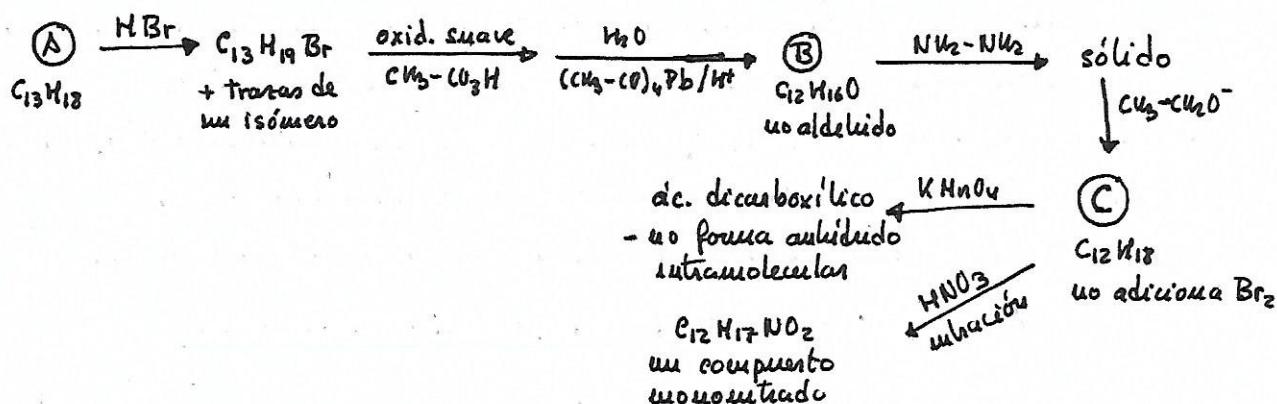


19. Un hidrocarburo "A" tiene por fórmula  $C_{13}H_{18}$ . Adiciona ácido bromhídrico ( $HBr$  en disolución) produciendo casi exclusivamente un solo producto de fórmula  $C_{13}H_{19}Br$  y sólo trazas de un isómero de éste. Mediante una oxidación suave con ácido peracético ( $CH_3-CO_3H$ ) con posterior hidrólisis y tratamiento con tetraacetylplomo en medio ácido produce un compuesto "B" de fórmula  $C_{12}H_{16}O$  que da resultado negativo el ensayo con líquido de Fehling.

El compuesto "B" reacciona con la hidracina produciendo un sólido que tratado con etóxido sódico a  $200^{\circ}C$  nos da el compuesto "C" de fórmula  $C_{12}H_{18}$  que no adiciona bromo. Con una oxidación fuerte de "C" con permanganato potásico, se obtiene un ácido dicarboxílico de fórmula  $C_6H_6O_4$  que no puede formar anhídrido intramolecular. Por nitración de "C" sólo se consigue obtener un derivado mononitrado de fórmula  $C_{12}H_{17}NO_2$ .

Propón estructuras para los compuestos "A", "B" y "C" coherentes con los datos y escribe las reacciones que permiten transformar "A" en "B" y éste en "C".

Valencia 2006.3.



- El compuesto A tiene cinco insaturaciones, una de ellas es un doble enlace porque adiciona  $HBr$  para dar casi exclusivamente un derivado halogenado. Según la regla de Markovnikov el derivado halogenado obtenido será aquel en el que el Br estará en el carbono más sustituido, si aquí se obtiene casi exclusivamente uno, el bromo estará sobre ese carbono terciario.
- Por otra parte A adiciona un mol de  $HBr$  por tanto las otras cuatro insaturaciones corresponderán a un anillo benzénico.
- La reacción del derivado halogenado con perácidos y la posterior hidrólisis y el tetraacetylplomo hace que se pierda un carbono y aparezca un grupo carbonilo que tiene que estar en el carbono que soportaba al Br y ha de ser una cetona porque el compuesto B no da positivo el ensayo de Fehling.
- El compuesto B, sufre una reducción de Wolff-Kishner que consiste en el tratamiento del grupo carbonilo con hidrazina para formar una hidrazona (compuesto sólido) que posteriormente con etóxido sódico y a  $200^{\circ}C$  el carbono unido con doble enlace al nitrógeno en la hidrazona se reduce

## (19) (Continuación)

a metileno y el resultado final es el hidrocarburo C que solo tiene las cuatro insaturaciones del anillo aromático.

- Cuando C se oxida con permananato nos da un ácido benzocarboxílico lo que indica que el anillo benzénico tenía dos sustituyentes que deben estar en posición "para", para que el ácido no pueda formar anhídridos internos.
- Por otra parte, cuando C se mitra solo da un compuesto mitrado; como los radicales alquilo son activantes y orientan a orto y para, esos radicales, además de estar en posición "para" tienen que ser iguales, es decir, de tres carbonos cada uno. (propilos). Eso supone que el compuesto A es un anillo benzénico con un radical propilo y otro radical de cuatro átomos de carbono con un doble enlace.

Con todo esto, las reacciones y las estructuras de los compuestos "A", "B" y "C" son las siguientes:

