

Dehydratie van alcohol

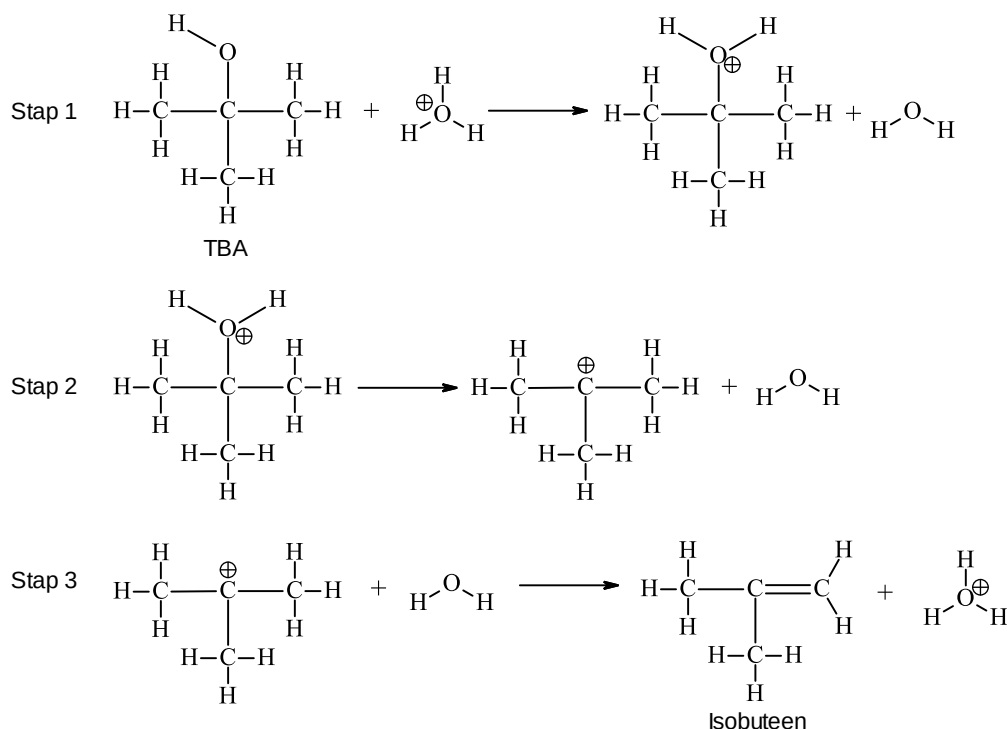
Dehydratie van een alcohol is een eliminatiereactie waarbij H_2O wordt afgesplitst en een alkeen ontstaat. Deze reactie verloopt volgens een mechanisme dat in figuur 1 is weergegeven voor het alcohol TBA. Lees eerst goed de beschrijving van het mechanisme.

Stap 1: Onder invloed van een sterk zuur, wordt de OH-groep van het TBA omgezet in H_2O^+ -groep.

Stap 2: De H_2O^+ -groep is de vertrekkende groep, waarbij een carbokation ontstaat. Dit is de langzaamste stap.

Stap 3: Een watermolecuul reageert als base/nucleofiel om het carbokation om te zetten in isobuteen.

figuur 1



- 1 Geef de systematische naam van TBA.
- 2 Geef de systematische naam van isobuteen.
- 3 Leg uit of het hier gaat om een E1- of een E2-mechanisme.

- 4 Geef in figuur 1 de vrij elektronenparen aan en geef met pijlen weer hoe elektronenparen worden verplaatst tijdens de reactie.

- 5 Leg uit dat hier sprake is van katalyse.

Men probeert de dehydratie volgens dit mechanisme ook met butaan-2-ol.

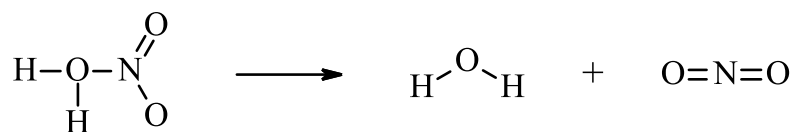
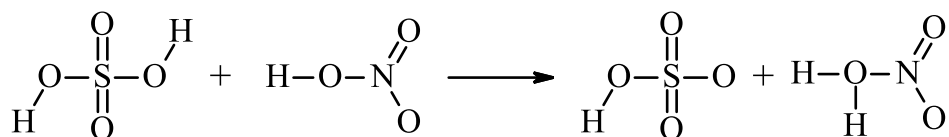
- 6 Leg uit of de dehydratie van butaan-2-ol gemakkelijker of moeilijker gaat dan de dehydratie van TBA.

- 7 Geef de namen en structuurformules van reactieproduct(en) die ontstaan bij de dehydratie van butaan-2-ol.

Synthese van paracetamol

De synthese van paracetamol gaat uit van fenol, dat in de eerste stap wordt genitreerd tot 4-nitrofenol. Voor deze nitroering is een mengsel van zwavelzuur en salpeterzuur nodig. Het salpeterzuur zorgt voor de vorming van het nitroniumion (NO_2^+), zoals is weergegeven in figuur 1.

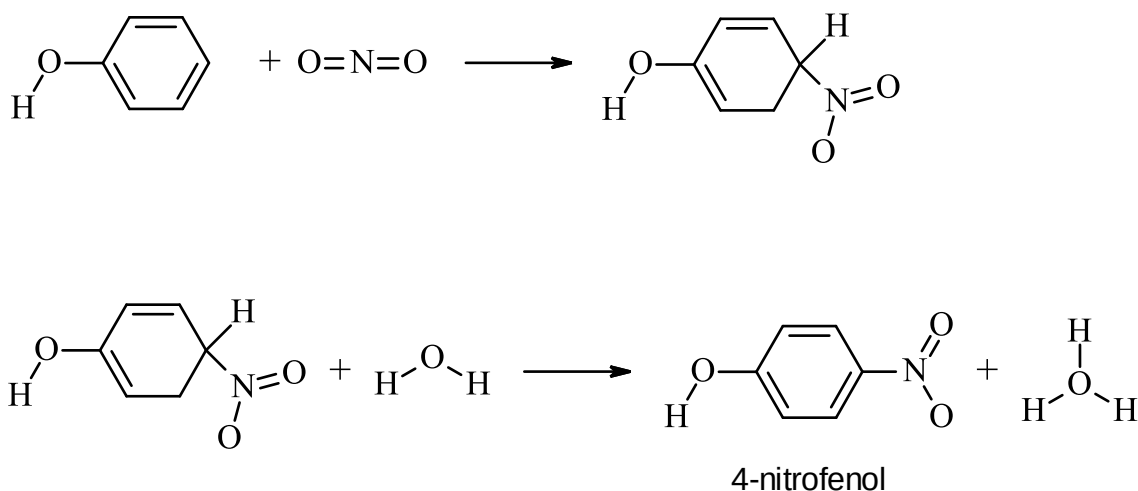
figuur 1



- 8 Teken in figuur 1 de vrije elektronenparen en formele ladingen. Geef met pijlen weer hoe elektronenparen worden verplaatst tijdens de vorming van NO_2^+ .

Vervolgens zal het nitroniumion reageren met fenol in een zogenaamde *Elektrofiële Aromatische Substitutie (EAS)*, zoals is weergegeven in figuur 2.

figuur 2



9 Teken in figuur 2 de vrije elektronenparen en formele ladingen. Geef met pijlen weer hoe elektronenparen worden verplaatst tijdens de vorming van 4-nitrofenol.

10 Leg uit of het nitronium hier reageert elektrofiel of als nucleofiel.

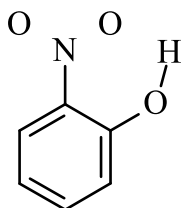
Bij de EAS-reactie, zoals beschreven in figuur 2, ontstaat ook 2-nitrofenol. Voor de synthese van paracetamol is alleen 4-nitrofenol nodig, dus dat moet worden gescheiden van 2-nitrofenol. Dat is eenvoudig te bewerkstelligen, omdat de kookpunten nogal verschillen:

- kookpunt 2-nitrofenol: 139 °C
- kookpunt 4-nitrofenol: 279 °C

Dit verschil in kookpunten kan worden verklaard met behulp van waterstofbruggen. In het geval van 4-nitrofenol is er sprake van waterstofbruggen tussen de moleculen, waardoor het kookpunt relatief hoog is. Bij 2-nitrofenol is er ook sprake van waterstofbruggen, maar niet tussen de moleculen. Hier is namelijk sprake van zogenaamde *intramoleculaire* waterstofbruggen. Deze waterstofbruggen worden gevormd tussen de OH -groep en de NO_2 -groep van *hetzelfde* molecuul, zodat er geen sprake is van waterstofbruggen *tussen* de moleculen.

Figuur 4 is een onvolledige weergave van 2-nitrofenol.

figuur 4



11 Voer met figuur 4 de volgende opdrachten uit:

- Geef de bindende elektronenparen in de NO_2 -groep weer.
- Geef de formele en partiële lading(en) aan.
- Geef de waterstofbrug weer met een stippellijn.

Nadat 2-nitrofenol is afgescheiden, wordt 4-nitrofenol in een oplosmiddel met behulp van waterstof en Raney nikkel in een redoxreactie omgezet in 4-aminofenol. Raney nikkel is een zeer fijn verdeelde vorm van nikkel en wordt gebruikt als katalysator. Best gevaarlijk goedje, want aan de lucht kan het spontaan ontbranden.

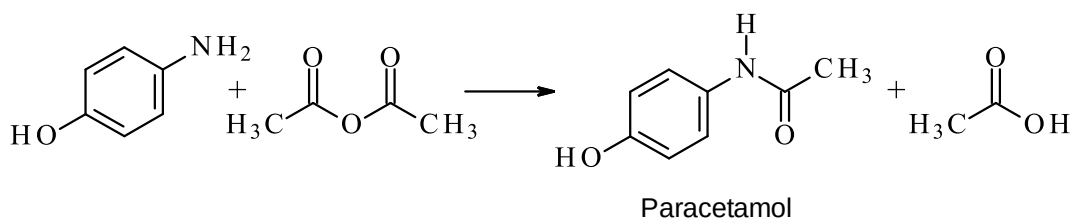
12 Leg uit of het gebruik van Raney nikkel een vorm van homogene of heterogene katalyse is.

Het metaal nikkel is normaal niet zo brandbaar.

13 Leg uit waarom Raney nikkel wel ontbrandt aan de lucht.

Tot slot wordt het 4-aminofenol met azijnzuuranhydride omgezet tot paracetamol, weergegeven in figuur 5.

figuur 5



Azijnzuuranhydride is instabiel in water, omdat het dan hydrolyseert.

14 Geef de reactievergelijking in molecuulformules voor de hydrolyse van azijnzuuranhydride.

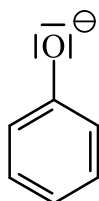
Synthese van aspirine

Aspirine is een pijnstiller die (net als paracetamol uit de vorige opgave) wordt gesynthetiseerd met een *Elektrofiële Aromatische Substitutie* (EAS-reactie) vanuit fenol. Men wil CO_2 gebruiken als elektrofiel, maar dat is helaas een nogal zwakke elektrofiel.

- 15** Teken de structuurformule van CO_2 en leg uit dat het een apolaire stof is.
16 Geef in je structuurformule van opgave 15 de partiële ladingen aan en leg uit waarom CO_2 een zwakkere elektrofiel is dan het nitroniumion van opgave 8.

Omdat CO_2 een zwakke elektrofiel is, zal een EAS-reactie niet optreden bij fenol zelf. Men zorgt dat fenol wel een EAS-reactie kan ondergaan, door het fenol met natriumhydroxide om te zetten in natriumfenolaat. In fenolaat is de benzeenring wel ontvankelijk voor een EAS-reactie met CO_2 . CO_2 zal dan op de 2 en 4 plaats aanvallen.

figuur 1

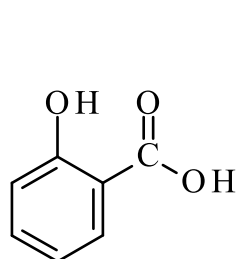


Fenolaat

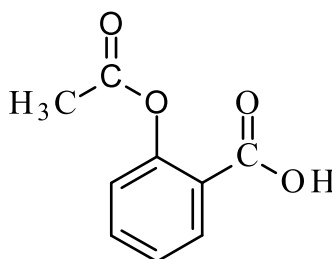
- 17** Leg met grensstructuren uit waarom fenolaat wel een EAS-reactie kan ondergaan met een zwakke elektrofiel. Leg ook uit waarom op plaats 2 en 4.

Door reactie van fenolaat met CO_2 en opwerken met een zuur verkrijgt men salicylzuur, dat vervolgens met azijnzuuranhydride wordt omgezet tot aspirine.

figuur 2



Salicylzuur



Aspirine

- 18** Geef de systematische naam van salicylzuur.