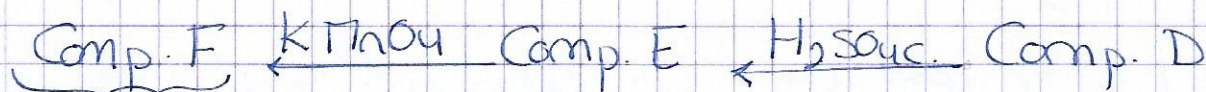
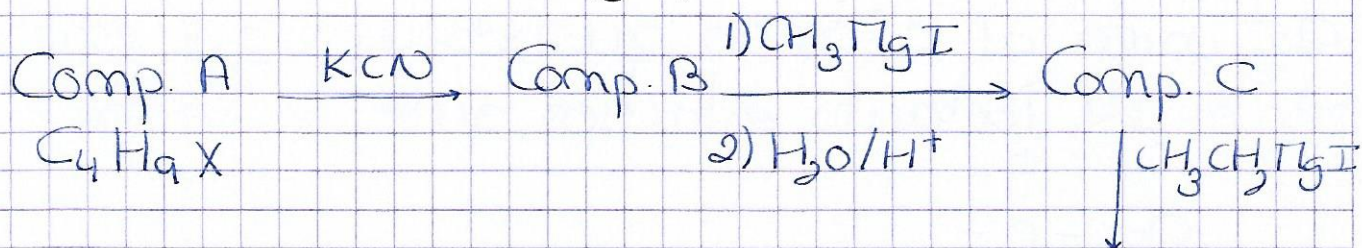


- Ejercicio N°3. Modelo B. - Cuando un derivado monohalogenado A (C_4H_9X) se hace reaccionar con cianuro potásico se transforma en B, que reacciona en disolución etérea con un mol de yoduro de etilmagnesio obteniéndose, tras hidrolizar, un compuesto C. C reacciona con yoduro de etilmagnesio para dar D, que con ácido sulfúrico concentrado da E. El tratamiento de E con permanganato concentrado conduce a F, cuyos datos espectroscópicos son: IR = 1775 cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ $\delta = 2,4$ (cuadruplete, 2H), $\delta = 2,1$ (singlete, 3H) y $\delta = 1,1$ (triplete, 3H). Indica todos los estructuras, nombres y fórmulas de A a F.



Datos espectroscópicos.

IR \Rightarrow Banda a $1775 \rightarrow$ Presencia del grupo carbonilo.

¿Posibilidades?

• Ácido carboxílico \rightarrow Tendencia que aparece en IR la banda tan característica del grupo OH terminal a $\sim 3400-2400 \rightarrow$ Descartado

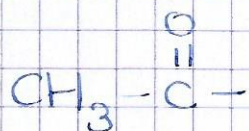
• Ésteres \rightarrow Banda a ~ 1200 del C-O-C
 \rightarrow Descartado.

El compuesto F será un aldehído o una cetona.
Datos $^1\text{H-NMR}$: es la técnica que más información nos da sobre la estructura de una molécula. Ya que nos informa de la influencia del entorno de cada átomo.

En nuestro caso tenemos:

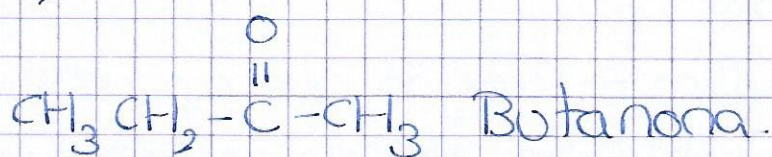
$\delta = 2,4$: cuádruplete, $2\text{H} \rightarrow$ Nos indica que tenemos un carbono con 2H que tiene un carbono contiguo con 3H . (de ahí la señal cuádruplete): $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$

$\delta = 2,1$: singlete, $3\text{H} \rightarrow$ Nos indica que tenemos un carbono con 3H que no sufre apantallamiento; es decir, no tiene carbonos contiguos que tengan hidrógenos. Esto nos hace pensar en un grupo CH_3 unido al carbonilo que sabemos que existe por el IR. Por tanto, estamos ante una cetona.



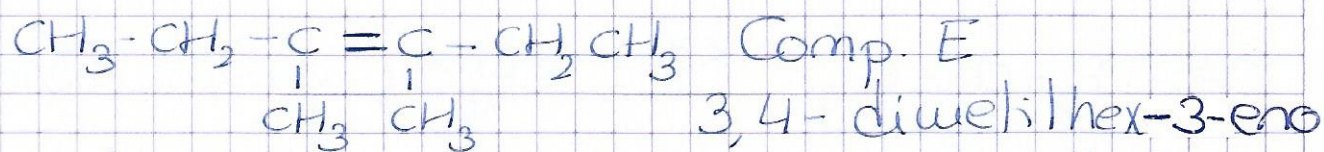
$\delta = 1,1$: triplete, $3\text{H} \rightarrow$ Carbono con 3H unido a un carbono que tiene 2H (da el triplete). Es el grupo metilo que nos aparecía en el $\delta = 2,4$.

Así, la molécula F es:



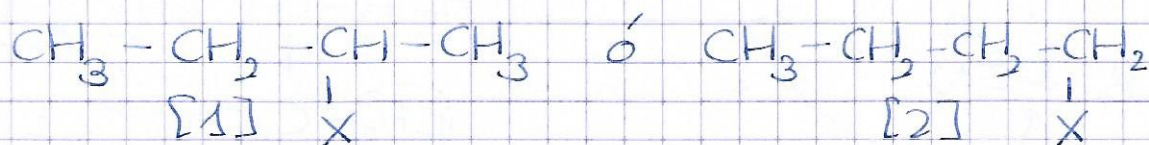
El compuesto F proviene de una oxidación con permanganato, lo que nos indica que el compuesto E presenta un doble enlace y como

- en la oxidación solo se obtiene el compuesto F, el alqueno E será simétrico. Entonces, tenemos:

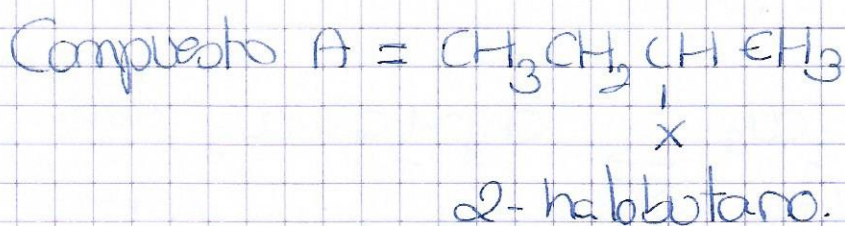


Ya tenemos identificados 2 compuestos. Vayamos al principio de la reacción.

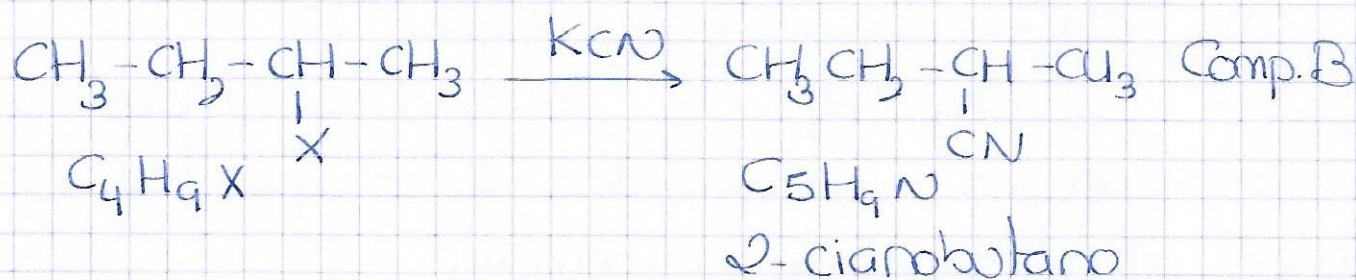
- El compuesto de partida A no posee insaturaciones. La propia fórmula nos lo indica. Así, que, podemos tener las siguientes opciones para el compuesto A:



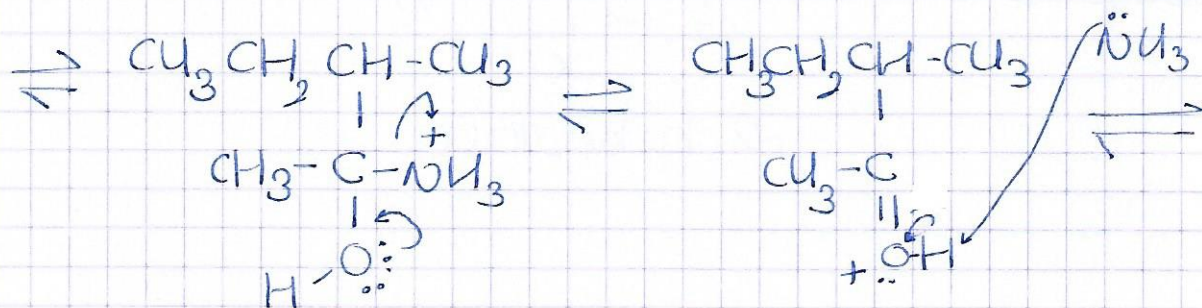
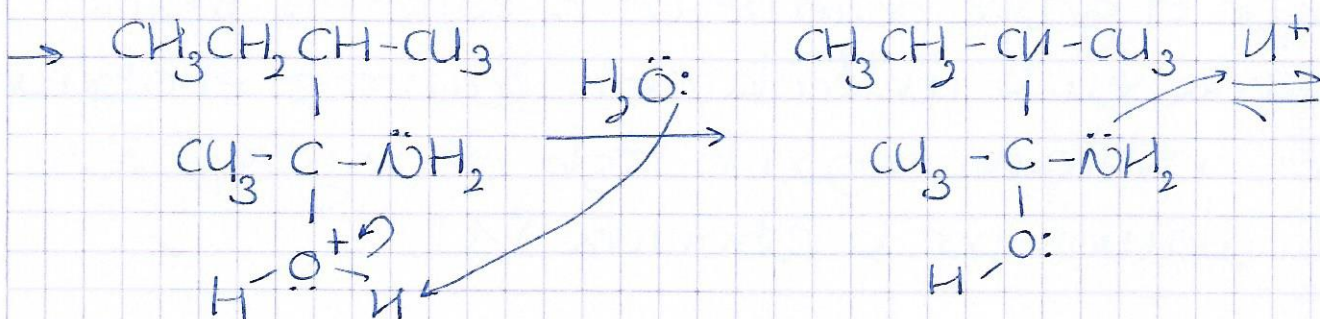
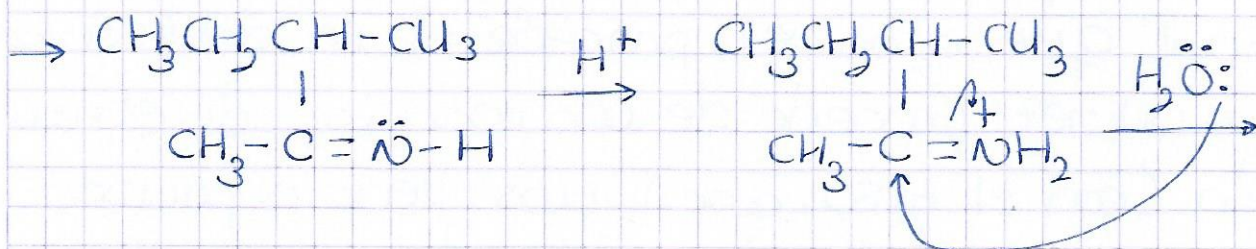
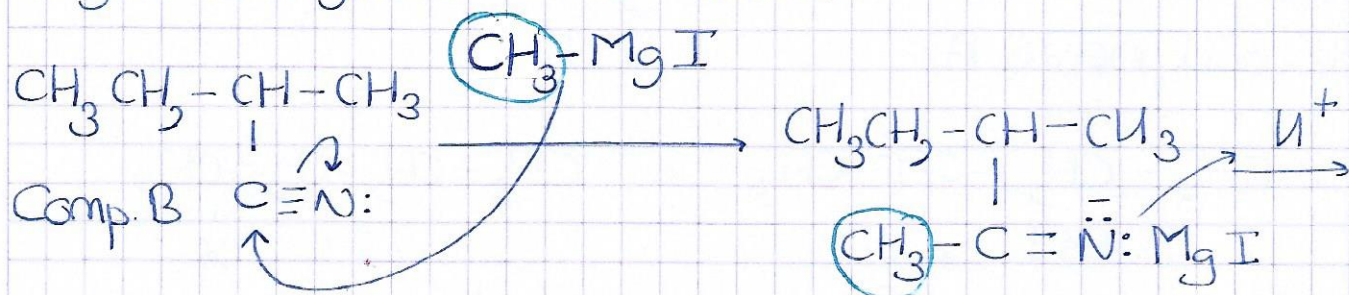
- Puesto que tenemos una cetona como producto final que sabemos procede de un doble enlace que, a su vez, procede de una reacción de eliminación (con el H_2SO_4 conc.), nos lleva a pensar a que el grupo saliente va a estar en posición interna en la molécula para favorecer el alqueno más sustituido según la regla de Saytzeff. Nos decantamos por la estructura [1].

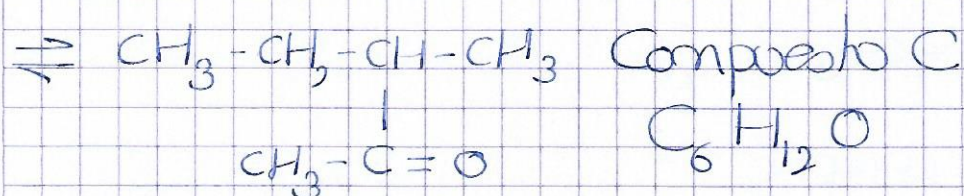


La reacción del derivado monohalogenado con KCN, da lugar a un nitrilo mediante una reacción de sustitución:



Ahora bien, la reacción de nitrilos con reactivos de Grignard (organomagnésicos) da lugar a cetonas. Según el siguiente mecanismo:

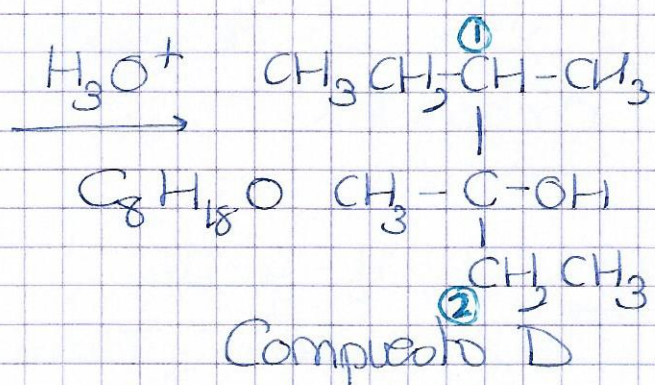
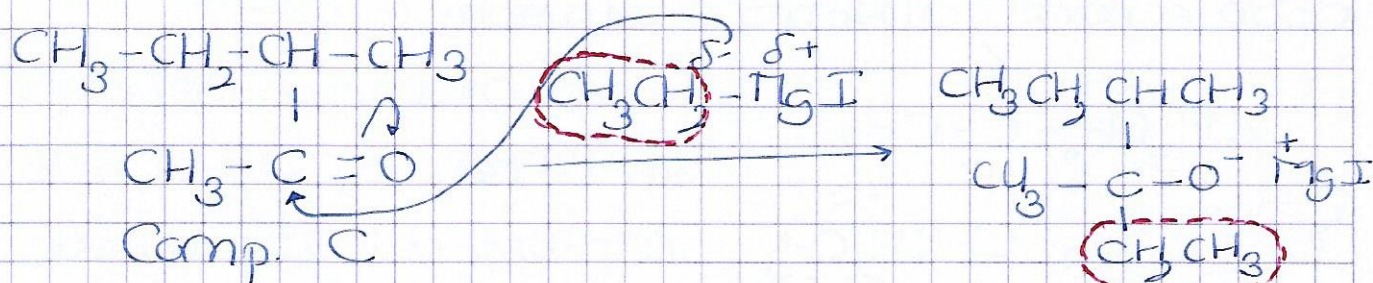




3-metilpentan-2-ona

La reacción de la cetona C con el reactivo de Grignard, da lugar a un alcohol que será el compuesto D.

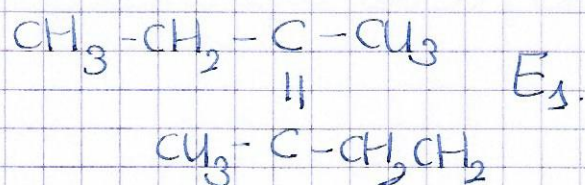
Tenemos:



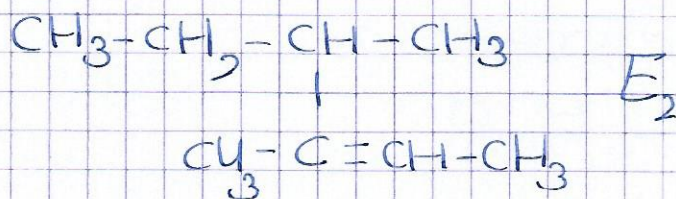
3,4-dimetilhexan-3-ol

Este compuesto, con el ácido sulfúrico concentrado, da una reacción de eliminación (deshidratación).

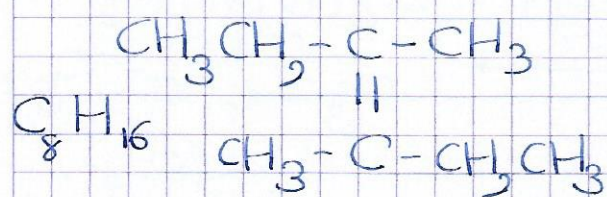
La eliminación puede ocurrir con cualquiera de los H marcados. Si tiene lugar con el H del C₄, obtenemos:



Si tiene lugar con el H del C₂, tenemos:



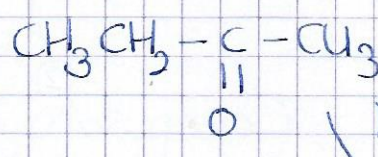
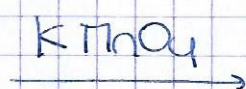
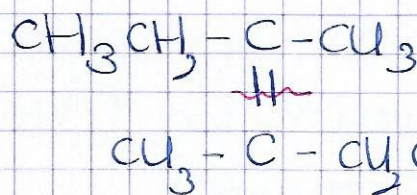
Como la regla de Saytzeff establece que en una reacción de eliminación se obtiene de forma mayoritaria el alqueno termodinámicamente más estable y éste es el más sustituido (el que tenga menor nº de H en los C formadores del doble enlace), nuestro compuesto E será:



Comp. E.

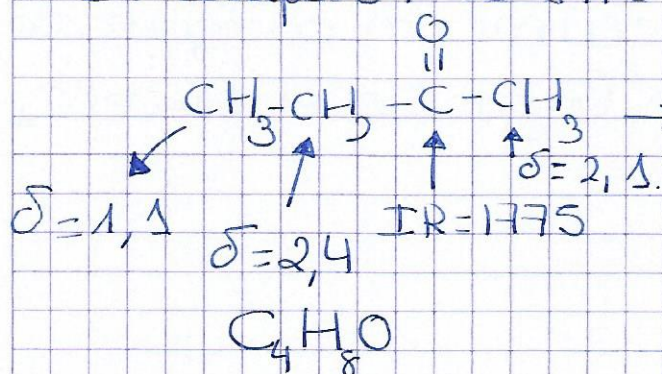
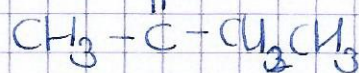
(E)-3,4-dimetilhex-3-eno

La oxidación del alqueno con KMnO₄ da lugar a la ruptura del doble enlace y obtención de grupos carbonilos.



Mismo compuesto.

El compuesto F es entonces:



Butanona ← Compuesto que habíamos deducido por los datos espectroscópicos.