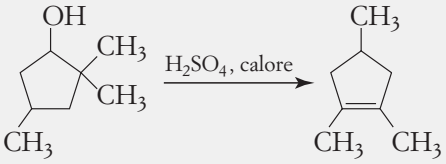
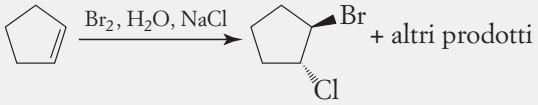
PRIMA RASSEGNA DI PROBLEMI

Questi problemi servono a rivedere i concetti esposti nei Capitoli 1-12.

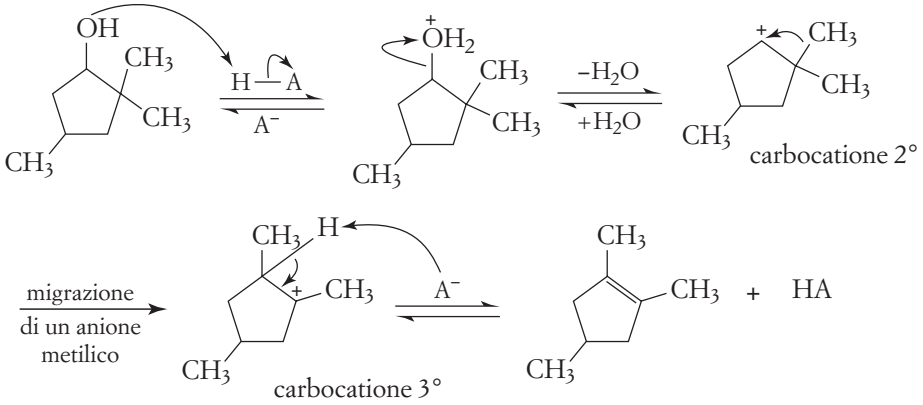
RP.1 Proponete un meccanismo ragionevole per ciascuna delle seguenti reazioni:

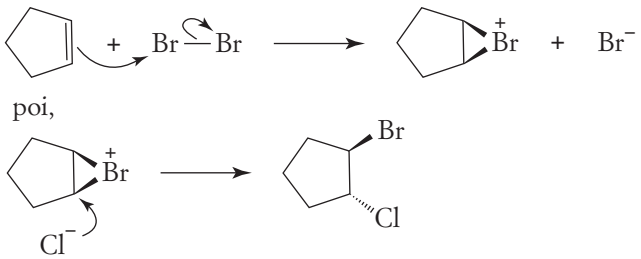
(a) 

(b) 

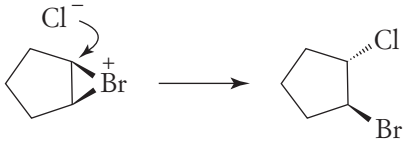
+ altri prodotti

(c) Quali altri prodotti vi attendereste dalla reazione riportata in (b)?

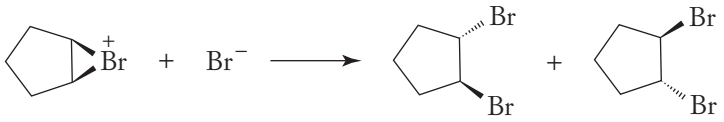
(a) 

(b) 

(c) L'enantiomero del prodotto indicato, che si forma in quantità equimolari secondo la seguente reazione:

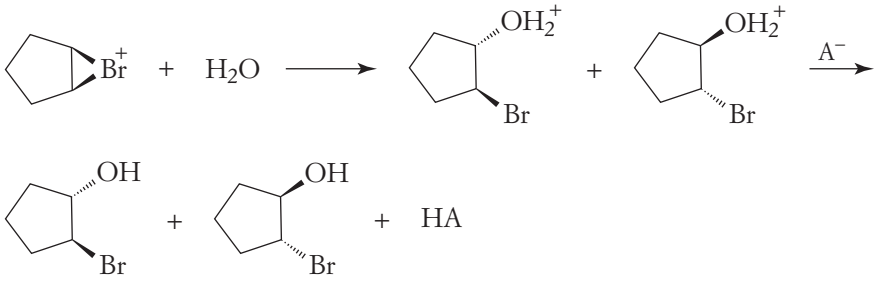


Il *trans*-1,2-dibromociclopentano, che si forma in miscela racemica mediante la reazione dello ione bromonio con uno ione bromuro:



trans-1,2-Dibromociclopentano racemico

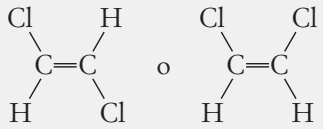
E il *trans*-2-bromociclopentanolo (bromoidrina), che si forma (come miscela racemica) per reazione dello ione bromonio con acqua.



trans-2-Bromociclopentanolo racemico

RP.2 Quale composto in ciascuna coppia è più polare?

(a) $CHCl_3$ o CCl_4

(b)  o

(c) CH_3I o CH_3Cl

(a) $CHCl_3$ (b) L'isomero *cis* (c) CH_3Cl

RP.3 Il momento dipolare di BF_3 è 0 D mentre quello di NF_3 è 0,24 D, sebbene ciascun composto presenti un solo tipo di legame chimico. Cosa potete dedurre in merito alle strutture molecolari dei due composti?

Si può dedurre che nella molecola di BF_3 i legami sono disposti secondo una geometria tale per cui i momenti di dipolo associati ai singoli legami si elidono a vicenda, contrariamente a quanto accade per NF_3. Il momento di dipolo nullo della molecola insieme ad altre prove sperimentali indica che BF_3 possiede una geometria piana trigonale, mentre NF_3 ha una struttura piramidale trigonale.

RP.4 (a) Qual è l'ibridazione degli atomi di carbonio del ciclopropano?
(b) In base all'ibridazione prevista, cosa c'è di insolito negli angoli di legame di questo composto?
(c) Cosa vi attendereste in merito alla facilità di rottura dei legami carbonio–carbonio in questo composto rispetto a quelli presenti, ad esempio, nel propano?

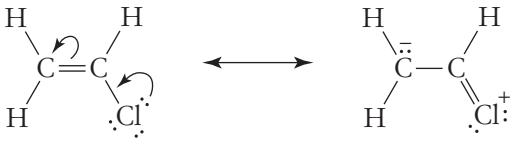
(a) sp^3
(b) Sono molto più piccoli (60°) del valore atteso di 109,5°.
(c) I legami piegati del ciclopropano, come molle compresse, immagazzinano energia che viene rilasciata nel corso della reazione di apertura dell'anello a tre termini.

RP.5 Sono noti i seguenti dati:

	$CH_2{=}CH_2$	CH_3CH_2Cl	$CH_2{=}CHCl$
Lunghezza di legame C—Cl		1,76 Å	1,69 Å
Lunghezza di legame C=C	1,34 Å		1,38 Å
Lunghezza di legame C—C		1,54 Å	
Momento dipolare	0 D	2,05 D	1,44 D

Spiegate ciascuna delle seguenti affermazioni facendo ricorso alla teoria della risonanza:
(a) La lunghezza del legame C—Cl in $CH_2{=}CHCl$ è minore rispetto a quella in CH_3CH_2Cl
(b) La lunghezza del legame C=C in $CH_2{=}CHCl$ è maggiore rispetto a quella in $CH_2{=}CH_2$
(c) Il momento dipolare di CH_3CH_2Cl è maggiore rispetto a quello di $CH_2{=}CHCl$

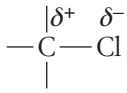
Tutte le differenze elencate si spiegano in termini del contributo apportato dalle strutture di risonanza **A** e **B** alla molecola $CH_2{=}CHCl$.



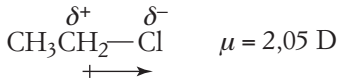
A **B**

(a) Per via del contributo apportato all'ibrido da **B**, il legame C—Cl di $CH_2{=}CH{-}Cl$ manifesta un parziale carattere di doppio legame e, quindi, è più corto del "puro" legame semplice presente in $CH_3CH_2{-}Cl$.
(b) Il contributo apportato all'ibrido da **B** conferisce un parziale carattere di legame semplice al doppio legame carbonio-carbonio di $CH_2{=}CH{-}Cl$, che per questa ragione risulta più lungo del legame doppio "puro" presente in $CH_2{=}CH_2$.

(c) La differenza di elettronegatività fa sì che il legame carbonio-cloro presenti la seguente polarizzazione:

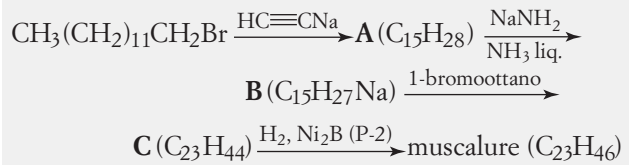


Questo effetto spiega, quasi del tutto, il momento di dipolo di CH_3CH_2Cl.



In CH_3CH_2—Cl, tuttavia, il contributo di **B** all'ibrido tende ad opporsi alla polarizzazione del legame C—Cl dovuta alla differenza di elettronegatività. Vale a dire, la risonanza annulla in parte l'effetto dovuto alla differenza di elettronegatività, attenuando il momento di dipolo.

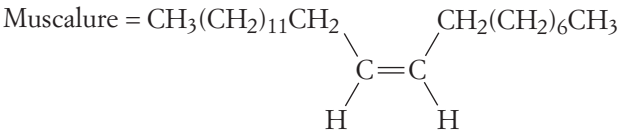
RP.6 Proponiamo sotto una sintesi per il «muscalure», il feromone della mosca comune. Indicate le strutture di ciascun intermedio e quella dello stesso muscalure.



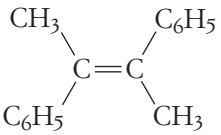
A = $CH_3(CH_2)_{11}CH_2C{\equiv}CH$

B = $CH_3(CH_2)_{11}CH_2C{\equiv}CNa$

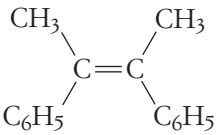
C = $CH_3(CH_2)_{11}CH_2C{\equiv}CCH_2(CH_2)_6CH_3$

Muscalure = 

RP.7 Scrivete le strutture dei diastereomeri del 2,3-difenil-2-butene e assegnate a ciascuno la notazione (*E*) o (*Z*). L'idrogenazione di un diastereomero con palladio come catalizzatore genera una forma racemica; l'analogo trattamento dell'altro diastereomero genera una forma meso. In base a questo risultato individuate il diastereomero (*E*) e quello (*Z*).

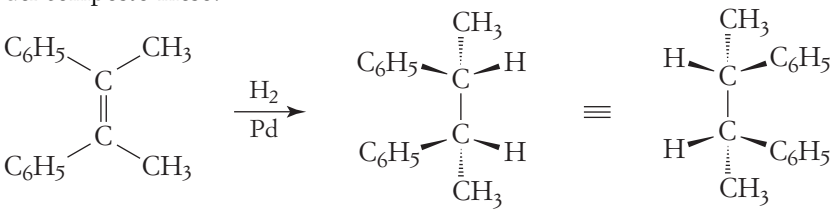


A (*E*)-2,3-Difenil-2-butene



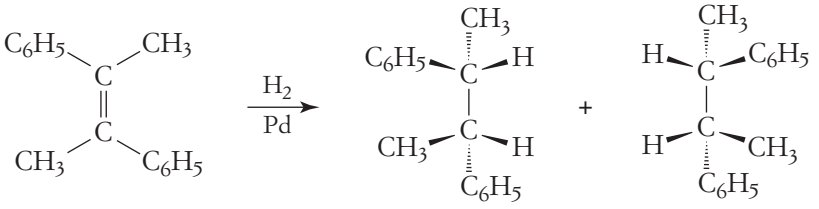
B (*Z*)-2,3-Difenil-2-butene

L'idrogenazione catalitica dell'isomero (*Z*), essendo una addizione *sin*, porta alla formazione del composto meso.



(*Z*) (per addizione su una faccia) un composto meso (per addizione sull'altra faccia)

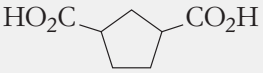
L'addizione *sin* di idrogeno all'isomero (*E*) porta alla formazione di una miscela racemica:



(*E*) (per addizione su una faccia) (per addizione sull'altra faccia)

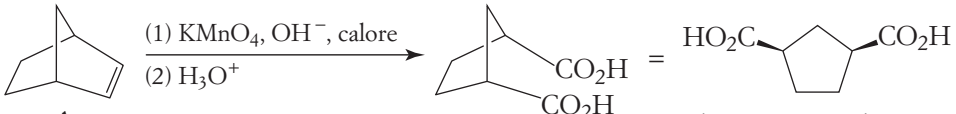
enantiomeri in miscela racemica

RP.8 La formula di un idrocarburo (**A**) è C_7H_{10}. Per idrogenazione catalitica **A** si converte in **B** (C_7H_{12}). Per trattamento a freddo con $KMnO_4$ diluito in ambiente basico **A** si converte in **C** ($C_7H_{12}O_2$). Per riscaldamento con $KMnO_4$ in soluzione basica seguito da acidificazione, il composto **A** o il composto **C** generano la forma meso dell'acido 1,3-ciclopentanodicarbossilico (vedi la struttura seguente). Proponete le strutture per i composti **A**-**C**.



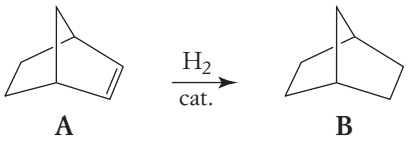
Acido 1,3-ciclopentanodicarbossilico

In base alla formula molecolare di **A** e al suo prodotto di idrogenazione **B**, si può concludere che **A** contiene due anelli e un doppio legame (**B** possiede due anelli). In base al prodotto dell'ossidazione drastica con $KMnO_4$ (composto **C**) e alla sua stereochimica, si può dedurre la struttura di **A**.

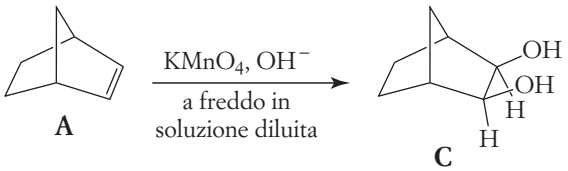


A Acido *meso*-1,3-ciclopentano-dicarbossilico

Il composto **B** è il biciclo[2.2.1]eptano, **C** è un glicole.



A **B**



A **C**

Si noti che anche **C** è un composto meso.

RP.9 Partendo dal propino e utilizzando qualsiasi altro reagente all'uopo necessario proponete una sintesi per ciascuno dei seguenti composti. (Non è necessario ripetere gli stadi descritti nelle parti precedenti del problema).

(a) 2-Butino

(b) *cis*-2-Butene

(c) *trans*-2-Butene

(d) 1-Butene

(e) 1,3-Butadiene

(f) 1-Bromobutano

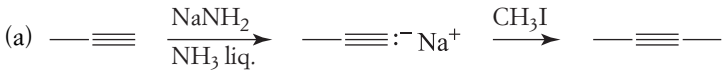
(g) 2-Bromobutano (in forma racemica)

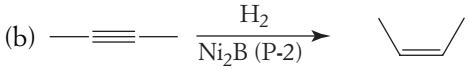
(h) (2*R*,3*S*)-2,3-Dibromobutano

(i) (2*R*,3*R*)- e (2*S*,3*S*)-2,3-Dibromobutano (in forma racemica)

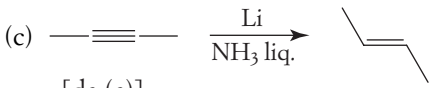
(j) *meso*-2,3-Butanodiolo

(k) (*Z*)-2-Bromo-2-butene

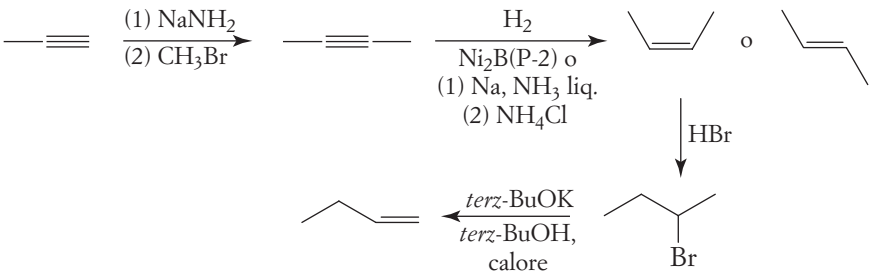
(a) 

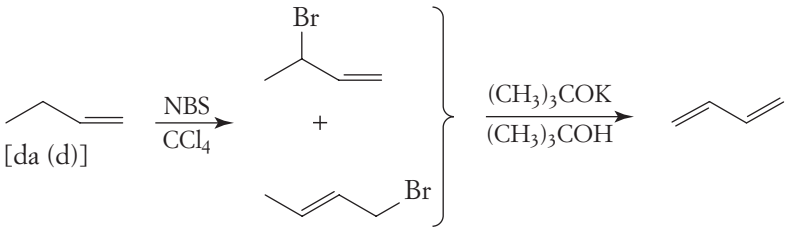
(b) 

[da (a)]

(c) 

[da (a)]

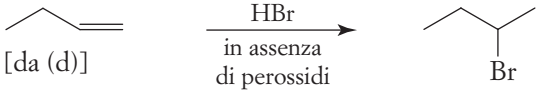
(d) 

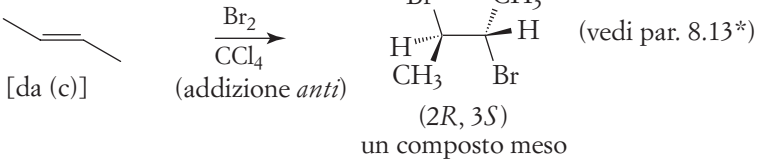
(e) 

(f)

(g)

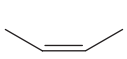
oppure



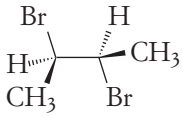
(h) 

(vedi par. 8.13*)

* Si veda T.W. Graham Solomons, Craig B. Fryhle, *Chimica organica*, terza edizione italiana condotta sulla nona edizione americana, Zanichelli, Bologna, 2008.

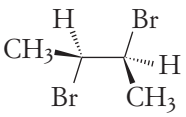
(i)  [da (b)]

$\xrightarrow[CCl_4]{Br_2}$ (addizione *anti*)



(2*R*, 3*R*)

+

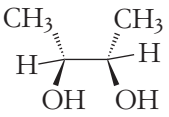


(2*S*, 3*S*)

una forma racemica

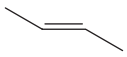
(j) [da (b)]

$\xrightarrow[(2)\ NaHSO_3]{(1)\ OsO_4}$ (addizione *sin*)

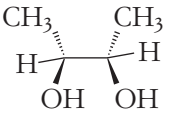


(vedi par. 8.16*)

oppure

 [da (c)]

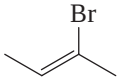
$\xrightarrow[(2)\ H_3O^+,\ \text{calore}]{(1)\ R\text{-}C(=O)\text{-}OOH}$ (addizione *anti*)



(vedi par. 11.15*)

(k)

$\xrightarrow[HOAc]{HBr,\ Br^-}$



(vedi par. 8.19*)

RP.10 La bromurazione del 2-metilbutano genera prevalentemente un prodotto di formula $C_5H_{11}Br$. Di quale prodotto si tratta? Mostrate come si potrebbe utilizzare tale prodotto nella sintesi di ciascuno dei seguenti composti. (Non è necessario ripetere stadi descritti in parti precedenti del problema.)

(a) 2-Metil-2-butene
(b) 2-Metil-2-butanolo
(c) 3-Metil-2-butanolo
(d) 3-Metil-1-butino
(e) 1-Bromo-3-metilbutano
(f) 2-Cloro-3-metilbutano
(g) 2-Cloro-2-metilbutano
(h) 1-Iodo-3-metilbutano

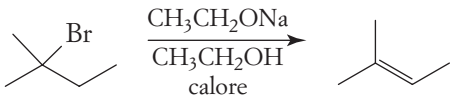
(i) $CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ e $CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}H$

(j) $(CH_3)_2CH\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}H$

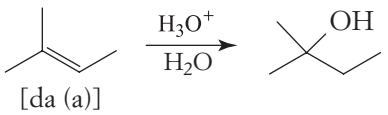
* Si veda T.W. Graham Solomons, Craig B. Fryhle, *Chimica organica*, terza edizione italiana condotta sulla nona edizione americana, Zanichelli, Bologna, 2008.

(vedi par. 10.6*)

(a)

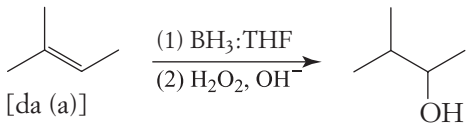


(b)



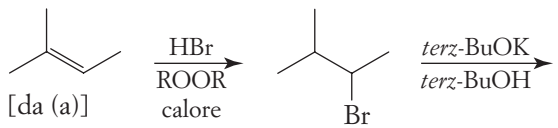
[da (a)]

(c)

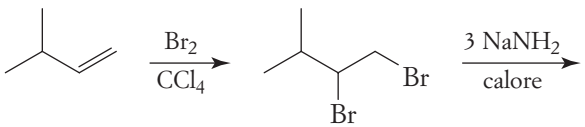


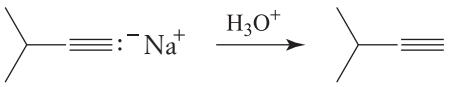
[da (a)]

(d)



[da (a)]

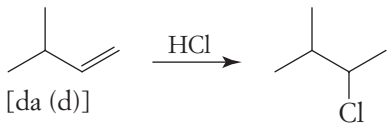




(e)

[da (d)]

(f)



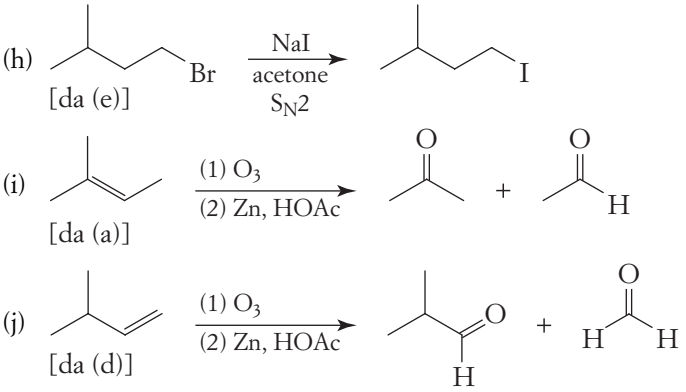
[da (d)]

(g)

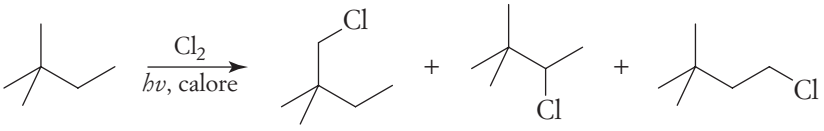
[da (a)]

* Si veda T.W. Graham Solomons, Craig B. Fryhle, *Chimica organica*, terza edizione italiana condotta sulla nona edizione americana, Zanichelli, Bologna, 2008.

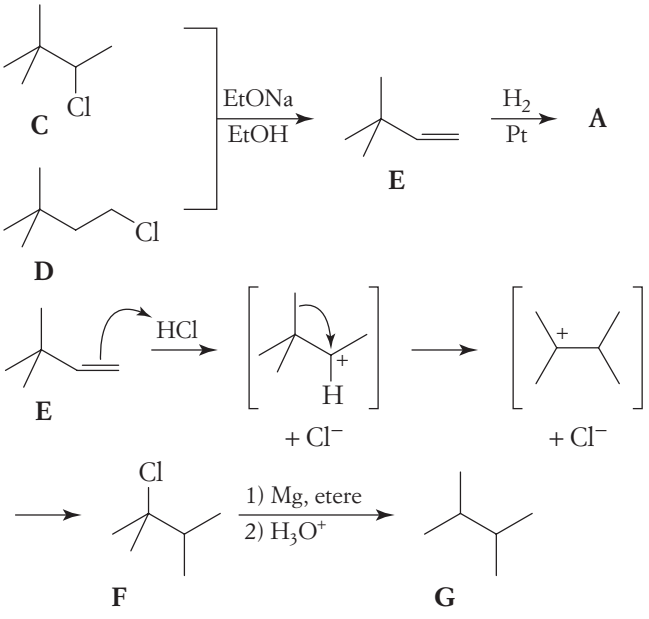
 © 978-88-08-0**6327**-4



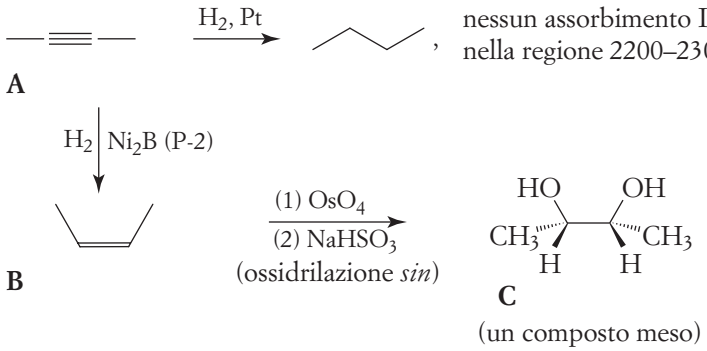
RP.11 Un alcano (**A**) di formula C_6H_{14} reagisce con cloro per dare tre composti di formula $C_6H_{13}Cl$: **B**, **C** e **D**. Di essi solamente **C** e **D** subiscono la deidroalogenazione con etossido di sodio in etanolo per formare un alchene. Inoltre, **C** e **D** portano allo stesso alchene **E** (C_6H_{12}). L'idrogenazione di **E** genera **A**. Trattando **E** con HCl si ottiene un composto (**F**) che è un isomero di **B**, **C** e **D**. Trattando **F** con magnesio in etere anidro e poi con acido diluito si ottiene come prodotto **G**, un isomero di **A**. Proponete le strutture per i composti **A**-**G**.



B non subisce la deidroalogenazione perché non presenta atomi di idrogeno in *β*; **C** e **D** reagiscono invece per deidroalogenazione, come mostrato di seguito:

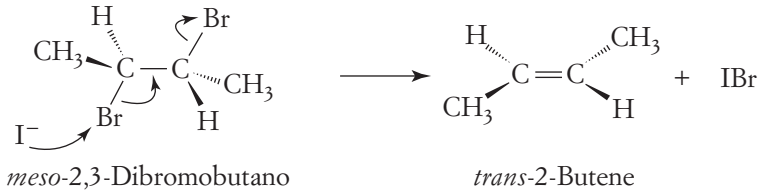


RP.12 Il composto **A** (C_4H_6) reagisce con idrogeno in presenza di platino come catalizzatore per dare il butano. Il composto **A** reagisce con Br_2 in CCl_4 e $KMnO_4$ acquoso. Lo spettro IR di **A** non mostra assorbimenti nella regione tra 2200-2300 cm^{-1}. Per trattamento con idrogeno e Ni_2B (P-2 come catalizzatore), **A** si converte in **B** (C_4H_8). Trattando **B** con OsO_4 e poi con $NaHSO_3$ si ottiene **C** ($C_4H_{10}O_2$). Il composto **C** non può essere risolto. Proponete le strutture dei composti **A**-**C**.

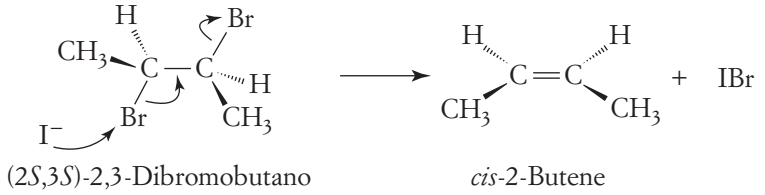


RP.13 Trattando il composto *meso*-2,3-dibromobutano con ioduro di potassio in etanolo si verifica la dealogenazione con formazione del *trans*-2-butene. Analogamente, la dealogenazione di una delle due forme enantiomeriche del 2,3-dibromobutano genera il *cis*-2-butene. Proponete una spiegazione meccanicistica dei risultati.

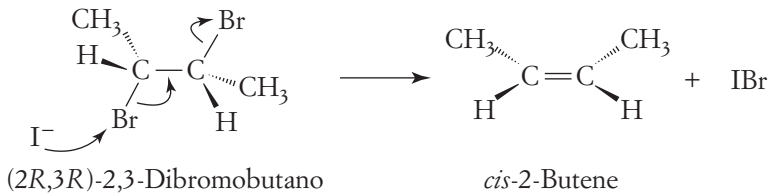
Le eliminazioni sono *anti* e richiedono una disposizione anti-coplanare degli atomi di bromo.



meso-2,3-Dibromobutano *trans*-2-Butene



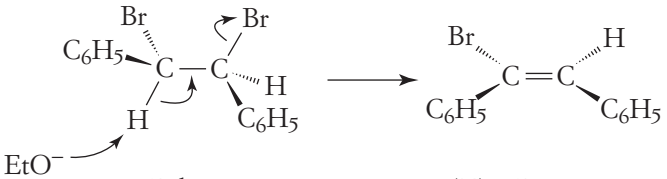
(2*S*,3*S*)-2,3-Dibromobutano *cis*-2-Butene



(2*R*,3*R*)-2,3-Dibromobutano *cis*-2-Butene

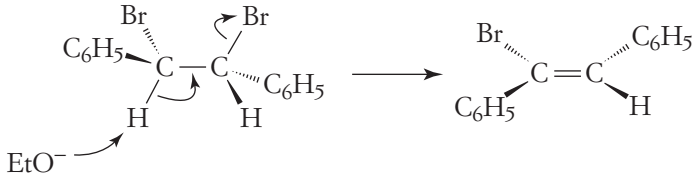
RP.14 La deidroalogenazione del *meso*-1,2-dibromo-1,2-difeniletano ad opera di etossido di sodio in etanolo porta all'(*E*)-1-bromo-1,2-difeniletene. Analogamente, la deidroalogenazione di una delle due forme enantiomeriche dell'1,2-dibromo-1,2-difeniletano genera lo (*Z*)-1-bromo-1,2-difeniletene. Proponete una spiegazione per tali risultati.

Le eliminazioni sono *anti* e richiedono una disposizione anti-coplanare di —H e —Br.



meso-1,2-Dibromo-1,2-difeniletano

(*E*)-1-Bromo-1,2-difeniletene



(2*R*,3*R*)-1,2-Dibromo-1,2-difeniletano

(*Z*)-1-Bromo-1,2-difeniletene

Anche il (2*S*,3*S*)-1,2-dibromo-1,2-difeniletano porta alla formazione dello (*Z*)-1-bromo-1,2-difeniletene in una eliminazione *anti*.

RP.15 Fornite le strutture conformazionali del prodotto principale che si forma quando l'1-*terz*-butilcicloesene reagisce con ciascuno dei seguenti reagenti. Indicate se il prodotto si ottiene in forma racemica.

(a) Br_2, CCl_4

(b) OsO_4, poi $NaHSO_3$ acquoso

(c) $C_6H_5CO_3H$, poi H_3O^+, H_2O

(d) BH_3:THF, poi H_2O_2, OH^2

(e) $Hg(OAc)_2$ in THF-H_2O, poi $NaBH_4$, OH^-

(f) Br_2, H_2O

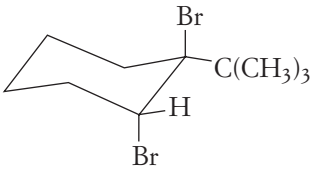
(g) ICl

(h) O_3, poi Zn, HOAc (non è richiesta la struttura conformazionale)

(i) D_2, Pt

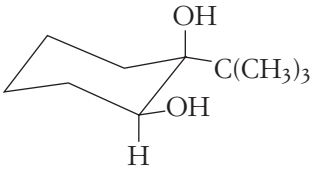
(j) BD_3:THF, poi CH_3CO_2T

In tutte le strutture seguenti il gruppo *terz*-butilico voluminoso occupa una posizione equatoriale.

(a) 

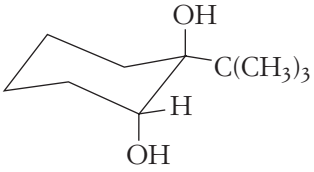
+ enantiomero
in miscela racemica

(addizione *anti* di bromo; vedi par. 8.13*)

(b) 

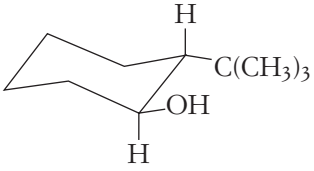
+ enantiomero
in miscela racemica

(ossidrilazione *sin*; vedi par. 8.16*)

(c) 

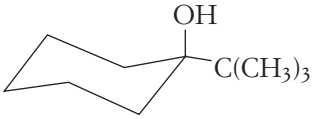
+ enantiomero
in miscela racemica

(ossidrilazione *anti*; vedi par. 11.15*)

(d) 

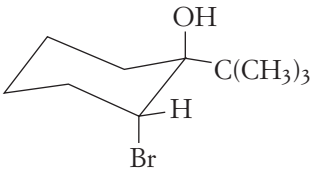
+ enantiomero
in miscela racemica

(addizione *sin anti*-Markovnikov di —H e —OH; vedi par. 8.9*)

(e) 

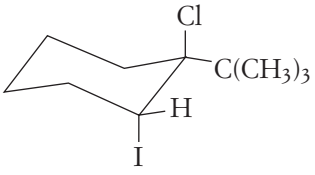
(addizione di Markovnikov di —H e —OH; vedi par. 8.6*)

* Si veda T.W. Graham Solomons, Craig B. Fryhle, *Chimica organica*, terza edizione italiana condotta sulla nona edizione americana, Zanichelli, Bologna, 2008.

(f) 

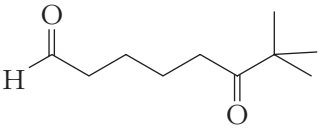
+ enantiomero
in miscela racemica

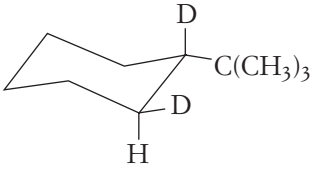
(addizione *anti* di —Br e —OH con disposizione dei gruppi condizionata dal carbocatione più stabile che si forma nello ione bromonio intermedio; vedi par. 8.14*)

(g) 

+ enantiomero
in miscela racemica

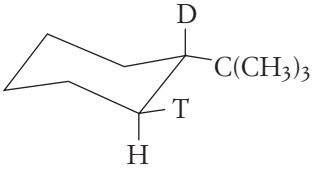
(addizione *anti* secondo Markovnikov di —I e —Cl; vedi par. 8.13*)

(h) 

(i) 

+ enantiomero
in miscela racemica

(addizione *sin* del deuterio; vedi par. 7.15A*)

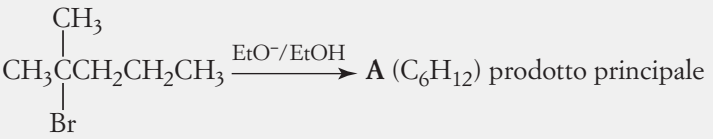
(j) 

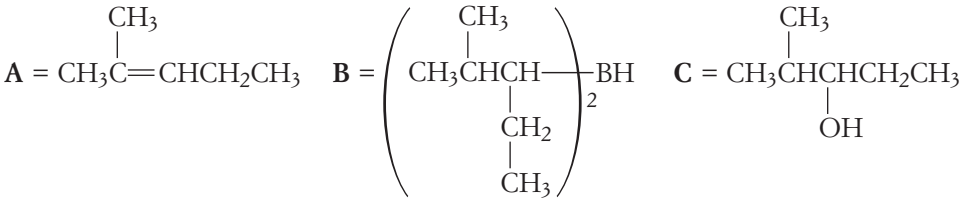
+ enantiomero
in miscela racemica

(addizione *sin anti*-Markovnikov di —D e —B(—), con —B(—) indicato con T nella molecola; vedi par. 8.11*)

* Si veda T.W. Graham Solomons, Craig B. Fryhle, *Chimica organica*, terza edizione italiana condotta sulla nona edizione americana, Zanichelli, Bologna, 2008.

RP.16 Fornite le strutture per i composti **A**-**C**.

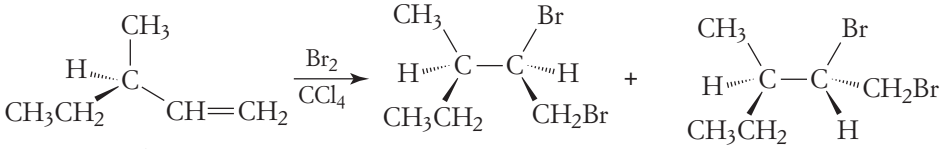




RP.17 L'(*R*)-3-metil-1-pentene è trattato separatamente con i seguenti reagenti e in ciascun caso i prodotti sono separati per distillazione frazionata. Scrivete le formule appropriate per tutti i componenti di ciascuna frazione e stabilite se ciascuna frazione è otticamente attiva.

(a) Br_2, CCl_4
(b) H_2, Pt
(c) OsO_4, poi $NaHSO_3$
(d) BH_3:THF, poi H_2O_2, OH^-
(e) $Hg(OAc)_2$, THF–H_2O, poi $NaBH_4$, OH^-
(f) Monoperossiftalato di magnesio, poi H_3O^+, H_2O

(a) I seguenti prodotti sono tra loro diastereomeri. Essi presentano differenti temperature di ebollizione e si separano per distillazione frazionata. Ogni frazione sarà otticamente attiva:

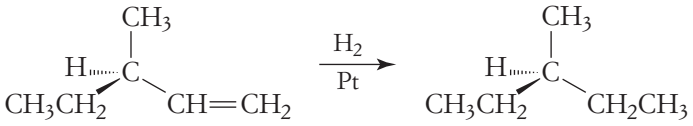


(*R*)-3-Metil-1-pentene

(otticamente attivo) (otticamente attivo)

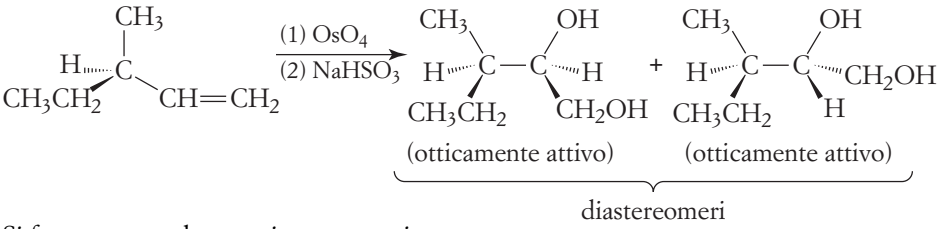
diastereomeri

(b) Si forma un solo prodotto achirale e quindi otticamente inattivo.

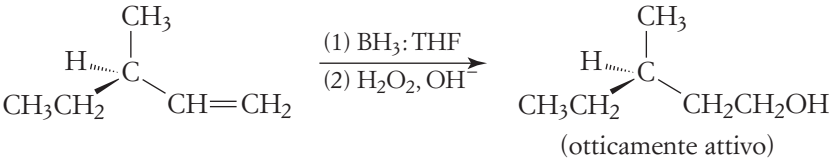


(otticamente inattivo)

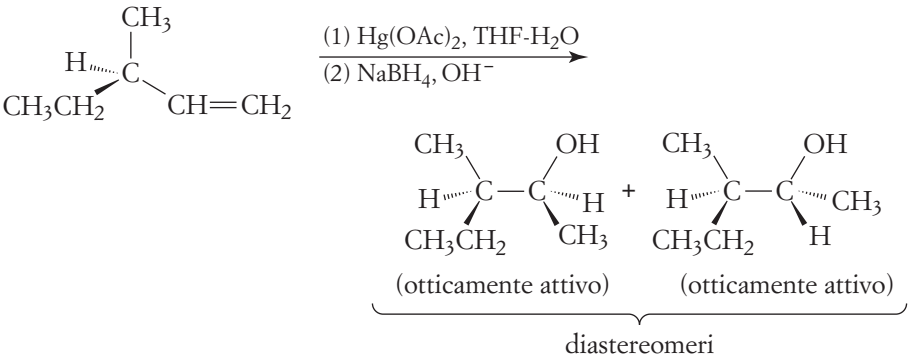
(c) Si formano due prodotti tra loro diastereomeri, separabili in due frazioni ciascuna delle quali otticamente attiva.



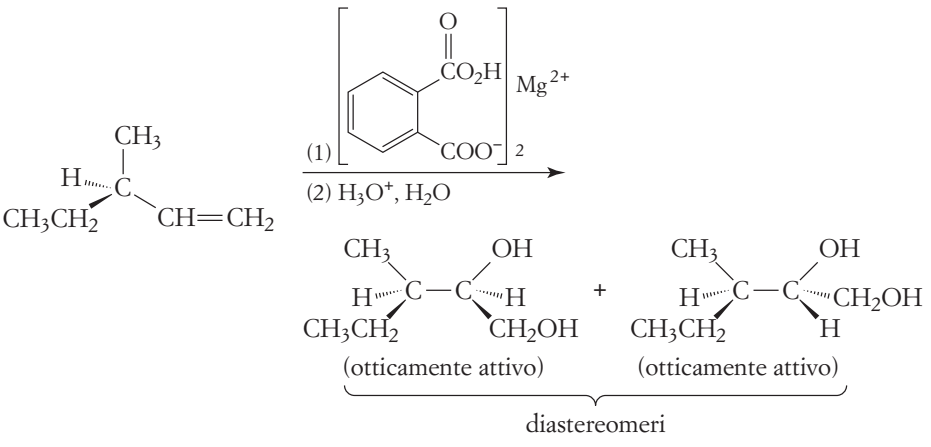
(d) Si forma un prodotto otticamente attivo.



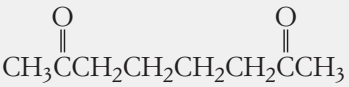
(e) Si formano due prodotti tra loro diastereomeri, separabili in due frazioni ciascuna delle quali otticamente attiva.



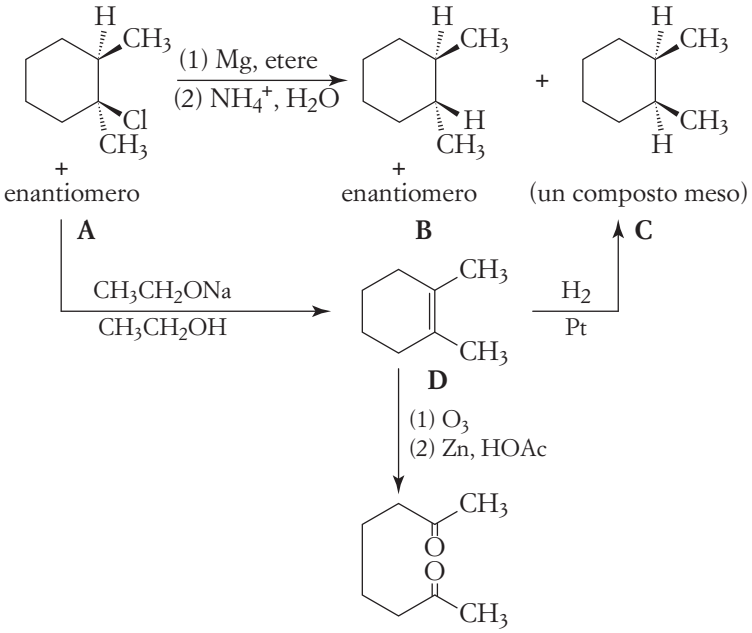
(f) Si formano due prodotti tra loro diastereomeri, separabili in due frazioni ciascuna delle quali otticamente attiva.



RP.18 Il composto **A** ($C_8H_{15}Cl$) esiste in forma racemica. Il composto **A** non reagisce né con Br_2/CCl_4 né con $KMnO_4$ diluito in acqua. Trattando **A** con magnesio in etere anidro, successivamente acidificando e separando la miscela per gas-cromatografia, si ottengono due frazioni: **B** e **C**. I componenti delle due frazioni hanno formula C_8H_{16}. La frazione **B** è costituita da una forma racemica che può essere risolta. La frazione **C** invece non può essere risolta. Trattando **A** con etossido di sodio in etanolo si ottiene **D** (C_8H_{14}). L'idrogenazione di **D** con platino come catalizzatore porta a **C**. L'ozonolisi di **D** seguita dal trattamento con zinco e acido acetico porta a:

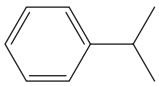


Proponete le strutture per i composti **A**, **B**, **C** e **D**, includendo ove opportuno gli aspetti stereochimici.



RP.19 Proponete una struttura per il composto che presenta i seguenti dati spettroscopici. Associate i dati a specifici aspetti della struttura proposta.

MS (*m/z*); 120, 105 (picco base), 77
^{1}H NMR (δ): 7,2-7,6 (m, 5H), 2,95 (settupletto, 1H), 1,29 (d, 6H)

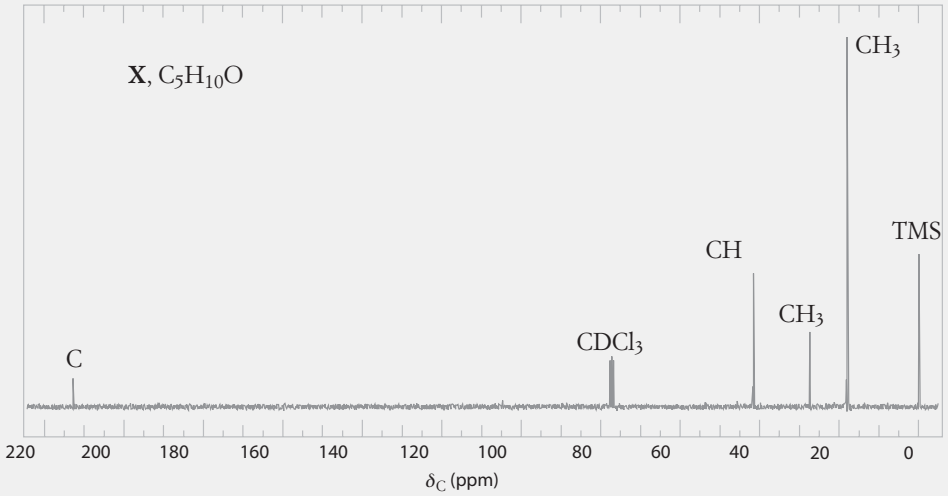


m/z 120 $= M^{+\cdot}$
105 $= M^{+\cdot} - 15(CH_3\cdot) = C_6H_5{-}\overset{+}{C}HCH_3$
77 $= M^{+\cdot} - 43(i - Pr\cdot) = C_6H_5{}^+$

δ 7,2 – 7,6	5 protoni dell'anello
2,95	CH del gruppo isopropilico
1,29	CH_3 equivalenti del gruppo isopropilico

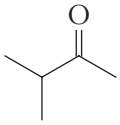
 © 978-88-08-06**327**-4

RP.20 Il composto **X** ($C_5H_{10}O$) mostra una forte banda di assorbimento IR in prossimità di 1710 cm^{-1}. Lo spettro ^{13}C NMR in disaccoppiamento protonico a banda larga del composto **X** è riportato nella figura che segue. Proponete una struttura per **X**.



Lo spettro ^{13}C NMR in disaccoppiamento protonico a banda larga del composto **X**. Le informazioni derivanti dagli spettri DEPT ^{13}C NMR sono riportati in prossimità dei picchi.

$C_5H_{10}O$ ha un grado di insaturazione pari a 2.
L'assorbimento IR indica la presenza di C═O.
Lo spettro ^{13}C NMR di **X** è in accordo con la struttura:

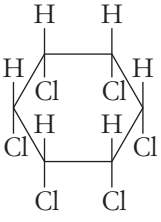


RP.21 Esistono nove stereoisomeri dell'1,2,3,4,5,6-esacloroesano. Sette isomeri sono composti meso e due costituiscono una coppia di enantiomeri.

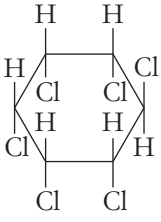
(a) Scrivete le strutture dei nove stereoisomeri identificando le forme meso e la coppia di enantiomeri.

(b) Uno dei nove stereoisomeri subisce reazioni E2 molto più lentamente di qualsiasi altro. Di quale isomero si tratta e a cosa si deve la sua bassa reattività nelle reazioni E2?

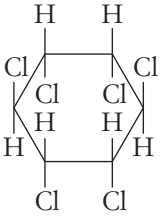
(a)



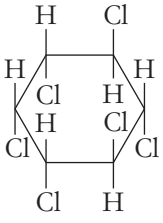
1 meso



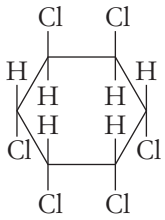
2 meso



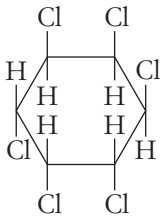
3 meso



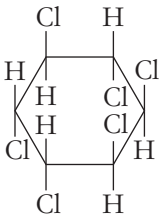
4 meso

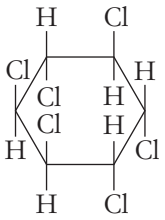


5 meso



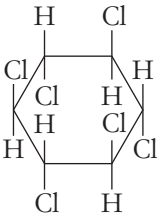
6 meso





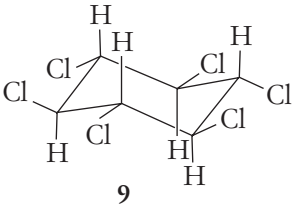
7 **8**

enantiomeri



9 meso

(b) L'isomero **9** reagisce lentamente in una reazione E2 perché nella sua conformazione più stabile (struttura in basso) tutti gli atomi di cloro sono equatoriali e lo stato di transizione anti-coplanare non può essere raggiunto. Tutti gli altri isomeri **1-8** possono avere un —Cl assiale e quindi possono raggiungere uno stato di transizione anti-coplanare.



9

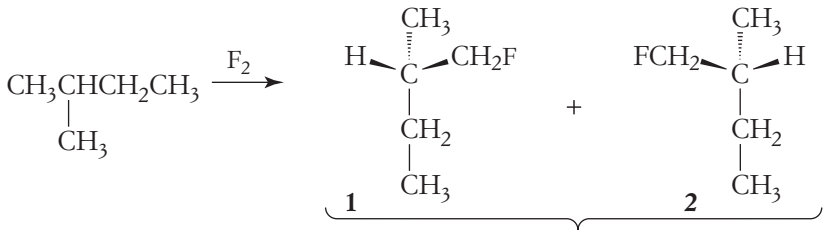
RP.22 Oltre ai prodotti di fluorurazione multipla, la fluorurazione del 2-metilbutano porta a una miscela di prodotti aventi formula $C_5H_{11}F$.

(a) Tenendo in considerazione la stereochimica, quanti possibili isomeri di formula $C_5H_{11}F$ si possono formare?

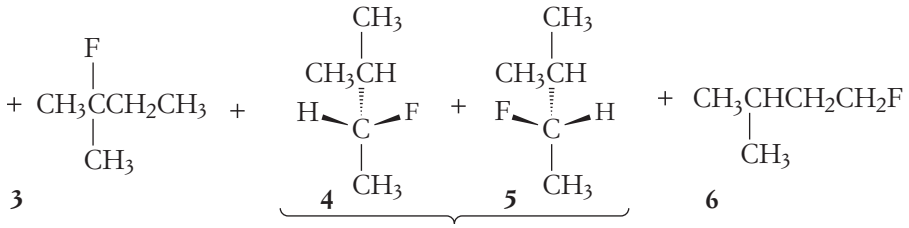
(b) Quante frazioni si possono separare sottoponendo la miscela degli isomeri $C_5H_{11}F$ a distillazione frazionata?

(c) Quali frazioni risultano otticamente inattive?

(d) Quali si potrebbero risolvere in enantiomeri?

(a) 

enantiomeri
(prodotti in una sola frazione come
miscela racemica otticamente inattiva)

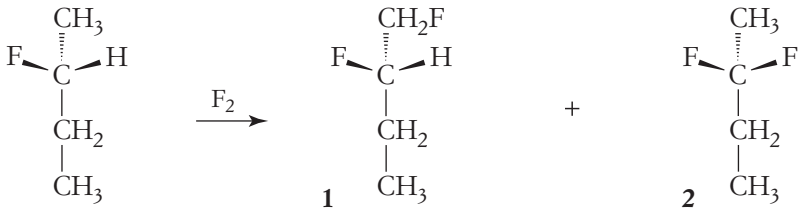


(achirale e quindi otticamente inattivo) — enantiomeri (prodotti in una sola frazione come miscela racemica otticamente inattiva) — (achirale e quindi otticamente inattivo)

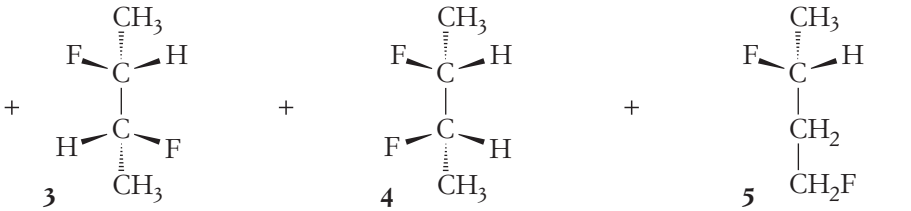
(b) Quattro frazioni. Le coppie enantiomeriche non sono separabili per distillazione frazionata perché gli enantiomeri hanno la stessa temperatura di ebollizione.
(c) Tutte le frazioni sono otticamente inattive.
(d) La frazione contenente **1** e **2** e quella contenente **4** e **5**.

RP.23 La fluorurazione dell'(*R*)-2-fluorobutano genera una miscela di isomeri di formula $C_4H_8F_2$.

(a) Quanti isomeri si possono formare? Scrivete le loro strutture.
(b) Quante frazioni si possono separare sottoponendo la miscela degli isomeri $C_4H_8F_2$ a distillazione frazionata?
(c) Quali di queste frazioni risultano otticamente attive?

(a) 

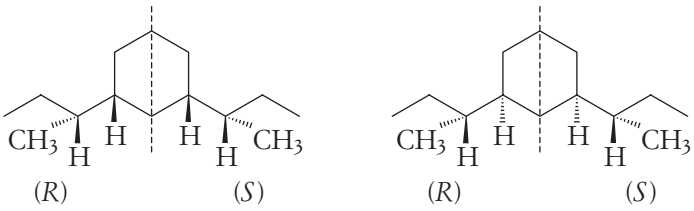
(*R*)-2-Fluorobutano — (otticamente attivo) — (achirale e quindi otticamente inattivo)



3 (otticamente attivo) + **4** composto meso (otticamente inattivo) + **5** (otticamente attivo)

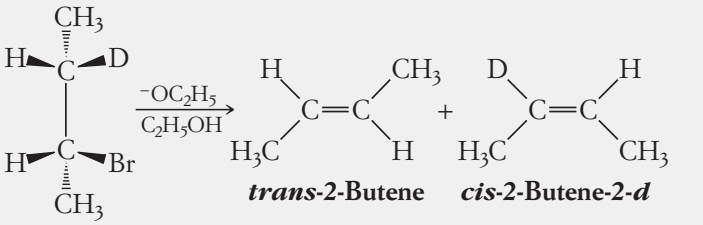
(b) Cinque. I composti **3** e **4** sono diastereomeri. Tutti gli altri sono tra loro isomeri costituzionali.
(c) Come sopra.

RP.24 Esistono due forme otticamente inattive (non risolvibili) dell'1,3-di-*sec*-butilcicloesano. Scrivete le loro strutture.



Ciascuna delle due strutture precedenti possiede un piano di simmetria (indicato dalla linea tratteggiata) e, quindi, è un composto meso. Le due strutture tra loro non sovrapponibili rappresentano composti differenti e quindi sono diastereomeri.

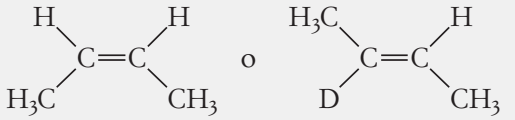
RP.25 La reazione di eliminazione del seguente isomero deuterato genera il *trans*-2-butene e il *cis*-2-butene-2-*d* (come pure l'1-butene-3-*d*).



trans*-2-Butene** ***cis*-2-Butene-2-*d

(+ $CH_3CHDCH{=}CH_2$)

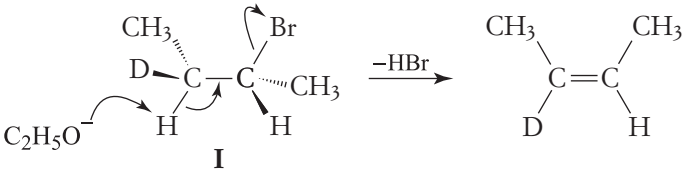
I seguenti composti non si formano:



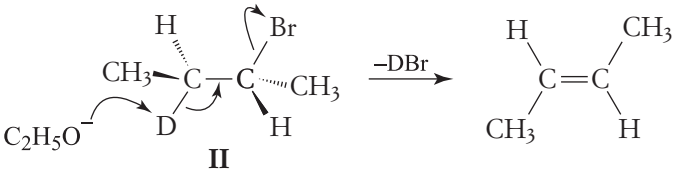
cis*-2-Butene** **o** ***trans*-2-Butene-2-*d

Come si può spiegare un simile risultato?

Solamente un protone o un deuterio in *anti* rispetto al bromo può essere eliminato; vale a dire, i due gruppi coinvolti nell'eliminazione (H e Br o D e Br) devono essere disposti secondo una geometria anti-coplanare. Le due conformazioni dell'*eritro*-2-bromobutano-3-*d*, nelle quali un protone o un deuterio risultano anti-coplanari rispetto al bromo, sono **I** e **II**.



I



II

La conformazione **I** per eliminazione di HBr porta alla formazione del *cis*-2-*d*-2-butene. La conformazione **II** per eliminazione di DBr porta alla formazione del *trans*-2-butene.