



## CHIMICA ORGANICA I

Corso di laurea in CHIMICA, CHIMICA APPLICATA, SCIENZA DEI MATERIALI

### Esercitazione n. 14 - Reazioni di alcheni, alchini e dieni.

TERMINI ED ARGOMENTI PER LO SVOLGIMENTO DEGLI ESERCIZI DI QUESTO FOGLIO: **Reazioni degli alcheni.** Addizioni di XY (acidi alogenidrici; acqua acido-catalizzata; HOCl acido-catalizzata; ICl; idroborazione con  $BH_3$ ): stechiometria e meccanismo. Solvomercuriatura-demercuriatura. Addizioni radicaliche (HBr in presenza di perossidi): stechiometria e meccanismo. Addizione di alogeni: stechiometria e meccanismo. Idrogenazione catalitica. Reazioni di ossidazione senza scissione ( $KMnO_4$ ;  $OsO_4$ ; peracidi) e con scissione ( $KMnO_4$  a caldo; ozono): stechiometria e meccanismo. Addizione di metilene (singoletto e tripletto). Solvomercuriatura-demercuriatura. Idrogenazione catalitica. Reazioni di ossidazione senza scissione ( $KMnO_4$ ;  $OsO_4$ ; peracidi) e senza scissione ( $KMnO_4$  a caldo; ozono): stechiometria e meccanismo. Addizione di metilene (singoletto e tripletto). **Reazioni degli alchini.** Reazioni di addizione; tautomeria degli enoli; idrogenazione (ad alcani e ad alcheni); reazione di riduzione con metalli alcalini in ammoniacale (stechiometria e meccanismo); ossidazione (con  $KMnO_4$ ); reazioni degli alchini terminali: con sodio, sodioammide, rame ed argento ammoniacali. **Reazioni degli alchadieni.** Reazioni dei dieni coniugati: con alogeni, con acidi alogenidrici (stechiometria e meccanismo; controllo cinetico e termodinamico); reazione di Diels-Alder.

#### *Esercizi per ricordare le reazioni*

1. Completare le seguenti reazioni, specificando i nomi dei composti organici che si ottengono: a) 2-butene + HBr; b) 2-butene + acqua, in ambiente acido.
2. Scrivere le reazioni del 2-metil-1-pentene con ciascuno dei seguenti reagenti, specificando i nomi dei prodotti che si formano: a)  $BH_3$  e poi  $H_2O_2$ ,  $OH^-$ ; b) HCl; c) HBr; d) HBr, in presenza di perossidi; e) HI; f)  $Cl_2$ ; g) ICl; h)  $Br_2 + CH_3CH_2OH$ .
3. Scrivere le equazioni chimiche ed il meccanismo delle seguenti reazioni: a) 1-butene + HI; b) 1-metilcicloesene + HCl; c) 3-metil-2-pentene +  $H_2SO_4$  acquoso; d) metilpropene con  $H_2SO_4$  in etanolo; e) 2,2-dimetil-3-esene con acqua in ambiente acido; f) 1-butene + HI.
4. Scrivere la reazione con  $H_2O, H^+$  dei seguenti alcheni, specificando i nomi dei composti organici che si formano: a) 1-butene; b) metilpropene; c) 2-metil-2-butene; d) 3-metil-1-butene.

5. Scrivere le reazioni del 3-etil-2-pentene con ciascuno dei seguenti reagenti, specificando i nomi dei prodotti organici: a) borano e poi  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$ ; b)  $\text{HOBr}$  in ambiente acido; c)  $\text{HBr}$ ; d)  $\text{HBr}$  in presenza di perossidi; e)  $\text{ICl}$ .
6. Completare le seguenti reazioni: a) propene + borano e poi  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$ ; b) 2-metil-2-pentene + borano e poi  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$ ; c) 1-metilcicloesene + borano e poi  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$ .
7. Scrivere i prodotti di reazione (specificandone il nome) del bromo con i seguenti alcheni; a) 2-butene; b) metilpropene; c) 2-metil-2-butene.
8. Completare le seguenti reazioni, specificando il nome di tutti i composti organici che si ottengono: a) cicloesene +  $\text{Br}_2$ ; b) cicloesene +  $\text{Br}_2$ , in presenza di perossidi (ATTENZIONE!!!  $\text{Br}_2$  NON dà addizioni radicaliche al doppio legame....ricordatevi di che cosa facevate nell'esercitazione 11!); c) 2-metil-2-butene + cloro; d) 1-butene + bromo.
9. a) Scrivere il meccanismo della reazione tra 2-metil-2-butene con acetato mercurico in etanolo. b) Scrivere la reazione tra il prodotto ottenuto in (a) e l'idruro di boro e sodio.
10. Completare le seguenti reazioni: a) 1-metilcicloesene + acetato mercurico acquoso e poi  $\text{NaBH}_4$ ; b) 4-clorocicloeptene + acetato mercurico in metanolo e poi  $\text{NaBH}_4$ ; c) 2-metil-2-pentene + acetato mercurico in acido acetico e poi  $\text{NaBH}_4$ .
11. Scrivere le reazioni del 2-metil-1-pentene con ciascuno dei seguenti reagenti, specificando i nomi dei prodotti che si formano: a)  $\text{H}_2$ , Pt; b)  $\text{D}_2$ , Pd-C; c) acido *m*-cloroperbenzoico; d)  $\text{OsO}_4$  e poi  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; e)  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{OH}^-$ ; f)  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{OH}^-$ , a caldo.
12. a) Scrivere la reazione del metilene con il cicloesene; b) scrivere le reazioni del cicloesene con cloroformio in ambiente basico acquoso.
13. Completare le seguenti reazioni: a) *trans*-1,2-difeniletene +  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{NaOH}$  in acqua; b) cicloesene +  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{Cu})$ ; c) *cis*-3-esene +  $\text{CHBr}_3$ , in ambiente basico acquoso.
14. Completare le seguenti reazioni, specificando il nome di tutti i composti organici che si ottengono: a) cicloesene +  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{OH}^-$ , a freddo; b) cicloesene + acido perbenzoico; c) *cis*-2-esene +  $\text{KMnO}_4$ , in ambiente basico, a caldo; d) 2-metil-2-pentene +  $\text{O}_3$  e poi  $\text{Zn}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ ; e) 2-metil-2-pentene +  $\text{O}_3$  e poi  $\text{H}_2\text{O}$ ; f) 1-pentene + cloro; g) 2-esene + ozono, e poi  $\text{Zn}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ .
15. Completare le seguenti reazioni, specificando i nomi dei composti organici che si ottengono: a) 2-butino +  $\text{HBr}$  (un equivalente); b) 2-butino +  $\text{Br}_2$  (un equivalente); c) 2-butino +  $\text{Br}_2$  (due equivalenti); d) propino + sodioammide.

**16.** Scrivere le reazioni dell'1-pentino con i seguenti reagenti, specificando il nome dei prodotti organici: a) un equivalente di cloro; b) due equivalenti di cloro; c) due equivalenti di HCl; d) sodioammide e poi ioduro di metile; e) H<sub>2</sub>/Pt; f) H<sub>2</sub>/Pd avvelenato; g) Br<sub>2</sub> (un equivalente); h) Br<sub>2</sub> (due equivalenti); i) HCl (un equivalente); j) HCl (due equivalenti); k) Na in ammoniaca liquida; l) H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>; m) NaNH<sub>2</sub> e poi ioduro di metile.

**17.** Scrivere le equazioni chimiche, specificando i nomi dei prodotti organici, delle reazioni che avvengono trattando il 2-pentino con i reagenti da (a) a (l) dell'Esercizio 16.

**18.** Scrivere il prodotto (o i prodotti) della reazione (se c'è reazione) tra l'1-butino ed i seguenti reagenti: a) KMnO<sub>4</sub>, OH<sup>-</sup>; b) H<sub>2</sub>/Pt; c) Br<sub>2</sub> in eccesso; d) NaCl; e) H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>; f) H<sub>2</sub>/Pd avvelenato.

**19.** Scrivere i prodotti (specificandone il nome) che si formano per reazione dell'1-pentino con: a) un equivalente di HBr; b) due equivalenti di HBr; c) un equivalente di HBr, in presenza di perossidi; d) bromo, in presenza di perossidi; e) H<sub>2</sub>/Pd avvelenato; f) Na in NH<sub>3</sub> liquida; H<sub>2</sub>/Pt; g) H<sub>2</sub>/Pt; h) KMnO<sub>4</sub>, OH<sup>-</sup>; i) Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH; j) Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH.

**20.** Scrivere i prodotti (specificandone il nome) che si formano per reazione del 2-esino con: a) borano, e poi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup>; b) H<sub>2</sub>/Pd disattivato; c) Na in ammoniaca liquida.

**21.** Completare le seguenti reazioni, specificando il nome dei composti organici che si formano: a) ciclopentadiene + HBr (un equivalente); b) 2,4-esadiene + Br<sub>2</sub> (due equivalenti); c) ciclopentadiene + anidride maleica (=anidride dell'acido *cis*-butendioico).

**22.** Scrivere le equazioni chimiche e dare il nome al prodotto (o ai prodotti) delle reazioni dell'1,3-pentadiene con: a) H<sub>2</sub> (in eccesso)/Pt; b) Br<sub>2</sub> (un equivalente); c) Br<sub>2</sub> (due equivalenti); d) HCl (un equivalente); e) HCl (due equivalenti); f) H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>.

### *Esercizi per capire le reazioni*

**23.** Spiegare l'orientamento che si osserva nell'addizione di HCl al 2-metil-2-butene e disegnare il profilo dell'energia della reazione.

**24.** Scrivere la struttura ed il nome del composto che si ottiene per addizione di ICl al propene. Quale è il meccanismo?

**25.** Mettere i seguenti alcheni in ordine di reattività crescente nei confronti della idratazione acido-catalizzata (= addizione di acqua): propene, etene, vinilbenzene. Spiegare.

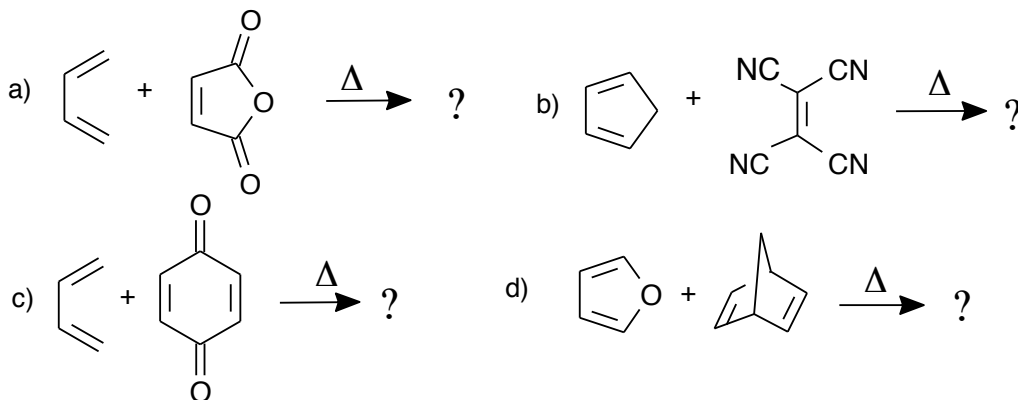
**26.** a) Scrivere l'equazione chimica ed il meccanismo della reazione che avviene trattando il propene con HBr; b) Scrivere l'equazione chimica ed il meccanismo della reazione che avviene trattando il propene con HBr, in presenza di perossidi.

27. Quale composto in ciascuna delle seguenti coppie è più reattivo nei confronti di HCl (spiegare): a) 1-fenil-1-butene o 1-cicloesil-1-butene; b) 1,2-dicloroetene o 1-cloropropene; c) 2-pentene o 2-metil-2-butene.
28. Sistemare i seguenti composti in ordine di reattività decrescente nei confronti dell'acido bromidrico (scrivere il meccanismo in ciascun caso): 1-fenil-1-butene, 1,1-difenil-1-butene, 1-butene, 2-butene, 2-metil-1-butene.
29. a) Prevedere l'ordine di reattività per la reazione con HBr dei seguenti alcheni: 1-butene, etene, 2-metil-2-butene. b) Scrivere il meccanismo della reazione. c) Scrivere i prodotti che si ottengono ed il meccanismo, se la reazione con HBr si effettua in presenza di perossidi. d) Quale sarà l'ordine di reattività in questo caso?
30. Scrivere equazione chimica e meccanismo della reazione che si ha tra metilpropene e HBr a) in assenza di perossidi; b) in presenza
31. Quando il propene si tratta con HCl in etanolo, uno dei prodotti è l'etil isopropil etere. Suggestire una spiegazione per la sua formazione.
32. Scrivere i prodotti per ciascuna delle seguenti reazioni con HCl, tenendo conto del fatto che i carbocationi possono trasporre: a) 3,3-dimetil-1-butene; b) 4,4-dimetil-1-pentene.
33. Scrivere tutti i passaggi dell'idratazione acido-catalizzata del propene. Spiegare perché il prodotto della reazione è il 2-propanolo e non l'1-propanolo. Come si potrebbe ottenere l'1-propanolo dal propene?
34. Scrivere il meccanismo della reazione di idroborazione del 2-metil-2-butene, spiegando l'orientamento che si osserva.
35. Spiegare che ordine di reattività si osserva se si fanno reagire con HCl: vinilbenzene, *p*-metossivinilbenzene, *p*-nitrovinilbenzene.
36. a) Scrivere l'equazione chimica ed il meccanismo dell'addizione di bromo all'1-metilcicloesene, commentandone l'andamento stereochimico. b) Che altro si forma, se la reazione con bromo è fatta in presenza di acqua?
37. Scrivere l'equazione chimica ed il meccanismo della reazione dell'etene con: a) Br<sub>2</sub>; b) Br<sub>2</sub>, in presenza di NaCl. In quest'ultimo caso, vi aspettate si possa formare dell'1,2-dicloroetano? Perché?
38. Scrivere l'equazione chimica ed il meccanismo della reazione del ciclopentene con cloro in acqua, mostrandone l'andamento stereochimico.

- 39.** Scrivere il meccanismo della reazione con bromo dei seguenti alcheni, mettendo in evidenza l'andamento stereochimico: a) *trans*-2-butene; b) *cis*-2-pentene; c) (*Z*)-2-fenil-2-butene; d) (*E*)-2-metil-2-butenato di metile.
- 40.** Scrivere le equazioni chimiche delle seguenti reazioni del ciclopentene, indicando il meccanismo e spiegando il corso stereochimico: a) con bromo, in solvente polare; b) con bromo in acqua; c) con cloro, in solvente polare; d) con borano, e poi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup>.
- 41.** Quando il ciclopentene si fa reagire con bromo in soluzione acquosa di cloruro di sodio, i prodotti sono: il *trans*-1,2-dibromociclopentano, il *trans*-1-bromo-2-clorociclopentano ed il *trans*-2-bromociclopentanololo. Spiegare, sulla base del meccanismo di reazione.
- 42.** Scrivere le equazioni chimiche delle seguenti reazioni del ciclopentene, indicando il meccanismo e spiegando l'andamento stereochimico: a) con KMnO<sub>4</sub>, in H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>; b) con acido performico, e poi H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>; c) con acido performico, e poi H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>; d) con ozono, e poi Zn, H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>.
- 43.** Completare le seguenti reazioni del 3-metilbicyclo[4.4.0]-3-decene, specificando i nomi dei composti organici che si formano: a) con acido perbenzoico; b) con acido perbenzoico, e poi H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>; c) con KMnO<sub>4</sub> acquoso; d) con KMnO<sub>4</sub> acquoso, scaldando; e) con OsO<sub>4</sub>, e poi Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.
- 44.** Scrivere i prodotti, specificandone il nome, dell'ozonolisi sia riduttiva che ossidativa per ciascuno dei seguenti alcheni: a) 2,3-dimetil-2-butene; b) 3-metilciclopentene; c) α-pinene, un componente della trementina, di nome IUPAC 6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]-2-eptene; d) 2-metil-2-butene; e) cicloesene; bicyclo[4.4.0]-1-decene.
- 45.** La reazione con OsO<sub>4</sub> del bicyclo[4.4.0]-1,6-decene (cioè il doppio legame è tra le posizioni 1 e 6) dà un composto di formula molecolare C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> che, trattato con acido solforico dà trasposizione pinacolica con formazione di un composto di formula molecolare C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. Scrivere i composti, con l'aiuto dei meccanismi corrispondenti.
- 46.** Scrivere l'equazione chimica della reazione che avviene tra butadiene e HBr (un equivalente). Come si può spiegare il fatto che l'addizione 1,2 è più veloce? Come si può spiegare il fatto che il prodotto di addizione 1,4 è più stabile?
- 47.** Quando il butadiene si fa reagire con HCl a temperatura ambiente, si ottiene una miscela di 1-cloro-2-butene (22%) e 3-cloro-1-butene (78%). Per trattamento prolungato con HCl, la miscela è costituita per il 75% da 1-cloro-2-butene e per il 25% da 3-cloro-1-butene. Spiegare e scrivere le reazioni corrispondenti.
- 48.** Il butadiene viene trattato con un equivalente di bromo a -15°C. Si ottengono due isomeri strutturali, **A**, in quantità del 46% e **B**, per il 54%. Quando la reazione si esegue a 60°C, la miscela di prodotti è costituita per il 90% da **A**. Quali sono le strutture di **A** e **B**?

49. Dire quale dei seguenti composti reagisce con anidride maleica (=cis-butendioica) e quale no, spiegando e scrivendo l'equazione chimica delle reazioni che avvengono: a) 1,4-pentadiene; b) butadiene; c) ciclopentadiene; d) 1,4-cicloesadiene; e) 1,3-cicloesadiene; f) 1,3-esadiene; g) 1,4-esadiene; h) 1,5-esadiene.

50. Prevedere i prodotti delle seguenti reazioni di Diels-Alder:



### Esercizi per applicare le reazioni

51. Scrivere l'equazione chimica delle reazioni che permettono di ottenere i seguenti composti a partire dal metilencicloesano: a) 1-metilcicloesano; b) cicloesilmetano; c) bromometilcicloesano; d) 1-bromo-1-metilcicloesano.

52. Come si può trasformare l'1-metilciclopentano in 2-metilciclopentano? (Suggerimento: sono due passaggi).

53. Indicare come si possono effettuare le seguenti trasformazioni: a) 1-butene a 1-butano; b) 1-butene a 2-butano; c) 2-bromo-2,4-dimetilpentano a 2,4-dimetil-3-pentano.

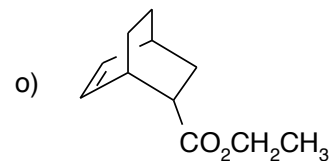
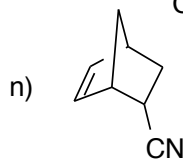
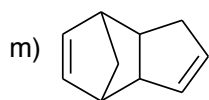
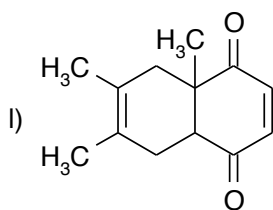
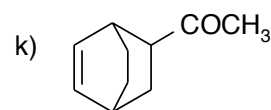
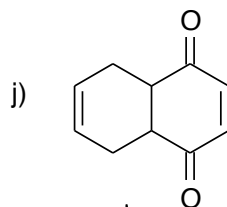
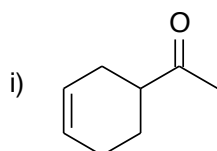
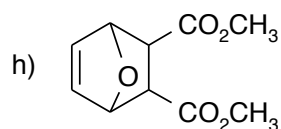
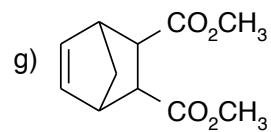
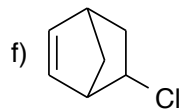
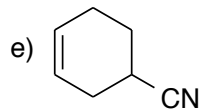
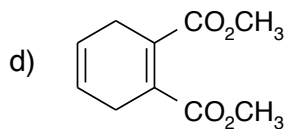
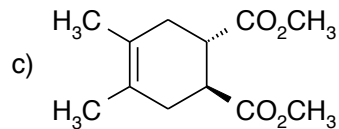
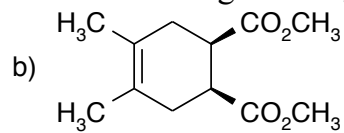
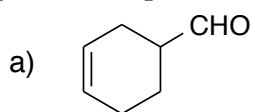
54. Suggerite un modo per trasformare il ciclopentene in: a) ciclopentano; b) *trans*-1,2-dibromociclopentano; c) *trans*-2-bromociclopentano.

55. Indicare come si possono effettuare le seguenti trasformazioni: a) *trans*-2-butene a *trans*-1,2-dimetilciclopropano; b) ciclopentene a 6-bromobicyclo[3.1.0]esano; c) cicloesano a 7,7-diclorobicyclo[4.1.0]eptano.

56. Partendo da etino, reagenti inorganici ed alogenuri alchilici, preparate i seguenti composti, scrivendo le reazioni chimiche ed indicando i reagenti: a) propino; b) 2-butino; c) *cis*-2-butene; d) *trans*-2-butene; e) *trans*-2-eptene.

57. Anche gli alchini possono essere usati come dienofili nelle reazioni di Diels-Alder. Scrivere le strutture dei prodotti che si ottengono dalla reazione del butadiene con: a) esafluoro-2-butino; b) propinoato di metile; c) butindioato dimetilico.

58. A partire da quali dieni e dienofili si ottengono i seguenti addotti di Diels-Alder:



## Esercitazione n. 15 - Reazioni e meccanismi dei composti aromatici.

TERMINI ED ARGOMENTI PER LO SVOLGIMENTO DEGLI ESERCIZI DI QUESTO FOGLIO: Reazione di sostituzione elettrofila aromatica: alogenazione, nitrurazione, solfonazione, alchilazione e acilazione di Friedel-Crafts; meccanismo, addotti  $\sigma$ , orientamento, reattività. Metallazioni (mercuriazione e talliazione). Reazioni con elettrofili deboli (sali di diazonio, reazione di Reimer-Tiemann, reazione di Kolbe, reazione di idrossimetilazione). Trasformazione dei sali di diazonio. Sostituzioni elettrofile aromatiche del naftalene. Reazioni di antracene e fenantrene. Reazioni di riduzione del benzene (con idrogeno, con sodio) e di ossidazione del benzene e di alchilbenzeni, del naftalene, di antracene e fenantrene. Reazioni di sostituzione nucleofila di alogenobenzeni. Meccanismo di addizione-eliminazione e meccanismo di eliminazione-addizione; benzino.

### *Esercizi per iniziare*

1. Dare la definizione ed un esempio per ciascuno dei seguenti termini: a) complesso  $\sigma$ ; b) solfonazione; c) nitrurazione; d) gruppo *orto,para* orientante; e) alchilazione di Friedel-Crafts; f) gruppo *meta* orientante.
2. Scrivere quale è e come si forma l'elettrofilo nelle seguenti reazioni aromatiche: a) nitrurazione; b) clorurazione; c) solfonazione; d) acilazione con cloruro di acetile; e) alchilazione con cloruro di isobutile.

### *Esercizi per ricordare le reazioni*

3. Completare le seguenti reazioni del benzene: a) bromuro di *terz*-butile +  $\text{AlCl}_3$ ; b) 1-clorobutano +  $\text{AlCl}_3$ ; c) bromo + un chiodo (di ferro ... non di acciaio!); d) acido solforico fumante; e) cloruro di benzoile +  $\text{AlCl}_3$ ; f) acido nitrico + acido solforico; g) 1-cloro-2,2-dimetilpropano +  $\text{AlCl}_3$ . Scrivere in ogni caso il meccanismo.
4. Completare le seguenti reazioni dell'isopropilbenzene: a)  $\text{Br}_2$  alla luce; b)  $\text{Br}_2 + \text{FeBr}_3$ ; c)  $\text{SO}_3$  in acido solforico; d) cloruro di acetile +  $\text{AlCl}_3$ ; e) cloruro di propile +  $\text{AlCl}_3$ .
5. Completare le seguenti reazioni, catalizzate da  $\text{AlCl}_3$ : a) clorocicloesano + benzene; b) cloruro di metile + fenil metil etere; c) 3-cloro-2,2-dimetilbutano + isopropilbenzene; d) 2-cloropropano + nitrobenzene. Dimostrare in ciascun caso l'orientamento, servendosi degli addotti  $\sigma$ .
6. Completare le seguenti reazioni di sostituzione elettrofila aromatica: a) N,N-dimetilanilina + cloruro di acetile e cloruro di alluminio; b) clorobenzene + bromo e bromuro ferrico; c) propanoato di fenile e acido nitrico + acido solforico; d) isopropilbenzene + acido solforico ed anidride solforica; e) nitrobenzene + acido nitrico ed acido solforico; f) bifenile + anidride acetica e cloruro di alluminio.



7. Completare le seguenti reazioni, specificando i nomi dei composti organici che si formano: a) metilbenzene + cloruro di isobutile +  $\text{AlCl}_3$ ; b) benzene + 1-cloro-2-butene e cloruro di alluminio; c) benzene + cloruro di butanoile e cloruro di alluminio; d) benzene + anidride acetica + cloruro di alluminio.

8. Completare le seguenti reazioni, specificando i nomi dei composti organici che si ottengono: a) isopropilbenzene + permanganato di potassio ( $\text{KMnO}_4$ ), a caldo; b) vinilbenzene + acido cloridrico; c) metilbenzene + cloro, alla luce ultravioletta; d) etilbenzene + cloro e cloruro ferrico; e) etilbenzene + bromo, a caldo; f) vinilbenzene + permanganato di potassio, a caldo; g) metilbenzene + 1-cloropropano e cloruro di alluminio; h) vinilbenzene +  $\text{H}_2$  (un equivalente) e Pt; i) vinilbenzene e bromo; j) 1,4-diidrossi-2-metossibenzene + ossido di argento; k) benzene + sodio in ammoniacca ed etanolo; l) vinilbenzene +  $\text{H}_2$  (in eccesso) e Pt.

9. Scrivere l'equazione chimica delle seguenti reazioni: a) benzene + ossigeno e pentossido di vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), ad elevata temperatura; b) antracene + anidride cromica ( $\text{CrO}_3$ ) ed acido solforico; c) *p*-benzendiolo + ossido di argento ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ); d) propilbenzene + permanganato di potassio, a caldo.

10. Scrivere i prodotti delle seguenti reazioni del cloruro di *p*-metilbenzendiazonio con: a) KI; b)  $\text{CuCN}$ ; c) KOH; d)  $\text{H}_2\text{O}$ , a caldo; e)  $\text{CuBr}$ ; f)  $\text{NaNO}_2$ , Cu; g)  $\text{NaBF}_4$  e poi aumentando la temperatura.

### *Esercizi per capire le reazioni*

11. Scrivere il meccanismo della clorurazione del benzene, mettendo in evidenza il ruolo del catalizzatore.

12. Il *p*-dimetilbenzene si nitra molto più facilmente del benzene. Spiegare.

13. Scrivere il meccanismo della bromurazione aromatica di: a) anilina (= benzenammina); b) etossibenzene. Dimostrare l'orientamento, servendosi degli addotti  $\sigma$ .

14. Spiegare perché il metilbenzene è orto+para orientante, mentre il triclorometilbenzene è meta orientante.

15. Scrivere le reazioni di bromurazione, solfonazione e nitrurazione dei seguenti composti, scrivendo in ciascun caso il prodotto (o i prodotti) di reazione ed indicando se la reazione avviene più velocemente o più lentamente della corrispondente reazione del benzene: a) metossibenzene; b) difluorometilbenzene; c) etilbenzene; d) clorobenzene; e) nitrobenzene; f) acido benzensolfonico; g) benzoato di etile; h) difenil etere; i) bifenile; j) *terz*-butilbenzene; k) fluorobenzene; l) metilbenzene; m) acetato di fenile; n) acetilbenzene (= acetofenone, oppure fenil metil chetone oppure 1-feniletanone); o) benzammide; p) benzonitrile; q) iodobenzene.

16. In ciascuna delle seguenti serie, ordinare i composti secondo la reattività decrescente nei confronti della sostituzione elettrofila aromatica (spiegare), dopo aver individuato l'orientamento: a) triclorometilbenzene, metilbenzene, diclorometilbenzene, clorometilbenzene; b) etilbenzene, 1,1,1-tricloro-2-feniletano, 2-fenil-1,1,1-trifluoroetano, 1-fenil-1,2-difluoroetano; c) metossibenzene, fenossido di sodio, etanoato di fenile; d) feniletanone, benzammide, benzene.
17. Il nitrobenzene viene trattato con la miscela solfonitrica ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ). a) Scrivere l'equazione chimica della reazione, dando il nome del prodotto. b) Scrivere il meccanismo, giustificando l'orientamento. c) Prevedere l'ordine di reattività dei seguenti composti nella nitratura aromatica: nitrobenzene, fenolo, benzene, metilbenzene (spiegare).
18. a) Scrivere l'equazione chimica della reazione che avviene trattando il bromobenzene con acido nitrico + acido solforico, giustificando l'orientamento. b) Spiegare l'ordine di reattività che si osserva se, nelle condizioni di (a), si fanno reagire: benzene, bromobenzene, metilbenzene.
19. Disporre i seguenti composti in ordine di reattività crescente nei confronti dell'acido solforico fumante (acido solforico + anidride solforica): fenolo, nitrobenzene, metilbenzene, clorobenzene. Scrivere le reazioni corrispondenti e spiegare.
20. Quando il benzoato di fenile viene trattato con un agente nitrante, uno solo degli anelli benzenici reagisce. Dire quale e perché.
21. Il bifenile si può considerare come un benzene con un fenile come sostituente. Dimostrare che la reazione di un elettrofilo con il bifenile avviene con un orientamento orto+ para.
22. Il vinilbenzene dà sostituzione elettrofila aromatica molto più facilmente del benzene ed i prodotti sono i derivati orto + para. Spiegare, servendosi degli addotti  $\sigma$ .
23. a) Scrivere l'equazione chimica della reazione che avviene trattando l'acetanilide (= N-feniletanammide) con bromo e giustificare l'orientamento. b) Spiegare l'ordine di reattività che si osserva se con bromo si fanno reagire: anilina, acetanilide, benzene.
24. Il nitrobenzene viene talvolta usato come solvente nelle alchilazioni di Friedel-Crafts. Perché il nitrobenzene non interferisce con la reazione desiderata?
25. a) Scrivere l'equazione chimica della reazione che avviene trattando il metilbenzene con cloruro di propanoile e cloruro di alluminio, giustificando l'orientamento. Spiegare l'ordine di reattività che si osserva se, nelle condizioni di (a) si fanno reagire: *m*-dimetilbenzene, metilbenzene, fluorobenzene, benzene.
26. Quale composto in ciascuna delle seguenti coppie è più reattivo nella bromurazione aromatica? (spiegare): a) acetanilide o benzene; b) bromobenzene o metilbenzene; c) *p*-dimetilbenzene o acido

*p*-metilbenzoico; d) *m*-dinitrobenzene o *m*-metilnitrobenzene; e) clorobenzene o *m*-diclorobenzene; f) metilbenzene o fenolo; g) fenolo o clorobenzene.

27. Il fenolo viene trattato con una soluzione acquosa di bromo; a) scrivere l'equazione chimica della reazione, giustificandone l'orientamento. b) Commentare le condizioni in cui la reazione avviene, confrontandole con quelle necessarie perché la reazione avvenga con il benzene.

28. Dare una spiegazione dei seguenti fatti sperimentali: a) Quando il benzene viene trattato con metilpropene ed acido solforico, si ottiene *terz*-butilbenzene. b) La nitratura del cloruro di trimetilaniilino dà un prodotto nitrato in posizione meta. c) Quando l'anilina si tratta con acido nitrico diluito, ad alta temperatura, si ottiene una miscela di *orto*- e *para*-nitroanilina; con acido nitrico concentrato, invece, si ottiene solo la *m*-nitroanilina. d) Quando il benzene si tratta con una quantità equivalente di cloruro di metile e cloruro di alluminio, si ottiene una miscela di benzene, metilbenzene e dimetilbenzeni; quando invece il benzene si tratta con una quantità equivalente di cloruro di acetile e cloruro di alluminio, il solo prodotto di reazione è il feniletanone. e) La bromurazione del *terz*-butilbenzene non dà prodotto di sostituzione in *orto*, ma solo in *para*.

29. Il gruppo nitroso, -NO, come sostituente sul benzene orienta la sostituzione elettrofila aromatica in *orto* + *para* ed è meno reattivo del benzene. Come potete spiegare questi dati sperimentali?

30. Scrivere i prodotti di mononitratura dei seguenti composti, giustificando l'orientamento: a) *o*-metilnitrobenzene; b) *m*-clorometilbenzene; c) acido *o*-bromobenzoico; d) acido *p*-metossibenzoico; e) *m*-metilbenzenolo.

31. L'isopropilbenzene reagisce con il cloro in due modi diversi, a seconda delle condizioni. a) Scrivere l'equazione chimica ed il meccanismo della reazione che avviene alla luce ultravioletta. b) Scrivere l'equazione chimica ed il meccanismo della reazione che avviene in presenza di cloruro ferrico.

32 a) Scrivere la reazione dell'anilina con il cloruro di *p*-clorobenzendiazonio e spiegare perché questo elettrofilo non reagisce con l'acetanilide (= N-feniletanammide). b) L'anilina reagisce più velocemente con il cloruro di benzendiazonio o con il cloruro di 2,4-dinitrobenzendiazonio?

33. L'acido salicilico (= acido *o*-idrossibenzoico) e l'aldeide salicilica (= *o*-idrossibenzenocarbaldeide) si preparano dal fenolo. Scrivere le reazioni corrispondenti e spiegare perché gli stessi reagenti non danno reazione con il benzene.

34. a) Scrivere l'equazione chimica ed il meccanismo della nitratura aromatica del naftalene, giustificandone l'orientamento. b) Scrivere l'equazione chimica ed il meccanismo della solfonazione a bassa temperatura del naftalene. Spiegare perché a temperature più elevate si ottiene un isomero diverso.

35. A differenza di benzene e naftalene, il fenantrene addiziona una molecola di bromo. Scrivere la reazione e spiegare perché avviene, servendosi delle strutture di risonanza del fenantrene.

36. Per ognuno dei seguenti composti indicare un metodo di preparazione a partire dal benzene: a) acido 3-amminobenzenosolfonico; b) *m*-diamminobenzene; c) *p*-nitroanilina; d) *m*-nitroanilina.

37. Completare le seguenti reazioni di sostituzione nucleofila aromatica, specificando se avvengono con meccanismo di addizione-eliminazione o di eliminazione-addizione (via benzino); spiegare il perché della scelta. a) *p*-nitrobromobenzene + KOH; b) *m*-cloronitrobenzene + KOH; c) *p*-diclorobenzene + KOH (in eccesso); d) 2,4,6-trinitroclorobenzene + KOH; e) 4-nitroclorobenzene + KOH; f) *m*-clorometilbenzene + KOH; g) *p*-clorometilbenzene + KOH.

38. Scrivere equazione chimica e meccanismo delle seguenti reazioni: a) 2,4-dinitroclorobenzene + sodioammide; b) 1,2-dicloro-3,5-dinitrobenzene + metossido di sodio (un equivalente) in metanolo; c) 1,2-dicloro-3,5-dinitrobenzene + metossido di sodio (due equivalenti) in metanolo; d) 4-clorometilbenzene + KOH ad elevata temperatura; e) 3-bromometilbenzene + dietilammide di litio [ $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}^- \text{Li}^+]$ ] in dietilammina.

39. Mettere i seguenti composti in ordine di reattività decrescente nei confronti della metanamina (scrivere le reazioni corrispondenti e spiegare): 2-bromonitrobenzene, 3-bromonitrobenzene, 4-bromonitrobenzene, 2,4-dinitrobromobenzene, 3,4-dinitrobromobenzene.

40. Il 2,4,6-trinitroclorobenzene reagisce con NaOH in acqua. a) Scrivere equazione chimica e meccanismo della reazione. b) Il nome corrente del prodotto è "*acido picrico*", pur trattandosi di un fenolo. Come mai?

41. Il *m*-clorometilbenzene reagisce con sodioammide in ammoniaca liquida, dando tre prodotti isomeri. Scrivere l'equazione chimica della reazione e spiegare la formazione dei tre isomeri, sulla base del meccanismo.

### *Esercizi per applicare le reazioni*

42. Il 4-metossifenilmetanolo contribuisce sia all'aroma della liquerizia che al profumo della lavanda. Come si potrebbe ottenere questo composto a partire dal fenolo?

28. Preparate i seguenti composti, partendo da benzene o da metilbenzene e dai reagenti necessari: a) butilbenzene; b) acido *p*-metilbenzenosolfonico; c) *p*-cloronitrobenzene; d) *m*-cloronitrobenzene; e) metil *p*-metilfenil chetone.

43. Scrivere i passaggi che permettono di effettuare le seguenti trasformazioni: a) da metilbenzene a 2-bromo-4-metilnitrobenzene; b) da metilbenzene a 3,5-dibromometilbenzene, c) da anilina a 2,4,6-tricloronitrobenzene; d) da metilbenzene a 2-metil-4-nitrobenzotrile; e) da metilbenzene a 3-bromo-4-iodometilbenzene.

44. Il defoliante *Agent Orange*, usato nella guerra del Vietnam (e che è ritenuto responsabile della malattia e della morte di molti reduci, anche a distanza di anni), contiene l'acido (2,4,5-triclorofenossi)etanoico, indicato come *2,4,5-T*. Questo acido si prepara per reazione parziale dell'1,2,4,5-tetraclorobenzene con NaOH, seguita da reazione con cloroacetato di sodio.

a) Scrivere la reazione di sintesi del *2,4,5-T*. b) Una delle impurezze contenute nell' *Agent Orange* (probabilmente il principale componente tossico) era la 2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina, *2,3,7,8-TCDD*, spesso chiamata, impropriamente, diossina. Indicare come *2,3,7,8-TCDD* si forma nel corso della sintesi di *2,4,5-T*. c) Come si può eliminare la contaminazione da *TCDD* sia dopo il primo passaggio che alla fine della sintesi?

