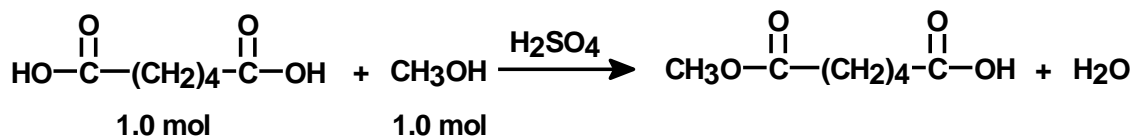


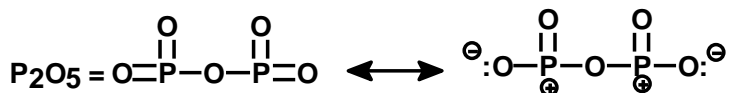
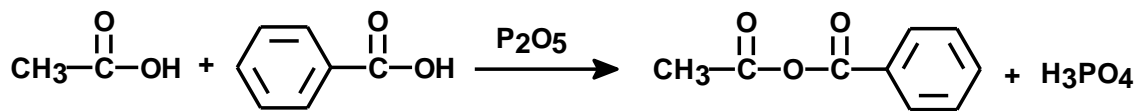
**QUÍMICA ORGÁNICA IV. 2o. EXAMEN PARCIAL
SERIE DE PROBLEMAS**

1.- Pedro La' Riego y Nodoyuna, es un famoso estudiante del 8o. semestre de la carrera de Química de la Facultad de Química de la UNAM, y en estos momentos está realizando el trabajo experimental de su tesis de licenciatura. Como ha tenido problemas con las siguientes reacciones, él acude a usted para que lo ayude a explicar porque estas transformaciones no se llevan a cabo:

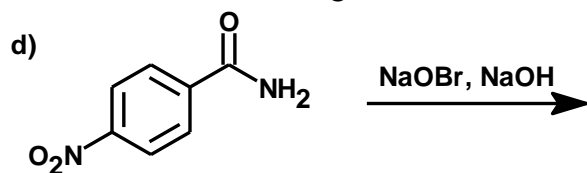
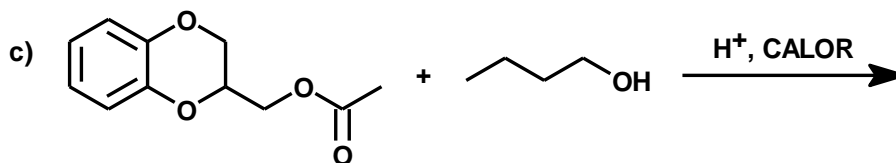
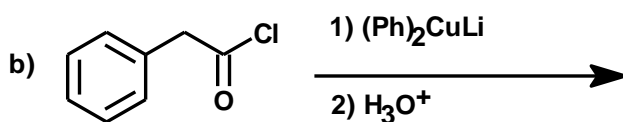
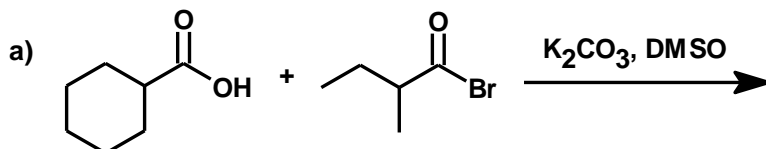
a) Pedro propuso la siguiente síntesis para el monoadipato de metilo, y esta no procedió:



b) Pedro propuso la siguiente síntesis del anhídrido acético-benzoico, la cual no pudo realizar:

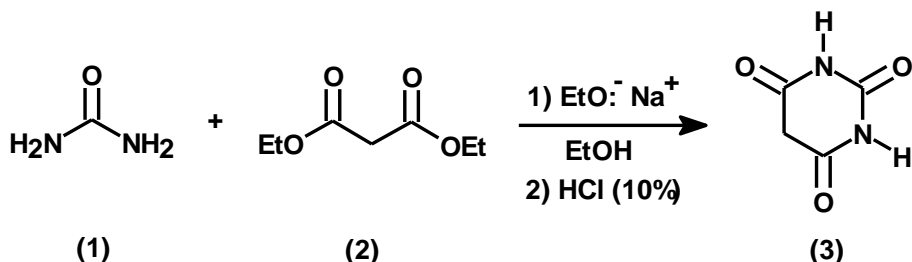


2.- De Ud. la estructura del producto principal de cada una de las siguientes reacciones:



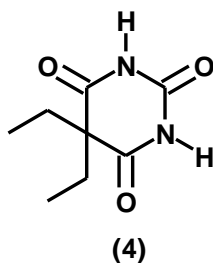
**-2- QUÍMICA ORGÁNICA IV. 2o. EXAMEN PARCIAL
SERIE DE PROBLEMAS**

3.- Los **barbituratos** se conocen como “adormecedores”, los cuales son derivados del **ácido barbitúrico (3)**. Este ácido se obtiene a partir de la **urea (1)** y del **malonato de dietilo (2)** como se indica a continuación

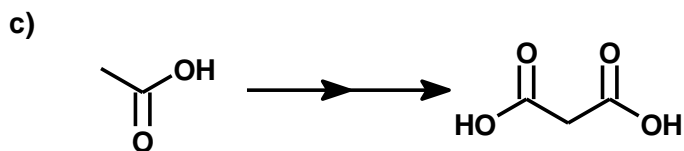
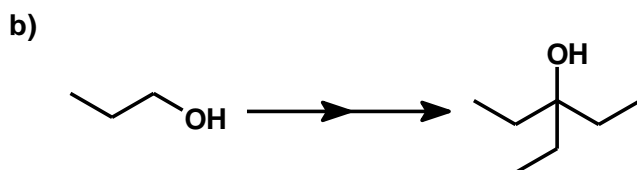
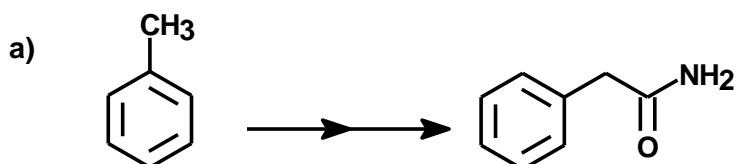


¿Por qué cree usted que es necesario acidular la mezcla de reacción para que precipite el compuesto (3) y este se pueda aislar por medio de una filtración?

Utilizando el **malonato de dietilo** como materia prima, ¿cómo se podría sintetizar el **barbital (4)**, el cual es un sedante muy fuerte y que se vende comercialmente dentro de la formulación de las píldoras para dormir?



4.- ¿Cómo llevaría usted a cabo cada una de las siguientes transformaciones?

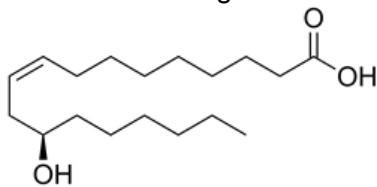


**-3- QUÍMICA ORGÁNICA IV. 2o. EXAMEN PARCIAL.
SERIE DE PROBLEMAS**

5.- Un compuesto **A**, $C_{11}H_{20}O_4$, es un compuesto neutro ópticamente activo y el cual no reacciona con la 2,4-dinitrofenilhidrazina o con una solución de bromo en tetracloruro de carbono. Al hidrolizar el compuesto **A**, se obtienen tres nuevos compuestos **B**, **C** y **D**. El compuesto **B** tiene la fórmula molecular CH_4O y como debe ser obvio para usted es ópticamente inactivo. El compuesto **C**, $C_5H_8O_4$, reacciona con una solución de bicarbonato de sodio desprendiéndose un gas y presenta actividad óptica. Al calentar el compuesto **C** este se convierte en el compuesto **E**, $C_5H_6O_3$, el cual es un compuesto neutro y con actividad óptica. Cuando el compuesto **E** se trata con agua, este reacciona lentamente para volver a formar el compuesto **C**, ópticamente activo. El compuesto **D**, $C_5H_{12}O$, es ópticamente inactivo y cuando se trata con ácido crómico se obtiene el compuesto **F**, $C_5H_{10}O$. Cuando el compuesto **F** se trató con el clorhidrato de hidroxilamina formó un precipitado, e igualmente reaccionó con la 2,4-dinitrofenilhidrazina. Sin embargo, cuando el compuesto **F** se trató con el complejo $Ag(NH_3)_2^+$ no formó el espejo de plata. Cuando el mismo compuesto **F** se trató con el hipoyodito de sodio en presencia de hidróxido de sodio, no formó precipitado alguno.

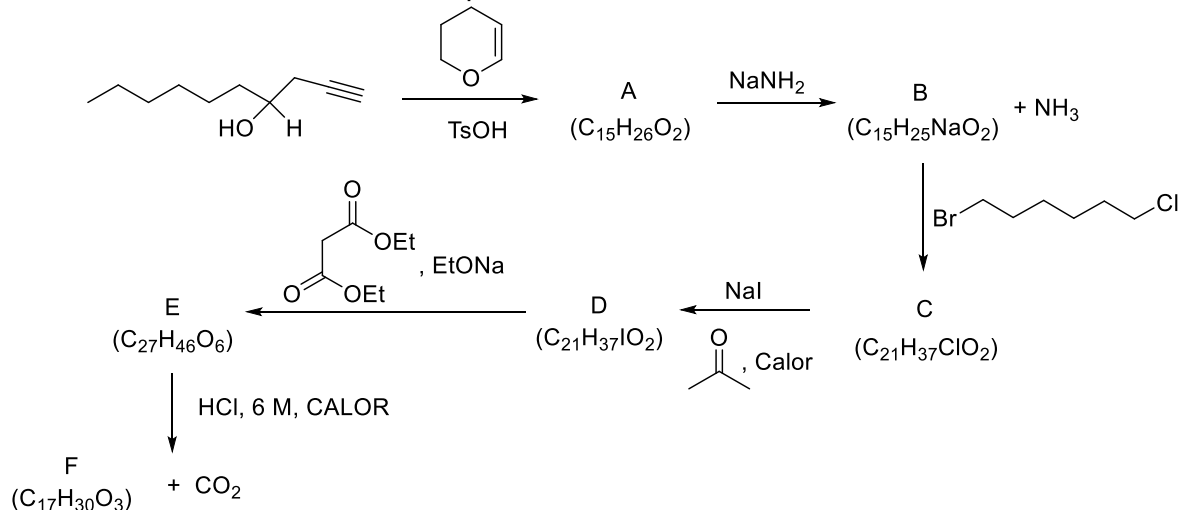
Proponga usted estructuras para los compuestos **A** al **F**, indicando con claridad el razonamiento que usted siguió para llegar a la estructura propuesta. **Tenga en cuenta que debe indicar la fuente de quiralidad en los compuestos que presenten la actividad óptica.**

6.- El ácido Ricinoleico es un ácido graso con la fórmula molecular $C_{18}H_{34}O_3$. Su cadena hidrocarbonada no presenta ramificaciones. También presenta una insaturación en C9 y un centro estereogénico en C12 con la configuración *R*.



Obtención del ácido (*R,S*)-Ricinoleico

Una de las secuencias sintéticas reportadas en la literatura, se muestra a continuación:



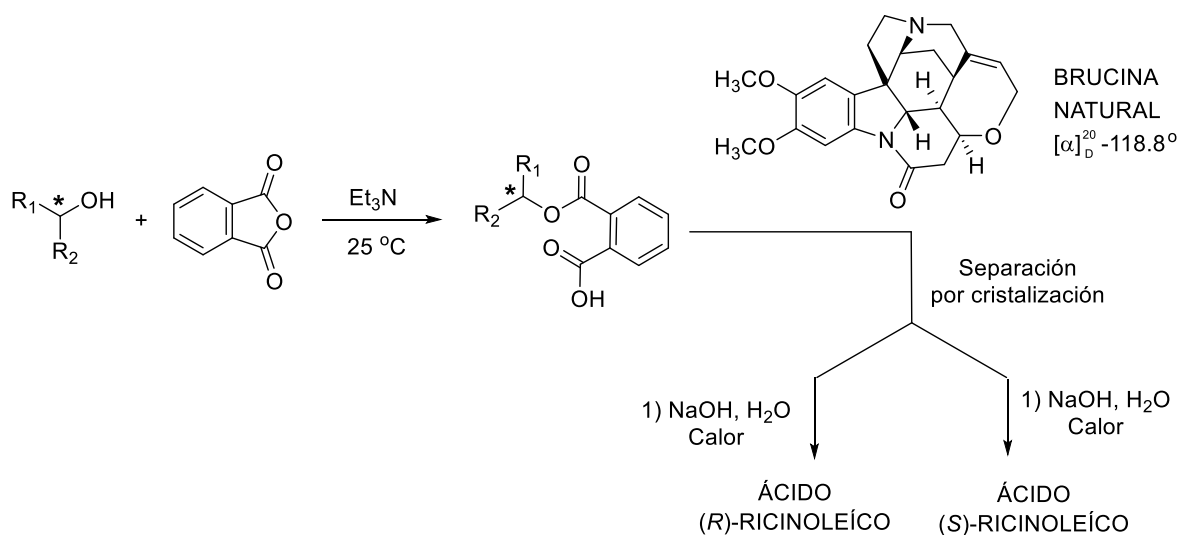
-4- QUÍMICA ORGÁNICA IV. 2o. EXAMEN PARCIAL. SERIE DE PROBLEMAS

Pregunta:

A partir del compuesto F, ¿qué reacción se necesita efectuar para obtener el ácido (*R,S*)-ricinoleico?

Obtención del ácido (*R*)-Ricinoleico

Para obtener el enantiómero *R*, se llevó a cabo la siguiente separación, la cual hace uso de la Brucina natural. La brucina, es un alcaloide de la nuez vómica (*Strychnos nux-vomica*) y de las habas de san Ignacio (*S. ignatii*). La brucina es una neurotoxina muy potente. Pese a esto, si usted trabaja con las condiciones de seguridad adecuadas, no se va a morir y si va a poder hacer la siguiente secuencia de pasos:



Preguntas:

Complete la síntesis química, escribiendo las estructuras de los intermediarios A al F. Con respecto a la resolución de la mezcla racémica del ácido Ricinoleico, proponga los mecanismos de reacción detallados para cada una de las reacciones efectuadas.