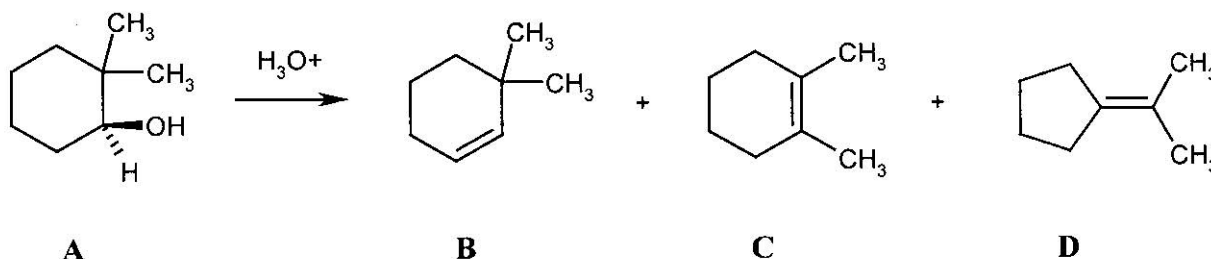


HERTENTAMEN ORGANISCHE CHEMIE 1

15 juli 2003

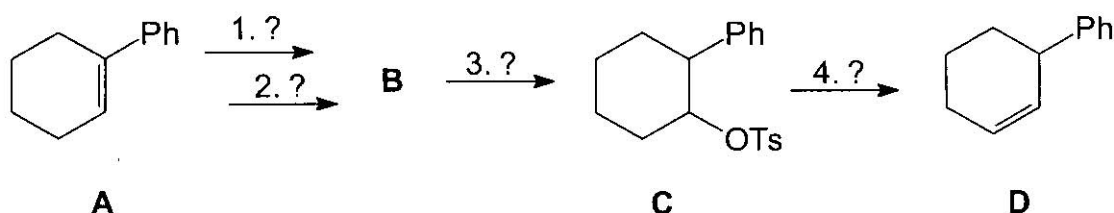
1. Geef de structuurformules, **inclusief vrije elektronenparen**, van de volgende functionele groepen: 1) ether, 2) amide, 3) ester, 4) nitril, 5) thiol, 6) primair amine, 7) aldehyde, 8) tertiair alcohol, 9) alkylbromide, 10) keton.

2. Bij de reactie van verbinding **A** met een sterk zuur ontstaat er een mengsel van **B**, **C** en **D**.



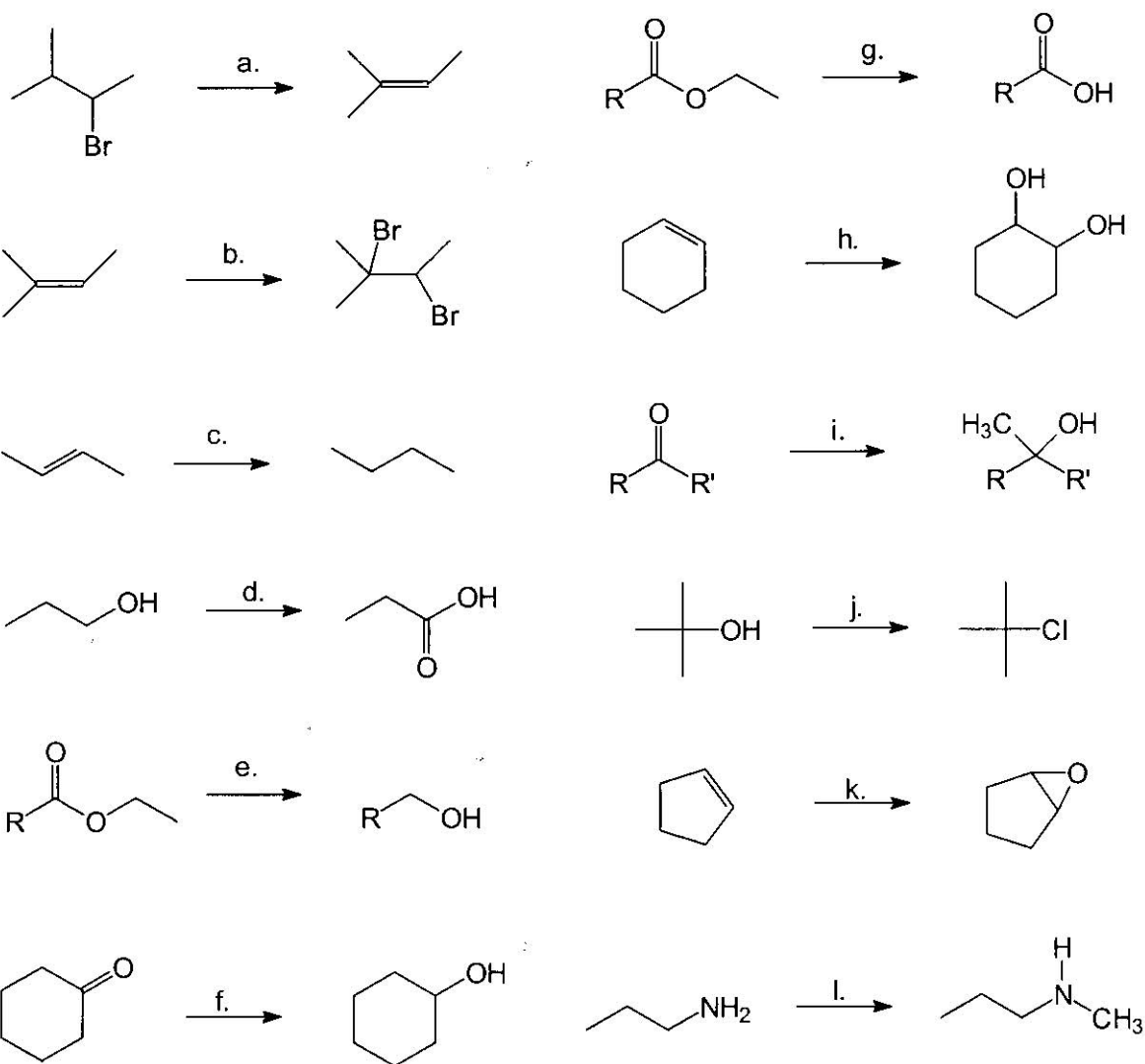
- Geef de officiële naam voor verbinding **A**, inclusief stereochemie.
- Teken verbinding **A** in de twee mogelijke stoelconformaties.
- Geef in de stoelconformatie de axiale en equatoriale posities aan.
- Geef duidelijke mechanismen voor de vorming van **B**, **C** en **D**.

3. Gegeven is het onderstaande reactieschema.



- Geef de **reagentia** en de **reactiemechanismen** die nodig zijn voor de omzetting van **A** in **B**. (Ph = phenyl).
- Geef aan of er enantiomeren/diastereomeren van **B** worden gevormd.
- Geef het **reagens** en het **reactiemechanisme** voor de omzetting van **B** in **C**. (Ts = tosyl; para-tolueensulfonyl).
- Geef aan welk reagens nodig is voor de vorming van **D**.
Wat voor type reactie is dit.
Geef een mechanistische verklaring voor de plaats van de dubbele band in **D**.

4. De verbinding 2-octyn-1-ol wordt bereid door 2-propyn-1-ol te behandelen met 2 equivalenten lithiamide (LiNH_2) en het daaruit gevormde intermediair A met 1 equivalent 1-broompentaan. Het reactiemengsel wordt tenslotte behandeld met zuur om de organische ionen in ongeladen verbindingen om te zetten. Geef de reactievergelijkingen inclusief de mechanismen. Leg uit waarom 2 equivalenten lithiamide en 1 equivalent broompentaan het beste resultaat geeft.
5. Geef een voorbeeld van een $\text{S}_{\text{N}}1$ en een $\text{S}_{\text{N}}2$ reactie. Geef hierbij het **mechanisme** en de **reactiesnelheidsvergelijking**. Geef aan wanneer voornamelijk een $\text{S}_{\text{N}}1$ en wanneer een $\text{S}_{\text{N}}2$ reactie zal optreden.
6. Geef voor de volgende reacties het **type reactie** aan en de **benodigde reagentia**. (Geen mechanisme).



7. Geef het **reactiemechanisme** (in een aantal stappen) van 6b, 6g, 6i, 6j en 6l.

8. Van een onbekende verbinding zijn de onderstaande spectra gemaakt (zie volgende pagina). Element analyse: C 79,37%; H 8,88%; O 11,75%

Geef antwoord op de volgende vragen:

- Wat is de molecuul massa
- Bereken de brutoformule
- Bereken het aantal Dubbele Band Equivalenten
- Zijn er in het IR aanwijzingen voor hydroxy, ester, carbonzuur, amide, amine etc.
- Geef mogelijke verklaringen voor de ^{13}C signalen; plaats, opsplitsingen.
- Geef mogelijke verklaringen voor de chemical shift, integralen en opsplitsingspatronen van de ^1H signalen.
- Combineer bovenstaande punten en probeer een structuurformule op te stellen.
- Geef aan welke NMR signalen bij welke C- en welke H-atomen horen.

Veel succes!

^{13}C NMR (ppm)	^1H -NMR (ppm)	IR
13-16 RCH_2CH_3	0.7-1.4 RCH_3	3650-3590 (v) OH alcohol, not H bonded
16-25 RCH_2CH_2	1.1-2.0 RCH_2R	3600-3200 (v,br) OH alcohol, H bonded
≈ 20 CH_3COOR	1.4-2.0 R_3CH	3500-3350 (m) NH amide
25-38 R_3CH	1.4-2.3 $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$	3500-3300 (m) NH amine
28-35 RCH_2Br	1.7-2.4 $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$	3310-3290 (s) CH alkyne
≈ 30 $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$	1.7-2.9 $\text{CHC}=\text{C}$	3100-3000 (v) CH aromatic
37-45 RCH_2NH_2	1.8-3.0 $\text{CHC}=\text{O}$	3080-3020 (m) CH alkene
40-45 RCH_2Cl	1.8-3.1 H alkyne	3000-2500 (s,br) OH acids
40-70 $\text{RCH}_2\text{-O-}$	2.1-4.4 CH-Hal	2960-2850 (s) CH alkane
50-64 RCH_2OH	2.1-3.2 CH-Ar	2900, 2700 (m) CH aldehyde
75-95 $\text{RC}\equiv\text{CR}$	2.2-3.6 CH-N	2260-2220 (v) CN nitrile
115-120 $\text{RCH}=\text{CH}_2$	3.2-4.4 $\text{CH}_2\text{-O-}$	2260-2100 (v) CC alkyne
125-140 $\text{RCH}=\text{CH}_2$	3.5-5.3 $\text{R}_2\text{CH-O-}$	1750-1735 (s) CO ester
115-125 $\text{RC}\equiv\text{N}$	4.6-6.4 H-C=C	1740-1720 (s) CO aldehyde
125-150 Aromatic	5.8-7.7 H-C=C-C=C	1725-1705 (s) CO ketone
160-175 RCOOR	6.5-8.5 H-Ar	1725-1700 (s) CO acid
172-185 RCOOH	9.3-10 Aldehyde	1700-1680 (s) CO aryl ketone
185-205 Aldehyde	10-13 COOH	1690-1650 (s) CO amide
205-225 Ketone		1685-1665 (s) CO α,β -unsat. ketone
		1680-1620 (v) CC alkene
		1655-1510 (s) OH acids
		1620-1590 (v) OH alcohol, H bonded
		1600-1450 (v) CC aromatic
		1560-1515 (s) NO_2 nitro
		1470-1350 (s) CH alkane
		1385-1345 (s) NO_2 nitro
		1360-1250 (s) NH amine, aromatic
		1300-1000 (s) CO alc., ether, ester
		1220-1020 (w) CN amine, alkyl

s = strong absorption m = medium absorption
w = weak abs. v = variable abs. br = broad