



Nota: El opositor deberá contestar obligatoriamente a los problemas 3,4 y 7.
De los problemas 1 y 2 optará por uno de ellos y de los problemas, 5 y 6 elegirá otro.

PROBLEMA 7.- Un compuesto orgánico A, ópticamente activo, cuya composición centesimal es: 64,86% de C, 13,51% de H y 21,62% de O y de masa molecular 74, se hace reaccionar con ácido sulfúrico caliente, obteniéndose un compuesto B que presenta isomería geométrica y que reacciona con ácido clorhídrico originando C. El tratamiento de C con benceno en presencia de AlCl_3 genera D. Escriba la estructura de A, B, C y D. Asimismo, explicita el mecanismo del paso C al D.

Resuelto por Basilea en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4181#p18089>
Parece ser que es idéntico a uno de los problemas Navarra 2018

Calculamos la fórmula empírica. Tomamos 100 g por sencillez con lo que los porcentajes los podemos usar como masa y usamos masas atómicas $\text{C}=12$, $\text{O}=16$ y $\text{H}=1$.

Comprobamos que $64,86+13,51+21,62=99,99\%$

$$\frac{64,86}{12} = 5,405 \text{ mol C}$$

$$\frac{13,51}{1} = 13,51 \text{ mol H} \quad \text{Dividimos por el menor para obtener la relación relativa}$$

$$\frac{21,62}{16} = 1,351 \text{ mol O}$$

$$\text{C} : \frac{5,405}{1,351} = 4$$

$$\text{H} : \frac{13,51}{1,351} = 10$$

$$\text{O} : 1$$

La fórmula molecular es $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ y su masa fórmula es $12 \cdot 4 + 10 + 16 = 74$ g, luego coincide con la fórmula molecular.

El número de insaturaciones es $n_i = \text{C} + 1 - \frac{\text{H}}{2} - \frac{\text{X}}{2} + \frac{\text{N}}{2} = 4 + 1 - \frac{10}{2} = 0$

La reacción de A con ácido sulfúrico en caliente sugiere una deshidratación de alcohol que genera un doble enlace.

Razonamos una estructura para A que tengan un carbono quiral para que tenga isomería óptica

A: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}^*\text{HOH-CH}_3$ R-butan-2-ol y S-butan-2-ol (notación Cahn-Ingold-Prelog)

La isomería geométrica de B y que reaccione con HCl sugiere un doble enlace sobre el que se realiza la adición.

La estructura de B mayoritaria viene dada por la regla de Saytzeff: se elimina mayoritariamente el H del carbono con menor número de hidrógenos

B: $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ cis-but-2-eno y transbut-2-eno

(Sería minoritario $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ but-1-eno)

La adición de HCl al doble enlace produce

C: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_3$ 2-clorobutano

El tratamiento con AlCl_3 es la alquilación de Friedel-Crafts y produce

1-metilpropilbenceno $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}^*\text{H(CH}_3\text{)-C}_6\text{H}_5$

que a su vez será ópticamente activo al tener un carbono quiral



En cuanto a explicar el mecanismo de la alquilación de Friedel-Crafts <http://www.quimicaorganica.net/benceno-alquilacion-friedel-crafts.html>

<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=135-98-8>