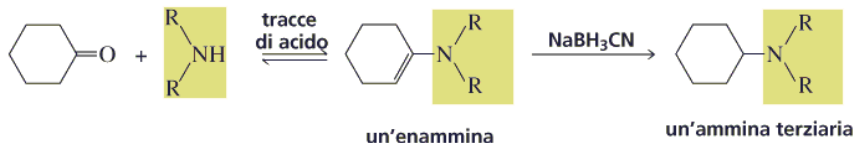
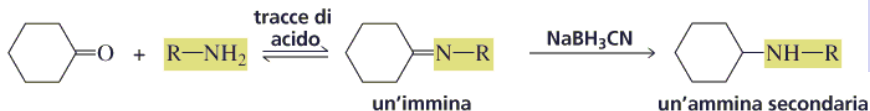
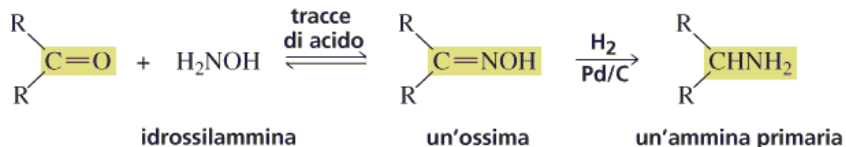
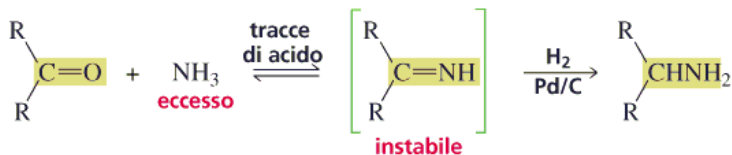


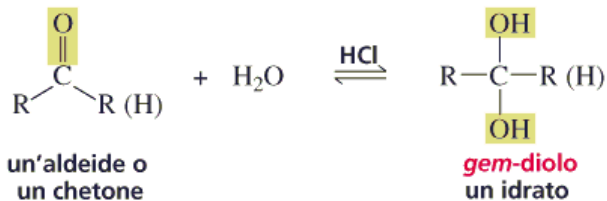
# Amminazione riduttiva: conversione di aldeidi e chetoni in ammine



Il composto carbonilico è fatto reagire con ammoniaca o derivati in presenza di riducente

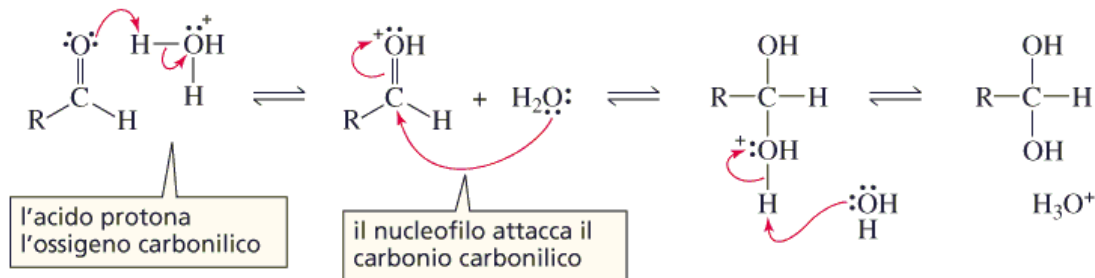
Per la riduzione:  
idrogenazione catalitica;  
**sodio cianoboridruro**  
(meno reattivo del boridruro per il gruppo -CN attrattore)  
reazione di Borch

# Reazione di aldeidi e chetoni con acqua (idratazione): i *gem*-dioli

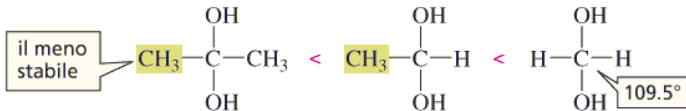
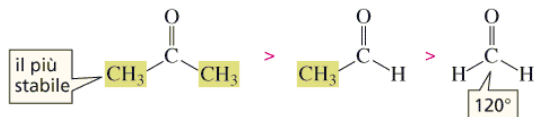
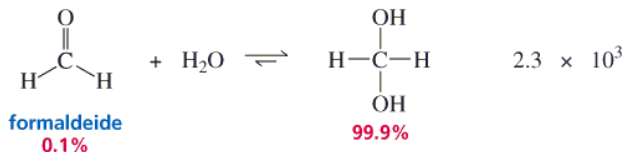
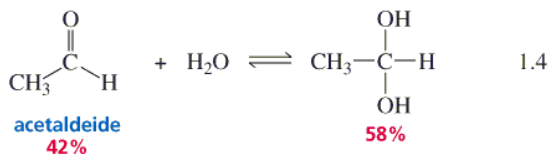
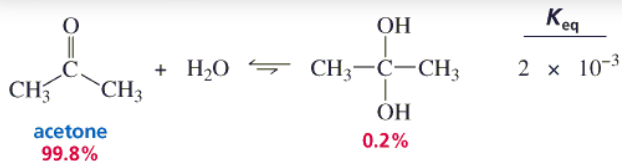


Reazione lenta, catalizzata da acidi e reversibile (l'acqua è un nucleofilo debole).

## MECCANISMO DI FORMAZIONE DI UN IDRATO CATALIZZATA DA ACIDI



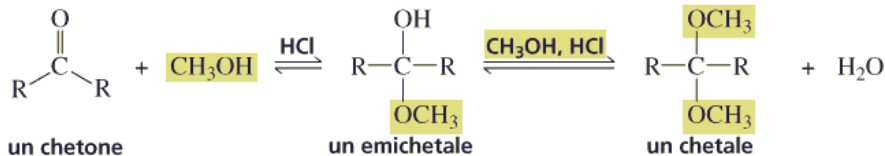
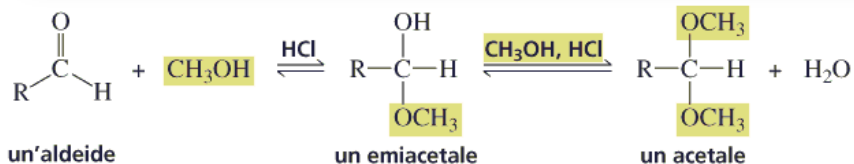
# L'equilibrio di idratazione di aldeidi e chetoni: fattori elettronici e sterici



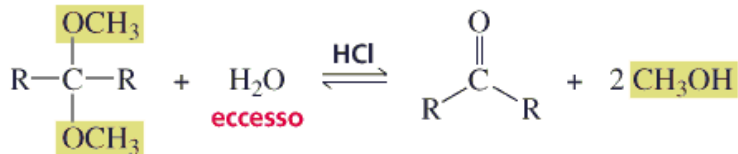
Nei chetoni in acqua prevale la forma carbonilica, nelle aldeidi (sp. formaldeide) la forma idrata.

Chetoni: fattori elettronici (gruppi donatori) stabilizzano il carbonile mentre fattori sterici destabilizzano l'idrato (carbonio  $\text{sp}^3$ , angolo  $109,5^\circ$  alloggia peggio gruppi ingombranti di un carbonile ibridato  $\text{sp}^2$ , angolo  $120^\circ$ )

# Reazioni di aldeidi e chetoni con alcoli: acetali e chetali



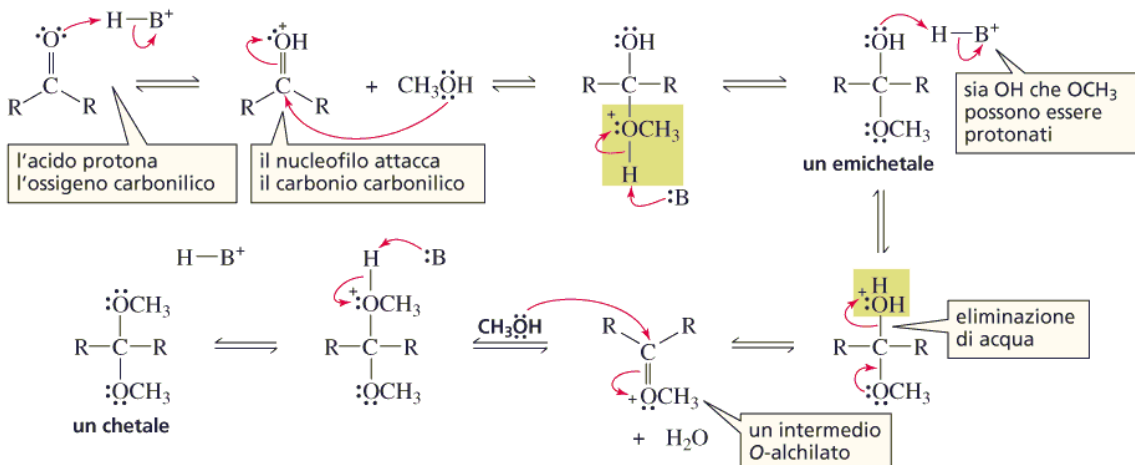
La reazione procede con attacco nucleofilo in presenza di acidi a dare emiacetali o emichetali. La successiva aggiunta di alcol porta ad acetali o chetali con perdita di acqua. La reazione è REVERSIBILE: **gli acetali danno composti carbonilici in acidi**



# L'equilibrio di formazione degli acetali/chetali: il ruolo dell'acqua

MECCANISMO DELLA FORMAZIONE ACIDO-CATALIZZATA  
DI UN ACETALE O CHETALE

TUTTI GLI STADI SONO DI  
EQUILIBRIO E REVERSIBILI



La reazione procede bene se si allontana l'acqua dalla miscela all'equilibrio (es. mediante distillazione azeotropica con trappola di Dean-Stark).

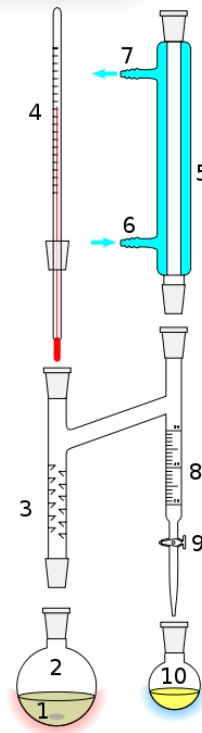
La perdita di acqua è promossa dall'ossigeno geminale che cede il doppietto di elettroni stabilizzando il catione risultante (NON è un carbocatione)

# In laboratorio: la trappola di Dean-Stark per la rimozione dell'acqua

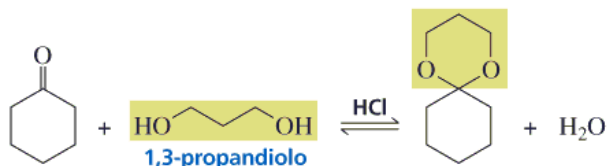
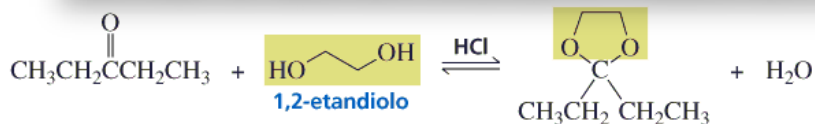


Dean–Stark apparatus setup for an azeotrope with a solvent whose density is *less than* that of water:

1. Stirrer bar/anti-bumping granules
2. Still pot
3. Fractionating column
4. Thermometer/Boiling point temperature
5. Condenser
6. Cooling water in
7. Cooling water out
8. Burette
9. Tap
10. Collection vessel

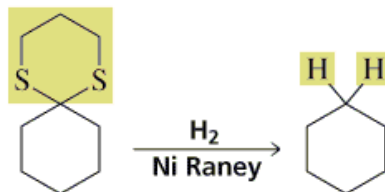
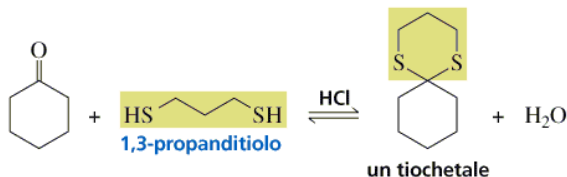
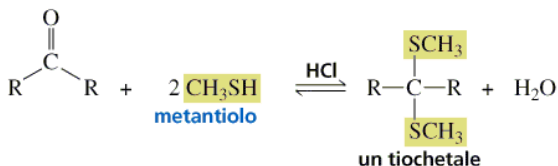


# Reazioni di aldeidi e chetoni con 1,2- e 1,3-dioli e ditioli: sintesi di acetali/chetali e tioacetali/chetali ciclici



La sintesi di acetali/chetali ciclici è favorita da fattori entropici (probabilità, molarità)

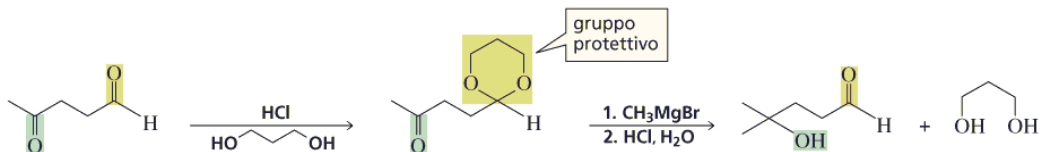
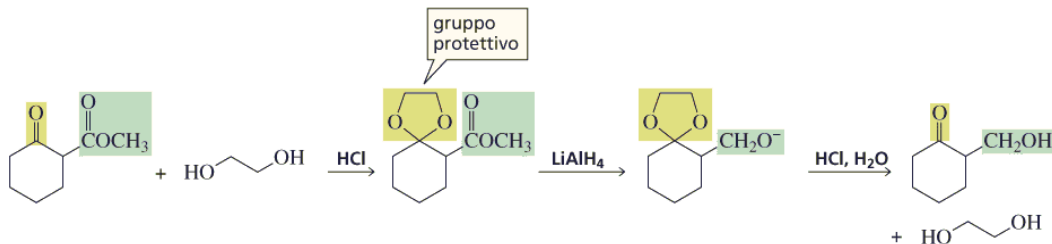
Reazioni analoghe dei tioli e ditioli con carbonili danno i tioacetali/tiochetali.



La desolfurazione riduttiva dei tiochetali con Ni Raney porta ad idrocarburi (alternativa alla Wolff-Kishner)

# Gli acetali/chetali come «gruppi protettivi»

La conversione in acetali/chetali ciclici è utilizzata come strategia di «protezione» dei gruppi carbonilici per condurre reazioni su altri gruppi: al termine il gruppo protettivo viene rimosso.



# Verifica

-Come si possono convertire aldeidi e chetoni in ammine ? Quali riducenti si possono usare ?

-Quali fattori governano l'equilibrio di idratazione dei composti carbonilici ? Quali sono i prodotti ?

-Quali prodotti si formano per reazione di aldeidi e chetoni con alcoli ? In che condizioni ? E' un processo irreversibile ? Quale accorgimento sperimentale può migliorare le rese di reazione ?

-Quali prodotti si ottengono con 1,2- e 1,3-dioli e ditioli ? Qual è il loro principale utilizzo in sintesi ?

-Come si rimuove il gruppo tioacetale o tiochetale ? Quali prodotti si ottengono?