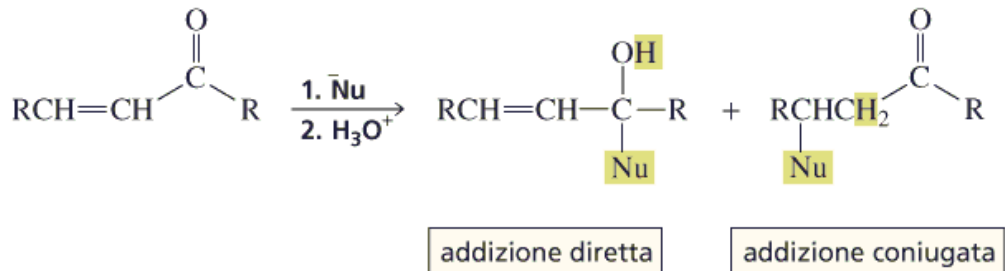
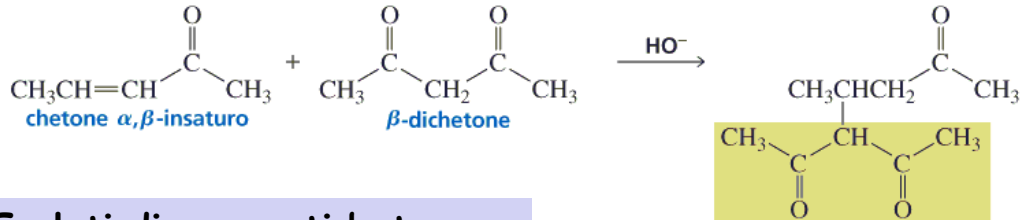
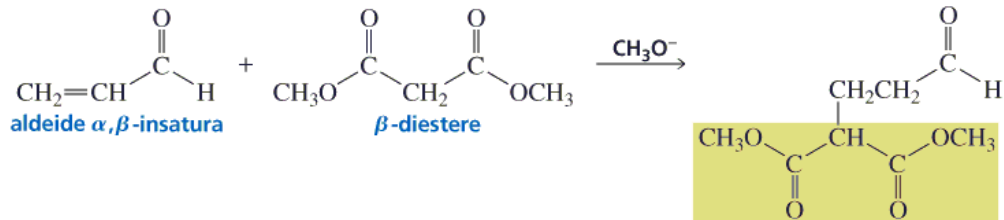


Composti carbonilici- alchilazioni al carbonio in β



I composti carbonilici coniugati presentano due siti reattivi verso i nucleofili: il carbonio carbonilico (elettrofilo) e il carbonio in beta (elettrofilo).

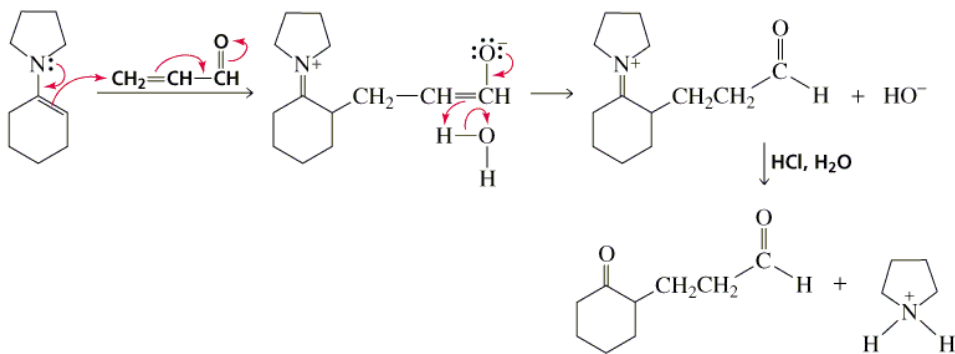
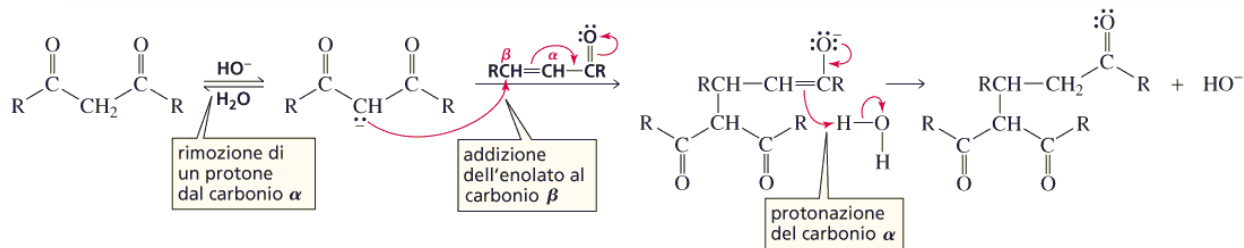
La reazione di Michael: addizioni di enolati a composti carbonilici α,β -insaturi



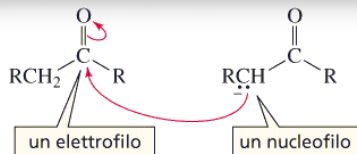
Enolati di composti beta-dicarbonilici sono basi deboli e danno addizione coniugata (controllo termodinamico)

Sintesi di composti 1,5-dicarbonilici

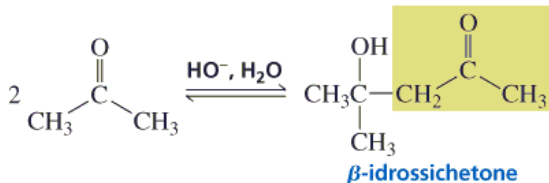
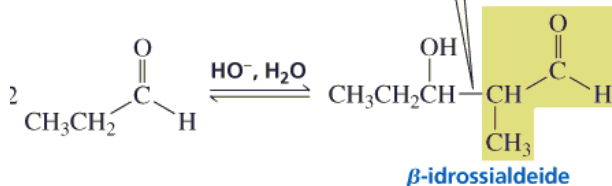
La reazione di Michael e la sintesi enamminica di Stork: i meccanismi sono analoghi



La addizione aldolica: addizione di enoli/enolati ad aldeidi e chetoni



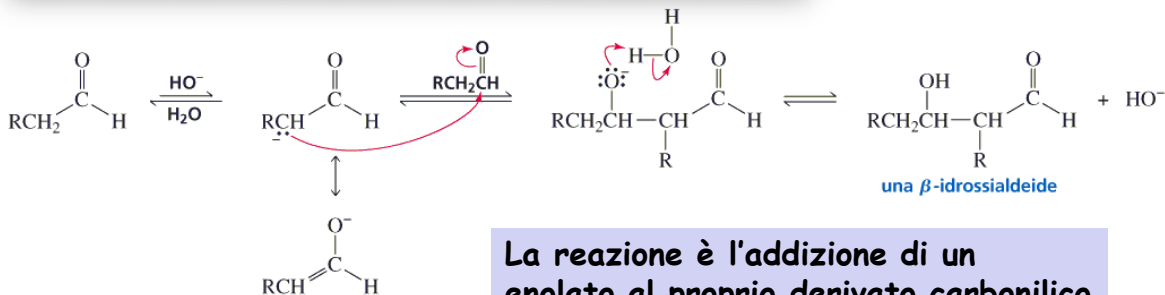
il nuovo legame si forma tra il carbonio α e il carbonio che era originariamente il carbonio carbonilico



Reazione tra due molecole dello stesso composto carbonilico che fungono da elettrofilo e nucleofilo in alfa (attraverso un intermedio enolico/enolato)

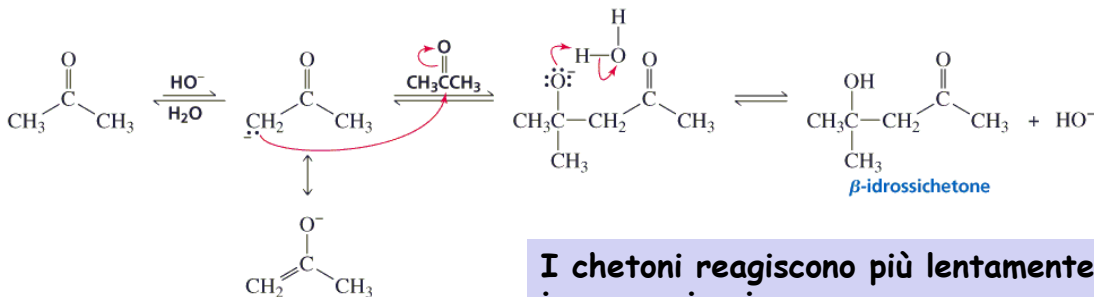
Sintesi di composti beta-idrossicarbonilici (ald-oli)

La addizione aldolica: meccanismo



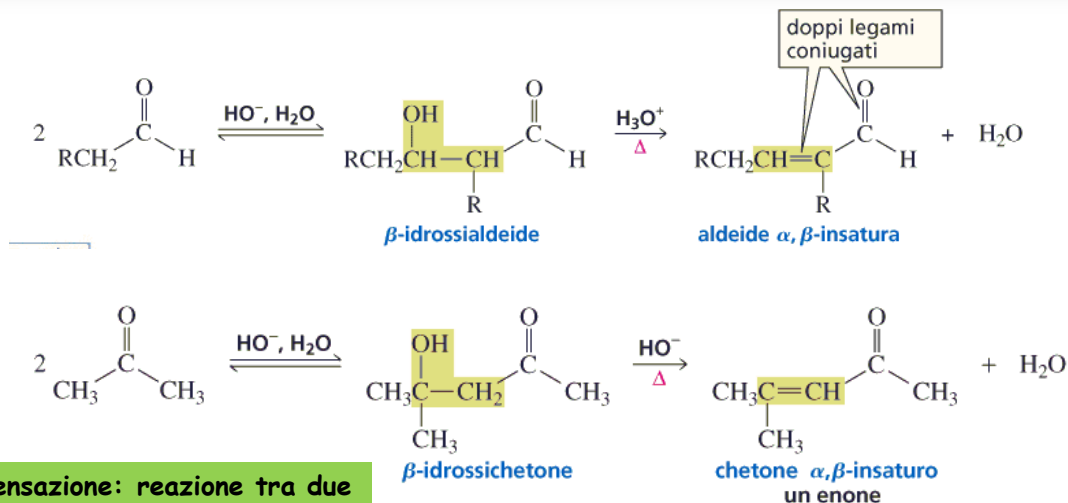
La reazione è l'addizione di un enolato al proprio derivato carbonilico

Le aldeidi non danno alfa-alcilazione in basi perché prevale la addizione aldolica



I chetoni reagiscono più lentamente e in rese minori

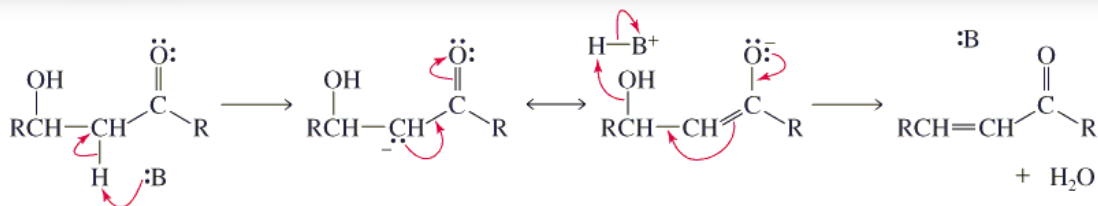
Disidratazione acida dei prodotti di addizione aldolica: la condensazione aldolica e la sintesi di carbonili α,β -insaturi



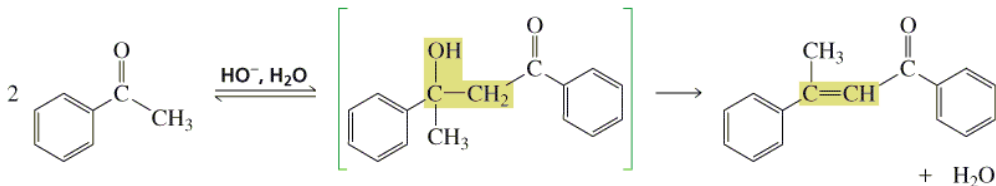
Condensazione: reazione tra due molecole con formazione di legame C-C e perdita di una molecola piccola (es acqua alcol)

In acidi o per riscaldamento i prodotti di addizione aldolica perdono acqua per dare i derivati insaturi coniugati

La disidratazione basica dei prodotti di addizione aldolica è una reazione E1cB (eliminazione monomolecolare della base coniugata)



La E1cB procede in due stadi per generare un anione che poi elimina OH^-



Se vi sono gruppi aromatici la disidratazione è spontanea, favorita dalla coniugazione del doppio legame

Verifica

- Come si alchilano in beta i composti carbonilici coniugati?
- Quali prodotti si formano per reazione degli enolati con composti carbonilici coniugati ? Quali prodotti si formano dagli enolati dei composti beta-dicarbonilici (reazione di Michael)?
- Come si effettua una addizione aldolica? Quali prodotti si generano ?
- Perché le aldeidi danno con difficoltà alfa alchilazione ?
- In che condizioni si effettua la condensazione aldolica ? Quale catalisi è richiesta ?
- Con che meccanismo procede la disidratazione degli aldoli promossa da basi ?