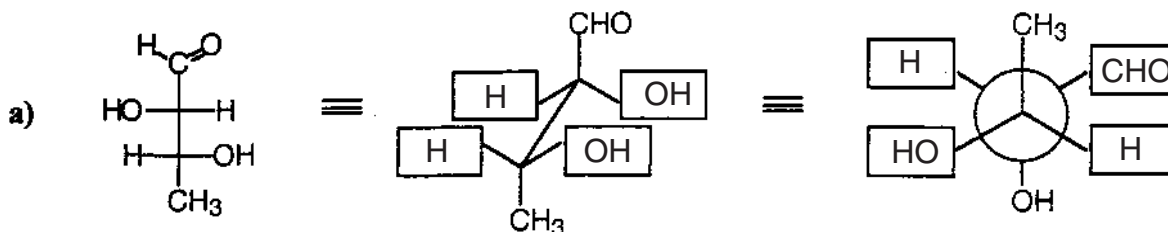


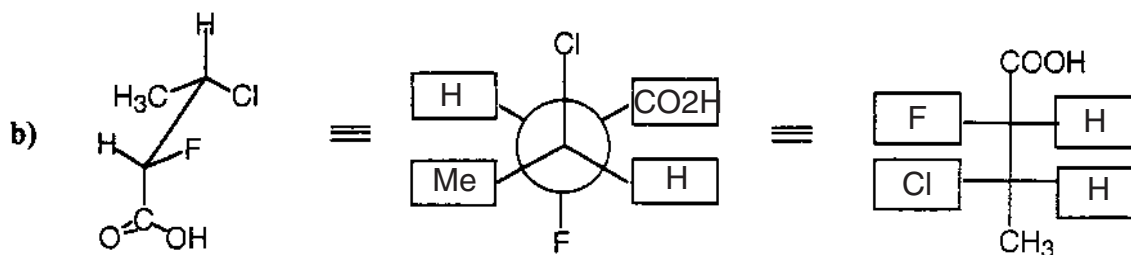
QUIMICA ORGANICA (CURSO 1998-1999) EXAMEN PARCIAL (15-02-1999)

NOMBRE Y APELLIDOS: GRUPO:

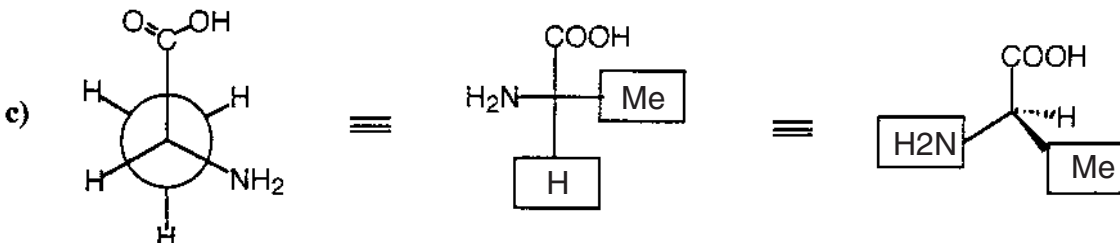
1 (20 puntos) Rellene los cuadros según se indica en cada caso. Indique un nombre sistemático para los productos de los apartados (a-c), que incluya la configuración absoluta *R/S* de los centros estereogénicos. En los apartados (d-e), represente las fórmulas de manera que quede claramente visible la estereoquímica *E/Z* de los dobles enlaces.



Nombre: (2S, 3R)-2,3-dihidroxi butanal

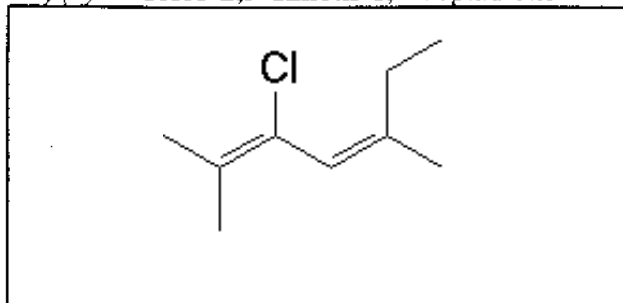


Nombre: Ácido (2R, 3S)-3-cloro-2-fluorobutanoico

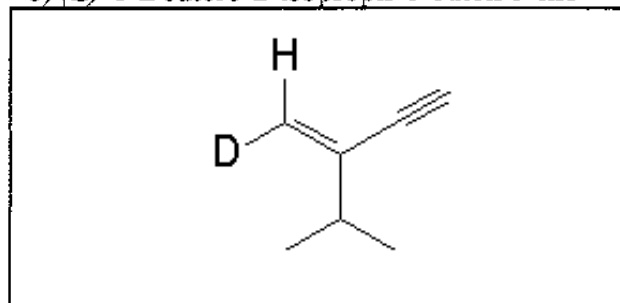


Nombre: Ácido R-2-aminopropanoico

d) (Z)-3-Cloro-2,5-dimetil-2,4-heptadieno

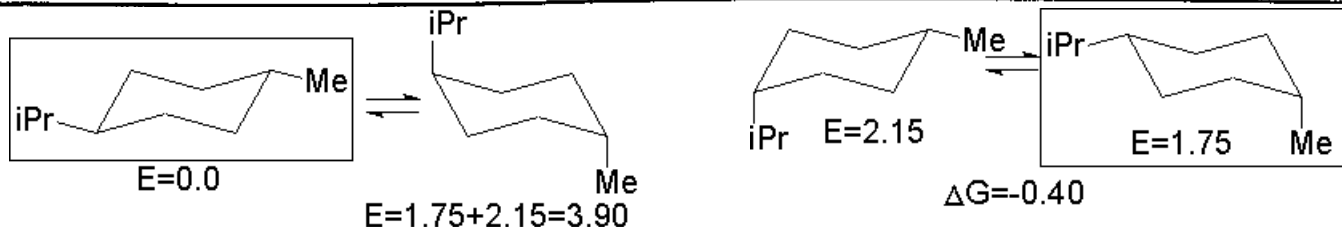


e) (E)-1-Deutero-2-isopropil-1-buten-3-ino



2 (10 puntos) Indique cuál será el conformero más abundante en el equilibrio conformacional del *trans*- y del *cis*-1-isopropil-4-metilciclohexano, teniendo en cuenta que las diferencias de energía libre entre los sustituyentes en posición axial y ecuatorial son las siguientes: CH₃ 1.74 kcal/mol (7.28 kJ/mol), ¹Pr 2.15 kcal/mol (9.00 kJ/mol).

(sigue al dorso)

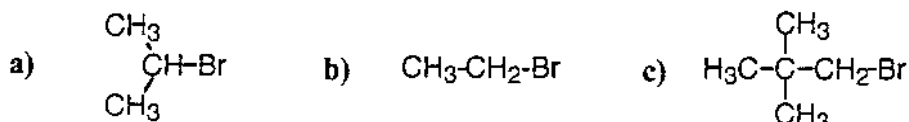


$$\Delta G = 3.90$$

Se establece el equilibrio entre las conformaciones silla. En el isómero trans (izquierda) predomina la conformación con los dos sustituyentes ecuatoriales. La diferencia de energía libre de equilibrio es 3.90 kcal/mol porque en la conformación diaxial las energías conformacionales de los grupos han de sumarse. En el isómero cis (derecha) predomina la conformación con el grupo más voluminoso en ecuatorial. La diferencia de energía libre es tan sólo de -0.40 kcal/mol porque en ambas conformaciones hay un grupo axial.

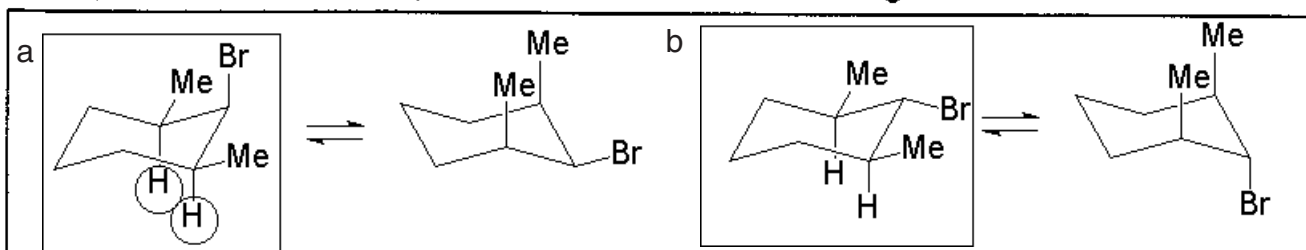
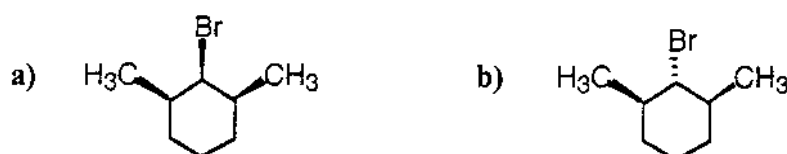
3 (20 puntos)

i) Ordene los siguientes sustratos según su reactividad decreciente en reacciones S_N2 , justificando la respuesta.



La reacción S_N2 es muy sensible al volumen estérico de los grupos unidos a los carbonos reaccionante y contiguo. Por ello el más reactivo será b ya que es un bromuro 1° sin impedimento en el carbono contiguo. El siguiente más reactivo será a porque es un bromuro 2° . Aunque también es un haluro 1° , c será el menos reactivo porque posee ramificaciones de la cadena en la posición contigua al carbono que reacciona.

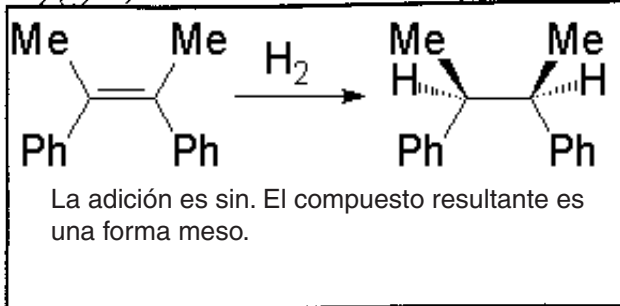
ii) ¿Cuál de los siguientes sustratos reaccionará mejor por un mecanismo E_2 ? ¿Por qué?



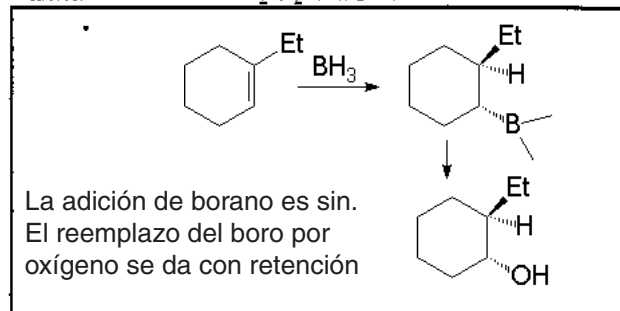
En el mecanismo E_2 se requiere necesariamente que existan hidrógenos en anti respecto de la posición del grupo saliente. Estos se indican con un círculo. La conformación más poblada en cada equilibrio está recuadrada. Puede verse que en a la conformación preferida tiene el bromo y dos hidrógenos en la disposición adecuada para una reacción E_2 . Sin embargo el compuesto b no posee en ninguna conformación hidrógenos en anti respecto del Br. Por tanto el compuesto a reaccionará por un mecanismo E_2 mientras que b no podrá hacerlo.

(sigue en la otra hoja)

e) (Z)-2,3-Difenil-2-buteno con H₂ (Pd/C)



d) 1-Etilciclohexeno con diborano seguido de tratamiento con H₂O₂/NaOH

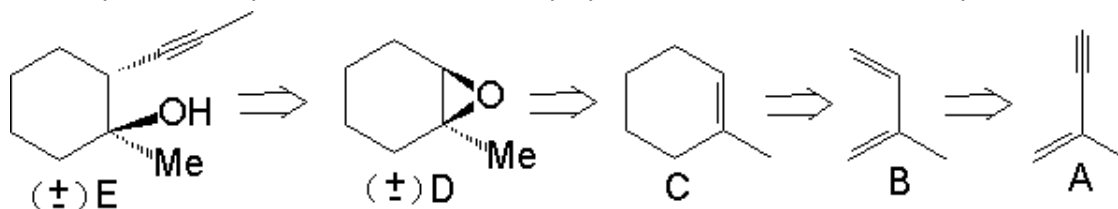


6 (20 puntos) Un producto A, que contiene un 90.91 % de carbono y un 9.09 % de hidrógeno, se hidrogena con un catalizador de paladio / carbonato sódico / acetato de plomo(II) / quinoleína, dando un producto B (C₅H₈), que se trata con etileno a alta temperatura en un autoclave para dar C. El compuesto C se disuelve en diclorometano y se trata con ácido *meta*-cloroperbenzoico, dando lugar a D, que reacciona con el producto de reacción entre 1-propino y amido de sodio para dar E, de nombre sistemático 1-metil-2-(1-propinil)ciclohexanol.

a) Determine la estructura de todos los compuestos A-E, incluyendo la estereoquímica de los compuestos D y E.

La composición centesimal da una fórmula empírica para A de (C(1)H(1.2))_n. El producto B se obtiene de A por hidrogenación con el catalizador de Lindlar. Luego A tiene un triple enlace. Si B tiene la fórmula C₅H₈, n tiene que ser 5, con lo que la fórmula de A es C₅H₆.

El compuesto B tiene dos insaturaciones y/o anillos y no tiene heteroátomos. Si da reacción con etileno, es probable que sea una reacción de Diels-Alder. Así que C puede ser un ciclohexeno, cuyo doble enlace se epoxida con el MCPBA. El compuesto D es un epóxido de ciclohexeno que se abre con el nucleófilo obtenido de arrancar el protón del triple enlace terminal del 1-propino. De atrás adelante los compuestos son:



b) El compuesto E ¿es quiral? ¿se trata de un compuesto ópticamente activo? Justifique las respuestas.

La formación del epóxido da lugar a un compuesto con dos estereocentros. El perácido atacará a la olefina por cada una de sus caras con igual probabilidad por lo que el epóxido será una mezcla racémica. La apertura del epóxido con el anión del 1-propino se debe producir mediante un mecanismo semejante a S_N2, atacando el anión al carbono menos sustituido. Como D es un racemato, E también debe serlo.