

Muestra de problemas básicos representativos de los contenidos propios de la asignatura de Química Orgánica General que es necesario dominar.

PROBLEMA 1.

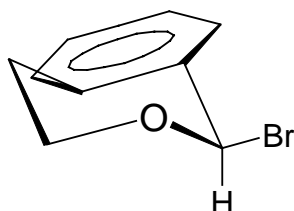
Estudie la posibilidad de introducir un átomo de halógeno (cloro o bromo) en distintas posiciones de la estructura carbonada del areno isopropilbenceno. Sugiera procedimientos (reactivos y condiciones) para efectuar la sustitución sobre el:

- a) carbono bencílico (4 métodos)
- b) carbono primario (3 métodos)
- c) carbono 4 del anillo aromático (2 métodos)

Dispone como materiales de partida del propio areno o de 2-fenil-1-propanol. Indique en cada método si es válido sólo para cloro, para bromo o para ambos. Señale los mecanismos de reacción por los que transcurran las distintas reacciones.

PROBLEMA 2.

Por reacción de (1R)-1-bromo-3,4-dihidro-1H-isocromeno,

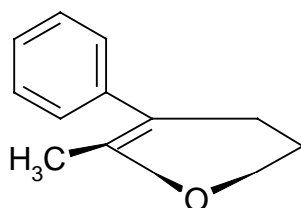


disuelto en metanol con metóxido sódico a 30 °C y fuerte agitación, se obtiene como producto una mezcla de enantiómeros con la siguiente composición: 71% de (1R)-1-metoxi-3,4-dihidro-1H-isocromeno y 29% de (1S)-1-metoxi-3,4-dihidro-1H-isocromeno.

- a) Calcule los porcentajes de seguimiento de cada uno de los dos mecanismos de sustitución nucleófila y estudie los comportamientos estereoquímicos (inversión-retención) habidos en ellos.
- b) Aporte las razones que encuentre justifican la alta incidencia del mecanismo SN1 observada en este proceso en el que interviene un nucleófilo tan activo como el metóxido ($K_a \text{CH}_3\text{OH} = 10^{-18}$).
- c) Sobre un único diagrama de desarrollo de reacción realice un estudio comparativo de los perfiles energéticos desarrollados en cada uno de los mecanismos de sustitución nucleófila seguidos.

PROBLEMA 3.

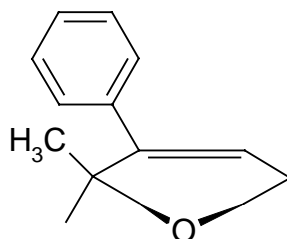
Se desea realizar la síntesis de 4-fenil-5-metil-2,3-dihidrofurano:



Para lo que se sigue, partiendo del reactivo (2S,3S)-5-cloro-3-fenilpentan-2-ol, la secuencia de pasos que se indica a continuación:

- 1) calentamiento del reactivo muy diluido en un disolvente inerte que contiene una base fuerte
- 2) tratamiento con NBS
- 3) eliminación con potasa alcohólica

Cuando se analizan los resultados finales de la síntesis se observa que el rendimiento no ha sido muy bueno ya que se ha obtenido en torno a un 40% de (2S)-3-fenil-2-metil-2,5-dihidrofurano,



un isómero de posición menos estable y no deseado. Sobre este proceso:

- a) formule toda la síntesis en proyecciones espaciales
- b) indique el mecanismo de reacción seguido en cada paso
- c) justifique la presencia del isómero no deseado.

PROBLEMA 4.

Diseñe procedimientos adecuados de síntesis para conseguir la introducción del grupo hidroxilo (obtención de alcoholes) en cada uno de los carbonos diferentes de la cadena de 3,4-dimetilhexano. Nombre los alcoholes resultantes en cada proceso.

PROBLEMA 5.

Un areno A ($C_{10}H_{12}$) que no presenta isomería óptica ni geométrica, cuando reacciona con diborano y el producto resultante se trata con agua oxigenada con hidróxido sódico, produce mayoritariamente B

que reacciona con NBS dando un único bromuro de alquilo C como una pareja de enantiómeros que, al calentarlos en presencia de una base fuerte, originan dos isómeros: D (pareja de isómeros E-Z) y D' (pareja de enantiómeros). Por oxidación con ácido crómico, sólo los isómeros D generan productos que presentan carácter ácido mientras que los D' no reaccionan. Determine razonadamente las estructuras de los compuestos descritos por letras.

PROBLEMA 6.

Diseñe una síntesis para el compuesto que se ajusta a la siguiente descripción:

- 1) Análisis elemental: C=62,06%, H=10,34%.
- 2) Carácter ácido: equivalente de neutralización = 116 g.
- 3) Presenta actividad óptica.
- 4) Se puede obtener con buen rendimiento por carbonatación a partir del organomagnésico adecuado.
- 5) No se obtiene con buen rendimiento por cianuración del halogenuro de alquilo adecuado.
- 6) Se obtiene con buen rendimiento por carbonilación a partir del alqueno o alcohol adecuados.

No emplee para la síntesis ninguno de los procedimientos anteriormente citados. Como materiales de partida puede utilizar cualquier reactivo de menos de 4 átomos de carbono.

PROBLEMA 7.

Deduzca las posibles estructuras de dos isómeros de análisis elemental: C=81,81% e H=6,06%, considerando además la siguiente información: cuando estos compuestos se condensan con fenilhidrazina, cada uno de ellos genera una pareja de isómeros que contienen 12,61% de nitrógeno. Ambos dan negativo el ensayo de Tollens aunque sí dan reacciones de sustitución electrófila aromática. Al hacerlos reaccionar con cianuro de hidrógeno, cada uno de ellos produce una pareja de cianhidrinas diastereómeras.

PROBLEMA 8.

Un compuesto A de fórmula molecular $C_6H_{10}O$ adiciona bromo con facilidad pero no presenta isomería cis-trans. Condensa con hidroxilamina pero da negativo Tollens. Cuando se trata con hipoyodito sódico produce un precipitado amarillo y un compuesto B que al calentarlos en un disolvente orgánico inerte que contiene agua y ácido clorhídrico en exceso forma un compuesto C que no tienen carácter ácido, presenta una pareja de enantiómeros e hirviéndolo en

Na/etanol produce el glicol D. Deduzca razonadamente las estructuras de A,B,C y D.

PROBLEMA 9.

Nombrar el producto obtenido en cada una de las reacciones o secuencias de reacción que se indican aplicadas al ácido 3-fenilbutanoico:

- a) bromo en presencia de fósforo
- b) 1. Cloruro de tionilo; 2. Etilamina
- c) isopropanol con catálisis ácida
- d) pentóxido de fósforo
- e) amoníaco
- f) hidróxido potásico
- g) pentabromuro de fósforo
- h) 1. bromuro de tionilo; 2. amoníaco; 3. hipobromito sódico
- i) hidruro de litio y aluminio
- j) 4-metilfenol en presencia de ácido sulfúrico.

PROBLEMA 10.

Describa con fórmulas desarrolladas el procedimiento de síntesis que se indica a continuación para la obtención de ciclohexil-2-feniletil-N-nitrosoamina partiendo de 1-bromo-2-feniletano:

- 1) tratamiento con la sal potásica de ftalimida y posterior hidrólisis básica (NaOH).
- 2) aminación reductiva (H_2/Ni) tras condensación con ciclohexanona de la amina obtenida en 1.
- 3) nitrito sódico en ácido clorhídrico de la amina obtenida en 2.

PROBLEMA 11.

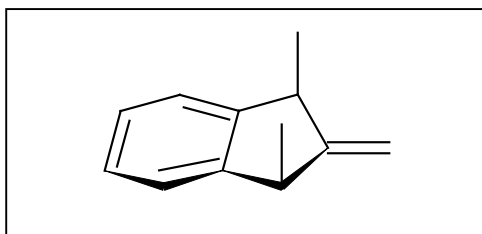
Por reacción de (1R)-1-bromo-1-etoxietano disuelto en etanol con disolución acuosa de cianuro sódico a $60^\circ C$ y con fuerte agitación, se obtiene como producto una mezcla de enantiómeros con la siguiente composición : 72 % de (2R)-2-etoxipropanonitrilo y 28 % de (2S)-2-etoxipropanonitrilo, siendo aquí prácticamente despreciables las pérdidas habidas por eliminación (1-etoxieteno). Sobre la reacción descrita:

- a) Calcule los porcentajes de seguimiento de cada uno de los mecanismos de sustitución nucleófila y estudie los comportamientos estereoquímicos (inversión-retención) habidos en ellos.
- b) Aporte tres razones distintas que justifiquen la alta incidencia de la cinética de orden 1 observada en este proceso en el que participa un nucleófilo tan activo como el cianuro ($K_a HCN = 10^{-9}$).

c) Sobre un único diagrama de desarrollo de reacción, realice un estudio comparativo de los perfiles energéticos desarrollados en cada uno de los mecanismos de sustitución nucleófila seguidos.

PROBLEMA 12.

El hidrocarburo de la figura se llama cis-1,3-dimetil-2-metilenindano:



Dibuje en el espacio todos los estereoisómeros que se obtienen cuando este hidrocarburo se somete a hidratación por los procedimientos siguientes:

- disolución acuosa diluida de ácido sulfúrico
- oximercuración-desmercuración
- hidroboración-oxidación

Indique la relación estereoquímica que existe entre los estereoisómeros que se produzcan.

PROBLEMA 13.

Un bromuro de alquilo A, que presenta actividad óptica, se trata con potasa alcohólica, dando mayoritariamente una pareja de isómeros geométricos, B, que por ozonolisis en medio ácido generan ácido acético y C, de equivalente de neutralización 136 g. Si se somete B a un burbujeo de monóxido de carbono, tras disolver en ácido sulfúrico diluido, se genera un compuesto D, en forma de mezcla racémica. Por otro lado, la oxidación drástica de B con permanganato y ácido sulfúrico concentrados y en caliente, genera un diácido ($C_8H_6O_4$) que con calor cicla intramolecularmente dando E.

Determine razonadamente las estructuras de los compuestos designados por letras.

PROBLEMA 14.

Establezca, justificándolo a partir del mecanismo de reacción, el orden de reactividad de los siguientes compuestos en los procesos que se indican:

- a) Cloruro de 2-nitropropanoilo y cloruro de 2-metilpropanoilo sometidos a hidrólisis en medio de hidróxido sódico acuoso al 1.5N.
- b) Cloruro de butanoilo, bromuro de butanoilo y butanamida en etanol a reflujo con trazas de ácido clorhídrico como catalizador.
- c) Bromuro de benzoilo reaccionando con amoníaco o con dietilamina.
- d) Cloruro de p-metoxibenzoilo a reflujo de etanol o a reflujo de disolución etanólica de etóxido sódico 1M.

PROBLEMA 15.

Proponer una vía de síntesis con buen rendimiento para la 5-metil-5,6-dihidropiran-2-ona (lactona del ácido 5-hidroxi-4-metil-2-pentenoico) a partir de 2-metilpropeno.

PROBLEMA 16.

A la vista de la siguiente tabla que recoge los valores de la constante de equilibrio del proceso de adición de ácido cianhídrico a varios compuestos carbonílicos, deduzca los factores que controlan la misma:

COMPUESTO	Kc
acetaldehído	Altísima
p-nitrobenzaldehído	1420
benzaldehído	210
p-metoxibenzaldehído	32
butanona	38
acetofenona	0.8
benzofenona	inapreciable

PROBLEMA 17.

Se hace reaccionar (2R, 5S)-2,5-dietilciclopentanona con el acetiluro del 3,3-dimetil-1-butino (preparado por reacción de este alquino con amiduro sódico), obteniéndose un producto mayoritario tras la adición final de agua.

De este proceso se pide:

- a) tipo de reacción
- b) mecanismo de reacción
- c) estudio de la estereoquímica del proceso y justificación del hecho experimental de la obtención de un estereoisómero mayoritario.