

**Prova Scritta di Chimica Organica
Chimica Industriale
luglio 2015**

- 1) Il (2*R*,3*S*)-2-bromo-3-deuteriobutano trattato con NaOCH₂CH₃ in etanolo, subisce una reazione di eliminazione. Indicate la struttura del prodotto principale (o i prodotti) ed il meccanismo della sua formazione.

- 2) Lo stirene C₆H₅CH=CH₂ (etenilbenzene), trattato con bromo in acido acetico anidro, dà due prodotti. Scrivete la struttura dei due prodotti ed il meccanismo della loro formazione.

- 3) Ordinare secondo basicità crescente le seguenti specie: CH₃CHBrCOO⁻, CH₃CH₂O⁻, CH₃COO⁻, (CH₃)₃CO⁻, C₆H₅O⁻. Spiegare le scelte effettuate.

- 4) Come preparereste l'esanale a partire dall'acetilene avendo a disposizione tutti gli altri reagenti?

- 5a) Chi è aromatico e chi no tra il pirrolo ed il tiofene. Dare l'opportuna spiegazione

- b) Qual è il prodotto principale nella nitratura del *p*-xilene (1,4-dimetilbenzene). Date una spiegazione.

- 6) Indicate il prodotto principale della reazione del cicloesanoone con ioduro di propilmagnesio seguito da idrolisi acida. Il prodotto sarà otticamente attivo?

Soluzioni luglio 2015

- 1) Il (2*R*,3*S*)-2-bromo-3-deuteriobutano reagendo con etossido di sodio subisce una reazione di eliminazione E2 che avviene con il bromuro secondario predisposto in maniera anti-perplanare. In tal modo la reazione genera solo il cis-2-butene ed il trans-2D-2-butene.
- 2) Lo stirene attraverso la reazione di addizione elettrofila con bromo fornisce il corrispondente bromoione. La reazione S_N2 operata dall'acido acetico anidro fornisce la miscela racemica dell'etanoato dell'1-bromo-1-feniletanolo.
- 3) La base più debole è lo ione carbossilato: tra i due ioni carbossilati la base più debole è il 2-bromopropanoato poiché ulteriormente stabilizzato dall'effetto elettron attrattore del bromo oltre che dalla risonanza; un po' meno debole è il fenato che è stabilizzato per risonanza ma meno degli ioni carbossilato. Le basi più forti sono gli ioni alcossi. Tra i due la base più forte è lo ione *terz*-butoxi poiché al carbonio legato all'ossigeno sono legati tre gruppi metilici a rilascio di elettroni.
- 4) L'etino reagendo con lo ione ammiduro genera lo ione acetiluro, e questi a sua volta attraverso una reazione S_N2 con il bromuro (o cloruro) di butile genera l'1-esino. La reazione dell'1-esino con diossiamil borano e successiva idrolisi con H₂O₂ in ambiente alcalino si ottiene l'esanale.
- 5a) Sono entrambi aromatici perché sono polimeri regolari planari e rispettano la regola di Huckel $4n+2=6$ per $n=1$. Si possono scrivere le opportune strutture di risonanza. Il tiofene è più aromatico del pirrolo perché essendo lo zolfo meno elettronegativo rispetto all'azoto cede più facilmente il doppietto di elettroni che entra a far parte del sestetto aromatico.
- 5b) Il prodotto principale della reazione di nitratura del *p*-xilene è il 2-nitro-*p*-xilene.
- 6) Il cicloesano reagendo attraverso una reazione di addizione nucleofila con il bromuro di propilmagnesio genera l'1-isopropilcicloesano racemico e quindi otticamente inattivo.