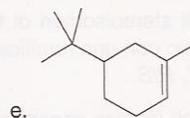
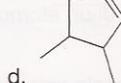
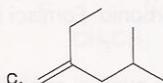
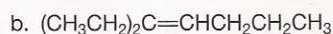
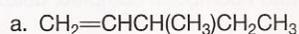


10 Alcheni

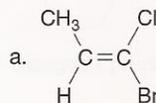
10.1 Disegna i sei alcheni di formula molecolare C_5H_{10} . Individua e indica tutte le coppie di diastereoisomeri.

Nomenclatura

10.2 Assegna il nome IUPAC a ognuno dei seguenti alcheni.

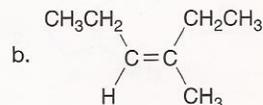


10.3 Definisci la stereochimica *E* o *Z* per ognuno dei seguenti alcheni.

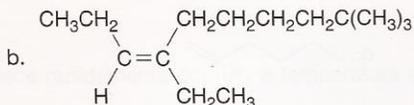
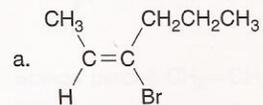


Il tamoxifen si lega al recettore degli estrogeni e rallenta la crescita di alcuni tipi di tumore al seno

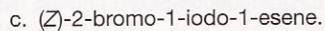
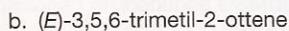
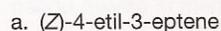
tamoxifen



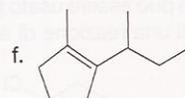
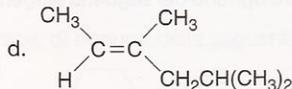
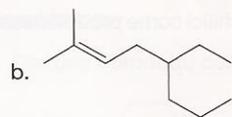
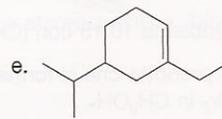
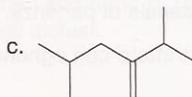
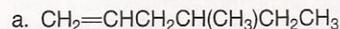
10.4 Definisci il nome IUPAC per ognuno dei seguenti alcheni.



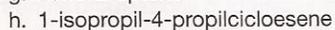
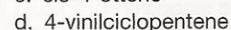
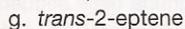
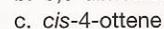
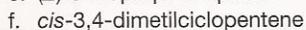
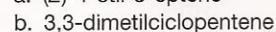
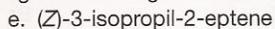
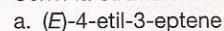
10.5 Disegna la struttura dell'alchene corrispondente a ognuno dei seguenti nomi IUPAC.



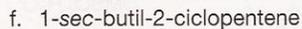
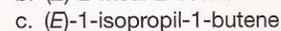
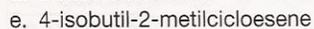
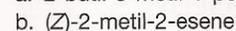
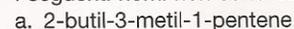
10.6 Assegna il nome IUPAC a ognuno dei seguenti alcheni.



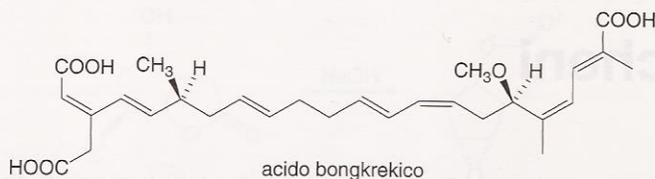
10.7 Scrivi la struttura corrispondente a ognuno dei seguenti nomi.



10.8 I seguenti nomi non sono corretti. Spiegane il motivo e scrivi il corretto nome IUPAC.



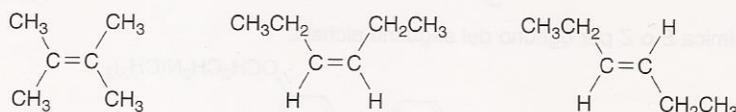
10.9



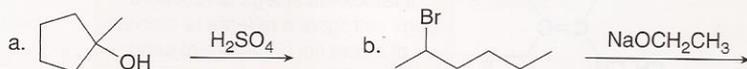
L'acido bongkreico è un composto tossico prodotto da *Pseudomonas cocovenenans* e isolato da una muffa che cresce sul bongkrek, un piatto indonesiano a base di cocco fermentato. (a) Indica con *E* o *Z* la configurazione di tutti i doppi legami dell'acido bongkreico. (b) Indica con *R* o *S* la configurazione di tutti i centri stereogenici tetraedrici. (c) Quanti sono i possibili stereoisomeri dell'acido bongkreico?

10.10 Disegna tutti gli stereoisomeri di formula molecolare C_6H_{12} che contengono un doppio legame e una catena a cinque atomi di carbonio con una ramificazione di un atomo di carbonio. Fornisci il nome di tutti i composti completi, utilizzando i descrittori *E/Z*, *R/S*.

10.11 Ordina i seguenti isomeri secondo una scala crescente dei punti di ebollizione.

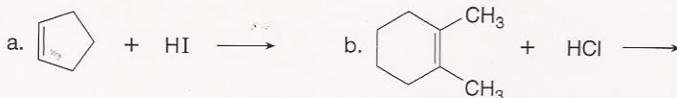


10.12 Disegna i prodotti di ognuna delle seguenti reazioni di eliminazione.

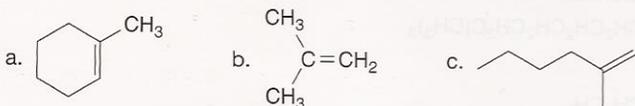


Reazioni degli alcheni

10.13 Disegna i prodotti di ognuna delle seguenti reazioni:



10.14 Disegna i prodotti che si formano quando ognuno dei seguenti alcheni è trattato con HCl.



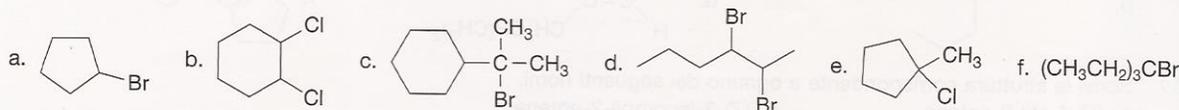
10.15 Disegna i prodotti che si formano quando il cicloesene è trattato con ognuno dei seguenti reagenti.

- a. HBr d. CH_3CH_2OH , H_2SO_4 g. NBS (DMSO acquoso)
 b. HI e. Cl_2 h. $[1] BH_3$; $[2] H_2O_2$, HO^-
 c. H_2O , H_2SO_4 f. Br_2 , H_2O

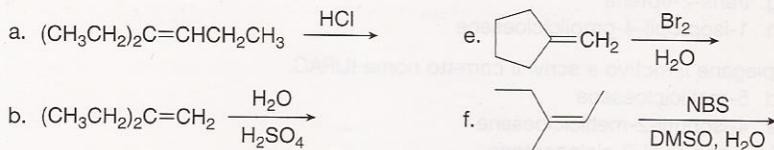
10.16 Ripeti il Problema 10.15 con $(CH_3)_2C=CH_2$ come materiale di partenza.

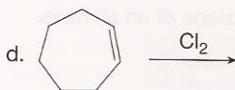
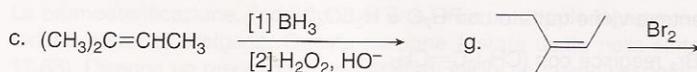
10.17 Disegna il prodotto che si forma quando 1-butene è trattato con ognuno dei seguenti reagenti: (a) Br_2 in CCl_4 ; (b) Br_2 in H_2O ; (c) Br_2 in CH_3OH .

10.18 Quale alchene può essere usato per preparare ognuno dei seguenti alogenuri o dialogenuri alchilici come prodotto esclusivo o principale di una reazione di addizione?



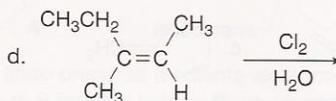
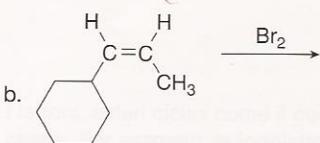
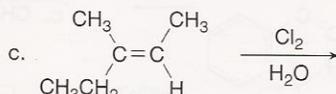
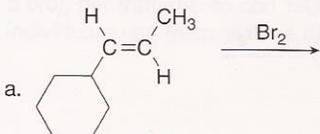
10.19 Disegnate tutti gli isomeri costituzionali che si formano in ognuna delle seguenti reazioni.



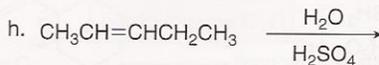
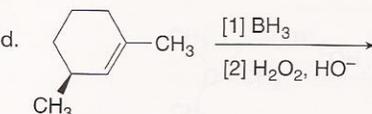
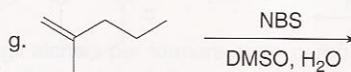
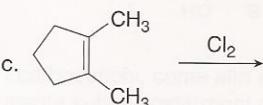
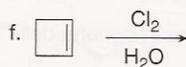
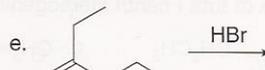
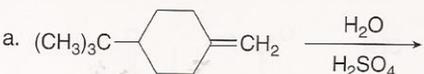


10.20 Quali sono i tre alcheni (con esclusione degli stereoisomeri) che possono essere utilizzati per preparare il 3-cloro-3-metilesano mediante addizione di HCl?

10.21 Disegna tutti gli stereoisomeri che si formano in ognuna delle seguenti reazioni.



10.22 Disegna i prodotti di ognuna delle seguenti reazioni, completi di stereochimica.



10.23 Spiega perché $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ reagisce rapidamente con Br_2 a temperatura ambiente, mentre invece $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ non reagisce.

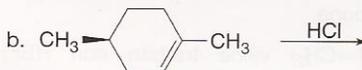
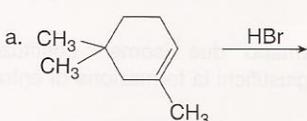
10.24 Diverse reazioni aggiungono due atomi elettronegativi a un doppio legame per mezzo di uno ione alonio intermedio. Tenendo questo in mente disegna i prodotti che si formano in ognuna delle seguenti reazioni.



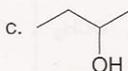
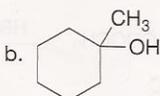
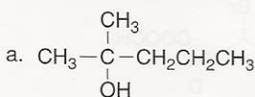
10.25 Usando *cis*- e *trans*-3-esene, dimostra che l'addizione di HCl non è una reazione stereospecifica. Disegna la struttura degli stereoisomeri formati da ognuno degli alcheni.

Meccanismo

10.26 Disegna i prodotti, completi di stereochimica, di ognuna delle seguenti reazioni.



10.27 Quali sono le coppie di alcheni che, tramite una reazione di idratazione acido-catalizzata, formano come prodotto principale ognuno dei seguenti alcoli?

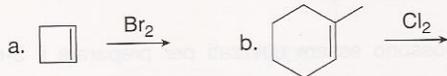


10.28 Quali stereoisomeri si formano quando l'1-pentene viene trattato con H_2O e H_2SO_4 ?

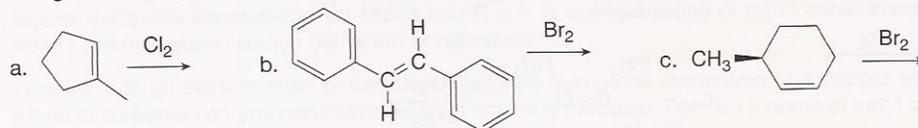
10.29 Disegna lo ione alonio che si forma quando Br_2 reagisce con $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$.

10.30 Disegna lo stato di transizione per ognuno degli stadi del meccanismo generale di alogenazione di un alchene.

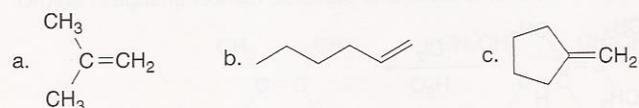
10.31 Disegna i prodotti di ognuna delle seguenti reazioni, precisando la stereochimica.



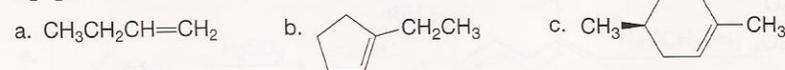
10.32 Disegna tutti gli stereoisomeri che si formano in ognuna delle seguenti reazioni.



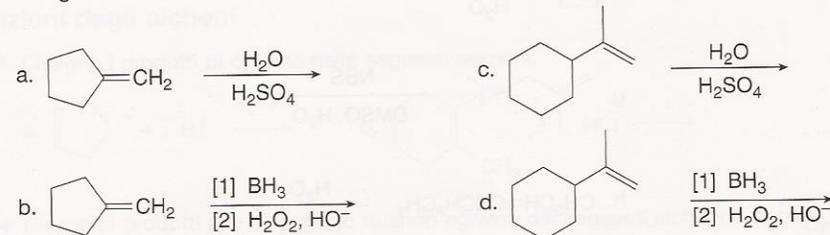
10.33 Quale alchilborano si forma nella idroborazione di ognuno dei seguenti alcheni?



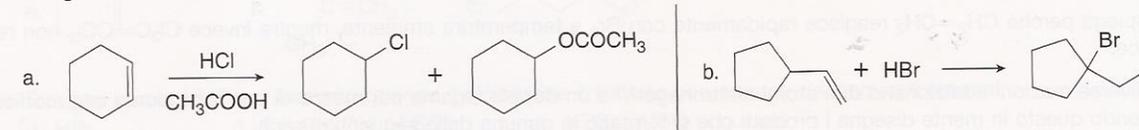
10.34 Disegna i prodotti che si formano quando ognuno dei seguenti alcheni viene trattato con BH_3 e successivamente con H_2O_2 , HO^- . Precisa la stereochimica di tutti i centri stereogenici.



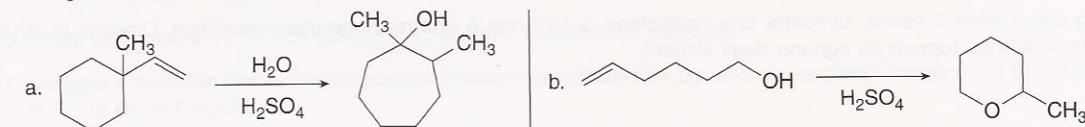
10.35 Disegna l'isomero costituzionale che si forma in ognuna delle seguenti reazioni.



10.36 Disegna un meccanismo a più stadi per le seguenti reazioni.



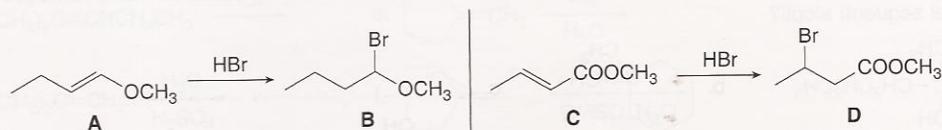
10.37 Disegna un meccanismo a più stadi per le seguenti reazioni.



10.38 Gli alcheni meno stabili possono essere isomerizzati ad alcheni più stabili per trattamento con acidi forti. Per esempio, 2,3-dimetil-1-butene è convertito a 2,3-dimetil-2-butene quando viene trattato con H_2SO_4 . Disegna un meccanismo a più stadi per questo processo di isomerizzazione.

10.39 Quando 1,3-butadiene ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) viene trattato con HBr si formano due isomeri costituzionali, $\text{CH}_3\text{CHBrCH}=\text{CH}_2$ e $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$. Disegna un meccanismo a più stadi che giustifichi la formazione di entrambi i prodotti.

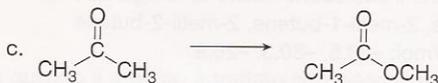
10.40 Spiega perché l'addizione di HBr agli alcheni **A** e **C**, con formazione rispettivamente dei prodotti **B** e **D**, è regioselettiva.



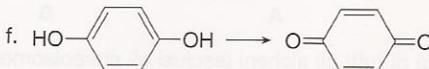
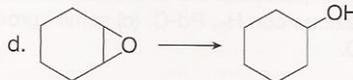
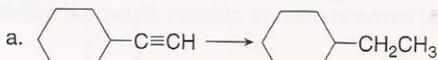
12 Ossidazione e riduzione

Classificare le reazioni come ossidazione o riduzione

12.1 Classifica ciascuna reazione come ossidazione, riduzione, o altro.

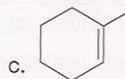
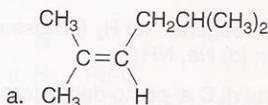


12.2 Definisci ciascuna reazione come ossidazione, riduzione, o altro.

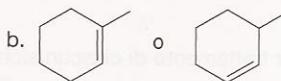
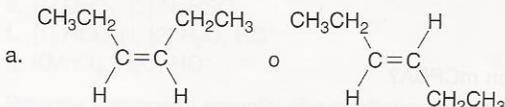


Idrogenazione

12.3 Qual è l'alcano che si forma quando ciascuno dei seguenti alcheni è trattato con H_2 e Pd come catalizzatore?

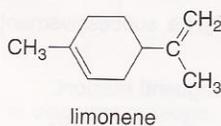


12.4 Quale alchene in ciascuna coppia ha il più alto calore di idrogenazione?

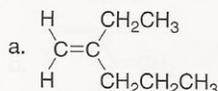


12.5 Spiega perché non possono essere usati i calori di idrogenazione per determinare la stabilità relativa del 2-metil-2-pentene e del 3-metil-1-pentene.

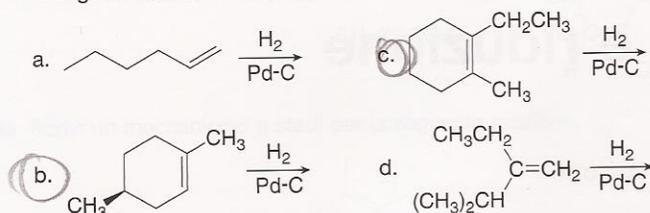
12.6 Qual è il prodotto che si forma quando il limonene viene trattato con un equivalente di H_2 e un catalizzatore al palladio?



12.7 Dal momento che l'addizione sin di H_2 si verifica da entrambi i lati di un doppio legame trigonale planare, disegna tutti i possibili stereoisomeri che si formano quando ciascun alchene è trattato con H_2 .



- 12.8 Disegna i composti organici che si formano in ciascuna reazione di idrogenazione. Indica la struttura tridimensionale di tutti gli stereoisomeri ottenuti.



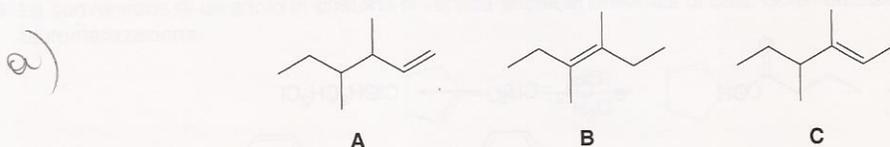
- 12.9 Assegna a ciascun alchene il suo esatto calore di idrogenazione.

Alcheni: 3-metil-1-butene, 2-metil-1-butene, 2-metil-2-butene
 ΔH° (idrogenazione) kcal/mol: -28.5, -30.3, -26.9.

- 12.10 Quanti anelli e quanti legami π sono contenuti nei composti **A-C**? Disegna una possibile struttura per ciascun composto.

- a. Il composto **A** ha formula molecolare C_5H_8 e viene idrogenato a un composto di formula molecolare C_5H_{10} .
 b. Il composto **B** ha formula molecolare $C_{10}H_{16}$ e viene idrogenato a un composto di formula molecolare $C_{10}H_{18}$.
 c. Il composto **C** ha formula molecolare C_8H_8 e viene idrogenato a un composto di formula molecolare C_8H_{16} .

- 12.11 Per gli alcheni **A**, **B** e **C** (a) disponi **A**, **B** e **C** in ordine crescente di calore di idrogenazione; (b) disponi **A**, **B** e **C** in ordine crescente di velocità di reazione con H_2 , Pd-C; (c) scrivi i prodotti che si formano quando ciascun alchene è trattato con ozono, seguito da Zn, H_2O .



- 12.12 Disegna la struttura di tutti gli alcheni (esclusi gli stereoisomeri) che sono idrogenati a 2-metilpentano.

- 12.13 Un composto chirale **X** di formula molecolare C_6H_{12} è convertito a 3-metilpentano con H_2 , Pd-C. Disegna tutte le possibili strutture di **X**.

- 12.14 Spiega perché l'idrogenazione degli alcheni è un processo cineticamente lento, ma termodinamicamente favorevole.

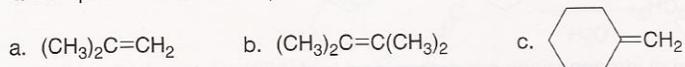
- 12.15 Quali sono i due diversi alchini che per riduzione danno il pentano?

- 12.16 Quale prodotto si forma quando $CH_3OCH_2CH_2C\equiv CCH_2CH(CH_3)_2$ è trattato con ciascun reagente: (a) H_2 (eccesso), Pd-C; (b) H_2 (1 equivalente), catalizzatore di Lindlar; (c) H_2 (eccesso), catalizzatore di Lindlar; (d) Na, NH_3 ?

- 12.17 Il deuterio viene introdotto in una molecola usando agenti riducenti che contengono atomi di D al posto degli atomi di H. Scrivi i prodotti che si formano quando il 2-esino è trattato con ciascun reagente: (a) D_2 , Pd; (b) D_2 , catalizzatore di Lindlar; (c) Na, ND_3 .

Reazioni

- 12.18 Quali epossidi si formano per trattamento di ciascun alchene con mCPBA?

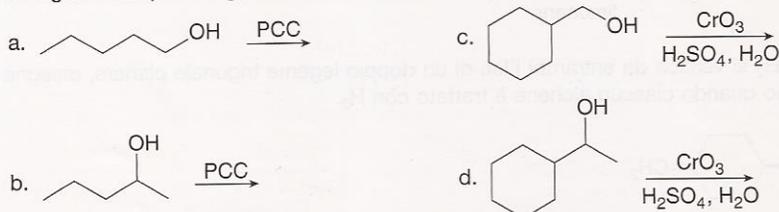


- 12.19 Disegna i prodotti che si ottengono quando il *cis*- e il *trans*-2-butene vengono trattati con un perossiacido e poi con ^-OH (in H_2O). Spiega in che modo queste reazioni illustrano il fatto che la diidrossilazione anti è una reazione stereospecifica.

- 12.20 Scrivi i prodotti che si formano per trattamento del *cis*- e del *trans*-2-butene con OsO_4 , seguito da idrolisi con $NaHSO_3 + H_2O$. Spiega il motivo per cui queste reazioni illustrano che la diidrossilazione sin è una reazione stereospecifica.

- 12.21 Spiega perché trattando l'etilene sia con RCO_3H e successivamente con H_2O (^-OH) sia con $KMnO_4 + H_2O + ^-OH$ si ottiene lo stesso 1,2-diolo.

- 12.22 Disegna i composti organici in ciascuna delle seguenti reazioni.



- 12.23 Disegna i prodotti che si formano in ciascuna delle seguenti reazioni:
 a. H_2 , Pd-C
 b. H_2 , Pd-C
 c. Na, NH_3
 d. OsO_4 , H_2O
 e. OsO_4 , H_2O
 f. OsO_4 , H_2O
 g. $KMnO_4$, H_2O
 h. OsO_4 , H_2O
 i. OsO_4 , H_2O
 j. OsO_4 , H_2O
 k. OsO_4 , H_2O

- 12.24 Disegna i prodotti che si formano in ciascuna delle seguenti reazioni:
 a. H_2 , Pd-C
 b. H_2 , Pd-C
 c. Na, NH_3
 d. OsO_4 , H_2O

- 12.25 Disegna i prodotti che si formano in ciascuna delle seguenti reazioni:
 a. H_2 , Pd-C
 b. H_2 , Pd-C
 c. OsO_4 , H_2O
 d. OsO_4 , H_2O
 e. OsO_4 , H_2O

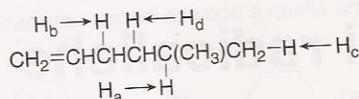
- a. H_2 , Pd-C
 b. H_2 , Pd-C
 c. OsO_4 , H_2O
 d. OsO_4 , H_2O
 e. OsO_4 , H_2O

- 12.26 Disegna i prodotti che si formano in ciascuna delle seguenti reazioni:
 a. H_2 , Pd-C
 b. H_2 , Pd-C
 c. OsO_4 , H_2O
 d. OsO_4 , H_2O
 e. OsO_4 , H_2O
 f. OsO_4 , H_2O
 g. $KMnO_4$, H_2O

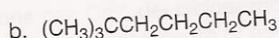
- 12.27 Disegna i prodotti che si formano in ciascuna delle seguenti reazioni:
 a. H_2 , Pd-C
 b. H_2 , Pd-C
 c. OsO_4 , H_2O
 d. OsO_4 , H_2O
 e. OsO_4 , H_2O
 f. OsO_4 , H_2O
 g. $KMnO_4$, H_2O

- 12.28 Disegna i prodotti che si formano in ciascuna delle seguenti reazioni:
 a. H_2 , Pd-C
 b. H_2 , Pd-C
 c. OsO_4 , H_2O
 d. OsO_4 , H_2O
 e. OsO_4 , H_2O
 f. OsO_4 , H_2O
 g. $KMnO_4$, H_2O

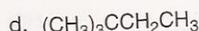
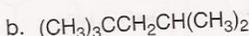
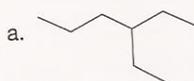
13.12 Ordina gli atomi di idrogeno indicati secondo la facilità crescente di rimozione in una reazione di alogenazione radicalica.



13.13 Disegna tutti gli isomeri costituzionali che si formano per monoclorurazione dei seguenti alcani con Cl_2 e $h\nu$.

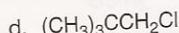
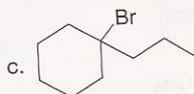


13.14 Qual è il prodotto principale di monobromurazione che si ottiene riscaldando i seguenti alcani con Br_2 ?

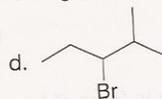
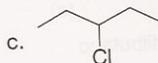


13.15 Cinque alcani isomerici (A-E) aventi formula molecolare C_6H_{14} sono trattati ciascuno con $\text{Cl}_2 + h\nu$ per fornire alogenuri alchilici con formula molecolare $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$. A fornisce cinque isomeri costituzionali. B fornisce quattro isomeri costituzionali. C fornisce due isomeri costituzionali. D fornisce tre isomeri costituzionali, due dei quali posseggono centri stereogenici. E fornisce tre isomeri costituzionali, di cui uno solo con un centro stereogenico. Identifica le strutture A-E.

13.16 Quale alcano è necessario per la sintesi dei seguenti alogenuri alchilici mediante alogenazione radicalica?



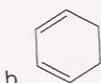
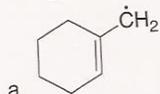
13.17 Quali alogenuri alchilici possono essere preparati in buona resa per alogenazione radicalica di un alcano?



13.18 Spiega perché la clorurazione del cicloesano con due equivalenti di Cl_2 in presenza di luce non è un buon metodo di preparazione dell'1,2-diclorocicloesano.

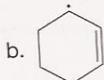
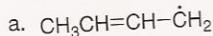
Risonanza

13.19 Disegna le strutture di risonanza per i seguenti radicali.

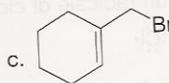
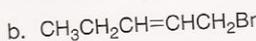


Alogenazione alilica

13.20 Disegna una seconda struttura di risonanza per i seguenti radicali e disegna l'ibrido.

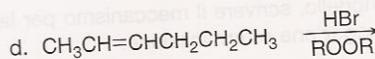
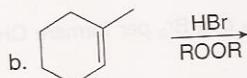
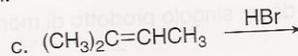
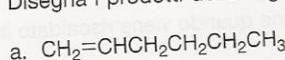


13.21 Quale prodotto può essere preparato in buona resa per alogenazione alilica di un alchene?



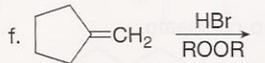
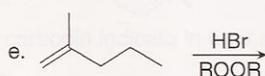
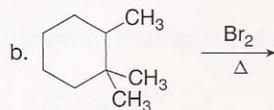
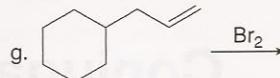
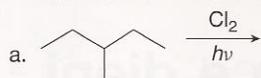
Reazioni

13.22 Disegna i prodotti delle seguenti reazioni.

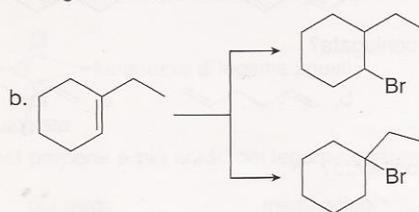
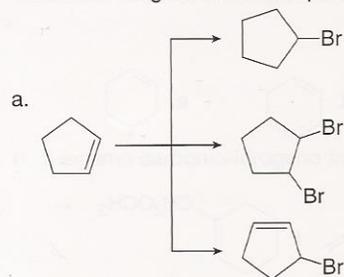


13.23 Quando HBr si lega a $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ in condizioni radicaliche, due sono i possibili prodotti radicalici nel primo stadio di propagazione. Disegna la struttura di entrambi i radicali e indica quale si forma. Successivamente, indica il prodotto preferito per addizione di HBr in condizioni radicaliche.

13.24 Disegna i prodotti organici che si formano dalle seguenti reazioni.

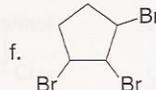
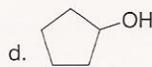
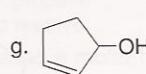
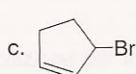
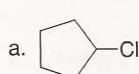


13.25 ~~Identifica i reagenti necessari per eseguire le seguenti trasformazioni.~~



Sintesi

13.26 Elabora una sintesi dei seguenti composti a partire dal ciclopentano e da altri reagenti organici o inorganici.

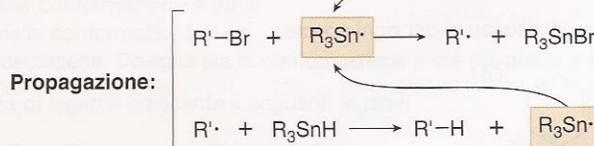
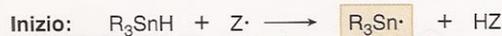


Problemi avanzati

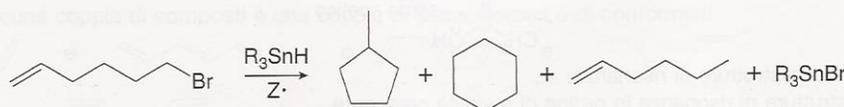
13.27 Indica un meccanismo a stadi per la seguente reazione di addizione a un alchene.



13.28 In presenza di un iniziatore radicalico (Z), l'idruo di tributilstagno, (R_3SnH , $R = CH_3CH_2CH_2CH_2$) riduce gli alogenuri alchilici ad alcani: $R'X + R_3SnH \rightarrow R'H + R_3SnX$. Il meccanismo consiste di un processo radicalico a catena con un intermedio radicalico:



Questa reazione è stata impiegata in molte reazioni di ciclizzazione radicalica. Indica un meccanismo a stadi per la seguente reazione.



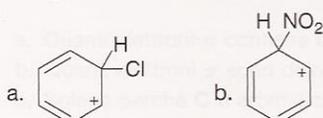
16

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.

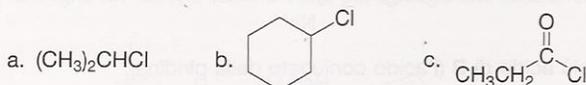


16.3 Nello stadio [2] del Meccanismo 16.1 la perdita di un protone per formare il prodotto di sostituzione è stata descritta usando solo una struttura di risonanza. Usa le frecce curve per mostrare come le altre due strutture di risonanza possono essere convertite nel prodotto di sostituzione (PhE) per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

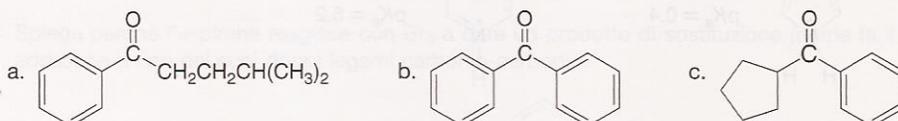
16.4 Proponi un meccanismo dettagliato per la clorurazione del benzene usando Cl_2 e FeCl_3 .

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 ?

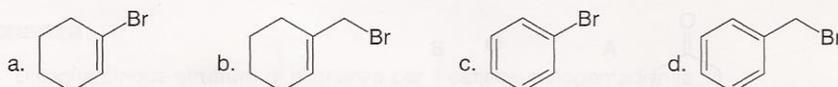


16.7 Che cloruro acilico è necessario per preparare ognuno dei seguenti chetoni usando l'acilazione di Friedel-Crafts?

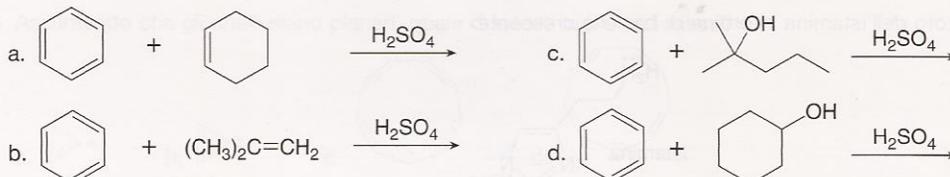


16.8 Proponi un meccanismo a stadi per l'alchilazione di Friedel-Crafts del benzene con $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ e AlCl_3 .

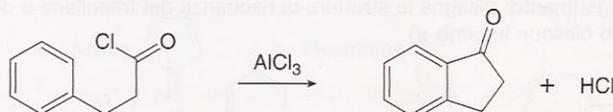
16.9 Quali di questi alogenuri non danno la reazione di alchilazione di Friedel-Crafts?



16.10 Disegna il prodotto di ognuna delle seguenti reazioni.



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



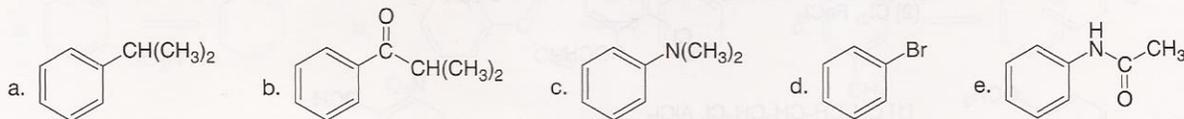
16.12 Proponi i prodotti formati quando il fenolo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) è trattato con ciascuno dei seguenti reagenti.

- | | |
|---|--|
| a. $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$ | g. $\text{Cl}_2, \text{FeCl}_3$ |
| b. $\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$ | h. prodotto in (a), quindi Sn, HCl |
| c. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}, \text{AlCl}_3$ | i. prodotto in (d), quindi Zn(Hg), HCl |
| d. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCOCl}, \text{AlCl}_3$ | j. prodotto in (d), quindi $\text{NH}_2\text{NH}_2, ^-\text{OH}$ |
| e. $\text{Br}_2, \text{FeBr}_3$ | k. prodotto in (c), quindi $\text{Br}_2, h\nu$ |
| f. Br_2 | l. prodotto in (c), quindi KMnO_4 |

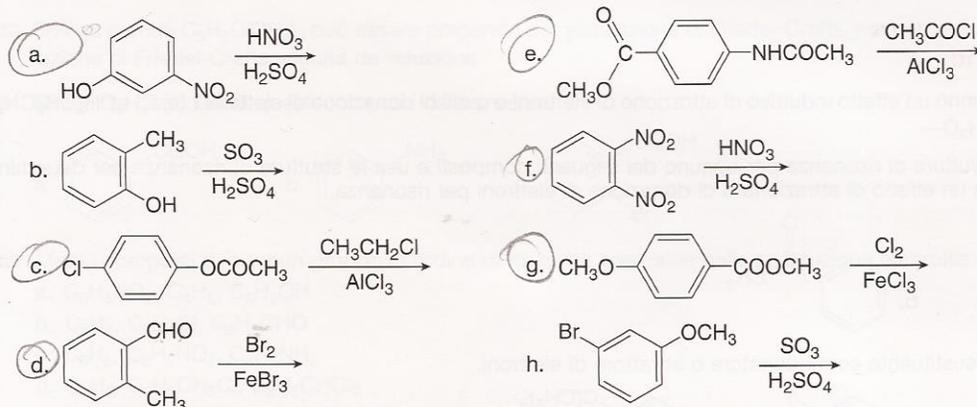
16.13 Proponi i prodotti formati quando il benzonitrile (C_6H_5CN) è trattato con ciascuno dei seguenti reagenti.

- 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. $CH_3COCl, AlCl_3$

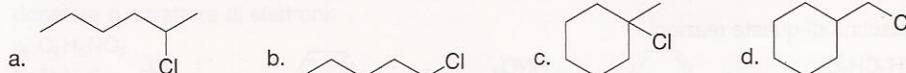
16.14 Proponi i prodotti formati quando ognuno dei seguenti composti è trattato con $CH_3CH_2COCl, AlCl_3$.



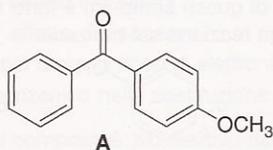
16.15 Proponi i prodotti di ciascuna delle seguenti reazioni.



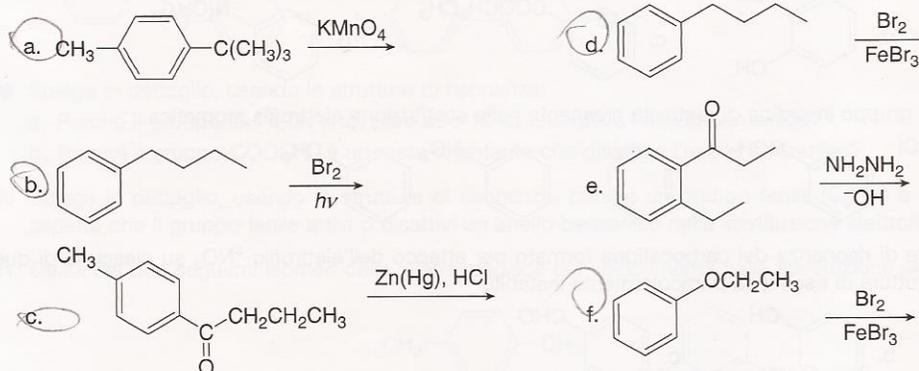
16.16 Quali prodotti si formano quando il benzene è trattato con ciascuno dei seguenti cloruri alchilici e $AlCl_3$?



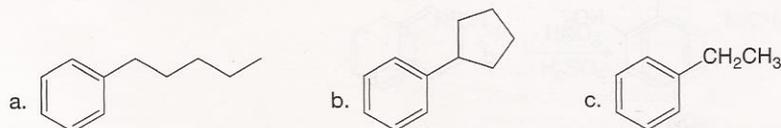
16.17 Proponi due differenti vie per il chetone **A** usando l'acilazione di Friedel-Crafts.



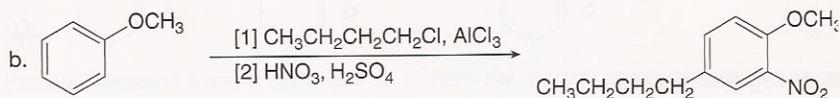
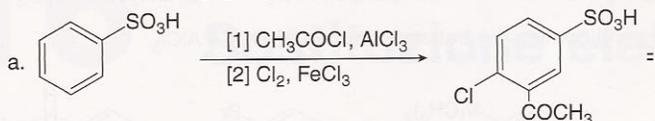
16.18 Proponi i prodotti di ciascuna delle seguenti reazioni.



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.



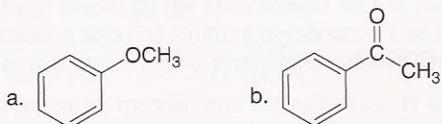
16.20 Spiega perché ciascuna delle seguenti reazioni non formerà il prodotto voluto. Quindi, proponi una sintesi di **A** dal benzene e di **B** dal fenolo (C_6H_5OH).



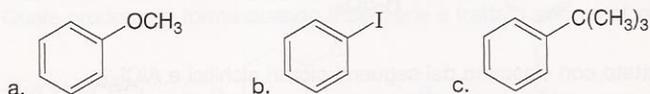
Effetto dei sostituenti

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-

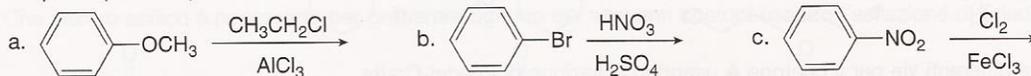
16.22 Disegna tutte le strutture di risonanza per ognuno dei seguenti composti e usa le strutture di risonanza per determinare se il sostituito ha un effetto di attrazione o di donazione di elettroni per risonanza.



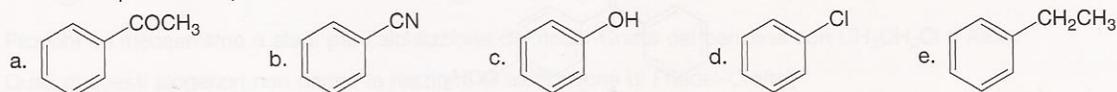
16.23 Classifica ciascun sostituito come donatore o attrattore di elettroni.



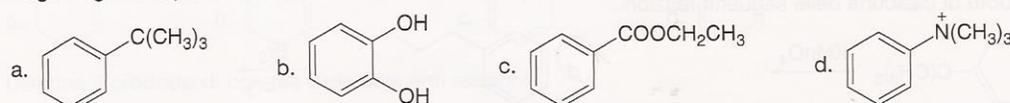
16.24 Proponi i prodotti per ciascuna di queste reazioni.



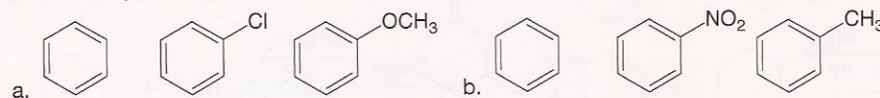
16.25 Proponi i prodotti formati quando ciascuno di questi composti è fatto reagire con HNO_3 e H_2SO_4 . Definisci se ciascuna reazione è più lenta o più veloce dell'analoga reazione sul benzene.



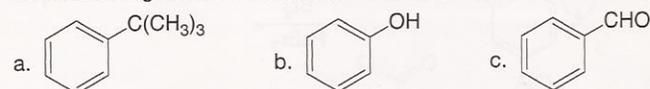
16.26 Segna ogni composto come più o meno reattivo del benzene nella sostituzione elettrofila aromatica.



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

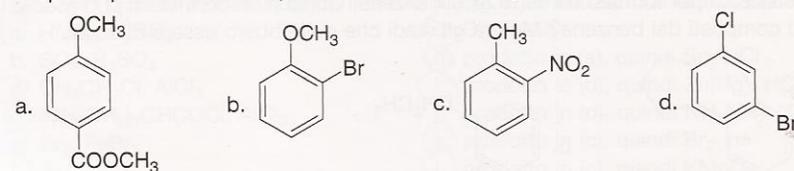


16.28 Disegna tutte le strutture di risonanza del carbocatione formato per attacco dell'elettrofilo $^+NO_2$ su ciascuna di queste molecole. Segna le strutture di risonanza particolarmente instabili.



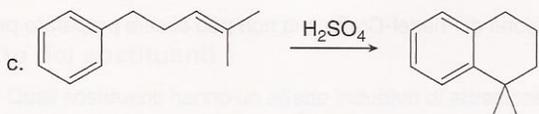
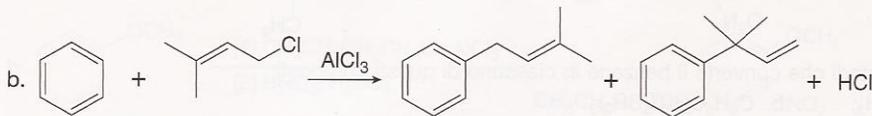
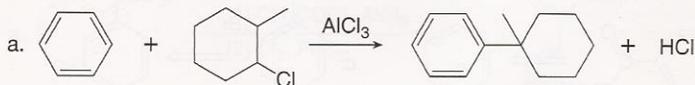
16.29 Usa la procedura illustrata nei Paragrafi 16.9A-C per mostrare perché il cloro è un orientante in orto, para.

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



Meccanismo

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

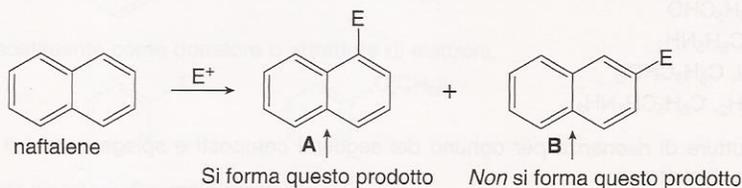


16.44 L'alchilazione di Friedel-Crafts del benzene con (*R*)-2-clorobutano e AlCl_3 dà *sec*-butilbenzene.

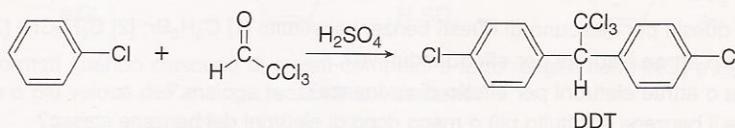
a. Quanti centri stereogenici sono presenti nel prodotto?

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.



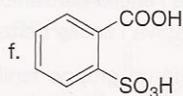
16.47 Il bromuro di benzile ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$) reagisce rapidamente con CH_3OH e dà il benzil metil etere ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_3$). Proponi un meccanismo a stadi per la reazione e spiega perché questo alogenuro alchilico 1° reagisce rapidamente con un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

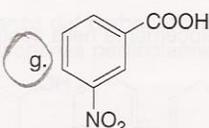
Sintesi

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

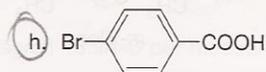
a. isopropilbenzene



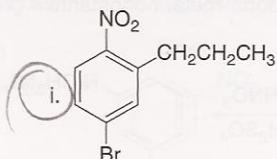
~~b.~~ butilbenzene



~~c.~~ *o*-butilclorobenzene

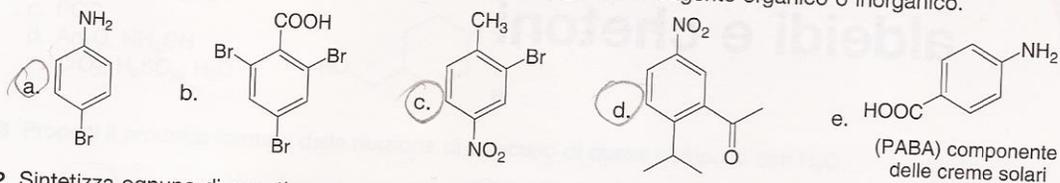


d. *m*-bromonitrobenzene

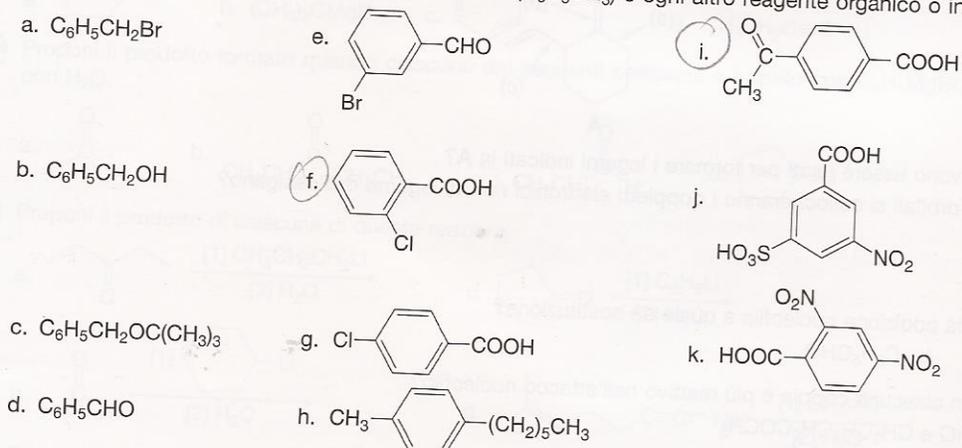


e. *o*-bromonitrobenzene

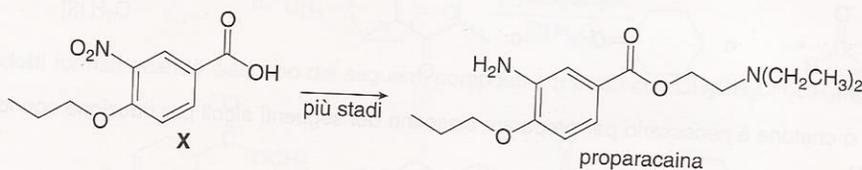
- 16.50 Come convertiresti il benzene in uno di questi composti: (a) $C_6H_5C(CH_3)=CH_2$; (b) $C_6H_5C\equiv CH$?
- 16.51 Sintetizza ognuno di questi composti dal benzene e ogni altro reagente organico o inorganico.



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

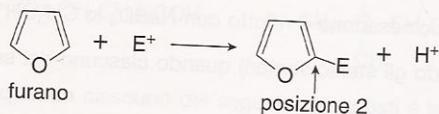


- 16.53 L'acido carbossilico **X** è un intermedio nella sintesi multistadio della proparacaina, un anestetico locale. Proponi una sintesi di **X** dal fenolo e ogni altro reagente organico o inorganico.

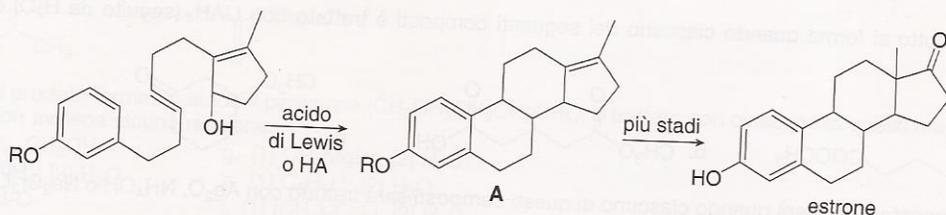


Problemi avanzati

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



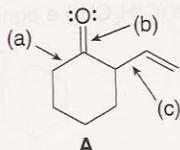
- 16.55 Proponi un meccanismo a stadi per la seguente reazione intramolecolare, che è usata nella sintesi dell'estrone, ormone sessuale femminile.



17

Composti carbonilici: aldeidi e chetoni

17.1



- a. Quali orbitali devono essere usati per formare i legami indicati in A?
b. In quale tipo di orbitali si collocheranno i doppietti elettronici non di legame dell'ossigeno?

Reazioni e reagenti

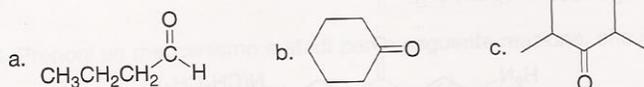
17.2 Quale composto dà addizione nucleofila e quale dà sostituzione?

- a. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ b. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$

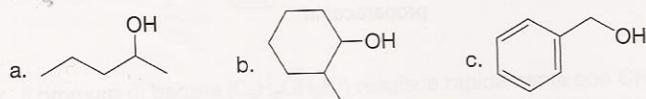
17.3 Quale composto in ciascuna coppia è più reattivo nell'attacco nucleofilo?

- a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$
b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ e $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{CH}_3$

17.4 Quale alcol si forma quando ciascuno dei seguenti prodotti è trattato con NaBH_4 in CH_3OH ?



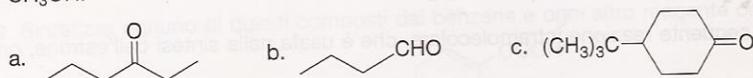
17.5 Quale aldeide o chetone è necessario per preparare ciascuno dei seguenti alcoli per riduzione con idruri metallici?



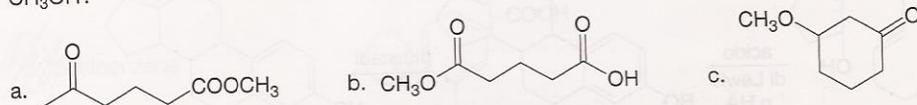
17.6 Perché l'1-metilcicloesano non può essere preparato per riduzione di un composto carbonilico?

17.7 Quale prodotto si forma quando il cicloesanoone è ridotto con NaBD_4 in CH_3OH ?

17.8 Disegna i prodotti formati (inclusendo gli stereoisomeri) quando ciascuno dei seguenti composti è ridotto con NaBH_4 in CH_3OH .

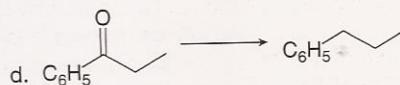


17.9 Quale prodotto si forma quando ciascuno dei seguenti composti è trattato con LiAlH_4 (seguito da H_2O) o da NaBH_4 in CH_3OH ?



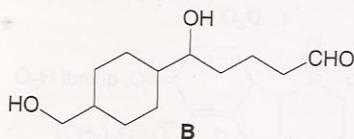
17.10 Quale composto si formerà quando ciascuno di questi composti sarà trattato con Ag_2O , NH_4OH o $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , H_2O :
(a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$; (b) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$?

17.11 Classifica ciascuna di queste reazioni come ossidazione o riduzione. Quale reagente è necessario per ciascuna reazione?

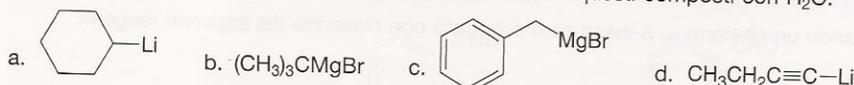


17.12 Proponi il prodotto che si forma quando il composto **B** è trattato con ciascuno dei seguenti reagenti.

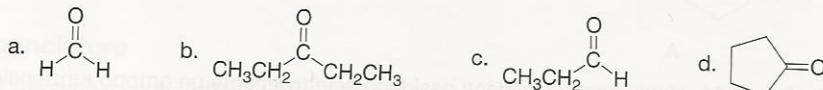
- NaBH_4 , CH_3OH
- [1] LiAlH_4 ; [2] H_2O
- PCC
- Ag_2O , NH_4OH
- CrO_3 , H_2SO_4 , H_2O



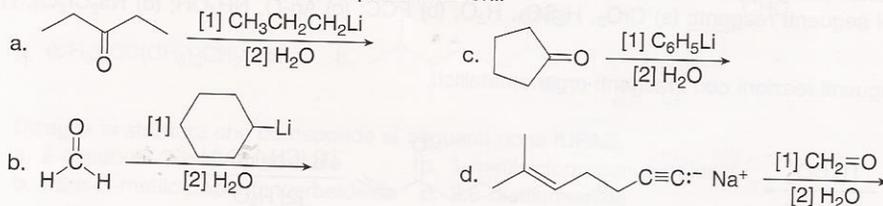
17.13 Proponi il prodotto formato dalle reazioni di ciascuno di questi composti con H_2O .



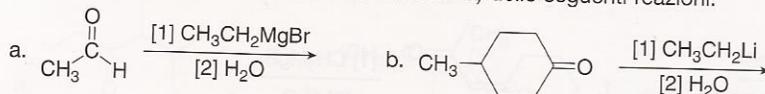
17.14 Proponi il prodotto formato quando ciascuno dei seguenti composti è trattato con $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, seguito da protonazione con H_2O .



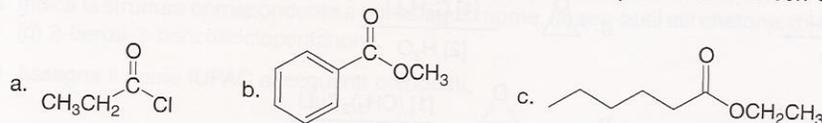
17.15 Proponi il prodotto di ciascuna di queste reazioni.



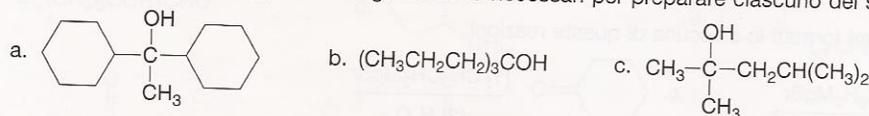
17.16 Disegna i prodotti (incluso la stereochimica) delle seguenti reazioni.



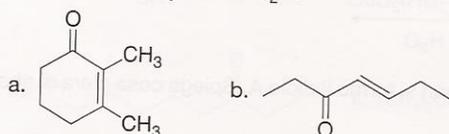
17.17 Proponi i prodotti formati quando ciascuno dei seguenti composti è trattato con $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ seguito da H_2O .



17.18 Quale estere e quale reagente di Grignard sono necessari per preparare ciascuno dei seguenti alcoli?



17.19 Proponi i prodotti che si formano quando ciascuno dei seguenti composti è trattato con $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$, seguito da H_2O , o da $\text{HC}\equiv\text{CLi}$, seguito da H_2O .



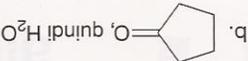
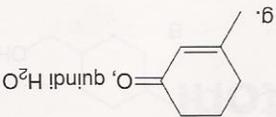
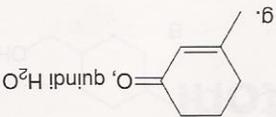
17.20 Proponi i prodotti formati quando il pentanale ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$) è trattato con ciascuno di questi reagenti. Con alcuni di essi non avviene alcuna reazione.

- NaBH_4 , CH_3OH
- [1] LiAlH_4 ; [2] H_2O
- H_2 , Pd-C
- PCC
- $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , H_2O
- Ag_2O , NH_4OH
- [1] CH_3MgBr ; [2] H_2O
- [1] $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$; [2] H_2O
- [1] $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$; [2] H_2O
- [1] $\text{HC}\equiv\text{CNa}$; [2] H_2O
- [1] $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CLi}$; [2] H_2O

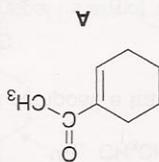
17.21 Ripeti il problema 17.22 usando il 2-pentanone ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) come materiale di partenza.

17.22 Proponi i prodotti formati quando l'1-bromobutano è trattato con ciascuno di questi reagenti.

- Li (2 equivalenti)
- Mg in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ come solvente
- La risposta in (a), quindi H_2O
- La risposta in (b) quindi D_2O
- La risposta in (a), quindi $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$

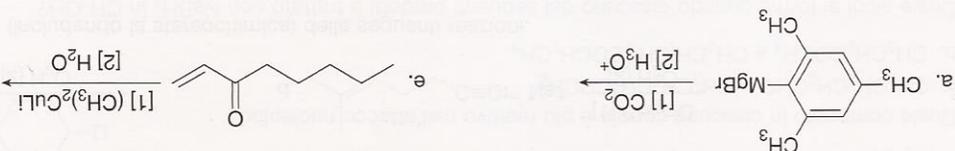
- 17.23 Proponi i prodotti formati quando $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ è trattato con ciascuno di questi composti.
- $\text{CH}_2=\text{O}$, quindi H_2O
 - 
 - H_2O
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
 - $\text{HC}\equiv\text{CH}$
 - 
 - D_2O
 - 
 - quindi H_2O

17.24 Proponi i prodotti formati quando un chetone α, β -insaturo **A** è trattato con ciascuno dei seguenti reagenti.

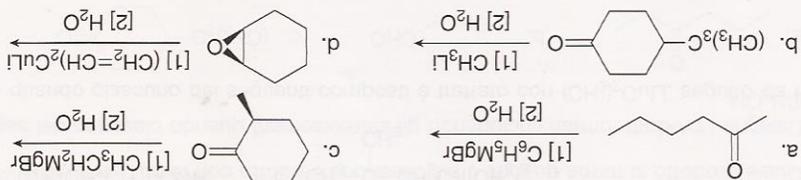


- 17.25 Come discusso nei Paragrafi 12.10 e 17.11, alcuni agenti ossidanti ossidano selettivamente un gruppo funzionale particolare, mentre altri ossidano molti gruppi funzionali differenti. Proponi i prodotti formati quando $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ è trattato con ognuno dei seguenti reagenti: (a) CrO_3 , H_2SO_4 , H_2O ; (b) PCC ; (c) Ag_2O , NH_4OH ; (d) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , H_2O .

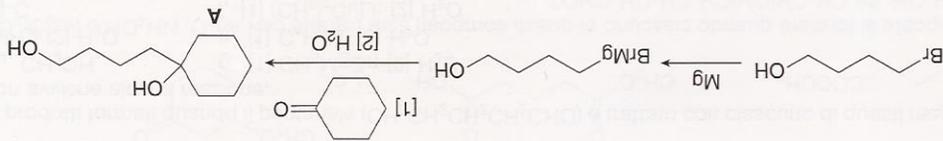
17.26 Proponi i prodotti delle seguenti reazioni con i reagenti organometallici.



17.27 Proponi tutti gli stereoisomeri formati in ciascuna di queste reazioni.

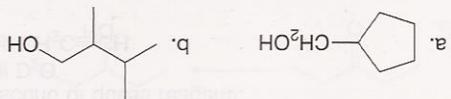


17.28 Uno studente tentò di effettuare la seguente sequenza di reazioni, ma non si formò il diolo **A**. Spiega cosa c'era di sbagliato nella pianificazione della sintesi e proponi una sintesi di **A** a stadi.

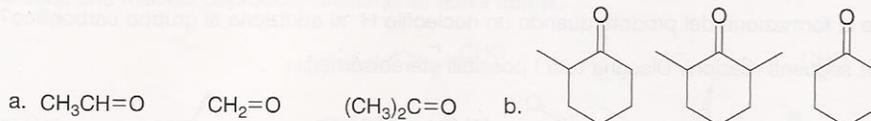


Mecanismo

17.29 Proponi la struttura di un cloruro acilico e di un estere che possano essere usati per preparare per riduzione ciascuno dei seguenti composti.



17.30 Stabilisci un ordine di reattività crescente nei riguardi di un attacco di tipo nucleofilo per i composti inseriti in ogni gruppo.

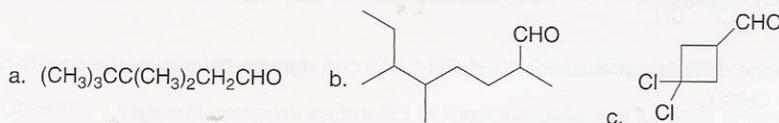


17.31 Spiega perché la benzaldeide è meno reattiva della cicloesancarbaldeide nei riguardi dell'attacco di tipo nucleofilo.

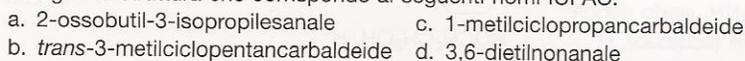


Nomenclatura

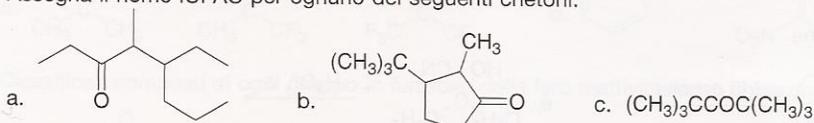
17.32 Assegna il nome IUPAC a ciascuna delle seguenti aldeidi.



17.33 Disegna la struttura che corrisponde ai seguenti nomi IUPAC.

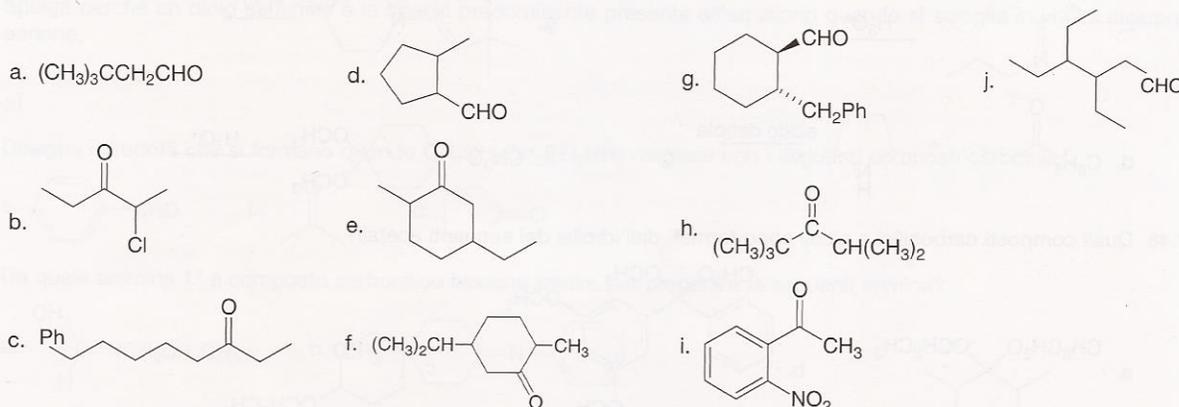


17.34 Assegna il nome IUPAC per ognuno dei seguenti chetoni.

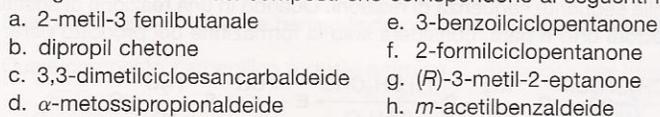


17.35 Indica la struttura corrispondente a ogni singolo nome. (a) *sec*-butil etil chetone; (b) metil vinil chetone; (c) *p*-etilacetofenone; (d) 2-benzil-3-benzoilciclopentanone.

17.36 Assegna il nome IUPAC ai seguenti composti.



17.37 Disegna la struttura dei composti che corrispondono ai seguenti nomi.



17.38 Ignorando gli stereoisomeri, disegna i sei chetoni e le otto aldeidi che hanno la formula bruta $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, e assegna il nome IUPAC a ogni composto.

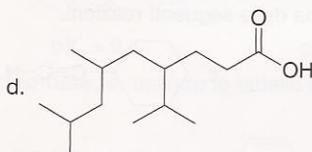
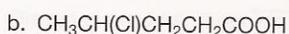
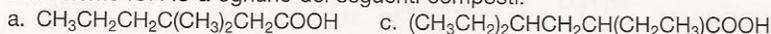
Reazioni - Addizione nucleofila

17.39 Quali reagenti sono necessari per convertire ognuno dei composti seguenti nel butanale ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$): (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$; (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; (c) $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$; (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$?

18 Composti carbossilici: acidi carbossilici e derivati

Nomenclatura

18.1 Dai il nome IUPAC a ognuno dei seguenti composti.



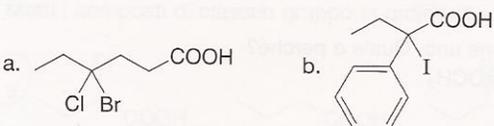
18.2 Dai la struttura corrispondente a ciascun nome IUPAC.

- acido 2-bromobutanoico
- acido 2,3-dimetilpentanoico
- acido 3,3,4-trimetilpentanoico
- acido 2-sec-butil-4,4-dietilnonanoico
- acido 3,4-dietilcicloesancarbossilico
- acido 1-isopropilciclobutancarbossilico

18.3 Disegna la struttura corrispondente a ciascuno di questi nomi comuni:

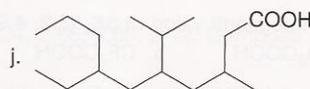
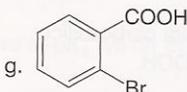
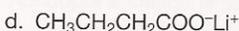
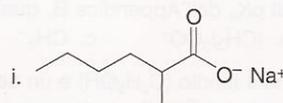
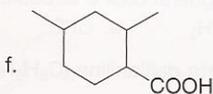
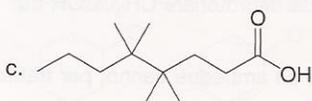
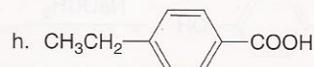
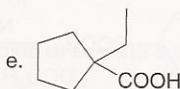
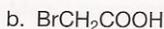
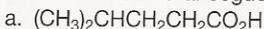
- acido α -metossivalerianico
- acido β -fenilpropionico
- acido α,β -dimetilcapronico
- acido α -cloro- β -metilbutirrico

18.4 Dai il nome IUPAC e il nome comune a ciascuno dei seguenti acidi carbossilici.



18.5 Disegna la struttura del benzoato di sodio, un comune conservante.

18.6 Dai i nomi IUPAC ai seguenti composti.



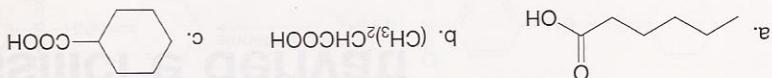
18.7 Disegna la struttura corrispondente a ciascuno dei seguenti nomi.

- acido 3,3-dimetilpentanoico
- acido 4-cloro-3 fenileptanoico
- acido (*R*)-2-cloropropanoico
- acido β,β -dicloropropionico
- acido *m*-idrossibenzoico
- acido *o*-clorobenzoico
- acetato di potassio
- α -bromobutirrato di sodio

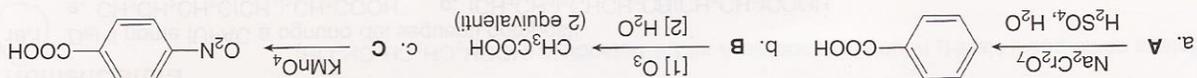
18.8 Disegna le strutture e dai i nomi IUPAC agli acidi carbossilici che hanno formula molecolare $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. Quindi dai i nomi IUPAC per i sali di sodio che risultano dal trattamento di ogni acido carbossilico con NaOH .

Preparazione degli acidi carbossilici

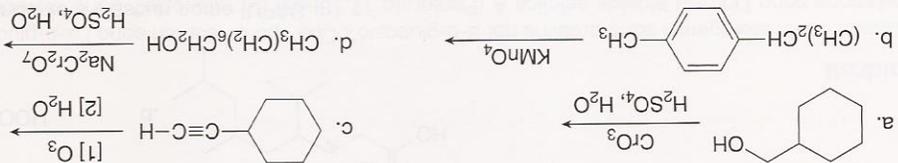
18.9 Quale alcol può essere ossidato per formare ciascuno dei seguenti acidi carbossilici?



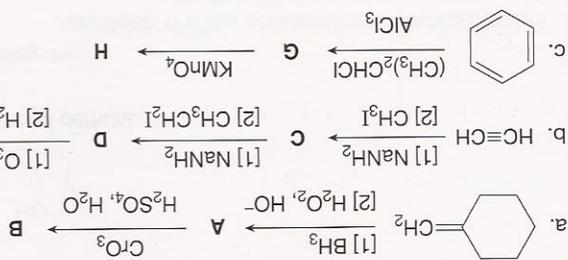
18.10 Identifica A, B e C nelle seguenti reazioni.



18.11 Proponi i prodotti organici ottenuti da ciascuna delle seguenti reazioni.



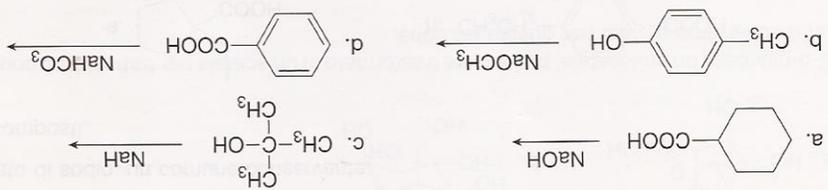
18.12 Identifica i prodotti contrassegnati da una lettera in ognuna delle seguenti sequenze di reazione.



Reazioni acido-base - Problemi generali sull'acidità

18.13 Gli acidi carbossilici reagiscono con tutti i seguenti reagenti tranne uno. Quale e perché?
 a. NaOH b. HCl c. LiAlH_4 d. CrO_3 e. NaOCH_3

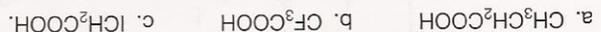
18.14 Proponi i prodotti di ognuna delle seguenti reazioni acido-base.



18.15 Dati i valori di pK_a dell'Appendice B, quale delle seguenti basi è abbastanza forte da deprotonare CH_3COOH tra:
 a. F^- b. $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ c. CH_3^- d. NH_2^- e. Cl^- ?

18.16 Spiega perché il fenolo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) è un acido più forte dell'anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), anche se ambedue danno, per trattamento con basi, anioni stabilizzati per risonanza.

18.17 Accoppia i seguenti valori di pK_a (3,2, 4,9, 0,2) agli acidi carbossilici:

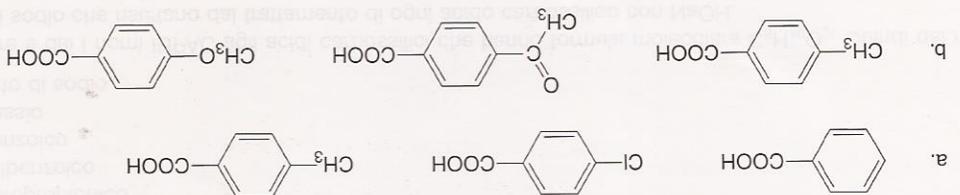


18.18 Spiega perché HCOOH (acido formico) ha un pK_a più basso dell'acido acetico (3,8 contro 4,8).

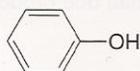
18.19 Metti i composti di ciascun gruppo in ordine di acidità crescente:



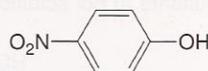
18.20 Metti i composti di ogni gruppo in ordine di acidità crescente.



18.21 I fenoli sostituiti hanno effetti simili. Spiega i seguenti valori di pK_a osservati.



$pK_a = 10$

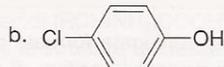


$pK_a = 7.2$

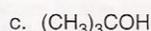
18.22 Usando la tabella di pK_a dell'Appendice B, determina se ognuna delle seguenti basi è abbastanza forte da deprotonare i tre composti mostrati in basso. Basi: [1] ^-OH ; [2] $CH_3CH_2^-$; [3] $^-NH_2$; [4] NH_3 ; [5] $HC\equiv C^-$.



$pK_a = 4.3$

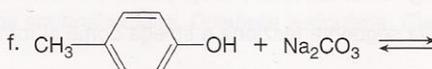
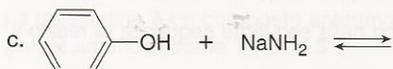
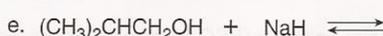
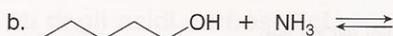
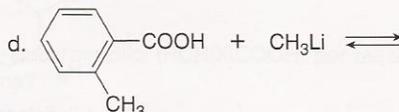
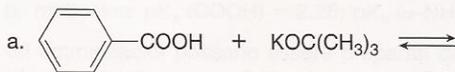


$pK_a = 9.4$

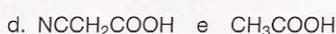
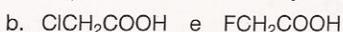
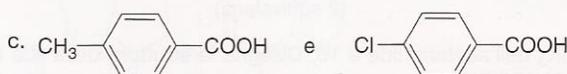
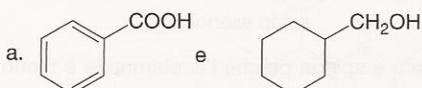


$pK_a = 18$

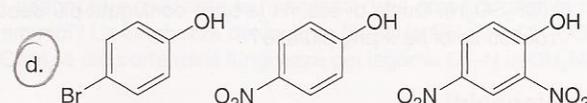
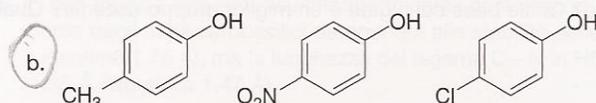
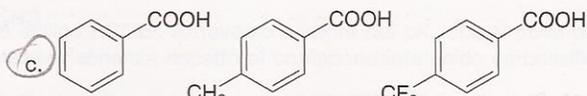
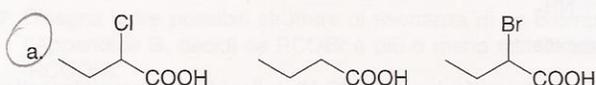
18.23 Disegna i prodotti di ogni reazione acido-base, e, usando la tabella di pK_a dell'Appendice B, determina se l'equilibrio favorisce i reagenti o i prodotti.



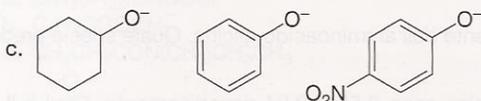
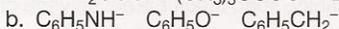
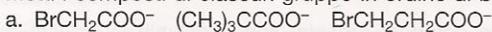
18.24 Quale composto in ciascuna coppia ha il pK_a più basso? Quale composto in ciascuna coppia ha la base coniugata più forte?



18.25 Metti i composti di ciascun gruppo in ordine di acidità crescente.



18.26 Metti i composti di ciascun gruppo in ordine di basicità crescente.

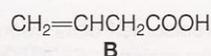
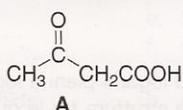


18.27 Accoppia a ciascuna struttura il suo valore di pK_a . Valori di pK_a : 0.28, 1.24, 2.66, 2.86, 3.12. Composti:

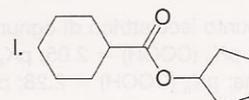
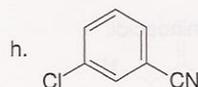
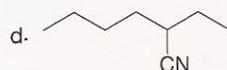
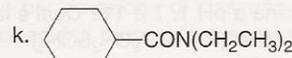
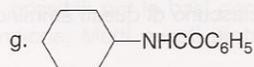
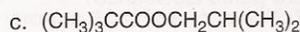
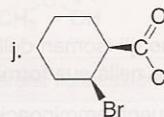
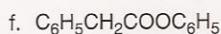
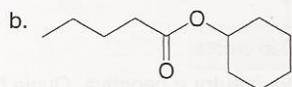
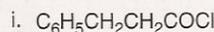
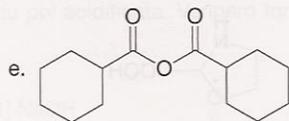
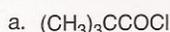
- FCH_2COOH
- CF_3COOH
- $F_2CHCOOH$
- ICH_2COOH
- $BrCH_2COOH$

18.28 Sebbene tutti i fenoli sostituiti da gruppi nitro abbiano valori di pK_a più bassi del fenolo, il pK_a dell'isomero para è più basso del pK_a dell'isomero meta (7.2 contro 8.3). Spiega questa osservazione.

18.29 Spiega perché gli acidi carbossilici **A** e **B** sono ambedue più acidi di CH_3CH_2COOH .



18.51 Assegna il nome IUPAC o il nome comune per ogni composto.



18.52 Scrivi la struttura che corrisponde a ogni singolo nome.

- a. anidride propanoica
b. α -clorobutirril cloruro
c. cicloesil propanoato
d. cicloesancarbossiammide
e. isopropil formiato
f. N-ciclopentilpentanammide

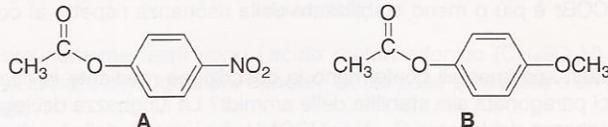
- g. 4-metileptanonitrile
h. vinil acetato
i. anidride benzoico propanoica
j. 3-metilesanoil cloruro
k. ottil butanoato
l. N,N-dimetilformammide

Proprietà dei derivati degli acidi carbossilici

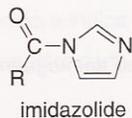
18.53 Classifica i composti di ogni gruppo in ordine di reattività crescente nei riguardi della sostituzione nucleofila acilica.

- a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
b. $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$, $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
c. CH_3COOH , CH_3COSH , CH_3COCl

18.54 Spiega perché l'estere **A** è più reattivo che l'estere **B** nella reazione di sostituzione nucleofila acilica.



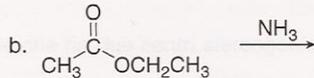
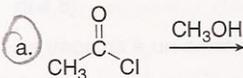
18.55 Spiega perché gli imidazolidi sono molto più reattivi di altre ammidi nella reazione di sostituzione nucleofila acilica.



18.56 Spiega perché CH_3CONH_2 è un acido più forte e una base più debole di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Reazioni

18.57 Disegna i prodotti per ogni reazione.



18.58 Classifica i composti di ogni gruppo in funzione della loro reattività crescente nei riguardi della sostituzione nucleofila acilica.

- a. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$
b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONHCH}_3$

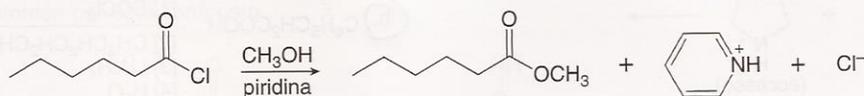
18.59 Senza leggere ulteriormente il Capitolo 18, afferma se sarebbe possibile eseguire ognuna delle seguenti reazioni di sostituzione nucleofila.



18.60 Spiega perché l'anidride tricloroacetica $[(Cl_3CCO)_2O]$ è più reattiva dell'anidride acetica $[(CH_3CO)_2O]$ nella reazione di sostituzione nucleofila acilica.

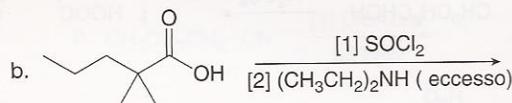
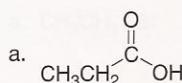
18.61 Disegna i prodotti che si formano quando il cloruro di benzoile (C_6H_5COCl) è trattato con i seguenti nucleofili: (a) H_2O , piridina; (b) CH_3COO^- ; (c) NH_3 (eccesso); (d) $(CH_3)_2NH$ (eccesso).

18.62 Disegna un meccanismo per la seguente reazione.

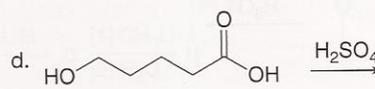
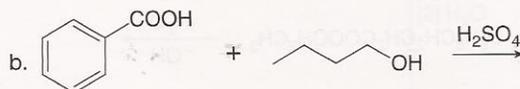
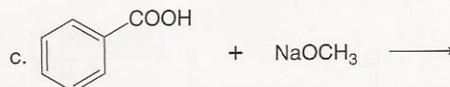
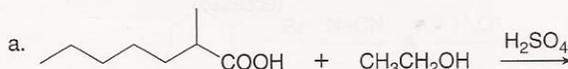


18.63 Disegna i prodotti che si ottengono dalla reazione dell'anidride benzoica $[(C_6H_5CO)_2O]$ con i seguenti nucleofili. (a) H_2O , piridina; (b) CH_3OH ; (c) NH_3 (eccesso); (d) $(CH_3)_2NH$ (eccesso).

18.64 Disegna i prodotti per le seguenti reazioni.

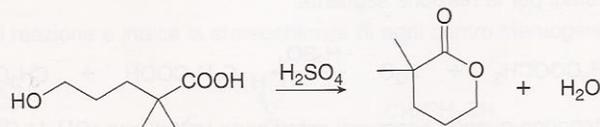


18.65 Disegna i prodotti delle seguenti reazioni.



18.66 Disegna i prodotti che si formano quando l'acido benzoico (C_6H_5COOH) è trattato con CH_3OH che contiene il suo atomo di ossigeno marcato con ^{18}O ($CH_3^{18}OH$). Indica dove si troverà nel prodotto l'atomo di ossigeno marcato.

18.67 Disegna un meccanismo a stadi per la seguente reazione.



18.68 Quali prodotti si formano quando l'acido acetico è trattato con i seguenti reagenti: (a) CH_3NH_2 ; (b) CH_3NH_2 e poi calore; (c) $CH_3NH_2 + DCC$?

18.69 Disegna i prodotti di reazione che si ottengono quando il pentanoil cloruro ($CH_3CH_2CH_2CH_2COCl$) è trattato con i seguenti reagenti.

- a. H_2O , piridina (base) c. CH_3COO^- e. $(CH_3CH_2)_2NH$ (eccesso)
 b. CH_3CH_2OH , piridina d. NH_3 (eccesso) f. $C_6H_5NH_2$ (eccesso)

18.70 Disegna i prodotti di reazione che si formano quando l'anidride pentanoica $[(CH_3CH_2CH_2CH_2CO)_2O]$ è trattata con i seguenti reagenti. Con qualcuno di questi reagenti la reazione non avviene.

- a. $SOCl_2$ c. CH_3OH e. $(CH_3CH_2)_2NH$ (eccesso)
 b. H_2O d. $NaCl$ f. $CH_3CH_2NH_2$ (eccesso)

18.71 Disegna i prodotti di reazione che si ottengono quando l'acido fenilacetico ($C_6H_5CH_2COOH$) è trattato con i seguenti reagenti. Con qualcuno di questi reagenti la reazione non avviene.

- a. $NaHCO_3$ e. NH_3 (1 equivalente) i. [1] $NaOH$; [2] CH_3COCl
 b. $NaOH$ f. NH_3 , Δ j. CH_3NH_2 , DCC
 c. $SOCl_2$ g. CH_3OH , H_2SO_4 k. [1] $SOCl_2$; [2] $CH_3CH_2CH_2NH_2$ (eccesso)
 d. $NaCl$ h. CH_3OH , $-OH$ l. [1] $SOCl_2$; [2] $(CH_3)_2CHOH$

18.72 Disegna i prodotti di reazione che si ottengono quando l'etil butanoato ($CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3$) è trattato con i seguenti reagenti. Con qualcuno di questi reagenti la reazione non avviene.

- a. $SOCl_2$ b. H_3O^+ c. H_2O , $-OH$ d. NH_3 e. $CH_3CH_2NH_2$

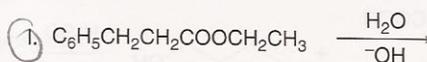
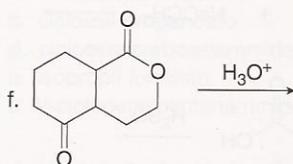
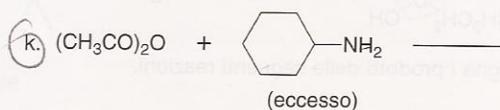
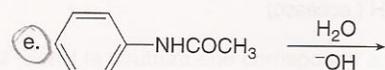
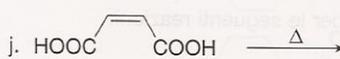
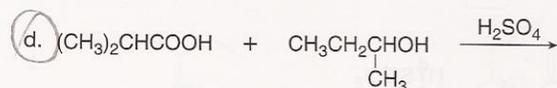
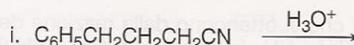
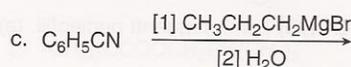
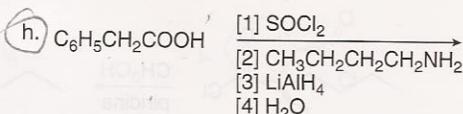
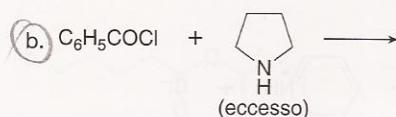
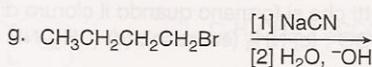
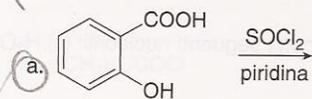
18.73 Disegna i prodotti di reazione che si ottengono quando la fenilacetammide ($C_6H_5CH_2CONH_2$) è trattata con i seguenti reagenti.

- a. H_3O^+ b. H_2O , $-OH$

18.74 Disegna i prodotti di reazione che si ottengono quando il fenilacetoneitrile ($C_6H_5CH_2CN$) è trattata con i seguenti reagenti.

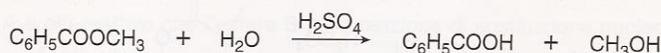
- a. H_3O^+ c. [1] CH_3MgBr ; [2] H_2O e. [1] $DIBAL-H$; [2] H_2O
 b. H_2O , $-OH$ d. [1] CH_3CH_2Li ; [2] H_2O f. [1] $LiAlH_4$; [2] H_2O

18.75. Disegna i prodotti organici che si formano da ognuna delle seguenti reazioni.

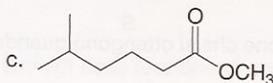
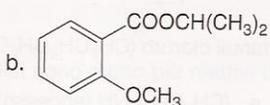
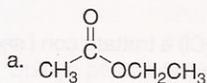


18.76 Nel Meccanismo 18.12, è disegnata solo una struttura di Lewis per ogni intermedio. Disegna tutte le altre strutture di risonanza per ogni intermedio stabilizzato dalla risonanza.

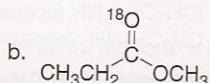
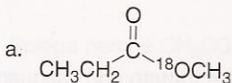
18.77 Disegna un meccanismo a stadi per la reazione seguente.



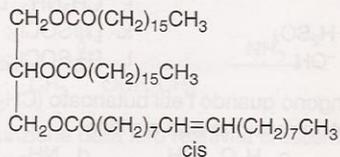
18.78 Disegna i prodotti che si ottengono quando i seguenti esteri sono trattati con ^-OH , H_2O , seguiti dall'aggiunta di un acido forte.



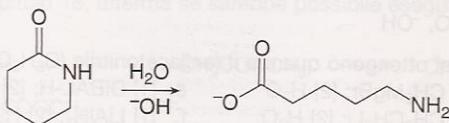
18.79 Quando i seguenti composti marcati sono idrolizzati con basi acquose, dove si troveranno gli atomi marcati nei prodotti di idrolisi?



18.80 Quale sarebbe la composizione del sapone preparato per idrolisi del seguente triacilglicerolo?

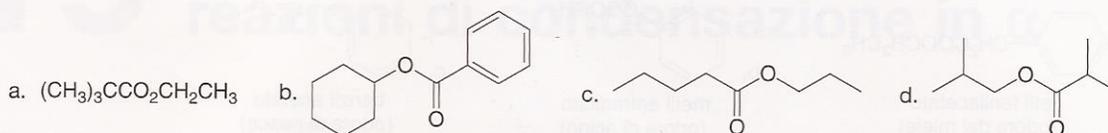


18.81 Proponi un meccanismo a stadi per la seguente reazione.

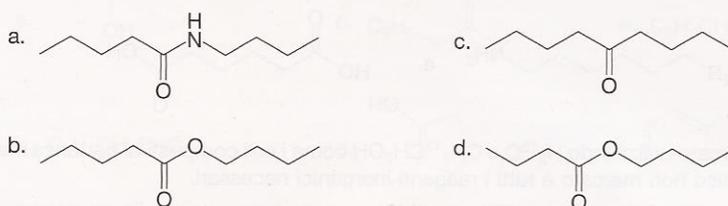


Sintesi

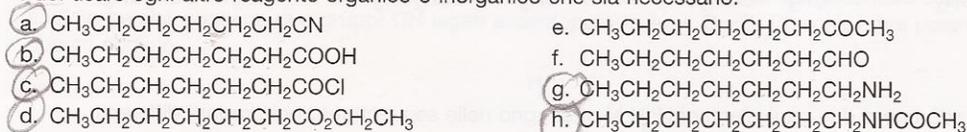
18.96 Quale acido carbossilico e alcol sono necessari per preparare i seguenti esteri per esterificazione di Fischer?



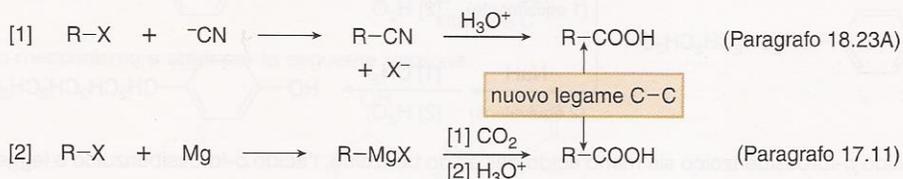
18.97 Proponi una sintesi per ogni composto partendo da 1-bromobutano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) come unico composto organico di partenza. Puoi usare qualsiasi altro reagente inorganico.



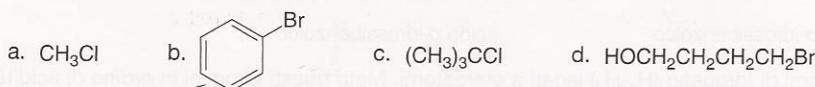
18.98 Converti l'1-bromoesano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) nei seguenti composti. Può essere richiesto più di un passaggio. Puoi usare ogni altro reagente organico o inorganico che sia necessario.



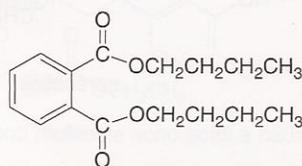
18.99 Due metodi convertono un alogenuro alchilico in un acido carbossilico con un atomo di carbonio in più.



In funzione della struttura dell'alogenuro alchilico, uno solo o entrambi i metodi possono essere impiegati. Per ogni alogenuro alchilico disegnato di seguito, indica una sequenza a stadi che lo converta ad acido carbossilico contenente un atomo di carbonio in più. Se entrambi i metodi possono essere adoperati disegna entrambe le sintesi. Se uno dei due metodi non può essere impiegato, spiega il motivo.



18.100 Disegna una sintesi del dibutil ftalato (un additivo plastificante che si aggiunge a molti polimeri per impedire che diventino fragili) partendo dal benzene e da ogni altro reagente organico o inorganico.



dibutil ftalato

18.101 Proponi una sintesi per ogni composto analgesico indicato partendo dal fenolo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) e da ogni altro reagente organico o inorganico necessario.

