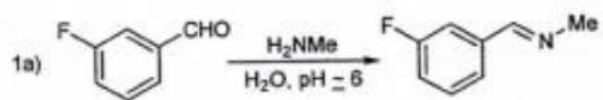
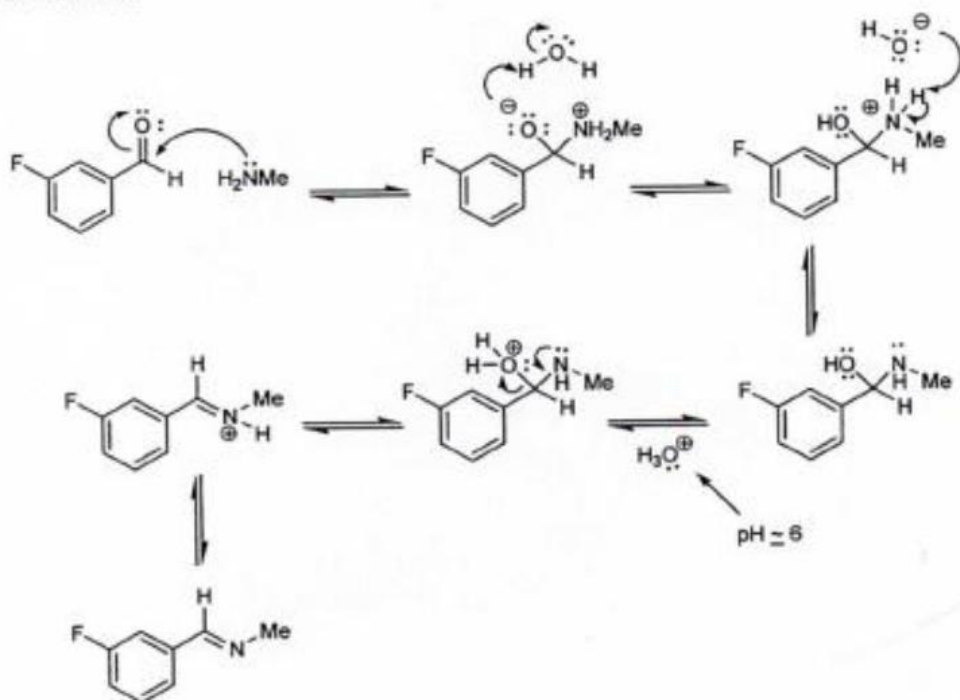


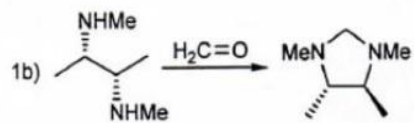
## CORREÇÃO DA 2ª. LISTA DE EXERCÍCIOS



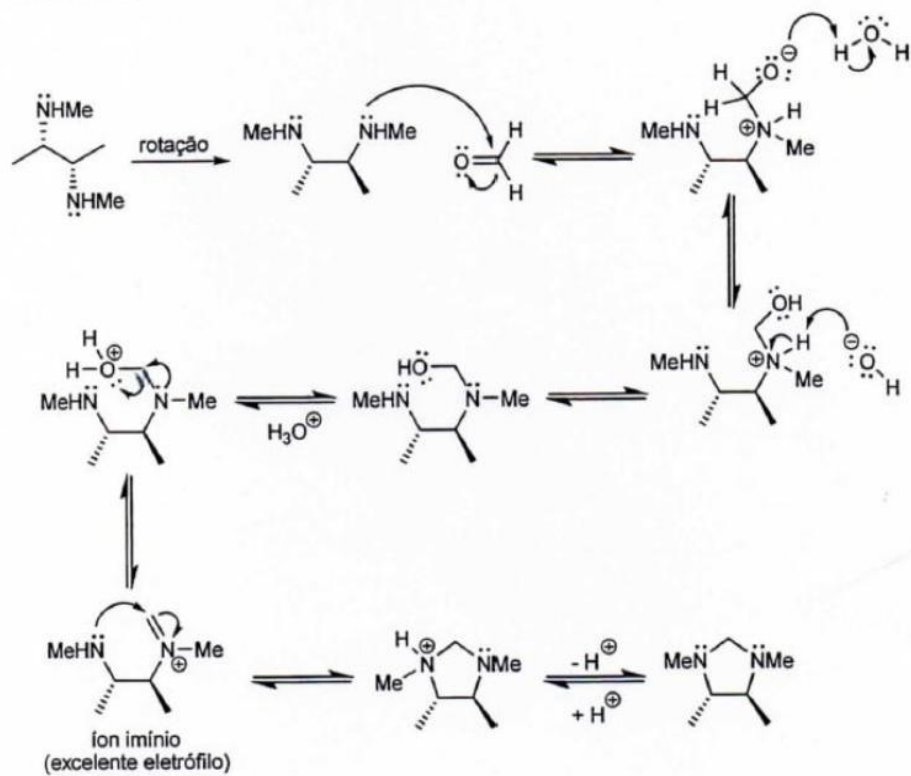
Mecanismo:



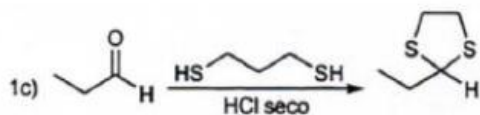
CONTINUA



Mecanismo:

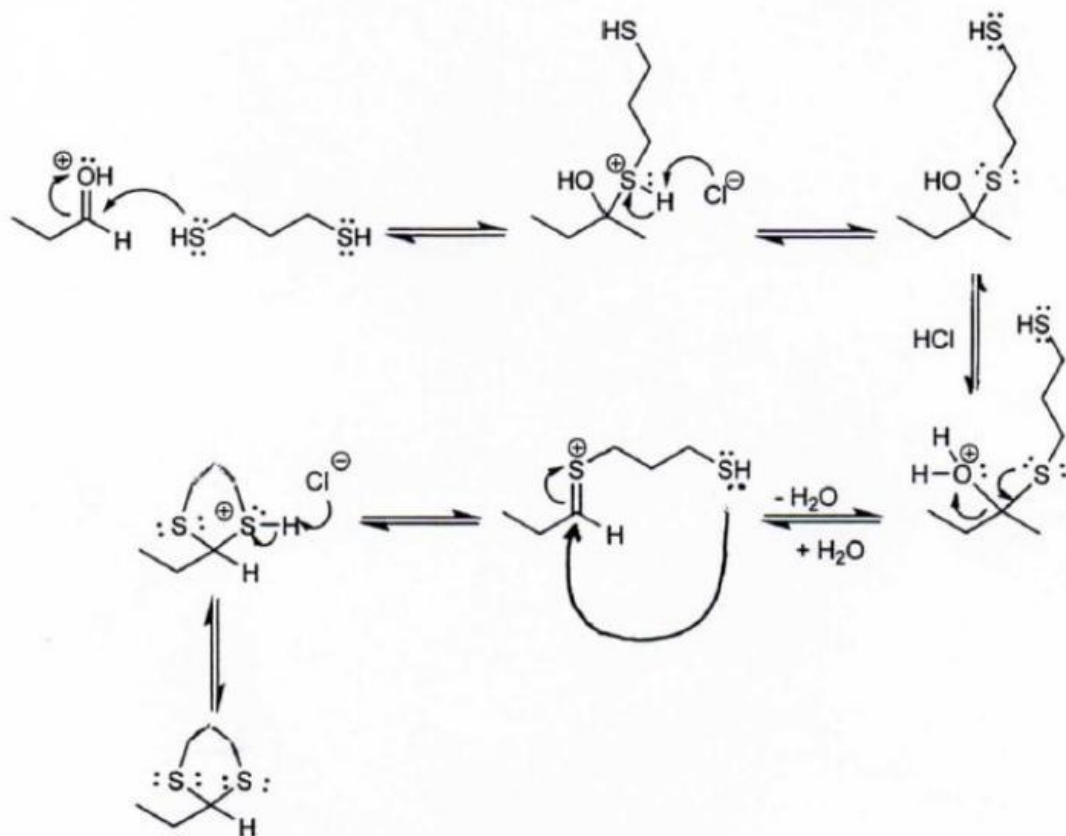


CONTINUA



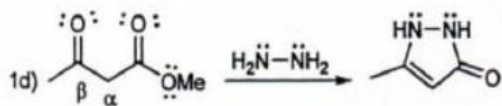
O ditiol  $\text{HS-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$  possui átomos de enxofre nucleofílicos, com pares de elétrons solitários. Esta reação é feita sob catálise ácida. O ácido protonará a carbonila, tornando-a mais eletrofílica. Experimentalmente, uma corrente do gás cloreto de hidrogênio é passada, lentamente, por uma mistura do composto carbonílico e do ditiol.

**Mecanismo:**

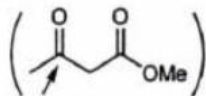


**Observação:** Neste caso, o íon cloreto agirá como base pois não está solvatado e formará  $\text{HCl}$  gasoso que é uma espécie molecular, não dissociada neste meio.  $\text{HCl}$  é um ácido forte em água, mas não como cloreto de hidrogênio ( $\text{HCl}$  gasoso).

CONTINUA



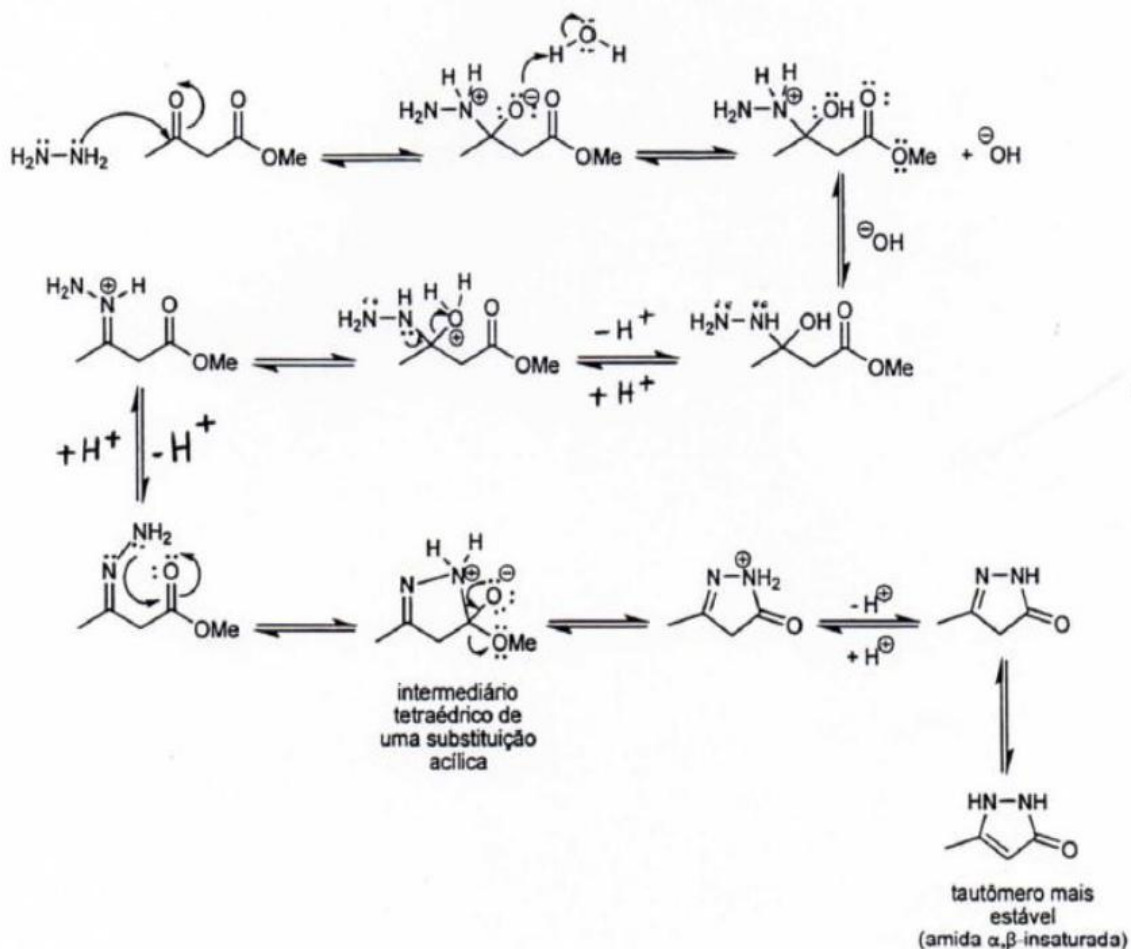
A hidrazina ( $\text{H}_2\text{NNH}_2$ ) é um nucleófilo que atacará a carbonila mais eletrofílica do  $\beta$ -cetoéster



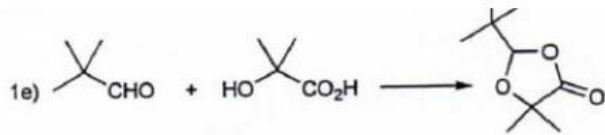
No primeiro passo da reação, não há necessidade de catálise ácida, porque os

nucleófilos de nitrogênio têm o par eletrônico bastante disponível (mais do que nos nucleófilos de oxigênio). No entanto, o passo de eliminação requererá ácido. Para não protonar o nucleófilo, mas ajudar no passo de eliminação, usa-se meio ácido (pouco ácido) tamponado.

**Mecanismo:**

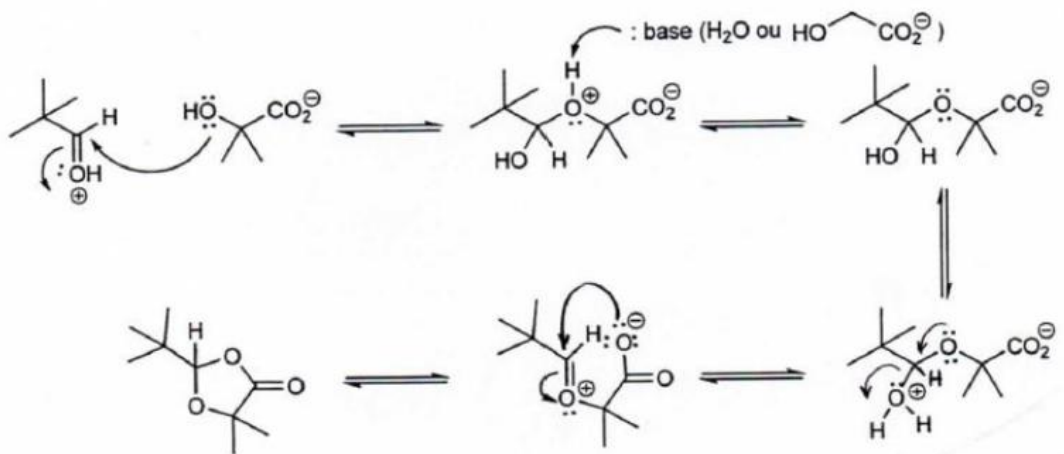


CONTINUA

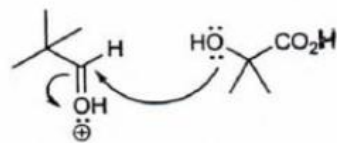


O ácido láctico pode fornecer  $H^{\oplus}$  para protonar a carbonila, por ser mais forte que um ácido carboxílico não substituído.

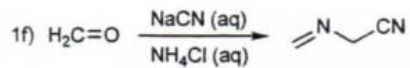
**Mecanismo:**



Pense em um mecanismo alternativo, que se inicia por:



CONTINUA

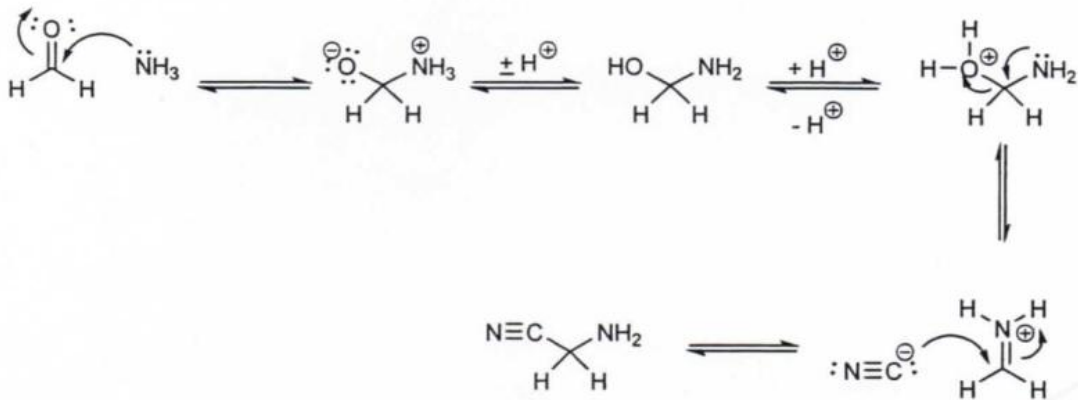


Em uma solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  haverá uma certa concentração de  $\text{NH}_3$ , mesmo que pequena:

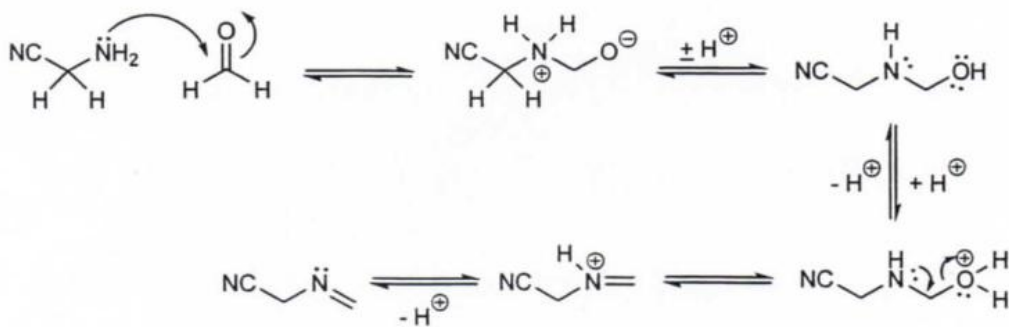


Formaldeído é muito eletrofílico e será atacado nucleofilicamente pela amônia. O íon imínio intermediário será atacado pelo nucleófilo íon cianeto:

*Mecanismo:*

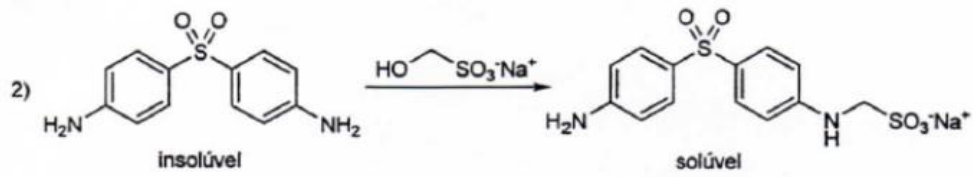


esta amino-nitrila reagirá com o excesso de formaldeído presente:



PS: a representação  $\pm \text{H}^{\oplus}$  representa transferência de  $\text{H}^+$  pela intermediação da  $\text{H}_2\text{O}$  ou diretamente do grupo  $\text{-NH}_3^{\oplus}$  para o grupo  $\text{-O}^{\ominus}$

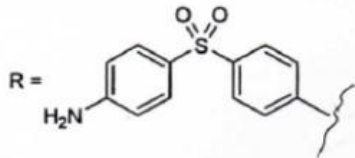
**CONTINUA**



Devemos lembrar que o composto  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$  é o aduto bissulfítico do formaldeído e que, em solução aquosa, há aduto bissulfítico e formaldeído em equilíbrio.



Para facilitar a escrita do mecanismo, vamos representar a Dapsone por  $\text{RNH}_2$ , em que



**Mecanismo:**

