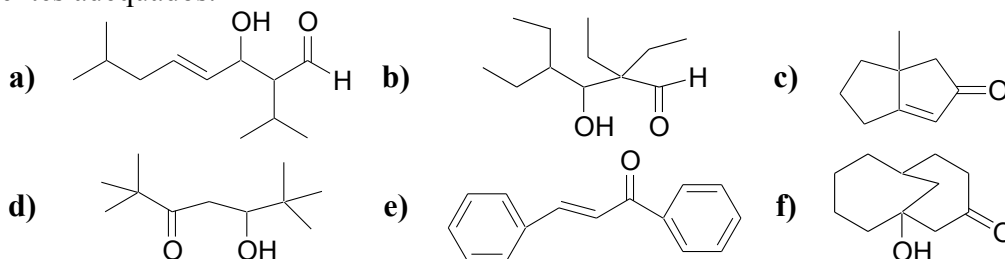


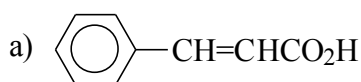
Exercícios 02 – Compostos Dicarbônicos

- Enolatos podem ser alquilados eficientemente com haletos de alquila primários, entretanto, a reação de enolatos com haletos secundários leva preferencialmente a reações de eliminação. Explique.
  - Discuta a possibilidade da alquilação de enaminas com haletos de alquila secundários. Formule a reação de obtenção de 2-(2-butil)ciclo-hexanona a partir de ciclo-hexanona e um haleto de alquila adequada através da formação intermediária de uma enamina.
  - Explique porque na reação de enaminas com haletos de alquila não ocorrem reações de eliminação.
  - Explique porque se pode evitar com esta metodologia a ocorrência de poli-alquilação.
- Propanodial ( $\text{OHC-CH}_2\text{-CHO}$ ), em solventes não polares, existe predominantemente em uma das formas isoméricas (tautoméricas). Mostre esta forma e explique por ele é mais estável, neste caso, que a outra forma tautomérica. Qual deve ser a forma tautomérica mais estável de butanodial nas mesmas condições?

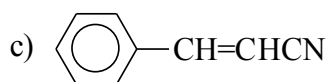
- Mostre a formação dos seguintes compostos por reações aldólicas a partir de reagentes adequados.



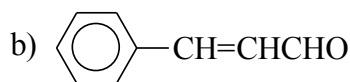
- A reação de Knoevenagel, combinada com uma descarboxilação, é uma maneira simples de produzir ácidos, aldeídos, cetonas e nitrilas  $\alpha,\beta$ -insaturados. Mostre como este método pode ser usado para converter o benzaldeído em cada uma das seguintes moléculas. Use uma reação de Knoevenagel diferente para cada exemplo.



ácido cinâmico



cinamonitrila

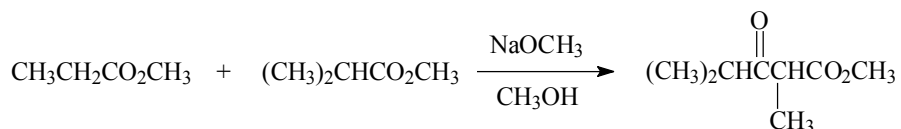


cinamalaldeído

- 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?
- Como se pode conseguir o produto de “Claisen cruzada” entre propanoato de etila e butanoato de etila? Formule a reação “normal” entre os dois ésteres, catalisada por uma base com alcóxido, mostrando todos os produtos possíveis. Pense em um jeito de conseguir obter somente um dos produtos da reação cruzada.

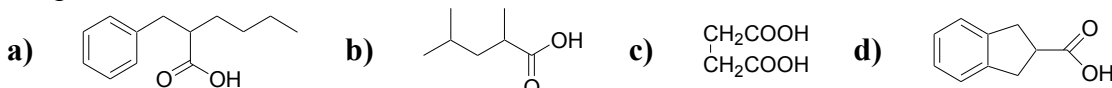
**QFL 2349 Reatividade de Compostos Orgânicos II**  
2016 – Prof. J. Wilhelm Baader

7. A seguinte condensação de Claisen cruzada ocorre melhor quando um dos reagentes de partida está em excesso:

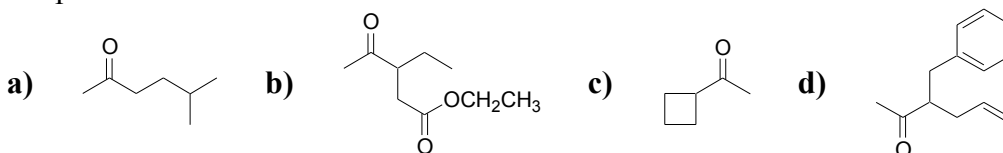


Qual dos dois reagentes deve estar presente em excesso? Por quê? Que reação secundária competirá se os reagentes estiverem presentes em quantidades comparáveis?

8. Usando-se a Síntese do Éster Malônico, mostre a preparação dos seguintes compostos.

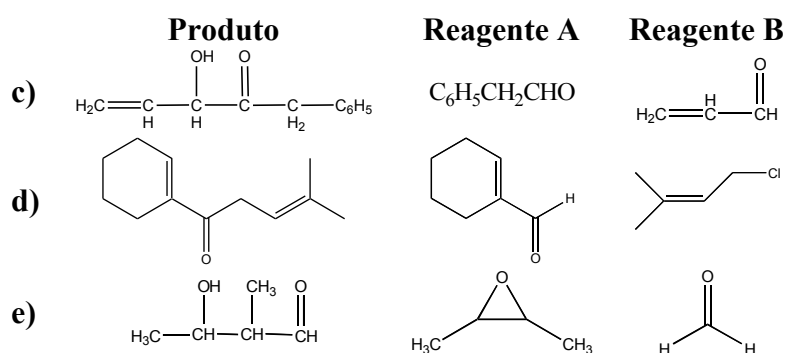


9. Usando-se a Síntese do Éster Acetoacético, mostre a preparação dos seguintes compostos.



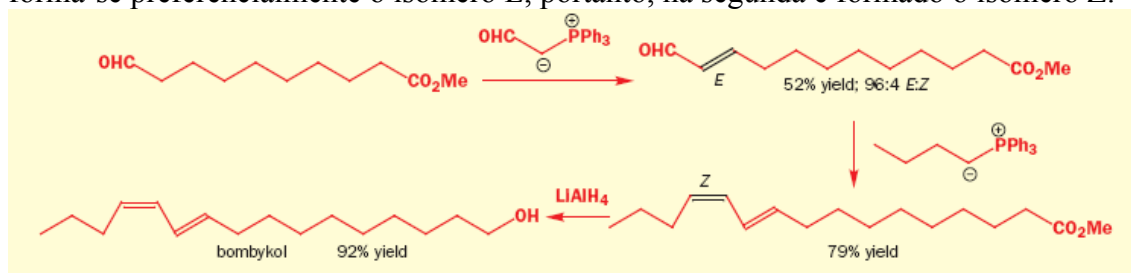
10. O método sintético de "inversão de polarização" utiliza a transformação de um aldeído em seu respectivo tioacetal (utilizando-se p.ex. 1,3-propanoditiol). Com isso, o hidrogênio "aldeídico" vira a ser ácido e pode ser abstraído com bases fortes. O carbânion resultante age como nucleófilo e pode adicionar-se a compostos carbonílicos ou reagir com haletos de alquila e outros substratos de reações  $S_N2$ . O tioacetal pode ser convertido para o composto carbonílico correspondente, usando hidrólise catalisada por sais de Hg(II). Usando métodos de inversão de polarização ("Umpolung"), proponha uma síntese simples para cada uma das seguintes moléculas:

- a) 1-fenil-1-hidróxiopropanona a partir de acetaldeído e benzaldeído;  
b) 2-butanona a partir de acetaldeído e bromoetano,



**QFL 2349 Reatividade de Compostos Orgânicos II**  
2016 – Prof. J. Wilhelm Baader

11. Abaixo está mostrada a seqüência reacional para a obtenção do ferormônio ‘bombykol’, a qual envolve duas reações de Wittig estereo-seletivas. Na primeira forma-se preferencialmente o isômero E, portanto, na segunda é formado o isômero Z.



- Formule o mecanismo completo da reação de Wittig entre acetaldeído e a ilida de fósforo obtida pelo tratamento com base do produto de reação entre 1-bromobutano e trifetilfosfina. Com base na informação fornecida acima, qual deve ser o estereo-isômero formado preferencialmente.
- Classifique os alcenos E e Z obtidos nas reações de Wittig com fosfo-ilidas diferentes como produtos cinéticos e termodinâmicos.
- Explique a formação preferencial de alcenos E na reação de Wittig com fosfo-ilidas estabilizadas.
- Explique a formação preferencial de alcenos Z na reação de Wittig com fosfo-ilidas não-estabilizadas.

12. Mostre os reagentes (composto carbonílico e fosfo-ilida) necessários para a síntese dos seguintes compostos. Como se podem obter preferencialmente os estereo-isômeros E ou Z?

