



CUESTIÓN 5: Dos compuestos A y B isómeros tienen la composición centesimal de 59,7% de C, 10,8% de H y 29,4% de Cl. A presenta isomería óptica, mientras que B es inactivo ópticamente. Cuando A se calienta con bases se obtiene C, capaz de adicionar, HCl dando B. Indicar:

a) Las estructuras de cada uno sabiendo que C por oxidación da una cetona de fórmula C_4H_8O

b) El reactivo más sencillo que permite transformar A en un hidrocarburo ópticamente inactivo y a B en otro que presente isomería cis-trans.

Datos: C=12,01; H=1,00; Cl=35,45

Resuelto por Basilea y comentado por oposica en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=3569#p18268>

Referencias:

Problemas de orgánica, Francisca Tomás Alonso, Universidad de Murcia,

https://books.google.es/books?id=_0xWnyzQLkUC&pg=PA177&lpg=PA177 problema 128

Calculamos la fórmula empírica de A y B. Tomamos 100 g por sencillez y podemos usar porcentajes como masa en gramos. Comprobamos que $59,7+10,8+29,4=99,9\%$

$$\frac{59,7}{12} = 4,975 \text{ mol C}$$

$$\frac{10,8}{1} = 10,8 \text{ mol H}$$

$$\frac{29,4}{35,45} = 0,8293 \text{ mol Cl}$$

Dividimos por el menor para obtener relación relativa en moles

$$C: \frac{4,975}{0,8293} = 6$$

$$H: \frac{10,8}{0,8293} = 13$$

$$Cl: 1$$

La fórmula molecular es $C_6H_{13}Cl$ y consideramos que es su masa fórmula por el número de carbonos respecto a la fórmula de C.

El número de insaturaciones de A y B es $6+1-13/2-1/2=0$. Son alcanos lineales

Para que A presente isomería óptica, debe haber un carbono quiral, pensamos posibilidades que lo tengan con esa fórmula

A1: $CH_3-CH_2-CH_2-C^*(CH_3)H-CH_2Cl$ 1-cloro-2-metilpentano

A2: $CH_3-CH_2-C^*H(CH_3)-C^*HCl-CH_3$ 2-cloro-3-metilpentano

A3: $CH_3-CH_2-C^*H(CH_3)-CH_2-CH_2Cl$ 1-cloro-3-metilpentano

Al calentar con bases se produce la eliminación de HCl y aparece un doble enlace que es capaz de adicionar HCl

C1: $CH_3-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ 2-metilpent-1-eno

C2: $CH_3-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_3$ 3-metilpent-2-eno

C3: $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH=CH_2$ 3-metilpent-1-eno

Al adicionar HCl usando la regla de Markovnikov, se produce

B1: $CH_3-CH_2-CH_2-C(CH_3)Cl-CH_3$ 2-cloro-2-metilpentano

B2: $CH_3-CH_2-C(CH_3)Cl-CH_2-CH_3$ 3-cloro-3-metilpentano

B3: $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CHCl-CH_3$ A2 \rightarrow ópticamente activo

Descartamos la opción B3 por ser igual a A2 y ópticamente activo



Al oxidar C se produce una cetona con 4 átomos de carbono, que solamente puede ser
 $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$ butanona

Lo que descarta C1, por lo que los compuestos son la opción 2

A: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{-C}^*\text{HCl-CH}_3$ 2-cloro-3-metilpentano

B: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_3$ 3-cloro-3-metilpentano

C: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_3$ 3-metilpent-2-eno

b) Para hacer que B tenga isomería cis-trans, eliminamos HCl con base fuerte y obtenemos un doble enlace en el que los 4 sustituyentes no son iguales, sería el compuesto C

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_3$

Para hacer A ópticamente inactivo hay que conseguir en los dos carbonos quierales dejen de serlo, bien poniendo sustituyentes iguales o bien haciendo que tengan un enlace doble. Como se pide pide que sea un hidrocarburo y con un único reactivo, aplicando el mismo reactivo que A obtendríamos también C $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_3$ que es ópticamente inactivo.

Opciones con dos etapas:

-Primero obtener doble enlace eliminando HCl y luego añadir H_2 .

-Se trata con un magnesiano y luego se hidroliza (ver referencia)

En ambos casos se obtendría

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

que también es ópticamente inactivo