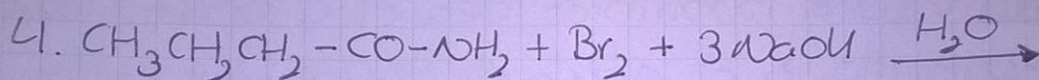
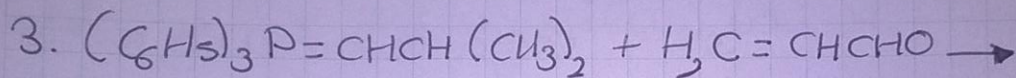
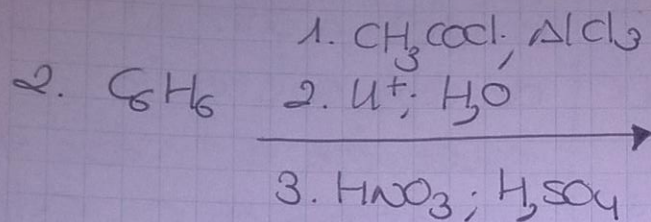
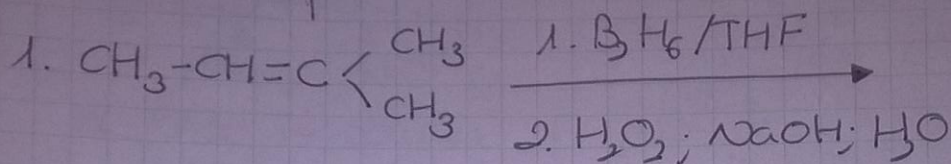


• Galicia '03.

• Ejerc. 5. - Escribir los productos que se obtienen en las siguientes reacciones y explicar los mecanismos correspondientes:



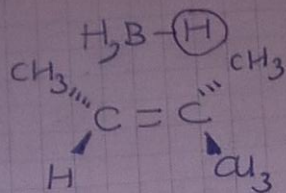
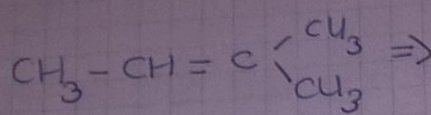
a)  $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}_2; \text{NaOH}; \text{H}_2\text{O}]{1. \text{B}_2\text{H}_6/\text{THF}}$  Hidroboración de alquenos  $\rightarrow$  Proceso regioselectivo y estereoespecífico, reacción de hidratación de alquenos sin y AntiMarkovnikov.

• Mecanismo:

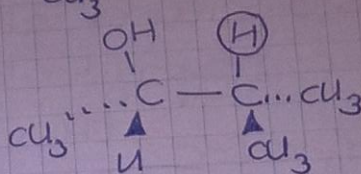
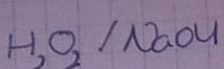
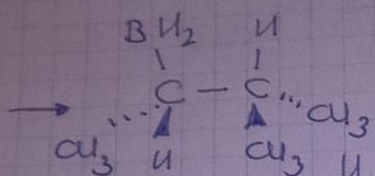
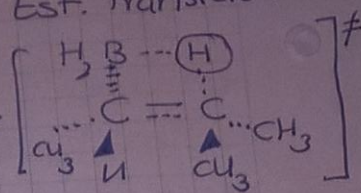
El Boro ( $\text{B}(\text{H})_3$ ) se adiciona al doble enlace de tal modo que el H va al carbono más sustituido y el  $-\text{BH}_2$  al menos sustituido entrando los 2 grupos por la misma cara (adición sin). En la 2ª etapa, se da una oxidación con peróxido de hidrógeno dando una sustitución del boro por OH.



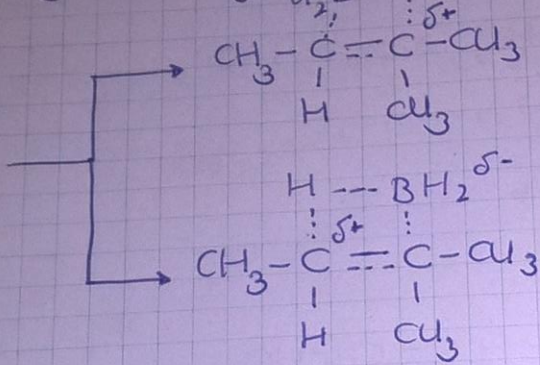
Tenemos entonces:



Est. transición(\*)

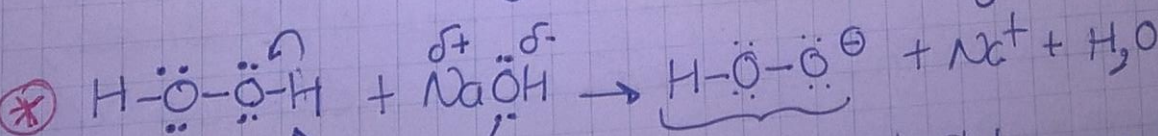
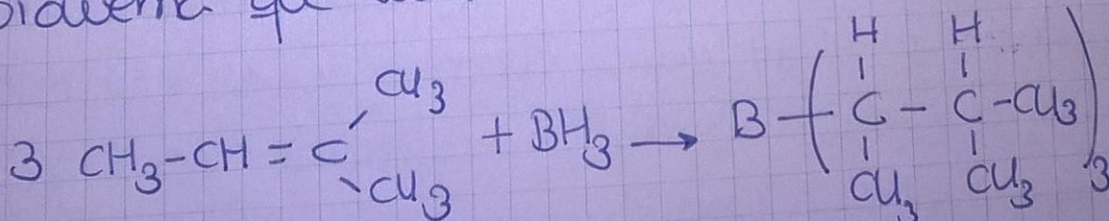


(\*)



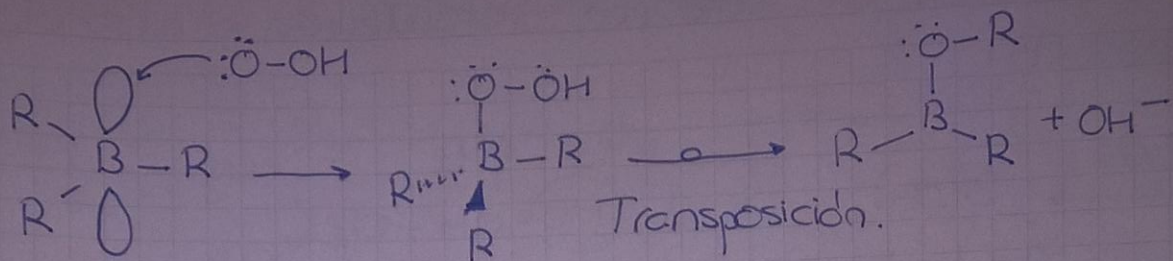
Cuando el boro se empieza a unir al C del doble enlace se genera una  $\delta^+$  sobre el otro átomo de C. Esta carga estará más estabilizada cuanto más estabilizado sea el C sobre el que se está generando.  $\Rightarrow$  El estado de transición más estable (el que en condiciones de control cinético nos da el producto mayoritario) es el que coloca la  $\delta^+$  sobre el C terciario.

Cada uno de los enlaces B-H se pueden adicionar a un doble enlace de  $\Delta$  alqueno, por tanto, lo estequiométrico que tendremos es:

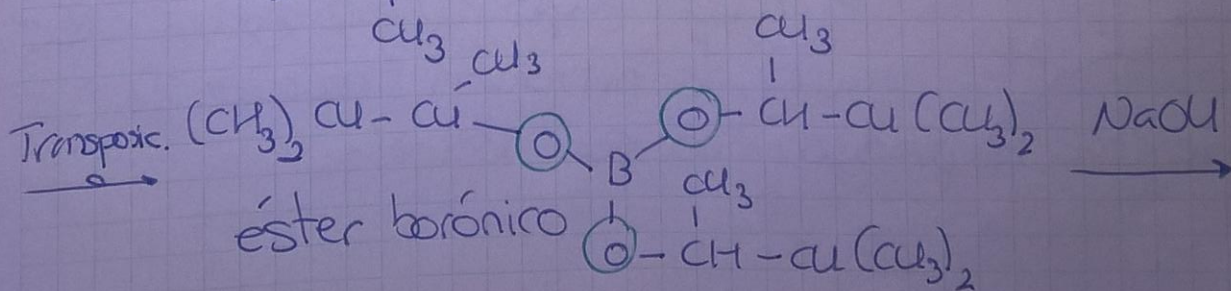
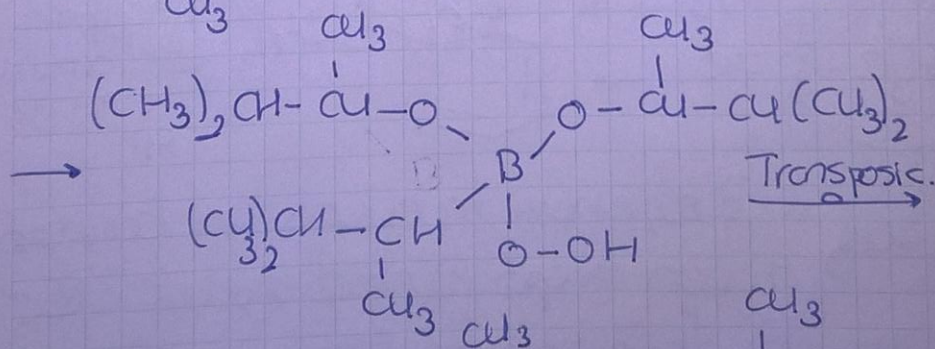
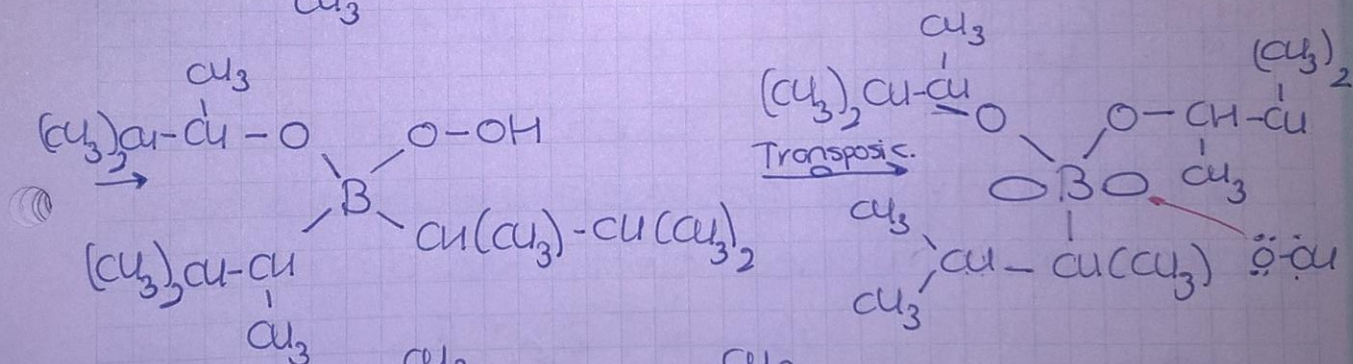
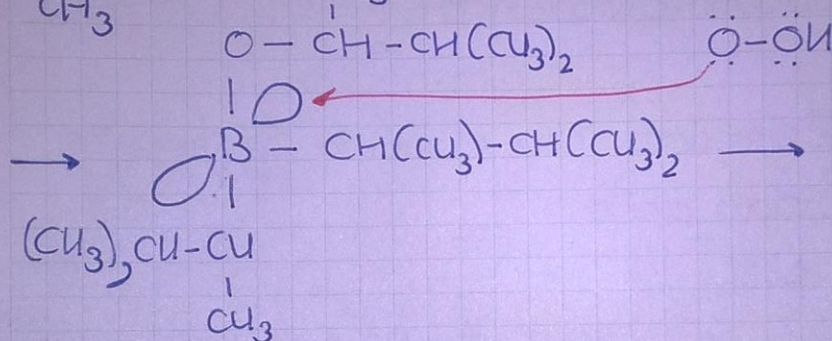
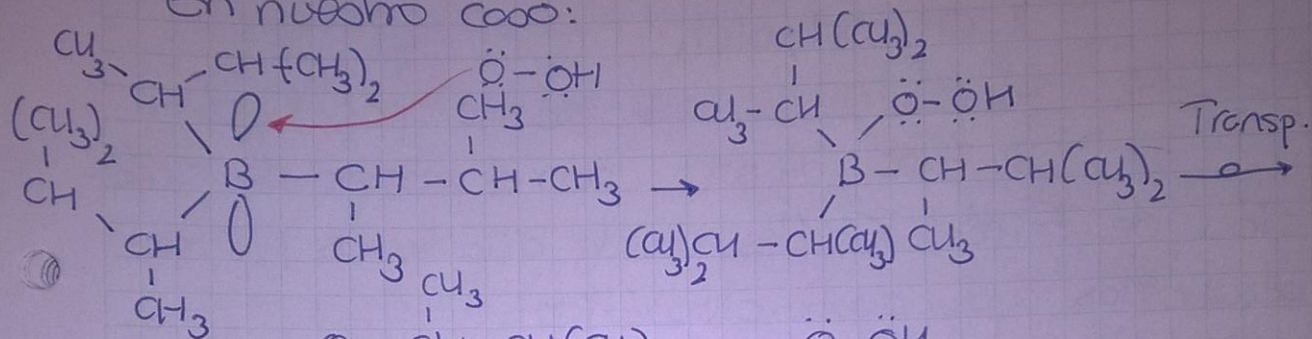


Especie nucleófila que llena el orbital p del boro.



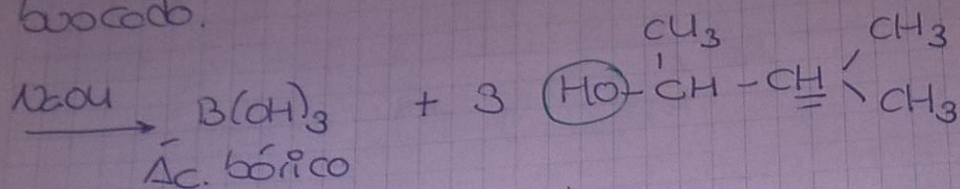


En nuestro caso:





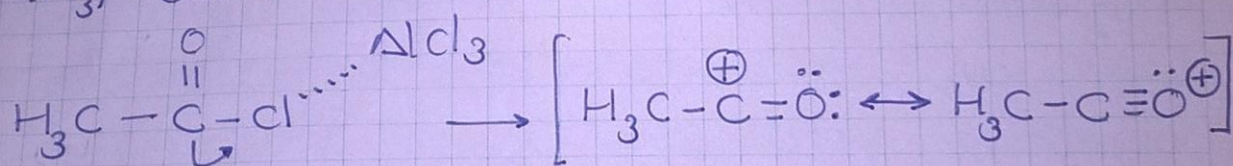
Ahora, con el exceso de NaOH, se produce la hidrólisis del ác. bórico obteniendo el alcohol bórico.



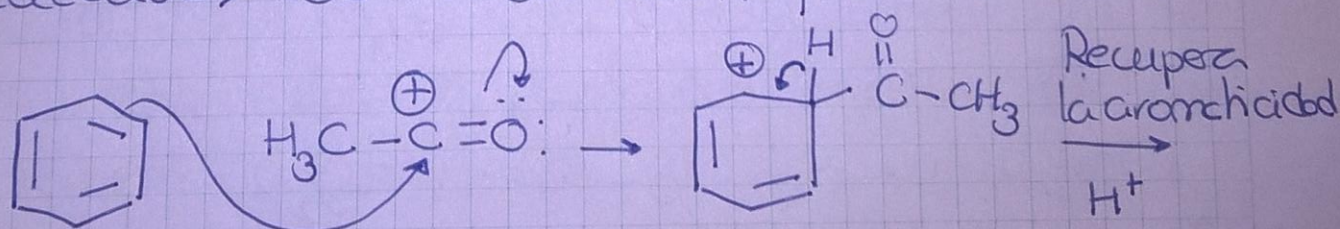
b)  $\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[3. \text{HNO}_3; \text{H}_2\text{SO}_4]{1. \text{CH}_3\text{COCl}; \text{AlCl}_3, 2. \text{H}^+; \text{H}_2\text{O}}$  Las etapas 1 y 2 son el proceso de acilación de Friedel-Crafts dando a un anillo aromático con uno o más grupos acilo.

Mecanismo:

El  $\text{CH}_3\text{COCl}$  interacciona con el ácido de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ) dando catión acilo.

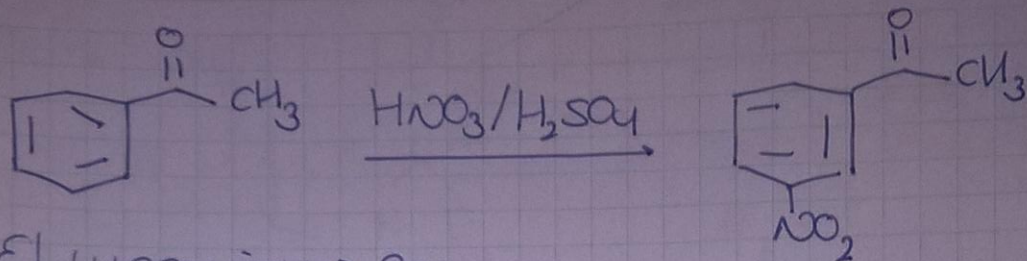


Estabilizado por resonancia y es un electrófilo que puede ser atacado por el benceno  $\Rightarrow$  Sustitución electrófila aromática.

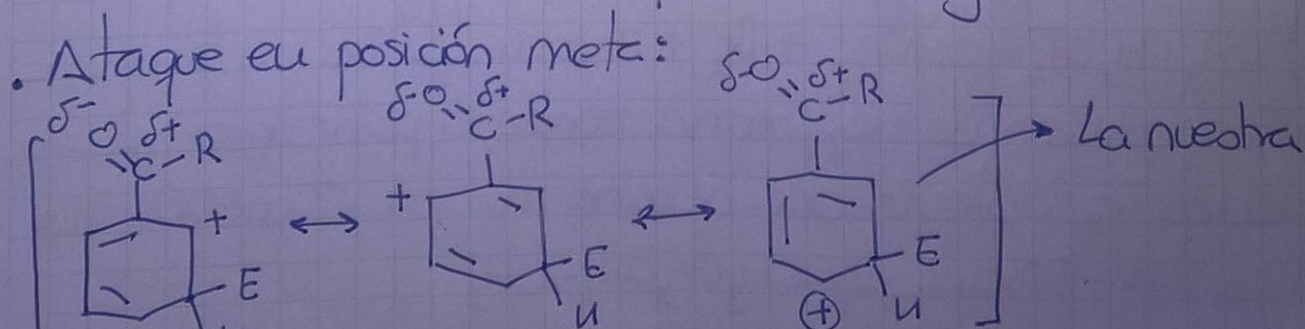
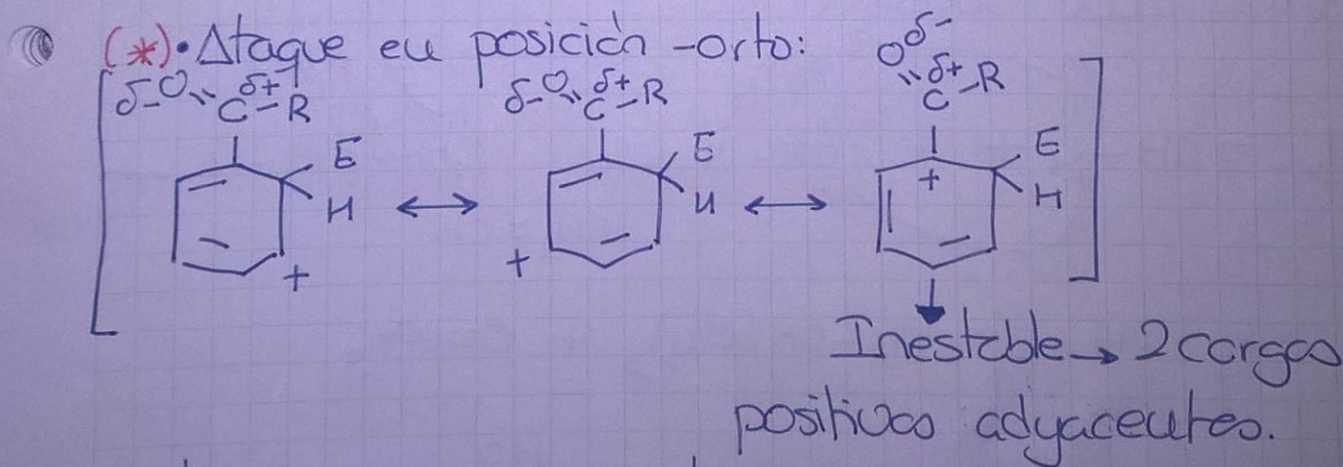
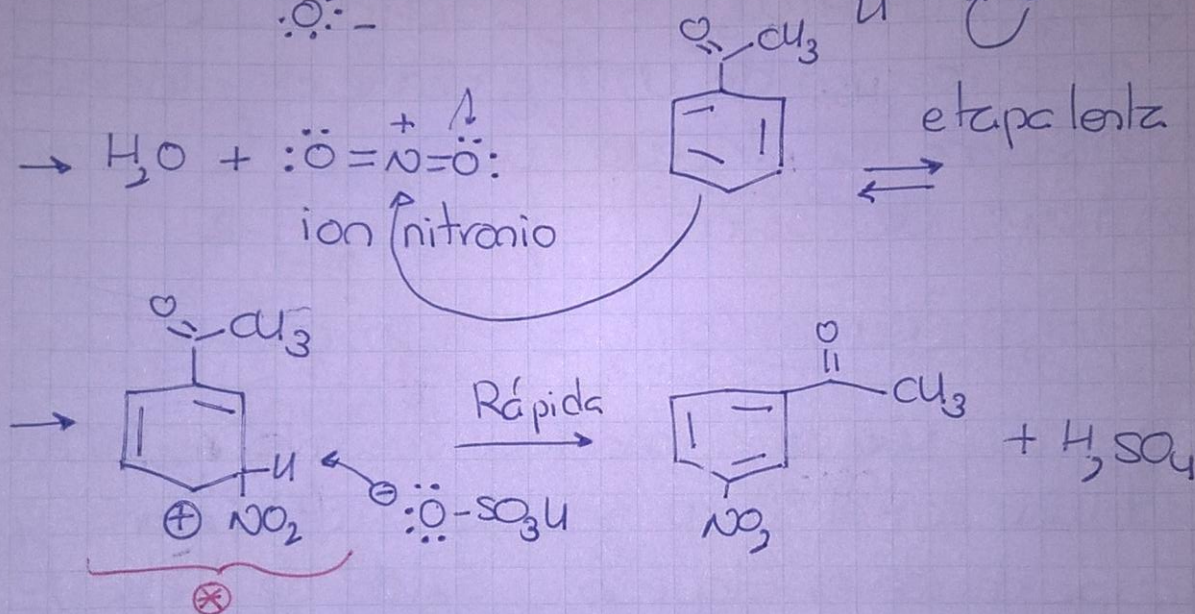
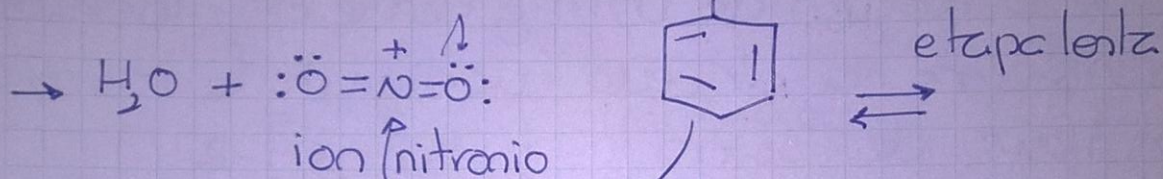
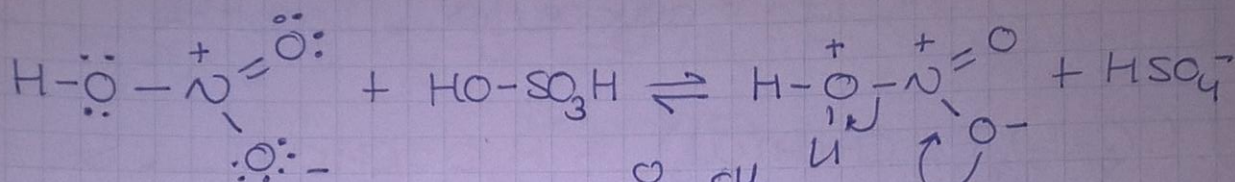


$\rightarrow$  Bien, ahora tenemos un benceno con un grupo acetilante. Por tanto, la nitración (reacción 3) se va a producir en esa posición.

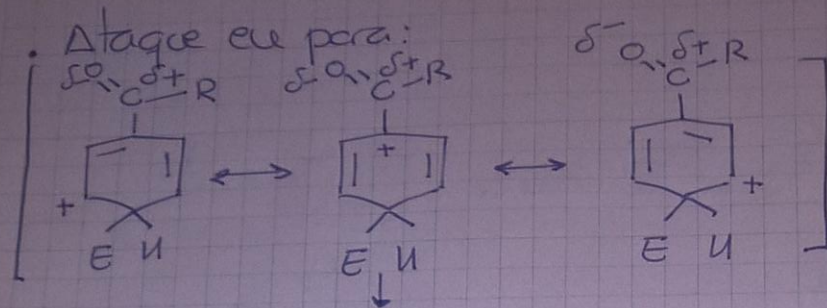




El mecanismo es:

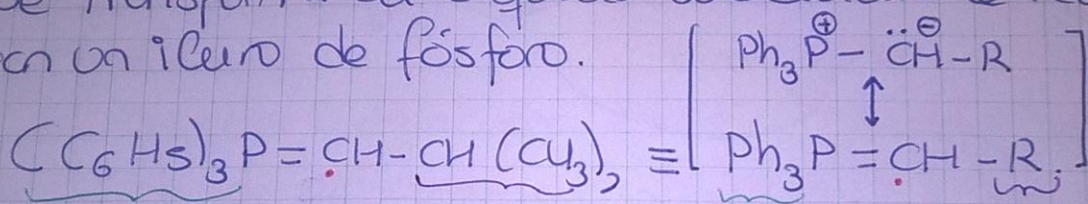




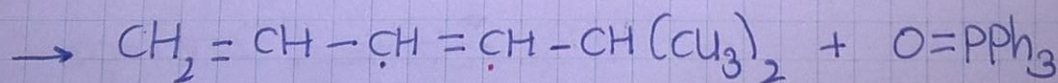
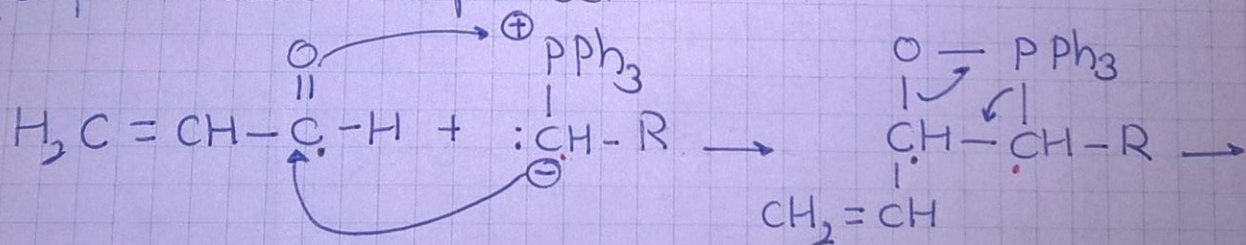


Cargos + adyacentes  $\rightarrow$  Inestable.

c)  $(C_6H_5)_3P=CHCH(Cu_3)_2 + H_2C=CHCHO \rightarrow$  Se trata de la reacción de Wittig donde el aldehído se transforma en alqueno mediante la reacción con un ión de fósforo.



El mecanismo de la reacción consiste en la combinación del aldehído con el ión para dar un fosfetano, que se rompe dando el alqueno y óxido de trifenil-fósforo como subproducto.



d)  $CH_3CH_2CH_2-\overset{O}{\parallel}C-NH_2 + Br_2 + 3NaOH \xrightarrow{H_2O}$  Se trata de una transposición de Hoffmann donde, a partir de la amida, vamos a obtener una amina con un C menos que la amida inicial.  $\Rightarrow CH_3CH_2CH_2-NH_2$



Mecanismo:

