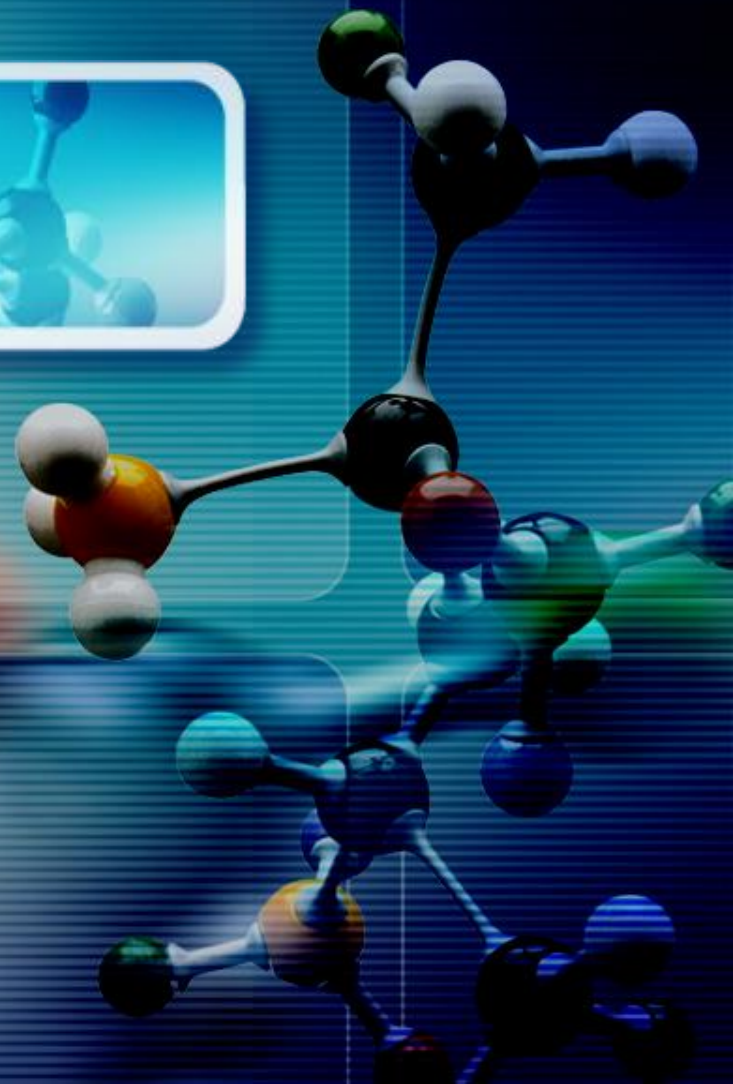




**UNIVERSIDAD DE NARIÑO**  
**PROGRAMA DE QUÍMICA**  
**ASIGNATURA: QUÍMICA ORGÁNICA III**

# **TRANSPOSICIONES IONES NO CLÁSICOS**

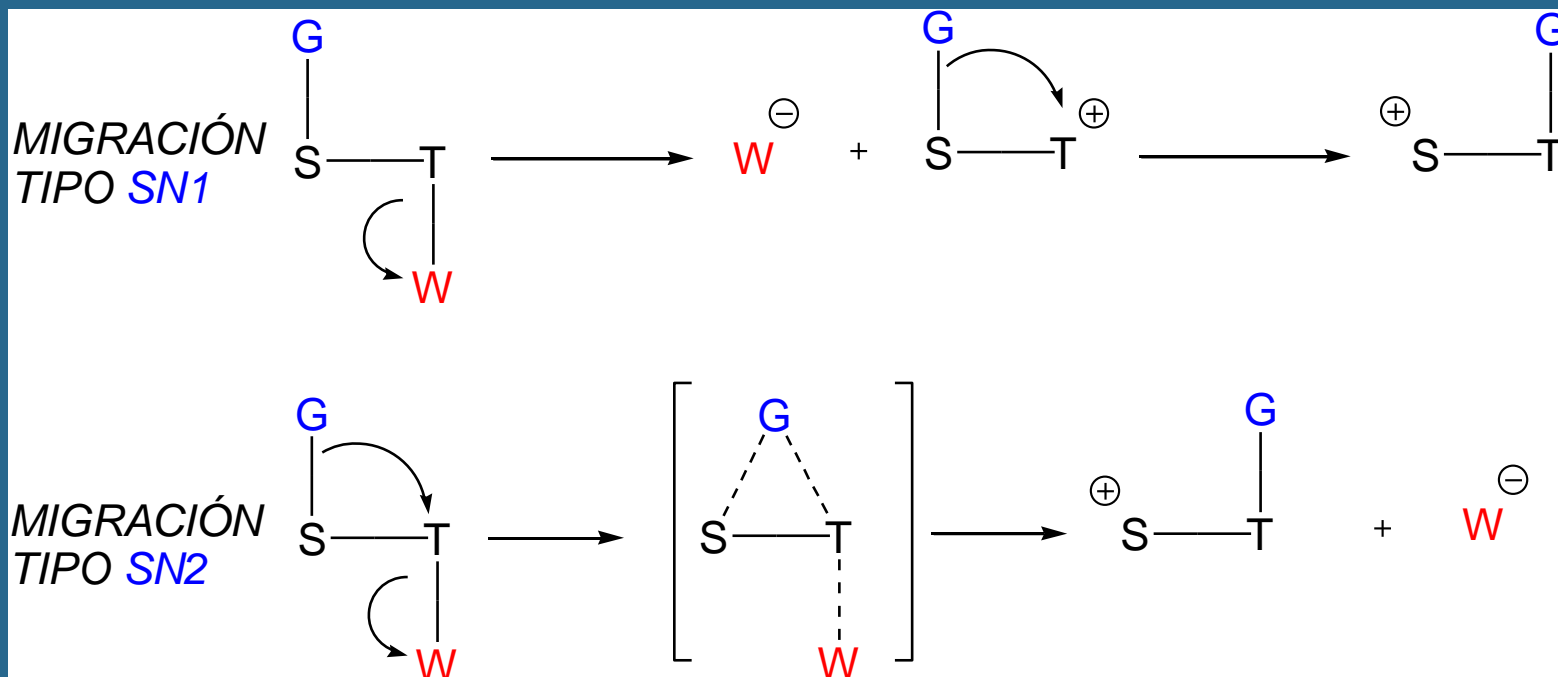
Profesor:  
Henry Insuasty, Ph.D.



# 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.

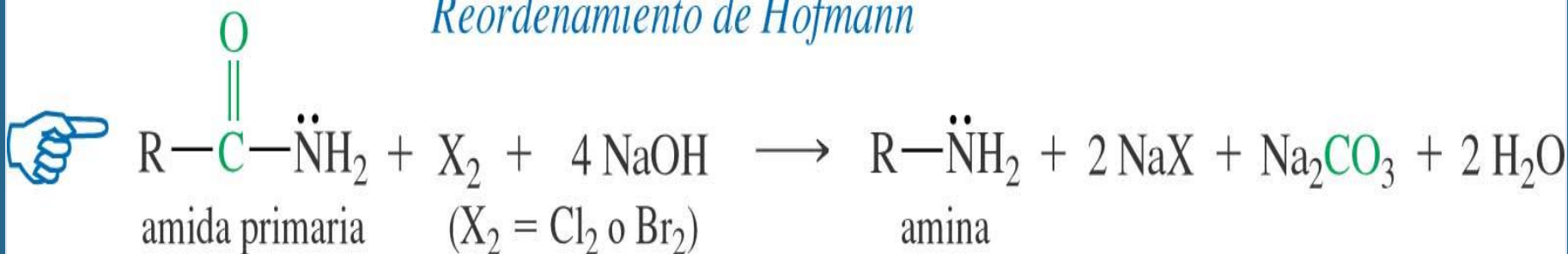


# TRANSPOSICIONES

## 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.

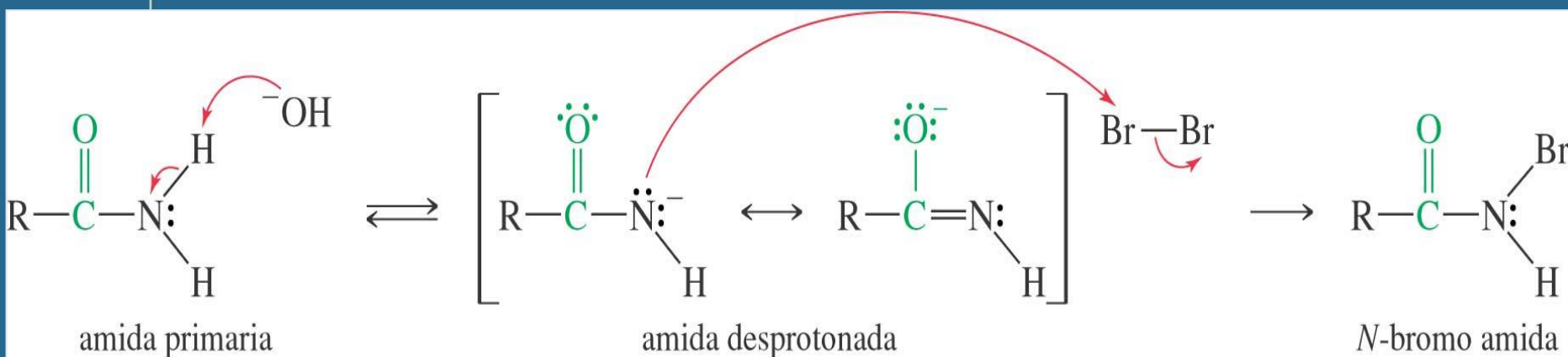
### *Reordenamiento de Hofmann*



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

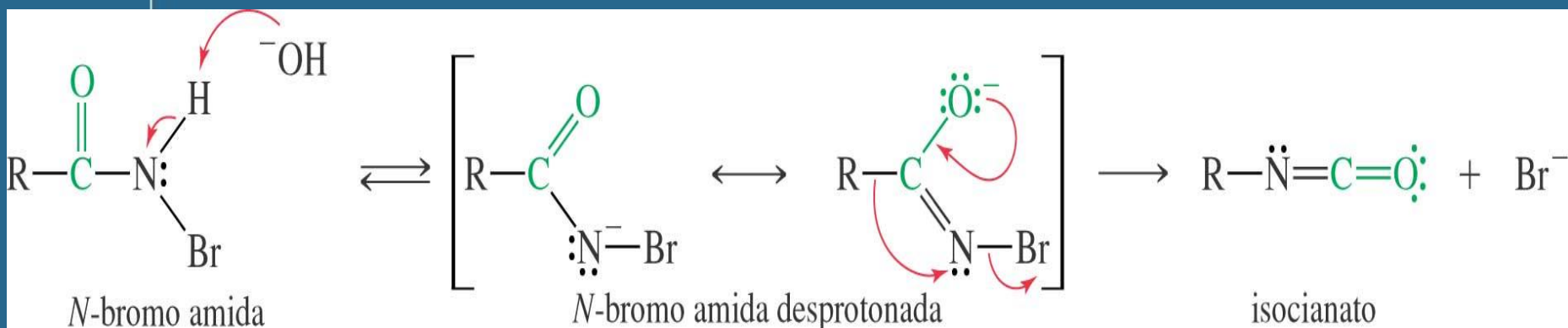


La amida desprotonada es nucleofílica y atacará a la molécula de bromo formando la N-bromo amida.



# 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.

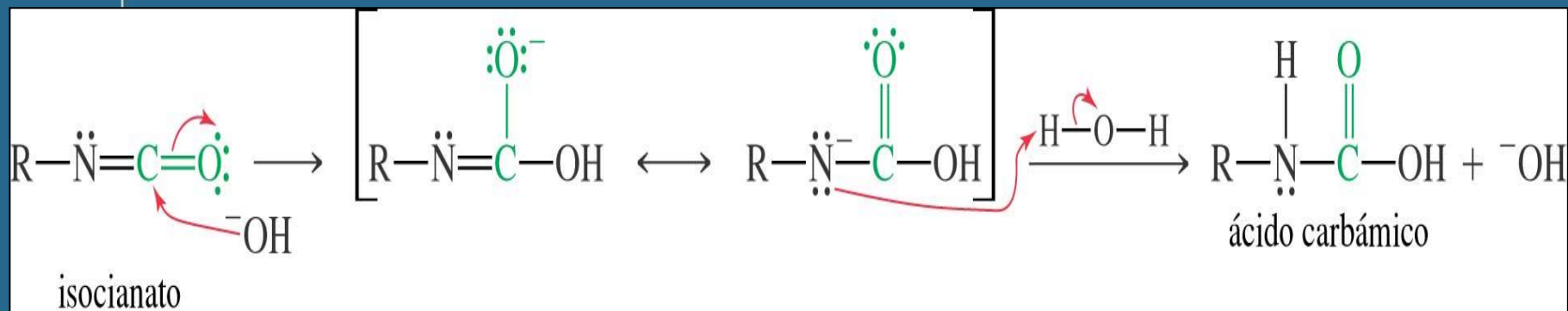


Éste es el **paso del reordenamiento**, dando lugar a un isocianato intermedio



# MECANISMO HOFMANN-PASO 3

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

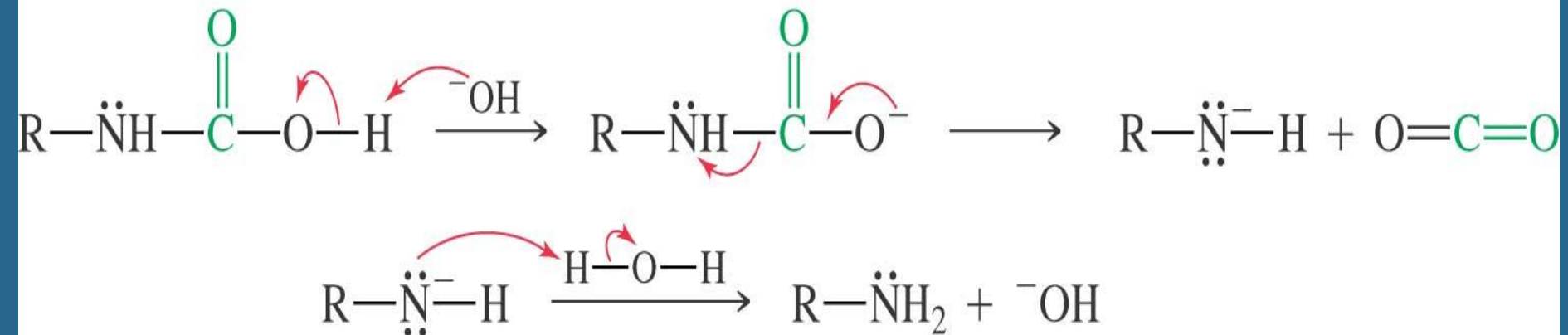


Un grupo hidroxilo del agua ataca al carbono del isocianato, y tras la protonación, produce el ácido



# 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

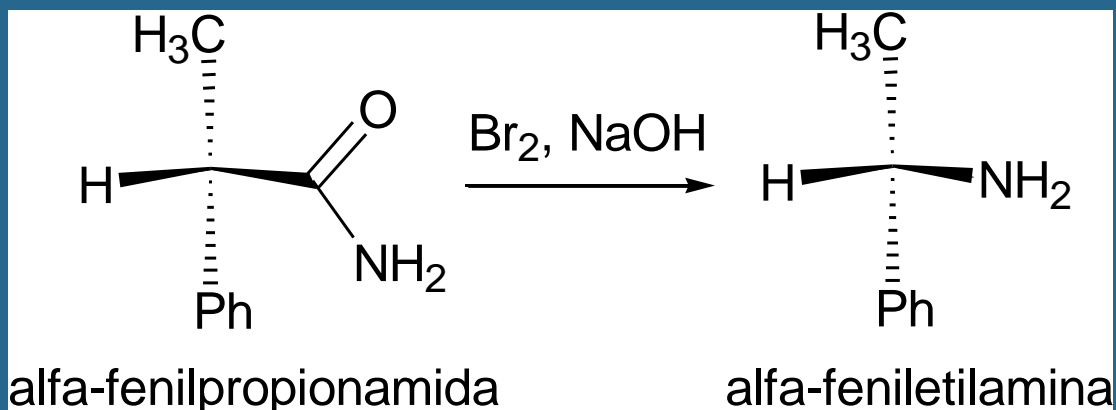
## 1. TRANSPOSICIÓN DE HOFMANN.

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.

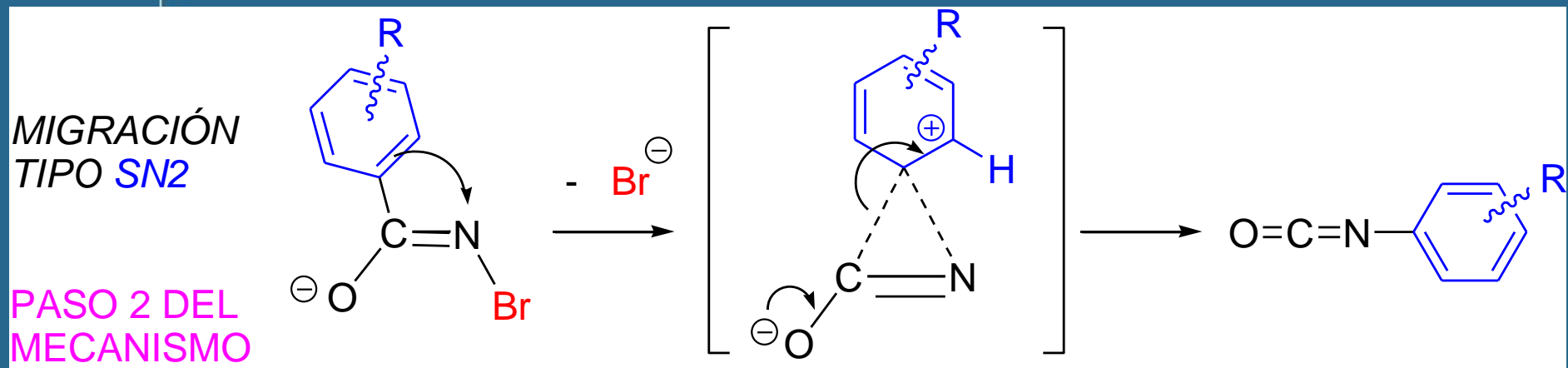




# TRANSPOSICIONES MÁS COMUNES

## EFFECTO DE LOS SUSTITUYENTES EN AMIDAS AROMÁTICAS

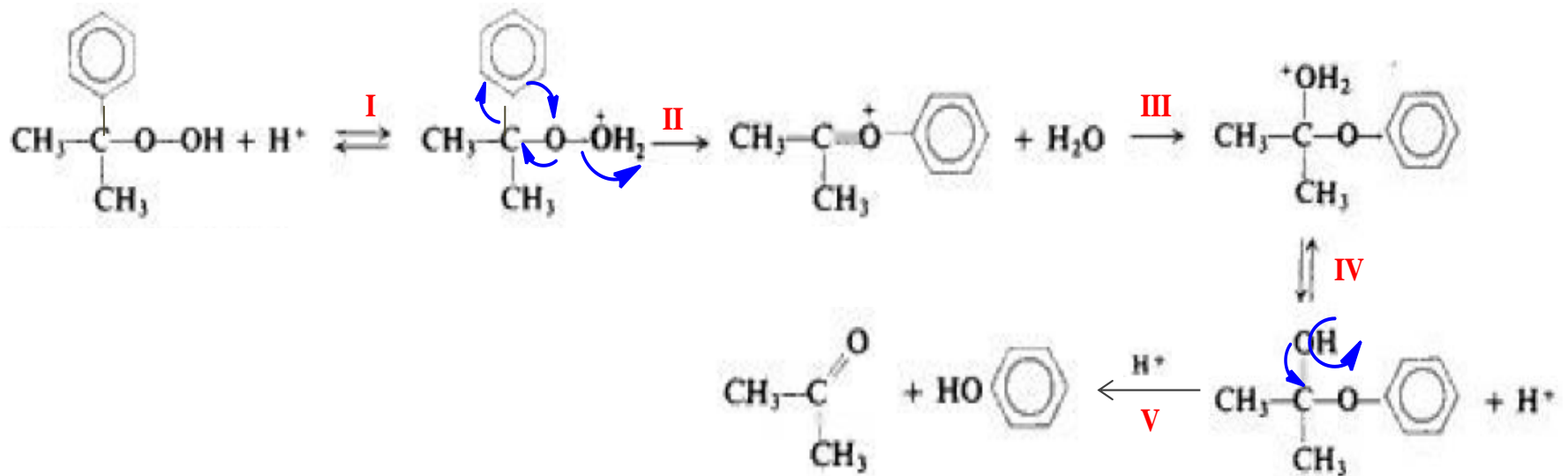
Sí **G** dona e<sup>-</sup>, estabiliza el intermedio y por ende acelera la reacción.



# TRANSPOSICIONES MÁS COMUNES

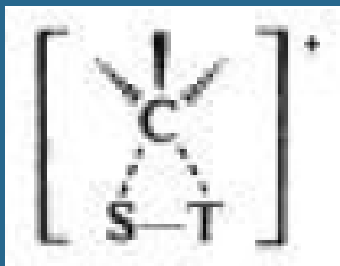
## 2. TRANSPOSICIÓN DE HIDROPERÓXIDOS.

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

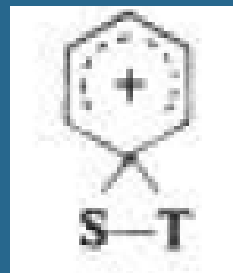


# TRANSPOSICIONES MÁS COMUNES

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

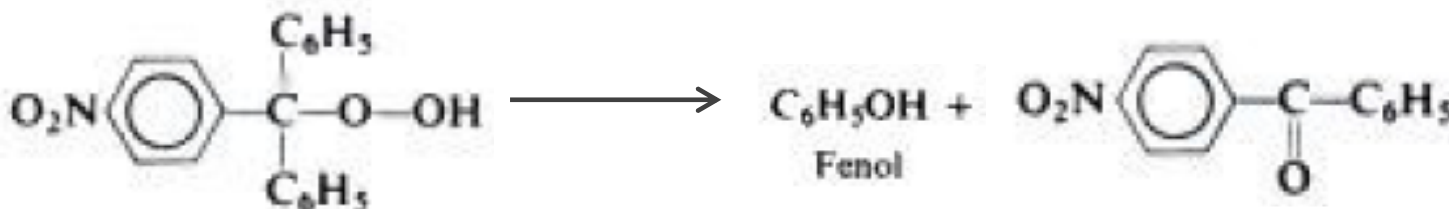


Migración de alquilo  
C pentavalente  
(Inestable)



Migración de arilo  
Ión bencenonio  
(Estable)

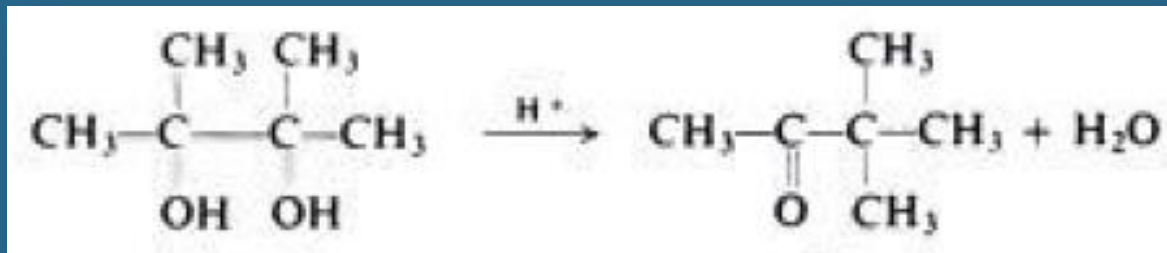
- ✓ Un grupo arilo con sustituyentes electrodonantes migra más fácilmente que otro con sustituyentes electroatrayentes.



# TRANSPOSICIONES MÁS COMUNES

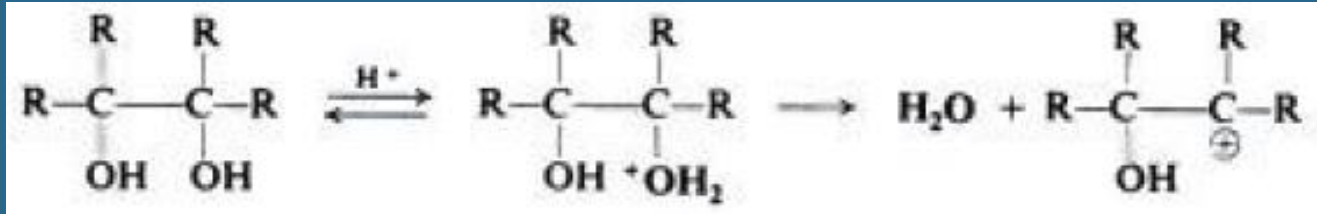
## 3. TRANSPOSICIÓN PINACÓLICA.

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**).



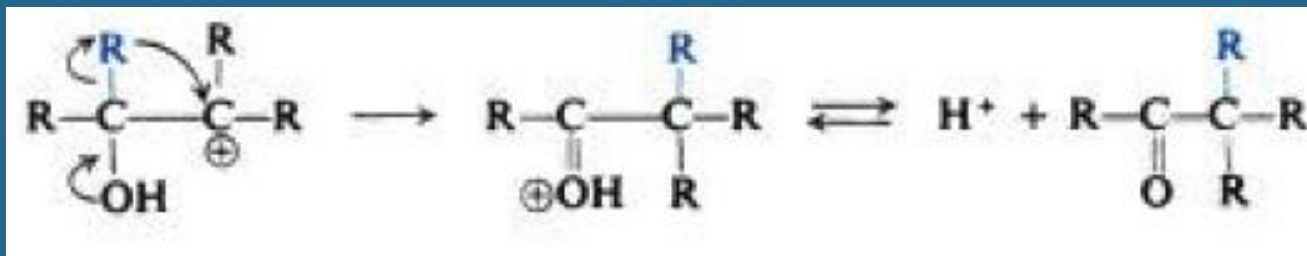
## MECANISMO DE LA TRANSPOSICIÓN PINACÓLICA

1



Formación de un carbocatión

2



Desplazamiento 1,2 de un radical (R<sup>•</sup>)



# TRANSPOSICIONES MÁS COMUNES

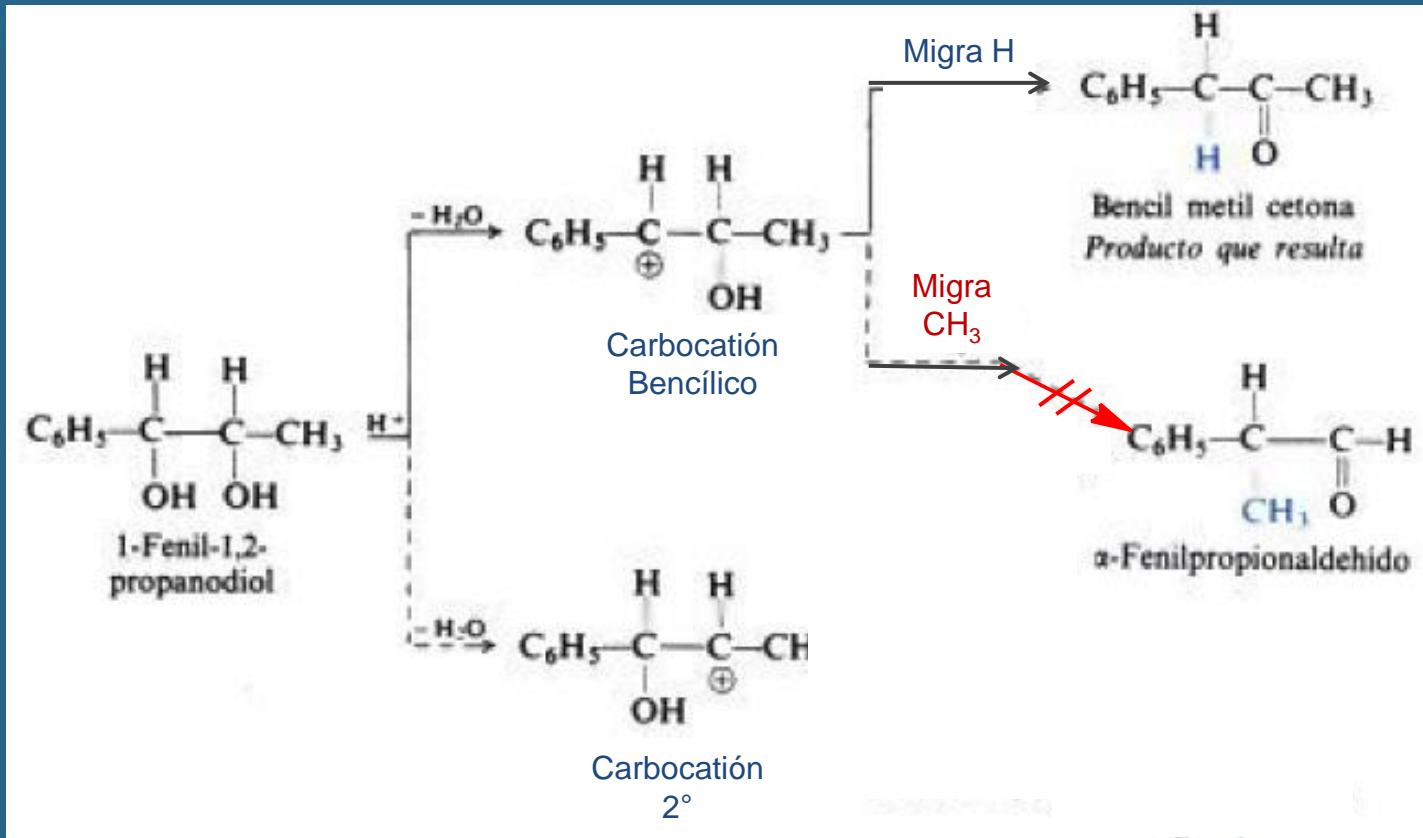
## TRANSPOSICIÓN PINACÓLICA.

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



# 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

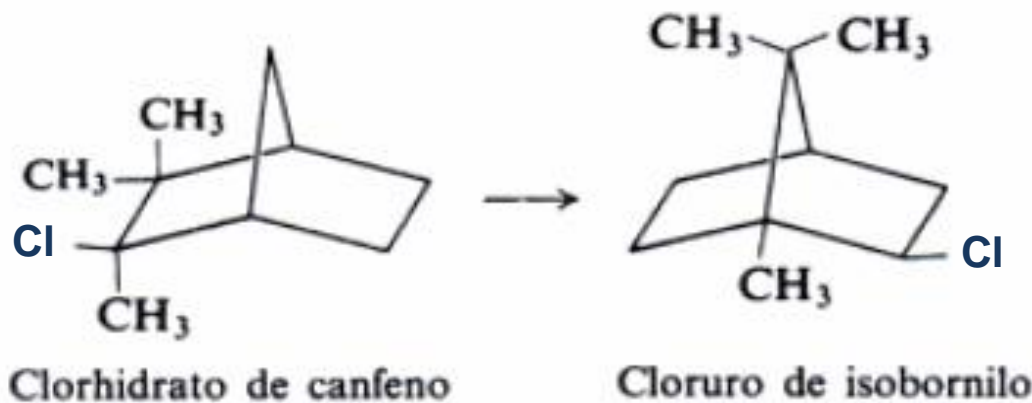
Son efectos ejercidos en una reacción con la participación directa de un grupo cercano al centro de reacción.



# TRANSPOSICIONES MÁS COMUNES

## EFFECTO DE GRUPOS VECINOS Carbono Saturado Vecino (Iones No Clásicos)

MEERWEIN (en 1922) estudió la siguiente conversión:



# TRANSPOSICIONES MÁS COMUNES

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

### EXPLICACIÓN

