EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACIÓN

1.- Indicar los reactivos y el mecanismo que intervienen en cada una de las siguientes reacciones de formación de enlaces carbono-heteroátomo.

a)
$$(CH_3)_2C = CH_2$$

$$(CH_3)_2C - CH_2Br$$

$$C)$$

$$C = C \downarrow H$$

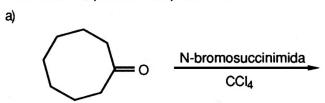
$$COOH$$

$$COOH$$

$$C = C \downarrow H$$

$$C =$$

2.- Sabiendo que en las reacciones siguientes se forma un nuevo enlace carbono-heteroátomo, predecir los productos de reacción:



b)
$$CI \longrightarrow CH_3 \qquad \frac{1) Cl_2 / PCl_5 / Luz}{2) H^+}$$

e)
$$\frac{\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}}{\text{en exceso}}$$
 f)
$$\frac{\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} - \text{O} - \text{OC}(\text{CH}_3)_3}{\text{CuBr}}$$

$$\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overbrace{\text{C}_6\text{H}_5}}$$

3.- Proponer las estructuras de los productos formados en las siguientes reacciones señalando que tipo de enlaces se crean y de qué especies reactivas se trata.

b)
$$\begin{array}{cccc} CH_2COO^- Na^+ & & & \Delta \\ & & + & P_2S_3 & & \Delta \\ & & CH_2COO^- Na^+ & & \end{array}$$

c)
$$CH_3C = O \qquad CH_3 \qquad NaOH \qquad CH_2NH_2HCI \qquad O \qquad CH_3 \qquad NaOH \qquad H_2O$$

4.- El método más general para la preparación de isoxazoles y pirazoles consiste en la adición de hidroxilamina e hidracinas a un compuesto 1,3-dicarbonílico, con formación de dos enlaces carbono-heteroátomo. El intermedio formado es en el primer caso una ceto-oxima y en el segundo una

hidrazona.

Proponer síntesis adecuadas para los siguientes derivados:

a)

b)

$$H_3C$$
 N
 N
 N
 N

c)

d)

SOLUCIÓN A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACIÓN

1.-

a) Br₂/CCl₄

Adición electrófila de bromo a un doble enlace con formación del ión bromonio que es posteriormente atacado por el anión bromuro.

b) Br₂/KBr/H₂O

Adición electrófila de bromo al doble enlace con formación del ión bromonio que es posteriormente atacado por el nucleófilo H₂O.

c) Br₂/CHCl₃

Adición electrófila de bromo al doble enlace con formación del ión bromonio que es posteriormente atacado por el grupo carboxilo para dar la lactona.

d) CINO/HCI

Adición electrófila del nitrosilo al doble enlace y apertura del catión formado por el anión cloruro.

2.-

g)
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \hline \\ C_6H_5 \end{array}$$

3.-

a)

Formación de un anlace carbono-oxígeno por ataque de un oxígeno nucleófilo sobre un carbono electrófilo.

b)



Formación de dos enlaces carbono-azufre por ataque de un átomo de azufre nucleófilo sobre carbono electrófilos.

C)

H₃C

N

CH₃

Formación de un enlace carbono-carbono entre un carbanión de la acetona y el grupo carbonilo de la α -aminoacetona, y de un enlace carbono-nitrógeno por condensación entre el grupo amino de este último compuesto y el grupo cetona.

Formación de un enlace carbono-azufre por sustitución de un halógeno por azufre nucleófilo y de un enlace carbono-carbono entre un metileno activado por el COOH y el carbonilo del aldehído.

a)
$$EtO \longrightarrow CH \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH \longrightarrow OEt + NH_2OH \longrightarrow OEt$$

b)
$$CH_3 - CO - CH_2 - CO - CH_3 + H_2N - NH_2 - \frac{H_2O}{}$$

O
$$CH_3CH_2$$
— C— CH = $CHCI + NIH_2OH$ CH_3OH