



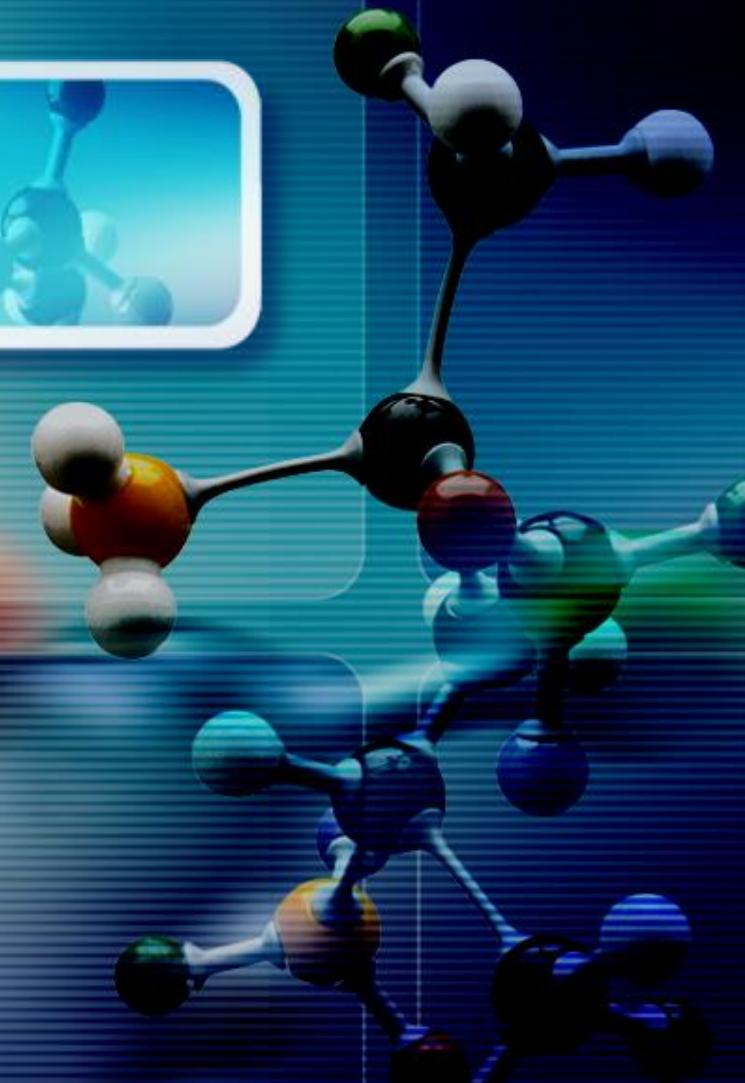
UNIVERSIDAD DE NARIÑO

PROGRAMA DE QUÍMICA

ASIGNATURA: QUÍMICA ORGÁNICA III

TRANSPOSICIONES IONES NO CLÁSICOS

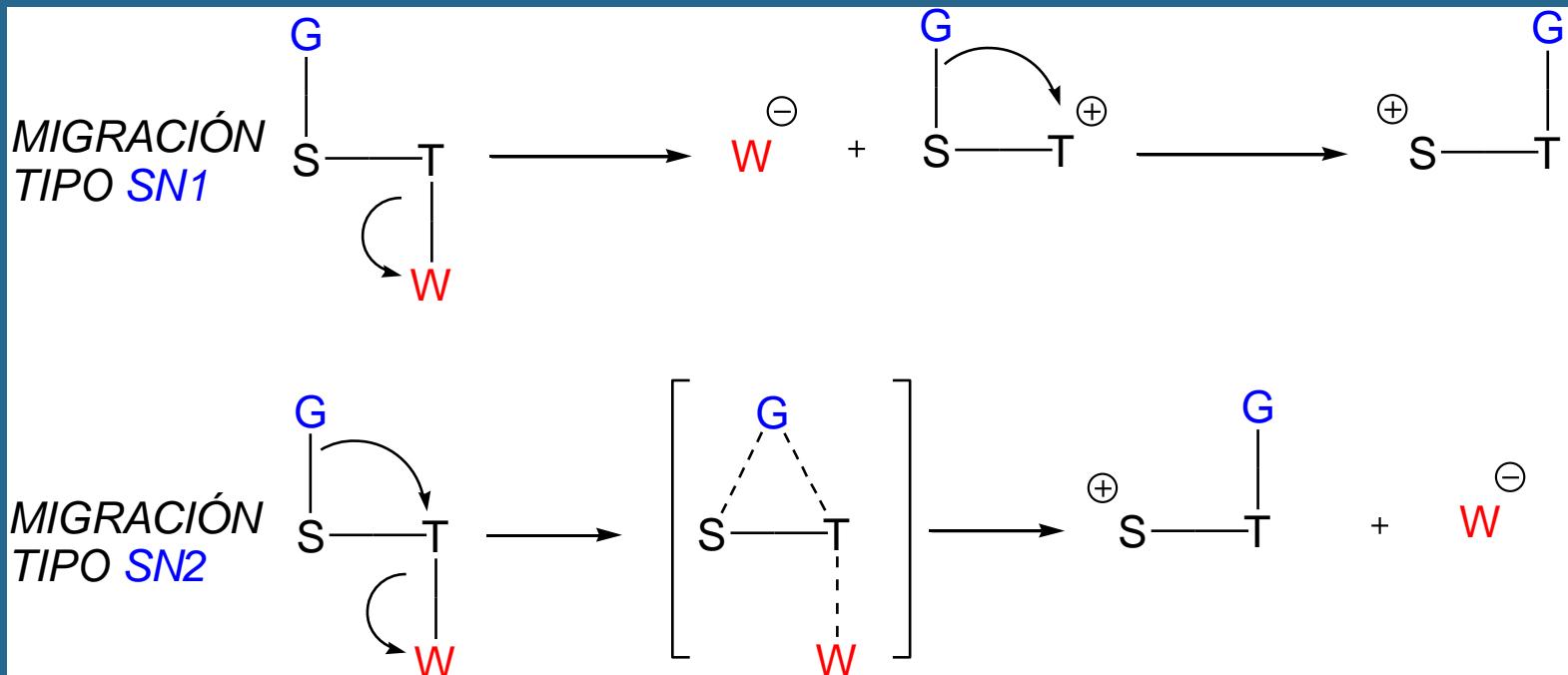
Profesor:
Henry Insuasty, Ph.D.



TRANSPOSICIONES

Generalmente una **transposición** consiste en la migración de un hidrógeno o de un radical orgánico de una parte de la molécula a otra que tiene deficiencia de electrones.

- ✓ ÁTOMOS COMUNES QUE PUEDEN TENER DEFICIENCIA DE ELECTRONES: Carbono, Nitrógeno y Oxígeno.
- ✓ Los desplazamientos 1,2 son los más comunes y el objeto de estudio de este capítulo.



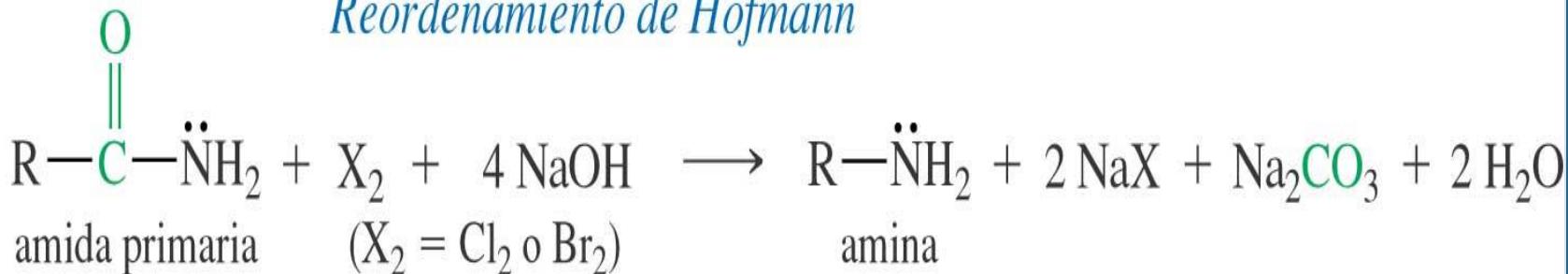
TRANSPOSICIONES

1. DEGRADACIÓN DE AMIDAS DE HOFMANN

En presencia de una base fuerte, las amidas primarias reaccionan con cloro o bromo para dar lugar a aminas, con la pérdida del átomo de carbono carbonílico. Esta reacción, denominada reordenamiento de Hofmann, se utiliza para sintetizar alquil y arilaminas primarias.



Reordenamiento de Hofmann

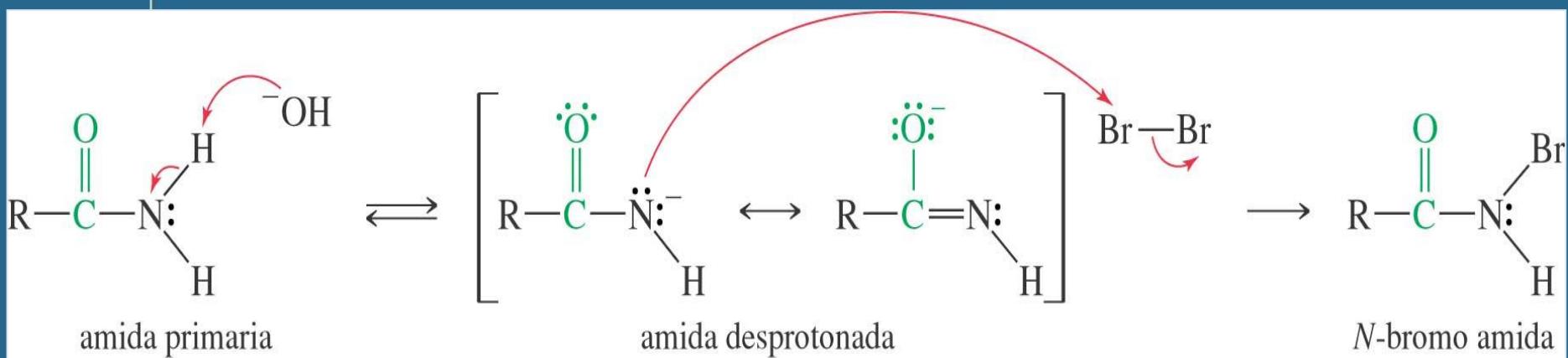


El **producto** tendrá un carbono **menos** por carbonilo que el material de partida.



MECANISMO HOFMANN-PASO 1

El primer paso consiste en la sustitución de uno de los átomos de hidrógeno del nitrógeno por un halógeno

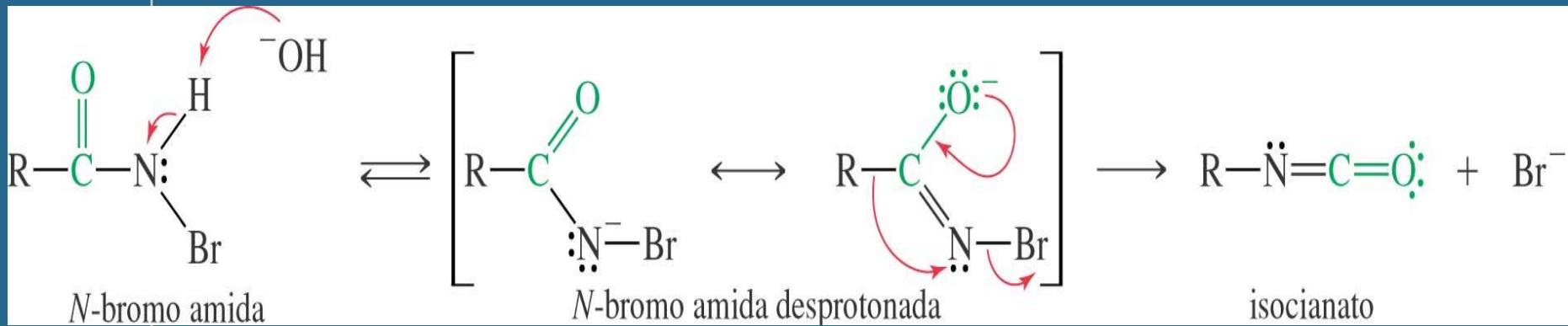


La amida desprotonada es nucleofílica y atacará a la molécula de bromo formando la *N*-bromo amida.



MECANISMO HOFMANN-PASO 2

La desprotonación de la *N*-bromo amida da lugar a otro anión estabilizado por resonancia. El átomo de bromo de la *N*-bromo amida desprotonada es un grupo saliente potencial. Sin embargo, para que el bromuro se elimine, el grupo alquilo ha de emigrar hacia el nitrógeno.

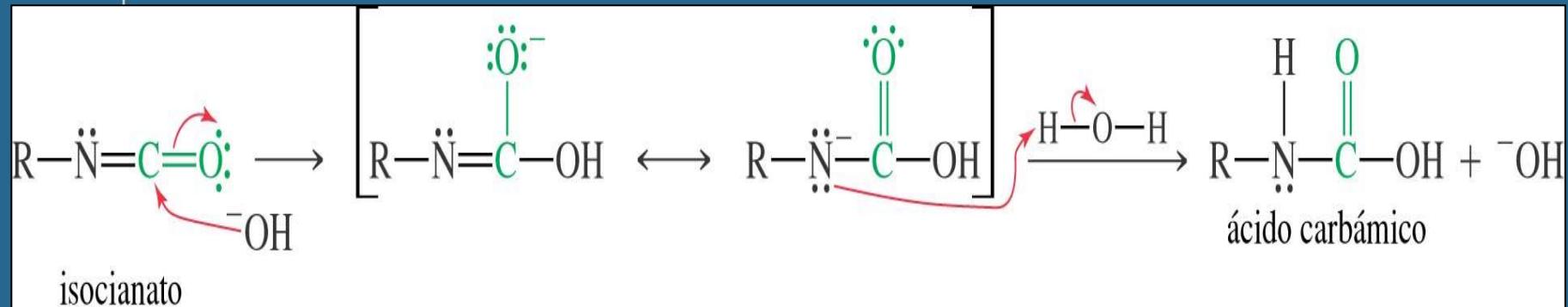


Éste es el **paso del reordenamiento**, dando lugar a un isocianato intermedio



MECANISMO HOFMANN-PASO 3

Los isocianatos reaccionan rápidamente con agua para dar lugar a ácidos carbámicos.

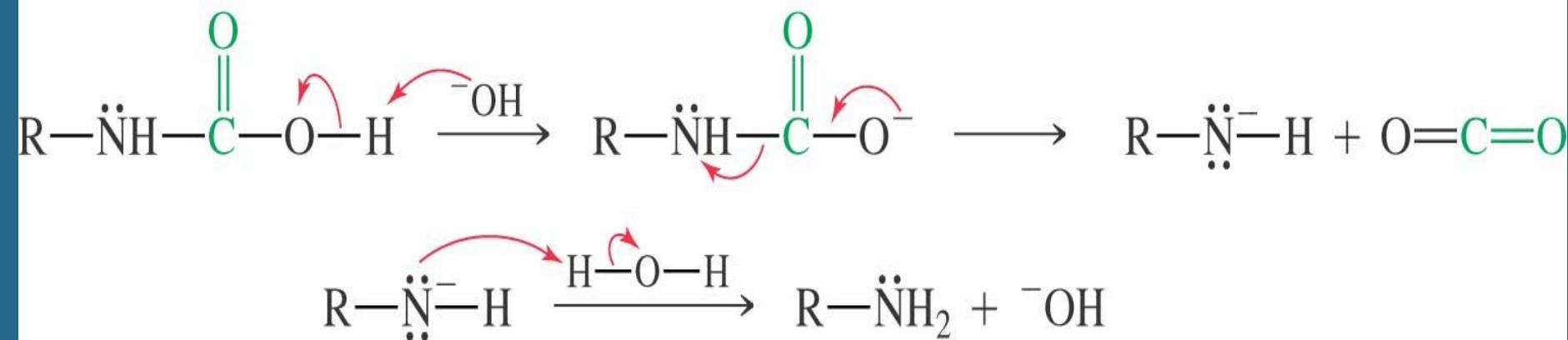


Un grupo hidroxilo del agua ataca al carbono del isocianato, y tras la protonación, produce el ácido



MECANISMO HOFMANN-PASO 4

La descarboxilación del ácido carbámico da lugar a la amina y a dióxido de carbono.



Un grupo hidroxilo desprotona al ácido carbámico, haciendo que comience una reacción de descarboxilación. La amina producida se protona por el agua.



TRANSPOSICIONES MÁS COMUNES

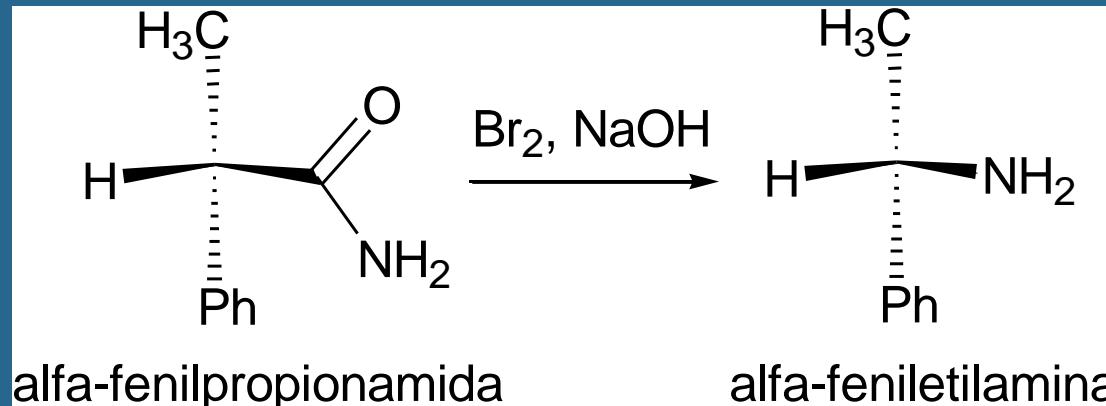
1. TRANSPOSICIÓN DE HOFMANN.

Es una migración a un nitrógeno deficiente en electrones. Permite convertir una amida en una amina.

La migración [1,2]R⁻ (de alquiluro) de Hofmann, ocurre por un mecanismo SN2 (Paso).

TRANSPOSICIÓN DE HOFMANN. ESTEREOQUÍMICA DEL GRUPO MIGRATORIO.

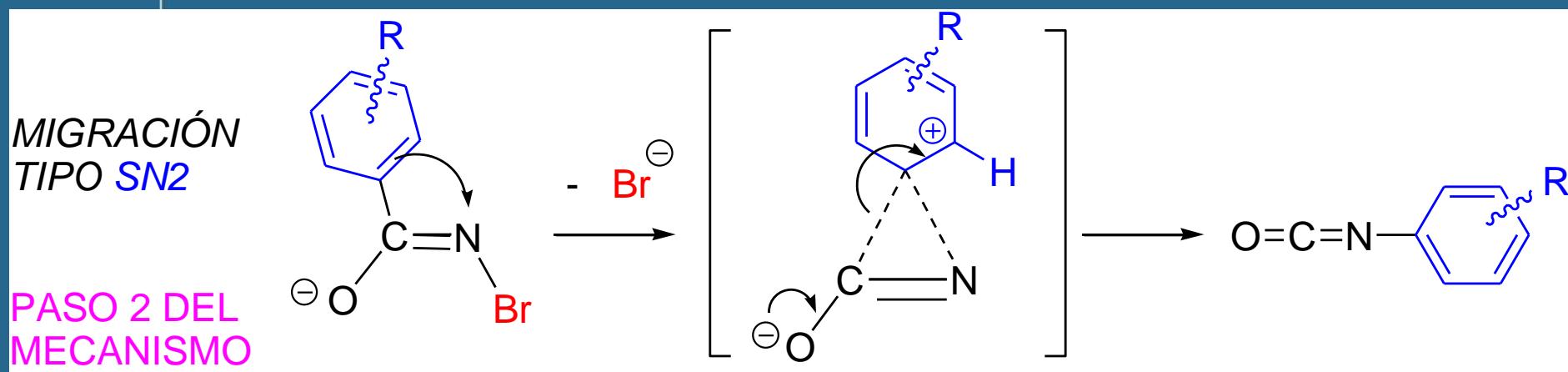
La transposición procede con retención completa de la configuración en torno al centro quiral del grupo que migra.



TRANSPOSICIONES MÁS COMUNES

EFFECTO DE LOS SUSTITUYENTES EN AMIDAS AROMÁTICAS

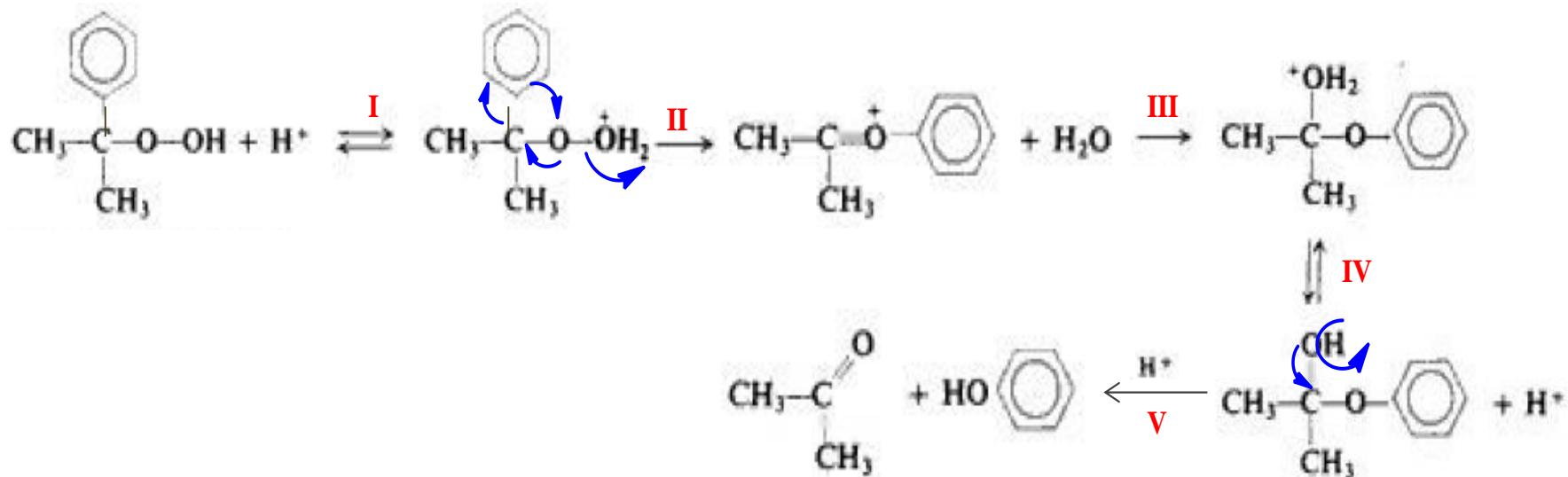
Sí **G** dona e-, estabiliza el intermedio y por ende acelera la reacción.



TRANSPOSICIONES MÁS COMUNES

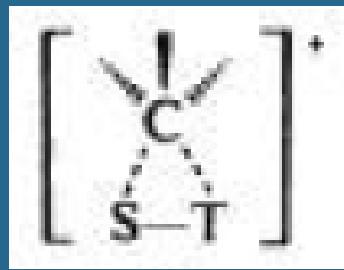
2. TRANSPOSICIÓN DE HIDROPERÓXIDOS.

Es una migración a Oxígeno deficiente en electrones. A partir de un alquilbenceno se obtiene fenol, pasando por el correspondiente Hidroperóxido.

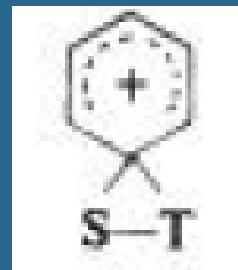


TRANSPOSICIONES MÁS COMUNES

En general, los grupos arilo tienen mejor aptitud migratoria que los grupos alquilo, en los desplazamientos 1,2. (Los siguientes intermedios explican este hecho)

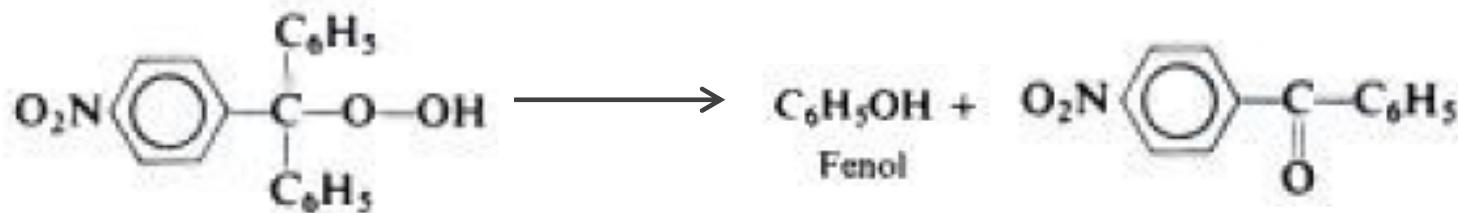


Migración de alquilo
C pentavalente
(Inestable)



Migración de arilo
Ión bencenonio
(Estable)

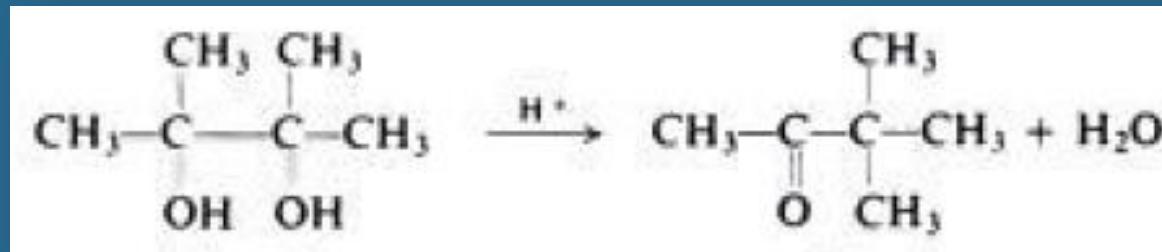
- ✓ Un grupo arilo con sustituyentes electrodonantes migra más fácilmente que otro con sustituyentes electroatrayentes.



TRANSPOSICIONES MÁS COMUNES

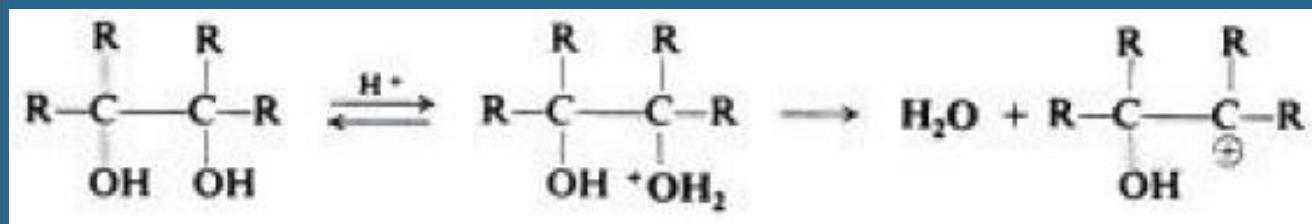
3. TRANSPOSICIÓN PINACÓLICA.

Es una migración a un Carbono deficiente en electrones. Al ser tratados con ácidos minerales el 2,3-dimetilbutanodiol (conocido como Pinacol), se convierte en la metil terc-butil cetona (conocida como Pinacolona).



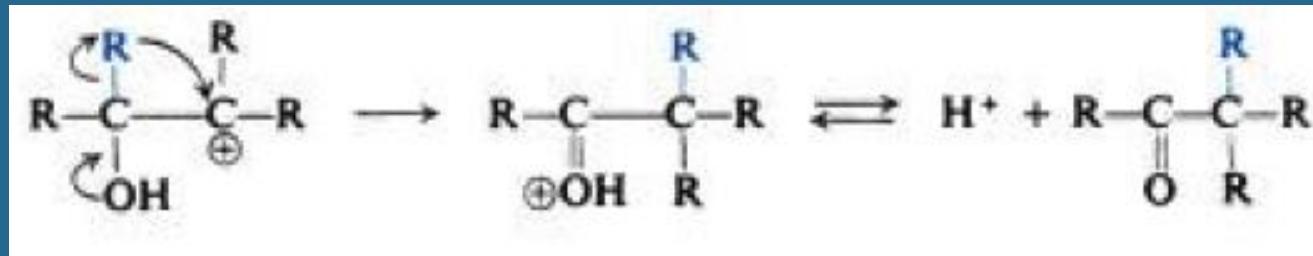
MECANISMO DE LA TRANSPOSICIÓN PINACÓLICA

1



Formación de un carbocatión

2



Desplazamiento 1,2 de un radical (R[·])

TRANSPOSICIONES MÁS COMUNES

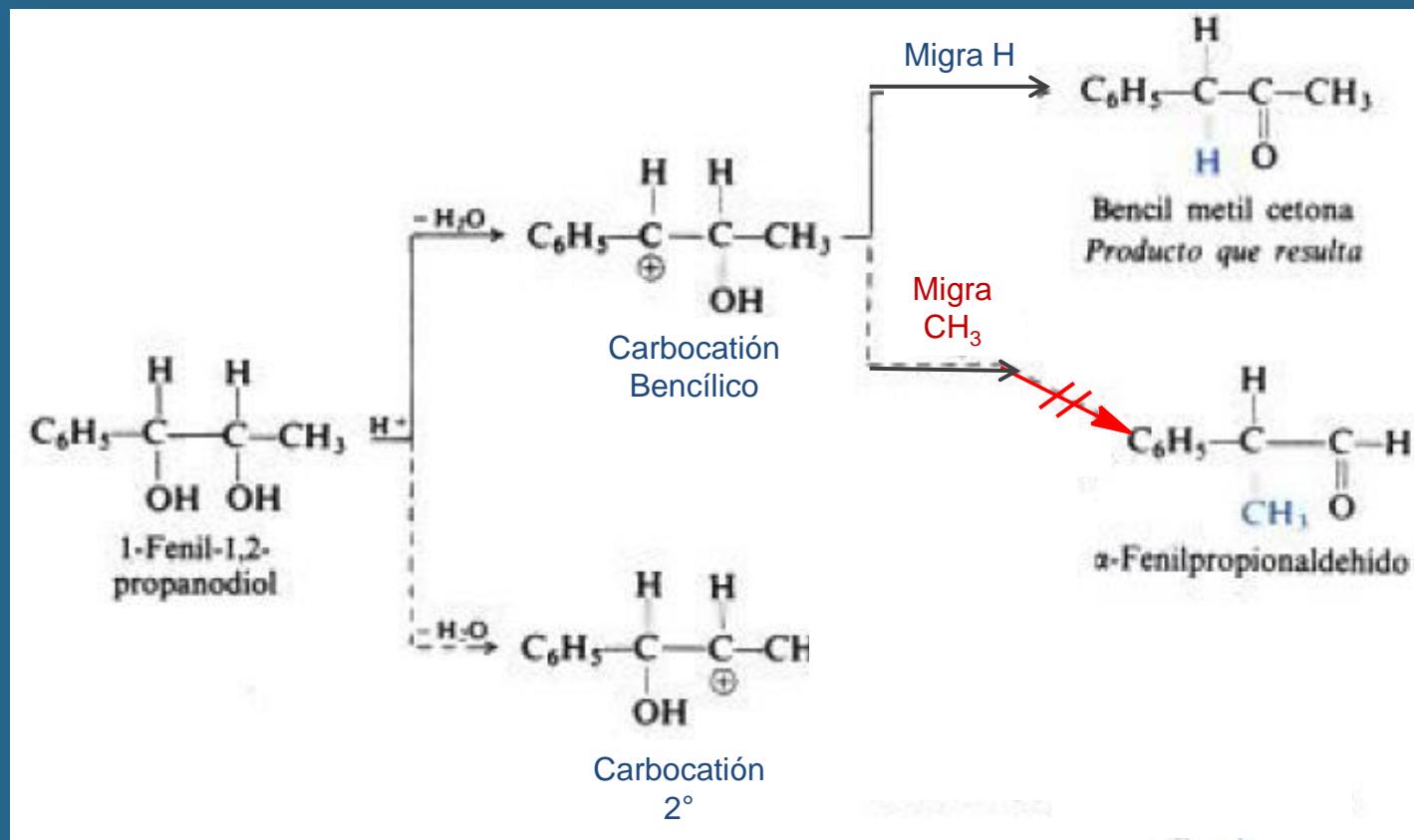
TRANSPOSICIÓN PINACÓLICA.

Esta transposición es posible por la presencia del segundo OH que con los pares de e- del oxígeno aportan la densidad electrónica necesaria para favorecer la migración de un grupo R⁻.



TRANSPOSICIONES MÁS COMUNES

¿QUE OCURRE EN LA MIGRACIÓN PINACÓLICA CUANDO LOS SUSTITUYENTES DE LOS CARBONOS CON OH- SON DIFERENTES?



TRANSPOSICIONES MÁS COMUNES

TRANSPOSICIÓN PINACÓLICA.

- ✓ La reacción transcurre a través del catión más estable. El Carbocatión Bencílico es más estable que un Carbocatión 2°.
- ✓ En estas migraciones se ha observado el siguiente orden de migración de los sustituyentes $H > Ar > R$, aunque dependiendo de las condiciones experimentales puede H ó R poseer la misma probabilidad.

EFECTO DE GRUPOS VECINOS

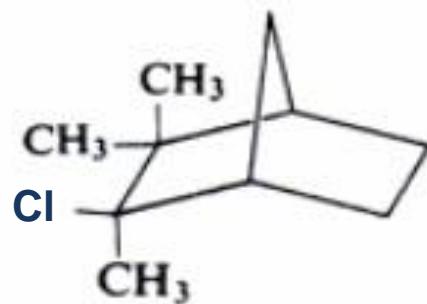
Son efectos ejercidos en una reacción con la participación directa de un grupo cercano al centro de reacción.



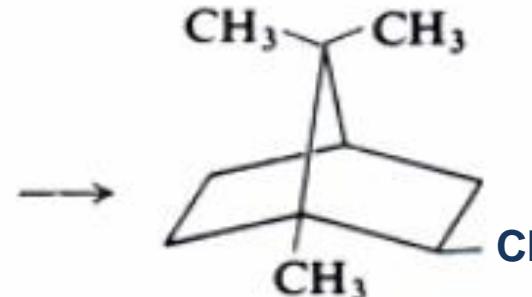
TRANSPOSICIONES MÁS COMUNES

EFECTO DE GRUPOS VECINOS Carbono Saturado Vecino (Iones No Clásicos)

MEERWEIN (en 1922) estudió la siguiente conversión:



Clorhidrato de canfeno



Cloruro de isobornilo



TRANSPOSICIONES MÁS COMUNES

EFECTO DE GRUPOS VECINOS Carbono Saturado Vecino (Iones No Clásicos)

EXPLICACIÓN

