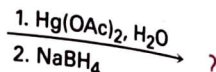
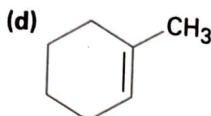
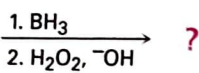
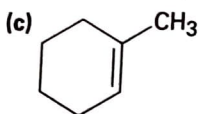
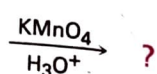
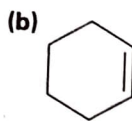
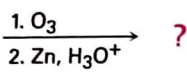
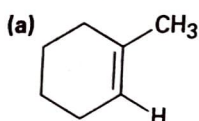


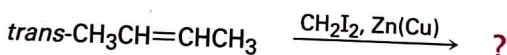
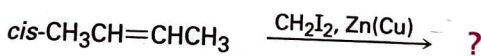
8.28 Prevedere i prodotti delle seguenti reazioni, indicandone la regiochimica e la stereochimica quando è appropriato:



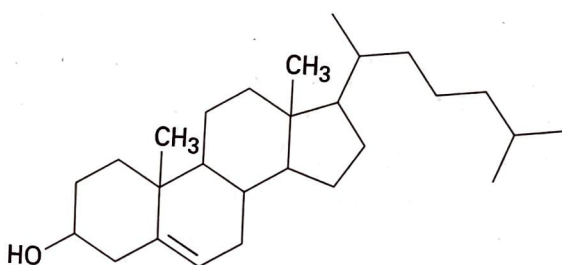
8.29 Quale reazione vi aspettate che sia più veloce, l'addizione di HBr al cicloesene o al 1-metilcicloesene? Spiegare.

8.30 Quale prodotto si ottiene dall'idroborazione/ossidazione dell'1-metilciclopentene con il borano deuterato (BD_3)? Descrivere la stereochimica (posizione nello spazio) e la regiochimica (orientazione) del prodotto.

8.31 Gli isomeri cis e trans del 2-butene danno prodotti diversi di ciclopropano nella reazione di Simmons-Smith. Mostrare la struttura di entrambi e spiegare la differenza.



8.32 Prevedere i prodotti delle seguenti reazioni. Concentrarsi sui gruppi funzionali, piuttosto che considerare le dimensioni della molecola.

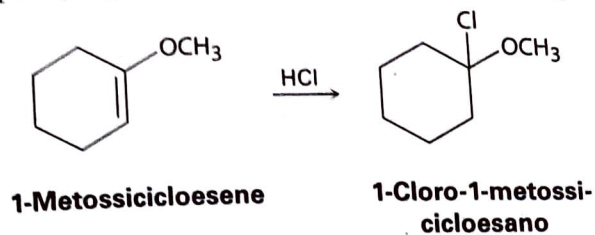


Colesterolo

- $\xrightarrow{\text{Br}_2}$ A?
- $\xrightarrow{\text{HBr}}$ B?
- $\xrightarrow[2. \text{NaHSO}_3]{1. \text{OsO}_4}$ C?
- $\xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}_2, ^-\text{OH}]{1. \text{BH}_3, \text{THF}}$ D?
- $\xrightarrow{\text{CH}_2\text{I}_2, \text{Zn}(\text{Cu})}$ E?

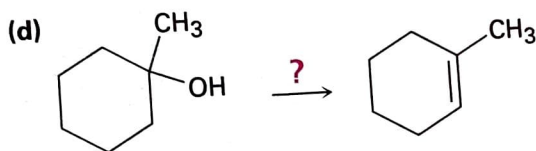
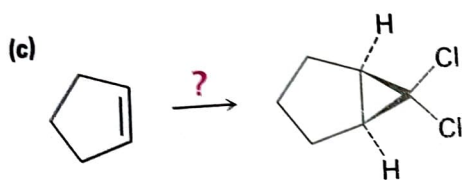
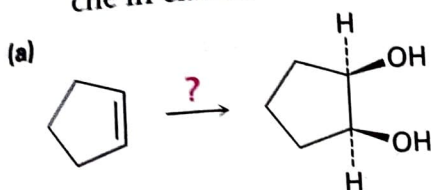
8.33 La reazione del 2-metilpropene con CH_3OH in presenza di H_2SO_4 come catalizzatore fornisce il metil *tert*-butil etere, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, con un meccanismo analogo a quello dell'idratazione catalizzata da acidi degli alcheni. Descrivere il meccanismo, usando le frecce ricurve per ogni stadio.

8.34 L'addizione di HCl all'1-metossicicloesene dà 1-cloro-1-metossicicloesano come unico prodotto. Usare le strutture di risonanza dell'intermedio carbocationico per spiegare perché non si formi l'altro regioisomero.



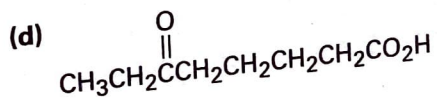
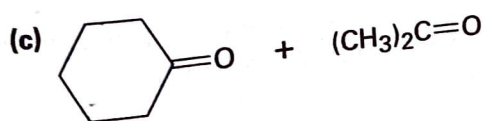
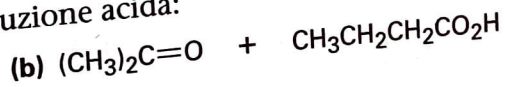
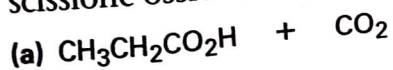
Sintesi usando gli alcheni

8.35 Come si possono effettuare le seguenti trasformazioni? Indicare i reagenti che in ciascun caso si devono usare.

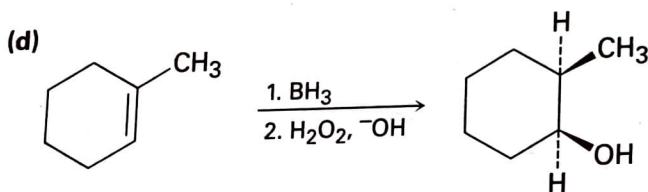
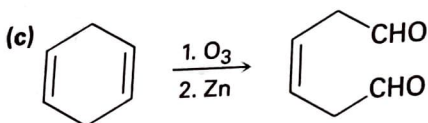
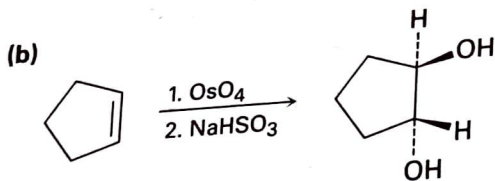
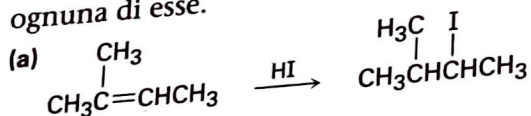


8.36 Disegnare la struttura di un alchene che produce solo acetone, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$, mediante ozonolisi seguita da trattamento con zinco.

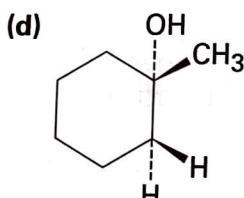
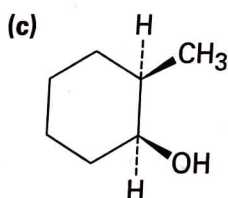
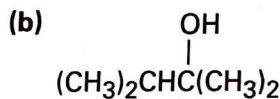
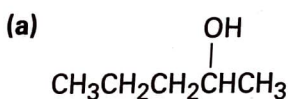
8.37 Disegnare le strutture degli alcheni che danno i seguenti prodotti mediante scissione ossidativa con KMnO_4 in soluzione acida:



8.38 Nel progettare la sintesi di un composto a partire da un alchene importante sapere sia cosa si deve fare, sia cosa *non* si deve fare. Le reazioni che seguono presentano seri inconvenienti: illustrare i possibili problemi relativi ad ognuna di esse.

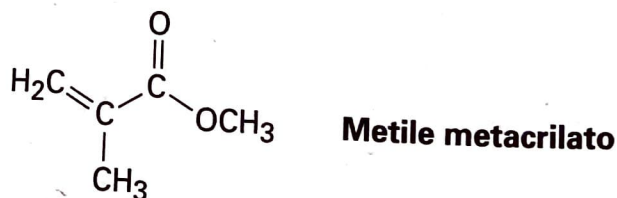


8.39 Quale dei seguenti alcoli *non* può derivare selettivamente per idroborazione/ossidazione di un alchene? Spiegare.

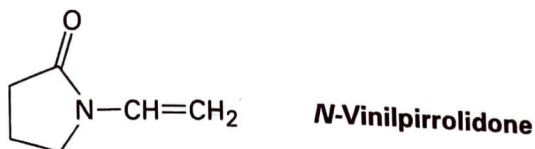


Polimeri

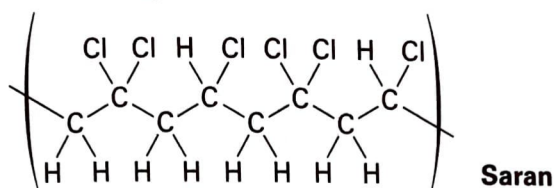
8.40 Il plexiglas, plastica trasparente che viene usata per produrre articoli che possono essere modellati in diverse forme, deriva dalla polimerizzazione del metile metacrilato. Disegnarne un segmento rappresentativo.



- 8.41 Il polivinilpirrolidone, derivato dall'*N*-vinilpirrolidone, viene usato sia in campo cosmetico che come sostituto sintetico del sangue. Disegnare un segmento rappresentativo di questo polimero.



- 8.42 Quando si polimerizza un solo tipo di monomero, come per esempio l'etilene, il prodotto è un *omopolimero*. Se si polimerizza una miscela di due monomeri alchenici, tuttavia, spesso si ottiene un *copolimero*. La struttura seguente rappresenta un segmento di un copolimero detto *Saran*. Quali monomeri vengono copolimerizzati per realizzare il *Saran*?



Problemi generali

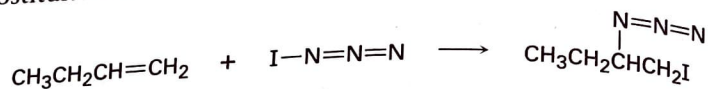
- 8.43 Il composto A ha la formula $C_{10}H_{16}$. Mediante idrogenazione catalitica con palladio reagisce con un solo equivalente molare di H_2 . Reagisce anche con l'ozono, seguito da trattamento con zinco, per produrre un dicitone simmetrico, B ($C_{10}H_{16}O_2$).
- Quanti anelli presenta A?
 - Quali sono le strutture di A e B?
 - Scrivere le reazioni.
- 8.44 Un idrocarburo sconosciuto, A, con formula C_6H_{12} , reagisce con un equivalente molare di H_2 su catalizzatore di palladio. Reagisce anche con OsO_4 per dare il diolo B. Quando viene ossidato con $KMnO_4$ in soluzione acida A produce due frammenti: uno è l'acido propanoico, $CH_3CH_2CO_2H$ e l'altro è un chetone, C. Quali sono le strutture di A, B, C? Descrivere tutte le reazioni ed esporre i ragionamenti.
- 8.45 Utilizzando una reazione di scissione ossidativa spiegare come si possono distinguere uno dall'altro i due seguenti dieni isomerici:



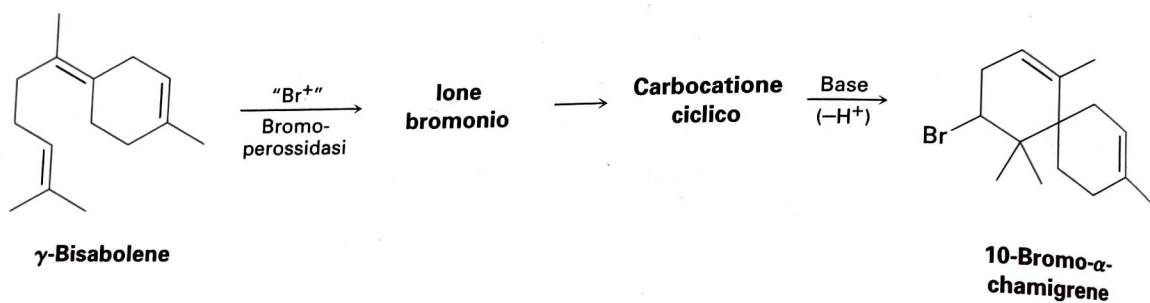
- 8.46 Il composto A, $C_{10}H_{18}O$, reagisce con H_2SO_4 diluito a $50^\circ C$ dando una miscela di due alcheni, $C_{10}H_{16}$. Il principale alchene prodotto, B, produce soltanto ciclopentanone dopo trattamento con ozono seguito da riduzione con zinco in acido acetico. Identificare A e B e scrivere le reazioni.



- 8.47 La iodio azide (IN_3) si addiziona agli alcheni mediante un meccanismo elettrofilo simile a quello del bromo. Se viene utilizzato un alchene monosostituito come l'1-butene il risultato è un solo prodotto:

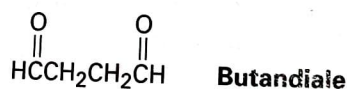


- (a) Aggiungere le coppie solitarie di elettroni alla struttura mostrata per IN_3 e disegnare una seconda struttura di risonanza per la stessa molecola.
 (b) Calcolare le cariche formali per gli atomi in entrambe le strutture di risonanza disegnate per IN_3 al punto (a).
 (c) Qual è la polarità del legame $\text{I}-\text{N}_3$ alla luce del risultato ottenuto mediante addizione di IN_3 all'1-butene? Proporre un meccanismo per la reazione, usando le frecce ricurve per indicare il movimento degli elettroni in ogni passaggio.
- 8.48 Il 10-bromo- α -chamigrene, un composto isolato dalle alghe marine, si pensa sia biosintetizzato dal γ -bisabolene attraverso il seguente ciclo:



Disegnare la struttura del bromonio intermedio e del carbocatione ciclico; proporre il meccanismo per tutti i tre stadi.

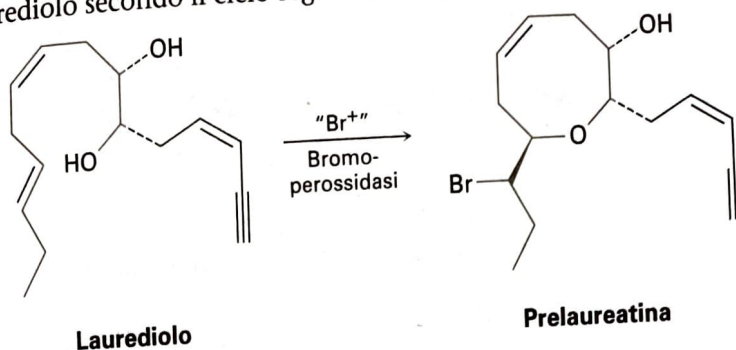
- 8.49 Disegnare la struttura di un idrocarburo che assorbe due equivalenti molari di H_2 mediante idrogenazione catalitica e dà solo butandiale mediante ozonolisi.



- 8.50 La reazione di Simmons-Smith del cicloesene con diiodometano produce un solo ciclopropano, mentre la stessa reazione con 1,1-diiodoetano produce, con bassa resa, una miscela di due metilciclopropani isomeri. Di quali prodotti si tratta e in che cosa differiscono?
- 8.51 Il composto che stimola l'attrazione sessuale nella mosca domestica è un idrocarburo con formula $\text{C}_{23}\text{H}_{46}$ che, per trattamento con KMnO_4 in soluzione acida, genera due prodotti, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$ e $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$. Proporne la formula di struttura.

8.52 Il composto A, con formula C_8H_8 , reagisce rapidamente con $KMnO_4$ per dare CO_2 e un acido carbossilico B, con formula $C_7H_6O_2$, e reagisce con un solo equivalente molare di H_2 con idrogenazione catalitica e palladio come catalizzatore. In condizione di idrogenazione in cui sono ridotti anche gli anelli aromatici vengono consumati quattro equivalenti di H_2 e viene prodotto l'idrocarburo C, con formula C_8H_{16} . Quali sono le formule di struttura di A, B e C? Illustrare le reazioni.

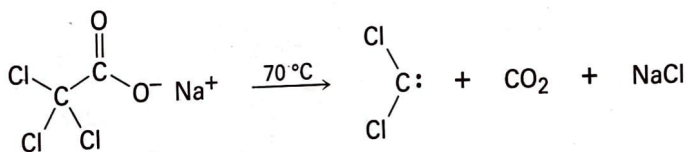
8.53 Si pensa che la prelaureatina, isolata dalle alghe marine, sia biosintetizzata dal laurediolo secondo il ciclo seguente. Proporre un meccanismo.



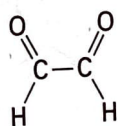
8.54 Utilizzando semplici prove chimiche, come si potrebbero riconoscere i singoli composti delle seguenti coppie? Illustrare il procedimento usato e descrivere che cosa verrà messo in evidenza.

(a) Ciclopentene e ciclopentano (b) 2-esene e benzene

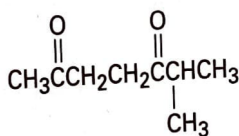
8.55 Il diclorocarbene si può ottenere riscaldando il sodio tricloroacetato. Proporre un meccanismo per la reazione, e usare le frecce ricurve per mostrare gli spostamenti degli elettroni a ogni stadio. Confrontare il meccanismo proposto con quello dell'eliminazione catalizzata da base di HCl dal cloroformio.



8.56 Dall'olio di maggiorana viene ricavato un idrocarburo gradevolmente profumato, l' α -terpinene, $C_{10}H_{16}$. Mediante idrogenazione su palladio come catalizzatore l' α -terpinene reagisce con 2 equivalenti molarli di H_2 e il risultato è un idrocarburo, $C_{10}H_{20}$. Mediante ozonolisi, seguita da riduzione con zinco in acido acetico, α -terpinene fornisce due prodotti, il gliossale e il 6-metil-2,5-eptandione.



Gliossale



6-Metil-2,5-eptandione

- (a) Quanti gradi di insaturazione ha l' α -terpinene?
 (b) Quanti doppi legami e quanti anelli presenta?
 (c) Proporre una struttura per l' α -terpinene.