

Alquinos: introducción a las síntesis orgánicas

Los **alquinos** son hidrocarburos que contienen un triple enlace carbono—carbono. El alquino más simple es el acetileno, H−C≡C−H, y se usó en la industria como materia prima para preparar acetaldehído, ácido acético, cloruro de vinilo y otras sustancias, en gran escala; pero hoy disponemos de rutas nuevas y más eficientes para obtenerlos, con etileno como materia prima. Sin embargo, se sigue usando el acetileno en la preparación de polímeros acrílicos y se prepara en escala indus-

trial descomponiendo el metano en alta temperatura (*pirólisis*). Ahora bien, este método no se usa en laboratorio.

$$2 \text{ CH}_4 \xrightarrow{\text{Vapor}} \text{HC} = \text{CH} + 3 \text{ H}_2$$

Metano

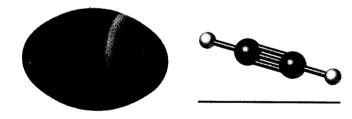
Acetileno

8.1 Estructura electrónica de los alquinos

La interacción de dos átomos de carbono con hibridación sp da lugar a un triple enlace carbono—carbono (Sec. 1.10). Recuerde que los dos orbitales híbridos sp del carbono forman un ángulo de 180°, a lo largo de un eje perpendicular a los ejes de los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ no hibridados. Cuando dos carbonos con hibridación sp se acercan, se forma un enlace σsp –sp y dos enlaces πp –p. Los dos orbitales sp restantes establecen enlaces con otros átomos, con 180° de ángulo respecto al enlace carbono—carbono. Así, el acetileno, C_2H_2 , es una molécula lineal, con ángulos de enlace H–C=C de 180° (Fig. 8.1).

FIGURA 8.1 ♥

Estructura del acetileno, H-C=C-H. Sus ángulos de enlace están a 180° y la longitud del enlace C=C es 120 pm. El mapa de potencial electrostático indica que los enlaces π forman una banda negativa que rodea a la molécula.



La longitud del triple enlace carbono–carbono del acetileno es 120 pm y su energía aproximada es 835 kJ/mol (200 kcal/mol), por lo que resulta el enlace carbono–carbono más corto y fuerte de los que se conocen. En los experimentos se ve que son necesarios unos 318 kJ/mol (76 kcal/mol) para romper un enlace π del acetileno, valor que es unos 50 kJ/mol mayor que la cantidad de energía para romper un enlace π de alqueno (268 kJ/mol; sección 6.4).

8.2 Nomenclatura de alquinos

En los alquinos se aplican las reglas generales de nomenclatura de hidrocarburos que describimos en las secciones 3.4 y 6.3. Se usa el sufijo *ino* y se indica la

posición del triple enlace mencionando el número del primer carbono del alquino en la cadena. La numeración de la cadena comienza en el extremo más cercano al triple enlace, para que éste reciba la cifra más baja posible.

$$\overset{8}{\text{CH}_{3}}\overset{7}{\text{CH}_{2}}\overset{6}{\text{CHCH}_{2}}\overset{4}{\text{C}} \Longrightarrow \overset{3}{\text{CCH}_{2}}\overset{1}{\text{CH}_{3}}$$

La numeración comienza en el extremo más cercano al triple enlace.

6-Metil-3-octino

Los compuestos con más de un triple enlace se llaman diínos, triínos, etc.; los que contienen enlaces dobles y triples, eninos (y no inenos). La numeración de una cadena de enino comienza en el extremo más cercano al primer enlace múltiple, sea doble o triple. Cuando hay opción de numerar, los dobles enlaces reciben números menores que los triples. Por ejemplo:

$$H_{7}^{C} = \underset{6}{\overset{C}{=}} \underset{5}{\overset{C}{=}} H_{2} \underset{2}{\overset{C}{=}} H_{2} \underset{1}{\overset{C}{=}} H_{2} = \underset{1}{\overset{C}{=}} H_{2} \underset{2}{\overset{C}{=}} H_{2} \underset{2}{\overset{C}{=}} H_{2} \underset{2}{\overset{C}{=}} H_{2} \underset{2}{\overset{C}{=}} H_{2} \underset{2}{\overset{C}{=}} H_{2} \underset{2}{\overset{C}{=}} H_{2} \underset{3}{\overset{C}{=}} H_{2} \underset{4}{\overset{C}{=}} H_{2} \underset{5}{\overset{C}{=}} H_{2} \underset{6}{\overset{C}{=}} H_{2} \underset{9}{\overset{C}{=}} H_{2} H_{2$$

Al igual que en el caso de los sustituyentes alquilo y alquenilo derivados de los alcanos y los alquenos, respectivamente, también puede haber grupos *alquinilo*:

Problema 8.1 Escriba los nombres IUPAC de estos compuestos:

$$CH_{3} \quad CH_{3}$$

$$(a) \ CH_{3}CHC \equiv CCHCH_{3}$$

$$(b) \ HC \equiv CCCH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$(c) \ CH_{3}CH = CHCH = CHC \equiv CCH_{3}$$

$$(d) \ CH_{3}CH_{2}CC \equiv CCH_{2}CH_{2}CH_{2}$$

$$CH_{3}$$

$$(e) \ CH_{3}CH_{2}CC \equiv CCHCH_{3}$$

$$(f) \quad CH_{3}$$

Problema 8.2 Hay siete alquinos isoméricos cuya fórmula es C_6H_{10} . Dibuje su estructura y asígneles el nombre con las reglas de la IUPAC.

8.3 Preparación de alquinos: reacciones de eliminación de dihalogenuros

Los alquinos se pueden preparar eliminando HX de los halogenuros de alquilo casi en la misma forma que los alquenos (Sec. 7.1). Al tratar un dihalogenuro 1,2 (dihalogenuro **vecinal**) con un exceso de una base fuerte como KOH o NaNH₂ se produce una eliminación doble de HX y se forma un alquino. Al igual que en la eliminación de HX para formar un alqueno, pospondremos la descripción del mecanismo hasta el capítulo 11.

Los dihalogenuros vecinales necesarios en esta reacción se preparan con mucha facilidad añadiendo Br_2 o Cl_2 a los alquenos. Así, la secuencia general de halogenación y deshidrohalogenación permite contar con un método para pasar de un alqueno a un alquino. Por ejemplo, el difeniletileno se convierte en difenilacetileno, por medio de la reacción con Br_2 y el tratamiento subsecuente con una base.

Difenilacetileno (85%)

La doble deshidrohalogenación se lleva a cabo pasando por un halogenuro vinílico intermediario, lo que parece indicar que los halogenuros vinílicos deben formar alquinos al tratarlos con una base fuerte. (*Recuerde:* un sustituyente *vinílico* es aquel que se fija a un carbono con doble enlace.) Así sucede en la realidad; por ejemplo:

3-Cloro-2-buten-1-ol (cloruro vinílico)

8.4 Reacciones de alquinos: adición de HX y X₂

Dado el parecido electrónico entre alquenos y alquinos, usted podría esperar que también se pareciera la reactividad química de los dos grupos funcionales. Lo es, pero hay también diferencias importantes.

Por regla general, los electrófilos participan en reacciones de adición electrofílica con los alquinos casi como lo hacen con los alquenos. Por ejemplo, veamos la reacción de los alquinos con HX. Con frecuencia se puede detener después de agregar un equivalente de HX, pero si la reacción es con un exceso de HX, se produce una sustancia dihalogenada. Por ejemplo, la reacción del 1-hexino con dos equivalentes de HBr da 2,2-dibromohexano. Como se ve en los ejemplos siguientes, la regioquímica de la adición se apega a la regla de Markovnikov: el halógeno se añade al lado más sustituido del enlace de alquino, y el hidrógeno, al menos sustituido. En el producto por lo general se encuentra estereoquímica trans de H y X, aunque no siempre.

$$CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}C \equiv CH \xrightarrow{HBr} CH_{3}COOH \xrightarrow{CH_{3}COOH} CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}C = CH \xrightarrow{HBr} CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}C = CH \xrightarrow{HBr} CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}C = CH \xrightarrow{HBr} CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}C = CH \xrightarrow{HBr} CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}C = CH \xrightarrow{HBr} CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}C = CH \xrightarrow{HCI, NH_{4}CI} CI \xrightarrow{CH_{2}CH_{2}CH_{3}} CI \xrightarrow{CH_{2}CH_$$

El bromo y el cloro también se suman a los alquinos, con lo que se forman productos de adición y de nuevo resulta estereoquímica trans:

(E)-1,2-Dibromo-1-buteno

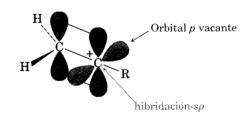
El mecanismo de adición electrofílica de alquino es parecido, pero no idéntico al de adición de alqueno. Cuando un electrófilo, como el HBr, se suma a un alqueno (Secs. 6.8 y 6.9), la reacción se efectúa en dos etapas e interviene un carbocatión de alquilo intermediario. Si se hubiera de sumar el HBr con el mismo mecanismo a un alquino, se formaría un carbocatión vinílico análogo como intermediario.

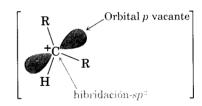
Un carbocatión vinílico tiene un carbono con hibridación sp y, en general, se presenta con menos facilidad que uno alquílico (Fig. 8.2). Por regla, un carbocatión vinílico secundario se forma con más o menos la misma facilidad que uno alquílico primario, pero es tan difícil constituir un carbocatión vinílico primario que ni siquiera hay pruebas directas de que exista. Por consiguiente, muchas adiciones de alquino se efectúan siguiendo rutas mecánicas más complejas.

FIGURA 8.2 ▼

Estructura de un carbocatión vinílico secundario. El átomo de carbono catiónico tiene hibridación sp y tiene un orbital p vacío, perpendicular al plano de los orbitales del enlace π . Sólo se fija un grupo R al carbono con carga positiva, y no dos, como en un carbocatión alquílico secundario. El mapa de potencial electrostático muestra que las regiones más positivas (negri) coinciden con los lóbulos del orbital p vacante, y son perpendiculares a las regiones más negativas (gris oscuro) asociadas con el enlace π .







Carbocatión vinílico secundario

Carbocatión alquílico secundario

Problema 8.3 ¿Qué productos espera que se formen en las reacciones siguientes y por qué?

(a)
$$CH_3CH_2CH_2C \equiv CH + 2 Cl_2 \longrightarrow ?$$
 (b) $C \equiv CH + 1 HBr \longrightarrow ?$
(c) $CH_3CH_2CH_2C \equiv CCH_3 + 1 HBr \longrightarrow ?$

8.5 Hidratación de alquinos

Al igual que los alquenos (Secs. 7.4 y 7.5), los alquinos se pueden hidratar mediante dos métodos. El producto de Markovnikov resulta de la adición directa de agua, catalizada con el ion mercurio(II); la adición indirecta de agua mediante una secuencia de hidroboración y oxidación da el producto antiMarkovnikov.

Hidratación de alquinos catalizada con mercurio(II)

Los alquinos no reaccionan en forma directa con ácido acuoso, pero se hidratan con facilidad en presencia de un catalizador de sulfato de mercurio(II). La reacción se efectúa con la regioquímica de Markovnikov: el grupo -OH se añade al carbono más sustituido y el -H se fija al menos sustituido.

Es interesante que el producto que realmente se forma en la hidratación de un alquino no sea el alcohol vinílico o **enol** (eno + ol), sino una cetona. Aunque el enol es intermediario de la reacción, se rearregla de inmediato y genera una cetona por un proceso llamado tautomería ceto-enol. Se dice que las formas ceto y enol individuales son **tautómeros**, palabra con que se describen isómeros constitucionales que se interconvierten con rapidez. Con pocas excepciones, el equilibrio de la tautomería ceto-enol se va del lado de la cetona; casi nunca se aíslan enoles. En la sección 22.1 examinaremos con más detalle este equilibrio.

El mecanismo de la hidratación de alquino catalizada con mercurio(II) es análogo a la reacción de oximercuración de los alquenos (Sec. 7.4). La adición electrofílica del ion mercurio(II) al alquino forma un catión vinílico; éste reacciona con el agua, pierde un protón y se produce un enol intermediario que contiene mercurio. En contraste con la oximercuración de alquenos, no es necesario usar el tratamiento con NaBH₄ para eliminar al mercurio; bastan las condiciones ácidas de reacción para reemplazarlo con hidrógeno (Fig. 8.3).

Cuando se hidrata un alquino interno (RC≡CR') sustituido asimétricamente, se forma una mezcla de las dos cetonas posibles. En consecuencia, la reacción

FIGURA 8.3 ¥

Mecanismo de la hidratación de un alquino para formar una cetona, catalizada con mercurio(II). En la reacción se forma un enol intermediario, que se tautomeriza con rapidez y produce cetona.

El alquino usa un par de electrones para atacar al ion mercurio(II) electrofilico. Esto produce un carbocatión vinílico intermediario que contiene mercurio.

El ataque nucleofflico del agua sobre el carbocatión forma un enlace C-O y se produce un enol protonado que contiene mercurio.

and the second of the second o

La extracción de H⁺ del enol protonado por agua da lugar a un compuesto organomercurial.

Se efectúa la sustitución de Hg* por H⁺ y se origina un enol

El enol sufre tautomería y forma el producto final.

© 1999 JOHN MCMURRY

es más útil cuando se aplica a un alquino terminal, RC≡CH, porque sólo se forma una metil cetona.

$$R-C \equiv C-R' \xrightarrow{H_3O^+} \underbrace{R}^{O} \xrightarrow{R}^{O} \xrightarrow{R}^{O} \xrightarrow{R}^{O} \xrightarrow{R}^{O}$$
Alquino interno
$$R-C \equiv CH \xrightarrow{H_3O^+} \xrightarrow{R}^{O} \xrightarrow{R}^{O} \xrightarrow{R}^{O}$$

$$R-C \equiv CH \xrightarrow{H_3O^+} \xrightarrow{R}^{O} \xrightarrow{R}^{O} \xrightarrow{R}^{O}$$

Metil cetona

3-Hexanona

Problema 8.4 ¿Qué productos se obtienen al hidratar el 4-octino por una parte y el 2-metil-4-octino por otra?

Alquino terminal

Problema 8.5 ¿De qué alquinos partiría para preparar las cetonas siguientes?

O O
$$\parallel$$
 \parallel (a) $\mathrm{CH_3CH_2CCH_3}$ (b) $\mathrm{CH_3CH_2CCH_2CH_2}$

Hidroboración-oxidación de alquinos

El borano se adiciona rápidamente a un alquino igual que lo hace con un alqueno; el borano vinílico que resulta se puede oxidar con $\mathrm{H_2O_2}$ para formar un enol. Por tautomería se obtiene una cetona o un aldehído, dependiendo de la estructura del alquino inicial. Por hidroboración y oxidación de un alquino interno, como el 3-hexino, se obtiene una cetona y de un alquino terminal se forma un aldehído. Observe que el alquino terminal, por estar relativamente no impedido, sufre dos adiciones y forma un intermediario hidroborado dos veces. Al oxidar con $\mathrm{H_2O_2}$ a pH 8 se reemplazan ambos átomos de boro con oxígeno y se genera el aldehído.

Alquino interno

$$3 \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{BH}_3} \begin{bmatrix} H & \text{BR}_2 \\ \text{C} = C \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 & \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \begin{bmatrix} H & \text{OH} \\ \text{C} = C \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 & \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{bmatrix}$$

$$\text{Borano vinílico} \qquad \text{Enol}$$

$$3 \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$$

Alquino terminal

La secuencia de hidroboración-oxidación es complementaria a la reacción de hidratación directa, catalizada con mercurio(II), de un alquino terminal, porque se obtienen distintos productos. La hidratación directa, con ácido acuoso y sulfato de mercurio(II), conduce a una metil cetona, mientras que la hidroboración-oxidación del mismo alquino terminal forma un aldehído:

$$R-C \equiv CH$$

$$Alquino terminal$$

$$1. BH_3. THF 2. H_2O_2$$

$$R-CH_3$$

$$R-C = CH_3$$

Problema 8.6 ¿De qué alquino partiría para preparar los compuestos siguientes con reacciones de hidroboración-oxidación?

(a)
$$\sim$$
 CH₂CHO (b) $(CH_3)_2CHCH_2CCH(CH_3)_2$

8.6 Reducción de alquinos

Los alquinos se reducen con facilidad y producen alcanos sumando H_2 sobre un catalizador metálico. La reacción se efectúa en etapas que pasan por un alqueno intermediario; las mediciones indican que el primer paso de la reacción tiene un $\Delta H_{\mathrm{hidróg}}^{\mathrm{o}}$ mayor que el segundo.

La reducción total al alcano sucede cuando se usa como catalizador paladio sobre carbón (Pd/C), pero se puede detener en el alqueno si se utiliza el cataliza-

dor de Lindlar, que es menos activo. Este catalizador es paladio metálico finamente dividido que se precipita sobre un soporte de carbonato de calcio, para después desactivarlo tratándolo con acetato de plomo y quinolina, una amina aromática. La hidrogenación procede con estereoquímica sin (Sec. 7.5) y forma un alqueno cis como producto.

La empresa farmacéutica Hoffmann-LaRoche ha investigado mucho la reacción de hidrogenación de alquinos, que se usa en la síntesis comercial de la vitamina A. El isómero cis de esa vitamina se produce por hidrogenación y se convierte en el isómero trans por calentamiento.

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ \hline C & & \\ \hline C & & \\ & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ C &$$

7-cis-Retinol (7-cis-vitamina A; la vitamina A tiene un doble enlace trans en C7)

Otro método de conversión de un alquino en alqueno emplea sodio o litio metálicos como reductores, en amoniaco líquido como solvente. Este método es complementario a la reducción de Lindlar, porque produce alquenos trans y no cis. Por ejemplo, el 5-decino forma el *trans*-5-deceno al tratarlo con litio en amoniaco líquido.

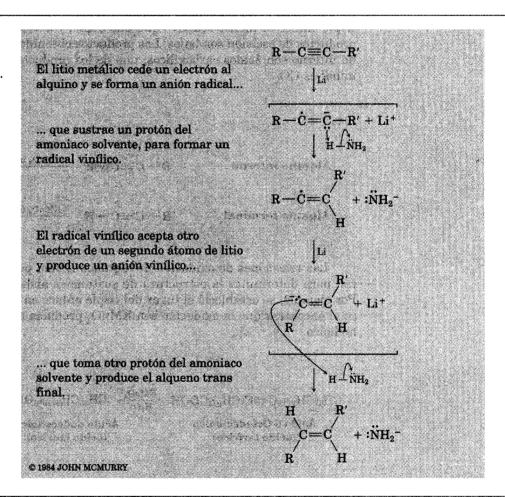
trans-5-Deceno (78%)

Los metales alcalinos se disuelven en amoniaco líquido a -33 °C y producen una solución de color azul profundo, que contiene el catión metálico y electrones

solvatados en el amoniaco. Entonces, cuando se agrega un alquino a la solución, se suma un electrón al triple enlace y forma un *radical aniónico* intermediario, especie que es a la vez un anión (por tener una carga negativa) y un radical (por poseer una cantidad impar de electrones). Este radical aniónico es una base fuerte, que elimina al H⁺ del amoniaco y forma un radical vinílico. La adición de un segundo electrón a ese radical forma un anión vinílico, que toma un segundo H⁺ del amoniaco y produce el alqueno trans. En la figura 8.4 vemos este mecanismo.

FIGURA 8.4 ¥

Mecanismo de la reducción de un alquino con litio y amoniaco, para producir un alqueno trans.



La estereoquímica trans del alqueno producido se establece durante el segundo paso de la reducción, cuando el anión vinílico trans, menos impedido, se forma a partir del radical vinílico. Los radicales vinílicos sufren un equilibrio rápido cis—trans, pero los aniones vinílicos se equilibran con mucha menor rapidez. Por tanto, se produce el anión vinílico trans, mucho más estable, y no el anión cis, menos estable, y a continuación se protona sin participar en equilibrios.

Problema 8.7 Use cualquier alquino necesario y diga cómo prepararía estos alquenos.
(a) trans-2-Octeno (b) cis-3-Hepteno (c) 3-Metil-1-penteno

8.7 Escisión oxidativa de alquinos

Al igual que los alquenos, los alquinos se pueden escindir al reaccionar con agentes oxidantes poderosos, como el ozono o el KMnO₄. Sin embargo y en general, un triple enlace es menos reactivo que uno doble, y a veces los rendimientos de los productos de escisión son bajos. Los productos obtenidos por escisión de un alquino interno son ácidos carboxílicos; uno de los productos de usar un alquino terminal es CO₂.

Alquino interno
$$R-C \equiv C-R' \xrightarrow{KMnO_4 u O_3} RCOH + R'COH$$
Alquino terminal
$$R-C \equiv C-H \xrightarrow{KMnO_4 u O_3} RCOH + CO_2$$

Las reacciones de oxidación de alquinos tienen poco valor hoy, pero se usaron para determinar la estructura de sustancias aisladas de fuentes naturales. Por ejemplo, se estableció el lugar del triple enlace en la cadena del ácido tarírico al encontrar que la oxidación con ${\rm KMnO_4}$ producía ácidos dodecanoico y hexanodioico:

Problema 8.8 Proponga estructuras de alquinos que produzcan los compuestos siguientes por la escisión oxidativa con KMnO₄:

8.8 Acidez de los alquinos: formación de aniones acetiluro

La diferencia más notable entre alquenos y alquinos es que los alquinos terminales son un tanto ácidos. Cuando se trata un alquino terminal con una base fuerte, como la amida de sodio, Na^{+ -}NH₂, se elimina el hidrógeno terminal y se forma un **anión acetiluro**:

$$\mathbf{R} - \mathbf{C} \equiv \overset{\frown}{\mathbf{C}} + \overset{\circ}{\mathbf{H}} + \overset{\circ}{\mathbf{N}} \mathbf{H}_2 \, \mathbf{N} \mathbf{a}^+ \longrightarrow \mathbf{R} - \mathbf{C} \equiv \mathbf{C} := \mathbf{N} \mathbf{a}^+ + : \mathbf{N} \mathbf{H}_3$$

Según la definición de Brønsted-Lowry (Sec. 2.7), un ácido es cualquier sustancia que cede H^+ . Aunque se suelen recordar los oxiácidos (H_2SO_4 , HNO_3) o los ácidos halogenados (HCl, HBr) en este contexto, *cualquier* compuesto que contenga un átomo de hidrógeno puede ser un ácido en las condiciones adecuadas. Es posible establecer un orden de acidez midiendo las constantes de disociación de distintos ácidos y expresando los resultados con los valores de pK_a . Recuerde que en la sección 2.8 se demostró que un pK_a bajo corresponde a un ácido fuerte y viceversa: un pK_a alto corresponde a un ácido débil.

Como un ácido más fuerte dona su protón al anión de un ácido más débil en una reacción ácido-base, una lista ordenada establece cuáles bases se necesitan para desprotonar cuáles ácidos. Por ejemplo, dado que el ácido acético (p K_a = 4.75) es más fuerte que el etanol (p K_a = 16), se deduce que el anión del etanol (ion etóxido, $CH_3CH_2O^-$) sacará un protón del ácido acético. De igual manera, un ion amida, $^-NH_2$, que es el anión del amoniaco (p K_a = 35), sacará un protón al etanol (p K_a = 16).

¿Dónde quedan los hidrocarburos en la escala de acidez? Como se ve en la tabla 8.1, el metano (p $K_a \approx 60$) y el etileno (p $K_a = 44$) son ácidos muy débiles, por lo

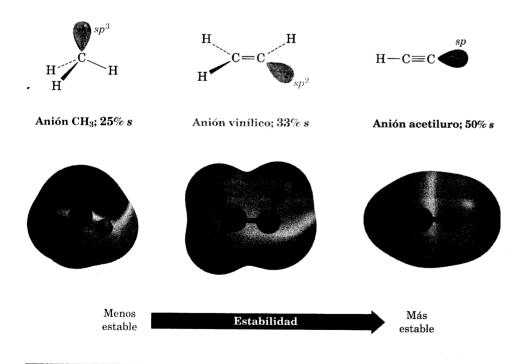
Tipo	Ejemplo	K.	pK _a	
Alquino	нс≡сн	10-25	25	Ácido más fuert
Alqueno	H ₂ C=CH ₂	10 ⁻⁴⁴	44	

que no reaccionan con las bases comunes. Sin embargo, el acetileno tiene p $K_{\rm a}$ = 25 y se puede desprotonar con la base conjugada de cualquier ácido cuyo p $K_{\rm a}$ sea mayor que 25. Por ejemplo, el ion amida, ${\rm NH_2}^-$, puede sustraer un protón de un alquino terminal.

¿Por qué los alquinos terminales son más ácidos que los alquenos o los alcanos? En otras palabras, ¿Por qué los iones acetiluro son más estables que los aniones vinílicos o alquílicos? En la explicación más simple se menciona la hibridación del átomo de carbono con carga negativa. Un ion acetiluro posee un carbono con hibridación sp, por lo que la carga negativa reside en un orbital que tiene menos de 50% de "carácter s"; un anión vinílico tiene un carbono hibridado sp^2 , por lo que su carácter s es 33% y un anión alquilo (sp^3) sólo posee 25% de carácter s (Fig. 8.5). Debido a que los orbitales s están más cercanos al núcleo positivo y tienen menor energía que los orbitales p, la carga negativa se estabiliza en mayor grado cuando un orbital posee mayor carácter s. Como consecuencia, los aniones acetiluro son más estables que los vinílicos y éstos, a su vez, más que los aniones alquilo.

FIGURA 8.5 ¥

Comparación de los aniones metilo, vinílico y acetiluro. El anión acetiluro, con hibridación sp, tiene más carácter s y es más estable. Los mapas de potencial electrostático muestran que al poner la carga negativa más cerca de un núcleo de carbono, se hace aparecer al carbono como menos negativo.



Problema 8.9 El p K_a de la acetona, CH_3COCH_3 , es 19.3. ¿Cuáles de las bases siguientes tiene la fuerza suficiente para desprotonarla?

- (a) KOH (p K_a de H₂O = 15.7)
- (b) Na⁺ $^-$ C \equiv CH (p K_a de $C_2H_2 = 25$)
- (c) NaHCO₃ (p K_a de H₂CO₃ = 6.4)
- (d) NaOCH₃ (p K_a de CH₃OH = 15.6)

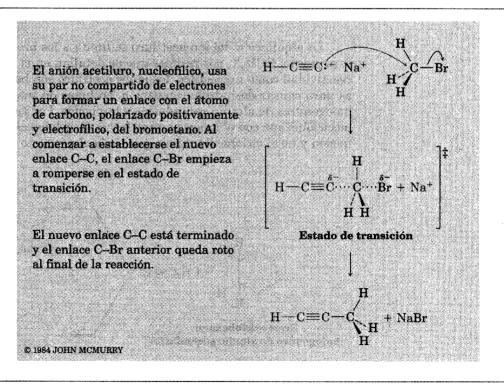
8.9 Alquilación de aniones acetiluro

La presencia de una carga negativa y un par de electrones no compartidos en el carbono hace que el anión acetiluro sea mucho muy nucleofílico. Como consecuencia, puede reaccionar con un halogenuro de alquilo, como el bromoetano, para sustituir el halógeno y formar un producto acetilénico:

No estudiaremos los detalles de esta sustitución sino hasta el capítulo 11, pero podemos imaginar que esto sucede por la ruta que muestra la figura 8.6.

FIGURA 8.6 ♥

Mecanismo de la reacción de alquilación del anión acetiluro con bromoetano para formar propino.



El ion acetiluro nucleofílico usa un par de electrones para atacar al átomo de carbono electrofílico, con polarización positiva, del bromoetano. A medida que se forma el enlace C-C, el Br se aparta llevándose el par de electrones del enlace C-Br anterior y forma propino como producto. A esa reacción se le llama de alquilación, porque se ha fijado un nuevo grupo alquilo al alquino inicial.

La alquilación de alquinos no se limita al acetileno. *Cualquier* alquino terminal se puede convertir en su anión correspondiente y después alquilarse por tratamiento con un halogenuro de alquilo, para formar un alquino interno. Por ejemplo, la conversión del 1-hexino en su anión, seguida por la reacción con 1-bromobutano, da como resultado 5-decino.

Por su generalidad, la alquilación de acetiluros es el mejor método para preparar un alquino sustituido a partir de un precursor más simple. Se puede preparar un alquino terminal alquilando al acetileno y un alquino interno alquilando aún más un alquino terminal.

La alquilación del ion acetiluro se limita a los bromuros y yoduros de alquilo primario, RCH₂X, por razones que se detallan en el capítulo 11. Además de su reactividad como nucleófilos, los iones acetiluro son bases con la suficiente fuerza para causar deshidrohalogenación, en lugar de sustitución, al reaccionar con halogenuros de alquilo secundarios y terciarios. Por ejemplo, la reacción del bromociclohexano con el anión propino forma el ciclohexeno como producto de eliminación y no el ciclohexilpropino, que sería el producto de sustitución.

$$H + CH_3C \equiv CH + Br$$

$$Ciclohexeno$$

$$H + CH_3C \equiv C:$$

$$CH_3$$

NO se forma

Problema 8.10 Indique el alquino terminal y el halogenuro de alquilo a partir de los cuales se puede obtener cada uno de los productos siguientes. Si hay dos rutas que parezcan factibles, describalas.

(a)
$$CH_3CH_2CH_2C \equiv CCH_3$$

(c)
$$C \equiv CCH_3$$

(d) 5-Metil-2-hexino

(e) 2,2-Dimetil-3-hexino

Problema 8.11

¿Cómo prepararía cis-2-buteno a partir del propino, un halogenuro de alquilo y de cualquier reactivo necesario? Este problema no se puede resolver en un paso. Tendrá que manejar más de una reacción.

8.10 Introducción a la síntesis orgánica

Hay muchas razones para sintetizar una molécula en laboratorio a partir de precursores más simples. En la industria farmacéutica se diseñan y sintetizan moléculas orgánicas esperando que algunas sean buenas medicinas. En la industria química, las síntesis se llevan a cabo para llegar a rutas más económicas hacia compuestos conocidos. En los laboratorios escolares, a veces se sintetizan moléculas complejas sólo por el desafío intelectual que supone el dominio de tan difícil tema. La ruta eficaz de síntesis es un trabajo muy creativo que, a veces, se puede describir con términos subjetivos como *elegante* o *bella*.

También en este libro mostraremos con frecuencia síntesis de moléculas a partir de precursores más simples. Sin embargo, nuestro objetivo es pedagógico. La capacidad de planear una secuencia de síntesis factible demanda conocer una gran variedad de reacciones orgánicas. Además, requiere la destreza práctica para encadenar los pasos en una secuencia tal, que cada reacción sólo haga lo que se desea, sin modificar otros lugares de la molécula. Resolver problemas de síntesis orgánica es una forma excelente de aprender química orgánica.

Algunas de las síntesis que describiremos parecerán triviales. He aquí un ejemplo:

Problema de práctica 8.1 Prepare octano a partir de 1-pentino.

$$\mathbf{CH_{3}CH_{2}CH_{2}C} \!\!=\! \mathbf{CH} \quad \xrightarrow{\longrightarrow} \quad \mathbf{CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{3}}$$

1-Pentino

Octano

Estrategia Compare el producto con la materia prima y catalogue las diferencias. En este caso se necesita agregar tres carbonos y reducir el triple enlace.

Solución

Primero se alquila el anión acetiluro del 1-pentino con 1-bromopropano, para añadir tres carbonos y después reducir el producto mediante hidrogenación catalítica:

Aunque la ruta de síntesis que acabamos de presentar trabajará perfectamente bien, tiene poco valor práctico porque un químico puede *comprar* octano en alguna de las varias docenas de empresas de artículos de química. El valor de resolver el problema es que permite atacar un problema químico con un método lógico, recurrir a nuestros conocimientos sobre reacciones químicas y organizarlos en un plan factible; nos ayuda a *aprender* química orgánica.

No hay secretos en la planeación de una síntesis orgánica. Todo lo que se necesita es conocer las distintas reacciones, algo de disciplina y mucha práctica. El único truco real es avanzar siempre en reversa, en lo que se suele llamar dirección retrosintética. No hay que buscar la materia prima y preguntarse qué reacciones podría tener. En lugar de ello, se debe examinar el producto final para preguntarse: "¿Cuál fue el precursor inmediato de este producto?" Por ejemplo, un alqueno (al que se podría añadir HX). Luego de hallar un precursor inmediato, se retrocede de nuevo, un paso a la vez, hasta regresar a la materia prima. (Usted debe tener en mente la materia prima, para volver a ella, pero ésta no debe ser su enfoque principal.)

Veamos algunos ejemplos cada vez más difíciles.

Problema de práctica 8.2 Sintetice *cis*-2-hexeno a partir de 1-pentino y cualquier halogenuro de alquilo que se pueda necesitar. Se requiere más de un paso.

Estrategia

Al enfrentar cualquier problema de síntesis, la idea es examinar el producto, identificar los grupos funcionales que contiene y preguntarse cómo se pueden preparar esos grupos funcionales. Siempre hay que trabajar en sentido retrosintético, un paso cada vez.

En este caso, el producto es un alqueno disustituido cis, por lo que la primera pregunta es: "¿Cuál es un precursor inmediato de un alqueno disustituido cis?" Sabemos que se puede preparar un alqueno a partir de un alquino, por reducción, y que la elección correcta de las condiciones experimentales nos permitirá preparar un alqueno disustituido trans (con litio en amoniaco líquido) o un alqueno disustituido cis (con hidrogenación con catalizador de Lindlar). Así, la reducción del 2-hexino por medio de hidrogenación catalítica usando catalizador de Lindlar debe producir cis-2-hexeno:

A continuación nos preguntamos: "¿Cuál es un precursor inmediato del 2-hexino?" Hemos visto que se puede preparar un alquino interno alquilando un anión de alquilo terminal. En este caso se nos pidió comenzar con 1-pentino y un halogenuro de alquilo. Por consiguiente, la alquilación del anión del 1-pentino con yodometano debe producir 2-hexino:

Solución El *cis*-2-hexeno se puede sintetizar a partir de las tres materias primas mencionadas en tres pasos:

Problema de práctica 8.3 Sintetice 2-bromopentano a partir de acetileno y cualquier halogenuro de alquilo necesario. Se requiere más de una etapa.

$$\begin{array}{ccc} & & & \text{Br} \\ | & | \\ \text{HC} \equiv \text{CH} + \text{RX} & \longrightarrow & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \textbf{Acetileno} & \textbf{Halogenuro} \\ & \textbf{de alquilo} & \textbf{2-Bromopentano} \\ \end{array}$$

Estrategia Identifique el grupo funcional del producto (un bromuro de alquilo) y resuelva el problema en forma retrosintética. "¿Cuál es un precursor inmediato de un bromuro de alquilo?" Quizá un alqueno y HBr:

$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 & \text{Br} \\ & \circ & & | \\ & & \text{Eter} & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3 & & \\ \end{array}$$

De las dos posibilidades, parece más conveniente añadir el HBr al 1-penteno y no al 2-penteno, ya que se obtendría una mezcla de isómeros en la última reacción. "¿Cuál es un precursor inmediato de un alqueno?" Quizá lo sea un alquino, que se podría reducir:

$$CH_3CH_2CH_2C \equiv CH \xrightarrow[Catalizador \ de \ Lindlar]{H_2} CH_3CH_2CH_2CH = CH_2$$

"¿Cuál es un precursor inmediato de un alquino terminal?" Quizá el acetiluro de sodio y un halogenuro de alquilo:

$$Na^+ : \bar{C} \equiv CH + BrCH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_9CH_9C \equiv CH$$

Solución El producto que se busca se puede sintetizar en cuatro pasos, a partir de acetileno y 1-bromopropano.

Problema de práctica 8.4 Sintetice 1-hexanol a partir de acetileno y un halogenuro de alquilo.

2-bromopentano

Estrategia "¿Cuál es un precursor inmediato de un alcohol primario?" Quizá sea un alqueno, que se podría hidratar con regioquímica anti Markovnikov por reacción con borano, seguida por la oxidación con H₂O₂:

"¿Cuál es un precursor inmediato de un alqueno terminal?" Quizás un alquino terminal, que se podría reducir:

CH₃CH₂CH₂CH₂C≡CH
$$\xrightarrow{\text{Catalizador de Lindlar}}$$
 CH₃CH₂CH₂CH₂CH=CH₂

"¿Cuál es un precursor inmediato del 1-hexino?" Quizás acetileno y 1-bromobutano:

$$HC \equiv CH \xrightarrow{NaNH_2} Na^+ - C \equiv CH \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2CH_2Br} CH_3CH_2CH_2C \equiv CH$$

Solución

La síntesis se puede efectuar en cuatro pasos, invirtiendo la secuencia anterior: 1) formación del acetiluro de sodio; 2) alquilación con 1-bromobutano para formar 1-hexino; 3) reducción del 1-hexino con catalizador de Lindlar, para formar 1-hexeno, y 4) hidroboración y oxidación del 1-hexeno para producir 1-hexanol.

Problema 8.12

Con 4-octino como única fuente de carbono y todos los reactivos inorgánicos necesarios, ¿cómo sintetizaría los compuestos siguientes?

(a) Ácido butanoico

(b) cis-4-Octeno

(c) 4-Bromooctano

(d) 4-Octanol (4-hidroxioctano)

(e) 4.5-Diclorooctano

Problema 8.13

A partir del acetileno y de los halogenuros de alquilo necesarios, ¿cómo sintetizaría estos compuestos?

(a) Decano

(b) 2,2-Dimetilhexano

(c) Hexanal

(d) 2-Heptanona

OUÍMICA EN ACCIÓN

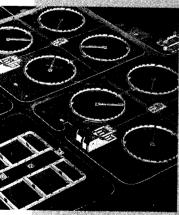
El arte de la síntesis orgánica

Si cree que algunos de los problemas de síntesis al final de este capítulo son difíciles, trate de planificar (y ejecutar) una síntesis como la de la vitamina B₁₂, a partir de sustancias sencillas que se puedan comprar en una tienda de artículos para laboraterio. Este logro extraordinario se publicó en 1973 como culminación de un esfuerzo de colaboración encabezado por Robert B. Woodward, de la Universidad de Harvard, y de Albert Eschenmoser, del Instituto Federal Suizo de Tecnología, en Zürich. En el trabajo, que tardó más de un decenio, intervinieron más de 100 estudiantes de posgrado y de posdoctorado.

(continúa) 🕨

¿Por qué dedicar tanto esfuerzo a la síntesis de una molécula que se obtiene con tanta facilidad a partir de fuentes naturales? Hay muchas razones. A nivel humano básico, un químico debería estar motivado principalmente por el desafío, casi como un alpinista se siente desafiado por el ascenso de una cumbre difícil. Además del desafío puro, el éxito de una síntesis difícil es valioso por la forma en que establece normas nuevas y lleva el campo a un nivel de complejidad diferente. Si se puede fabricar la vitamina B₁₂, ¿por qué no fabricar cualquier molécula de las que se encuentran en la naturaleza? En realidad, en el cuarto de siglo que ha transcurrido desde el trabajo de Woodward y Eschenmoser, se ha conseguido sintetizar en laboratorio muchas sustancias, enormemente complejas y valiosas. Con frecuencia estas sustancias, como el Taxol, compuesto anticanceroso, no se consiguen con facilidad en la naturaleza, por lo que la síntesis en laboratorio es el único método para conseguir mayores cantidades.

Pero quizá la razón más importante para acometer una síntesis complicada es que, al hacerlo, se descubren reacciones químicas. Casi sin excepción, se llega a cierto punto de una síntesis en que falla la ruta planeada. En ese momento, las únicas opciones son abandonarla o inventar una forma de rodear la dificultad inesperada. De esos casos surgen reacciones y principios nuevos, y es en esta forma como se enriquece la ciencia de la química orgánica. Por ejemplo, en la síntesis de la vitamina B₁₂ surgieron hallazgos inesperados que condujeron a comprender una clase totalmente nueva de reacciones: las reacciones pericíclicas, tema del capítulo 30 de este libro. Desde la síntesis de la vitamina B₁₂ hasta la comprensión de las reacciones pericíclicas, es posible que nadie hubiera podido pronosticar esta relación al iniciar la síntesis; pero así son los caminos de la ciencia.



Se ha sintetizado la vitamina B₁₂ en laboratorio, pero la fuente más rica es la de las bacterias que crecen en los lodos de los desagües municipales.

Resumen y palabras clave

PALABRAS CLAVE

alquilación,
290
alquino, 274
anión acetiluro,
287
dihalogenuro vecinal,
277
enol, 280
tautómero,
280

Los **alquinos** son hidrocarburos que contienen uno o más triples enlaces carbono-carbono. Los átomos de carbono del alquino tienen hibridación sp y el triple enlace consiste en un enlace σ sp-sp y dos enlaces π p-p. Hay relativamente pocos métodos generales de síntesis de alquinos. Los dos mejores son la alquilación de un anión acetiluro con un halogenuro de alquilo primario, y la doble eliminación de HX de un dihalogenuro vecinal.

La química de los alquinos está dominada por reacciones de adición electrofílica, semejantes a las de los alquenos. Los alquinos reaccionan con HBr y HCl para formar halogenuros vinílicos, y con Br_2 y Cl_2 para producir 1,2,4 halogenuros (dihalogenuros vecinales). Los alquinos pueden hidratarse haciendolos reaccionar con ácido sulfúrico acuoso en presencia de catalizador de mercurio(II). La reacción conduce a un enol intermediario, que de inmediato se tautomeriza y origina una cetona. Como la reacción de oxidación se efectúa con regioquímica de Markovnikov, se produce una metil cetona a partir de un alquino terminal. En forma alternativa, por hidroboración y oxidación de un alquino terminal se obtiene un aldehído.

Los alquinos se pueden reducir y formar alquenos y alcanos. La reducción completa del triple enlace, sobre un catalizador de hidrogenación de paladio, produce un alcano; la reducción parcial por hidrogenación catalítica sobre un catalizador de Lindlar, un alqueno cis. Por reducción del alquino con litio en amoniaco se forma un alqueno trans.

Los alquinos terminales son poco ácidos. El hidrógeno del alquino se puede sacar con una base fuerte como $\mathrm{Na^{+-}NH_2}$ y se origina un **anión acetiluro**. Un anión acetiluro actúa como nucleófilo y puede desplazar un ion halogenuro de un halogenuro primario, en una reacción de **alquilación**. Los aniones acetiluro son más estables que los aniones alquilo o vinílicos porque su carga negativa está en un orbital híbrido con 50% de carácter s, que permite que la carga se acerque más al núcleo.

Resumen de reacciones

Compression of the Compression o

recording contract the said to

recitional e menosities.

$$RC = CH \xrightarrow{NaNH_1} RC = C^- Na^+ \xrightarrow{R'CH_2Br} RC = CCH_2R'$$

Alquino terminal

Alquino interno

2. Reacciones de los alquinos

(a) Adición de HX, donde X = Br o Cl (Sec. 8.4)

$$\mathbf{R} - \mathbf{C} \equiv \mathbf{C} - \mathbf{H} : \frac{\mathbf{H} \mathbf{X}}{\mathbf{E} \mathbf{t} \mathbf{r}} \rightarrow \mathbf{R} - \mathbf{C} = \mathbf{C} - \mathbf{H} : \frac{\mathbf{H} \mathbf{X}}{\mathbf{E} \mathbf{t} \mathbf{r}} \rightarrow \mathbf{R} - \mathbf{C} - \mathbf{C} - \mathbf{H}$$

(b) Adición de X₂, donde X = Br o Cl (Sec. 8.4)

$$R-C \equiv C-R' \xrightarrow{X_3} C = C \xrightarrow{X_3} C + C \xrightarrow{X_3} R - C - C - R'$$

(c) Hidratación catalizada por sulfato mercúrico (Sec. 8.5)

$$R-C \equiv CH \xrightarrow{H_2SO_4,H_2O} \begin{bmatrix} OH \\ R-C=CH_2 \end{bmatrix} \xrightarrow{O} R-C-CH_2$$

Metil cetona

america apartar a basiliar a

(d) Hidroboración y oxidación (Sec. 8.5)

il and the contract of the con

$$R-C\equiv C-H$$
 $\stackrel{1.BH_3}{\longrightarrow}$ $R-CH_2-C-H$

(e) Reducción (Sec. 8.6)

(1) Hidrogenación catalítica

$$R - C \equiv C - R' = \frac{2H_{\delta}}{Pd/C}, R - C - \frac{1}{C} - R'$$

$$H = H$$

$$R - C \equiv C - R' = \frac{H_{\delta}}{Catalizador de Lindlar}, R = C = C$$

Alqueno cis

(2) Hidrogenación con litio y amoniaco

$$R-C \equiv C-R \xrightarrow{Li,NH_0} H C=C$$

Alqueno trans

(continúa) 🕨

(f) Acidez: conversión en aniones acetiluro (Sec. 8.8)

$$R-C \equiv C-H \cdot \frac{NaNH_2}{NH_3} \cdot R-C \equiv C: -Na^+ + NH_3$$
(g) Alquilación del ion acetiluro (Sec. 8.9)

$$HC \equiv CH \cdot \frac{NaNH_2}{NaNH_3} \cdot HC \equiv C^-Na^+ \cdot \frac{RCH_3Br}{RCH_3Br} \cdot HC \equiv CCH_3R$$
Acetileno

Alquino terminal

$$RC \equiv CH \cdot \frac{NaNH_3}{NaNH_3} \cdot RC \equiv C^-Na^+ \cdot \frac{RCH_3Br}{RCH_3Br} \cdot RC \equiv CCH_3R$$
Alquino terminal

Alquino interno

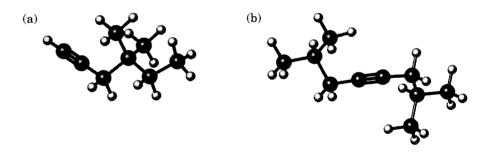
(h) Escisión oxidativa (Sec. 8.7)

$$R-C \equiv C-R' \cdot \frac{RMnO_4}{H_3O^4} \cdot RCOH + R'COH$$

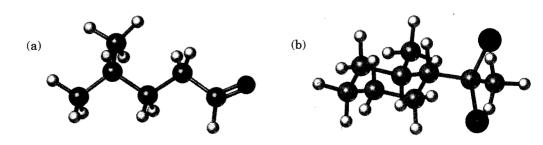
Visualización de la química

(Los problemas 8.1 a 8.13 están incluidos en el desarrollo del capítulo.)

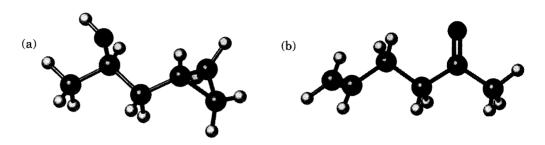
Escriba los nombres de los alquinos siguientes y pronostique los productos de su reacción con (i) H_2 en presencia de un catalizador de Lindlar y (ii) H_3O^+ en presencia de $HgSO_4$:



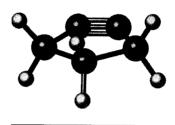
8.15 ¿De qué alquino se pudieron preparar estas sustancias? (Negro = O, gris claro.= Cl.)



8.16 ¿Cómo prepararía estas sustancias, comenzando a partir de cualquier compuesto con cuatro carbonos o menos? (Negro = O.)



El cicloalquino que sigue es demasiado inestable para existir. Explique por qué. 8.17



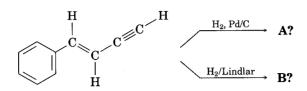
Problemas adicionales

Escriba los nombres IUPAC de los siguientes compuestos:

(a)
$$CH_3CH_2C \equiv CCCH_3$$
 (b) $CH_3C \equiv CCH_2C \equiv CCH_2CH_3$ (c) $CH_3 = CCH_3 =$

- 8.19 Trace las estructuras que corresponden a los nombres siguientes:
 - (a) 3,3-Dimetil-4-octino
- (b) 3-Etil-5-metil-1,6,8-decatriíno
- (c) 2,2,5,5-Tetrametil-3-hexino
- (d) 3,4-Dimetilciclodecino
- (e) 3,5-Heptadien-1-ino
- (g) 3-sec-Butil-1-heptino
- (f) 3-Cloro-4,4-dimetil-1-nonen-6-ino (h) 5-ter-Butil-2-metil-3-octino
- 8.20 Se han aislado los dos hidrocarburos siguientes en distintas plantas de la familia de los girasoles. Escriba su nombre de acuerdo con las reglas de la IUPAC.
 - (a) CH₃CH=CHC=CC=CCH=CHCH=CHCH=CH₂ (todos trans)
 - (b) $CH_3C = CC = CC = CC = CC = CCH = CH_2$

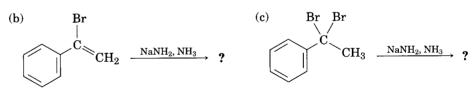
Pronostique los productos de las reacciones: 8.21



- Un hidrocarburo cuya estructura se desconoce tiene la fórmula C_8H_{10} . Al hidrogenarlo ca-8.22 talíticamente sobre el catalizador de Lindlar, se absorbe un equivalente de H_2 . Al hidrogenarlo en forma catalítica sobre paladio, se absorben tres equivalentes de H₂.
 - (a) ¿Cuántos grados de insaturación hay en el problema?
 - (b) ¿Cuántos triples enlaces tiene?
 - (c) ¿Cuántos dobles enlaces hay?
 - (d) ¿Cuántos anillos tiene?
 - (d) Trace una estructura que se ajuste a los datos.
- Escriba los productos que resultarán de la reacción del 1-hexino con estos reactivos: 8.23
 - (a) 1 equivalente de HBr
- (b) 1 equivalente de Cl₂
- (c) H_2 , catalizador de Lindlar (d) $NaNH_2$ en NH_3 , y después CH_3Br
- (e) H₂O, H₂SO₄, HgSO₄
- (f) Dos equivalentes de HCl
- Pronostique cuáles serán los productos de la reacción del 5-decino con los reactivos: 8.24
 - (a) H₂, catalizador de Lindlar (b) Li en NH₃
 - (c) 1 equivalente de Br₂
- (d) BH₃ en THF, y después H₂O₂, OH⁻
- (e) H₂O, H₂SO₄, HgSO₄
- (f) Exceso de H₂, catalizador de Pd/C
- Indique qué productos se formarán en la reacción del 2-hexino con estas sustancias: 8.25
 - (a) 2 equivalentes de Br₂
- (b) 1 equivalente de HBr
- (c) Exceso de HBr

- (d) Li en NH₃
- (e) H₂O, H₂SO₄, HgSO₄
- Deduzca cuáles serán los productos de las reacciones: 8.26

(a)
$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2C \equiv CH \xrightarrow{1. BH_{3.} THF}$$
?



La fórmula del hidrocarburo A es C₉H₁₂ y absorbe tres equivalentes de H₂, para formar B, que es C_9H_{18} al hidrogenarlo sobre un catalizador de Pd/C. Cuando A se trata con H_2SO_4 acuoso en presencia de mercurio(II) se originan dos cetonas isoméricas, C y D. La oxidación de A con KMnO₄ produce una mezcla de ácido acético, CH₃COOH, y el ácido tricarboxílico E. Proponga las estructuras de los compuestos A a D y escriba las reacciones.

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH_{2}COOH} \\ | \\ \mathrm{HOOCCH_{2}CHCH_{2}COOH} \end{array}$$

8.28 ¿Cómo realizaría estas reacciones?

- A veces se necesita invertir la estereoquímica de un alqueno; esto es, convertir un alque-8.29 no cis en uno trans, o viceversa. No hay método en un paso para efectuar esta inversión, pero se puede llevar a cabo combinando varias reacciones en la secuencia adecuada. ¿Cómo haría las reacciones siguientes?

 - (a) trans-5-Deceno $\xrightarrow{?} cis$ -5-Deceno (b) cis-5-Deceno $\xrightarrow{} trans$ -5-Deceno
- 8.30 Proponga estructuras de hidrocarburos de los que se puedan obtener los productos siguientes por escisión oxidante con $KMnO_4$ u O_3 :

8.31 Cada una de las síntesis siguientes requiere más de un paso. ¿Cómo las efectuaría?

(a)
$$CH_3CH_2CH_2C \equiv CH$$
 ? $CH_3CH_2CH_2CHO$

(b) $(CH_3)_2CHCH_2C \equiv CH$? $C=C$
 $(CH_3)_2CHCH_2$ H

¿Cómo llevaría a cabo la transformación siguiente? Se necesita más de un paso.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2C \equiv CH \xrightarrow{?} CH_3CH_2CH_2CH_2 CH_2$$

¿Cómo efectuaría la conversión que sigue? Se requiere más de un paso.

¿Cómo haría la transformación siguiente? Se precisa más de un paso.

- Sintetice los compuestos que siguen a partir de 1-butino como fuente única de carbono y 8.35 de todas las sustancias inorgánicas que necesite. Se puede requerir más de un paso.
 - (a) 1,1,2,2-Tetraclorobutano
- (b) 1,1-Dicloro-2-etilciclopropano
- (c) Butanal
- ¿Cómo sintetizaría estos compuestos partiendo de acetileno y halogenuros de alquilo con 8.36 cuatro carbonos o menos? Se puede necesitar más de un paso.
 - (a) $CH_3CH_2CH_2C \equiv CH$
- (b) $CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_3$
- (c) $(CH_3)_2CHCH_2CH = CH_2$ (d) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
- (e) CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CHO
- ¿Cómo llevaría a efecto las reacciones siguientes para introducir deuterio en moléculas or-8.37 gánicas?

(a)
$$CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_3$$
 ? $C=C$

$$C_2H_5$$
(b) $CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_3$? $C=C$

$$C_2H_5$$

$$C=C$$

$$C_2H_5$$

(b)
$$CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_3$$
 $\stackrel{?}{\longrightarrow}$ $C = C$

$$C_2H_5$$

$$C_2H_5$$

(c)
$$CH_3CH_2CH_2C \equiv CH \xrightarrow{?} CH_3CH_2CH_2C \equiv CD$$

$$(d) \bigcirc C \equiv CH \bigcirc CD = CD_2$$

- 8.38 ¿Cómo prepararía ciclodecino a partir de acetileno y cualquier halogenuro de alquilo?
- **8.39** El atrayente sexual que emite la mosca doméstica es un alqueno llamado *muscalura*. Proponga una síntesis de muscalura partiendo del acetileno y todos los halogenuros de alquilo necesarios. ¿Cuál es el nombre IUPAC de la muscalura?

$$cis$$
-CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₁₂CH₃

Muscalura

- **8.40** El compuesto A, cuya composición es C_9H_{12} , absorbe tres equivalentes de H_2 en la reducción sobre un catalizador de paladio y produce B, que es C_9H_{18} . En la ozonólisis, el compuesto A forma, entre otras cosas, una cetona que se identificó como ciclohexanona. Al tratarlo con NaNH $_2$ en NH $_3$, seguido por la adición de yodometano, produjo C, que es un hidrocarburo nuevo de composición $C_{10}H_{14}$. ¿Cuáles son las estructuras de A, B y C?
- **8.41** El hidrocarburo A tiene la fórmula C₁₂H₈. Absorbe ocho equivalentes de H₂ en la hidrogenación sobre un catalizador de paladio. Por ozonólisis sólo se forman dos productos: ácido oxálico, HOOCCOOH, y ácido succínico, HOOCCH₂CH₂COOH. Escriba las reacciones y proponga una estructura para A.
- **8.42** Los reactivos organometálicos, como el acetiluro de sodio, reaccionan sumándose a las cetonas y forman alcoholes:

$$R \xrightarrow{C} R \xrightarrow{\begin{array}{c} 1. \text{ Na}^+ \ -: \text{C} \equiv \text{CH} \\ 2. \text{ H}_3\text{O}^+ \end{array}} R \xrightarrow{C} C \underset{\text{CH}}{\text{C}}$$

¿Cómo usaría esta reacción para preparar 2-metil-1,3-butadieno, la materia prima que se usa en la fabricación del caucho sintético?

- 8.43 El ácido eritrogénico, C₁₈H₂₆O₂, es un ácido graso acetilénico interesante, que adquiere un color rojo brillante al exponerse a la luz. Por hidrogenación sobre un catalizador de paladio, absorbe cinco equivalentes de H₂ y se produce ácido esteárico, CH₃(CH₂)₁₆COOH. La ozonólisis del ácido eritrogénico forma cuatro productos: formaldehído, CH₂O, ácido oxálico, HOOCCOOH, ácido azelaico, HOOC(CH₂)₇COOH y el ácido aldehído OHC(CH₂)₄COOH. Trace dos estructuras posibles del ácido eritrogénico y sugiera una manera de diferenciarlas con algunas reacciones sencillas.
- **8.44** Los alquinos terminales reaccionan con Br₂ y agua, formando bromocetonas. Por ejemplo:

Proponga un mecanismo para la reacción. ¿A qué reacción de los alquenos es análogo este proceso?

8.45 Un cumuleno es un compuesto con tres dobles enlaces adyacentes. Trace una representación de los orbitales en el cumuleno. ¿Qué clase de hibridación tiene el átomo central de carbono? ¿Cuál es la relación geométrica de los sustituyentes en un extremo con los del

otro? ¿Qué clase de isomería es posible? Elabore un modelo para ayudarse a visualizar la respuesta.

$$R_2C=C=C=CR_2$$

Un cumuleno

Perspectiva

8.46 La reacción de la acetona con D₃O⁺ produce hexadeuterioacetona; esto es, se intercambian todos los hidrógenos de la acetona por deuterio. Repase el mecanismo de la hidratación de los alquinos y proponga un mecanismo para esta incorporación de deuterio. (Véase la Sec. 22.2.)

Acetona

Hexadeuterioacetona