

## Οι ακόλουθες ερωτήσεις αφορούν ενδιάμεσα στάδια της ολικής σύνθεσης της προσταγλανδίνης F<sub>2</sub>, από το εργαστήριο του R.B. Woodward.

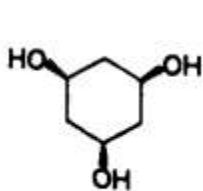
(DOI: 10.1021/ja00801a066)

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021%2Fja00801a066>

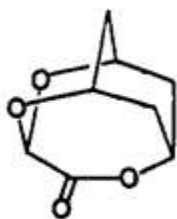
### Ερώτηση 1.

Η αλκοόλη **I** και ισοδύναμη ποσότητα γλυοξυλικού οξέος (OHCCOOH) βράζονται υπό αναρροή σε διαλύτη 1,2-διμεθόξυαιθάνιο παρουσία καταλυτικής ποσότητας ισχυρού οξέος επί 30 λεπτά. Από το μίγμα της αντίδρασης απομονώνεται σε πολύ καλή απόδοση (85%) η ουσία **II**.

Προσδιορίστε το είδος των αντιδράσεων που έχουν λάβει χώρα στις λειτουργικές ομάδες του μορίου **I** και προτείνετε τους μηχανισμούς που έχουν λειτουργήσει κατά τη γνώμη σας.



**I**



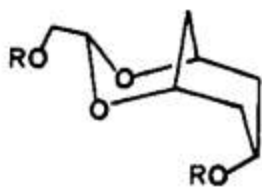
**II**

### Ερώτηση 2.

Η ένωση **II** της προηγούμενης ερώτησης με παρατεταμένο βρασμό σε διάλυμα απόλυτης αιθανόλης παρουσία περίσσειας βοροϋδριδίου του νατρίου μετατρέπεται σχεδόν ποσοτικά (>97%) στην ένωση **IIIa**.

Προσδιορίστε το είδος της αντίδρασης (γενική κατηγορία) και περιγράψτε τον μηχανισμό που θεωρείται ότι λειτουργεί σε αυτές τις μετατροπές.

Σχολιάστε επίσης το γεγονός ότι απαιτείται απόλυτη αλκοόλη έναντι της αζεοτροπικής (95,6%) που συνήθως χρησιμοποιείται ως διαλύτης.



III

- a:  $R=H$   
 b:  $R=CH_3SO_2$

### Ερώτηση 3.

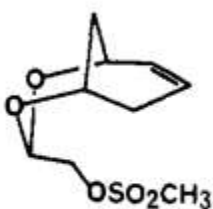
Η ένωση IIIa με δυο ισοδύναμα μεθανοσουλφόνυλο χλωριδίου σε διάλυμα πυριδίνης και υπό ψύξη μετατρέπεται σχεδόν ποσοτικά και πάλι, στην ένωση IIIb (δες το προηγούμενο σχήμα). Η ένωση IIIb με θέρμανση σε αλκοολικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου μετατρέπεται με εξαιρετική απόδοση (89%) στην ολεφίνη IV του ακόλουθου σχήματος.

α) Προσδιορίστε τι είδους αντίδραση επιτελείται και προτείνετε ένα μηχανιστικό σχήμα που να εξηγεί την μετατροπή αυτή.

β) Προτείνετε μια εξήγηση για την μεγάλη διαφορά δραστηρότητας που παρατηρείται μεταξύ των δύο σουλφονικών εστερομάδων (η μεν μία αντιδρά πλήρως ενώ η άλλη παραμένει ανέπαφη στις συνθήκες της αντίδρασης).

γ) Σχεδιάστε τυχόν άλλα στερεοϊσομερή της εικονιζόμενης δομής IV αν νομίζετε ότι σχηματίζονται κατά την αντίδραση (δεν εννοούνται εδώ παραπροϊόντα της αντίδρασης).

δ) Σχεδιάστε τυχόν άλλα διαμορφομερή της εικονιζόμενης ολεφίνης IV.



IV



V

- a:  $R=H$   
 b:  $R=CH_3SO_2$

### Ερώτηση 4.

Σε συνθήκες διαλυτόλυσης (βρασμός σε διαλύτη νερό/ διμεθοξυαιθάνιο) η ένωση IV μετατρέπεται στην τρικυκλική καρβινόλη Va.

α) Εξηγήστε με ένα μηχανισμό πως πραγματοποιείται αυτός ο μετασχηματισμός.

β) Σχεδιάστε τυχόν άλλα στερεοϊσομερή της καρβινόλης Va.

### Ερώτηση 5.

Η ένωση Vb (η οποία παρασκευάστηκε από την Va) με βρασμό επί 2 ώρες σε διάλυμα καυστικού καλίου σε ισοπροπανόλη μετατρέπεται στην κρυσταλλική ένωση VI σε εξαιρετική απόδοση 93%.

α) Προτείνετε μια μέθοδο (αντιδραστήρια, συνθήκες κλπ) με την οποία θα προσπαθούσατε εσείς να κάνετε την μετατροπή της Va σε Vb.

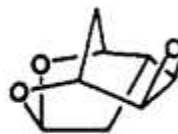
β) Προτείνετε ένα μηχανισμό για την αντίδραση μετατροπής της Vb στην VI.



VI



VII



VIII

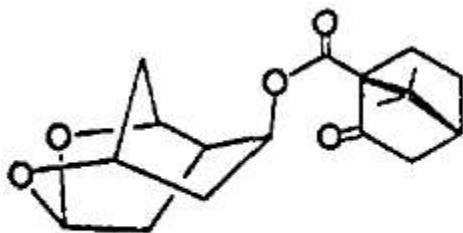
### Ερώτηση 6.

Η ένωση VI με  $H_2O_2$  στις κατάλληλες συνθήκες μετατρέπεται σε μίγμα δυο διαστερομερών εποξειδίων VII και VIII τα οποία και παραλαμβάνονται χωριστά με κλασματική κρυστάλλωση. Μόνο το ένα εκ των δύο ανάγεται με  $LiAlH_4$  προς την καρβινόλη Va και κατά συνέπεια αυτό έχει την δομή VIII.

Γράψτε τον μηχανισμό της διάνοιξης του οξιρανικού δακτυλίου και εξηγήστε σχετικά.

### Ερώτηση 7.

Η ρακεμική καρβινόλη Va εστεροποιείται με χλωρίδιο του δεξιόστροφου κετοπινικού οξέος και από το μίγμα των εστέρων παραλαμβάνεται με κλασματική κρυστάλλωση ο λιγότερο διαλυτός εκ των δύο με δομή XV όπως αποδείχτηκε στη συνέχεια (ερώτηση 8).



XV

α) Σχεδιάστε το άλλο διαστερεοϊσομερές του εστέρα με δομή XV.

β) Σχεδιάστε το εναντιομερές της δομής XV.

γ) Βάσει των πληροφοριών που περιέχονται στην εκφώνηση της ερώτησης, αποφανθείτε αν πρόκειται για κινητική διάσπαση του ρακεμικού είτε για διάσπαση με απλό διαχωρισμό των προϊόντων βάσει διαλυτότητας είτε ενδεχομένως και για τα δύο ταυτόχρονα.

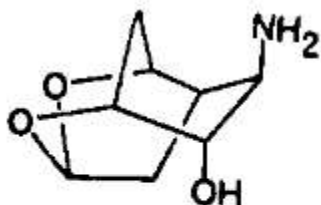
### Ερώτηση 8.

Από τον εστέρα XV μετά από βρασμό σε διάλυμα καυστικού /αιθανόλης κάτω από άζωτο απομονώνεται αριστερόστροφη καρβινόλη Va η οποία με  $\text{CrO}_3$  μετατρέπεται στην αντίστοιχη αριστερόστροφη κετόνη για την οποία προσδιορίστηκε ότι έχει (S) στερεοχημεία στο α-χειρικό κέντρο.

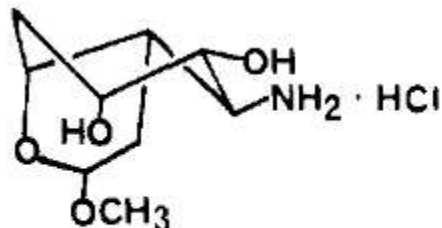
Περιγράψτε πως από την παραπάνω διαπίστωση μπορεί να προκύψει η στερεοχημεία και των πέντε χειρικών κέντρων που διαθέτει το μόριο της καρβινόλης Va. Ακολουθώντας σχεδιάστε το στερεοχημικό τύπο του αριστερόστροφου εναντιομερούς της καρβινόλης Va.

### Ερώτηση 9.

Με αμμωνιόλυση σε πυκνή αμμωνία το εποξείδιο VII μετατρέπεται στερεοεκλεκτικά στην αμινοαλκοόλη IX η οποία με παραμονή σε όξινο διάλυμα μεθανόλης και σε θερμοκρασία δωματίου μετασχηματίζεται ποσοτικά στην αμινοδιόλη X.



IX



X

Προτείνετε ένα μηχανισμό για τη μετατροπή αυτή. (Οι ενώσεις είναι κετάλες η ακριβέστερα δικυκλικοί φουρανοζίτες).

