

Εξετάσεις στο μαθημα Στεreoχημεία – Μηχανισμοί- Σύνθεση.  
1 ΦΕΒ 2002

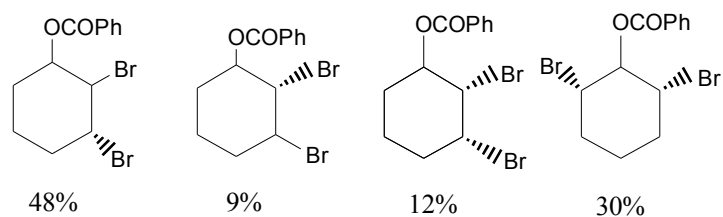
### ΘΕΜΑ 1

- α) Η 4-tert-βουτυλοκυκλοεξανόνη αντιδρά με ισοπροπυλαμίνη με θέρμανση υπό απομάκρυνση νερού προς την αντίστοιχη ιμίνη (βάση Schiff)  
β) Με επίδραση διίσοπροπυλαμιδίου του λιθίου η ιμίνη μετατρέπεται σε λιθιακό άλας της αντίστοιχης εναμίνης  
γ) Με μεθυλοιωδίδιο η λιθιοεναμίνη μεθυλιώνεται σε trans θέση ως προς τη tert βουτυλομάδα με απόδοση > 90%  
δ) Με επανάληψη των βημάτων β) και γ) στη μονομεθυλιωμένη ιμίνη λαμβάνεται η συμμετρική διμεθυλιωμένη ιμίνη με εισαγωγή του δεύτερου μεθυλίου σε cis θέση ως προς το πρώτο με απόδοση > 95%  
Συζητήστε που μπορεί να οφείλεται η υψηλή στερεοεκλεκτικότητα των παραπάνω αλκυλιώσεων. Δείξτε τους μηχανισμούς που λειτουργούν σε κάθε στάδιο. Χρησιμοποιήστε ευκρινείς στερεοχημικούς τύπους για την απεικόνιση των μορίων.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ Δεχόμαστε ότι η βουτυλομάδα δεν ασκεί αξιόλογη στερεοχημική παρεμπόδιση σε απομακρυσμένες θέσεις του εξαμελούς δακτυλίου και συνεπώς η συμμετοχή της στον έλεγχο της αντίδρασης μπορεί να είναι μόνο μέσω της διαμορφωτικής ακινητοποίησης που επιβάλλει στον κυκλοεξανικό δακτύλιο.

### ΘΕΜΑ 2

Η βρωμίωση των 3-βενζοϋλοξυκυκλοεξανίων οδηγεί σε ένα μίγμα προϊόντων με την ακόλουθη σύνθεση



Εξηγήστε τον σχηματισμό τους και συζητήστε τους παράγοντες που καθορίζουν τις αναλογίες τους.

### ΘΕΜΑ 3.

Διαλυτόλυση σε οξεϊκό οξύ του τολουολοσουλφονικού εστέρα της οπτικά ενεργής *ερυθρο*-3-φαινυλο-2-βουτανόλης δίνει οπτικά ενεργό *ερυθρο*- οξεϊκό εστέρα. Η ίδια αντίδραση στο οπτικά ενεργό *θρεο*- διαστερεομερές της παραπάνω ένωσης δίνει ρακεμικό *θρεο*- οξεϊκό εστέρα.  
Συζητήστε αν αυτά τα δεδομένα μπορούν να ερμηνευθούν με έναν απλό  $S_N$  μηχανισμό. ( $S_N1$  είτε  $S_N2$ ).

Καλή Επιτυχία