

MÉTODOS SINTÉTICOS

Prof. Adelina Vallribera (despacho C7-418) GRUPO 2

web page: <http://einstein.uab.es/mmorenom>

Prof. Albert Virgili (despacho C7- 447) GRUPO 1

web page: <http://einstein.uab.es/avirgilim>

1.- Alquilación de átomos de carbono núcleo filos. Enolatos y enaminas.

Compuestos con grupos metileno activo. Formación de enolatos y regioselectividad, control cinético y control termodinámico. Alquilación de cetonas no simétricas. Éteres de enol de silicio. Enaminas: preparación y alquilación. Adiciones de Michael y adiciones conjugadas. Alquilación de ditianos e inversión de la reactividad.

2.- Reacciones de átomos de carbono núcleo filos con grupos carbonilo.

Condensaciones aldólicas dirigidas. Equilibrio favorecido por deshidratación: reacciones de Claisen-Schmidt y Knoevenagel. Reacción de Mannich. Otras estrategias: reacciones de Perkin y de Darzens. Condensaciones intramoleculares: anelación de Robinson. Acilación de carbaniones: condensaciones de Claisen y de Dieckmann. Iluros de fósforo y reacción de Wittig. Iluros de azufre y reacción de metilación.

3.- Utilización de compuestos órgano metálicos y organoboranos para la formación de enlaces carbono-carbono.

Compuestos de litio y de magnesio (de Barbier-Grignard): preparación y reacciones. Compuestos de zinc: reacción de Reformatsky. Compuestos de boro: hidrobromación de olefinas.

4.- Formación de enlaces carbono-carbono mediante reacciones concertadas.

Reacción de Diels-Alder: estereoselectividad y regioselectividad. Ciclo adiciones $[2+2]$ térmicas y fotoquímica. Transposiciones sigma trópicas $[3,3]$ de Cope y de Claisen. β -Eliminaciones térmicas: pirólisis de óxidos de amina, de selenóxidos, de sulfoxidos y de sales de amonio.

5.- Reacciones con intermedios electro-deficitarios de elevada reactividad.

Intermedios catiónicos: transposiciones de Wagner-Meerwein y transposición pinacolínica. Carbenos y especies carbenoides: generación y reactividad. Ciclopropanación. Reacción de Simmons-Smith. Especies deficitarias basadas en nitrógeno: transposiciones de Curtius, de Hofmann, de Schmidt y de Beckman.

6.- Reacciones de reducción.

Hidrogenación catalítica y hidrogenólisis. Catálisis heterogénea y homogénea. Reducción de grupos carbonilo con hidruros de boro y de aluminio. Aminación reductiva. Reducciones con metales: reducción de Birch. Desoxigenación de compuestos carbonílicos: reducciones de Clemensen y de Wolff-Kishner; desulfuración de ditianos.

7.- Oxidaciones.

Oxidación de alcoholes: reactivos de Cr(VI). Oxidación de olefinas: reactivos de Mn(VII) y Hueso(VIII); peróxidos y perácidos; rotura oxidativa. Oxidación de glicoles. Oxidación de cetonas: reacción de Baeyer-Villiger. Oxidación arílica.

Bibliografía

Organic Chemistry (7th Ed) de T.W. G. Solomons y C. Fryhle. John Wiley & Sons, Inc. New York, 2000.

Organic Chemistry (3th Edition) de K.P.C. Vollhardt y N.E. Schore, W.H. Freeman and Company New York, 1998.