

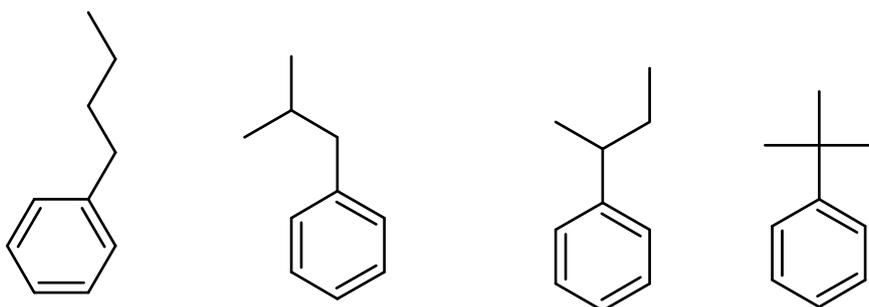
30 Aprile 2008

Nome: _____

SECONDO ESAME PARZIALE DI CHIMICA ORGANICA per tossicologia ambientale.
A.A. 2007/2008

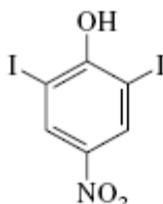
Risolvi i seguenti esercizi nel tempo massimo di 1 ora, senza l'ausilio di libri di testo o appunti. Utilizzate gli spazi tra le domande per le risposte. Potete impiegare liberamente il retro dei fogli che non verrà valutato.

1) Scrivi le formule strutturali e i nomi IUPAC per tutti gli isomeri di $C_6H_5C_4H_9$ che contengono un anello benzenico monosostituito.



Butilbenzene (2-metilpropil)benzene sec-butilbenzene o butan-2-ilbenzene ter-butilbenzene

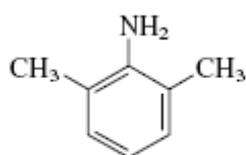
2) Dai un nome IUPAC accettabile ai seguenti composti:



Diosfenolo

(usato in medicina veterinaria per controllare i parassiti negli animali)

2,6-diiodo-4-nitrofenolo

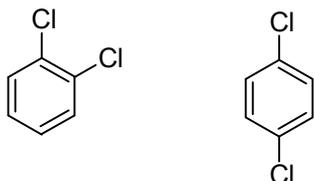


m-xilidina

(usato nella sintesi della lidocaina, un anestetico locale)

2,6-dimetilanilina

3) Quale degli isomeri del diclorobenzene non ha momento di dipolo e quale ce l'ha più grande di tutti?



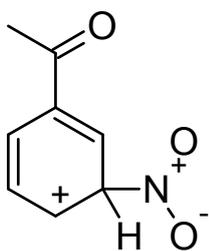
L'isomero orto ha il massimo momento di dipolo, quello para ha momento di dipolo nullo

4) valuta i processi che seguono a carico del cicloottatetraene e decidi se i prodotti formati sono aromatici o no:

- a) aggiunta di un elettrone π per dare $C_8H_8^-$ **NON AROMATICO** ($9 e^- \pi$)
- b) aggiunta di due elettroni π per dare $C_8H_8^{2-}$ **AROMATICO** ($10 e^- \pi$)
- c) rimozione di un elettrone π per dare $C_8H_8^+$ **NON AROMATICO** ($7 e^- \pi$)
- d) rimozione di due elettroni π per dare $C_8H_8^{2+}$ **AROMATICO** ($6 e^- \pi$)

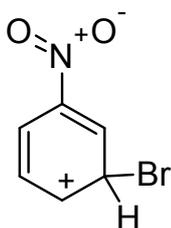
5) scrivi la formula strutturale per il catione cicloesadienilico più stabile formato nelle reazioni seguenti. Questo catione è più o meno stabile del corrispondente catione formato dall'attacco elettrofilo sul benzene?

a) nitrurazione dell'acetofenone



e sue formule di risonanza. E' meno stabile dell'analogo catione ottenuto per nitrurazione del benzene, perché la presenza del carbonile elettronattrattore destabilizza ulteriormente il catione.

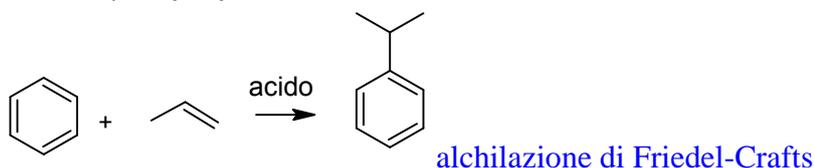
b) bromurazione del nitrobenzene



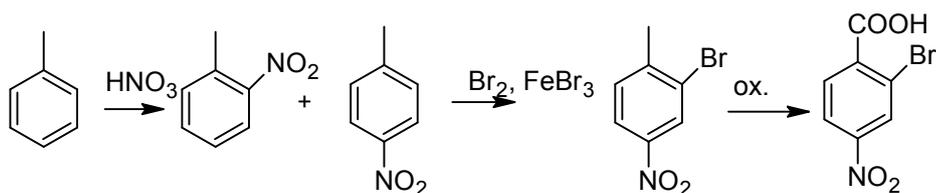
e sue formule di risonanza. E' meno stabile dell'analogo catione ottenuto per bromurazione del benzene, perché la presenza del nitrogruppo elettronattrattore destabilizza ulteriormente il catione.

6) scrivi equazioni che descrivano come preparare i seguenti composti potendo disporre di benzene, toluene e di ogni reagente necessario.

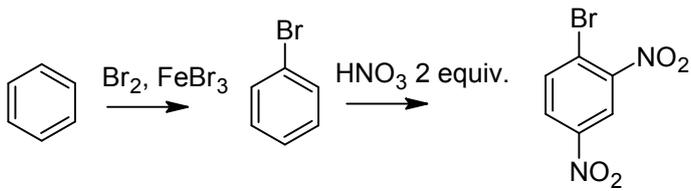
a) isopropilbenzene



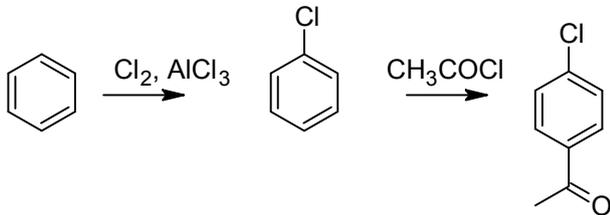
b) acido 2-bromo-4-nitrobenzoico



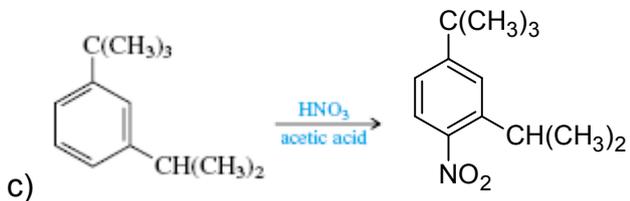
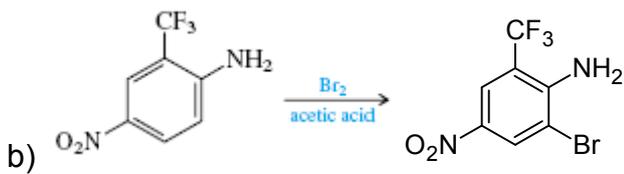
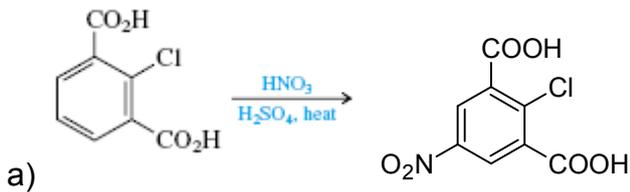
c) 1-bromo-2,4-dinitrobenzene



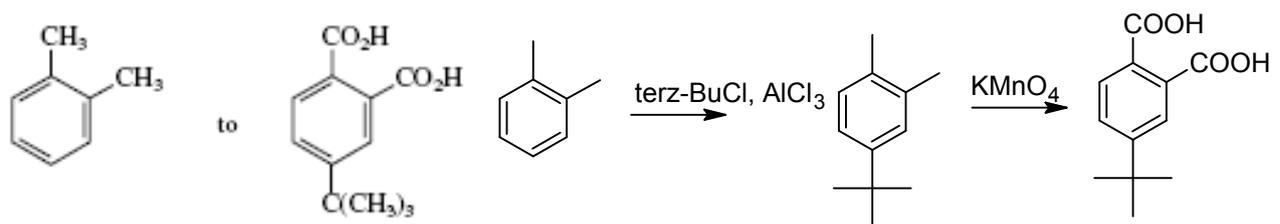
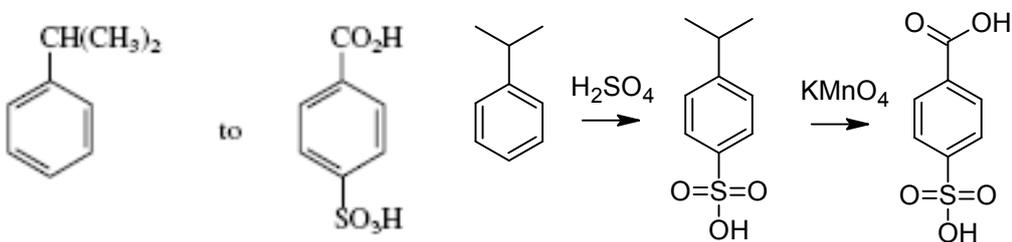
d) p-cloroacetofenone



7) descrivere il prodotto di monosostituzione derivato dalle seguenti reazioni:

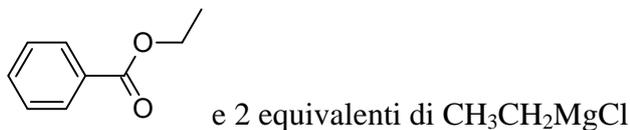


8) suggerisci una serie di reazioni appropriata per convertire il seguente substrato nel prodotto indicato

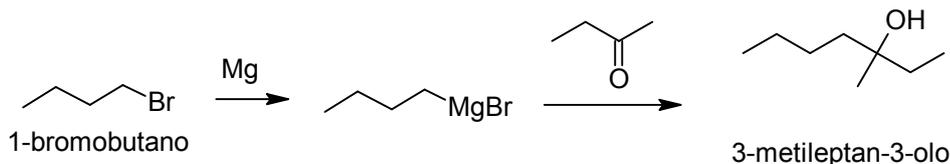


9) Quale combinazione di estere e reattivo di Grignard potreste impiegare per preparare

l'alcol seguente? $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
 OH

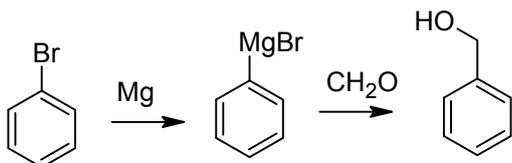


10) Impiegando 1-bromobutano e ogni altro reagente di vostra scelta, proponete una strategia per preparare il 3-metil-3-eptanolo.

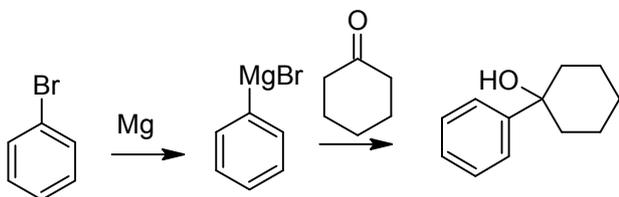


11) Usando bromobenzene ed ogni altro reagente di vostra scelta, proponete una strategia per preparare

a) alcol benzilico



b) 1-fenil-1-esanolo

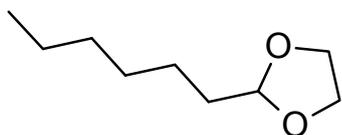


12) indica il prodotto della seguente reazione (se ti attendi una reazione)

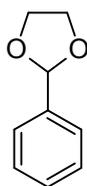


Reazione di Williamson di formazione degli eteri e formazione di
 Si può avere in queste condizioni anche parziale disidratazione e prodotti conseguenti.

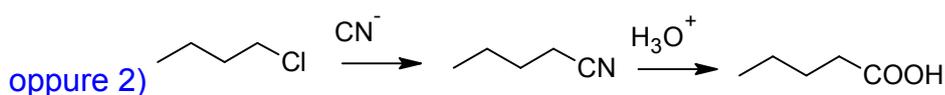
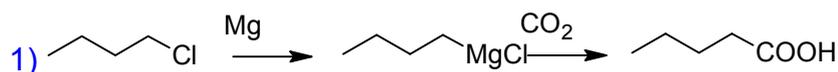
13) Scrivi il prodotto della reazione dell'eptanale con l'1,2-etandiolo in presenza di acidi.



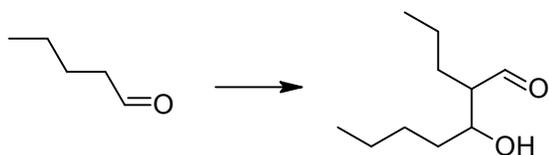
14) Scrivi il prodotto della reazione della benzaldeide con l'1,2-etandiolo in presenza di acidi



15) suggerisci una possibile strategia che consenta di convertire il butilcloruro in acido pentanoico.



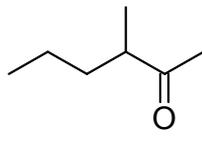
16) scrivi la struttura del prodotto dell'addizione aldolica sul pentanale.



3-idrossi-2-propileptanale

17) determinando sperimentalmente la pKa dell'acido m-Y-Ph-COOH (in cui Y è un sostituito di struttura ignota dell'acido benzoico) si trova che questa vale pKa=2.8 (mentre quella dell'acido benzoico non sostituito è 4.19). Potete prevedere la reattività relativa di Y-Ph rispetto al benzene non sostituito verso la bromurazione?

La maggior acidità deriva da una miglior stabilizzazione dello ione carbossilato, per cui si desume che Y sia un gruppo elettronattrattore. In tal caso, Y-Ph (il benzene sostituito con lo stesso gruppo Y) risulterà meno reattivo del benzene rispetto ad una reazione elettrofila come la bromurazione.

18) descrivete una strategia efficiente per preparare il composto  partendo da prodotti più semplici, sfruttando le procedure viste di alchilazione dei composti carbossilici.

La presenza della parte metilchetonica nel prodotto desiderato suggerisce l'impiego della sintesi dell'estere aceto-acetico.

