

SK-BORSP, Organische Chemie en Spectroscopie: onderdeel Organische Chemie (studiejaar 2015-2016).

Toets 3X+Y: woensdag 28 oktober 2015, **Plaats** EDUC BETA
en **Tijdstip** 09.00-12.00 uur.

- *Toets 2Y* (1.0 ECTS) van het onderdeel Organische Chemie 2015-2016 (John McMurry, Organic Chemistry, 8^e edition, 2011: Hfdst. 8 (§§ 8.6 t/m 8.10), Hfdst. 9 (volledig), Hfdst. 10 (§§ 10.1 t/m 10.7) en Hfdst. 11 (volledig).
- Zet je naam, studentnummer en het tentamenonderdeel op elk folio-vel dat je inlevert.
- Voor elke opgave staat tussen haakjes het maximum aantal punten dat daarvoor kan worden behaald. In totaal kun je **470** punten verdienen.
- *LEES DE VRAGEN AANDACHTIG ALVORENS TE ANTWOORDEN.*
- **Succes!**

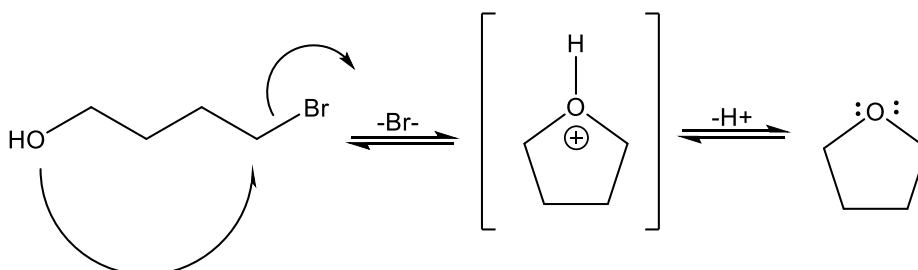
- 1.** *Behandeling van 4-broombutaan-1-ol (1, C₄H₉BrO) met 1 equiv. van de sterke base Na⁺ ⁻OCH₃ in methanol (CH₃OH) geeft één (1) product 2.*

Product 2 is een cyclische ether (bruto-samenstelling C₄H₈O) en wordt tijdens de reactie in twee opeenvolgende stappen (in situ) gevormd.

Hint: pK_a (CH₃OH) = 16.0.

- a.(40)** *Beschrijf in detail de twee benodigde reactie-stappen voor de omzetting van 4-broombutaan-1-ol (1, C₄H₉BrO) in de cyclische ether 2 (C₄H₈O).*

Teken/schets (lijn)structuurformules van 1, (mogelijke) reactieve intermediären en 2. Geef alle relevante reactie-vergelijkingen en maak gebruik van 'curved arrows'.

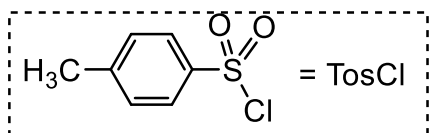


- b. (20)** *Welke reactie-mechanismen zijn operationeel bij de omzetting van 1 in 2 in twee opeenvolgende stappen? Geef een beknopte uitleg.*

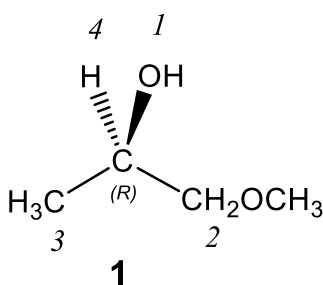
2) S_N2 nucleofiele substitutie reactie op een primair koolstofcentrum

- 2.** *Behandeling* van het enantiomeer-zuiver alcohol **1** met *1 equiv.* TosCl (*tosylchloride*) geeft kwantitatief *tosylaat*-derivaat **2**.

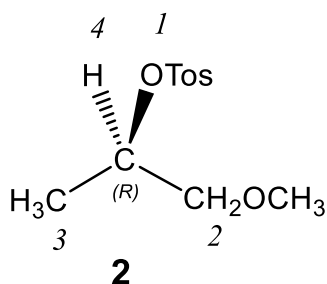
Behandeling van *tosylaat 2* met *1 equiv.* natriumcyanide ($\text{Na}^+ \text{ } ^-\text{CN}$) in DMSO als oplosmiddel geeft kwantitatief een enantiomeer-zuiver product **3**.



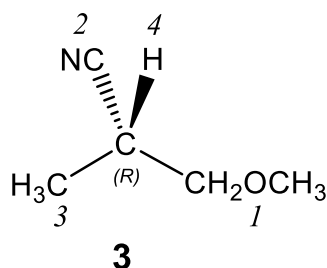
- a. (10)** *Identificeer* de *R/S*-configuratie van het enantiomeer-zuiver alcohol **1** (zie schema). *Gebruik* de Cahn-Ingold-Prelog regels en *geef* een beknopte uitleg.



- b. (20)** *Teken/schets* de structuurformule van het *tosylaat 2* en *identificeer* de *R/S*-configuratie van **2**. *Gebruik* de Cahn-Ingold-Prelog regels en *geef* een beknopte uitleg.



- c. (20) Teken/schets de structuurformule van het product **3** en *identificeer* de *R/S*-configuratie van **3**. Gebruik de Cahn-Ingold-Prelog regels en geef een beknopte uitleg.



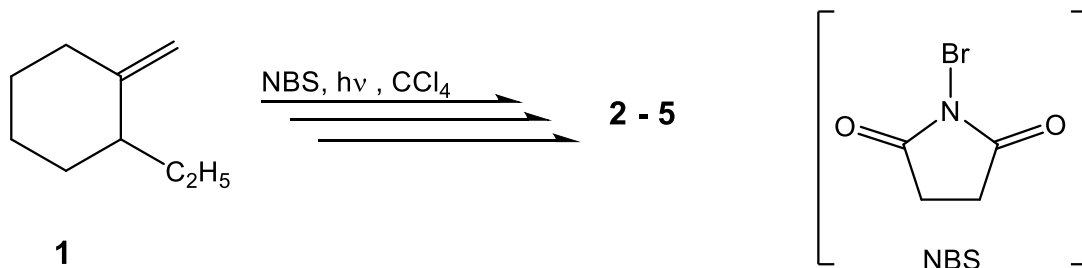
- d. (20) Volgens welk reactie-mechanisme moet de omzetting van **2** naar **3** verlopen? Geef een beknopte verklaring. (*Hint*: let op de reactie-condities.)

S_N2 nucleofiele substitutie reactie op een secundair koolstofcentrum

- e. (10) Reactant 1 kan niet direct met 1 equiv. natriumcyanide ($\text{Na}^+ \text{CN}^-$) in DMSO omgezet worden in product **3**. Geef een beknopte verklaring?

Hydroxide ion (OH^-) is zeer slechte vertrekkende groep. OH^- moet daarom worden omgezet in het tosylaat $-\text{OTos}^-$. In het tosylaat wordt de negatieve lading goed gedelocaliseerd ($-\text{OTos}^-$: stabiele geconjugeerde base!)

3. Bromering van verbinding **1** met 1 equiv. *N*-broomsuccinimide (NBS) in CCl_4 in combinatie met bestraling met licht ($h\nu$) geeft vier (4) producten **2-5**.

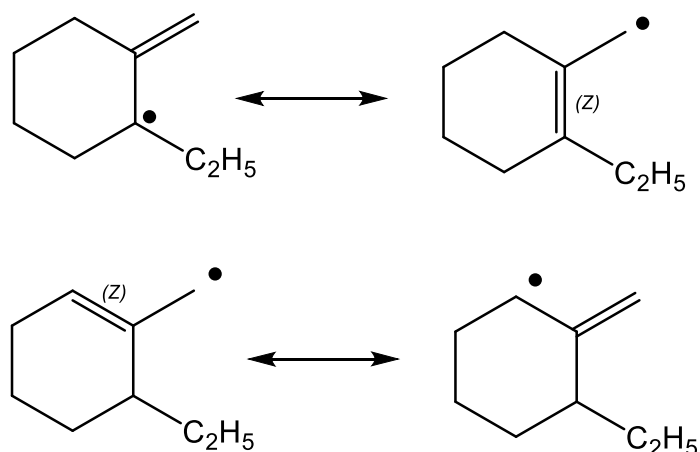


- a. (15) Welk type reactief intermediair speelt een belangrijke rol bij bovenstaande *bromerings*-reactie? Hoe wordt dit type reactief intermediair gevormd onder bovengenoemde reactie-omstandigheden? Geef een beknopte verklaring.

Allyl radicaal: gestabiliseerd door resonantie

- b. (40) Beschrijf in detail het reactie-mechanisme voor de omzetting van **1** in de producten **2 - 5**. Geef een beknopte uitleg.

Teken/schets (lijn)structuurformules van **1**, alle reactieve intermediairen en producten **2 - 5**. Geef relevante reactie-vergelijkingen en maak gebruik van 'curved arrows'.

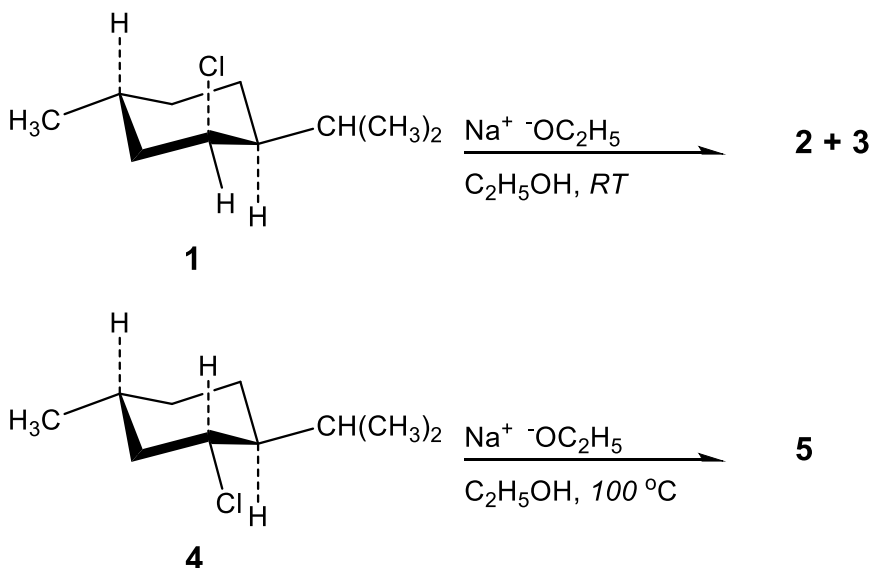


- c.(15) *Verschillen de reactieve intermediaren (zie a. en b.) in stabiliteit (energie-inhoud)? Geef een beknopte uitleg.*

Allyl radicaal centra bevinden zich op primaire, secundaire en tertiaire C-centra.

4. *Neomenthyl chloride (1) ondergaat bij behandeling met de sterke base natrium ethoxide ($\text{Na}^+ \text{ } ^-\text{OC}_2\text{H}_5$) in ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) een snelle eliminatie-reactie, waarbij één (1) molecuul HCl geëlimineerd wordt. Een tweetal producten worden gevormd; een hoofdproduct (2, 70%) en een nevenproduct (3, 30%).*

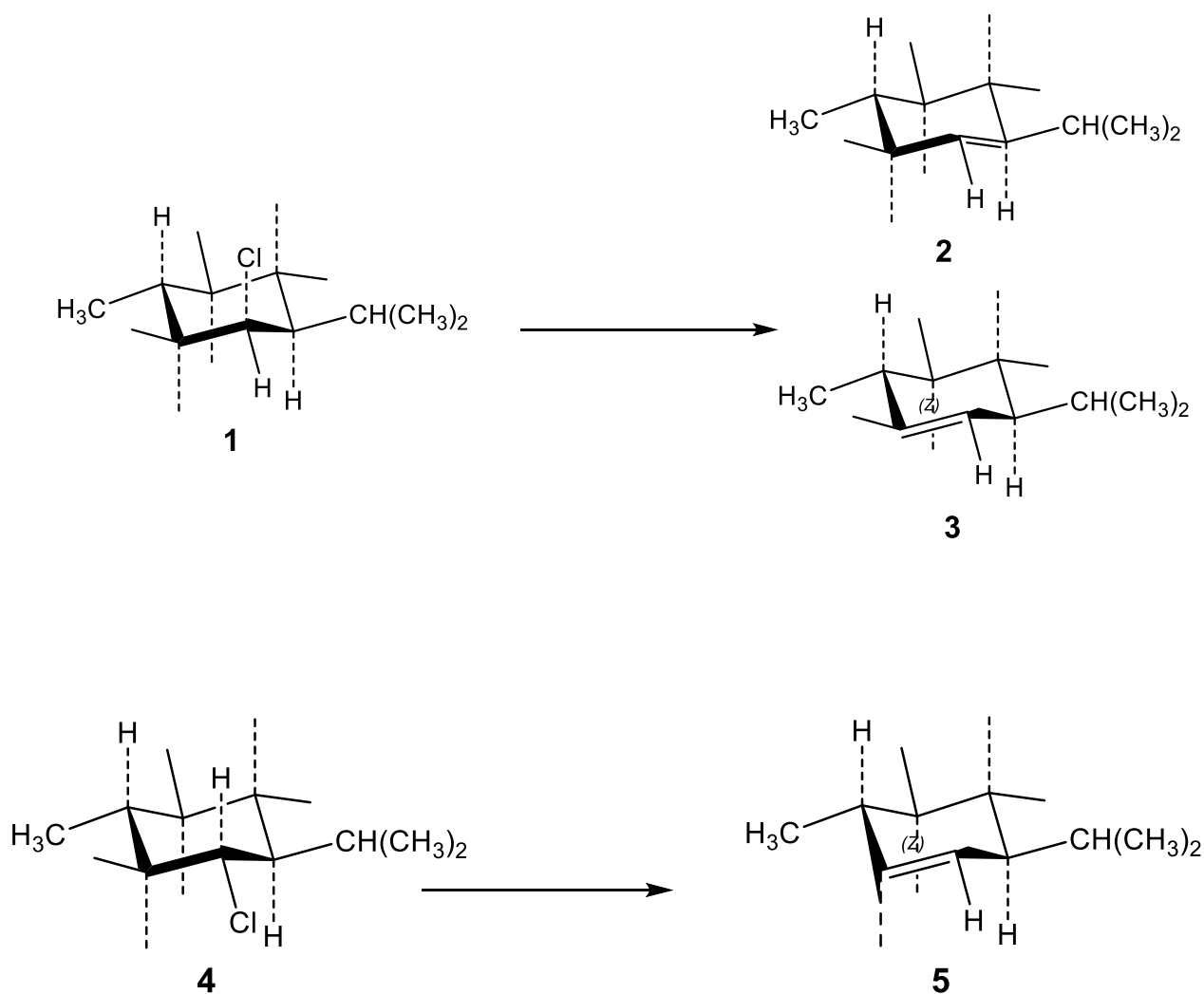
Menthyl chloride (4) reageert onder dezelfde reactie-omstandigheden niet. Voor reactie is verwarmen van het reactie-mengsel noodzakelijk. Bij verwarming wordt slechts één (1) product 5 gevonden.



- a. (40) *Geef een verklaring waarom de bovengenoemde verschillen worden waargenomen en geef aan volgens welk reactie-mechanisme zowel uit 1 als 4 één (1) molecuul HCl wordt geëlimineerd.*

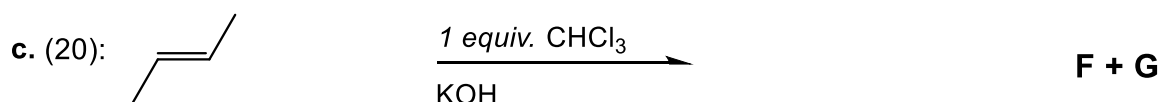
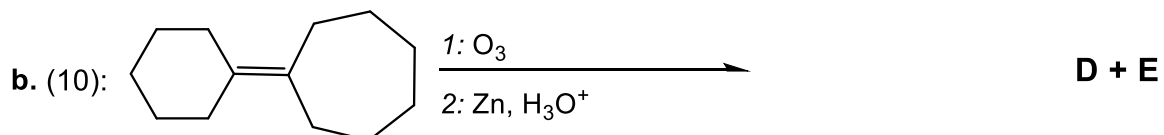
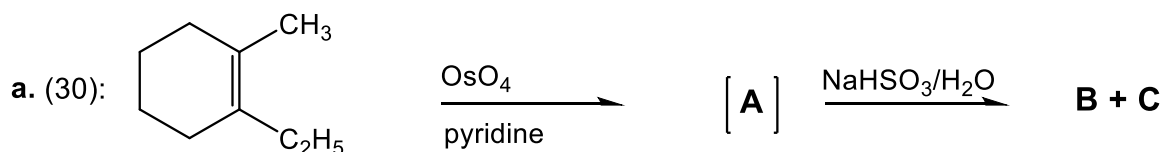
E2 eliminatie reactie; TS anti-peri-planair

- b. (40)** Teken/schets structuurformules voor zowel het hoofdproduct **2** als het nevenproduct **3** verkregen uit *neomenthyl chloride* (**1**). Teken/schets eveneens de structuurformule van product **5** verkregen uit *menthyl chloride* (**4**). Geef een verklaring waarom deze producten gevormd worden uit respectievelijk *neomenthyl chloride* (**1**) en *menthyl chloride* (**4**).

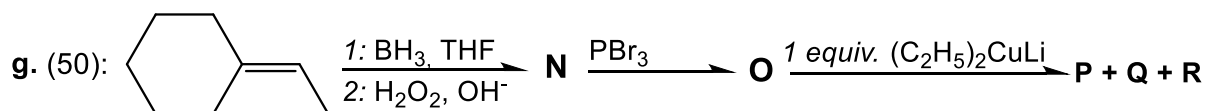
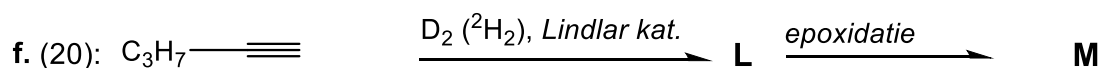
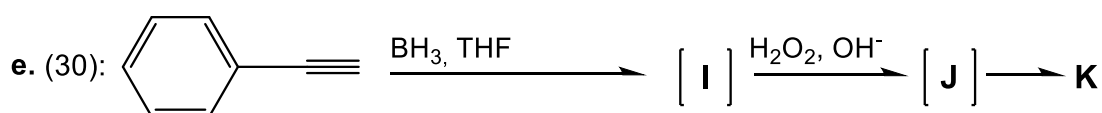


5. Teken de structuurformules van zowel de producten **B, C, D, E, F, G, K, L, M, N, O, P, Q** en **R**, alsmede de reactieve intermediaren **[A]**, **[H]**, **[I]**, en **[J]** in onderstaande reacties a. t/m g.

Geef een beknopte uitleg hoe de product(en) (**X**) en/of reactieve intermediaren (**[X]**) gevormd worden. *Bespreek (waar nodig) de stereo-chemische eigenschappen* van de producten (**X**) en reactieve intermediaren (**[X]**).



- d. (20): Wat voor type *reactief-intermediair* **[H]** wordt gevormd bij reactie c.? Geef een beknopte uitleg met reactie-vergelijkingen.



Zie McMurry, Organic Chemistry, 8th ed. (2011), Chapters 8, 9 en 10