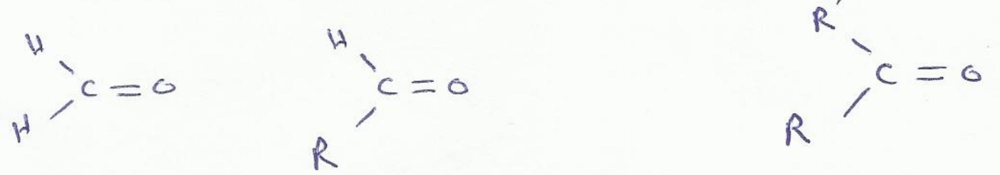
Aldehydes and Ketones 1 chapter: 18 , page: 657

Nucleophilic Addition

الالدهايدات والكيتونات

الاضافة النيوكليوفيلية

- structure

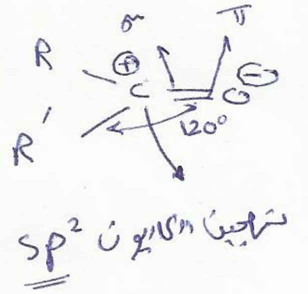


aldehyde ketone

R: aliphatic or aromatic

مركبات الالدهايدات والكيتونات تحتوي على مجموعة كاربونيل (carbonyl group) ولذلك تسمى مركبات الكاربونيل (carbonyl compounds)

- هناك اختلاف في الخواص بين الالدهايد والكيتونات حيث ان: 1) الالدهايد سهلة الاكسدة اما الكيتونات فتتأكسد بصعوبة 2) الالدهايد اكثر فعالية من الكيتونات في اضافة النيوكليوفيل على الكاربونيل



- مجموعة الكاربونيل تكون بشكل مستوي (plane) ذات الكترونات مجموعة الكاربونيل (اي الالكترونات الواحدة المزدوجة بين الكاربون والاوكسجين) تتجه نحو الذرة الاعلى كهروسالبية اي نحو الاوكسجين ولذلك تضع اشارة موجبة على الكاربون واشارة سالبة على الاوكسجين

- مركبات الالدهايدات والكيتونات هي مركبات قطبية ومقدار عزم ثنائي القطب هو (2.3-2.8 D)
- الخواص الفيزيائية والكيميائية تتحدد بواسطة مجموعة الكاربونيل

- Nomenclature التسمية

- الاسماء الشائعة (common names) للالدهايدات هي مشتقة من اسم الحامض الكاربوكسيلي مع استبدال المقطع (-ic acid) بالمقطع (aldehyde)

Ex

HCOOH ≡ H-C(H)=O

formic acid — حامض كاربوكسيلي

formaldehyde — الفورمالديهايد

(Methanal)

الجدول (1-18) يبين اسماء الحوامض الكاربوكسيلية

الجدول (1-19) يبين اسماء الالدهايدات المقابلة لاسم الحامض

اسماء الحوامض الكاربوكسيلية

18.2 Nomenclature

The aliphatic carboxylic acids have been known for a long time, and as a result have common names that refer to their sources rather than to their chemical structures. The **common names** of the more important acids are shown in Table 18.1. *Formic acid*, for example, adds the sting to the bite of an ant (Latin: *formica*, ant); *butyric acid* gives rancid butter its typical smell (Latin: *butyrum*, butter);

Table 18.1 CARBOXYLIC ACIDS

Name	Formula	M.p., °C	B.p., °C	Solub., g/100 g H_2O
Formic	$HCOOH$	8	100.5	∞
Acetic	CH_3COOH	16.6	118	∞
Propionic	CH_3CH_2COOH	−22	141	∞
Butyric	$CH_3(CH_2)_2COOH$	− 6	164	∞
Valeric	$CH_3(CH_2)_3COOH$	−34	187	3.7
Caproic	$CH_3(CH_2)_4COOH$	− 3	205	1.0
Caprylic	$CH_3(CH_2)_6COOH$	16	239	0.7
Capric	$CH_3(CH_2)_8COOH$	31	269	0.2
Lauric	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	44	225^{100}	i.
Myristic	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	54	251^{100}	i.
Palmitic	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	63	269^{100}	i.
Stearic	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	70	287^{100}	i.
Oleic	*cis*-9-Octadecenoic	16	223^{10}	i.
Linoleic	*cis,cis*-9,12-Octadecadienoic	− 5	230^{16}	i.
Linolenic	*cis,cis,cis*-9,12,15-Octadecatrienoic	−11	232^{17}	i.
Cyclohexanecarboxylic	*cyclo*-$C_6H_{11}COOH$	31	233	0.20
Phenylacetic	$C_6H_5CH_2COOH$	77	266	1.66
Benzoic	C_6H_5COOH	122	250	0.34
o-Toluic	*o*-$CH_3C_6H_4COOH$	106	259	0.12
m-Toluic	*m*-$CH_3C_6H_4COOH$	112	263	0.10
p-Toluic	*p*-$CH_3C_6H_4COOH$	180	275	0.03
o-Chlorobenzoic	*o*-ClC_6H_4COOH	141		0.22
m-Chlorobenzoic	*m*-ClC_6H_4COOH	154		0.04
p-Chlorobenzoic	*p*-ClC_6H_4COOH	242		0.009
o-Bromobenzoic	*o*-BrC_6H_4COOH	148		0.18
m-Bromobenzoic	*m*-BrC_6H_4COOH	156		0.04
p-Bromobenzoic	*p*-BrC_6H_4COOH	254		0.006
o-Nitrobenzoic	*o*-$O_2NC_6H_4COOH$	147		0.75
m-Nitrobenzoic	*m*-$O_2NC_6H_4COOH$	141		0.34
p-Nitrobenzoic	*p*-$O_2NC_6H_4COOH$	242		0.03
Phthalic	*o*-$C_6H_4(COOH)_2$	231		0.70
Isophthalic	*m*-$C_6H_4(COOH)_2$	348		0.01
Terephthalic	*p*-$C_6H_4(COOH)_2$	300 *subl.*		0.002
Salicylic	*o*-HOC_6H_4COOH	159		0.22
p-Hydroxybenzoic	*p*-HOC_6H_4COOH	213		0.65
Anthranilic	*o*-$H_2NC_6H_4COOH$	146		0.52
m-Aminobenzoic	*m*-$H_2NC_6H_4COOH$	179		0.77
p-Aminobenzoic	*p*-$H_2NC_6H_4COOH$	187		0.3
o-Methoxybenzoic	*o*-$CH_3OC_6H_4COOH$	101		0.5
m-Methoxybenzoic	*m*-$CH_3OC_6H_4COOH$	110		
p-Methoxybenzoic (Anisic)	*p*-$CH_3OC_6H_4COOH$	184		0.04

٣٣

٣

اسماء الالديهايدات المقابلة لأسماء الحوامض الكاربوكسيلية
وحسب التسمية الشائعة

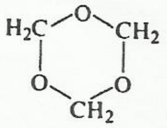
Table 19.1 ALDEHYDES AND KETONES

		M.p., °C	B.p., °C	Solub., g/100 g H_2O
1-	Formaldehyde	− 92	− 21	v.sol.
2-	Acetaldehyde	−121	20	∞
3-	Propionaldehyde	− 81	49	16
4-	*n*-Butyraldehyde	− 99	76	7
5-	*n*-Valeraldehyde	− 91	103	sl.s
6-	Caproaldehyde		131	sl.s
	Heptaldehyde	− 42	155	0.1
7-	Phenylacetaldehyde		194	sl.s
8-	Benzaldehyde	− 26	178	0.3
9-	*o*-Tolualdehyde		196	
10-	*m*-Tolualdehyde		199	
11-	*p*-Tolualdehyde		205	
	Salicyaldehyde (*o*-Hydroxybenzaldehyde)	2	197	1.7
	p-Hydroxybenzaldehyde	116		1.4
	Anisaldehyde	3	248	0.2
	Vanillin	82	285	1
	Piperonal	37	263	0.2
	Acetone	− 94	56	∞
	Methyl ethyl ketone	− 86	80	26
	2-Pentanone	− 78	102	6.3
	3-Pentanone	− 41	101	5
	2-Hexanone	− 35	150	2.0
	3-Hexanone		124	sl.s
	Methyl isobutyl ketone	− 85	119	1.9
	Acetophenone	21	202	
	Propiophenone	21	218	
	n-Butyrophenone	11	232	
	Benzophenone	48	306	

Formaldehyde is a gas (b.p. −21°), and is handled either as an aqueous solution (*Formalin*), or as one of its solid polymers: *paraformaldehyde* $(CH_2O)_n$, or *trioxane*, $(CH_2O)_3$. When dry formaldehyde is desired, as, for example, for reaction with a Grignard reagent, it is obtained by heating paraformaldehyde or trioxane.

$$\sim CH_2OCH_2OCH_2O \sim$$

Paraformaldehyde



Trioxane

Acetaldehyde (b.p. 20°) is often generated from its higher-boiling trimer by heating the trimer with acid:

أي لكي تسمي المركب حسب التسمية الشائعة فيجب أن تعرف تسمية المركب عندما كان حامضاً كاربوكسيلياً ومن ثم حذف المقطع (-ic acid) من اسم الحامض الكاربوكسيلي ووضع المقطع (aldehyde) بدله

أي أنه يجب مراجعة اسماء الحوامض الكاربوكسيلية الموجودة في الكتاب ص 715 وأن الالديهايد المقابل لاسم الحامض يكون باستبدال المقطع -ic acid بالمقطع aldehyde

Ex.

$CH_3-COOH \equiv CH_3-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$, $C_6H_5-COOH \equiv C_6H_5-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$

acetic acid (حامض كاربوكسيلي) — acetaldehyde, Ethanal (الديهايد)

benzoic acid (حامض كاربوكسيلي) — benzaldehyde (الديهايد)

تراجع الامثلة ص 659

- التسمية النظامية (IUPAC) : هي اختيار أطول سلسلة تحتوي على المجموعة CHO ،
1) نذكر رقم واسم المجموعة المتفرعة
2) نذكر اسم السلسلة والالكان ثم استبدال الحرف (e) بالمقطع (al)

Ex.

$$\overset{\delta}{\underset{5}{C}}H_3-\overset{\gamma}{\underset{4}{C}}H_2-\overset{\beta}{\underset{3}{C}}H(CH_3)-\overset{\alpha}{\underset{2}{C}}H_2-\underset{1}{C}(H)=O$$

3-methylpentanal (التسمية النظامية)

β-methylvaleraldehyde (التسمية الشائعة)

لاحظ أن الترقيم في التسمية الشائعة يكون بالحروف اللاتينية وكما يلي :

δ γ β α
C–C–C–C–CHO (ترقيم تسمية شائعة)

والترقيم بالتسمية الدولية يكون بالارقام الاعتيادية

5 4 3 2 1
C–C–C–C–CHO (ترقيم تسمية دولية)

- تسمية الكيتونات

- التسمية الشائعة للكيتونات هي ذكر اسم مجموعة الالكيل المرتبطة على طرفي الكاربونيل ثم إضافة المقطع Ketone [تشبه تسمية الايثرات بعد استبدال المقطع (ايثر) بالمقطع (كيتون)]

Ex:

$CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ ، $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$

Ethyl methyl ketone ، acetone

- اما التسمية النظامية فتكون كما يلي : ١) الترقيم من جهة الكاربونيل بحيث ان الكاربونيل تأخذ أقل الارقام

٢) نذكر اسم ورقم المجموعة المتفرعة

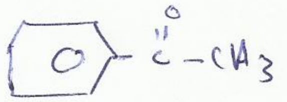
٣) نذكر رقم مجموعة الكاربونيل ثم اسم سلسلة الالكان مع استبدال الحرف (e) بالمقطع (one)

Ex:

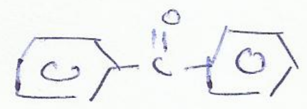
$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$

2-pentanone (تسمية نظامية)

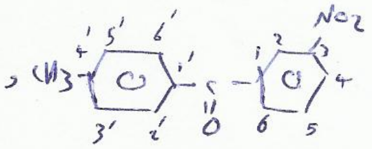
methyl propyl ketone (تسمية شائعة)



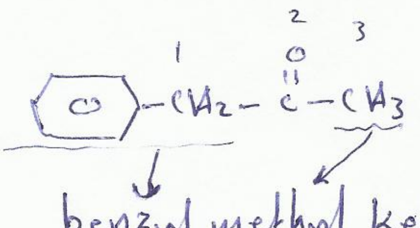
acetophenone



Benzophenone



4'-methyl-3-nitrobenzophenone



benzyl methyl ketone (تسمية شائعة)

1-phenyl-2-propanone (تسمية نظامية)

مراجعة الامثلة ص 659-660

- physical properties

١) مجموعة الكاربونيل تجعل الالديهايدات والكيتونات مركبات قطبية وهي لها درجات غليان اعلى من المركبات غير القطبية التي لها نفس الوزن الجزيئي

٢) الالديهايدات والكيتونات لاتستطيع تكوين تآصر هيدروجيني داخلي (intermolecular) لانها لاتمتلك هيدروجين متصل بالاوكسجين ، ولذلك فان الالديهايدات والكيتونات أقل درجة غليان من الكحولات والحوامض الكاربوكسيلية

$R-\overset{R'}{\overset{|}{C}}=O$ ، $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ ، $R-OH$

aldehyde or ketone — الديهايد أو كيتون

carboxylic acid — حوامض كاربوكسيلية

alcohol — كحولات

Ex:

$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ ، $CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ ، $CH_3CH_2CH_2CH_2-OH$

Butyraldehyde (b.p : 76 °C) — Ethyl methyl ketone (b.p : 80 °C) — n-butyl alcohol (b.p : 118 °C)

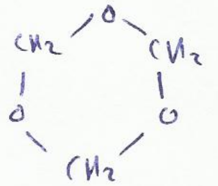
$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ ، $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ ، $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

propionic acid (b.p : 141 °C) — diethyl ether (b.p : 35 °C) — n-pentane (b.p : 36 °C)

- الالديهايدات والكيتونات التي تحتوي على عدد ذرات كاربون أقل من (5) تذوب في الماء بسبب تكوينها الاصرة الهيدروجينية مع الماء
- الالديهايدات والكيتونات تذوب في المذيبات العضوية القطبية الاعتيادية .
- مركب الفورمالديهايد $(HCHO)$ (formaldehyde) يكون بشكل غاز (b.p. = -21 °C) او يكون بشكل محلول مائي (formaline) أو بشكل بوليمر يدعى $(CH_2O)_n$ paraformaldehyde أو بشكل $(CH_2O)_3$ trioxane

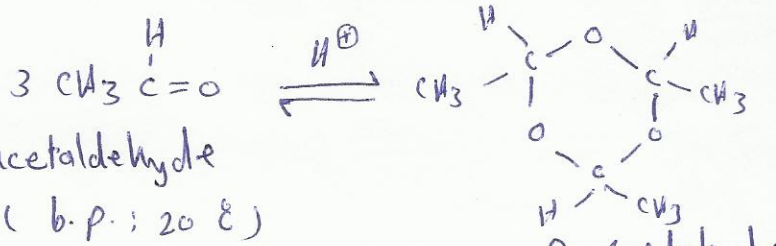
$\sim CH_2OCH_2OCH_2O\sim$

paraformaldehyde



Trioxane

- مركب الاسيتالديهايد (acetaldehyde (b.p : 20 °C) ينتج من التسخين العالي لمركب trimer مع الحامض .



3 CH_3CHO acetaldehyde (b.p. : 20 °C) $\overset{H^{\oplus}}{\rightleftharpoons}$ paraldehyde (b.p : 125 °C)

preparation of aldehydes

الطرق الصناعية تتضمن طرق خاصة أو تحويل للطرق المختبرية باستخدام كواشف رخيصة ، حيث ان الفورمالديهايد (HCHO) تحصل عليه من أكسدة الميثانول ، كما ان الاسيتون ($CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$) تحصل عليه من أكسدة ايزوبروبيل الكحول ($CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$)

1- Oxidation of primary alcohols

أكسدة الكحولات الأولية :

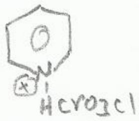
$$R-CH_2OH \xrightarrow{\text{Pyridinium chlorochromate}} R-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$$

Ex.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2-OH \xrightarrow{\text{Pyridinium chlorochromate}} CH_3-CH_2-CH_2-CHO$$

1-Butanol → Butanal

Butyl alcohol

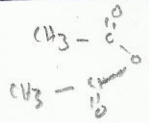


2. oxidation of methylbenzene

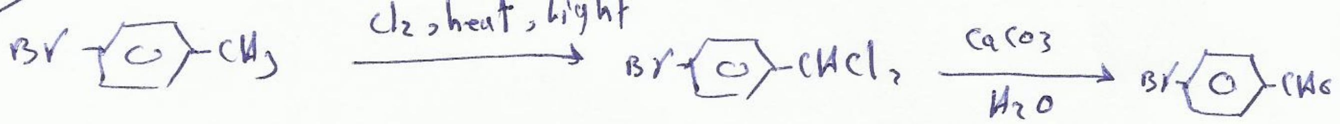
أكسدة المثيل بنزين

$$Ar-CH_3 \xrightarrow{Cl_2,\ heat} Ar-CH-Cl_2 \xrightarrow{H_2O} Ar-CHO$$

$$Ar-CH_3 \xrightarrow{CrO_3,\ \text{acetic anhydride}} Ar-CH(OOCCH_3)_2 \xrightarrow{H_2O} Ar-CHO$$



Ex.



P-Bromobenzaldehyde

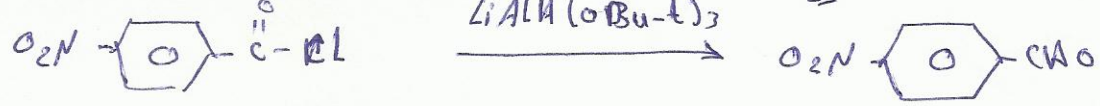
3- Reduction of acid chloride

اختزال كلوريدات الحامض

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \text{ or } Ar-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{LiAlH(OBu\text{-}t)_3} R-CHO \text{ or } Ar-CHO$$

acid chloride → (aldehyde)

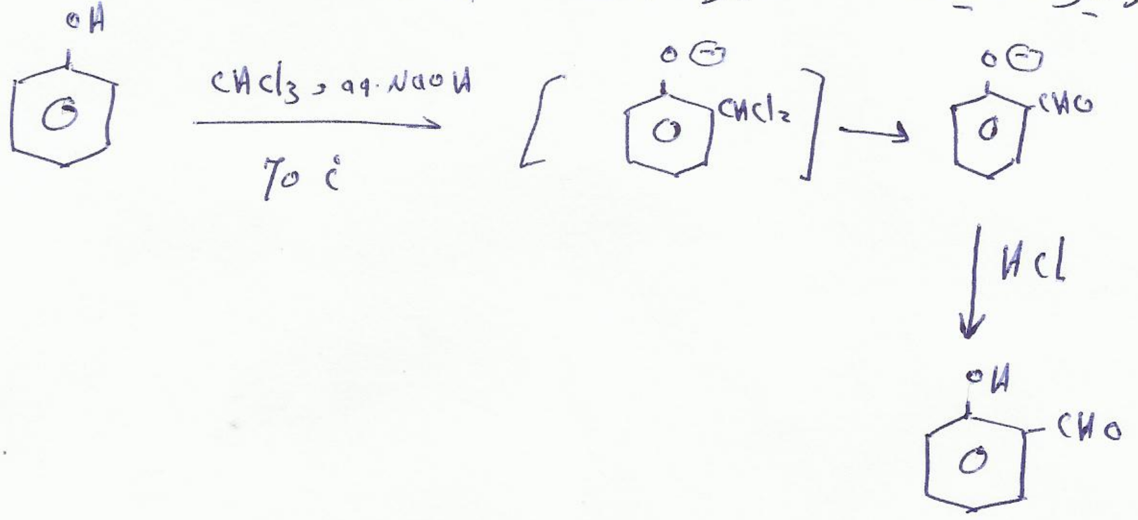
Ex.



p-Nitrobenzoyl chloride → p-nitrobenzaldehyde

4- Reimer-Tiemann reaction . phenolic aldehyde

تفاعل رايمر- تايمن . تحضير الدهايدات فينولية



salicylaldehyde

Preparation of Ketones

تحضير الكيتونات

1- oxidation of secondary alcohols

أكسدة الكحولات الثانوية

$$\underset{\text{2° alcohol}}{R-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-R'} \xrightarrow{CrO_3 \text{ or } K_2Cr_2O_7} \underset{\text{Ketone}}{R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-R'}$$

Ex.

$$CH_3-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{CrO_3 \text{ or } K_2Cr_2O_7} CH_3-CH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$$

2. Friedel-crafts acylation

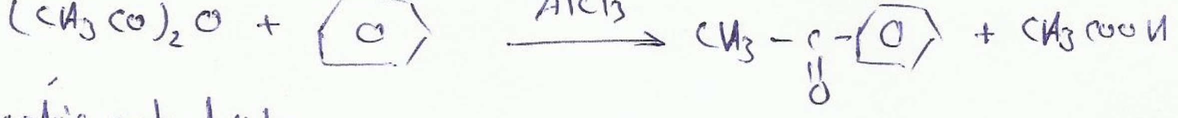
اسيلة فريدل-كرافتس

$$\underset{\text{Acid chloride}}{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl} + Ar-H \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{Ketone}}{R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-Ar} + HCl$$

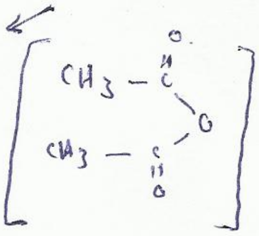
هذا التفاعل يحدث فقط على حلقة بنزين

Ex.

benzoylchloride — benzophenone



acetic anhydride — acetophenone (methyl phenyl ketone)



mechanism of Friedel-crafts acylation

ميكانيكية تفاعل اسيلة فريدل - كرافتس

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + Ar-H \xrightarrow{AlCl_3} R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-Ar + HCl$$

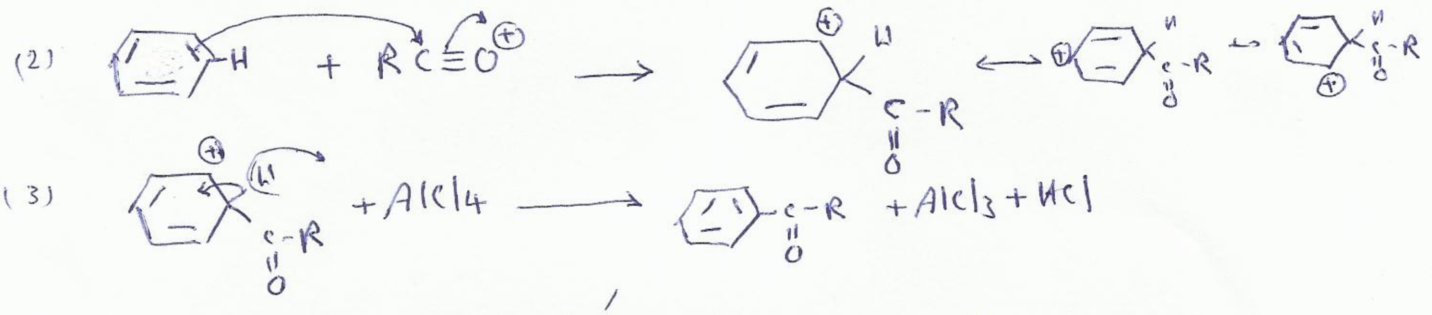
acid chloride — ketone

1) $R-COCl + AlCl_3 \longrightarrow RC\equiv\overset{\oplus}{O} + AlCl_4^{\ominus}$

2) $Ar-H + RC\equiv\overset{\oplus}{O} \longrightarrow \overset{\oplus}{Ar}(H)(-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-R)$

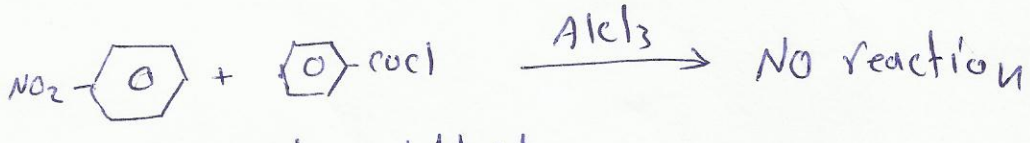
(3) $\overset{\oplus}{Ar}(H)(-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-R) + \overset{\ominus}{AlCl_4} \longrightarrow Ar-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-R + HCl + AlCl_3$

ملاحظة : الخطوة رقم (2،3) في الميكانيكية تحدث كما يلي



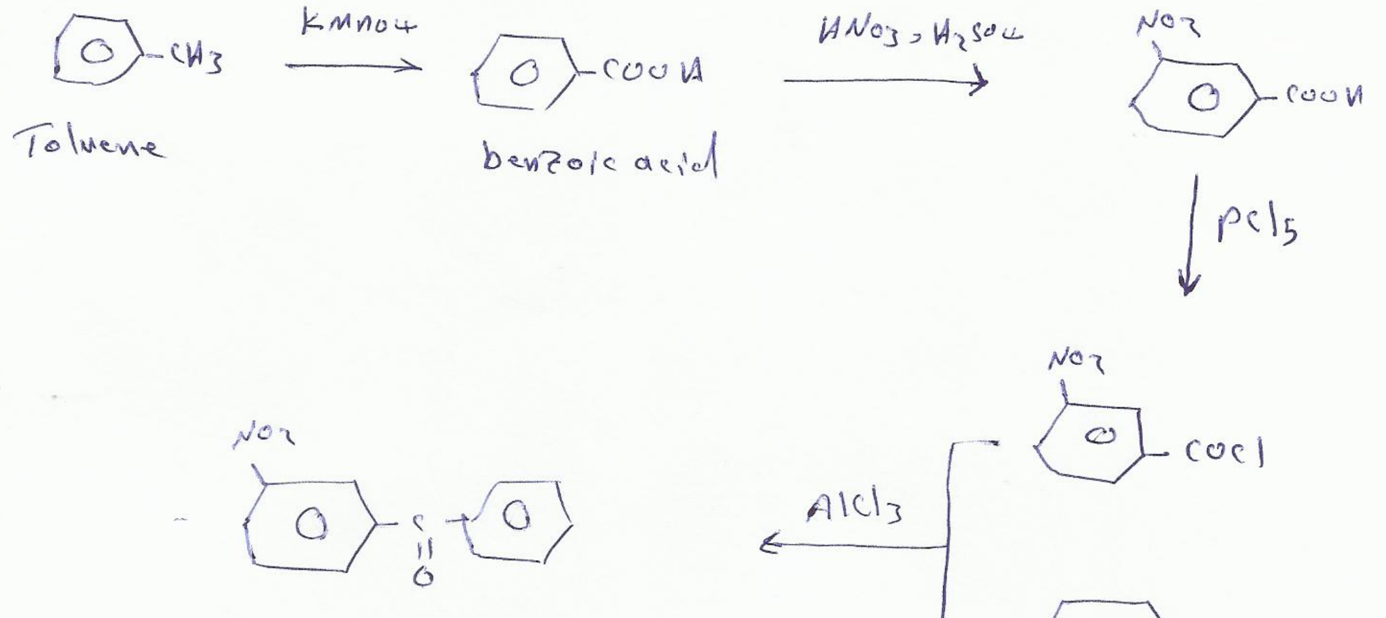
- عند التخطيط لتحضير ثنائي اريل كيتون $Ar-CO-Ar'$ فمن المهم ان نختار مجاميع اريل مناسبة بين $Ar-H$ و $Ar-COCl$ ، اي انه يجب ان تكون حلقة البنزين في المركب $Ar-H$ خالية من المجاميع الساحبة مثل : NO_2 و CN ، CHO ...الخ) لان هذه المجاميع تقلل من فعالية البنزين وتمنع حدوث التفاعل . اما المركب $ArCOCl$ فان وجود مجاميع ساحبة موجودة على الحلقة لا تؤثر على التفاعل .

Ex.



nitrobenzene — benzoylchloride

3) لتحضير المركب m-nitrobenzophenone من التلوين فنتبع الخطوات التالية:

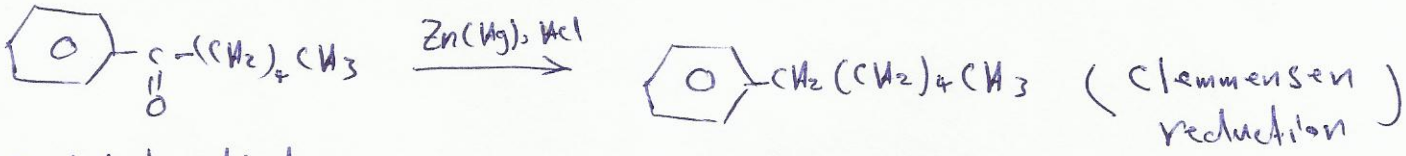


m-nitrobenzophenone

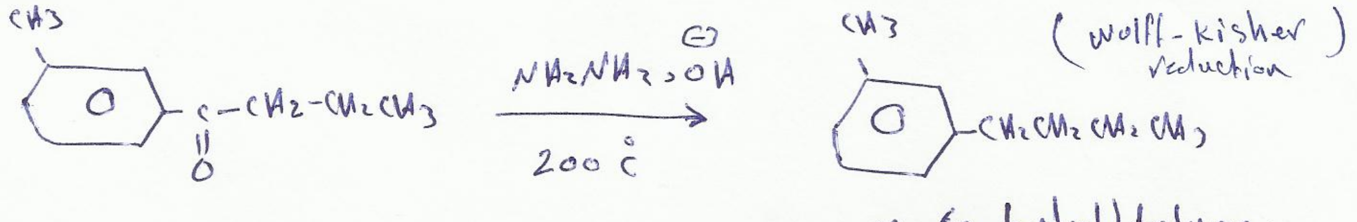
ملاحظة: (1) يمكن اجراء تحويل لمجموعة الاسيل acyl group ($-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$) الى مجموعة الكيل عن طريق اختزال كليمنسن (clemmensen reduction) باستخدام [$Zn(Hg)$, HCl]

او عن طريق اختزال وولف-كشنر (wolff-kishner reduction) باستخدام الهيدرازين وقاعدة [NH_2NH_2 , $\overset{\ominus}{O}H$]

وكما موضح في الامثلة

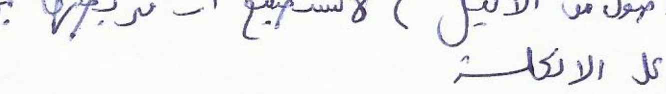


n-pentyl phenyl ketone n-Hexylbenzene



m-(n-butyl) toluene

(2) ان سلاسل الالكيل الطويلة (اطول من الاثيل) لا نستطيع ان نربطها بحلقة البنزين عن طريق تفاعل الالكلة



وذلك لحدوث عملية اعادة ترتيب ⁴ ولذلك لإدخال او ربط مجموعة الكيل
سلسلة طويلة (عدد ذرات الكاربون اكثر من 2) فيتم ذلك بخطوتين

أ) تكوين كيتون بواسطة تفاعل (Friedel-Crafts acylation)
او تفاعل مركب النحاس العضوي مع acyl chloride

ب) اجراء اختزال للكيتون المتكون في الخطوة (أ) كطريقة اختزال Clemmensen or Wolff-Kishner

3- Reaction of acid chlorides with organocopper compounds.

$$R'-Li \xrightarrow{CuX} R'-CuLi\ (R')$$

$$R'_2CuLi + RCOCl \text{ or } ArCOCl \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R' \text{ or } Ar-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'$$

Ex.

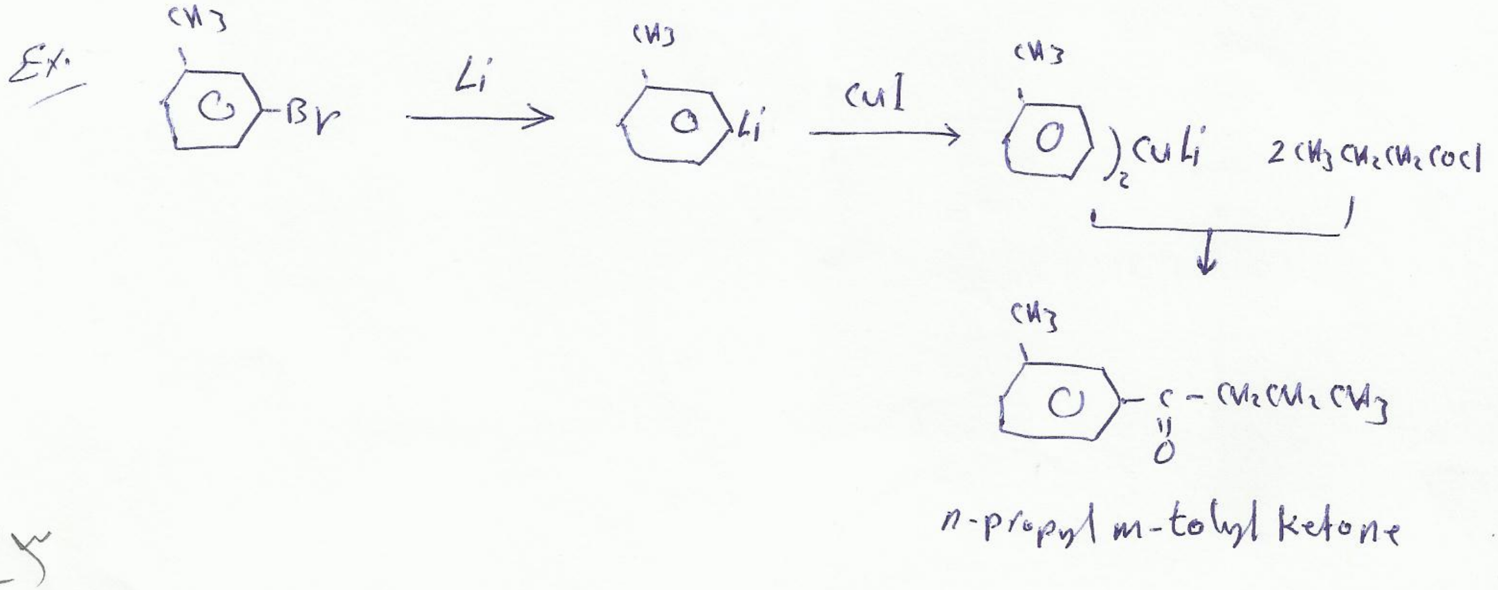
$$CH_3CH_2CH_2CH_2Li \xrightarrow{CuI} (CH_3CH_2CH_2CH_2)_2CuLi$$

$$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2CuLi + 2\,CH_3\underset{CH_3}{CH}COCl \longrightarrow 2\,CH_3CH_2CH_2CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{CH_3}{CH}-CH_3$$

ملاحظة: ان R-Li يحضر كالآتي: $R-X + Li \longrightarrow R-Li$

* قد يكون السؤال حضر كيتون من الكان

Ex.



n-propyl m-tolyl ketone

ملاحظة : ١) ان كاشف كرينيارد $(RMgX)$ او $(R-Li)$ organolithiums

عندما تتفاعل مع acid chloride $(R-COCl)$ لاكن النواتج المتكونة

هي كحولات ثالثية

$$R'-Li + R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' \xrightarrow{R''-Li} R-\underset{OLi}{\underset{|}{\overset{R''}{\overset{|}{C}}}}-R' \xrightarrow{H_2O} R-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{R''}{\overset{|}{C}}}}-R'$$

$$R'MgX + R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' \xrightarrow{R''MgX} R-\underset{OMgX}{\underset{|}{\overset{R''}{\overset{|}{C}}}}-R' \xrightarrow{H_2O} R-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{R''}{\overset{|}{C}}}}-R'$$

٢) نلاحظ في التفاعلات اعلاه تكون كحول ثالثي كناتج نهائي ولذلك

يفضل في تحضير الكيتونات ان يتم استخدام مركب ester $(R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR')$

بدل $R-COCl$ (كلوريد الحامض) لكي نتجنب الحصول على كحولات ثالثية

ونحصل فقط على كيتونات

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R' + R''-Li \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R''$$

٣) ان مركب النحاس العضوي (organocopper) $[R_2CuLi]$

هو اقل فعالية من كاشف كرينيارد $(RMgX)$ عند تفاعل مع كلوريد

الحامض $(RCOCl)$ ، لاكن مركبات النحاس العضوي هي اكثر فعالية

من كاشف كرينيارد تجاه العديد من المركبات مثل هاليدات الالكيل $(R-X)$

4- Acetoacetic ester synthesis

المخطط التالي يوضح (في) تحضير مركبات الالدهايدات الاليفاتية والاروماتية .

$R-CH_2OH$ ┐
$R-COOH \rightarrow RCOCl$ ┘ $\rightarrow R-CHO$ — preparation of aliphatic aldehyde

$Ar-COOH \rightarrow ArCOCl$ ┐
$Ar-CH_3$ ┘ $\rightarrow Ar-CHO$ — preparation of aromatic aldehydes

$R-COOH \rightarrow RCOCl \xrightarrow{R'_2CuLi}$ ┐
$R-CH(OH)-R'$ ┘ $\rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$ — preparation of aliphatic ketones

$Ar-Br \rightarrow Ar-Li \rightarrow Ar_2CuLi \xrightarrow{RCOCl\ (ArCOCl)}$ ┐
$ArCOOH \rightarrow Ar-COCl \xrightarrow{R_2CuLi\ (Ar'_2CuLi)}$ ├ $\rightarrow Ar-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R\ (Ar-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Ar')$ — preparation of aromatic ketones
$Ar-H \xrightarrow{RCOCl\ (ArCOCl),\ AlCl_3}$ ┘

* ملاحظة : ١- ان الالدهايدات والكيتونات التي تحضر من كلوريد الحامض (RCOCl) فان هذا كلوريد الحامض يحضر من الحوامض الكاربوكسيلية وحسب التفاعل التالي

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + \left\{\begin{matrix} SOCl_2 \\ PCl_3 \\ PCl_5 \end{matrix}\right\} \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$$

carboxylic acid — Acid chloride

٢) ان الحوامض الكاربوكسيلية (RCOOH) تحضر من اكسدة الكحولات الاولية او من اكسدة التلوين

$$R-CH_2-OH \xrightarrow{[O]} R-COOH$$

$$C_6H_5-CH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5-COOH$$

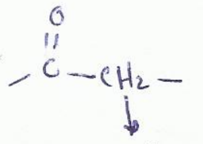
Reactions. Nucleophilic addition

ان مجموعة الكاربونيل (C=O) تعطي كيمياء الالديهايدات والكيتونات ، وهي تعمل بطريقتين :

أ - تكون موقع للهجوم النيوكليوفيلي

ب - تزيد حامضية ذرات الهيدروجين في الكاربون المتصل مباشرة بالكاربونيل

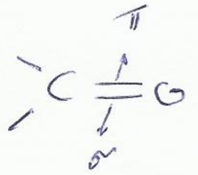
وتسمى alpha carbon



alpha carbon

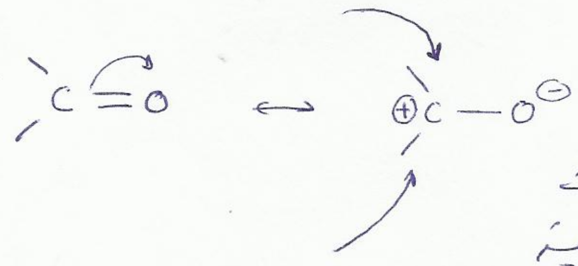
تمتلك هيدروجين حامضي

لانه مجاور للكاربونيل

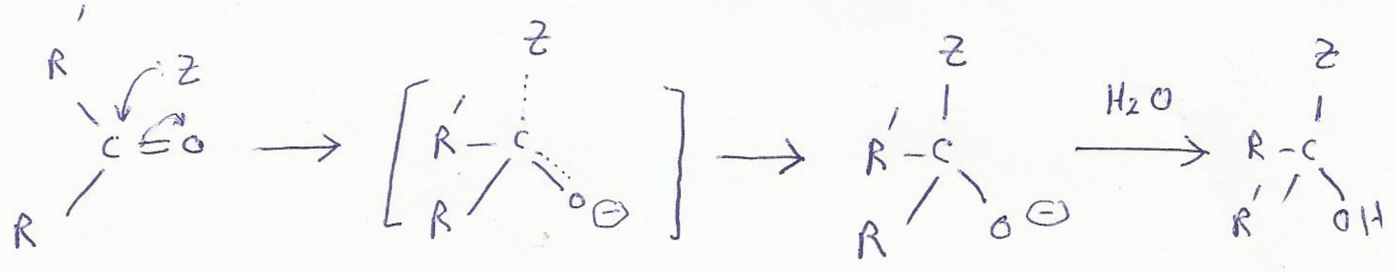


- في مجموعة الكاربونيل فان الالكترونات π تندفع نحو الاوكسجين ويكون الاوكسجين غني بالالكترونات

اما الكاربون فيعاني نقص بالالكترونات ، وبما ان مجموعة الكاربونيل تأخذ وضعية flat فان الهجوم على كاربون الكاربونيل يكون من الاعلى ومن الاسفل



ان نوع الكاشف الذي يهاجم كاربون الكاربونيل هو كاشف نيوكليوفيلي والتفاعل العام للالديهايدات والكيتونات يسمى إضافة نيوكليوفيلية (nucleophilic addition)



Reactant متفاعل

الكاربون ثلاثي Trigonal

شحنة جزئية على الاوكسجين

Transition state حالة انتقالية

Becoming tetrahedral

الكاربون اصبح رباعي

partial negative charge on oxygen

product

Tetrahedral

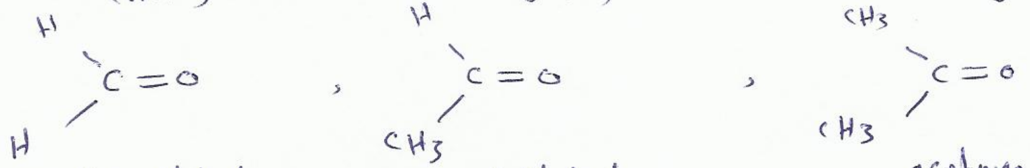
Negative charge on oxygen

- المخطط اعلاه يمثل هجوم النيوكليوفيل على الكاربونيل وتكوين الناتج

- ان المجاميع الكبيرة لـ R , R′ تكوّن إعاقة للهجوم النيوكليوفيل على الكاربونيل وتعيق التفاعل

ومثال على ذلك ⇐

(HCHO) ، (CH_3CHO) ، (CH_3COCH_3)

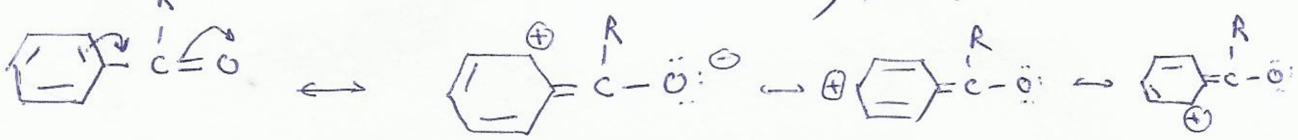


formaldehyde ، acetaldehyde ، acetone

← تزداد سهولة هجوم النيوكليوفيل على الكاربونيل بالاعتماد على حجم الذرات المتصلة بالكاربونيل

ولذلك الالديهايدات تعاني هجوم نيوكليوفيلي أفضل من الكيتونات بسبب الإعاقة الفراغية للمجاميع المتصلة بالكاربونيل ، [حيث انه في الالديهايد يوجد ذرة هيدروجين اما في الكيتونات فيوجد مجموعتي الكيل]

- عند وجود مجموعة اريل (Aryl) متصلة بالكاربونيل فهي تعتبر مجموعة ساحبة حسب تأثير الحث Inductive effect

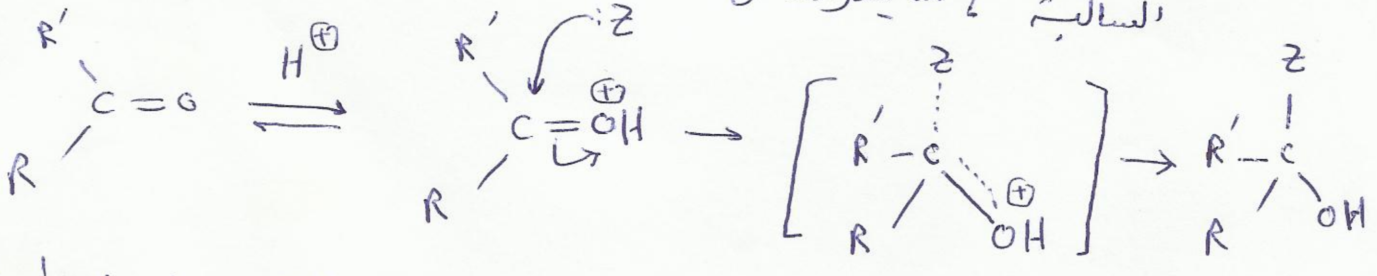


ونتوقع ان مجموعة الاريل تزيد استقرارية الحالة الانتقالية بواسطة الرزونانس ويكون التفاعل اسرع

- المجاميع الساحبة للالكترونات (مثل مجاميع الاريل) تزيد سرعة التفاعل لانها تقلل
المتصلة بالكاربونيل
كثافة الالكترونية للكاربونيل

مهم - عند تفاعل مركبات الكاربونيل ويوجد حامض في التفاعل فان ايون الهيدروجين يرتبط الى اوكسجين الكاربونيل مما يقلل من طاقة التنشيط اللازمة للهجوم النيوكليوفيلي وذلك لان الاوكسجين سيكسب الالكترونات π ولا يقبل بالشحنة السالبة ، مما يحفز التفاعل .

دور الحامض في تحفيز التفاعل



- اذن الاضافة النيوكليوفيلية للالديهايدات والكيتونات يتم تحفيزها بواسطة الحوامض .

Reactions of aldehydes and ketones

تفاعلات الالدهايدات والكيتونات

1. oxidation الأكسدة

(a) aldehydes.

$$R-CHO \text{ or } A-CHO \xrightarrow{Ag(NH_3)_2^{\oplus} \,/\, KMnO_4 \,/\, K_2Cr_2O_7} R-COOH \text{ or } Ar-COOH$$

Example — Tollen's test كشف تولن

$$CH_3CHO + 2Ag(NH_3)_2^{\oplus} + 3\overset{\ominus}{O}H \longrightarrow 2Ag + CH_3COO^{\ominus} + 4NH_3 + 2H_2O$$

colorless solution — silver mirror

(b) Methyl ketones — Haloform reaction تفاعل الهالوفورم

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \text{ or } Ar-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{OX^{\ominus}} RCOO^{\ominus} \text{ or } Ar-COO^{\ominus} + CHX_3$$

Ex.

$$C_2H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 3OI^{\ominus} \longrightarrow C_2H_5COO^{\ominus} + CHI_3 + 2\overset{\ominus}{O}H$$

Iodoform

Ex.

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow[60^{\circ}C]{KOCl} CHCl_3 + CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-COOK$$

4-methyl-3-penten-2-one

$$\xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-COOH$$

3-methyl-2-butenoic acid

15

الالدهايدات سهلة الاكسدة الى حوامض كاربوكسيلية ، اما الكيتونات فلا تتأكسد والسبب هو وجود ذرة هيدروجين مرتبطة الى الكاربونيل ، اما في الكيتونات فلا يوجد ذلك . وحسب الميكانيكية الخاصة للاكسدة فان ذلك الهيدروجين يتم انتزاعه بالاكسدة

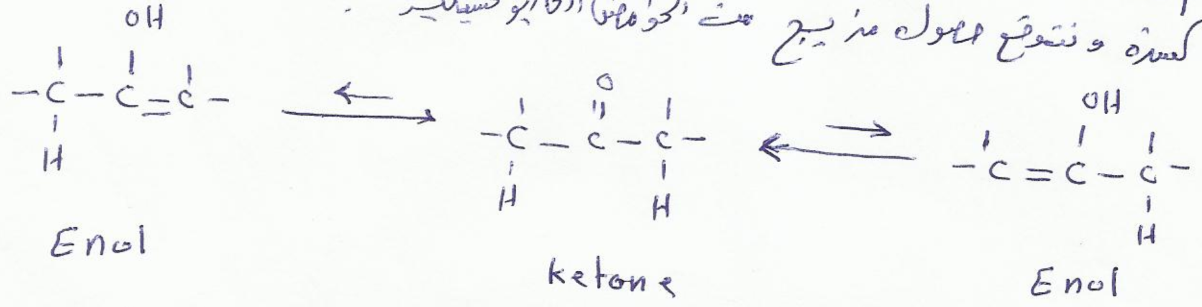
- ملاحظة : الاكسدة بواسطة كاشف تولنز (الاستخدام $Ag(NH_3)_2$) يستخدم للكشف عن الالدهايدات وتمييز الالدهايدات عن الكيتونات

مهم - يستخدم هذا الكاشف في الحصول على حوامض كاربوكسيلية غير مشبعة (تحتوي على اصرة مزدوجة) من الدهايدات غير مشبعة

$$\underset{\alpha,\beta\text{-unsaturated aldehyde}}{R-\overset{\beta}{C}H=\overset{\alpha}{C}H-\overset{H}{C}=O} \xrightarrow{\text{Tollen's reagent}} \underset{\alpha,\beta\text{-unsaturated acid}}{R-\overset{\beta}{C}H=\overset{\alpha}{C}H-COOH}$$

أي ان هذا الكاشف لا يؤكسد الاصرة المزدوجة

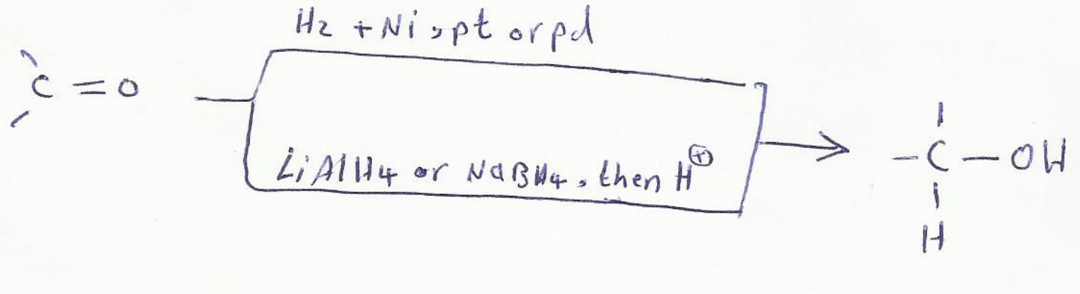
- في اكسدة الكيتونات يحدث كسر للاصرة كاربون - كاربون وهذا يحدث في ظروف قاسية ، وفي عملية الانكسار يحدث تكون اصرة مزدوجة وبعدها يحدث عملية اكسدة ويتوقع حصول مزيج من الحوامض الكاربوكسيلية .



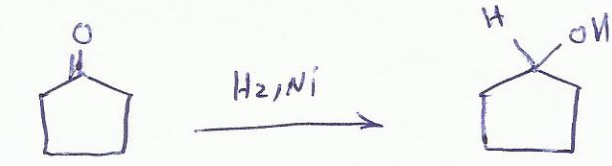
- في اكسدة الكيتونات باستخدام (KOCl) فان هذا الكاشف لا يؤكسد الاصرة المزدوجة

2- Reduction الاختزال

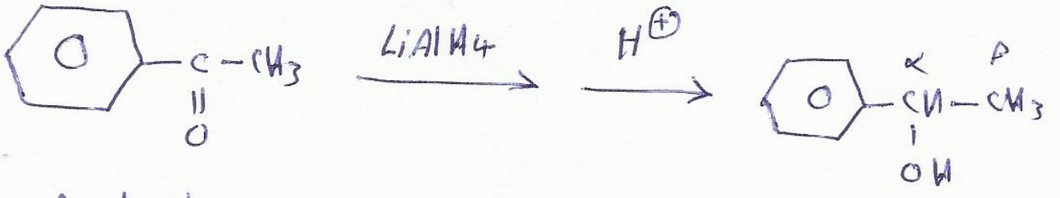
(a) Reduction to alcohols.



Ex.



cyclopentanone → cyclopentanol



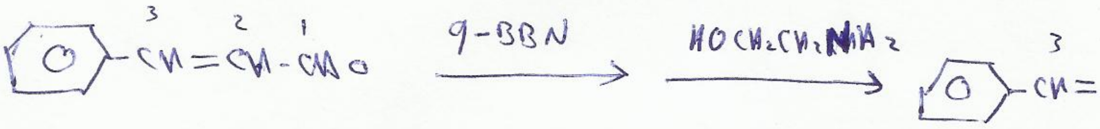
Acetophenone → α-phenylethyl alcohol

الالدهيدات تختزل الى كحولات اولية ، والكيتونات تختزل الى كحولات ثانوية

مهم - ان استخدام H_2,Ni يؤدي الى اختزال الاصرة المزدوجة

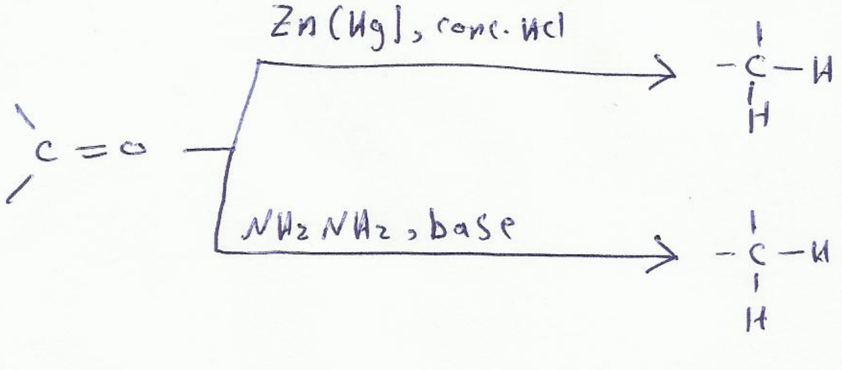
$$CH_3-CH=CH-CHO \xrightarrow{H_2,\ Ni} CH_3-CH_2CH_2CH_2-OH$$

2-Butenal → n-Butyl alcohol



3-phenylpropenal → 3-phenyl-2-propen-1-ol

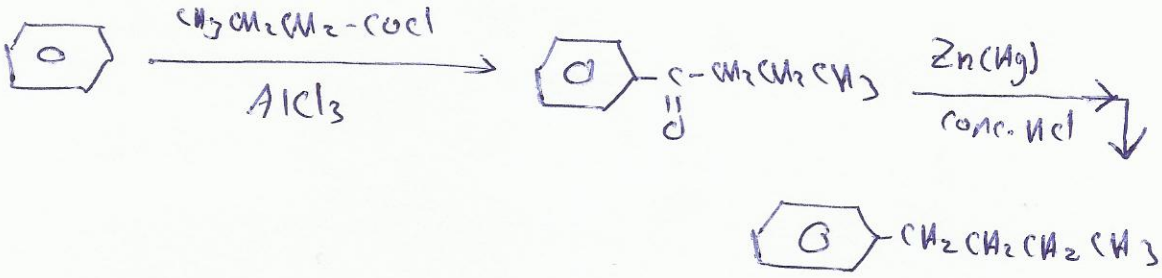
(b) Reduction to hydrocarbons



Clemmensen reduction
for compounds sensitive to base

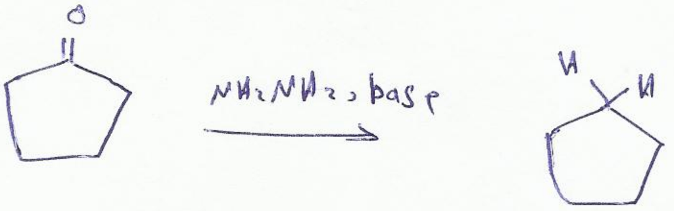
Wolff-Kishner reduction
for compounds sensitive to acid

Ex.



n-Butylbenzene

Ex.



cyclopentanone   Cyclopentane

(C) Reductive amination.

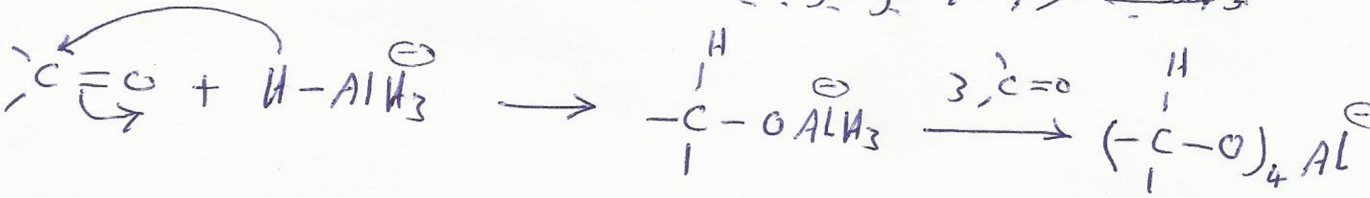
$$R-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O + NH_3 \longrightarrow \left[R-\overset{H}{\overset{|}{C}}=NH \right] \xrightarrow{H_2,\ Ni} R-\underset{H}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-NH_2$$

aldehyde   An imine   amine

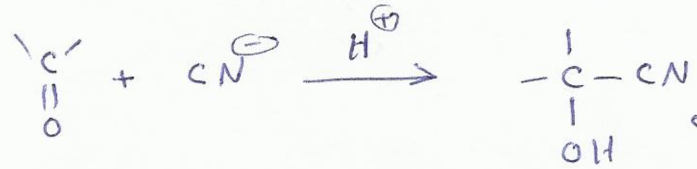
ـ ان عملية الاختزال باستخدام $LiAlH_4$ تتم حسب التفاعل التالي :

$$4R_2C=O + LiAlH_4 \longrightarrow (R_2CHO)_4AlLi \xrightarrow{H_2O} 4R_2CHOH + LiOH + Al(OH)_3$$

وحسب الاضافة النيوكليوفيلية التالية :

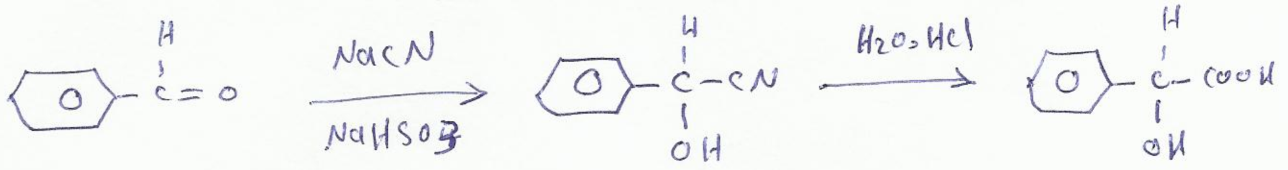


3- Addition of cyanide. Cyanohydrin formation



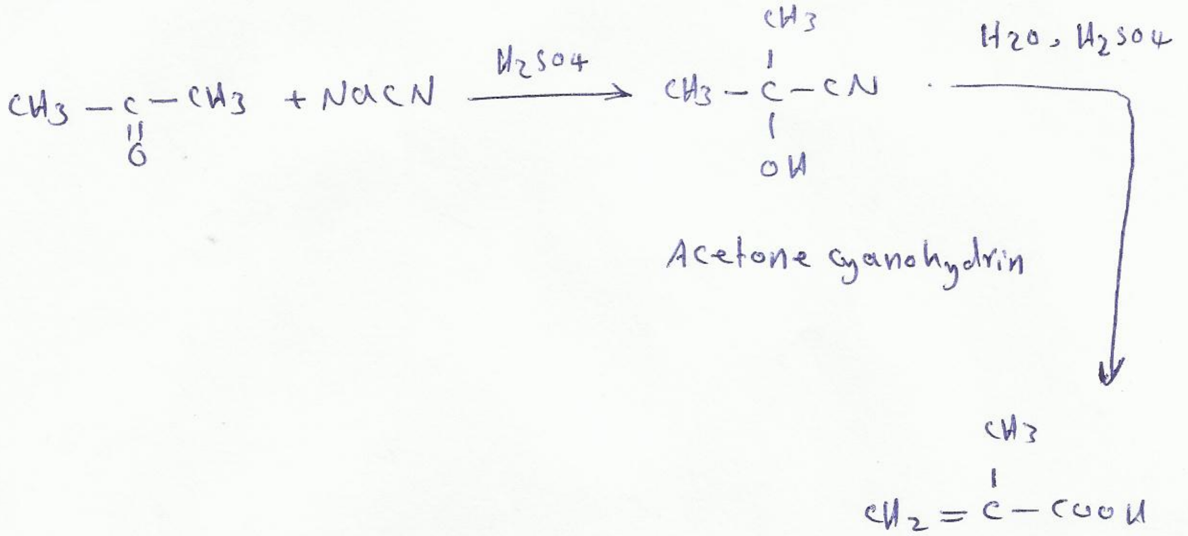
cyanohydrin

Ex.



Mandelonitrile — Mandelic acid

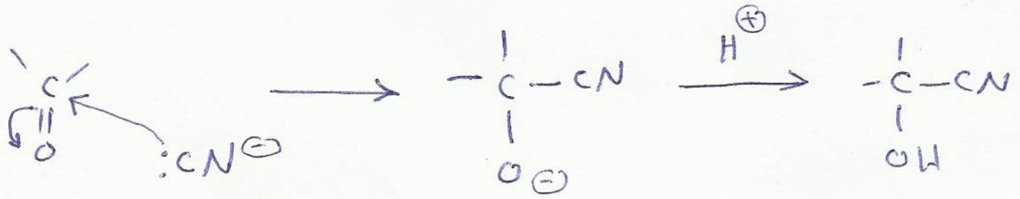
Ex.



Acetone cyanohydrin

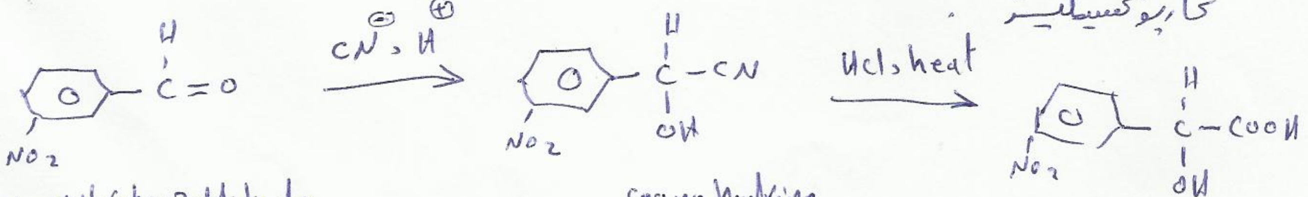
Methacrylic acid (2-Methylpropenoic acid)

- ميكانيكية حدوث هذا التفاعل كما يلي :



Nucleophilic reagent — cyanohydrin

- ان مركبات cyanohydrine تعاني تحلل بوجود الحامض لتعطي حوامض كاربوكسيلية .

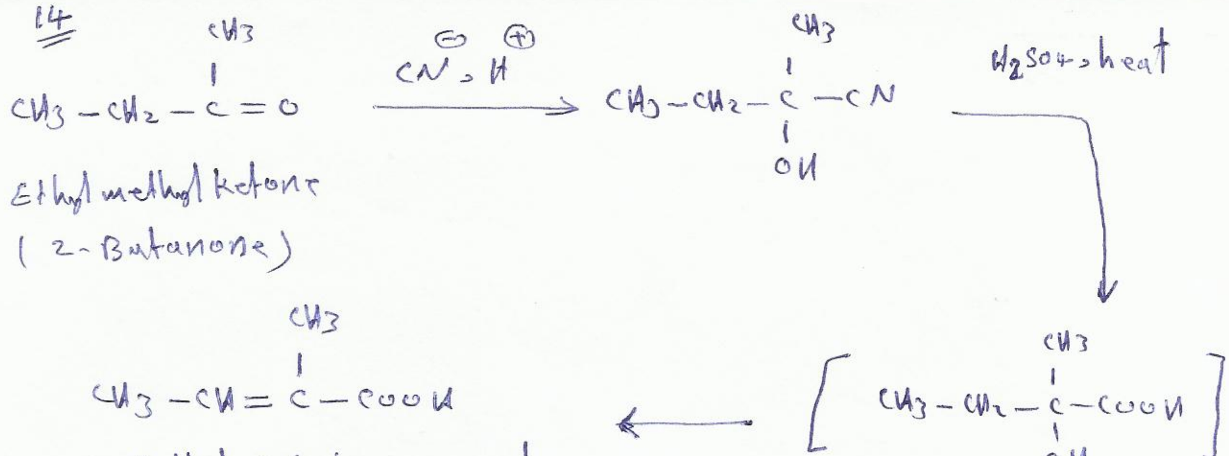


m-Nitrobenzaldehyde — cyanohydrine — m-Nitromandelic acid

OC

14

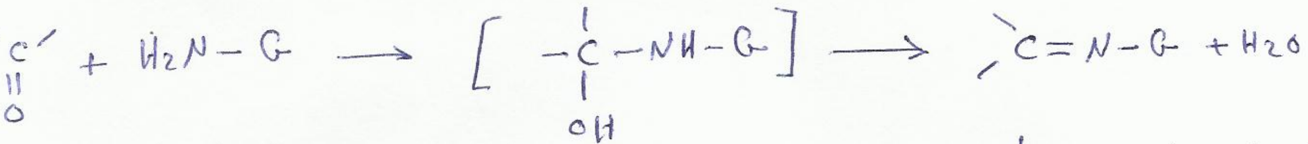
Ex.



Ethyl methyl ketone
(2-Butanone)

2-Methyl-2-butenoic acid

4- Addition of derivatives of ammonia — إضافة مشتقات الامونيا



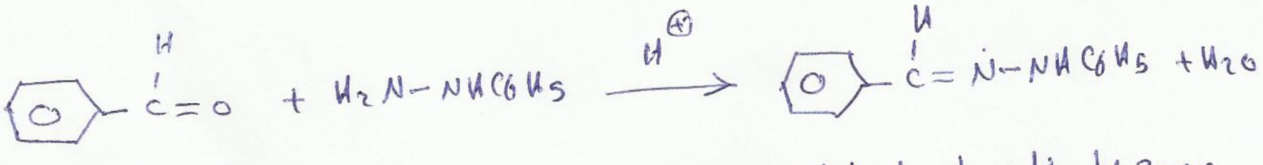
H_2N-G		product	used for identification
H_2N-OH	Hydroxylamine	$>C=N-OH$	oxime
NH_2-NH_2	Hydrazine	$>C=N-NH_2$	Hydrazone
$NH_2-NHC_6H_5$	phenyl hydrazine	$>C=N-NHC_6H_5$	phenyl hydrazone
$NH_2-NH-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-NH_2$	Semicarbazide	$>C=N-NH-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-NH_2$	Semicarbazone

Ex.

acetaldehyde

acetaldoxime

Ex.



Benzaldehyde

Benzaldehyde phenyl hydrazone

* ملاحظة : ان مشتقات الامونيا (H_2N-G) وكذلك الامونيا (NH_3) هي قواعد
وهي تتفاعل مع الحوامض لتكون املاح

$$H_2N-OH + HCl \longrightarrow HO\overset{\oplus}{N}H_3\overset{\ominus}{Cl}$$

وهذه الاملاح أقل ألفة بالهواء من القواعد الحرة .

ولكي تحرر مشتقات الامونيا من الاملاح نضيف قاعدة هي عادة خلات الصوديوم
sodium acetate وكما في المعادلة التالية

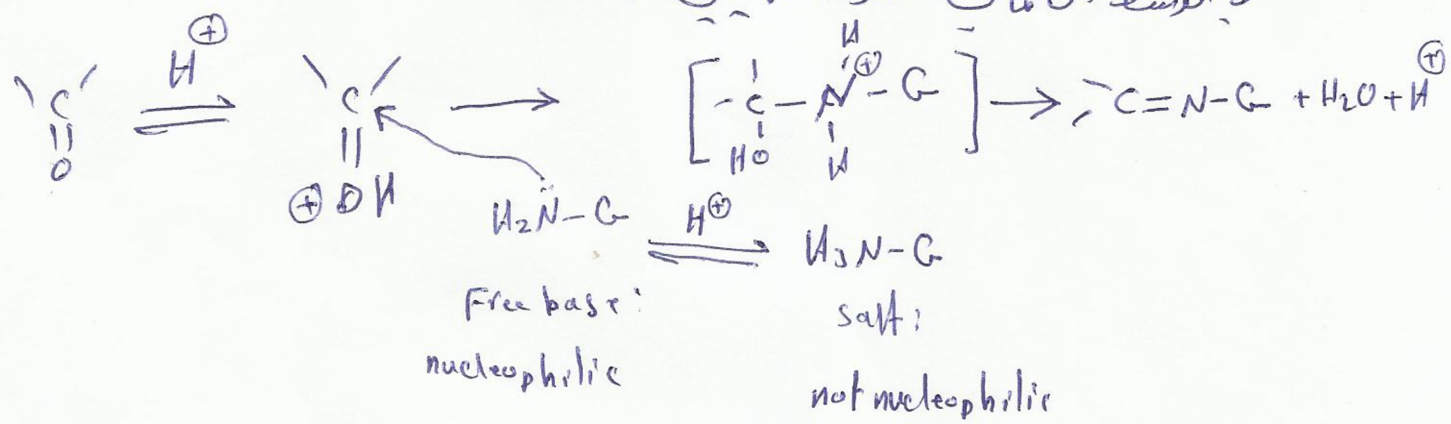
$$C_6H_5NHNH_3^{\oplus}Cl^{\ominus} + CH_3COO^{\ominus}Na^{\oplus} \rightleftharpoons C_6H_5NHNH_2 + CH_3COOH + Na^{\oplus}Cl^{\ominus}$$

phenylhydrazine hydrochloride	sodium acetate	phenylhydrazine	acetic acid
(stronger acid)	(stronger base)	(weaker base)	(weaker acid)

ملاحظة - في تفاعل مشتقات الامونيا مع مركبات الكاربونيل نجعل محيط التفاعل حامضي والسبب لان اضافة مشتقات الامونيا تتضمن هجوم نيوكليوفيلي بواسطة مركب النايتروجين القاعدي على الكاربونيل ، وان اضافة بروتون الى اوكسجين الكاربونيل يجعل كاربون الكاربونيل اكثر استعداد للهجوم النيوكليوفيلي

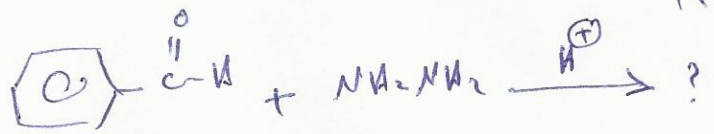
- ان مشتقات الامونيا H_2N-G يمكن ان تتفاعل مع الحامض المضاف في الوسط الحامضي وتكون الايون التالي $H_3\overset{\oplus}{N}-G$ مما يجعل المركب اقل نيوكليوفيلية لان المزدوج الالكتروني للنايتروجين تكون محجوزة (مشغولة) ، لذلك يفضل ان تكون الاضافة في وسط حامضي منخفض

مهم - ان ميكانيكية اضافة مشتقات الامونيا الى مركبات الكاربونيل في الوسط الحامضي تكون كما يلي :



Q/ write the mechanisms for reaction benzaldehyde and hydrazine in presence acid medium.

اكتب ميكانيكية تفاعل البنزالديهايد والهيدرازين في وسط حامضي



5- Addition of alcohols. Acetal formation. إضافة الكحولات وتكوين الاسيتالات .

$$>C=O + 2ROH \overset{H^{\oplus}}{\rightleftharpoons} -\underset{OR}{C}-OR + H_2O$$

acetal

Ex:

$$CH_3-\overset{H}{C}=O + 2C_2H_5OH \overset{HCl}{\rightleftharpoons} CH_3-\overset{H}{\underset{OC_2H_5}{C}}-OC_2H_5 + H_2O$$

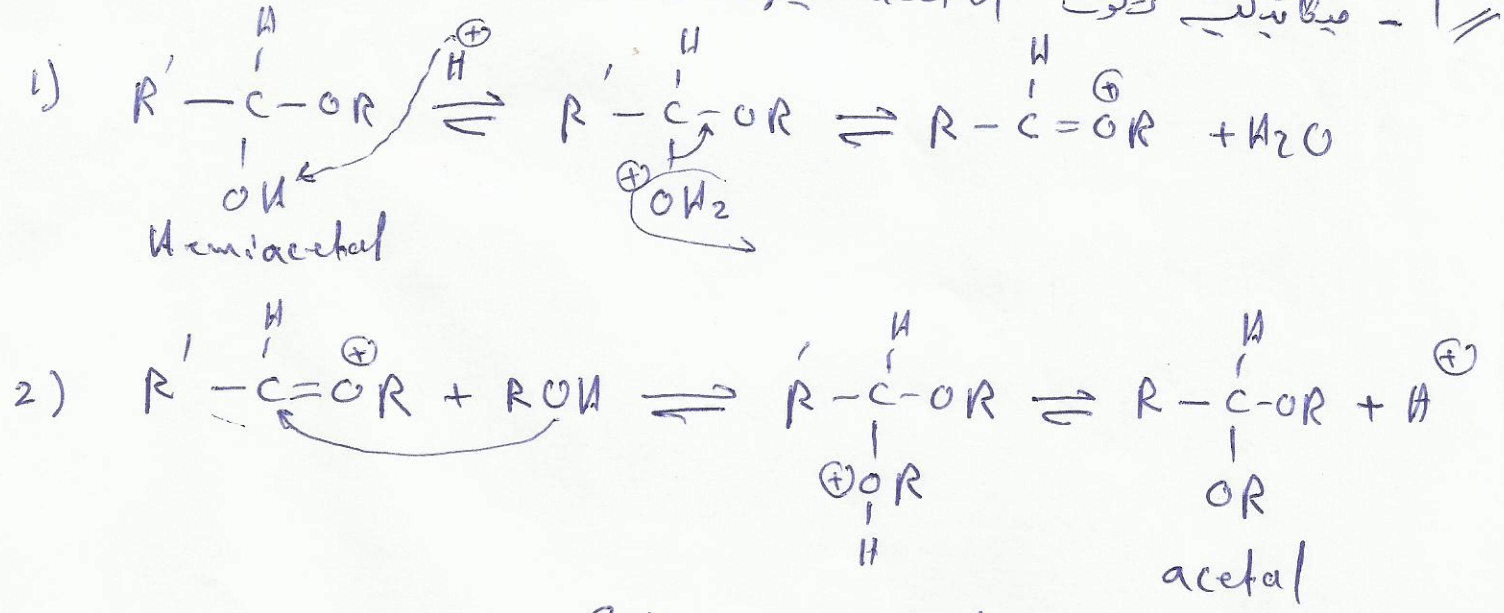
acetal
(Acetaldehyde diethylacetal)

- عند تكون acetal يتكون أولاً مركب hemiacetal أولاً ثم بعده مركب الاسيتال (acetal)

$$R'-\overset{H}{C}=O + R-OH \xrightarrow{H^{\oplus}} R'-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-OR + ROH \xrightarrow{H^{\oplus}} R'-\overset{H}{\underset{OR}{C}}-OR + H_2O$$

hemiacetal (an alcohol) — acetal (an ether)

مهم - ميكانيكية تكون acetal تمر بالخطوات التالية :



هذه الميكانيكية مشابهة لميكانيكية مسار SN_1

ـ الـ acetals هي مركبات ايثرات ومركبات تتشكل بواسطة الحوامض وهي مستقرة تجاه القواعد .

$$R'-\underset{OR}{\overset{H}{C}}-OR + H_2O \xrightarrow[fast]{H^{\oplus}} R-\overset{H}{C}=O + 2ROH$$

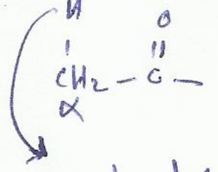
acetal → aldehyde + alcohol

6- Cannizzaro reaction . تفاعل كانيزارو

$$2\ -\overset{H}{C}=O \xrightarrow{\text{strong base}} -COO^{\oplus} + -CH_2OH$$

An aldehyde with no α-hydrogen → acid salt + alcohol

ـ الالديهايدات المستخدمة في تفاعل كانيزارو يجب ان تكون خالية من (α-hydrogen)



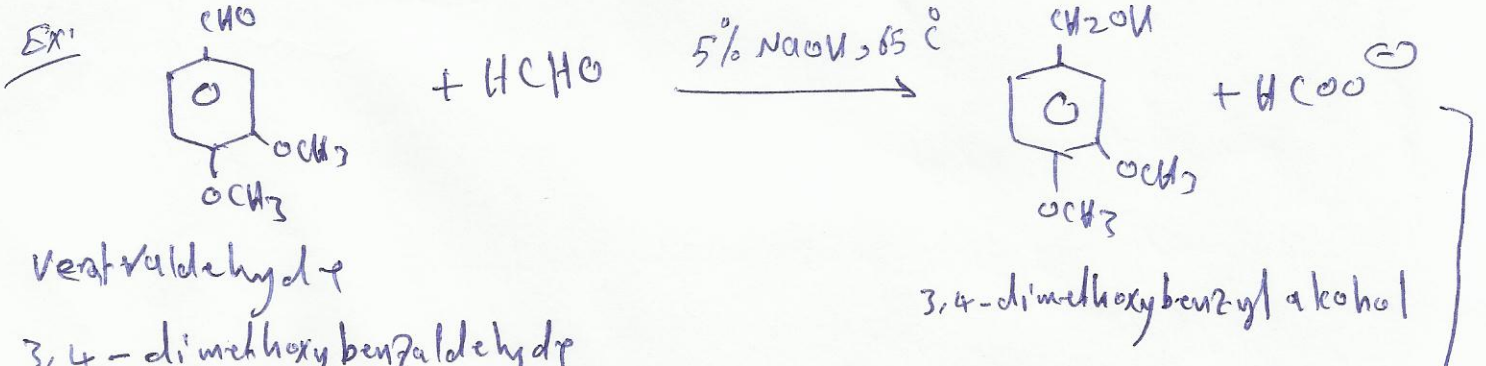
α-hydrogen

Ex:

$$2\,HCHO \xrightarrow[r.t]{5\%\ NaOH} HCOO^{\ominus} + CH_3OH$$

formaldehyde → formate ion + methanol

Ex:



Veratraldehyde
3,4-dimethoxybenzaldehyde

3,4-dimethoxybenzyl alcohol

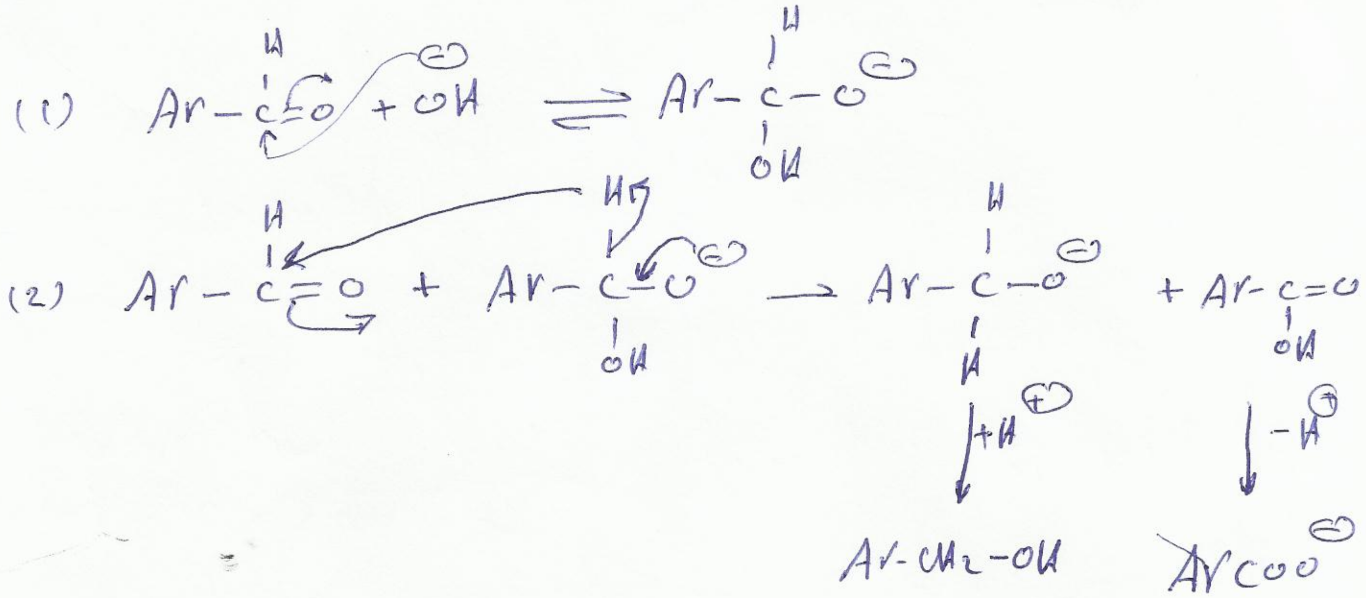
Crossed cannizzaro reaction

- تفاعل كانيزارو هو تفاعل أكسدة واختزال لبعض النواتج

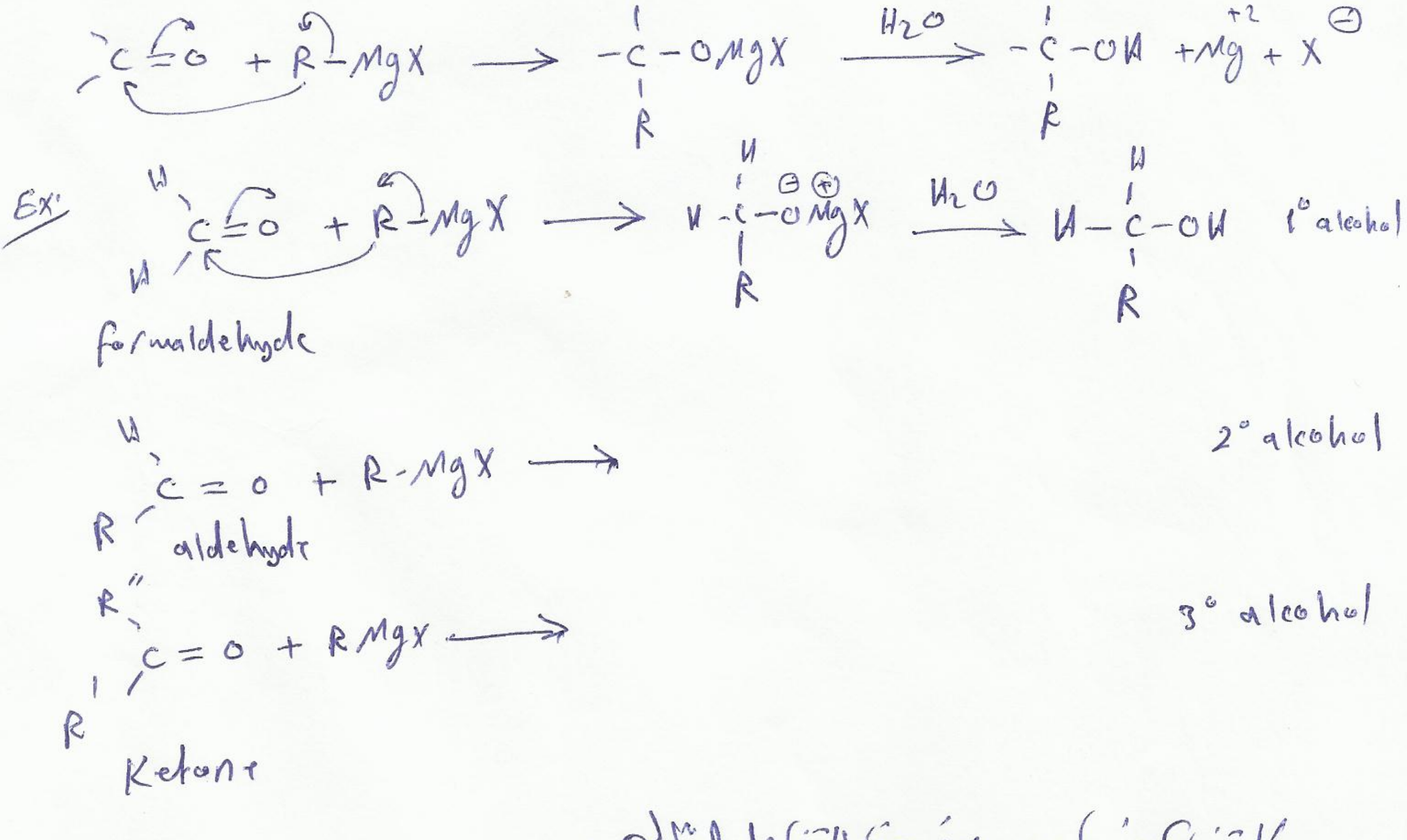
مهم - ميكانيكية تفاعل كانيزارو

$$2\,Ar{-}CHO \xrightarrow{^{\ominus}OH} Ar{-}CH_2{-}OH + Ar{-}COO^{\ominus}$$

mech.



7- Addition of Grignard reagents. إضافة كاشف كرينارد



- كاشف كرينارد يحضر من التفاعل التالي:

$$RX + Mg \xrightarrow{\text{anhydrous ether}} RMgX$$

Grignard reagent

كاشف كرينيارد هو الكاشف التقليدي لبعض تفاعلات تخليق المركبات ، اما مركبات الليثيوم العضوية فقد بدأت باستخدامها بدلاً من كاشف كرينيارد والسبب لانها تعطي نواتج ثانوية قليلة ، وتحضر مركبات الليثيوم بطريقة مشابهة لكاشف كرينيارد

$$R{-}X + 2Li \xrightarrow{\text{anhydrous ether}} RLi + LiX$$

An organolithium

- ان الاصرة $C{-}Li$ اكثر قطبية من $C{-}Mg$ ، وان مركبات الليثيوم هي اكثر فعالية من مركبات كاشف كرينيارد
- ان مركبات الليثيوم تتفاعل مع الالديهايدات والكيتونات وتعطي نفس النواتج بالنسبة لكاشف كرينيارد .

$$>\overset{\oplus}{C}=\overset{\ominus}{O} + R{-}Li \longrightarrow -\underset{R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{\ominus}{O}\overset{\oplus}{Li} \xrightarrow{H_2O} -\underset{R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-OH$$

aldehyde or Ketone

An alcohol

- ان كاشف كرينيارد يرتبط بالكاربونيل من الكاربون الذي يحمل المغنيسيوم

$$CH_3-CH_2-\underset{MgBr}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + H-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-OMgBr$$

$$\downarrow H_2O$$

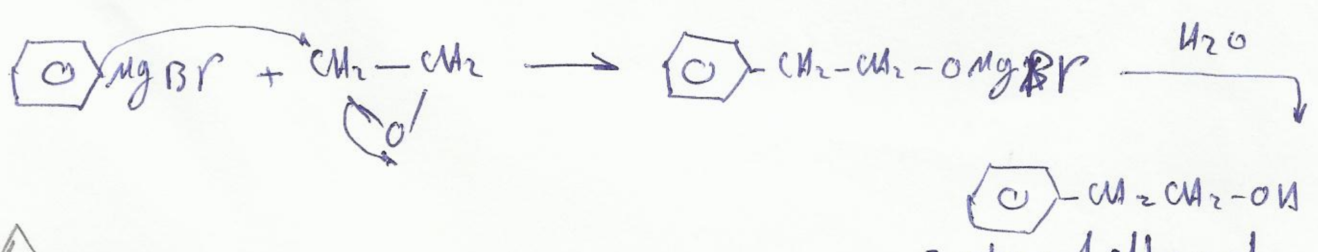
$$CH_3-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-OH$$

2-methyl-1-butanol

- ان كاشف كرينيارد ممكن ان يتفاعل مع مركبات اخرى لتعطي كحولات

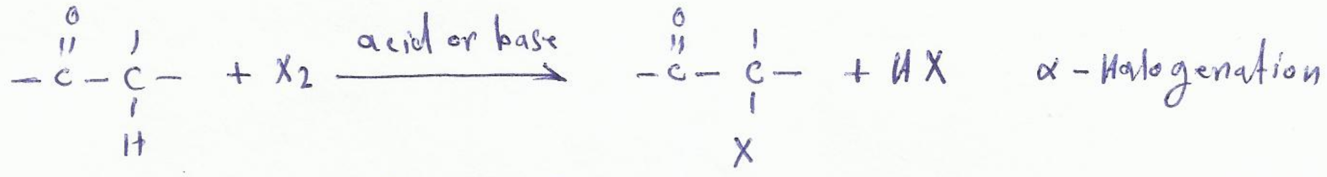
$$\underset{\text{Ethylene oxide}}{CH_2-CH_2 \ (O)} + R-MgX \longrightarrow R-CH_2-CH_2-OMgX \xrightarrow{H_2O} R-CH_2CH_2OH$$

1° alcohol



2-phenyl ethanol

8- Halogenation of ketones.   هلجنة الكيتونات



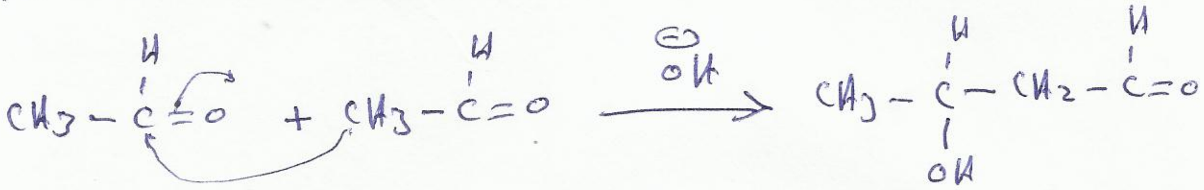
$X_2 = Cl_2, Br_2, I_2$

Ex.

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{acid or base}} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-Cl + HCl$$

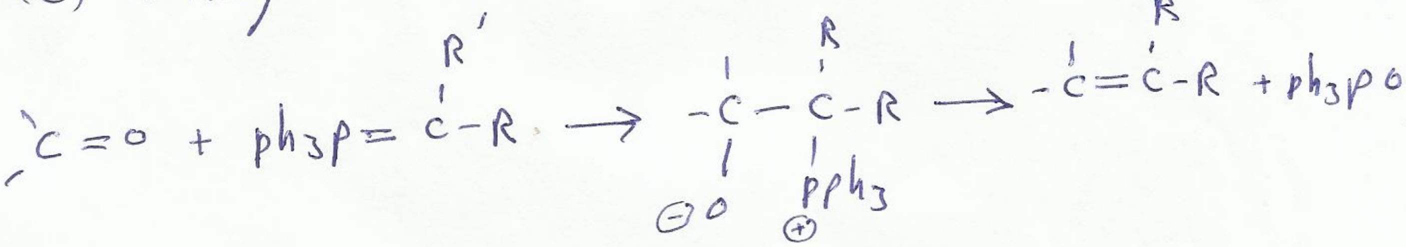
9- Addition of carbanions   اضافة الكاربانيونات

(a) aldol condensation   تكاثف الالدول



(b) Reactions related to aldol condensation

(c) Wittig reaction.

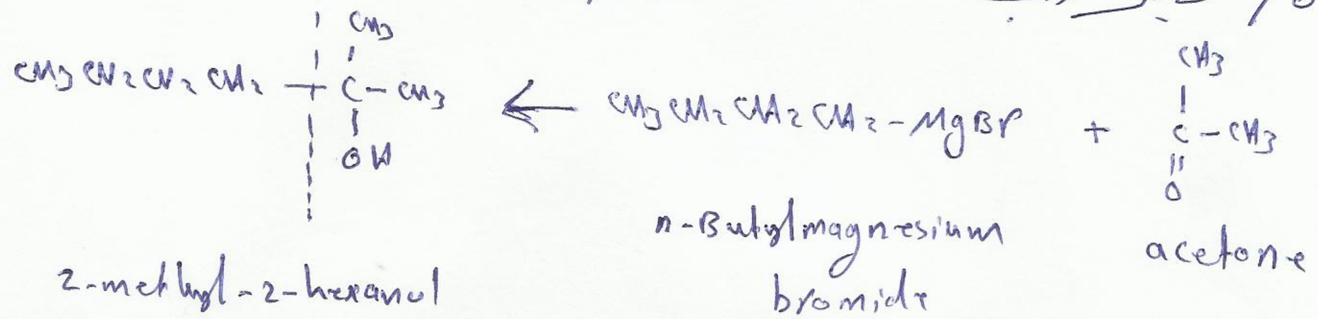


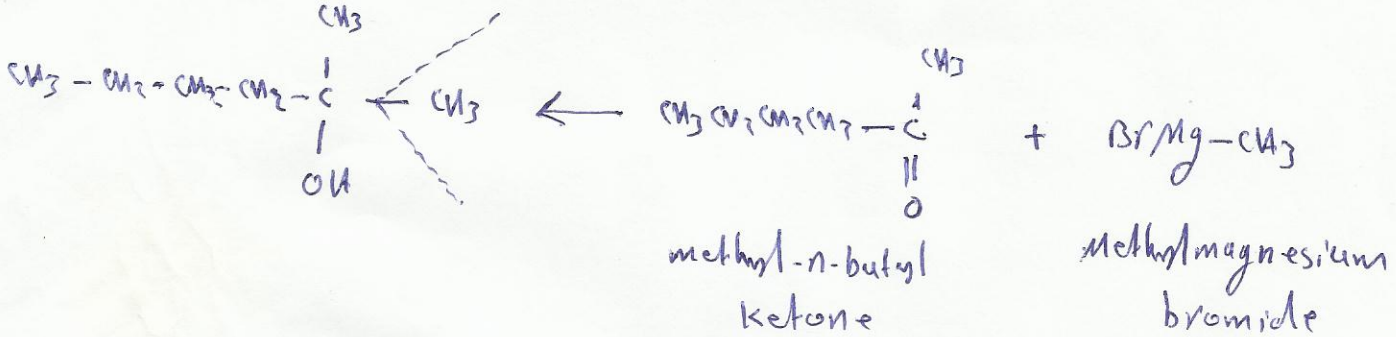
Planning a Grignard synthesis

التخطيط للتحضير بواسطة كاشف كرينيارد

اذا كان لدينا مركب كحول فلمعرفة كاشف كرينيارد او مركب الكاربونيل اللذان اشتركا في تحضير مركب الكحول ، فان احدى ذرات الكاربون المرتبطة بالكاربون الحامل لمجموعة (OH) جاءت من كاشف كرينيارد وبقية الذرات جاءت من مركب الكاربونيل وان اغلب الكحولات يمكن ان تأتي من اكثر من اتحاد الكواشف ، وعادة نحن نختار اتحاد المركب الذي يكون متوفر ومناسب ،

مثال / تحضير المركب 2-methyl-2-hexanol ، يوجد مساران للتحضير



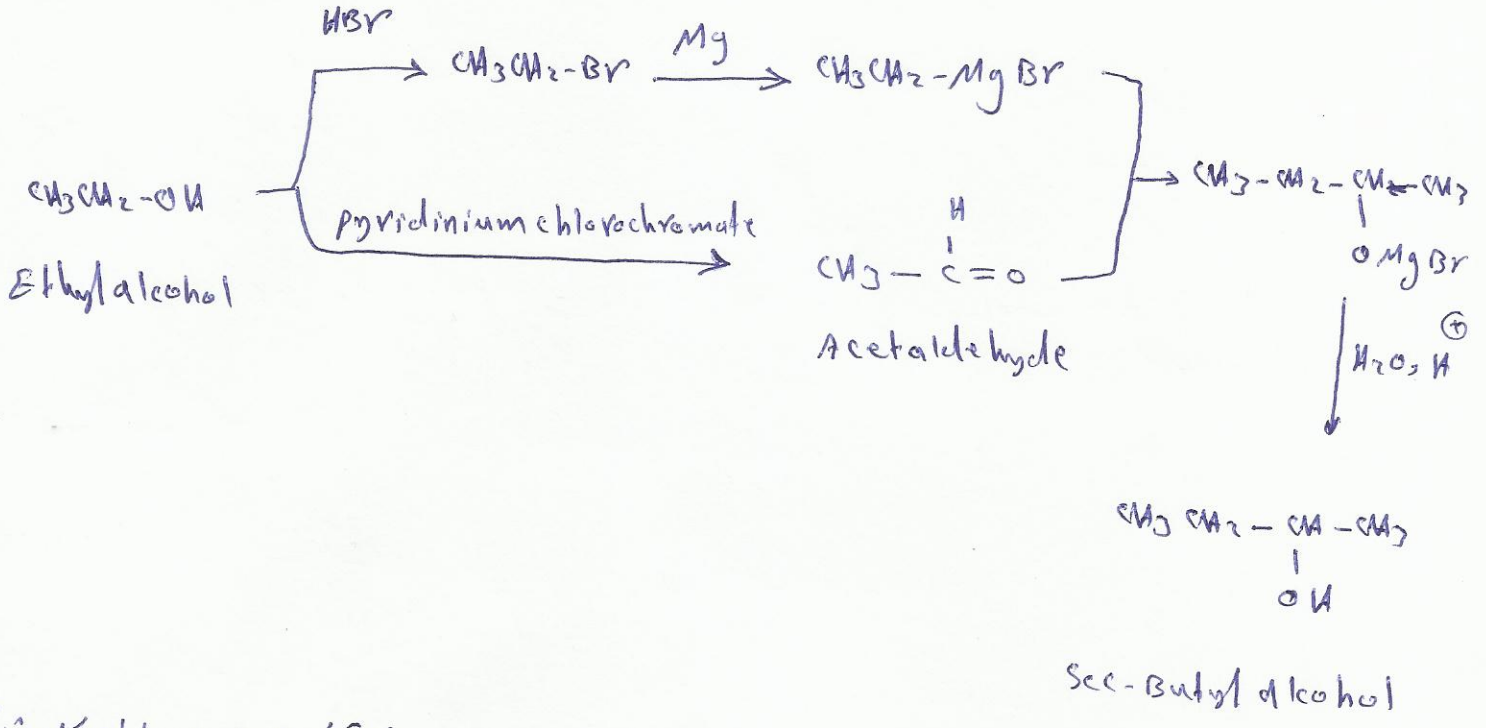


نلاحظ ان المساران صحيحة ويمكن تطبيقها في تحضير مركب الكحول وان اختيار احد المسارين يعتمد على توفر المواد وملائمتها .

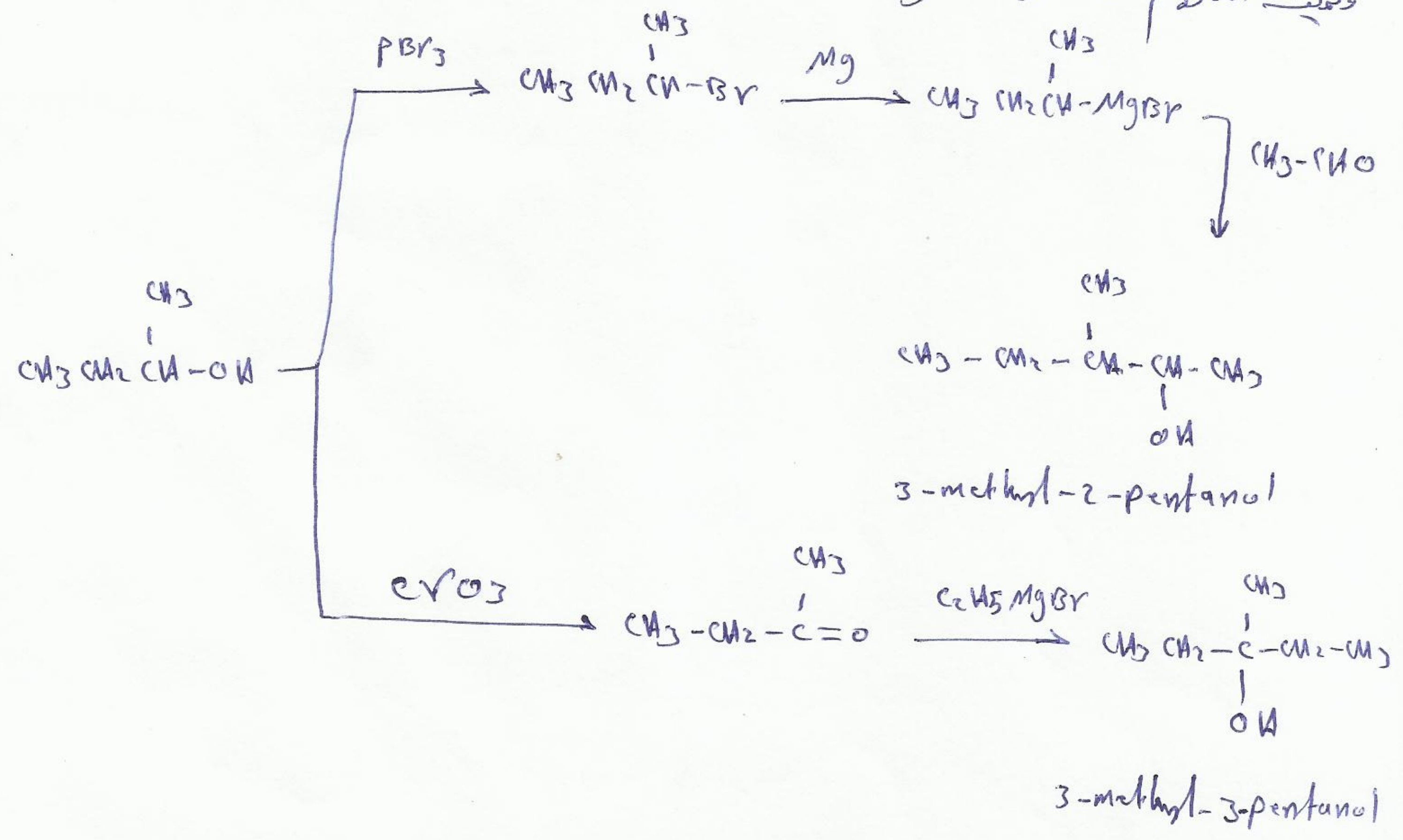
- لمعرفة الكواشف المستخدمة في تحضير الكحولات ، فان الالديهايدات والكيتونات نحصل عليها من الكحولات ، اما كاشف كرينيارد فنحصل عليه من هاليدات الالكيل ويمكن وضع المخطط التالي الذي يوضح الحصول على الكواشف المستخدمة في تحضير الكحولات بطريقة تخليق كاشف كرينيارد .

alcohol → alkylhalide → Grignard reagent ⎤
alcohol → aldehyde or ketone ⎦ → more complicated alcohol

مثال / لتحويل كحول يحتوي على ذرتي كاربون الى كحول يحتوي على اربع ذرات كاربون



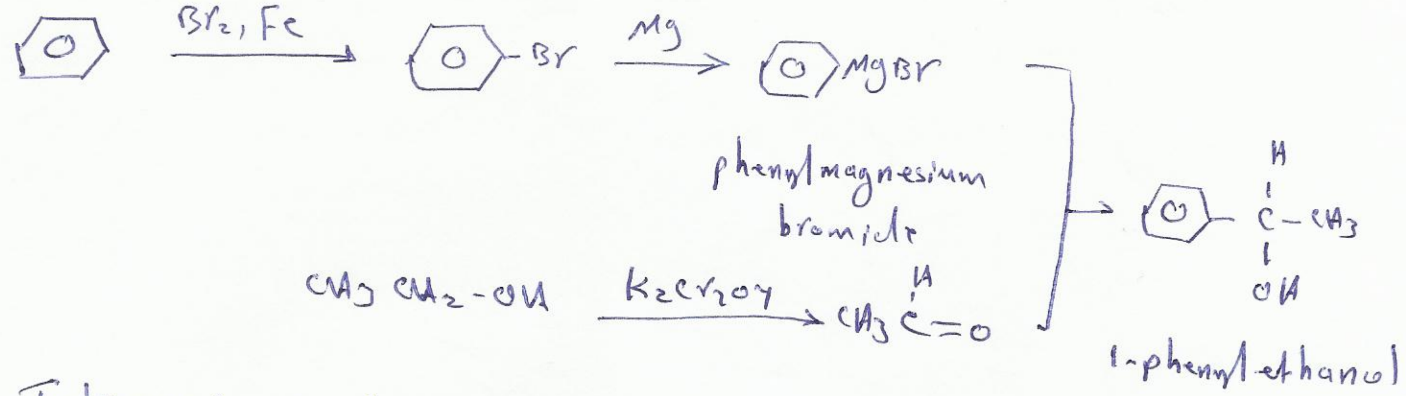
ويمكن استخدام هذا الكحول المحضر Sec-Butyl alcohol في تحضير كحولات بذرات كاربون اكثر



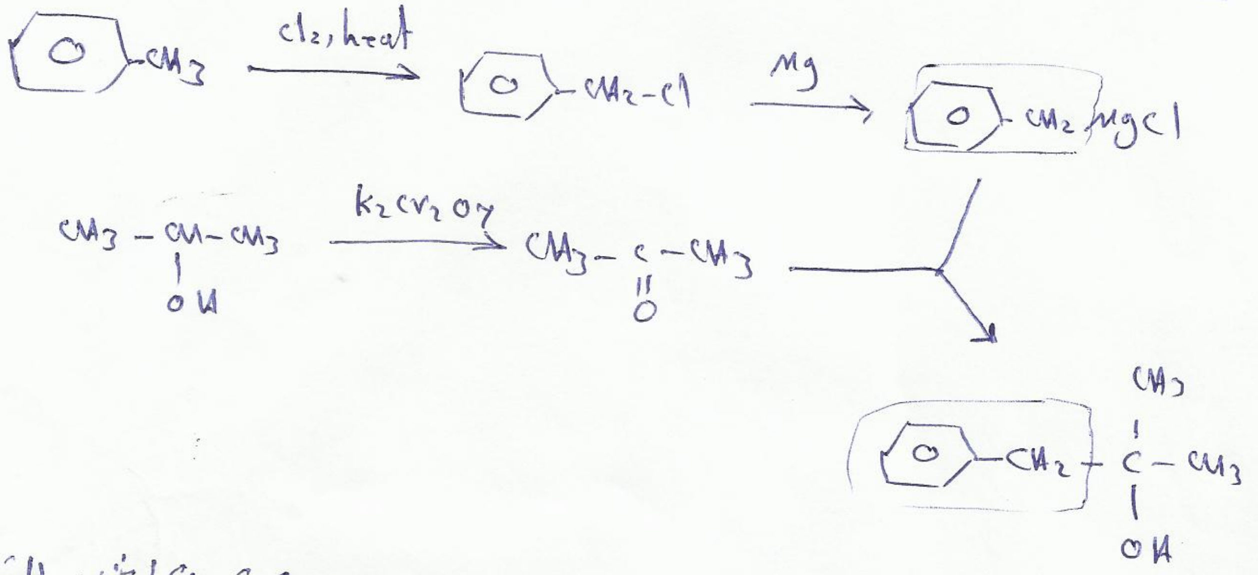
- ويمكن تحضير كحولات اروماتية بعد معرفتنا بمركبات الالكيل بنزين والتعويض الاروماتي

فلتحضير كحول اروماتي بدأ من البنزين (تحضير 1-phenylethanol)

نتبع المسار التالي ←

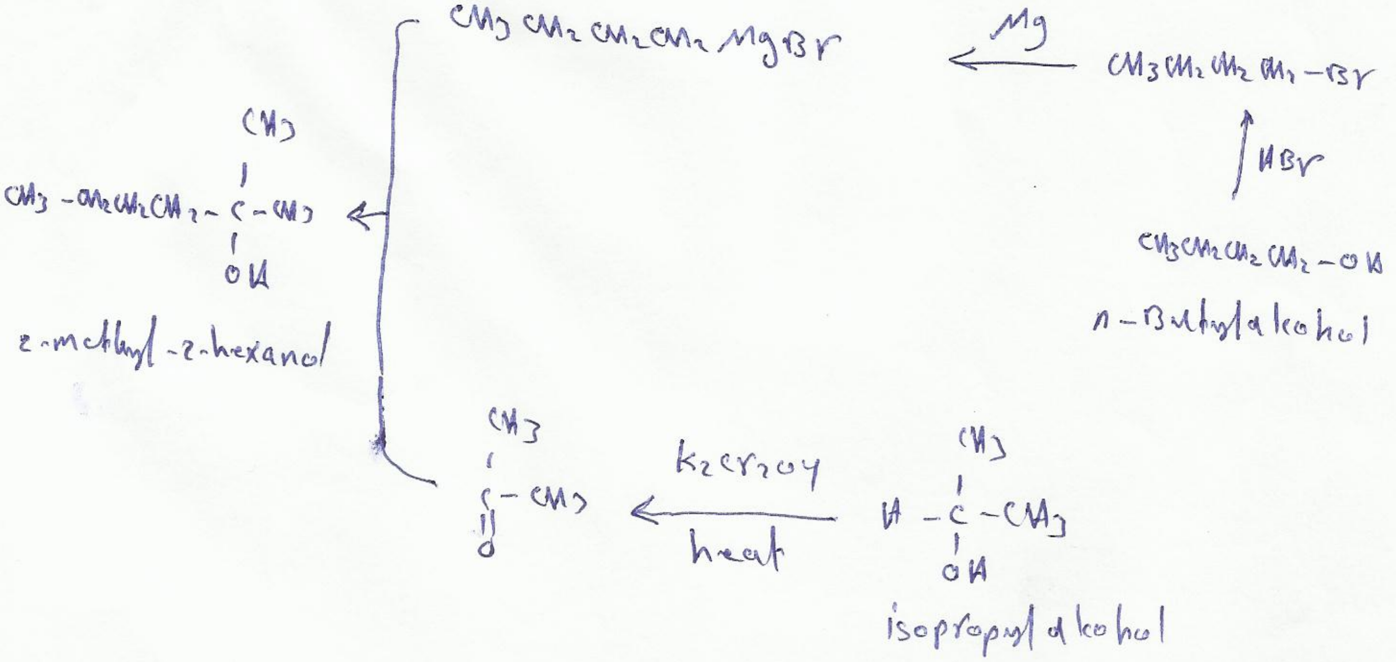


- مثال/ تحضير 2-methyl-1-phenyl-2-propanol من التلوين (Toluene)

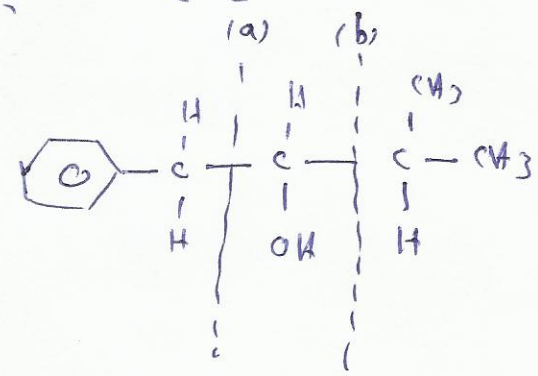


- تم تحضير المركب 2-methyl-2-hexanol ، فيما تحضير الكواشف المستخدمة

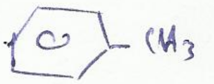
تم تحضير مركب الكحول .



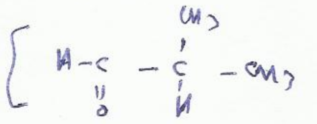
- في حالة لدينا كحولات تحتوي سابع ذرات كاربون أو أقل وكذلك لدينا benzene و تلوين وكمثال هو المركب 3-methyl-1-phenyl-2-butanol ، وهو كحول ثانوي ، فلتحضير مركب الكحول الثانوي نستخدم كاشف كرينيارد مع الدهايد ، وهناك خيارين لتحضير المركب هو المسار (a) أو (b)



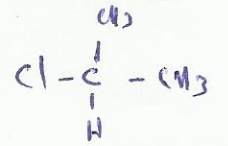
حيث ان المسار (a) فيجب ان نبدأ بالمركب



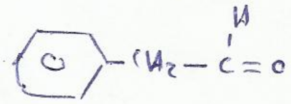
كمادة اولية في تحضير كاشف كرينيارد والجزء الآخر يمثل الالدهايد

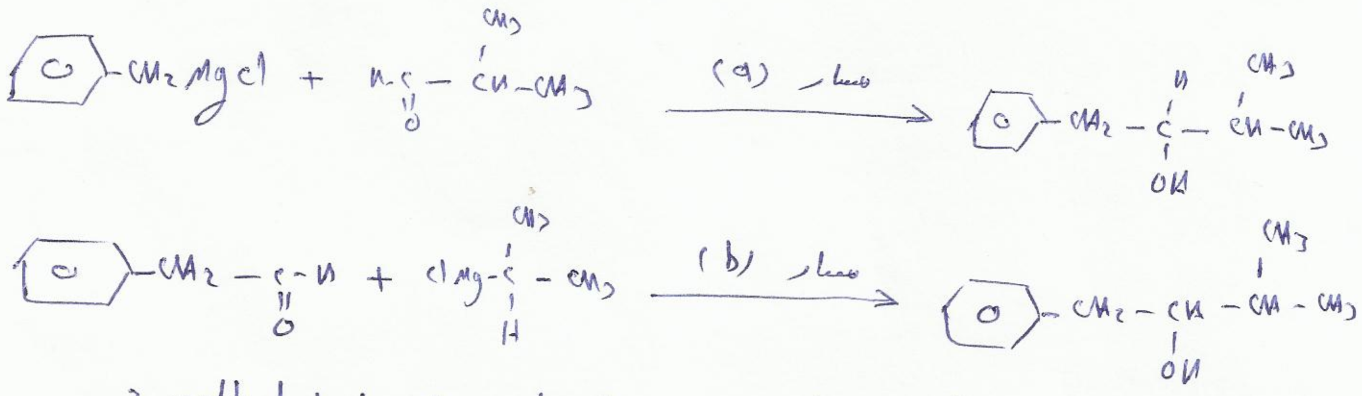


او المسار (b) فيجب ان نبدأ بالمركب

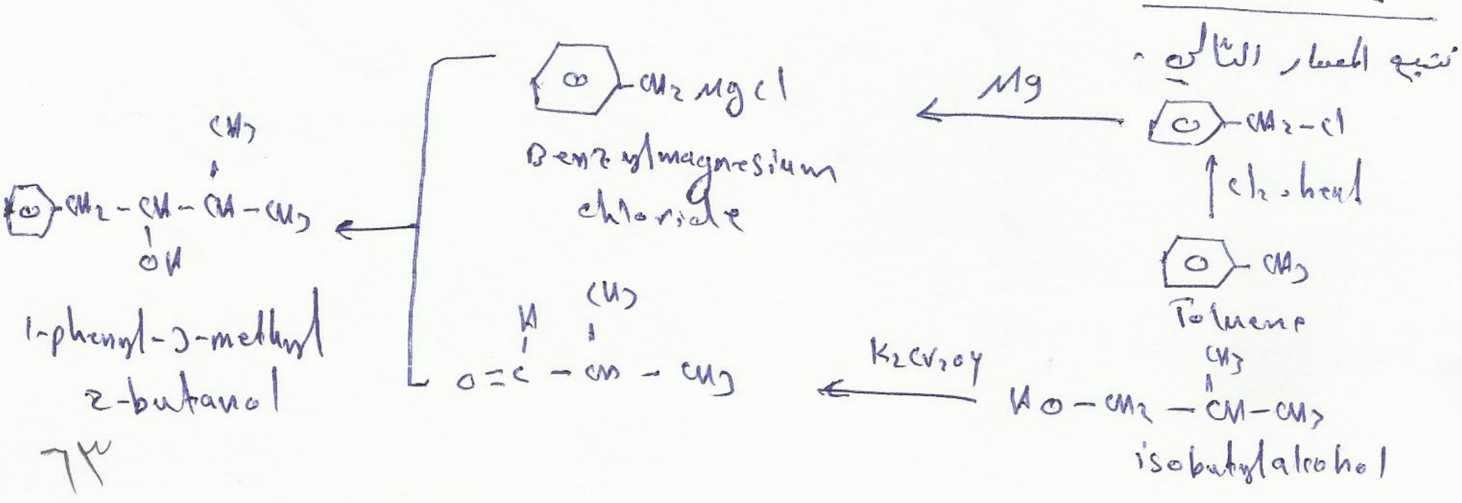


والجزء الآخر يمثل الالدهايد





وان تحضير الكواشف التي تدخل في تحضير المركب 3-methyl-1-phenyl-2-butanol نتبع المسار التالي :



5

يمكن استخدام مركبات الالكاينات العضوية التي تحتوي على (Li) أو كاشف كرينيارد في التحضير بعد مفاعلتها مع الالدهايدات والكيتونات .

$HC\equiv CLi + CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=O \longrightarrow HC\equiv C-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}(OLi)-CH_3 \xrightarrow{H^{\oplus}} HC\equiv C-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}(OH)-CH_3$

Ethynyllithium + acetone → 2-methyl-3-butyn-2-ol

$CH_3-C\equiv C-MgBr + CH_3-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O \longrightarrow CH_3-C\equiv C-CH(OMgBr)CH_3 \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3-C\equiv C-CH(OH)-CH_3$

propyn-1-ylmagnesium bromide + Acetaldehyde → 3-Pentyn-2-ol

Synthesis using alcohols

تحضير المركبات باستخدام الكحولات

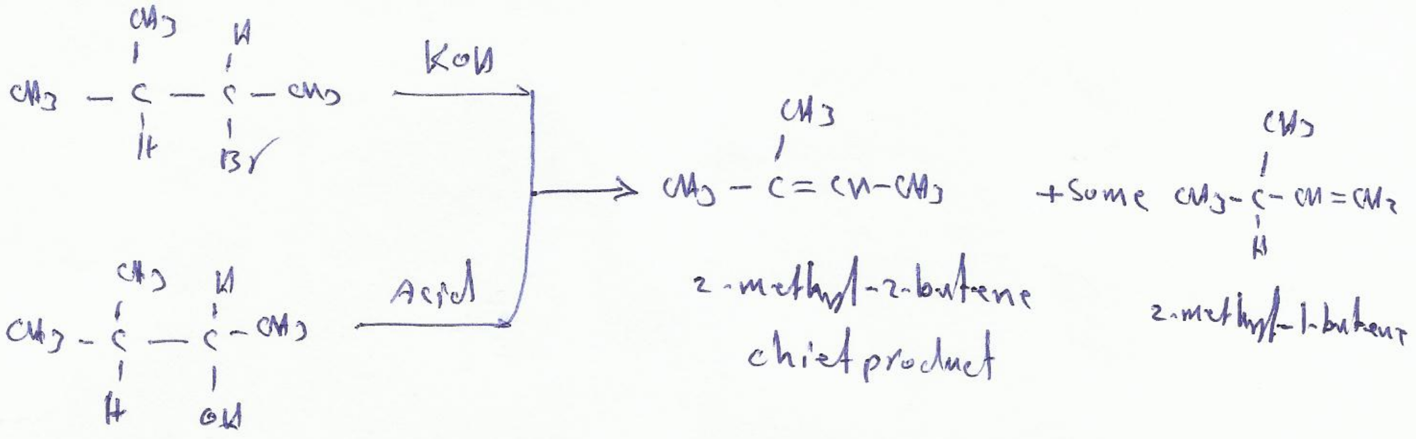
- ان الكحولات يمكن تحويلها الى العديد من المركبات وبنفس العدد من ذرات الكاربون وكما موضح في المخطط التالي .

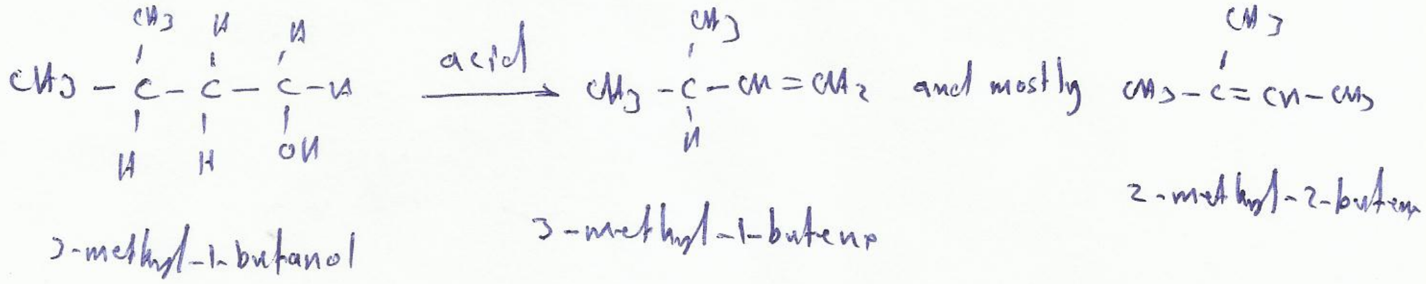
alcohol →
- PBr_3 or PI_3 → alkyl halide $\xrightarrow{KOH}$ alkene
- TsCl → alkyl tosylate $\xrightarrow{base}$ alkene
- acid → dehydration to alkene } Rearrangments possible
- HX → alkyl halide } Rearrangments possible

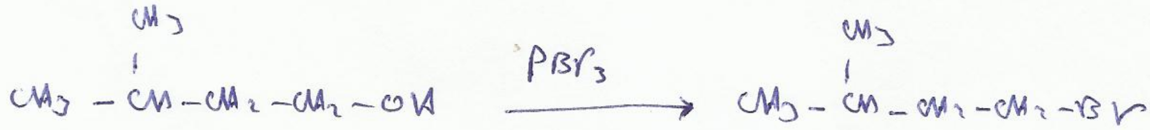
$CH_3-C_6H_4-SO_2-Cl$, $Br-C_6H_4-SO_2-Cl$, CH_3SO_2Cl , CF_3-SO_2-Cl

$CH_3-C_6H_4-SO_2-Cl$	$Br-C_6H_4-SO_2-Cl$	CH_3SO_2Cl	CF_3-SO_2-Cl
TsCl	BsCl	MsCl	TfCl
Tosyl chloride	Brosyl chloride	Mesyl chloride	triflyl chloride

Examples



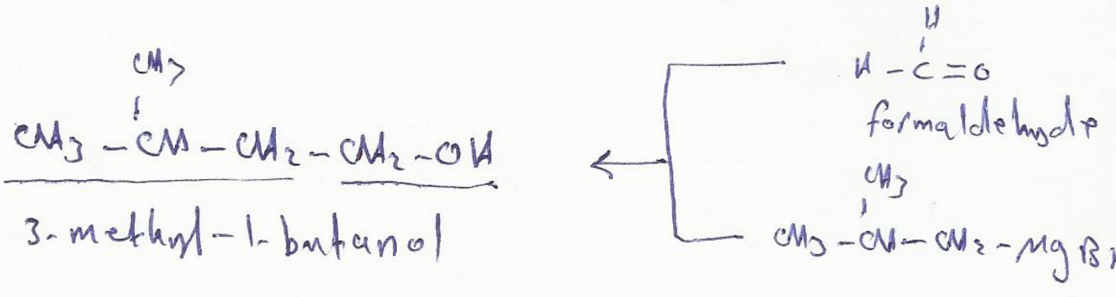




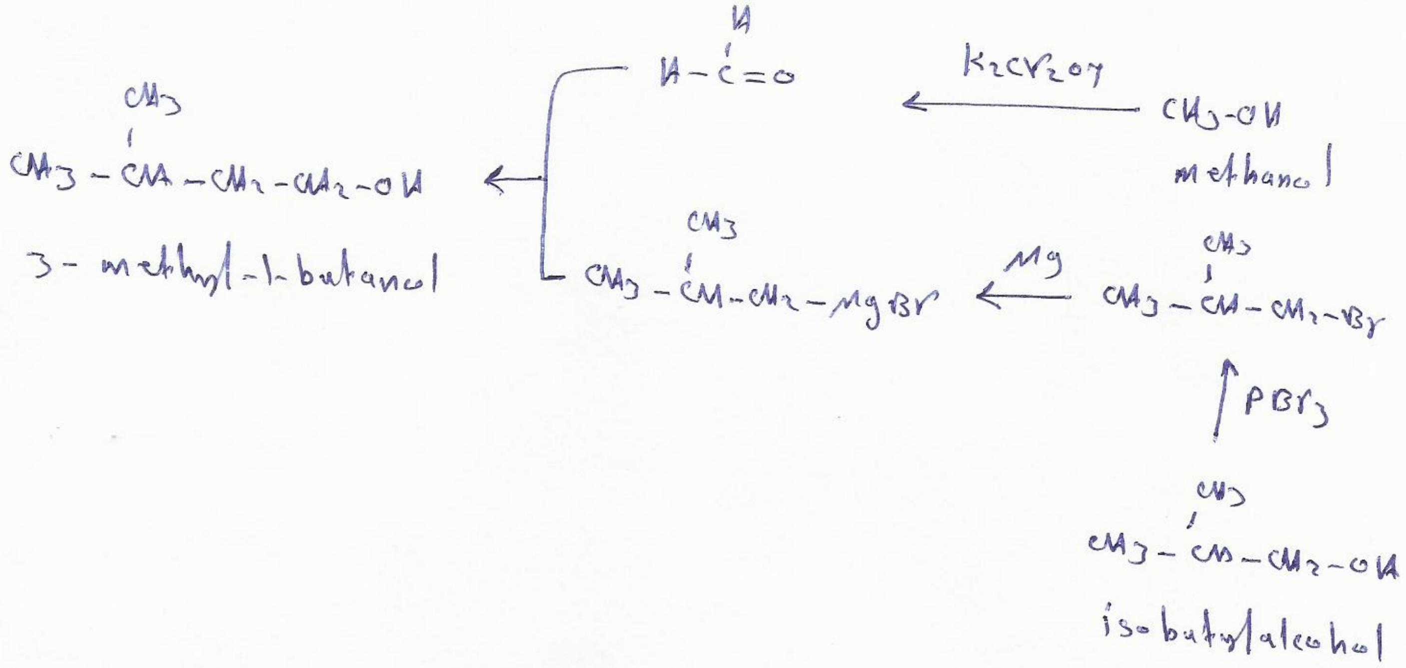
3-methyl-1-butanol

لتحضير المركب 3-methyl-1-butanol وهو كحول اولي

فنستخدم كاشف كرينيارد و الفورمالديهايد



لتحضير المواد الاولية في تحضير هذا الكحول الاولي نتبع الخطوات التالية .

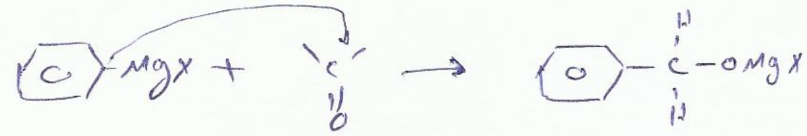


Limitations of the Grignard synthesis

المحددات في طريقة التحضير بكاشف كرينيارد .

- الكيل هاليد والايثرات المستخدمة كمذيب يجب ان تكون جافة ولا تحتوي على ماء
- كاشف كرينيارد لا يتكون بوجود الماء
- حماية التفاعل من بخار الماء ، الاوكسجين ، CO_2 الموجود في الهواء
  ويمكن الحماية من بخار الماء باستخدام انبوبة كلوريد الكالسيوم التي توضع في اعلى المكثف
  اما الحماية من الاوكسجين و CO_2 فنستخدم غاز النايتروجين الجاف .
- لا يمكن تحضير كاشف كرينيارد من مركبات تحتوي على الهاليد وبعض المجاميع مثل (OH) كما في المركب [$HO-CH_2-CH_2-Br$] وذلك لان (HO) يمكن ان تتفاعل مع جزيئة كاشف كرينيارد فتكون وتعطي المركب [$HO-CH_2CH_2-H$]
- بالنسبة لكاشف كرينيارد اروماتي [⌬-MgX] فان وجود مجاميع معوضة على الحلقة مثل $-COOH$ ، $-OH$ ، $-NH_2$ ، $-SO_3H$ وهي تحتوي على ذرة هايدروجين مرتبط بالاوكسجين او النايتروجين فان هذه المركبات تكون حامضية ويمكن ان تحطم كاشف كرينيارد

- لقد تعلمنا ان كاشف كرينيارد يمكن ان يضاف الى مجموعة الكاربونيل



وبنفس الوقت فان كاشف كرينيارد يمكن ان يضاف الى المجاميع $-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O-R$

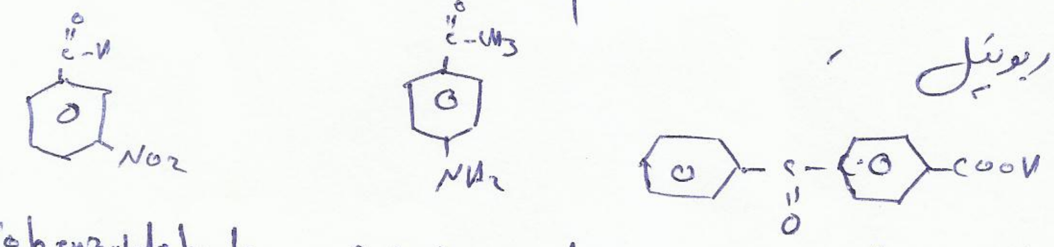
او $-C\equiv N$

- ان مجموعة NO_2 يمكن ان تؤكسد كاشف كرينيارد

- المجاميع التي موجودة في الحلقة ولا تؤثر في كاشف كرينيارد هي

$-R$ ، $-Ar$ ، $-OR$ ، $-Cl$

- ان مركبات الالديهايدات او الكيتونات والتي تحتوي على المجاميع الفعالة (وكما موضح في المركبات التالية) يمكن ان تحطم كاشف كرينيارد قبل ان يضاف الكاشف الى الكاربونيل ،



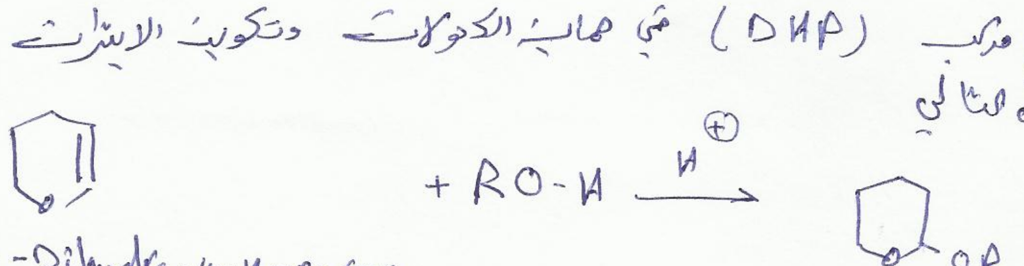
m-nitrobenzaldehyde p-aminoacetophenone p-Benzoylbenzoic acid

هذه المركبات لا تتفاعل مع كاشف كرينيارد لانها تحطم الكاشف .

Tetrahydropyranyl (THP) ethers : the use of a protecting group.

استخدام مجاميع الحماية ، مثل مركبات الايثرات THP

يمكن استخدام مركب (DHP) في حماية الكحولات وتكوين الايثرات (THP) وحسب التفاعل التالي



2,3-Dihydro-4-H-pyran (DHP)

(THP ether)

A tetrahydropyranyl ether

ان مركب الايثر THP يقاوم القاعدة والعديد من الكواشف لا كنه يمكن ان ينشطر باستخدام الحامض .

$$RO-THP + H_2O \xrightarrow{H^{\oplus}} RO-H$$

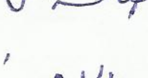
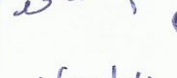
A THP ether

ان مجموعة THP مجموعة حماية ترتبط بسهولة و تنزال بسهولة

- ان هاليدات الالكيل التي تحتوي بها مجموعة (OH) والتي لا تتفاعل لتحضير كاشف كرينيارد بسبب مجموعة (OH) ، فيمكن الان حماية مجموعة (OH) باستخدام (THP) و بالتالي فان المركب يمكن ان يتفاعل لتحضير كاشف كرينيارد .

Analysis of aldehyde and ketones

تحليل الالديهايدات والكيتونات .

- الالديهايدات والكيتونات تتشخص من خلال الاضافة الى مجموعة الكاربونيل باستخدام كواشف نيكليوفيلية وخاصة مشتقات الامونيا ، حيث ان الالديهايد او الكيتون يتفاعل مع 2,4-dinitrophenylhydrazine لتكوين مركبات صلبة حمراء او صفراء غير ذائبة .
- الالديهايدات تتميز عن الكيتونات من خلال الاكسدة حيث ان الالديهايد يعطي كشف موجب بالنسبة لكاشف تولن (Tollen's) ، اما الكيتونات فلا تعطي هذا الكاشف .
- ان كشف تولن الموجب يمكن ان يعطى بواسطة انواع اخرى من مركبات سهلة الاكسدة مثل الفينولات  ، والامينات 

وان هذه المركبات لا تعطي كشف موجب مع 2,4-dinitrophenylhydrazine

- الالديهايدات يمكن ان تتأكسد بواسطة عوامل اكسدة اخرى مثل $KMnO_4$ المتعادل المخفف البارد ، CrO_3 في H_2SO_4

- الكشف الحساس والمميز للالديهايدات هو كشف الشف (schiff)
حيث ان الالديهايدات ممكن ان تتفاعل مع كاشف fuchsin-aldehyde (الديهايد - ارجواني)
لتكوين مركبات ملونة

- الالديهايدات والكيتونات والالكانات التي تحتوي على هيدروجين الفا (α-hydrogen)
تتفاعل مع Br_2 بوجود CCl_4 ، وهذا التفاعل يعطي وكذلك HBr

- الالديهايدات والكيتونات تشخص من خلال درجات الانصهار للمشتقات
مثل مشتق 2,4-dinitrophenylhydrazone ، مشتق oximes
مشتق semicarbazones

- مثيل كيتون يشخص بواسطة كشف الايودوفورم Iodoform

Iodoform test كشف الايودوفورم

مثيل كيتون يستجيب لكشف الايودوفورم ، حيث ان الكيتونات التي تحتوي على مجموعة مثيل طرفية تتفاعل مع Iodine و هيدروكسيد الصوديوم (حيث يكون هايبوايودايت الصوديوم NaOI) . وان تركيب الكيتون الذي يستجيب لكشف الايودوفورم هو

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

where R is H or an alkyl or aryl group

وان تفاعل الكيتون مع اليود والقاعدة يعطي راسب اصفر هو الايودوفورم (CHI_3) m.p: 119 °C

وان التفاعل بين الكيتون و NaOI يتضمن هلجنة وكسر للاصرة .

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 3NaOI \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CI_3 + 3NaOH$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CI_3 + NaOH \longrightarrow R-COO^{\ominus}Na^{\oplus} + CHI_3$$

Yellow precipitate

ان مادة NaOI لا تعطي الجبشة فقط وانما تعمل كعامل مؤكسد ايضاً !!

$$R-CH(OH)-CH_3 + NaOI \longrightarrow R-C(=O)-CH_3 + NaI + H_2O$$

الامثلة التالية توضح المركبات التي تعطي كشف موجب أو سالب تجاه كشف الايودوفورم.

Gives positive Iodoform	Gives negative Iodoform test
$CH_3-CH(OH)-H$	Any other primary alcohol
$CH_3-CH(OH)-CH_3$	$CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_3$
$CH_3-CH(OH)-CH_2CH_2CH_3$	$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2CH_3$
$C_6H_5-CH(OH)-CH_3$	$C_6H_5-CH_2-CH_2-OH$

- في بعض الحالات مادة NaOI يستخدم في تحضير الحوامض الكاربوكسيلية $R-COOH$ وليس ككاشف فقط.

Analysis of 1,2-diols - periodic acid oxidation

تحليل 1,2 - دايولات ، الاكسدة باستخدام Periodic acid (HIO_4)

- عند استخدام (HIO_4) فان المركبات التي تحتوي على مجموعتين او اكثر من (OH) او $(\underset{\underset{O}{\|}}{C})$ و المجموعتين متجاورة فان هذه المركبات تعاني الاكسدة مع كسر الاصرة كاربون-كاربون وكما في الامثلة التالية :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R' + HIO_4 \longrightarrow RCOOH + R'COOH$$

$$R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R' + HIO_4 \longrightarrow R-CHO + R'-CHO \; (+ HIO_3)$$

$$R-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R' + HIO_4 \longrightarrow R-CHO + R'-COOH$$

$$R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R' + 2HIO_4 \longrightarrow R-CHO + HCOOH + R'-CHO$$

$$R-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R' + HIO_4 \longrightarrow R_2C=O + R'-CHO$$

$$R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R' + HIO_4 \longrightarrow \text{no reaction}$$

ان الاكسدة بهذا العامل المؤكسد يستخدم في تحديد تركيب المركب وخاصة في مركبات الكاربوهيدرات

derivatives like 2,4-dinitrophenylhydrazones, oximes, and semicarbazones (Sec. 19.14).

Methyl ketones are characterized through the iodoform test (see Sec. 16.11).

Problem 19.19 Make a table to summarize the behavior of each class of compound we have studied toward each of the oxidizing agents we have studied.

Problem 19.20 A convenient test for aldehydes and most ketones depends upon the fact that a carbonyl compound generally causes a change in color when it is added to a solution of hydroxylamine hydrochloride and an acid-base indicator. What is the basis of this test?

Problem 19.21 Expand the table you made in Problem 18.18, p. 608, to include aldehydes and ketones, and, in particular, emphasize oxidizing agents.

19.18 Spectroscopic analysis of aldehydes and ketones

Infrared. Infrared spectroscopy is by far the best way to detect the presence of a carbonyl group in a molecule. The strong band due to C=O stretching appears at about 1700 cm^{-1}, where it is seldom obscured by other strong absorptions; it is one of the most useful bands in the infrared spectrum, and is often the first one looked for (see Fig. 19.1).

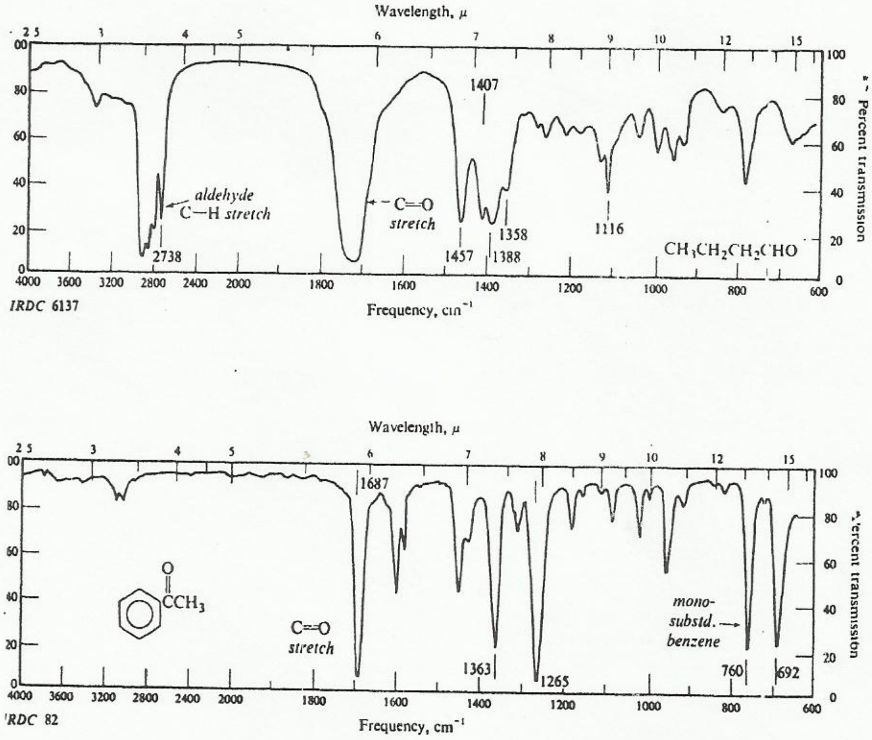


Figure 19.1. Infrared spectra of (*a*) *n*-butyraldehyde and (*b*) acetophenone.

14

The carbonyl band is given not only by aldehydes and ketones, but also by carboxylic acids and their derivatives. Once identified as arising from an aldehyde or ketone (see below), its exact frequency can give a great deal of information about the structure of the molecule.

C=O stretching, ***strong***

RCHO 1725 cm^{-1}	R_2CO 1710 cm^{-1}	Cyclobutanones 1780 cm^{-1}
ArCHO 1700 cm^{-1}	ArCOR 1690 cm^{-1}	Cyclopentanones 1740 cm^{-1}
—C=C—CHO 1685 cm^{-1}	—C=C—C=O 1675 cm^{-1}	—C=C—C— (OH----O) 1540–1640 cm^{-1} (enols)

The —CHO group of an aldehyde has a characteristic C—H stretching band near 2720 cm^{-1}; this, in conjunction with the carbonyl band, is fairly certain evidence for an aldehyde (see Fig. 19.1).

Carboxylic acids (Sec. 18.22) and esters (Sec. 20.25) also show carbonyl absorption, and in the same general region as aldehydes and ketones. Acids, however, also show the broad O—H band. Esters usually show the carbonyl band at somewhat higher frequencies than ketones of the same general structure; furthermore, esters show characteristic C—O stretching bands. (For a comparison of certain oxygen compounds, see Table 20.3, p. 689.)

Nmr. The proton of an aldehyde group, —CHO, absorbs far downfield, at δ 9–10. Coupling of this proton with adjacent protons has a small constant (J 1–3 Hz), and the fine splitting is often seen superimposed on other splittings.

Ultraviolet. The ultraviolet spectrum can tell a good deal about the structure of carbonyl compounds: particularly, as we might expect from our earlier discussion (Sec. 13.5), about conjugation of the carbonyl group with a carbon–carbon double bond.

Saturated aldehydes and ketones absorb weakly in the near ultraviolet. Conjugation moves this weak band (the R band) to longer wavelengths (why?) and, more important, moves a very intense band (the K band) from the far ultraviolet to the near ultraviolet.

—C=O	—C=C—C=O	
λ_{max} 270–300 mμ	λ_{max} 300–350 mμ	λ_{max} 215–250 mμ
ϵ_{max} 10–20	ϵ_{max} 10–20	ϵ_{max} 10,000–20,000

The exact position of this K band gives information about the number and location of substituents in the conjugated system.

PROBLEMS

1. Neglecting enantiomerism, give structural formulas, common names, and IUPAC names for:

(a) the seven carbonyl compounds of formula $C_5H_{10}O$
(b) the five carbonyl compounds of formula C_8H_8O that contain a benzene ring