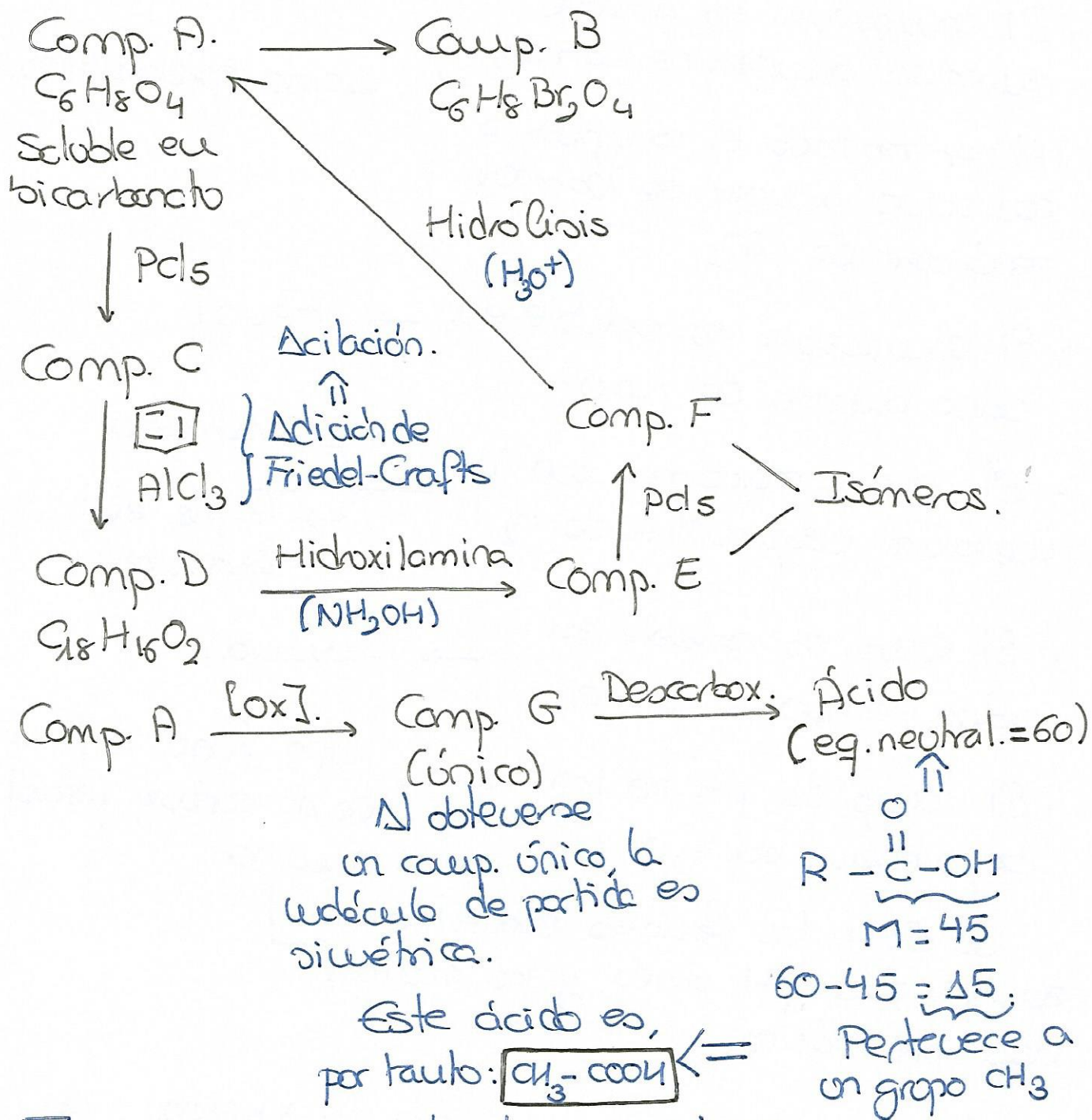


• Ejercicio Qca 2. Examen Madrid 2010.-



Teniendo en cuenta las reacciones que hacen referencia a las características ácido-base de los compuestos y considerando los siguientes datos:

## Información

## Presencia de

- El compuesto es soluble en soluc. acuosa de  $\text{NaHCO}_3$
  - Al ser tratado el compuesto con soluc. acuosa de  $\text{NaHCO}_3$  se desprende  $\text{CO}_2$
  - El compuesto es soluble en soluc. acuosa de  $\text{NaOH}$  → Fenol
  - El comp. reacciona con  $\text{Na}$  metálico desprendiendo  $\text{H}_2$  → Alcohol  
Triple enl. terminal
  - El comp. es soluble en soluc. acuosa de  $\text{HCl}$  → Amina.
  - El comp. da pH neutro cdo se disuelve en  $\text{H}_2\text{O}$  → Gpo. func. diferente de ác. carbox, fenol o amina.
- los ác. y los fenoles disueltos en  $\text{H}_2\text{O}$  dan pH ácido, y las aminas dan pH básico.

Como el comp. A es soluble en  $\text{NaHCO}_3$ , se trata de un ácido carboxílico.  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$

Calculamos el N.I:  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$

$$\text{N.I} = \frac{(2 \cdot 6 + 2)}{2} - 8 = 3 \rightarrow \text{Posibilidad: 3 dobles enl.}$$

Como el comp. A tiene 4 átomos de O, nos lleva a plantearnos la posibilidad de que el



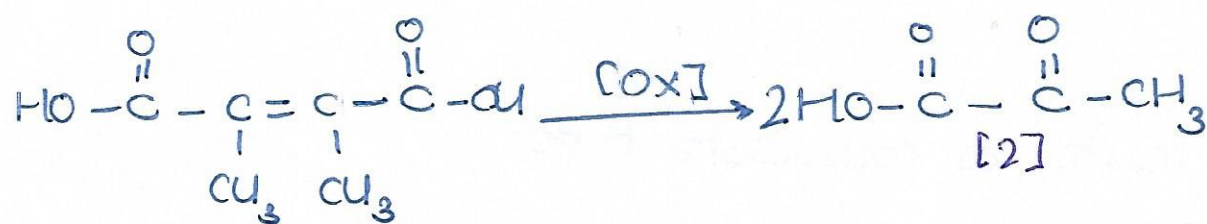
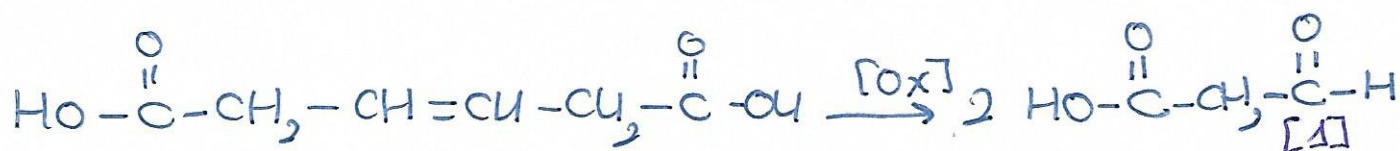
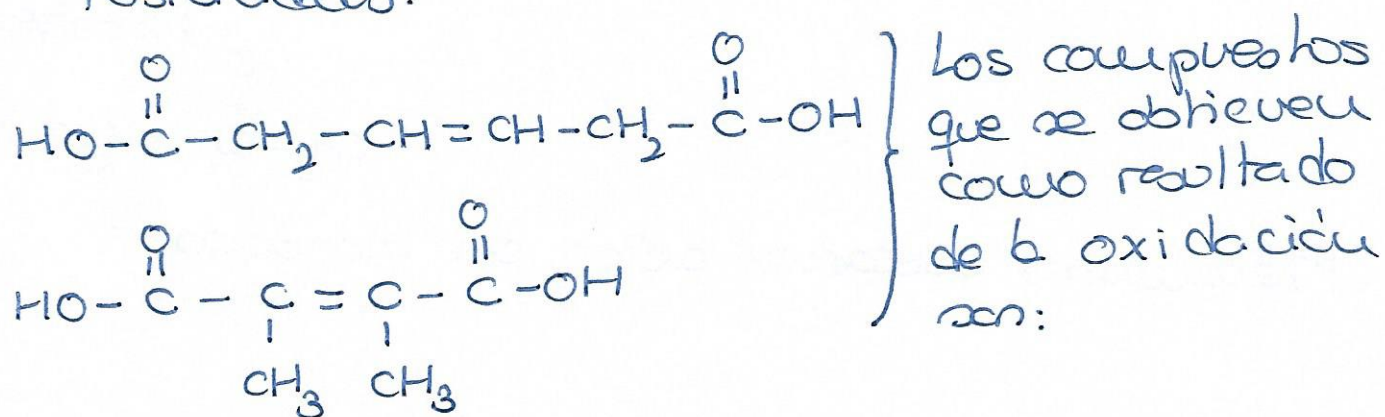
compuesto A sea un ácido dicarboxílico.



↳ 4 átomos de C y 6 H, que son los que faltan para cumplir la fórmula de A; y además, tenemos que tener un doble enlace.

Por otro lado, no olvidemos que A tiene que ser simétrico ya que su oxidación sólo nos da un compuesto.

Posibilidades:

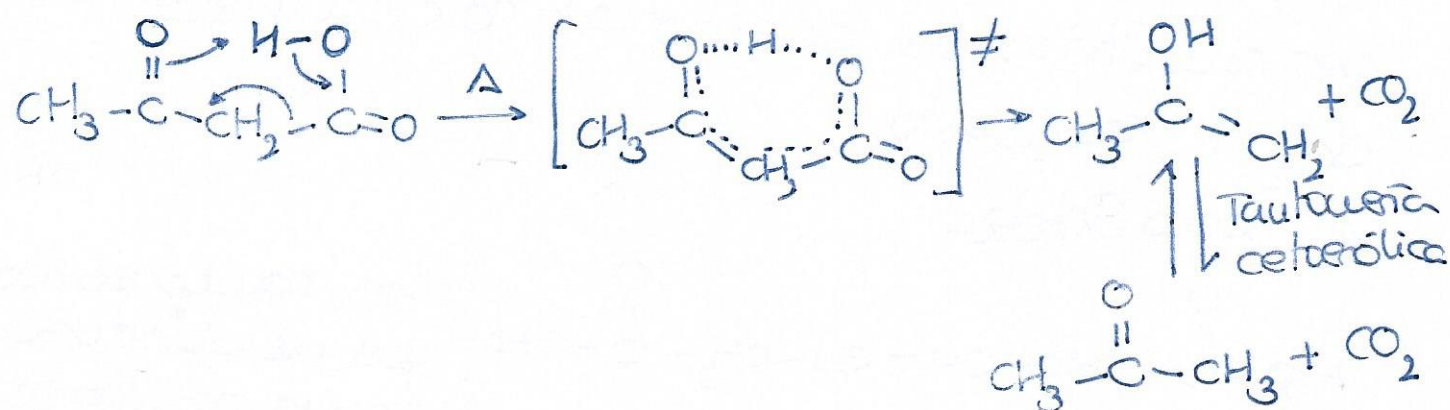


La reacción de descarboxilación nos lleva a pensar en una pérdida del grupo ácido, pero no puede ser ya que el compuesto final es un ácido. Debemos mantener el grupo carboxílico  $\Rightarrow$  La descarboxilación se va a producir a través del grupo carbonilo (aldehído o cetona).

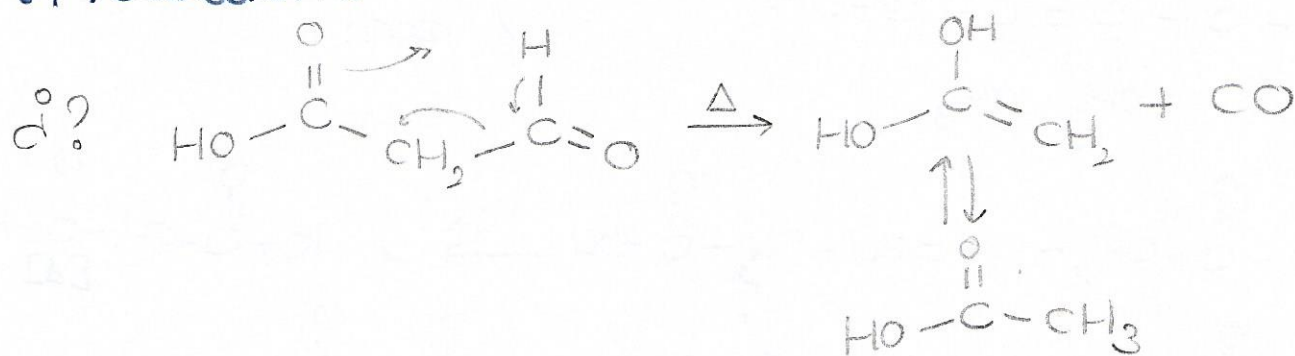
En el caso del comp. [2] no puede sufrir descarboxilación. [se descarboxilan los ácidos  $\beta$ -cetónicos y  $\alpha$ -cetónicos:  $\text{R}-\overset{\beta}{\underset{\alpha}{\text{C}}}(\text{R})-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{\Delta} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CO}_2$ ]

El comp. [1] será el que sufra la descarbox.

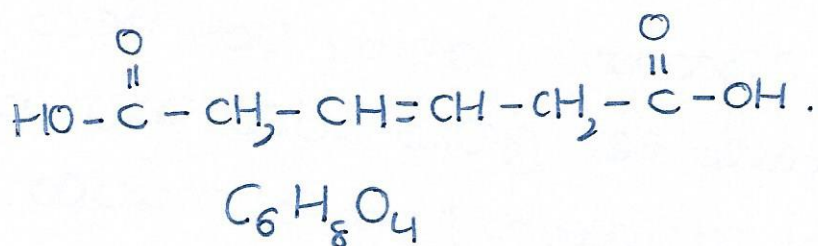
• Mecanismo de descarboxilación del ác.  $\beta$ -cetónico:



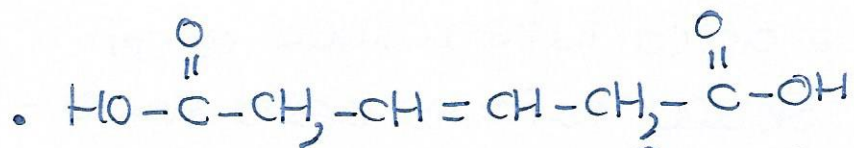
• Mecanismo de descarboxilación del aldácido:



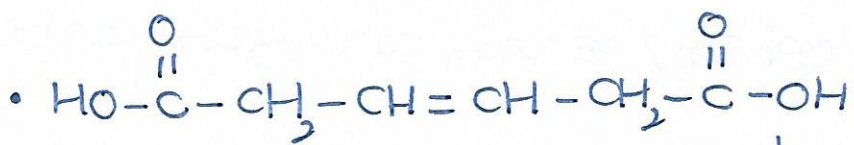
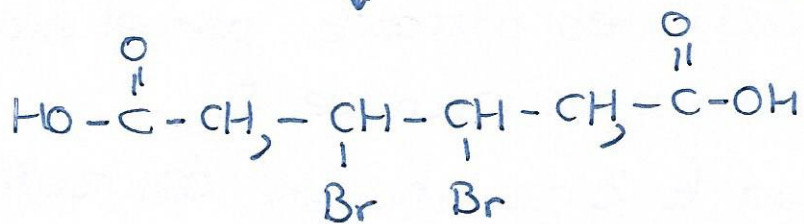
Por tanto, el compuesto A es:



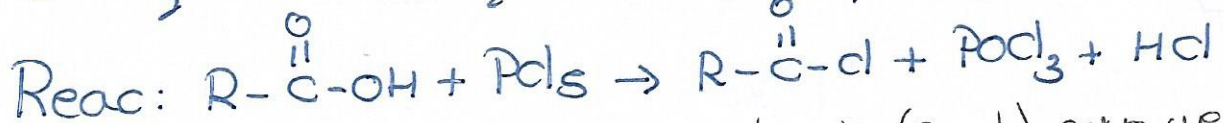
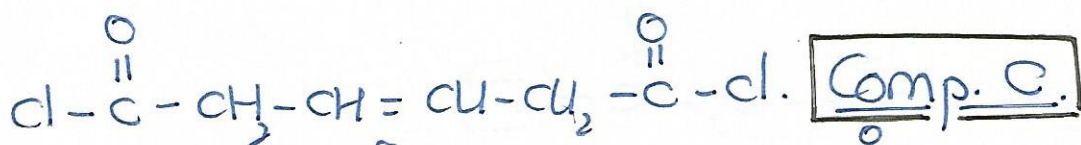




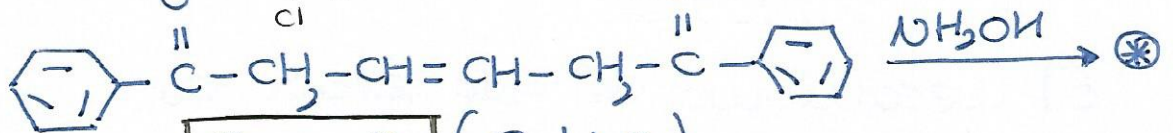
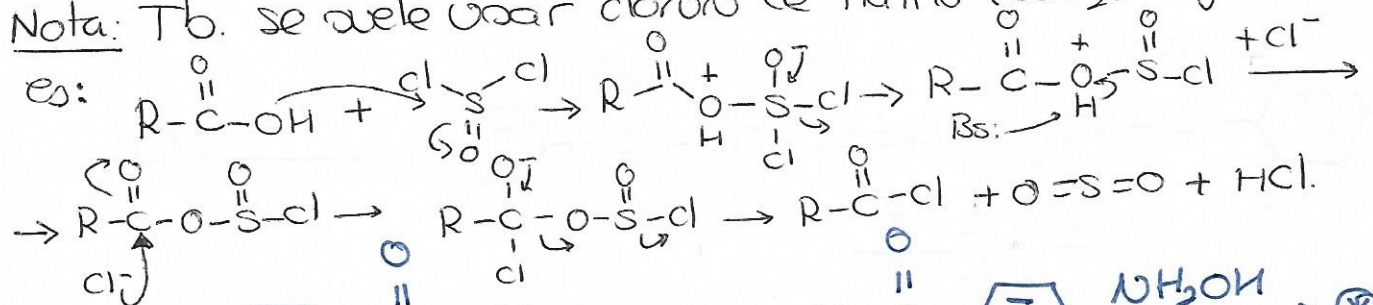
$\downarrow \text{Br}_2 \rightarrow$  Reacción de adición al doble enlace.



$\downarrow \text{Pcl}_5 \rightarrow$  Síntesis del cloruro de ácido.

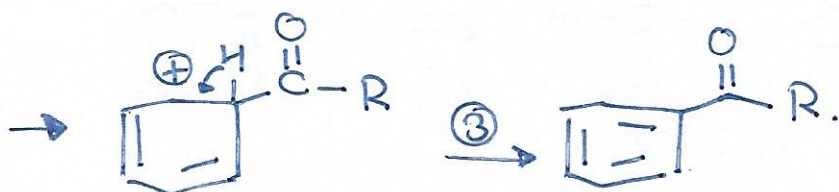
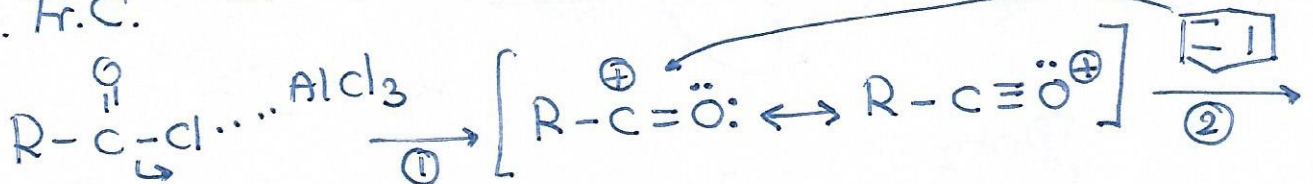


Nota: Tb. se puede usar cloruro de fósforo (SOCl<sub>2</sub>) cuyo mecanismo es:



Reac. Fr.C.

El mecanismo de esta reacción es:

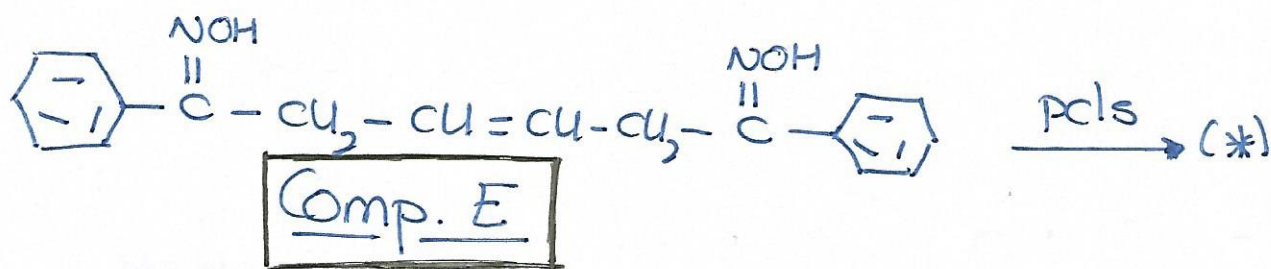
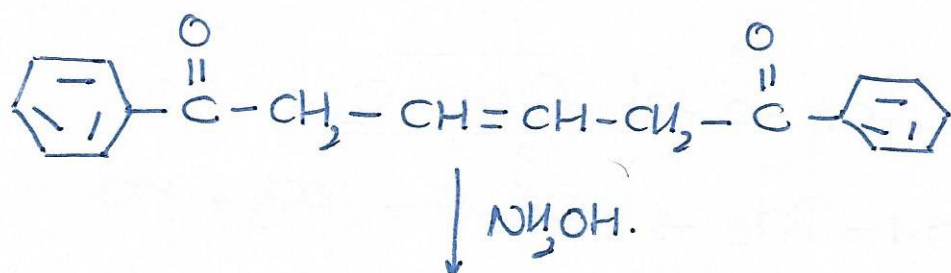


Etapa 1.- El cloruro de ácido interactúa con el ácido de Lewis ( $AlCl_3$ ) dando cationes acilo estabilizados por resonancia.

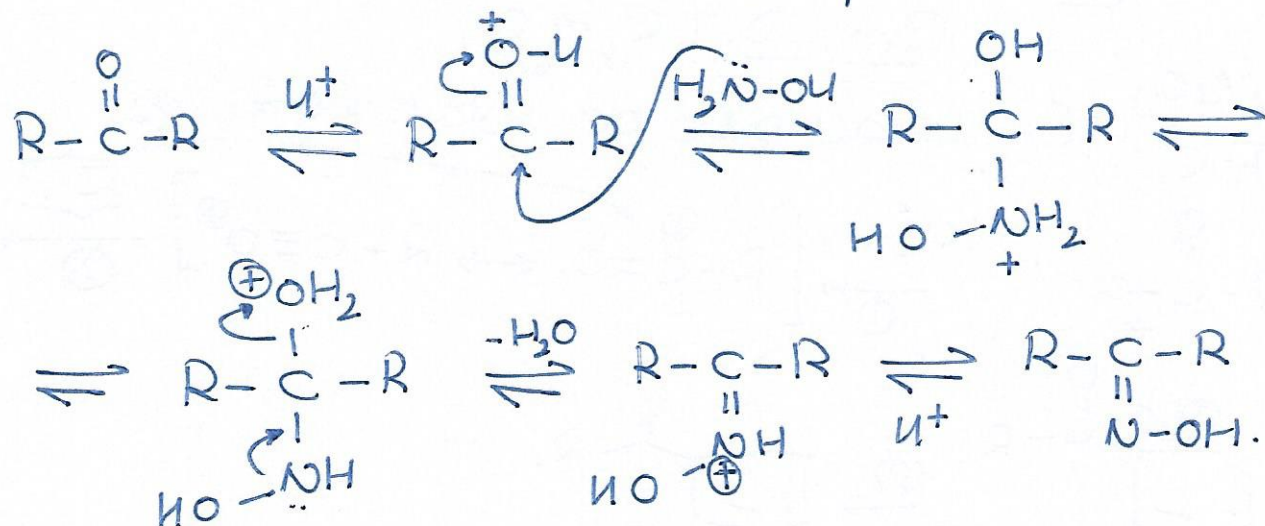
Etapa 2.- El catione acilo es atacado por el benceno dando lugar al mecanismo de  $S_EAr$ .

Etapa 3.- Se recupera la aromaticidad del anillo.

\* Reacción con la hidroxilamina: la reacción de un compuesto carbonílico (aldehído/cetona) con  $NH_2OH$ , conduce a los oximas.



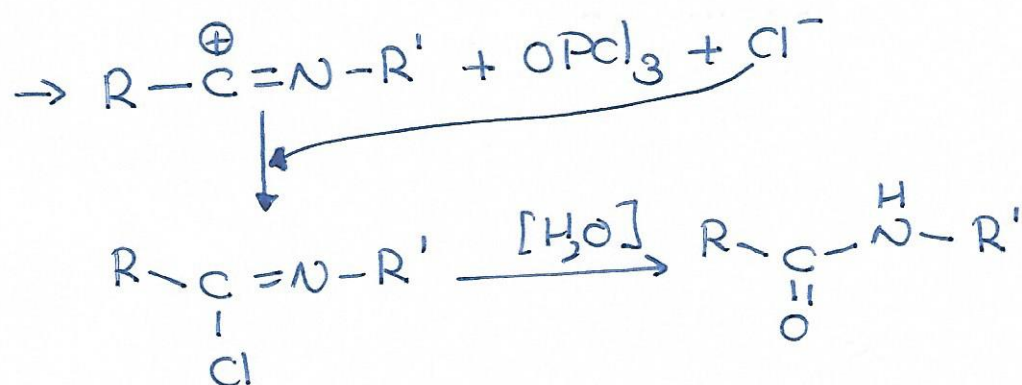
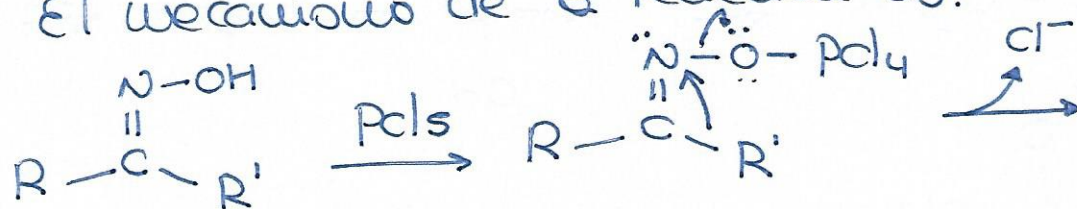
El mecanismo de esta etapa es:



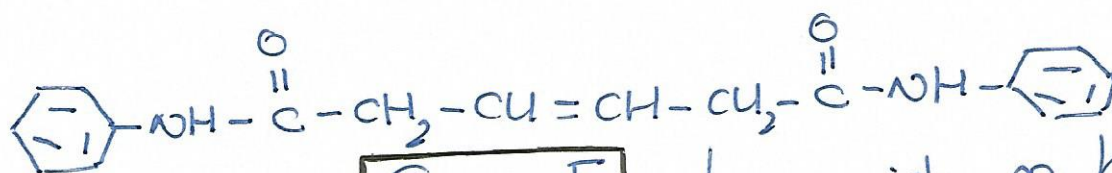
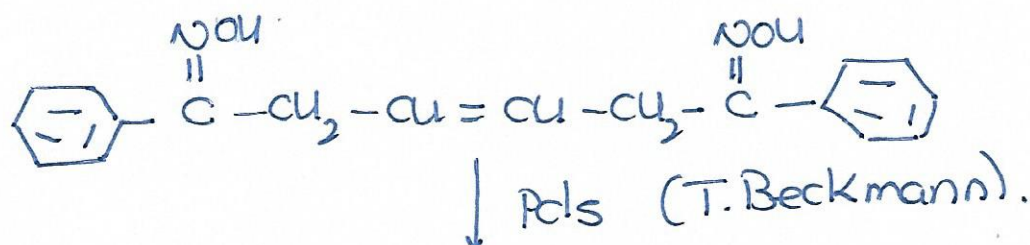


\* El tratamiento de una oxima con reactivos como el PCl<sub>5</sub> da lugar a la formación de amidos mediante una transposición de Beckmann.

El mecanismo de la reacción es:



y el compuesto que obtenemos en nuestro caso:



↓ Hidrólisis  
Comp. F.  
↓  
Comp. A.

Los amidos se hidrolizan en medio ácido, bajo calefacción formando ácidos carboxílicos. Así recuperamos el comp. A.

El mecanismo de la hidrólisis es el sgte:

