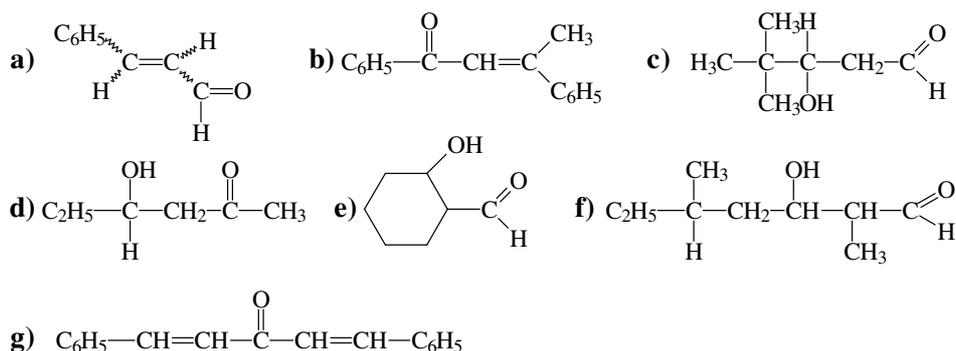


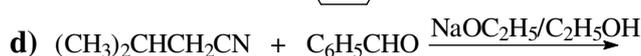
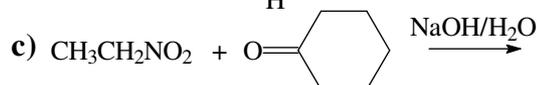
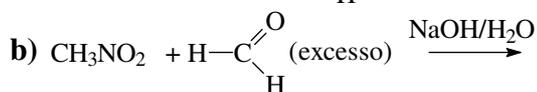
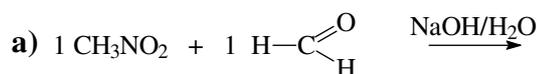
QFL 1322 – Reatividade de Compostos Orgânicos – 2015

Lista 07 – Reações de Enois e Enolatos

- Mostre todos os produtos possíveis da reação de propanal e n-butanal catalisada por base.
- Formule o mecanismo da condensação aldólica catalisada por **ácido** entre *terc*-butil metil cetona e benzaldeído.
- Como se podem sintetizar os seguintes compostos a partir de dois compostos carbonílicos adequados:

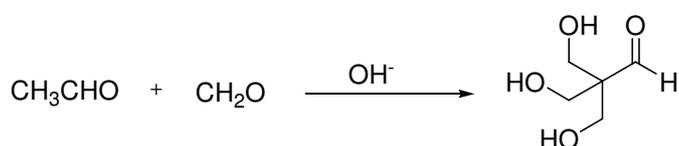


- Qual o produto principal das seguintes reações:



- Formule o mecanismo da condensação aldólica, catalisada por ácido e por base: a) utilizando-se a relação benzaldeído : acetona de 1:1; b) utilizando-se a relação benzaldeído : acetona de 2:1.

- Mostre o mecanismo da transformação abaixo.



- Formule o mecanismo da condensação de Claisen entre benzoato de etila e propanoato de etila, catalisada por alcóxido. Discuta a posição dos equilíbrios. Qual é um possível produto lateral? Qual alcóxido deve ser usado?

- Nos compostos carbonílicos abaixo, indique o próton mais ácido cuja abstração por base leva ao enolato cinético, e mostre o enolato mais estável, o qual se forma preferencialmente sob controle termodinâmico: a) 2-metilciclo-hexanona, b) 2-butanona, c) 2,4-pentanodiana, d) 2,4-hexanodiona. Indique as condições de reação que devem ser utilizados para obter cada tipo de enolato.

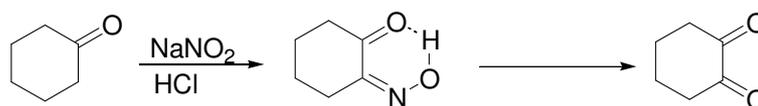
9. Formule o mecanismo da condensação aldólica, catalisada por ácido e por base: a) utilizando-se a relação benzaldeído : acetona de 1:1; b) utilizando-se a relação benzaldeído : acetona de 2:1.

10. Nos compostos carbonílicos abaixo, indique o próton mais ácido cuja abstração por base leva ao enolato cinético, e mostre o enolato mais estável, o qual se forma preferencialmente sob controle termodinâmico. Indique as condições de reação que devem ser utilizados para obter cada tipo de enolato.

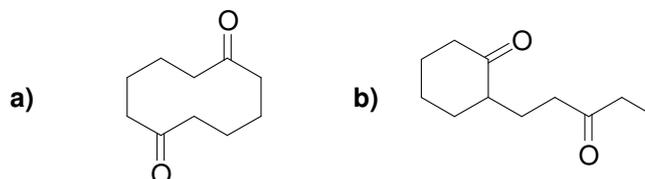
a) 2-metilciclo-hexanona, b) 2-butanona, c) 2,4-pentanodiana, d) 2,4-hexanodiona.

11. A 4-metil-3-hexanona, quando tratada com base, pode formar dois enolatos diferentes. Mostre as estruturas dos dois enolatos e indique qual é o cinético e qual é o termodinâmico. Quais condições de reação devem ser utilizadas para a formação de cada um destes enolatos?

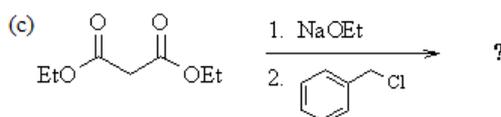
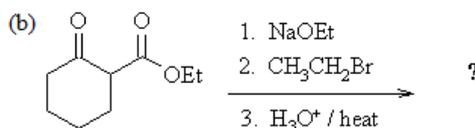
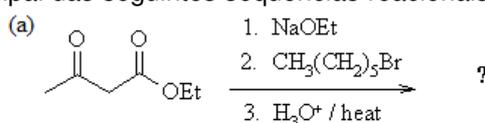
12. A reação de ciclo-hexanona com $\text{NaNO}_2 / \text{HCl}$ leva à formação de ciclo-hexano-1,2-diona, envolvendo o intermediário mostrado abaixo. Explique, pensando na espécie *eletrofílica* que se pode formar de nitrito de sódio e ácido clorídrico. Deve-se ainda ter em mente que a formação do intermediário abaixo envolve ainda uma reação de tautomerização. Formule o mecanismo de todos os passos de reação.



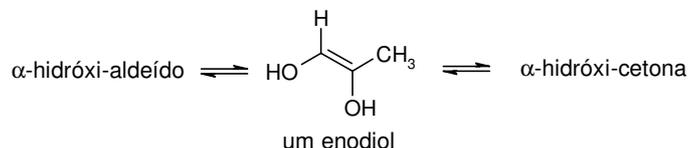
13. Qual o produto mais provável da reação de cada reagente abaixo por uma condensação aldólica intramolecular.



14. Qual é o produto principal das seguintes seqüências reacionais?



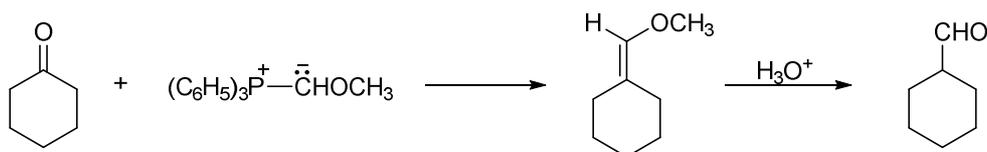
15. A seguinte molécula pertence a uma classe de compostos chamados **enodíóis**, onde cada carbono da dupla ligação está ligado a um grupo OH. Desenhe fórmulas estruturais para a α -hidróxi-cetona e o α -hidróxi-aldeído com os quais este enodiol está em equilíbrio.



16. A olefina 2-metil-2-hepteno pode ser obtida através da reação de Wittig, partindo-se de pentanal, 2-bromopropano e trifetilfosfina. Formule esta transformação, lembrando-se que ela envolve uma substituição nucleofílica no brometo de 2-propila pela trifetilfosfina, seguida da formação da fosfo-ilida (ilida de fosfônio) pela desprotonação do sal de fosfônio. Esta ilida reage com o aldeído com a formação de uma oxafosfetana (1-oxa-2-fosfaciclobutano), a qual é transformada no alqueno acima e trifetilfosfinóxido.

17. A olefina da questão 16 poderia ser obtida também se utilizando a aliação de um composto de Grignard adequado ao pentanal, seguida de uma desidratação. Formule esta transformação e discuta eventuais desvantagens desta abordagem sintética.

18. Aldeídos podem ser preparados por uma reação de Wittig usando (metoximetileno)trifenilfosforano como reagente de Wittig e então hidrolisando o produto com ácido.



- Mostre a preparação do ílide de fósforo utilizada na equação acima.
- Escreva o mecanismo completo da reação de adição do ílide de fósforo a ciclo-hexanona.
- Formule o mecanismo completo da hidrólise do enol éter para o aldeído.