



PROCEDIMIENTOS SELECTIVOS PARA EL ACCESO E INGRESO EN EL CUERPO DE
PROFESORES DE ENSEÑANZA SECUNDARIA. AÑO 2004
EJERCICIO PRÁCTICO CORRESPONDIENTE A LA PRIMERA PRUEBA:

...

CRITERIOS DE CALIFICACIÓN

Cada apartado del problema debidamente justificado y razonado con la solución correcta se calificará con los puntos indicados a continuación:

...

Problema 3.- 0,3 cada compuesto obtenido y 0,4 por el mecanismo para obtener el compuesto C a partir del B

...

Cada problema se entregará en folio independiente

3.- Cuando un compuesto A ($C_{11}H_{20}$) reacciona con ácido sulfúrico diluido se obtiene otro B ($C_{11}H_{22}O$). La reacción de B con ácido sulfúrico concentrado proporciona dos productos, uno de ellos es nuevamente A y el otro C es un isómero de A. La ozonolisis de C proporciona acetona y un compuesto D.

Sabiendo que:

1º) D se puede obtener por reacción del acetileno con yoduro de ciclohexilo en presencia de amido de sodio y posterior reacción de ácido sulfúrico en presencia de sales mercuríicas.

2º) A puede obtenerse por adición de un mol de hidrógeno a un compuesto acetilénico E.

3º) La reacción de E con ácido sulfúrico diluido en presencia de sales mercuríicas permite obtener una cetona F que tratada con amalgama de cinc y ácido clorhídrico proporciona un hidrocarburo G que es el mismo que se obtiene por hidrogenación de A.

Deducir la estructura de todos los compuestos y el mecanismo para pasar del compuesto B al C

Resuelto por Basilea en <http://www.docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=3533#p18222>

Comprobamos el número de insaturaciones de A y B para los que se da fórmula molecular:

$$ni = C + 1 - \frac{H}{2} - \frac{X}{2} + \frac{N}{2}$$

$$A: ni = 11 + 1 - 20/2 = 2$$

$$B: ni = 11 + 1 - 22/2 = 1$$

La reacción de A para dar B es la adición de una molécula de agua a un doble enlace para formar un alcohol. Si solamente se adiciona a un doble enlace, la otra insaturación no es un doble enlace y debe ser un ciclo, que encaja con la mención a ciclohexilo en punto 1º posterior.

La reacción de B con ácido sulfúrico concentrado para dar dos productos es la eliminación de una molécula de agua para dar un doble enlace: dos productos de los que no se indica si hay uno mayoritario, que obtendría aplicando la regla de Saytzeff. La insaturación que queda sigue siendo el ciclo anterior.

La ozonolisis de C dando acetona (propanona), nos informa de lo que hay a un lado del doble enlace:



El punto 1º nos indica que acetileno (etino $CH\equiv CH$) con $NaNH_2$ amido de sodio y yoduro de



ciclohexilo proporciona $C_6H_{11}-CH\equiv CH$, que con tratamiento con H_2SO_4 y $HgSO_4$ se adiciona agua y produce $C_6H_{11}-CHOH=CH_2$ que por la tautomería cetona-enol es $C_6H_{11}-CO-CH_3$

D: $C_6H_{11}-CO-CH_3$ ciclohexiletanona

Si utilizamos la información de la ozonolisis

C: $C_6H_{11}-C(CH_3)=O + O=C(CH_3)-CH_3$ luego

C: $C_6H_{11}-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_3$ 1-ciclohexil-1,2-dimetilprop-1-eno

Si utilizamos la información de que B con ácido sulfúrico da dos isómeros C y A, siendo una eliminación del alcohol para dar el doble enlace, hay que colocar el alcohol en una posición concreta para que haya dos isómeros.

B: $C_6H_{11}-CH(CH_3)-C(CH_3)OH-CH_3$ 1-ciclohexil-1,2-dimetilpropan-2-ol

Aplicando Saytzeff el compuesto C será mayoritario, y el A minoritario, en el que el doble enlace estará en otra posición, por lo que a priori

A: $C_6H_{11}-CH(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$ 3-ciclohexil-2,3-dimetilprop-1-eno

Validamos con la información de compuestos E, F y G

A puede obtenerse con la adición de hidrógeno a un compuesto acetilénico E, por lo que tiene un triple enlace que pasa a doble al añadir hidrógeno. Con la estructura propuesta de A no es posible, lo que implica que ha tenido que haber una transposición del CH_3 y realmente

A: $C_6H_{11}-C(CH_3)_2-CH=CH_2$ 3-ciclohexil-2,2-dimetilprop-1-eno

E: $C_6H_{11}-C(CH_3)_2-C\equiv CH$ 3-ciclohexil-2,2-dimetilprop-1-ino

El compuesto G obtenido por hidrogenación de A es

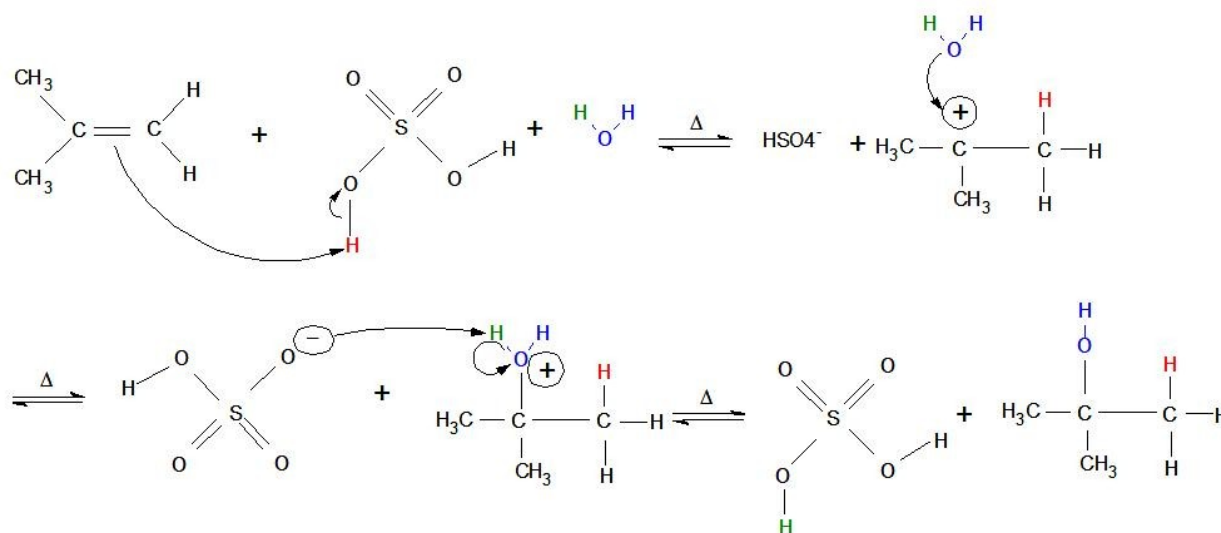
G: $C_6H_{11}-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$ 1-ciclohexil-1,1-dimetilpropano

El compuesto F es una cetona que se obtiene por reacción de E con H_2SO_4 y $HgSO_4$ (similar a lo comentado para D) se adiciona agua y se obtiene $C_6H_{11}-C(CH_3)_2-CHOH=CH_2$ que por la tautomería cetona-enol es

F: $C_6H_{11}-C(CH_3)_2-CO-CH_3$ 1-ciclohexil-1,1-dimetilpropan-2-ona

Tratar F con amalgama de Zn y HCl es la reducción de Clemensen, y se obtiene G.

Respecto al el mecanismo para pasar del compuesto B al C



http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Organic_Chemistry/Alcohols/Synthesis_of_Alcohols/Electrophilic_Hydration_to_Make_Alcohols cc-by-nc-sa