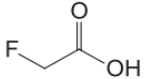
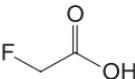
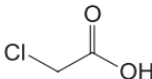
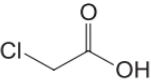
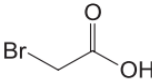
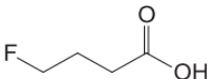
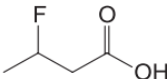
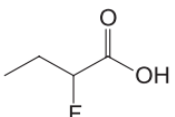
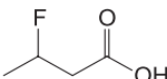


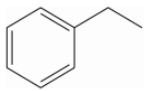
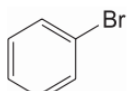
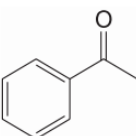
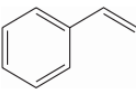
Problema de Revisão 17.3

Que ácido de cada par mostrado a seguir você espera que seja o mais forte?

- (a)  ou 
- (b)  ou 
- (c)  ou 
- (d)  ou 
- (e)  ou 

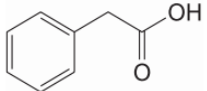
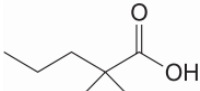
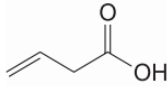
Problema de Revisão 17.5

Mostre como cada um dos seguintes compostos pode ser convertido a ácido benzoico:

- (a)  (b)  (c)  (d) 
- (e) Álcool benzílico (f) Benzaldeído

Problema de Revisão 17.6

Mostre como você prepararia cada um dos seguintes ácidos carboxílicos através de uma síntese de Grignard:

- (a)  (b)  (c) 
- (d) Ácido 4-metilbenzoico (e) Ácido hexanoico

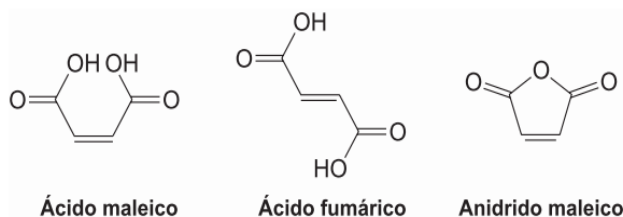
(a) Quais dos ácidos carboxílicos no Problema de Revisão 17.6 poderiam também ser preparados através de uma síntese de nitrila? (b) Qual síntese, de Grignard ou de nitrila, você escolheria para preparar o ácido?

Problema de Revisão 17.7



Quando o ácido maleico é aquecido a 200°C, ele perde água e transforma-se no anidrido maleico. O ácido fumárico, um diastereoisômero do ácido maleico, requer uma temperatura muito mais alta para que ele se desidrate; quando isso ocorre, ele também produz o anidrido maleico. Forneça uma explicação para essas observações.

Problema de Revisão 17.8



Problema de Revisão 17.9

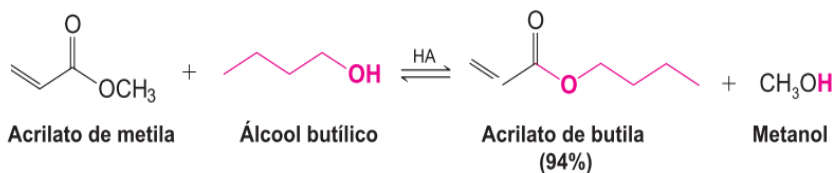
Onde você esperaria encontrar o oxigênio marcado se realizasse a hidrólise do benzoato de metila catalisada por ácido em água marcada com ^{18}O ? Escreva um mecanismo detalhado para justificar a sua resposta.

Os ésteres também podem ser sintetizados através de **transesterificação**:

Problema de Revisão 17.10



Neste procedimento, deslocamos o equilíbrio para a direita deixando que o álcool de baixo ponto de ebulição destile da mistura reacional. O mecanismo de transesterificação é similar àquele de uma esterificação catalisada por ácido (ou de uma hidrólise de éster catalisada por ácido). Escreva um mecanismo detalhado para a seguinte transesterificação:



(a) Escreva as fórmulas estereoquímicas para os compostos A–F:

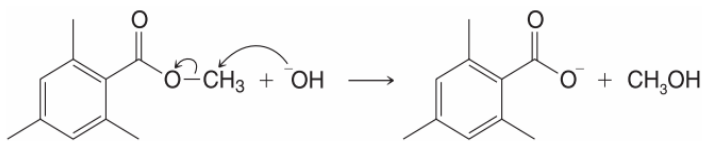
Problema de Revisão 17.11

- $\text{cis-3-Metilciclopentanol} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{A} \xrightarrow[\text{calor}]{\text{OH}^-} \text{B} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$
- $\text{cis-3-Metilciclopentanol} + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{Cl} \longrightarrow \text{C} \xrightarrow[\text{refluxo}]{\text{OH}^-} \text{D} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$
- $(R)\text{-2-Bromo-octano} + \text{CH}_3\text{CO}_2^- \text{Na}^+ \longrightarrow \text{E} + \text{NaBr} \xrightarrow[\text{(refluxo)}]{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}} \text{F}$
- $(R)\text{-2-Bromo-octano} + \text{OH}^- \xrightarrow{\text{acetona}} \text{F} + \text{Br}^-$

(b) Qual dos últimos dois métodos, **3** ou **4**, você espera que forneça um maior rendimento de **F**? Por quê?

A hidrólise promovida por base do mesitoato de metila ocorre através de um ataque no carbono do álcool em vez de no carbono acílico:

Problema de Revisão 17.12



Mesitoato de metila

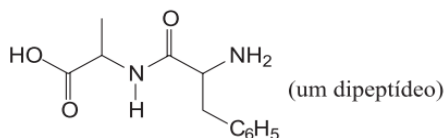
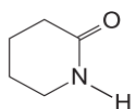
(a) Você pode sugerir uma razão que explique esse comportamento anômalo? (b) Sugira um experimento com compostos marcados que confirmaria esse modo de ataque.

Que produtos você obtém a partir das hidrólises ácida e básica de cada uma das seguintes amidas?

Problema de Revisão 17.13

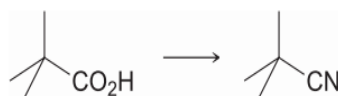
(a) *N,N*-Dietilbenzamida (c)

(b)

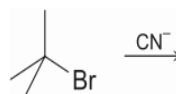


Problema de Revisão 17.14

(a) Indique os reagentes necessários para realizar a seguinte transformação.



(b) Que produto você espera obter caso tente sintetizar a nitrila anterior utilizando o método visto a seguir?



Problema de Revisão 17.16

Utilizando reações de descarboxilação, proponha uma síntese para cada um dos seguintes compostos a partir dos materiais de partida apropriados:

- (a) 2-Hexanona
- (b) Ácido 2-metilbutanoico
- (c) Ciclo-hexanona
- (d) Ácido pentanoico

17.20 As amidas são bases mais fracas do que as aminas correspondentes. Por exemplo, a maioria das aminas insolúveis em água (RNH_2) se dissolvem em soluções aquosas de ácidos diluídos (HCl , H_2SO_4 , etc.) formando sais de alquilamônio solúveis em água (RNH_3^+X^-). Entretanto, as amidas correspondentes (RCONH_2) *não se dissolvem em soluções aquosas de ácidos diluídos*. Proponha uma explicação para a basicidade muito menor das amidas em comparação com as aminas.

17.21 Enquanto as amidas são muito menos básicas do que as aminas, elas são ácidos muito mais fortes. As amidas têm valores de pK_a na faixa 14–16, enquanto para as aminas a faixa de pK_a é 33–35.

(a) Que fator explica a acidez muito maior das amidas?

(b) As imidas, isto é, os compostos com a estrutura $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N(H)-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R'$ são ácidos ainda mais fortes do que as amidas.

Para as imidas, $pK_a = 9-10$. Devido a isso, as imidas insolúveis em água dissolvem-se em solução aquosa de NaOH produzindo sais de sódio solúveis. Qual é o fator adicional que explica a maior acidez das imidas?

17.25 Que produtos você espera obter quando o propanoato de etila reage com cada um dos seguintes reagentes?

(a) H_3O^+ , H_2O

(c) 1-Octanol, HCl

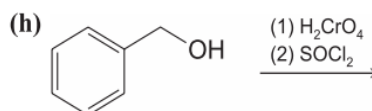
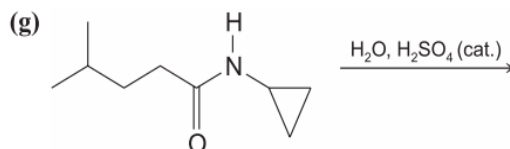
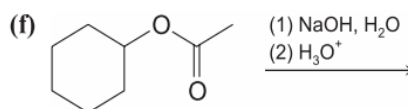
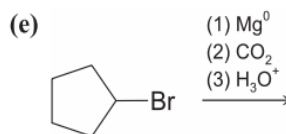
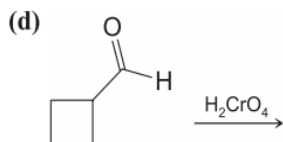
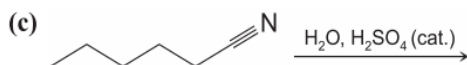
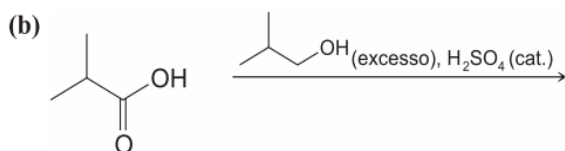
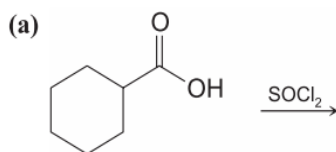
(e) $LiAlH_4$, e depois H_2O

(b) OH^- , H_2O

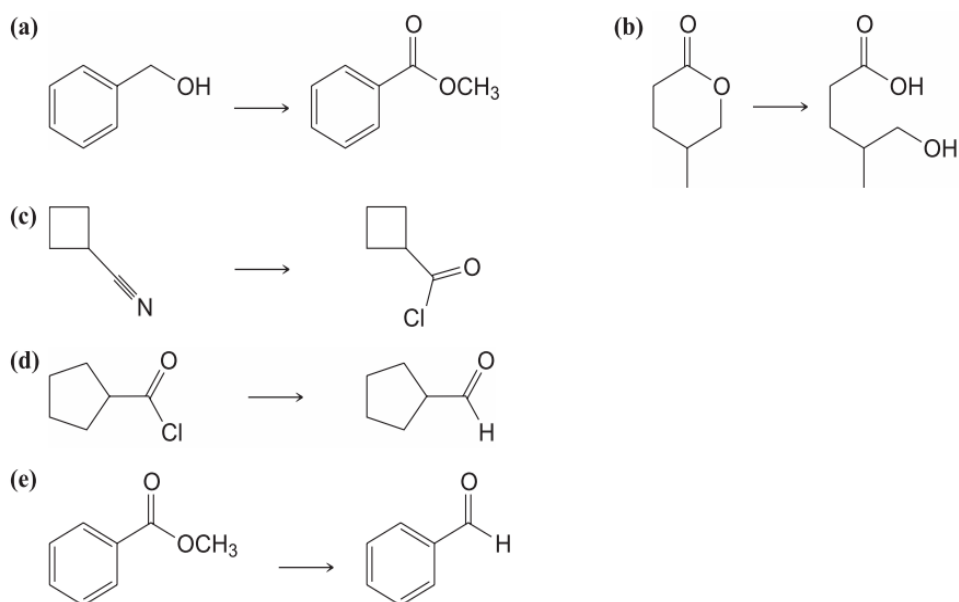
(d) CH_3NH_2

(f) Excesso de C_6H_5MgBr , e depois H_2O , NH_4Cl

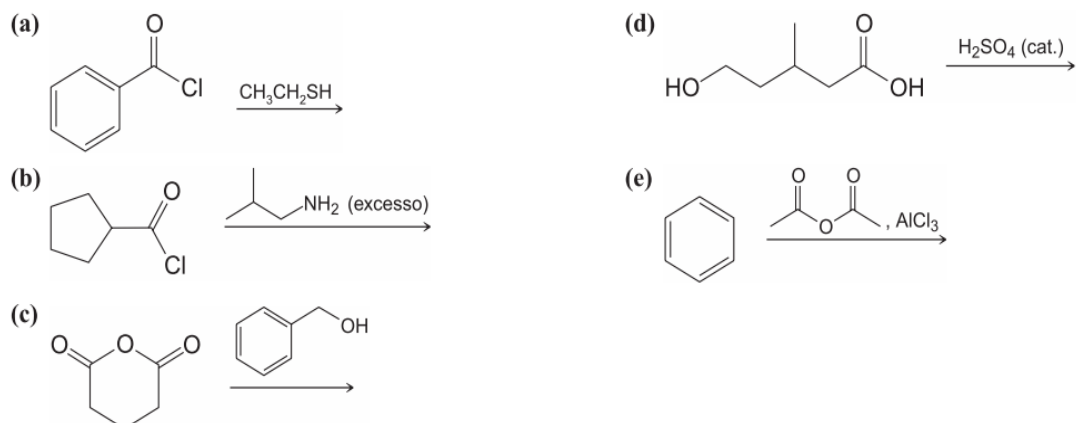
17.28 Escreva fórmulas estruturais para os produtos orgânicos principais de cada uma das seguintes reações.



17.29 Indique os reagentes que permitem realizar cada uma das seguintes transformações. Pode ser necessária mais de uma reação em alguns casos.



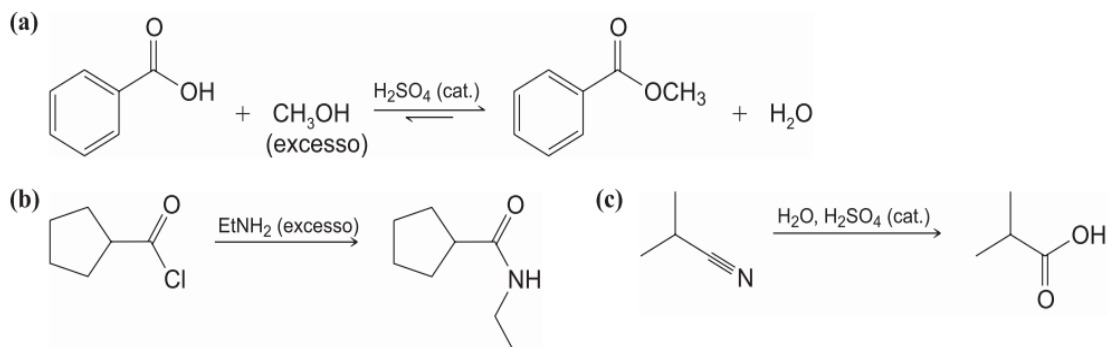
17.30 Escreva fórmulas estruturais para os produtos orgânicos principais de cada uma das seguintes reações.



MECANISMOS

17.32 Escreva mecanismos detalhados das hidrólises ácida e básica da propanamida.

17.33 Proponha um mecanismo detalhado para cada uma das seguintes reações:



17.34 Sob aquecimento, o ácido *cis*-4-hidroxíciclo-hexanocarboxílico forma uma lactona, mas o ácido *trans*-4-hidroxíciclo-hexanocarboxílico não forma. Explique.

17.41 Dê as fórmulas estereoquímicas para os compostos **A-Q**:

