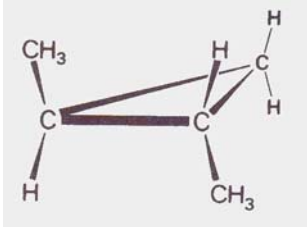
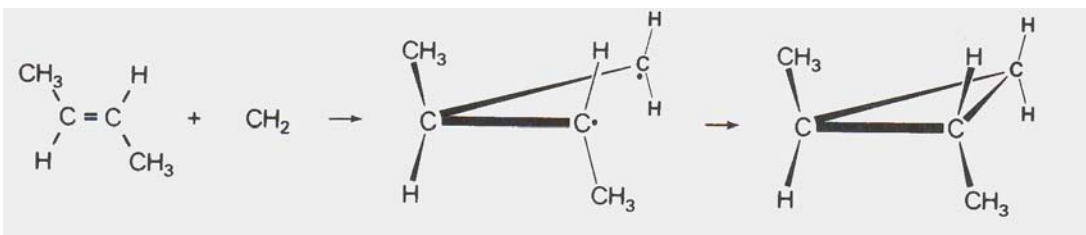


1,2-dimethylcyclopropan

Als men diazomethaan, CH_2N_2 , laat reageren met trans-2-buteen ontstaan verscheidene reactieproducten. Van één van de reactieproducten kan de structuurformule als volgt in een ruimtelijke tekening worden weergegeven:



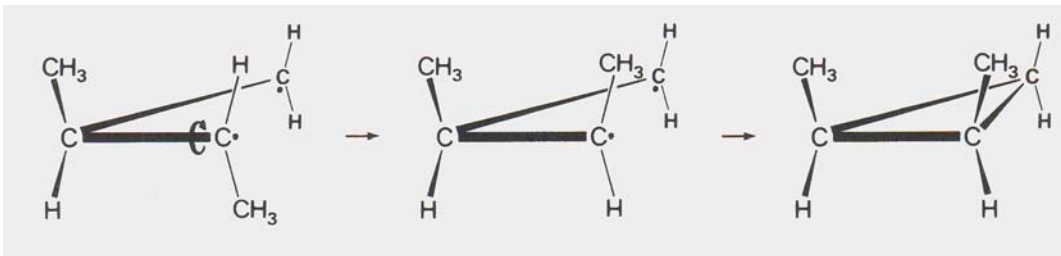
Voor het ontstaan van dit reactieproduct is een mechanisme voorgesteld waarbij men veronderstelt dat tussentijds een zogenaamd "dubbelradicaal" gevormd wordt:



In het reactiemengsel dat ontstaat als men diazomethaan laat reageren met trans-2-buteen, wordt ook cis-1,2-dimethylcyclopropan aangetroffen.

- 1 Leg uit hoe het voorgestelde mechanisme een verklaring biedt voor het ontstaan van deze cis-verbinding.

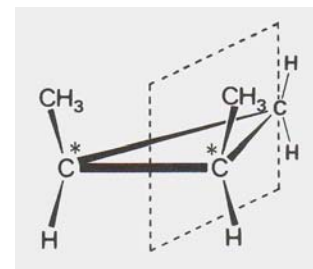
Het dubbelradicaal heeft slechts enkelvoudige C-C bindingen waardoor er draaiing om deze bindingen mogelijk is. Indien de "voorste" C-C binding eerst 180° draait en de radicalen vervolgens een binding vormen, komen de CH_3 groepen aan dezelfde kant van het vlak van de driering en is de cis verbinding ontstaan:



Cis-1,2-dimethylcyclopropan is niet optisch actief.

- 2 Laat aan de hand van de molecuulbouw van cis-1,2-dimethylcyclopropan zien dat deze stof niet optisch actief is.

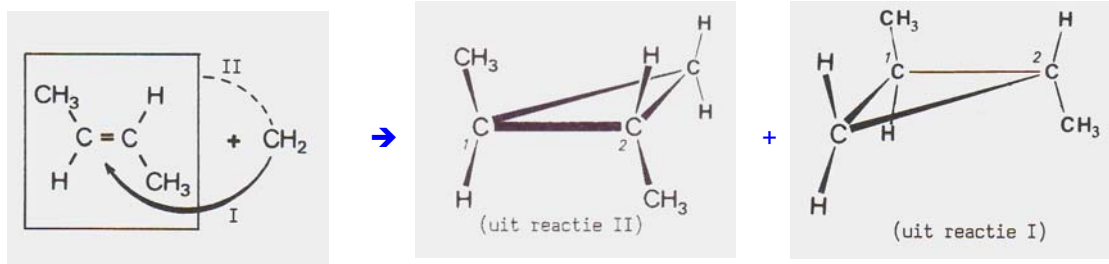
Het verschil tussen de trans- en cis verbinding is dat de laatste een inwendig spiegelvlak heeft dat door het CH_2 hoekpunt loopt en de tegenoverliggende C-C binding loodrecht in het midden snijdt (zie hiernaast). Daardoor wordt de optische activiteit van het linker asymmetrische C^* atoom opgeheven door die van het rechter C^* atoom dat een tegengestelde omringing heeft. Het totale molecuul vertoont daarom geen draaiing van het polarisatievlak van gepolariseerd licht.



Het trans-cycloalkaan waarvan hierboven de structuurformule in een ruimtelijke tekening is weergegeven, is wel optisch actief. Toch is het reactiemengsel dat ontstaat als men diazomethaan met trans-2-buteen laat reageren, niet optisch actief.

- 3 Leg uit hoe het mogelijk is dat het ontstane mengsel niet optisch actief is. Licht je antwoord toe met een ruimtelijke tekening.

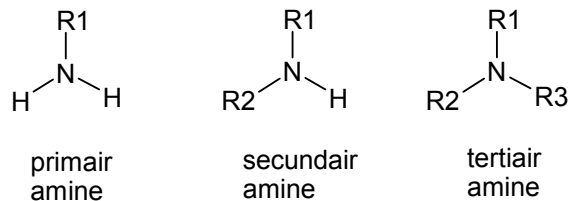
Het getekende trans-cycloalkaan (zie opgave) is optisch actief en het totale productmengsel niet. Dan moet er in het productmengsel ook een ander cycloalkaan aanwezig zijn dat de optische activiteit van het getekende cycloalkaan precies opheft. Dit kan als er van het spiegelbeeld van de getekende trans verbinding evenveel ontstaat, m.a.w. als er een racemisch mengsel wordt gevormd.



Zoals geldt voor elk alkeen liggen ook in trans-2-buteen de C=C binding en de daaraan grenzende enkelvoudige bindingen in één vlak. De kans dat CH₂ dit vlak aan de “voorkant” of aan de “achterkant” nadert is even groot. Nadering aan de voorkant (reactie I) leidt tot een ander trans-1,2,-dimethylcyclopropanaan dan de trans verbinding die in de opgave is getekend. Deze beide trans verbindingen zijn elkaars spiegelbeeld en worden d.m.v. reactie I en II in gelijke hoeveelheden gevormd.

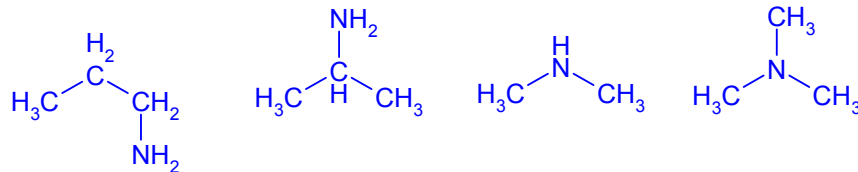
Aminen

Aminen zijn organische stikstofverbindingen die zowel wat betreft molecuulstructuur als wat betreft eigenschappen verwantschap vertonen met ammoniak. Je kunt een molecuul van een amine afgeleid denken van een ammoniakmolecuul door daarin één, twee of drie waterstofatomen te vervangen door koolwaterstofgroepen, zoals alkylgroepen. Al naar gelang één, twee of drie waterstofatomen zijn vervangen, spreken we van respectievelijk primaire, secundaire en tertiaire aminen:

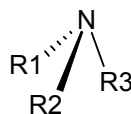


In deze structuurformules stellen R1, R2 en R3 koolwaterstofgroepen voor.

4 Geef de structuurformules van alle aminen met de molecuulformule C₃H₉N.



De ruimtelijke bouw van een molecuul van een amine vertoont veel overeenkomst met die van een ammoniakmolecuul. In beide gevallen wordt een pyramidale structuur verondersteld, met het stikstofatoom in de top van de pyramide. Zo kan een molecuul van een tertiair amine als volgt ruimtelijk worden weergegeven:

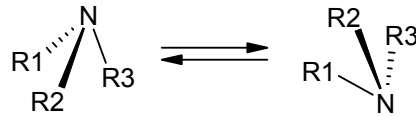


In dit soort tekeningen stelt een streepje (—) een binding voor *in* het vlak ; en - - - stellen bindingen voor die respectievelijk naar voren en achteren gericht zijn.

Gezien de ruimtelijke structuur van een aminemolecuul zou je kunnen verwachten dat elk tertiair amine waarin R₁, R₂ en R₃ verschillend zijn stereo-isomerie vertoont.; men kan zich twee stereo-isomeren voorstellen waarvan de moleculen elkaars spiegelbeeld zijn. Deze beide ste-

reo-isomeren zouden dan ook optische activiteit moeten vertonen. Men heeft echter bij dit soort aminen, waarvan wordt verondersteld dat twee stereo-isomeren bestaan, nooit optische activiteit waargenomen. Men is er ook nooit in geslaagd de beide stereo-isomeren van elkaar te scheiden.

Om een en ander te verklaren wordt verondersteld dat de beide spiegelbeeldisomeren met elkaar in evenwicht zijn, waarbij de groepen R1, R2 en R3 snel "omklappen":



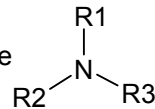
Je zou aan dit evenwicht een evenwichtsconstante K kunnen toekennen.

5 Leg uit of je uit de bovenstaande gegevens de waarde van K kunt voorspellen.

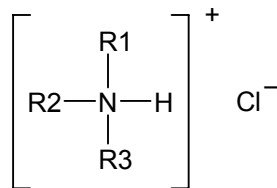
Elk tertiair amine met verschillende R1, R2 en R3 zou, gescheiden van zijn spiegelbeeld isomeer, optische activiteit vertonen. Omdat dit niet gevonden wordt, moet je aannemen dat er van beide isomeren evenveel in het evenwicht aanwezig is. De evenwichtsconstante zal daarom de waarde 1 hebben ($K = [\text{amine}(1)] / [\text{amine}(2)]$ waarin amine(1) en amine(2) elkaars spiegelbeeld voorstellen. Geen optische activiteit betekent $[\text{amine}(1)] = [\text{amine}(2)]$ en zodoende $K = 1$).

Evenals ammoniak zijn aminen zwakke basen. Door opname van H^+ vormen zij positieve

ionen. Zo ontstaat bij de reactie van het tertiaire amine

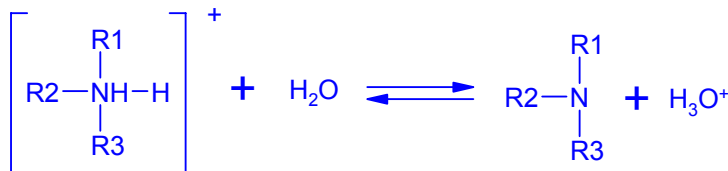
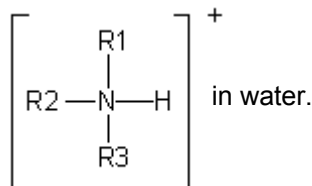


met waterstofchloride het volgende zout:



Elk zout van deze soort waarin R1, R2 en R3 verschillend zijn, blijkt stereo-isomerie te vertonen. Wordt van een dergelijk zout één van de twee optisch actieve stereo-isomeren in water opgelost, dan treedt een reactie op waarbij het positieve ion een proton afstaat. Daarbij stelt zich een evenwicht in. De ontstane oplossing blijkt na verloop van tijd niet meer optisch actief te zijn.

6 Geef de vergelijking van

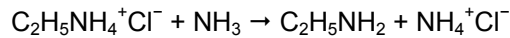
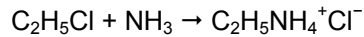


7 Leg uit hoe het komt dat de ontstane oplossing na verloop van tijd geen optische activiteit meer vertoont.

Het tertiaire amine dat in bovenstaande reactie ontstaat, komt na korte tijd na snel omklappen in evenwicht met zijn spiegelbeeldisomeer. Zodra dit laatste een proton opneemt, ontstaat een positief ion dat optisch actief is maar tegengesteld aan het oorspronkelijke positieve ion. Omdat beide isomeren van het amine (binne korte tijd) in de verhouding 1 : 1 zullen voorko-

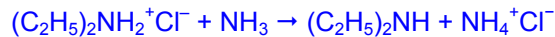
men, zal ook de verhouding van de daarvan afgeleide ionen 1 : 1 bedragen met als gevolg: geen optische activiteit (racemisch mengsel).

Primaire aminen kunnen worden bereid door een chlooralkaan te laten reageren met ammoniak. Deze omzetting verloopt in twee stappen:

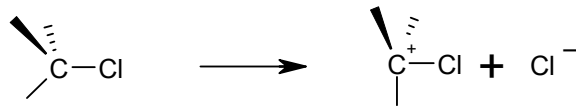


In het ontstane reactiemengsel wordt, naast ethylamine, ook onder andere diethylamine, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, gevormd. Er wordt aangenomen dat dit secundaire amine gevormd wordt uit het ontstane primaire amine.

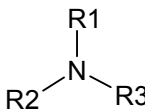
8 Geef de vergelijking voor de vorming van $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ uit het primaire amine.



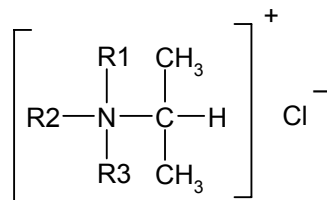
Onderzoek aan de reactie van ammoniak met één van de stereo-isomeren van 2-chloorbutaan in een polair oplosmiddel heeft uitgewezen dat van het daarbij gevormde primaire amine beide stereo-isomeren in het reactiemengsel aanwezig zijn. Men verklaart het feit dat beide stereo-isomeren ontstaan met de aanname dat uit 2-chloorbutaan eerst carboniumionen (positief geladen alkylgroepen) met een vlakke structuur ontstaan:



De ontstane carboniumionen reageren dan door met ammoniakmoleculen waarbij, na afsplitsing van H^+ , de beide stereo-isomeren ontstaan.

Als een tertiair amine, , waarin R1, R2 en R3 verschillend zijn, zou reageren

met één van de stereo-isomeren van 2-chloorbutaan, dan kun je verwachten dat het volgende zout zal ontstaan:



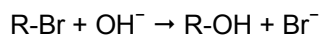
Als deze reactie plaatsvindt, mag je ook verwachten dat van dit zout een aantal stereo-isomeren ontstaan.

9 Leg uit hoeveel stereo-isomeren je dan mag verwachten, als is uitgegaan van één van de stereo-isomeren van 2-chloorbutaan.

In het gegeven zout komen twee asymmetrische centra voor: het N- en het C-atoom waaraan de substitutie plaatsvond. Je kunt daarom maximaal 4 ($=2^2$) stereo-isomeren verwachten. Dat het 2-chloorbutaan waarvan met uitgaat, optisch actief is, betekent niet dat er slechts één van de beide omringingen van het C-atoom zal ontstaan. Er worden namelijk carbocationen gevormd die vlak zijn en dus zelf niet optisch actief. De twee spiegelbeeldisomeren van het tertiaire amine kunnen het vlakke carbocation van beide kanten naderen en een binding aangaan. Er zijn zodoende vier mogelijke stereo-isomeren.

Substitutiereacties

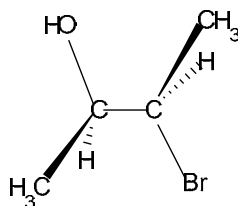
Men kan halogeenalkanen met natronloog laten reageren. Hierbij treedt een substitutiereactie op die schematisch als volgt kan worden weergegeven:



Hierbij staat R voor de rest van een koolstofverbinding.

Deze substitutie kan op twee manieren verlopen. Afhankelijk van R treedt een eerste of tweede orde reactie op. Bij een eerste orde reactie is de reactiesnelheid uitsluitend afhankelijk van $[\text{R-Br}]$ en bij een tweede orde reactie zowel van $[\text{R-Br}]$ als $[\text{OH}^-]$.

Van 3-broom-2-butanol zijn vier stereo-isomeren bekend. De structuur van één van die stereo-isomeren is hieronder in een ruimtelijke tekening weergegeven.



Deze stereo-isomeer is optisch actief.

Als men 3-broom-2-butanol met OH^- laat reageren, ontstaat 2,3-butaandiol. Na afloop van de reactie van bovengenoemde stereo-isomeer van 3-broom-2-butanol met OH^- wordt geen optische activiteit waargenomen.

- 10** Leg uit of het verdwijnen van de optische activiteit bij deze reactie verklaard kan worden met behulp van de configuratieverandering volgens een tweede orde reactie. Alleen aan C(3), het meest rechtse van de twee, kan substitutie plaatsvinden waarbij het 2,3-butaandiol ontstaat. Als het halogeenatoom via een tweede orde reactie wordt vervangen door een hydroxylgroep, vindt "omklapping" plaats aan C(3) waardoor de rechterkant van het molecuul juist het spiegelbeeld wordt van de linkerkant (inwendig spiegelvlak). Een dergelijk molecuul is niet meer optisch actief, omdat beide helften van het molecuul elkaars optische activiteit opheffen. Het verdwijnen van de optische activiteit is hiermee dus verklaard.
- 11** Leg uit hoeveel maal sneller de reactie tussen 3-broom-2-butanol en OH^- verloopt als $[\text{OH}^-]$ 3 maal zo groot wordt gemaakt. Uit het antwoord op vraag 10 blijkt dat de reactie een tweede orde reactie is. De reactiesnelheid is (daarom ook) afhankelijk van $[\text{OH}^-]$. Dus als $[\text{OH}^-]$ 3 maal zo groot wordt, neemt de reactiesnelheid ook met een factor 3 toe.