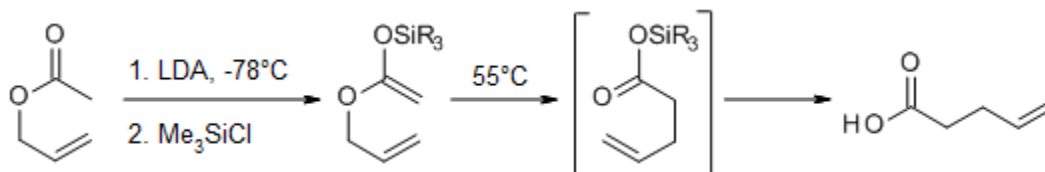




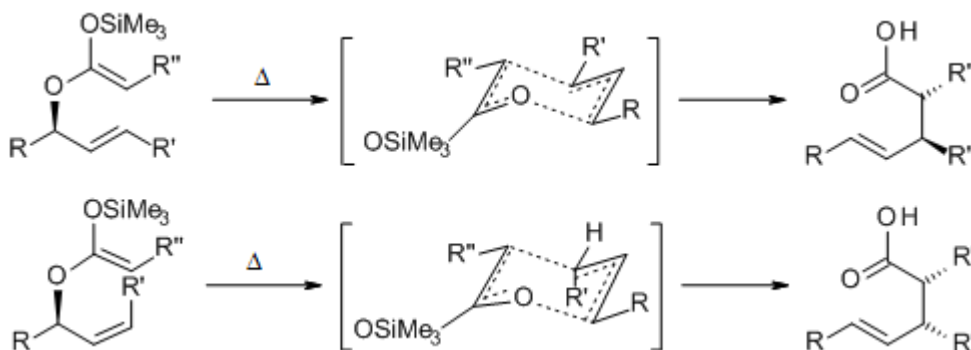
1.- En el rearrreglo de Ireland-Claisen, ocurre el reordenamiento bajo condiciones suaves del reordenamiento de Claisen. Esta modificación emplea el éster alílico de un ácido carboxílico en lugar de un éter alílico de vinilo. El éster se convierte en su enolato estabilizado con sililo (acetal de silil ceteno), que se reordena a temperaturas inferiores a 100 °C.



El producto inmediato de la transposición, un éster de sililo de ácido carboxílico, el cual no se puede aislar y se hidroliza durante el tratamiento. El reordenamiento de Irlanda-Claisen ofrece así un fácil acceso a los ácidos carboxílicos de cadena extendida.

Mecanismo del Reordenamiento Irlanda-Claisen

Al igual que con el reordenamiento de Claisen, la modificación de Irlanda también procede con un alto grado de estereoselectividad:

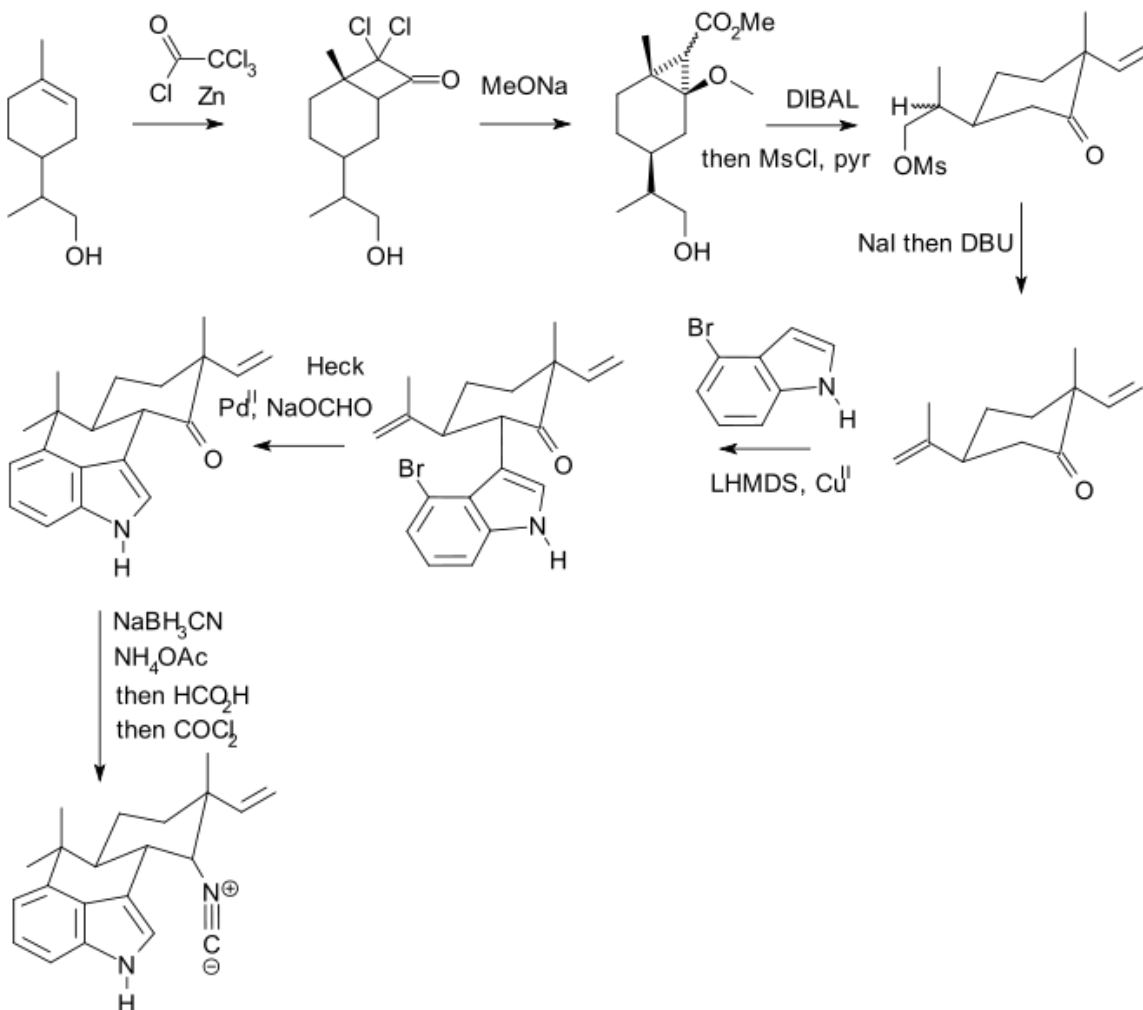


Síntesis de alcaloides de Phil Baran y colaboradores. A continuación, se muestra un ejemplo de la síntesis de un alcaloides descrita por el grupo de investigación de Baran.

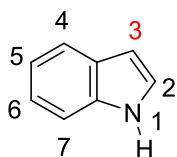


54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TIANJIN, CHINA

Examen de química orgánica.
Preselección delegación de México
Examen de química orgánica
3er. Período de entrenamiento
13-06-2022

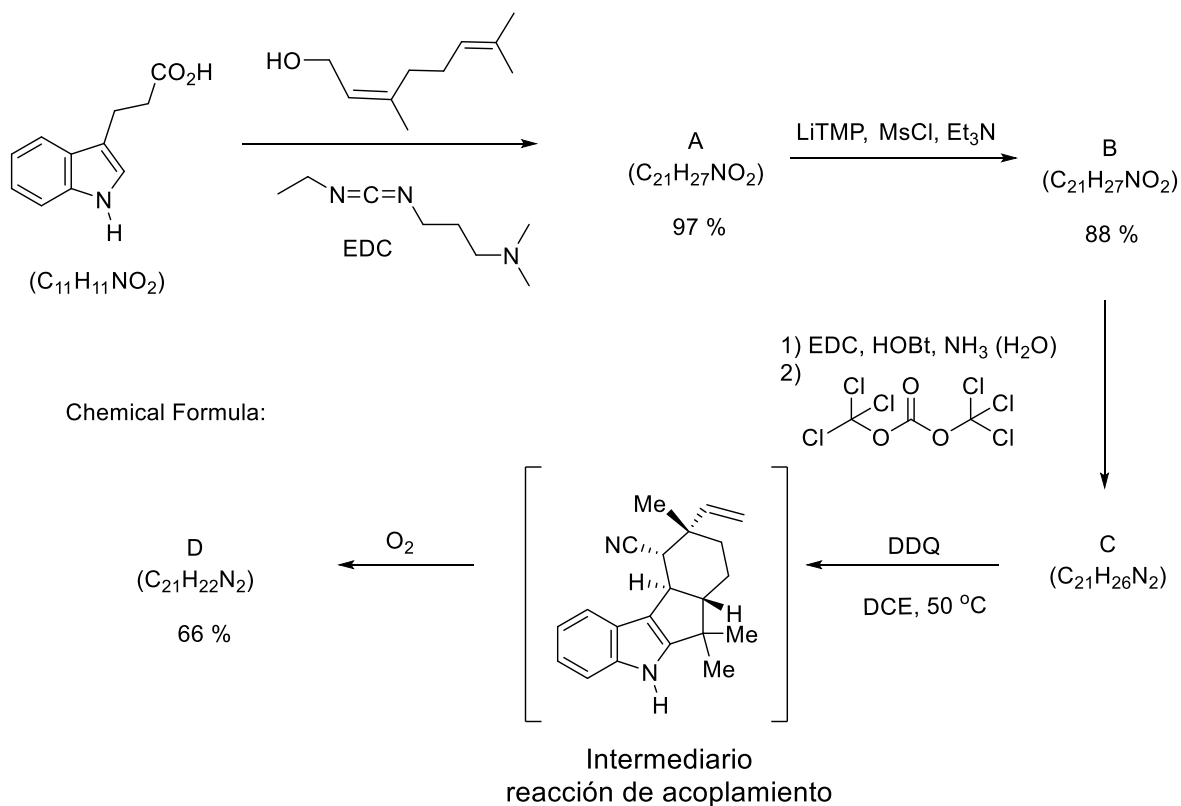


Como ya se había comentado en las sesiones de este 3er periodo, lo novedoso de esta aproximación es el acoplamiento de la cadena de terpeno con el anillo del indol en su posición 3, a través de radicales libres, propiciado por la sal de Cu (II).



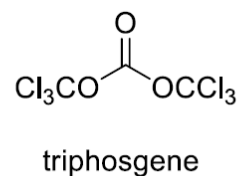
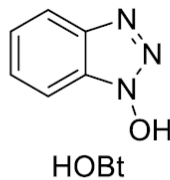
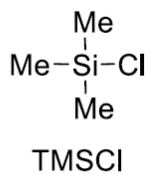
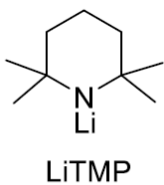


Complete la siguiente secuencia sintética



EDC=N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida, TMP=2,2,6,6-tetrametilpiperidina, TMS = trimetilsililo, HOBT = 1-hidroxibenzotriazol.

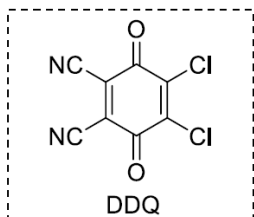
DDQ = 2,3-Dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona



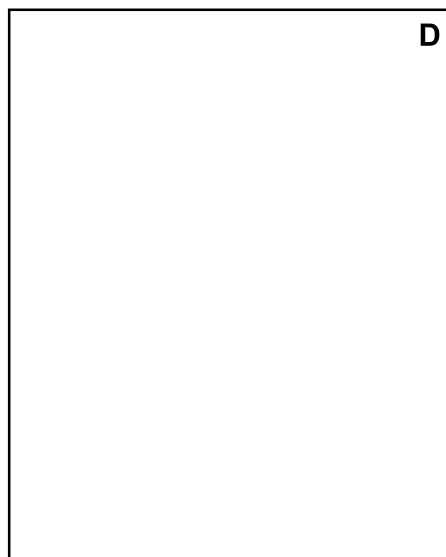
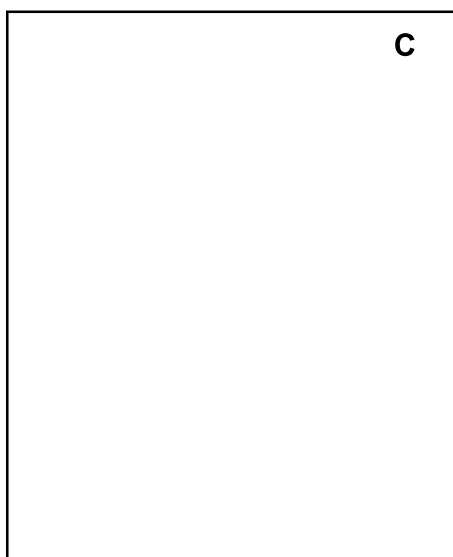
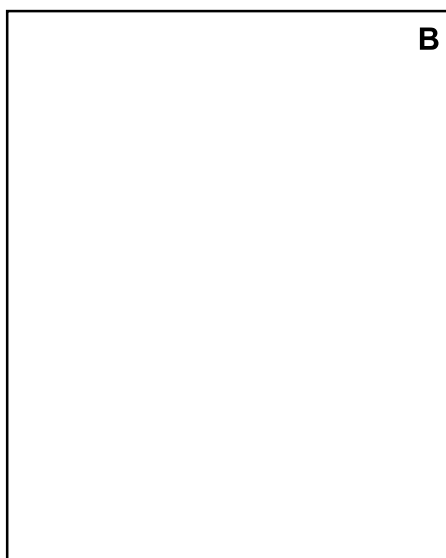
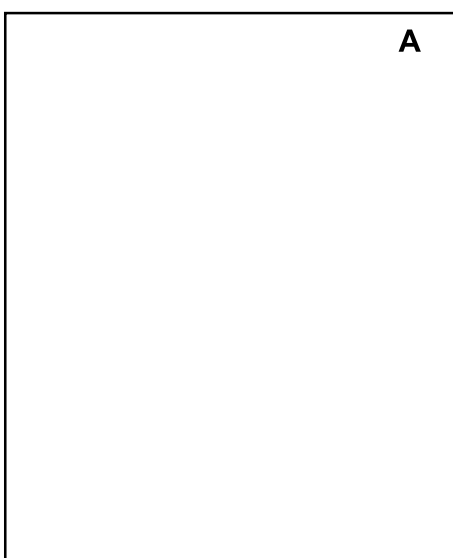


54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TIANJIN, CHINA


Examen de química orgánica.
Preselección delegación de México
Examen de química orgánica
3er. Período de entrenamiento
13-06-2022



1) Escriba las estructuras de los intermediarios A al C y la del producto final D:






54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad

TIANJIN, CHINA

Examen de química orgánica.
Preselección delegación de México
Examen de química orgánica
3er. Período de entrenamiento
13-06-2022

- 2) Proponga los mecanismos de reacción detallados para cada una de las siguientes transformaciones:
- a) Del **ácido β -(3-indol)propiónico** al intermediario **A**

Mecanismo de reacción del ácido β -(3-indol)propiónico al intermediario A




54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad

TIANJIN, CHINA

Examen de química orgánica.
Preselección delegación de México
Examen de química orgánica
3er. Período de entrenamiento
13-06-2022

b) Del intermediario **A** al intermediario **B**.

b) Mecanismo de reacción del intermediario A al intermediario B.



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad

TIANJIN, CHINA

Examen de química orgánica.
Preselección delegación de México
Examen de química orgánica
3er. Período de entrenamiento
13-06-2022

c) Del intermediario **C** al Intermediario en la reacción de acoplamiento.

c) Del intermediario **C** al Intermediario en la reacción de acoplamiento.



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TIANJIN, CHINA

Examen de química orgánica.
Preselección delegación de México
Examen de química orgánica
3er. Período de entrenamiento
13-06-2022

d) ¿El indol es un compuesto aromático?

Respuesta

e) Para pasar del intermediario **B** al **C**:

¿Que se forma en la primera parte de la reacción?

¿Para que se utiliza el 1-hidroxibenzotriazol?

¿Que se forma en la segunda parte de la reacción?

¿Para que se utiliza el trifósgeno?