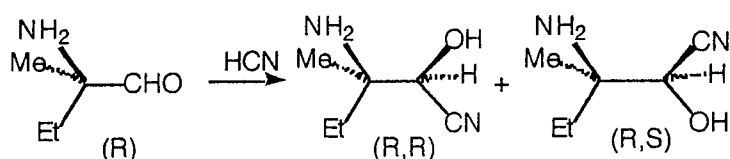


KJ 120 - Organisk kjemi I Vår 2000

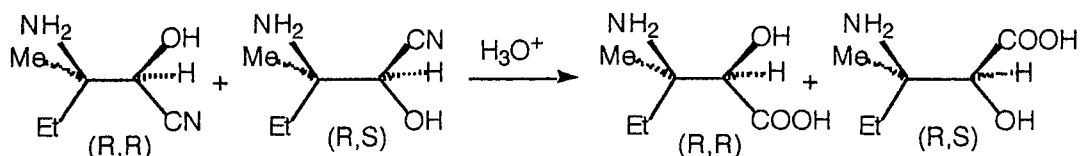
Oppgave I

- a. I en Fischer-prosjeksjon er alle grupper/atomer øverst og nederst på den vertikale akse liggende bak papirplanet, mens alle grupper/atomer vinkelrette på denne akse ligger foran papirplanet.
- b. Med følgende prioritet $\text{NH}_2 > \text{CHO} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3$ vil **1** være en (R)-forbindelse: (R)-2-amino-2-metylbutyraldehyd = (R)-2-amino-2-metylbutanal.

c.



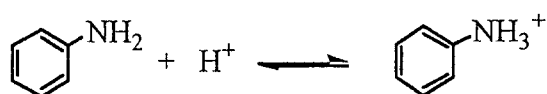
d.



Produktene, som kalles **diastereomere**, kan normalt separeres ved kromatografi, eller hvis de er faste stoffer, ved krystallisasjon.

Oppgave II

a.

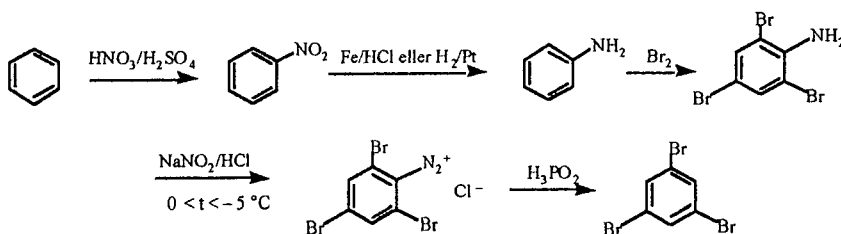


Anilin er en relativ svak base som selv i vandig salpetersyre ikke er fullstendig protonert. Således finnes rimelig høy konsentrasjon av uprotonert anilin tilstede. Siden aminogruppen er orto-para-dirigerende får man derfor ca. 55 % av disse produkter. NH_3^+ -gruppen er meta-dirigerende og følgelig får man 45 % meta-substitusjon.

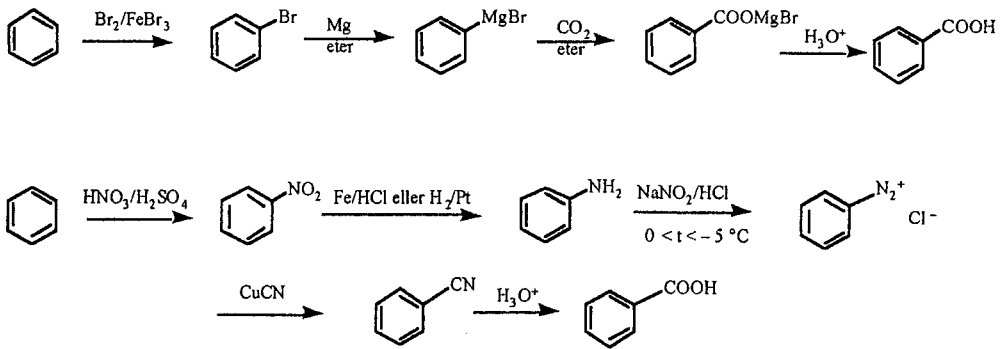
b. Etylbenzen vil reagere raskest.

Alkylgrupper bidrar til å øke elektrontettheten i benzenringen, mens karboksylgruppen som er elektrontiltrekkende og følgelig vil nedsette elektrontettheten i ringen. Siden reaksjonen er av elektrofil karakter vil dette føre til den observerte hastighetsforskjell.

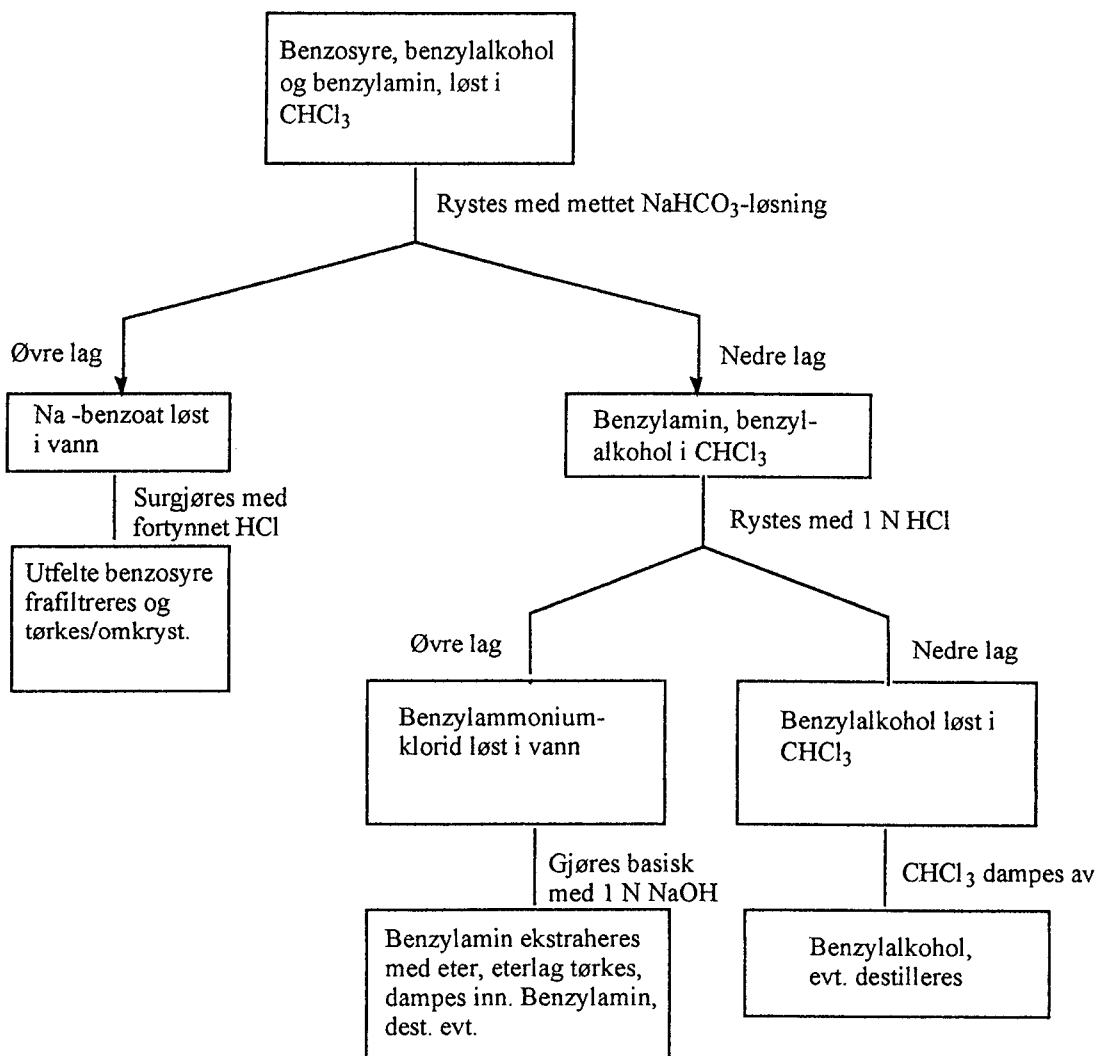
c.



d.

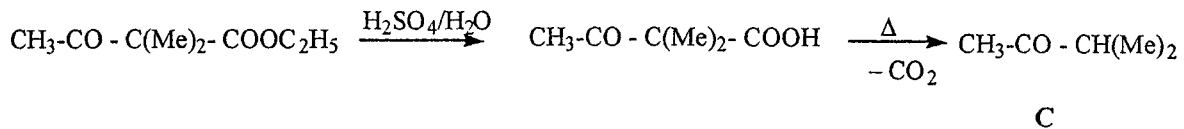
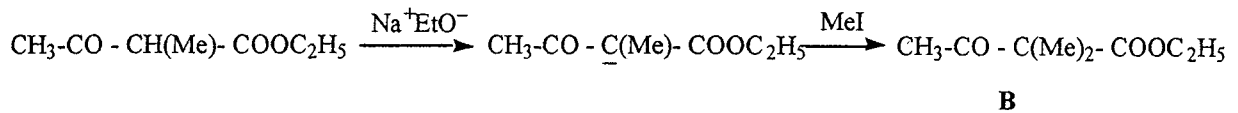
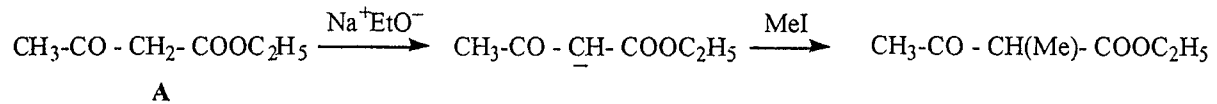
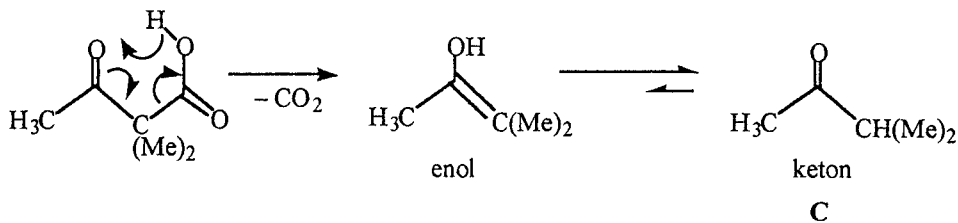


Oppgave III



Oppgave IV

a.

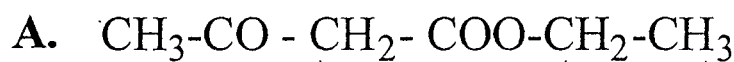
b. Mekanisme for avspalting av CO₂:

γ -Ketosyrer er termisk lite stabile og avspalter lett CO₂ under intermediær dannelse av en enol. Keto – enol likevekter for vanlige ketoner ligger praktisk talt helt over mot keto-formen.

c. De tre typer av informasjon er:

- Kjemisk skift, dvs. posisjonen til de forskjellige hydrogen-typer forteller noe om den kjemiske omgivelse til hver type.
- Arealet under kurven som dannes for hver hydrogentype forteller om hvor mange hydrogenatomer det er av hver type.
- Spinn – spinn koplingsmønsteret gir informasjon om hvor mange hydrogenatomer som befinner seg på nabo-karbonatom.

d.

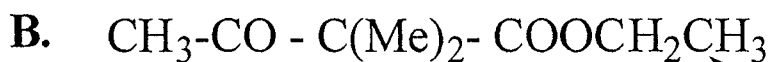


2.3 ppm, 3 H,
singlett.
nabo til sp^2 -
karbon

3.2 ppm, 2 H,
singlett,
nabo til 2 sp^2 -
karboner

4.2 ppm, 2 H,
kvartett, nabo
til el.neg atom,
(O), kopler til 3
H-atomer på nabo.

1.1 ppm, triplett, 3 H, sitter
på sp^3 -karbon, kopler til 2 H-atomer
på nabo.



2.3 ppm, 3 H,
singlett.
nabo til sp^2 -
karbon

0.9 ppm, 6 H,
singlett, sitter på sp^3 -
karbon

4.2 ppm, 2 H,
kvartett, nabo
til el.neg atom,
(O), kopler til 3
H-atomer på nabo.

1.1 ppm, triplett, 3 H, sitter
på sp^3 -karbon, kopler til 2 H-atomer
på nabo.



2.3 ppm, 3 H,
singlett.
nabo til sp^2 -
karbon

3.1 ppm, 1 H,
multiplett =
septett, nabo til sp^2 -
karbon, kopler til 6 like
H-atomer på nabo

0.9 ppm, 6 H,
dublett, sitter på sp^3 -karbon,
kopler til 1 H-atom på nabo

IR: De to absorpsjonsbåndene ved ca. 1700 cm^{-1} for **A** og **B** skyldes karbonylgruppene i keto- og estergruppene, og i **C** den ene ketofunksjonen.

Båndene ved ca. 3000 cm^{-1} skyldes de forskjellige C-H gruppene.

Oppgave V

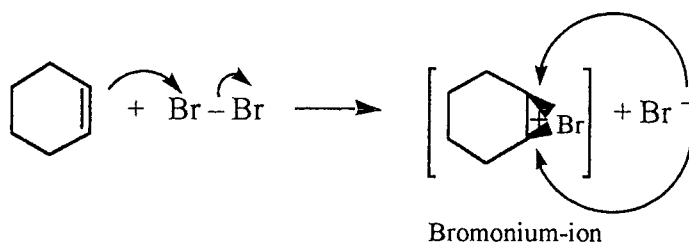
- a. Flyktighet (kokepkt.): Siden molekylvektene er tilnærmet like, vil flyktighet være bestemt av intermolekylære påvirkninger; viktigst er her mulighet for hydrogenbindinger og i noe mindre grad dipol-dipol interaksjoner. Butan (4) har ingen slike interaksjoner og vil følgelig ha høyest flyktighet. Trimetylammin (6) har ingen hydrogen på el.negative elementer, men er en dipol som medfører at man har

en viss dipol-dipol attraksjon. Metyl etyl eter (2) har heller ikke hydrogen på el.neg, atomer, men dipol-dipol attraksjonen er større enn for (6) fordi oksygen er mer elektronegativt, noe som gir et større dipolmoment. Aceton (3) har et dipolmoment som er større enn for (2) pga. den innebyggede polariseringen av karbonylgruppen og følgelig lavere flyktighet enn de foregående. Kun to forbindelser, propanol (1) og propylamin (5), har evnen til intermolekulære H-bindinger. Forskjellen i flyktighet for disse to forbindelser ligger i elektronegativiteten til heteroatomet, hvilket bevirker at propanol koker ca. 50 °C høyere enn propylamin.

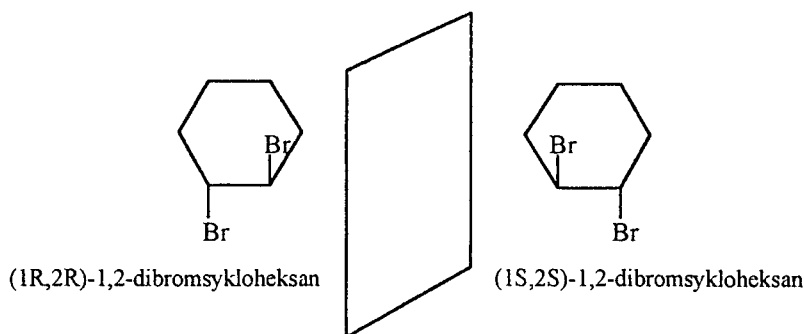
- b. Når det gjelder løselighet i vann, vil vi alltid ha hydrogenbindingsmulighet, nemlig med vann som hydrogen-donor. Det som da blir avgjørende, vil være i hvilken grad det molekyl som stoffet består av har hydrogenbindingsakseptor. Den store forskjell mellom metyl etyl eter og aceton skyldes igjen graden av elektrontetthet på oksygenatomet. At butan i det hele tatt løses i vann, må skyldes at kun svake intermolekulære krefter (van der Waals krefter) eksisterer her.

Oppgave VI

- a. Det upolare brom-molekyl polariseres når det nærmer seg C = C bindingen og det "positive" bromatomet reagerer som elektrofil og det dannes intermediært et bromonium-ion.

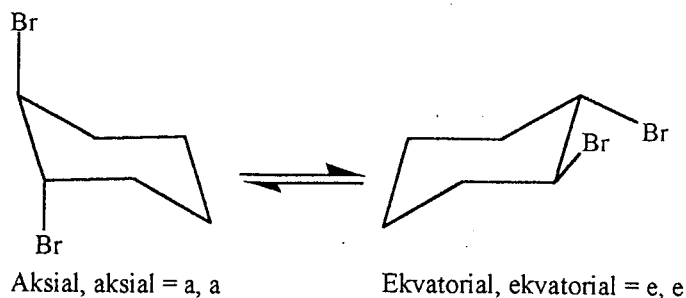


Det gjenværende bromid-ion reagerer nukleofilt med bromonium-ionet som vist på tegningen og gir opphav til to isomere som kalles *enantiomere*, dvs. de er speilbilder av hverandre:



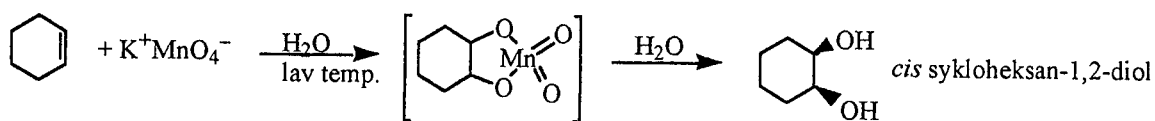
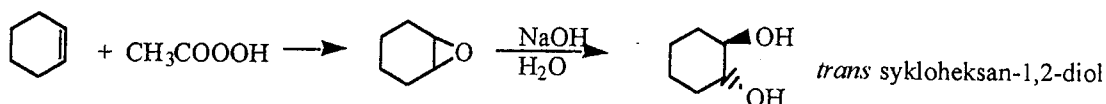
For hver av disse sykleheksanderivatene foreligger en form for isomeri som skyldes ringomvandling (meget hurtig ved vanlig temperatur): **Konformasjonsisomeri**. Isomerene kalles **konformere**.

Eksempel: (1S,2S)- 1,2-dibromsykloheksan:



Av steriske grunner vil generelt være gunstig å ha flest mulig substituent i ekvatorialposisjon. I det foreliggende tilfelle med såpass store grupper som Br, vil e, e-konformeren ha lavest energi og likevekten vil da være forskjøvet mot høyre: Ved romtemp er forholdet e, e : a, a \approx 75 : 25 (ikke eksamenskrav).

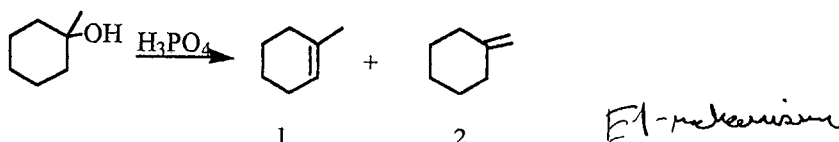
b.



Cis isomeren har et symmetriplan gjennom midten av 1,2-bindingen, følgelig er forbindelsen optisk inaktiv: Vi har en *meso*-form.

Ved syntesen av *trans* isomeren oppstår en rasemisk blanding av de to *enantiomere* (R,R)- og (S,S)-formene. Makroskopisk er produktet ikke optisk aktivt idei hver av enantiomerene dreier polarisasjonsplanet like meget i hhv. positiv og negativ retning.

c.



Produktet 1, som er hovedproduktet, kalles et **Zaitsev** - produkt. Termodynamisk er dette mere stabilt enn 2, fordi det har flere alkylsubstituent på dobbeltbindingen.