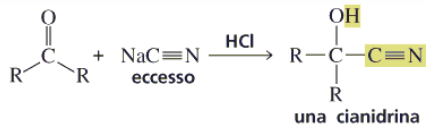
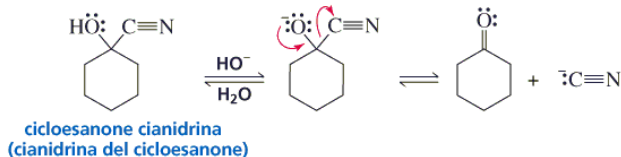
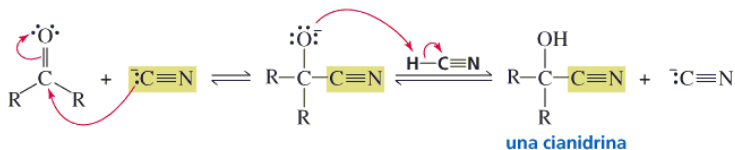


Reazione di aldeidi e chetoni con ione cianuro: sintesi di cianidrine (α -idrossinitrili)

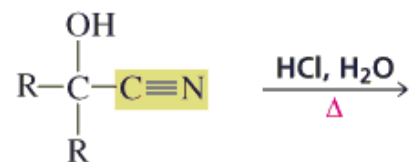


MECCANISMO DELLA REAZIONE DI UN'ALDEIDE O UN CHETONE CON L'ACIDO CIANIDRICO

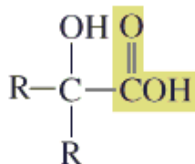


- 1) Si aggiunge HCl a CN^- in eccesso per generare in situ HCN che è gassoso e tossico
- 2) La protonazione dell'alcossido intermedio da parte di HCN ($\text{pK}_a = 9.14$) stabilizza la cianidrina
- 3) In basi le cianidrine eliminano CN^- (base debole) attraverso l'alcossido

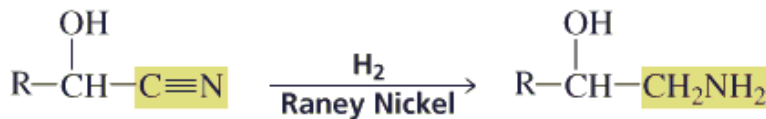
Le cianidrine in sintesi organica: α -idrossiacidi e β -amminoalcoli



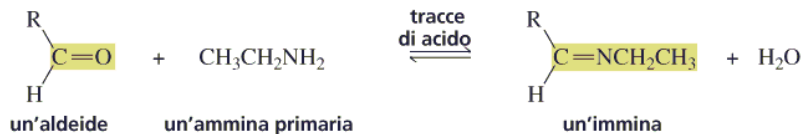
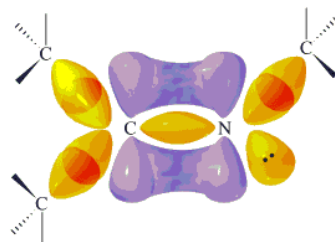
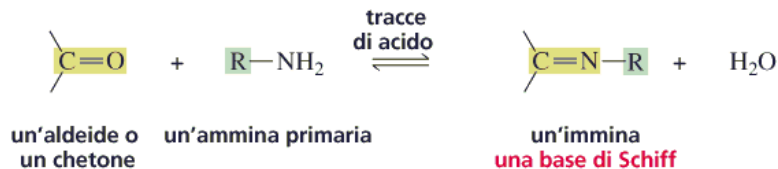
una cianidrina



un acido α -idrossicarbossilico



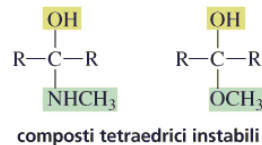
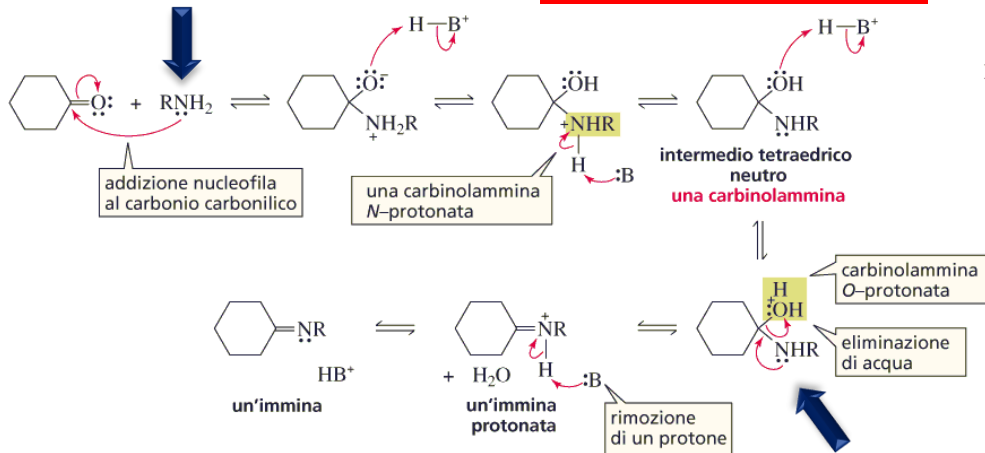
Reazioni di aldeidi e chetoni con ammine primarie: sintesi di immine



Simile al carbonile: C e N sono ibridati sp^2 , la coppia solitaria dell'azoto è in un orbitale sp^2 .
Possono dare luogo ad isomeri E/Z

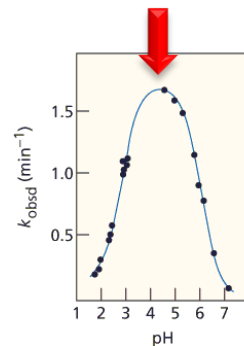
Meccanismo di formazione delle immine: il ruolo del pH nella reazione di addizione-eliminazione

MECCANISMO DI FORMAZIONE DI UNA IMMINA

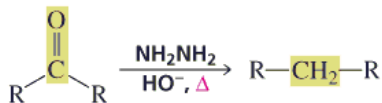


La reazione procede a pH controllato (4-5) perché:

- 1) l'ammina NON deve essere tutta protonata (nucleofilo)
- 2) l'intermedio tetraedrico (carbinolammina) DEVE O-protonarsi per perdere H₂O, altrimenti la reazione retrocede



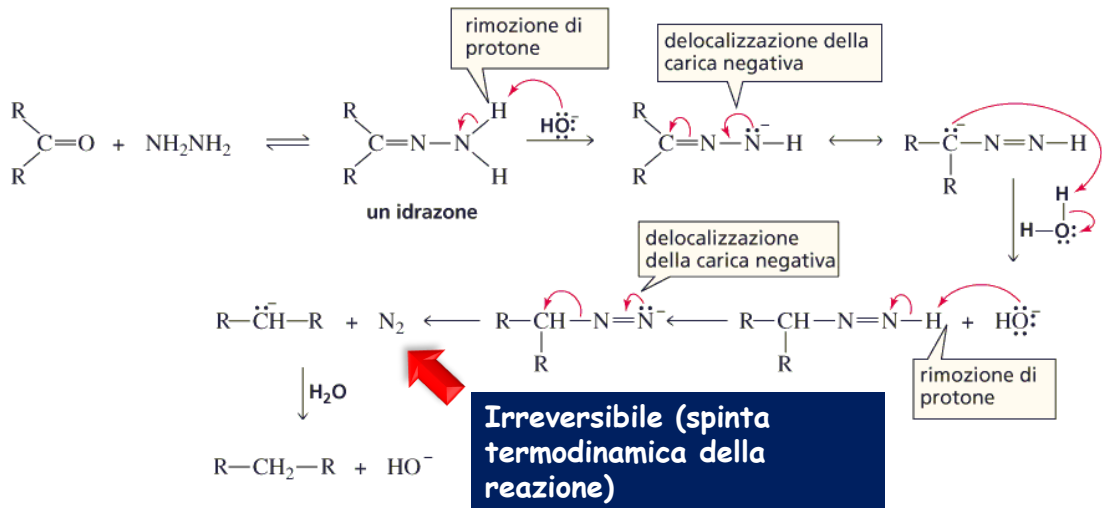
Reazioni di aldeidi e chetoni con altri composti contenenti il gruppo $-NH_2$: sintesi di ossime e idrazoni



Se l'idrazone della reazione di un'aldeide o chetone con idrazina è trattato con basi a caldo, si ha conversione in gruppo $-\text{CH}_2-$ (deossigenazione, o riduzione di Wolff-Kishner)

La deossigenazione di aldeidi e chetoni con idrazina in basi: la riduzione di Wolff-Kishner

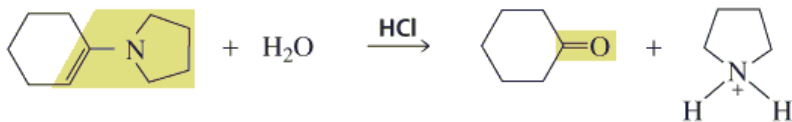
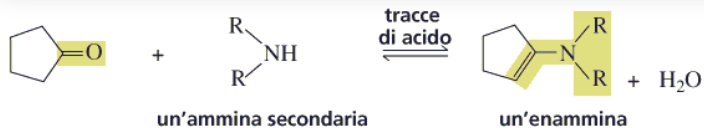
MECCANISMO DELLA RIDUZIONE DI WOLFF-KISHNER



La reazione richiede:

- 1) Deprotonazione all'azoto dell'idrazone iniziale da parte di OH⁻;
- 2) Riprotonazione al carbonio dell'anione ad opera dell'acqua (tautomeria);
- 3) Seconda deprotonazione all'azoto dell'intermedio -N=N-H;
- 4) Eliminazione di azoto gassoso stabile

Reazioni di aldeidi e chetoni con ammine secondarie: sintesi di enammine (α,β -insature)

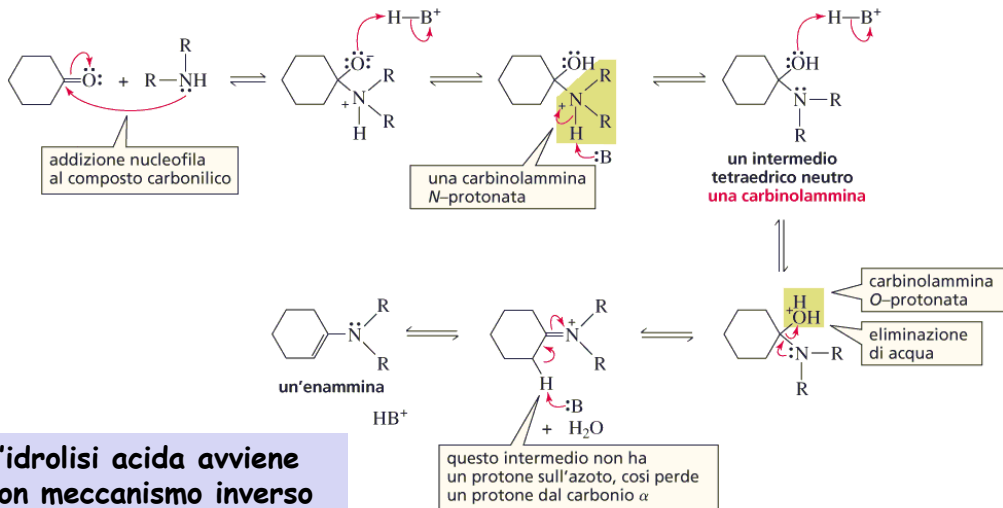


Le enammine si sintetizzano nelle stesse condizioni delle immine e la reazione è **REVERSIBILE**: per trattamento con acidi acquosi rigenerano il carbonile e l'ammina secondaria

Meccanismo di formazione delle enammine: generazione del doppio legame C=C per disidratazione via deprotonazione in α della carbinolammina protonata

TUTTI GLI STADI SONO DI EQUILIBRIO E REVERSIBILI

MECCANISMO DI FORMAZIONE DI UNA ENAMMINA



L'idrolisi acida avviene con meccanismo inverso

Verifica

- Cosa sono le cianidrine? Come si sintetizzano ? Qual è il loro utilizzo in sintesi ?
- Quali prodotti si ottengono per reazione di aldeidi e chetoni con le ammine primarie ? E' una reazione reversibile o irreversibile ? Qual è il ruolo del pH ?
- Come è ibridizzato l'azoto nelle immine ?
- Quali sono i prodotti di reazione di aldeidi e chetoni con idrossilamine e idrazine ?
- Quali prodotti si ottengono per reazione di aldeidi e chetoni con idrazina in basi a caldo ? E' una reazione reversibile ? Perché?
- Quali prodotti si ottengono per reazione di aldeidi e chetoni con ammine secondarie ? È una reazione reversibile ?