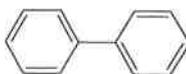


15

Benzene e composti aromatici

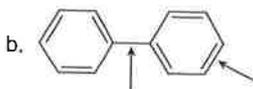
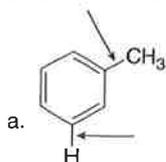
Benzene

15.1 Disegna tutte le possibili strutture di risonanza del bifenile.



bifenile

15.2 Quali orbitali sono usati per formare i legami indicati in ognuna delle seguenti molecole?



15.3 Studi sul benzene effettuati molto tempo fa dovevano spiegare i seguenti fatti sperimentali. Quando il benzene era trattato con Br_2 (più un acido di Lewis) si otteneva un solo prodotto di sostituzione, di formula molecolare $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$. Quando questo prodotto era trattato con un altro equivalente di Br_2 si ottenevano tre differenti composti di formula molecolare $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$.

- Spiega perché una sola struttura di Kekulé è consistente con il primo risultato, ma non spiega il secondo.
- Spiega quindi perché una descrizione del benzene che tenga conto della risonanza è consistente con ambedue i risultati.

Nomenclatura

15.4 Dai il nome IUPAC ai seguenti composti.

a. $\text{PhCH}(\text{CH}_3)_2$

b.

c.

d.

15.5 Disegna la struttura corrispondente a ciascuno dei seguenti nomi.

a. isobutilbenzene

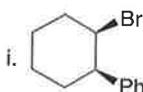
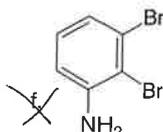
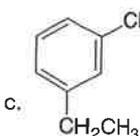
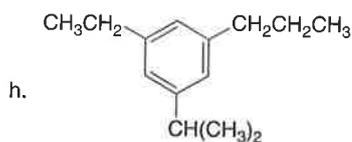
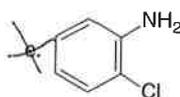
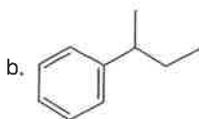
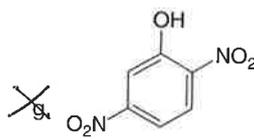
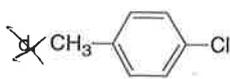
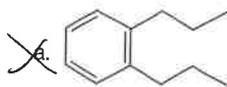
d. *m*-bromoanilina

b. *o*-diclorobenzene

e. 4-cloro-1,2-dietilbenzene

c. *cis*-1,2-difenilcicloesano

~~15.6~~ Dai il nome IUPAC ai seguenti composti.



~~15.7~~ Disegna una struttura corrispondente a ciascuno di questi nomi:

a. *p*-diclorobenzene

e. 2,6-dimetossitoluene

b. *m*-clorofenolo

f. 2-fenil-1-butene

c. *p*-iodoanilina

g. 2-fenil-2-propen-1-olo

d. *o*-bromonitrobenzene

h. *trans*-1-benzil-3-fenilciclopentano

15.8 Disegna e denomina tutti i triclorobenzene isomeri (formula molecolare $C_6H_3Cl_3$).

Aromaticità

15.9 I composti A e B sono idrogenati ambedue a metilcicloesano. Quale composto ha il più alto calore di idrogenazione? Quale composto è più stabile?

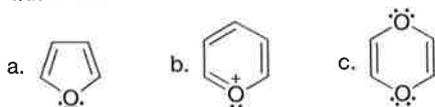


15.10 Sono aromatici il [16]-, [20]-, [22]-annulene se tutti gli anelli sono planari?

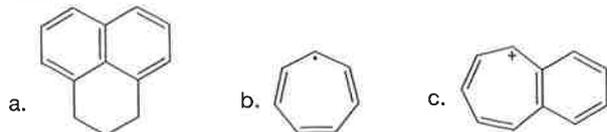
15.11 Spiega perché un annulene non può avere un numero dispari di atomi di carbonio nell'anello.

15.12 Disegna le quattro strutture di risonanza dell'antracene.

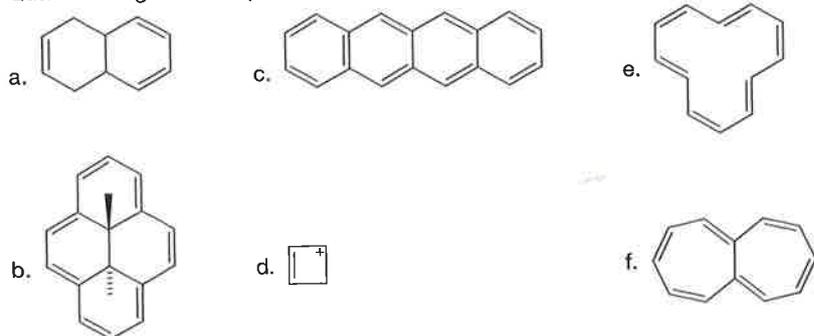
15.13 Quale eterociclo è aromatico?



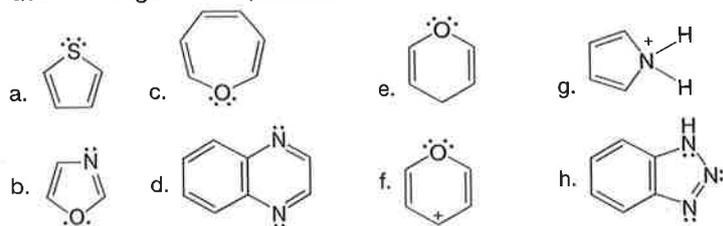
15.14 Quanti elettroni π sono contenuti in ciascuna di queste molecole?



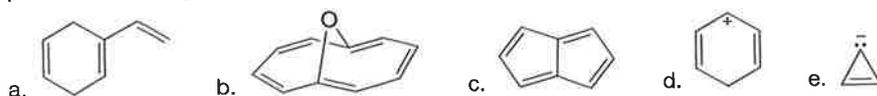
15.15 Quale dei seguenti composti è aromatico? Per ogni composto non aromatico, spiega perché.



15.16 Quale dei seguenti composti eterociclici è aromatico?



15.17 Indica quale di questi composti è aromatico, quale antiaromatico, quale non aromatico. Assumi che tutti i composti completamente coniugati abbiano anelli planari.



15.18 Gli idrocarburi A e B posseggono un dipolo significativo, anche se sono composti solo da legami carbonio-carbonio e carbonio-idrogeno. Spiega l'origine del dipolo in ciascun composto. Usa le strutture di risonanza per illustrare la direzione del dipolo. Quale anello in ciascun composto è più ricco di elettroni?



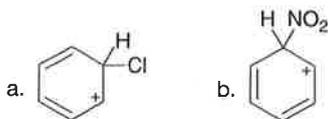
16

Sostituzione elettrofila aromatica

Reazioni

16.1 Perché il benzene è meno reattivo di un alchene nei riguardi degli elettrofili, anche se ha più elettroni π di un alchene (sei invece di due)?

16.2 Disegna altre due strutture di risonanza per ognuno dei seguenti cationi.

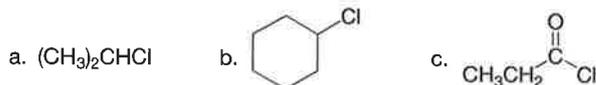


16.3 Nello Stadio [2] del Meccanismo 16.1 la perdita di un protone per formare il prodotto di sostituzione è stata descritta usando solo una struttura di risonanza. Usa le frecce curve per mostrare come le altre due strutture di risonanza possono essere convertite nel prodotto di sostituzione (PhE) per rimozione di un protone con :B.

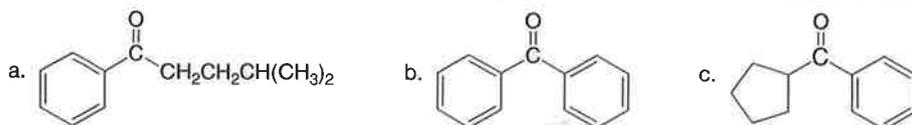
16.4 Proponi un meccanismo dettagliato per la clorurazione del benzene usando Cl_2 e FeCl_3 .

16.5 Proponi un meccanismo a stadi per la solfonazione del benzene con SO_3 e H_2SO_4 .

16.6 Quale prodotto si forma quando il benzene è trattato con un alogenuro alchilico in presenza di AlCl_3 ?

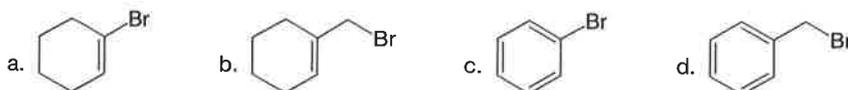


16.7 Che cloruro acilico è necessario per preparare ognuno dei seguenti chetoni usando l'acilazione di Friedel-Crafts?

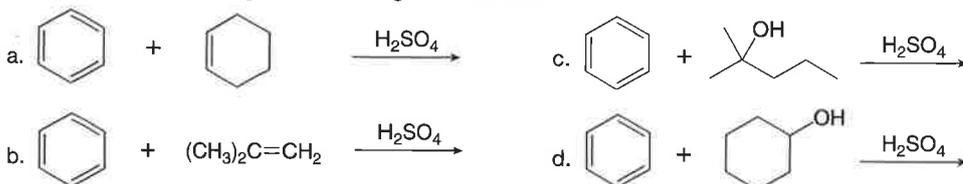


16.8 Proponi un meccanismo a stadi per l'alchilazione di Friedel-Crafts del benzene con $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ e AlCl_3 .

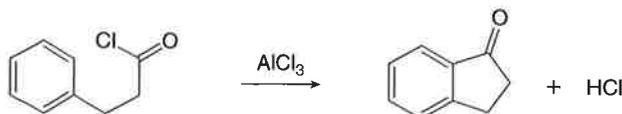
16.9 Quali di questi alogenuri non danno la reazione di alchilazione di Friedel-Crafts?



16.10 Disegna il prodotto di ognuna delle seguenti reazioni.



16.11 Proponi un meccanismo a stadi per la seguente reazione intramolecolare.



16.12 Proponi i prodotti formati quando il fenolo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) è trattato con ciascuno dei seguenti reagenti.

~~a. $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$~~

~~b. $\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$~~

~~c. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}, \text{AlCl}_3$~~

~~d. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCOCl}, \text{AlCl}_3$~~

~~e. $\text{Br}_2, \text{FeBr}_3$~~

~~f. Br_2~~

~~g. $\text{Cl}_2, \text{FeCl}_3$~~

~~h. prodotto in (a), quindi Sn, HCl~~

~~i. prodotto in (d), quindi $\text{Zn}(\text{Hg}), \text{HCl}$~~

~~j. prodotto in (d), quindi $\text{NH}_2\text{NH}_2, ^-\text{OH}$~~

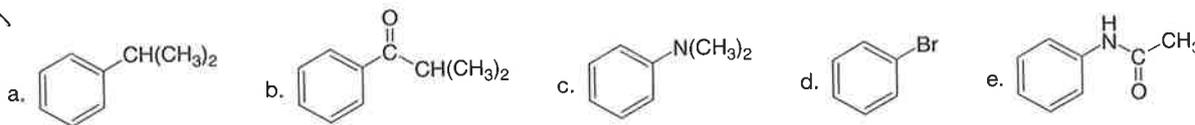
~~k. prodotto in (c), quindi $\text{Br}_2, h\nu$~~

~~l. prodotto in (c), quindi KMnO_4~~

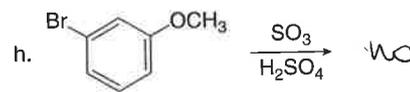
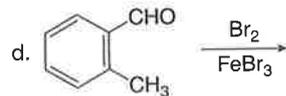
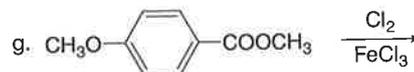
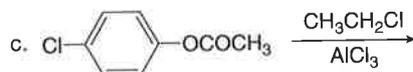
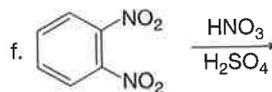
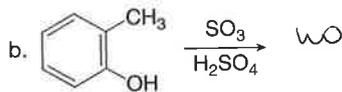
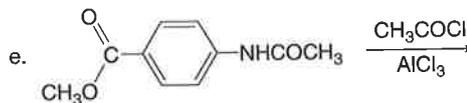
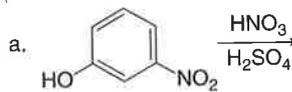
16.13 Proponi i prodotti formati quando il benzonitrile (C_6H_5CN) è trattato con ciascuno dei seguenti reagenti.

- a. $Br_2, FeBr_3$ b. HNO_3, H_2SO_4 c. SO_3, H_2SO_4 d. $CH_3CH_2CH_2Cl, AlCl_3$ e. $CH_3COCl, AlCl_3$

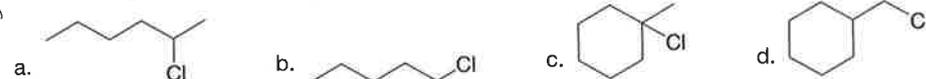
16.14 Proponi i prodotti formati quando ognuno dei seguenti composti è trattato con $CH_3CH_2COCl, AlCl_3$.



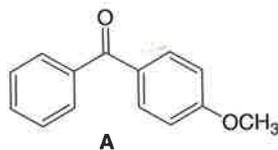
16.15 Proponi i prodotti di ciascuna delle seguenti reazioni.



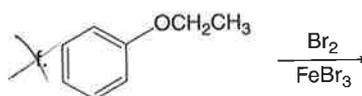
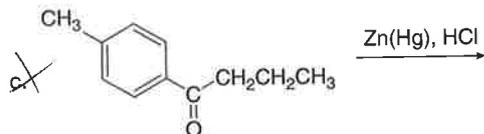
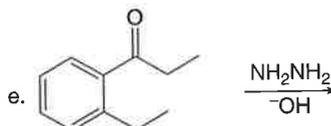
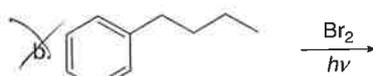
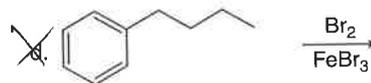
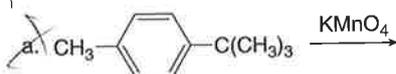
16.16 Quali prodotti si formano quando il benzene è trattato con ciascuno dei seguenti cloruri alchilici e $AlCl_3$?



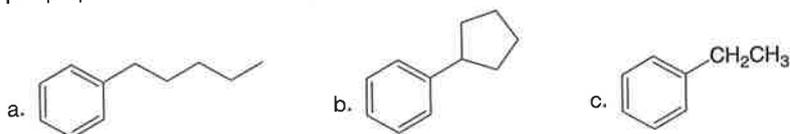
16.17 Proponi due differenti vie per il chetone **A** usando l'acilazione di Friedel-Crafts.



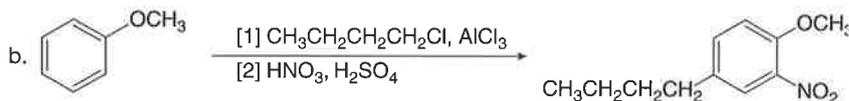
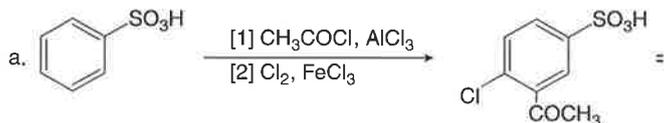
16.18 Proponi i prodotti di ciascuna delle seguenti reazioni.



16.19 Abbiamo studiato due modi per preparare un alchilbenzene: l'alchilazione di Friedel-Crafts o l'acilazione di Friedel-Crafts seguita da riduzione. Sebbene alcuni alchilbenzeni possano essere preparati in ambedue i modi, capita spesso che solo uno di questi metodi possa essere utilizzato per formare un certo alchilbenzene. Quale metodo/metodi può essere usato per preparare ciascuno dei seguenti composti dal benzene? Mostra gli stadi che dovrebbero essere utilizzati.



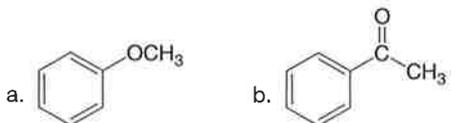
16.20 Spiega perché ciascuna delle seguenti reazioni non formerà il prodotto voluto. Quindi, proponi una sintesi di **A** dal benzene e di **B** dal fenolo (C_6H_5OH).



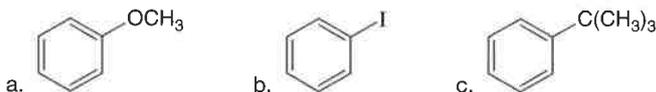
Effetto dei sostituenti

16.21 Quali sostituenti hanno un effetto induttivo di attrazione di elettroni e quali di donazione di elettroni? (a) $CH_3CH_2CH_2CH_2-$; (b) $Br-$; (c) CH_3CH_2O-

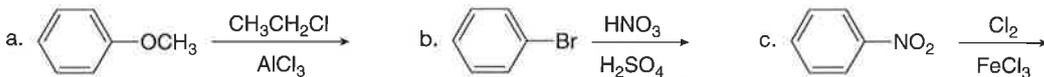
16.22 Disegna tutte le strutture di risonanza per ognuno dei seguenti composti e usa le strutture di risonanza per determinare se il sostituente ha un effetto di attrazione o di donazione di elettroni per risonanza.



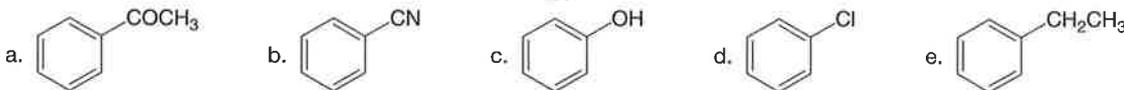
16.23 Classifica ciascun sostituente come donatore o attrattore di elettroni.



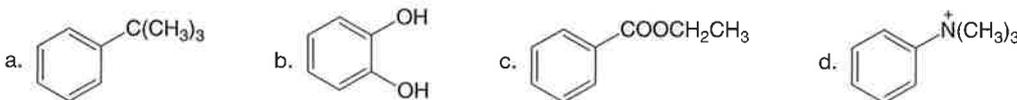
16.24 Proponi i prodotti per ciascuna di queste reazioni.



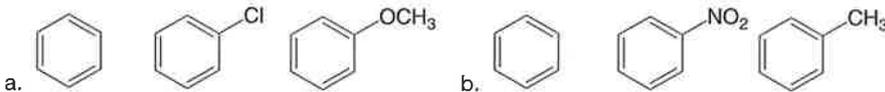
16.25 Proponi i prodotti formati quando ciascuno di questi composti è fatto reagire con HNO_3 e H_2SO_4 . Definisci se ciascuna reazione è più lenta o più veloce dell'analoga reazione sul benzene.



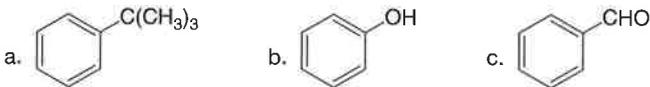
16.26 Segna ogni composto come più o meno reattivo del benzene nella sostituzione elettrofila aromatica.



16.27 Metti i composti di ogni gruppo in ordine di reattività crescente nella sostituzione elettrofila aromatica.

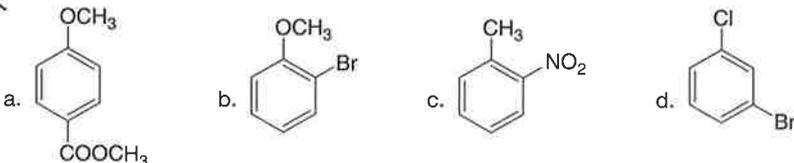


16.28 Disegna tutte le strutture di risonanza del carbocatione formato per attacco dell'elettrofilo $^+NO_2$ su ciascuna di queste molecole. Segnala le strutture di risonanza particolarmente instabili.

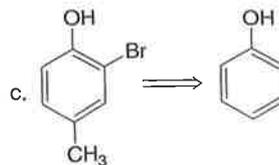
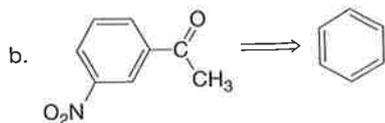
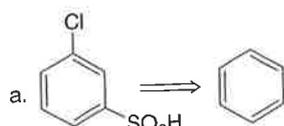


16.29 Usa la procedura illustrata nei Paragrafi 16.9A-C per mostrare perché il cloro è un orientante in orto, para.

16.30 Proponi i prodotti formati quando ciascuno dei seguenti composti è trattato con HNO_3 e H_2SO_4 .



16.31 Proponi una sintesi per ciascuno dei seguenti composti:

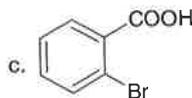
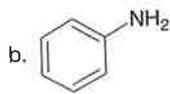
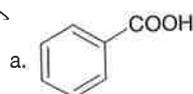


16.32 Scrivi la sequenza di due stadi che converte il benzene in ciascuno di questi composti:

- a. $C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$; b. $C_6H_5CH_2C(CH_3)_3$.

16.33 Spiega perché $C_6H_5C(CH_3)_3$ può essere preparato per alchilazione di Friedel-Crafts, ma non può essere preparato per acilazione di Friedel-Crafts seguita da riduzione.

16.34 Sintetizza ciascuno di questi composti dal benzene.



16.35 Metti i composti di ciascun gruppo in ordine di reattività crescente nella sostituzione elettrofila aromatica.

- a. $C_6H_5NO_2$, C_6H_6 , C_6H_5OH
 b. C_6H_6 , C_6H_5Cl , C_6H_5CHO
 c. C_6H_6 , $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5NH_2$
 d. C_6H_6 , $C_6H_5CH_2Cl$, $C_6H_5CHCl_2$
 e. $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5CH_2NH_2$

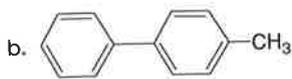
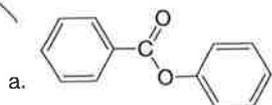
16.36 Disegna tutte le strutture di risonanza per ognuno dei seguenti composti e spiega perché il sostituito ha un effetto donatore o attrattore di elettroni:

- a. $C_6H_5NO_2$
 b. C_6H_5F

16.37 Rispondi ai seguenti quesiti per ciascuno di questi benzeni sostituiti: [1] C_6H_5Br ; [2] C_6H_5CN ; [3] $C_6H_5OCOCH_3$.

- a. Il sostituito dona o attrae elettroni per effetto induttivo?
 b. Il sostituito dona o attrae elettroni per effetto di risonanza?
 c. Il sostituito rende il benzene sostituito più o meno ricco di elettroni del benzene stesso?
 d. Il sostituito attiva o disattiva l'anello benzenico nella sostituzione elettrofila aromatica?

16.38 Quale dei due anelli benzenici dei seguenti composti è più reattivo nella sostituzione elettrofila aromatica?

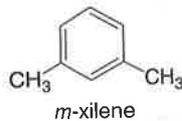
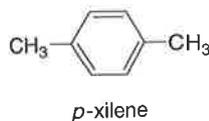


16.39 Spiega in dettaglio, usando le strutture di risonanza:

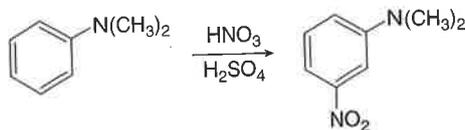
- a. Perché il gruppo OH è un orto, para orientante che attiva l'anello benzenico?
 b. Perché il gruppo $COOCH_3$ è un meta orientante che disattiva l'anello benzenico?

16.40 Spiega in dettaglio, usando le strutture di risonanza, perché un gruppo fenile (C_6H_5-) è un orto, para orientante. Ci si aspetta che il gruppo fenile attivi o disattivi un anello benzenico nella sostituzione elettrofila aromatica?

16.41 Quale dei due seguenti isomeri dello xilene reagisce più velocemente nella sostituzione elettrofila aromatica e perché?

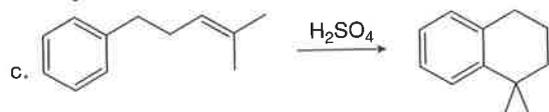
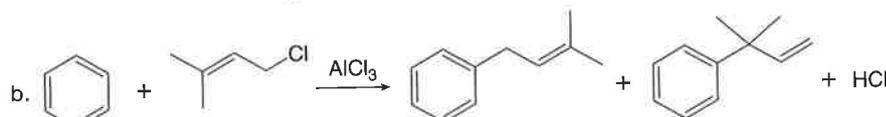
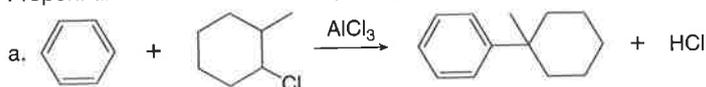


16.42 Spiega perché nella seguente reazione si forma il prodotto meta, nonostante il gruppo $-N(CH_3)_2$ sia usualmente un orto, para orientante.



Meccanismo

16.43 Proponi un meccanismo a stadi per ognuna delle seguenti reazioni.

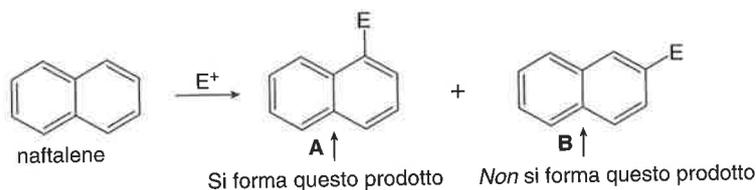


16.44 L'alchilazione di Friedel-Crafts del benzene con (*R*)-2-clorobutano e AlCl_3 dà *sec*-butilbenzene.

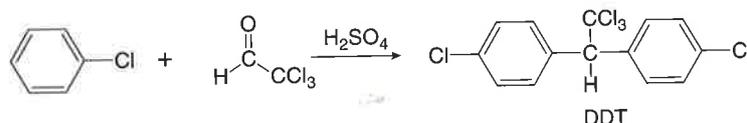
a. Quanti centri stereogenici sono presenti nel prodotto?

b. È da aspettarsi attività ottica nel prodotto? Spiega la risposta sulla base del meccanismo della reazione.

16.45 Sebbene siano possibili due prodotti (**A** e **B**) quando il naftalene viene sottoposto alla sostituzione elettrofila aromatica, si forma solo **A**. Per spiegare ciò, disegnare le strutture di risonanza del carbocatione intermedio.



16.46 Proponi un meccanismo a stadi per la seguente reazione, che è usata per preparare il pesticida DDT.



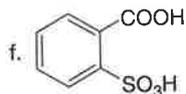
16.47 Il bromuro di benzile ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$) reagisce rapidamente con CH_3OH e dà il benzil metil etere ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_3$). Proponi un meccanismo a stadi per la reazione e spiega perché questo alogenuro alchilico 1° reagisce rapidamente con un nucleofilo debole in condizioni che favoriscono il meccanismo $\text{S}_{\text{N}}1$.

16.48 Spiega perché l'addizione di HBr a $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_3$ forma soltanto l'alogenuro alchilico $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_3$.

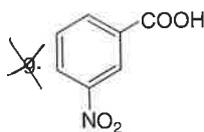
Sintesi

16.49 Sintetizza ognuno di questi composti dal benzene e ogni altro reagente organico o inorganico.

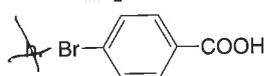
~~a.~~ isopropilbenzene



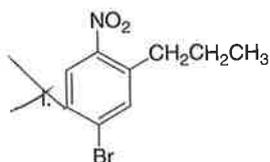
~~b.~~ butilbenzene



c. *o*-butilclorobenzene



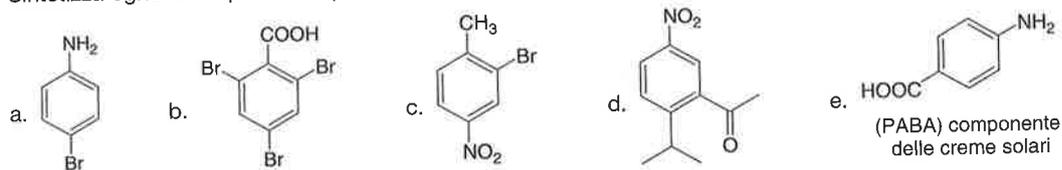
d. *m*-bromonitrobenzene



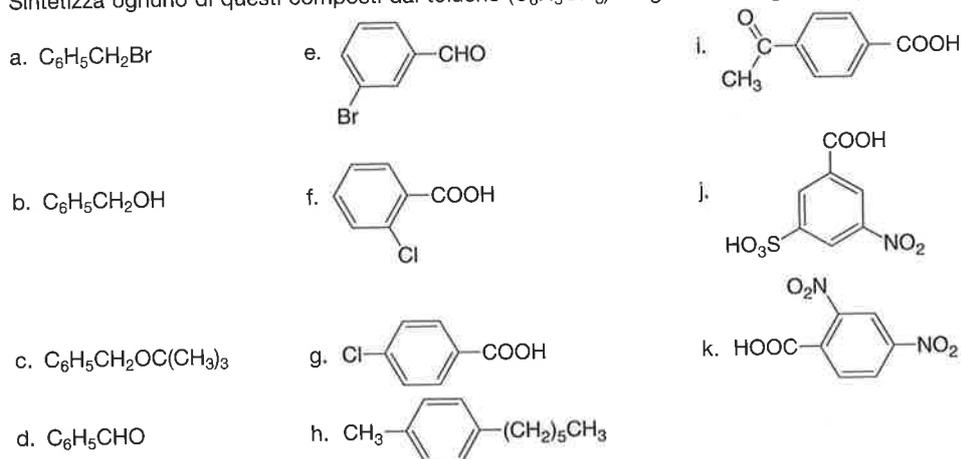
e. *o*-bromonitrobenzene

16.50 Come convertiresti il benzene in uno di questi composti: (a) $C_6H_5C(CH_3)=CH_2$; (b) $C_6H_5C\equiv CH$?

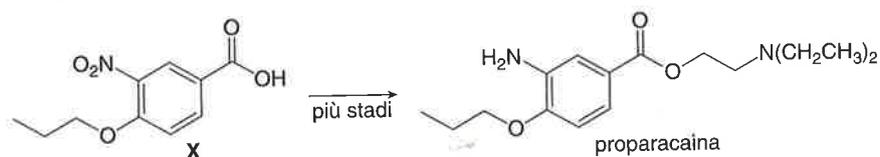
16.51 Sintetizza ognuno di questi composti dal benzene e ogni altro reagente organico o inorganico.



16.52 Sintetizza ognuno di questi composti dal toluene ($C_6H_5CH_3$) e ogni altro reagente organico o inorganico.

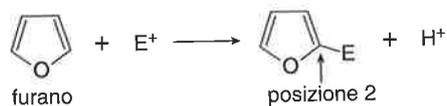


16.53 L'acido carbossilico **X** è un intermedio nella sintesi multistadio della proparacaina, un anestetico locale. Proponi una sintesi di **X** dal fenolo e ogni altro reagente organico o inorganico.



Problemi avanzati

16.54 Anche gli eterocicli danno la sostituzione elettrofila aromatica. Spiega perché il furano dà la sostituzione con gli elettrofili principalmente in posizione 2.



16.55 Proponi un meccanismo a stadi per la seguente reazione intramolecolare, che è usata nella sintesi dell'estrone, ormone sessuale femminile.

