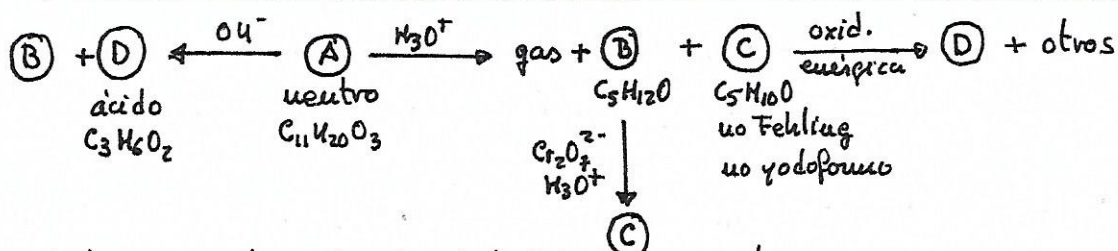


33. Al tratar un compuesto A de comportamiento neutro (ni ácido ni base), de fórmula molecular $C_{11}H_{20}O_3$ con un ácido mineral se desprende un gas que enturbia las disoluciones acuosas de hidróxido de bario y se obtiene una mezcla de los compuestos B ($C_5H_{12}O$) y C ($C_5H_{10}O$). Al tratar el compuesto A con un álcali se obtiene B y un ácido D ($C_3H_6O_2$). La oxidación de B con dicromato en medio ácido produce C. Oxidando enérgicamente C se obtiene D y una mezcla de otros productos. El compuesto C no reduce la disolución de Fehling y da negativo la reacción del iodoformo. Deduce razonadamente las estructuras de los compuestos A, B, C y D.

Cataluña 2000.B5.

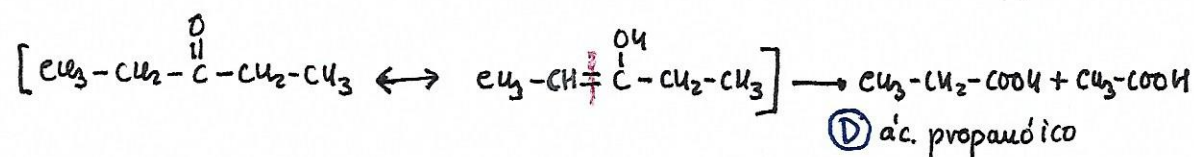


Podemos interpretar los datos de la siguiente manera:

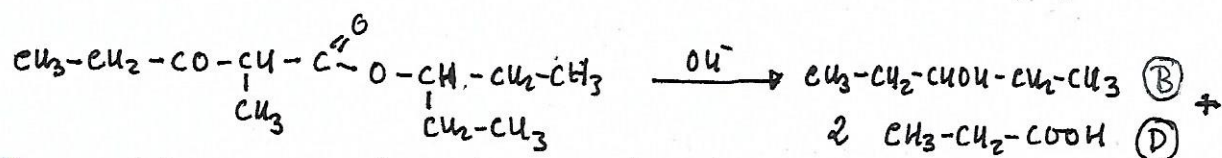
- A tiene dos insaturaciones que pueden ser debidas a enlaces $C=O$, dobles enlaces $C=C$ o ciclos pero dado el número de oxígenos de A y las reacciones posteriores nos inclinamos por la posibilidad de que sean dos enlaces $C=O$.
- Cuando A se trata con un ácido mineral se obtiene el compuesto B que, por su fórmula molecular podemos ver que no tiene insaturaciones por tanto ha de ser un alcohol o un éter y también un compuesto C que tiene una insaturación que no corresponde a un aldehído porque da negativa la prueba con el reactivo de Fehling y tampoco es una metil cetona porque no da la reacción del yodoformo.
- Además de B y C, en la reacción de A con un ácido mineral, se desprende un gas que enturbia una disolución de hidróxido de bario; ese gas no puede ser otro que el CO_2 ya que con $Ba(OH)_2$ formaría un precipitado de $BaCO_3$. Además el CO_2 contiene el átomo de carbono que faltaba, ya que A tiene 11 átomos de carbono y la suma de los átomos de carbono de B y C es 10. Esta reacción es, por tanto, una descarboxilación que es propia de los β -cetoácidos o β -cetoésteres. Como A es neutro se trata de un β -cetoéster.
- B por oxidación da C que es una cetona, pero no una metil cetona, de 5 átomos de carbono, luego el grupo carbonilo tiene que estar en el carbono 3. La única posibilidad es que \textcircled{C} sea la 3-pentanona: $CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$ y el alcohol \textcircled{B} que por oxidación daría la 3-pentanona sería el 3-pentanol: $CH_3-CH_2-CHOH-CH_2-CH_3$.

(33) (Continuación)

- La oxidación drástica de una cetona transurre a través de la forma enol:



- Finalmente, el compuesto A tratado con un alcali nos da los compuestos B y D; pero A tiene 11 átomos de carbono y la suma de los átomos de carbono de B y D es 8, luego debe dar 2 moléculas de D y una de B. Teniendo en cuenta esto y que A es un β -cetoéster propionico:



(A) 2-metil-3-oxo-pentanoato de 1-etilpropilo