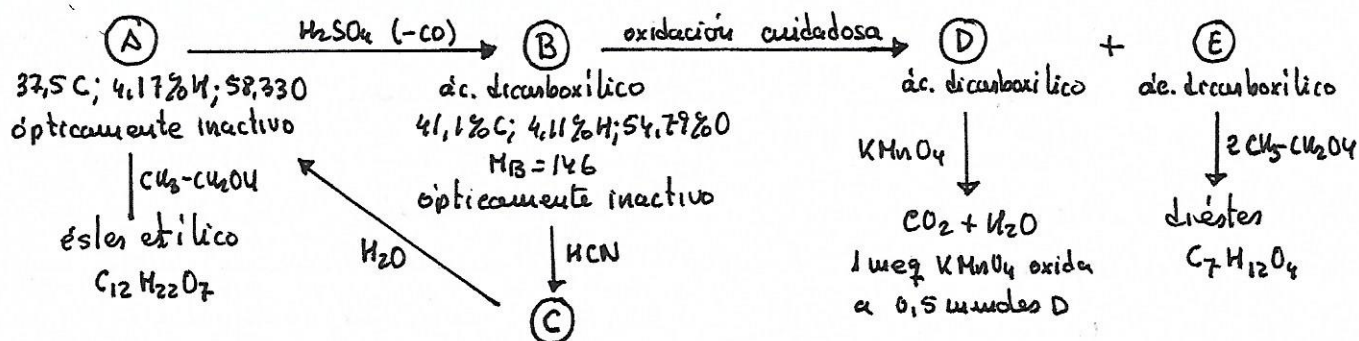


40. Un ácido orgánico A que contiene 37,5% de C, 4,17% de hidrógeno y el resto oxígeno, es capaz de dar un éster etílico de fórmula  $C_{12}H_{22}O_7$ . Cuando A se trata con ácido sulfúrico fumante tiene lugar un desprendimiento de CO obteniéndose un ácido dicarboxílico B, que contiene un 41,1% de C y 4,11% de H siendo el resto O, y cuya masa molecular es 146. Tanto A como B son ópticamente inactivos. Cuando B se trata con ácido cianhídrico, lo adiciona dando un compuesto C que por hidrólisis conduce a A. Por oxidación cuidadosa de B se obtienen dos compuestos D y E. D es un ácido dicarboxílico que se oxida con permanganato dando  $CO_2$  y agua de forma tal que un miliequivalente de permanganato oxida exactamente 0,5 milimoles de D. E es también un ácido dicarboxílico cuyo diéster etílico tiene de fórmula  $C_7H_{12}O_4$ .  
¿Cuáles son las fórmulas semidesarrolladas de A, B, C, D y E?

Galicia 1997.Q4.



Calculamos la fórmula empírica de A. En 100 g de A hay:

$$m_C = 37,5 \text{ g} \rightarrow n_C = \frac{37,5}{12} = 3,125; \quad m_H = 4,17 \text{ g} \rightarrow n_H = \frac{4,17}{1} = 4,17$$

$$m_O = 58,33 \text{ g} \rightarrow n_O = \frac{58,33}{16} = 3,646$$

Dividiendo por el número de moles más pequeño obtenemos la relación entre los moles de los tres elementos:

$$C: \frac{3,125}{3,125} = 1 \quad H: \frac{4,17}{3,125} = 1,334 \approx \frac{4}{3} \quad O: \frac{3,646}{3,125} = 1,167 \approx \frac{7}{6}$$

## (40) (Continuación)

Para no tener subíndices fraccionarios multiplicamos todo por 6 y la fórmula empírica de A sería:  $A: (C_6H_8O_7)_n$

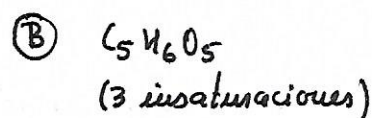
- Cuando A se trata con etanol forma un éster que tiene 12 átomos de carbono. Teniendo en cuenta que cada radical etilo que se añade al ácido A aumenta el número de carbonos en 2 unidades y el número de hidrógenos en 5 unidades, tenemos que pensar que se han añadido tres radicales etilo y eso quiere decir que se trata de un ácido tricarbónico y que la n de la fórmula empírica de A es 1 ya que el número de átomos de carbono del éster final es 12. Así pues, la fórmula molecular de A es  $C_6H_8O_7$ , que tiene tres insaturaciones que corresponden a 3 enlaces  $C=O$  de otros tantos grupos carboxílicos. El otro oxígeno que tiene (además de los 6 que están dentro de los grupos carboxílicos) tiene que formar parte de un grupo alcohol (o éter, menos probable)

- Calculamos la fórmula molecular de B:

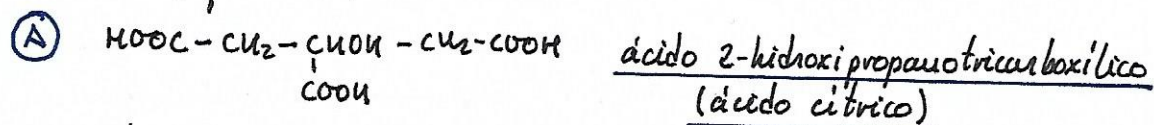
$$m_C = 146 \cdot 0,411 = 60,006 \quad n_C = \frac{60,006}{12} = 5$$

$$m_H = 146 \cdot 0,0411 = 6,0006 \quad n_H = \frac{6,0006}{1} = 6$$

$$m_O = 146 \cdot 0,5479 = 79,9934 \quad n_O = \frac{79,9934}{16} = 5$$



- Para que A sea un ácido tricarbónico con un grupo alcohol y ópticamente inactivo tiene que ser:



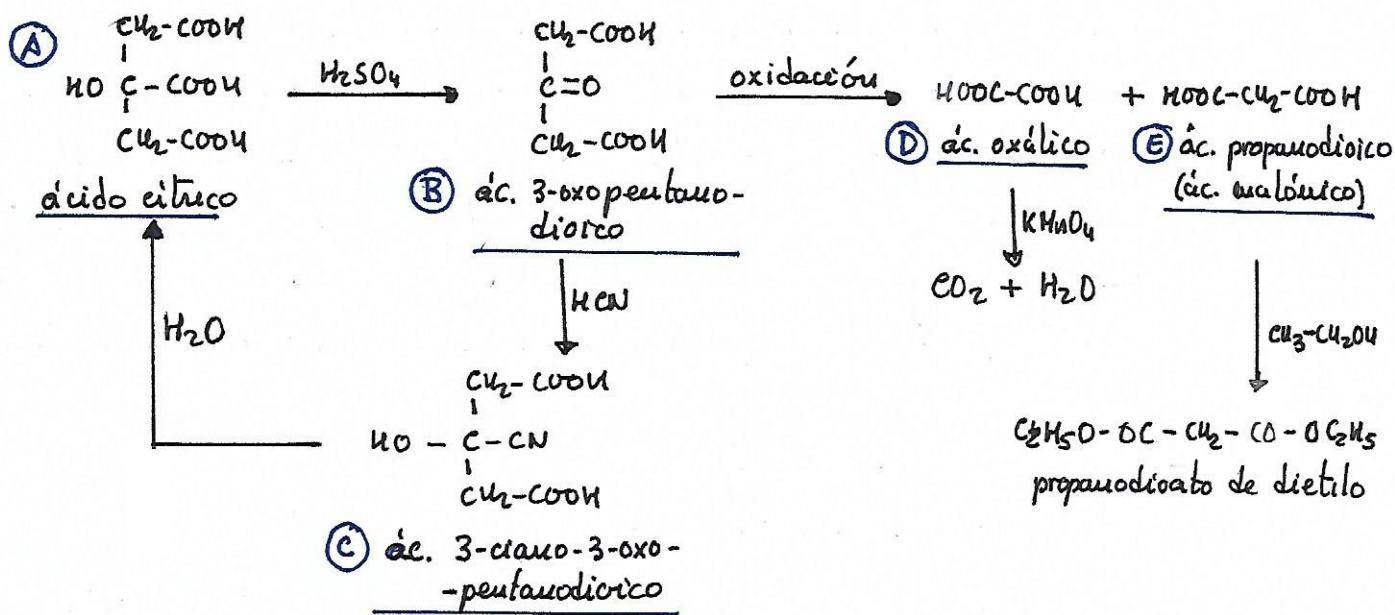
- El compuesto A con  $H_2SO_4$  fumante se descarboxila perdiendo un grupo carbonilo y una molécula de agua y el compuesto B sigue teniendo tres insaturaciones; esto indica que tras la descarboxilación se ha formado un nuevo grupo carbonilo mediante la pérdida de agua a partir de los dos grupos alcohol que quedan sobre el mismo carbono.
- El compuesto B, como tiene un grupo carbonilo, es capaz de adicionar un grupo CN y formar de nuevo un alcohol. Sería el compuesto C que por hidrólisis vuelve a transformarse el grupo cianuro en grupo carboxílico y se vuelve a obtener el ácido cítrico



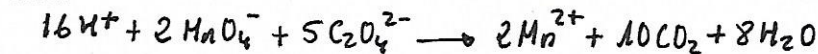
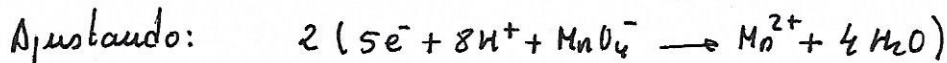
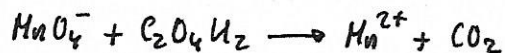
40 (Continuation)

-Por otra parte el compuesto B por oxidación nos da dos ácidos dicarboxílicos. Como B tiene cinco átomos de carbono, los ácidos dicarboxílicos productos de la oxidación tendrán uno, 2 átomos de carbono (D) y otro 3 átomos de carbono (E). Éste último, con etanol forma un éster etílico que lógicamente tiene cuatro átomos de carbono más. El ácido D es oxidado por el  $\text{KMnO}_4$  hasta dar  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

La secuencia de reacciones sería:



- la reacción iónica del  $\text{KMnO}_4$  con el  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  sería:



$$\text{equiv. MnO}_4^- = \text{equiv. C}_2\text{O}_4^{2-}$$

Teniendo en cuenta que equiv.  $C_2O_4^{2-} = \frac{M_{C_2O_4^{2-}}}{N_{eq\ C_2O_4^{2-}}}$  siendo  $N_{eq\ C_2O_4^{2-}} = \frac{M_{C_2O_4^{2-}}}{n^{\circ} e^-}$

es decir:  $\text{equiv. } \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \frac{\mu_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}{M_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} \cdot \mu^\circ e^- = \text{moles } \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \cdot 2$

En la misma relación se puede poner con miliequivalentes y milimoles:

$$1 \text{ meq MnO}_4^- = 2 \cdot \text{millimoles C}_2\text{O}_4^{2-}$$

¿está mal el enumerado?