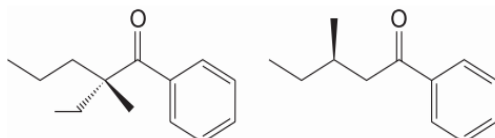


Para todos os propósitos práticos, o composto ciclo-hexa-2,4-dien-1-ona existe totalmente na sua forma enólica. Escreva a estrutura da ciclo-hexa-2,4-dien-1-ona e da sua forma enólica. Qual fator especial explica a estabilidade da forma enólica?

Problema de Revisão 18.1

As cetonas oticamente ativas como as seguintes sofreriam racemização catalisada por ácido ou por base? Explique sua resposta.

Problema de Revisão 18.2



Escreva um mecanismo utilizando o etóxido de sódio em etanol para a epimerização da *cis*-decalona na *trans*-decalona. Desenhe as estruturas conformacionais que mostrem por que a *trans*-decalona é mais estável do que a *cis*-decalona. Você pode achar útil examinar também os modelos moleculares compactos da *cis*- e *trans*-decalona.

Problema de Revisão 18.3

Por que dizemos que a halogenação de cetonas em uma base é “promovida por base” em vez de “catalisada por base”?

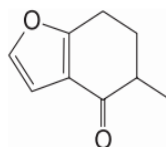
Problema de Revisão 18.4

Evidências adicionais para os mecanismos de halogenação que acabamos de apresentar vêm dos seguintes fatos: **(a)** A 2-metil-1-fenilbutan-1-ona oticamente ativa sofre racemização catalisada por ácido a uma velocidade exatamente equivalente à velocidade na qual ela sofre halogenação catalisada por ácido. **(b)** A 2-metil-1-fenilbutan-1-ona sofre iodação catalisada por ácido na mesma velocidade com que ela sofre bromação catalisada por ácido. **(c)** A 2-metil-1-fenilbutan-1-ona sofre troca de hidrogênio por deutério catalisada por base na mesma velocidade com que ela sofre halogenação promovida por base. Explique como cada uma dessas observações apoia os mecanismos que apresentamos.

Problema de Revisão 18.5

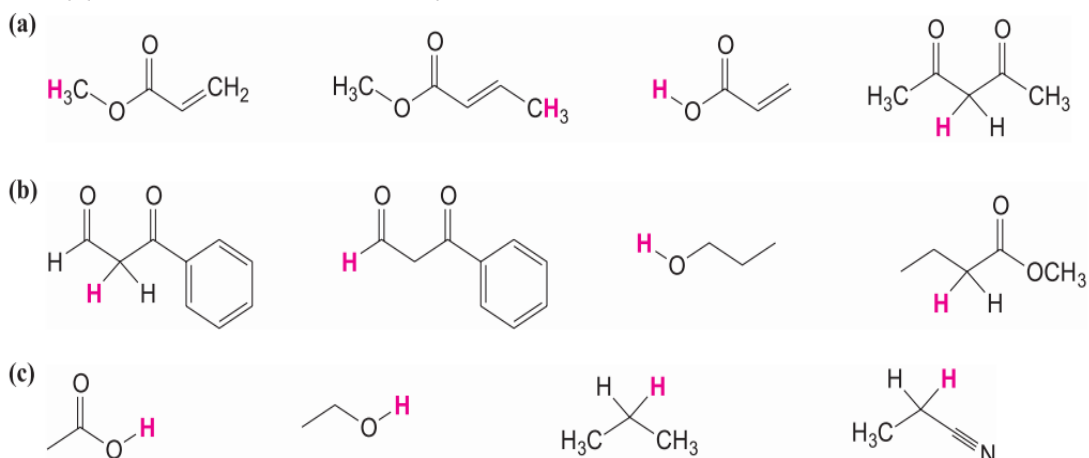
Problema de Revisão 18.6

- (a)** Escreva uma reação que envolva um enolato de lítio para a introdução do grupo metila no seguinte composto (um intermediário em uma síntese do cafestol, um agente anti-inflamatório encontrado nos grãos do café, realizada por E. J. Corey):



- (b)** Dienolatos podem ser formados a partir de β -cetoésteres usando-se dois equivalentes de LDA. O dienolato pode, então, ser alquilado seletivamente no mais básico dos dois

18.15 Disponha os seguintes compostos em ordem crescente de acidez para os átomos de hidrogênio indicados (em vermelho) (1 = o menos ácido; 4 = o mais ácido)



(a) Escreva um mecanismo para todas as etapas da condensação de Claisen que ocorrem quando o propanoato de etila reage com íon etóxido. (b) Que produtos são formados quando a mistura reacional é acidificada?

Problema de Revisão 19.1

Uma vez que os produtos obtidos a partir de condensações de Claisen são β -ceto-ésteres, reações subsequentes de hidrólise e descarboxilação desses produtos constituem um método geral para a síntese de cetonas. Mostre como é possível empregar essa técnica na síntese da 4-heptanona.

Problema de Revisão 19.2

Problema de Revisão 19.3

(a) Que produtos são esperados de uma condensação de Dieckmann do heptanodioato de dietila? (b) Explique o fato de o pentanodioato de dietila (glutarato de dietila) não sofrer uma condensação de Dieckmann.

Escreva mecanismos que justifiquem os produtos formados na condensação de Claisen cruzada ilustrada anteriormente entre fenilacetato de etila e carbonato de dietila.

Problema de Revisão 19.4

Problema de Revisão 19.5

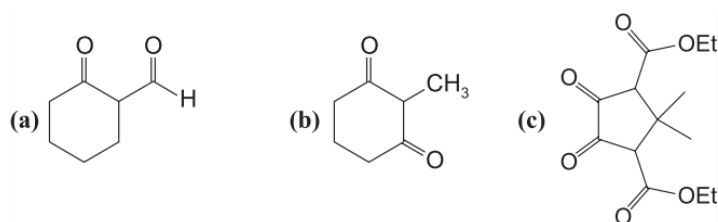
Que produtos são esperados em cada uma das seguintes condensações de Claisen cruzadas?

(a) Propanoato de etila + oxalato de dietila $\xrightarrow[(2) \text{H}_3\text{O}^+]{(1) \text{NaOEt}}$

(b) Acetato de etila + formiato de etila $\xrightarrow[(2) \text{H}_3\text{O}^+]{(1) \text{NaOEt}}$

Mostre como sintetizar cada um dos seguintes compostos utilizando, como reagentes de partida, ésteres, cetonas, halogenetos de acila e assim por diante:

Problema de Revisão 19.6



Problema de Revisão 19.7

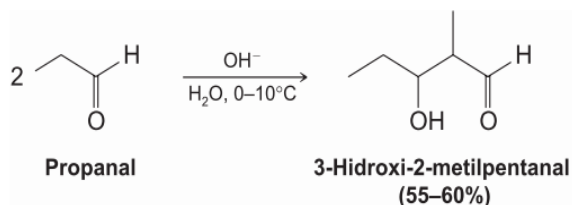
A condensação aldólica da acetona catalisada por ácido (mostrada anteriormente) também forma 2,6-dimetil-hepta-2,5-dien-4-ona. Escreva um mecanismo que explique a formação desse produto.

Problema de Revisão 19.8

O aquecimento da acetona com ácido sulfúrico forma mesitileno (1,3,5-trimetilbenzeno). Proponha um mecanismo para esta reação.

Problema de Revisão 19.9

(a) Escreva um mecanismo para a reação mostrada a seguir, de adição aldólica de propanal.

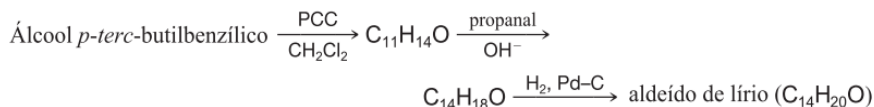


(b) Explique por que o produto da adição aldólica é o 3-hidroxi-2-metilpentanal e não o 4-hidroxi-hexanal.

(c) Que produtos podem ser formados se a mistura reacional for aquecida?

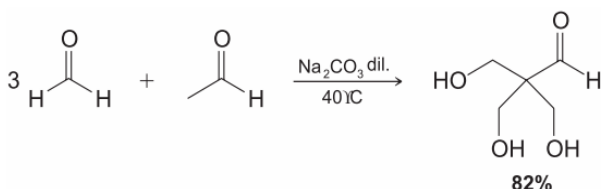
Problema de Revisão 19.11

O esquema a seguir descreve uma síntese do lilial (aldeído de lírio), um composto usado em perfumes. Dê as estruturas que estão faltando neste esquema.



Problema de Revisão 19.12

Quando excesso de formaldeído em meio básico é tratado com etanal, a seguinte reação ocorre:



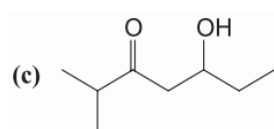
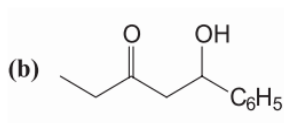
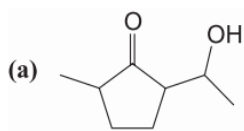
Escrever um mecanismo que explique a formação do produto.

(a) Escreva estruturas de ressonância para o ânion da acetonitrila que justifiquem o fato de esta nitrila ser um ácido mais forte do que o etano. (b) Dê um mecanismo etapa a etapa para a condensação entre benzaldeído e acetonitrila.

Problema de Revisão 19.14

Partindo de aldeídos e cetonas da sua escolha, esboce uma síntese aldólica direcionada para cada um dos seguintes compostos, usando enolatos de lítio:

Problema de Revisão 19.15

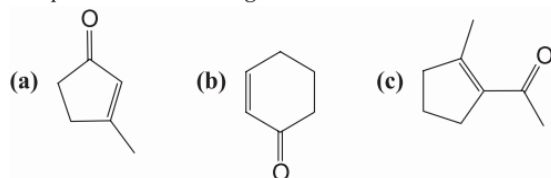


Problema de Revisão 19.16

Assumindo que ocorre desidratação, escreva as estruturas dos outros dois produtos que seriam formados na ciclização aldólica dada anteriormente. (Um destes produtos terá um anel de cinco membros e o outro, um anel de sete membros.)

Problema de Revisão 19.17

Que composto de partida deve ser usado em uma ciclização aldólica para preparar cada um dos produtos vistos a seguir?



Problema de Revisão 19.18

Que condições experimentais devem favorecer o processo de ciclização numa reação aldólica intramolecular em detrimento da condensação intermolecular?

Que produto você esperaria obter a partir da reação de Michael catalisada por base de (a) 1,3-difenilprop-2-en-1-ona (Seção 19.5A) e acetofenona e (b) 1,3-difenilprop-2-en-1-ona e ciclopentadieno? Mostre todas as etapas em cada mecanismo.

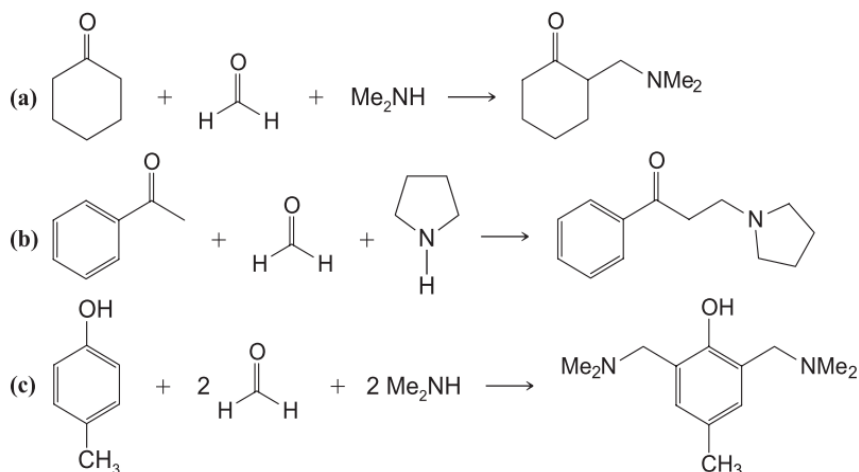
Problema de Revisão 19.19

Problema de Revisão 19.21

(a) Proponha mecanismos, etapa a etapa, para ambas as transformações da sequência de anelação de Robinson mostrada anteriormente. (b) A 2-metilciclo-hexano-1,3-diona deve ser mais ou menos ácida do que a ciclo-hexanona? Justifique sua resposta.

Problema de Revisão 19.22

Proponha mecanismos razoáveis que justifiquem os produtos das seguintes reações de Mannich:



19.46 Proponha um mecanismo para a reação vista a seguir.

