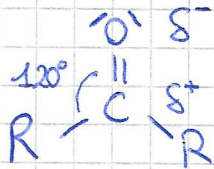


# ALDEIDI E CHETONI

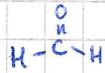
Il gruppo carbonilico



Se entrambi R è CHETONE  
Se un R è H è ALDEIDE

Proprietà: Acetone e butano pesano circa uguali, ma acetone è liquido a causa di  $\delta^+$  e  $\delta^-$

NOMENCLATURA:



MetanALE o FORMALDEIDE /aldehyde formica

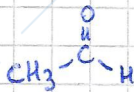
-ALE (aldeidi)

Da acido formico (ortiche e punture di formiche)

Era usato come disinfettante (lisoform)

Formica: poli-condensazione glicoli + formaldeide, termoisolante

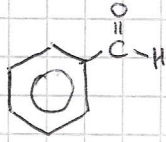
-ONE (chetone)



EtanALE o ACETALDEIDE



Aldeide > Chetone



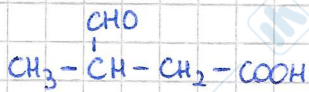
BENZALDEIDE (Benzencarbaldeide) (Amaranto)

-ILE



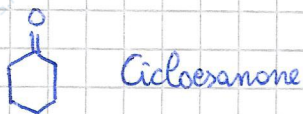
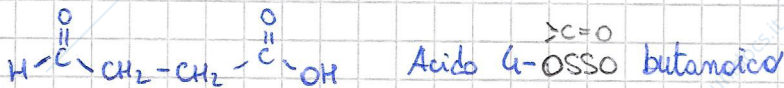
Propanone (ACETONE)

-OSSO

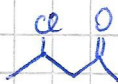


Acido 3-FORMILE-butanoico

viene da  $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H}$  che è -ILE



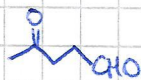
Cicloesانونe



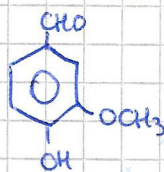
4-cloro-2-pentanone o 4-cloro-pentan-(2)-one



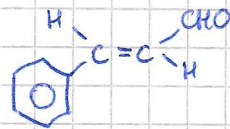
butanone o metil-etil-chetone



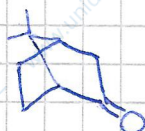
4-osso-pentanale



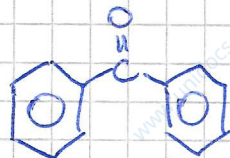
(Vanillina)



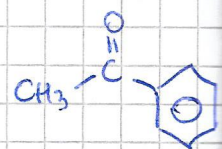
Aldeide annamica (Cannella)



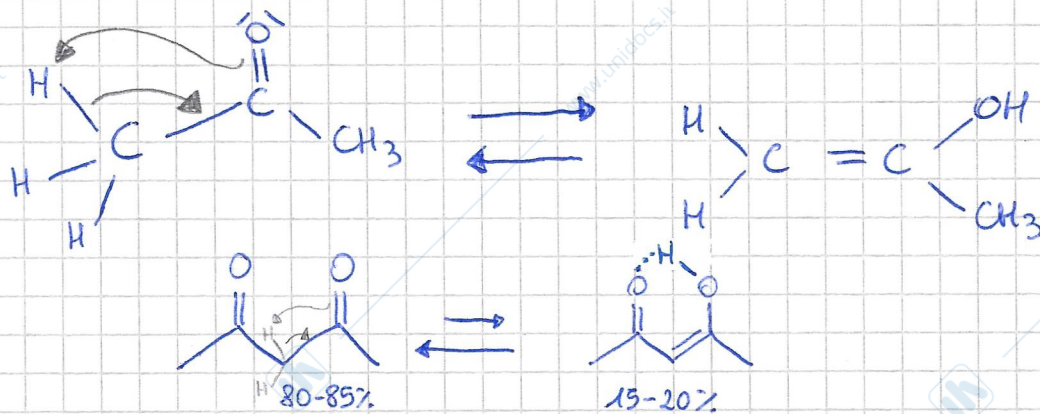
CANFORA  
- cibo in India  
- imbalsamazione  
Tenere madre morta  
senza puzza



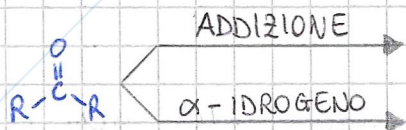
BENZO-FENONE



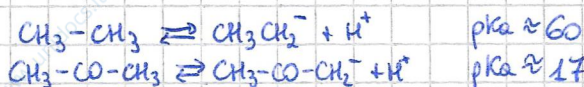
ACETO-FENONE



Classi di reazione



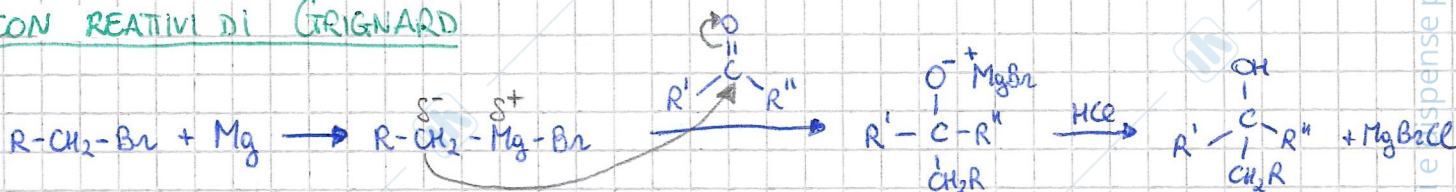
L'α-H dei chetoni è molto più acido di quello degli alcani, quasi quanto quello degli alcoli.



Questa classe di reazioni verrà approfondita in corsi successivi.

REAZIONI DI ADDIZIONE

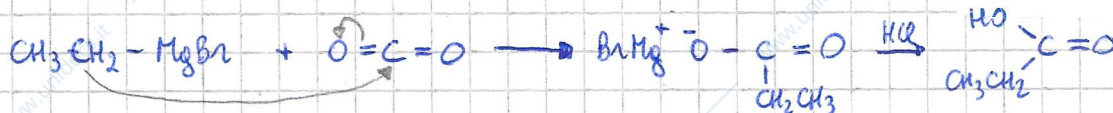
1) CON REATIVI DI GRIGNARD



SOLVENTE: anidro, non protico (eteri etilici)

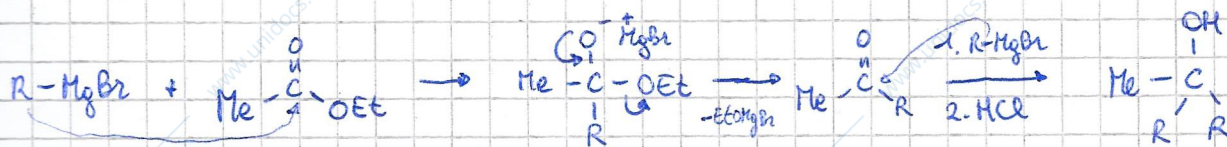
Intermedio stabile poiché R' possiede gruppo uscente

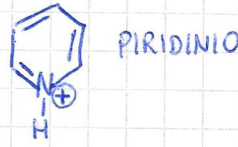
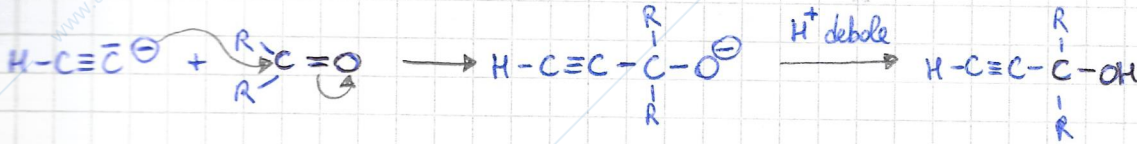
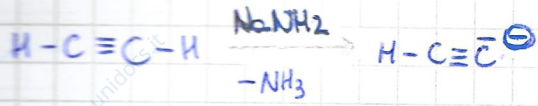
Si può far reagire anche con CO<sub>2</sub> per formare l'acido carbossilico



ALOGENURO	+	FORMALDEIDE	→	ALCOL 1°
ALOGENURO	+	ALDEIDE	→	ALCOL 2°
ALOGENURO	+	CHETONE	→	ALCOL 3°
ALOGENURO	+	CO <sub>2</sub>	→	ACIDO

Il reattivo di Grignard con l'estere forma il chetone, che a sua volta reagisce con Grignard per dare alla fine alcol 3°. Ecco perché l'acetato di etile non è un buon solvente.

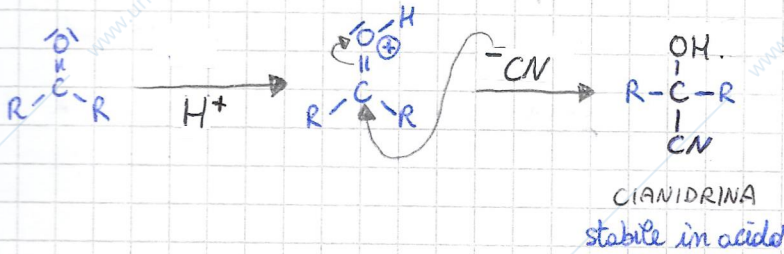




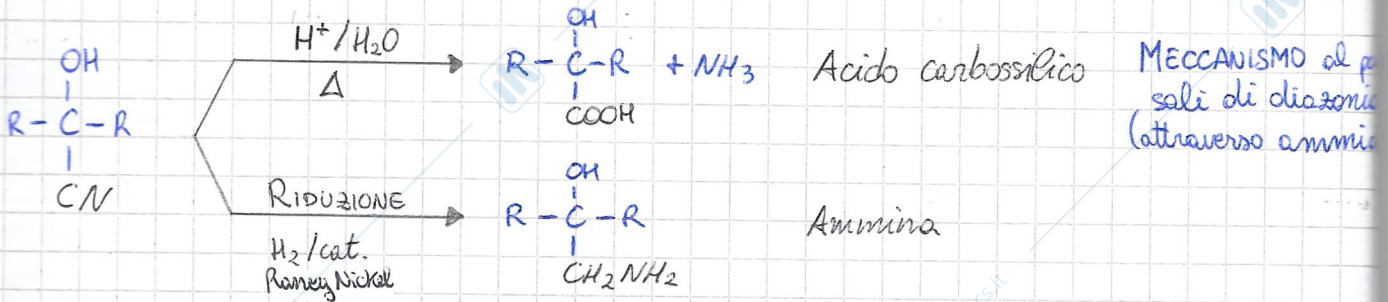
Una volta si usavano lampade al carburo di calcio  $\text{Ca}^{2+} \text{C}\equiv\text{C}^\ominus$ .  $\text{H}_2\text{O}$  spaccava e cedeva  $\text{H}^+$  formando acetiluro  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  che veniva acceso.

3) CON CIANURI

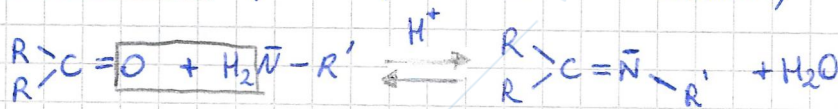
In laboratorio si usa  $\text{NaCN}$  che non va toccato, altrimenti libera  $\text{HCN}$ . È un buon complesso ed è molto economico, si lega irreversibilmente all'emoglobina del sangue. Nel Danubio blu si è una moria di pesci in seguito alla trascinazione di un lago di decantazione di una miniera.



In ambiente basico la reazione torna indietro

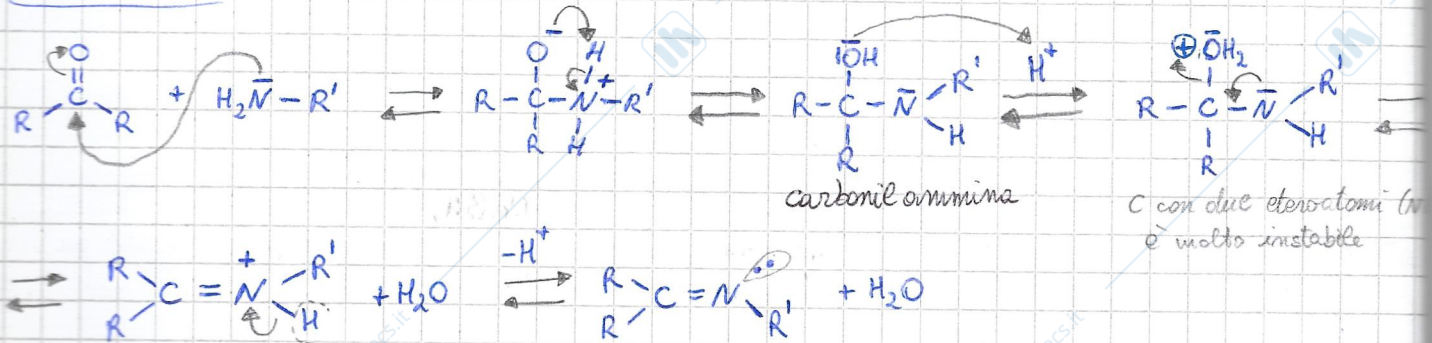


4) CONDENSAZIONE DI AMMINE (primo step dell'amminazione riduttiva)

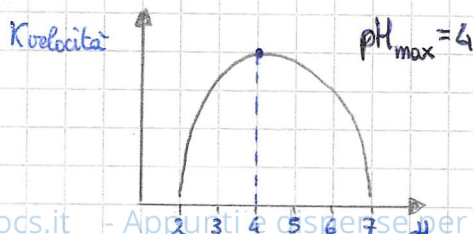


IMMINA  
(Base di Schiff)

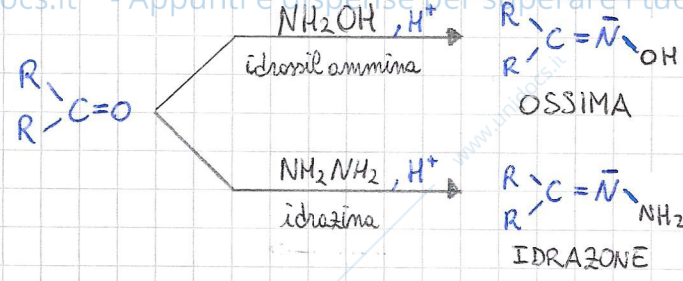
Meccanismo:



Precisazioni sulla catalisi acida:

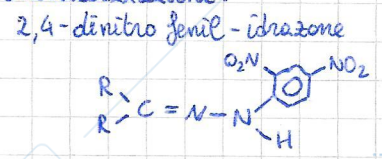


- serve  $\text{H}^+$  per aiutare  $-\text{OH}$  ad attirare a elettroni del legame con C
- se troppo acido, protono ammina iniziale e reazione non può cominciare

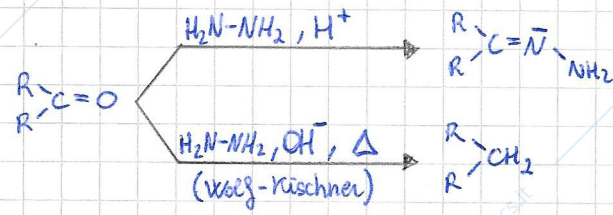


"cartina al tornasole" per diabetici  
poiché reagisce con zuccheri colorando

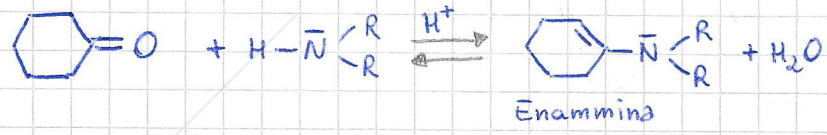
Esperimento storico per risolvere  
miscela racemica di zuccheri per  
cristallizzazione.



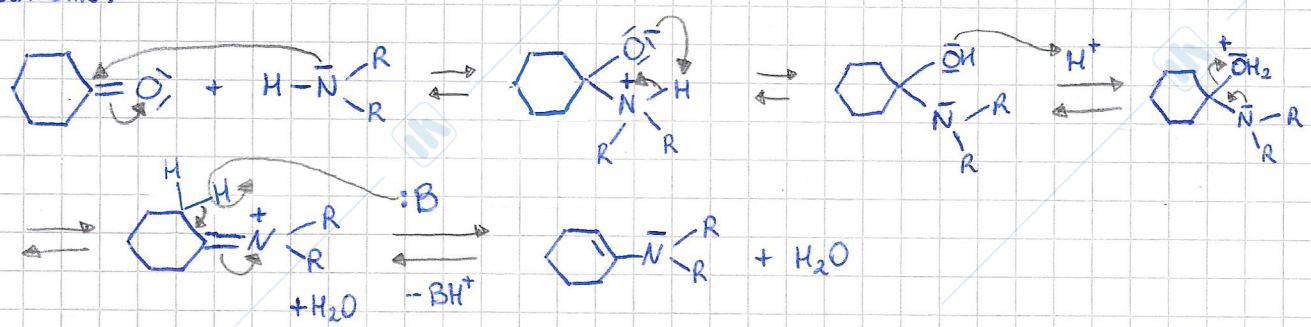
Ricordiamo che la reazione che porta alla formazione di idrazone assomiglia alla RIDUZIONE DI WOLF-KISCHNER



Cosa accadrebbe se usassimo un'ammina secondaria? Avverrebbe una eliminazione poiché strapperei l'H<sup>+</sup> dal chetone.

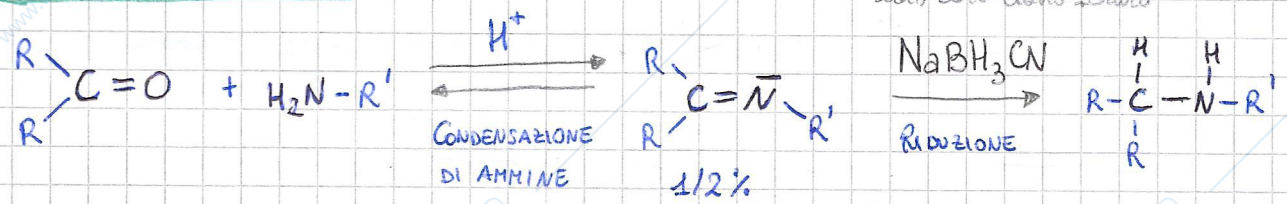


Meccanismo:



N rivuole doppietto ma non ha H propri

### 5) AMMINAZIONE RIDUTTIVA



sodio Borociano Idruro

MA LA INTRAPPOLO!

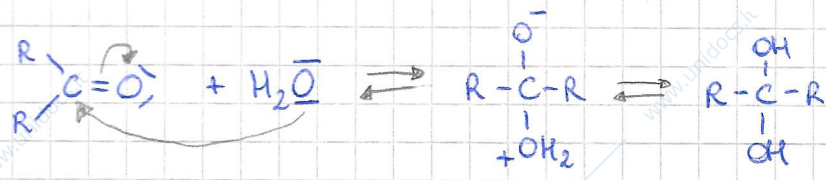
CFR più avanti dopo carbodimmidi ed esteri attivi il capitolo sugli idruiri misti

Comunque non posso usare H<sub>2</sub>/Pd se R è aromatico.

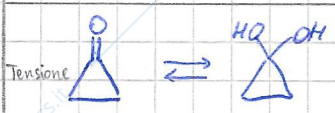
- costosi (solo in lab)
- introdotti anni '80

$\text{NaBH}_3\text{CN}$  meno reattivo  
 $\text{NaBH}_4$   
 $\text{LiBH}_4$   
 $\text{LiAlH}_4$  più reattivo

6) CON ACQUA



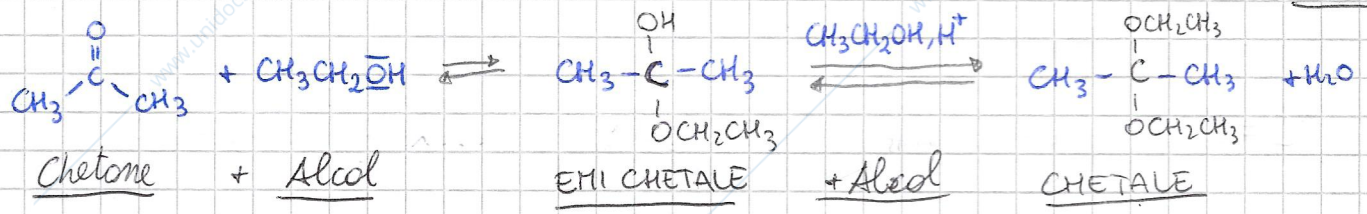
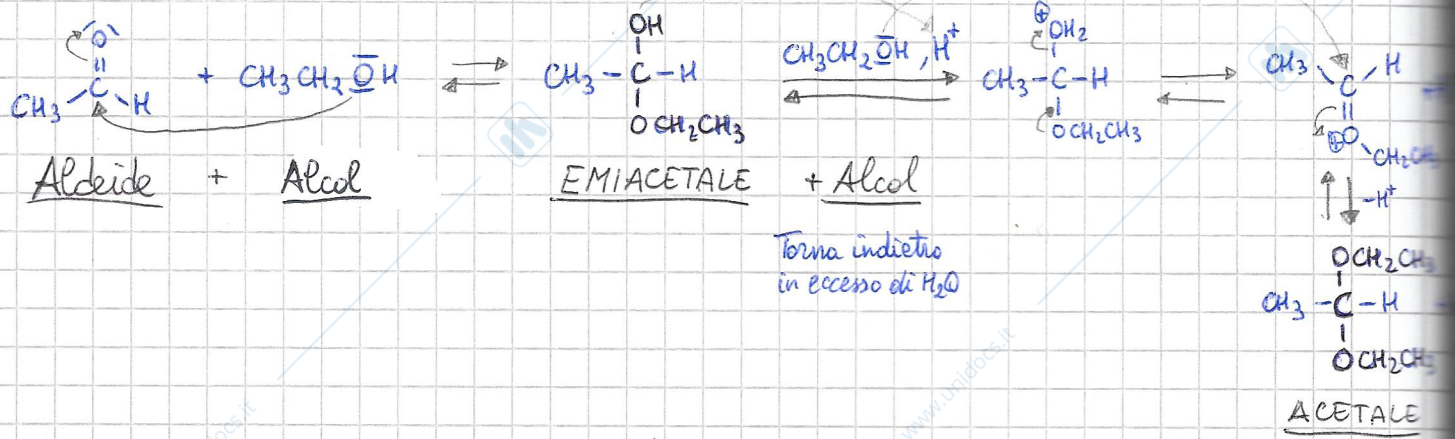
DIDIO GEMINALE

COMPOSTO	% CARBONILE	% DIDIO VICINALE
FORMALDEIDE ( $H-C=O$ )	0,1	99,9
ACETONE ( $CH_3-C(=O)-CH_3$ )	99,8	0,2
ACETALDEIDE ( $CH_3-C(=O)-H$ )	42	58
 Tensione $\rightleftharpoons$	0	100
CLORALIO (gocce knock-out) ( $CCl_3-C(=O)-H$ )	0	100

Quindi la Keq dipende da

- INGOMBRO STERICO
- TENSIONE ANELLO
- FATTORI ELETTRONICI (effetto)

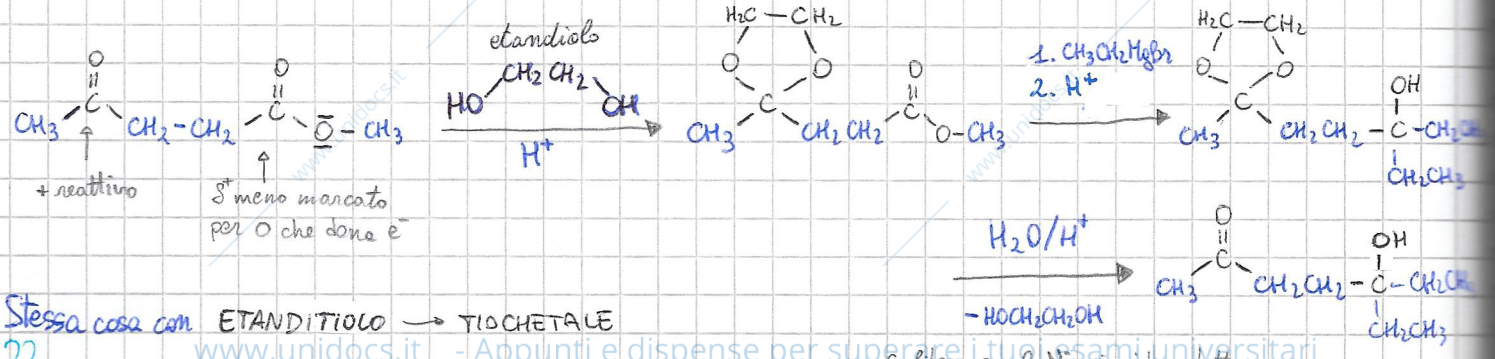
7) CON ALCOLI (acetali & emiacetali)



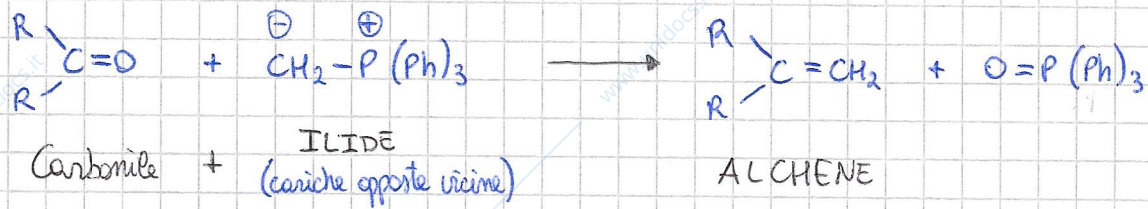
In realtà i chetali vengono colloquialmente chiamati acetali anch'essi.

La cellulosa è un polimero di glucosio con legame acetilico che si idrolizza in H<sub>2</sub>O e HCl.

→ PROTEZIONE DI CARBONILI CON CHETALE

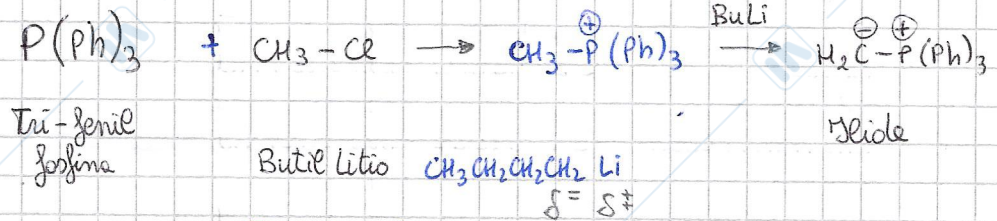


Stessa cosa con ETANDITIOLO → TIOCHETALE



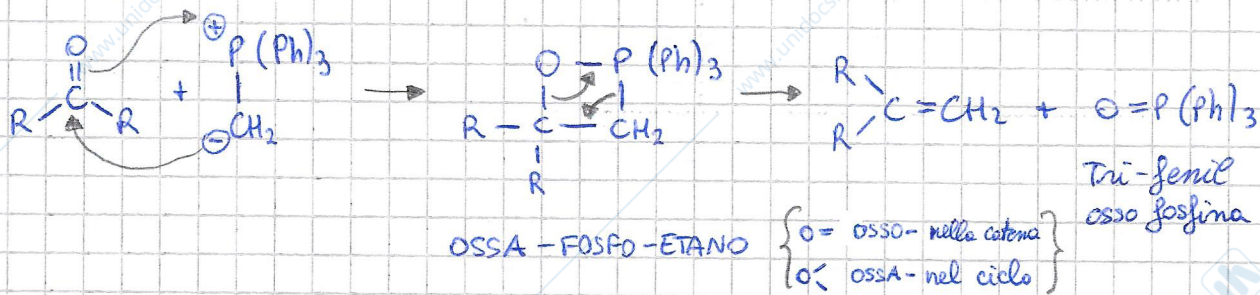
NB Dalle eliminazioni si ottiene alchene più stabile termodinamicamente. Qui si ottiene l'alchene dal carbomile.

FORMAZIONE DELL'ILIDE:

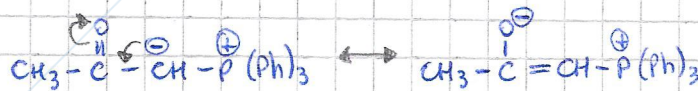


Serve base forte per strappare  $\text{H}^+$   
Sarebbe stato meno difficile con un Relettrom-attrattore

REAZIONE DI WITTIG:



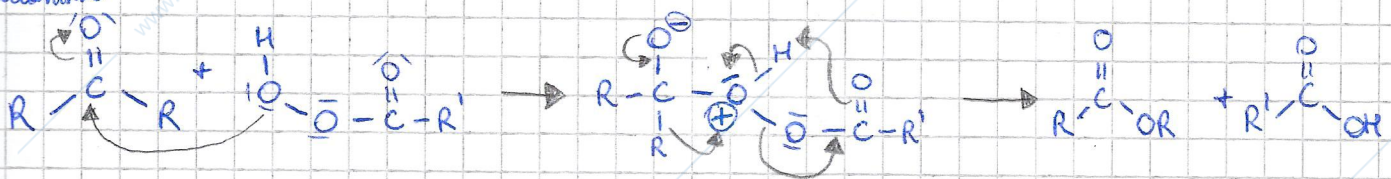
Alchene  $\left\{ \begin{array}{l} \text{CIS: normalmente (controllo cinetico)} \\ \text{TRANS: Iride stabilizzata (controllo termodinamico)} \end{array} \right.$



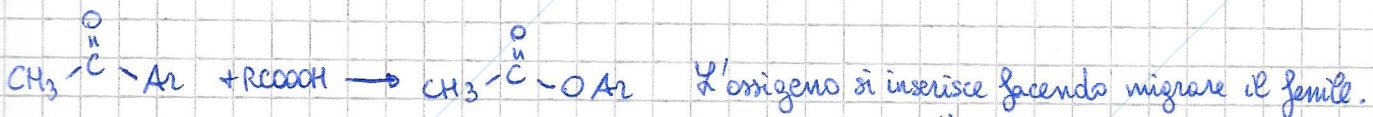
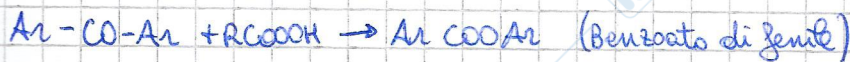
9) OSSIDAZIONE DI BAEYER-VILLIGER



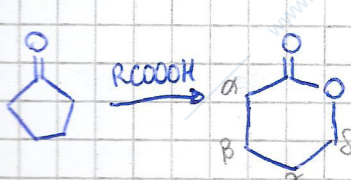
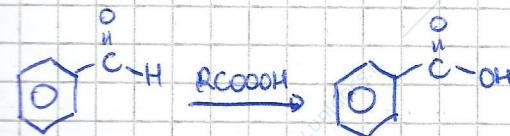
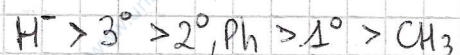
Meccanismo



TRASPOSIZIONI & RIARRANGIAMENTI



ATTITUDINI MIGRATORIE



δ-LATTONE (etero ciclico)