

ANTWOORDMODEL

Tussentoets

Introduction to Organic Chemistry

5111ITOC5Y (UvA), XBU_0024 (VU)

Vrijdag 25 november 2022

08:30 – 11:00 (11:30 extra tijd)

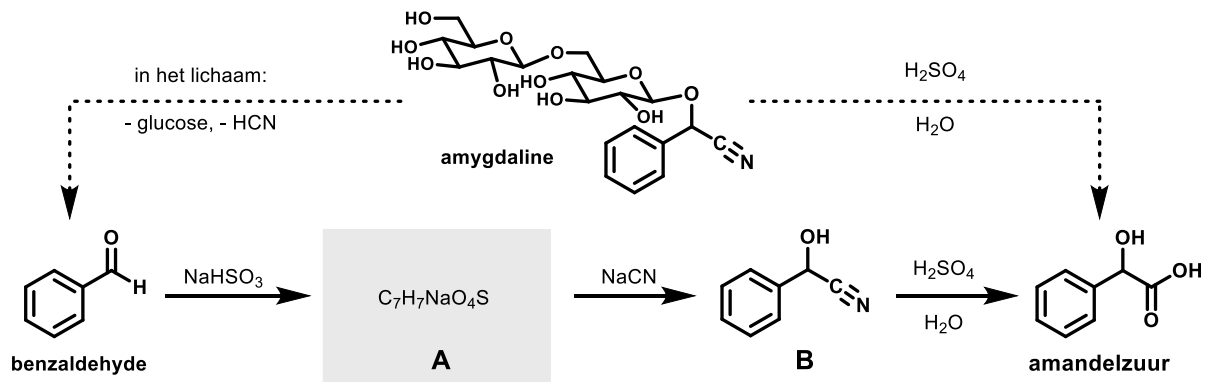
HG-KC07

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

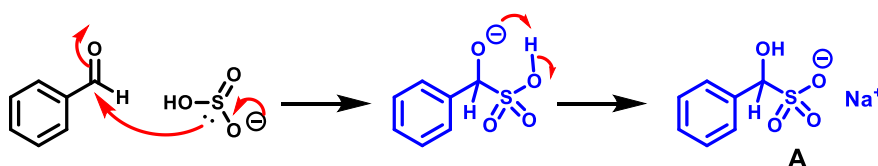
1. Banketletter

[14 punten + 6 BONUS]

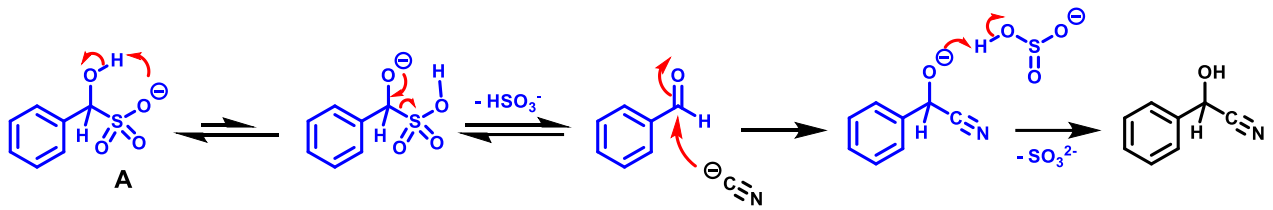
Benzaldehyde is een vluchtig aldehyde dat opmerkelijk naar amandelspijs (of naar amaretto) ruikt. Het komt van nature voor in amandelen. Bittere amandelen bevatten daarnaast wisselende hoeveelheden van de giftige stof **amygdaline**, die in het lichaam uiteenvalt in benzaldehyde, twee moleculen glucose,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



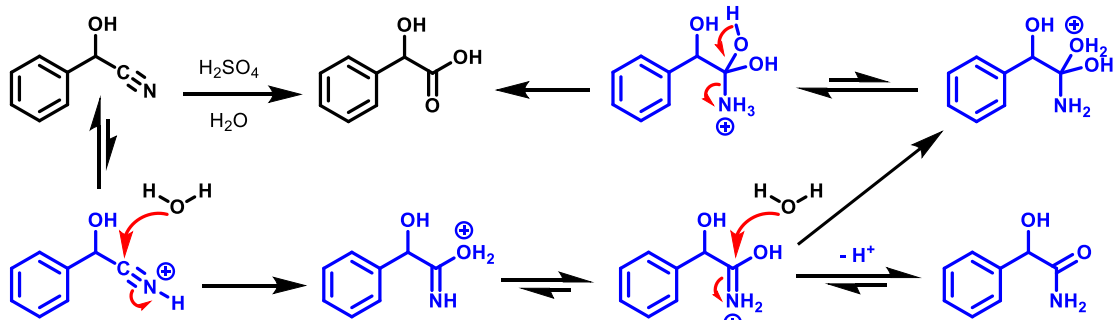
1a. Geef het mechanisme van de reactie van benzaldehyde met natriumbisulfiet en de structuur van het product A. [4]



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 (CH_3COOH) **4.78** is. Amandelzuur is dus een sterker zuur dan azijnzuur (en veel andere eenvoudige carbonzuren).

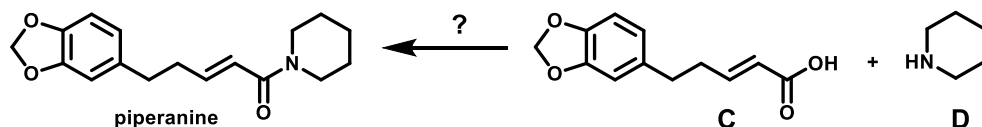
1d. Leg uit waarom amandelzuur een sterker zuur is dan azijnzuur. [4]

Het verschil in pK_a tussen de twee verbindingen wordt bepaald door het verschil in relatieve stabilisatie van de **geconjugeerde base** (d.w.z. het carboxylaat). In het geval van amandelzuur zorgt het **inductief elektronenzuigend effect** van de OH-groep op de α -positie van het carboxylaat voor een kleine maar merkbare delocalisatie.

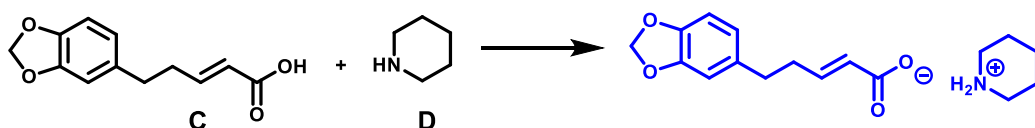
2. Peperkoek

[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]



Er treedt een zuur-base reactie op.

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

Je kan **C** omzetten in het overeenkomstige zuurchloride met SOCl_2 of PCl_5 . Als je daarna **D** toevoegt met een base erbij (evt. een tweede equivalent **D**) ontstaat piperanine.

In **Bijlage 1** vind je het $^1\text{H-NMR}$ spectrum van piperanine.

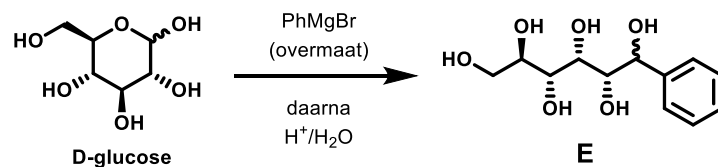
2c. Ken alle pieken in het $^1\text{H NMR}$ spectrum van piperanine toe. Maak hiervoor het bijlagen-blad los van je opgaven en lever het in met je tentamen. Geef alle verschillende protonen in de structuur van piperanine een nummer of kleur en koppel deze aan een piek in het spectrum. Licht ook de **multipliciteit** (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]

Zie bijlage 1.

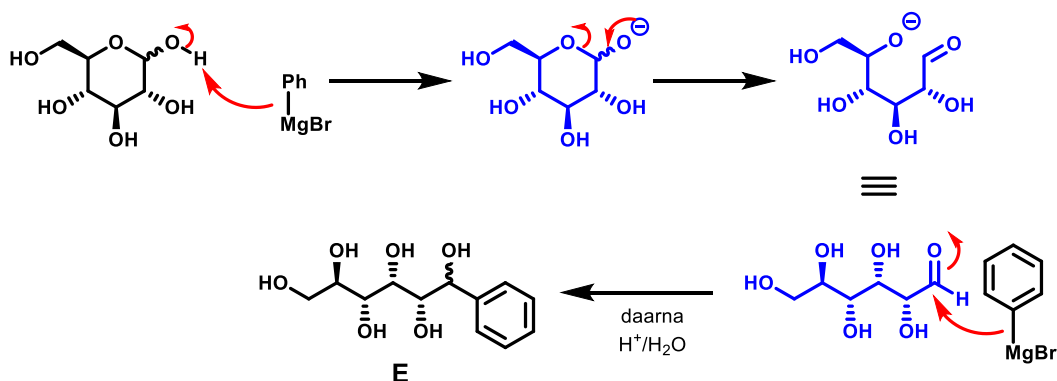
3. Suiker? Goed!

[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]



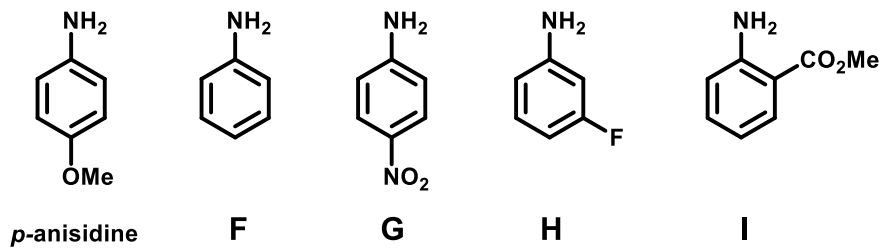
3b. Leg uit waarom er een overmaat (= meerdere equivalenten) van fenylmagnesiumbromide nodig is om **E** te maken. [3]

Organometaalverbindingen zijn ook zeer sterke basen. Waarschijnlijk zullen eerst meerdere (of zelfs alle) OH-groepen gedeprotoneerd worden voordat de organometaaladditie plaatsvindt.

4. A nice base?

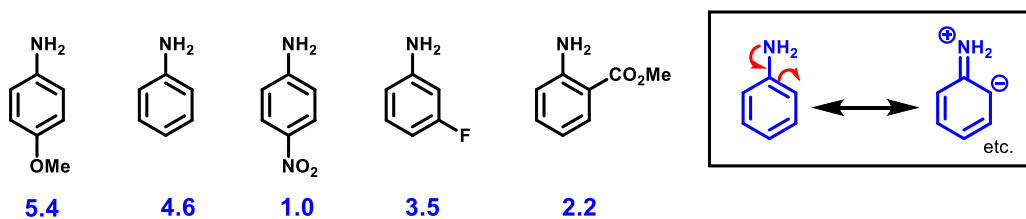
[15 punten]

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.



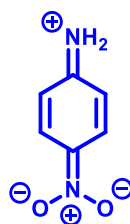
Deze verbindingen hebben als pK_{aH} -waarden 1.0, 2.2, 3.5, 4.6 en 5.4 (maar niet in die volgorde).

4a. Rangschik deze verbindingen in oplopende pK_{aH} -waarden. Licht je antwoord toe. [8]

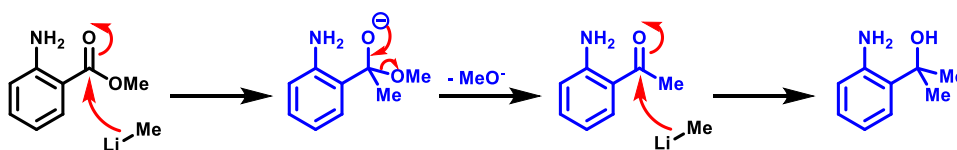


Aromatische amines zoals deze zijn minder basisch dan alifatische amines omdat het vrije elektronenpaar op de N is **gedelocaliseerd** naar de aromatische ring en daardoor minder beschikbaar voor bijv. protonering. Dit effect zal minder zijn als er ook andere groepen zijn die een vrij elektronenpaar de ring in delocaliseren (**elektronenstuwende groepen**), zoals de methoxy groep. *p*-Anisidine zal dan ook van de vijf basen de **hoogste** pK_{aH} hebben. Daartegenover zullen substituenten die elektrondichtheid uit de ring weg delocaliseren (**elektronenzuigende groepen**) de bovengenoemde delocalisatie van het vrije elektronenpaar op de N versterken. Het **inductief elektronzuigende** effect van de *meta*-fluor is bescheiden; de bijbehorende pK_{aH} zal daarom maar net iets onder die van aniline liggen. Mesomeer elektronenzuigende groepen op de 2- of 4-positie hebben een sterker effect, waarbij de nitro-groep sterker zuigend is dan de ester. Dit leidt tot de toekenning zoals hierboven getoond.

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]



- Deprotonering amine: 2 punten

Bijlage 1. ^1H NMR spectrum piperanine

