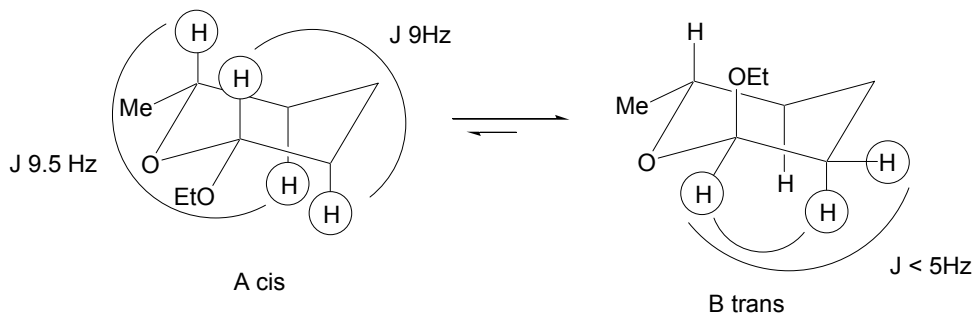


ΠΡΟΒΛΗΜΑ 2.1

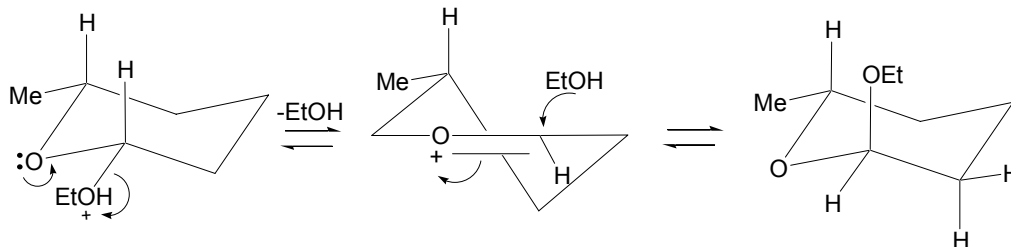
Απάντηση:

Τα σήματα που περιγράφονται για την ένωση A προφανώς πρέπει να αποδοθούν στα H του ανακλίντρου α προς το οξυγόνο του κύκλου.

Επειδή περιέχουν μεγάλες διασχίσεις πρέπει να είναι αξονικά (trans διαξονική σύζευξη με γειτονικό H) και επειδή είναι σε θέσεις 1,3 του ανακλίντρου πρέπει να είναι cis. Συνεπώς οι αντίστοιχοι υποκαταστάτες των θέσεων αυτών είναι επίσης cis (και οι δυο ισημερινοί στην επικρατέστερη διαμόρφωση ανακλίντρου)



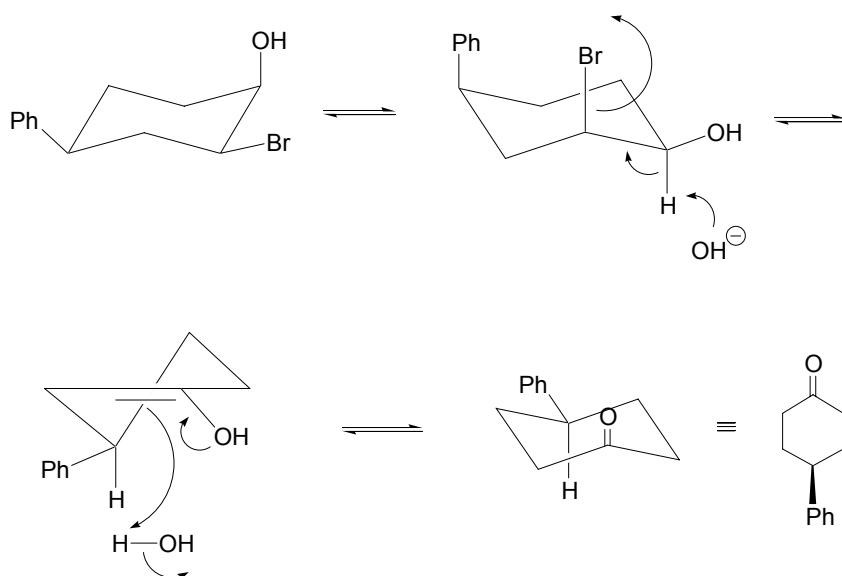
Το ισομερές B δεν δείχνει μεγάλες συζεύξεις στο πιο αποθωρακισμένο H, το οποίο είναι (ως ακεταλικό) και το πλέον ασταθές στερεοχημικά σε όξινο περιβάλλον.



Η αλλαγή της στερεοχημείας στην ακεταλική θέση οφείλεται στο ανωμερικό φαινόμενο που ευνοεί την αξονική τοποθέτηση της OEt ομάδας ώστε να μειώνεται η συνισταμένη διπολική ροπή του συστήματος της ακετάλης.

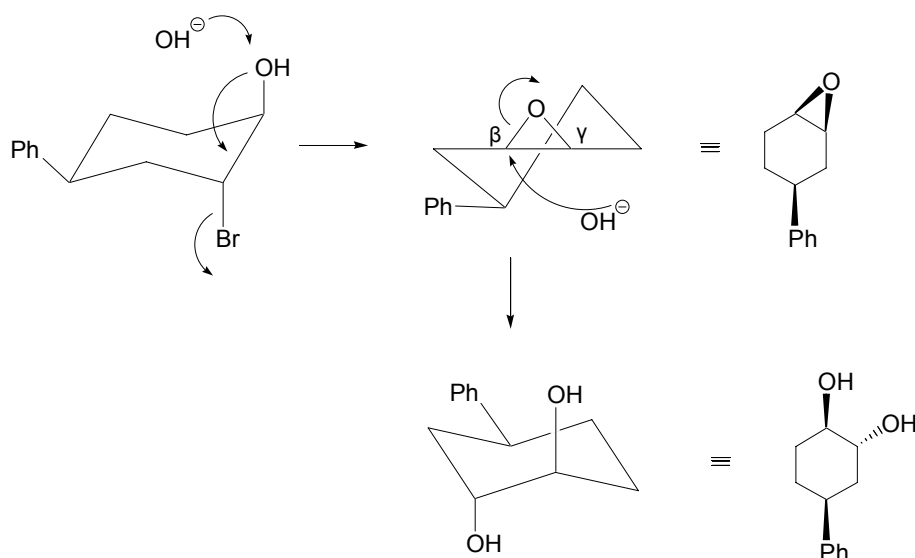
ΠΡΟΒΛΗΜΑ 2.2

α)



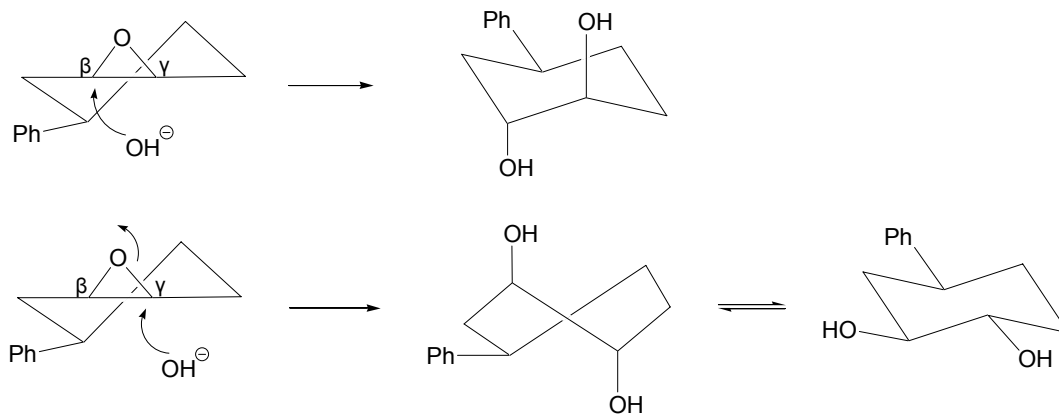
Αναδίπλωση του δακτυλίου τοποθετεί το Br αντιπαράλληλα με γειτονικό H και κάνει έτσι πραγματοποιήσιμη την trans διαξονική αφυδραλογόνωση. Η ενόλη που δημιουργείται έτσι ταυτομεριεύεται προς την αντίστοιχη κετονική μορφή.

β)



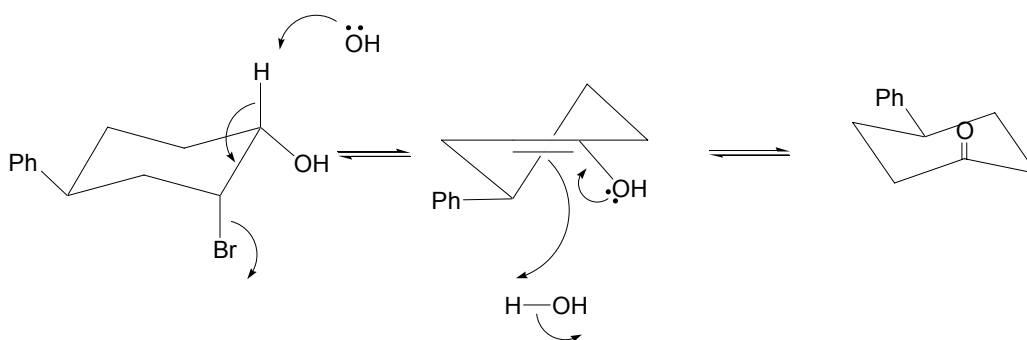
Η αντιπαράλληλη τοποθέτηση OH και Br κάνει δυνατή τη δημιουργία εποξειδίου το οποίο στο αλκαλικό περιβάλλον θα διανοιχθεί προς την trans διαξονική διόλη με προσβολή από OH^- από την πλευρά του φαινυλίου.

Η τοποεκλεκτικότητα της διάνοιξης επιβάλλεται από τη στερεοηλεκτρονική προϋπόθεση της αντιπαράλληλης η οποία οδηγεί σε ανάκλιτρο από τη θέση β ως προς το φαινύλιο, αλλά σε στρεβλό λουτήρα από τη θέση γ ως προς το φαινύλιο.



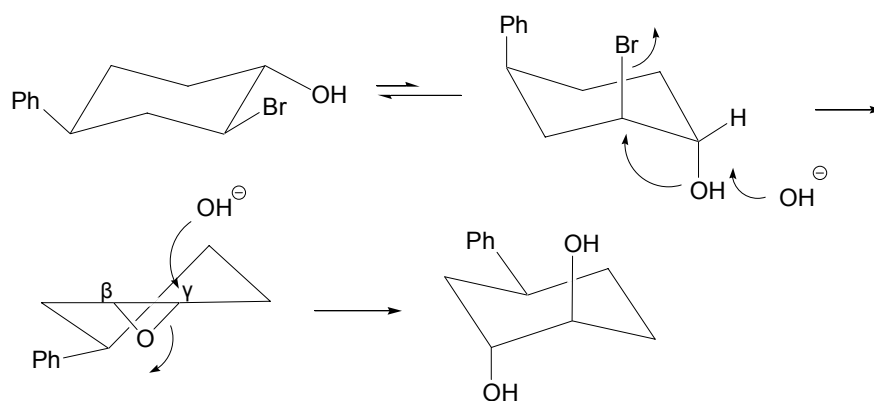
Παρά το ότι ο λουτήρας μπορεί να αναδιπλωθεί στη συνέχεια σε ανάκλιντρο με ισημερινούς όλους τους υποκαταστάτες, η προσβολή β ευνοείται κινητικά και δίνει το κύριο προϊόν.

γ)



Στην επικρατέστερη διαμόρφωση υπάρχει ήδη η αντιπαραλληλία Br / H που κάνει πραγματοποιήσιμη την β- απόσπαση υδραλογόνου προς ενόλη η οποία ταυτομεριώνεται προς κετόνη.

δ)



στην περίπτωση αυτή η διάνοιξη του εποξειδίου θα γίνει κατά προτίμηση από προσβολή στη θέση β, αντίθετα από τη περίπτωση της βρωμοϋδρίνης β) αλλά για τους ίδιους λόγους.