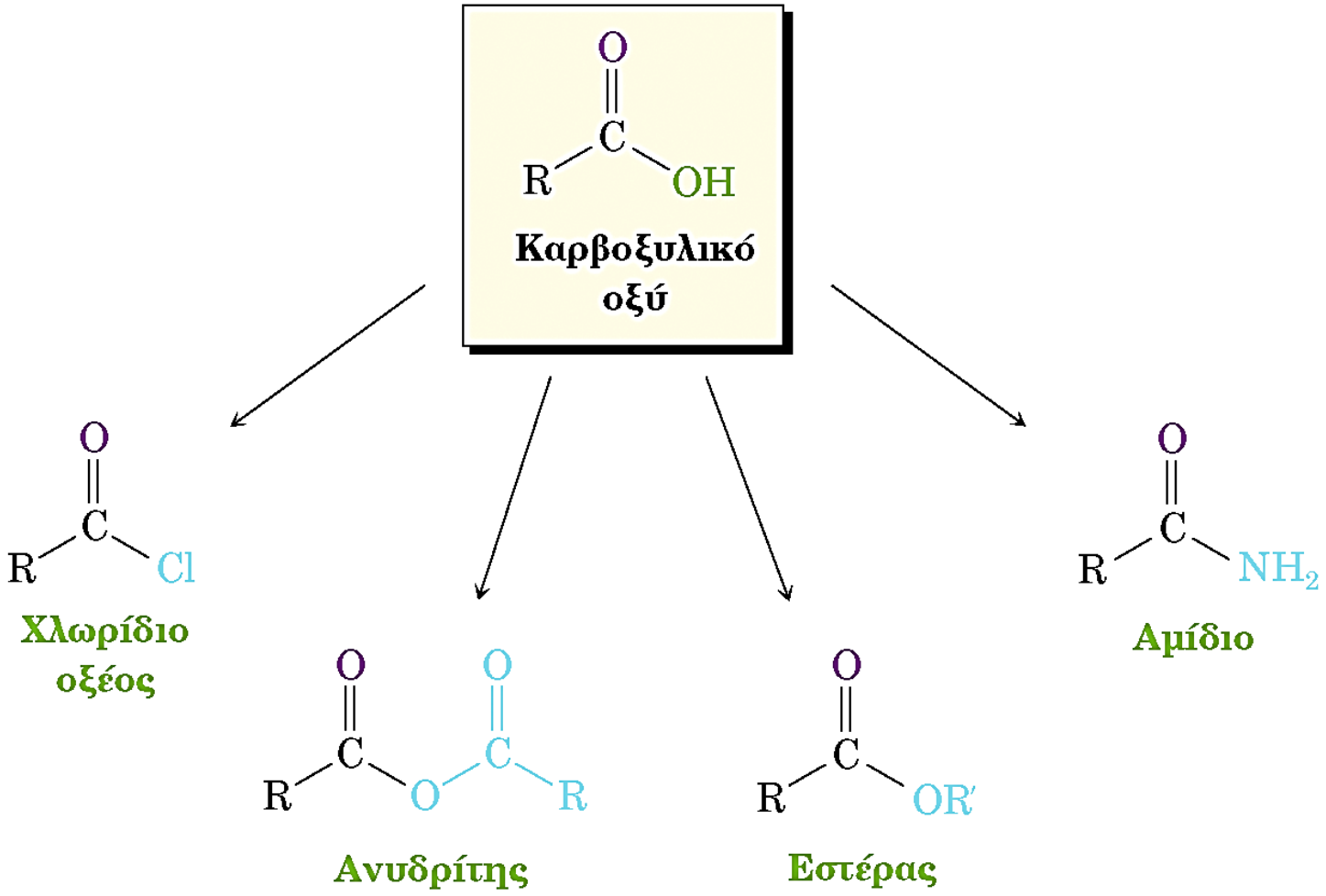


;

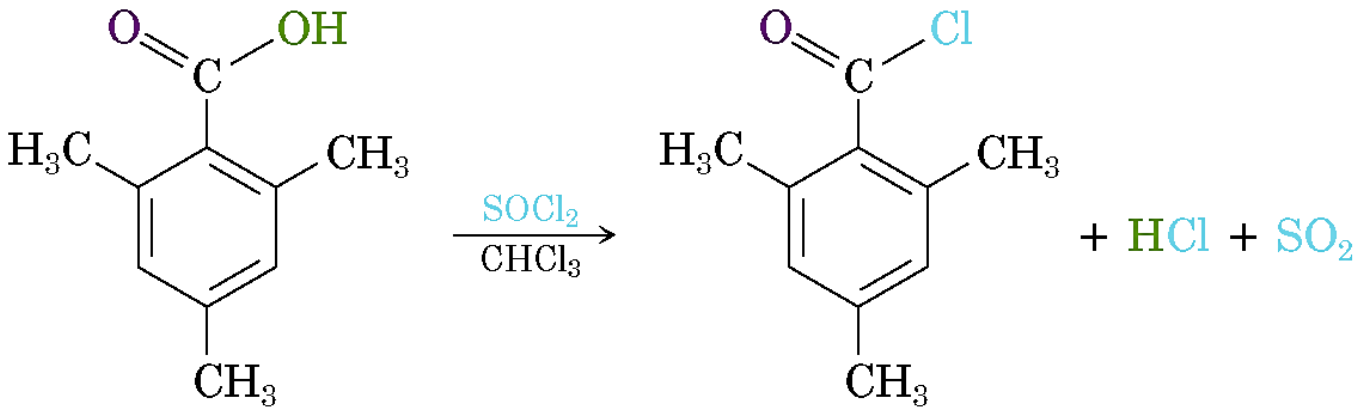
(δ)



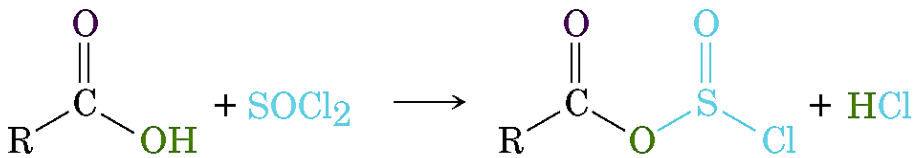
;



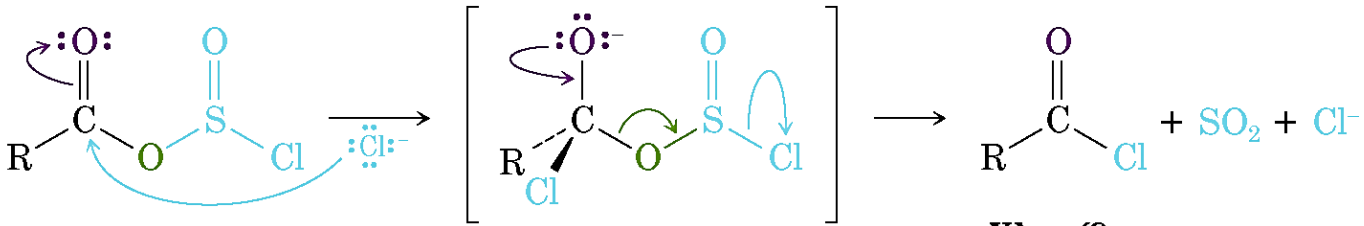
Σχήμα 21.4 Ορισμένες αντιδράσεις πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης των καρβοξυλικών οξέων.



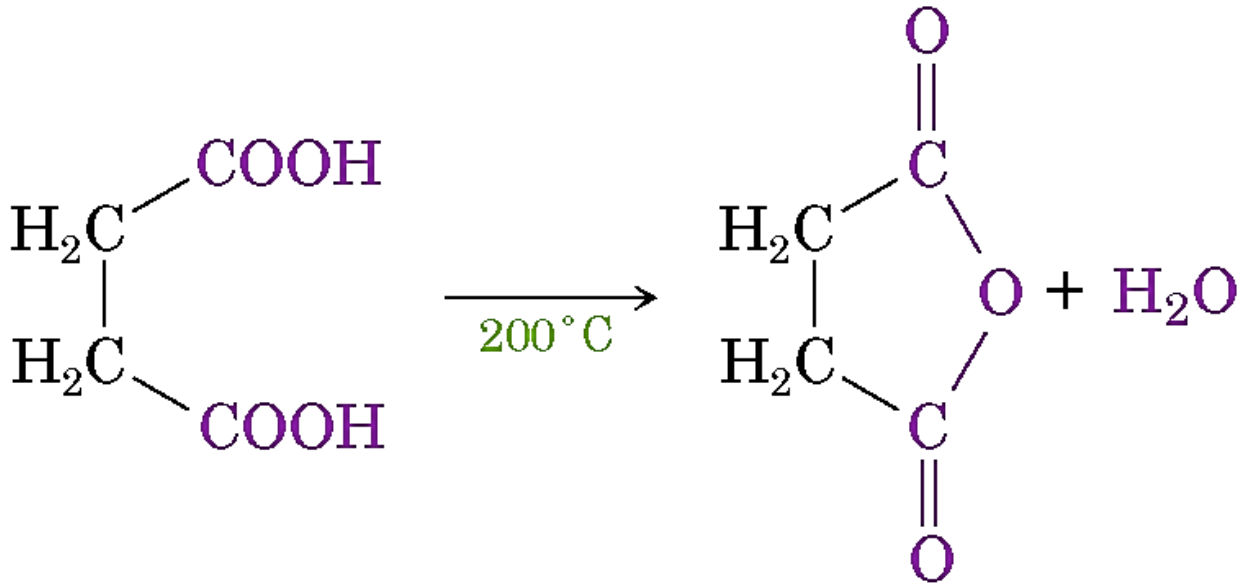
2,4,6-Τριμεθυλοβενζοϊκό οξύ **2,4,6-Τριμεθυλοβενζοϋλο χλωρίδιο (90%)**



Καρβοξυλικό οξύ **Χλωροθειώδης ανυδρίτης**

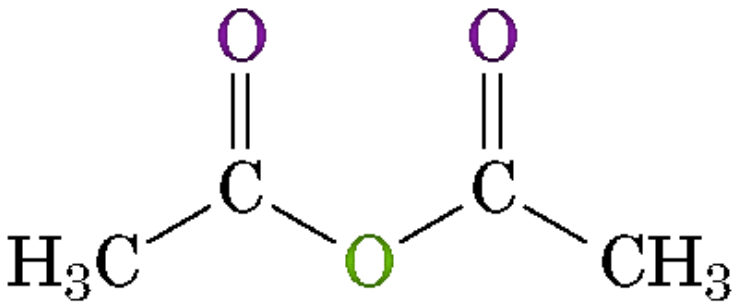


Χλωρίδιο οξέος

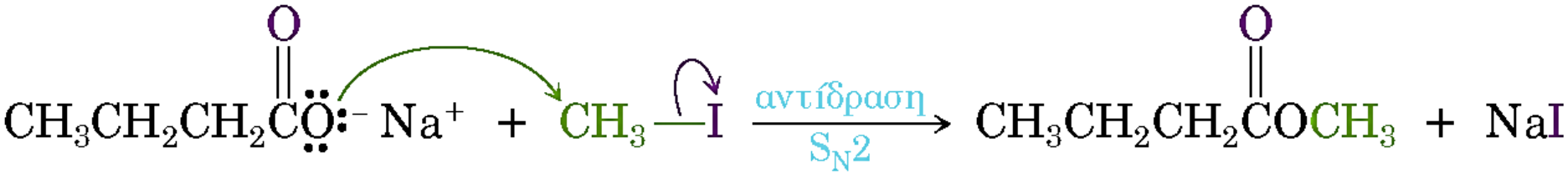


Σουκινικό οξύ
(Ηλεκτρικό οξύ)

Σουκινικός ανυδρίτης
(Ηλεκτρικός ανυδρίτης)

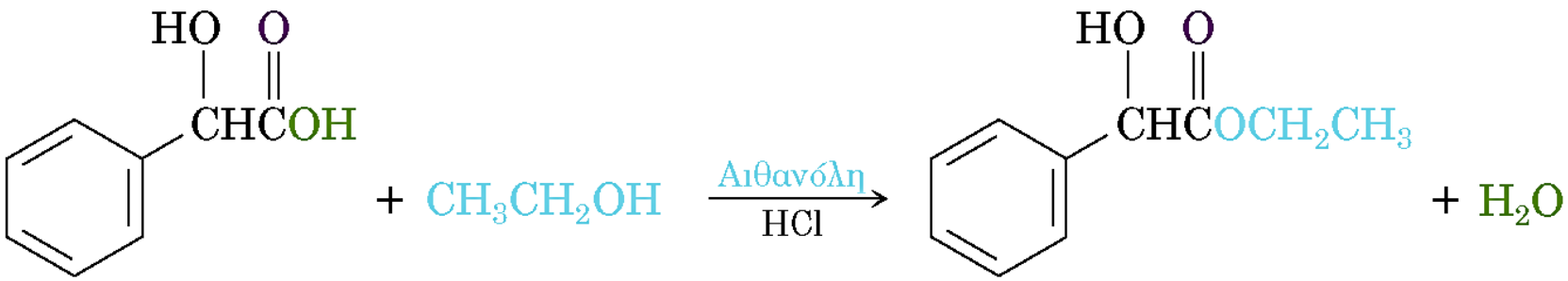


Οξικός ανυδρίτης

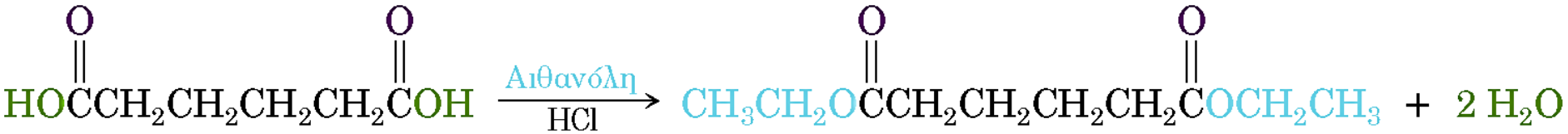


Βουτανοϊκό νάτριο

Βουτανοϊκό μεθύλιο, ένας εστέρας (97%)



Μαντελικό οξύ **Μαντελικό αιθύλιο (86%)**

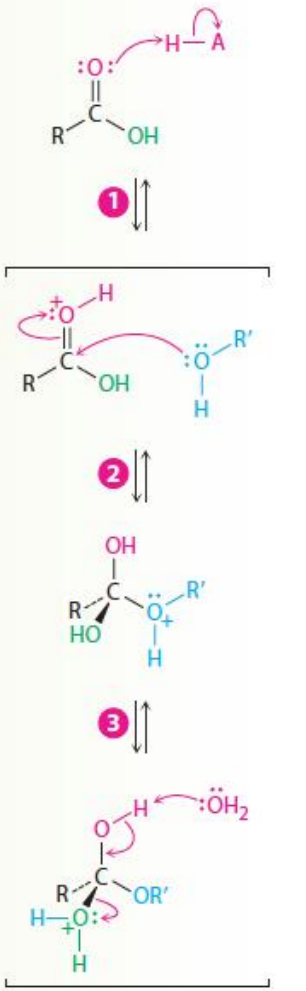


Εξανοδιοϊκό οξύ (Αδιπικό οξύ) **Εξανοδιοϊκό διαιθύλιο (95%)**

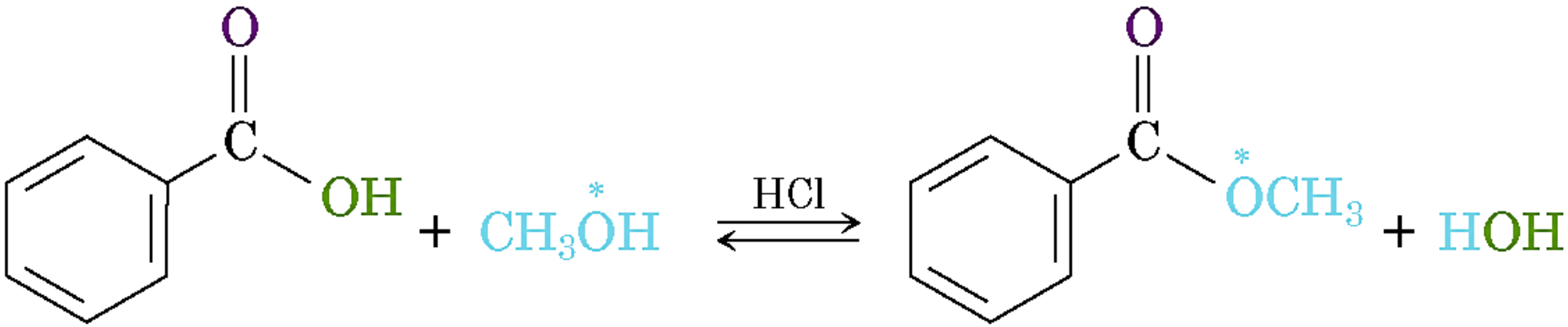
ΕΙΚΟΝΑ 21-4

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ

Μηχανισμός της εστεροποίησης Fischer. Η αντίδραση είναι μια όξινα καταλυόμενη πυρηνόφιλη ακυλο υποκατάσταση ενός καρβοξυλικού οξέος.

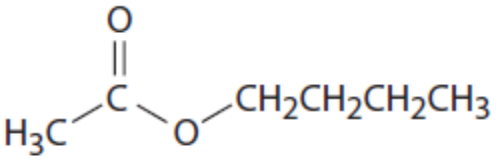


1. Η πρωτονίωση του καρβονυλικού οξυγόνου ενεργοποιεί το καρβοξυλικό οξύ . . .
2. . . . το οποίο υφίσταται πυρηνόφιλη προσβολή από μια αλκοόλη, οπότε σχηματίζεται ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο.
3. Μεταφορά ενός πρωτονίου από το ένα άτομο οξυγόνου στο άλλο οδηγεί στον σχηματισμό ενός δεύτερου τετραεδρικού ενδιαμέσου. Έτσι, η ομάδα OH μετατρέπεται σε καλή αποχωρούσα ομάδα.
4. Με απώλεια ενός πρωτονίου και αποβολή H_2O αναγεννάται ο όξινος καταλύτης και σχηματίζεται ο εστέρας.

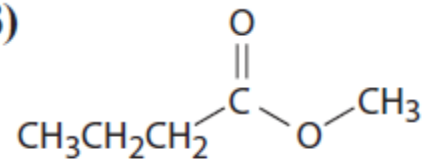

O
C
OH
+
CH3OH
HCl
O
C
OCH3
+
HOH

21-7 Πώς θα παρασκευάσετε τους παρακάτω εστέρες από τα αντίστοιχα οξέα;

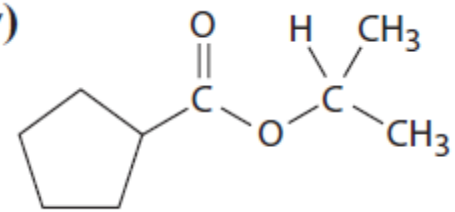
(α)

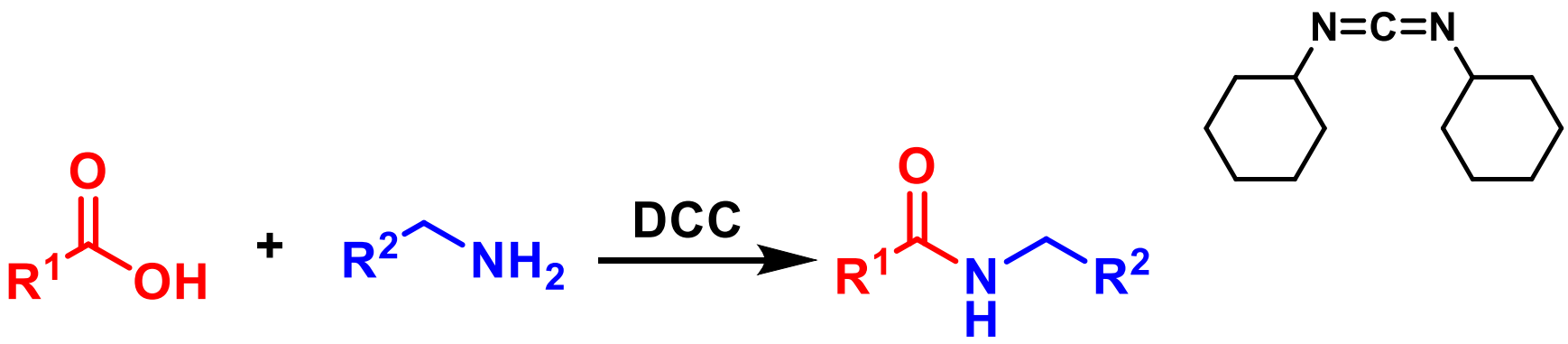


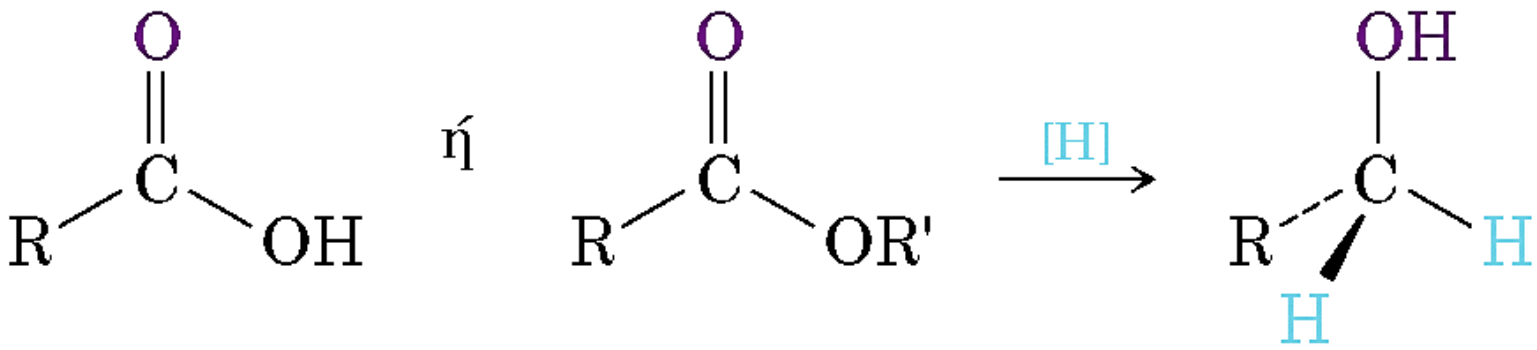
(β)



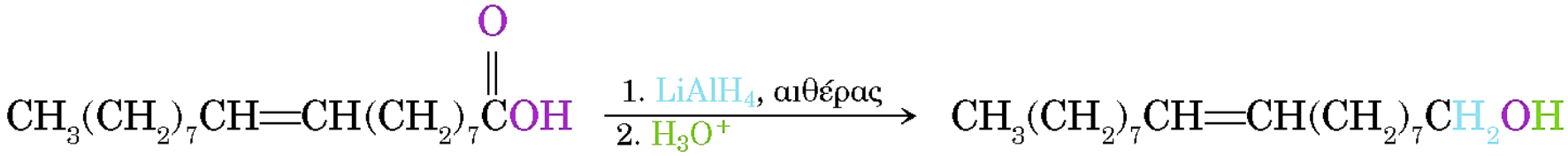
(γ)




O
R1
OH
+
R2
NH2
DCC
O
R1
N
H
R2
N=C=N



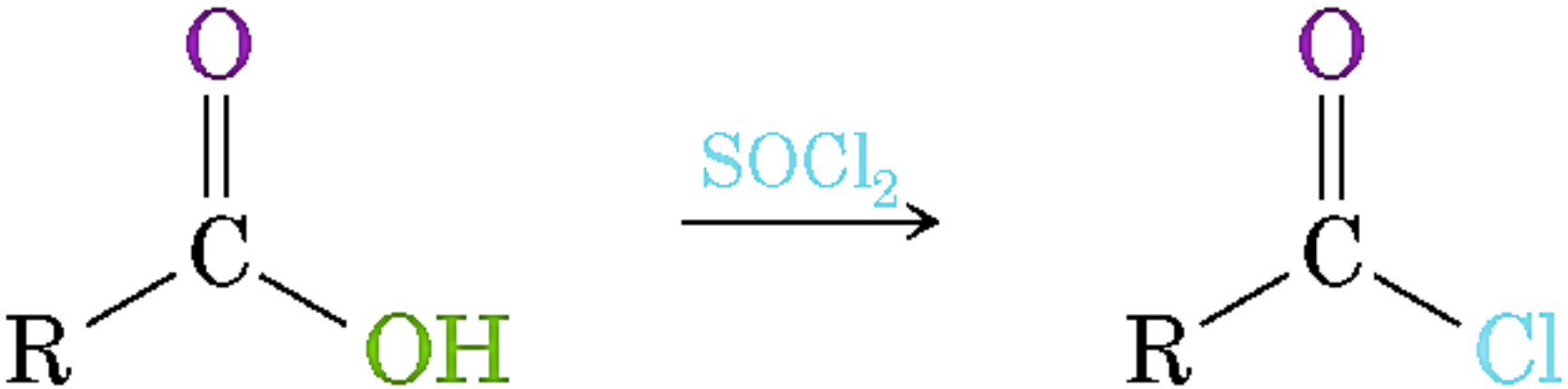
Καρβοξυλικό οξύ Εστέρας Πρωτοταγής αλκοόλη

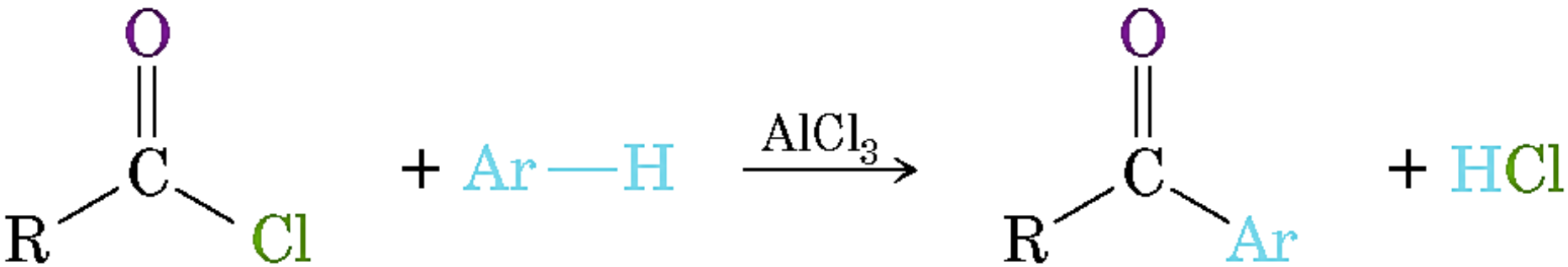


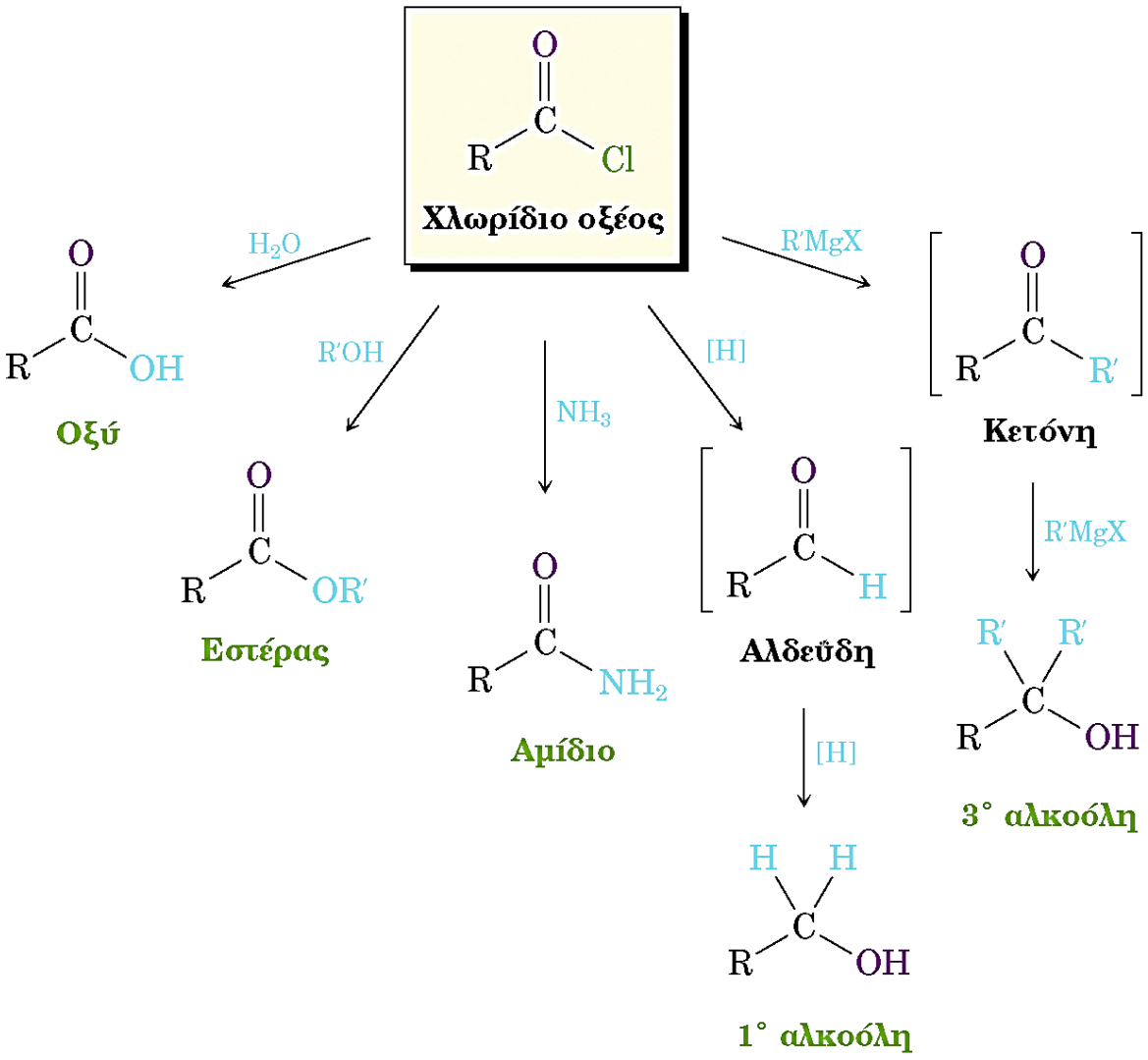
9-Οκταδεκενοϊκό οξύ (Ελαϊκό οξύ)

9-Οκταδεκεν-1-όλη (87%)

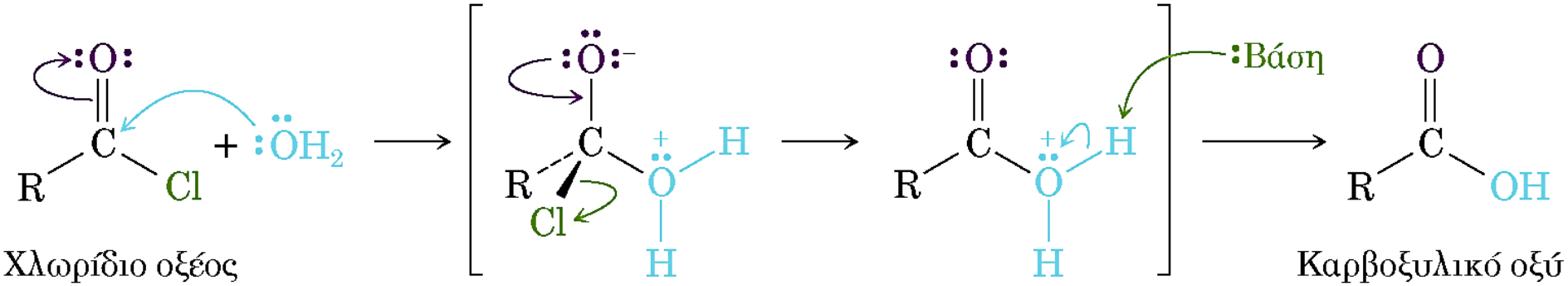
21.4

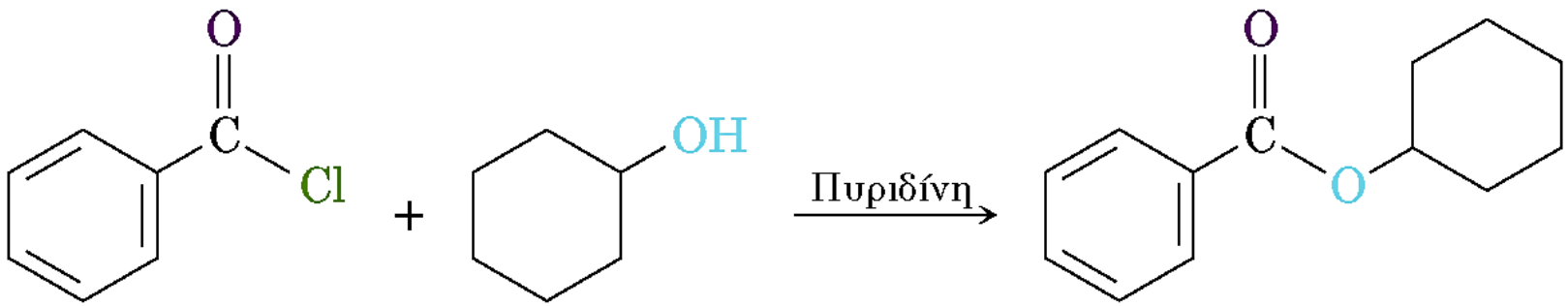



O
C
R
Cl
+ Ar—H
AlCl3
O
C
R
Ar
+ HCl



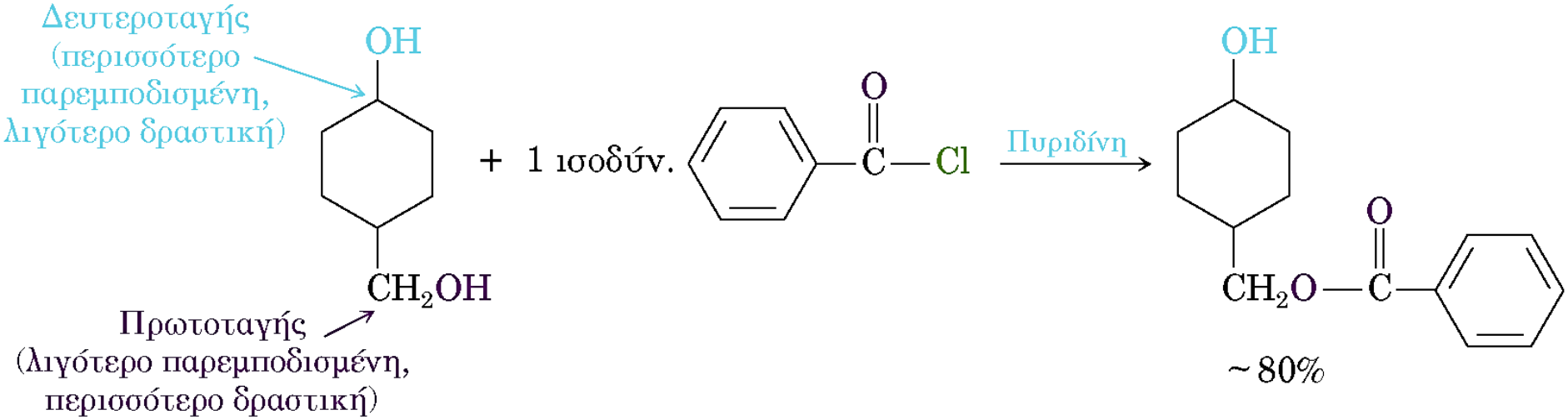
Σχήμα 21.6 Ορισμένες αντιδράσεις πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης χλωριδίων οξέων.


Χλωρίδιο οξέος
Βάση
Καρβοξυλικό οξύ



Βενζοϋλο χλωρίδιο **Κυκλοεξανόλη** **Βενζοϊκό κυκλοεξύλιο (97%)**

Ακετυλο χλωρίδιο **1-Βουτανόλη** **Οξικό βουτύλιο (90%)**

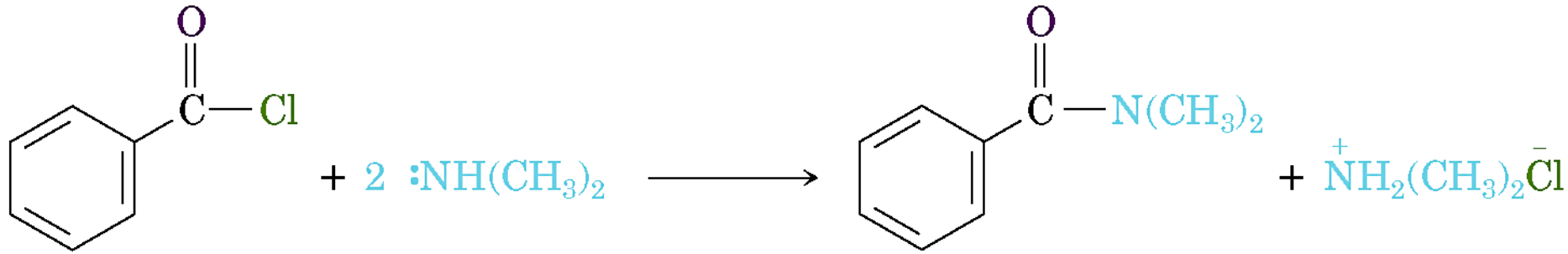

Δευτεροταγής
(περισσότερο
παρεμποδισμένη,
λιγότερο δραστική)
OH
CH2OH
Πρωτοταγής
(λιγότερο παρεμποδισμένη,
περισσότερο δραστική)
+ 1 ισοδύν.
O
C
Cl
Πυριδίνη
OH
O
CH2O
C
~80%

21-9 Πώς θα παρασκευάσετε τους παρακάτω εστέρες, χρησιμοποιώντας μια αντίδραση πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης ενός χλωριδίου οξέος;

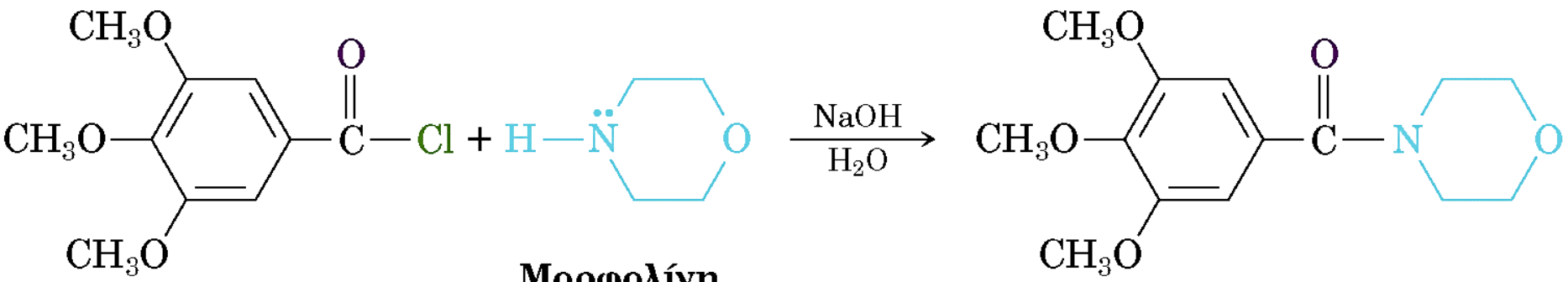
(α) $CH_3CH_2CO_2CH_3$ **(β)** $CH_3CO_2CH_2CH_3$ **(γ)** Βενζοϊκός αιθυλεστέρας

$$(CH_3)_2CHC(=O)Cl + 2\ :NH_3 \longrightarrow (CH_3)_2CHC(=O)NH_2 + \overset{+}{N}H_4\overset{-}{Cl}$$

2-Μεθυλοπροπανοϋλο χλωρίδιο → **2-Μεθυλοπροπαναμίδιο (83%)**



Βενζοϋλο χλωρίδιο → ***N,N*-Διμεθυλοβενζαμίδιο (93%)**

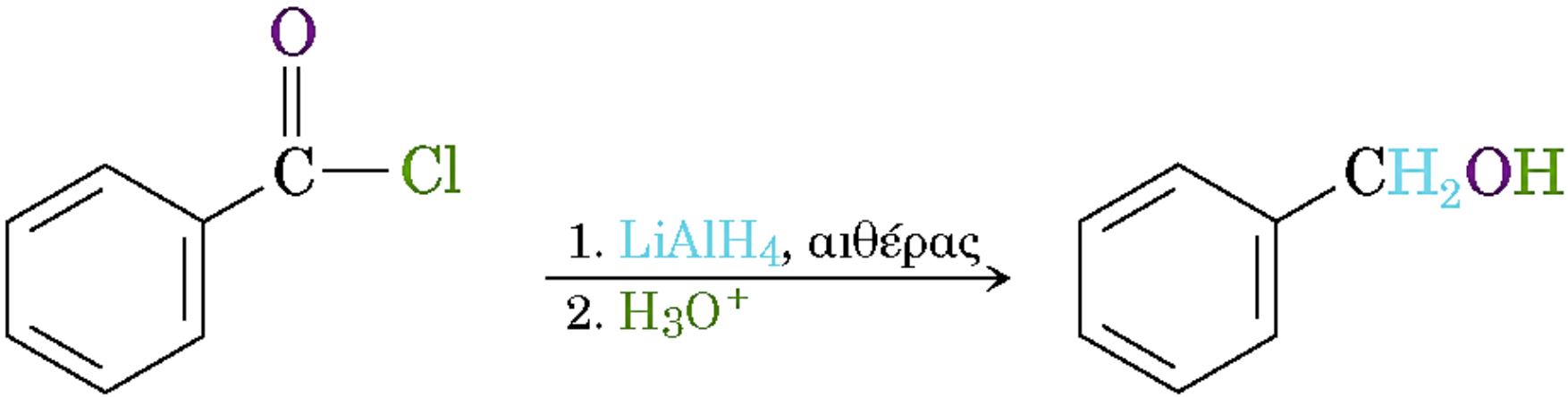


Μορφολίνη

3,4,5-Τριμεθοξυβενζοϋλο χλωρίδιο → **Τριμετοζίνη (αμίδιο)**

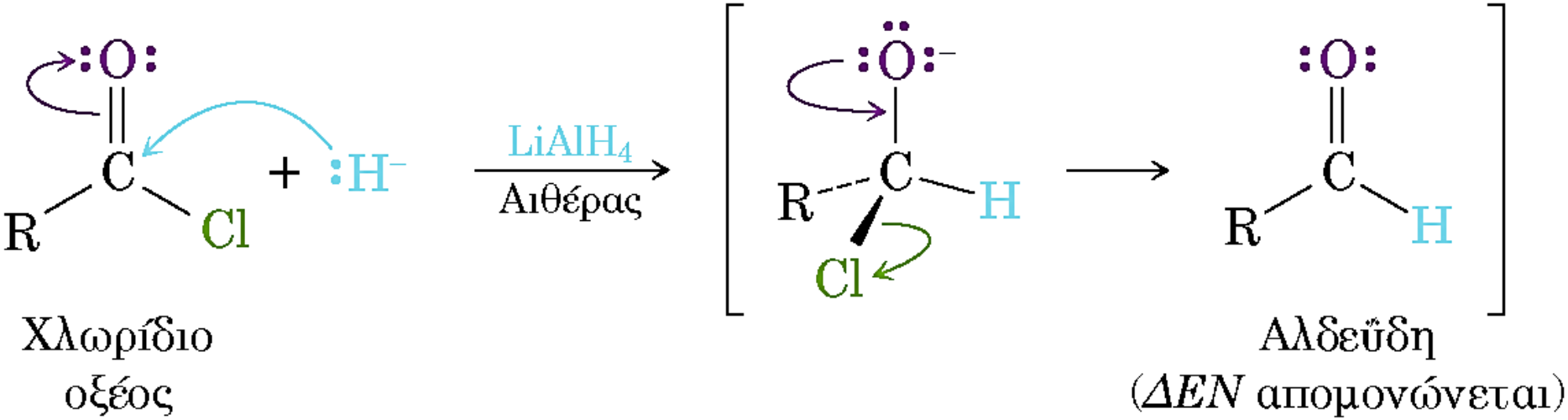
+ NaCl

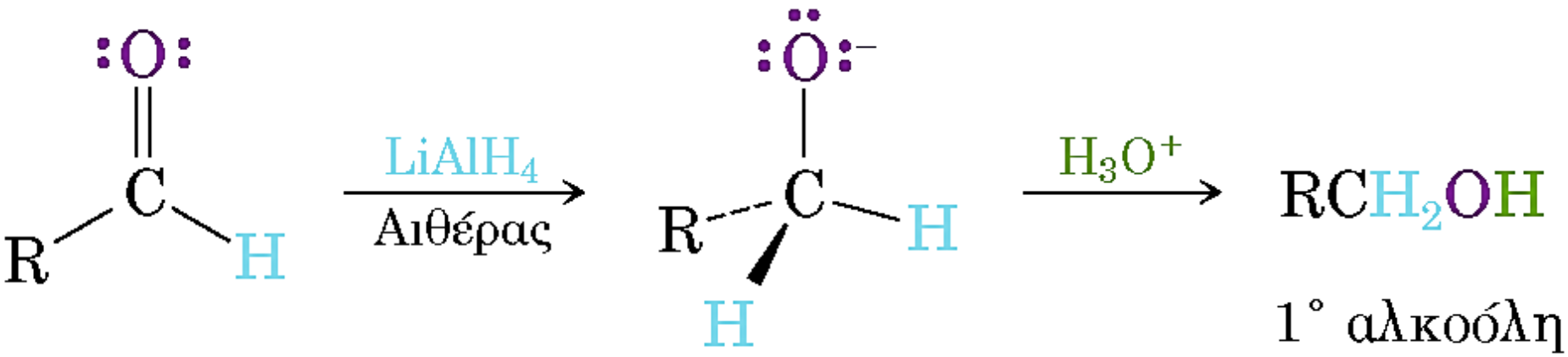
21-12 Πώς θα παρασκευάσετε τα παρακάτω αμίδια χρησιμοποιώντας κάποιο χλωρίδιο οξέος και μια αμίνη ή την αμμωνία; **(α)** $CH_3CH_2CONHCH_3$ **(β)** *N*,*N*-Διαιθυλοβενζαμίδιο **(γ)** Προπαναμίδιο

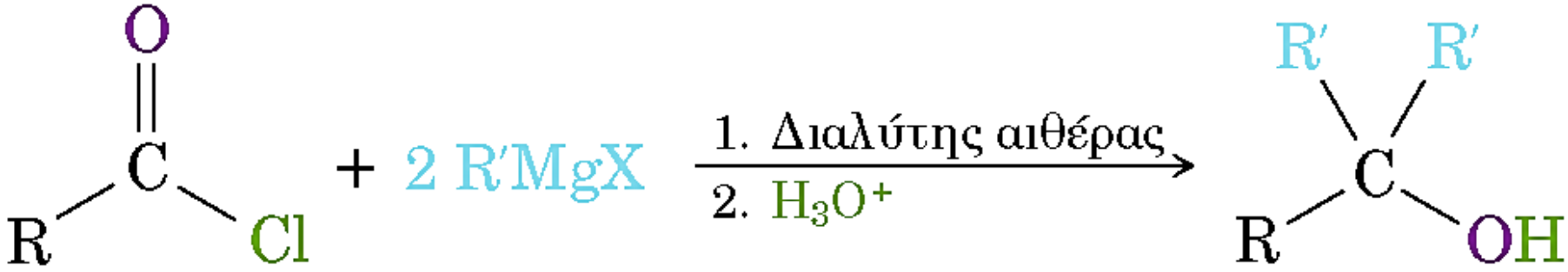


Βενζοϋλο χλωρίδιο

Βενζυλική αλκοόλη (96%)

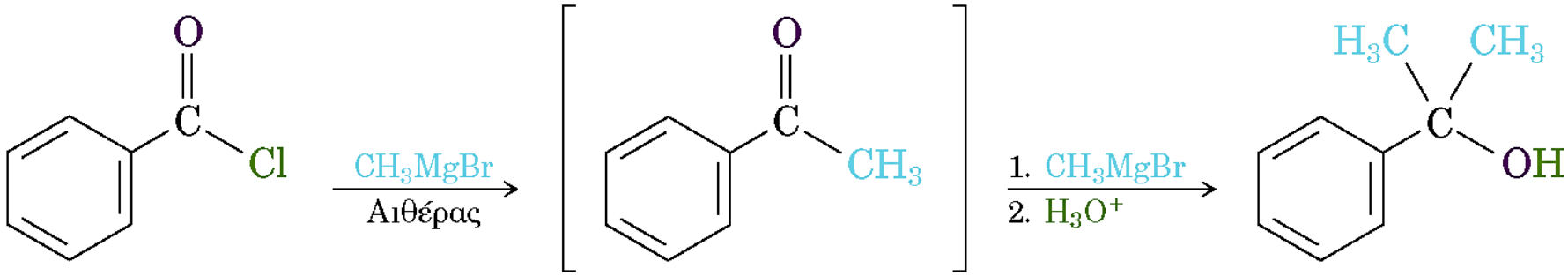

LiAlH4
Αιθέρας
Χλωρίδιο
οξέος
Αλδεΰδη
(ΔΕΝ απομονώνεται)


LiAlH4
Αιθέρας
H3O+
RCH2OH
1° αλκοόλη



Χλωρίδιο οξέος

3° αλκοόλη



Βενζοϋλο χλωρίδιο

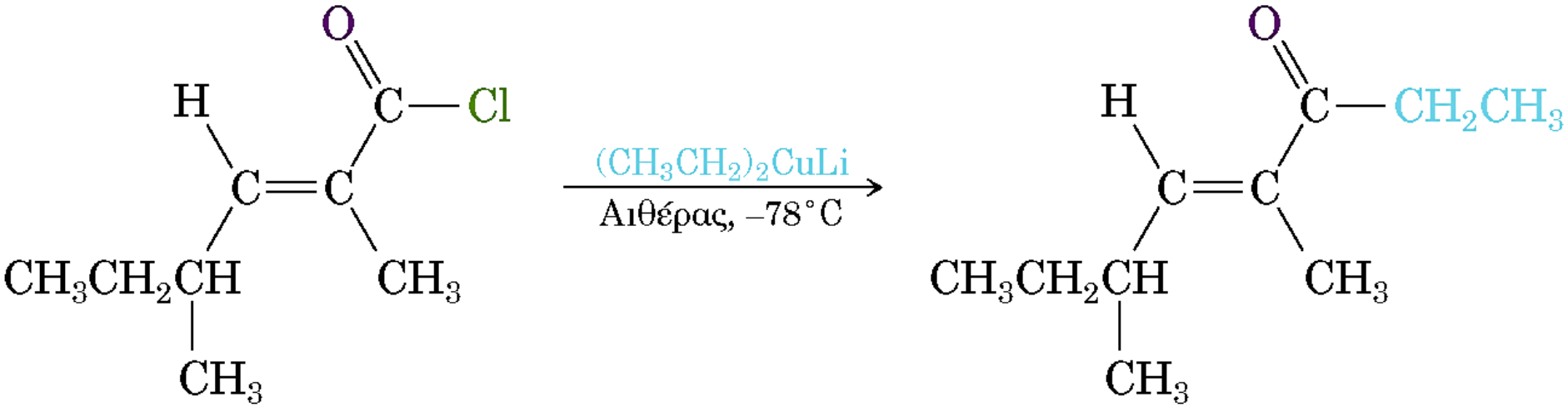
Ακετοφαινόνη
(*ΔΕΝ* απομονώνεται)

2-Φαινυλο-2-προπανόλη
(92%)

Χλωρίδιο οξέος

Αντιδραστήριο Gilman

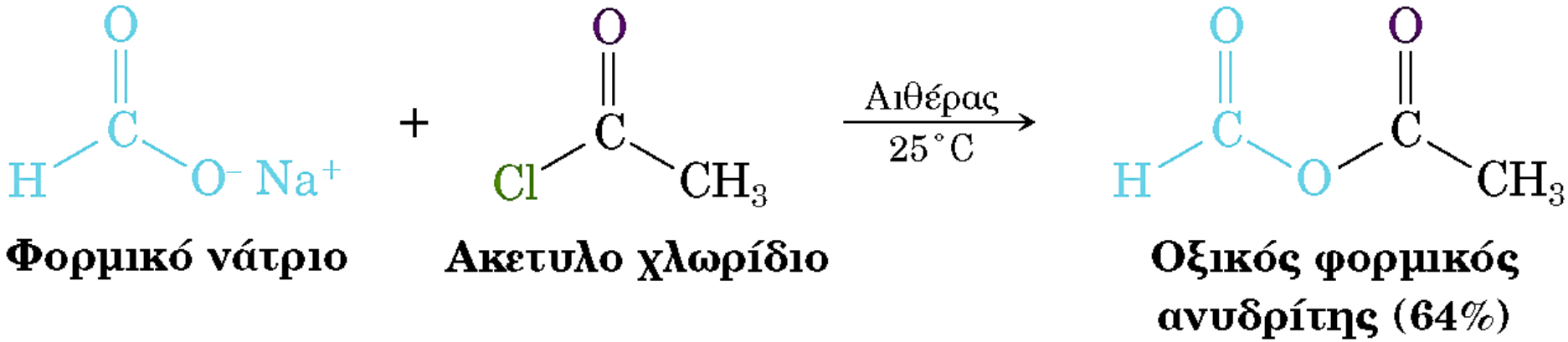
Κετόνη

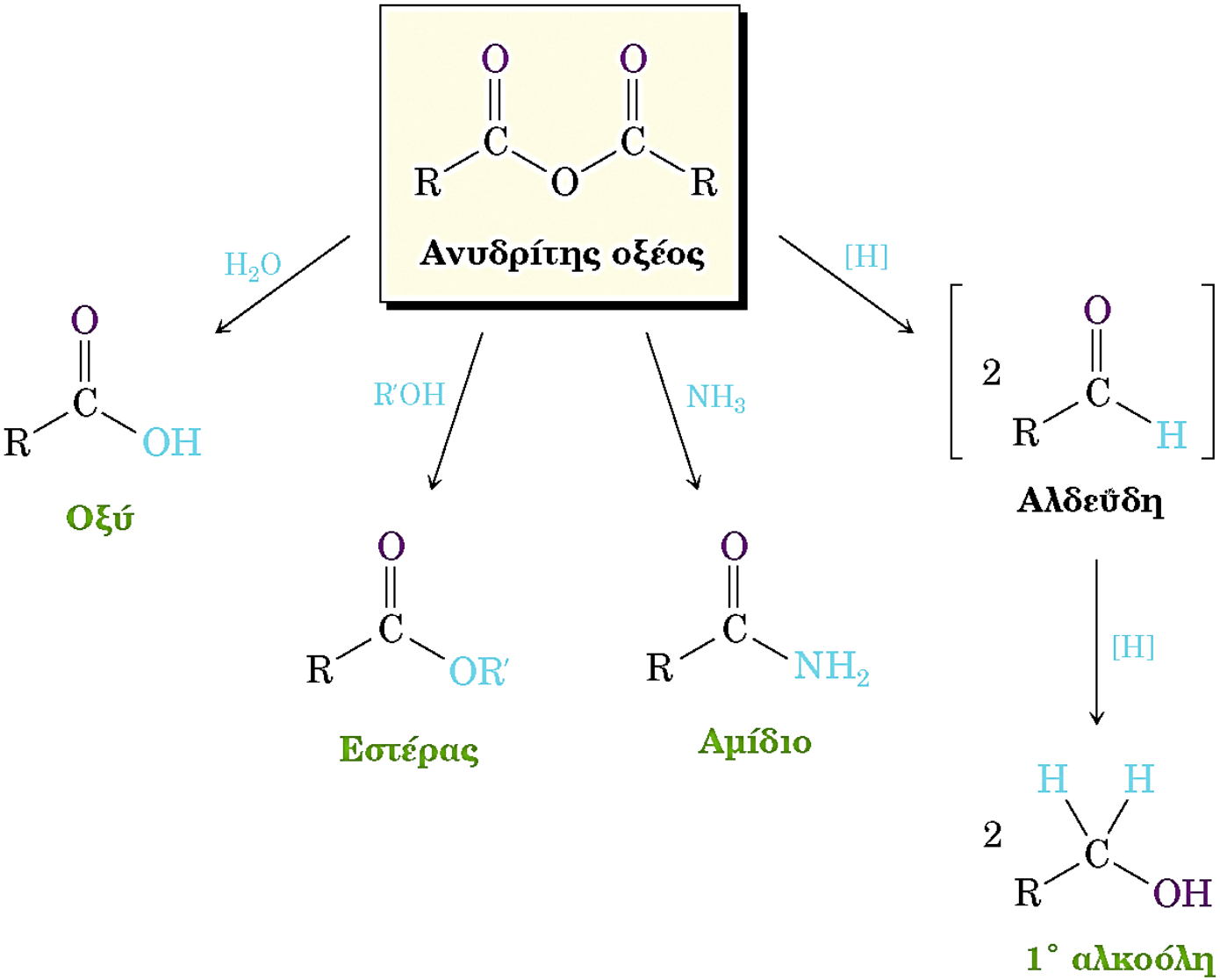


2,4-Διμεθυλο-2-εξενοϋλο χλωρίδιο

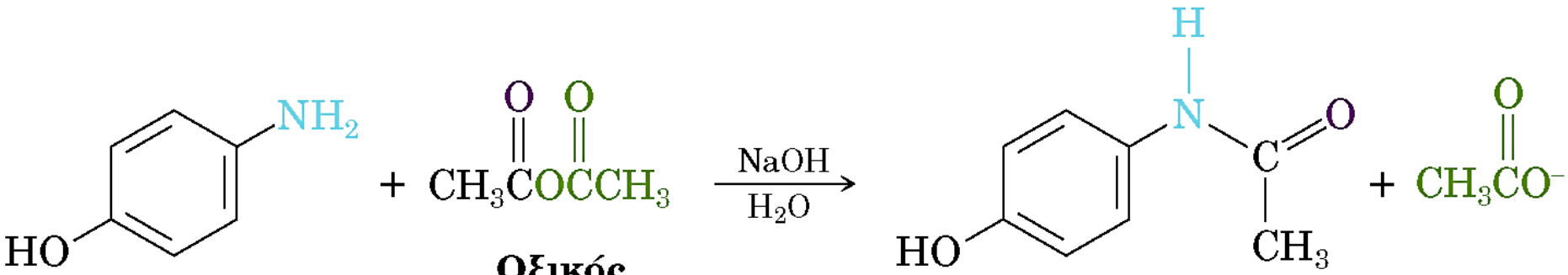
Μανικόνη (92%)

21.5


Αιθέρας
25 °C
Φορμικό νάτριο
Ακετυλο χλωρίδιο
Οξικός φορμικός ανυδρίτης (64%)



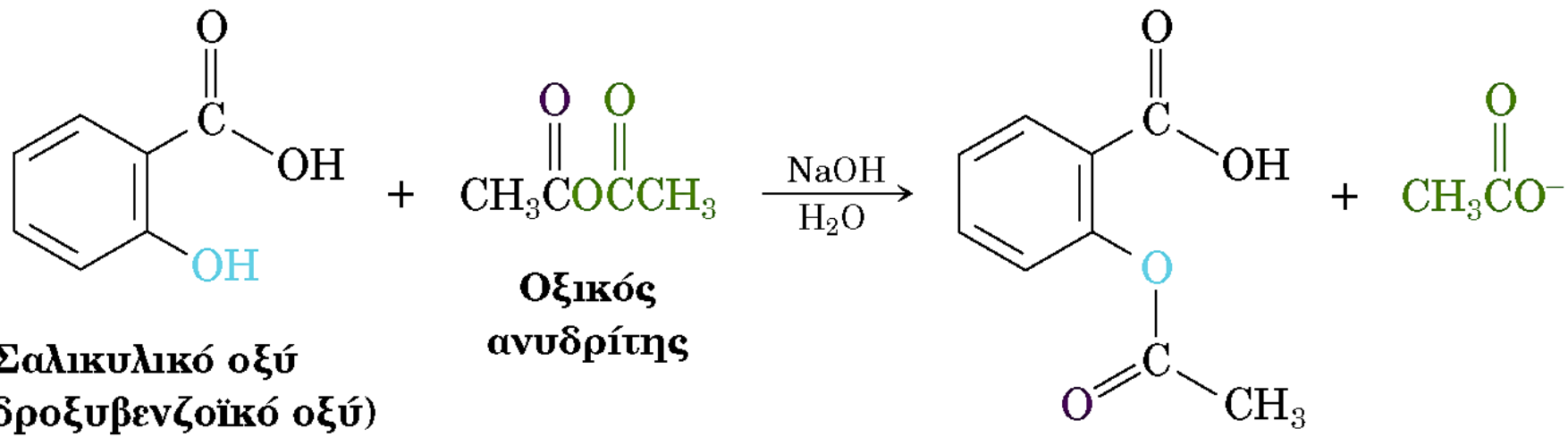
Σχήμα 21.7 Ορισμένες αντιδράσεις ανυδριτών των οξέων.



***p*-Υδροξυανιλίνη**

Οξικός ανυδρίτης

Ακεταμινοφαίνη (DEPON)

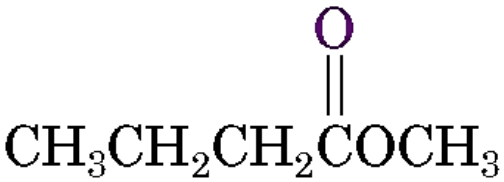


Σαλικυλικό οξύ
(*o*-Υδροξυβενζοϊκό οξύ)

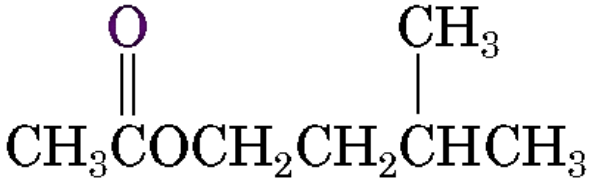
Οξικός ανυδρίτης

Ασπιρίνη (ένας εστέρας)

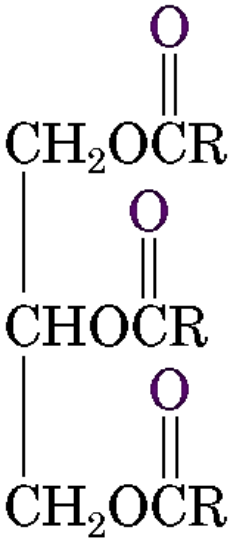
21.6



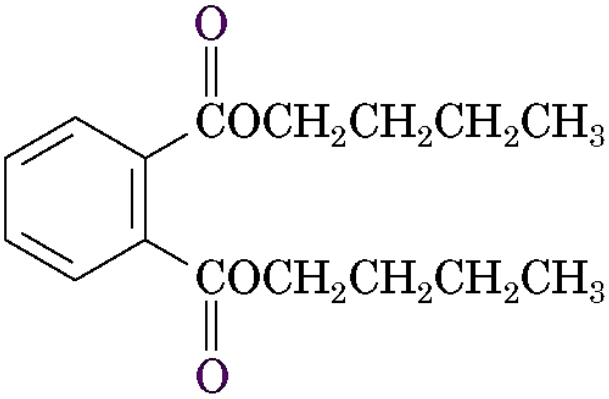
Βουτανοϊκό μεθύλιο
(συστατικό του ανανά)



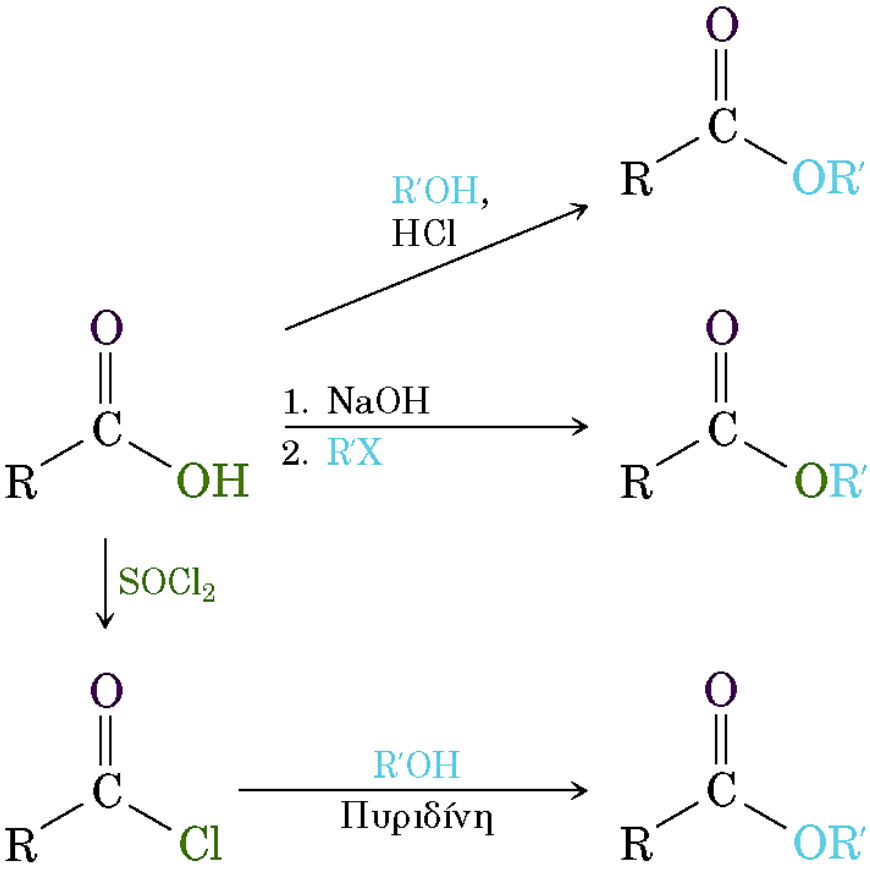
Οξικό ισοπεντύλιο
(συστατικό της μπανάνας)



Λίπος
(R = αλυσίδες $C_{11\text{-}17}$)



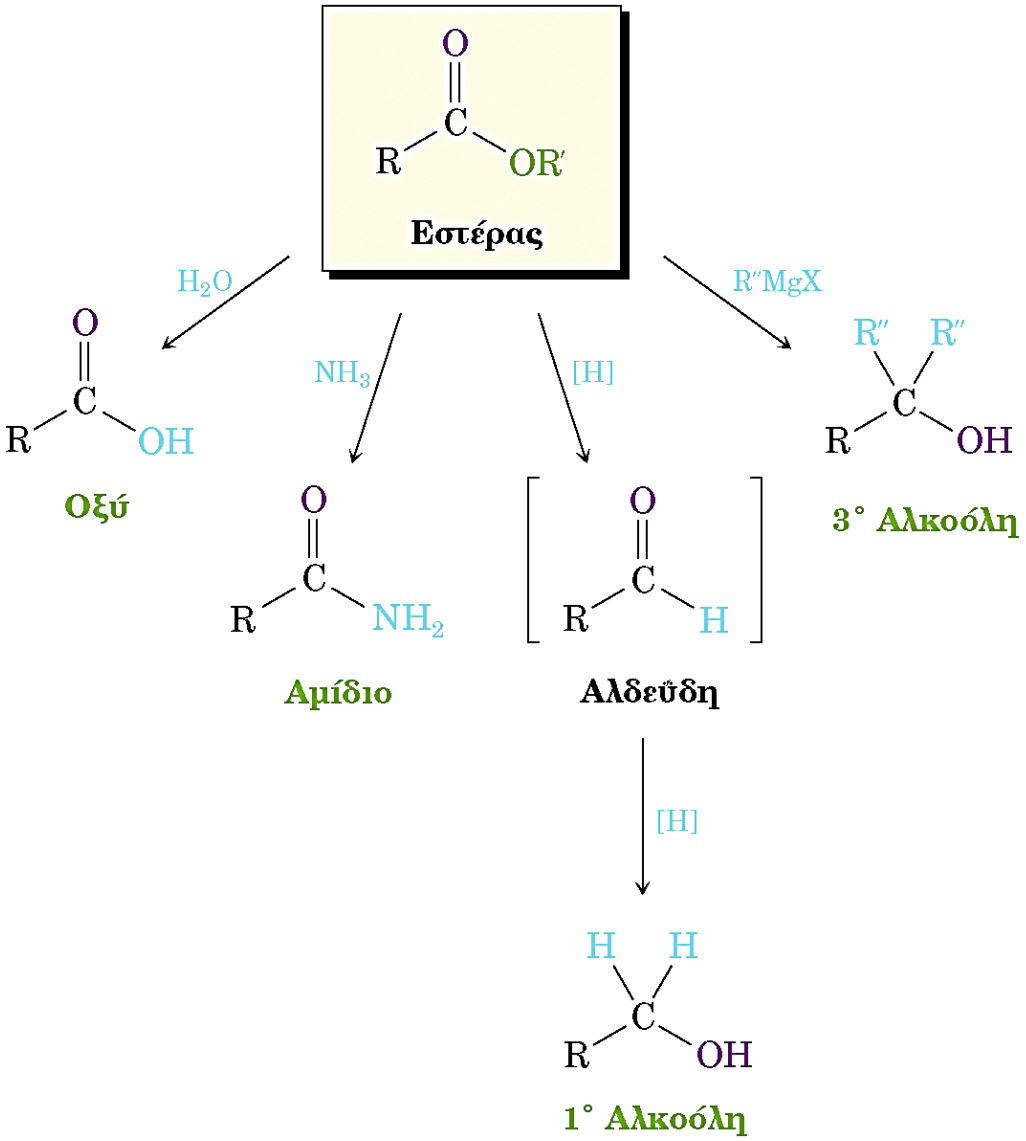
Φθαλικό διβουτύλιο (πλαστικοποιητής)



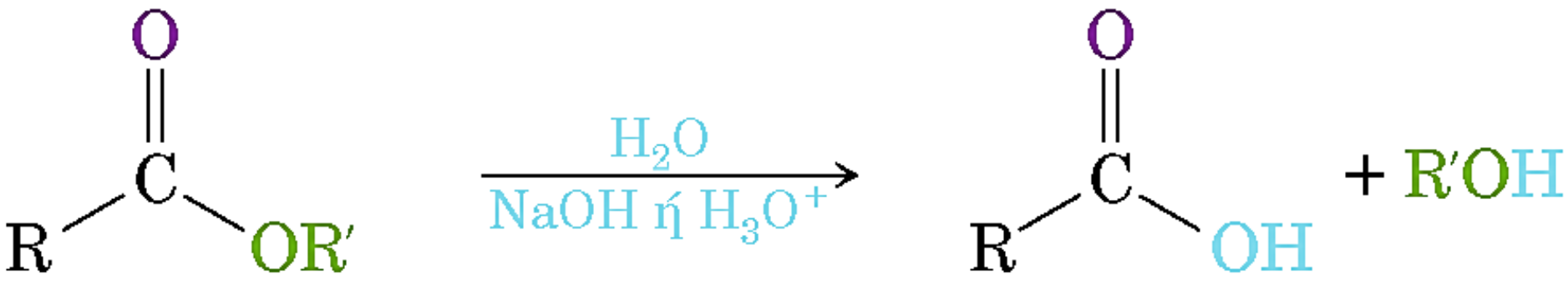
Μέθοδος αποκλειστικά για απλές αλκοόλες

Μέθοδος αποκλειστικά για 1° αλκυλαλογονίδια

Μέθοδος γενική



Σχήμα 21.8 Ορισμένες αντιδράσεις των εστέρων.



Εστέρας **Οξύ**

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ

ΕΙΚΟΝΑ 21-7

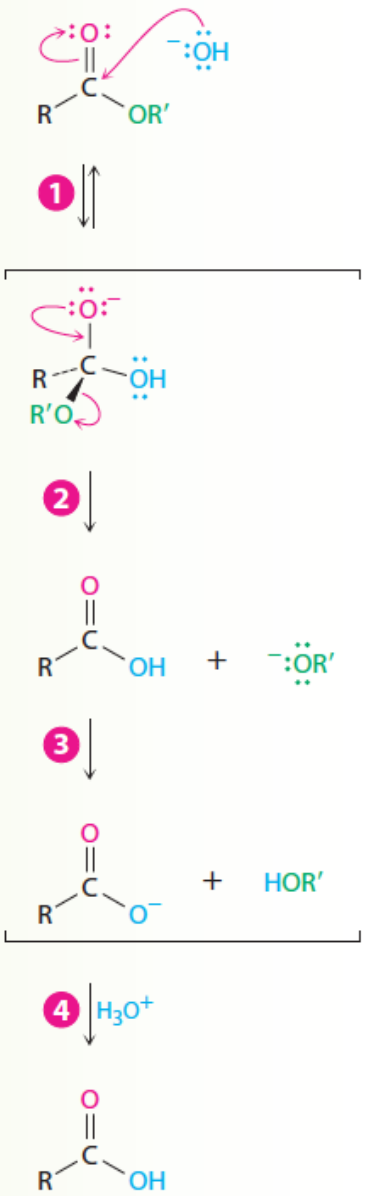
Μηχανισμός της βασικής υδρόλυσης εστέρων (σαπωνοποίηση)

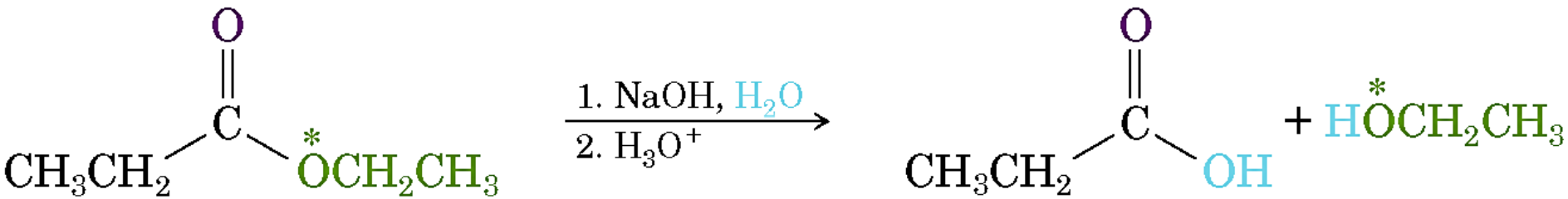
1. Η πυρηνόφιλη προσθήκη του ιόντος υδροξειδίου στην καρβονυλομάδα του εστέρα οδηγεί σε ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο.

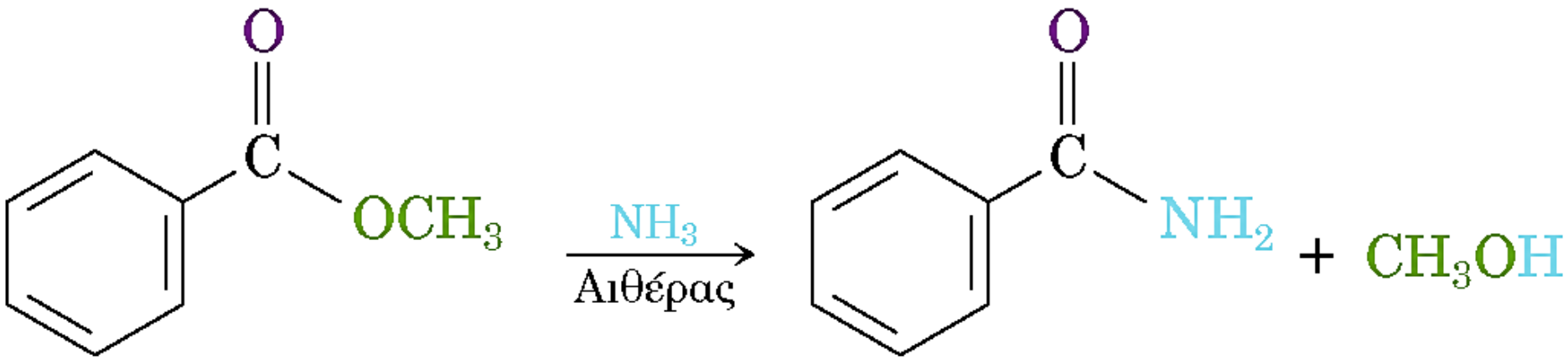
2. Με απόσπαση ιόντος αλκοξειδίου παράγεται το καρβοξυλικό οξύ.

3. Το ιόν αλκοξειδίου αποσπά το όξινο πρωτόνιο του καρβοξυλικού οξέος, οπότε σχηματίζεται το αντίστοιχο καρβοξυλικό ιόν.

4. Πρωτονίωση του καρβοξυλικού ιόντος με προσθήκη υδατικού διαλύματος ανόργανου οξέος, σε ένα ξεχωριστό στάδιο, οδηγεί στον σχηματισμό του καρβοξυλικού οξέος.




O
C
CH3CH2
*OCH2CH3
1. NaOH, H2O
2. H3O+
O
C
CH3CH2
OH
+ H*OCH2CH3

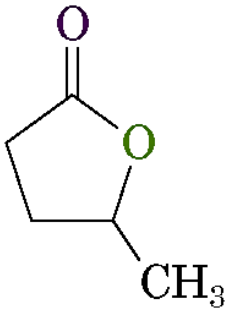


Βενζοϊκό μεθύλιο **Βενζαμίδιο**

$$CH_3CH_2CH{=}CHC(=O)OCH_2CH_3 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4,\ \text{αιθέρας}} CH_3CH_2CH{=}CHCH_2OH + CH_3CH_2OH$$

2-Πεντενοϊκό αιθύλιο

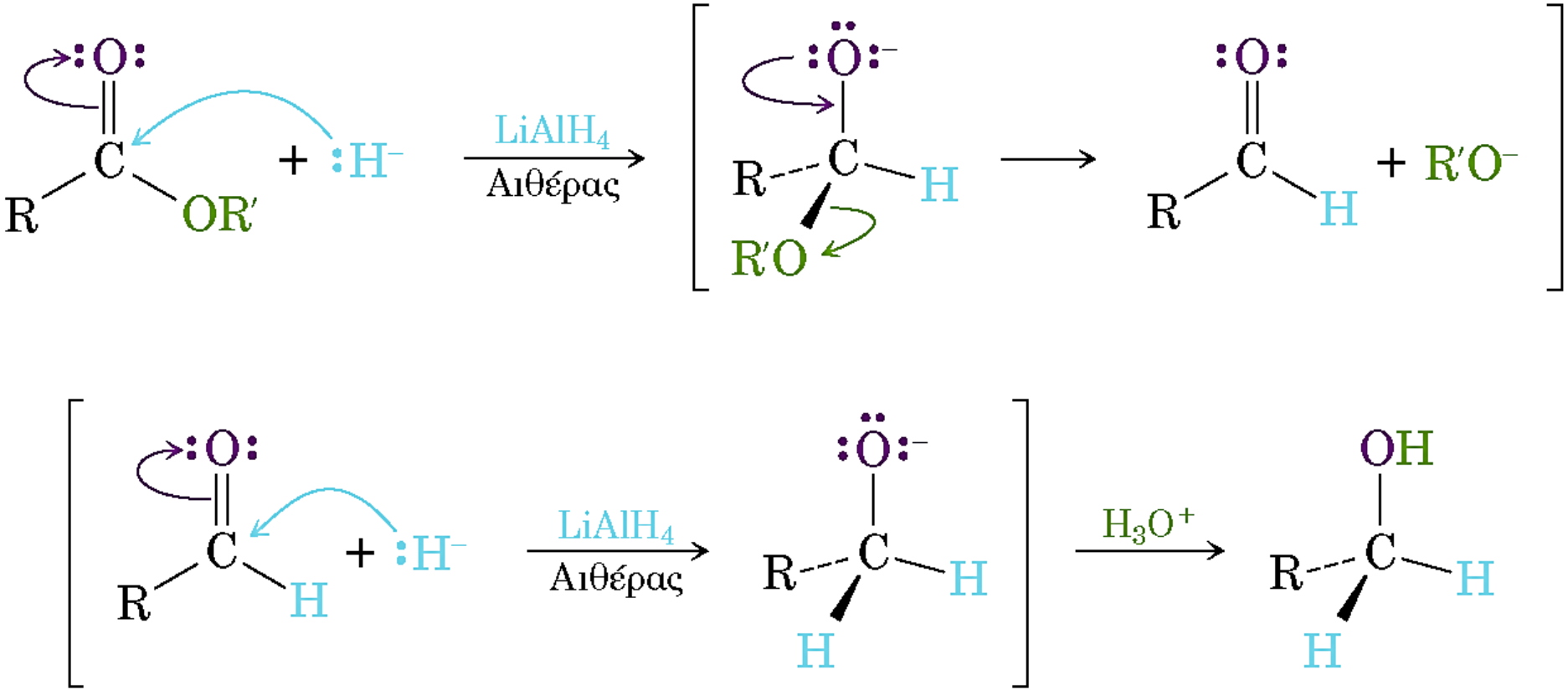
2-Πεντεν-1-όλη
(91%)



Μια λακτόνη

$$\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4,\ \text{αιθέρας}} HOCH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3$$

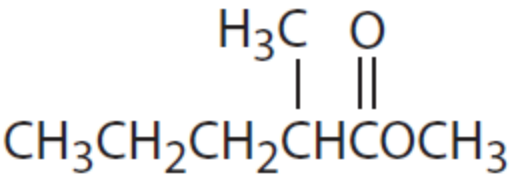
1,4-Πεντανοδιόλη (86%)


LiAlH4
Αιθέρας
H3O+

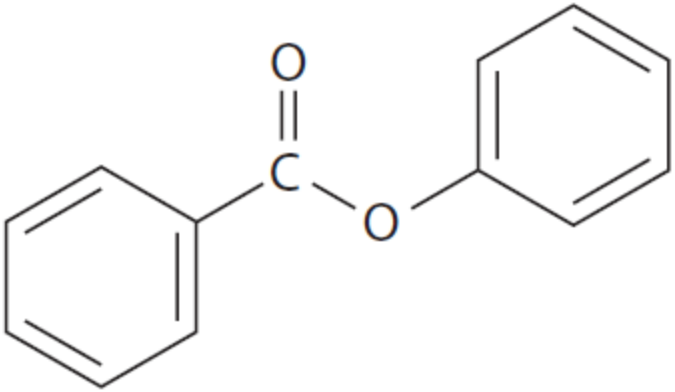
O
CH3(CH2)10COCH2CH3
1. DIBAH σε τολουόλιο
2. H3O+
O
CH3(CH2)10CH + CH3CH2OH
Δωδεκανοϊκό αιθύλιο
Δωδεκανάλη (88%)

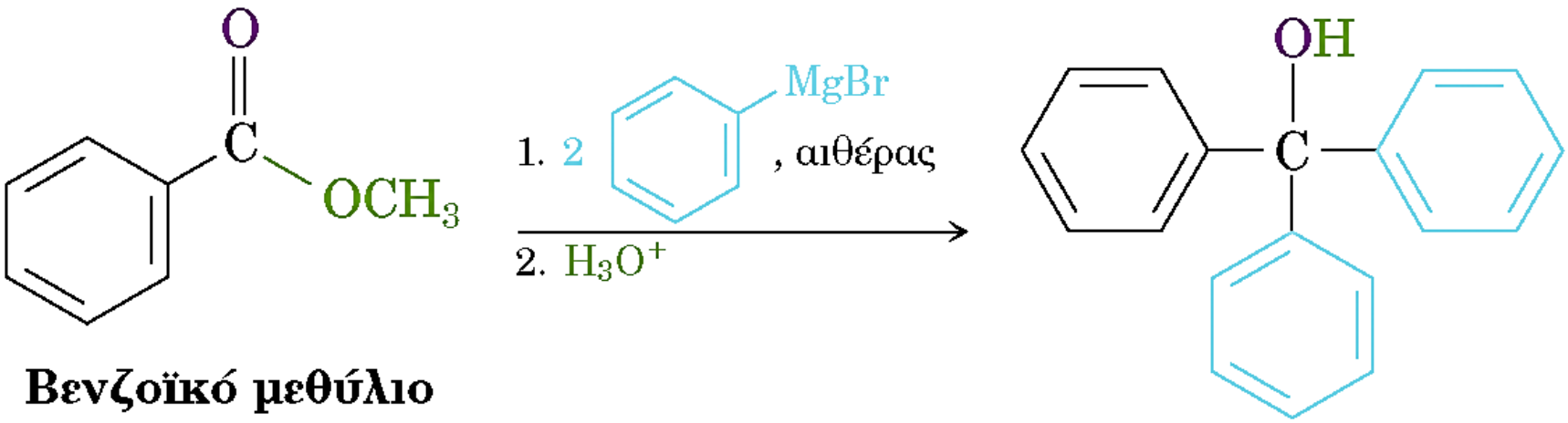
21-18 Προσδιορίστε τα προϊόντα αναγωγής των παρακάτω εστέρων με επίδραση $LiAlH_4$:

(α)



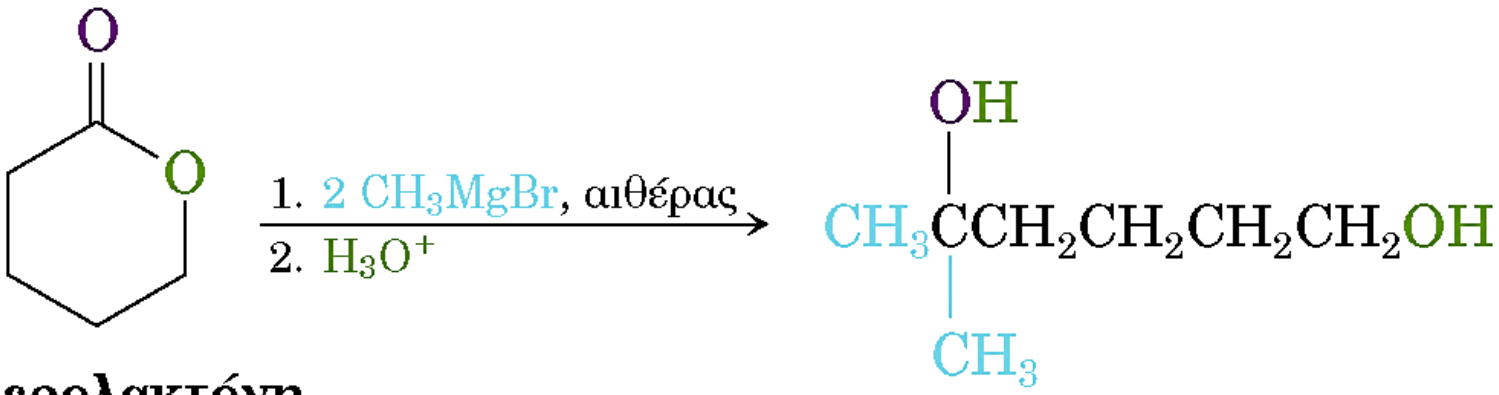
(β)





Βενζοϊκό μεθύλιο

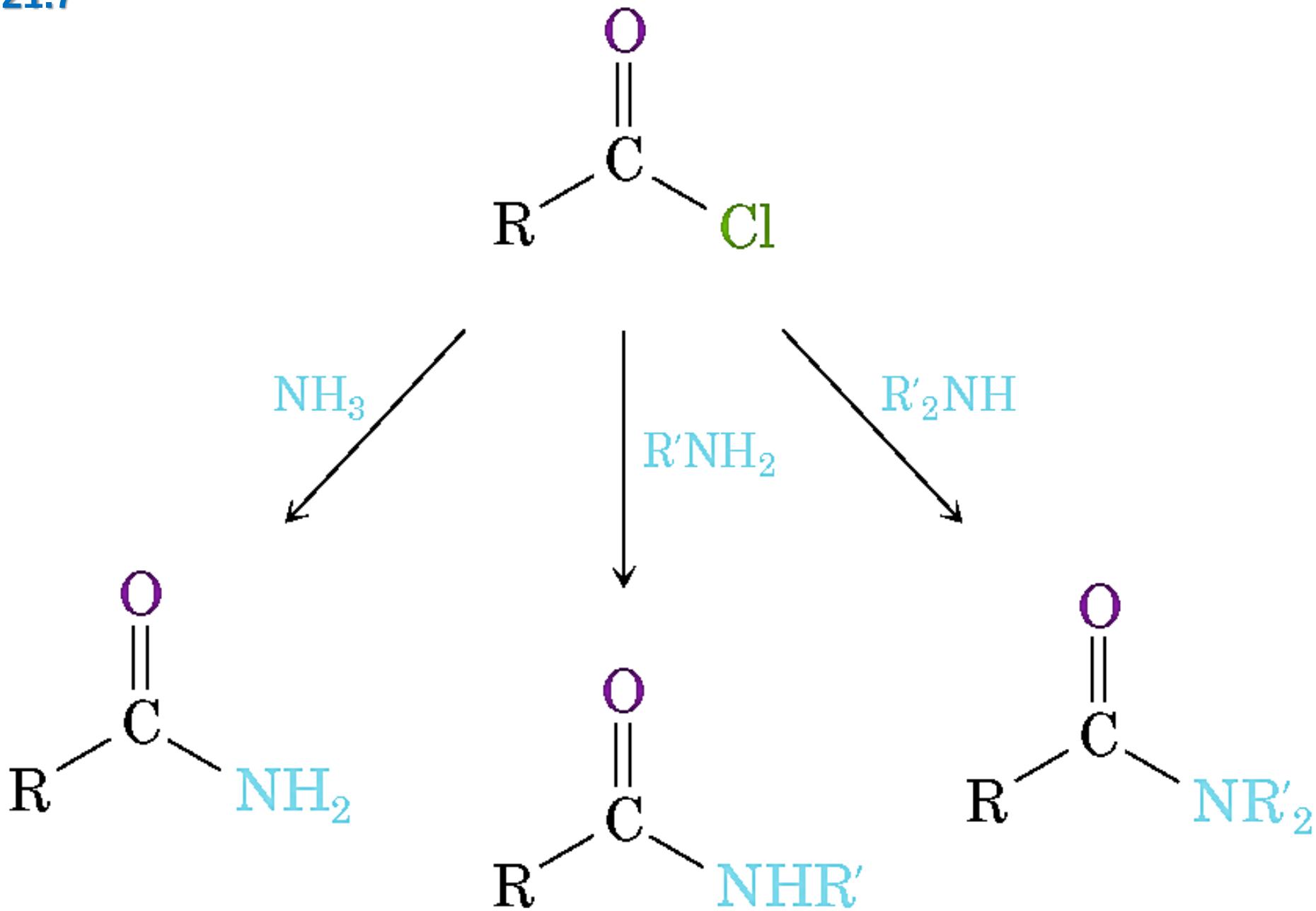
Τριφαινυλομεθανόλη (96%)

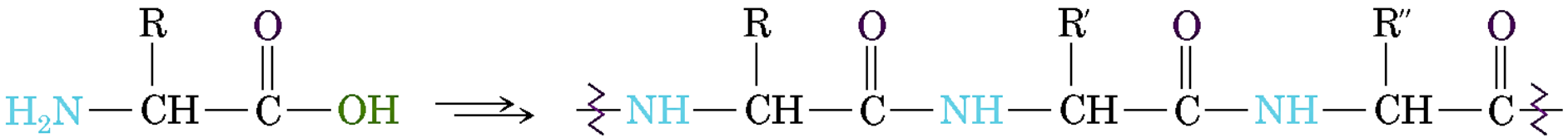


Βαλερολακτόνη

5-Μεθυλο-1,5-εξανοδιόλη

21.7

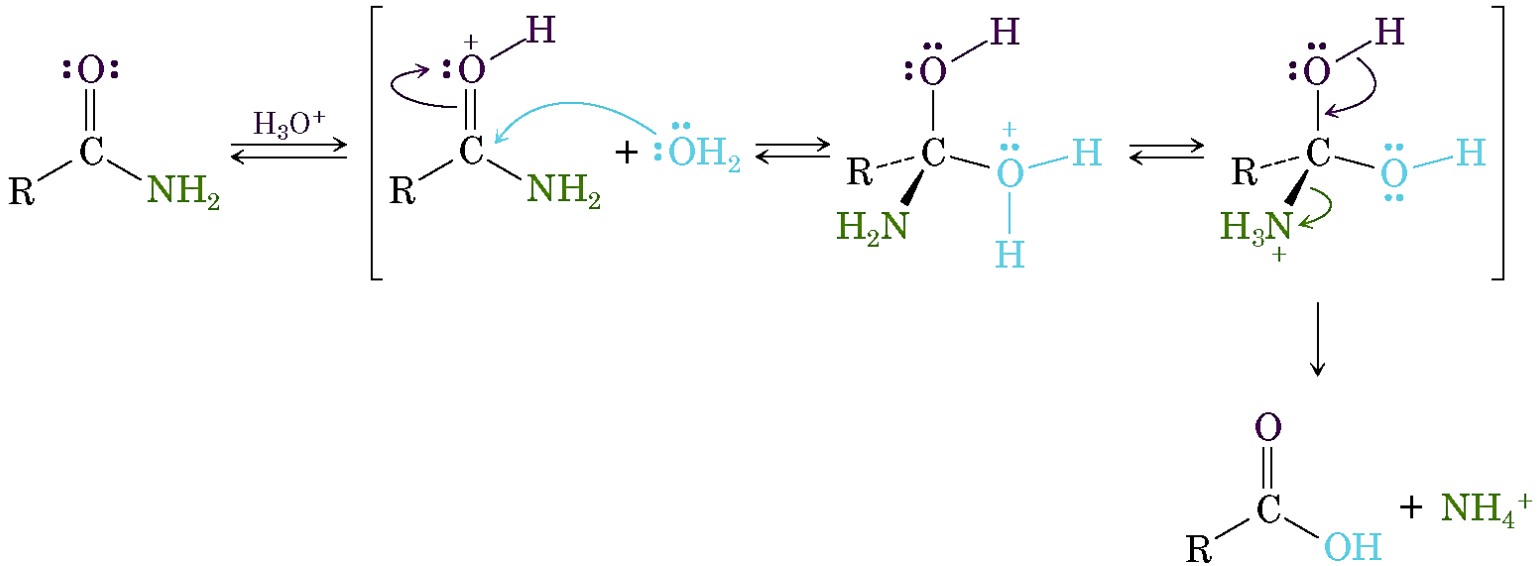




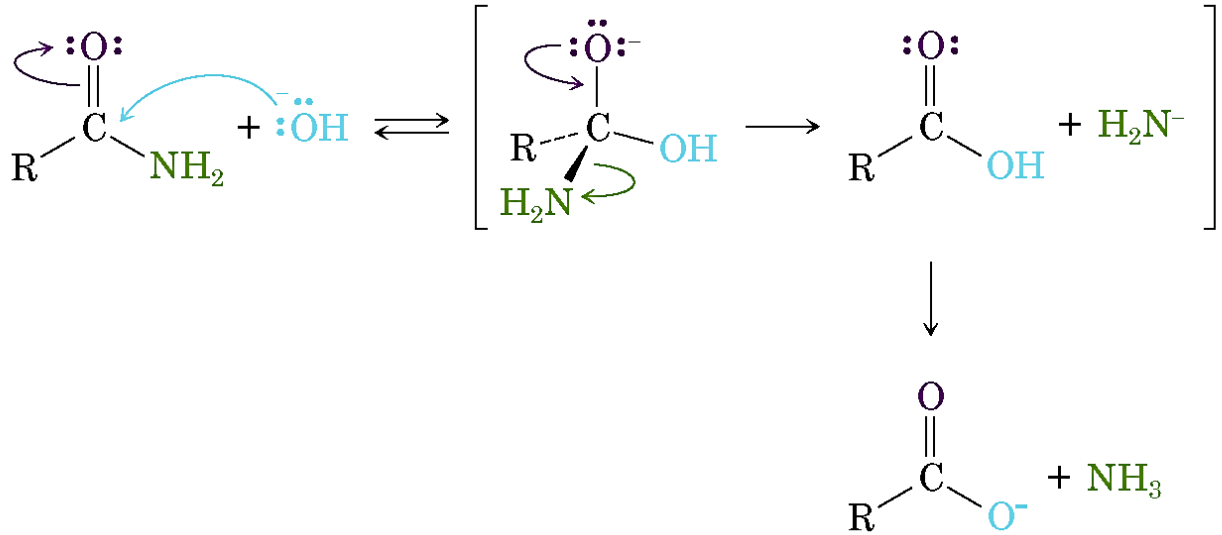
Αμινοξέα

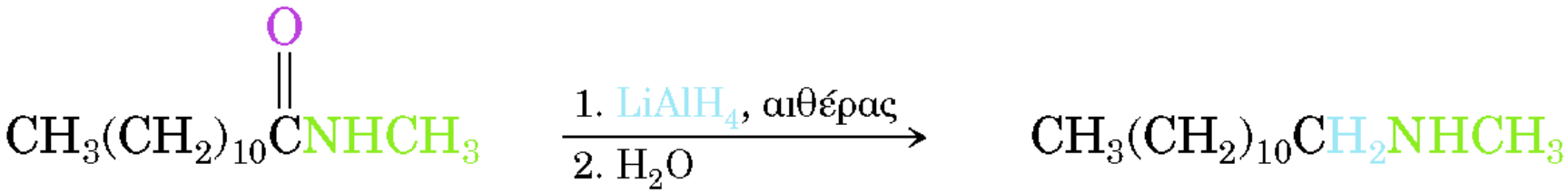
Πρωτεΐνη (πολυαμίδιο)

Όξινη υδρόλυση

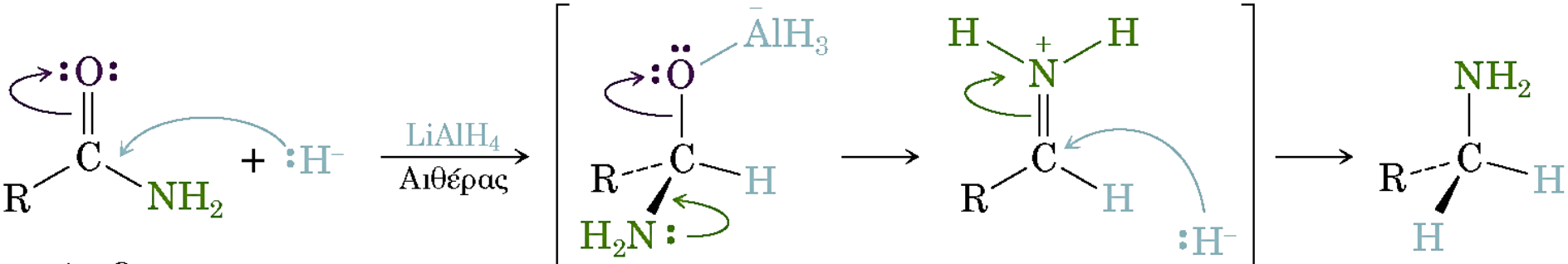


Βασική υδρόλυση

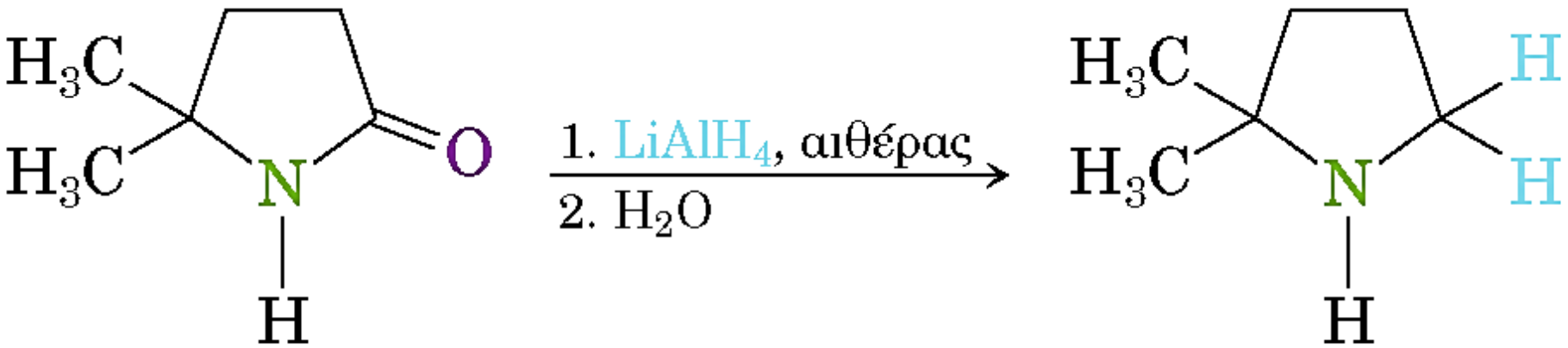




***N*-Μεθυλοδωδεκαναμίδιο** **Δωδεκυλομεθυλαμίνη (95%)**



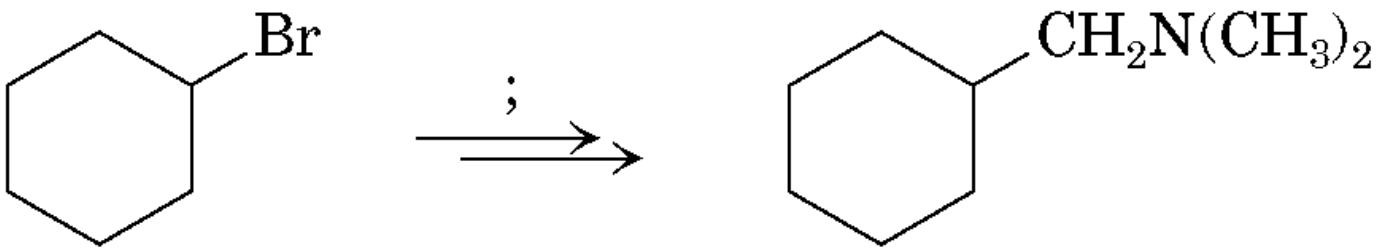
Αμίδιο Ιόν ιμινίου



Μια λακτάμη

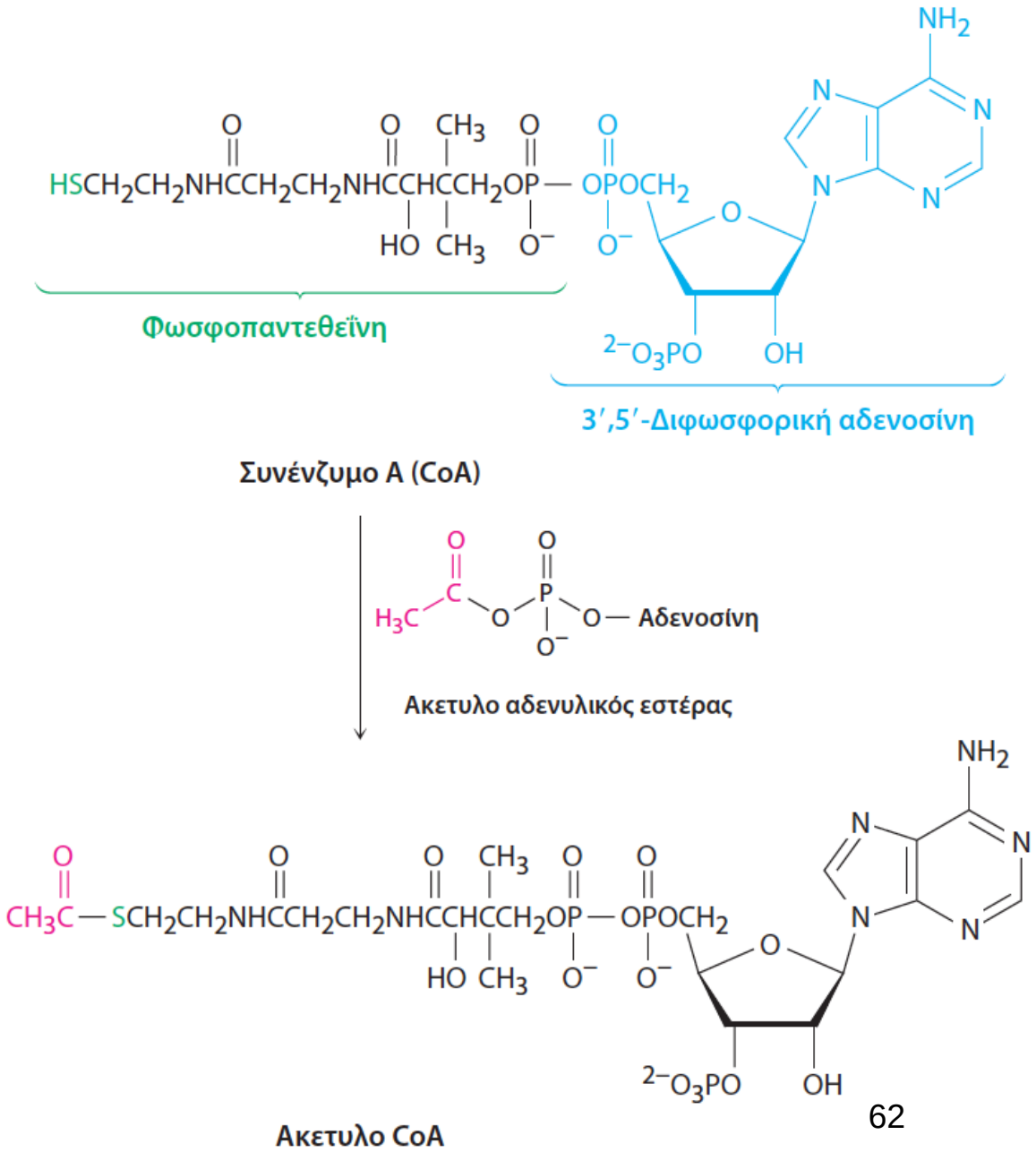
Κυκλική αμίνη (80%)

21-21 Πώς θα χρησιμοποιούσατε την αντίδραση ανάμεσα σε ένα αμίδιο και στο $LiAlH_4$ σε κάποιο στάδιο της μετατροπής του βρωμοκυκλοεξανίου σε (*N,N*-διμεθυλαμινομεθυλο) κυκλοεξάνιο; Γράψτε όλα τα στάδια της ακολουθίας των αντιδράσεων.

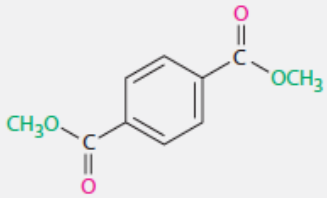
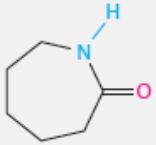
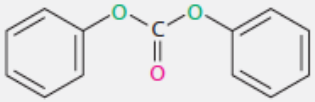
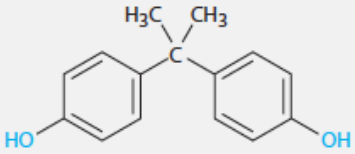
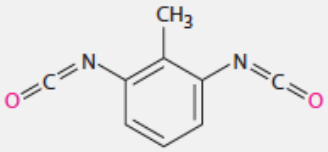


(Διμεθυλαμινομεθυλο)κυκλοεξάνιο

ΕΙΚΟΝΑ 21-9 Σχηματισμός του θειεστέρα ακετυλο CoA μέσω αντίδρασης πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης του συνενζύμου Α (CoA) με τον ακετυλο αδενυλικό εστέρα.

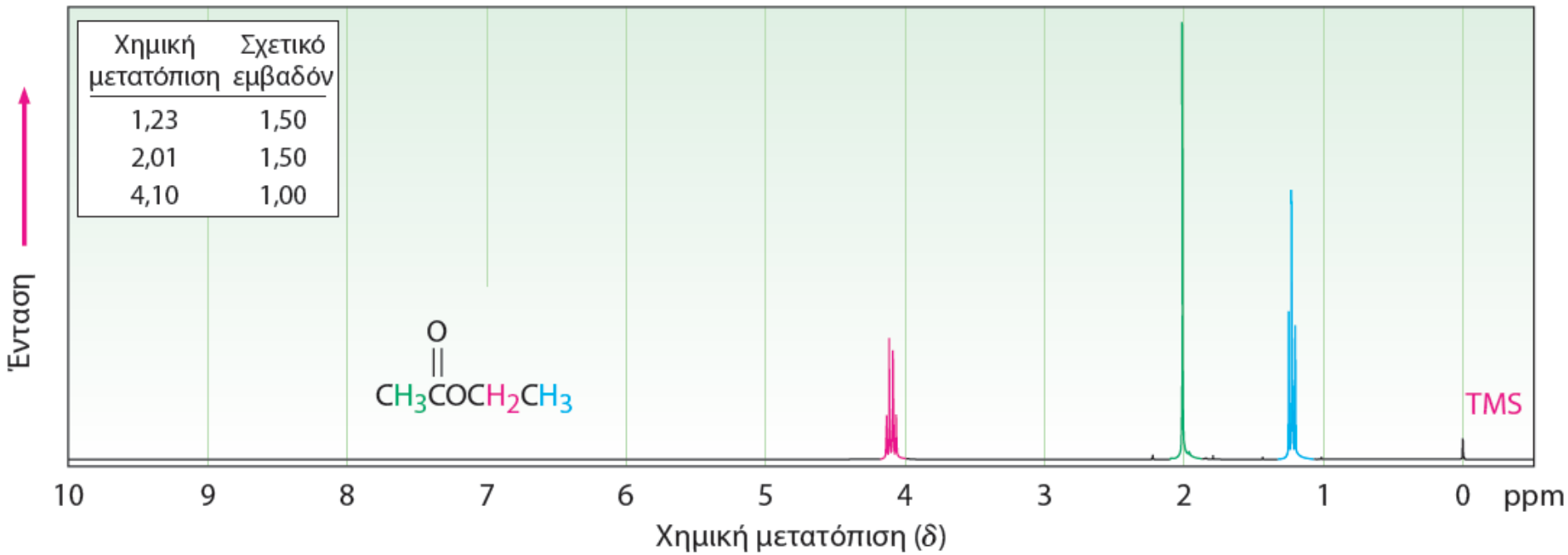


ΠΙΝΑΚΑΣ 21-2 Ορισμένα κοινά πολυμερή σταδιακής ανάπτυξης και οι χρήσεις τους

Μονομερή	Δομή	Πολυμερές	Χρήσεις
Αδιπικό οξύ + Εξαμεθυλενοδιαμίνη	$HOC(=O)CH_2CH_2CH_2CH_2C(=O)OH$ $H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$	Νάιλον 66	Ίνες, ενδύματα, ελαστικά αυτοκινήτων
Τερεφθαλικός διμεθυλεστέρας + Αιθυλενογλυκόλη	 $HOCH_2CH_2OH$	Dacron, Mylar, Terylene	Ίνες, ενδύματα, ελαστικά αυτοκινήτων, φιλμ
Καπρολακτάμη		Νάιλον 6, Perlon	Ίνες, εκμαγεία χύτευσης
Ανθρακικός διφαινυλεστέρας + Δισφαινόλη Α	 	Lexan, Πολυανθρακικό	Μορφοποιημένα προϊόντα, οικιακός εξοπλισμός
2,6-Διισοκυανικό τολουόλιο + Πολυ(2-βουτεν-1,4-διόλη)	 $HO\left(CH_2CH{=}CHCH_2\right)_nOH$	Πολυουρεθάνη, Spandex	Αφρώδη υλικά, ίνες, επιστρώσεις

ΠΙΝΑΚΑΣ 21-3 Απορροφήσεις υπερύθρου ορισμένων καρβονυλικών ενώσεων

Είδος καρβονυλομάδας	Παράδειγμα	Απορρόφηση (cm^{-1})
Αλειφατικό χλωρίδιο οξέος	Ακετυλο χλωρίδιο	1.810
Αρωματικό χλωρίδιο οξέος	Βενζοϋλο χλωρίδιο	1.770
Αλειφατικός ανυδρίτης οξέος	Οξικός ανυδρίτης	1.820 και 1.760
Αλειφατικός εστέρας	Οξικός αιθυλεστέρας	1.735
Αρωματικός εστέρας	Βενζοϊκός αιθυλεστέρας	1.720
Αλειφατικό αμίδιο	Ακεταμίδιο	1.690
Αρωματικό αμίδιο	Βενζαμίδιο	1.675
N-Υποκατεστημένο αμίδιο	*N*-Μεθυλοακεταμίδιο	1.680
N,N-Διυποκατεστημένο αμίδιο	*N,N*-Διμεθυλοακεταμίδιο	1.650
Αλειφατική αλδεΰδη	Ακεταλδεΰδη	1.730
Αλειφατική κετόνη	Ακετόνη	1.715
Αλειφατικό καρβοξυλικό οξύ	Οξικό οξύ	1.710

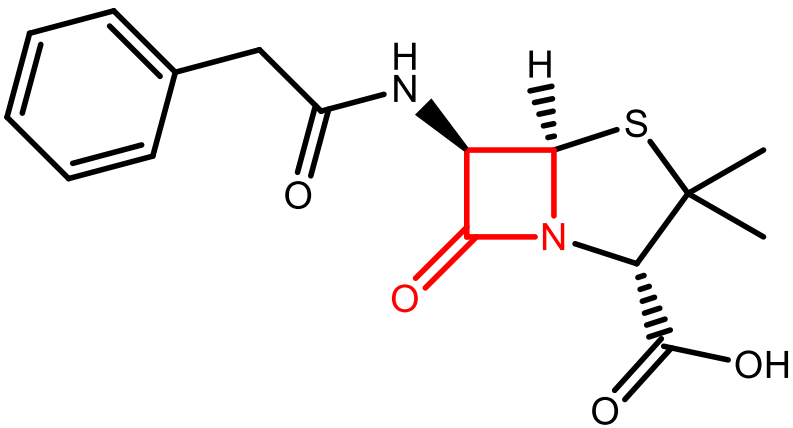


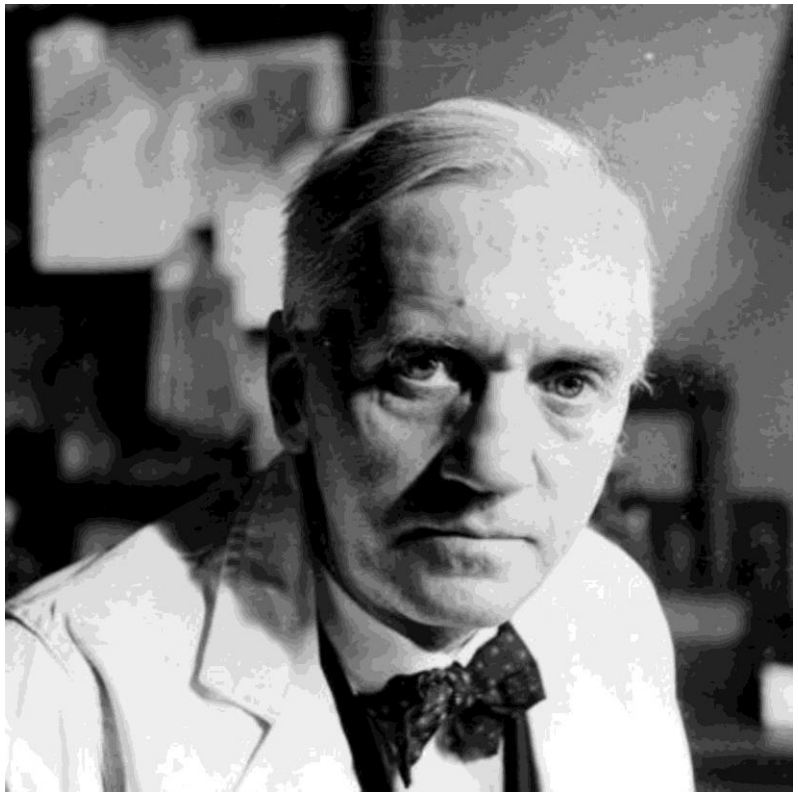
ΕΙΚΟΝΑ 21-10 Φάσμα ^{1}H NMR του οξικού αιθυλεστέρα.

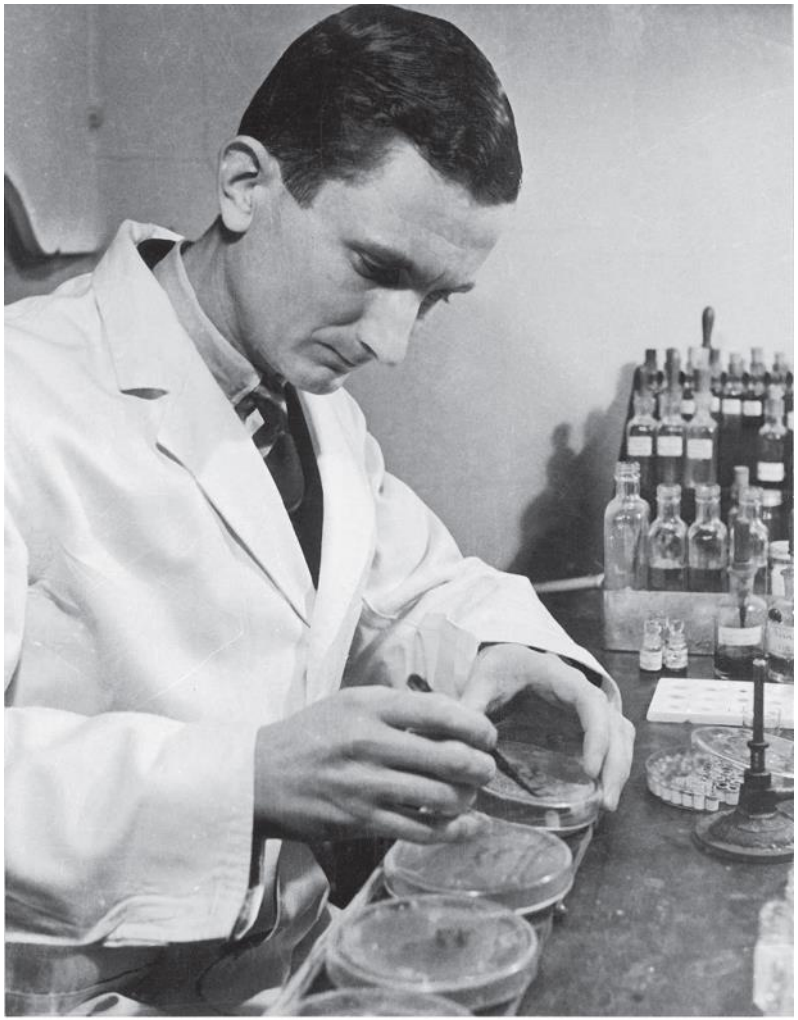
ΠΙΝΑΚΑΣ 21-4 Απορροφήσεις ^{13}C NMR ορισμένων καρβονυλομάδων

Ένωση	Απορρόφηση (δ)	Ένωση	Απορρόφηση (δ)
Οξικό οξύ	177,3	Οξικός ανυδρίτης	166,9
Οξικός αιθυλεστέρας	170,7	Ακετόνη	205,6
Ακετυλο χλωρίδιο	170,3	Ακεταλδεΰδη	201,0
Ακεταμίδιο	172,6		

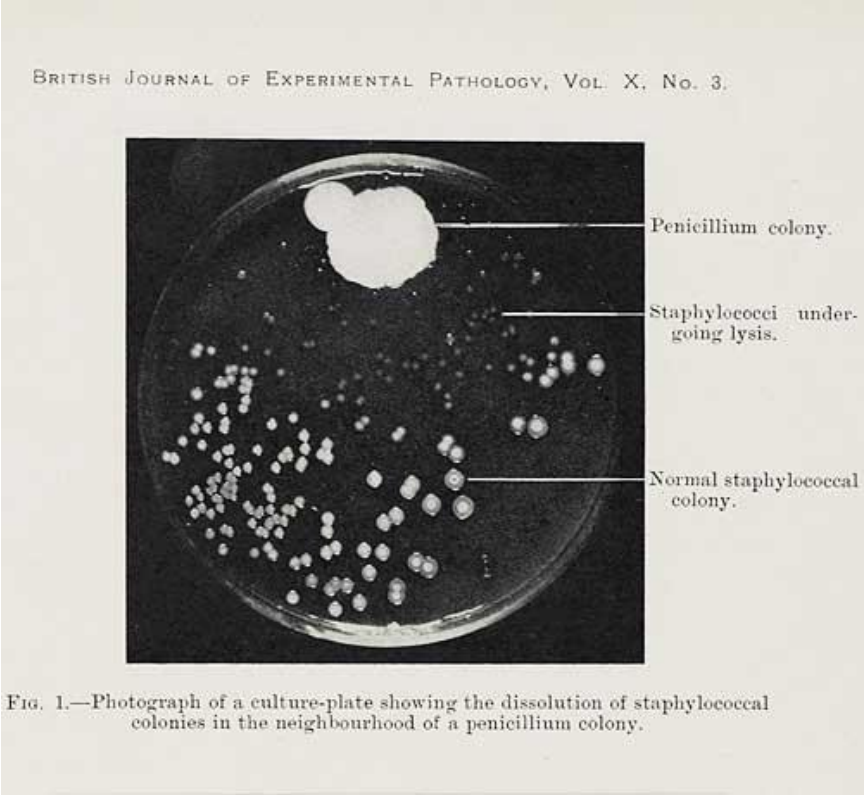
Penicillin G



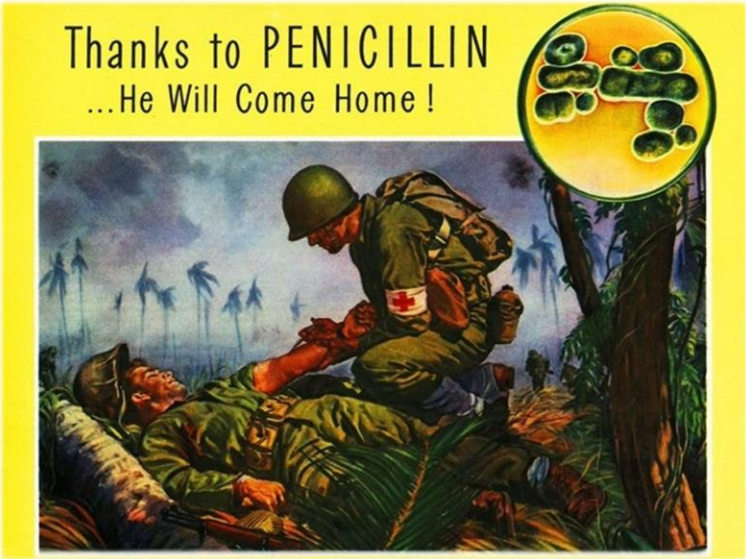


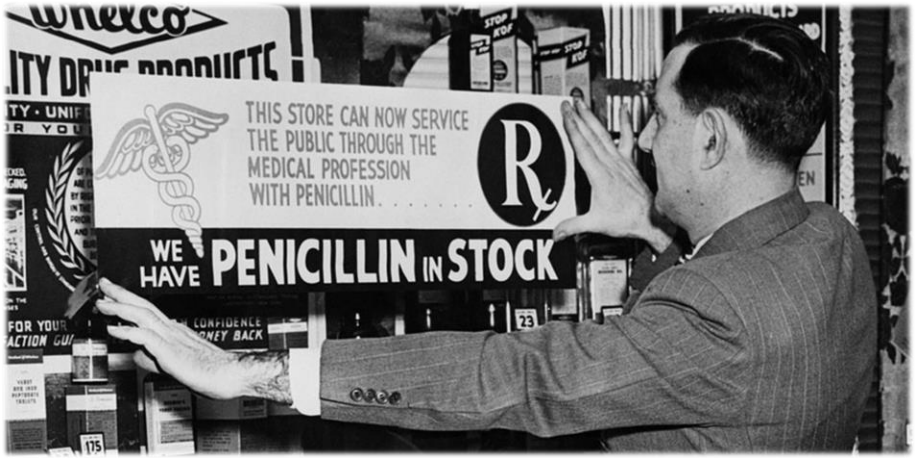


Σχήμα 20.3 Ο Norman Heatley συνέβαλε στη χάραξη μεθόδων για την απόκτηση πενικιλίνης σε πρακτική κλίμακα.
©Mary Evans Picture Library/Alamy Stock Photo



Penicillin chrysogenum
Penicillin ***rubens***


Thanks to PENICILLIN
...He Will Come Home!


THIS STORE CAN NOW SERVICE
THE PUBLIC THROUGH THE
MEDICAL PROFESSION
WITH PENICILLIN.....
WE HAVE PENICILLIN IN STOCK

PENICILLIN
PENICILLIN MERCK

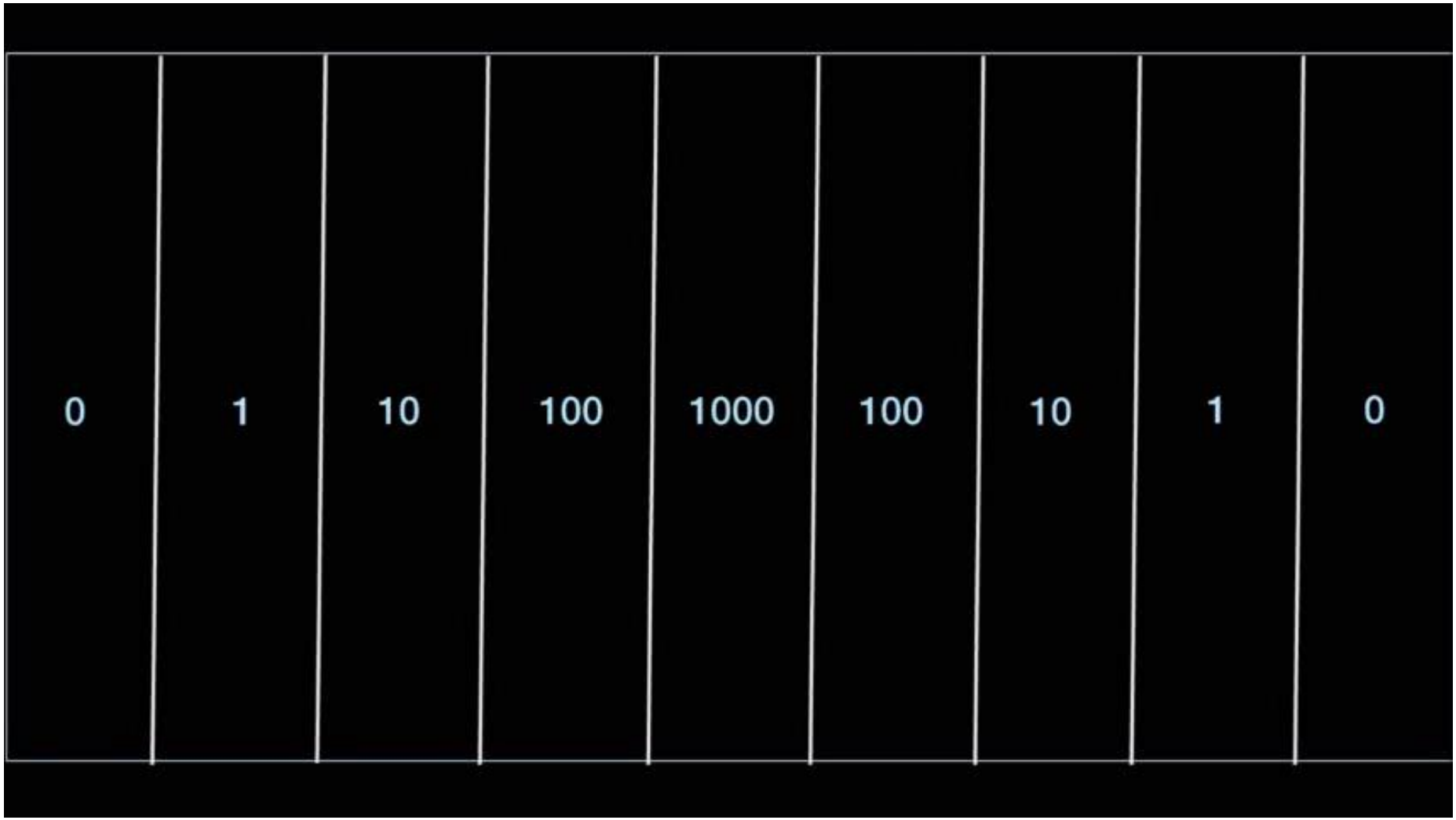
BUY BONDS
PENICILLIN
CURES
GONORRHEA
IN 4 HOURS
SEE YOUR DOCTOR TODAY

Treponema pallidum, **Syphilis**

Vibrio cholerae, **Cholera**

- ✓ Η χολέρα υπολογίζεται οτι μολύνει **3-5 εκατομμ. ανθρώπους** σε παγκόσμια κλίμακα και σκοτώνει **58.000-130.000** το χρόνο

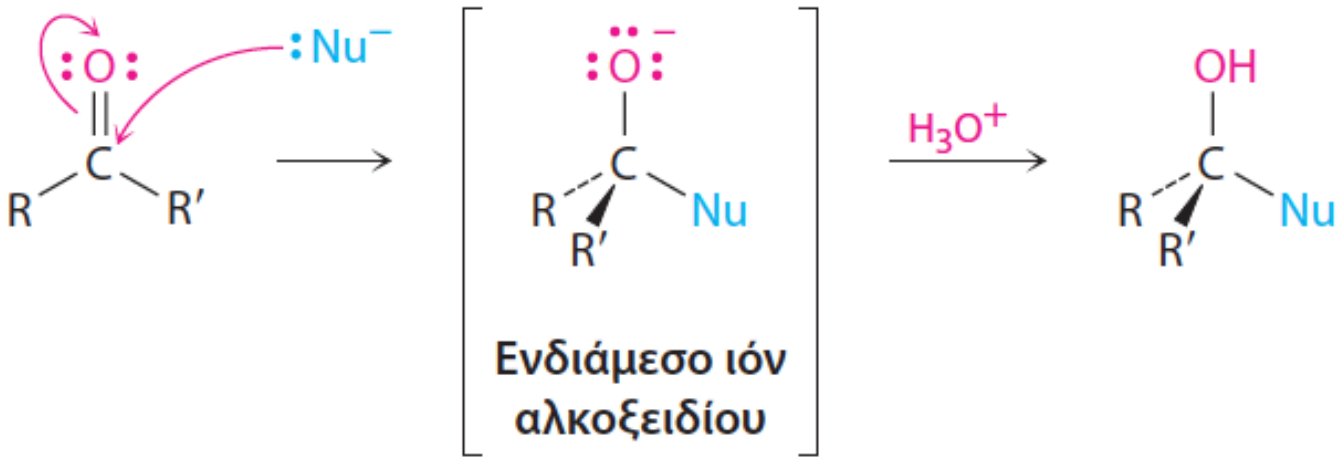
Αντίσταση



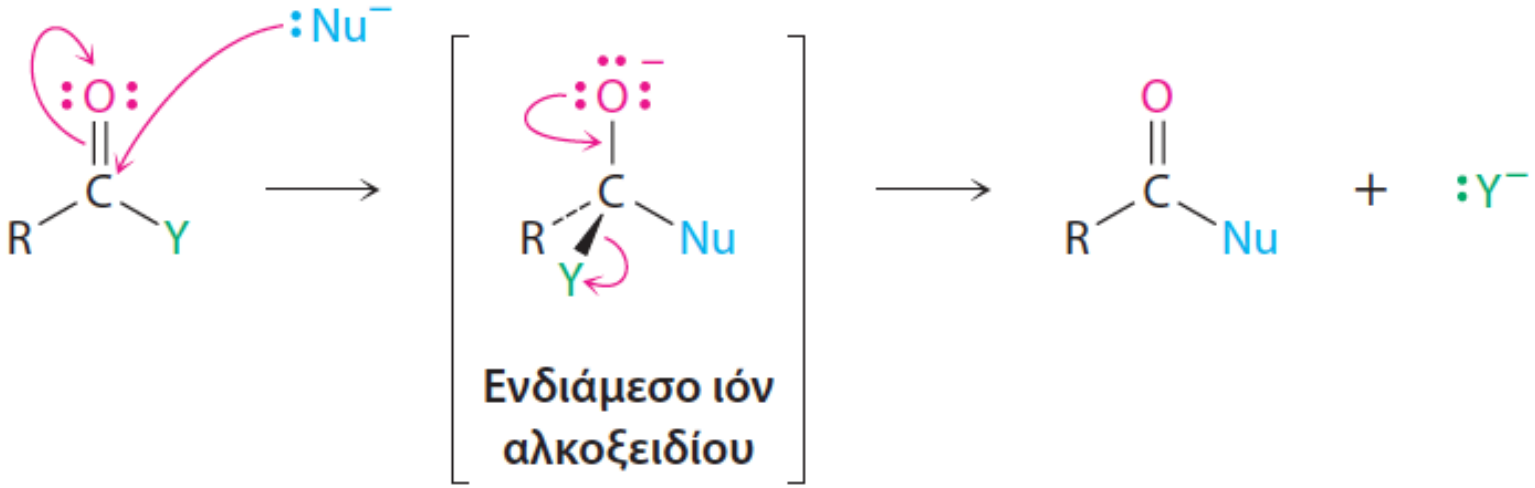
ΚΕΦ.21. ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΑΚΥΛΟ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

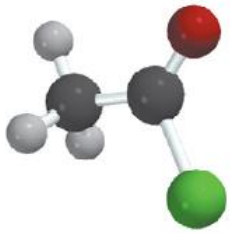
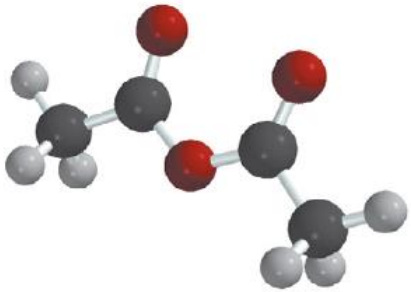
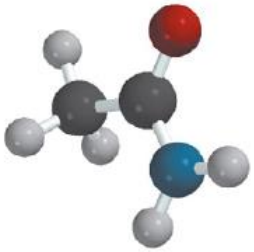
επανάληψη

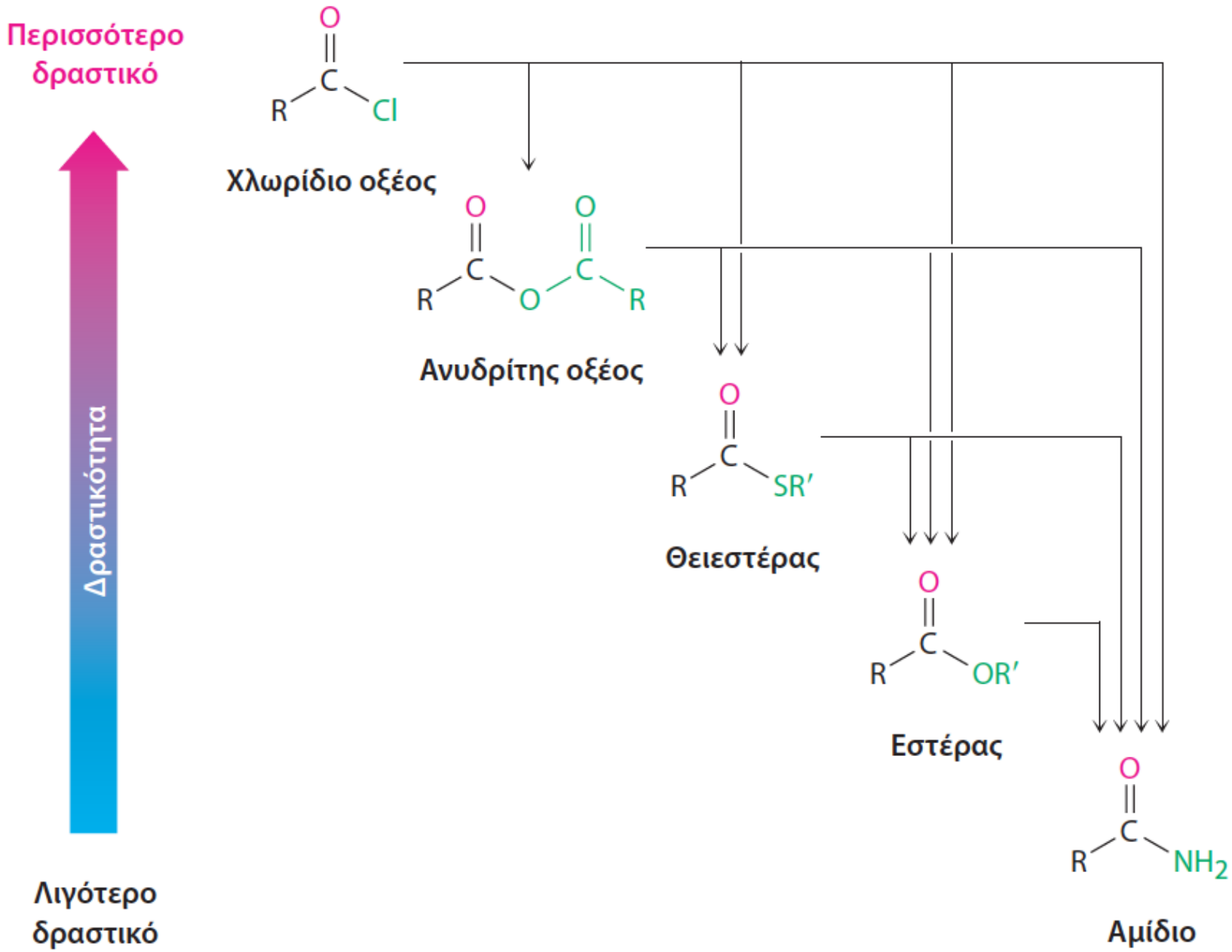
(α) Αλδεΰδες ή κετόνες: πυρηνόφιλη προσθήκη

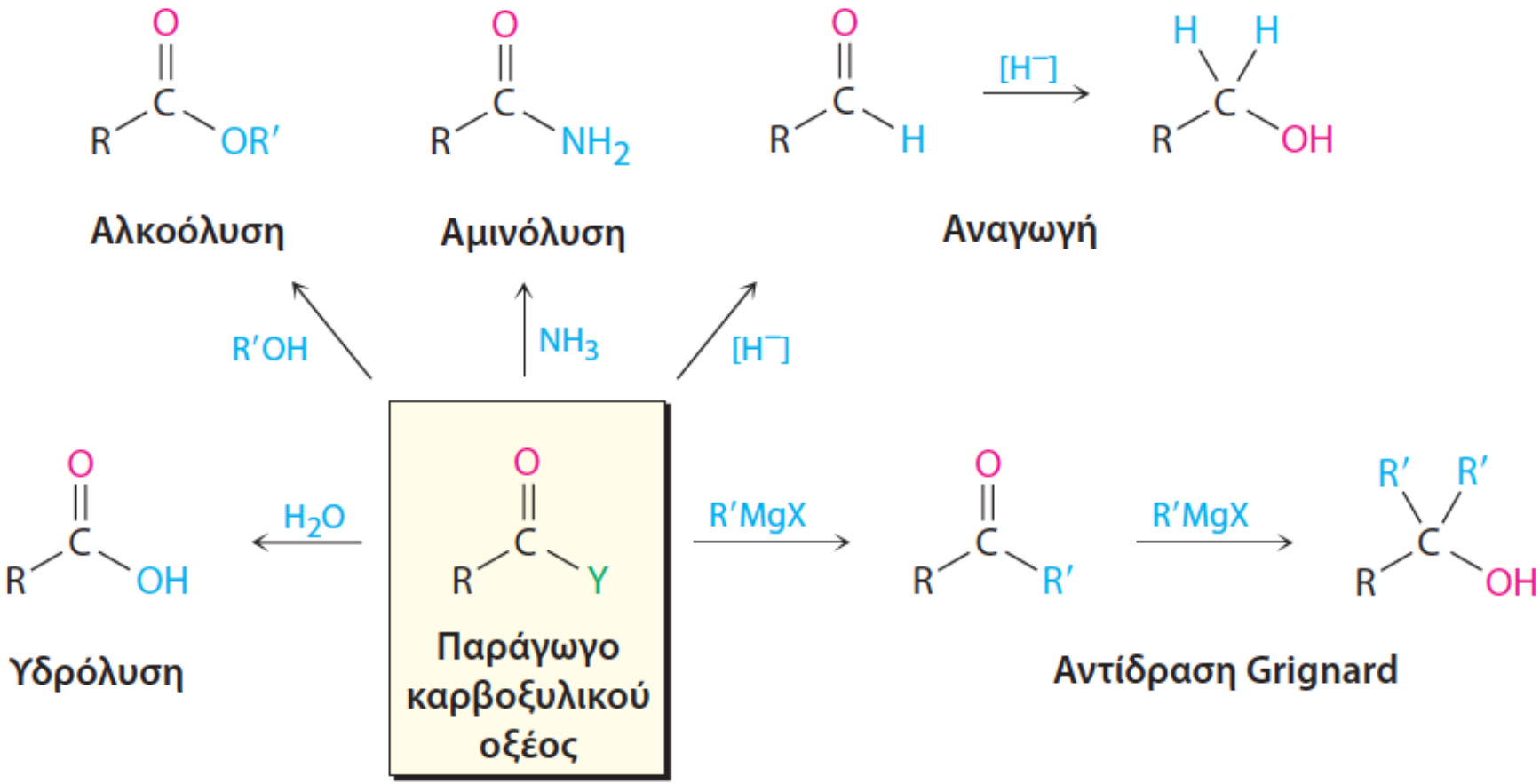


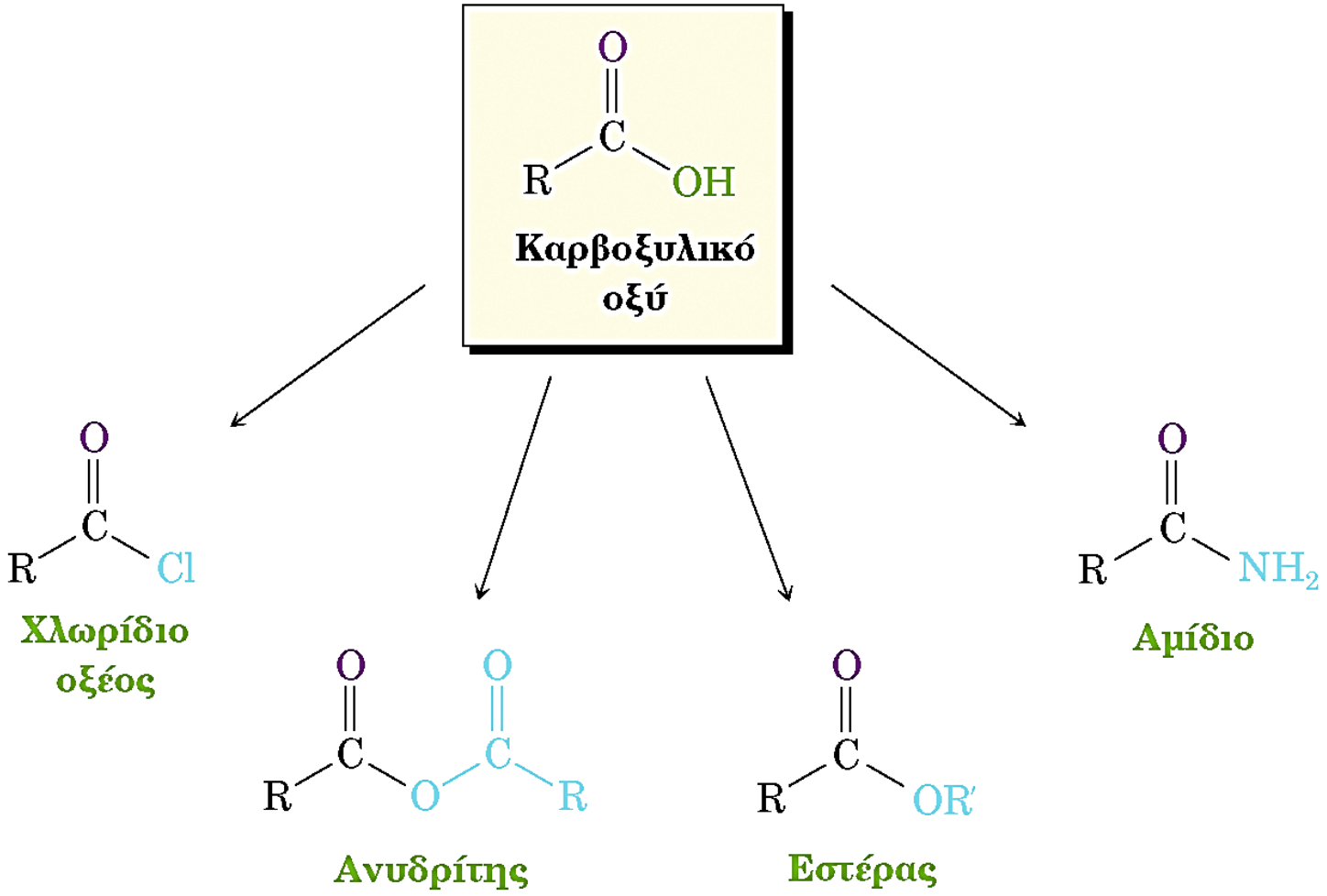
(β) Παράγωγα καρβοξυλικών οξέων: πυρηνόφιλη ακυλο υποκατάσταση

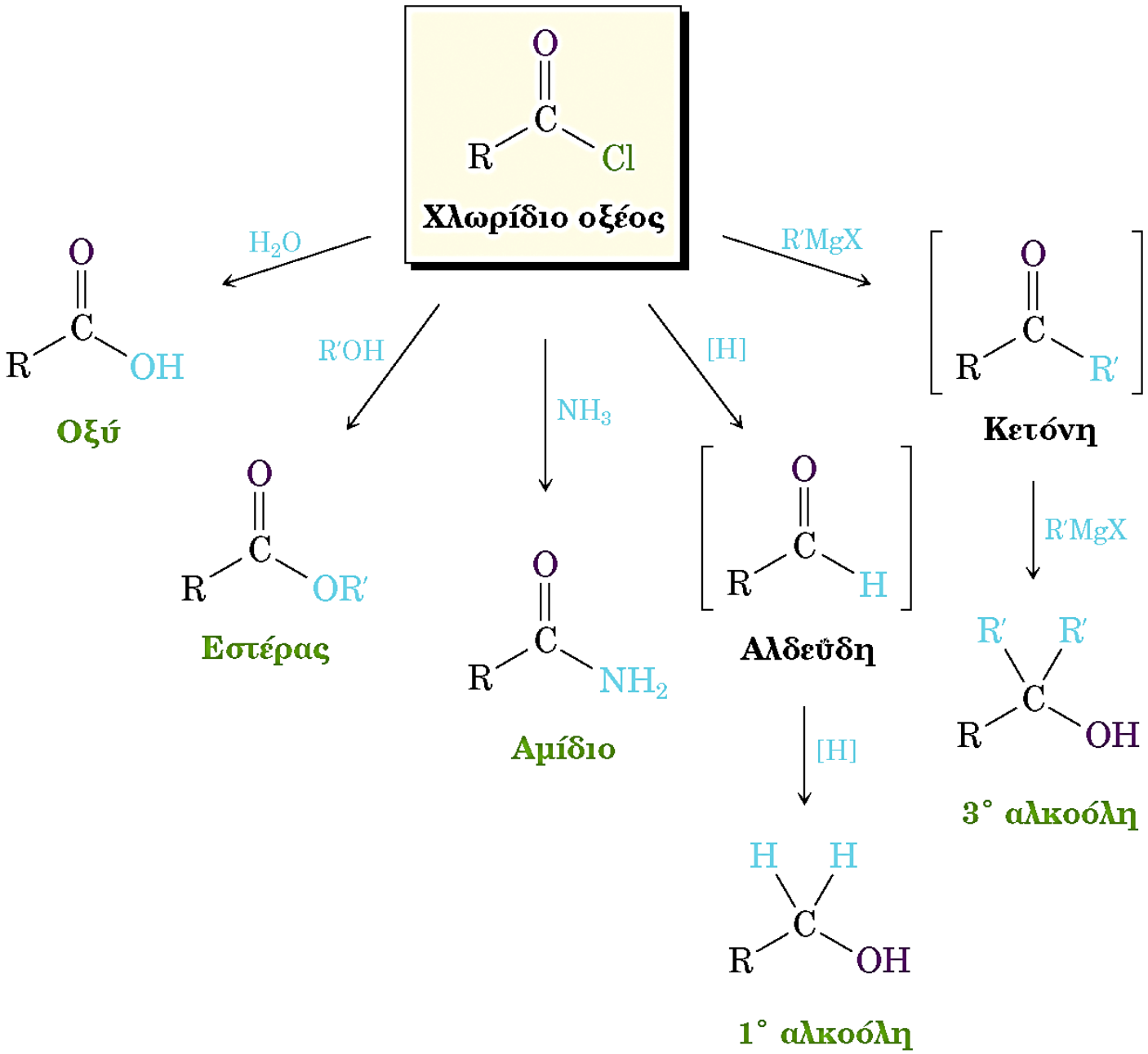


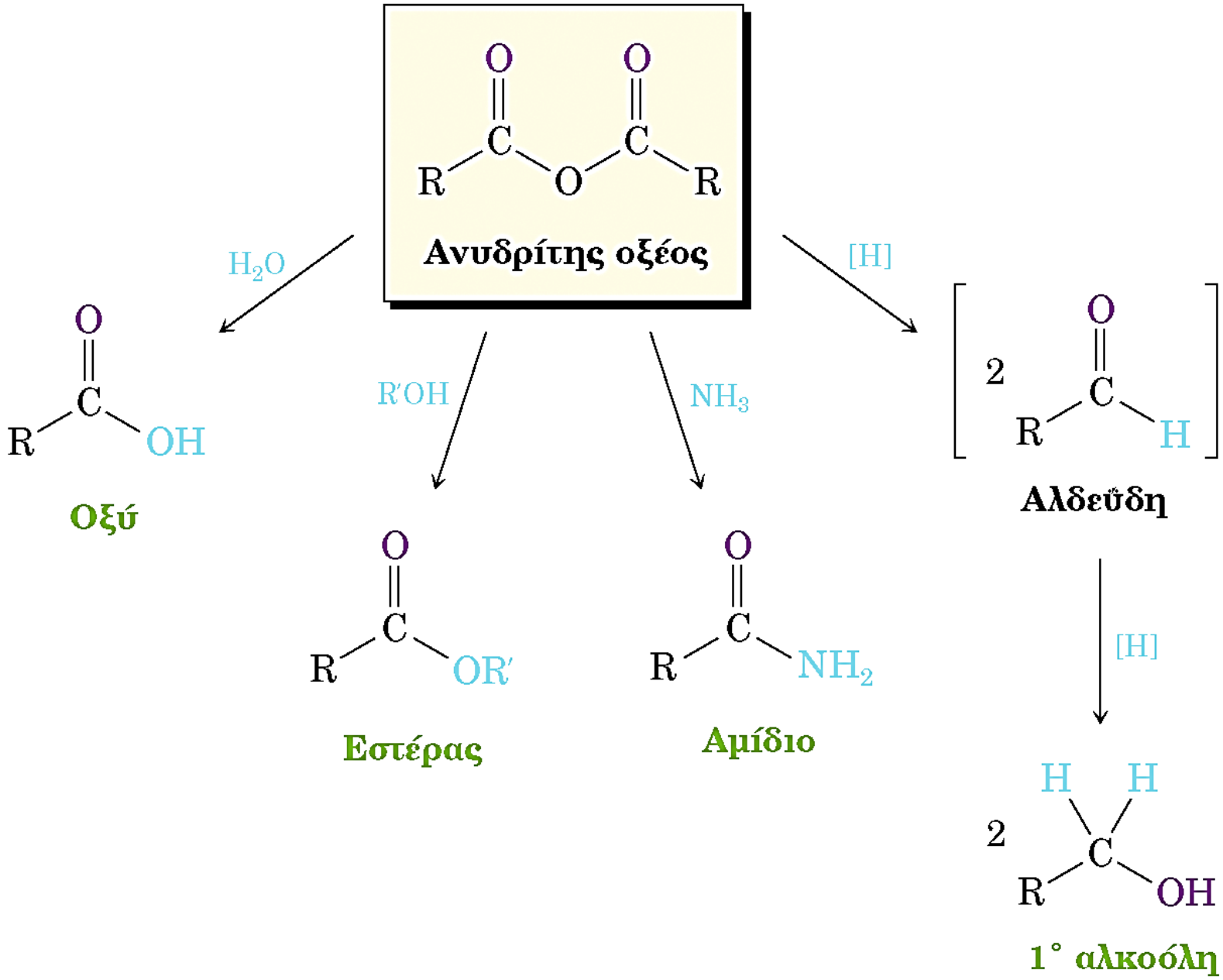
Δραστικότητα	Ένωση	Συντακτικός τύπος	Μοριακό μοντέλο	Σταθερότητα της καρβόνυλο ομάδας
Πιο δραστικό	Ακέτυλο χλωρίδιο	$CH_3\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}—Cl$		Λιγότερο σταθερό
	Οξικός ανυδρίτης	$CH_3\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}—O\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}CH_3$		
	Οξικό αιθύλιο	$CH_3\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}—OCH_2CH_3$		
Λιγότερο δραστικό	Ακεταμίδιο	$CH_3\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}—NH_2$		Πιο σταθερό

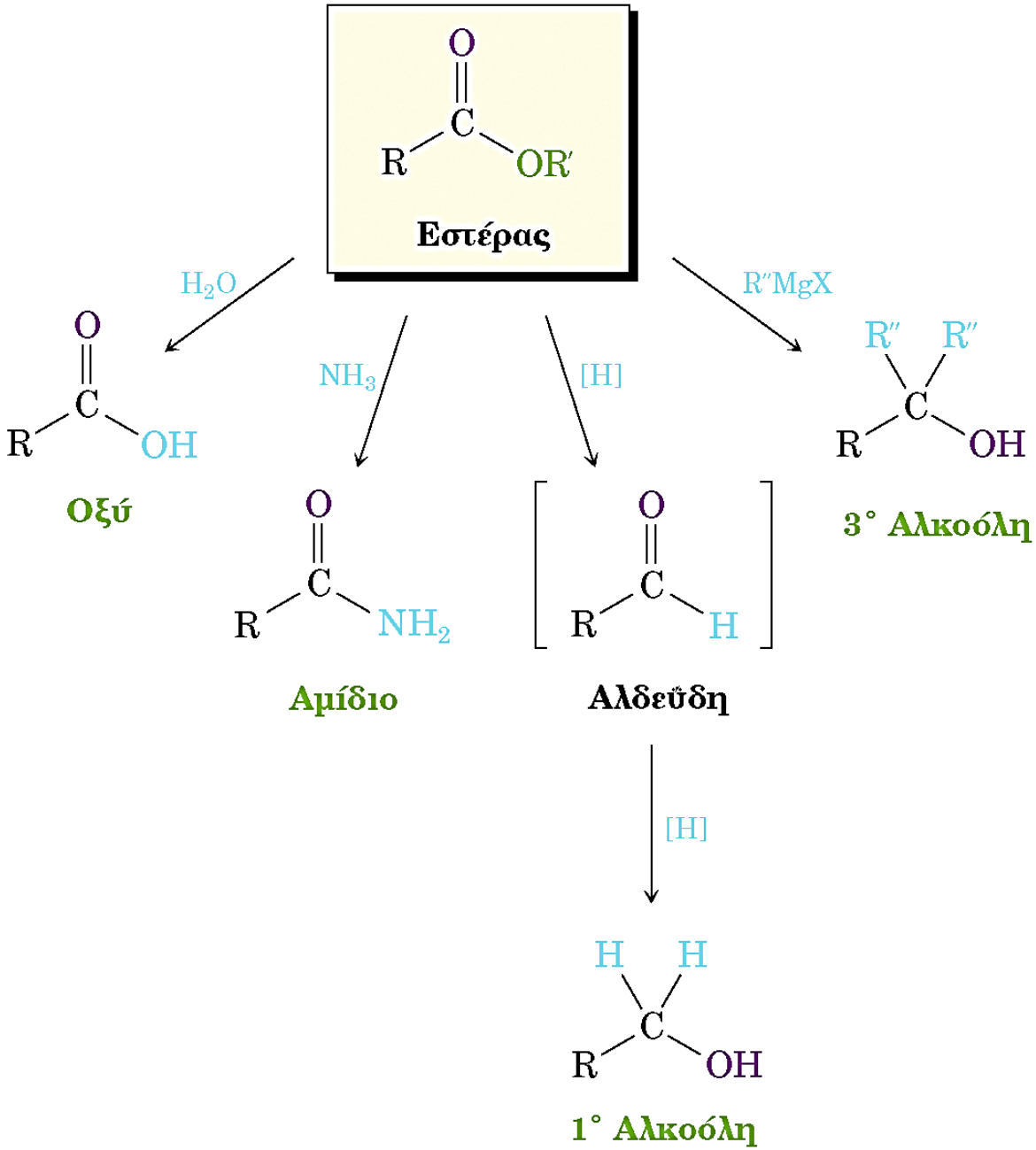

Περισσότερο δραστικό
Δραστικότητα
Λιγότερο δραστικό
Χλωρίδιο οξέος
Ανυδρίτης οξέος
Θειεστέρας
Εστέρας
Αμίδιο


Αλκοόλυση
Αμινόλυση
Αναγωγή
R′OH
NH3
[H⁻]
H2O
R′MgX
R′MgX
Υδρόλυση
Παράγωγο καρβοξυλικού οξέος
Αντίδραση Grignard

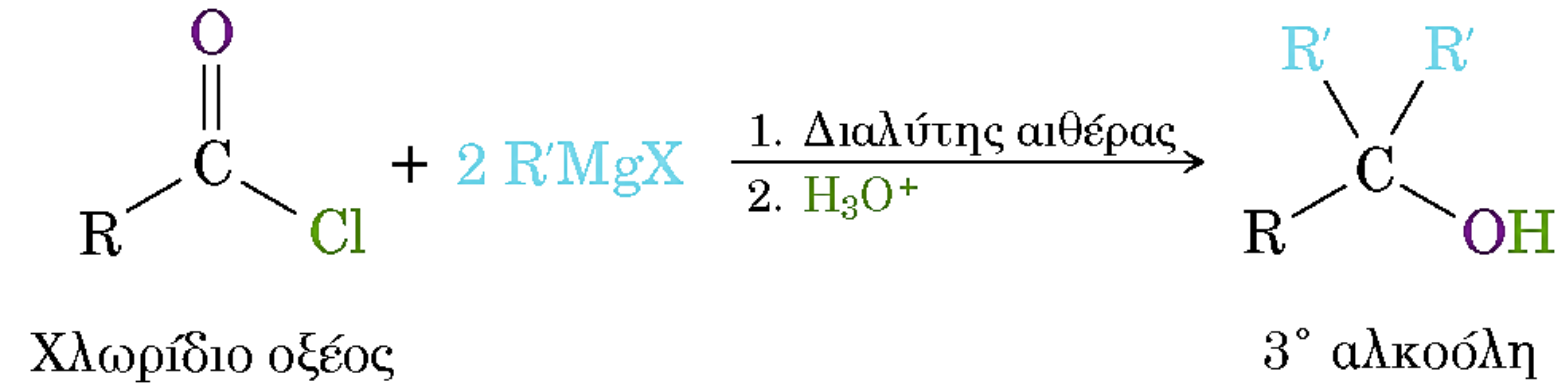

Καρβοξυλικό οξύ
Χλωρίδιο οξέος
Ανυδρίτης
Εστέρας
Αμίδιο

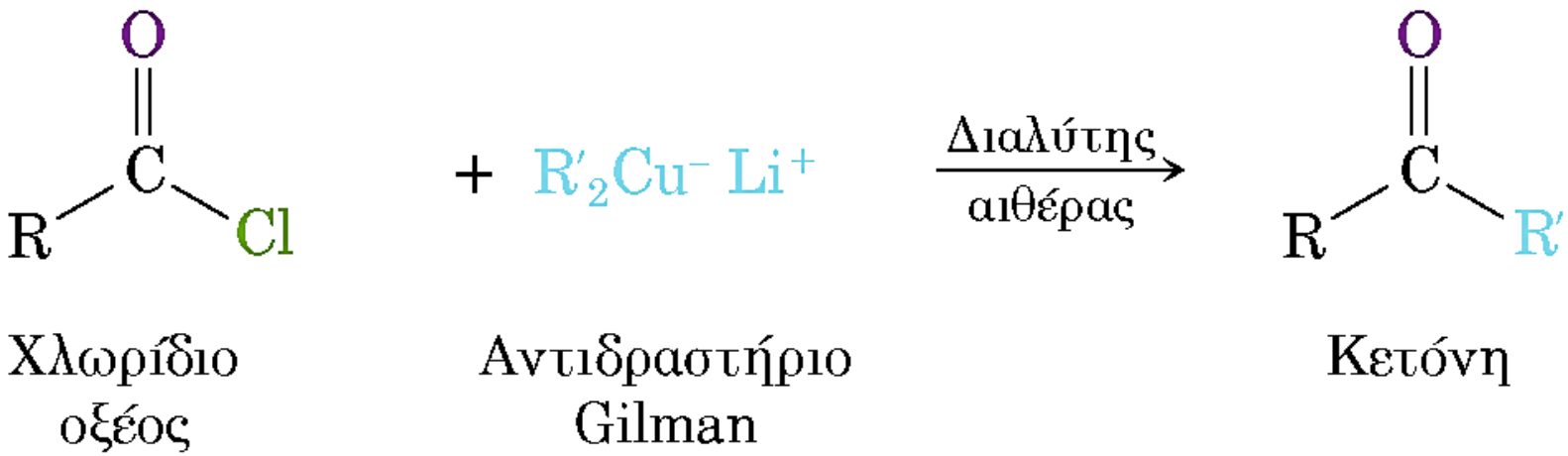

Χλωρίδιο οξέος
H2O
Οξύ
R′OH
Εστέρας
NH3
Αμίδιο
[H]
Αλδεΰδη
[H]
1° αλκοόλη
R′MgX
Κετόνη
R′MgX
3° αλκοόλη


Ανυδρίτης οξέος
H_2O
Οξύ
R'OH
Εστέρας
NH_3
Αμίδιο
[H]
Αλδεΰδη
[H]
1° αλκοόλη


Εστέρας
H2O
NH3
[H]
R″MgX
Οξύ
Αμίδιο
Αλδεΰδη
3° Αλκοόλη
[H]
1° Αλκοόλη

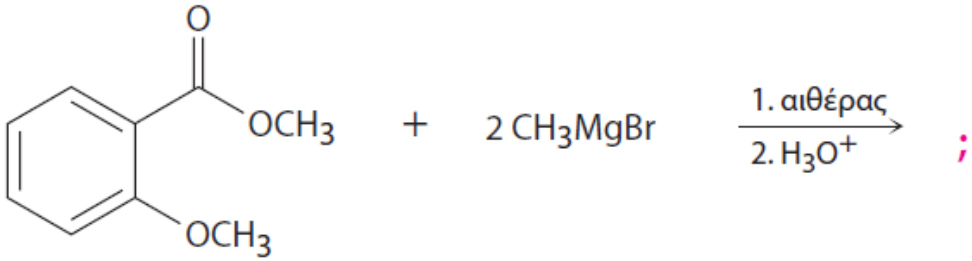
Θυμηθείτε!


O
C
R
Cl
+ 2 R′MgX
1. Διαλύτης αιθέρας
2. H3O+
R′
R′
C
R
OH
Χλωρίδιο οξέος
3° αλκοόλη

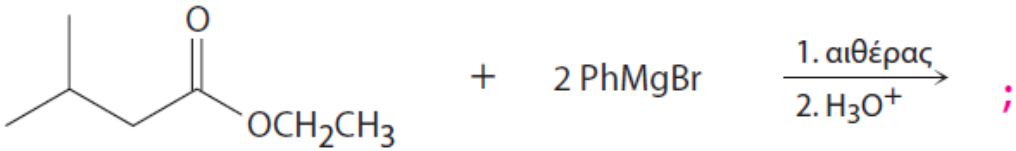

O
C
R
Cl
+ R′2Cu− Li+
Διαλύτης
αιθέρας
O
C
R
R′
Χλωρίδιο οξέος
Αντιδραστήριο Gilman
Κετόνη

21-34 Προβλέψτε τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις.

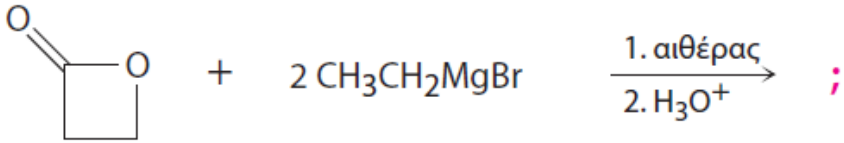
(α)



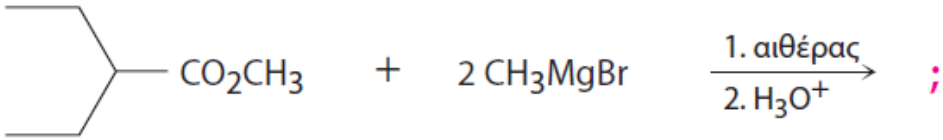
(β)



(γ)



(δ)



21-48* Προσδιορίστε το προϊόν, εφ' όσον σχηματίζεται κάποιο, στην αντίδραση ανάμεσα στο προπανοϋλο χλωρίδιο και στα παρακάτω αντιδραστήρια:

(α) $Li(Ph)_2Cu$ σε αιθέρα

(β) $LiAlH_4$, κατόπιν H_3O^+

(γ) CH_3MgBr , κατόπιν H_3O^+

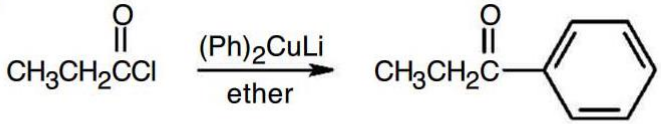
(δ) H_3O^+

(ε) Κυκλοεξανόλη

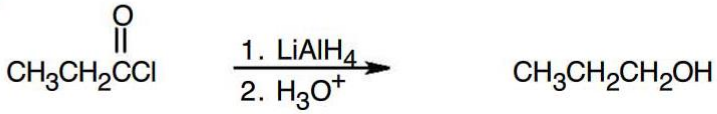
(στ) Ανιλίνη

(ζ) $CH_3CO_2^-Na^+$

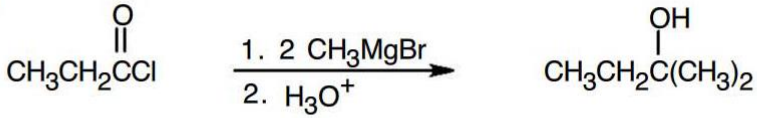
(a)


O
CH3CH2CCl
(Ph)2CuLi
ether
O
CH3CH2C

(b)


O
CH3CH2CCl
1. LiAlH4
2. H3O+
CH3CH2CH2OH

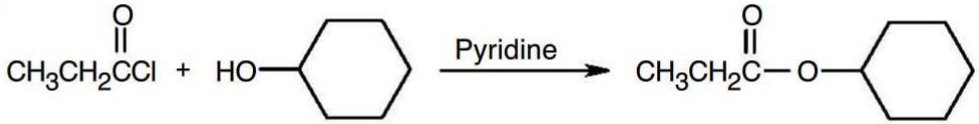
(c)


O
CH3CH2CCl
1. 2 CH3MgBr
2. H3O+
OH
CH3CH2C(CH3)2

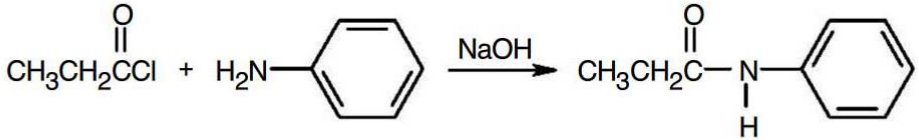
(d)

O
CH3CH2CCl
H3O+
O
CH3CH2COH
+
HCl

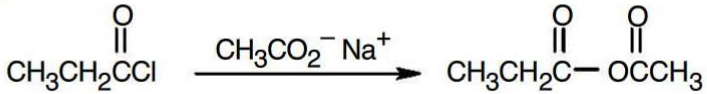
(e)

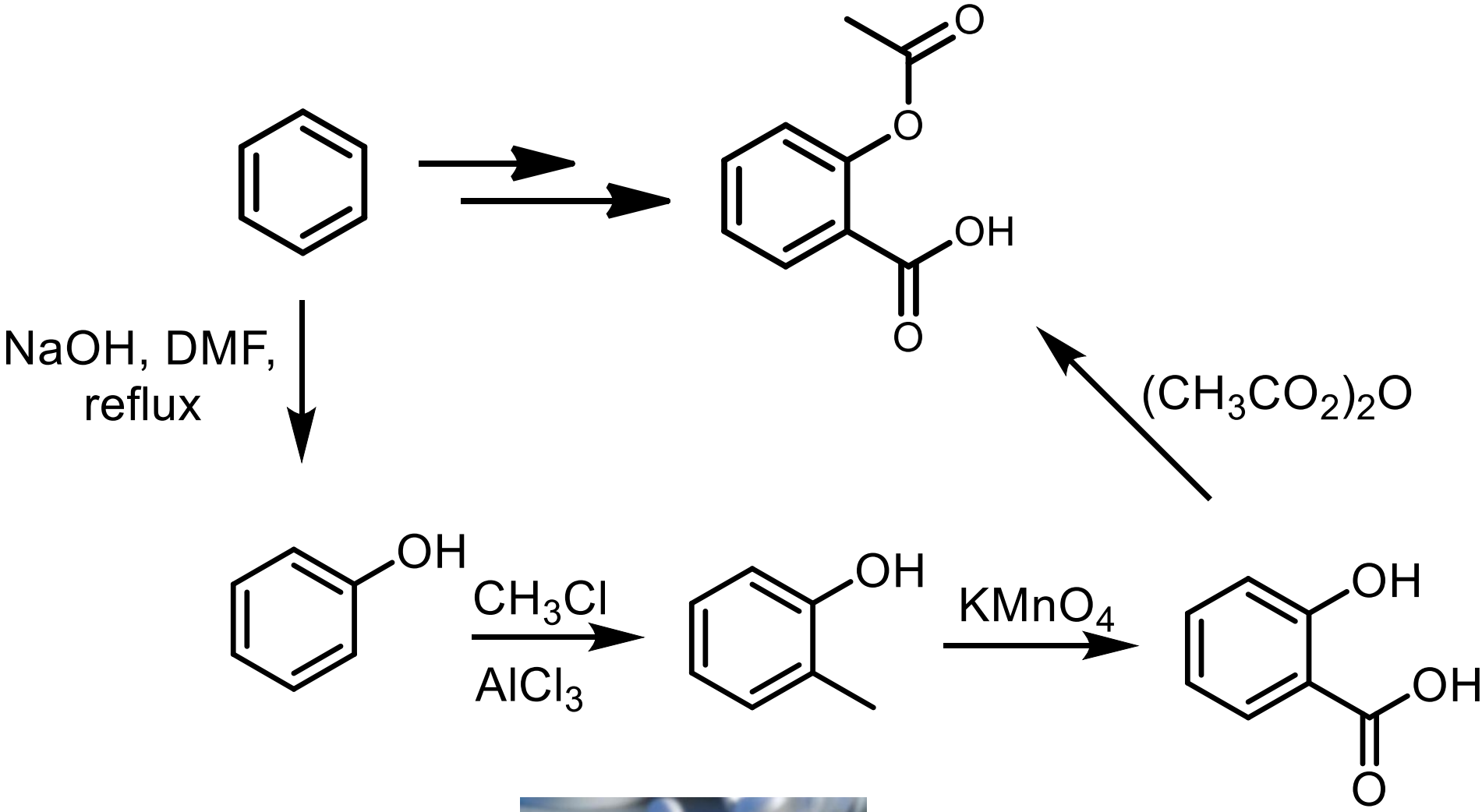

O
CH3CH2CCl
+
HO
Pyridine
O
CH3CH2C
O

(f)


O
CH3CH2CCl
+
H2N
NaOH
O
CH3CH2C
N
H

(g)


O
CH3CH2CCl
CH3CO2− Na+
O
CH3CH2C
O
OCCH3


NaOH, DMF,
reflux
OH
CH_3Cl
$AlCl_3$
OH
$KMnO_4$
OH
OH
O
O
O
OH
O
$(CH_3CO_2)_2O$

ASPIRIN

21-52* Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις από βουτανοϊκό οξύ;

(α) 1-Βουτανόλη (β) Βουτανάλη (γ) 1-Βρωμοβουτάνιο

(δ) Πεντανονιτρίλιο (ε) 1-Βουτένιο (στ) *N*-Μεθυλοπενταναμίδιο

(ζ) 2-Εξανόνη (η) Βουτυλοβενζόλιο (θ) Βουτανονιτρίλιο

(a)

$$CH_3CH_2CH_2CO_2H \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ BH_3} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

(b)

$$\underset{\text{from (a)}}{CH_3CH_2CH_2CH_2OH} \xrightarrow[CH_2Cl_2]{\text{Periodinane}} CH_3CH_2CH_2CHO$$

(c)

$$\underset{\text{from (a)}}{CH_3CH_2CH_2CH_2OH} \xrightarrow{PBr_3} CH_3CH_2CH_2CH_2Br$$

(d)

$$\underset{\text{from (c)}}{CH_3CH_2CH_2CH_2Br} \xrightarrow{NaCN} CH_3CH_2CH_2CH_2CN$$

(e)

$$\underset{\text{from (c)}}{CH_3CH_2CH_2CH_2Br} \xrightarrow{K^+\ {}^-OC(CH_3)_3} CH_3CH_2CH{=}CH_2$$

(f)

$$\underset{\text{from (d)}}{CH_3CH_2CH_2CH_2CN} \xrightarrow{H_3O^+} CH_3CH_2CH_2CH_2CO_2H$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CO_2H \xrightarrow{SOCl_2} CH_3CH_2CH_2CH_2COCl$$

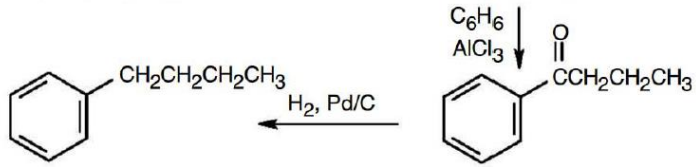
$$CH_3CH_2CH_2CH_2COCl \xrightarrow{2\ CH_3NH_2} CH_3CH_2CH_2CH_2CONHCH_3$$

(g)

$$\underset{\text{from (d)}}{CH_3CH_2CH_2CH_2CN} \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CH_3MgBr} CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$$

(h)

$$CH_3CH_2CH_2CO_2H \xrightarrow{SOCl_2} CH_3CH_2CH_2COCl$$

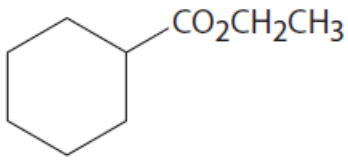


(i)

$$CH_3CH_2CH_2CO_2H \xrightarrow{SOCl_2} CH_3CH_2CH_2COCl \xrightarrow{2\ NH_3} CH_3CH_2CH_2CONH_2$$

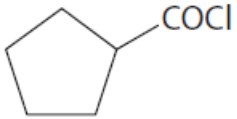
$$CH_3CH_2CH_2CONH_2 \xrightarrow{SOCl_2} SO_2 + 2\ HCl + CH_3CH_2CH_2CN$$

21-53* Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα στις παρακάτω αντιδράσεις:

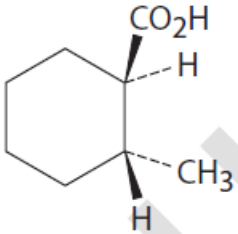
(α) 

$\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CH_3CH_2MgBr}$;

(β) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CO_2CH_3$ $\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ DIBAH}$;

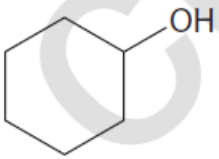
(γ) 

$\xrightarrow{CH_3NH_2}$;

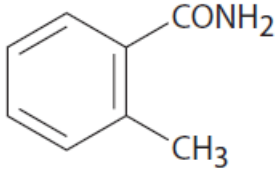
(δ) 

$\xrightarrow[H_2SO_4]{CH_3OH}$;

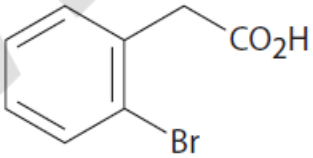
(ε) $H_2C{=}CH(CH_3)CHCH_2CO_2CH_3$ $\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4}$;

(στ) 

$\xrightarrow[\text{Πυριδίνη}]{CH_3CO_2COCH_3}$;

(ζ) 

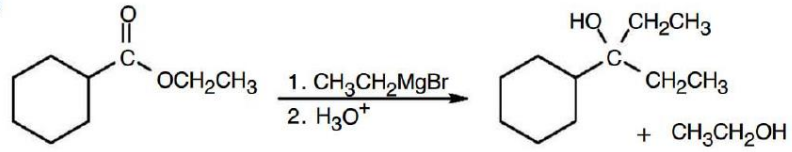
$\xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ LiAlH_4}$;

(η) 

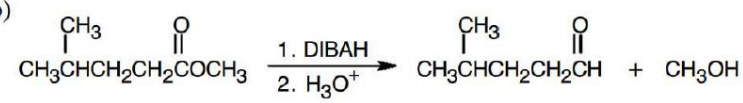
$\xrightarrow{SOCl_2}$;

www.cup.gr

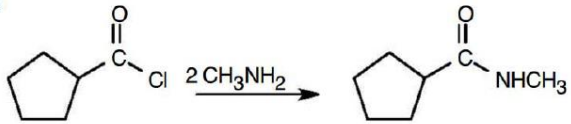
(a)


1. CH_3CH_2MgBr
2. H_3O^+
+ CH_3CH_2OH

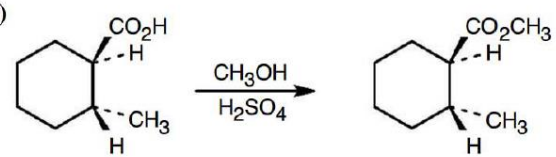
(b)


1. DIBAH
2. H_3O^+
+ CH_3OH

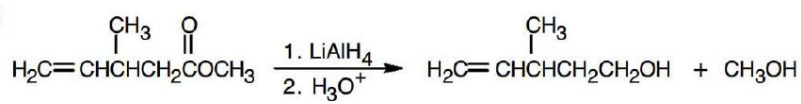
(c)


2 CH_3NH_2

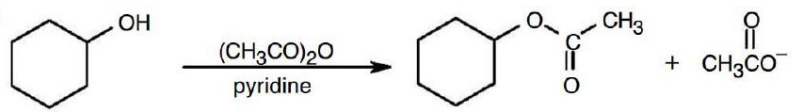
(d)


CH_3OH
H_2SO_4

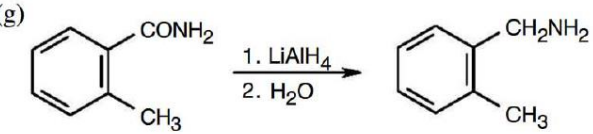
(e)


1. $LiAlH_4$
2. H_3O^+
+ CH_3OH

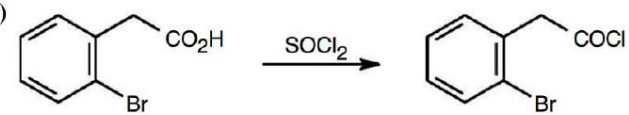
(f)


$(CH_3CO)_2O$
pyridine
+ CH_3CO^-

(g)

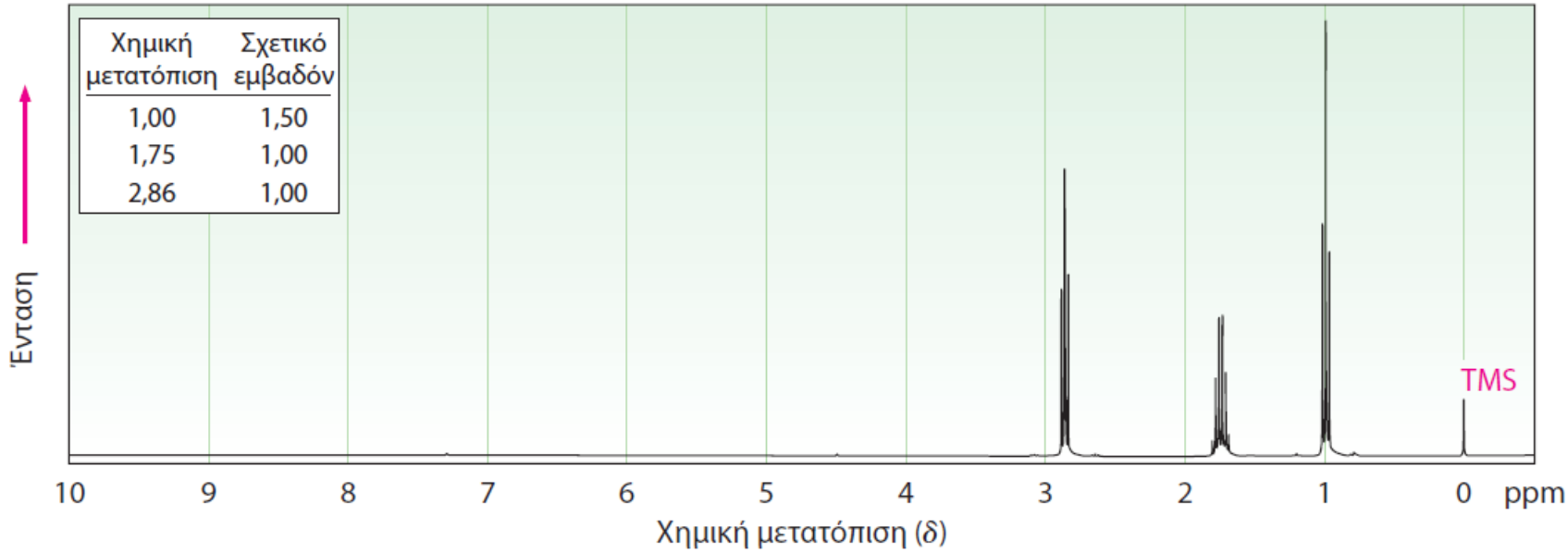

1. $LiAlH_4$
2. H_2O

(h)

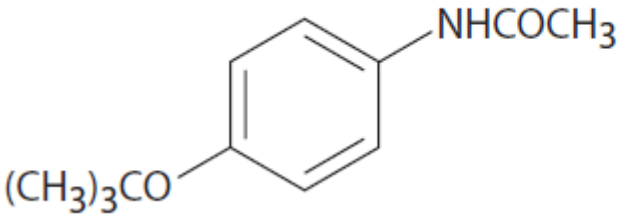

$SOCl_2$

21-66 Προτείνετε δομές για τις ενώσεις με τα παρακάτω φάσματα ^{1}H NMR:

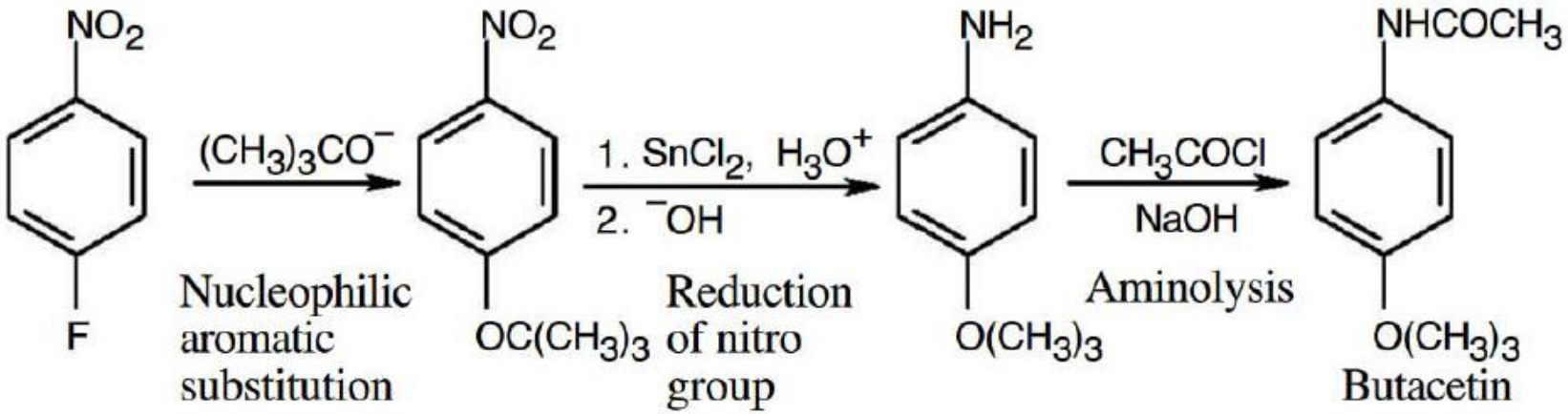
(α) C_4H_7ClO, IR: 1.810 cm^{-1}



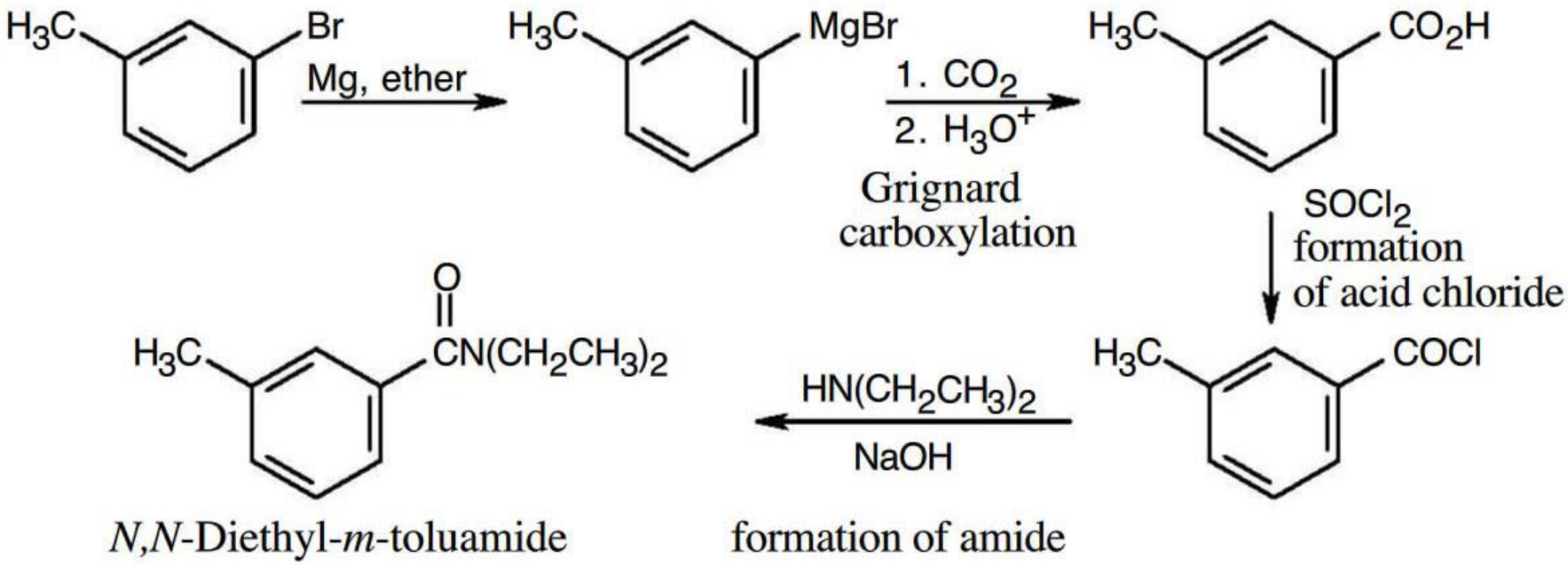
21-71* Η βουτακετίνη είναι ένα αναλγητικό φάρμακο, το οποίο συντίθεται στη φαρμακοβιομηχανία από το *p*-φθορονιτροβενζόλιο. Προτείνετε μια συνθετική πορεία.



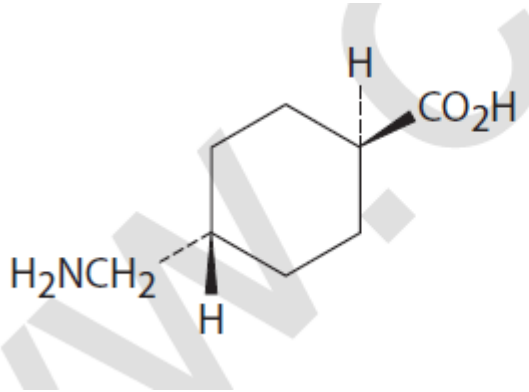
Βουτακετίνη



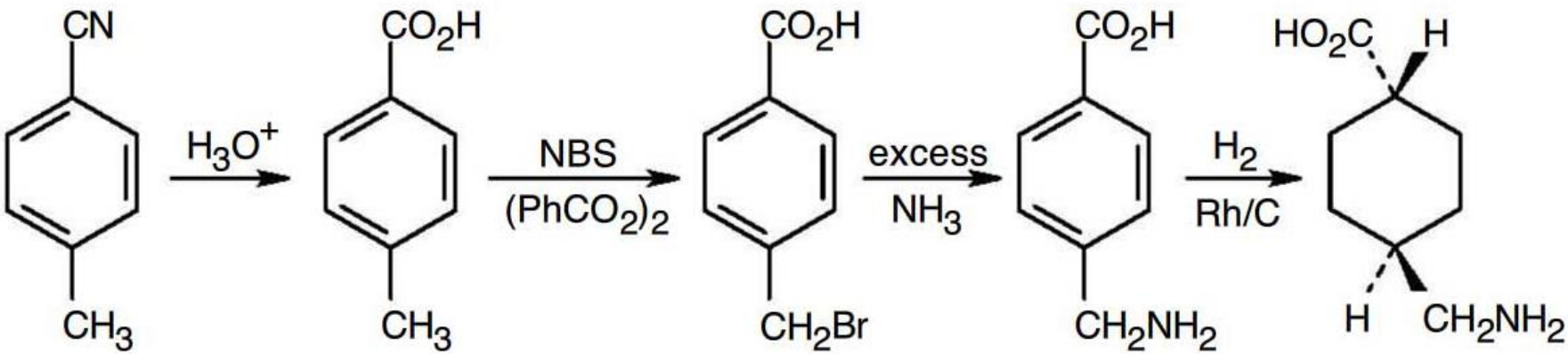
21-73* Το *N,N*-διαιθυλο-*m*-τολουολοαμίδιο αποτελεί το δραστικό συστατικό πολλών εντομοαπωθητικών σκευασμάτων. Προτείνετε σύνθεση, ξεκινώντας από το *m*-βρωμοτολουόλιο.



21-74* Το τρανεξαμικό οξύ, μια φαρμακευτική ουσία κατά της θρόμβωσης, παρασκευάζεται με πρώτη ύλη το *p*-μεθυλοβενζονιτρίλιο. Γράψτε τα στάδια που κατά τη γνώμη σας λαμβάνουν χώρα στη σύνθεσή του. (Αγνοήστε τον πιθανό σχηματισμό cis-trans ισομερών. Με θέρμανση στους 300° C, το cis μετατρέπεται στο σταθερότερο trans.)



Τρανεξαμικό οξύ



Tranexamic acid