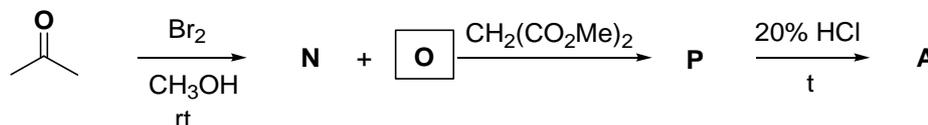


Problema 21 Cyclobutanes

1) Decifra gli schemi di reazione identificando tutte le molecole da A a P.

Per risolvere il problema bisogna, per prima cosa, identificare la struttura della molecola A che ha formula bruta $C_5H_6O_3$ e si ottiene dalla seguente serie di reazioni:



Si sa che N e O sono isomeri e che nella loro formula bruta $H = 3,8\%$ e $C = 22,9\%$.

Dividendo le percentuali in massa per i rispettivi pesi atomici, si ottiene una formula bruta iniziale $C_{1,91}H_{3,8}$. Dividendo entrambi i pedici per quello minore, si ottiene la formula minima CH_2 , che indica che gli idrogeni sono il doppio dei carboni.

Dato che nella molecola sono presenti anche Br e O e sapendo che $C + H = 3,8 + 22,9 = 26,7\%$, si ricava che Br + O costituiscono il $(100 - 26,7) = 73,3\%$ in massa.

La molecola non può essere CH_2BrO perchè se CH_2 pesa 14, BrO dovrebbe pesare $14(73,3/3,8) = 38,4$ cioè troppo poco.

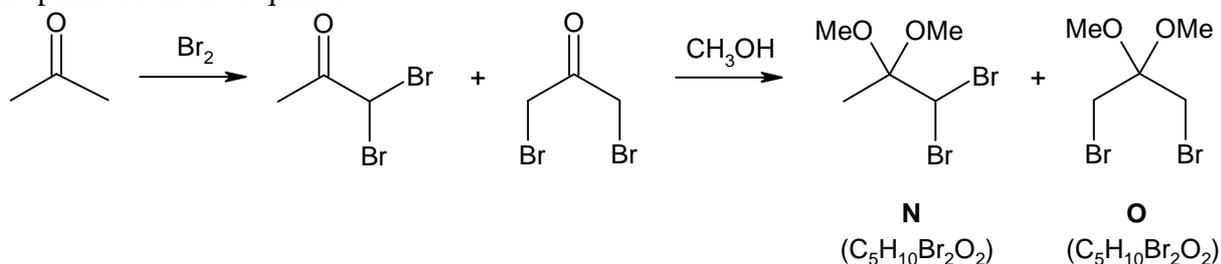
Se la molecola fosse C_2H_4BrO si avrebbe per BrO un peso doppio cioè 76,8, un valore anche questo non accettabile perchè inferiore al peso di un atomo di bromo (80).

Se la molecola fosse C_3H_6BrO si avrebbe per BrO un peso triplo cioè 115 che può significare 80 (Br) + 35 (2,2 ossigeni), inaccettabile.

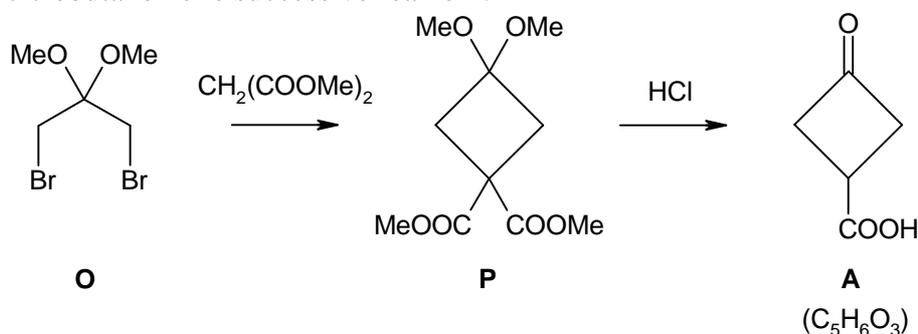
Se la molecola fosse C_4H_8BrO si avrebbe per BrO un peso quadruplo cioè 154 che può significare 80 (Br) + 74 (4,6 ossigeni), inaccettabile.

Se la molecola fosse $C_5H_{10}BrO$ si avrebbe per BrO un peso quintuplo cioè 192 che può significare 160 (Br_2) + 32 (O_2) finalmente un valore accettabile che significa che le due molecole N e O hanno formula bruta $C_5H_{10}Br_2O_2$.

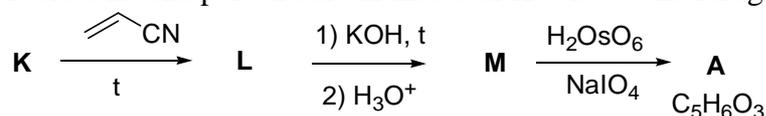
La prima reazione è quindi:



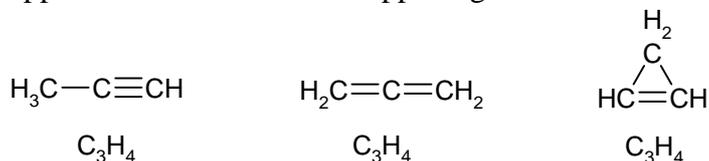
La molecola O è stata associata alla struttura alogenata su C1 e C3 perchè solo questa produce ciclobutano nelle successive reazioni:



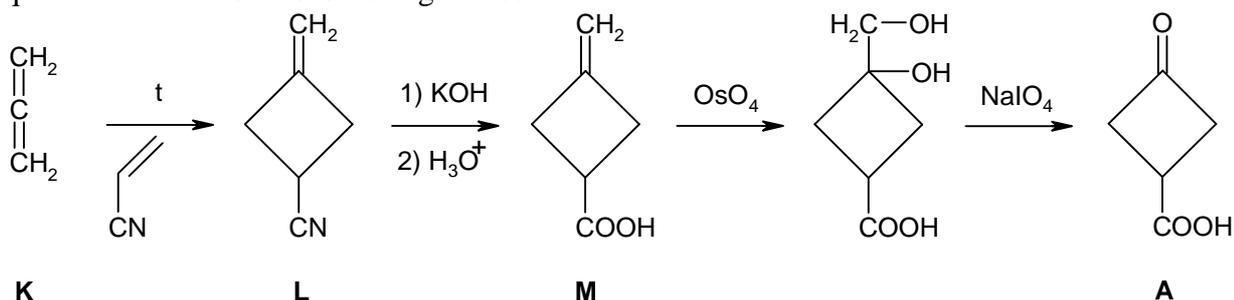
Si devono ora identificare le molecole K, L, M della prima sintesi di A avvenuta nel 1958 sapendo che K è un idrocarburo e ha una percentuale in massa di $H = 10\%$ e ha idrogeni identici.



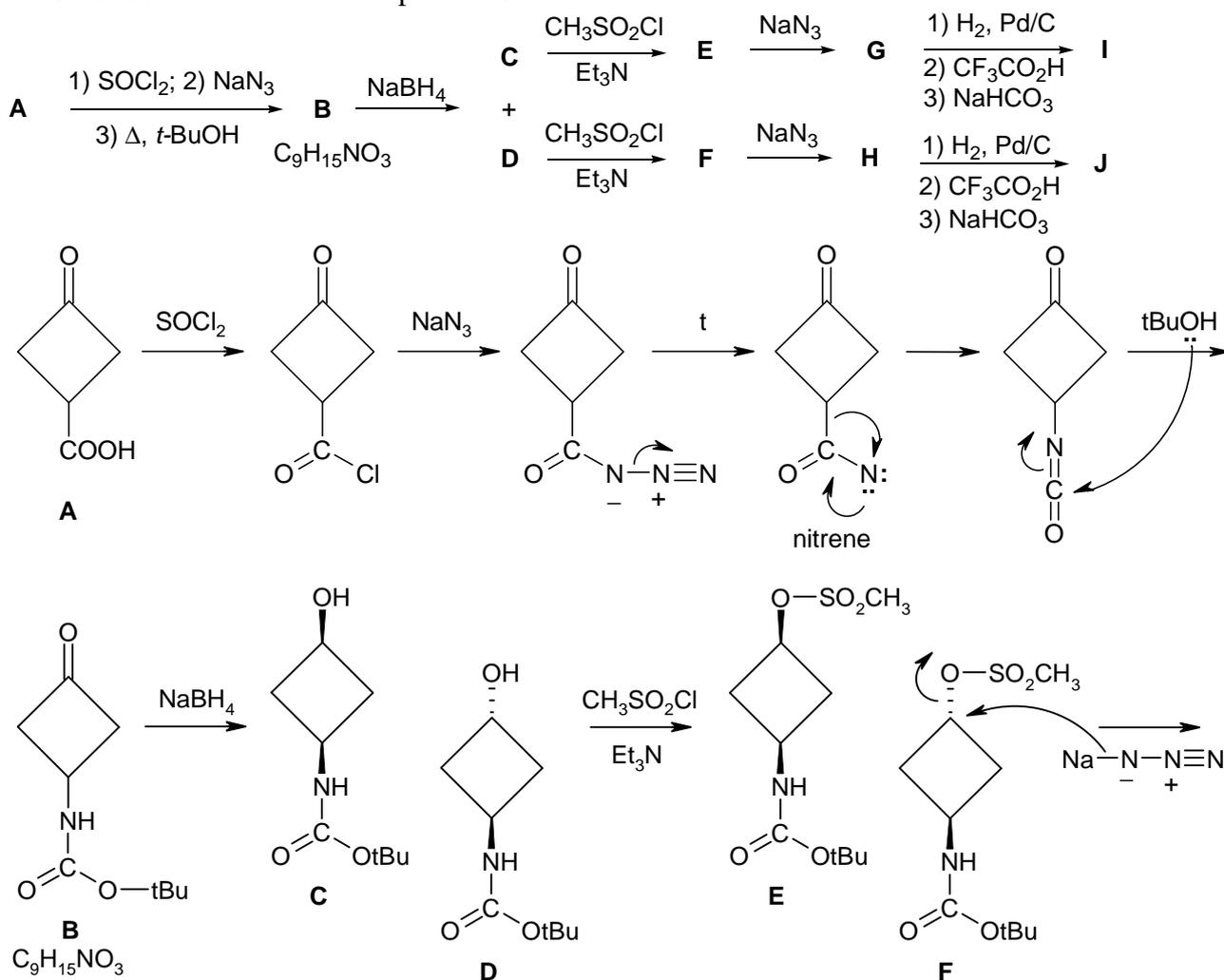
K ha quindi $H = 10\%$ e $C = 90\%$. Dividendo queste percentuali in massa per i rispettivi pesi atomici si ottiene una prima formula bruta $C_{7,5}H_{10}$, dividendo i pedici per il minore dei due si ottiene la formula $CH_{1,33}$. Moltiplicando per due si ha $C_2H_{2,66}$ (non accettabile). Moltiplicando per tre si ha C_3H_4 (accettabile) che è dunque la formula bruta di K. La molecola sarebbe satura se fosse C_3H_8 , quindi C_3H_4 ha 2 insaturazioni. Queste si possono ottenere in tre modi: con un triplo legame, oppure con due doppi legami, oppure con un anello e un doppio legame come si vede qui sotto.

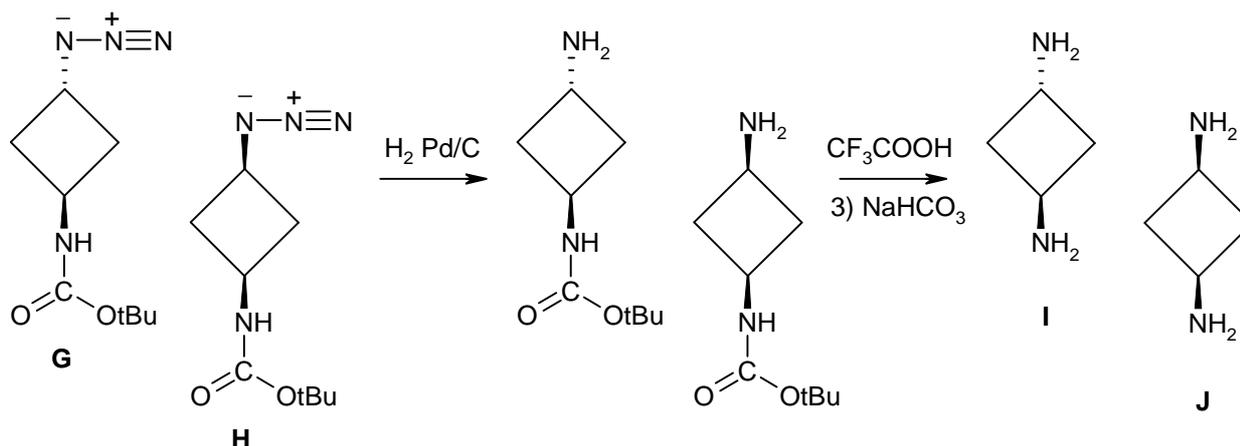


Delle tre, però, solo la molecola centrale, allene, ha tutti idrogeni equivalenti. La molecola K è quindi allene e la sintesi si configura così:



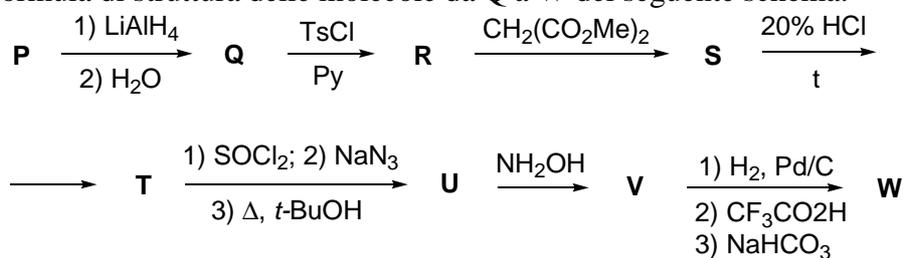
Si possono ora identificare le molecole B, C, D, E, F, G, H, I, J della seguente sintesi sapendo che C e D sono isomeri e che J ha due piani di simmetria.



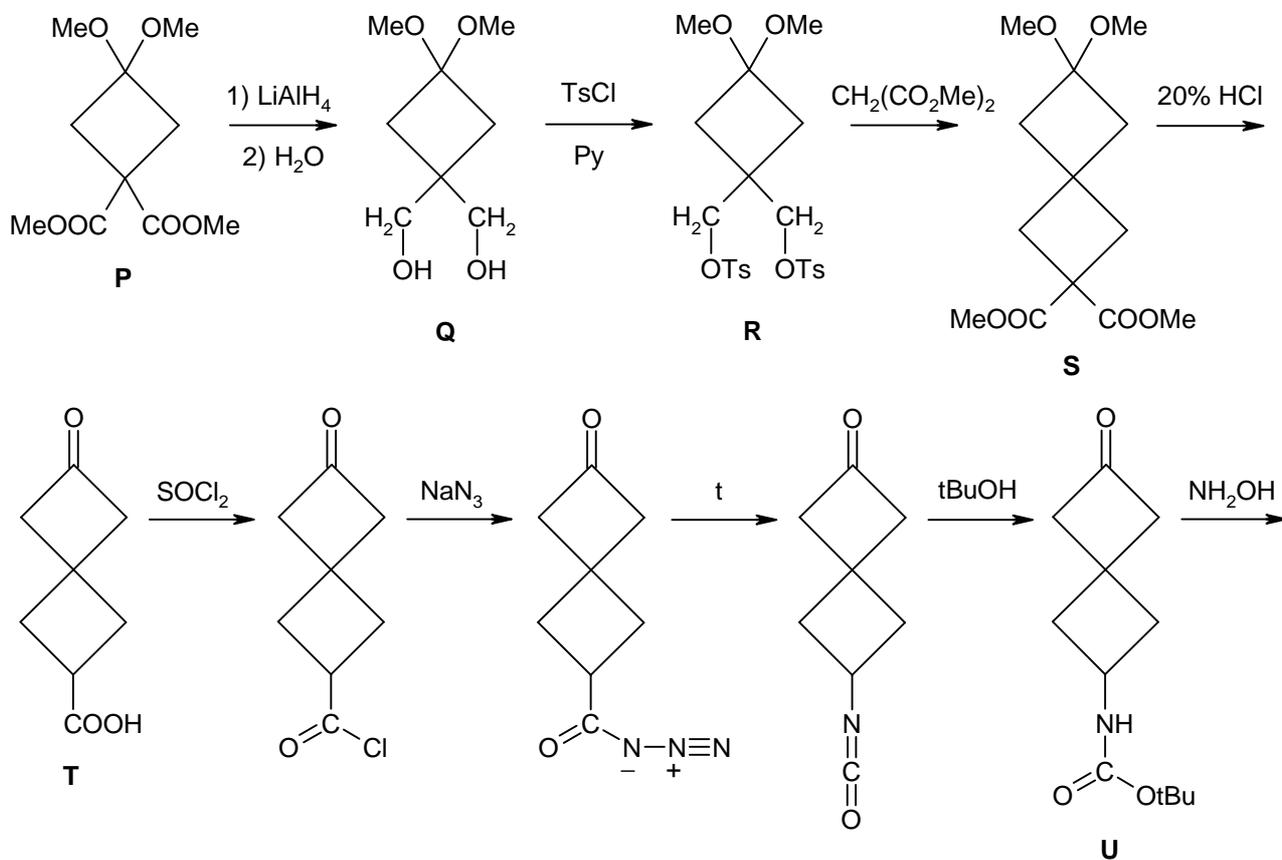


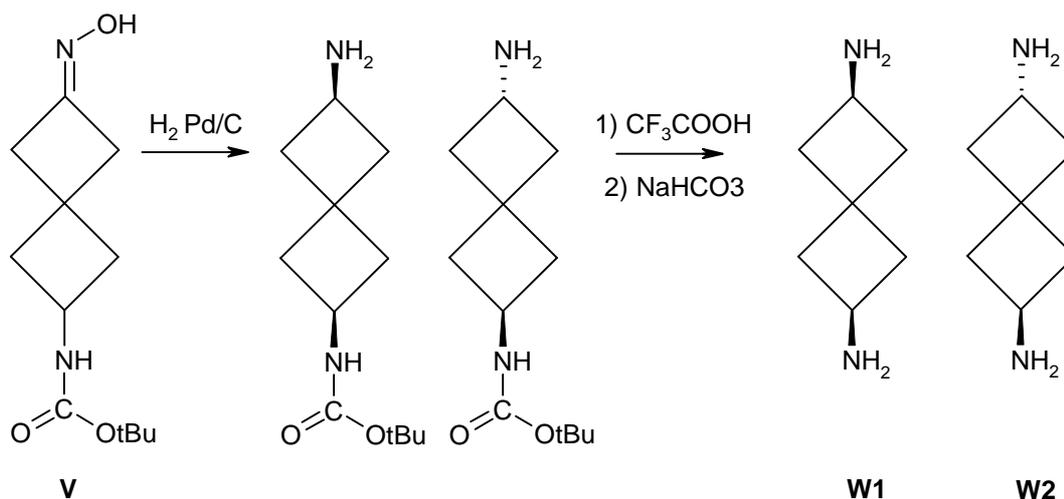
Dato che la molecola J ha due piani di simmetria, allora deve essere J ad avere la struttura con i due gruppi amminici in posizione cis.

2) Scrivere la formula di struttura delle molecole da Q a W del seguente schema:



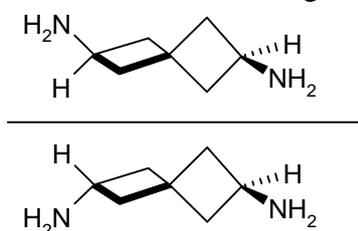
La molecola P è un intermedio nella sintesi vista prima di A. Le reazioni sono quindi:





3) Dire se W può essere risolto in enantiomeri.

La molecola W ha la seguente struttura tridimensionale:



Le due molecole mostrate qui sopra sono speculari, ma non sono sovrapponibili, quindi sono enantiomeri. La cosa è confermata dal fatto che non esiste un piano di simmetria nella molecola.

Soluzione proposta da
 prof. Mauro Tonellato
 ITI Marconi - Padova