NTNU
Det skapende universitet

Institutt for Kjemi

Eksamensoppgave i TKJ4150 Organisk syntese I

Faglig kontakt under eksamen: Anne Fiksdahl

Tlf.: 73594094

Eksamensdato: 19/5-2015

Eksamenstid (fra-til): 9-13

Hjelpemiddelkode/Tillatte hjelpemidler: Molekylbyggesett

Annen informasjon:

Dersom ønskelig kan deler av eksamen besvares på oppgavearket

Målform/språk: Norsk (bokmål)

Antall sider: 8

Antall sider vedlegg: 0

Kontrollert av:

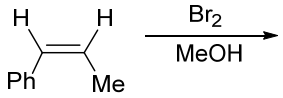
Anne Fiksdahl

Dato 25/4-2015 Sign

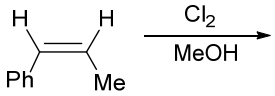
Oppgave 1.

Angi forventede produkter, reaksjonstype og foreslå reaksjonsforløp/reaksjonsmekanisme for reaksjonene a)-e) under. Kommentér kort både i) stereoselektivitet og ii) regioselektivitet i reaksjonene.

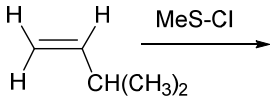
a) I denne reaksjonen er løsningsmiddelet nukleofil.



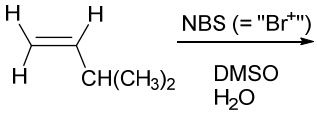
b) I denne reaksjonen er løsningsmiddelet nukleofil.



c) I denne reaksjonen er Cl^- nukleofil.

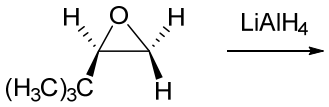


d)

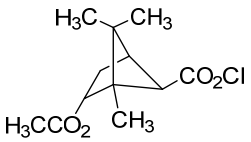


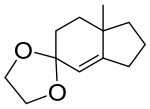
NBS =
N-Bromsuccinimid:

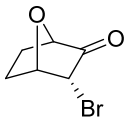
e)

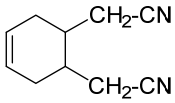


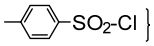
Oppgave 2. Foreslå egnede utgangsstoff **A-J** og angi reaksjonstype for reaksjonene a) – j) under.

a) **A** $\xrightarrow{\text{ClCOCOCl}}$ 

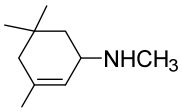
b) **B** $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{HO(CH}_2\text{)}_2\text{OH}}$ 

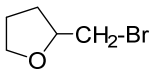
c) **C** $\xrightarrow{\text{K}^+\text{O}_2\text{C-NH=NH-CO}_2\text{-K}^+}$ 

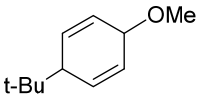
d) **D** $\xrightarrow[\text{2. NaCN, DMSO}]{\text{1. } p\text{TsCl, pyridin}}$ 

{ *p*TsCl: 

}

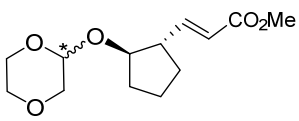
e) **E** $\xrightarrow[\text{NaBH}_3\text{CN}\ \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]{\text{CH}_3\text{-NH}_2}$ 

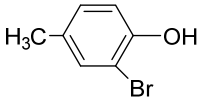
f) **F** $\xrightarrow{\text{PBr}_3}$ 

g) **G** $\xrightarrow[\text{EtOH}]{\text{Li, NH}_3}$ 

h) **H** $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$

i) **I** $\xrightarrow[\text{H}^+]{}$



j) **J** $\xrightarrow[\text{2. H}_2\text{O}]{\text{1. BBr}_3\text{ - 78}^\circ\text{C}}$ 

Oppgave 3. |

Kommenter påstandene under med ja eller nei**:** **ja / nei :**

a) Foretrukket ringstørrelse ved halosyklisering (f.eks. iodlaktonisering) er 6-ring > 5-ring ____

b) Organoboran substrater (BR_3) gir alkohol-produkter (ROH) med invertert stereokjemi ved reaksjon med H_2O_2/OH^-. ____

c) α-Polyhalogenering av metylketoner og avspalting av haloform (f.eks. kloroform) kalles en haloform reaksjon. Denne reaksjonen skjer bare ved basiske betingelser. _____

d) Mitsunobu reaksjonen utføres vha Ph_3P og DCCI (disykloheksylkarbodiimid) _____

e) Både benzyl (Bn) og etyleneglykol ($HOCH_2CH_2OH$) er vanlige beskyttelsesgrupper for karbonylgrupper og alkoholer. _____

f) Bn og Cbz beskyttelsesgruppene kan fjernes ved katalytisk hydrogenering (eks H_2/Pd) _____

g) Mitsunobu reaksjonen gir invertering av stereokjemi. _____

h) Reduksjon av et lakton med sterisk hindret diisobutylaluminiumhydrid (kalles DIBAlH) gir (syklisk) laktol. _____

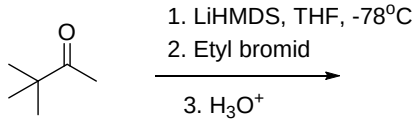
i) Reduktiv aminering er en egnet reaksjon for dannelse av amider. _____

j) Diimid, HN=NH, er et ustabilt reagens som benyttes for reduksjon/hydrogenering av alkener. _____

Oppgave 4.

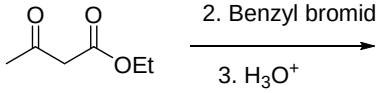
Vis antatt hovedprodukt i hvert tilfelle:

a)

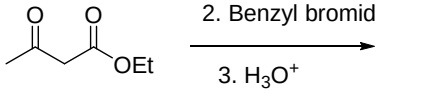


LiHMDS=$LiN[Si(CH_3)_3]_2$

b)

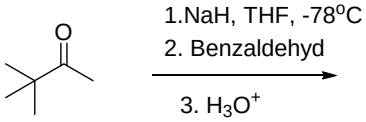


c)

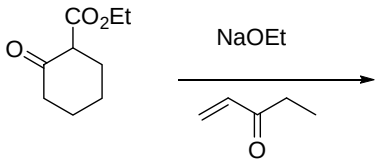


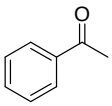
LDA= litium diisopropylamid

d)



e)

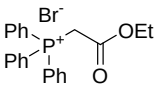


f) 

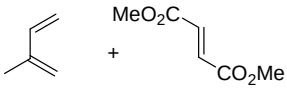
Formaldehyd
Dimetylamin
HCl
→
Δ

g)

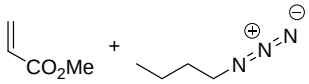
1. NaH
→
2. Dimetyl karbonat
3. H^+

h) 

1. NaOEt
→
2. Benzaldehyd

i) 

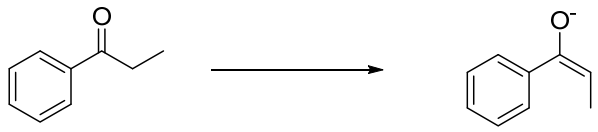
Varme
→

j) 

Varme
→

Oppgave 5.

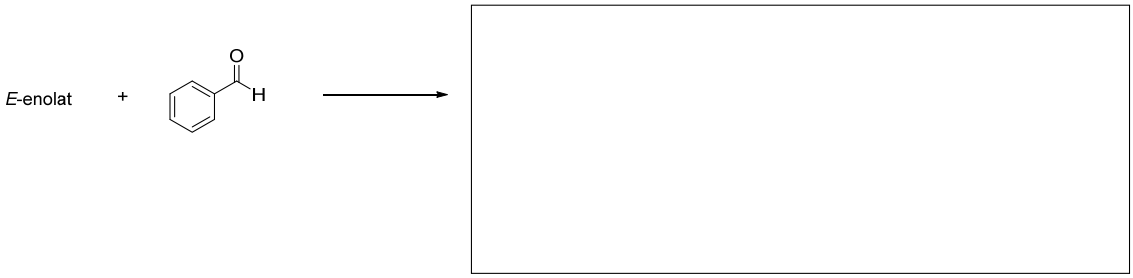
Ketonet vist skal deprotoneres til et *E*-enolat:



E-enolat

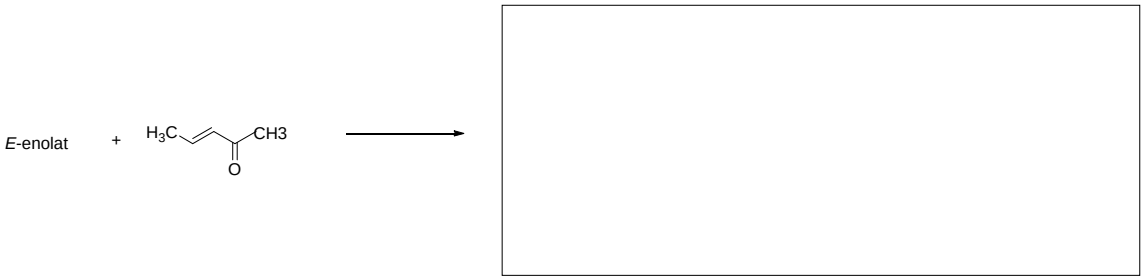
a) Hvilke reaksjonsbetingelser vil fremme dannelsen av *E*-enolat?

b) *E*-enolatet reageres med benzaldehyd ved lav temperatur. Hvilke diastereomere kan dannes?



c) Forklar vha en strukturmodell hva som vil være hoved-diastereomeren i reaksjonen mellom *E*-enolatet og benzaldehyd

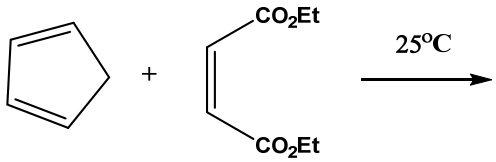
d) *E*-enolatet reagerer i en 1,4-addisjon med den α,β-umettede forbindelsen vist under.
Hvilke diastereomere kan dannes?



e) Hvordan kan stereokjemien til hovedproduktet i reaksjonen over forklares vha en strukturmodell?

Oppgave 6.

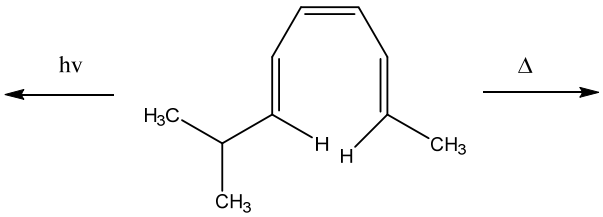
De to komponentene nedenfor reagerer i en termisk reaksjon:



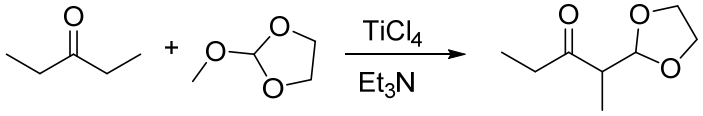
a) Hva kalles denne reaksjonen?
b) Hvilke produkter kan dannes under henholdsvis kinetisk (kort tid) og termodynamisk kontroll (lang tid).
c) Forklar hvorfor dette er en termisk tillatt reaksjon
d) Vil denne reaksjonen gå med høyere eller lavere hastighet enn reaksjon mellom 1,3-butadien og eten? Begrunn ditt svar.

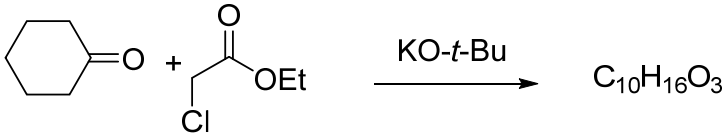
Oppgave 7.

a) Når molekylet nedenfor utsettes for høy varme eller bestråling med rett lys kan en elektrosyklisk ring lukking finne sted. Hvilke produkter dannes under henholdsvis termiske og fotokjemiske betingelser?



b) I nærvær av Lewis syren $TiCl_4$ og basen trietylamin reagerer ketonet og acetalen til produktet **7b**. Forklar dette mekanistisk:



7b

c) Etyl kloracetat og sykloheksanon reagerer under basiske betingelser til et nytt produkt med formel: $C_{10}H_{16}O_3$. Vis strukturen til dette produktet og en sannsynlig reaksjonsmekanisme.