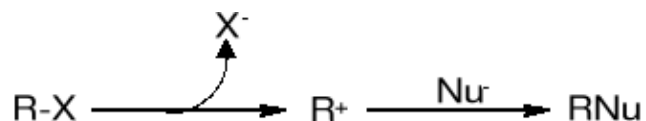
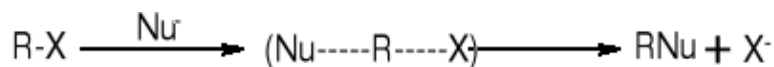


Algunas Reacciones en Química Orgánica.

Sustitución nucleófila en carbono saturado.



SN1: 2 etapas, monomolecular:



SN2: 1 etapa, bimolecular:

Mecánica	Nu ⁻	Sustrato	G.Saliente	Disolvente	Estereoquímica
SN1	Bueno o malo	C 3°	Bueno	Polar	Racemización
SN2	Bueno	C1° y C2°	Bueno o malo	Apolar	Inversión

Nucleófilos: CN⁻ ; OH⁻ ; Cl⁻ ; NH₃ ; I⁻

Grupos salientes: Unirlo con un H⁺ y ver el ácido que forma, si es fuerte, buen grupo saliente, si es débil mal grupo saliente.

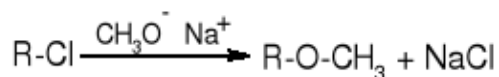
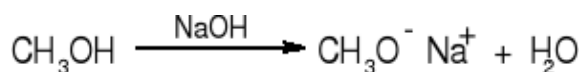
R1 R2R3C-OH OH⁻ OH₂ Mal grupo saliente

R1R2R3C-OH₂⁺ OH₂ H₃O⁺ Buen grupo saliente

Reacción de Williamson:

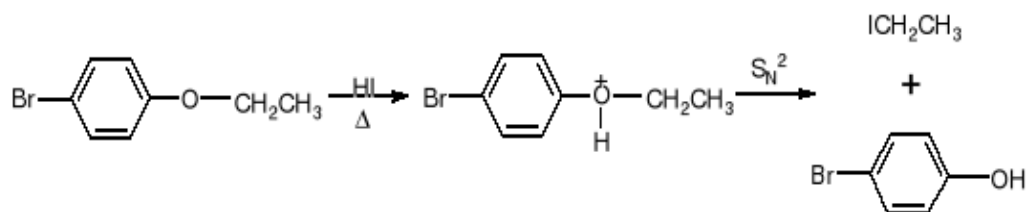
SN2, formación de éteres (alcohol más sustituido y haluro menos ramificado)

1°) Formación del nucleófilo:



2°) Formación del éter:

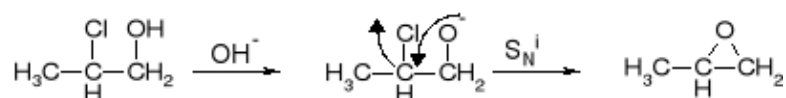
Ruptura de éteres:



HI > HBr > HCl > HF

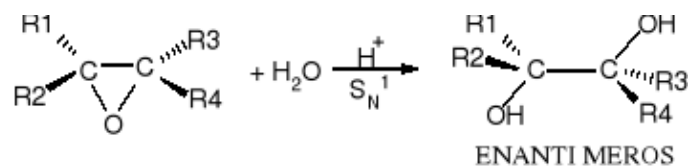
Formación de epóxidos:

Halohidrinas en medio básico.

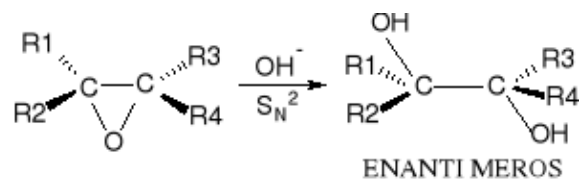


Con yodo, no se podría porque se sustituiría por un OH al ser un buen grupo saliente.

Apertura de epóxidos:

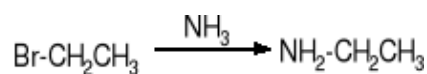
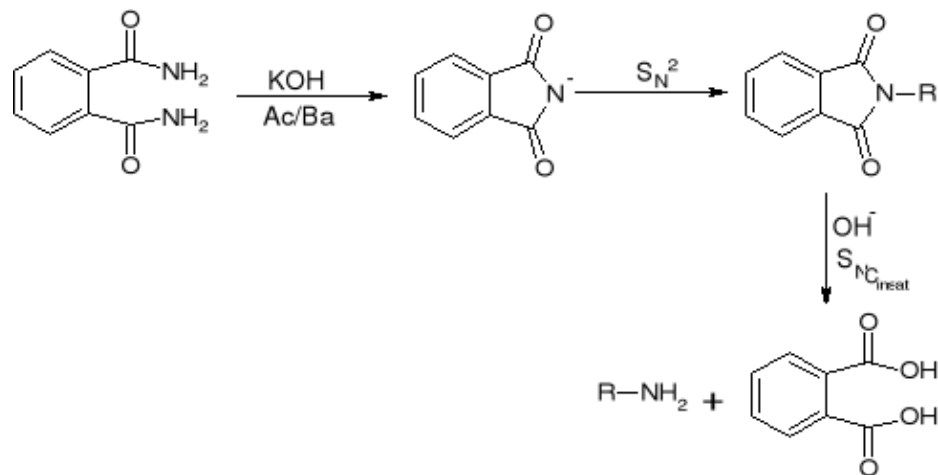


Medio ácido:



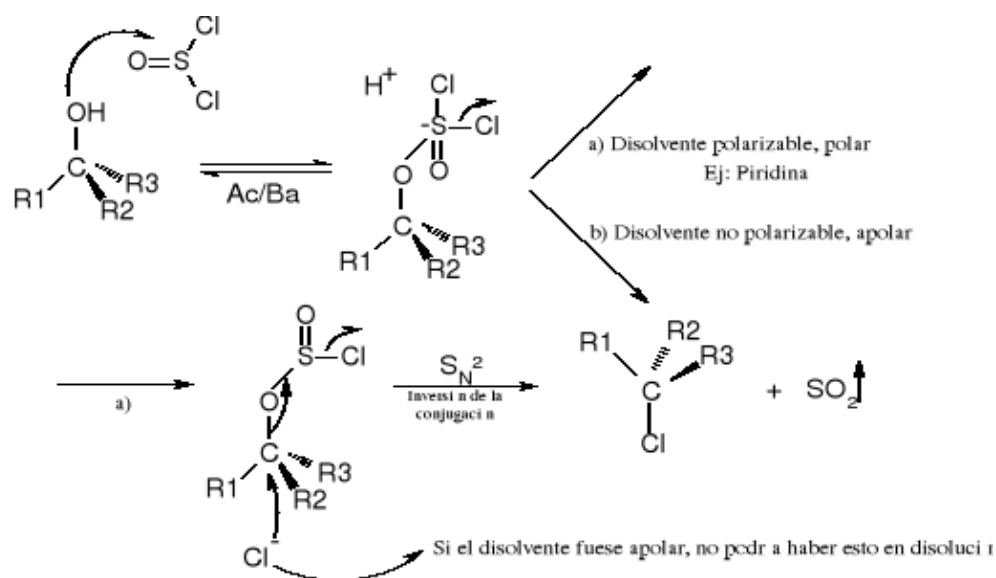
Medio básico:

Síntesis de Gabriel:

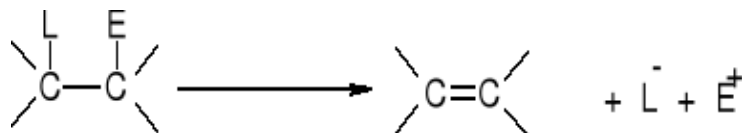
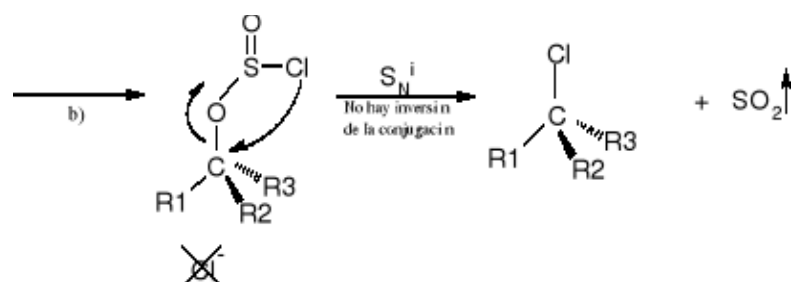


Obtención de aminas primarias. No se puede hacer de esta otra forma:

Porque este producto seguiría reaccionando con el haluro.



Cloruro de tionilo:

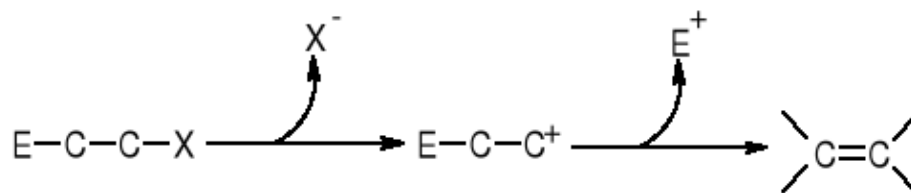


Eliminación.

L=Grupo saliente.

E=Electrófilo: Sustancia que es capaz de aceptar pares de e⁻.

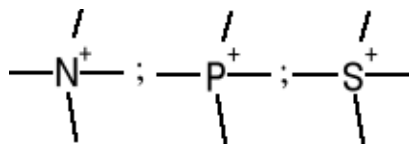
E1: monomolecular, dos etapas:



E2: Bimolecular, una etapa. E y X se van a la vez, pero tienen que estar en posición antiperiplanar.

Regla de Saytzeff: se forma la olefina más sustituida.

Regla de Hoffman: se forma la olefina menos sustituida. Cuando los grupos salientes son muy grandes como:



Siempre es E2.

Factores:

Sustrato: –Carbocatión estable: E1

–Carbocatión no estable: E2

El efecto estereo no tiene mucha importancia.

Base: –Fuerte: E2

–Débil: E1

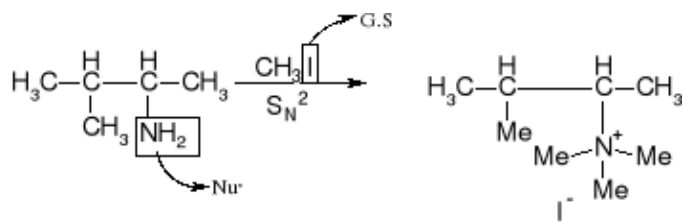
Para que no haya competencia con sustitución se usan bases no nucleófilas como CO_3^{2-} .

Disolvente: –Polar: E1

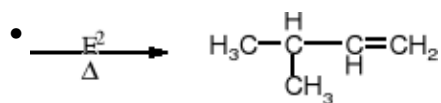
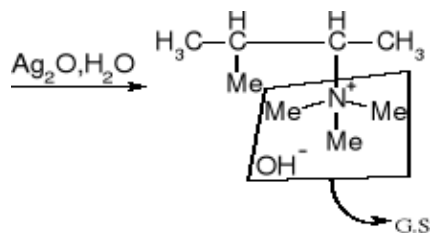
–Apolar: E2

El Grupo saliente tiene que ser bueno en ambos casos, si es malo el proceso irá más lento.

Degradación de Hoffman:

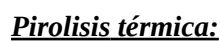
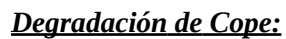
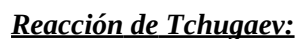
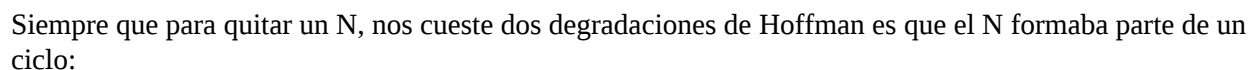


- Metilación exhaustiva:
- Ag_2O , H_2O : Sustituye I^- por OH^- :

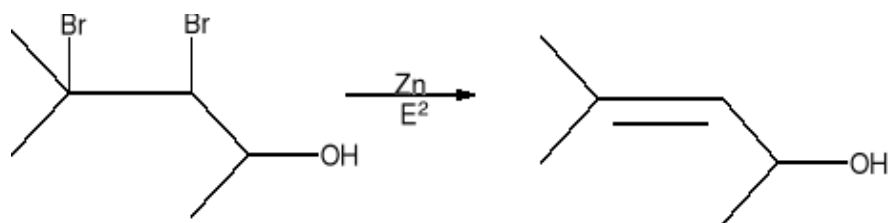


Eliminación

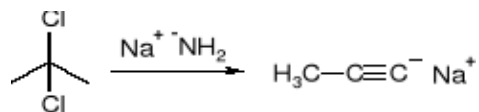
Se forma la olefina menos sustituida.



H₂SO₄, KHSO₄, P₂O₅: Deshidratan con mecanismo E1.

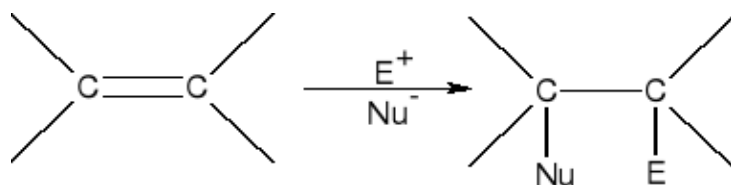


Deshalogenación con Zn:

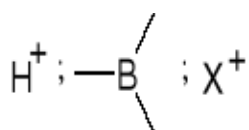


Deshalogenación con Amiduro sódico:

Adición electrófila.

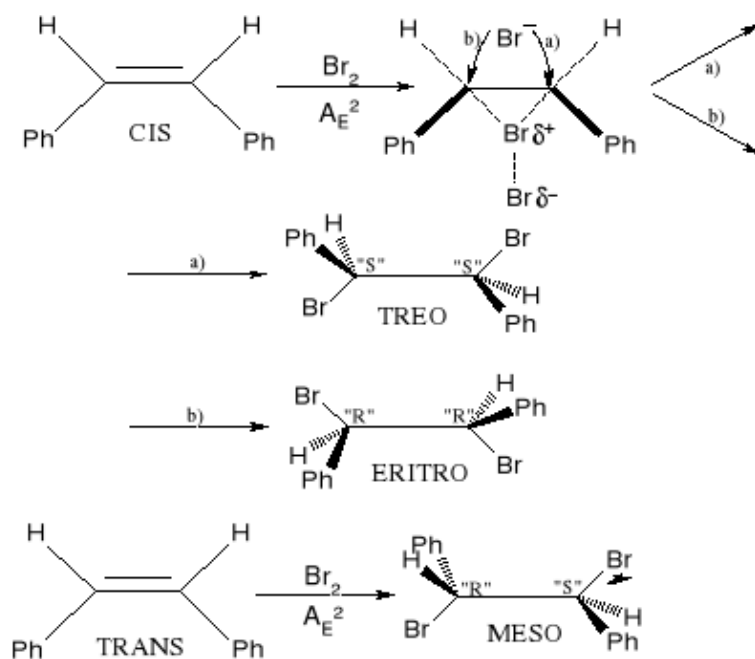


Generalmente son AE2 menos con $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ que son AE1.

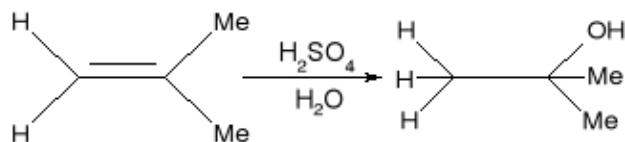


E^+ :

Regla de Markownikoff: El Nu^- se añade al carbono más sustituido y el E^+ al carbono menos sustituido, tanto para AE1 como para AE2. El H^+ se adiciona al carbono con más hidrógenos.



Halogenación:

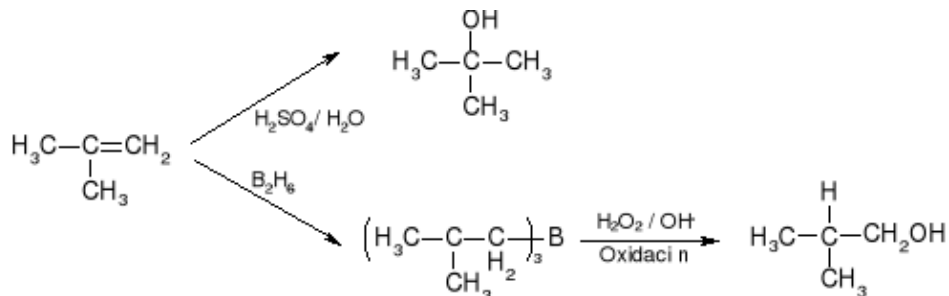


H₂SO₄ / H₂O: Para hidratar olefinas, es una AE1, y sigue la regla de Markownikoff.

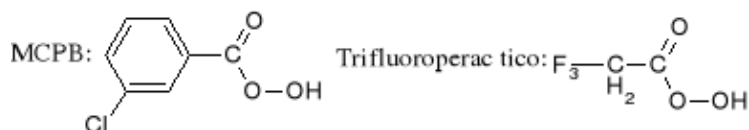
El electrófilo es el H⁺ y el nucleófilo es el OH⁻.

Diborano, B₂H₆:

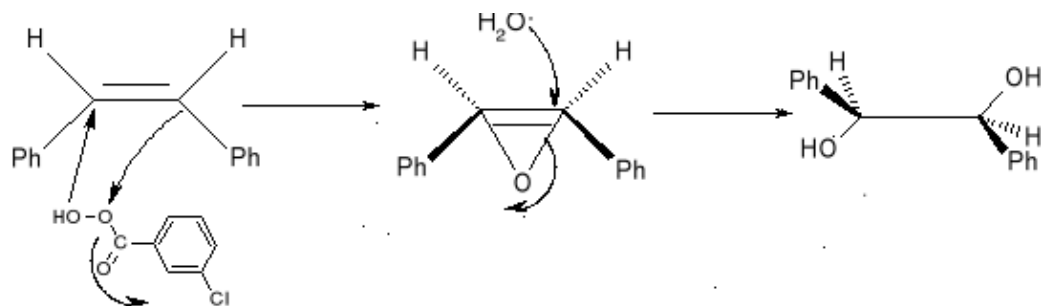
Para hidratar olefinas, es una AE2, y aunque sigue la regla de Markownikoff, al final resulta un alcohol antimarkownikoff, se pueden conseguir alcoholes terminales.



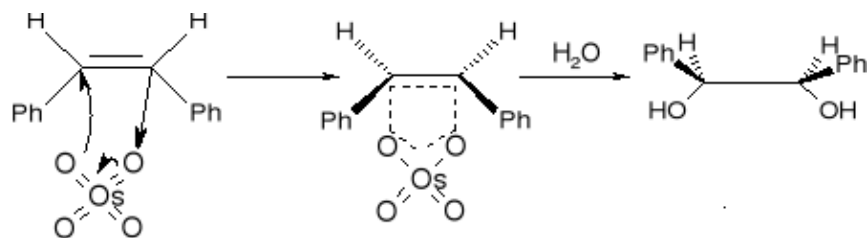
Formación de pinacoles:



Formación de transpinacoles: Con metacloroperbenzoico (MCPB) o con trifluoroperacético.

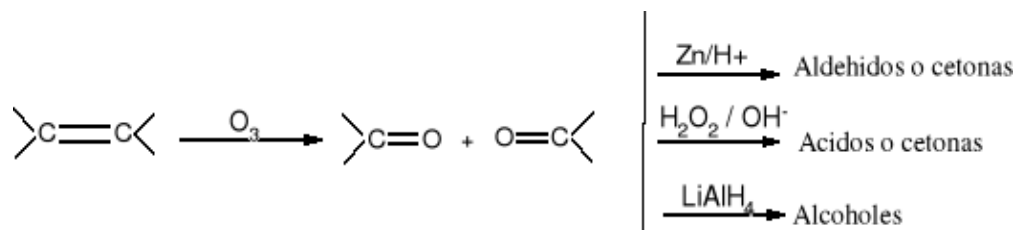


Son procesos de oxidación, también se llama transhidroxilación.

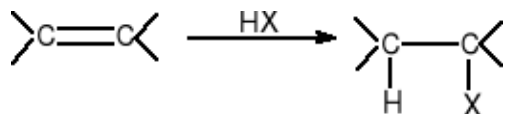


Formación de cispinacoles: Con OsO₄ ó Kmno₄ / OH⁻

Es una cishidroxilación.

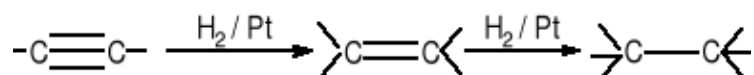


Ozonolisis:



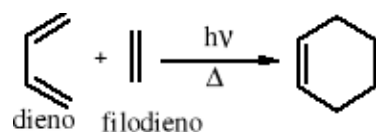
Hidrohalogenación:

Hidrogenación catalítica:



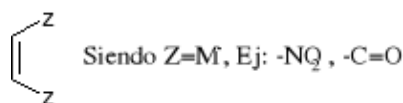
*Reacción de Diels-Alder:

No es una reacción de adición, es una reacción pericíclica.



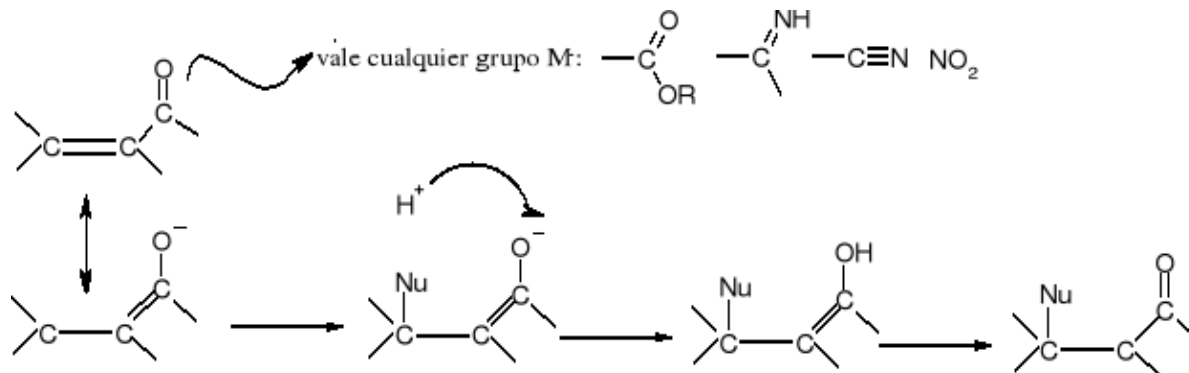
Tenemos un dieno y un filodieno:

El dieno tiene que estar en posición Cis y conjugado. También puede estar conjugado un doble enlace con un carbonilo.



El filodieno para que sea bueno:

Adición Nucleófila 1,4 de Michael.

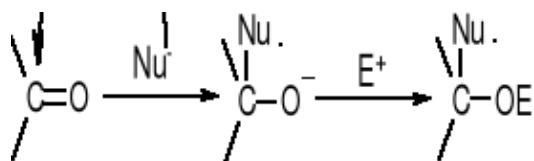


Es la única adición nucleófila que se da sobre un enlace. La condición imprescindible es que haya un doble enlace conjugado con un grupo carbonilo, a un éster o a un ciano.

Adición Nucleófila y Sustitución Nucleófila en carbono insaturado.

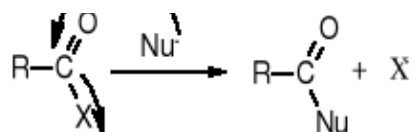
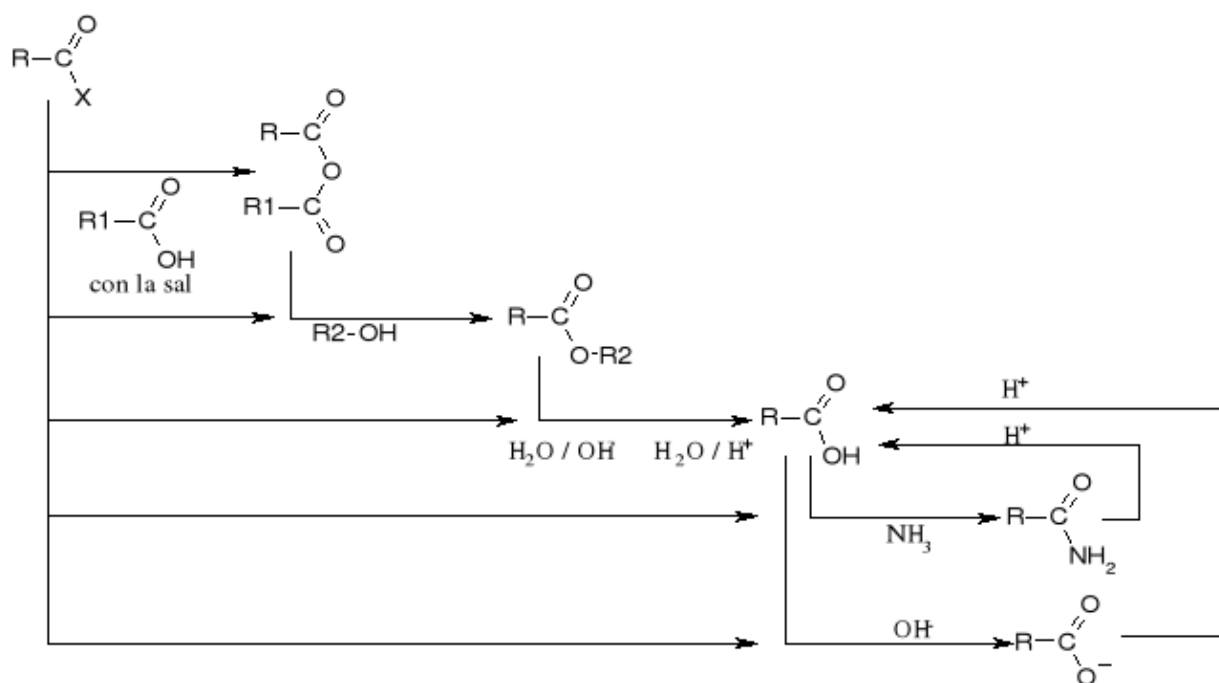
La adición se da sobre todo sobre aldehidos y cetonas, y la sustitución sobre ácidos y sus derivados.

Adición nucleofila:

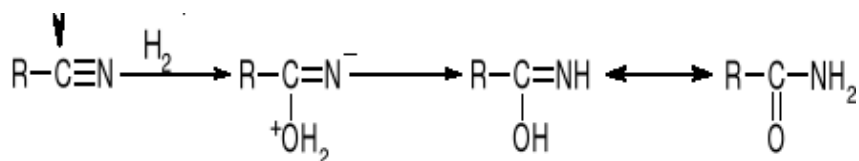


1º se adiciona el Nu⁻ y después el E⁺.

Tiene que ser un hetero tomo: $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}; \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \end{array}; \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagdown \end{array}; -\text{C}\equiv\text{N}$



Sustitución nucleófila:



Grupos salientes posibles: $-\text{X} > -\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} > -\text{OR} > -\text{OH} > -\text{NH}_2$

Los halogenuros de acilo pueden dar todos los demás compuestos.

El paso de sal a ácido no es una sustitución nucleófila, es un proceso ácido base.


$$\begin{array}{ccccc} \text{R} & & \text{HO} & & \text{R} & & \text{R} \\ & \diagdown & & \diagup & & \diagdown & \\ & \text{C}=\text{O} & \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}} & \text{C} & \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+} & \text{C}=\text{O} \\ & \diagup & & \diagdown & & \diagup & \\ \text{R} & & & \text{R} & & \text{R} & \end{array}$$

$A_{\text{Nc}=\text{o}}$ CETAL

También se puede hacer en medio básico.

Amoniac

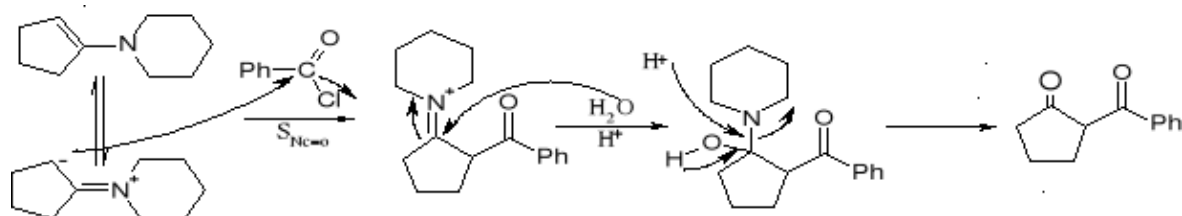
$$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{A}_{\text{Nc}=\text{o}}} \text{Ph}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{Ph}-\text{C}=\underset{\text{H}_2}{\text{N}}-\text{CH}_3$$

Amina 1^a

The reaction mechanism for the synthesis of 1,2-dihydro-1,2-diazepine from cyclopentanone and piperidine is as follows:

- Nucleophilic Addition:** Cyclopentanone reacts with piperidine in the presence of an acid catalyst (A_{HClO}) to form a tetrahedral intermediate. This intermediate is a zwitterion with a negatively charged oxygen and a positively charged nitrogen.
- Proton Transfer:** The negatively charged oxygen is protonated, resulting in a neutral hydroxyl group and a positively charged nitrogen.
- Dehydration:** The hydroxyl group is eliminated as water, forming an iminium ion intermediate.
- Resonance Stabilization:** The iminium ion is shown in resonance with a structure where the double bond is shifted, resulting in a delocalized positive charge.

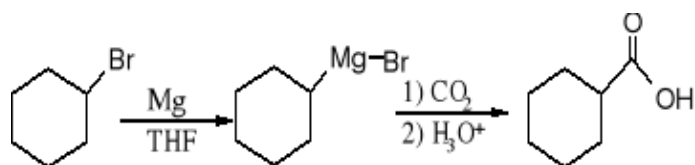
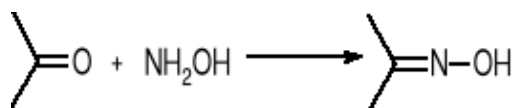
Cetona + Amina 2ª Enamina



Se utiliza para la síntesis de 1,3 dicarbonilos:

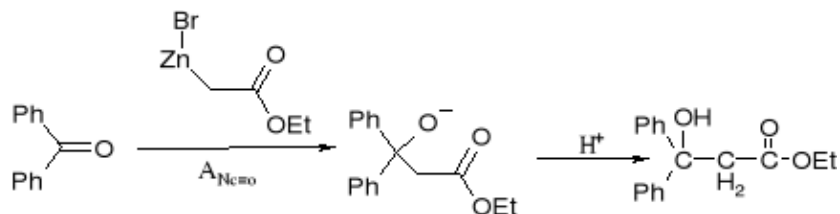
Formación de oximas:

Cetona + aminoalcohol Oxima



Síntesis de ácidos con CO_2 :

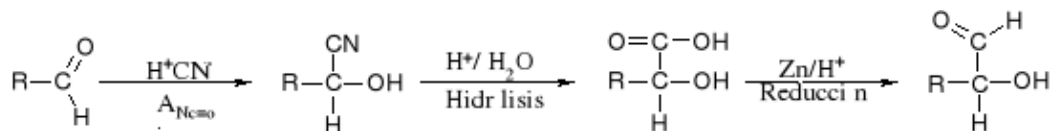
Reacción de Reformatsky:



Organozínico en disolvente aprótico más aldehído ó cetona. Obtenemos δ -hidroxi.

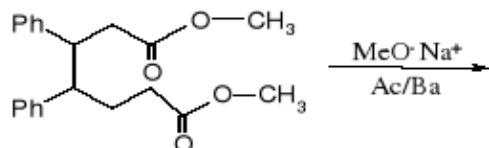
Es la única condensación que no se deshidrata.

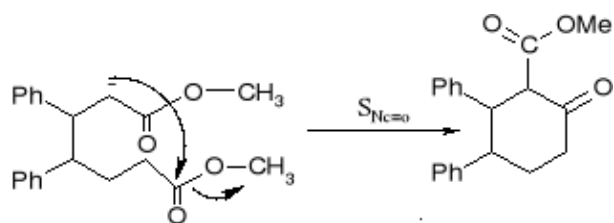
Síntesis de Killiani:



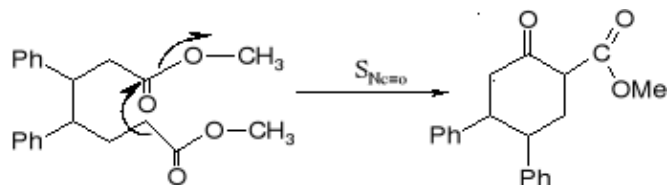
Aldehído (nC) Aldehído (n+1 C)

Condensación de Dieckman.



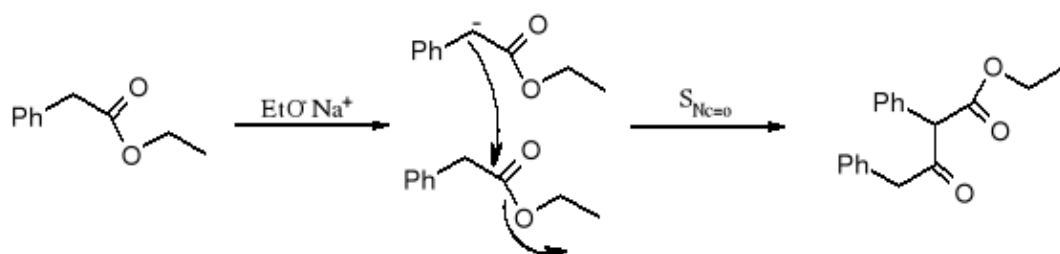


Diéster en medio básico.

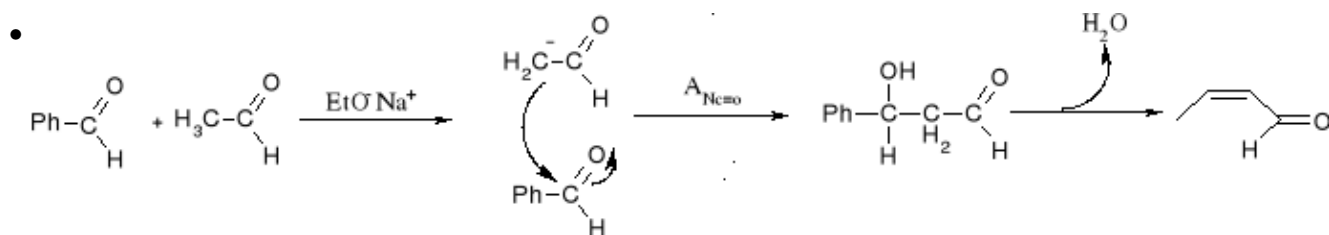


Condensación de Claisen:

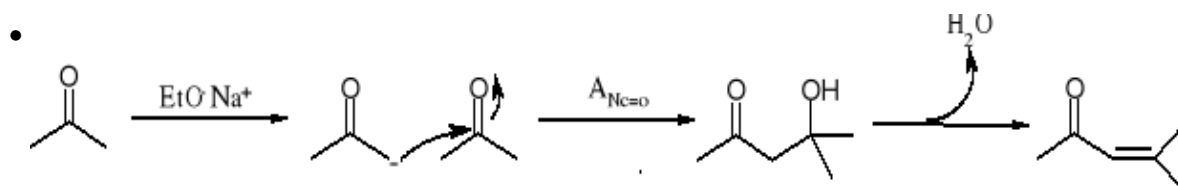
Vía $SNc=o$:



Vía $ANc=o$:

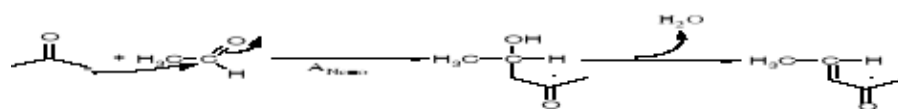


Dos aldehídos:

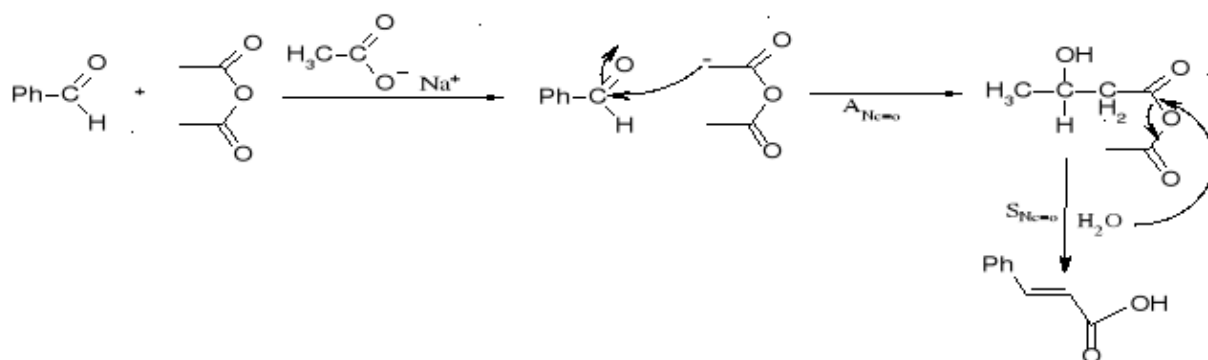


Dos cetonas:

- Mixta:

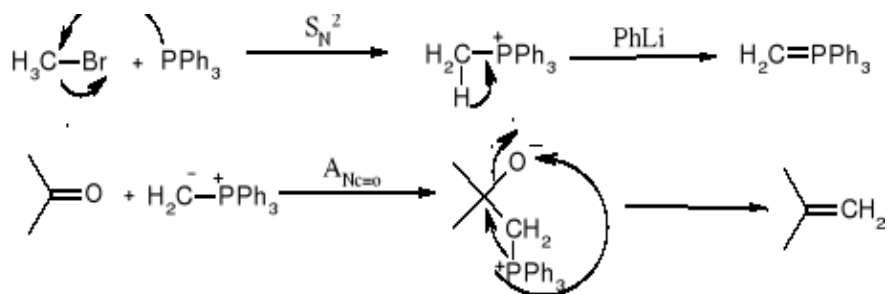


Siempre forma carbanión la cetona:

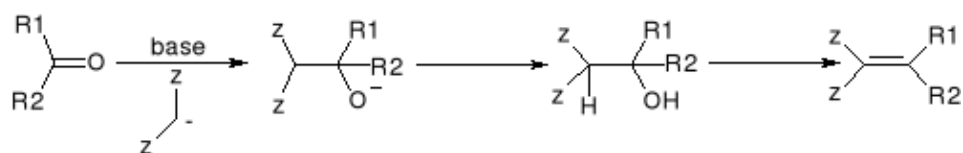


Condensación de Perkin:

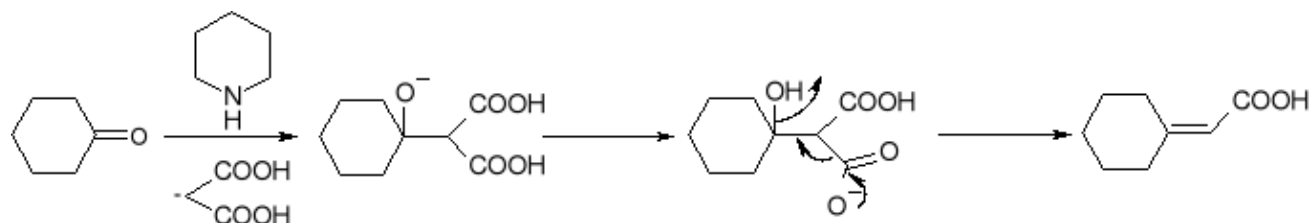
Reacción de Wittig:



Sólo con aldehidos y cetonas:

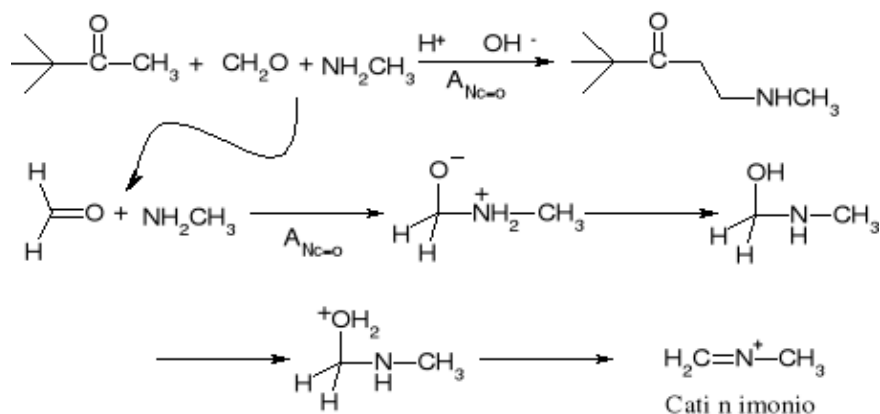


Reacción de Knoevenagel:

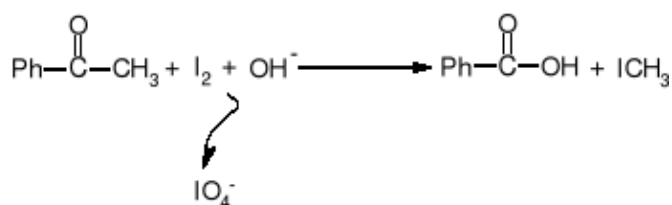


Reacción de Doebner:

Reacción de Mannich:

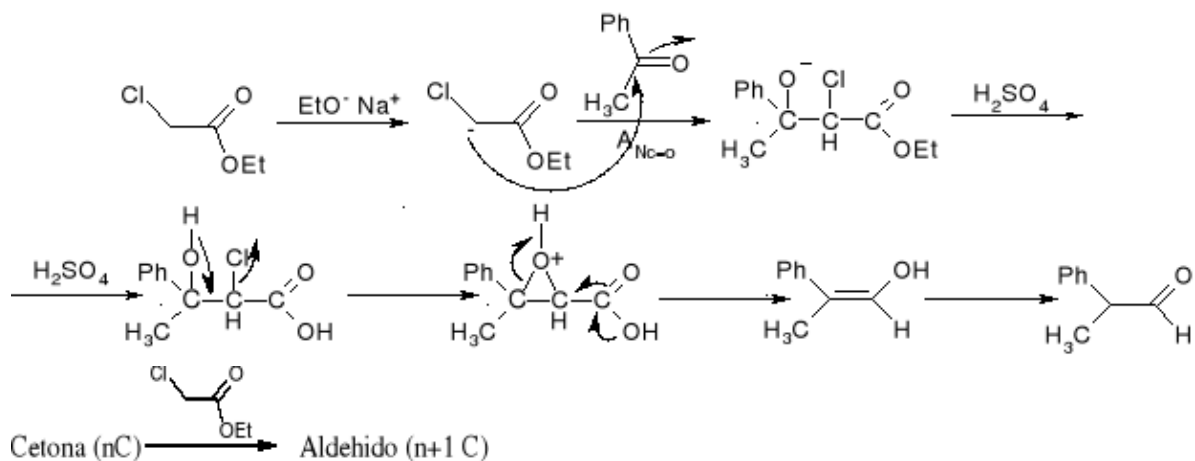


Se forma δ -amino-carbonilo.

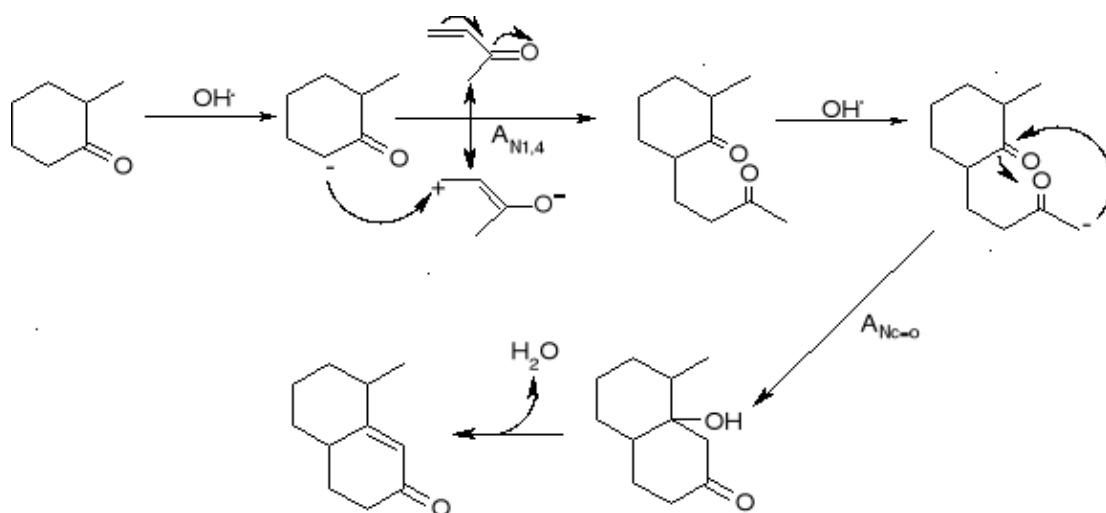


Reacción del haloformo:

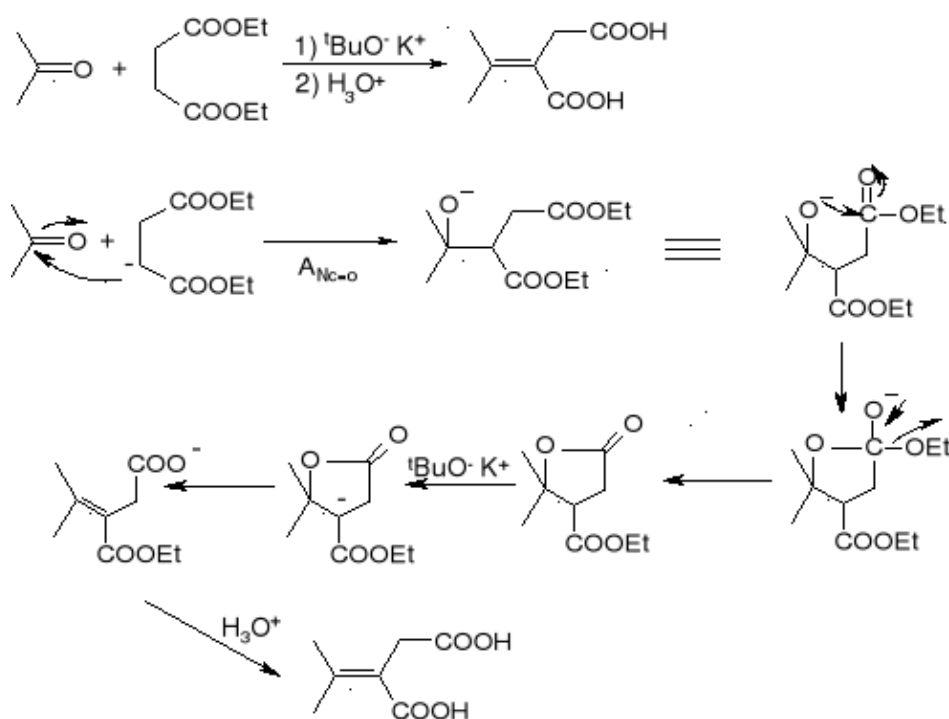
Condensación de Darzens:



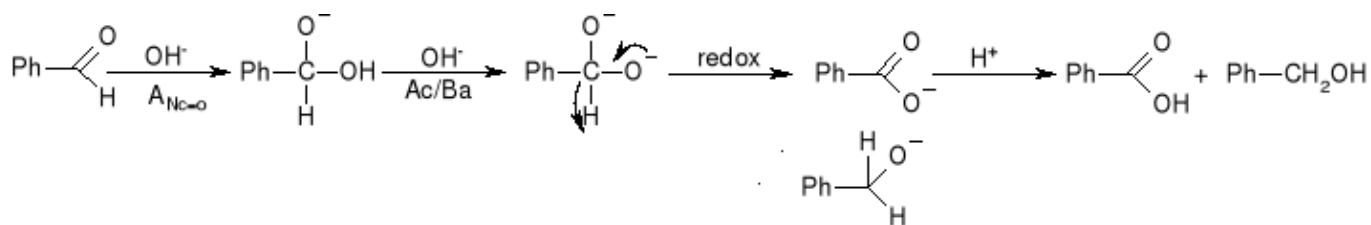
Anelación de Robinson:



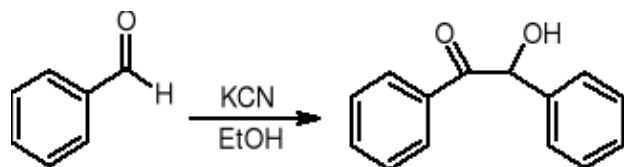
Para dar Michael cíclico, primero se da una $\text{AN}_{1,4}$, y luego una autocondensación.



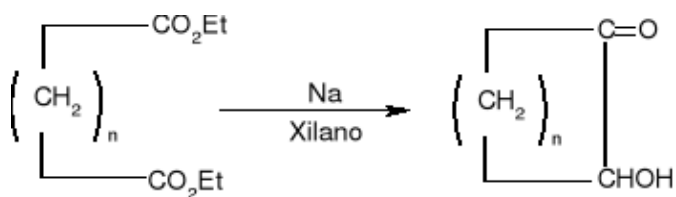
Condensación de Stobbe:



Condensación de Canizaro:



Condensación benzoínica:



Condensación aciloínica:

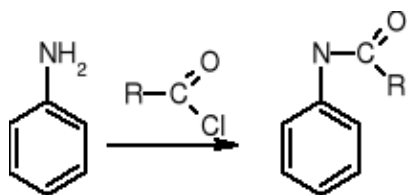
Sustitución Electrófila en anillo aromático.

Mecanismo: Adición– Eliminación

Grupos activantes: +M, +I Orientan en orto y para.

Grupos desactivantes: –M, –I Orientan en meta.

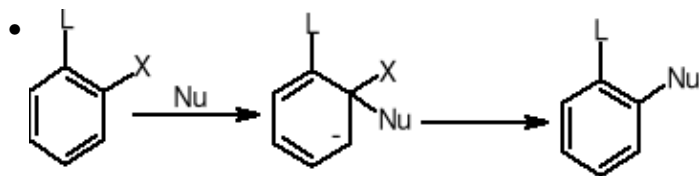
Los halógenos son desactivantes y orientan en orto y para, siendo estos una excepción.



El grupo amino es muy activante y muchas veces hay que desactivarlo.

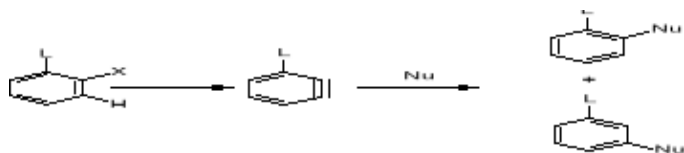
Sustitución Nucleófila en anillo aromático.

Tres mecanismos:

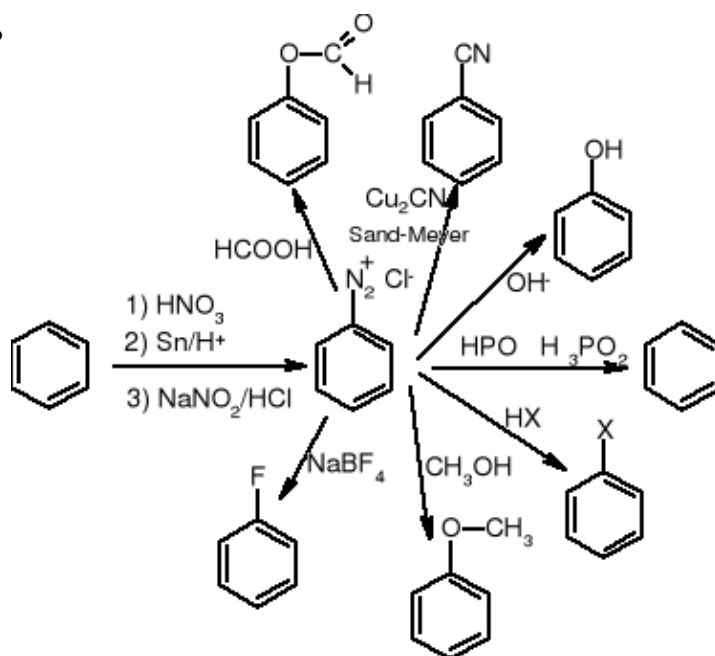


Adición–Eliminación:

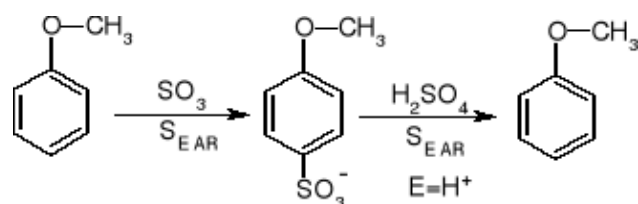
- Eliminación–Adición (vía bencino):



}

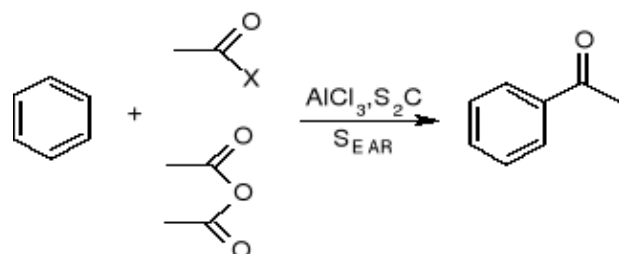


Vía diazotación:

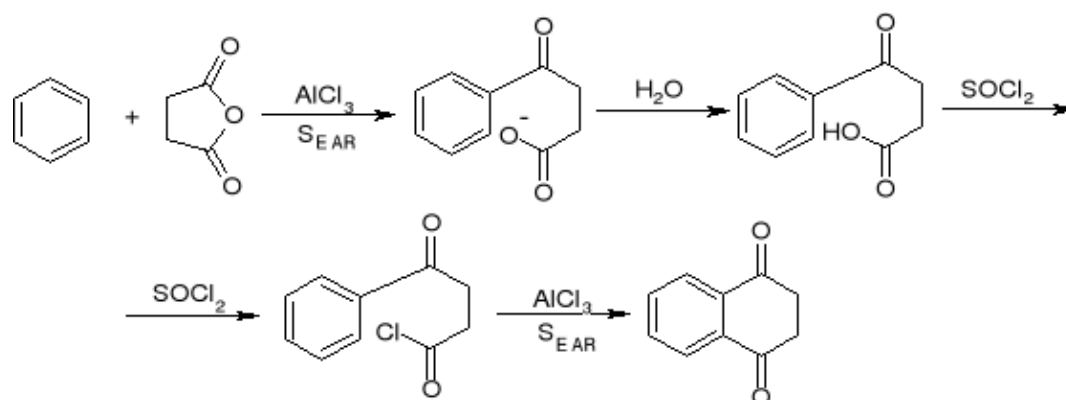


Protección de la posición para: Sulfonación.

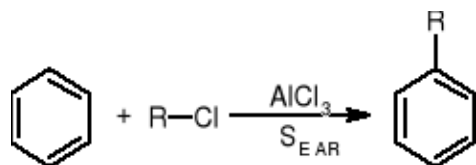
Friedel-Crafts:



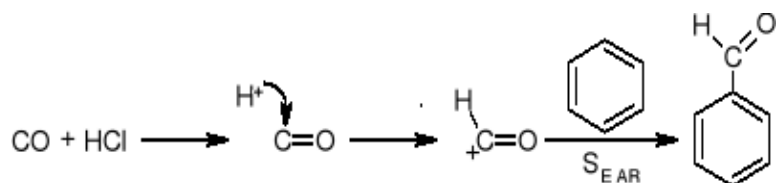
Acilación:



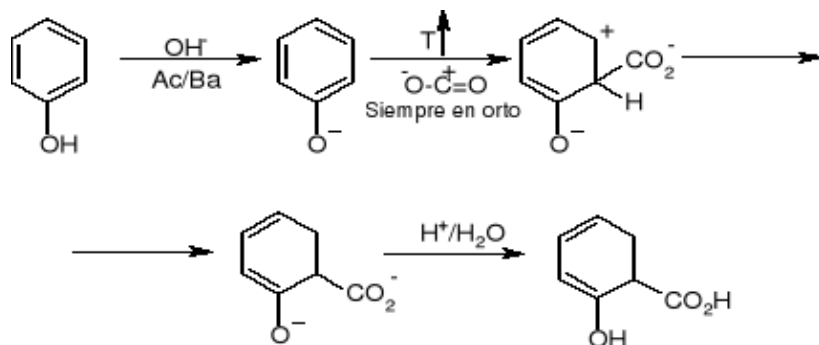
Ejemplo típico:



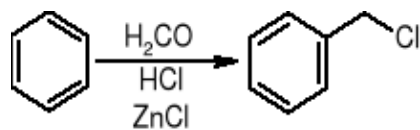
Alquilación:



Reacción de Gatterman-Koch:

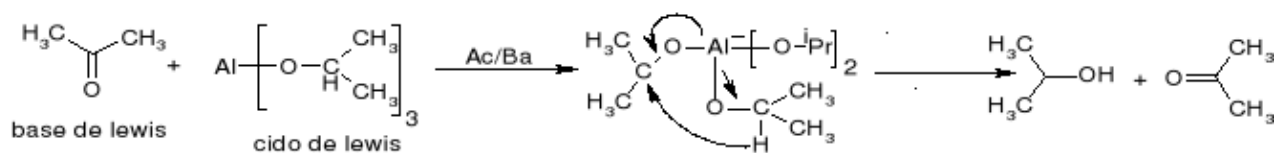


Síntesis de Kolbe:

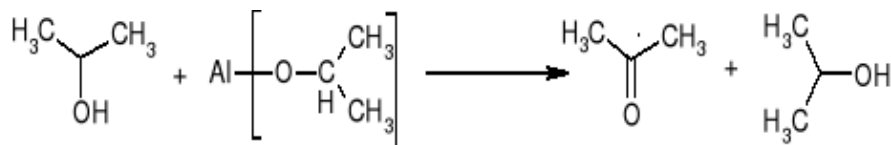


¿?:

Redox.



Reducción de Meerwein-Ponndorf:



Oxidación de Oppenauer:

Reductores:

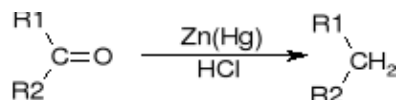
- LiAlH₄:
- Cualquier -C=O lo reduce a alcohol (el ácido primero se pasa a éster por Fisher)
- -NO₂ -NH₂
- -CN -CH₂-NH₂ (Haciéndolo dos veces porque primero lo reduce a imina).

- =NOH(oxima) -NH₂
- dobles y triples enlaces, mejor hacerlo con hidrogenación catalítica.
- H₂/Pt:
- Igual que antes, pero aquí el CN si lo pasa directamente a amina.
- Zn/H⁺:
- Ácido Aldehído
- -NO₂ -NH₂
- No reduce ni cetonas ni aldehídos.
- Sn/H⁺:
- -NO₂ -NH₂
- Na:
- Ester Alcohol
- NaBH₄:
- Aldehídos y cetonas Alcohol
- Ácidos y sus derivados Nada

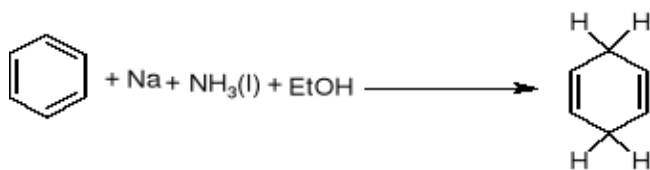
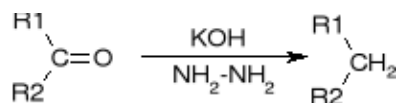
Oxidantes:

- CrO₃ en piridina:
- Sólo oxida hasta cetona o aldehído.
- CrO₃ en H₂O ó en H₂SO₄ (Cr₂O₇²⁻):
- -NH₂ -NO₂ ??
- CH₃R RCOOH
- Alcohol 2° cetona
- Alcohol 1° ácido
- MnO₄⁻:
- Ph-R Ph-COOH (se carga la cadena)
- Se, alta t^a:
- Ciclohexano Benceno
- NaIO₄ ó I₂.OH⁻:
- RCOCH₃ RCOOH

Reducción de Clemensen:

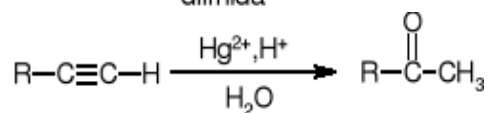
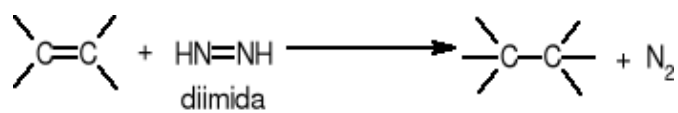


Reducción de Wolff-Kishner:



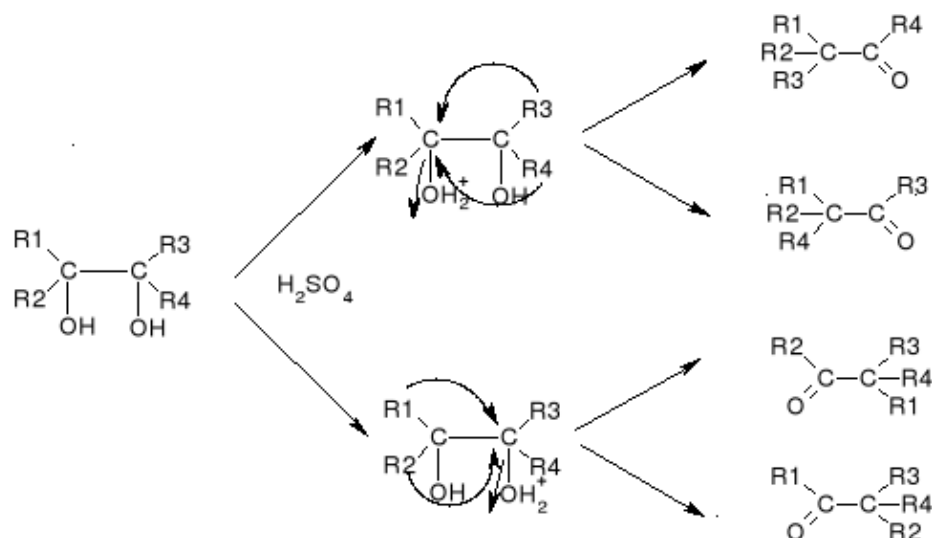
Reducción de Birch:

Otras:



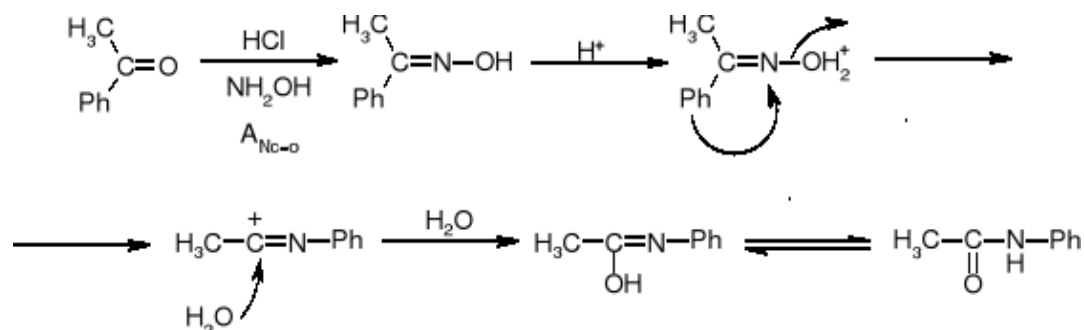
Transposiciones:

Transposición pinacolínica:

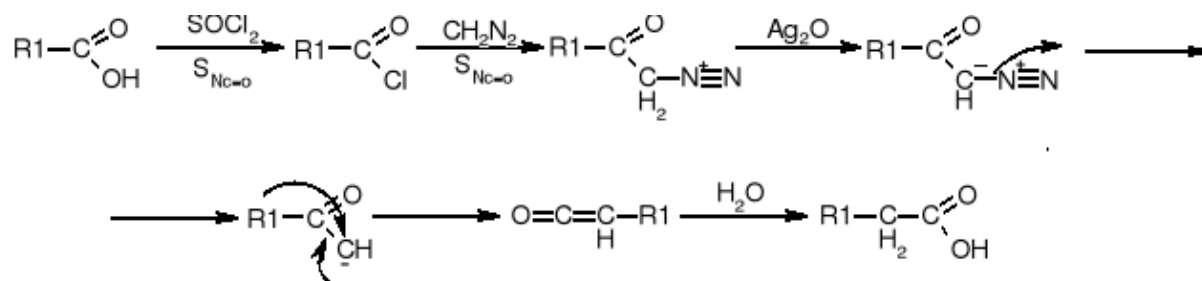


Pinacol y medio sulfúrico.

Transposición de Beckman:

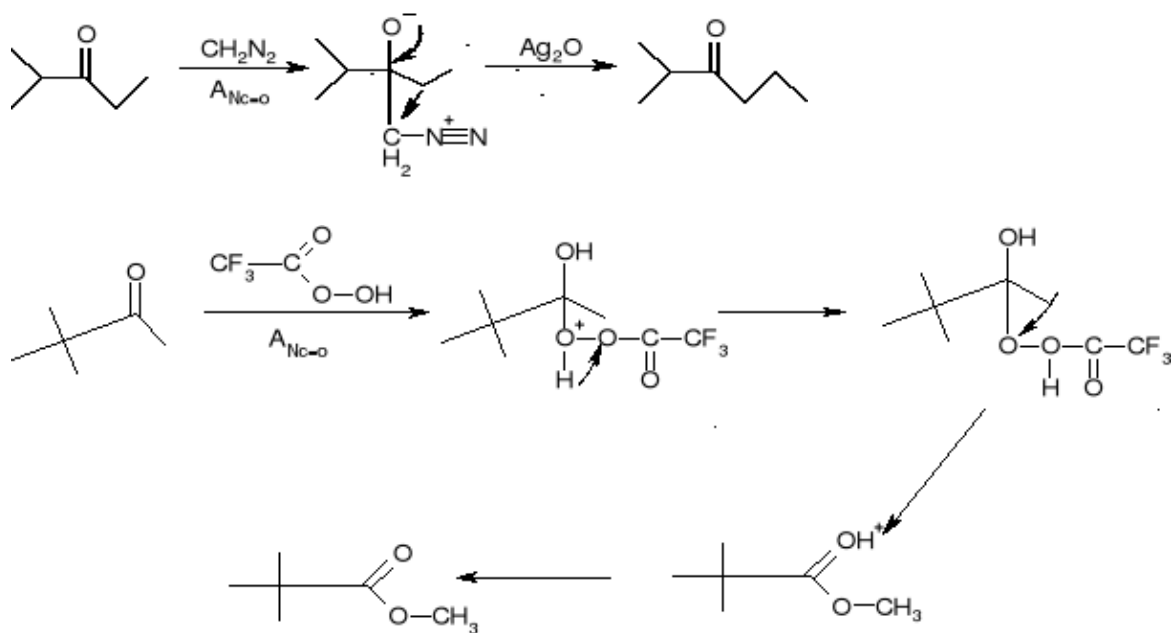


Con aldehidos y cetonas.

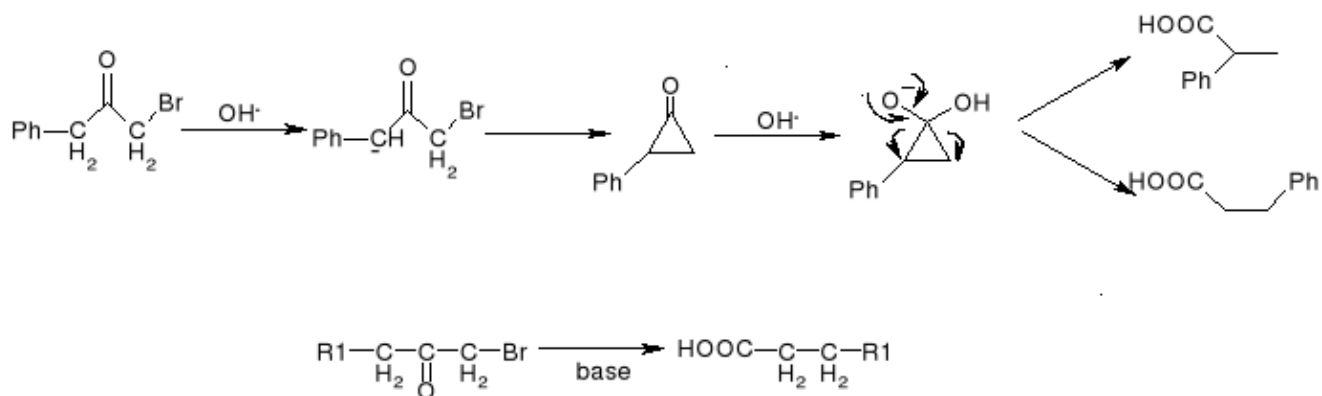


Transposición de Wolff. Síntesis de Arndt-Einstein:

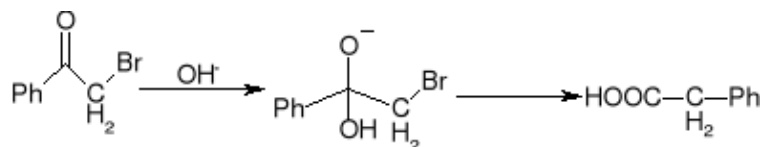
Tb se puede dar con cetonas:



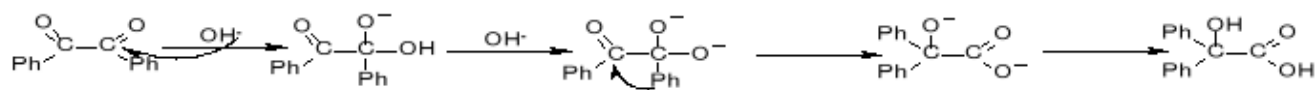
Transposición de Bayer-Willinger:



Transposición de Favorskii:

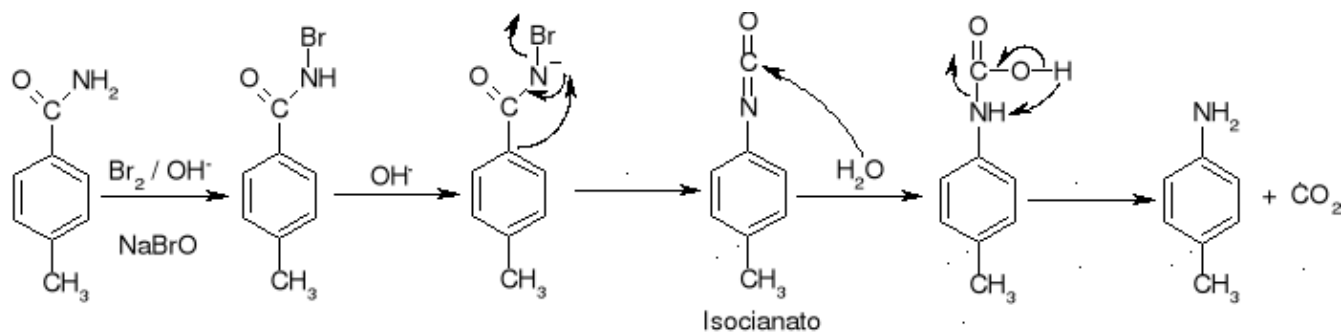


Transposición de cuasi-Favorskii:

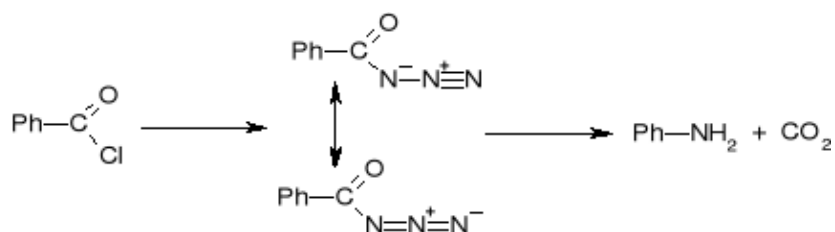


Transposición bencílica:

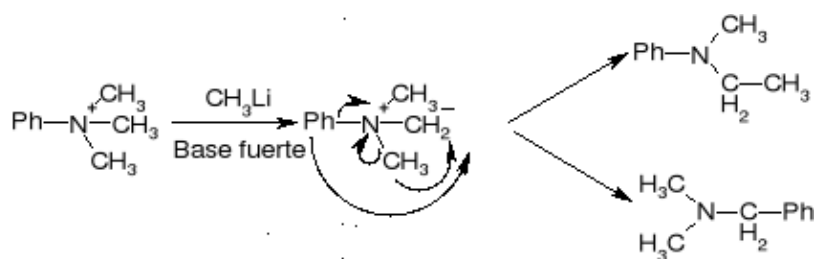
Transposición de Hoffman:



Transposición de Curtius:



Igual que Hoffman pero empezando con:



Transposición de Stevens:

Organometálicos:

Funcionan como nucleófilos:

Magnesianos:

Ej: $\text{CH}_3\text{-Mg-Br}$

Reaccionan con: No reaccionan con:

*Ésteres. *Alcoholes.

*Epóxidos. *Olefinas.

*Halogenuros. *Ácidos.

*Aldehidos. Hay que utilizarlos en condiciones anhidras

*Cetonas.

Organolíticos:

Ej: CH₃-Li

Reaccionan con: No reaccionan con:

*Ésteres. *Olefinas.

*Epóxidos.

*Halogenuros.

*Aldehidos.

*Cetonas.

*Ácidos.

*(Alcoholes).

Organocádmicos:

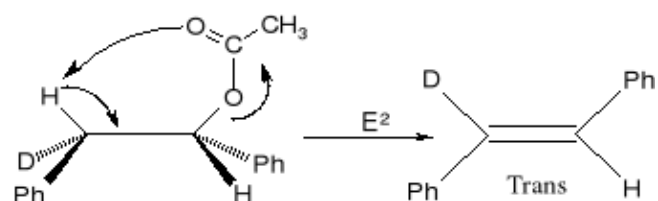
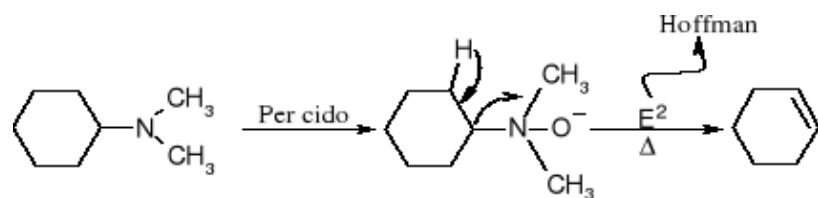
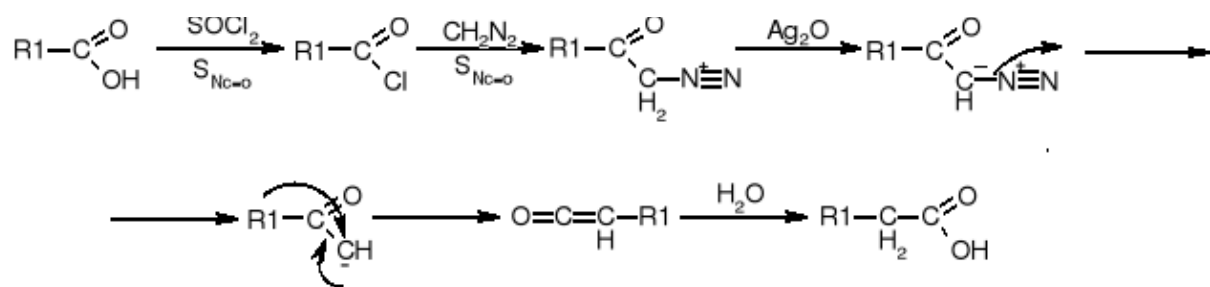
Ej: (CH₃)₂-Cd

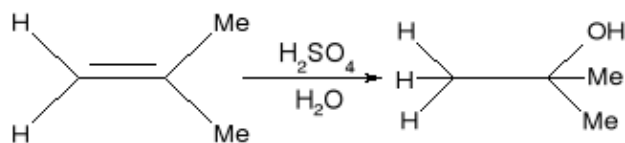
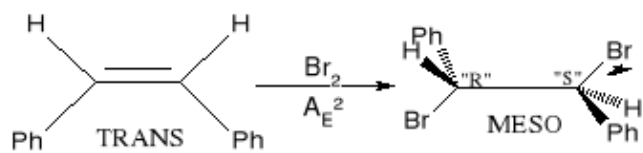
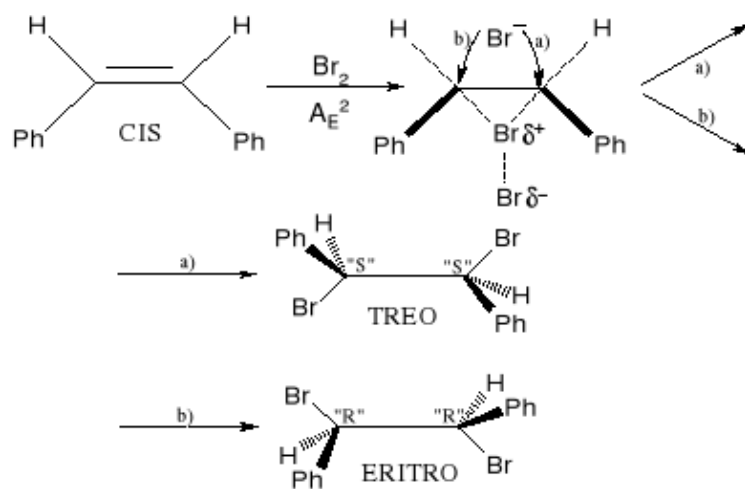
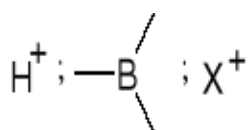
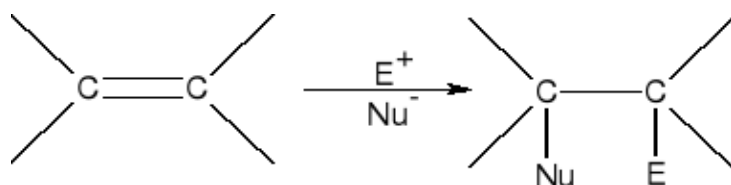
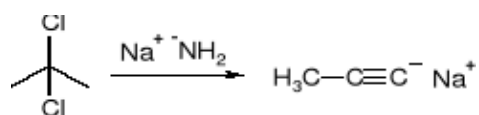
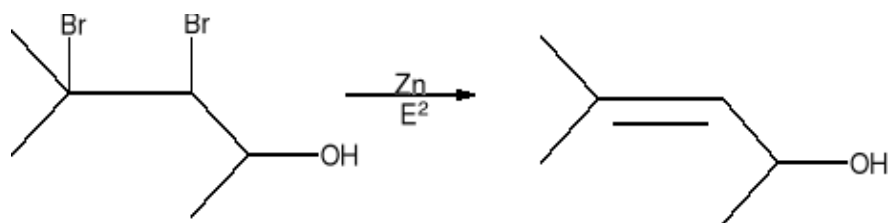
Reaccionan con: No reaccionan con:

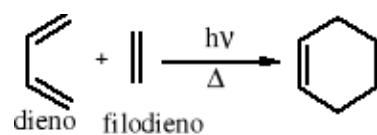
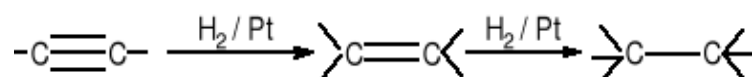
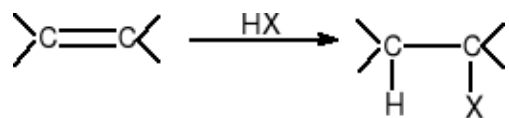
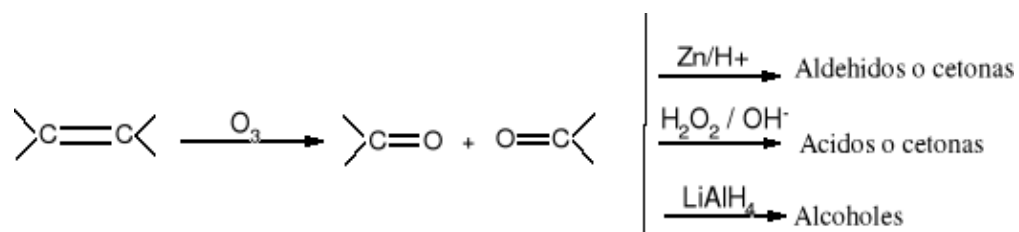
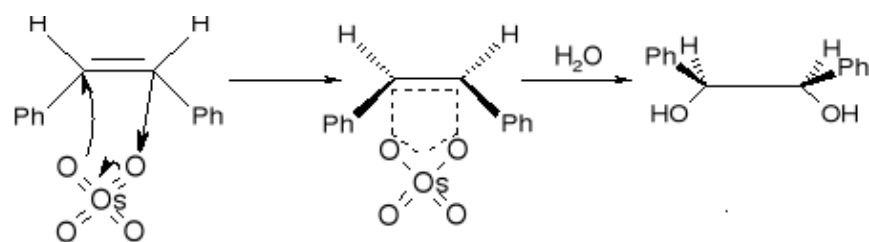
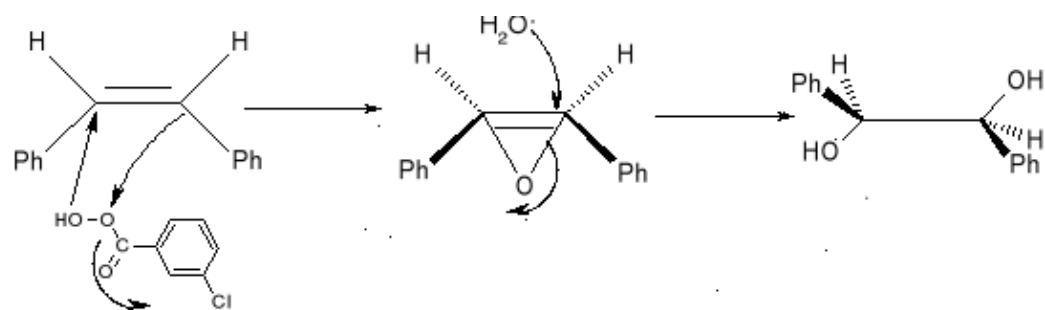
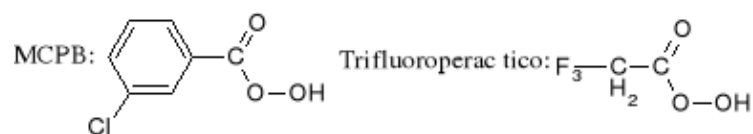
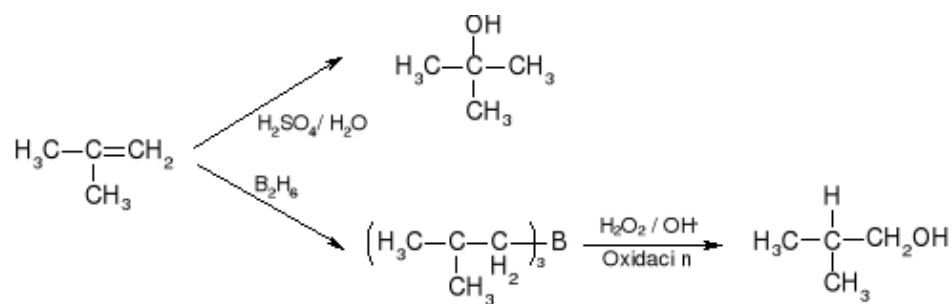
*Ácidos *Ésteres.

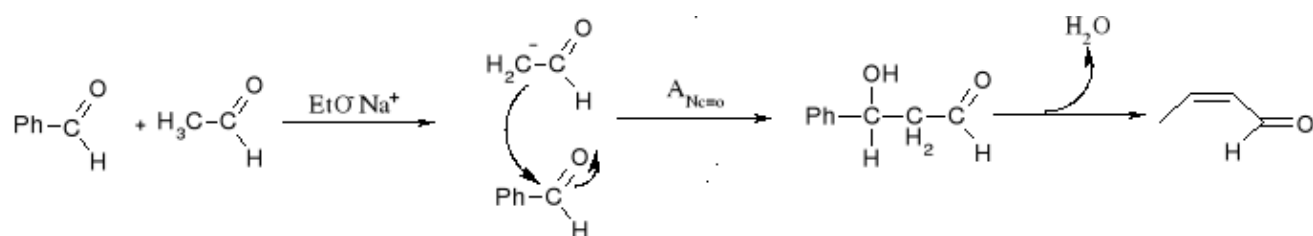
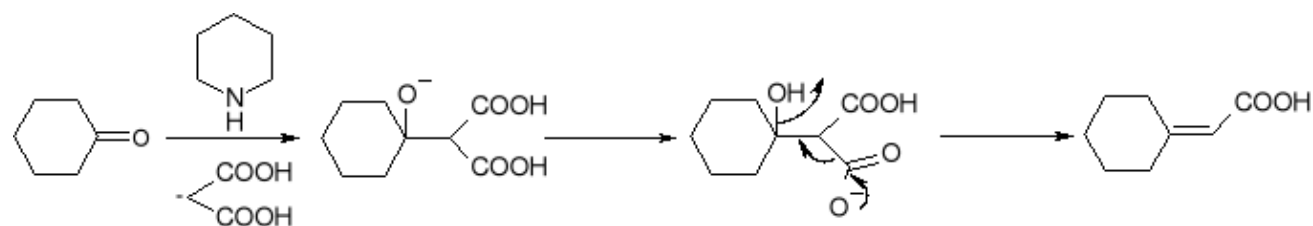
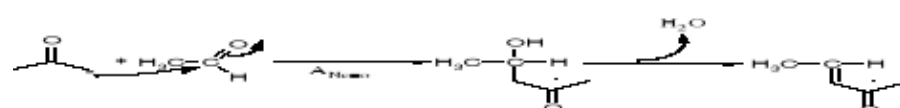
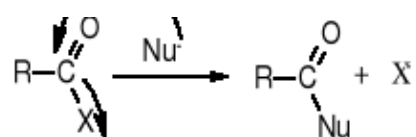
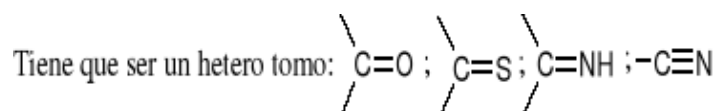
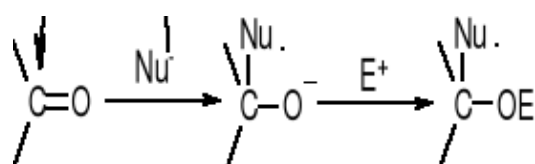
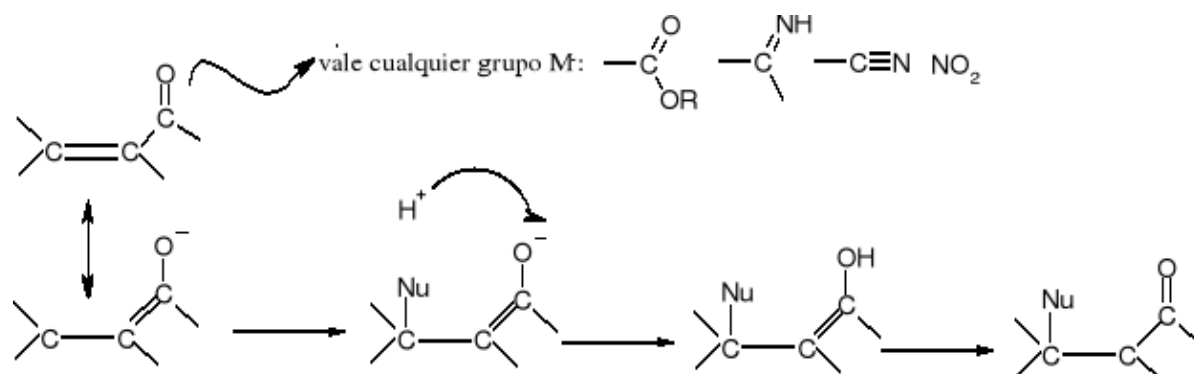
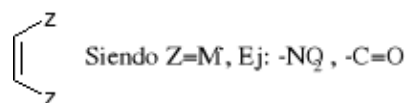
*Halogenuros de acilo. *Aldehidos.

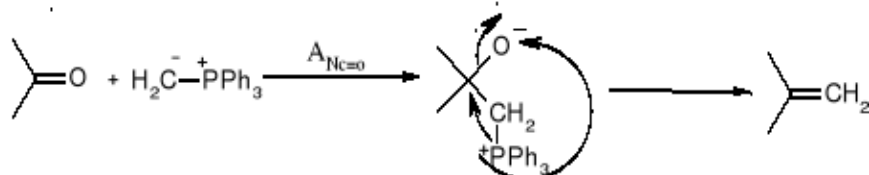
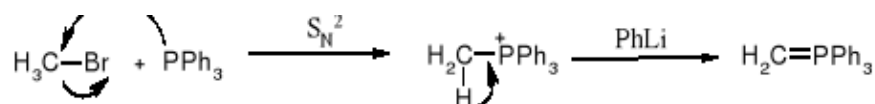
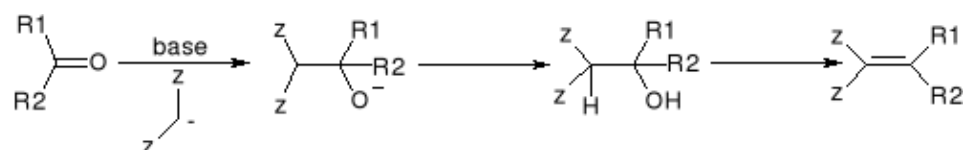
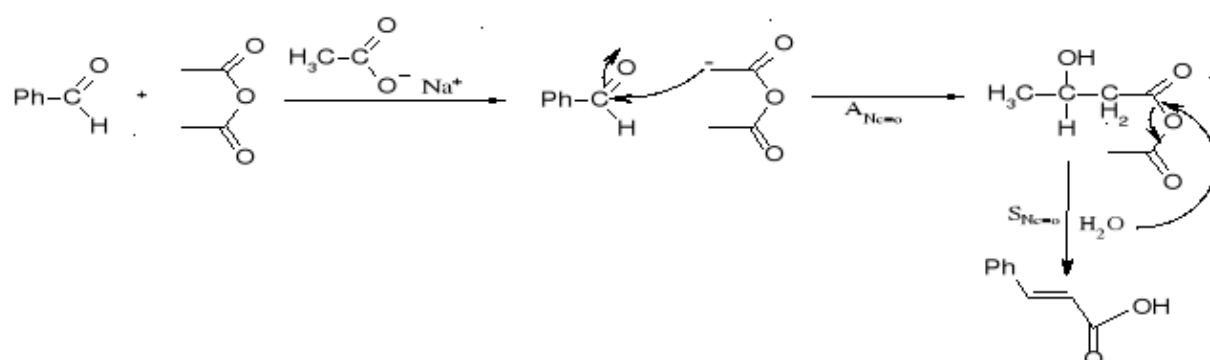
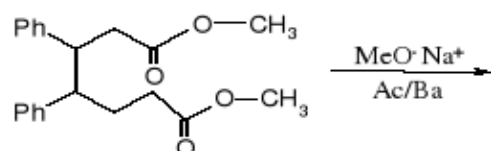
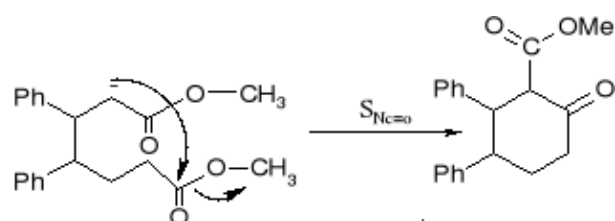
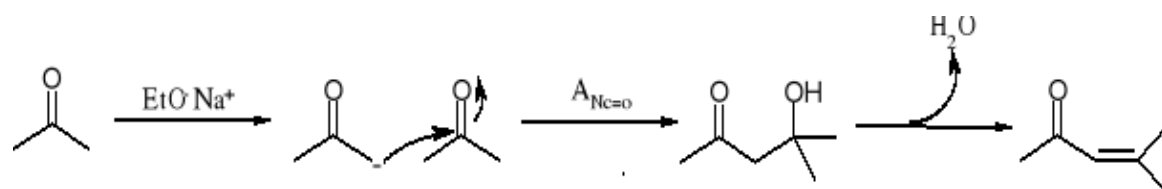
*Cetonas.

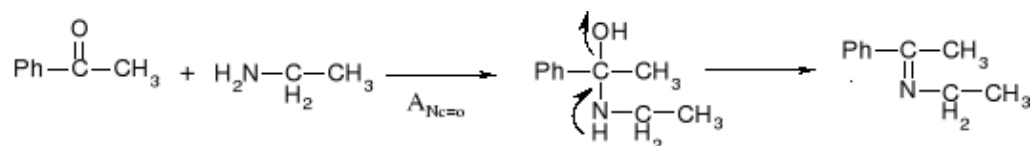
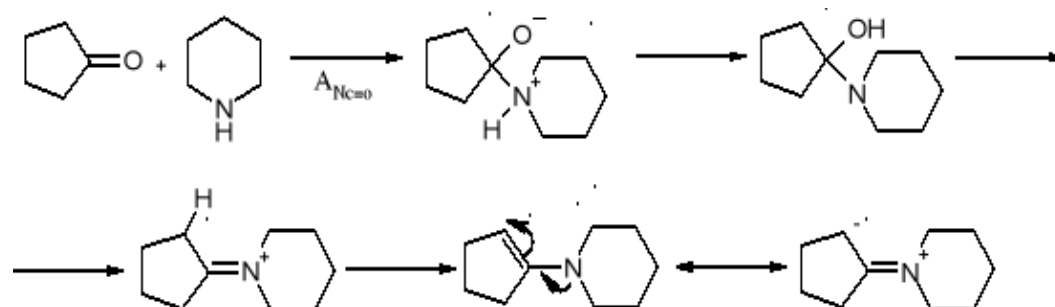
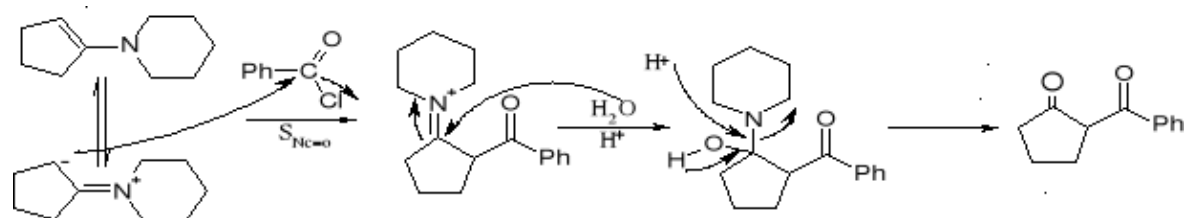
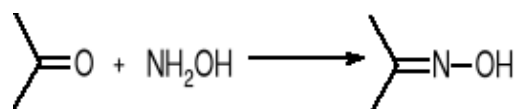
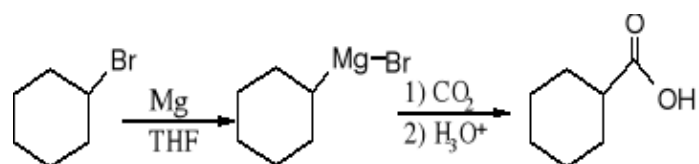
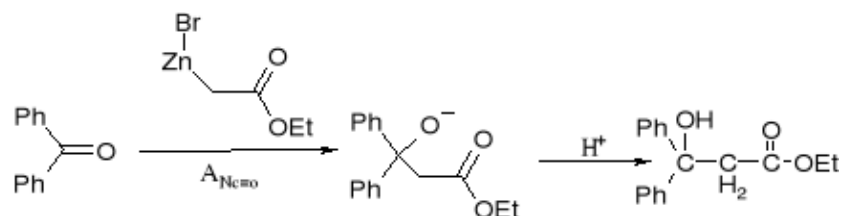
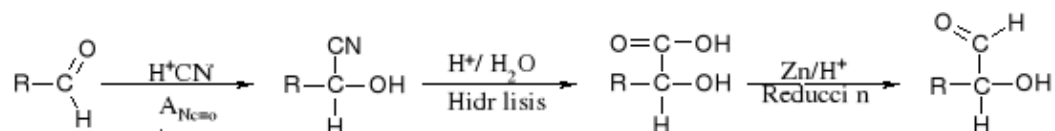
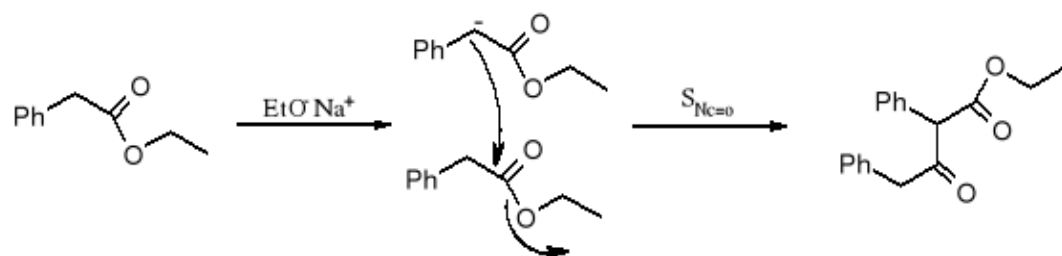


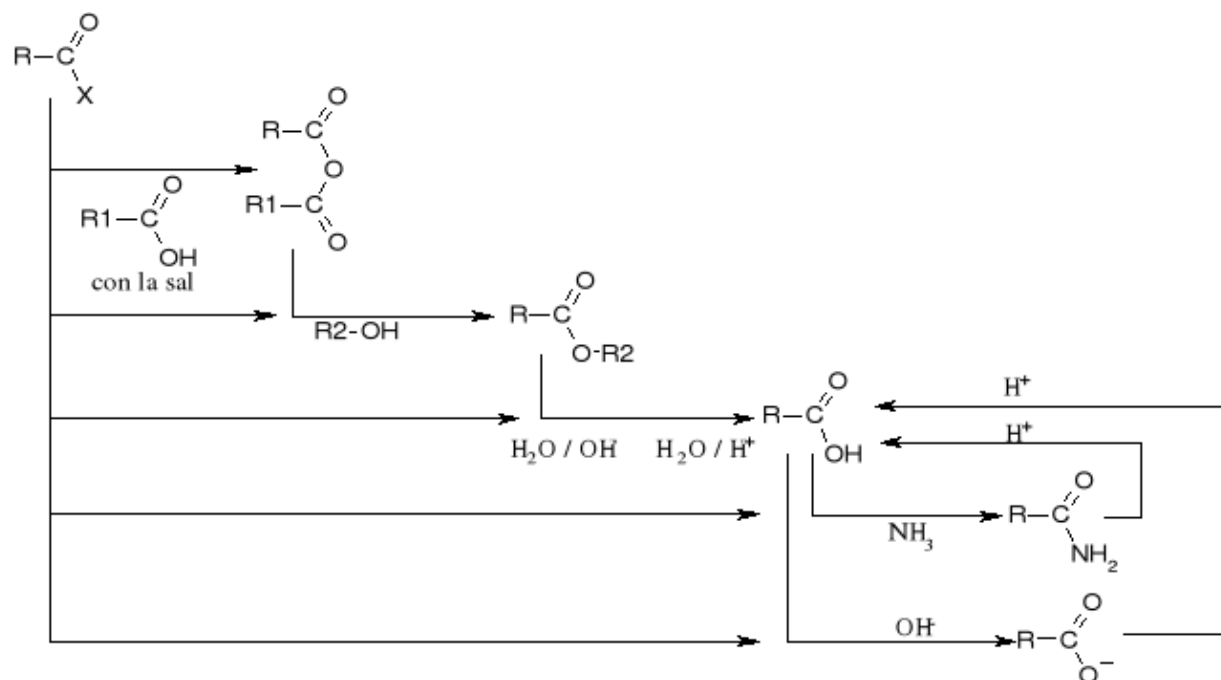
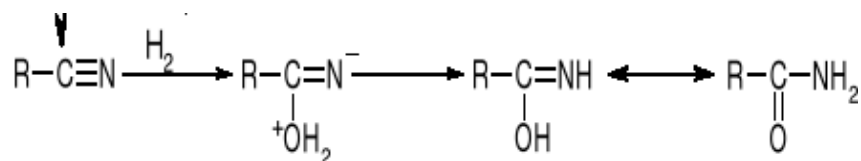
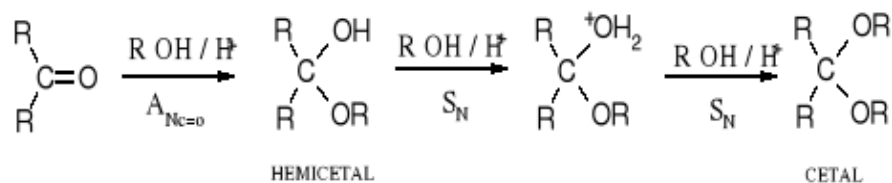
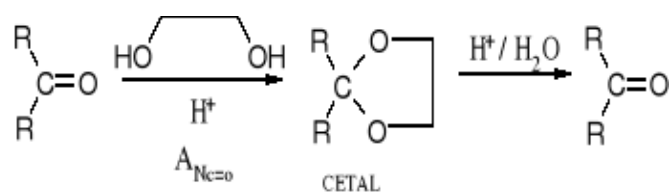




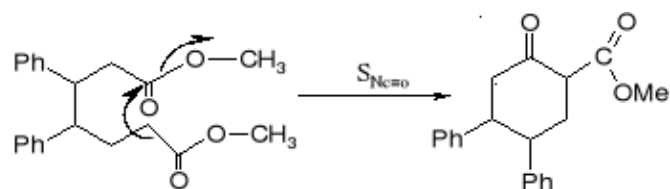


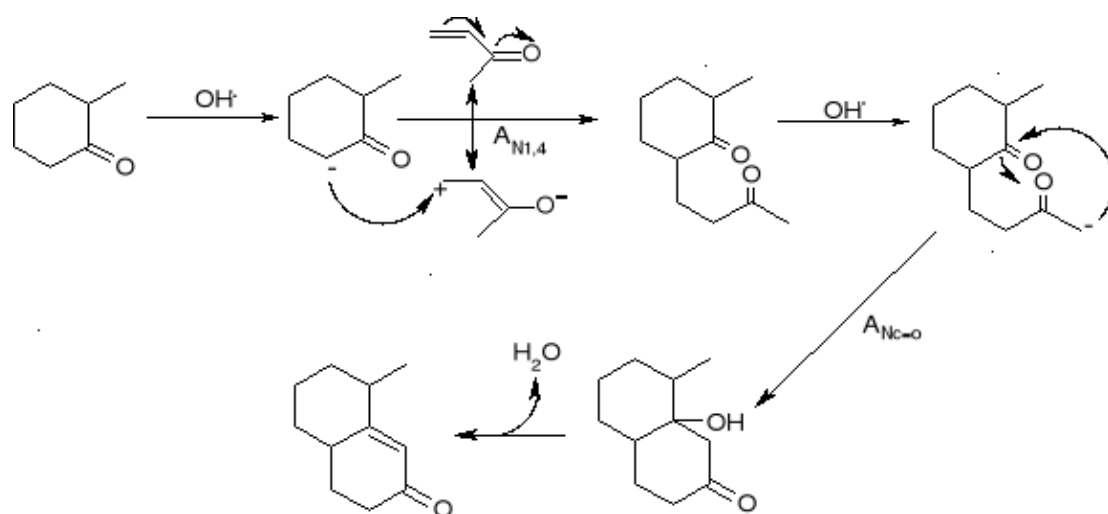
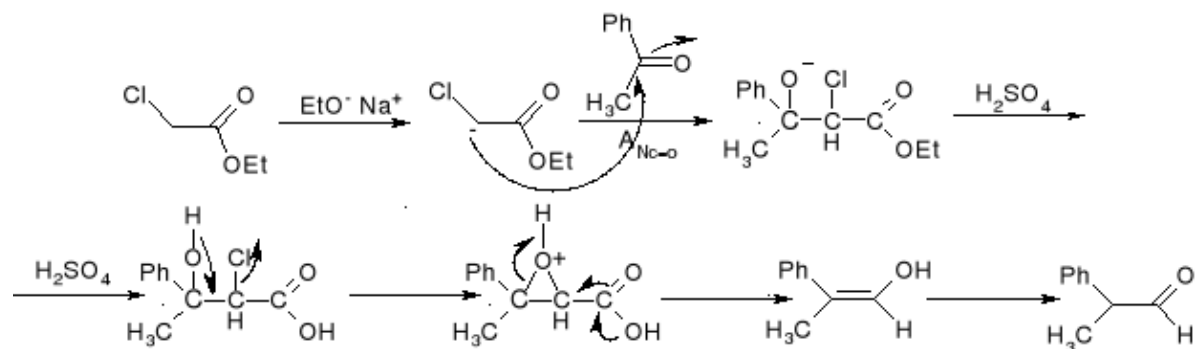
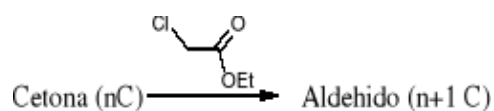
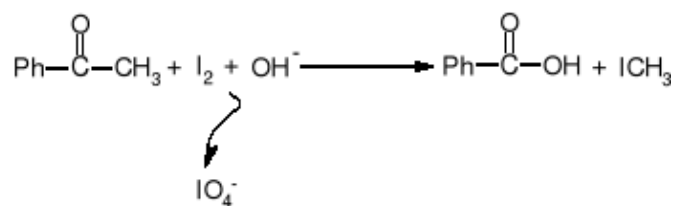
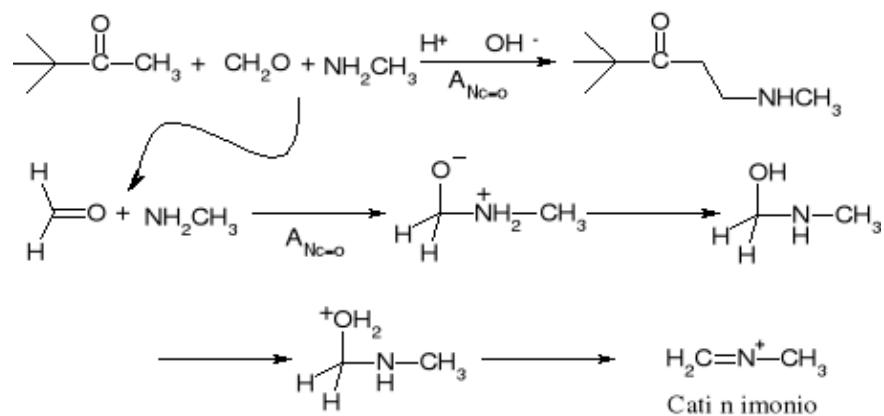


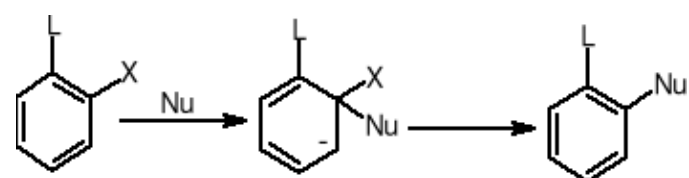
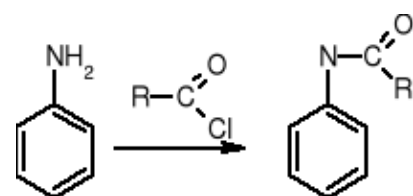
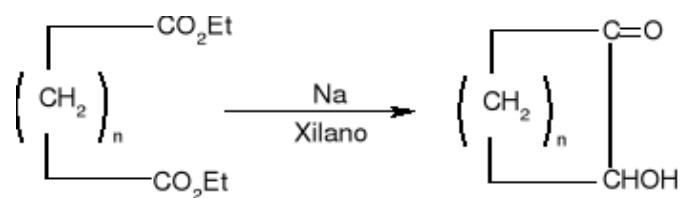
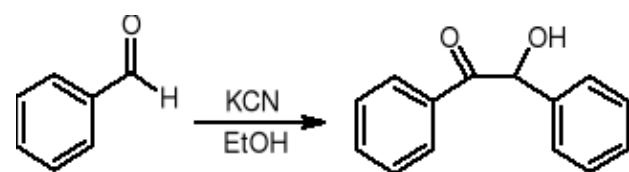
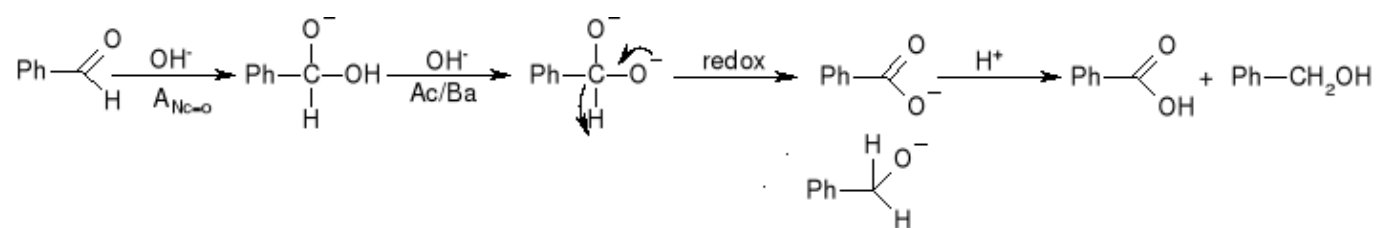
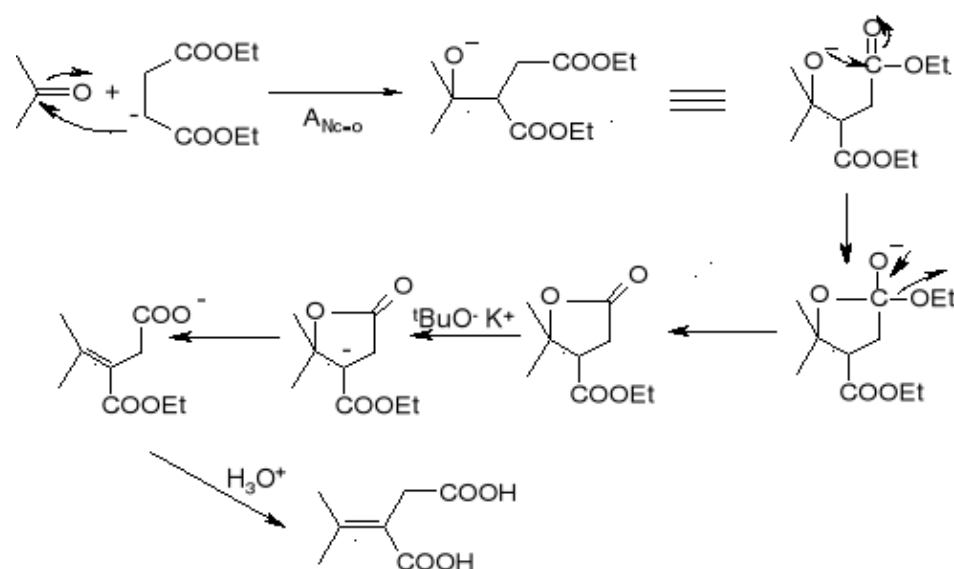
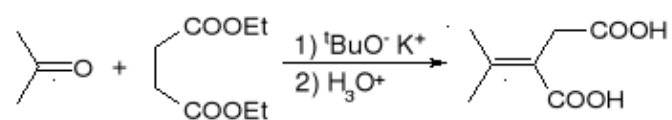


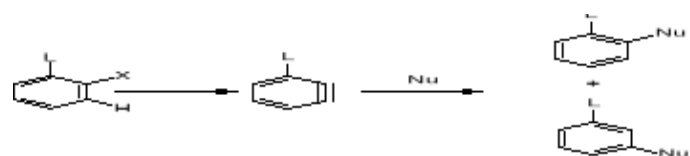


Grupos salientes posibles: $-\text{X} > -\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R} > -\text{OR} > -\text{OH} > -\text{NH}_2$









}

