

## Soluzioni dei problemi più significativi

### CAPITOLO 1

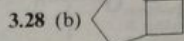
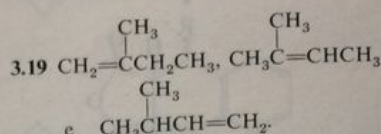
- 1.6 (a)  $\xrightarrow{\text{H-Br}}$  (b)  $\xrightarrow{\text{I-Cl}}$  (c)  $\text{H}_2$ ,  $\mu=0$ ;  
 (d)  $\text{Cl}_2$ ,  $\mu=0$ .  
 1.8 (a), (b), (d), (e), (g): tetraedriche;  
 (c), (i): trigonali piane; (f), (h): lineari.  
 1.10 I momenti dipolari dei due legami carbonio-ossigeno si annullano.  
 1.13 La risultante dei momenti dipolari dei tre legami boro-fluoro è nulla (la molecola è trigonale piana).  
 1.16 Le coppie (a) e (d), (c) e (f) sono isomeri strutturali.  
 1.31 (a) In un orbitale  $sp^3$ . (b) In un orbitale  $sp^3$ .  
 1.39 L'atomo di carbonio del catione metile è ibridato  $sp^2$  e lega i tre idrogeni con i tre orbitali  $sp^2$ . Il carbonio possiede anche un orbitale  $p$  vuoto.

### CAPITOLO 2

- 2.2 (a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ ;  
 (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$ ;  
 $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ .  
 2.7 RH.  
 2.10 (a)  $\text{RCH}_2\text{OH}$ ; (b)  $\text{R}_2\text{CHOH}$ ;  
 (c)  $\text{R}_3\text{COH}$ .  
 2.20 Le molecole di trimetilammina non possono formare legami idrogeno intermolecolari; quelle di propilammina sono associate mediante legami idrogeno.  
 2.22 (a) un alchino; (d) un'aldeide.  
 2.27 (c) terziario; (e) secondario.  
 2.28 (a) secondario; (c) terziario.  
 2.29 (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ;  
 (c)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ ;  
 (l)  $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ .  
 2.32 (b) il glicol etilenico; (f) l'acido propionico.  
 2.39 I lattoni sono *esteri* ciclici.

### CAPITOLO 3

- 3.16 (a)  $\text{CH}_3\text{CHClCHClCH}_2\text{CH}_3$ ;  
 (k)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ;  
 (m)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ;  
 (n)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ .  
 3.17 (a) 3,4-dimetilossano; (f) ciclopentilciclopentano.  
 3.18 (a) neopentano (2,2-dimetilpropano);  
 (d) ciclopentano.



3.32 (d) cloroetano.

3.35 (c) *trans*-1,4-dimetilcicloesano.

### CAPITOLO 4

- 4.7 (a)  $-25$  kcal/mole; (d)  $-24,5$  kcal/mole.  
 4.13 (c)  $\Delta H^\circ = +88$  kcal/mole;  
 $E_{\text{att}} = +88$  kcal/mole.  
 4.17 L'equivalenza di tutti gli idrogeni: la sostituzione di uno qualsiasi degli idrogeni conduce allo *stesso* prodotto.  
 4.18 (b)  $\Delta H^\circ = -8,5$  kcal/mole.  
 4.23  $\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3 >$   
 $\cdot\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3 \approx \text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\cdot$   
 4.34 (a)  $\text{CH}_3-\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}\cdot$ ,  
 $E_{\text{att}} = \Delta H^\circ = +104$  kcal/mole  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot + \text{H}\cdot$ ,  
 $E_{\text{att}} = \Delta H^\circ = +98$  kcal/mole.  
 Poiché l' $E_{\text{att}}$  per la rottura del legame C—H dell'etano è più bassa, la reazione dell'etano avviene a temperatura più bassa;  
 (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow 2\text{CH}_3\cdot$ ,  $E_{\text{att}} =$   
 $\Delta H^\circ = +88$  kcal/mole. Questa reazione ha una  $E_{\text{att}}$  più bassa di quella dell'etano riportata in (a).  
 (c)  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ ,  
 $E_{\text{att}} = \Delta H^\circ = +82$  kcal/mole  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow$   
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_3\cdot$ ,  
 $E_{\text{att}} = \Delta H^\circ = +85$  kcal/mole.

### CAPITOLO 5

- 5.1 (a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{O}}\text{H}$ , (c)  $:\text{NH}_3$ , (e)  $:\text{C}\equiv\text{N}:$   
 5.2 *cis*-3-metilciclopentanolio.  
 5.4 (a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  (etil *terz*-butil etere).

- 5.7 (a)  $\text{NH}_2^-$ ; (b)  $\text{RS}^-$ ; (c)  $\text{PH}_3$ .  
 5.11 (a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  perché è un alogenuro primario; (c)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—Br}$  perché lo ione bromuro è un miglior gruppo uscente.  
 5.13 (b)  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{HBr}$  perché l'acqua è un mezzo più polare di  $\text{CH}_3\text{OH}$ .  
 5.18 È preferibile la reazione (2) in quanto la reazione è  $\text{S}_{\text{N}}2$  e il substrato è un alogenuro metilico.

## CAPITOLO 6

- 6.1 (a) 2-metil-2-butene; (d) 4-metilcicloesene.  
 6.4 (a) uno; (b) uno; (c) zero; (d) zero; (e) due.  
 6.29 Aggiungere una goccia di  $\text{Br}_2$  in  $\text{CCl}_4$  ad una piccola quantità di ciascun isomero. Nel caso dell'1-esene la soluzione di bromo si decolora immediatamente a causa dell'addizione dell'alogeno al doppio legame. Nel caso del cicloesano la colorazione rosso-bruna del bromo persiste, purché la miscela sia protetta dalla luce e tenuta a temperatura ambiente.  
 6.30 (c), (g), (h) e (l) possono esistere sotto forma di stereoisomeri cis-trans.  
 6.33 (a) Avviene una isomerizzazione cis-trans. Infatti a  $300^\circ$  le molecole posseggono una energia sufficiente per superare la barriera rotazionale imposta dal doppio legame carbonio-carbonio.  
 (b) Prevale il *trans*-2-butene perché è l'isomero più stabile.  
 6.38 (a) *cis*-1,2-dimetilcicloesano;  
 (b) *cis*-1,2-dimetilcicloesano;  
 (c) *cis*-1,2-dideuterocicloesano.

## CAPITOLO 7

- 7.1 1-iodo-2-cloropropano.  
 7.12  $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{—CH})_2\text{BH}$ .  
 7.15 (c) 1-metilcicloesene + THF :  $\text{BH}_3$ , quindi  $\text{CH}_3\text{COOD}$ .  
 7.20 (c) 3-metil-1-pentene.  
 7.26 (a) 1,2-dibromobutano; (f)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ;  
 (g) ciclopentene; (m) 2-cloroetano;  
 (q)  $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ .  
 7.34 2-metilpropene > propene > etene.  
 7.37 4-metilcicloesene.  
 7.43  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ .

## CAPITOLO 8

- 8.1 Oggetti chirali: vite, piede, orecchio, scala a chiocciola. Achirali: cucchiaio, forchetta, tazza.  
 8.6 (b), (c), (d).  
 8.13 (S)-(+)-2-butanolo: 75%  
 (R)-(-)-2-butanolo: 25%.  
 8.15 (a) diastereomeri; (b) diastereomeri;

- 8.16 (a) e (b): attivi; (c) inattivo perché mesocomposto; (d) inattivo perché miscela racemica.  
 8.21 (a) *trans*-1,2-dibromocicloesano come miscela in parti uguali dei due enantiomeri.  
 (b) *cis*-1,2-dibromocicloesano (mesoforma).  
 8.36 Sono diastereomeri.  
 8.39 (a) enantiomeri; (b) diastereomeri;  
 (g) molecole identiche; (j) enantiomeri;  
 (n) isomeri strutturali.  
 8.43 (a) Ritenzione; infatti non è rotto nessuno dei legami del carbonio chirale;  
 (c) Inversione, in quanto avviene una reazione  $\text{S}_{\text{N}}2$  al carbonio chirale.

## CAPITOLO 9

- 9.5 (e) 2-butino +  $(\text{BD}_3)_2$ ; poi  $\text{CH}_3\text{COOD}$   
 (d) 1-butino +  $\text{Si}_2\text{BH}$ ; poi  $\text{CH}_3\text{COOD}$ .  
 9.6 (a)  $\text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{NH}_3$ ;  
 (d)  $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ .  
 9.10 (b) ciclootino.  
 9.12 (a) e (j).  
 9.15 (a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CBr}=\text{CHBr}$ ;  
 (d)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHBr}$ ;  
 (j)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ .  
 9.17 (a) 1-pentene +  $\text{Br}_2$ ; poi  $2\text{NaNH}_2$  e riscaldamento;  
 (e) 1-bromopropano +  $\text{HC}\equiv\text{CNa}$ .  
 9.18 (a)  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  oppure  $\text{KMnO}_4$  diluito;  
 (e) fusione con sodio metallico, poi  $\text{HNO}_3$ , poi  $\text{AgNO}_3$ .

## CAPITOLO 10

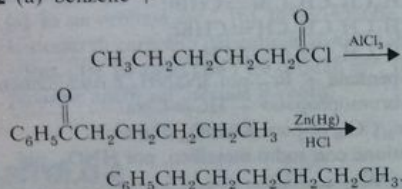
- 10.1 (a)  $^{14}\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—X} + \text{X—}^{14}\text{CH}_2\text{—CH}=\text{CH}_2$ ;  
 (b) in eguali quantità.  
 10.4 (a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}=\text{CHCH}_3 + \text{CH}_3\text{CHClCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ;  
 (b)  $\text{CH}_3\text{CHClCH}=\text{CHCH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHClCH}_3$ ,  
 $\text{CH}_2\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{CHCHClCH}_2\text{CH}_3$ .  
 10.13 (a) 1,4-dibromobutano +  $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$  e calore;  
 (g)  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 + \text{Si}_2\text{BH}$ , poi  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , oppure  $\text{H}_2$  + catalizzatore P-2.  
 10.16 (a) 1-butene + *N*-bromosuccinimide, poi  $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$  e calore; (e) cicloesano +  $\text{Br}_2$ , hv, poi  $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$  e calore, poi *N*-bromosuccinimide.  
 10.18 (a)  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ ; (c)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  
 (e)  $\text{AgNO}_3$  in alcool.  
 10.24 A è l'1,3-cicloesadiene;  
 B è l'1,4-cicloesadiene.  
 10.27 È un altro esempio di reazione sottoposta a controllo cinetico e termodinamico. L'addotto *endo*, G, si forma più rapidamente, ed è il prodotto principale a bassa temperatura.  
 L'addotto *eso*, H, è più stabile ed è il prodotto principale ad alta temperatura.

## CAPITOLO 11

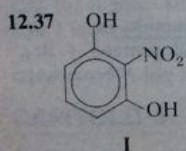
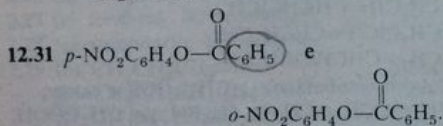
- 11.5 Il bromuro di tropilio è un composto ionico, formato dal catione tropilio e dall'anione bromuro.
- 11.6 (a)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ .  
(b) Che il catione cicloeptatrienilico è aromatico.
- 11.10 Gli atomi di azoto delle posizioni 1-, 3-, e 7- hanno carattere piridinico. L'azoto in posizione 9- è di tipo pirrolico.
- 11.16 Il composto V è il dianione cicloottatetraenilico, un sistema aromatico con 10 elettroni  $\pi$ .

## CAPITOLO 12

- 12.2  $\text{HO}-\text{NO}_2 + \text{HO}-\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^+-\text{NO}_2 + ^-\text{O}-\text{NO}_2$   
 $\text{H}_2\text{O}^+-\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2^+$
- 12.18 È necessario introdurre prima il cloro nell'anello benzenico; altrimenti la clorurazione dell'anello determinerà l'addizione di cloro al doppio legame.
- 12.22 (a) benzene +

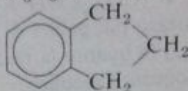


- 12.24 (a) acido 2-metil-5-acetilbenzoesulfonico;  
(c) 2,4-dimetossinitrobenzene;  
(e) acido 3-nitro-4-idrossibenzenesulfonico.
- 12.28 (a) toluene,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{OH}^-$ , calore; poi  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; poi  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ .  
(b) toluene,  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ; alla fine si separa l'isomero *para* dall'*orto*.  
(c) toluene,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; alla fine della reazione si separa l'isomero *para* che viene trattato con  $\text{Br}_2$ ,  $\text{FeBr}_3$ .

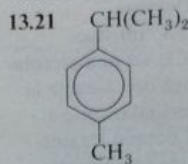


## CAPITOLO 13

- 13.2 (a) uno; (b) due; (c) uno; (d) tre; (e) due; (f) tre.
- 13.7 un doppietto (3H) a campi bassi; un quartetto (1H) a campi alti.

- 13.8 (a)  $\text{CH}_3\text{CHICH}_3$ ; (b)  $\text{CH}_3\text{CHBr}_2$ ;  
(c)  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ .
- 13.10 (a)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ;  
(b)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ ;  
(c) 

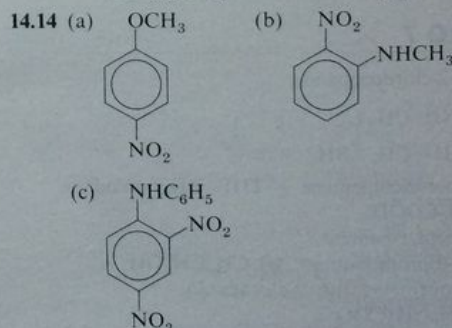
- 13.16 A, *o*-bromotoluene; B, *p*-bromotoluene;  
C, *m*-bromotoluene; D, bromuro di benzile.
- 13.18 fenilacetilene.



- 13.24 G,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$ ; H,  $\text{CH}_2=\text{CBrCH}_2\text{Br}$ .

## CAPITOLO 14

- 14.6 (a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Perossidi}} \text{HBr}$   
(c)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{calore, hv}]{\text{Br}_2} \text{Br}_2$  (eccesso)  
(f)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} + 2\text{HBr}$ .  
(h) 1-fenileptano + *N*-bromosuccinimide  $\xrightarrow[\text{CCl}_4]{\text{hv}}$   
(i) 1-fenileptano +  $\text{Br}_2 \xrightarrow[\text{calore}]{\text{FeBr}_3}$
- 14.11  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{calore}} (\text{CH}_3)_3\text{CMgBr} \xrightarrow[\text{D}_2\text{O}]{\text{D}_2\text{O}} (\text{CH}_3)_3\text{CD}$

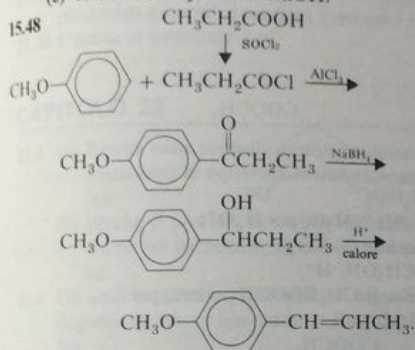


- 14.30 (a)  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  oppure  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ;  
(c)  $\text{AgNO}_3$  alcoolico;  
(e)  $\text{AgNO}_3$  alcoolico.
- 14.31 A è il 3-cloro-2-(clorometil)-1-propene.  
B è l'1,3-dicloro-2-butene.  
14.32 C è l'1,3-diclorobutano.

## CAPITOLO 15

- 15.12 (a)  $\text{LiAlH}_4$ ; (b)  $\text{NaBH}_4$ ; (c)  $\text{LiAlH}_4$ .
- 15.17 (a) il *trans*-2-pentene;  
(b) I prodotti della reazione sono i composti più stabili perché il doppio legame è coniugato con l'anello benzenico.

- 15.32 (d), (e) e (f).  
 15.36 (a)  $C_6H_5CH=CH_2$ ,  $H_2O$ ,  $H^+$ , e calore;  
 oppure  $C_6H_5CH=CH_2$ ,  $Hg(OOCCH_3)_2$ ,  
 $H_2O$ , poi  $NaBH_4$ ,  $OH^-$ ;  
 (e)  $C_6H_5CH_2COOH$ ,  $LiAlH_4$ , etere;  
 (h)  $C_6H_6$ ,  $Br_2$ ,  $FeBr_3$ ; poi  $Mg$ ,  $Et_2O$ ;  
 poi ossido di etilene; poi  $H_2O$ .  
 15.38 (a)  $CH_3CH_2CH_2ONa$ ;  
 (e)  $CH_3CH_2CH_2OOCCH_3$ ;  
 (i)  $(CH_3CH_2CH_2)_2O$ ;  
 (l)  $C_6H_5CH(CH_3)_2 + C_6H_5CH_2CH_2CH_3$ .  
 15.43 (a) soluzione acquosa di  $NaOH$ ;  
 (c)  $Br_2/CCl_4$  oppure  $KMnO_4/H_2O$  oppure  
 $CrO_3/H_2SO_4$ ;  
 (e) soluzione acquosa di  $NaOH$ .

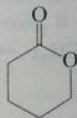


- 15.49 *p*-terz-butilfenolo.  
 15.50 1-fenil-1-propanolo.

### CAPITOLO 16

- 16.2 (a) 1-pentanol; (c) pentanale;  
 (e) alcool benzilico.  
 16.5 Lo ione idruro,  $:H^-$ .  
 16.15 (b)  $CH_3CH_2Br + (C_6H_5)_3P$ , poi una base forte, poi  
 $C_6H_5COCH_3$ ;  
 (d)  $CH_3I + (C_6H_5)_3P$ , poi una base forte, poi  
 ciclopentanone;  
 (f)  $CH_2=CHCH_2Br + (C_6H_5)_3P$ , poi una base  
 forte, poi  $C_6H_5CHO$ .

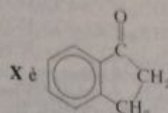
16.21



- 16.22  $CH_3COCH(CH_3)_2$   
 16.24 (a)  $CH_3CH_2CH_2OH$ ;  
 (e)  $CH_3CH_2CH_2OH$ ;  
 (h)  $CH_3CH_2CH=CHCH_3$ ;  
 (j)  $CH_3CH_2COO^-$ ;  
 (l)  $CH_3CH_2CH=NNHCONH_2$ ;  
 (n)  $CH_3CH_2COOH$ .

- 16.42 (a) reagente di Tollens;  
 (e)  $Br_2/CCl_4$ ; (f) reagente di Tollens;  
 (h) reagente di Tollens.

16.44



- 16.45 Y è l'1-fenil-2-butanone;  
 Z è il 4-fenil-2-butanone.  
 16.49 B è il 2, 2, 4, 4-tetrametilciclobutandione.

### CAPITOLO 17

- 17.1 La forma enolica è il fenolo, il quale è particolarmente stabile perché è aromatico.  
 17.4 La base,  $OH^-$ , è consumata man mano che la reazione procede. Per definizione, un catalizzatore non si consuma.  
 17.6 (a), (b), (d), (f), (h), (i).

- 17.10 (b)  $CH_3C(=O)CH=C(CH_3)_2$   
 17.11  $C_6H_5CHO + OH^- \xrightarrow[calore]{CH_3CHO}$   
 $C_6H_5CH=CHCHO$ .

- 17.14 (b)  $CH_3NO_2 + HCHO \xrightarrow{OH^-}$   
 $HOCH_2CH_2NO_2$

- 17.24 (a)  $CH_3CH_2(CH(OH)CHCHO)$   
 $CH_3$

(b)  $C_6H_5CH=CCHO$ ;

$CH_3$

(k)  $CH_3CH_2CH(OH)C_6H_5$ ;

(l)  $CH_3CH_2CH(OH)C\equiv CH$ .

- 17.29 B è  $CH_3C(OH)(CH_3)CH_3$

- 17.38 B è il metil isobutil chetone.  
 17.39 C è il 4-eptanone.

### CAPITOLO 18

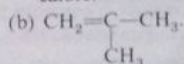
- 18.4 (a)  $CH_2FCOOH$ ; (c)  $CH_2ClCOOH$ ;  
 (e)  $CH_3CH_2CHClCOOH$ ;

(g)  $CF_3-C_6H_4-COOH$

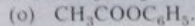
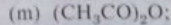
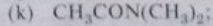
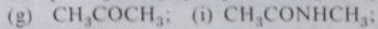
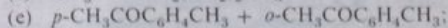
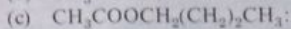
- 18.8 (a)  $C_6H_5CH_2Br + Mg + etere$ , poi  $CO_2$ , poi  
 $H_3O^+$ ;  
 (c)  $CH_2=CHCH_2Br + Mg + etere$ , poi  $CO_2$ , poi  
 $H_3O^+$ .

- 18.9 (a), (c) ed (e).  
 18.12 nel gruppo carbossilico dell'acido benzoico.

18.17 (a)  $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH} + \text{SOCl}_2$ , poi  $\text{NH}_3$ , poi  $\text{P}_2\text{O}_5$ , calore.



18.26 (a)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;



18.32 (a)  $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ; (c)  $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ;

(e)  $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ , calore; si riconosce lo sviluppo di  $\text{NH}_3$  con la carta al litmo.

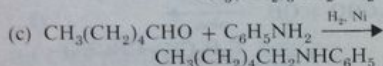
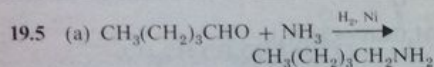
(g)  $\text{AgNO}_3$  alcoolico.

18.37 (a) succinato dietilico;

(c) fenilacetato di etile;

(e) cloroacetato di etile.

## CAPITOLO 19



19.8 Perché la reazione di un alogenuro secondario con l'ammoniaca è accompagnata quasi sempre da eliminazione.

19.10 (a) anisolo +  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; poi  $\text{Fe} + \text{HCl}$ ;

(b) anisolo +  $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{AlCl}_3$ ; poi  $\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{Ni}$ ;

(c) toluene +  $\text{Cl}_2$  e luce, poi  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ;

(d)  $p$ -nitrotoluene +  $\text{KMnO}_4 + \text{OH}^-$ , poi  $\text{H}_3\text{O}^+$ , poi  $\text{SOCl}_2$ , seguito da  $\text{NH}_3$ ; poi  $\text{NaOBr}$  ( $\text{Br}_2$  in  $\text{NaOH}$ );

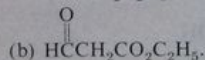
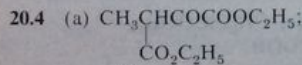
(e) toluene +  $N$ -bromosuccinimide in  $\text{CCl}_4$ , poi  $\text{KCN}$ , poi  $\text{LiAlH}_4$ .

19.17  $p$ -nitroanilina +  $\text{Br}_2 + \text{Fe}$ ; segue reazione con  $\text{HCl}/\text{NaNO}_2$  e  $\text{CuBr}$ ; poi si tratta con  $\text{Fe}/\text{HCl}$ ,  $\text{HCl}/\text{NaNO}_2$  e infine con  $\text{H}_3\text{PO}_2$ .

19.43 W è la  $N$ -benzil- $N$ -etililanilina.

19.48 C è la  $p$ -dimetilamminobenzaldeide.

## CAPITOLO 20



20.7 La  $O$ -alchilazione è legata alla struttura di risonanza dello ione enolato che mostra come anche l'ossigeno sia un centro nucleofilo.

20.9 (a) Il quadro sperimentale è in accordo perfetto con l'entrata in azione del meccanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Con gli alogenuri primari è favorita la sostituzione, con i

secondari l'eliminazione compete con la sostituzione, con i terziari l'eliminazione è l'unica reazione in corso;

(b) estere acetacetico e 2-metilpropene;

(c) Il bromobenzene non dà le sostituzioni nucleofile.

20.29 D è l'acido *trans*-1,2-ciclopentandicarbossilico; E è l'acido *cis*-1,2-ciclopentandicarbossilico.

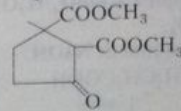
20.38 (a)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ ;

(b)  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;

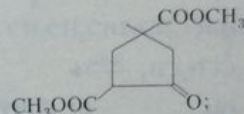
(c)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}^+$ ;

(d)  $\text{CH}_3\text{ONa}$ , poi  $\text{H}^+$ ;

(e) e (f)



e



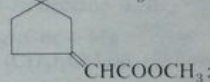
(g)  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , poi  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;

(h) calore ( $-\text{CO}_2$ );

(i)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}^+$ ;

(j)  $\text{Zn}$ ,  $\text{BrCH}_2\text{COOCH}_3$ , etere, poi  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;

(k)



(l)  $\text{H}_2$ ,  $\text{Pt}$ ;

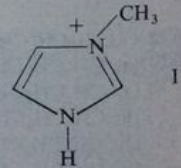
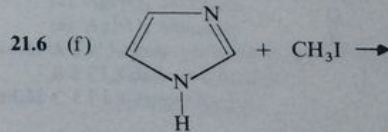
(m)  $\text{CH}_3\text{ONa}$ , poi  $\text{H}^+$ ;

(n)  $2\text{NaNH}_2 + 2\text{CH}_3\text{I}$ .

## CAPITOLO 21

21.4 Nella  $\text{N}9\text{H}$ -purina è possibile la formazione di un legame idrogeno intramolecolare tra l' $\text{NH}$  imidazolico e l' $\text{N}$  pirimidinico. Il solvente non acquoso favorisce la formazione di questo legame idrogeno.

21.5 Basta osservare le forme tautomere fenoliche: l' $-\text{OH}$  è un gruppo a rilascio elettronico e quindi favorisce le sostituzioni elettrofile.



21.9 (a) L'anione ciclopentadienilico.

- 21.15 La base strappa un protone in  $\alpha$  al gruppo carbonilico e l'anione così formato dà l'addizione nucleofila alla funzione aldeidica. A sua volta il gruppo amminico dà addizione nucleofila al carbonile, seguita da disidratazione, completando così la ciclizzazione.
- 21.24 (a) Nella piridina l'atomo di azoto è ibridato  $sp^2$ , nella piperidina è ibridato  $sp^3$ ;  
(b) Analizzare gli effetti induttivi e coniugativi dei sostituenti.
- 21.25 (a) È possibile la stabilizzazione da parte dell'atomo di azoto della carica negativa del carbanione.
- 21.26 Avviene la reazione di Cannizzaro, con formazione dell'acido 2-furoico e dell'alcool furfurilico.
- 21.30 (a) La reazione di Chichibabin.
- 21.32 La 3-idrossipiridina non può esistere nel tautomero piridonico e quindi è un vero e proprio fenolo.
- 21.38 L'azoto in posizione 1.

### CAPITOLO 22

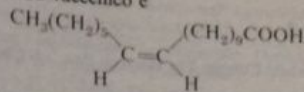
- 22.3 (a) Perché nella formula conformazionale ha *tutti* i sostituenti in equatoriale (interazione 1,3-diassiale);  
(b) perché si protona l'ossidrile emiacetalico e si forma un carbocatione stabilizzato per risonanza.
- 22.4 Gli acidi catalizzano l'idrolisi del legame glicosidico (legame acetatico) liberando la funzione emiacetale.
- 22.6 Si possono impiegare i reattivi di Benedict o di Tollens.
- 22.11 (a)  $2\text{CH}_3\text{CHO}$ , un equivalente molare di  $\text{HIO}_4$ ;  
(b)  $\text{HCHO} + \text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{CHO}$ , due equivalenti molarli di  $\text{HIO}_4$ ;  
(c)  $\text{HCHO} + \text{OHCCH}(\text{OCH}_3)_2$ , un equivalente molare di  $\text{HIO}_4$ ;  
(d)  $\text{HCHO} + \text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ , due equivalenti molarli di  $\text{HIO}_4$ ;  
(e)  $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCOOH}$ , due equivalenti molarli di  $\text{HIO}_4$ .
- 22.22 Al D-(+)-glucosio.
- 22.27 Un anomero del D-mannosio è destrogiro ( $[\alpha]_D = +29,3^\circ$ ), l'altro anomero è levogiro ( $[\alpha]_D = -17,0^\circ$ ).
- 22.28 L'ossidazione è specifica: il microorganismo ossida selettivamente il gruppo  $-\text{CHOH}$  del D-glucitolo che corrisponde al C-5 del D-glucosio.
- 22.31 A è il D-altrosio; B è il D-taloso; C è il D-galattosio.

### CAPITOLO 23

- 23.6 La soluzione di  $\text{Br}_2$  in  $\text{CCl}_4$  è decolorata dal geraniolo, ma non dal mentolo.
- 23.13 (a)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}^+$ , calore; poi  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  oppure  $\text{SOCl}_2$ , poi  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  
(d)  $\text{SOCl}_2$ , poi  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ;  
(g)  $\text{SOCl}_2$ , poi  $\text{LiAlH}[\text{OCC}(\text{CH}_3)_3]$ ;  
(i)  $\text{SOCl}_2$  poi  $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ .

- 23.16 L'acido elaidinico è l'acido *trans*-9-ottadecenoico, che è lo stereoisomero più stabile.

- 23.22 A is  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CNa}$ , B è  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{Cl}$ , C è  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CN}$ , E è  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{COOH}$ .  
L'acido vaccenico è



- 23.23 F è  $\text{FCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ;  
G è  $\text{FCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{Cl}$ ;  
H è  $\text{FCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CNCH}_2$ ;  
I è  $\text{FCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ .
- 23.25 Il 5 $\alpha$ , 6 $\beta$ -dibromocolestan-3 $\beta$ -olo che si forma inizialmente è instabile in quanto entrambi gli atomi di bromo sono assiali e inoltre si stabilisce una repulsione sterica tra il metile in C-10 e il bromo in C-6. L'isomerizzazione fornisce il 5 $\beta$ , 6 $\alpha$ -dibromocolestan-3 $\beta$ -olo, più stabile.

### CAPITOLO 24

- 24.6 (b) L'amminoacido «marcato» non possiede più il gruppo basico  $-\text{NH}_2$  e quindi è insolubile nelle soluzioni acide.
- 24.9  $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+\text{CH} \\ | \\ \text{COO}^- \end{array} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH} \begin{array}{c} \text{CONH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{SH} \end{array} \text{CH}_2\text{COOH}$
- 24.22 Arg · Pro · Pro · Gly · Phe · Ser · Pro · Phe · Arg.  
24.23 Val · Leu · Lys · Phe · Ala · Glu · Ala.

### CAPITOLO 25

- 25.2 I nucleosidi hanno un legame N-glicosidico che (come quello O-glicosidico) è rapidamente idrolizzato dagli acidi, ma non dalle basi.
- 25.3 La reazione procede con un meccanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$ . L'attacco avviene di preferenza al carbonio-5' primario piuttosto che al carbonio-3', secondario.
- 25.5 (a) Il gruppo dell'isopropilidene è un chetale ciclico;  
(b) il gruppo si introduce trattando il nucleoside con acetone e tracce di un acido.
- 25.7 (b) Poiché la timina si accoppia con l'adenina, nel filamento complementare viene introdotta l'adenina al posto della guanina.
- 25.12 Le variazioni possibili sono le seguenti:  
C-T-T a C-A-T oppure  
C-T-C a C-A-C.