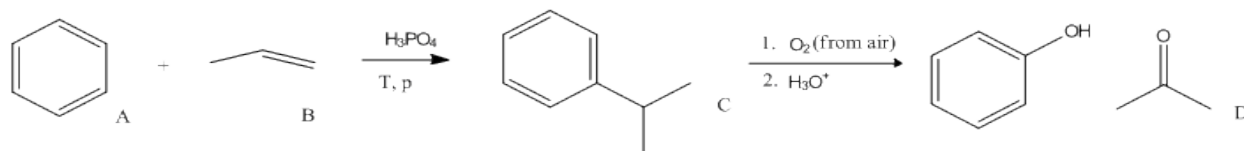
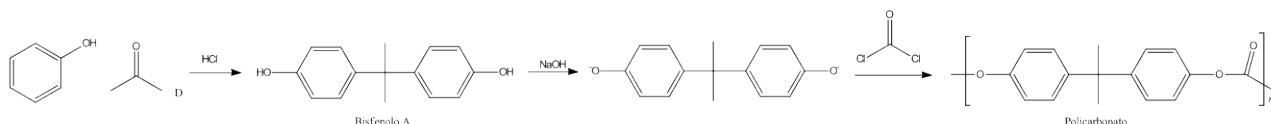


## Problem 18. Chemistry of phenol

La reazione tra benzene (A) e propene (B) permette di ottenere il cumene (C), il quale, per trattamento con  $O_2$  (aria), fornisce fenolo e acetone (D). Il meccanismo della seconda reazione prevede un riarrangiamento di tipo cationico.



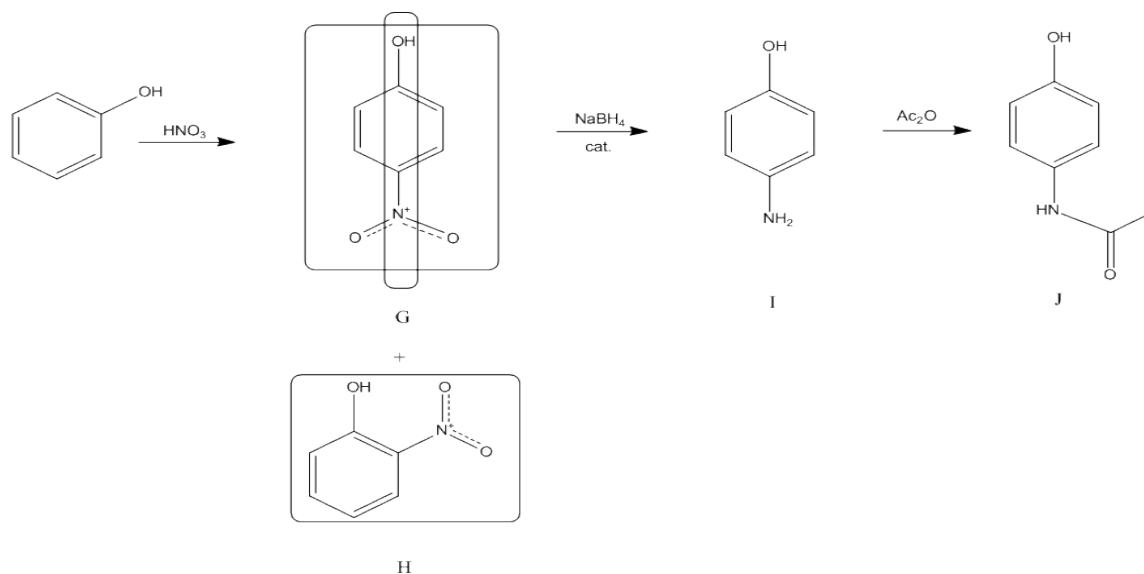
La reazione tra fenolo e acetone (D), in ambiente acido, procede invece attraverso una sostituzione elettrofila aromatica di due fenoli su una stessa molecola di acetone. La presenza del gruppo ossidrilico (elettron-donatore per effetto mesomerico) permette l'orientazione in orto-para, quest'ultima favorita per minor ingombro sterico del prodotto. La polimerizzazione incrociata di E e fosgene genera il policarbonato F.



Il trattamento del fenolo con acido nitrico diluito permette di ottenere l'o-nitrofenolo (H) e il p-nitrofenolo (G), separabili per distillazione dato che la formazione di un legame a idrogeno intramolecolare rende l'o-nitrofenolo più volatile (l'isomero para è invece meno volatile a causa dei legami a H intermolecolari).

La bassa concentrazione della soluzione di acido nitrico e temperature non elevate evitano la formazione di acido picrico.

La riduzione di G con  $NaBH_4$ , in presenza di catalizzatore, permette la conversione del gruppo nitro in gruppo amminico (I), il quale acetilato forma il paracetamolo (J). La riduzione di G può esser fatta anche con  $H_2$  su palladio.

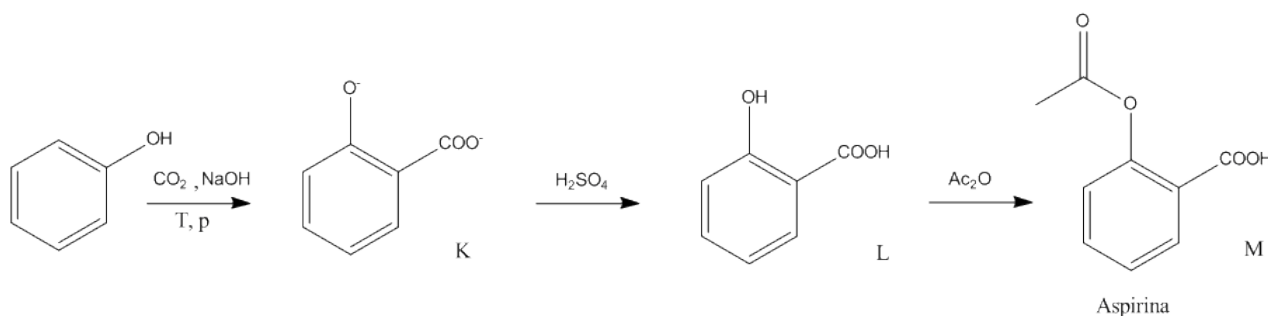


Mentre il prodotto H ha solo un piano di simmetria, l'isomero G ne presenta due, di cui quello perpendicolare al piano della molecola è evidente se l'ossidrile è deprotonato.

Il trattamento del fenolo con NaOH e CO<sub>2</sub> (reazione di Kolbe-Schmitt) permette di ottenere, in seguito ad acidificazione, l'acido salicilico (L).

La reazione segue un meccanismo di sostituzione elettrofila aromatica.

L'acetilazione del prodotto L fornisce il composto M ovvero l'aspirina (acido acetilsalicilico). In questo caso la reazione è detta di O-acilazione.

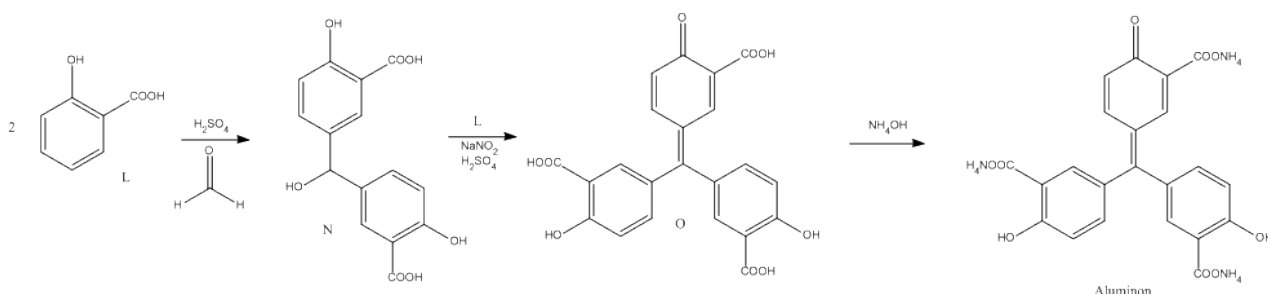


Il prodotto N invece è il risultato di una sostituzione elettrofila aromatica di due molecole di L su una stessa molecola di formaldeide. L'orientazione in o-p del gruppo ossidrilico e l'orientazione in meta del carbossile favoriscono la SE<sub>Ar</sub> solo in posizione 4 dell'anello aromatico.

Il trattamento successivo con NaNO<sub>2</sub> e acido solforico permette la protonazione dell'ossidrile e la successiva perdita di acqua, formando così un carbocatione 2° la cui carica positiva viene delocalizzata su entrambi gli anelli aromatici.

Il carbocatione viene quindi attaccato da un'ulteriore molecola di L. L'intermedio benzenonio preverisce perdere il protone fenolico in quanto si genera un sistema interamente coniugato (O).

Il successivo trattamento di O con idrossido di ammonio permette la formazione delle ammidi dei gruppi carbossilici, fornendo quindi il prodotto Aluminon.



Soluzione proposta da Valerio Fasano,  
ex allievo dell'ITIS "Luigi dell'Erba" di Castellana Grotte,  
ex allievo dell'Università di Catania e della Scuola Superiore di Catania,  
attualmente allievo dell'Università di Bologna.