

Organische Chemie en Spectroscopie: onderdeel Organische Chemie (studiejaar 2012-2013). Toets 2, X + Y stroom: 7 november 2012. Tijdstip: 10.00-13.00 uur.

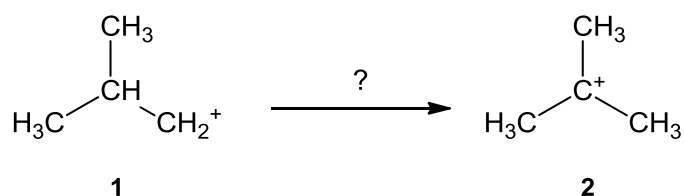
Plaats: WENT - BLAUW

Toets 2 (1.5 ECTS) van het onderdeel Organische Chemie 2012-2013 (McMurry 8^{ste} editie; **Hfdst. 5 t/m 11 en 14 (§ 4.1 t/m 14.3)**). Zet je naam, studentnummer en het tentamenonderdeel op elk vel dat je inlevert. Voor elke opgave staat tussen haakjes het maximum aantal punten dat daarvoor kan worden behaald. In totaal kun je **670** punten verdienen.

LEES DE VRAGEN AANDACHTIG ALVORENS TE ANTWOORDEN:

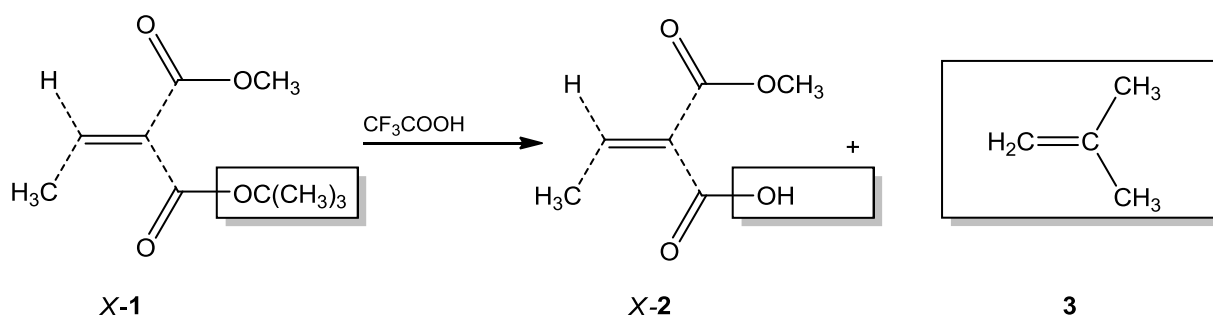
VEEL SUCCES!

1. Het reactieve intermediair **isobutyl cation (1)** legt spontaan om naar een **tert-butyl cation (2)**.



- a (30): *Beschrijf* in detail waarom deze omlegging plaats zal vinden. *Maak* hierbij gebruik van zowel de regel van Markovnikov alsmede het Hammond postulaat.
- b (20): *Teken/Schets* een reactie-coördinaat – energie diagram voor genoemde omlegging.
- c (20): *Teken/Schets* de structuur van de betrokken *overgangstoestand*. Vertoont deze overgangstoestand een gelijkenis met **1** of **2**?

2. *Behandeling* van **tert-butyl esters** ($R-(CO)-O-C(CH_3)_3$), zoals **X-1**, met **trifluorazijnzuur** (CF_3COOH) geeft een volledige omzetting van **X-1** naar het **carbonzuur** derivaat **X-2** en **2-methylpropeen** (**3**).



- a** (20): Geef aan of de alkeen bindingen in **X-1** en **X-2** een E- dan wel een Z-geometrie bezitten.

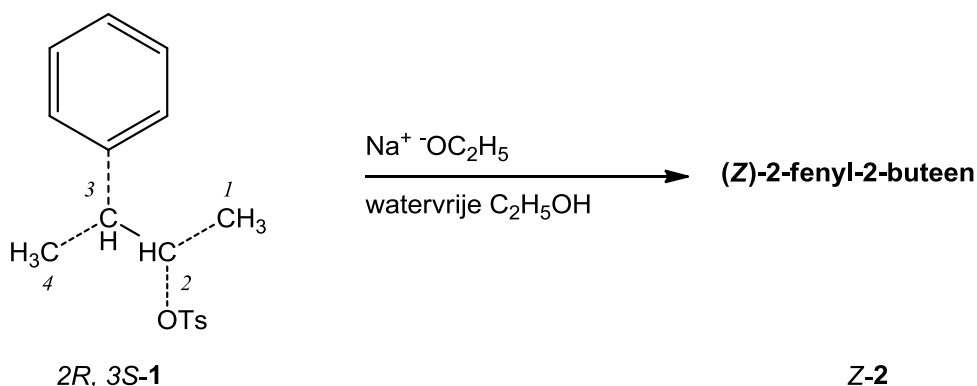
Geef duidelijk aan hoe je een E- of Z-geometrie hebt toegekend op basis van de Cahn-Ingold-Prelog regels.

- b** (20): *Beschrijf* in detail het reactie-mechanisme voor de omzetting van **X-1** in **X-2** en **3**.

Vermeld alle relevante reactie-vergelijkingen en geef, waar nodig, (structuur)formules van reactieve intermediären, overgangstoestanden, etc. en gebruik, waar nodig, kromme pijlen om aan te geven hoe *elektronen-paren* zich verplaatsen.

- c** (20): Geef een verklaring waarom alleen de **tert-butyl ester** functionaliteit van **X-1** wordt omgezet in een **carbonzuur** en niet de **methyl ester** functionaliteit?

3. Het **tosylaat** van het stereo-isomeer **(2R, 3S)-3-fenyl-2-butanol** (**2R, 3S-1**) ondergaat een E_2 eliminatie bij behandeling met $\text{Na}^+ \text{ } ^-\text{OC}_2\text{H}_5$ in *watervrije* $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en geeft als enige product **(Z)-2-fenyl-2-buteen** (**Z-2**).



- a (20): Teken/Schets de structuur van de reactant **(2R, 3S)-3-fenyl-2-butanol** (**2R, 3S-1**).

Geef duidelijk aan hoe je een R- of S-configuratie van *chirale centra* in **2R, 3S-1** hebt toegekend op basis van de Cahn-Ingold-Prelog regels.

- b (10): Teken/Schets de structuur van het enige product **(Z)-2-fenyl-2-buteen** (**Z-2**).

Geef duidelijk aan hoe je de Z-geometrie van **Z-2** hebt toegekend op basis van de Cahn-Ingold-Prelog regels.

- c (30): Geef de reactie-snelheids vergelijking voor bovenstaande E_2 eliminatie (zie reactie-schema).

Licht je antwoord duidelijk toe.

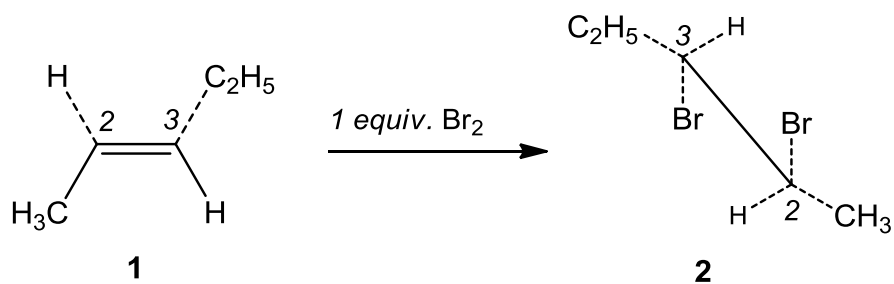
- d (30): Beschrijf in detail het reactie-mechanisme voor de vorming van **(Z)-2-fenyl-2-buteen** (**Z-2**) als enige product bij E_2 eliminatie vanuit **(2R, 3S)-3-fenyl-2-butanol** (**2R, 3S-1**).

Vermeld alle relevante reactie-vergelijkingen en geef, wanneer nodig, (structuur)formules van reactieve intermediaren, overgangstoestanden, etc. en gebruik, waar nodig, kromme pijlen om aan te geven hoe *elektronen-paren* zich verplaatsen.

- e (30): Welk/Welke stereo-isomeer/stereo-isomeren van **3-fenyl-2-butanol (1)** moet/moeten als uitgangsstof gebruikt worden om bij bovengenoemde E_2 eliminatie als enige product (E)-2-fenyl-2-buteen (E-2) te vormen?

Licht je antwoord duidelijk toe.

4. Bij behandeling van **trans-2-penteen (1)** met 1 equiv. Br_2 wordt **2,3-dibroompentaan (2)** gevormd.



- a (10): Volgens welk reactie-mechanisme verloopt de omzetting van **trans-2-penteen (1)** met 1 equiv. Br_2 naar **2,3-dibroompentaan (2)**?
- b (30): Beschrijf in detail op basis van het reactie-mechanisme (zie a) hoe **trans-2-penteen (1)** met 1 equiv. Br_2 wordt omgezet in het product **2,3-dibroompentaan (2)**.

Geef alle relevante reactie-vergelijkingen. Vermeld reactanten, reactieve intermediären, overgangstoestanden, producten, etc. en gebruik, waar nodig, kromme pijlen om aan te geven hoe *elektronen-paren* zich verplaatsen.

- c (20): Hoeveel stereo-isomeren van **2,3-dibroompentaan (2)** zullen in het productmengsel voorkomen?

Licht je antwoord duidelijk toe.

- d (40):** *Bepaal van alle chirale centra die voorkomen in de gevormde stereo-isomeren van **2,3-dibroompentaan (2)** de *R*- dan wel *S*-configuratie.*

*Geef duidelijk aan hoe je tot de toekenning van een *R*- of *S*-configuratie komt op basis van de Cahn-Ingold-Prelog regels.*

- e (20):** *Zal het productmengsel van **2,3-dibroompentaan (2)** optische activiteit vertonen?*

Licht je antwoord duidelijk toe.

- 5.** *Bij de reactie van 1 equiv. **HCl** met **butadieen (C₄H₆)** worden een *tweetal producten* gevormd. Het blijkt dat de samenstelling van het productmengsel afhankelijk is van de reactie-temperatuur.*

- a (40):** *Beschrijf in detail op basis van het reactie-mechanisme welke *twee producten* gevormd zullen worden.*

*Geef alle relevante reactie-vergelijkingen. Vermeld reactanten, reactieve intermediairen, overgangstoestanden, producten, etc. en gebruik, waar nodig, kromme pijlen om aan te geven hoe *elektronen-paren* zich verplaatsen.*

- b (20):** *Beschrijf in detail welke van de *twee producten* het meest stabiel (laagste energie-inhoud) zal zijn?*

- c (40):** *Welk van de *twee producten* is het hoofdproduct bij een relatief lage reactie-temperatuur? Welk van de *twee producten* is het hoofdproduct bij een relatief hoge reactie-temperatuur? Geef een verklaring.*

Licht je antwoord duidelijk toe.

d (40): *Beschrijf* in detail waarom de samenstelling van het productmengsel afhankelijk zal zijn van de reactie-temperatuur? *Illustreer* je antwoord met een reactie-coördinaat – energie diagram voor genoemde omzetting.

6. Geef de structuurformules van de producten of [reactieve intermediëren] **A, B, C, [D], E, [F], G, H, [I], J, K, L, [M], N, O** en **P** in onderstaande reacties.

Geef bij alle reactie-stappen een beknopte uitleg hoe het product of [reactief intermediair] gevormd wordt. *Beschrijf*, waar nodig, de stereo-chemische eigenschappen van de producten.

