

## **CURSO 2009-10. PROGRAMACIÓN TUTORÍAS SEGUNDO CUATRIMESTRE**

### **SEXTA. ÉTERES Y EPÓXIDOS**

**GRUPO I = Viernes 12-II-2010. Hora 8-9**

**GRUPO II = Jueves 11-II-2010. Hora 8-9**

**GRUPO III = Jueves 11-II-2010. Hora 10-11**

### **SÉPTIMA. AMINAS**

**GRUPO I = Viernes 26-II-2010. Hora 8-9**

**GRUPO II = Jueves 25-II-2010. Hora 8-9**

**GRUPO III = Jueves 25-II-2010. Hora 10-11**

### **OCTAVA. ALQUENOS**

**GRUPO I = Viernes 12-III-2010. Hora 9-10**

**GRUPO II = Viernes 12-III-2010. Hora 8-9**

**GRUPO III = Viernes 12-III-2010. Hora 10-11**

### **NOVENA. ALQUINOS Y DIENOS**

**GRUPO I = Viernes 26-III-2010. Hora 8-9**

**GRUPO II = Jueves 25-III-2010. Hora 8-9**

**GRUPO III = Jueves 25-III-2010. Hora 10-11**

### **DÉCIMA. AROMÁTICOS**

**GRUPO I = Viernes 16-IV-2010. Hora 8-9**

**GRUPO II = Jueves 15-IV-2010. Hora 8-9**

**GRUPO III = Jueves 15-IV-2010. Hora 10-11**

### **UNDÉCIMA. ALDEHÍDOS Y CETONAS**

**GRUPO I = Viernes 7- V-2010. Hora 8-9**

**GRUPO II = Jueves 6- V-2010. Hora 8-9**

**GRUPO III = Jueves 6- V-2010. Hora 10-11**

### **DUODÉCIMA. ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y DERIVADOS**

**GRUPO I = Viernes 21-V-2010. Hora 8-9**

**GRUPO II = Jueves 20-V-2010. Hora 8-9**

**GRUPO III = Jueves 20-V-2010. Hora 10-11**

## PLAN DE ORGANIZACIÓN DE TESTS. SEGUNDO PARCIAL

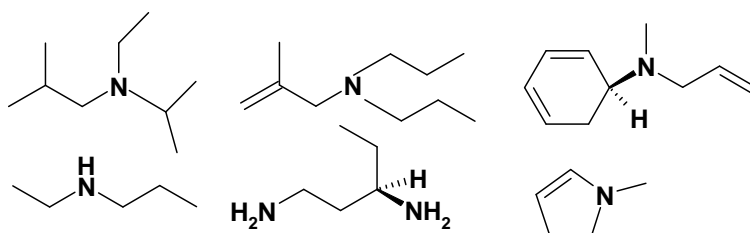
- Se harán 8, uno por cada una de las lecciones teóricas siguientes L9 (éteres y epóxidos), L10, L11, L16, L17 y L18 (en total 6) y dos que abarcan dos lecciones cada uno, a saber, las lecciones L12 y L13, así como las L14 y L 15. En conjunto, queda cubierto todo el segundo parcial, es decir, desde la L 9 hasta la L18.

### SEGUNDO CUATRIMESTRE. CURSO 2009-2010. SÉPTIMA TUTORÍA. AMINAS.

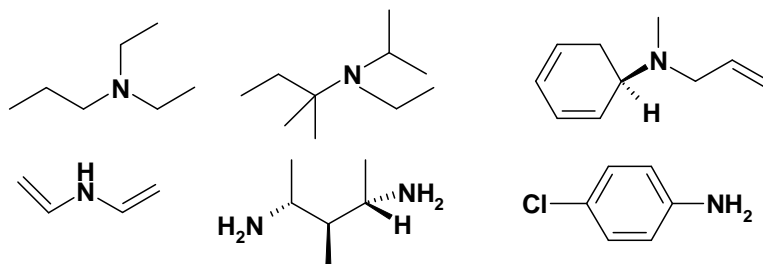
279.- Escribir las fórmulas de las siguientes aminas: isobutilamina, sec-pentilamina, dietilamina, (2R)-aminohexano, N,N-dietilamino-(2R)-aminopentano, trimetilamina, (2S, 3S)- 2-N-metilamino-3-metil-heptano, sec-butil-amina, ciclobutilamina, 1,4-pentanodiamina, ácido (2R)-amino-pentanoico, disobutilamina.

280.- Escribir las fórmulas de las siguientes aminas: metilbutilamina, iso-pentilamina, neopentilamina, (2R)-aminoheptano, N,N-dietilamino-(2R)-aminobutano, triisopropilamina, (2R, 3R)-2-N-metilamino-3-metil-pentano, etil-iso-butil-amina, (2S)-etil-ciclopentilamina, disopropilamina, 1,(3R)-butanodiamina, ácido (2S)-amino-hexanoico.

281.- Decir el nombre de las siguientes aminas:



282.- Decir el nombre de las siguientes aminas:



283.- Señalar el compuesto más básico de cada pareja razonando en qué te basas: (a) butilamina y butanamida (b) hidróxido sódico y etilamina (c) dietilamina y dietiléter.

284.- Señalar el compuesto más básico de cada pareja razonando en qué te basas: (a) propilamina y propanamida (b) hidróxido sódico y propilamina (c) dipropilamina y dipropiléter.

285.- Se pide responder razonadamente a las siguientes cuestiones: (a) ¿por qué la protonación de una amida ocurre en el átomo de oxígeno y no en el de nitrógeno (b) ¿por qué la trimetilamina tiene menor punto de ebullición (PE= 3°C) que la dimetilamina (PE= 7°C) a pesar de tener mayor masa molecular?.

- 286.-** Sabiendo que una amina tiene un  $pK_B = 9,4$  ¿cuál será el  $pK_A$  de su ácido conjugado en medio acuoso?.
- 287.-** Razonar como podrían prepararse a partir del 1-propanol las siguientes aminas: **(a)** propilamina **(b)** etilamina **(c)** butilamina **(d)** N,N-dimetilpropilamina. Debe señalarse el nombre de las sustancias empleadas así como el de los reactivos utilizados y el tipo de reacción.
- 288.-** Razona como podría prepararse n-butil-amina a partir de las siguientes sustancias: **(a)** cloruro de n-butilo **(b)** 1-butanol **(c)** butanal **(d)** butanonitrilo **(e)** pentnoamida **(f)** 1-pentanol. Debe señalarse el nombre de los compuestos y reactivos utilizados, así como el tipo de reacción.
- 289.-** Razonar como podría prepararse butilamina a partir de las siguientes sustancias: **(a)** butanamida **(b)** butanonitrilo **(c)** propeno **(d)** pentanamida **(e)** 1-propanol **(f)** 4-octeno. Debe señalarse el nombre de los compuestos y reactivos utilizados, así como el tipo de reacción.
- 290.-** Escribir las reacciones de la n-pentilamina con las siguientes sustancias indicando el nombre de los productos de cada reacción así como el tipo de reacción que tiene lugar: **(a)** ácido clorhídrico **(b)** hidróxido sódico acuoso diluido **(c)** cloruro de acetilo en presencia de piridina **(d)** yoduro de metilo (exceso) seguido de óxido de plata húmedo y calentamiento.
- 291.-** Escribir las reacciones de la sec-butilamina con las siguientes sustancias indicando el nombre de los productos de cada reacción así como el tipo de reacción que tiene lugar: **(a)** ácido clorhídrico **(b)** hidróxido sódico acuoso diluido **(c)** cloruro de acetilo en presencia de piridina **(d)** yoduro de metilo (exceso) seguido de óxido de plata húmedo y calentamiento.
- 292.-** Razona las estructuras de los productos que pueden obtenerse a partir de las siguientes aminas al ser tratadas sucesivamente con yoduro de metilo en exceso, seguido de óxido de plata húmedo y calentamiento: **(a)** ( $\pm$ )-2-amino-butano **(b)** ciclopentilamina **(c)** N-metil-ciclobutilamina. Escribe las reacciones que tienen lugar, señalando el nombre de las sustancias obtenidas en cada paso así como los tipos de reacciones implicadas.
- 293.-** Razona las estructuras de los productos que pueden obtenerse a partir de las siguientes aminas al ser tratadas sucesivamente con yoduro de metilo en exceso, seguido de óxido de plata húmedo y calentamiento: **(a)** ( $\pm$ )-3-amino-octano **(b)** cicloheptilamina **(c)** N-etil-ciclopropilamina. Escribe las reacciones que tienen lugar, señalando el nombre de las sustancias obtenidas en cada paso así como los tipos de reacciones implicadas.
- 294.-** Razona que alqueno podría obtenerse al tratar la ( $\pm$ )-eritro-3-metil-2-N,N-dimetil-pentilamina con agua oxigenada y calentar la sustancia obtenida en la oxidación.
- 295.-** Razona que alqueno podría obtenerse al tratar la ( $\pm$ )-treo-2-N,N-dimetil-3-metil-pentilamina con peróxido de hidrógeno y calentar la sustancia de la oxidación.
- 296.-** Explica como podrías obtener pentilamina usando la síntesis de Gabriel.
- 297.-** Explica como podrías obtener hexilamina usando la síntesis de Gabriel.
- 298.-** Diseña un procedimiento para convertir el (2R)-pentanol en (2S)-pentilamina.

- 299.-** Diseña un procedimiento para convertir el (2S)-butanol en (2S)-butanamina.
- 300.-** Diseña un procedimiento para convertir el 1-propeno en butilamina.
- 301.-** Diseña un procedimiento para convertir el 1-hepteno en octilamina.
- 302.-** Razona como podría prepararse en varios pasos el 1-propeno partiendo de propano.
- 303.-** Explica si el procedimiento anterior es aplicable a la preparación de ciclopenteno a partir del ciclopentano.
- 304.-** Explica si el procedimiento anterior es aplicable a la preparación de ciclopropeno a partir del ciclopropano.
- 305.-** Explica si el procedimiento anterior es aplicable a la preparación de 1-buteno a partir del butano. En caso contrario razona que metodología alternativa podría utilizarse
- 306.-** Explica por qué razón las aminas alifáticas abiertas son quirales pero no resolubles en sus enantiómeros, mientras que si lo son las aziridinas (azociclopropanos).
- 307.-** La anfetamina es un estimulante del sistema nervioso central cuyo nombre sistemático es 2-amino-1-fenil-propano. Se pide: **(a)** escribir su estructura **(b)** clasificar la sustancia en base a su estructura **(c)** indicar si puede existir como varios estereoisómeros **(d)** dibujar dos de ellos indicando la configuración absoluta de sus centros estereogénicos **(e)** señalar la forma más activa del compuesto conocida vulgarmente como dexedrina, sabiendo que es el compuesto dextro y que tiene configuración (S).
- 308.-** El compuesto 3,4-metilendioxi-N-metil-anfetamina (MDMA) es conocido vulgarmente como éxtasis y posee propiedades estimulantes del sistema nervioso central y además es alucinógeno. Se pide: **(a)** escribir su estructura **(b)** clasificar la sustancia en base a su estructura **(c)** indicar si puede existir como varios estereoisómeros **(d)** dibujar dos de ellos indicando la configuración absoluta de su **(s)** centro **(s)** estereogénicos.
- 309.-** La conocida efedrina es un compuesto cuyo nombre sistemático es 1-fenil-2-N-metilamino-1-propanol aislado de varias especies de Ephedra que en estado de sal (clorhidrato) es usado como broncodilatador, y descongestionante nasal, en estados alérgicos, resfriados, rinitis, etc. Se pide: **(a)** escribir su estructura **(b)** clasificar la sustancia en base a su estructura **(c)** indicar si puede existir como varios estereoisómeros **(d)** dibujarlos indicando la configuración absoluta de su **(s)** centro **(s)** estereogénicos **(e)** indicar la configuración relativa de las moléculas como treo o eritro razonando si esta terminología es absolutamente correcta **(f)** señalar la estructura del compuesto más activo sabiendo que corresponde al estereoisómero (1R,2S).
- 310.-** El Prozac es un compuesto racémico cuya nombre sistemático es 1-trifluorometilfenoxi-1-fenil-3N-metilamino que es conocido vulgarmente como fluoxetina. Se pide: **(a)** escribir su estructura **(b)** clasificar la sustancia en base a su estructura **(c)** indicar si puede existir como varios estereoisómeros **(d)** dibujarlos indicando la configuración absoluta de su **(s)** centro **(s)** estereogénicos **(e)** señalar cuál de ellos es la (S)-fluoxetina usada en el tratamiento de la migraña y cuál la (R)-fluoxetina utilizada para combatir la depresión.

## SEGUNDO CUATRIMESTRE. CURSO 2009-2010. OCTAVA TUTORÍA. ALQUENOS

**311.-** Escribir las estructuras de los siguientes compuestos: **(a)** 2-metil-1,4-butadieno **(b)** (3R, 4S)-3,4-dimetil-1-hexeno **(c)** 3,4-dimetil-2E-penteno **(d)** 1-bromo-1E-propeno **(e)** meso-4,5-dimetil-ciclohexeno **(f)** (3S)-metil-3,4-dimetil-4Z-hepteno **(g)** [1,(3R)]-dietil-ciclohexeno **(h)** 1,3-dimetilenciclopentano **(i)** 4-bromociclopenteno **(j)** trans-ciclodeceno.

**312.-** Escribir las estructuras de los siguientes compuestos: **(a)** 1,4-dibromo-2Z,4Z-hexadieno **(b)** (4S)-2-cloro-4-metil-2E-penteno **(c)** (4R)-bromo-2-metil-2-hexeno **(d)** cis-1-bromo-2-ciclobutil-eteno **(e)** trans-1,2-diiodo-eteno **(f)** trans-2,3-dimetil-ciclobuteno **(g)** meso-5,6-divinil-ciclohexadieno **(h)** 1,4-dimetilenciclohexano **(i)** 4-etil-1,3ciclopentadieno **(j)** cis-ciclodeceno.

**313.-** Razona por qué el tratamiento del ( $\pm$ )-2-metil-1-yodo-butano con potasa alcohólica sólo genera 2-metil-1-buteno, mientras que al calentar en medio ácido el ( $\pm$ )-2-metil-1-butanol se obtiene como producto principal el-2-metil-2-buteno. Discute los mecanismos de las reacciones.

**314.-** Razona por qué el tratamiento del ( $\pm$ )-2-etil-1-cloro-hexano con potasa alcohólica sólo genera 2-etil-1-hexeno, mientras que al calentar en medio ácido el ( $\pm$ )-2-etil-1-hexanol se obtiene como producto principal el-2-etil-2-hexeno.

**315.-** Indica los productos que cabe esperar de la reacción de los siguientes alquenos **(a)** 1-penteno **(b)** 2-metil-2-buteno **(c)** 1-etilciclopenteno **(d)** trans-2-buteno **(e)** 1-metil-ciclobuteno, al ser tratados con bromuro de hidrógeno gaseoso. Ídem con el mismo reactivo en presencia de peróxido de t-butilo.

**316.-** Indica los productos que cabe esperar de la reacción de los alquenos **(a)** 2-metil-1-buteno **(b)** propeno **(c)** 1-metilciclopenteno **(d)** trans-2-penteno **(e)** 2-metil-2-penteno al ser tratados con bromuro de hidrógeno gaseoso. Ídem con el mismo reactivo en presencia de peróxido de terc-butilo.

**317.-** Razona los productos que pueden obtenerse a partir del trans-2-buteno al ser tratado con: **(a)** cloruro de hidrógeno gaseoso **(b)** ácido perclórico acuoso **(c)** bromo en cloroformo **(d)** cloro en medio acuoso **(e)** ácido m-cloro-perbenzoico en cloroformo **(f)** ácido m-cloroperbenzoico seguido de tratamiento con ácido fosfórico acuoso **(g)** tetróxido de osmio seguido se SH<sub>2</sub> **(g)** ozono y cinc ácido acético **(h)** borano en THF seguido de tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en hidróxido sódico **(i)** borano en THF seguido de tratamiento con bromo en cloroformo **(j)** bromuro de hidrógeno en presencia de peróxido de terc-butilo.

**318.-** Razona los productos que pueden obtenerse a partir del cis-2-hexeno al ser tratado con: **(a)** cloruro de hidrógeno gaseoso **(b)** ácido perclórico acuoso **(c)** bromo en cloroformo **(d)** cloro en medio acuoso **(e)** ácido m-cloro-perbenzoico en cloroformo **(f)** ácido m-cloroperbenzoico seguido de tratamiento con ácido fosfórico acuoso **(g)** tetróxido de osmio seguido se SH<sub>2</sub> **(g)** ozono y cinc ácido acético **(h)** borano en THF seguido de tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en hidróxido sódico **(i)** borano en THF seguido de tratamiento con bromo en cloroformo **(j)** bromuro de hidrógeno en presencia de peróxido de terc-butilo.

- 319.-** Explica como podrían obtenerse a partir de cis-3-hexeno las siguientes sustancias: **(a)** meso-3,4-epoxi-hexano **(b)** (±)-treo-4-bromo-3-hexanol **(c)** 3,4-meso-hexanodiol **(d)** (±)-treo-3,4-hexanodiol **(e)** 3,4-hexanodiona **(f)** (±)-treo-3,4-diclorohexano **(g)** propanal.
- 320.-** Explica como podrían obtenerse a partir de trans-2-buteno las siguientes sustancias: **(a)** (±)-treo-2,3-epoxi-butano **(b)** (±)-2-butanol **(c)** (±)-treo-2,3-butanodiol **(d)** meso-2,3-butanodiol **(e)** 2,3-butanodiona **(f)** (±)-eritro-3-bromo-2-butanol **(g)** (±)-eritro-2,3-diclorobutano **(h)** etanal.
- 321.-** ¿Cuál es la estructura de un alqueno que por ozonólisis reductora sólo da butanodiol?
- 322.-** ¿Cuál es la estructura de un alqueno que por ozonólisis reductora sólo da 3,6-octanodiona?
- 323.-** Razona como podrían prepararse a partir del 1-etil-ciclohexeno los siguientes productos: **(a)** (±)-1-etil-1,2-cis-ciclohexanodiol **(b)** (±)-1-etil-1,2-trans-ciclohexanodiol **(c)** (±)-1-bromo-2-etil-ciclohexano **(d)** 1-etil-ciclohexanol **(e)** (±)-trans-2-etil-ciclohexanol **(f)** (±)-1-etil-trans-1,2-dibromo-ciclohexano **(g)** (±)-trans-1-etil-2-bromo-ciclohexanol (bromo e hidroxilo en trans).
- 324.-** Razona como podrían prepararse a partir del 1-etil-ciclopenteno los siguientes productos: **(a)** (±)-1-etil-1,2-cis-ciclopentanodiol **(b)** (±)-1-etil-1,2-trans-ciclopentanodiol **(c)** (±)-1-bromo-1-etil-ciclopentano **(d)** 1-etil-ciclopentanol **(e)** (±)-trans-2-metil-ciclopentanol **(f)** (±)-1-metil-trans-1,2-dibromo-ciclopentano **(g)** (±)-trans-1-metil-2-bromo-ciclopentanol (bromo e hidroxilo en trans).
- 325.-** Explica como podrían obtenerse en varios pasos a partir del (±)-2-hexanol los compuestos: **(a)** trans-2-hexeno **(b)** cis-2-hexeno **(c)** 1-hexeno **(d)** (±)-2-hexanamina **(e)** 2-metil-1-hexeno.
- 326.-** Explica como podrían obtenerse en varios pasos a partir del (±)-2-butanol los compuestos: **(a)** trans-2-buteno **(b)** cis-2-buteno **(c)** 1-buteno **(d)** (±)-2-butanamina **(e)** 2-metil-1-buteno.
- 327.-** Razona que alquenos podría obtenerse al tratar con terc-BuOK en terc-BuOH **(a)** el (±)-eritro-3-bromo-4-metil-hexano **(b)** el (±)-treo-3-bromo-4-metil-hexano.
- 328.-** Razona que alquenos podría obtenerse al tratar con terc-BuOK en terc-BuOH **(a)** el (±)-eritro-4-bromo-3-metil-heptano **(b)** el (±)-treo-4-bromo-5-metil-octano.
- 329.-** Explica que alquenos podrían obtenerse al tratar sucesivamente con peróxido de hidrógeno y calor los diastereómeros (±)-eritro- y (±)-treo- de la 4-metil-N,N'-dimetil-3-hexanamina.
- 330.-** Explica que alquenos podrían obtenerse al tratar sucesivamente con peróxido de hidrógeno y calor los diastereómeros (±)-eritro- y (±)-treo- de la 3-metil-N,N'-dimetil-2-pentanamina.
- 331.-** ¿Como se convierte el 3-metil-3Z-hexeno en?: **(a)** 3-cloro-3-metil-hexano **(b)** 4-bromo-3-metil-hexano **(c)** 3-metil-3-hexanol **(d)** 4-metil-3-hexanol **(e)** 4-metil-3-hexanona **(f)** 3-metil-3,4-epoxi-hexano **(g)** treo-3-metil-3,4-pentanodiol **(h)** (±)-eritro-3-metil-3,4-pentanodiol. ¿Cuántos centros quirales tienen cada uno de los productos y cuáles son sus configuraciones relativas? ¿Serán quirales?
- 332.-** ¿Como se convierte el 3-metil-2E-penteno en: **(a)** 3-bromo-3-metil-pentano **(b)** 2-bromo-3-metil-pentano **(c)** 3-metil-3-pentanol **(d)** 3-metil-2-pentanol **(e)** 3-metil-2-pentanona **(f)** 3-metil-2,3-epoxi-pentano **(g)** treo-3-metil-2,3-pentanodiol **(h)** eritro-3-metil-2,3-pentanodiol. ¿Cuántos centros quirales tienen cada uno de los productos y cuáles son sus configuraciones relativas? ¿Serán quirales?

## SEGUNDO CUATRIMESTRE. CURSO 2009-10. NOVENA TUTORÍA.

### ALQUINOS Y DIENOS

**333.-** Formular los siguientes compuestos, clasificándolos como alquinos, eninos, dienos (aislados, conjugados o acumulados), trienos, etc., indicando asimismo si pueden presentar estereoisomería cis-trans o quiralidad: **(a)** 3,6-dimetil-2E,6Z-decadien-4,8-diino **(b)** 1,4-dicloro-1Z,3Z-pentadieno **(c)** (±)-treo-4-in-(2,3)-pentanodiol **(d)** 1,6-dibromo-1E,3Z,4Z-hexatrieno **(e)** (±)-treo-1,2-dietinil-ciclobutano **(f)** 3,7-dimetil-(2Z,6)-octadieno **(g)** (1,3)-diciano-propadieno **(h)** (5R,6S)-5,6-dicloro-2-metil-3-heptino **(i)** 2,3,4,5-heptatetraeno **(j)** ácido 2,3,4-pentatriendioico.

**334.-** Formular los siguientes compuestos, clasificándolos como alquinos, eninos, dienos aislados, dienos conjugados, dienos acumulados, indicando asimismo si pueden presentar estereoisomería cis-trans o quiralidad: **(a)** 2,3,4-hexatrieno **(b)** 1E,4Z-dicloro-1,3-butadieno **(c)** (±)-eritro-4-in-(2,3)-pentanodiol **(d)** 2,3,4,5-pentatrieno **(e)** meso-dietinil-ciclopropano **(f)** 3-metil-2E,5Z-octadieno **(g)** 1,3-dinitro-propadieno **(h)** meso-2,7-dicloro-3,6-dimetil-4-octino **(i)** ácido 2,3,4,5-tetraendioico **(j)** butenino.

**335.-** Escribe los productos que cabe esperar de las reacciones del 2-butino con: **(a)** 2 moles de hidrógeno en presencia de Pt Adams **(b)** 1 mol de hidrógeno en presencia de C/Pd tratado con BaSO<sub>4</sub> y quinolina **(c)** litio en amoniaco líquido **(d)** HgSO<sub>4</sub> en presencia de ácido sulfúrico **(e)** borano en THF seguido de oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en NaOH **(f)** dos moles de HBr gaseoso **(g)** KMnO<sub>4</sub> diluido, alcalino y frío **(h)** dos moles de cloro **(i)** borano en THF seguido de tratamiento con ácido acético **(j)** ozono.

**336.-** Escribe los productos que cabe esperar de las reacciones del 3-hexino con: **(a)** 2 moles de hidrógeno en presencia de Pt Adams **(b)** 1 mol de hidrógeno en presencia de C/Pd tratado con BaSO<sub>4</sub> y quinolina **(c)** litio en amoniaco líquido **(d)** HgSO<sub>4</sub> en presencia de ácido sulfúrico **(e)** borano en THF seguido de oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en NaOH **(f)** dos moles de HBr gaseoso **(g)** KMnO<sub>4</sub> diluido, alcalino y frío **(h)** dos moles de cloro **(i)** borano en THF seguido de tratamiento con ácido acético **(j)** ozono.

**337.-** ¿Cómo se preparan pentanona, 1-penteno, pentano, pentanal y butanal a partir de 1-pentino?.

**338.-** ¿Cómo se preparan 4-octanona, cis-4-octeno y trans-4-octeno a partir de 1-butino?.

**339.-** ¿Cómo podría prepararse estereoselectivamente 2-trans- y 2-cis-hexeno a partir de acetileno?.

**340.-** ¿Cómo podrían prepararse estereoselectivamente 2-trans- y 2-cis-penteno a partir de propino?.

**341.-** ¿Cómo se preparan cis-4-octeno, trans-4-octeno y (±)-3,4-octanodiol a partir de 1-pentino?.

**342.-** ¿Cómo se preparan cis-3-buteno, trans-2-hexeno y meso-2,3-butanodiol a partir de propino?.

**343.-** Razona como podrían prepararse a partir del acetileno los siguientes alquinos: **(a)** 2-pentino **(b)** 3-hexino usando cualquier reactivo inorgánico y un alcohol.

**344.-** Razona cómo podrían prepararse a partir del acetileno los siguientes alquinos: **(a)** 3-hexino **(b)** 4-heptino usando cualquier reactivo inorgánico y un alcohol.

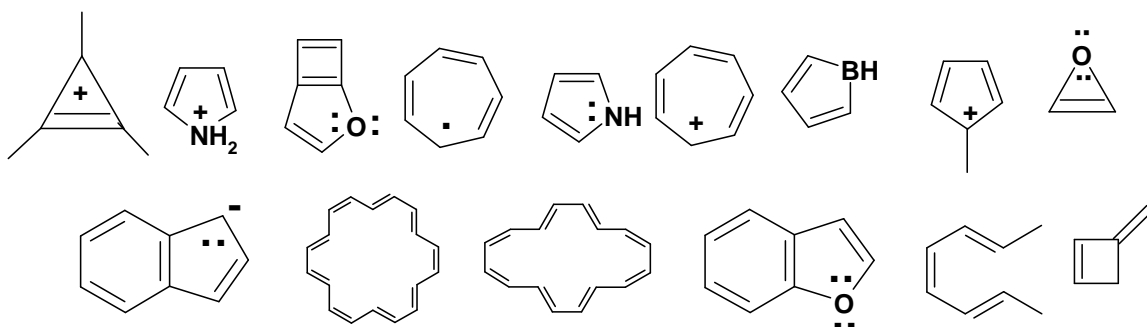
**345.-** Razona como se convierte el 1-butino en: **(a)** 1,2-dicloro-butano **(b)** 1-bromobuteno **(c)** 1,1,2,2-dibromo-butano **(d)** butanal **(e)** butanona **(f)** 2-oxobutanal.

- 346.-** Razona cómo se convierte el propino en: **(a)** 1,2-dibromo-propeno **(b)** 1-bromopropeno **(c)** 2,2-dibromopropano **(d)** 1,1,2,2-tetracloropropano **(e)** propanal **(f)** 2-oxo-propanal.
- 347.-** Propón un mecanismo razonable para explicar las siguientes reacciones: **(a)** 2-metil-1,3-butadieno + bromo que da ( $\pm$ )-3,4-dibromo-2-metil-1-buteno (3%) + ( $\pm$ )-3,4-dibromo-3-metil-1-buteno (21%) + 1,4-dibromo-2-metil-2E-buteno (76%) **(b)** 2,3-dimetil-1,3E-pentadieno + HBr que da ( $\pm$ )-4-bromo-3,4-dimetil-2E-penteno + ( $\pm$ )-4-bromo-2,3-dimetil-2-penteno.
- 348.-** Propón un mecanismo para las reacciones: **(a)** 2-metil-1,3-ciclopentadieno + HBr que da ( $\pm$ )-3-metil-3-bromo-ciclopenteno + ( $\pm$ )-1-metil-3-bromo-ciclopenteno **(b)** 2,3-dimetil-1,3Z-pentadieno + Br<sub>2</sub> que da ( $\pm$ )-3,4,-dibromo-2,3-dimetil-1-penteno y ( $\pm$ )-1,4-dibromo-2,3-dimetil-2E-penteno.
- 349.-** Explicar por qué razón el 3-metilen-ciclohexeno no reacciona con el propenal.
- 350.-** ¿Reaccionaría el propenal con 5-metilén-1,3-ciclopentadieno?. En caso afirmativo, escribe la estructura del producto.
- 351.-** Explica cuál es el producto dominante de la reacción del 1,4-dimetil-1,3-ciclopentadieno con cloruro de hidrógeno gaseoso en las siguientes condiciones experimentales: **(a)** -40°C **(b)** 40°C.
- 352.-** Explica cuál es el producto dominante de la reacción del 1,2-dimetil-1,3-ciclohexadieno con bromuro de hidrógeno gaseoso en las siguientes condiciones experimentales: **(a)** -40°C **(b)** 40°C.
- 353.-** Escribe los conformeros s-cis y s-trans del 1,4-difenil-1-trans,3-cis-butadieno y de sus diastereómeros (1-cis, 3-cis) y (1-trans, 3-trans). ¿En cuál de ellos habría menos proporción de s-cis?.
- 354.-** Escribe los conformeros s-cis y s-trans del 1-fenil-1-trans,3-trans-pentadieno y de sus diastereómeros (1-cis, 3-cis), (1-cis, 3-trans) y (1-trans, 3-cis). ¿En cuál de ellos habría menos proporción de conformero s-cis?.
- 355.-** Predecir los productos de las siguientes reacciones: **(a)** 1,3-ciclohexadieno con butenoato de etilo **(b)** trans, trans,-2,4-hexadieno con 2-ciclopenten-1,4-diona **(c)** 1,3-ciclopentadieno con ácido cis-butenodioico. Di los centros estereogénicos que tiene cada producto y su estereoquímica relativa.
- 356.-** Predecir los productos de: **(a)** 1,3-ciclohexadieno con propinoato de metilo **(b)** cis, trans,-2,4-hexadieno con 2-ciclohexen-1,3-diona **(c)** ciclopentadieno con ácido trans-butenodioico. Di los centros estereogénicos que tiene cada producto y su estereoquímica relativa.
- 357.-** ¿Cómo se prepara el meso-1,2-dimetil-4,5-diciano-ciclohexeno con una reacción Diels-Alder?.
- 358.-** ¿Cómo se prepara el ( $\pm$ )-treo-1,2-dimetil-4,5-diacetil-ciclohexeno con una Diels-Alder?.
- 359.-** Predecir los productos de la reacción del trans, trans-2,4-hexadieno con la 2-ciclopenten-1,4-diona, señalar cuantos centros estereogénicos se crean y cuál es su estereoquímica relativa.
- 360.-** Predecir los posibles productos de la reacción del cis, trans-2,4-hexadieno con la 2-ciclopenten-1,4-diona, señalando cuantos centros estereogénicos se crean en la reacción y cuál es su estereoquímica relativa.
- 361.-** Razonar como podría prepararse el ( $\pm$ )-4-ciano-1,2-dimetil-ciclohexeno usando una reacción de Diels-Alder.

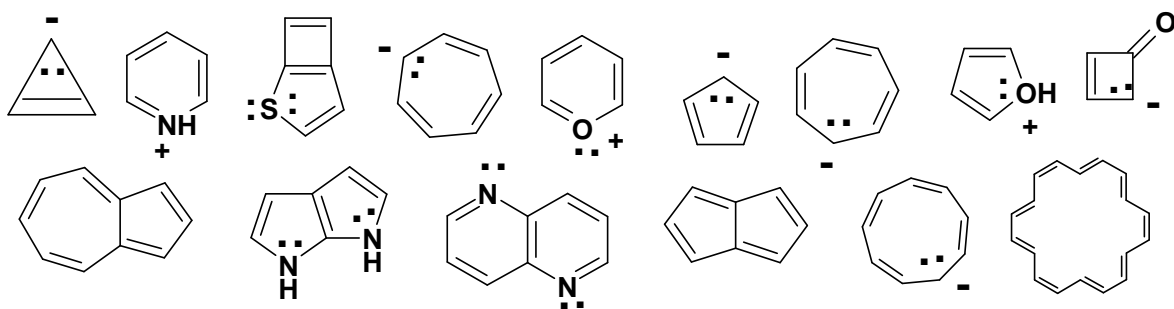


**SEGUNDO CUATRIMESTRE. CURSO 2009-2010. DÉCIMA TUTORÍA. AROMÁTICOS.**

**362.-** Admitiendo que todos los compuestos siguientes son planos, razona cuáles podrían ser aromáticos, cuáles antiaromáticos y cuales no aromáticos. Escribe las formas resonantes que puedas.



**363.-** Admitiendo que todos los compuestos siguientes son planos, razona cuáles podrían ser aromáticos, cuáles antiaromáticos y cuales no aromáticos. Escribe las formas resonantes que puedas.



**364.-** Escribe la fórmula de un compuesto de cada clase con los siguientes requisitos: **(a)** aromático con catorce electrones **(b)** antiaromático con ocho electrones **(c)** catión aromático con dos electrones **(d)** anión aromático con diez electrones. Escribe asimismo las formas resonantes que presentan.

**365.-** Escribe la fórmula de un compuesto de cada clase con los siguientes requisitos: **(a)** aromático con diez electrones **(b)** antiaromático con ocho electrones **(c)** catión aromático con seis electrones **(d)** anión aromático con seis electrones. Escribe asimismo las formas resonantes que presentan.

**366.-** Razona por qué la cicloheptatrienona es un compuesto estable mientras que la ciclopentadienona es tan reactiva que no puede aislarse. (Sugerencia: escribe estructuras dipolares para los carbonilos).

**367.-** ¿Por qué es mucho menor la acidez de los dos  $\alpha$ -H del C<sub>2</sub> de la ciclobutenona que la de los dos  $\alpha$ -H del C<sub>2</sub> de la 2,4-ciclohexadienona?. (Sugerencia: escribe los carbaniones resultantes de tratar las cetonas con bases).

**368.-** El azuleno es un hidrocarburo de intenso color azul isómero del naftaleno cuyo estructura es biciclo-[5,3,0]-1,3,5,7,9-decapentaeno. Se pide razonar: **(a)** si es plano **(b)** si es aromático **(c)** si tiene estructuras resonantes **(d)** por qué el azuleno presenta un momento dipolar medio ( $\mu = 1,0$  D) mientras que el naftaleno no lo tiene. (Sugerencia: Escribe una forma resonante con separación de cargas que sitúe una carga positiva en un anillo y otra carga negativa sobre el otro)

- 369.-** Razona por qué la piridina protonada sigue siendo aromática mientras que el pirrol protonado no lo es.
- 370.-** En medio ácido la 4-pirona (1-oxaciclo-2,5-hexadien-4-ona) se protona en el oxígeno del grupo carbonilo formando un catión estable. Escribe la estructura de este catión y razona el por qué de su gran estabilidad.
- 371.-** Razona por qué el pentaleno (biciclo-[3,3,0]-1,3,5,7-octatetraeno) es un producto tan inestable que nunca se ha aislado y sin embargo su dianión es conocido y muy estable.
- 372.-** Razona por qué el ciclooctatetraeno se comporta como si fuese un polieno de estructura no planar, mientras que acepta fácilmente dos electrones formando un dianión estable  $[C_8H_8]^{-2}$ .
- 373.-** Explica por qué al tratar el benceno con 1-clorobutano en presencia de  $AlCl_3$  a  $0^\circ C$  se produce una mezcla de sec-butilbenceno (65%) y butilbenceno (35%).
- 374.-** Explica como la reacción del benceno con 2-metilpropeno y  $H_3PO_4$  produce terc-butilbenceno.
- 375.-** Razona por qué la bromación del o-hidroxifenol (o-cresol) produce una mezcla de dos productos mientras que la del p-hidroxifenol (p-cresol) sólo produce un compuesto.
- 376.-** Razona por qué la cloración del o-dimetilbenceno (p-xileno) (en presencia de  $AlCl_3$ ) sólo produce un producto, mientras que la del o-dimetilbenceno (o-xileno) da una mezcla de dos productos.
- 377.-** ¿Cuál sería el producto principal de la reacción del benceno con 1-yodo-2-metil-butano en presencia de triyoduro de aluminio?. Razónalo.
- 378.-** ¿Cuál sería el producto principal de la reacción del benceno con 1-bromo-2,2-dimetil-propano en presencia de tricloruro de aluminio?. Razónalo.
- 379.-** Explica por qué el benceno reacciona con el isobutanol (2-metil-1-propanol) en presencia de  $BF_3$  originando única y exclusivamente terc-butilbenceno.
- 380.-** Explica por qué el benceno reacciona con el neopentanol (2,2-dimetil-propanol) en presencia de  $H_2SO_4$  dando mayoritariamente terc-pentil-benceno (2-fenil-2-metil-butano).
- 381.-** Clasifica los siguientes productos en orden creciente de reactividad hacia la  $S_EAr$ : fenol, triclorometilbenceno, bencenonitrilo y benceno. Justifica la respuesta.
- 382.-** Clasifica los siguientes productos en orden creciente de reactividad hacia la  $S_EAr$ : nitrobenceno, anilina, tolueno y benceno. Justifica la respuesta.
- 383.-** Predice los productos principales de las siguientes reacciones: **(a)** nitración del bromobenceno **(b)** bromación del nitrobenceno **(c)** cloración del fenol en agua **(d)** nitración del tolueno seguida de reducción con borohidruro sódico **(e)** bromación de la anilina.
- 384.-** Predice los productos principales de las siguientes reacciones: **(a)** clorobenceno más cloruro de isopropilo y  $AlCl_3$  **(b)** cloración del isopropilbenceno **(c)** bromación del fenol en agua **(d)** nitración del terc-butilbenceno seguida de reducción con hierro y ácido clorhídrico **(e)** cloración de la anilina.
- 385.-** Razona como podría prepararse el m-diclorobenceno a partir del benceno en cinco pasos utilizando cualquier reactivo inorgánico que necesites.

386.- Explica como podría prepararse el ácido p-bromobenzoico a partir de benceno en tres pasos, usando cualquier reactivo inorgánico y compuestos orgánicos de menos de cuatro carbonos.

387.- Razona como podría prepararse el 2E-(p-aminofenil)-buteno a partir de la anilina en cuatro pasos utilizando cualquier reactivo inorgánico y compuestos orgánicos de menos de cinco carbonos.

388.- Explica como podrían sintetizarse los siguientes compuestos: (a) m-dicianobenceno a partir del benceno (b) ácido p-clorobenzoico a partir del benceno (c) 2,4,6-tribromoanilina a partir del benceno (d) 2,4,6-tribromofenol a partir del benceno.

389.- Explica como podrían sintetizarse los siguientes compuestos: (a) m-diclorobenceno a partir del benceno (b) ácido p-cianobenzoico a partir del benceno (c) ácido m-acetilbencenosulfónico a partir del benceno (d) p-cloronitrobenzono.

390.- Clasifica los siguientes fenoles de menor a mayor acidez: 2,4,6-trimetoxifenol, 2,4-dimetoxifenol, 2,4-dicianofenol y 2,4,6-trinitrofenol. Haz lo mismo con la basicidad de sus aniones fenolato.

391.- El fenol se sintetiza en la industria por el siguiente procedimiento: (a) alquilación del benceno con propeno en caliente y en presencia de ácido sulfúrico (b) reacción del isopropilbenceno (cumeno) obtenido con oxígeno en presencia de un iniciador de reacciones radicalarias, lo que conduce a 1-metil, 1-feniletil-hidroperóxido (hidroperóxido de cumeno) (c) calentamiento en medios ácidos y acuosos del hidroperóxido lo que produce propanona y fenol. Se pide: (d) escribir las reacciones y clasificarlas (e) escribir los mecanismos del segundo y tercer proceso.

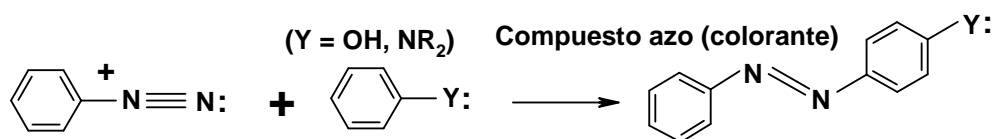
392.- Los fenoles al igual que los alcoholes se protonan por los ácidos fuertes para dar iones oxonio. Se pide: (a) escribir la reacción para el fenol y el ácido sulfúrico (b) ídem para el metanol y el mismo ácido (c) ídem para el terc-butanol y el mismo ácido (d) escribir la posible evolución de los tres iones oxonio así formados (e) comparar la acidez de estos cationes oxonio.

393.- Predecir los compuestos principales que se obtienen en las siguientes reacciones: (a) p-metilfenol con cloruro de propanoilo (b) p-hidroximetil con sulfato de dimetilo en NaOH (c) o-hidroxifenol (catecol) más óxido de plata (d) p-hidroxifenol más dicromato potásico y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

394.- Clasifica las siguientes aminas de menor a mayor basicidad: 2,4,6-tricloroanilina, 2,3-dimetoxianilina, 2,4-dibromoanilina y p-metoxianilina. Haz lo mismo con la acidez de sus formas protonadas.

395.- ¿Cómo podría prepararse el 3,5-dibromotolueno usando tolueno como material de partida.

396.- Las sales de diazonio [Ar-N<sub>2</sub><sup>+</sup>]. X<sup>-</sup> reaccionan con los fenoles y las aminas para generar compuestos azo intensamente coloreados. Clasificar la reacción y escribir un posible mecanismo.



## 2º CUATRIMESTRE, CURSO 2009-10. UNDÉCIMA TUTORÍA. ALDEHÍDOS Y CETONAS.

**397.-** La ciclopropanona es una molécula relativamente estable a pesar de la gran tensión angular que presenta. Se pide: **(a)** decir la hibridación de sus átomos, los ángulos de enlace y la geometría de la molécula **(b)** estimar el valor de la tensión angular por la desviación de los ángulos de enlace **(c)** hacer lo mismo para la ciclopropenona **(d)** escribir para la ciclopropenona cuatro formas resonantes, una neutra y las otras tres con separación de cargas **(e)** explicar con estas formas resonantes por qué la ciclopropenona es más estable que la ciclopropanona a pesar de su mayor tensión angular.

**398.-** Explicar detalladamente los siguientes hechos: **(a)** por qué la ciclobutenona es menos ácida que la ciclobutanona **(b)** por qué la 2,4-ciclohexadienona es inestable en medio alcalino transformándose en un compuesto sin grupo carbonilo; di qué estructura presenta y como se forma.

**399.-** Escribe los productos que se obtendrían al tratar la 3-heptanona con: **(a)**  $\text{NaBH}_4$  en metanol **(b)** hidroxilamina seguida de reducción con  $\text{LiAlH}_4$  **(c)** fenilmetilamina seguida de reducción con  $\text{LiAlH}_4$  **(d)** 1,2-etanodiol en presencia de ácidos **(e)** 1,2-etanoditiol seguido de hidrogenación en presencia de níquel Raney **(f)** cianuro potásico en medio ácido **(g)** bromuro de fenilmagnesio en éter anhidro **(h)** hidracina y KOH en etilenglicol **(i)** bromo en ácido acético **(j)** benzaldehído y potasa.

**400.-** Escribe los productos que se obtendrían al tratar la 3-octanona con: **(a)**  $\text{NaBH}_4$  en metanol **(b)** metilamina seguida de reducción con  $\text{LiAlH}_4$  **(c)** metilpropilamina seguida de reducción con  $\text{LiAlH}_4$  **(d)** 1,2-etanodiol en presencia de ácidos **(e)** 1,2-etanoditiol seguido de hidrogenación en presencia de níquel Raney **(f)** cianuro potásico en medio ácido **(g)** bromuro de fenilmagnesio en éter anhidro **(h)** amalgama de zinc y HCl concentrado **(i)** bromo en ácido acético **(j)** benzaldehído y potasa.

**401.-** Escribe los productos que se obtendrían al tratar el ( $\pm$ )-2-fenil-butanal con: **(a)**  $\text{NaBH}_4$  en metanol **(b)** metilamina seguida de reducción con  $\text{LiAlH}_4$  **(c)** metilpropilamina seguida de reducción con  $\text{LiAlH}_4$  **(d)** 1,2-etanodiol en presencia de ácidos **(e)** 1,2-etanoditiol seguido de hidrogenación en presencia de níquel Raney **(f)** cianuro potásico en medio ácido **(g)** bromuro de fenilmagnesio en éter anhidro **(h)** hidracina y KOH en etilenglicol **(i)** cloro en ácido acético **(j)** benzaldehído y potasa **(k)** hidroxilamina seguido de hidrogenación catalítica.

**402.-** Escribe los productos que se obtendrían al tratar el ( $\pm$ )-2-fenil-hexanal con: **(a)**  $\text{NaBH}_4$  en metanol **(b)** metilamina seguida de reducción con  $\text{LiAlH}_4$  **(c)** metilpropilamina seguida de reducción con  $\text{LiAlH}_4$  **(d)** 1,2-etanodiol en presencia de ácidos **(e)** 1,2-etanoditiol seguido de hidrogenación en presencia de níquel Raney **(f)** cianuro potásico en medio ácido **(g)** bromuro de fenilmagnesio en éter anhidro **(h)** hidracina y KOH en etilenglicol **(i)** cloro en ácido acético **(j)** benzaldehído y potasa **(k)** hidroxilamina seguido de hidrogenación catalítica.

**403.-** Sintetizar las siguientes sustancias que se indican, usando el compuesto de partida reseñado y cualquier reactivo inorgánico u orgánico necesario: **(a)** fenilbutilcetona a partir de pentanal **(b)** ( $\pm$ )-2-fenil-2-pentanol a partir de ( $\pm$ )-1-fenil-2-bromobutano **(c)** etilbenceno a partir de etano **(d)** 1,1-difenil-1-buteno a partir de propilfenilcetona **(e)** 2-fenil-2-trans-penteno a partir de 1-penteno y benceno.

**404.-** Sintetizar las siguientes sustancias que se indican, utilizando el compuesto de partida reseñado y cualquier reactivo inorgánico u orgánico que se considere necesario: **(a)** 2-pentanona a partir de butanal **(b)** 3-pentanona a partir de propanal **(c)** ( $\pm$ )-2-metil-butanal a partir de ( $\pm$ )-2-bromobutano **(d)** isobutilbenceno a partir de butanal **(e)** 2-etil-1-buteno a partir de 3-pentanona.

**405.-** Razona como se puede preparar hexanal a partir de los siguientes compuestos: **(a)** 1-hexanol **(b)** 1-hexeno **(c)** 1-hexino **(d)** 1,2-diclorohexano **(e)** acetileno.

**406.-** Razona como se puede preparar ( $\pm$ )-3-metil-2-pentanona a partir de los siguientes compuestos: **(a)** ( $\pm$ )-3-metil-1-penteno **(b)** ( $\pm$ )-eritro-2-bromo-3-metil-pentano **(c)** ( $\pm$ )-3-metil-1-pentino **(d)** ( $\pm$ )-1,2-dibromo-3-metil-pentano **(e)** acetileno.

**407.-** Se pide preparar los siguientes alcoholes: **(a)** ( $\pm$ )-3-fenil-2-butanol a partir de ( $\pm$ )-2-fenil-propanal **(b)** ( $\pm$ )-1-fenil-1-butanol a partir de benzaldehído **(c)** ( $\pm$ )-2-fenil-3-metil-2-pentanol a partir de 3-metilbutanona **(d)** ( $\pm$ )-3-fenil-3-pentanol a partir de feniletilcetona **(e)** ( $\pm$ )-ciclobutil, ciclopentil, metanol a partir de ciclobutancarboxaldehído. Indicar si se pueden formar mezclas de diastereómeros y de que tipo son

**408.-** Se pide preparar los siguientes alcoholes: **(a)** ( $\pm$ )-1,2-difenil-1-butanol a partir de ( $\pm$ )-2-fenil-butanal **(b)** ( $\pm$ )-1-fenil-pentanol a partir de benzaldehído **(c)** ( $\pm$ )-1-fenil-1-hexanol a partir de 1-hexanol **(d)** ( $\pm$ )-4-fenil-3-metil-4-hexanol a partir de fenilbutilcetona **(e)** ( $\pm$ )-ciclobutil, ciclopropil, metanol a partir de ciclopropanocarboxaldehído. Indicar si se pueden formar mezclas de diastereómeros y de qué tipo son.

**409.-** Sintetizar las sustancias que se indican, utilizando el compuesto reseñado y cualquier reactivo que se considere necesario: **(a)** ( $\pm$ )-5-metil-heptanal a partir del acetileno **(b)** fenilpropilcetona a partir de benceno y butanal **(c)** 4-metil-3-heptanona a partir 4-metil-heptano **(d)** ( $\pm$ )-2-fenil-butanal a partir de propanal **(e)** fenilbutilcetona a partir de 1-penteno y benceno.

**410.-** Sintetizar las sustancias que se indican, utilizando el compuesto reseñado y cualquier reactivo que se considere necesario: **(a)** 2-hexanona a partir del acetileno **(b)** hexanal a partir de acetileno **(c)** 3-metil-3-pentanona a partir 3-metil-pentano **(d)** ( $\pm$ )-2-fenil-2-hidroxi-propanal a partir de etanal **(e)** fenil, 2-metilpentil, cetona a partir del 2-metil-1-penteno y benceno.

**411.-** Explicar como podrían efectuarse con buen rendimiento las siguientes transformaciones del 2-oxo-3-formil-propanoato de etilo en: **(a)** 4-hidroxi-2-oxo-propanoato de etilo **(b)** 2-hidroxi-3-formil-propanoato de etilo **(c)** 1,2,4-butanotriol. Si algún producto es quiral ¿en qué forma se obtendría?.

**412.-** Explicar como podrían efectuarse con buen rendimiento las siguientes transformaciones del ( $\pm$ )-2-formil-4-oxo-pentanoato de metilo en: **(a)** ( $\pm$ )-2-hidroximetil-4-oxo-pentanoato de metilo **(b)** ( $\pm$ )-2-formil-4-hidroxi-pentanoato de metilo **(c)** ( $\pm$ )-2-hidroximetil-1,4-pentanodiol. Si algún producto es quiral ¿en qué forma se obtendría?.

**413.-** Los 1,2-dioles son por lo general compuestos poco estables que se descomponen rápidamente para generar compuestos carbonílicos y agua. Escribe la reacción genérica y razona por qué el gem-diol derivado de la ciclopropanona es relativamente estable.

## 2º CUATRIMESTRE. DUODÉCIMA TUTORÍA. CURSO 2009-2010.

### ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y DERIVADOS.

**414.-** Escribe las fórmulas de los siguientes compuestos: **(1)** ácido 1,2-difenil-trans-propenoico **(2)** ácido (2R)-amino-4-metil-3Z-hexenoico **(3)** ácido (±)-eritro-2,3dicloro-pentanodioico **(4)** anhídrido etanoico benzoico **(5)** anhídrido tricloroacético butanoico **(6)** anhídrido benzoico metanoico **(7)** cloruro de cis-2-butenilo **(8)** cloruro de 2-metil-trans-butenilo **(9)** cloruro de m-nitrobenzoilo **(10)** (2S,3S)-2,3-dimetil-pentanoato de bencilo **(11)** fenilacetato de alilo **(12)** o-metoxibenzoato de isobutilo **(13)** N,N-diisobutilpropanoamida **(14)** ciclopentancarboxamida **(15)** N-fenil-benzamida **(16)** (±)-α,β-eritro-dimetil-γ-butirolactona **(17)** (2S, 3S)-dibromo-hexanonitrilo **(18)** 4-etoxi-butanonitrilo **(19)** (±)-treo-2,3-dimetil-succinimida **(20)** ácido (4S)-formil-(3R)-clorocarbonil-(2R)-amino-cis-2-heptenoico.

**415.-** Escribe las fórmulas de los siguientes compuestos: **(1)** ácido (4R)-fenil-trans-2-pentenoico **(2)** ácido 5-fenil-4-metil-(3E)-pentenoico **(3)** ácido (±)-treo-2,3-dibromo-butanodioico **(4)** anhídrido propanoico benzoico **(5)** anhídrido trifluoroacético metanoico **(6)** anhídrido cis-pentenoico **(7)** cloruro de 3,4-difenil-(3E)-butenoilo **(8)** cloruro de 2-trans-3-cis-hexenoilo **(9)** cloruro de p-cianobenzoilo **(10)** (2S)-amino-(3R)-bromo-hexanoato de isobutilo **(11)** (2S)-fenilbutanoato de terc-butilo **(12)** p-etoxibenzoato de neopentilo **(13)** N,N-dietilpropanoamida **(14)** ciclohexancarboxamida **(15)** N,N-difenil-butanoamida **(16)** (±)-α,β-dietil-δ-lactona **(17)** (2R)-amino-(3S)-bromo-propanonitrilo **(18)** (±)-eritro-4,5-dimetoxi-heptanonitrilo **(19)** meso-2,3-dimetil-succinimida **(20)** ácido (2R)-formil-4-metoxicarbonil-(3Z, 5-trans)-pentenoico.

**416.-** Razona como podría transformarse el cloruro de butanoilo en las siguientes sustancias: **(1)** ácido butanoico **(2)** anhídrido benzoico butanoico **(3)** butanoato de fenilo **(4)** N,N-dimetilbutanamida **(5)** butanal **(6)** butanol.

**417.-** Razona como podría transformarse el cloruro de p-bromobenzoilo en las siguientes sustancias: **(1)** ácido p-bromobenzoico **(2)** anhídrido p-bromobenzoico butanoico **(3)** p-clorobenzoato de bencilo **(4)** N,N-dietil-p-clorobenzamida **(5)** p-clorobenzaldehído **(6)** alcohol p-clorobencílico.

**418.-** Explica como podría transformarse el anhídrido benzoico en las siguientes sustancias: **(1)** benzoato de bencilo **(2)** N-metil-benzamida **(3)** ácido benzoico.

**419.-** Explica como podría transformarse el anhídrido (2R)-cloro-etanoico en las siguientes sustancias: **(1)** (2R)-etanoato de bencilo **(2)** N-metil-(2R)-cloro-etanoamida **(3)** ácido (2R)-cloro-etanoico.

**420.-** Explica como pueden sintetizarse a partir del 1-octeno y en varios pasos las siguientes sustancias: **(1)** ácido octanoico **(2)** anhídrido octanoico **(3)** octanoato de iso-butilo **(4)** octanamida **(5)** nonanal **(6)** nonanonitrilo.

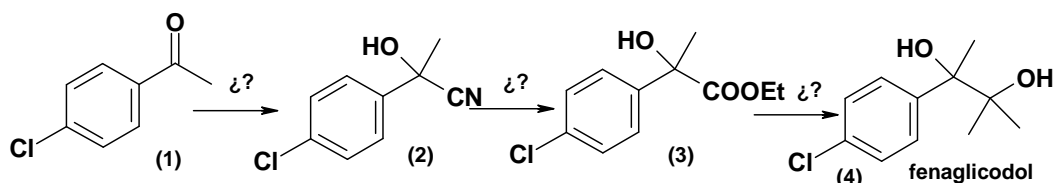
**421.-** Explica como pueden sintetizarse a partir del 1-buteno y en varios pasos las siguientes sustancias: **(1)** ácido butanoico **(2)** cloruro de butanoilo **(3)** butanoato de bencilo **(4)** butanamida **(5)** propanal **(6)** pentanonitrilo.

- 422.- Razona como podría transformarse el 1-hexeno en: **(a)** ácido pentanoico **(b)** ácido ( $\pm$ )-2-metilhexanoico **(c)** ácido heptanoico **(d)** ácido ( $\pm$ )-2-metilheptanoico.
- 423.- Razona como podría transformarse el 1-hepteno en: **(a)** ácido hexanoico **(b)** ácido ( $\pm$ )-2-metilheptanoico **(c)** ácido octanoico **(d)** ácido ( $\pm$ )-2-metiloctanoico.
- 424.- Razona como se transforma: **(a)** el ácido ( $\pm$ )-3,4-dimetil-4-pentenoico en ( $\pm$ )- $\beta,\gamma$ -dimetilbutirolactona **(b)** el ácido 4-metil-4-pentenoico en ( $\pm$ )- $\beta,\gamma$ -dimetilvalerolactona **(c)** el ácido meso-2,3-dimetil-4-pentenoico en anhídrido meso-2,3-dimetil succínico.
- 425.- Razona como puede transformarse: **(a)** el ácido 4-metil-4-pentenoico en ( $\pm$ )- $\delta,\delta$ -dimetil- $\delta$ -valerolactona **(b)** el ácido 5-metil-4-pentenoico en ( $\pm$ )- $\gamma$ -iisopropil- $\gamma$ -butirolactona **(c)** el ácido ( $\pm$ )-2,4-dimetil-4-pentenoico en anhídrido ( $\pm$ )-2,4-dimetil-glutárico.
- 426.- Razona los reactivos y las condiciones experimentales necesarias para transformar la fenil, metil, cetona en: **(a)** ácido benzoico **(b)** ( $\pm$ )-2-fenil-2-butanol **(c)** ( $\pm$ )-1,2-difenil-etanol.
- 427.- Indica los reactivos y las condiciones experimentales necesarias para transformar la feniletilcetona (propiofenona) en: **(a)** ( $\pm$ )-1-fenil-1,2-epoxipropano **(b)** 2-fenil-2E-buteno.
- 428.- Proporciona los reactivos y las condiciones experimentales necesarias para transformar la  $\beta$ -feniletil, metil, cetona en: **(a)** ácido  $\beta$ -fenilpropanoico **(b)** ( $\pm$ )-2,4-difenil-2-butanol.
- 429.- Di qué producto se puede obtener al tratar sucesivamente el anhídrido succínico con: **(1)** 1 mol de propanol **(2)** cloruro de tionilo **(3)** diisobutilcadmio.
- 430.- Di que producto se puede obtener al tratar sucesivamente el anhídrido glutárico (anhídrido pentanodioico) con: **(1)** 1 mol de metanol **(2)** cloruro de tionilo **(3)** diisopropilcadmio.
- 431.- Razona cómo podrían obtenerse los alcoholes siguientes: **(a)** 4-fenil-3,5-dimetil-4-pentanol a partir de benzoato de etilo **(b)** 1,3-difenil-2-metil-2-propanol a partir de anhídrido acético **(c)** 2,4-dimetil-3-metil-3-pentanol a partir de cloruro de acetilo.
- 432.- Razona cómo podrían obtenerse los alcoholes siguientes: **(a)** 2,4,6-trimetil-4-heptanol a partir de acetato de etilo **(b)** 4-bencil-2,5-dimetil-4-hexanol a partir de fenilacetato de etilo **(c)** 1,1-difenilpropanol a partir de cloruro de acetilo.
- 433.- ¿Como se prepara el anhídrido butanoico usando anhídrido acético y un ácido carboxílico?.
- 434.- ¿Como se prepara el anhídrido feniletanoico usando anhídrido acético y un ácido carboxílico?.
- 435.- El 4-amino-2-hidroxi-benzoato de fenilo es un fármaco utilizado en el tratamiento de la tuberculosis. Di como podría prepararse a partir del ácido 2-hidroxi-4-nitro-benzoico.
- 436.- La N,N-dietil-m-metil-benzamida es un ingrediente activo de muchos repelentes de insectos. ¿Cómo sintetizarías esta sustancia a partir del benceno?.
- 437.- Partiendo de un ácido carboxílico, diseña un buen método para preparar los siguientes compuestos: **(a)** feniletanoato de fenilo (olor a miel) **(b)** propionato de isobutilo (olor a ron).
- 438.- Partiendo de un ácido carboxílico, diseña un buen método para preparar los siguientes compuestos: **(a)** acetato de isoamilo (olor a plátano) **(b)** o-hidroxibenzoato de metilo (aspirina).

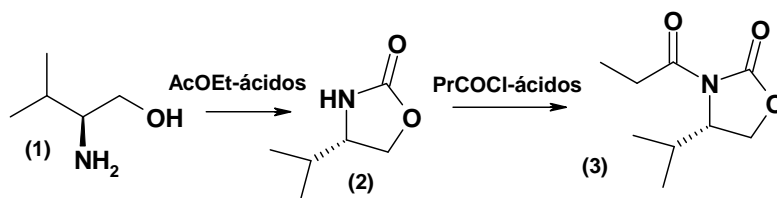
439.- Los carbamatos tienen por fórmula  $(\text{NH}_2\text{COOR})$ . Se pide: **(a)** qué tipo de sustancias son **(b)** de qué ácido derivan **(c)** como podrían prepararse a partir del fosgeno ( $\text{Cl}_2\text{CO}$ ) **(d)** el mecanismo por el que transcurre esta reacción.

440.- Sabiendo que la urea tiene por fórmula  $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ , se pide: **(a)** decir que tipo de sustancia es por su grupo funcional **(b)** de qué ácido deriva formalmente **(c)** como podría prepararse a partir del dicloruro de carbonilo (fosgeno) **(d)** el mecanismo de esta reacción.

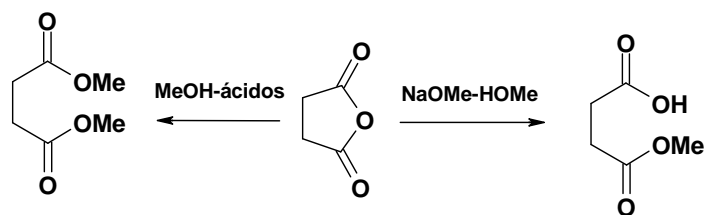
441.- Sugiere los reactivos adecuados para efectuar la siguiente secuencia de reacciones que conduce al fármaco fenaglicodol y nombra tanto el compuesto de partida como los obtenidos en cada paso señalando cuando proceda si presentan quiralidad y en qué forma se obtendrían:



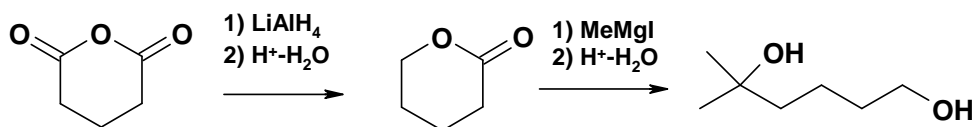
442.- Sugiere mecanismos para explicar las siguientes transformaciones:



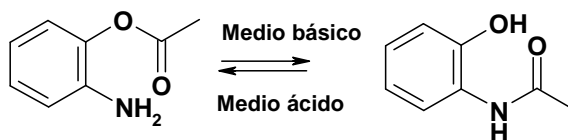
443.- Razona por qué es posible preparar un monoéster o un diéster del anhídrido succínico escogiendo adecuadamente las condiciones experimentales. Utiliza los mecanismos de los procesos para explicarlo:



444.- Explica razonadamente los resultados de las siguientes reacciones:



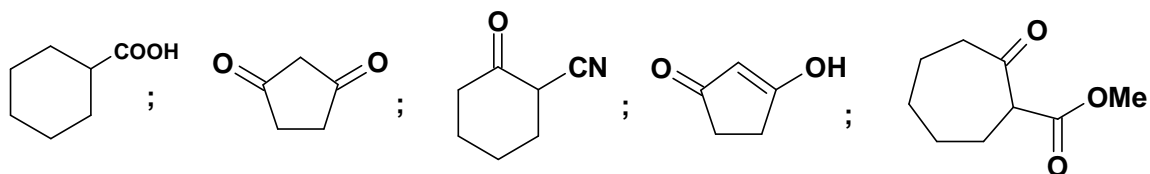
445.- El siguiente equilibrio se halla desplazado hacia la derecha o la izquierda en función del pH del medio. Da una explicación razonable de este hecho apoyándote en los mecanismos de los procesos que ocurren:



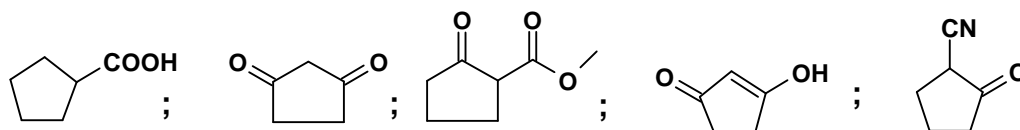


## 2º CUATRIMESTRE. CURSO 2009-2010. CARBANIONES EN SÍNTESIS.

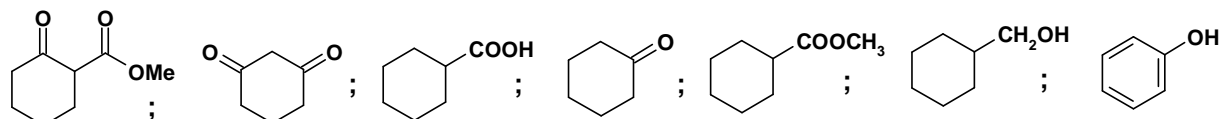
446.- Representar las formas resonantes más importantes del anión que se obtiene cuando se elimina con una base el hidrógeno más ácido de las siguientes moléculas:



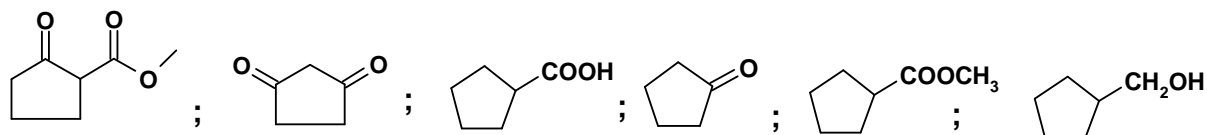
447.- Representar las formas resonantes más importantes del anión que se obtiene cuando se elimina con una base el hidrógeno más ácido de las siguientes moléculas:



448.- Señalar los valores aproximados de  $pK_A$  ordenando los compuestos por acidez creciente:



449.- Señalar los valores aproximados de  $pK_A$  ordenando los compuestos por acidez decreciente:



450.- Se pide predecir los productos mayoritarios de las siguientes reacciones: **(a)** 2-pentanona tratada sucesivamente con LDA y bromuro de alilo (3-bromo-propeno) **(b)** fenil, butil, cetona tratada sucesivamente con LDA y bromuro de bencilo.

451.- Se pide predecir los productos mayoritarios de las siguientes reacciones: **(a)** pentanona tratada sucesivamente con LDA (-78C, 30 minutos) y 4-bromo-2-trans-buteno **(b)** fenil, metil, cetona tratada sucesivamente con LDA y bromuro de bencilo.

452.- Se pide predecir los productos mayoritarios de las siguientes reacciones: **(a)** ciclopentanona tratada sucesivamente con pirrolidina y trazas de ácido y después con yoduro de propilo **(b)** ( $\pm$ )-2-metil-ciclopentanona tratada sucesivamente con LDA y yoduro de metilo. Discutir los problemas estereoquímicos que pueden presentarse.

453.- Se pide predecir los productos mayoritarios de las siguientes reacciones: **(a)** ciclohexanona tratada sucesivamente con pirrolidina, trazas de ácido y después con yoduro de alilo **(b)** ( $\pm$ )-2-metil-ciclohexanona tratada sucesivamente con LDA (-78C, 30 minutos) y yoduro de propilo. Discutir los problemas estereoquímicos que pueden presentarse.

454.- Explica como podrías obtener las siguientes sustancias utilizando una condensación aldólica intramolecular: **(a)** 3-fenil-2,4,4-trimetil-2-ciclohexenona **(b)** 2-etil-3,4,4-trifenil-2-ciclopentenona. Señalar si pueden obtenerse otros productos

455.- Explica como podrías obtener las siguientes sustancias utilizando una condensación aldólica intramolecular: **(a)** 2-etil-3-fenil-2-ciclopentenona **(b)** 3-etil-2-metil-2-ciclohexenona. Señalar si pueden obtenerse otros productos.

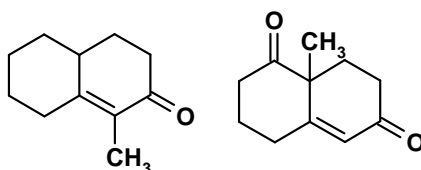
456.- Se trata la 6-hexen-2-ona sucesivamente con: **(a)** 1,2-etanodiol en presencia de ácidos **(b)** diborano en THF seguido de  $H_2O_2$  y NaOH **(c)** cloruro de mesilo y piridina **(d)** ácidos en caliente **(e)** LDA en THF y como resultado se obtiene un compuesto **A** de fórmula  $C_6H_{10}O$  que no contiene dobles enlaces carbono-carbono y se reduce por  $NaBH_4$  proporcionando ciclohexanol. Se pide: **(1)** escribir las estructuras de las sustancias que se obtienen en cada tratamiento **(2)** la fórmula de **A** **(3)** el mecanismo de la reacción que conduce a la formación de **A**.

457.- Se trata la 7-octen-2-ona sucesivamente con: **(a)** 1,2-etanodiol en presencia de ácidos **(b)** diborano en THF seguido de  $H_2O_2$  y NaOH **(c)** cloruro de tosilo y piridina **(d)** LDA en THF y como resultado se obtiene un compuesto **A** de fórmula  $C_8H_{14}O$  que no contiene dobles enlaces carbono-carbono y da positiva la reacción del haloformo proporcionando ácido ciclohexancarboxílico. Se pide: **(1)** escribir las estructuras de las sustancias que se obtienen en cada tratamiento **(2)** la fórmula de **A** **(3)** el mecanismo de la reacción que conduce a la formación de **A**.

458.- Indicar como podrían prepararse usando una reacción tipo Michael los siguientes productos: **(a)** ácido 4-ciano-propanoico **(b)** 2-(2-cianoetil)-ciclopentanona **(c)** 3-metil-2,6-heptanodiona.

459.- Indicar como podrían prepararse usando una reacción tipo Michael los siguientes productos: **(a)** ácido 5-ciano-pentanoico **(b)** 2-(cianoetil)-ciclohexanona **(c)** 3-metil-2,6-heptanodiona.

460.- Indica como podrían prepararse los siguientes compuestos utilizando una anelación de Robinson:



461.- Razona qué ésteres de los siguientes podrían sufrir una autocondensación de Claisen al ser tratados con etóxido sódico en etanol: **(a)** etanoato de metilo **(b)** propanoato de etilo **(c)** 2,2-dimetilpropanoato de metilo **(d)** fenilacetato de etilo **(e)** benzoato de etilo **(f)** formato de metilo **(g)** butanoato de etilo. Escribe las estructuras de los compuestos obtenidos, señalando cuando proceda los aspectos estereoquímicos de los productos.

462.- Di que productos se obtendrían el efectuar una condensación de Claisen entre las siguientes sustancias: **(a)** benzoato de metilo y fenilacetato de etilo **(b)** malonato de dietilo y acetato de etilo **(c)** ciclohexanona y acetato de etilo **(d)** 4-oxo-pentanoato de etilo y p-ciano-benzoato de etilo **(e)** hexanodioato de dietilo y 2-metil-ciclobutanoato de metil. Discute en qué casos el orden de adición

puede afectar a la estructura de los productos, señalando sus estructuras y sus aspectos estereoquímicos cuando proceda.

**463.-** Razona como podría prepararse a través de una condensación de Claisen las siguientes sustancias: (a) 3-oxo-2,2,4-trimetil-pentanoato de metilo (b) 2-metil-3-oxo-pentanoato de metilo.

**464.-** Razona qué productos podrían obtenerse al condensar en presencia de etóxido sódico y etanol las siguientes sustancias: **(a)** ciclohexanona con formato de etilo **(b)** ciclopentanona con oxalato de dietilo **(c)** ciclobutanona con carbonato de dietilo.

**465.-** Razona cuál de los siguientes ácidos carboxílicos puede prepararse por una síntesis malónica y cuáles no: **(a)** ácido 2,2-difenil-etanoico **(b)** ácido 2E-propenoico **(c)** ácido ( $\pm$ )-2-bencil-4-pentenoico **(d)** ácido ( $\pm$ )-2-etil-4E-hexenoico **(e)** ácido ciclohexancarboxílico.

**466.-** Razona cuál de los siguientes ácidos carboxílicos puede prepararse por una síntesis malónica y cuáles no: **(a)** ácido 3-difenil-propanoico **(b)** ácido 4-fenil-butanoico **(c)** ácido ( $\pm$ )-2-metil-propanoico **(d)** ácido ciclopentancarboxílico.

**467.-** Razona como podrías preparar los siguientes compuestos utilizando la síntesis acetoacética: **(a)** ciclopentil, metil, cetona **(b)** 5-hexen-2-ona **(c)** 2,4-pentanodiona **(d)** 2,5-hexanodiona.

**468.-** Razona como podrías preparar los siguientes compuestos utilizando la síntesis acetoacética: **(a)** 5-hexen-2-ona **(b)** 3-propil-5-hexen-2-ona **(c)** 4-fenil-butanona **(d)** ciclopentil, metil, cetona.