

20.32 Di seguito sono mostrati alcuni valori di pK_a per alcuni diacidi. Come si può spiegare il fatto che la differenza tra la prima e la seconda costante di dissociazione diminuisce all'aumentare della distanza tra i due gruppi carbossilici?

Nome	Struttura	pK_1	pK_2
Ossalico	HO_2CCO_2H	1.2	4.2
Succinico	$HO_2CCH_2CH_2CO_2H$	4.2	5.6
Adipico	$HO_2C(CH_2)_4CO_2H$	4.4	5.4

Reazioni degli acidi carbossilici e dei nitrili

~~20.33~~ Come si può trasformare l'acido butanoico in ognuno dei seguenti composti? Descrivere ogni passaggio indicando i reagenti necessari.

- (a) 1-butanol (b) 1-bromobutano (c) Acido pentanoico
(d) 1-butene (e) Ottano

~~20.34~~ Come si può trasformare ognuno dei seguenti composti nell'acido butanoico? Descrivere ogni passaggio indicando i reagenti necessari.

- (a) 1-butanol (b) 1-bromobutano (c) 1-butene
(d) 1-bromopropano (e) 4-ottene

~~20.35~~ Come si può trasformare il butanonitrile nei seguenti composti? Descrivere ogni passaggio indicando i reagenti necessari.

- (a) 1-butanol (b) Butilammina (c) 2-metil-3-esanone

20.36 Indicare una possibile via di sintesi per ognuno dei seguenti composti partendo dal benzene. In ogni caso è necessario più di un passaggio.

- (a) Acido *m*-clorobenzoico (b) Acido *p*-bromobenzoico
(c) Acido fenilacetico, $C_6H_5CH_2CO_2H$

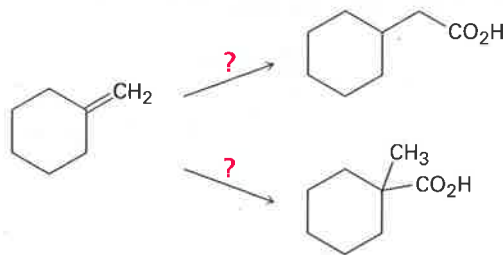
~~20.37~~ Prevedere il prodotto della reazione dell'acido *p*-metilbenzoico con ognuno dei seguenti reagenti:

- (a) $LiAlH_4$, quindi H_3O^+ (b) *N*-bromosuccinimide in CCl_4
(c) CH_3MgBr in etere, quindi H_3O^+ (d) $KMnO_4$, H_3O^+

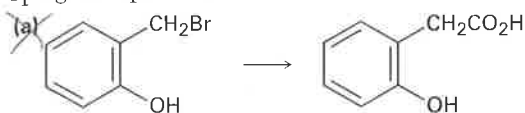
20.38 Usando solo $^{13}CO_2$ come fonte di carbonio marcato, insieme agli altri reagenti necessari, indicare una possibile via di sintesi per ognuno dei seguenti composti.

- (a) $CH_3CH_2^{13}CO_2H$ (b) $CH_3^{13}CH_2CO_2H$

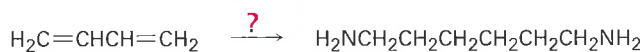
~~20.39~~ Come si possono ottenere le seguenti trasformazioni?



20.40 Quale metodo, tra la carbosilazione di un reattivo di Grignard e l'idrolisi di un nitrile, è più opportuno usare per ognuna delle seguenti reazioni? Spiegare il perché.



20.41 La 1,6-esandiammina, composto usato come materiale di partenza nella sintesi del nylon, può essere ottenuta dall'1,3-butadiene. Proporre un metodo per effettuare questa sintesi.

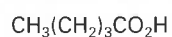


20.42 L'acido 3-metil-2-esenoico (miscela di isomeri *E* e *Z*) è stato individuato come la sostanza responsabile dell'odore del sudore umano. Proporre una sintesi partendo da composti contenenti al massimo cinque atomi di carbonio.

Spettroscopia

20.43 Proporre una struttura per un composto di formula bruta $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ che si scioglie in NaOH acquoso diluito e mostra i seguenti segnali nello spettro ^1H NMR: δ 1.08 (9 H, singoletto), δ 2.2 (2 H, singoletto) e δ 11.2 (1 H, singoletto).

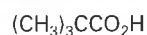
20.44 Quale tecnica spettroscopica può essere utile per distinguere tra i tre seguenti acidi isomerici? Quali caratteristiche ci si aspetta che mostri ognuno degli acidi?



Acido pentanoico



3-Acido metilbutanoico



2,2-Acido dimetilpropanoico

Reazioni di sostituzione nucleofila acilica

21.34 Prevedere il prodotto (ammesso che lo si ottenga) della reazione tra il propanoile cloruro e i seguenti reagenti:

- (a) $\text{Li(Ph)}_2\text{Cu}$ in etere (b) LiAlH_4 , quindi H_3O^+
 (c) CH_3MgBr , quindi H_3O^+ (d) H_3O^+
 (e) Cicloesano (f) Anilina
 (g) $\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{Na}^+$

21.35 Rispondere al Problema 21.34 con riferimento al metile propanoato.

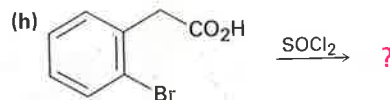
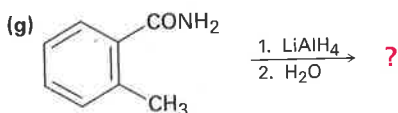
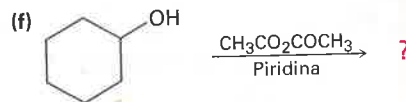
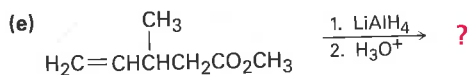
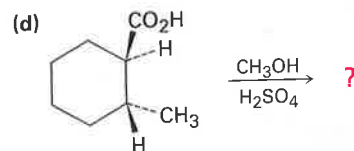
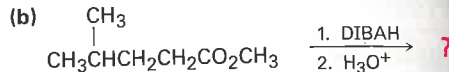
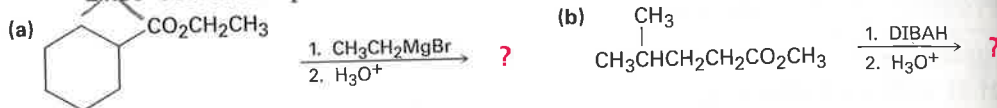
21.36 Rispondere al Problema 21.34 con riferimento alla propanammide.

21.37 Quale prodotto si otterrà dalla reazione di Grignard tra un eccesso di fenil-magnesio bromuro e il metile carbonato $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{CH}_3$?

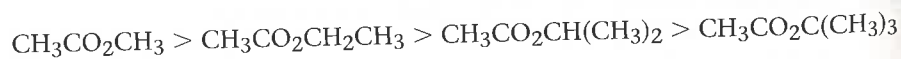
21.38 Come si potrebbero preparare i seguenti composti a partire dall'acido butanoico?

- (a) 1-butanol (b) Butanale (c) 1-bromobutano
 (d) Pentanonitrile (e) 1-butene (f) N-metilpentanamide
 (g) 2-esanone (h) Butilbenzene (i) Butanonitrile

21.39 Prevedere i prodotti delle seguenti reazioni:



21.40 Per la saponificazione degli acetati alchilici in soluzione acquosa di NaOH si è riscontrato il seguente ordine di reattività. Spiegare.



21.41 Come si può spiegare l'osservazione che l'esterificazione di Fischer tentata sull'acido 2,4,6-trimetilbenzoico con metanolo/HCl non riesce? Non si ottiene l'estere e l'acido si recupera inalterato. Quale potrebbe essere un metodo di esterificazione alternativo ed efficace?

21.42 Descrivere i metodi di preparazione dell'acetofenone (fenil metil chetone) partendo da:

- (a) Benzene ~~(b)~~ Bromobenzene ~~(c)~~ Metil benzoato
 (d) Benzonitrile ~~(e)~~ Stirene

21.43 Il trattamento dell'acido 5-amminopentanoico con DCC (dicicloesilcarbodiimmide) fornisce un lattame. Mostrare la struttura del prodotto ed il meccanismo della reazione.

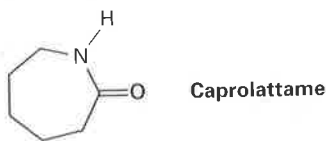
21.44 Riscaldando l'etile benzoato in metanolo contenente una piccola quantità di HCl si forma il metile benzoato. Proporre un meccanismo per questa reazione.

21.45 La *tert*-butossicarbonil azide, importante reattivo adoperato nella sintesi delle proteine, si prepara trattando il *tert*-butossicarbonil cloruro con sodio azide. Proporre un meccanismo per questa reazione.

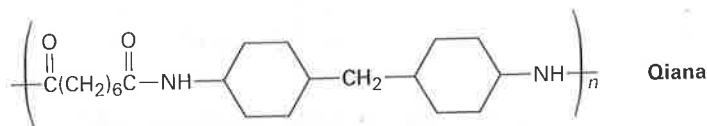


Polimerizzazione a stadi

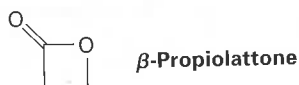
21.46 Il polimero da polimerizzazione a stadi nylon 6 si prepara a partire dal caprolattame. La reazione procede facendo reagire il caprolattame con l'acqua per dare un amminoacido a catena aperta come intermedio, e poi riscaldando per dare origine al polimero. Proporre i meccanismi relativi ad entrambi i passaggi, e scrivere la struttura del nylon 6.



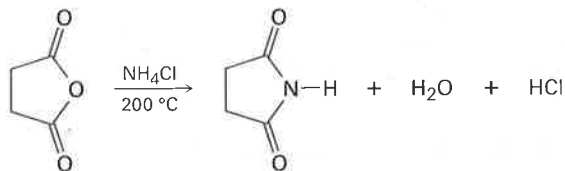
21.47 La qiana è una fibra poliammidica dalla consistenza setosa, la cui struttura è riportata di seguito. Descrivere la natura delle unità monomeriche che si impiegano nella sua preparazione.



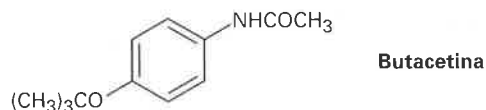
21.48 Per trattamento del β -propiolattone con un piccolo quantitativo di ione idrossido si ottiene un polimero. Indicarne la struttura.



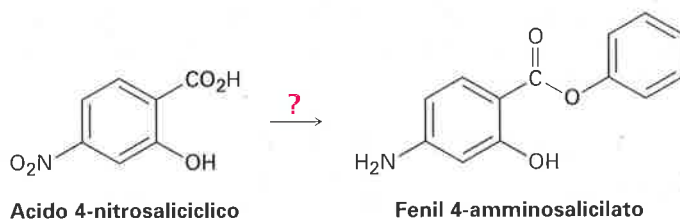
- 21.59 L'anidride succinica, riscaldata con ammonio cloruro a 200 °C, fornisce l'imide ciclica succinimide. Proporre un meccanismo per questa reazione. Perché è necessaria una temperatura tanto elevata?



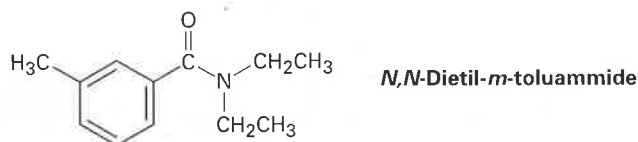
- 21.60 La butacetina è un analgesico (antidolorifico) sintetizzato a livello industriale a partire dal *p*-fluoronitrobenzene. Proporre una via sintetica plausibile.



- 21.61 Il fenile 4-amminosalicilato è un farmaco usato nel trattamento della tubercolosi. Proporre una via sintetica di tale farmaco a partire dall'acido 4-nitrosalicilico.



- 21.62 La *N,N*-dietyl-*m*-toluammide (DEET) è il principio attivo di molti repellenti per insetti. Proporre una via sintetica della DEET a partire dal *m*-bromotoluene.



- 21.63 L'acido tranexamico, un farmaco anticoagulante, si prepara a livello industriale a partire dal *p*-metilbenzocnitrile. Formulare le varie fasi della sintesi (senza badare all'isomeria *cis/trans*; il riscaldamento a 300 °C assicura l'interconversione degli isomeri.)

