Oposiciones 2015 Examen: La Rioja.

• Ejercicio Nº5.- Ácido monocarboxílico A. 58,8% C y 9,8% H ópticamente activo reacciona con PCl_3 dando B que reacciona con NH_3 dando C, $NaOH/Br_2$ dando $C_4H_{11}N$ (comp. D). Fórmulas semidesarrolladas y nombrar A, B, C y D.

Ácido monocarboxílico → $RCOOH$. { C = 58,8% ; H = 9'8% ; O = 100 − (%C + %H)

58,8% C
9'8% H
31,4% O
} En 100 g de compuesto tenemos: 58'8 g C → n(C) = 4,9 ; 9'8 g H → n(H) = 9,8 ; 31,4 g O → n(O) = 1,96

Buscamos la relación más sencilla:

$C = \frac{4'9}{1,96} = 2,5$

$H = \frac{9'8}{1,96} = 5$

$O = \frac{1'96}{1'96} = 1$

×2 → C = 5 ; H = 10 ; O = 2

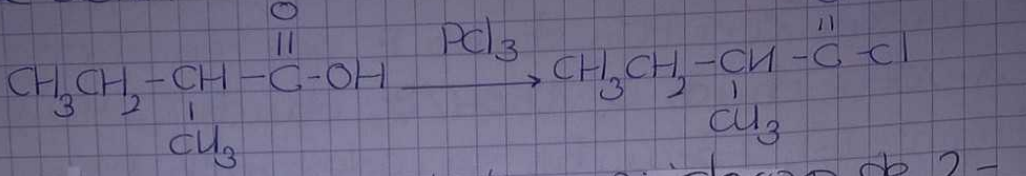
Fórmula empírica: $C_5H_{10}O_2$ ↑ Coincide con la fórmula molecular por ser monocarboxílico.

Si es un compuesto ópticamente activo, tenemos que tener un carbono asimétrico o quiral. es decir, que tenga 4 sustituyentes diferentes. La única posibilidad es:

$CH_3-CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ C* → Este es el C quiral.

Comp. A = Ác. 2-metilbutanoico.

La reacción del ácido carboxílico con haluros de fósforo da lugar a los cloruros de acilo.

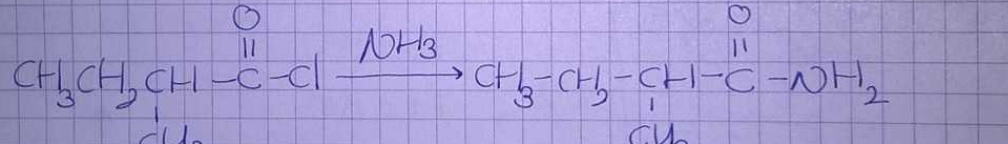


Comp. A. Comp. B = cloruro de 2-metilbutanoílo.

Nota: $3RCOOH + PCl_3 \rightarrow 3RCOCl + H_3PO_3$

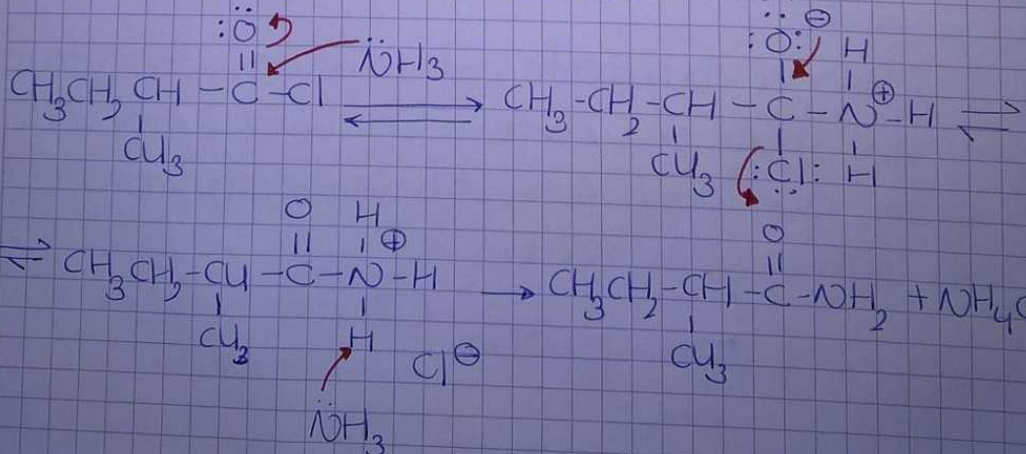
o bien: $RCOOH + PCl_5 \rightarrow R-C(=O)-Cl + POCl_3 + HCl$

La reacción del cloruro de acilo con amoniaco, da lugar a la formación de amidas mediante la adición nucleófila del amoniaco, seguida de la eliminación del grupo saliente. (Aminolisis)

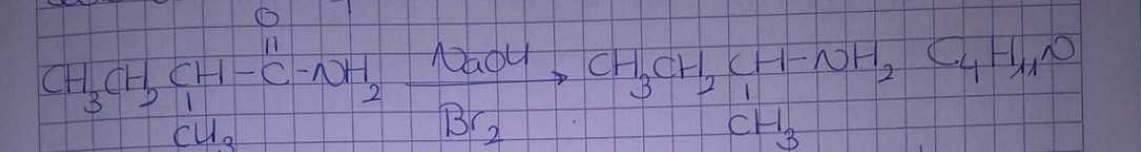


Comp. C = 2-metilbutanamida

El mecanismo de la reacción es:

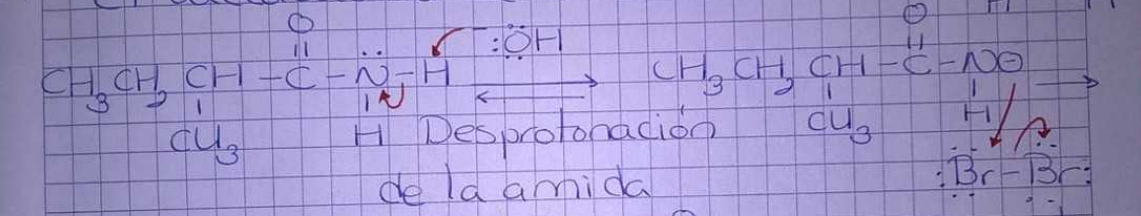


La reacción con NaOH/Br_2 da lugar a la transposición de Hoffmann, que permite obtener aminas a partir de una amida primaria. La amina que se obtiene tendrá un carbono menos que la amida de la que partimos

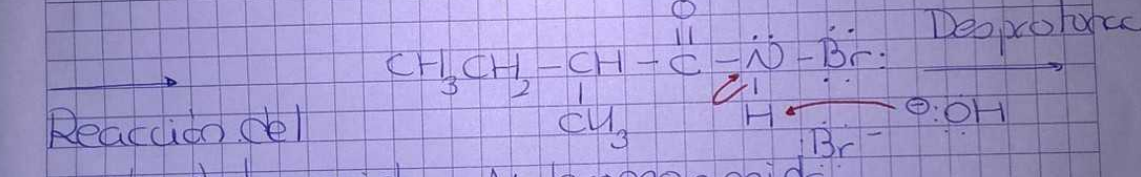


Comp. D = 2-metilbutanamina.

El mecanismo de la reacción es:



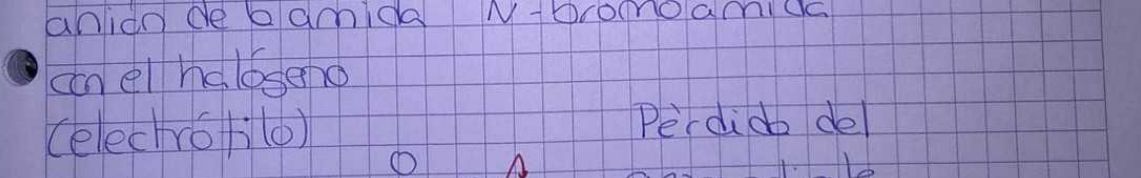
Desprotonación de la amida



Reacción del anión de la amida con el halógeno (electrófilo)

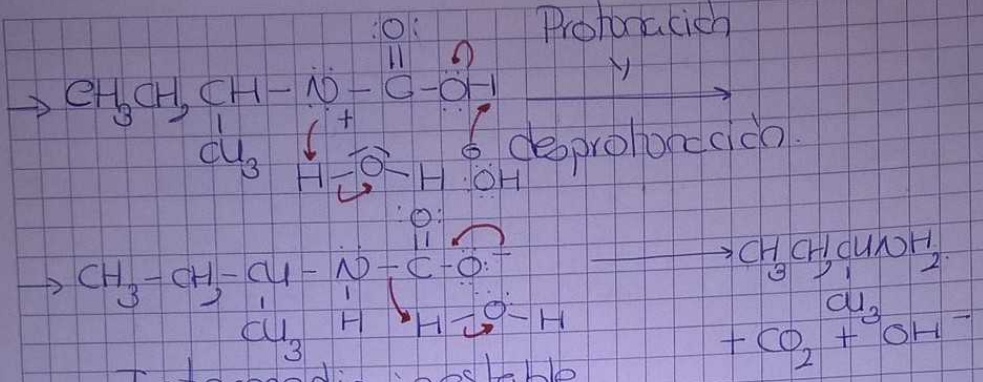
N-bromoamida

Pérdida del grupo saliente y migración.



Isocianato

(*) Ataque OH^- sobre el grupo carbonilo.



Intermedio inestable

Pérdida de dióxido de carbono