



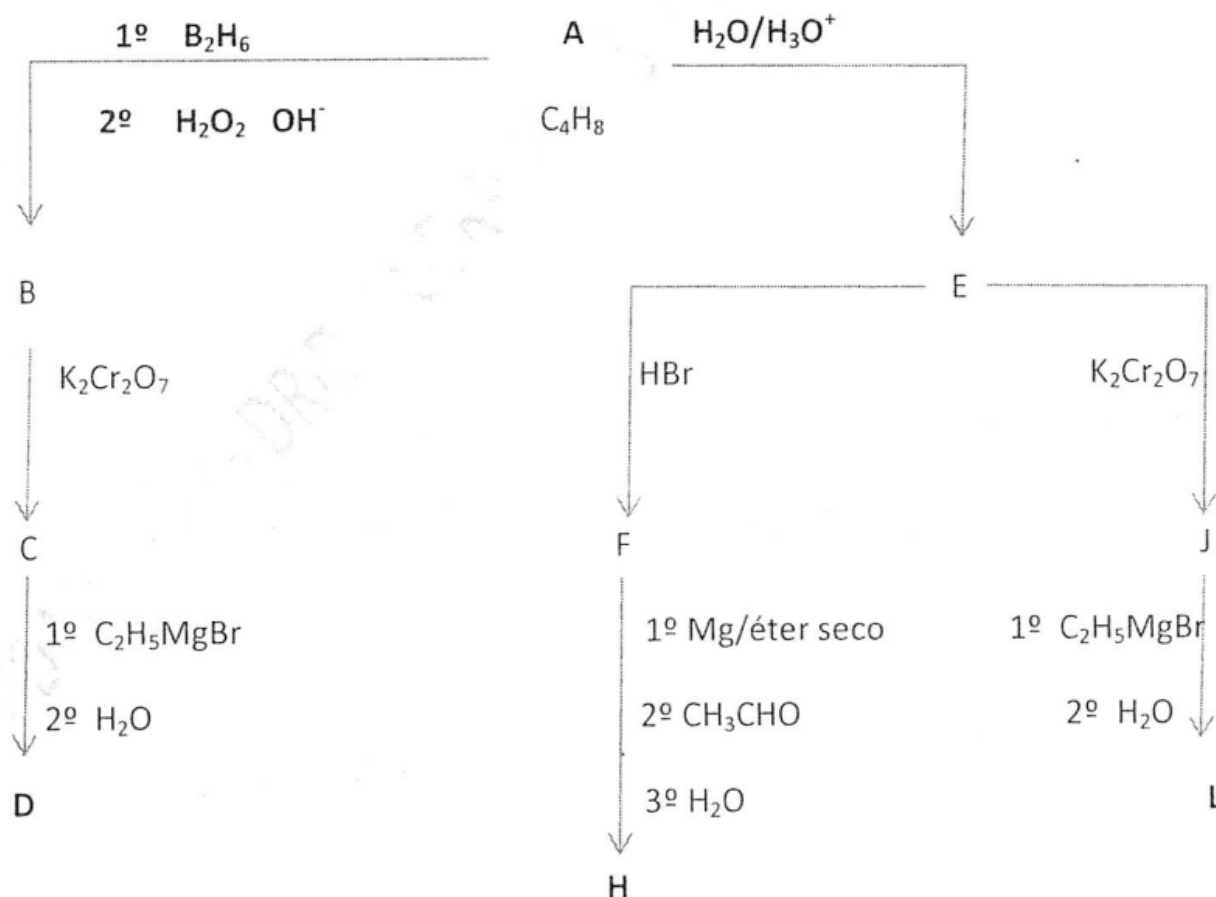
PROBLEMA 4.

Un hidrocarburo A de fórmula C_4H_8 , produce las reacciones indicadas en el esquema.

a) Identifique las especies de dicho esquema.

b) ¿Cómo se pueden diferenciar las especies D, H y L? Razone la respuesta

(Apartado a) Nombres correctos 0,5 puntos cada uno. Fórmulas correctas 0,5 puntos cada una. Apartado b) Diferenciar correctamente las tres especies 1 punto)



Comentado por Basileia, Jal, quimiquilla, Dudaconpatas en

<http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4181#p20410>

Usamos nomenclatura IUPAC 1993: el localizador va inmediatamente antes de lo que localiza.

Calculamos las insaturaciones del compuesto A (n° insaturaciones = $C+1-H/2-X/2+N/2$); para el compuesto A n° insaturaciones = $4+1-8/2=1$

Descartando un ciclo, la insaturación es un doble enlace. Un hidrocarburo con un doble enlace y 4 carbonos puede ser but-2-eno, but-1-eno, ó metilpropeno (isobutileno).

Por las reacciones para ir de A a E (formación de alcoholes Markovnikov) y de A a B (formación de alcoholes antiMarkovnikov), nos quedamos con but-1-eno, ya que con but-2-eno los compuestos B y E serían idénticos (la otra opción a partir de metilpropeno sería similar, daría $CH_2OH-CH(CH_3)-CH_3$ metilpropan-1-ol y $CH_3-COH(CH_3)-CH_3$ metilpropan-2-ol, pero este último luego no daría una cetona en el paso de E a J, así que se descarta)

A $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ **but-1-eno**

B $CH_2OH-CH_2-CH_2-CH_3$ **butan-1-ol**

E $CH_3-CHOH-CH_2-CH_3$ **butan-2-ol**

La reacción de B con ($K_2Cr_2O_7$) es una oxidación fuerte de un alcohol terminal, que en principio



daría un ácido <http://www.quimicaorganica.org/alcoholes/418-oxidacion-de-alcoholes.html> Para que la oxidación de un alcohol terminal produzca un aldehído en principio debería ser una oxidación controlada, por ejemplo con diclorometano y piridina, que no son las condiciones indicadas. Pero después hay una adición de Grignard, y eso no es posible con ácidos, por lo que consideramos que se produce aldehído <http://www.uv.es/gblay/tema4>. Viendo el enunciado tiene cierto sentido que se llegue a que D, H y L sean tres alcoholes isómeros entre ellos. Se trata de aplicar la misma lógica que la aplicada para elegir A asumiendo que B y E no son el mismo compuesto, eligiendo C como aldehído asumiendo que C y D no son el mismo compuesto

C $\text{CHO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ **butanal**

La reacción de E con ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) es una oxidación de un alcohol no terminal, que da una cetona

J $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$ **butanona** (butan-2-ona es redundante)

La reacción de E con HBr sustituye el alcohol por el bromo

F $\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_2\text{-CH}_3$ **2-bromobutano**

Los pasos de C a D y de J a L citan directamente reactivos de Grignard, y en el paso de F a H se cita la formación inicial del reactivo de Grignard.

https://es.wikipedia.org/wiki/Reactivo_de_Grignard

Se produce una adición donde estaba el grupo carbonilo, por lo que produce:

C a D partiendo de butanal con $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$

D $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ **hexan-3-ol**

J a L partiendo de butanona con $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$

L $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)OH-CH}_2\text{-CH}_3$ **3-metilpentan-3-ol**

F a H partiendo de 2-bromobutano con CH_3CHO

H $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$ **3-metilpentan-2-ol**

Diferenciación de D, H y L.

La fórmula molecular no permite diferenciarlos porque son tres alcoholes isómeros entre sí $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$

- Mediante reacciones de oxidación

Fundamentos de química orgánica, Carl David Gutsche, Daniel J. Pasto

<https://books.google.es/books?id=fgUboUID62oC&pg=PA271>

“Podemos saber de qué tipo de alcohol se trata sin más que identificar el producto resultante de su oxidación que será (a) un aldehído o un ácido carboxílico (si es un alcohol primario), (b) una cetona (si es un alcohol secundario), o (c) se recupera el producto de partida inalterado (si es un alcohol terciario)”

L es un alcohol terciario: está en un carbono donde no hay hidrógenos. No se oxidaría

D y H por oxidación dan cetonas, pero en el caso de H sería metilcetona y se podría distinguir por reacción con haloformo.

https://es.wikipedia.org/wiki/Reacci%C3%B3n_del_haloformo

-El reactivo de Lucas (ZnCl_2/HCl concentrado) también permite distinguir entre alcoholes

https://es.wikipedia.org/wiki/Reactivo_de_Lucas

-La reacción con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ también permite distinguir entre alcoholes

Identificación de grupos funcionales. Alcoholes. <http://www.ugr.es/~quiorred/doc/p14.pdf>

-Resonancia Magnética Nuclear

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60259a052>

Characterization of primary, secondary, and tertiary alcohols using proton magnetic resonance techniques; John S. Babiec, James R. Barrante, George D. Vickers; Anal. Chem., 1968, 40 (3), pp 610–611

Se incluyen referencias de propiedades de NIST, que usa nomenclatura CAS

hexan-3-ol <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C623370&Units=SI>

3-metilpentan-3-ol <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C77747&Units=SI>

3-metilpentan-2-ol <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C565606&Units=SI>