

REAÇÕES DE ACILAÇÃO DE CARBONO

UM ÉSTER ENOLIZÁVEL , NA PRESENÇA DE ALCÓXIDO :

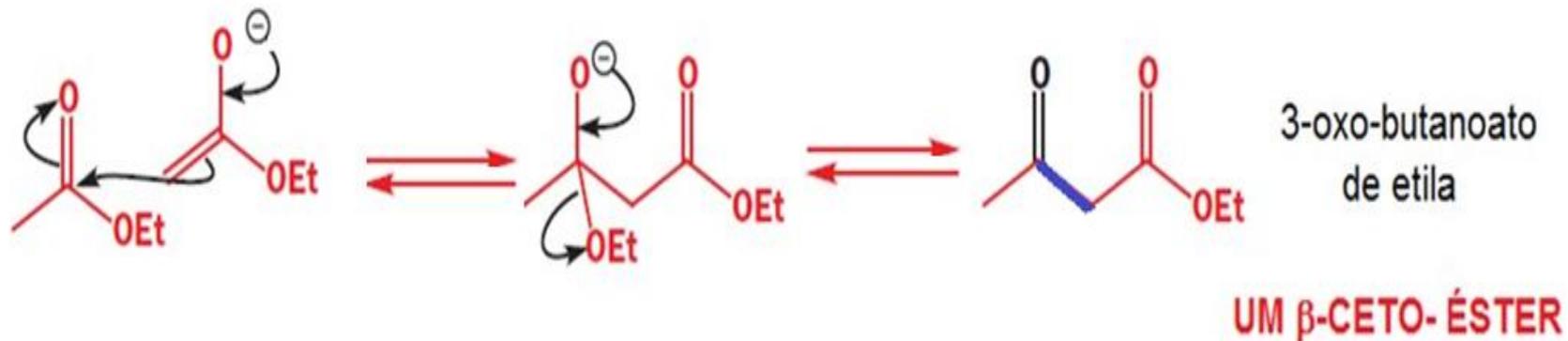
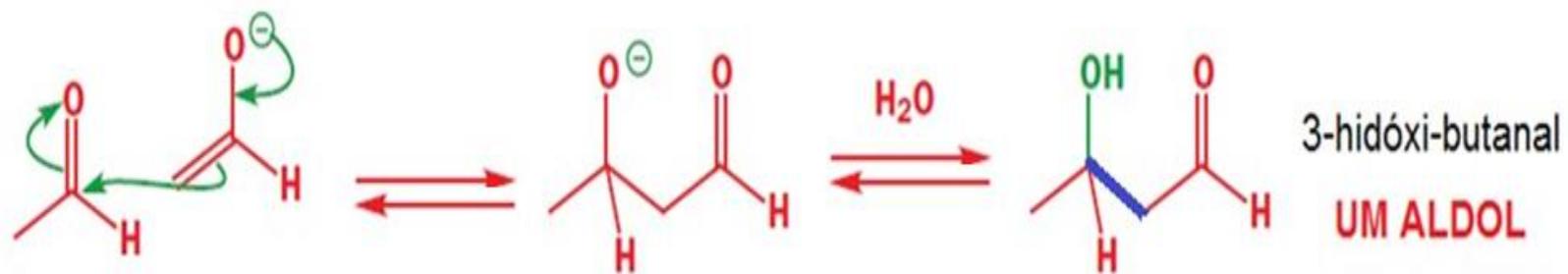


3-oxo-butanoato de etila

β -ceto éster

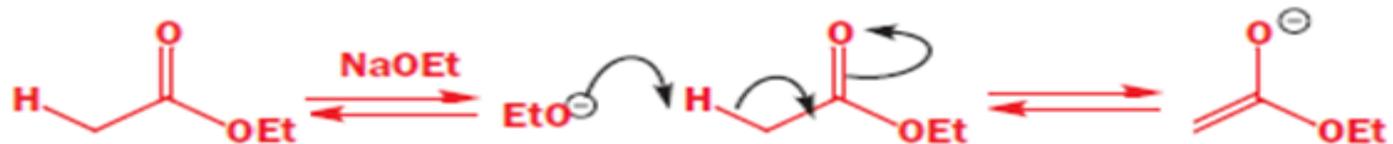
CONDENSAÇÃO DE CLAISEN

ANALOGIA COM A ADIÇÃO ALDÓLICA



MECANISMO

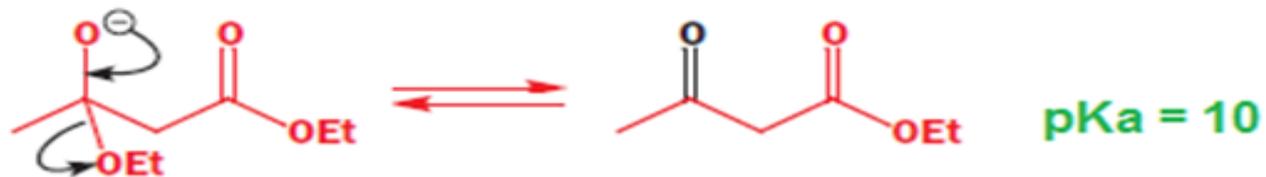
PASSO 1



PASSO 2



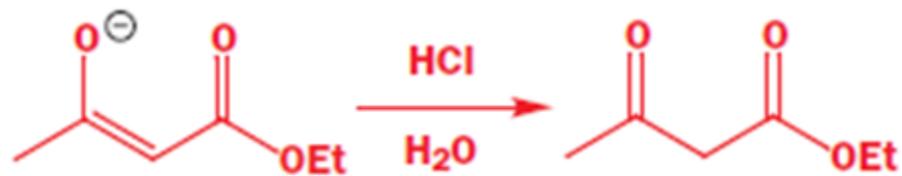
PASSO 3



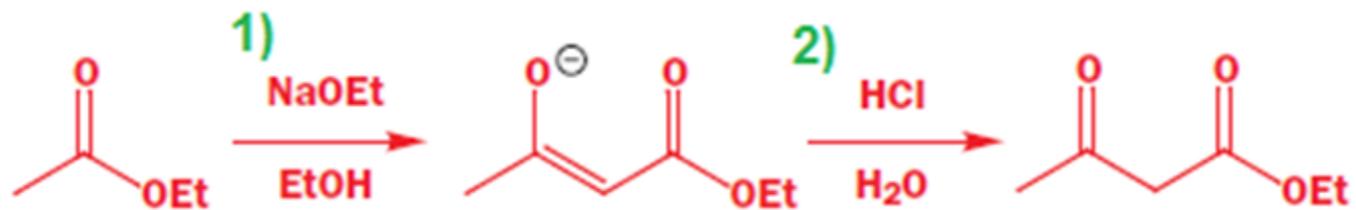
PASSO 4



work up



CLAISEN COMPLETE

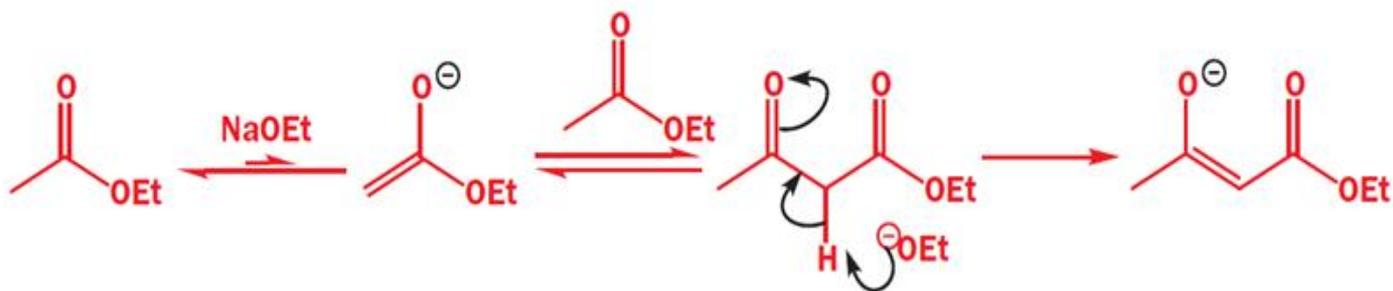


CARACTERÍSTICAS DA CONDENSAÇÃO DE CLAISEN



É NECESSÁRIO UTILIZAR QUANTIDADE ESTEQUIOMÉTRICA DE BASE

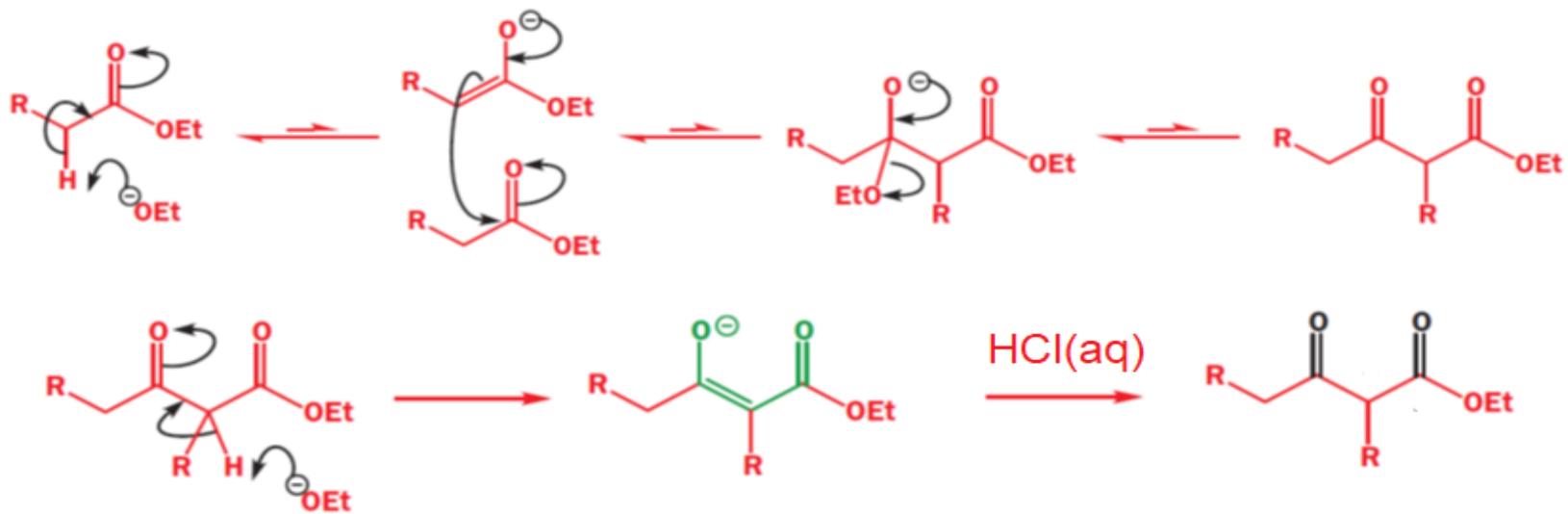
PARA QUE NÃO HAJA REVERSÃO, O PRODUTO DEVE SER
DESPROTONADO PELO EXCESSO DE BASE



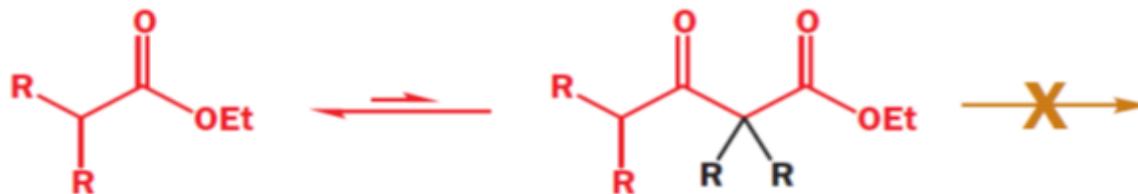
PASSO IRREVERSÍVEL

LIMITAÇÃO

☆ O ÉSTER DE PARTIDA DEVE TER PELO MENOS DOIS
HIDROGÊNIOS LIGADOS AO CARBONO α -CARBONÍLICO

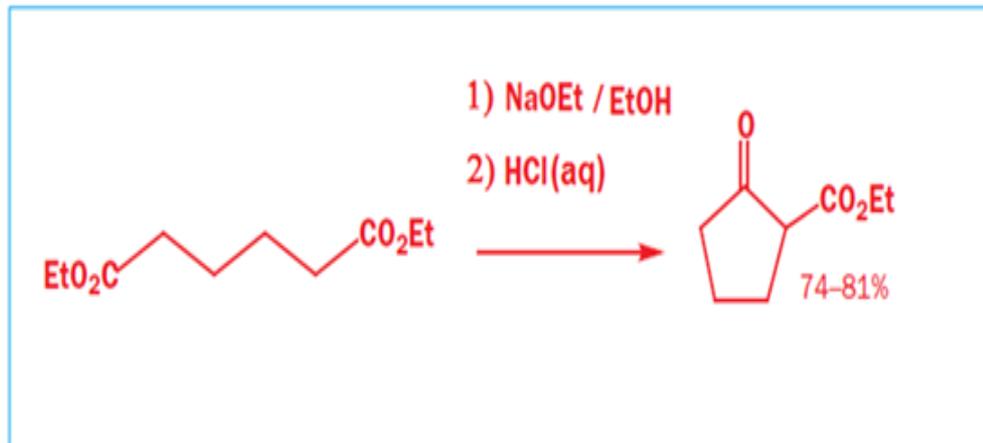


MAS ...



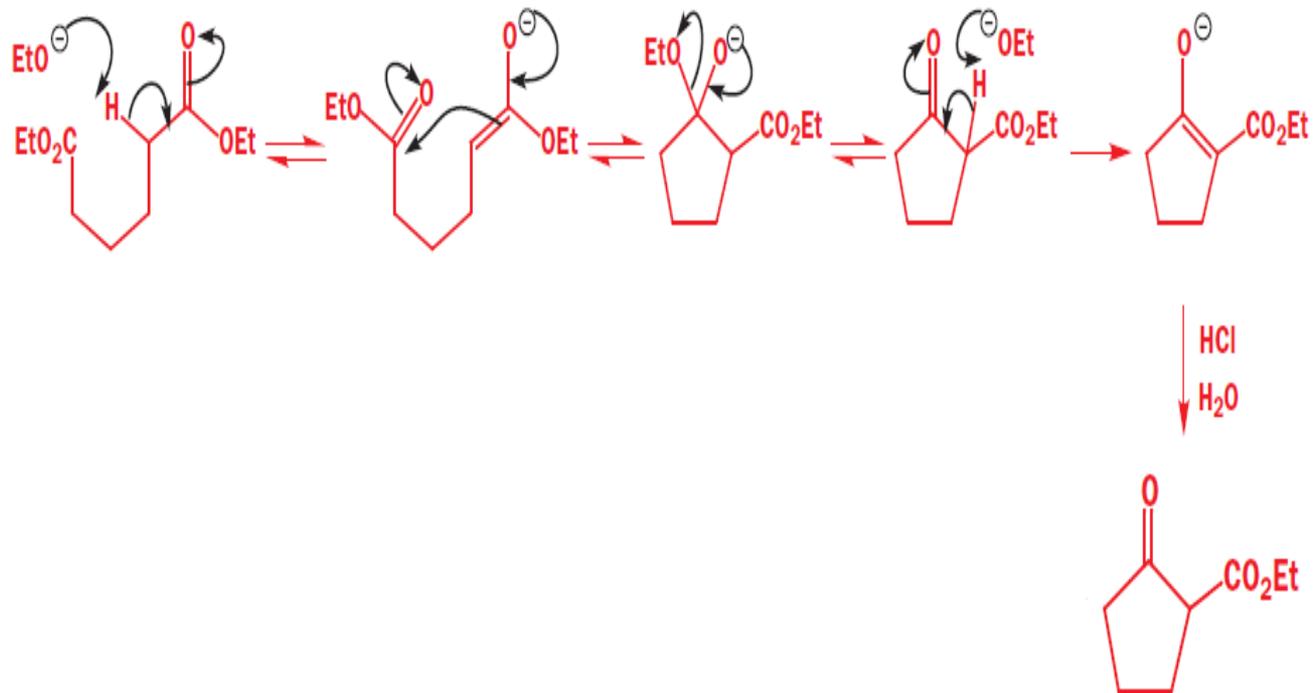
A REAÇÃO DE DIECKMANN

UMA ACILAÇÃO INTRAMOLECULAR



,363,

MECANISMO

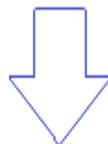


LIMITAÇÃO DA CONDENSAÇÃO DE DIECKMANN

Funciona bem para formar anéis de cinco ou seis membros, mas não muito bem para anéis maiores

CONDENSAÇÕES DE CLAISEN CRUZADAS

ENTRE DOIS COMPOSTOS ENOLIZÁVEIS



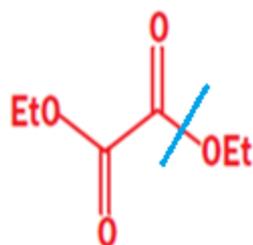
MISTURAS

À SEMELHANÇA DO QUE OCORRE

NAS

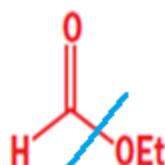
REAÇÕES ALDÓLICAS

ÉSTERES NÃO ENOLIZÁVEIS COMO AGENTES ACILANTES



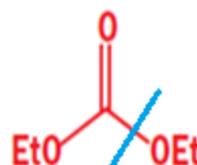
oxalato de di-etila

o mais eletrofílico

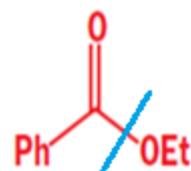


formiato de etila

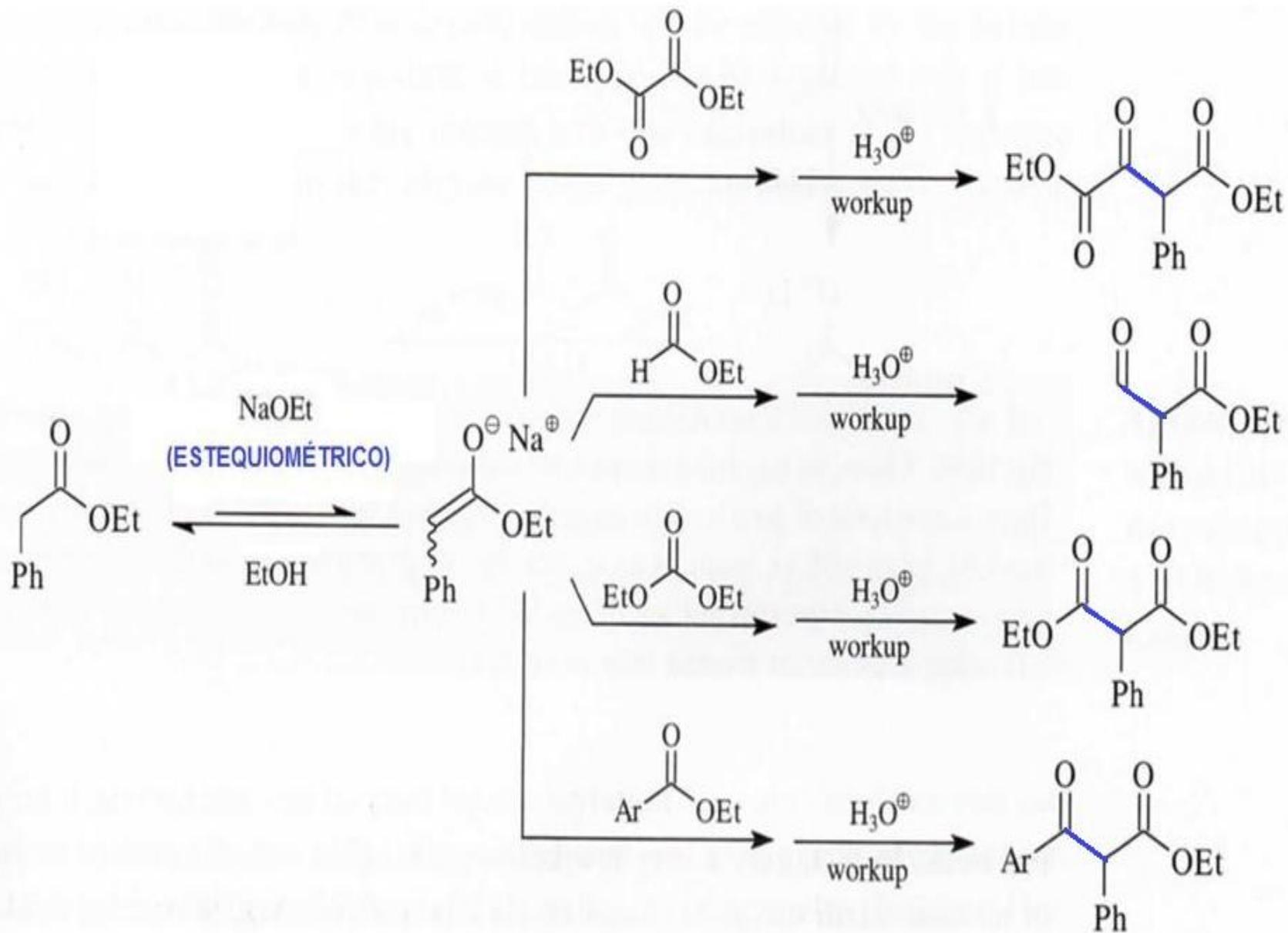
o menos impedido

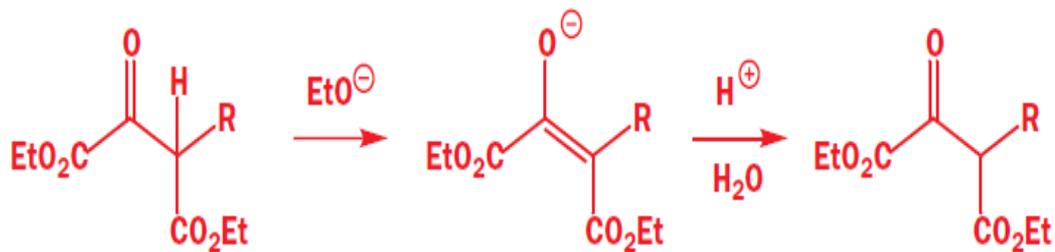
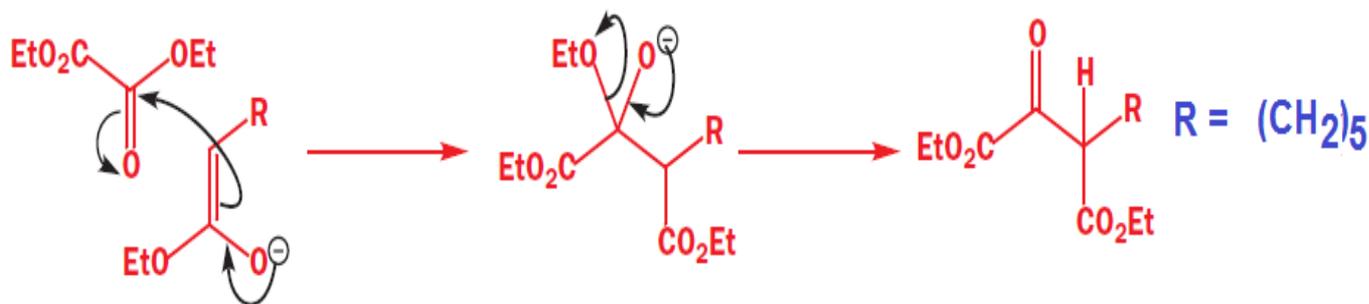
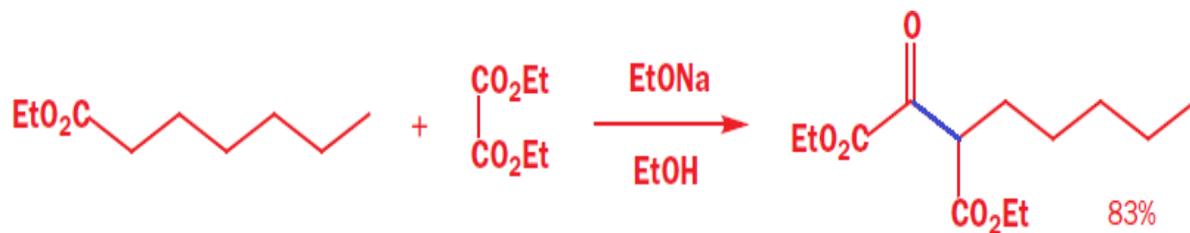


carbonato de
di-etila

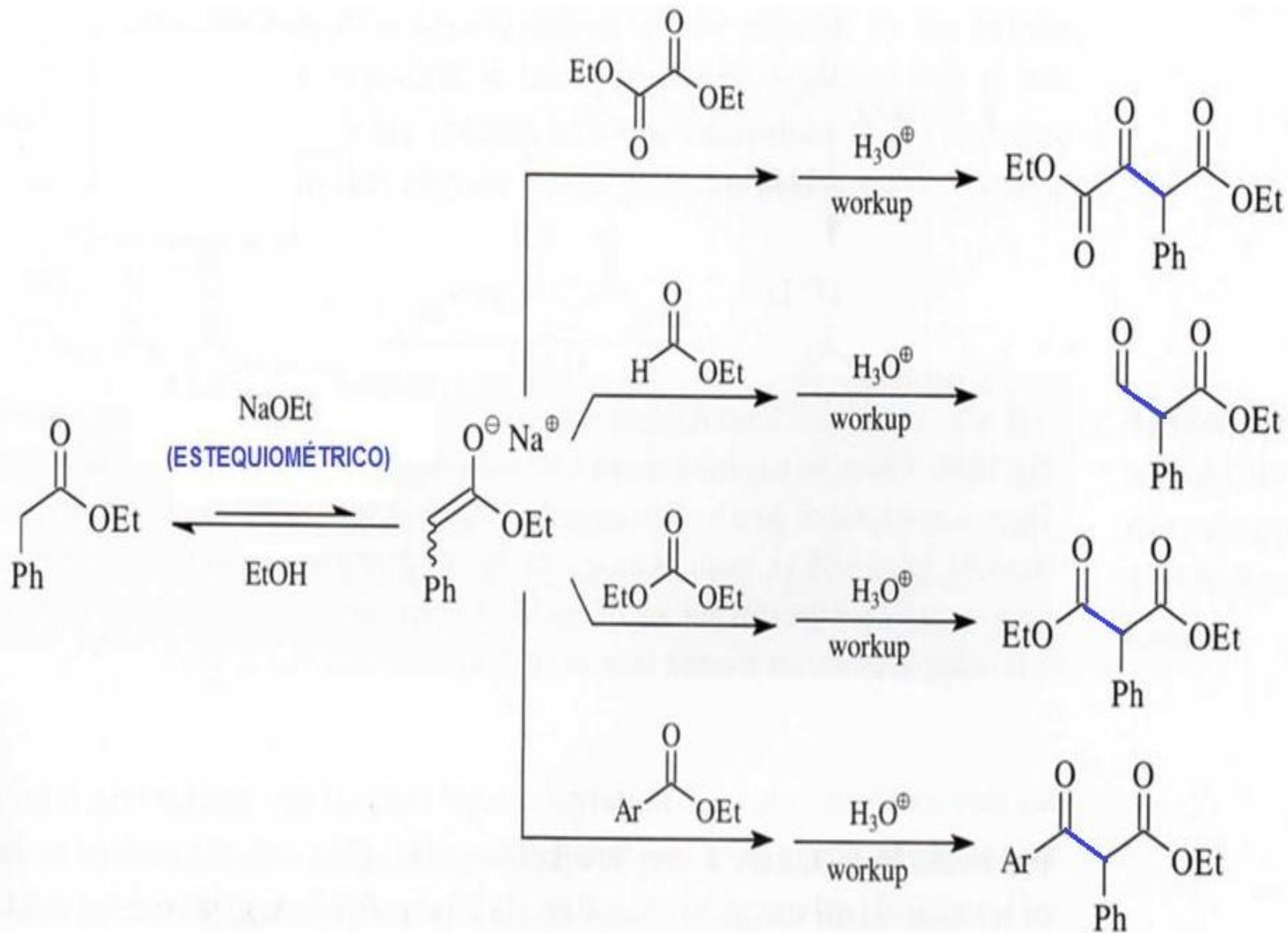


benzoato de etila





O OXALATO DE DI-ETILA É MAIS REATIVO DO QUE O MONO-ÉSTER

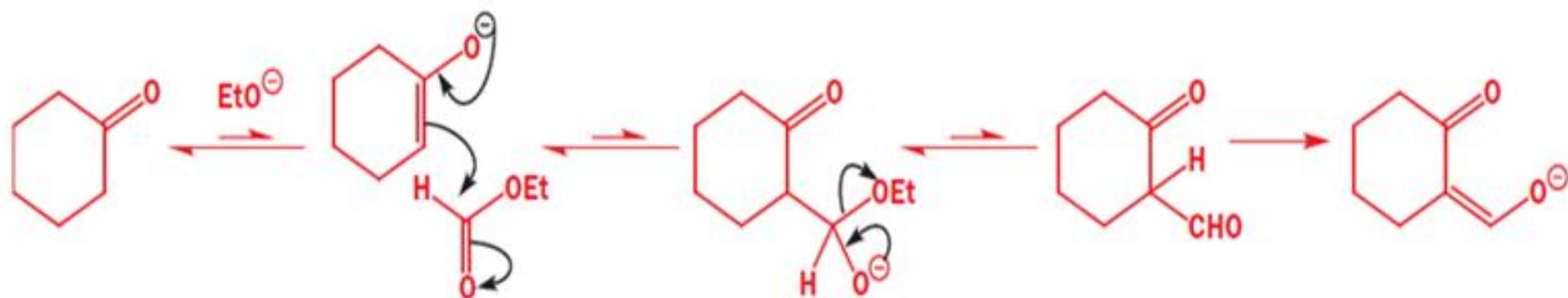


REAÇÕES CRUZADAS ENTRE ÉSTERES E CETONAS

☆ NA ACILAÇÃO DE CETONAS

USAR ACILANTES MAIS REATIVOS E NÃO ÉSTERES SIMPLES

COM FORMIATO DE ETILA OU OXALATO DE ETILA PODEMOS USAR
ALCÓXIDOS COMO BASE, EM SITUAÇÃO DE EQUILÍBRIO



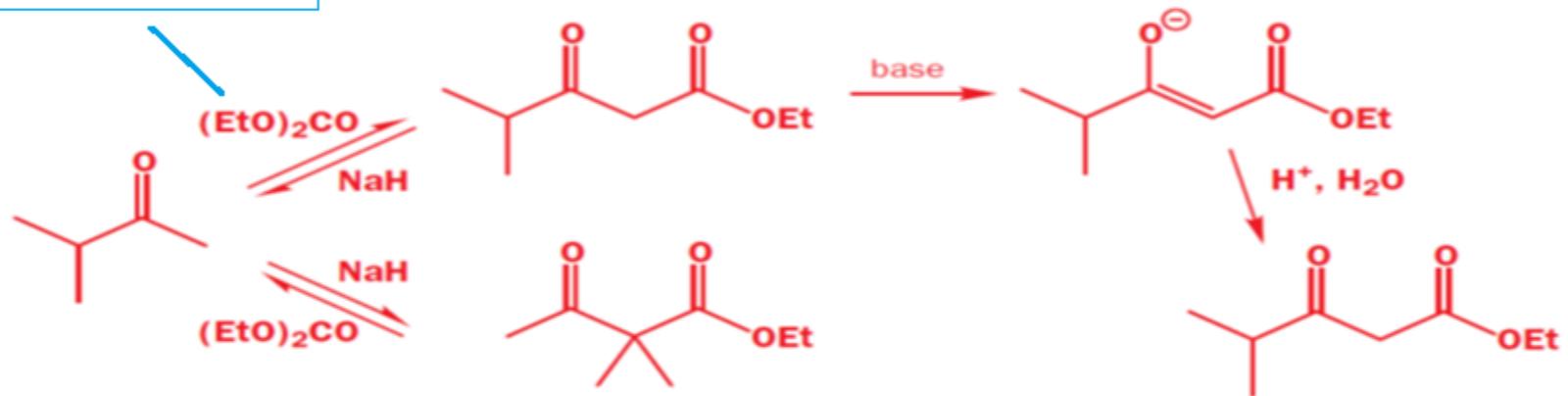
PORÉM :

NA ACILAÇÃO DE CETONAS ASSIMÉTRICAS



ACILAÇÃO DO ENOLATO TERMINAL

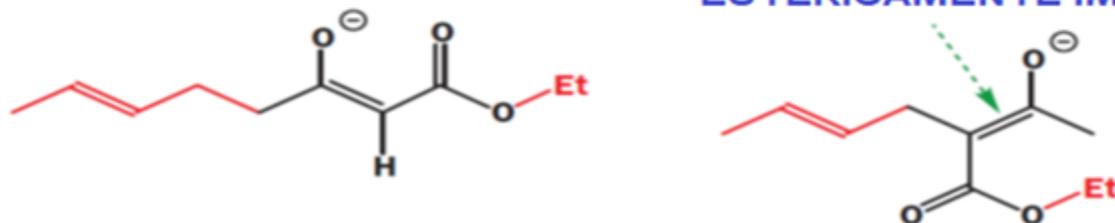
Acilante mais fraco
usar base forte



NÃO PODE ENOLIZAR



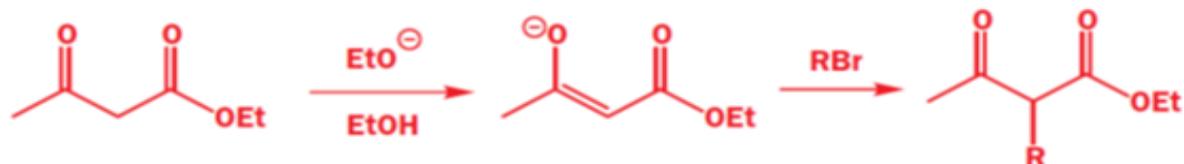
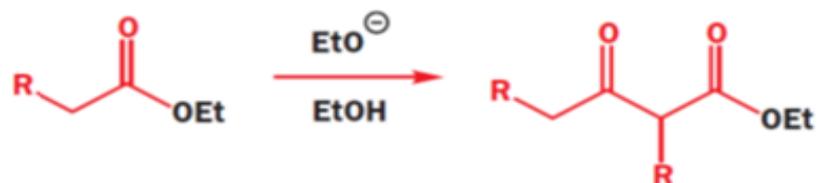
ESTERICAMENTE IMPEDIDO



EM RESUMO :

PARA PREPARAR β -CETO ÉSTERES :

☆ **CONDENSAÇÃO DE CLAISEN + AQLUILAÇÃO**



☆ **CONDENSAÇÃO DE DIECKMANN**

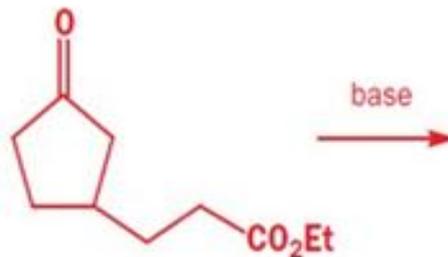
☆ **CONDENSAÇÃO CRUZADA ENTRE DOIS ÉSTERES**

☆ **ACILAÇÃO DE UMA CETONA**

REAÇÕES CRUZADAS INTRAMOLECULARES

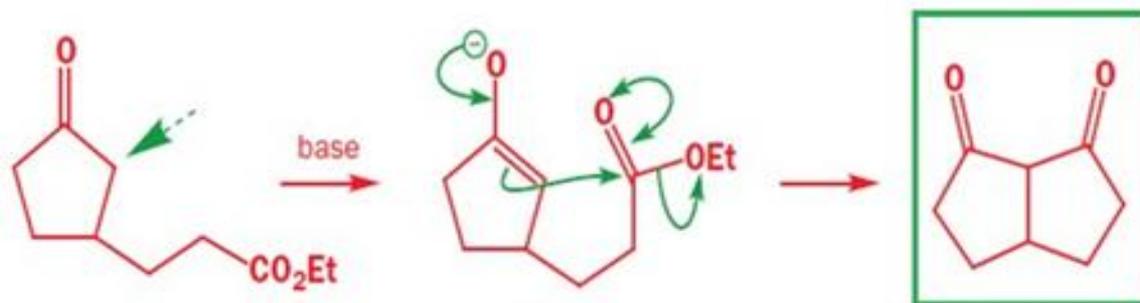
EXERCÍCIO :

PARA A REAÇÃO :

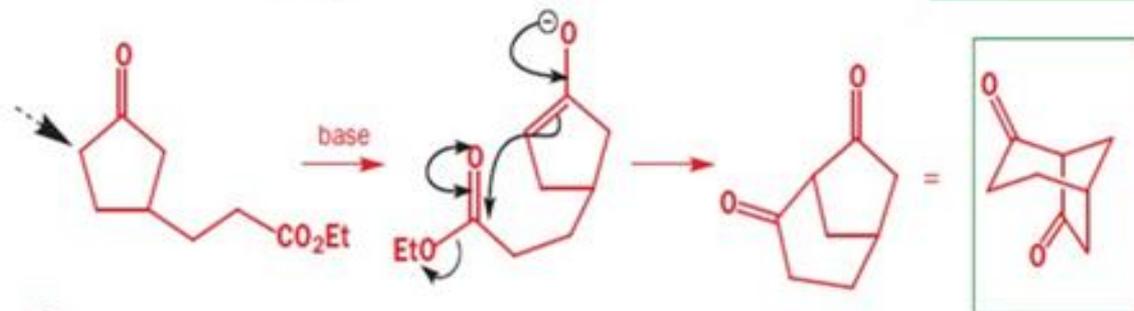


PODERIAM SER FORMULADOS TRÊS POSSÍVEIS PRODUTOS :

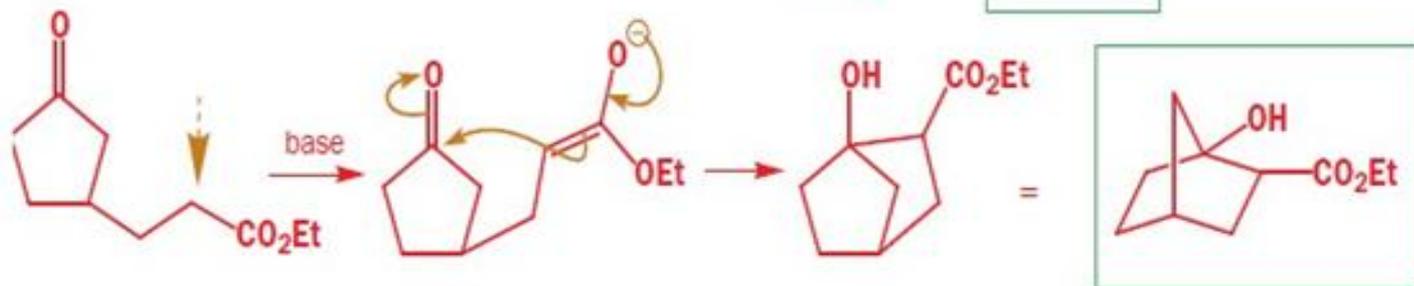
ONDE OCORRE:

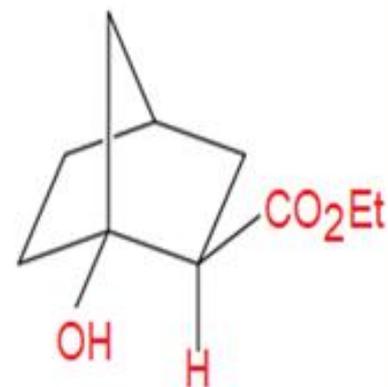
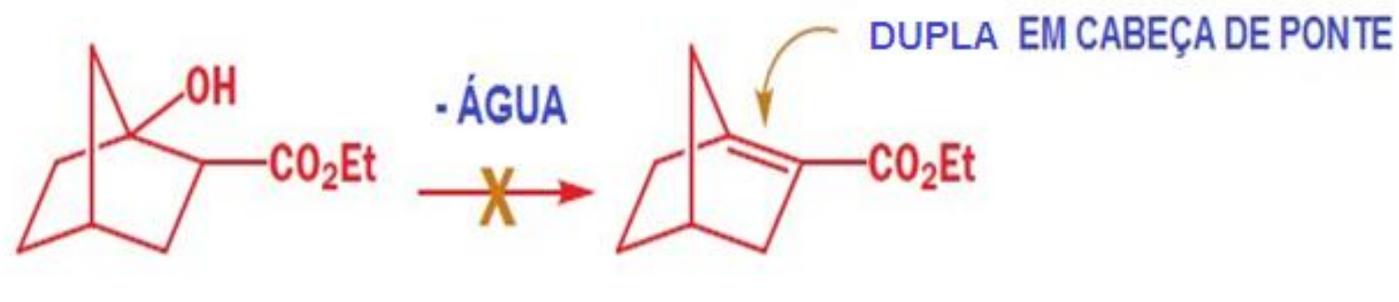
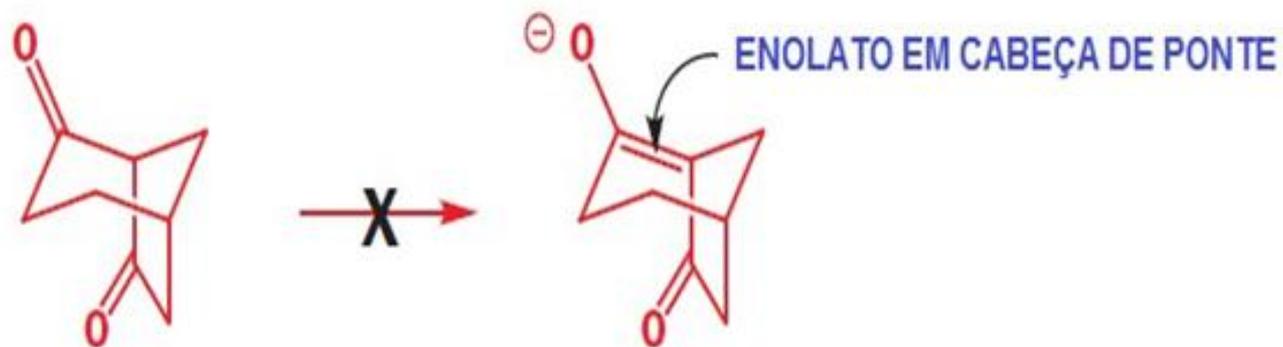
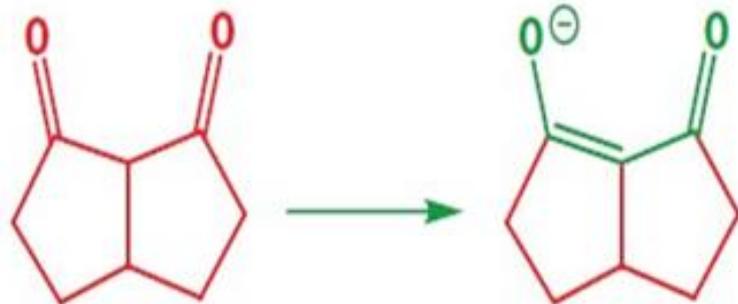


ACILAÇÃO

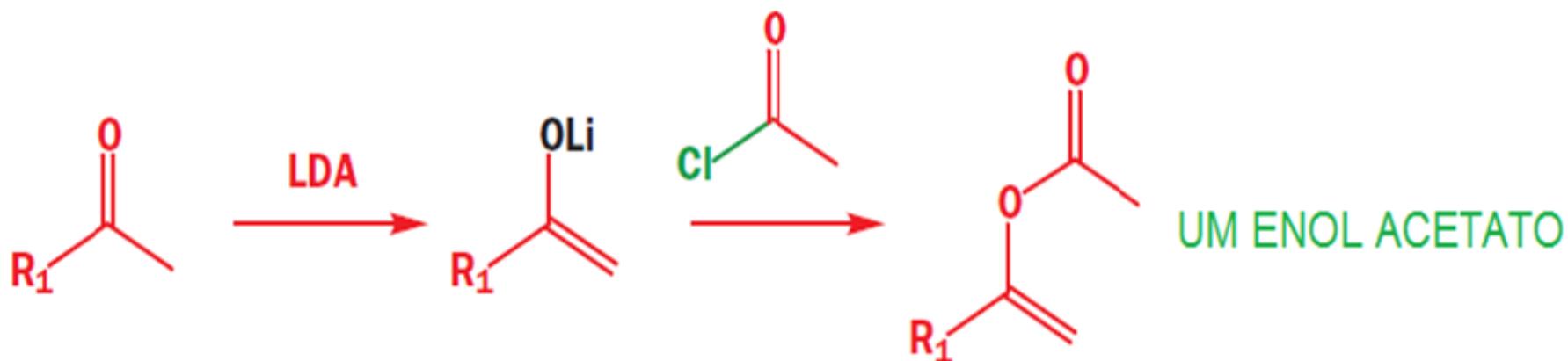
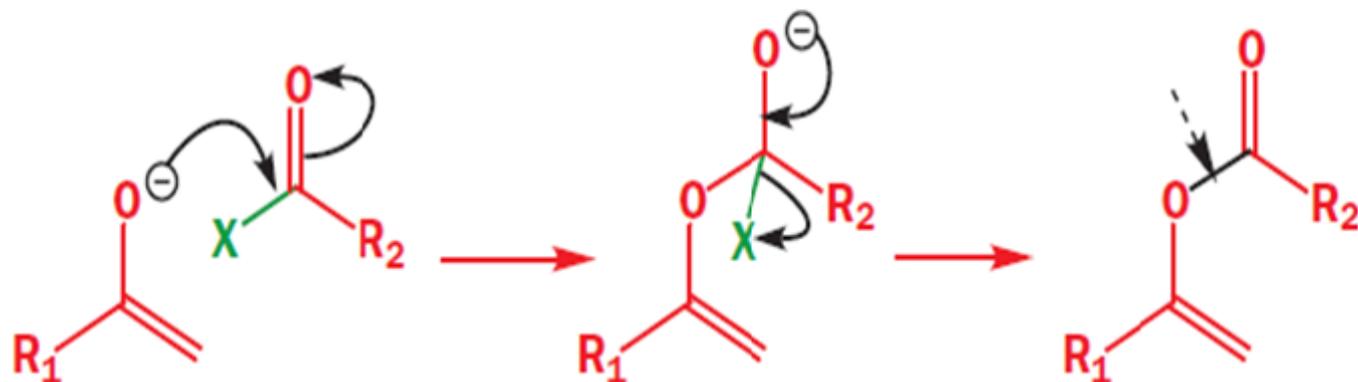


ALDÓLICA



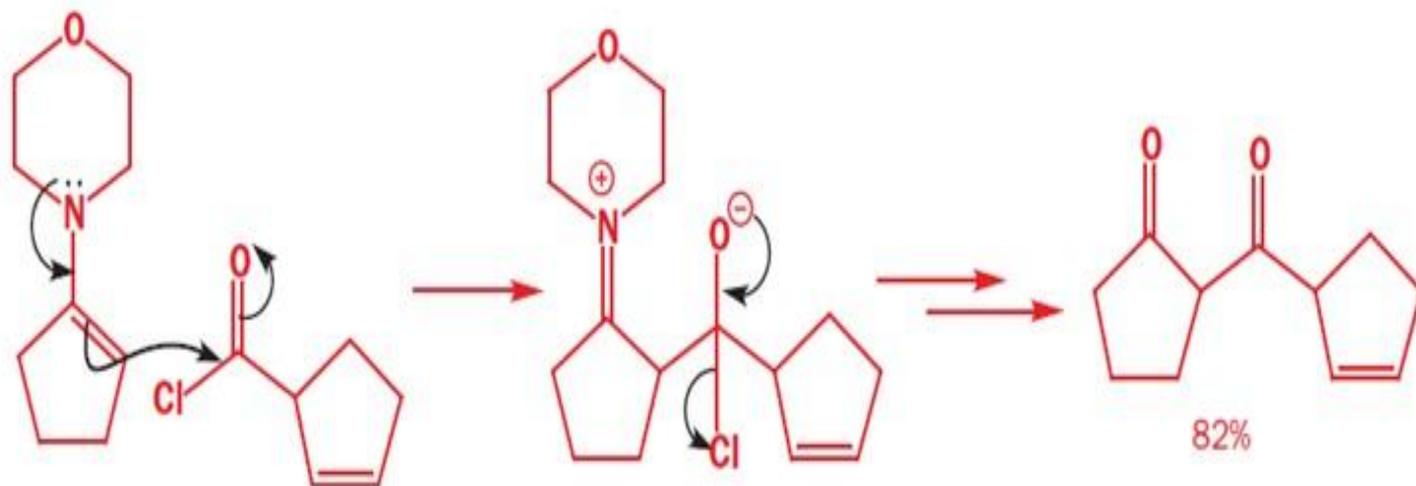


☆ PROBLEMAS COM AS REAÇÕES DE ACILAÇÃO DE CARBONO

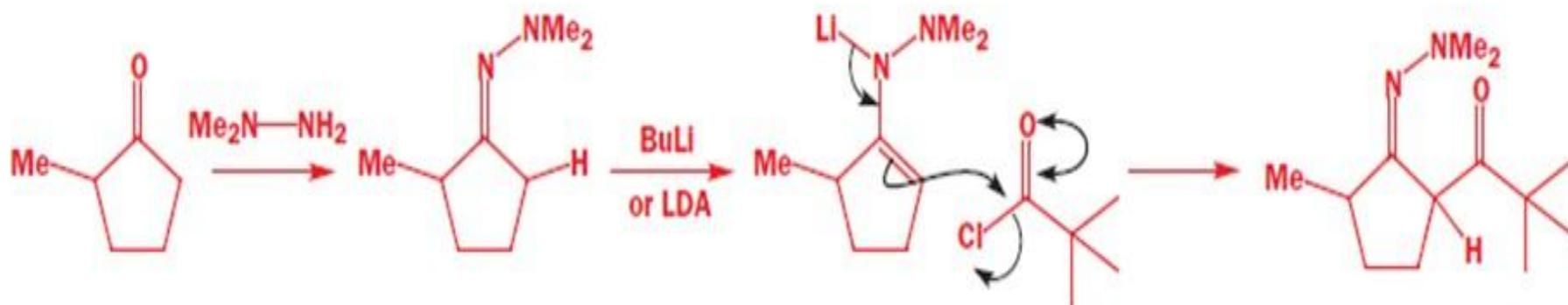


ACILAÇÃO NO OXIGÊNIO : ENOLATOS E ACILANTES MUITO REATIVOS

ACILAÇÃO DE UMA ENAMINA



ACILAÇÃO DE UM AZA-ENOLATO



SOLUÇÕES PARA ACILAR O CARBONO, E EVITAR ACILAÇÃO DO OXIGÊNIO

☆ SE USARMOS ENOLATOS REATIVOS, DEVEMOS USAR ÉSTERES QUE SÃO

AGENTES ACILANTES MENOS REATIVOS

☆ USAR EQUIVALENTES DE ENOLATO QUE SERÃO MENOS REATIVOS

SILIENOL ÉTERES , ENAMINAS , AZA-ENOLATOS

E UM AGENTE ACILANTE MUITO REATIVO, COMO, POR EXEMPLO, CLORETO DE ÁCIDO