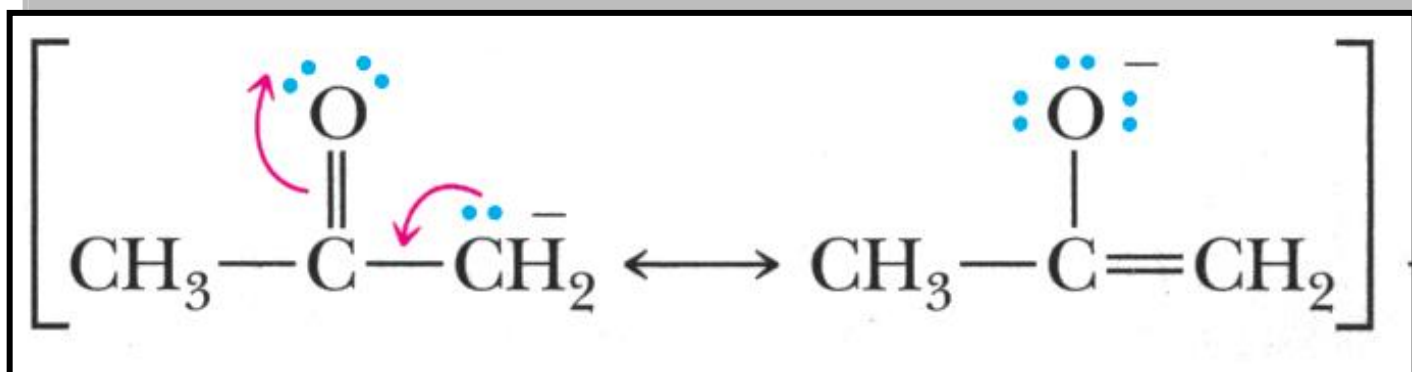
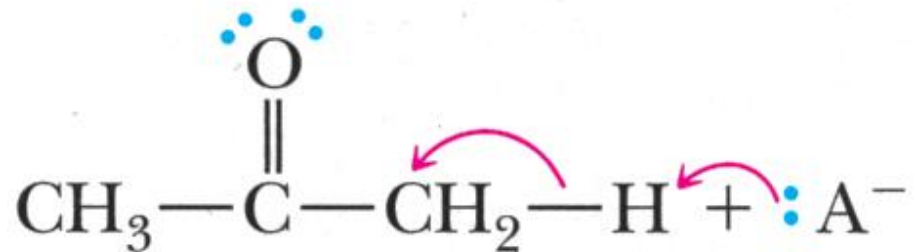
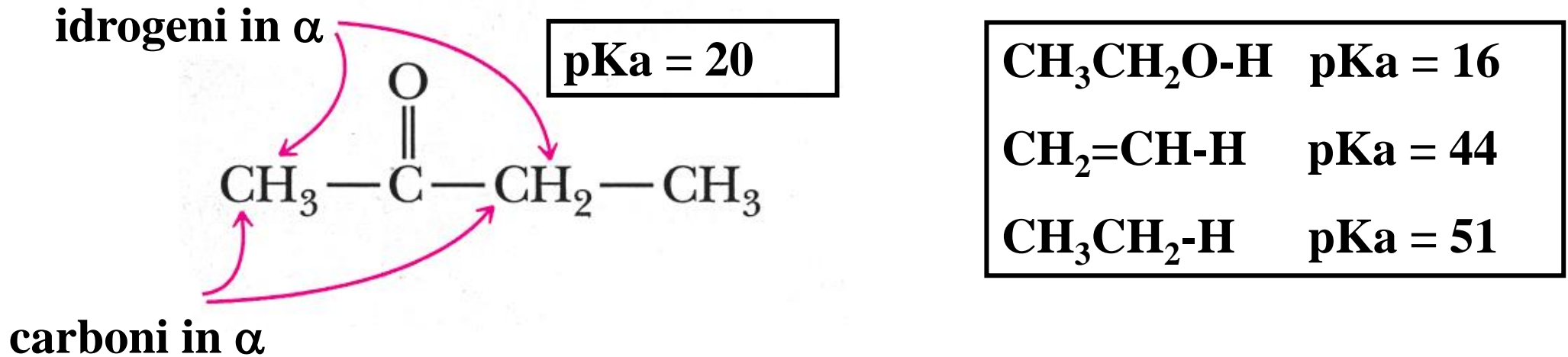


## Anioni enolato

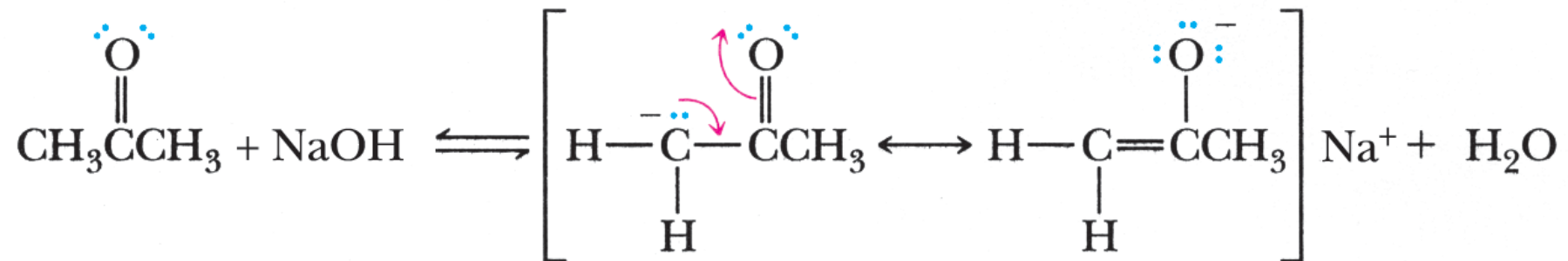
L'anione enolato è formato per rimozione di un protone in  $\alpha$  ad un carbonile



Gli idrogeni in  $\alpha$  ad un carbonile sono molto più acidi rispetto agli idrogeni degli alcani



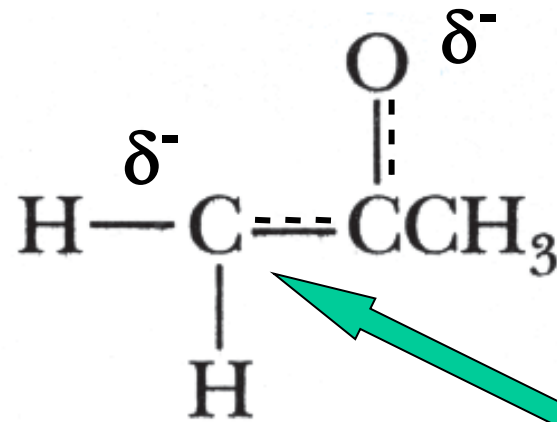
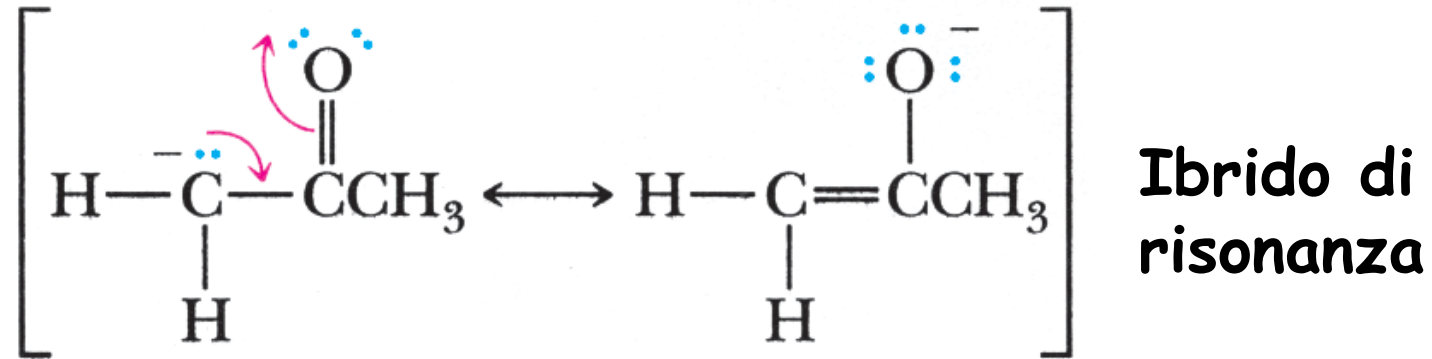
Questa notevole differenza nel comportamento acido è giustificata dal fatto che l'anione enolato è fortemente stabilizzato per risonanza



## Costanti di acidità di alcuni composti organici

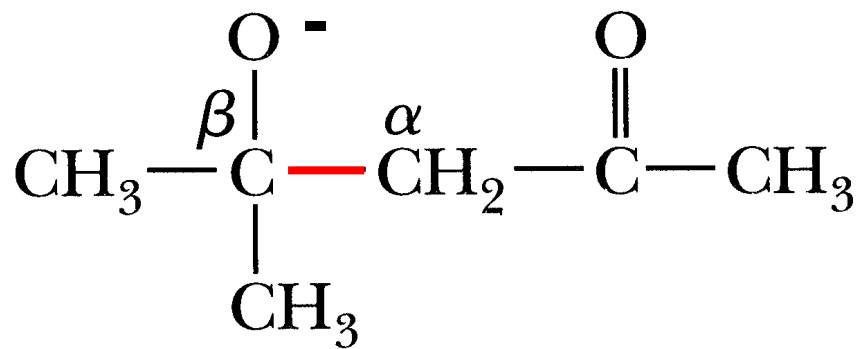
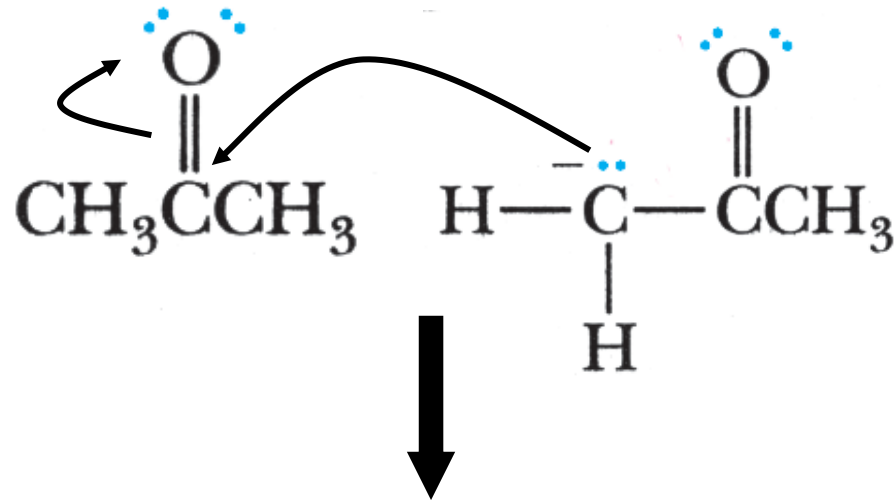
Gruppo funzionale	Esempio	pKa
Aldeide	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$	17
Chetone	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	19
Estere	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COCH}_3$	25
N,N-dialchilamide	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CN}(\text{CH}_3)_2$	30
Dialchilammina	$\text{HN}(\textit{i}\text{-C}_3\text{H}_7)_2$	40

Gli anioni enolato sono importanti perché generano un carbonio di tipo carbanionico (fortemente nucleofilo)



Carbonio nucleofilo

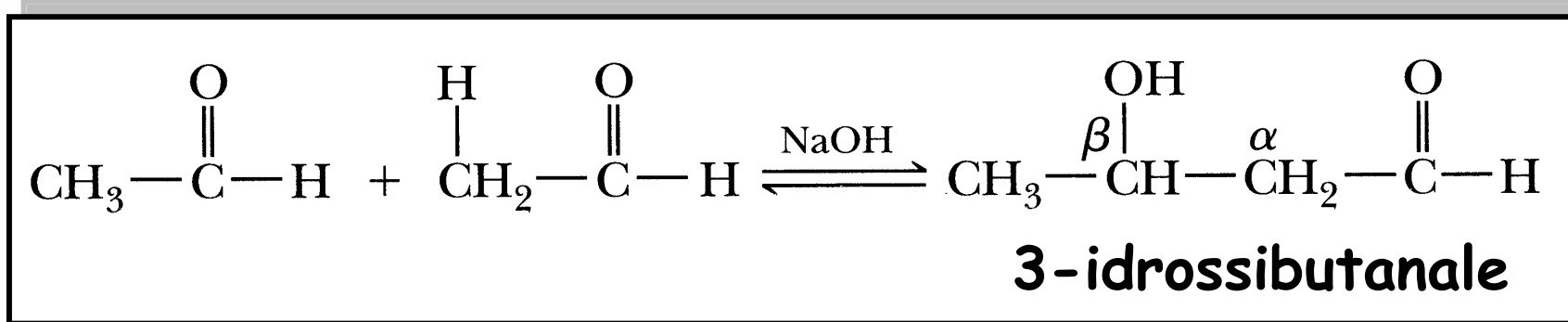
**Il carbonio  $\alpha$  dell'enolato (nucleofilo) può reagire con gli elettrofili e quindi anche con un carbonio carbonilico**



**Il risultato di questa reazione è la formazione di un nuovo legame C-C**

Composto  $\beta$ -idrossicarbonilico  
(OH è in beta rispetto al carbonile)

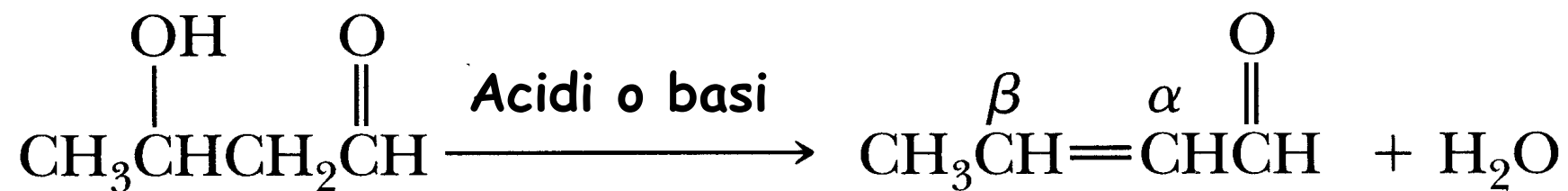
## La condensazione aldolica



**Un Aldolo è una  $\beta$ -idrossialdeide**

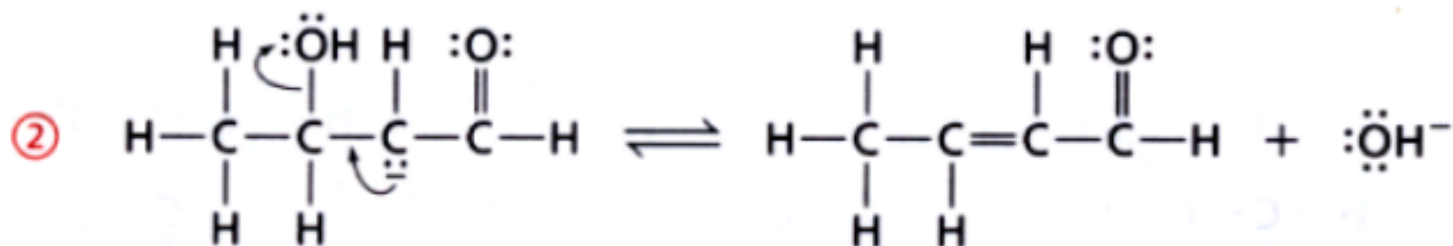
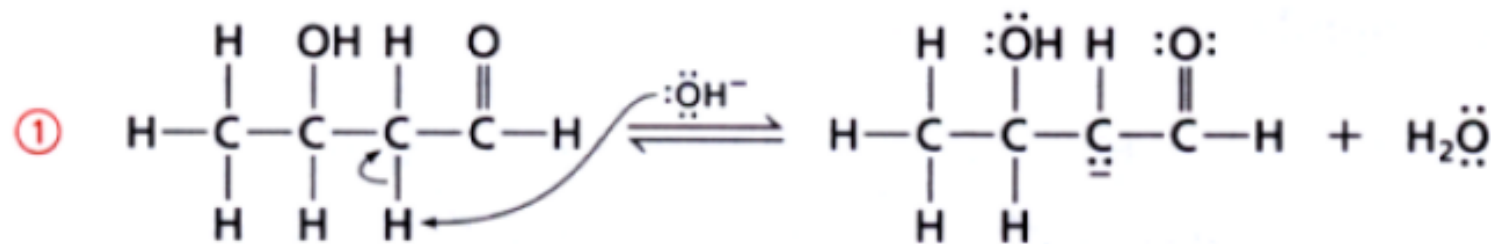
La reazione di condensazione aldolica è data da aldeidi o chetoni che hanno idrogeni in  $\alpha$  al carbonile, che quindi in ambiente basico possono formare anioni enolato

Le  $\beta$ -idrossialdeidi e i  $\beta$ -idrossichetoni disidratano facilmente in ambiente acido o basico portando al composto carbonilico  $\alpha,\beta$ -insaturo



## Meccanismo di disidratazione di una $\beta$ -idrossialdeide base-catalizzata (meccanismo E1cb):

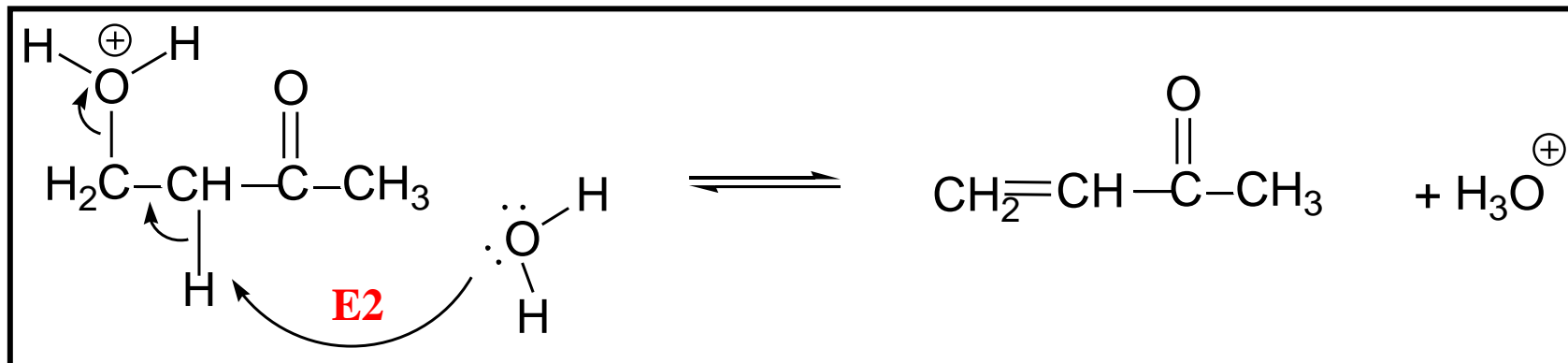
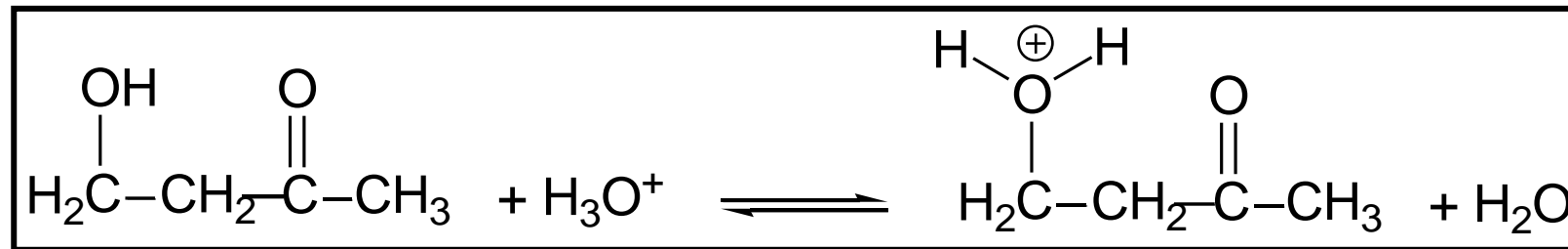
(Eliminazione di tipo 1 catalizzata da basi)



Si forma un doppio legame coniugato con il gruppo carbonilico.

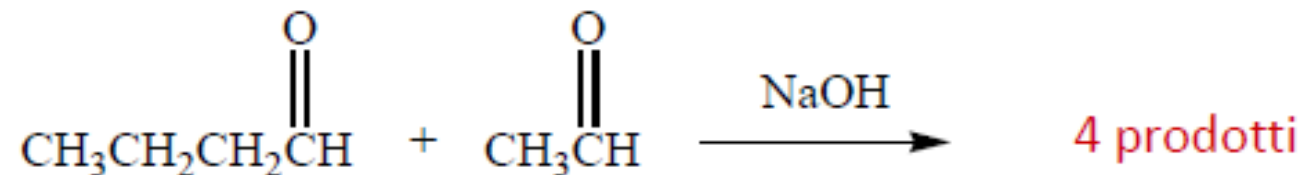
Il meccanismo di eliminazione è diverso da quelli visti in precedenza (E1 e E2) perchè vi è inizialmente la formazione di un carbanione, permessa dalla presenza della funzione carbonilica. Inoltre il gruppo uscente è un  $\text{OH}^-$ , un gruppo uscente non particolarmente buono.

**Meccanismo di disidratazione di un  $\beta$ -idrossichetone  
acido-catalizzata, in 2 passaggi:**

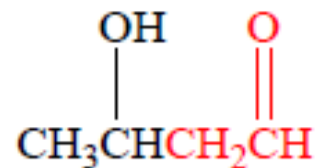
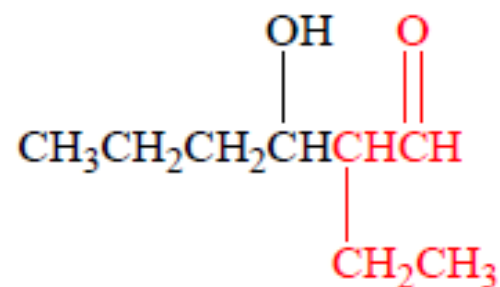
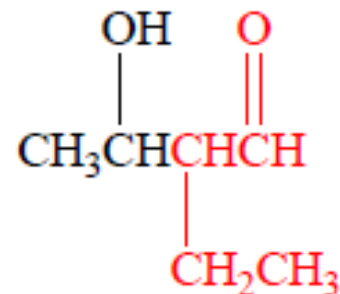
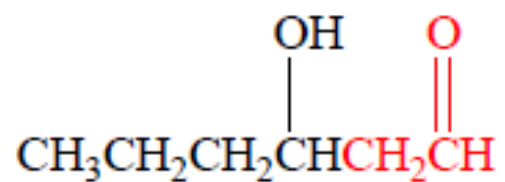


reazione di eliminazione (E1 o E2) a seconda del substrato

## Condensazione aldolica incrociata

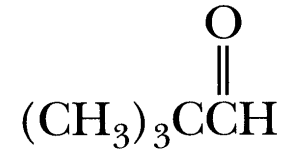
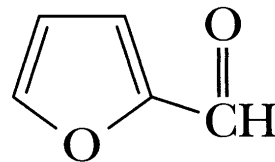
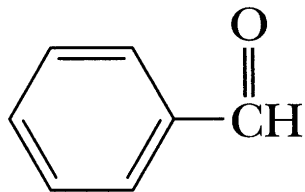
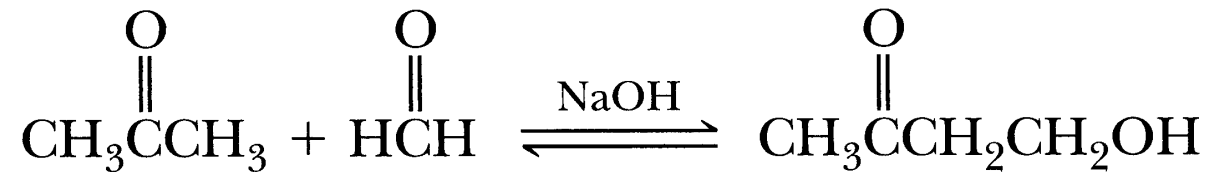


Non conveniente da un punto di vista sintetico con questi due substrati



## Condensazione aldolica incrociata

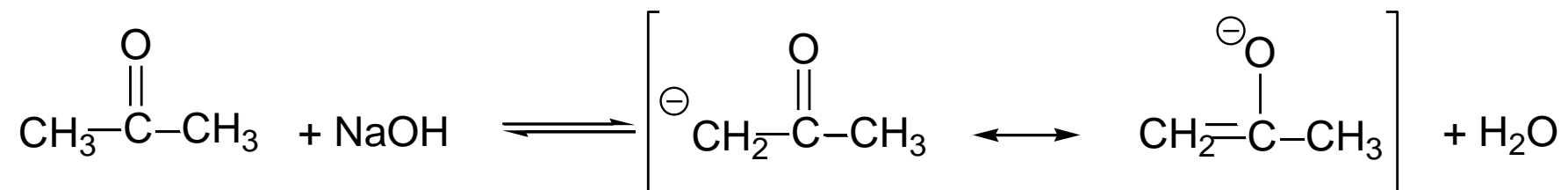
Convenienza sintetica: tra una aldeide (o un chetone) con idrogeni in  $\alpha$  (che produce lo ione enolato) e un'altra aldeide priva di idrogeni in  $\alpha$  (che non può produrre lo ione enolato)



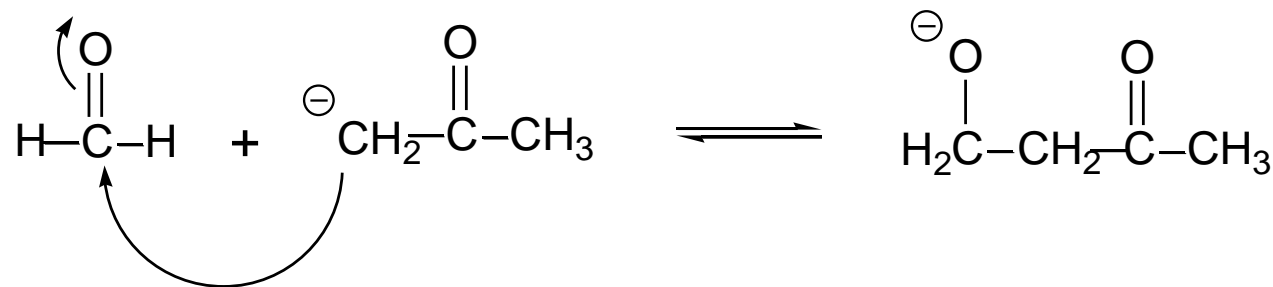
Alcuni esempi di aldeidi prive di idrogeni in  $\alpha$

# Meccanismo di una reazione di condensazione aldolica incrociata

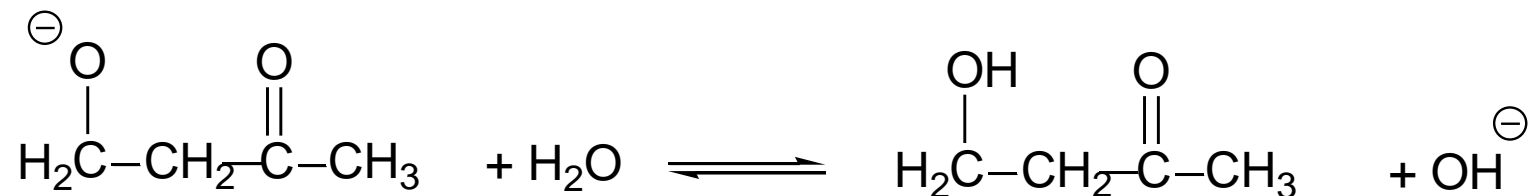
**I passaggio:** formazione dello ione enolato sul chetone dotato di un atomo di idrogeno in  $\alpha$  al carbonile



**II passaggio:** attacco nucleofilo dello ione enolato sull'aldeide, priva di atomi di idrogeno in  $\alpha$  al carbonile

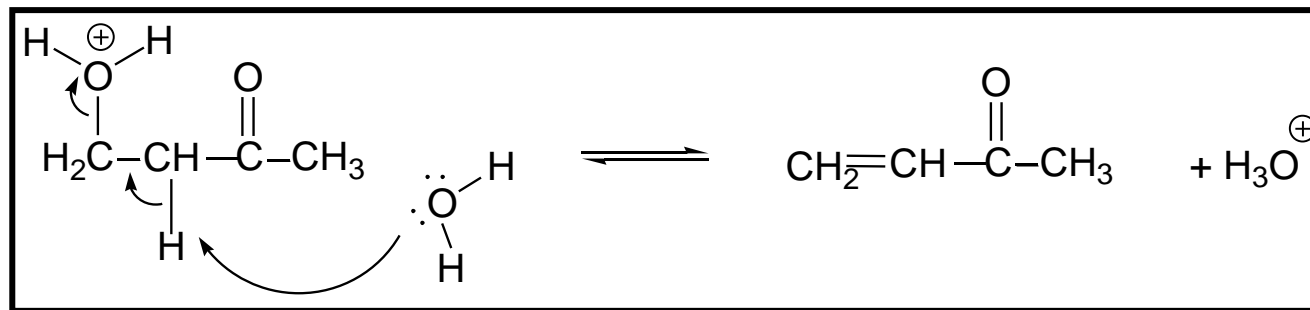
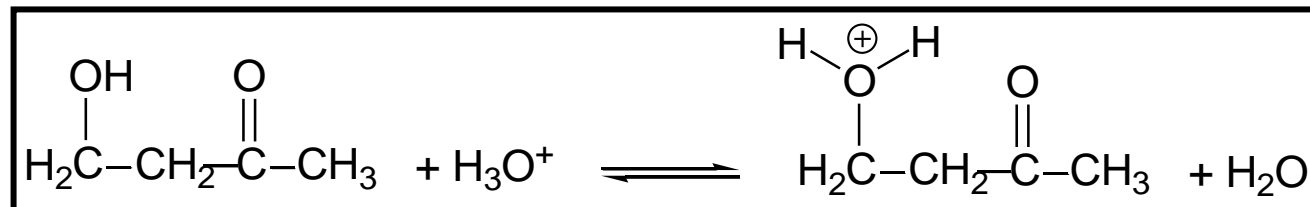


**III passaggio: protonazione dello ione alcossido da parte del solvente ed ottenimento del prodotto finale, il 4-idrossi-2-butanone.**

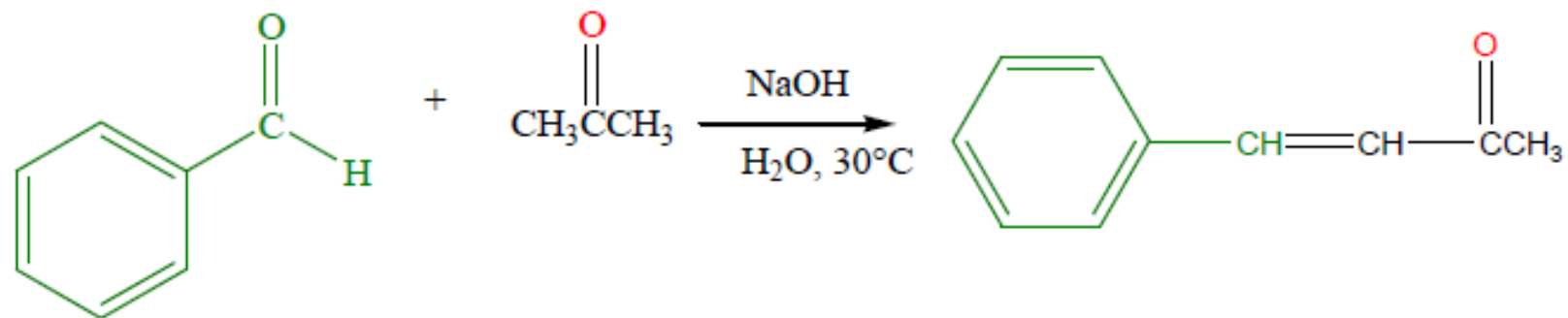
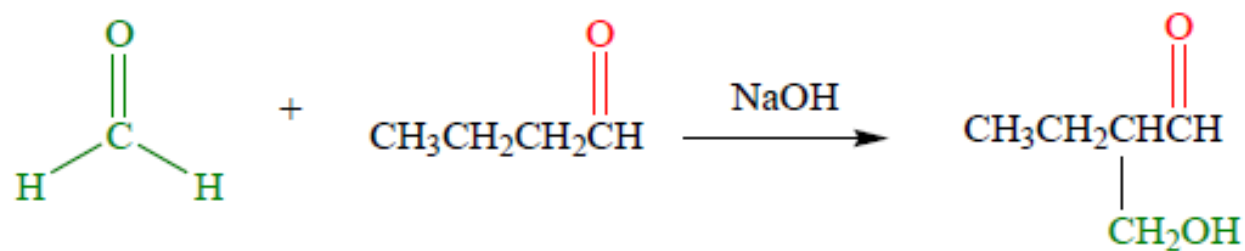


**In seguito ad aggiunta di acidi o per ulteriore aggiunta di basi concentrate a caldo, il  $\beta$ -idrossichetone può disidratare a dare un chetone  $\alpha,\beta$ -insaturo (in questo caso, il but-3-en-2-one).**

**Meccanismo di disidratazione acido-catalizzata, in 2 passaggi:**

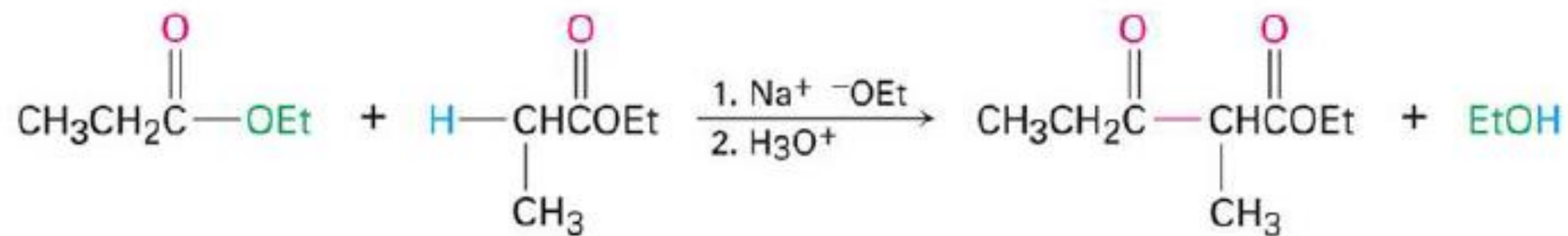


## Condensazione aldolica incrociata



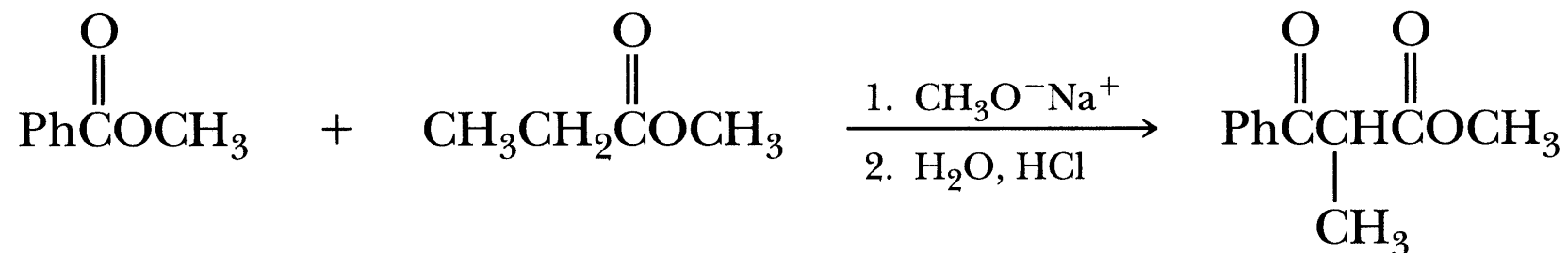


## La condensazione di Claisen

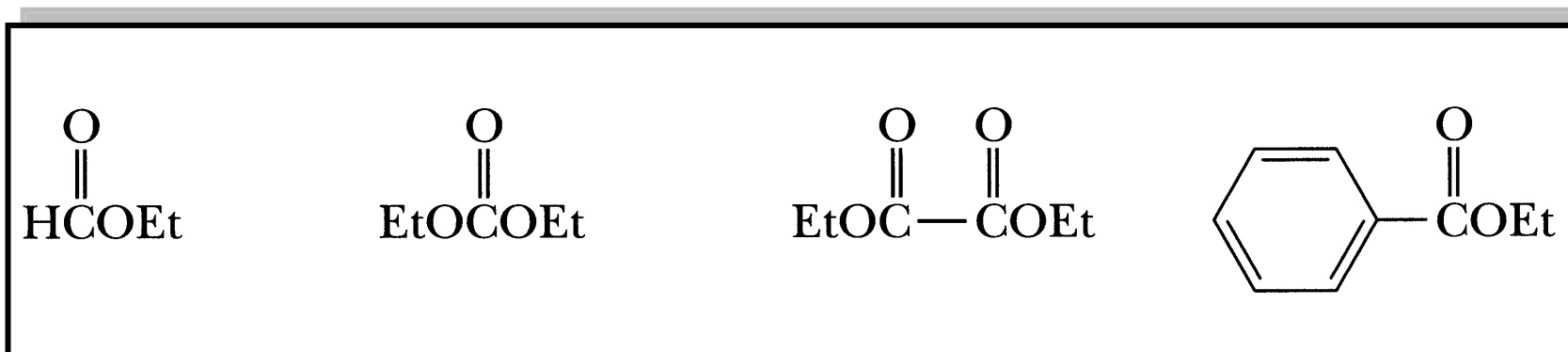


## Condensazione di Claisen incrociata

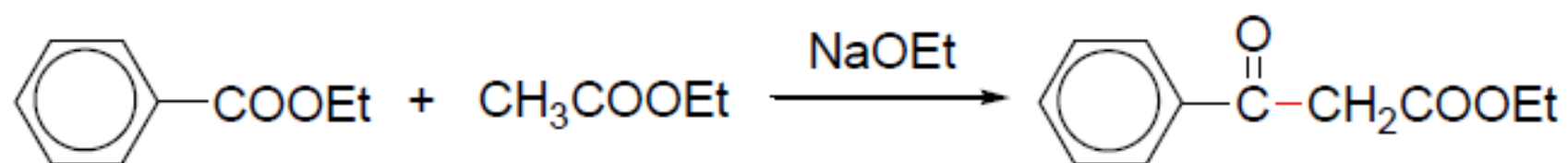
E' utile se avviene tra un estere con idrogeni in  $\alpha$  (che produce lo ione enolato) e un altro estere, privo di idrogeni in  $\alpha$ , che funge da elettrofilo.



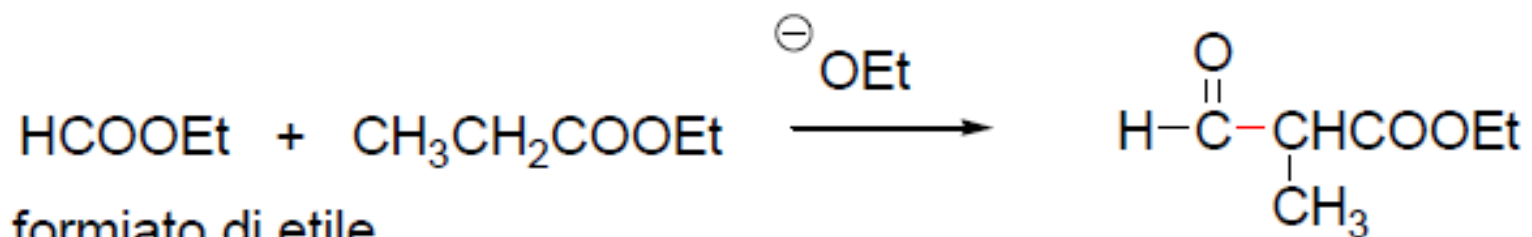
Esempi di esteri privi di idrogeni in  $\alpha$ :



## La condensazione di Claisen incrociata



benzoato di etile



formiato di etile