

GRADO INGENIERÍA QUÍMICA
SEMINARIO DE QUÍMICA ORGÁNICA
Hoja 9

1.- Formúlense las siguientes reacciones:

- p*-metilbenzaldehído con cianuro de hidrógeno
- butanal con hidróxido sódico diluido
- benzaldehído con hidroxilamina
- 3-pentanona con hidroxilamina, tratamiento del producto resultante con oxiclورو de fósforo en éter etílico y posterior hidrólisis en medio ácido.
- Benzaldehído y propanal con hidróxido sódico diluido.

2.- Realizar el ejercicio anterior para la ciclohexanona.

3.- Predecir el producto de la reacción del propanal con cada uno de los siguientes reactivos:

- hidruro de litio y aluminio
- borohidruro sódico
- hidrógeno en presencia de un catalizador de Ni
- yoduro de metilmagnesio, seguido de ácido diluido
- acetiluro de sodio, seguido de ácido diluido
- fenilitio, seguido de ácido diluido
- anilina
- hidroxilamina
- hidrazina
- cianuro sódico

4.- Repetir el problema anterior con la ciclopentanona

5.- A, B y C son tres productos isómeros de fórmula $C_5H_{10}O$. Establece la estructura de esos compuestos a partir de los siguientes datos:

A, B y C reaccionan con hidroxilamina. En esta reacción B conduce a un único producto X.

A da positivo el ensayo del Fehling, mientras que B y C dan negativo dicho ensayo.

A por tratamiento con solución concentrada de hidróxido sódico acuoso conduce, tras acidulación, a la formación de D y de un alcohol E.

B no reacciona con yodo en medio básico mientras que C en las mismas condiciones conduce a ácido butanoico entre otros productos.

Al tratar X con oxiclورو de fósforo en éter etílico se obtiene un compuesto G que por hidrólisis libera etilamina y ácido propanoico.

6.- Un compuesto A ($C_{13}H_{15}NO_3$), no reduce el Fehling, pero reacciona con hidroxilamina formando dos isómeros B y C, que por tratamiento con PCl_5 en éter dan dos nuevos productos D y E, respectivamente. D por hidrólisis origina F ($C_6H_6N_2O_2$) y G ($C_7H_{12}O_2$); F es soluble en ácidos y G en álcalis. Cuando F se trata con ácido nitroso

y a continuación se calienta con agua en medio ácido se obtiene *p*-nitrofenol. Por otra parte, la hidrólisis de E origina ácido *p*-nitrobenzoico y un producto básico H (C₆H₁₃N), que tratado con exceso de yoduro de metilo, óxido de plata húmedo y posterior calefacción se transforma en ciclohexeno. Establece las estructuras de todos los compuestos mencionados interpretando todas las reacciones.

7.- El dietilestilbestrol A es un agente antiestrogénico utilizado en el tratamiento de tumores hormono-dependientes que tiene de fórmula molecular C₁₈H₂₀O₂. Por ozonolisis proporciona un producto único B, que por reacción con yoduro de metilo en medio básico se transforma en C. La reacción de C con hidroxilamina da lugar a dos productos D y E. D por tratamiento con PCl₅ conduce a F que por hidrólisis en medio ácido se transforma en ácido propanoico y G. La reacción de G con nitrito sódico y HCl a 0°C proporciona H que por reacción con ácido hipofosforoso da lugar a metoxibenceno.

Establézcase la estructura de todos los compuestos mencionados sabiendo que C puede obtenerse por reacción de metoxibenceno con cloruro de propanoilo en presencia de AlCl₃, y que la reacción de C con LiAlH₄ da lugar a un alcohol aromático paradisustituído.

8.- De la estructura del producto de condensación aldólica mixta del *p*-metoxibenzaldehído con:

- a) acetofenona
- b) *tert*-butilmetilcetona
- c) ciclohexanona

9.- Escriba los productos de la condensación aldólica de los aldehídos:

- a) pentanal
- b) 2-metilbutanal
- c) 3-metilbutanal