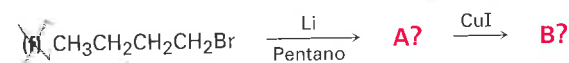
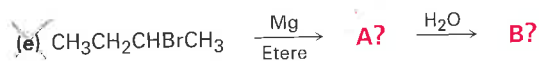
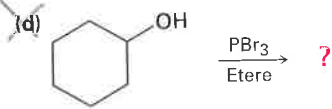
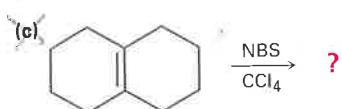
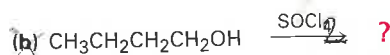
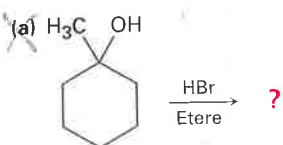
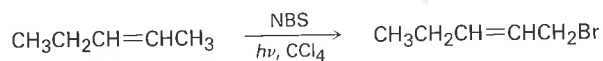


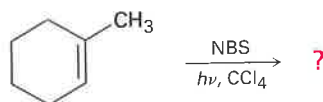
10.21 Prevedere il(i) prodotto(i) delle reazioni seguenti:



10.22 Un chimico necessita di una grande quantità di 1-bromo-2-pentene come materiale di partenza per la sintesi e decide di effettuare una bromurazione allica con NBS. Cosa vi è di sbagliato nel seguente progetto di sintesi? Quali prodotti secondari si formerebbero oltre ai prodotti desiderati?

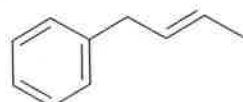


10.23 Quale(i) prodotto(i) ci si può aspettare dalla reazione dell'1-metilcicloesene con NBS? Utilizzereste questa reazione come parte di una sequenza sintetica?



10.24 Quale(i) prodotto(i) ci si può aspettare dalla reazione dell'1,4-esadiene con NBS? Qual è la struttura dell'intermedio radicalico più stabile?

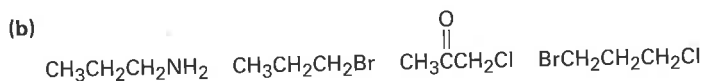
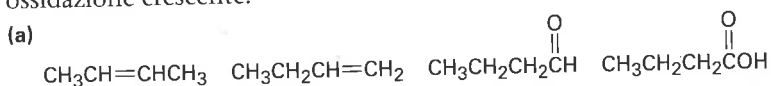
10.25 Quale prodotto è atteso dalla reazione tra 1-fenil-2-butene e NBS? Fornire una spiegazione.



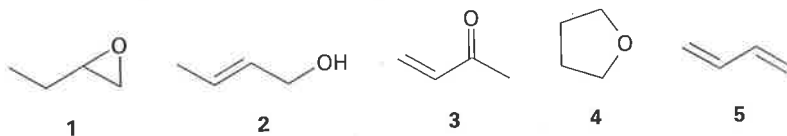
1-Fenil-2-butene

Ossidazione e riduzione

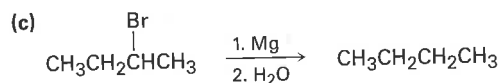
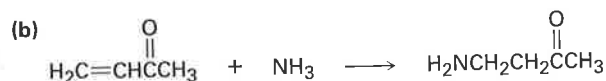
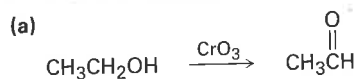
10.26 Disporre i composti in ciascuna delle serie seguenti in ordine di livello di ossidazione crescente:



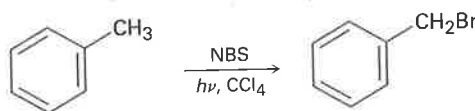
10.27 Quali dei composti che seguono sono caratterizzati dal medesimo livello di ossidazione e quali da un livello diverso?



10.28 Dire per ognuna di queste reazioni se si tratta di un'ossidazione, di una riduzione o di nessuna delle due:

**Problemi generali**

10.29 Gli alchilbenzeni come il toluene (metilbenzene) reagiscono con NBS per dare prodotti in cui la sostituzione da parte del bromo è avvenuta sulla posizione adiacente all'anello aromatico (la posizione *benzilica*). Fornire una spiegazione, basandosi sulle energie di dissociazione di legame riportate in Tabella 6.3, a pagina 204.



10.30 Disegnare le strutture di risonanza per il radicale benzilico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\bullet$, l'intermedio generato nella reazione di bromurazione del toluene con NBS (Problema 10.29).

10.31 Disegnare le strutture di risonanza per le seguenti specie:

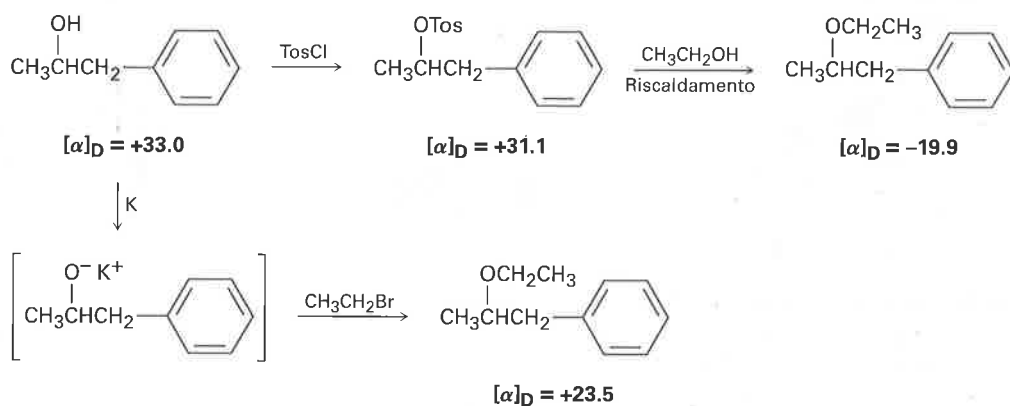


Problemi supplementari

Reazioni di sostituzione nucleofila

11.25 Disegnare tutti gli isomeri di C_4H_9Br , denominarli, metterli in ordine di reattività decrescente nella reazione S_N2 .

11.26 Sono stati effettuati i seguenti cicli di Walden. Spiegare i risultati, e indicare dove ha luogo l'inversione di Walden.



11.27 ▲ Quale tra i composti di ciascuna delle coppie seguenti reagirà più velocemente in una reazione S_N2 con OH^- ?

- (a) CH_3Br oppure CH_3I
 (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ in etanolo oppure in dimetil solfossido
 (c) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ oppure CH_3Cl
 (d) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$ oppure $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$

11.28 Indicare quale tra i reagenti delle coppie sottostanti è il più nucleofilo e spiegare il perché.

- (a) NH_2^- oppure NH_3 (b) H_2O oppure CH_3CO_2^-
 (c) BF_3 oppure F^- (d) $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ oppure $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
 (e) I^- oppure Cl^- (f) $\text{C}\equiv\text{N}^-$ oppure OCH_3^-

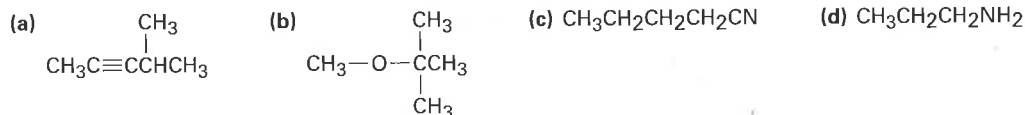
11.29 Quale effetto possono comportare i seguenti cambiamenti sulla velocità della reazione S_N2 dello 1-iodo-2-metilbutano con lo ione cianuro?

- (a) Dimezzamento della concentrazione di CN^- e raddoppio di quella dello 1-iodo-2-metilbutano.
 (b) Si triplicano contemporaneamente le concentrazioni di CN^- e dello 1-iodo-2-metilbutano.

11.30 Quale effetto possono provocare i seguenti cambiamenti sulla velocità della reazione dell'etanolo con il 2-iodo-2-metilbutano?

- (a) La concentrazione dell'alogenuro viene triplicata.
 (b) La concentrazione dell'etanolo viene dimezzata mediante l'aggiunta di dietil etere in qualità di solvente inerte.

11.31 In che modo si possono preparare le seguenti molecole utilizzando una reazione di sostituzione nucleofila in un qualche passaggio?



11.32 ▲ Quale ci si attende che sia la reazione più veloce in ciascuna delle seguenti coppie?

- (a) La sostituzione $\text{S}_{\text{N}}2$ su CH_3Cl o su CH_3OTos da parte di I^-
 (b) La sostituzione $\text{S}_{\text{N}}2$ sul bromoetano o sul bromocicloesano da parte di CH_3CO_2^-
 (c) La sostituzione $\text{S}_{\text{N}}2$ sul 2-bromopropano da parte di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ o da parte di CN^-
 (d) La sostituzione $\text{S}_{\text{N}}2$ da parte di $\text{HC}\equiv\text{C}^-$ sul bromoetano in benzene o in acetonitrile

11.33 Prevedere il prodotto ed assegnare la stereochimica che risulta dalla reazione di ciascuno dei seguenti nucleofili con l' (R) -2-bromoottano:

- (a) CN^- (b) CH_3CO_2^- (c) CH_3S^-

11.34 Spiegare perché l' (R) -2-bromoottano subisce racemizzazione per dare il (\pm) -2-bromoottano quando viene trattato con NaBr in dimetil sulfossido.

Reazioni di eliminazione

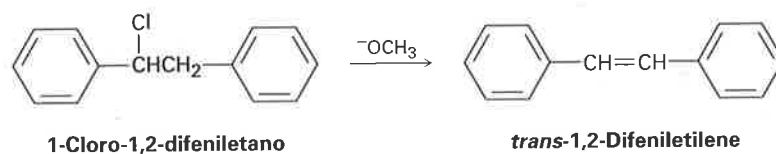
11.35 Proporre le strutture dei composti che si adattano alle descrizioni seguenti:

- (a) Un alogenuro alchilico che dà una miscela di tre alcheni in una reazione E_2
 (b) Un organoalogenuro che non andrà incontro a sostituzione nucleofila
 (c) Un alogenuro alchilico che dà il prodotto non-Zaitsev in una reazione E_2
 (d) Un alcol che reagisce rapidamente con HCl a 0°C

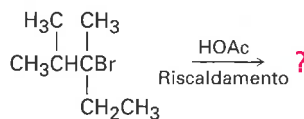
11.36 Quale prodotto è atteso dalla reazione dell'1-bromopropano con ciascuno dei seguenti composti?

- (a) NaNH_2 (b) $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ (c) NaI
 (d) NaCN (e) $\text{NaC}\equiv\text{CH}$ (f) Mg , seguito da H_2O

11.37 L'1-cloro-1,2-difeniletano può subire una reazione di eliminazione per dare sia il *cis*- sia il *trans*-1,2-difeniletilene (stilbene). Disegnare le proiezioni di Newman delle conformazioni reattive che portano ai due possibili prodotti e suggerire la ragione per cui l'alchene *trans* costituisce il prodotto maggioritario.



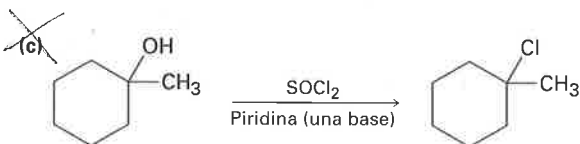
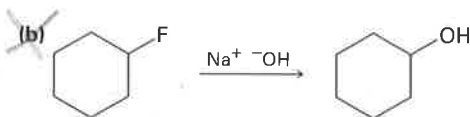
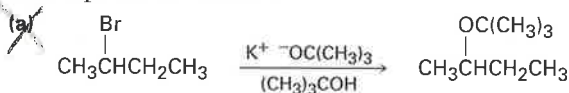
11.38 Suggestire la struttura dell'alchene maggioritario che si forma dalla seguente reazione E1:



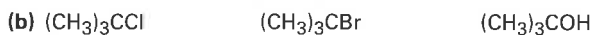
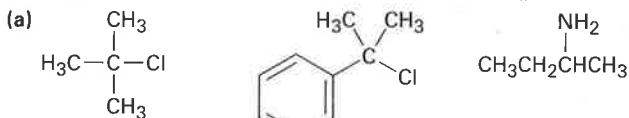
11.39 Esistono otto possibili diastereoisomeri dell'1, 2, 3, 4, 5, 6-esaclorocicloesano. Disegnarli nella loro conformazione a sedia più stabile. Un isomero perde HCl in una reazione E2 con una velocità quasi 1000 volte inferiore rispetto a quella degli altri. Di quale isomero si tratta e perché?

Problemi generali

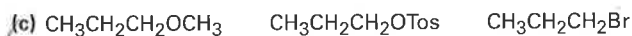
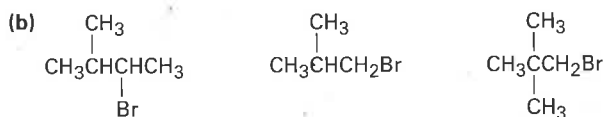
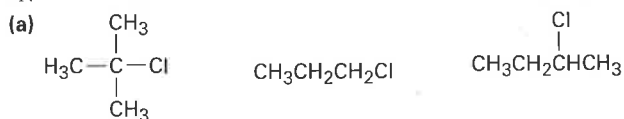
11.40 Le sintesi sotto riportate probabilmente non avvengono così come sono state scritte. Suggestire ciò che è sbagliato in ognuna delle sequenze e prevedere il prodotto effettivo.



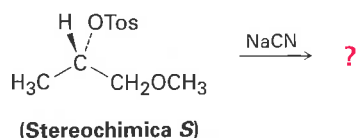
11.41 ▲ Disporre ciascuno dei seguenti gruppi di composti secondo la reattività $\text{S}_{\text{N}}1$:



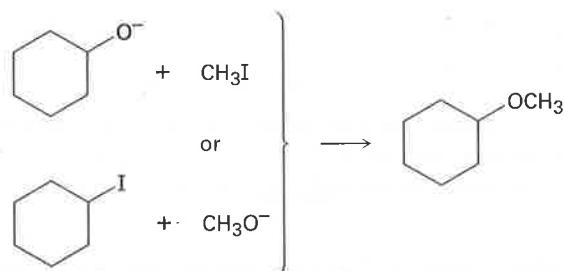
11.42 ▲ Disporre ciascuno dei seguenti gruppi di composti secondo la reattività S_N2 :



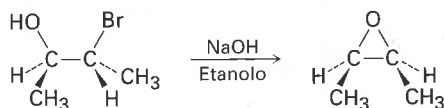
11.43 Spiegare perché la reazione del tosilato *S*, riportata sotto, con lo ione cianuro produce un nitrile anch'esso con configurazione *S*.



11.44 Spesso gli eteri vengono preparati impiegando la reazione S_N2 degli ioni alcossido, RO^- , con gli alogenuri alchilici. Supponendo di voler preparare il cicloesil metil etere, quale delle due vie sintetiche sotto riportate è preferibile? Spiegare il perché della scelta.

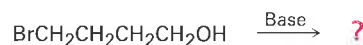


11.45 Abbiamo visto nel Paragrafo 8.7 che le bromidrine sono convertite in epossidi quando sono trattate con una base. Proporre un meccanismo usando le frecce curve per mostrare il flusso di elettroni.



11.46 Mostrare la stereochimica dell'eossido (vedere il Problema 11.45) che si può ottenere dalla formazione di una bromidrina da *trans*-butene, seguita dal trattamento con una base.

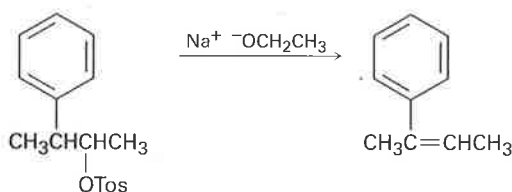
- 11.47 Alla luce della vostra risposta al Problema 11.45, quale prodotto vi aspettate di ottenere dal trattamento di 4-bromo-1-butanolio con una base?



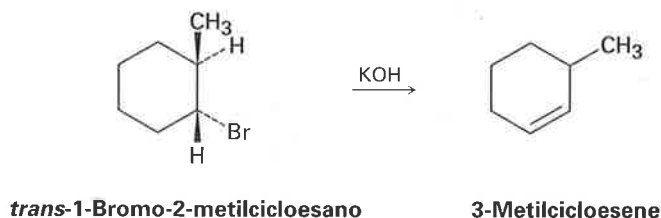
- 11.48 \blacktriangle Spiegare perché il bromuro alchilico terziario seguente non subisce una sostituzione nucleofila né attraverso un meccanismo $\text{S}_{\text{N}}1$ né attraverso un meccanismo $\text{S}_{\text{N}}2$.



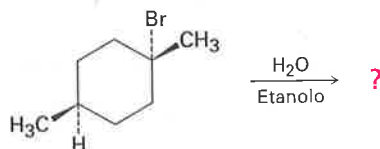
- 11.49 Oltre a non andare incontro a reazioni di sostituzione, il bromuro alchilico terziario mostrato nel Problema 11.48 non subisce nemmeno una reazione di eliminazione quando viene trattato con una base. Spiegare perché.
- 11.50 Il tosilato del (2*R*,3*S*)-3-fenil-2-butanolio reagisce in condizioni di eliminazione E2 in seguito a trattamento con sodio etossido per dare lo (Z)-2-fenil-2-butene. Spiegare perché, utilizzando le proiezioni di Newman.



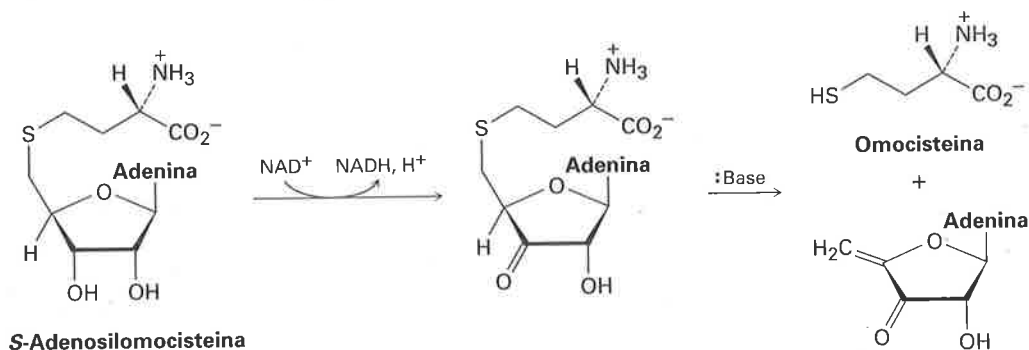
- 11.51 Alla luce della risposta data all'esercizio 11.50, che tipo di alchene, *E* o *Z*, ci si attende da una reazione E2 sul tosilato del (2*R*,3*R*)-3-fenil-2-butanolio? Quale alchene deriverebbe dalla reazione E2 dei tosilati (2*S*,3*R*) e (2*S*,3*S*)? Spiegare.
- 11.52 Come si spiega il fatto che il *trans*-1-bromo-2-metilcicloesano quando viene trattato con base fornisce il prodotto di eliminazione non-Zaitsev, 3-metilcicloesene?



11.53 Prevedere il prodotto(i) della reazione seguente, indicando, dove necessario, la stereochimica:

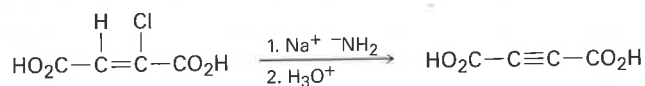


11.54 Il metabolismo della *S*-adenilomocisteina (Paragrafo 11.6) coinvolge la seguente sequenza. Proporre un meccanismo per il secondo stadio.



11.55 La reazione dell'iodoetano con lo ione cianuro CN^- fornisce principalmente il nitrile $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ accanto a piccole quantità dell'*isonitrile* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}\equiv\text{C}$. Scrivere le strutture a elettroni puntiformi per ciascun prodotto, assegnare, dove sia necessario, le cariche formali e proporre meccanismi in grado di giustificare la loro formazione.

11.56 ▲ Gli alchini si possono preparare per deidrogenazione di alogenuri vinilici con una reazione che essenzialmente si configura come un processo E2. Studiando la stereochimica di questa eliminazione, è stato trovato che l'acido (*Z*)-2-cloro-2-butendioico reagisce 50 volte più velocemente del corrispondente isomero *E*. Quale conclusione si può trarre circa la stereochimica della eliminazione negli alogenuri vinilici? Come si confronta tale risultato con la reazione di eliminazione negli alogenuri alchilici?



11.57 Spiegare perché l'(*S*)-2-butano-2-olo racemizza lentamente se lasciato in acido solforico diluito.

