

٣ - الإثيرات والإبوكسيدات، الثيولات والسلفيدات

**Ethers and Epoxides; Thiols and
Sulfides
(McMurry Chapter18)**

By Prof. Dr. M. Ammar Al-Khayat (2019)

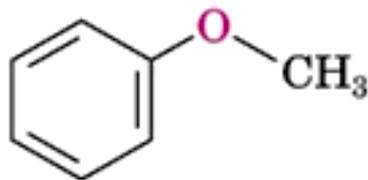
Ethers (R-O-R) الإثيرات

- The organic groups in ethers might be alkyl, aryl, or vinyl.
- The oxygen atom might be in an open chain or a ring.
- Diethyl ether: was used as anesthetic, and it has an industrial use as a solvent.
- Anisole: a pleasant-smelling aromatic ether used in perfumery.
- Tetrahydrofuran (THF), a cyclic ether often used as a solvent.

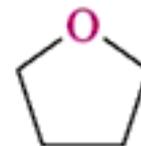
المجموعات العضوية في الإثيرات قد تكون ألكيل أو أريل أو vinyl. وقد تكون ذرة الأكسجين ضمن سلسلة مفتوحة أو ضمن حلقة. استخدم الإثير الإيثيلي كمخدر ويستخدم في الصناعة كمذيب. الأنيسول إثير عطري ذو رائحة لطيفة ويستخدم في صناعة العطور. تتراهدروفوران (THF) إثير حلقي يستخدم كمذيب في معظم الأحيان.



Diethyl ether



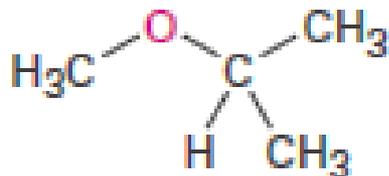
Anisole
(Methyl phenyl ether)



Tetrahydrofuran
(a cyclic ether)

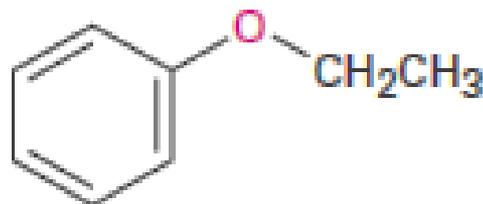
Naming Ethers تسمية الإثيرات

- Simple ethers: الإثيرات البسيطة



Isopropyl methyl ether

إيزوبروبيل ميتيل إثير



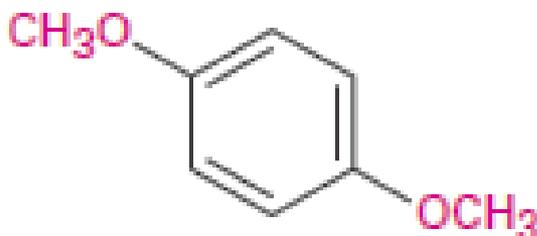
Ethyl phenyl ether

إيتيل فينيل إثير

- If other functional groups are present, the ether part is considered an **alkoxy** substituent:

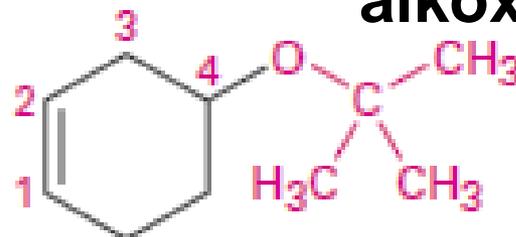
عند وجود مجموعة وظيفية أخرى يعتبر الجزء الإثيري متبادلاً يطلق عليه عموماً

ألكوكسي **alkoxy**



p-Dimethoxybenzene

بارا دي ميتوكسي بنزن

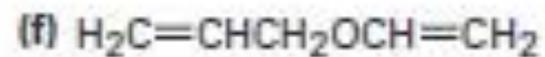
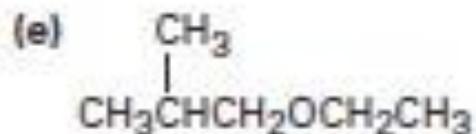
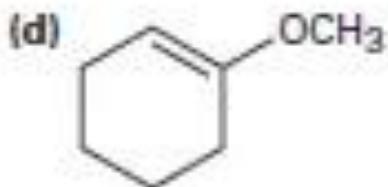
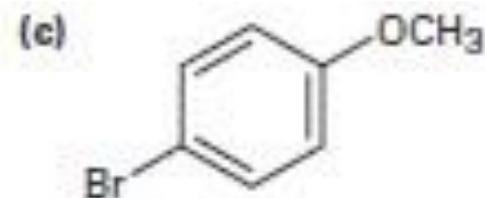
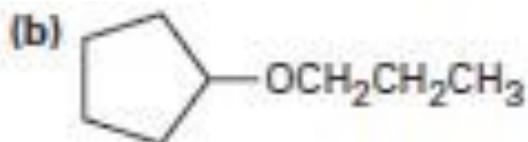
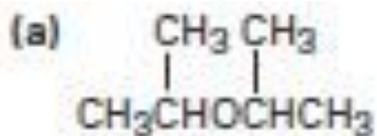


4-*tert*-Butoxy-1-cyclohexene

٤-ثالثي بوتوكسي-١-سيكلوهكسن

Problem 18.1

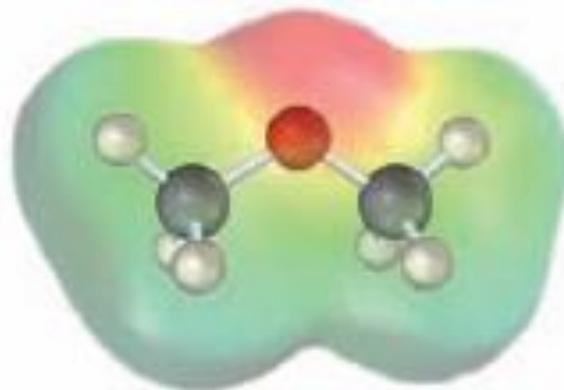
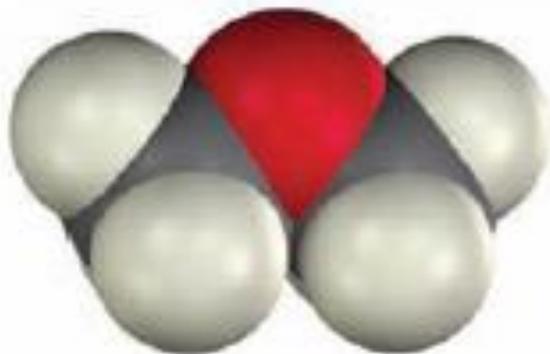
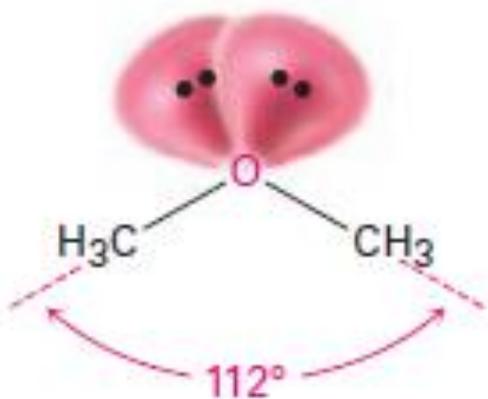
Name the following ethers:



Structure Of Ethers بنية الإثيرات

- Like alcohols, ethers have nearly the same geometry as water.
- The R -O -R bonds have an approximately tetrahedral bond angle (112° in dimethyl ether), and the oxygen atom is sp^3 -hybridized.

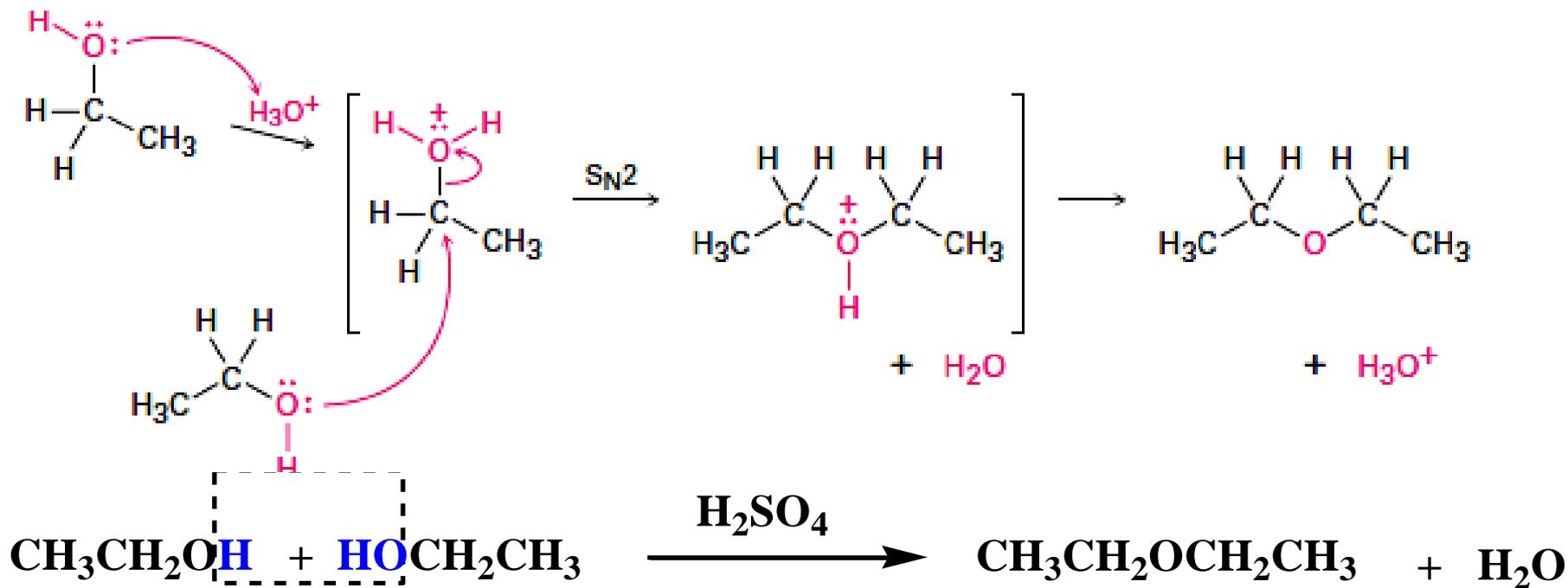
تملك الإثيرات كالأغوال البنية الهندسية نفسها للماء تقريبا. الزاوية في R -O -R هي رباعية الوجوه تقريبا (112° in dimethyl ether) وتملك ذرة الأوكسجين التهجين sp^3 .



اصطناع دي إثيل إثير

- Diethyl ether and other simple symmetrical ethers are prepared industrially by the sulfuric acid-catalyzed dehydration reaction of alcohols
- Reaction is limited to primary alcohols.

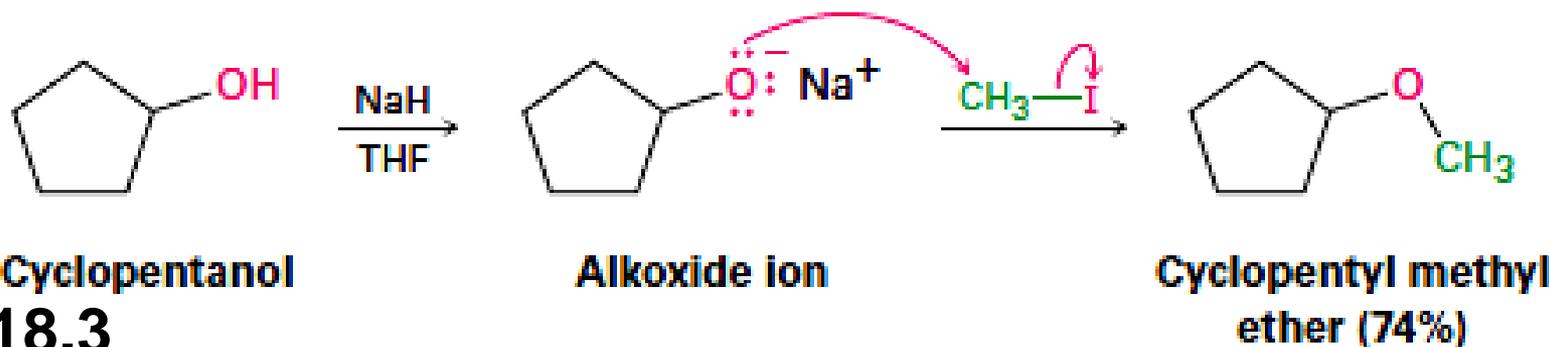
يحضر دي إثيل إثير والإثيرات البسيطة المتناظرة الأخرى صناعياً من بلمهة الأغوال بحضور حفاز من حمض الكبريت



اصطناع ويليامسون للإثيرات The Williamson Synthesis of Ethers

- Best method for the preparation of ethers.
- Reaction of an alkoxide ion with a **primary** alkyl halide in an S_N2 reaction.
- The alkoxide ion is normally prepared by reaction of an alcohol with a strong base such as sodium hydride, NaH
- If **secondary or tertiary halides** are used, competitive E2 elimination can occur.

هي الطريقة الفضلى لتحضير الإثيرات وتتم بتفاعل أيون الكوكسيد مع هاليد أولي بالآلية S_N2 . يحضر أيون الكوكسيد عادة من تفاعل غول مع أساس قوي مثل هيدريد الصوديوم NaH. عند استخدام هاليدات ثانوية أو ثالثية يمكن أن يحصل تفاعل حذف منافس E2



Problem 18.3

How would you prepare the following ethers using a Williamson synthesis?

- (a) Methyl propyl ether
- (b) Anisole (methyl phenyl ether)
- (c) Benzyl isopropyl ether
- (d) Ethyl 2,2-dimethylpropyl ether

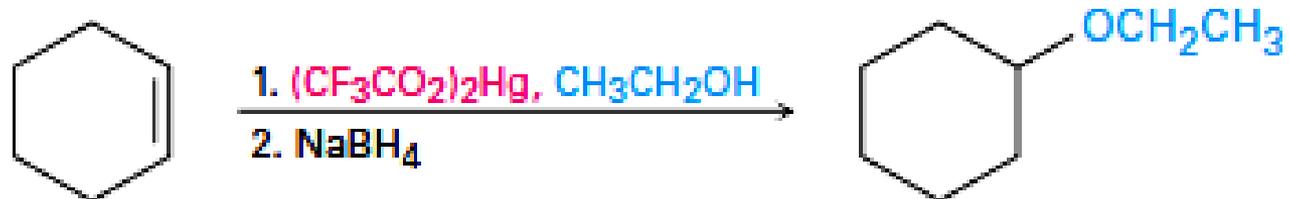
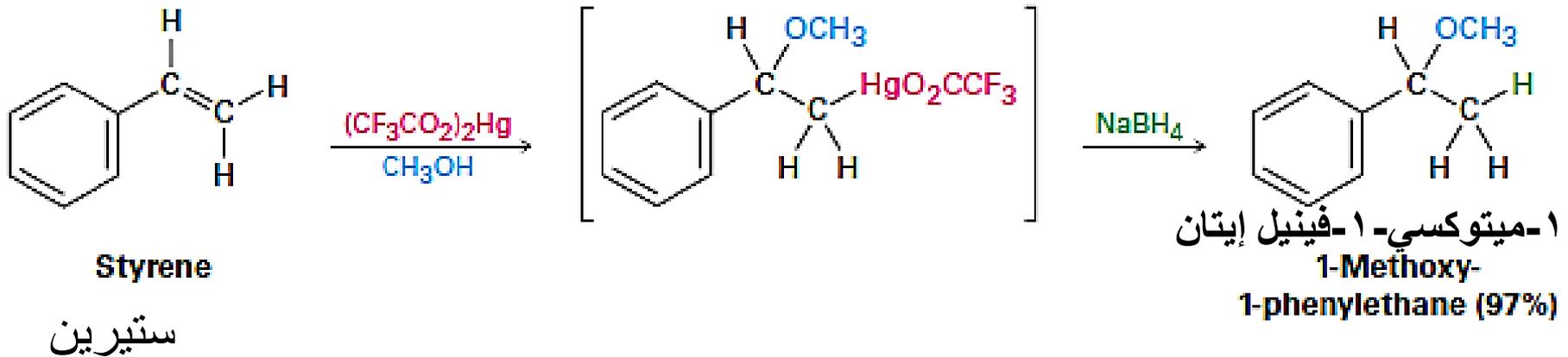
Alkoxymercuration of Alkenes

ألكوكسي ميركورية للألكينات

- Reaction of alcohol with an alkene in the presence of mercuric trifluoroacetate and subsequent treatment with NaBH_4

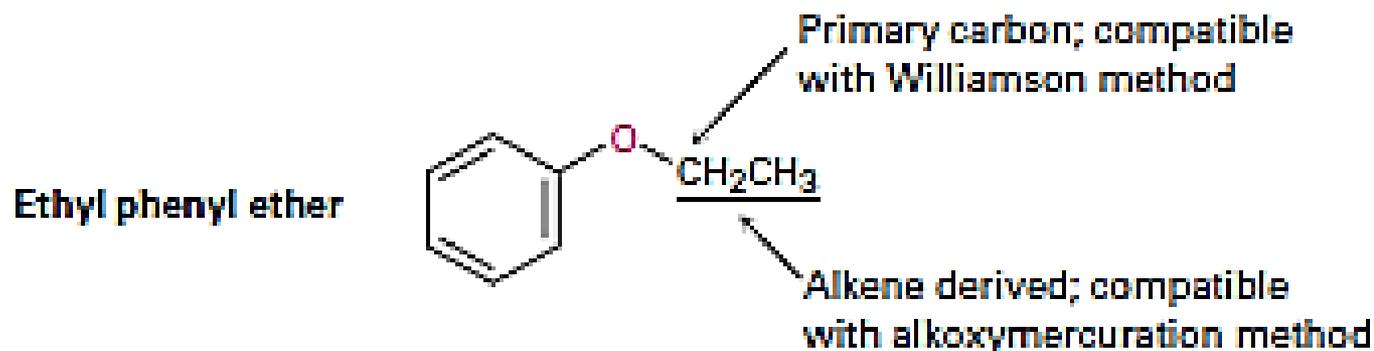
وهو تفاعل غول مع ألكن بحضور تري فلورو أسيتات الزئبق ثم معاملة الناتج ب

NaBH_4

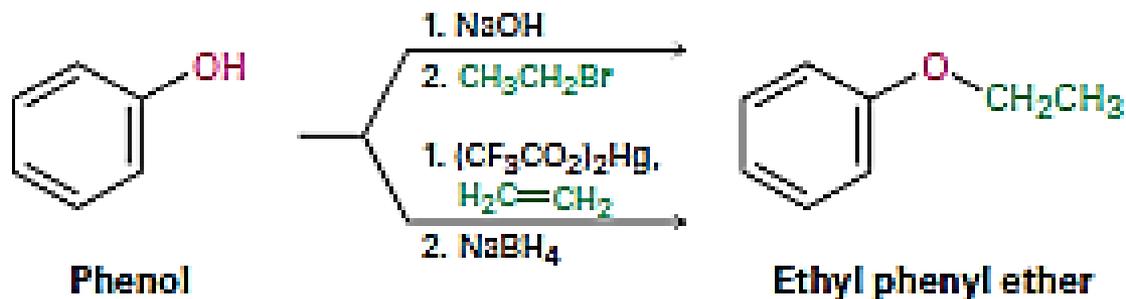


Synthesizing an Ether **Worked Example 18.1**

How would you prepare ethyl phenyl ether? Use whichever method you think is more appropriate, the Williamson synthesis or the alkoxymercuration reaction.



Solution



Problem 18.5

How would you prepare the following ethers? Use whichever method you think is more appropriate, the Williamson synthesis or the alkoxymercuration reaction.

- (a) Butyl cyclohexyl ether
- (b) Benzyl ethyl ether ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)
- (c) *sec-Butyl tert-butyl ether*
- (d) *Tetrahydrofuran*

Problem 18.6

Rank the following halides in order of their reactivity in the Williamson synthesis:

- (a) Bromoethane, 2-bromopropane, bromobenzene
- (b) Chloroethane, bromoethane, 1-iodopropene

Reactions of Ethers تفاعلات الإثيرات

- Ethers are relatively stable and unreactive to many reagents (Halogens, bases, and nucleophiles).
- Ethers such as diethyl ether (boiling point 34.6 °C) and tetrahydrofuran (THF) are widely used in organic chemistry, as reaction solvents.
- These solvents should not be stored for long periods of time.
 - They react slowly with the oxygen in air to give peroxides, compounds that contain an O-O bond.
 - The peroxides are explosive and extremely dangerous, even in tiny amounts.
- In fact, ethers undergo only one truly general reaction- **they are cleaved by strong acids.**

الإثيرات ثابتة نسبيا ولا تتفاعل مع الكثير من الكواشف (هالوجينات، أسس، نوكليو فيلات). تستخدم الإثيرات مثل دي إثيل إثير (boiling point 34.6 °C) وتتراهيدروفوران (THF) بشكل واسع كمذيبات في الكيمياء العضوية. يجب ألا تحفظ هذه المذيبات لفترة طويلة من الزمن لأنها تتفاعل ببطء مع أوكسجين الهواء لإعطاء بيروكسيدات وهي مركبات تحوي الرابطة O-O وهي مركبات متفجرة وشديدة الخطورة حتى ولو بكميات زهيدة.

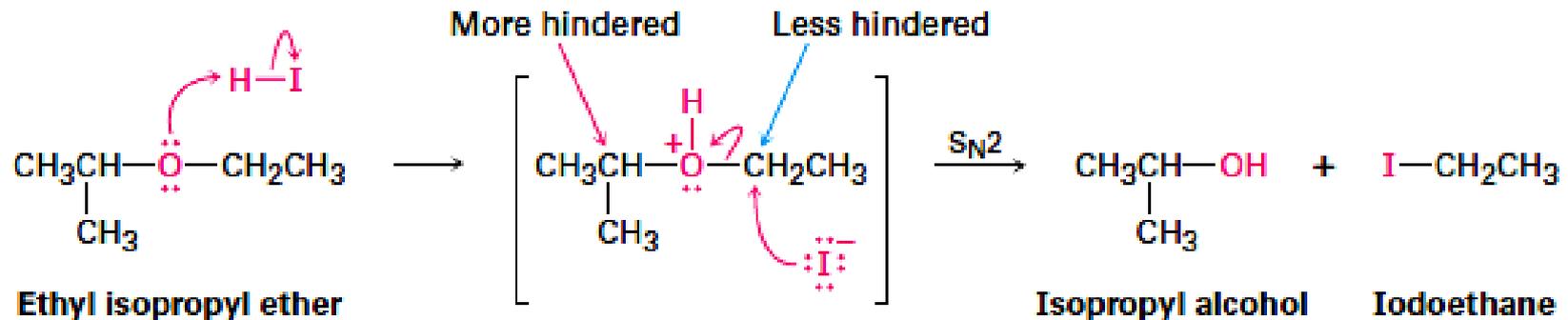
تعاني الإثيرات في الحقيقة تفاعلا عاما وحيدا وهو أنها تنفصم بالحموض القوية

Reactions of Ethers: Acidic Cleavage

تفاعلات الإثيرات : الفصم الحمضي

- Aqueous HBr and HI both work well, but HCl does not.
- When primary and secondary alkyl is present, the halide formed is derived from the less hindered alkyl (S_N2)

تؤثر المحاليل المائية ل HBr و HI على الإثيرات بشكل جيد بينما لا يكون تأثير محلول HCl جيدا. عندما يكون الألكيل أوليا أو ثانويا في الإثير فإن الهاليد المتشكل يكون مشتقا من الألكيل الأقل إعاقة (S_N2) .

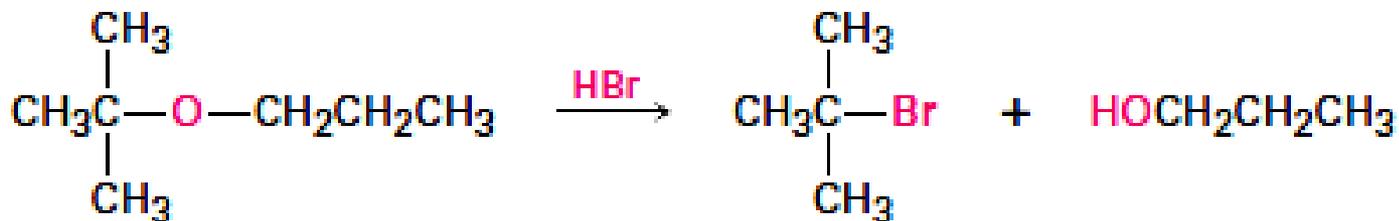


Reactions of Ethers: Acidic Cleavage

تفاعلات الإثيرات : الفصم الحمضي

- When tertiary alkyl is present, the tertiary halide is formed (S_N1)

وفي حال وجود ألكيل ثالثي يتشكل هاليد ثالثي (S_N1)



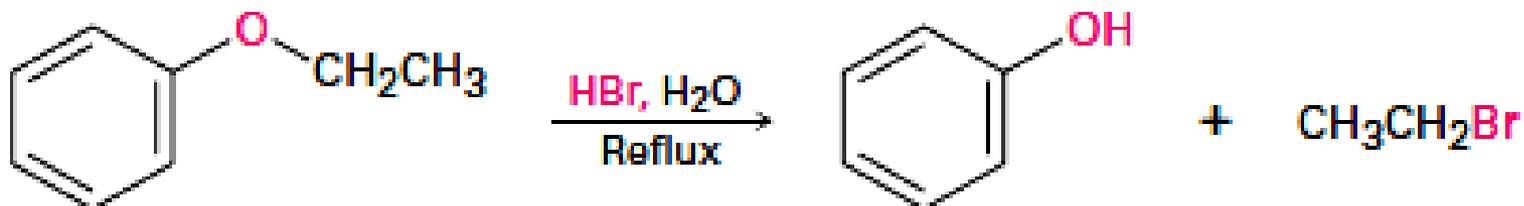
tert-Butyl propyl ether

2-Bromo-2-methylpropane

1-Propanol

- Acidic Cleavage of alkyl phenyl Ether gives phenol and alkyl halide

يعطي الفصم الحمضي لألكيل فينيل إثير: فينول وهاليد ألكيل .



Ethyl phenyl ether

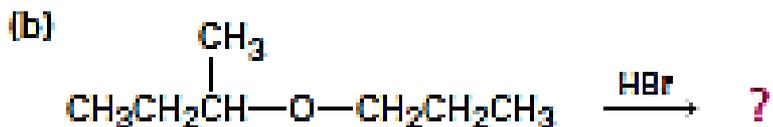
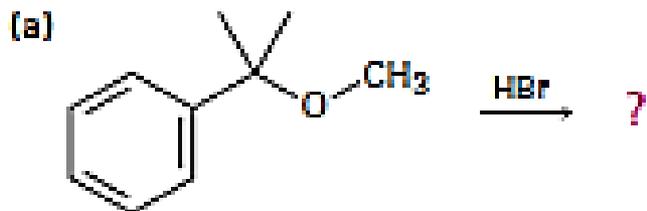
Phenol

Bromoethane

Pb18.7 ,18.9

Problem 18.7

Predict the products of the following reactions:



Problem 18.9

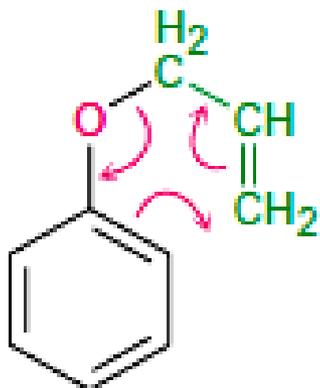
Why are HI and HBr more effective than HCl in cleaving ethers? (See Section 11.3.)

Reactions of Ethers: Claisen Rearrangement

تفاعلات الإثيرات: إعادة ترتيب كلايزن

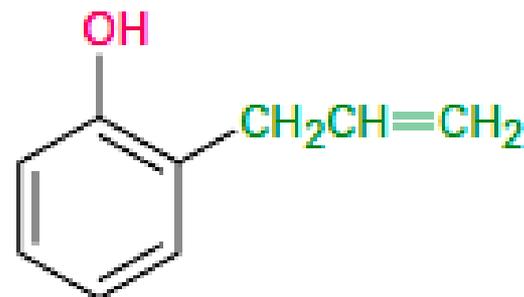
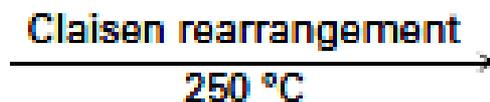
- Rearrangement of allyl phenyl ether to orthoallylphenol.

يعاني أليل فينيل إثير عند تسخينه تفاعل إعادة ترتيب معطيا أورثو أليل فينول



Allyl phenyl ether

أليل فينيل إثير



o-Allylphenol

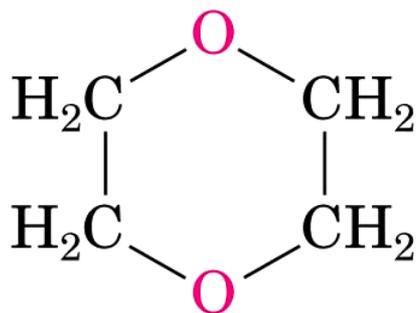
أورثو أليل فينول

Cyclic Ethers

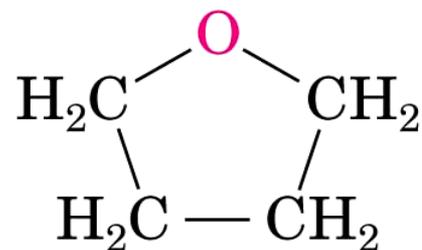
الإثيرات الحلقية

- Dioxane and tetrahydrofuran (THF) are used as solvents.

ديوكسان وتترا هيدرو فوران (THF) من الإثيرات الحلقية وهما مذيبان هامين في الكيمياء العضوية.



1,4-Dioxane



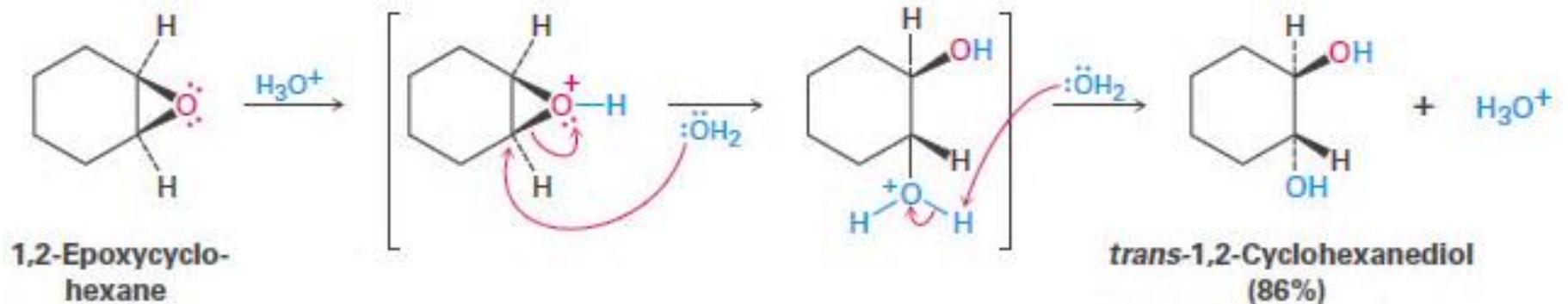
Tetrahydrofuran

Ring-Opening Reactions of Epoxides (Acid catalyzed hydrolysis)

تفاعلات انفتاح الحلقة في الإبوكسيدات (الحلمهة المحفزة حمضيا)

- Epoxides are cleaved under mild conditions because of ring strain: dilute aqueous acid at room temperature is sufficient.
- Overall anti addition of water, and formation of trans-diol.

تنفصم الإبوكسيدات في شروط خفيفة بسبب إجهاد الحلقة فيكفي في هذه الحالة حمض مائي ممدد بدرجة حرارة الغرفة. وبصورة عامة يكون ضم الماء ضما مضادا anti ويتشكل ديول مفروق trans-diol



١ ، ٢ - إبوكسي سيكلوهكسان

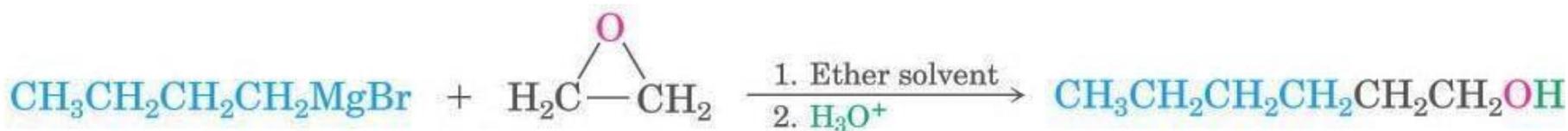
مفروق-١ ، ٢ - سيكلوهكسان ديول

Addition of Grignard reagents to Ethylene Oxide

ضم كواشف غرينيار إلى الإثيلين أوكسيد

Ethylene oxide allows the conversion of a Grignard reagent into a primary alcohol having two more carbon than the starting alkyl halide.

يسمح تفاعل إثيلين أوكسيد مع كاشف غرينيار بالحصول على غول أولي يمتلك عددا من ذرات الكربون أكبر بذرتين من عدد ذرات هاليد الألكيل الموافق



Butylmagnesium bromide

Ethylene
oxide

1-Hexanol (62%)

© 2004 Thomson - Brooks/Cole
بوتيل مغنزيوم بروميد

إثيلين أوكسيد

١ - هكسانول

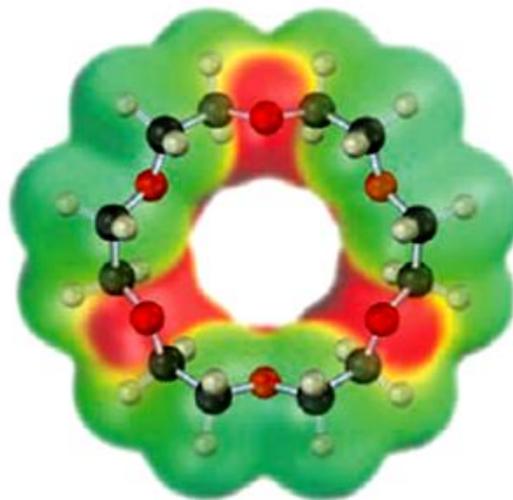
Crown Ethers الإثيرات التاجية

- Cyclic polyethers: Large rings consisting repeating similar units of (-OCH₂CH₂-). They are named as **x-crown-y**, where x is the total number of atoms in the ring and y is the number of oxygen atoms. Thus, 18-crown-6 ether is an 18-membered ring containing 6 ether oxygen atoms.

الإثيرات التاجية هي بولي إثيرات حلقيّة تتكون من حلقات كبيرة تتضمن وحدات متشابهة من (-OCH₂CH₂-) وتسمى على شكل **x-crown-y ether** حيث x العدد الكلي للذرات في الحلقة، و y عدد ذرات الأوكسجين. وهكذا فإن المركب 18-crown-6 ether يتضمن حلقة فيها 18 ذرة من بينها ست ذرات أوكسجين



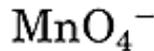
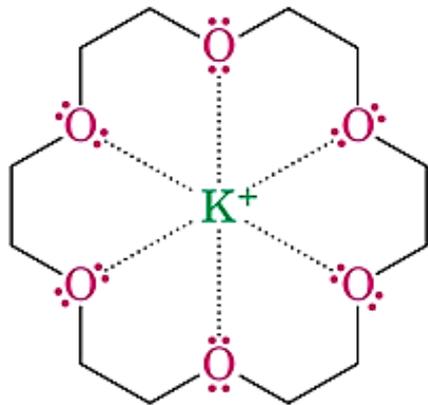
18-Crown-6 ether



Crown Ethers الإثيرات التاجية

- Crown ethers have the ability to sequester specific metal cations . جوف معدنية في مركز كتيونات معدنية .
- 18-Crown-6, for example, binds strongly with potassium ion.
 - As a result, a solution of 18-crown-6 in a nonpolar organic solvent (benzene, toluene) will dissolve potassium permanganate (KMnO_4).
 - The resulting solution is a valuable oxidizing reagent for compounds soluble in nonpolar medium.

الإثيرات التاجية لها القدرة على احتجاز كتيونات معدنية نوعية في مركز جوف بولي الإثير. فمثلا 18-Crown-6 يرتبط بقوة بأيون البوتاسيوم ونتيجة لذلك فإن محلول هذا



المركب في مذيب عضوي غير قطبي (بنزن ، تولوين) سوف يذيب برمنغنات البوتاسيوم (KMnO_4) ونحصل بنتيجة ذلك على كاشف مؤكسد ممتاز لأكسدة المركبات الذوابة في الوسط غير القطبي.

Thiols (Mercaptans)

الثيولات (المركبتانات)

- **Thiols R-SH** are sulfur analogs of alcohols.
- Thiols are also called mercaptans.
- The -SH group itself is referred to as a mercapto group.
- Thiols are weakly acidic; the pKa of CH₃SH, for instance, is 10.3. (more acidic than alcohols)..
- Thiols have characteristic appalling odor (Skunk scent رائحة الظربان)
- Thus, volatile thiols such as ethanethiol CH₃CH₂SH are also added to natural gas and liquefied propane to serve as an easily detectable warning . تسربات تحذير in case of leaks .

الثيولات أو مركبات الثيول (أو المركبتانات) **R-SH** مضاهئات كبريتية للأغوال .
تسمى المجموعة -SH بمجموعة مركبتو mercapto . الثيولات حموض ضعيفة .
pKa لمركب متان ثيول CH₃SH = 10.3 وهو أكثر حموضة من الميثانول . تملك
الثيولات رائحة وصفية مروعة (رائحة الظربان) . ولذلك تضاف الثيولات الطيارة مثل
إثان ثيول CH₃CH₂SH إلى الغاز الطبيعي والبروبان السائل باعتبارها سهلة الكشف
لتكون عاملا محذرا في حال حصول تسربات في الغاز

Naming Thiols

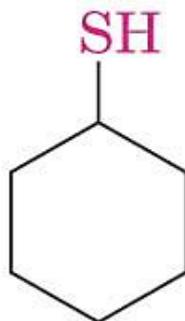
تسمية الثيولات



Ethanethiol

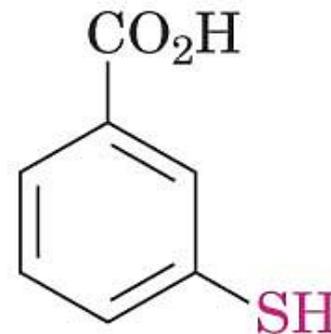
© 2004 Thomson - Brooks/Cole

إيثان ثيول



Cyclohexanethiol

سيكلوهكسان ثيول

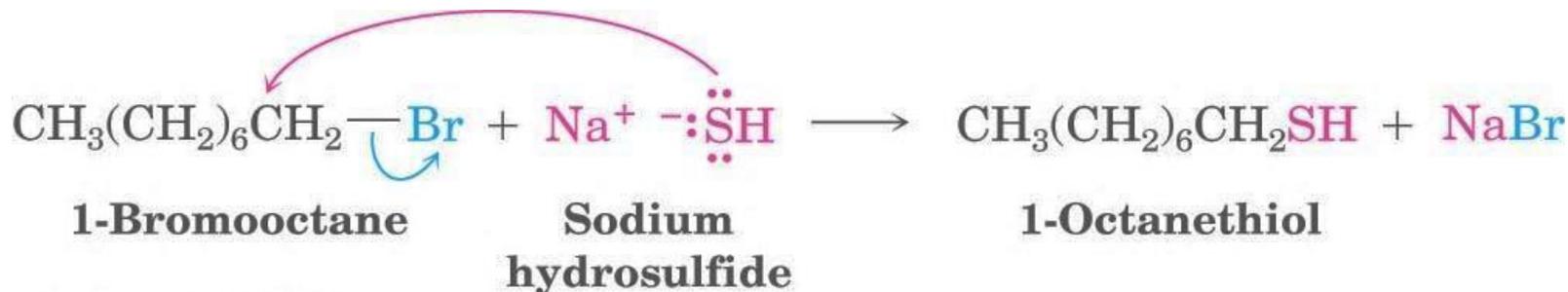


***m*-Mercaptobenzoic acid**

حمض ميتا مركبتوبنزويك

Preparation of Thiols

تحضير الثيولات



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

١-برومواوكتان

هيدروسلفيد الصوديوم

١-أوكتان ثيول

- An excess of NaSH should be used to avoid the reaction of the product thiol with an alkyl halide to give a sulfide as a by-product.
- To circumvent this problem, thiourea, , is often used as the nucleophile in the preparation of a thiol from an alkyl halide.

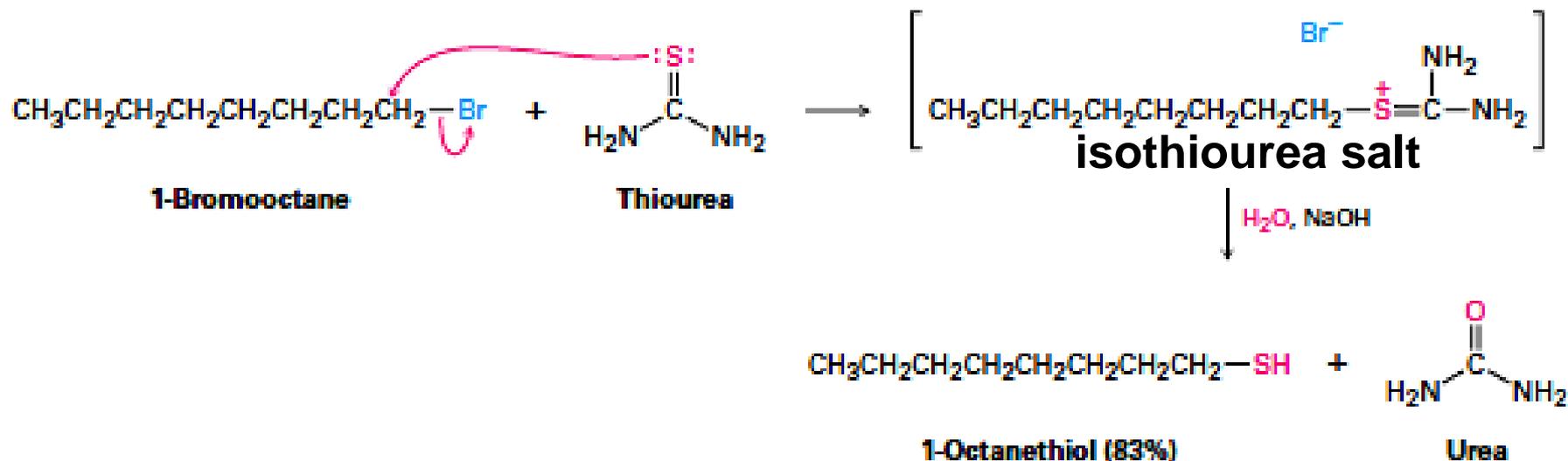
يجب استخدام زيادة من NaSH لتجنب تفاعل الثيول الناتج مع هاليد الألكيل وتشكل سلفيد كمنتج ثانوي . وللتغلب على هذه المشكلة يتم استخدام ثيويوريا كنيوكليوفيل في تحضير الثيولات من هاليدات الألكيل.

Preparation of Thiols

تحضير الثيولات

- Thiourea, $(\text{NH}_2)_2\text{C} = \text{S}$, is often used as the nucleophile in the preparation of a thiol from an alkyl halide. The reaction occurs by displacement of the halide ion to yield an intermediate alkyl isothiourea salt, which is hydrolyzed by subsequent reaction with aqueous base.

غالبا ما يستخدم ثيويوريا كنوكليوفيل في تحضير الثيول من هاليد ألكيل. يحصل التفاعل بإزاحة أيون الهاليد وإعطاء ملح إيزوثيويوريا الذي يمكن حلمته في مرحلة لاحقة بمحلول مائي قلوي.



Sulfides

السلفيدات

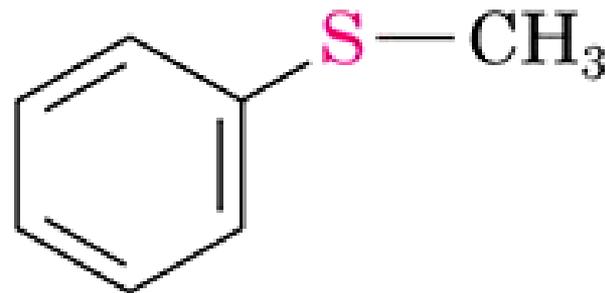
Sulfides are the sulfur analogs of ethers just as thiols are the sulfur analogs of alcohols.

السلفيدات مضاهئات كبريتية للإثيرات



Dimethyl sulfide

دي ميتيل سلفيد



Methyl phenyl sulfide

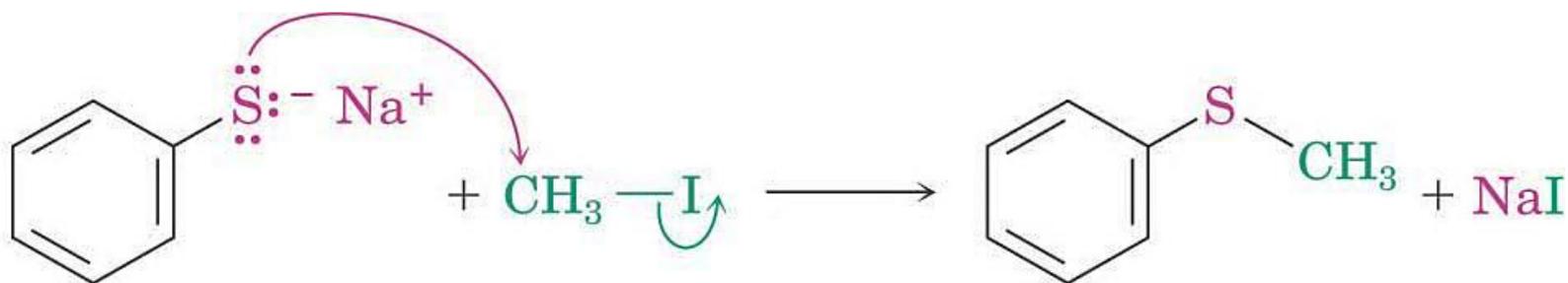
ميتيل فينيل سلفيد

Preparation of Sulfides

تحضير السلفيدات

- Thiolates are excellent nucleophiles, react with primary or secondary alkyl halide to give sulfides (RSR')

الثيولات Thiolates ويقصد بها هنا أملاح الثيولات وليس مركبات الثيول هي نوكليو فيلات ممتازة تتفاعل مع هاليد ألكيل أولي أو ثانوي لإعطاء سلفيد



Sodium benzenethiolate

صوديوم بنزين ثيولات

Methyl phenyl sulfide

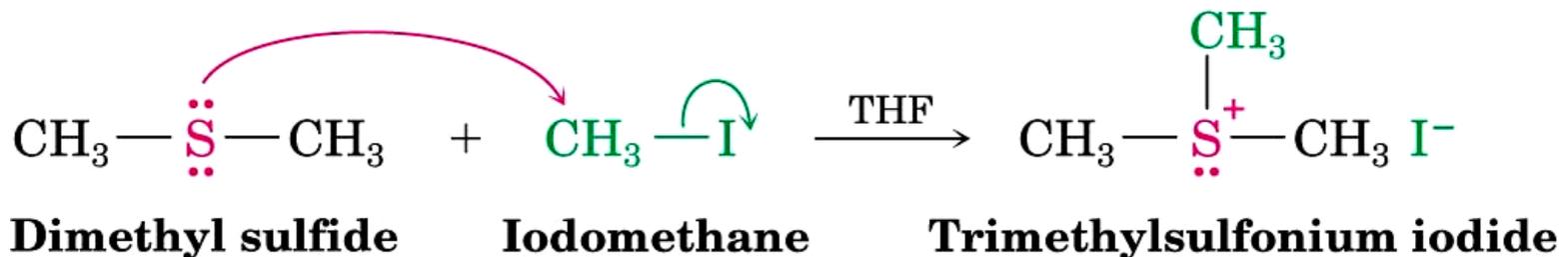
(96%)

ميثيل فينيل سلفيد

Sulfonium Ions أيونات سلفونيوم

- Despite their close structural similarity, sulfides and ethers differ substantially in their chemistry. Because the valence electrons on sulfur are farther from the nucleus and are less tightly held than those on oxygen (3p electrons versus 2p electrons), sulfur compounds are more nucleophilic than their oxygen analogs.
- Unlike dialkyl ethers, dialkyl sulfides react rapidly with primary alkyl halides by an SN2 mechanism to give sulfonium ions (R₃S⁺).

على الرغم من التشابه الكبير في البنية بين السلفيدات والإثيرات لكنهما يختلفان عن بعضهما في الخواص الكيميائية. إن إلكترونات التكافؤ على الكبريت (3p electrons) أبعد من النواة وممسوكة من قبل النواة بشكل أقل من إلكترونات الأوكسجين (2p electrons) ولذا فإن مركبات الكبريت أكثر نوكليوфильية من مضاهئاتها الأوكسجينية. وبخلاف مركبات دي ألكيل إثير تتفاعل دي ألكيل سلفيدات بسرعة مع هايدات الألكيل الأولية بالآلية SN2 لإعطاء أيونات السلفونيوم (R₃S⁺)



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

دي ميتيل سلفيد

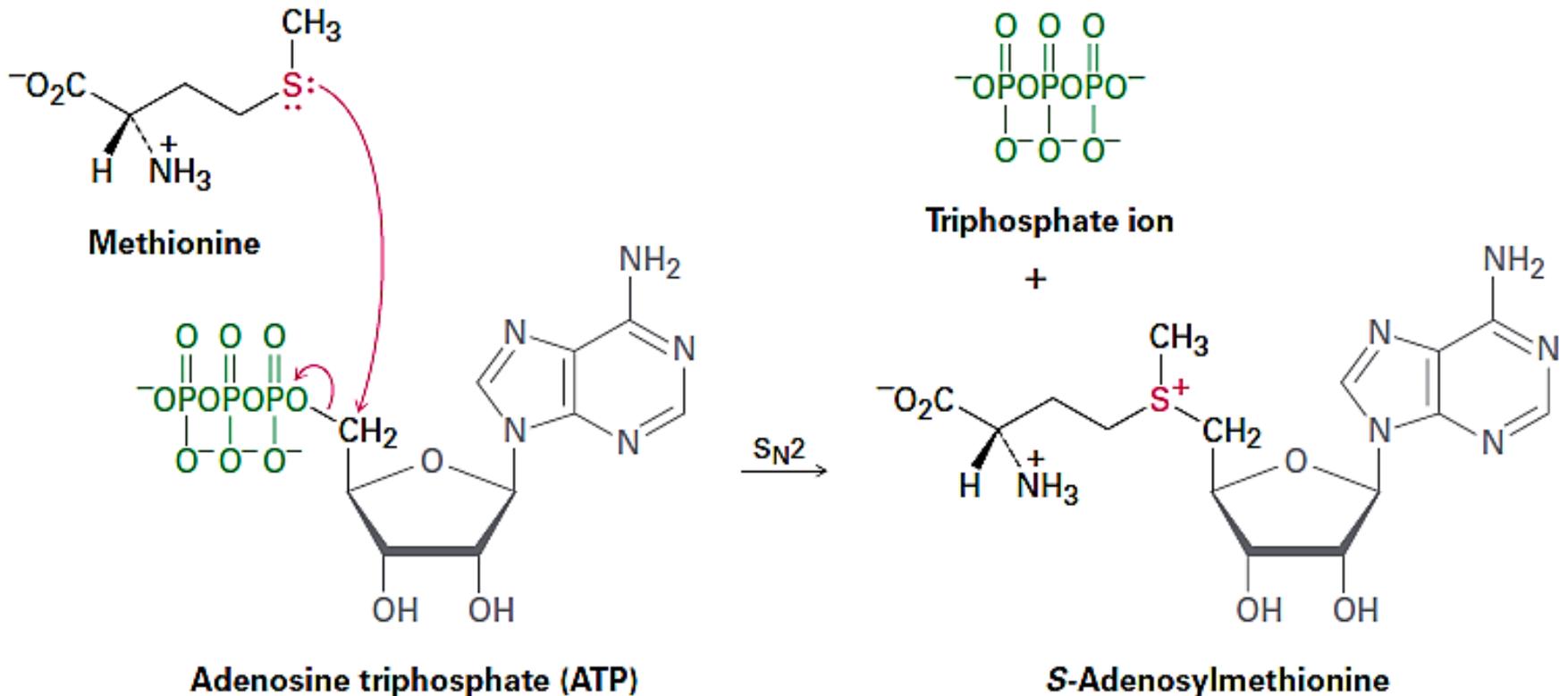
يودو ميتان

يوديد تري ميتيل سلفونيوم

Sulfonium Ions أيونات سلفونيوم

- The most common example of this process in living organisms is the reaction of the amino acid methionine with adenosine triphosphate to give S-adenosylmethionine

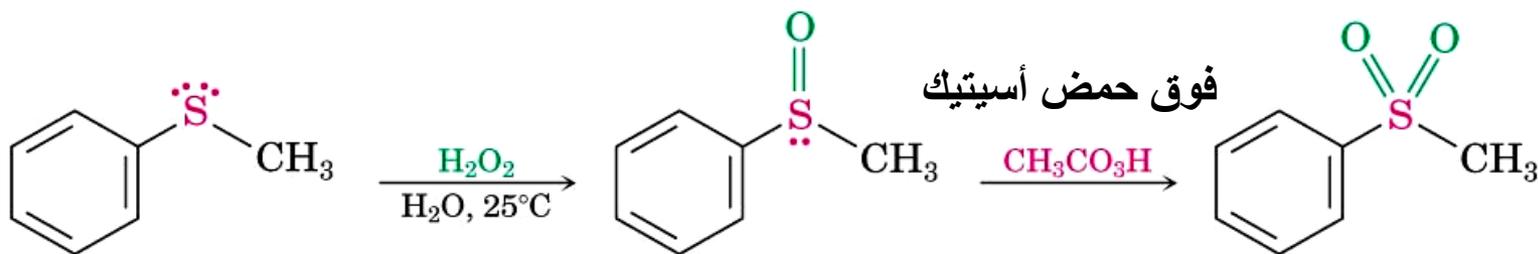
المثال الأكثر شيوعاً في الأحياء هو تفاعل الحمض الأميني ميثونين مع أدينوزين ثلاثي فوسفات لإعطاء S-adenosylmethionin - أدينوزيل ميثيونين



Sulfoxide and Sulfone سلفوكسيد وسلفون

- Another difference between sulfides and ethers is that sulfides are easily oxidized. Treatment of a sulfide with hydrogen peroxide, H_2O_2 , at room temperature yields the corresponding sulfoxide (R_2SO), and further oxidation of the sulfoxide with a peroxyacid yields a sulfone (R_2SO_2).

هناك فرق آخر بين السلفيدات والإثيرات وهو أن السلفيدات تتأكسد بسرعة، فعند معالجة سلفيد بالماء الأوكسيجيني H_2O_2 بدرجة حرارة الغرفة تؤدي إلى تشكل السلفوكسيد الموافق (R_2SO)، كما أن الأوكسدة اللاحقة للسلفوكسيد بفوق حمض peroxyacid تؤدي إلى تشكل سلفون (R_2SO_2)



Methyl phenyl sulfide

© 2004 Thomson - Brooks/Cole

Methyl phenyl sulfoxide

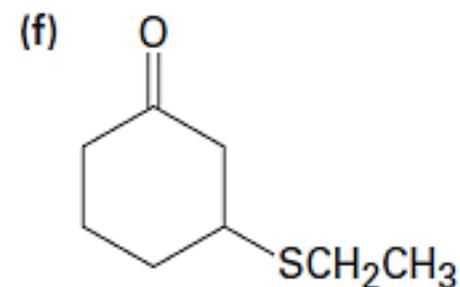
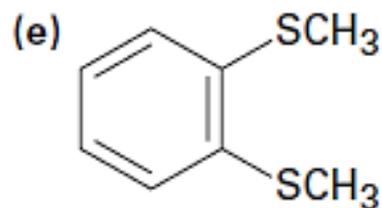
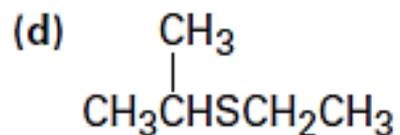
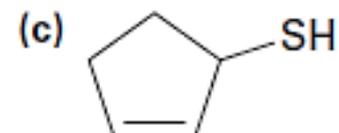
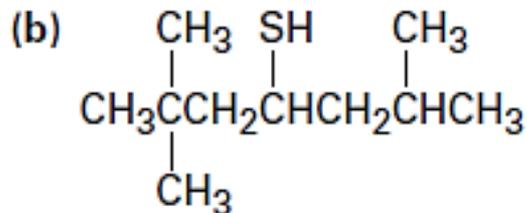
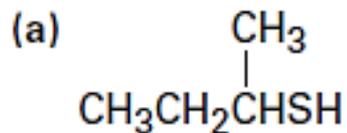
ميتيل بروبيل سلفوكسيد

Methyl phenyl sulfone

ميتيل فينيل سلفون

Problem 18.16

Name the following compounds:



Problem 18.17

2-Butene-1-thiol is one component of skunk spray رذاذ الظربان.
How would you synthesize this substance from methyl 2-butenoate? From 1,3-butadiene?

