

Tussentoets

Introduction to Organic Chemistry

5111ITOC5Y (UvA), XBU_0024 (VU)

Vrijdag 25 november 2022

08:30 – 11:00 (11:30 extra tijd)

HG-KC07

Deze schriftelijke tussentoets bestaat uit **4** open vragen. Je kunt hiervoor **54** punten behalen + **6 bonus** punten. Deelcijfer tussentoets = [score + 6]/6.

Je mag bij deze toets gebruik maken van de volgende hulpmiddelen:

- Kladblaadje
- Lineaal/geodriehoek
- Molecuulbouwdoos

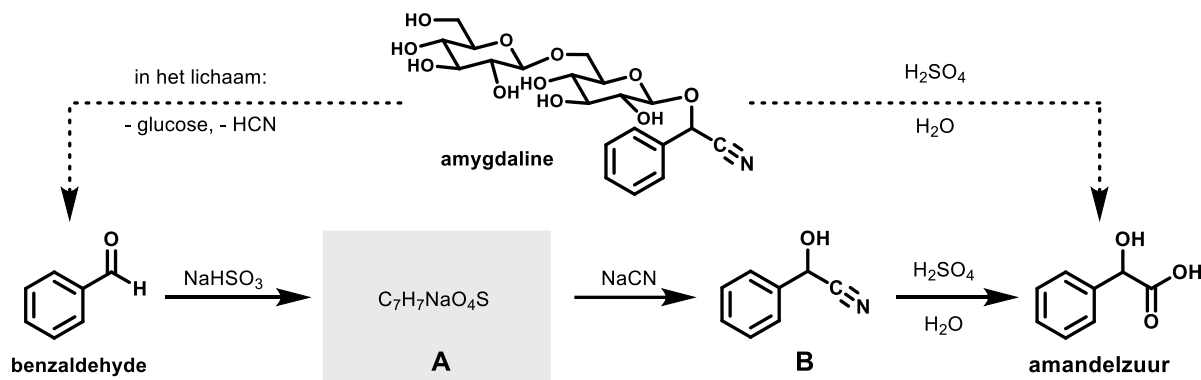
Andere hulpmiddelen zijn niet nodig en derhalve **niet toegestaan**.

- Lees de vragen, toelichting en evt. hints goed door!
- Maak het blad met de **bijlagen** los van de opgaven, gebruik **Bijlage 1** om opgave **2c** te beantwoorden en lever het samen met je antwoordenblad in.
- In **Bijlage 2** vind je typische ^1H NMR shift ranges van protonen in verschillende chemische omgevingen.

1. Banketletter

[14 punten + 6 BONUS]

Benzaldehyde is een vluchtig aldehyde dat opmerkelijk naar amandelspijs (of naar amaretto) ruikt. Het komt van nature voor in amandelen. Bittere amandelen bevatten daarnaast wisselende hoeveelheden van de giftige stof **amygdaline**, die in het lichaam uiteenvalt in benzaldehyde, twee moleculen glucose, en HCN (blauwzuurgas). In de 19^e eeuw hebben chemici amygdaline omgezet in **amandelzuur**. Vervolgens wisten ze amandelzuur ook synthetisch te maken (zie hieronder).



1a. Geef het mechanisme van de reactie van benzaldehyde met natriumbisulfiet en de structuur van het product A. [4]

1b. **BONUS!** Geef het mechanisme van de vorming van B uit A en natriumcyanide. [6]

1c. Geef het mechanisme van de zure hydrolyse van B tot amandelzuur. [6]

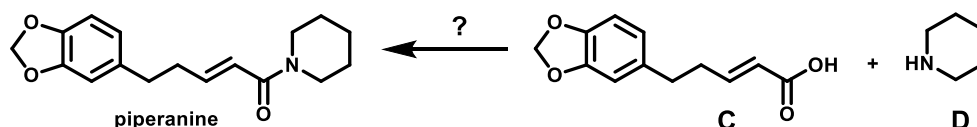
De pK_a van amandelzuur is **3.41**, terwijl die van azijnzuur (CH₃COOH) **4.78** is. Amandelzuur is dus een sterker zuur dan azijnzuur (en veel andere eenvoudige carboxzuren).

1d. Leg uit waarom amandelzuur een sterker zuur is dan azijnzuur. [4]

2. Peperkoek

[17 punten]

Piperanine is een van de bestanddelen van zwarte peper die de uitgesproken geur en smaak ervan bepalen. Het kan worden gesynthetiseerd uit carbonzuur C en amine D, maar niet door een directe reactie tussen C en D.



2a. Geef het product van de reactie van C met D. [2]

2b. Leg uit hoe je **piperanine** wel kunt maken uit C en D. Je mag ook andere reagentia gebruiken. [3]

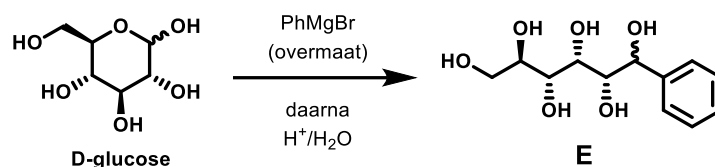
In **Bijlage 1** vind je het ¹H-NMR spectrum van piperanine.

2c. Ken alle pieken in het ¹H NMR spectrum van piperanine toe. Maak hiervoor het bijlagen-blad los van je opgaven en lever het in met je tentamen. Geef alle verschillende protonen in de structuur van piperanine een nummer of kleur en koppel deze aan een piek in het spectrum. Licht ook de **multipliciteit** (d.w.z. s, d, t, etc.) van elke piek toe. De twee meest linkse pieken vallen over elkaar heen; je kunt ze dus niet goed onderscheiden, maar je kunt wel aangeven van welke protonen ze zijn! [12]

3. Suiker? Goed!

[8 punten]

D-Glucose is het meest voorkomende monosaccharide (een type suiker). Het is erg zoet en zit in aanzienlijke hoeveelheden in bijv. honing. De reactie van D-glucose met een overmaat PhMgBr geeft verbinding **E**.

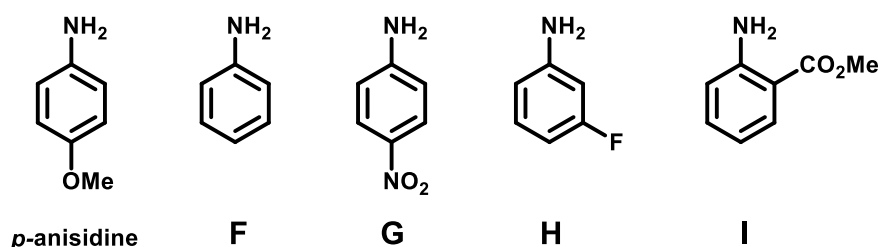


- 3a.** Geef het mechanisme van de vorming van **E** uit D-glucose en fenylmagnesiumbromide. *Bedenk goed hoe de ring kan opengaan.* [5]
- 3b.** Leg uit waarom er een overmaat (= meerdere equivalenten) van fenylmagnesiumbromide nodig is om **E** te maken. [3]

4. A nice base?

[15 punten]

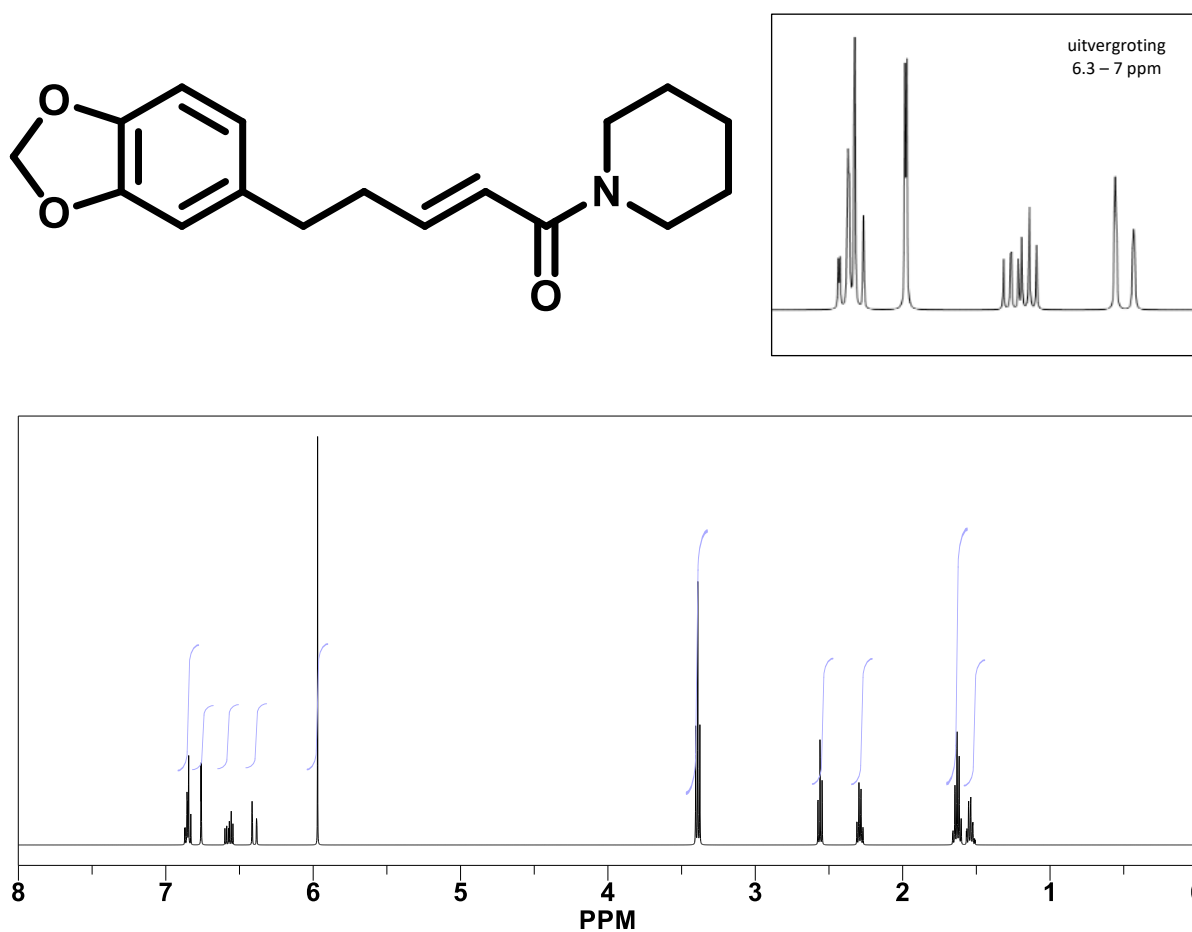
p-Anisidine (4-methoxyaniline) lijkt iets te maken met anijs, maar dat is hooguit indirect het geval. Als een derivaat van aniline is het een zwakke base.



Deze verbindingen hebben als pK_{aH} -waarden **1.0, 2.2, 3.5, 4.6** en **5.4** (maar niet in die volgorde).

- 4a.** Rangschik deze verbindingen in oplopende pK_{aH} -waarden. Licht je antwoord toe. [8]
- 4b.** Teken voor de minst basische verbinding (d.w.z. die met de laagste pK_{aH}) de **grensstructuur** die de lage basiciteit het beste verklaart. [3]
- 4c.** Geef het mechanisme en het product van de reactie van verbinding **I** met een overmaat **MeLi**. [4]

Bijlage 1. ^1H NMR spectrum piperanine



Bijlage 2. ^1H NMR chemical shifts functionele groepen

