

٤- الألدهيدات والكيتونات : تفاعلات الضم النووي فيلي

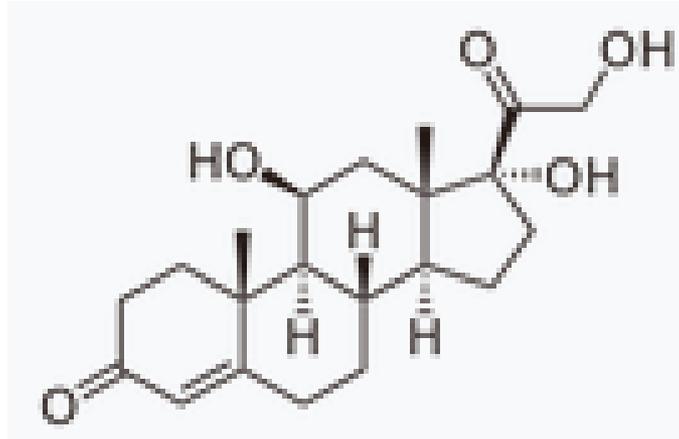
**Chapter 4. Aldehydes and Ketones:
Nucleophilic Addition Reactions
(Chapter 19, McMurry)**

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

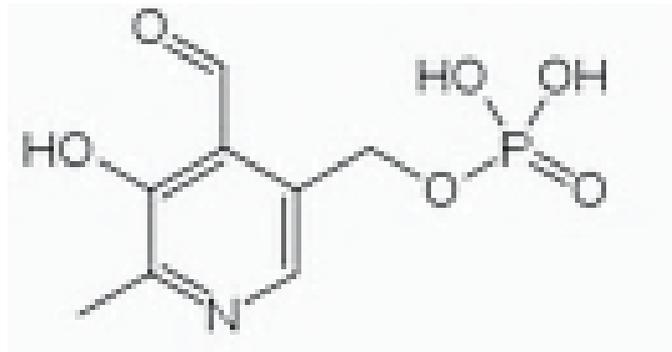
الألدهيدات والكيونات Aldehydes and Ketones

- Aldehydes $RCHO$ and ketones R_2CO are characterized by the carbonyl functional group ($C=O$).
- They occur widely in nature and many of them are intermediates in the biological pathways, for examples, the aldehyde pyridoxal phosphate (a coenzyme), and the ketone hydrocortisone (a steroid hormone).
- Aldehydes and ketones are also intermediates in the synthesis of many pharmaceutical agents, and in numerous industrial processes.
- Formaldehyde, $H_2C=O$, is used in the fabrication of insulation materials and in the adhesive resins
- Acetone, $(CH_3)_2C=O$, is widely used as an industrial solvent.

تتميز الألدهيدات والكيونات باحتوائها على مجموعة الكربونيل الوظيفية ($C=O$). وهي مركبات واسعة الانتشار في الطبيعة، ومعظمها مركبات متوسطة في التفاعلات الحيوية، فمثلا كوانزيم بيريدوكسال فسفات يحوي مجموعة ألدهيدية، والهرمون الستيرويدي، هيدروكورتيزون يحتوي على مجموعة كيتونية. الكيونات والألدهيدات هي أيضا مركبات متوسطة في اصطناع الكثير من المواد الصيدلانية والعديد من المواد الصناعية. يستخدم الفورمالدهيد ($C=O$) في صناعة المواد العازلة والراتينات اللاصقة، ويستخدم الأسيتون $(CH_3)_2C=O$ بشكل واسع كمذيب في الصناعة.

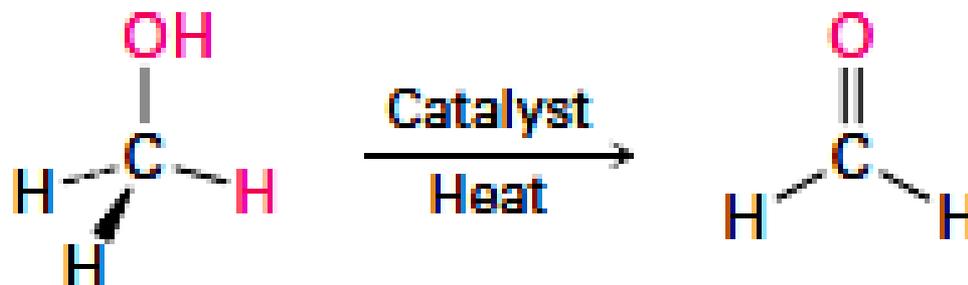


Hydrocortisone



Pyridoxal phosphate

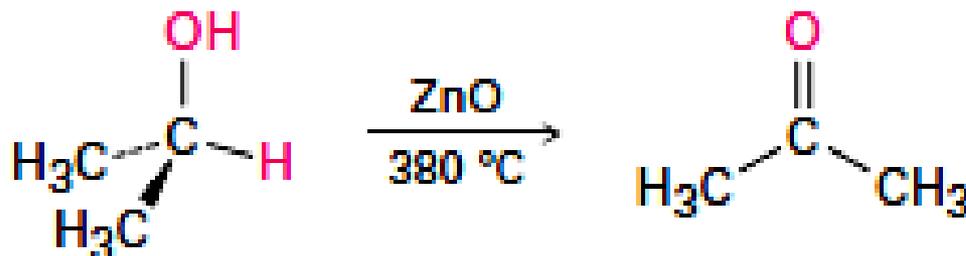
الألدهيدات والكيتونات Aldehydes and Ketones



Methanol

Formaldehyde

فورمالدهيد



2-Propanol

Acetone

أسيتون

Naming Aldehydes تسمية الألدهيدات

- Aldehydes: as alkanal .
- The longest chain containing the aldehyde group
- The -CHO carbon is numbered as C₁
- For rings: suffix carbaldehyde is used.

تسمى الألدهيدات على شكل ألكانال alkanal ، ويتم اختيار السلسلة الأطول التي تتضمن مجموعة الألدهيد، ويرقم كربون مجموعة الألدهيد ب ١ . وفي حالة الحلقات تستخدم اللاحقة كربالدهيد carbaldehyde



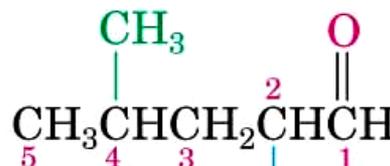
إتانال (أسيتالدهيد)

Ethanal
(Acetaldehyde)



إبروبانال (أوبروبيونالدهيد)

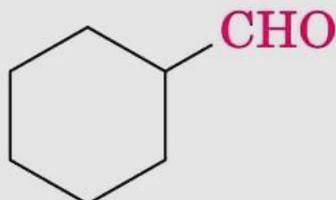
Propanal
(Propionaldehyde)



٢-إيتيل-٤-ميتيل بنتانال
(٢-ethyl-4-methylpentanal)

2-Ethyl-4-methylpentanal

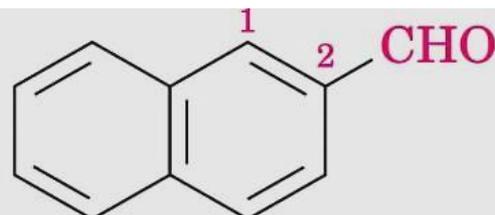
© 2004 Thomson/Brooks Cole



سيكلوهكسان كربالدهيد

Cyclohexanecarbaldehyde

©2004 Thomson - Brooks/Cole



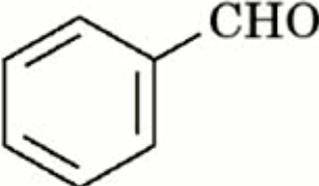
٢-نفتالين كربالدهيد

2-Naphthalenecarbaldehyde

Naming Aldehydes تسمية الألدهيدات

- Many aldehydes have common names that are recognized by IUPAC
للكثير من الألدهيدات أسماء شائعة أقرها الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية
(IUPAC)

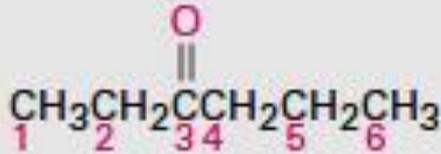
TABLE 19.1 Common Names of Some Simple Aldehydes

Formula	Common name		Systematic name
HCHO	Formaldehyde	فورمالدهيد	Methanal
CH ₃ CHO	Acetaldehyde	أسيتالدهيد	Ethanal
CH ₃ CH ₂ CHO	Propionaldehyde	بروبيونالدهيد	Propanal
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	Butyraldehyde	بوتيرالدهيد	Butanal
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CHO	Valeraldehyde	فاليرالدهيد	Pentanal
H ₂ C=CHCHO	Acrolein	أكرولين	Propenal
 CHO	Benzaldehyde	بنزالدهيد	Benzenecarbaldehyde

Naming Ketones تسمية الكيتونات

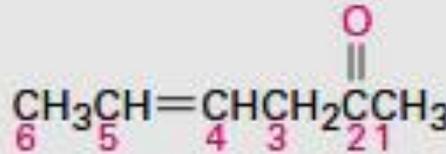
- Ketones: as alkanone. The longest containing ketone group.
- Begin numbering at the end nearer the carbonyl carbon.

تسمى الكيتونات باعتبارها ألكانون **alkanone** ، ويتم اختيار السلسلة الأطول التي تتضمن مجموعة الكيتون ويتم البدء بالترقيم من النهاية الأقرب إلى مجموعة الكربونيل، وللقليل من الكيتونات أسماء شائعة



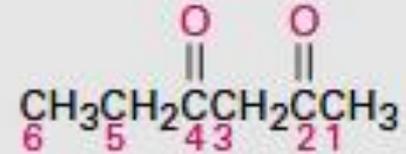
3-Hexanone
(New: Hexan-3-one)

٣- هكسانون
جديد: هكسان-٣-أون



4-Hexen-2-one
(New: Hex-4-en-2-one)

٤- هكسن -٢- أون
جديد: هكس-٤-إن-٢-أون



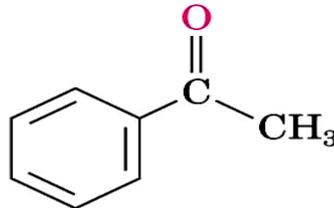
2,4-Hexanedione
(New: Hexane-2,4-dione)

٢ ، ٤- هكسان ديون
جديد: هكسان-٢، ٤- ديون

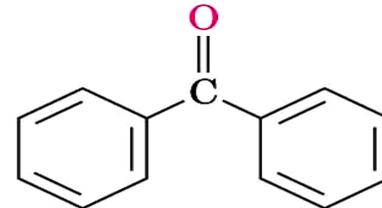


أسيتون
Acetone

© 2004 Thomson/Brooks Cole



أسيتوفينون
Acetophenone

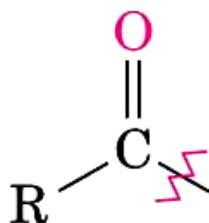


بنزوفينون
Benzophenone

Naming the C=O -containing groups

تسمية المجموعات الحاوية على C=O

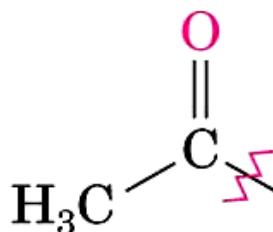
- Names are derived from the corresponding carboxylic acids



An acyl group

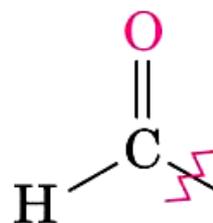
© 2004 Thomson/Brooks Cole

مجموعة أسيل



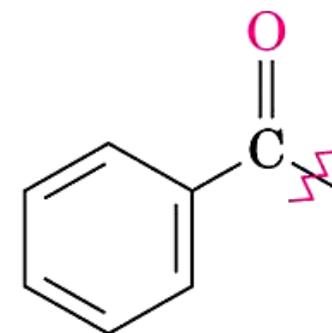
Acetyl

أسيتيل



Formyl

فورميل



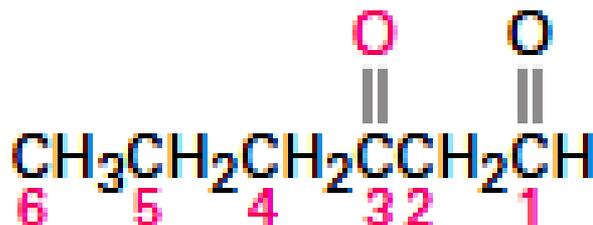
Benzoyl

بنزويل

The prefix oxo- - البادئة أوكسو-

- If other functional groups are present and the doubly bonded oxygen is considered a substituent on a parent chain, the prefix oxo- is used. For example:

في حال وجود مجموعات وظيفية أخرى لها الأولوية كمجموعة ألدهيد، يعتبر الأوكسجين المرتبط برابطة مضاعفة متبادلاً على السلسلة الأم يطلق عليه كبادئة أوكسو- - OXO-



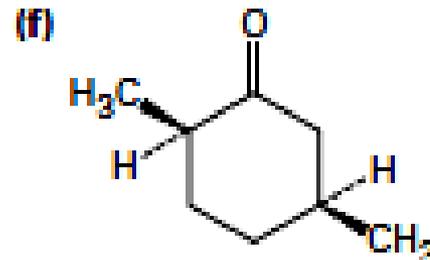
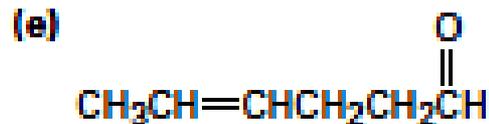
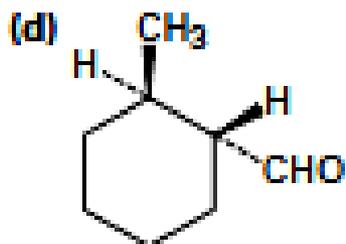
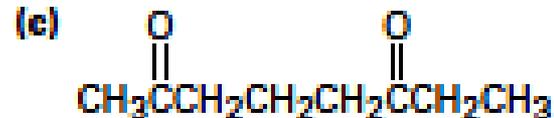
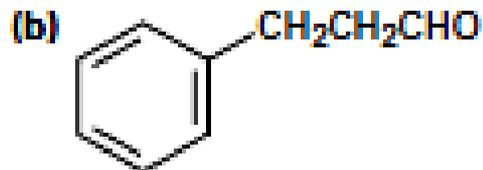
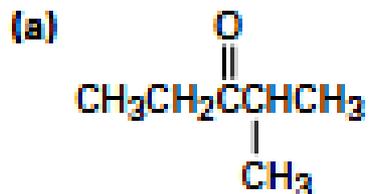
3-Oxohexanal

٣-أوكسو هكسانال

Pb 19.1 & 19.2

Problem 19.1

Name the following aldehydes and ketones



Pb 19.1 & 19.2

Problem 19.2

Draw structures corresponding to the following names:

(a) 3-Methylbutanal

(c) Phenylacetaldehyde

(e) 3-Methyl-3-butenal

(b) 4-Chloro-2-pentanone

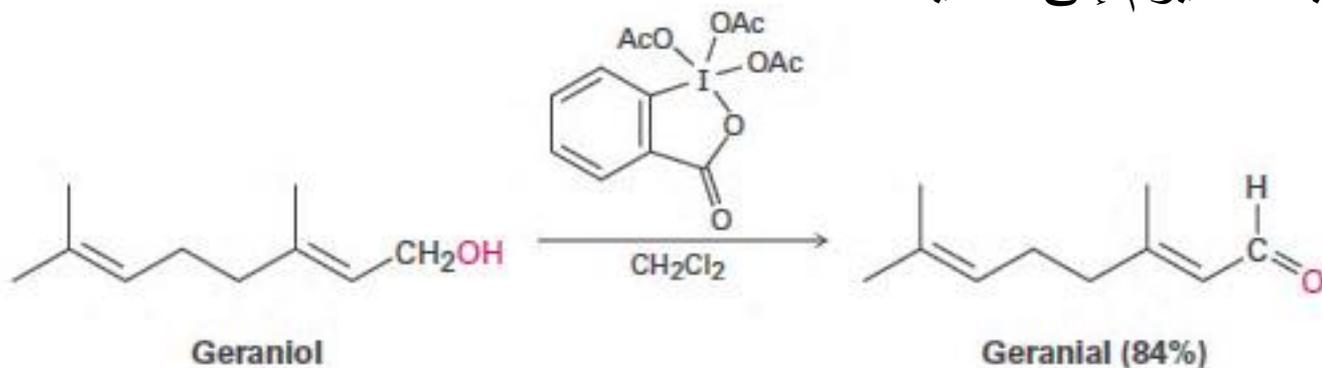
(d) *cis*-3-*tert*-Butylcyclohexanecarbaldehyde

(f) 2-(1-Chloroethyl)-5-methylheptanal

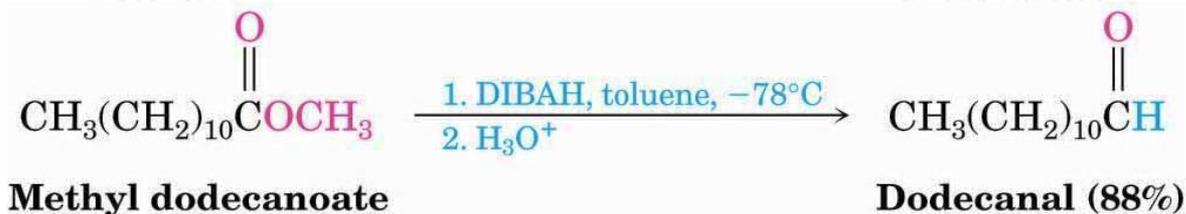
Preparation of Aldehydes تحضير الألدهيدات

- Oxidation of primary alcohols using the Dess–Martin periodinane reagent in dichloromethane solvent at room temperature (See chapter 17)
- Reduction of an ester with diisobutylaluminum hydride (DIBAH) .

تتأكسد الأغوال الأولية بكاشف ديس مارتن بيريودينان في دي كلوروميثان بدرجة حرارة الغرفة معطية ألدهيدات (انظر الفصل ١٧). كما يؤدي إرجاع الإسترات بهيدريد دي إيزوبوتيل ألومنيوم إلى ألدهيدات



Pb 19.3



Problem 19.3

How would you prepare pentanal from the following starting materials?

How would you prepare pentanal from the following starting materials?

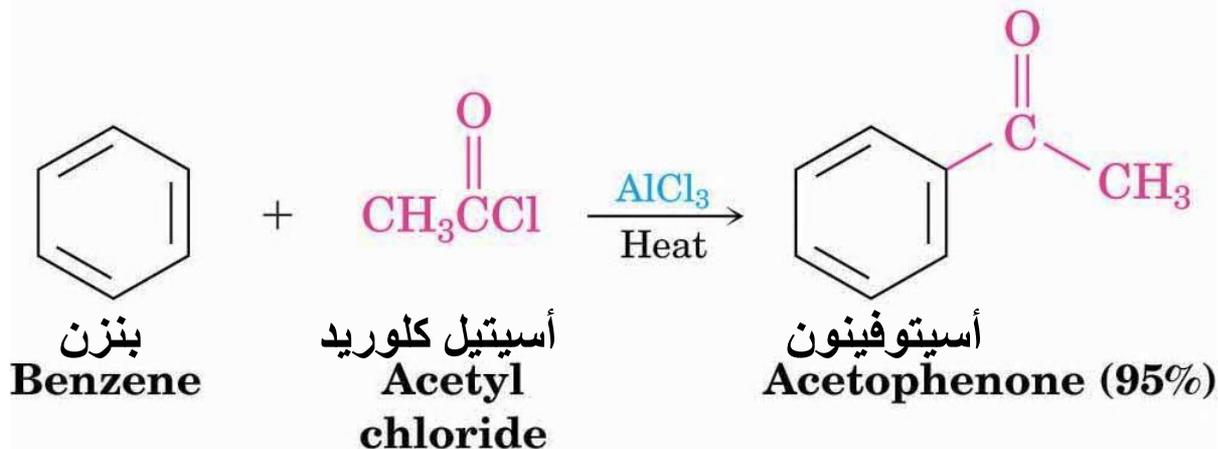
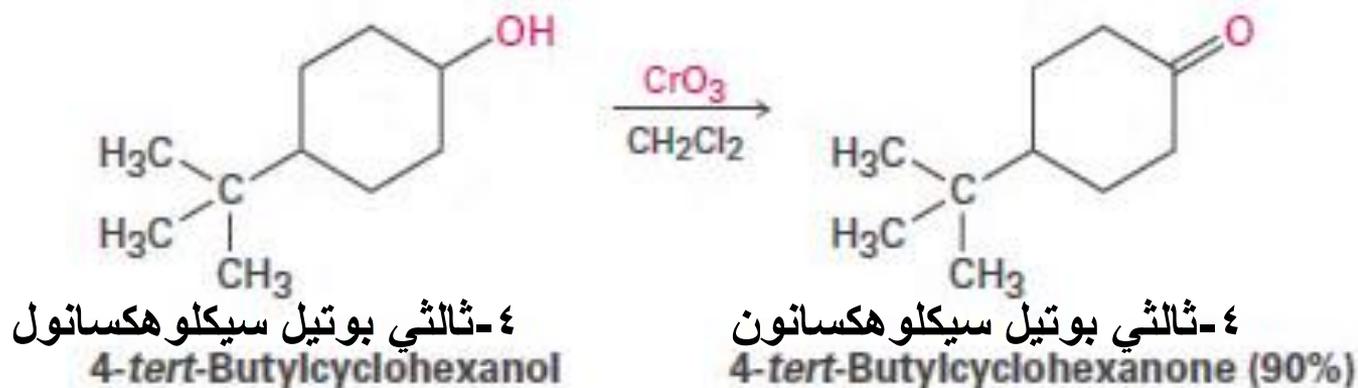


Pb 19.3

Preparation of Ketones تحضير الكيتونات

- From secondary alcohols by oxidation: (section 17)
- By Fiedel Craftz acylation of benzene (section 16)

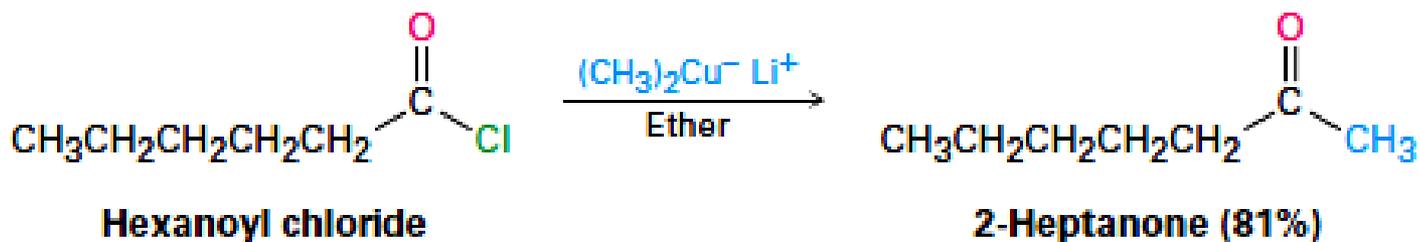
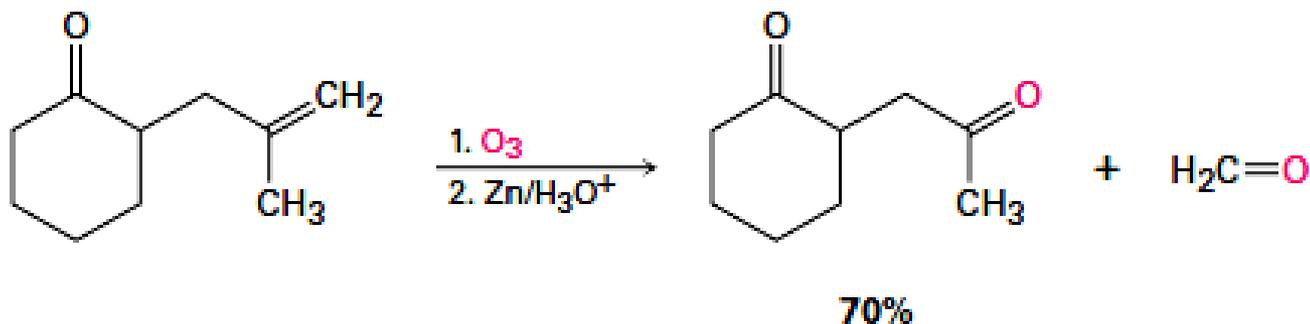
يمكن تحضير الكيتونات من أكسدة الأغوال الثانوية (الفصل ١٧) أو من أسيلة البنزن بتفاعل فريدل-كرافت (الفصل ١٦).



تحضير الكيتونات Preparation of Ketones

- Ozonolysis of alkenes: (section 8)
- Reaction of an acid chlorides with Gillman reagent (a lithium diorganocopper reagents , section 10)

يمكن تحضير الكيتونات من تحلل الألكينات بالأوزون (الفصل ٨)
أو من تفاعل كلوريد حمض كربوكسيلي مع كاشف غيلمان (الفصل ١٠)
(ليثيوم دي أورغانونحاس)



Prob19.4

Problem 19.4

How would you carry out the following reactions? More than one step may be required

(a) 3-Hexyne \rightarrow 3-Hexanone

(b) Benzene \rightarrow *m*-Bromoacetophenone

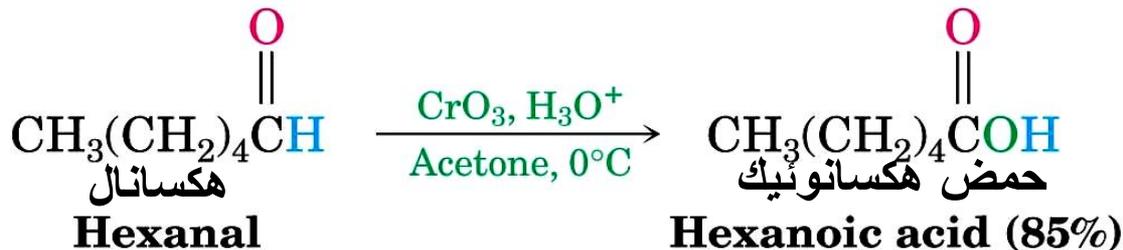
(c) Bromobenzene \rightarrow Acetophenone

(d) 1-Methylcyclohexene \rightarrow 2-Methylcyclohexanone

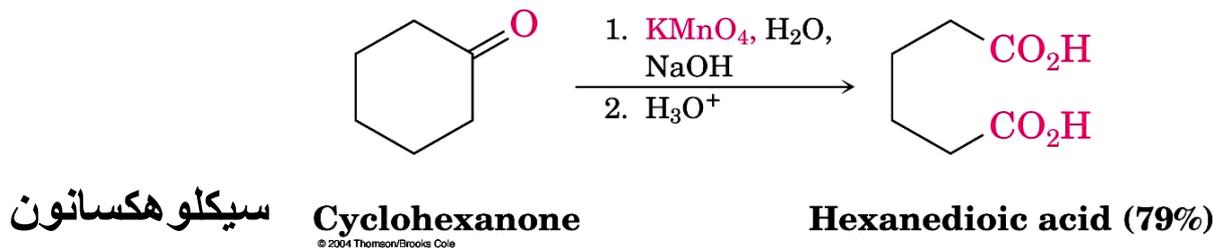
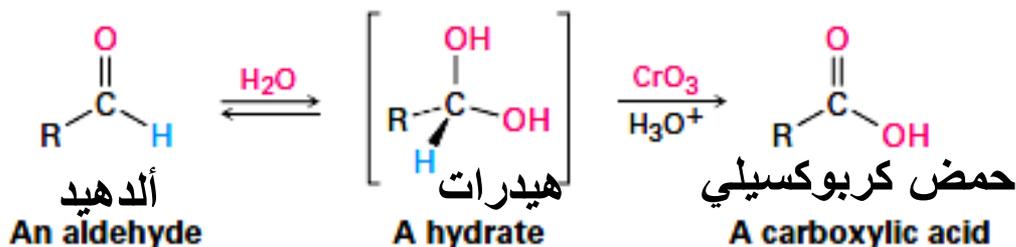
Oxidation of Aldehydes and Ketones أكسدة الألدهيدات والكيونات

- Aldehydes are easily oxidized by strong oxidants or mild oxidants. Oxidations occur through intermediate 1,1-diols, or *hydrates*. Oxidation of ketones needs hard conditions causing C-C cleavage (not often used reaction)

تتأكسد الألدهيدات بسهولة بالمؤكسدات القوية أو الخفيفة وتحصل الأكسدة عبر ١،١ - ديول أو هيدرات كمركب متوسط. أما أكسدة الكيونات فتحتاج إلى شروط قاسية تسبب فسم الرابطة كربون-كربون وهو تفاعل قليل الاستخدام



© 2004 Thomson/Brooks Cole



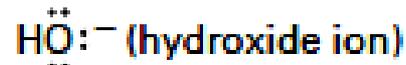
© 2004 Thomson/Brooks Cole

حمض هكسان ديويك
(حمض أديبيك)

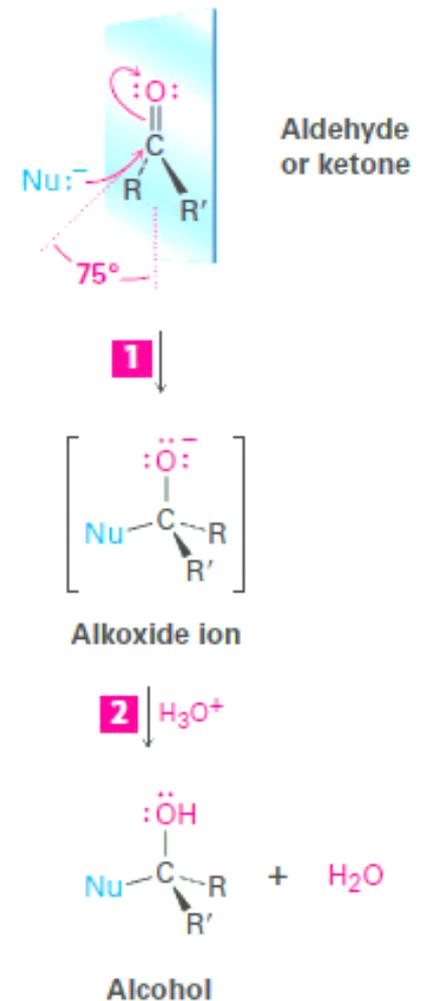
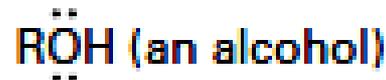
Nucleophilic Addition Reactions of Aldehydes and Ketones

تفاعلات الضم النووي فيلي للألدهيدات والكيونات

بعض النووي فيلات المشحونة سلبيا
Some negatively charged nucleophiles



بعض النووي فيلات المعتدلة
Some neutral nucleophiles

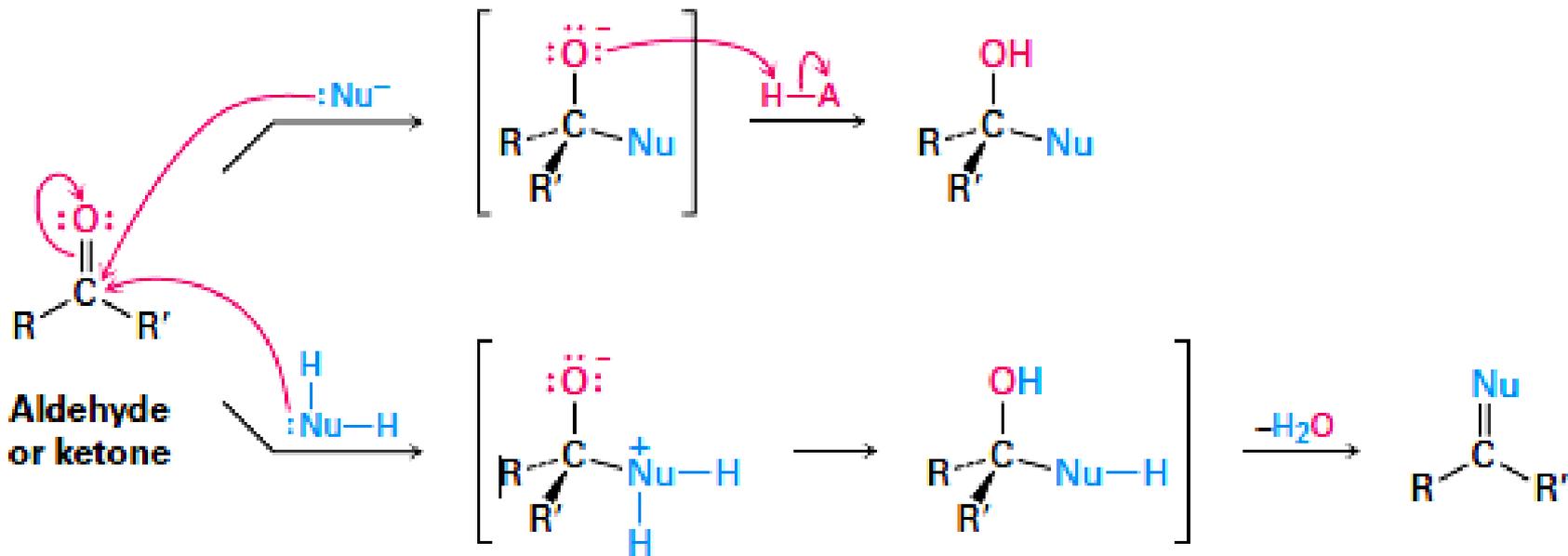


Nucleophilic Addition Reactions of Aldehydes and Ketones

تفاعلات الضم النوكليوفيلي للألدهيدات والكيونات

- Nucleophilic additions to aldehydes and ketones have two general variations:

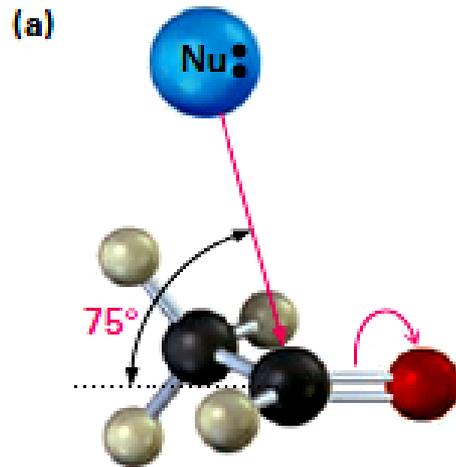
هناك نمطان مختلفان من الضم النوكليوفيلي في أحدهما يتشكل الكوكسيد كمنتج رباعي وجوه متوسط حيث يتبرتن بالحمض أو الماء لإعطاء غول كمنتج نهائي ، وفي الآخر يخسر المركب المتوسط رباعي الوجوه جزيء ماء بعد برتنة الأوكسجينه لإعطاء منتج يحوي $C=Nu$



Relative Reactivity of Aldehydes and Ketones toward nucleophilic addition

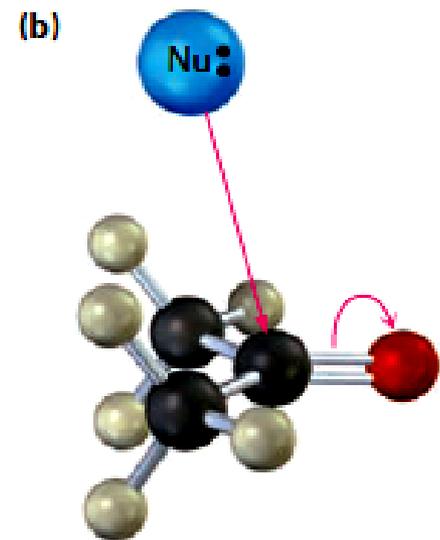
التفاعلية النسبية للألدهيدات والكيوتونات تجاه الضم النووي فيلي

- Aldehydes are more reactive than ketones for both steric and electronic reasons
الألدهيدات أكثر تفاعلية من الكيوتونات لأسباب فراغية وإلكترونية



Aldehyde
(Approach is more easily;
one large group)

اقتراب النووي فيل أسهل
بوجود مجموعة كبيرة واحدة

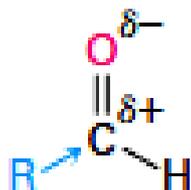


Ketone
(Approach is less easily;
two large group)

اقتراب النووي فيل أقل سهولة
بوجود مجموعتين كبيرتين

Relative Reactivity of Aldehydes and Ketones toward nucleophilic addition

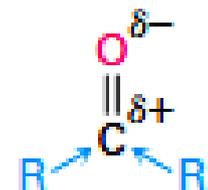
التفاعلية النسبية للألدهيدات والكيونات تجاه الضم النووي فيلي



Aldehyde

(less stabilization of $\delta+$, more reactive)

الشحنة الموجبة الجزئية أقل استقراراً،
الألدهيد أكثر تفاعلية



Ketone

(more stabilization of $\delta+$, less reactive)

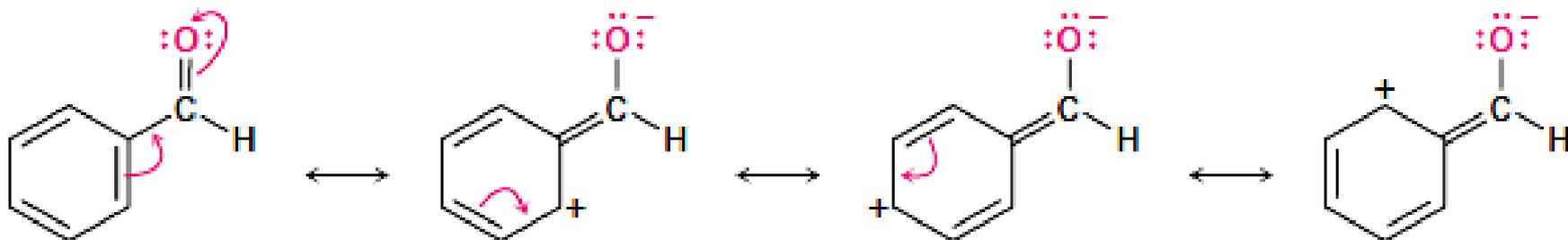
الشحنة الموجبة الجزئية أكثر استقراراً،
الكيون أقل تفاعلية

Relative Reactivity of aromatic aldehydes and aliphatic aldehydes toward nucleophilic addition

التفاعلية النسبية للألدهيدات العطرية والألدهيدات الأليفاتية تجاه الضم النووي فيلي

- Aromatic aldehydes, such as benzaldehyde, are less reactive than aliphatic aldehydes because EDG resonance effect of the aromatic ring makes the carbonyl group less electrophilic.

الألدهيدات العطرية مثل البنزالدهيد أقل تفاعلية من الألدهيدات الأليفاتية لأن الفعل الطنيني المانح للإلكترونات EDG resonance effect للحلقة العطرية يجعل مجموعة الكربونيل أقل إلكتروفيلية



Pb 19.5& 19.6

Problem 19.5

Treatment of an aldehyde or ketone with cyanide ion ($\text{:C}\equiv\text{N}^-$), followed by protonation of the tetrahedral alkoxide ion intermediate, gives a *cyanohydrin*. Show the structure of the cyanohydrin obtained from cyclohexanone.

Problem 19.6

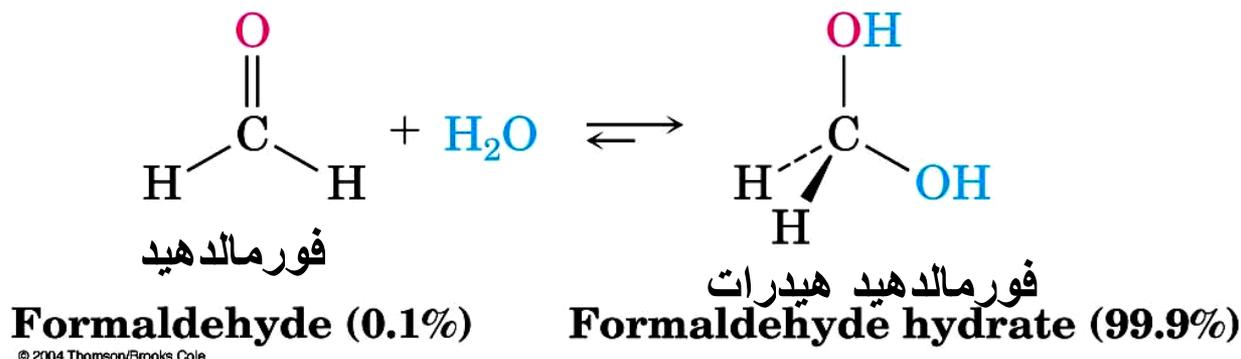
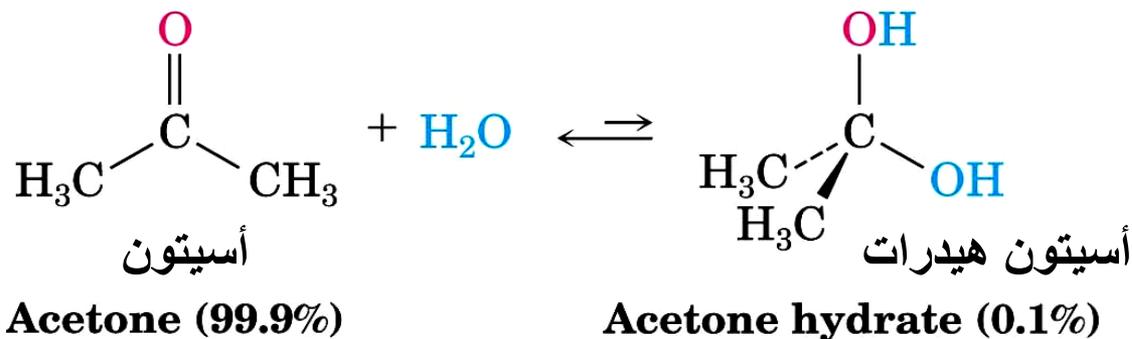
p-Nitrobenzaldehyde is more reactive toward nucleophilic additions than *p*-methoxybenzaldehyde. Explain.

Nucleophilic Addition of H₂O: Hydration

الضم النووي في الماء: الإماهة

- Aldehydes and ketones react with water slowly to yield 1,1-diols, or geminal (gem.) diols (reversible reaction due to the steric effects).

تتفاعل الألدهيدات والكيثونات مع الماء ببطء لإعطاء ١،١-ديولات أو ديولات توأمية geminal (gem.) diols . التفاعل عكوس بسبب التأثيرات الفراعية أما التفاعل مع الفورمالدهيد فيعطي مردودا عاليا من الهيدرات



Pb 19.7,
19,8

Problem 19.7

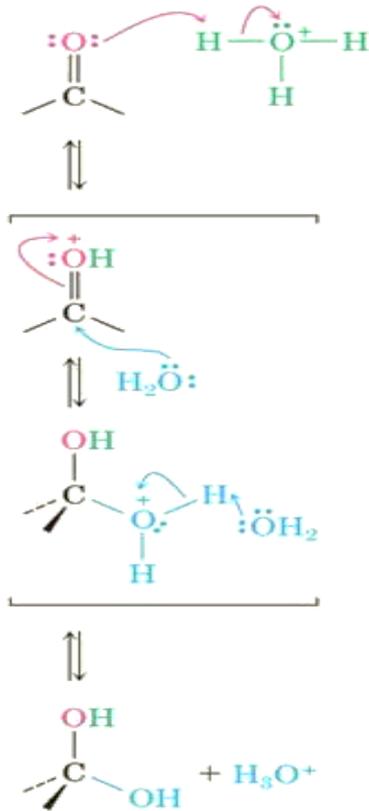
When dissolved in water, trichloroacetaldehyde exists primarily as its hydrate, called chloral hydrate. Show the structure of chloral hydrate.

Acid and base catalyzed hydration: mechanism

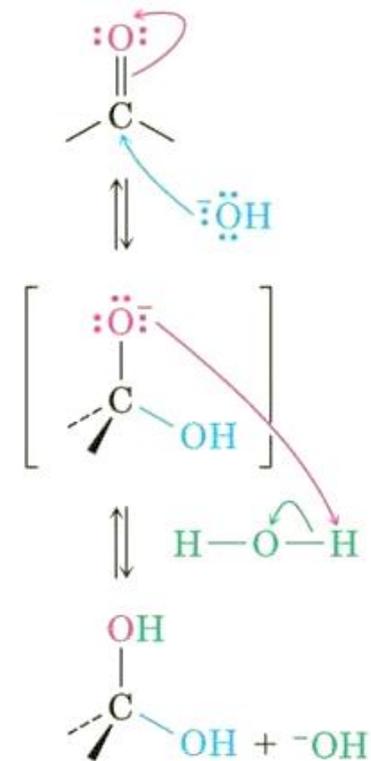
آلية الإماهة المحفزة بقلوي أو بحمض

- The nucleophilic addition of water takes place rapidly when is catalyzed by both base and acid:

يتم الضم النووي في الماء بسرعة بحضور حفاز قلوي أو حمضي



Acid-Catalyzed Addition
ضم محفز حمضيا



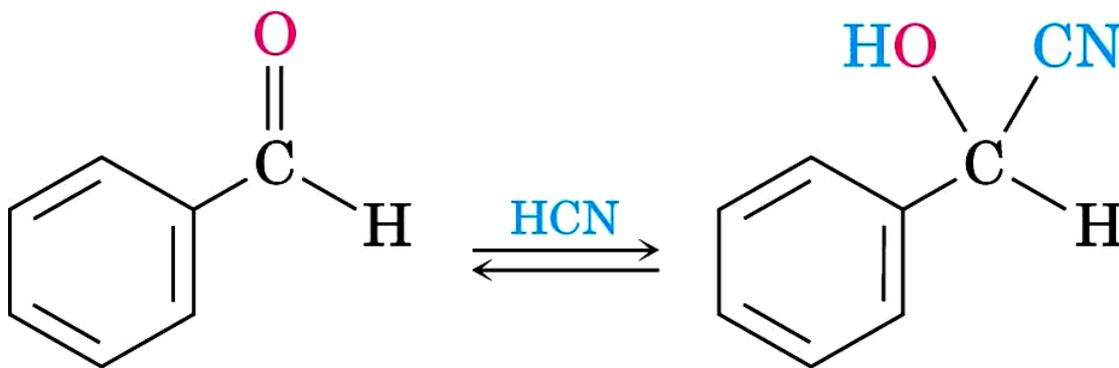
Base-Catalyzed Addition
ضم محفز قلويا

Nucleophilic Addition of HCN: Cyanohydrin Formation

الضم النووي فيلي ل HCN : تشكل سيانو هيدرين

- Aldehydes and unhindered ketones undergo a nucleophilic addition reaction with HCN to yield cyanohydrins.

تعاني الألدهيدات والكيونات غير المعاقة تفاعل ضم نوكلو فيلي مع HCN لإعطاء سيانو هيدرين



Benzaldehyde

بنزالدهيد

© 2004 Thomson/Brooks Cole

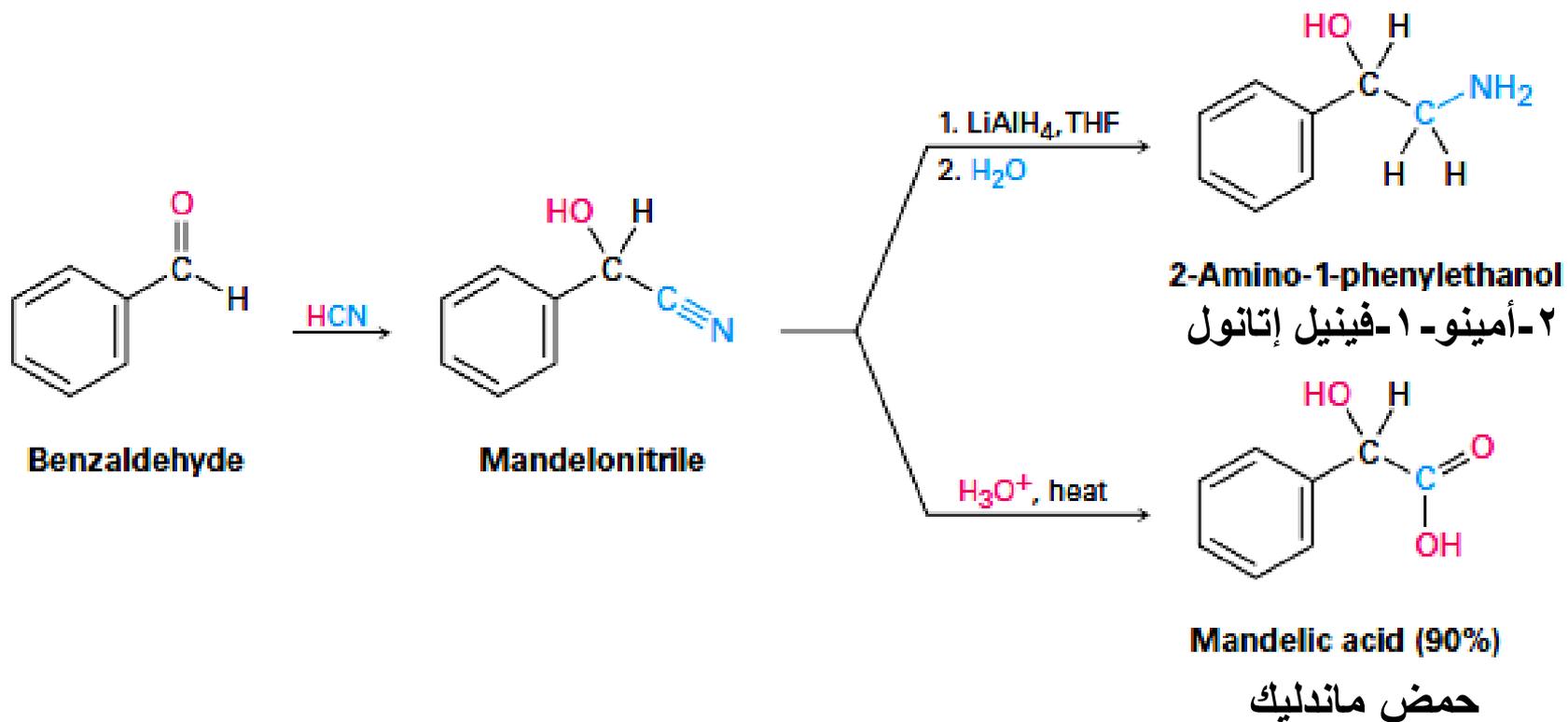
Mandelonitrile (88%)

(a cyanohydrin)

مانديلو نيتريل (سيانو هيدرين)

Reduction and Hydrolysis of Cyanohydrine-Nitrile group

إرجاع وحلمة مجموعة نيتريل في سيانو هيدرين

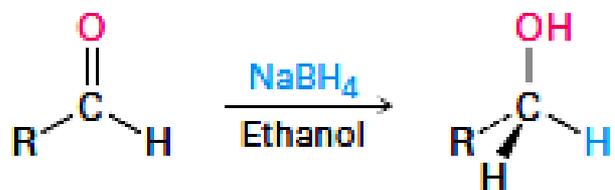


Nucleophilic Addition of Hydride Reagents: reduction reaction

الضم النووي فيلبي لكواشف الهيدريد: (تفاعل إرجاع) reaction

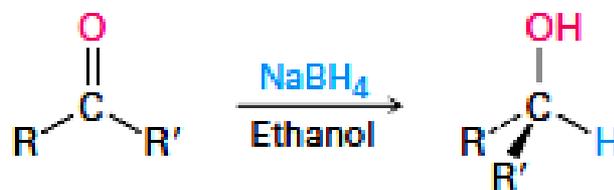
- (See section 17.4) Hydride reagents (LiAlH_4 or NaBH_4) reduce aldehydes and ketones to primary and secondary alcohols respectively.

ترجع الهيدريدات (LiAlH_4 or NaBH_4) الألهيدات والكيتونات معطية أغوالا أولية وثانوية على التوالي (الفقرة 17.4)



Aldehyde

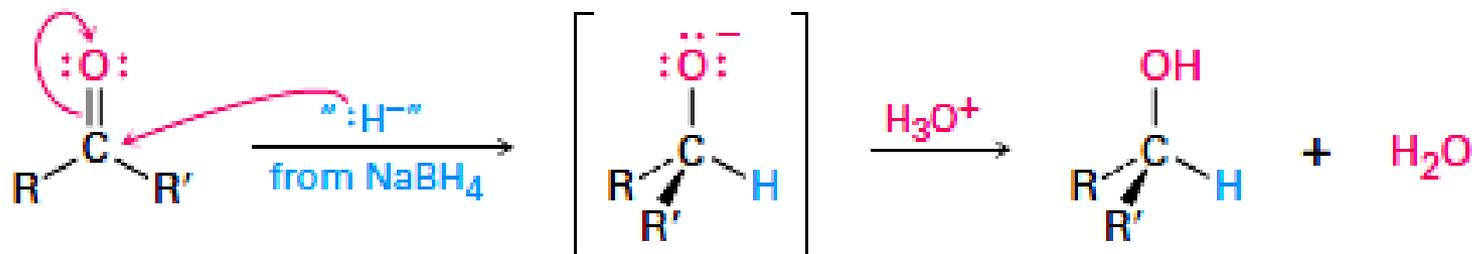
1° Alcohol



Ketone

2° Alcohol

- Mechanism: الآلية

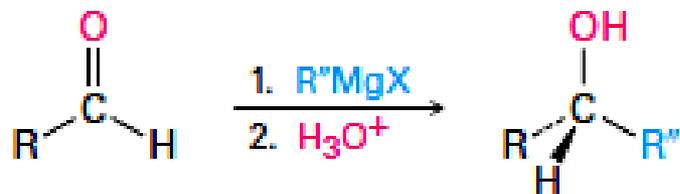


Nucleophilic Addition of Grignard Reagents RMgX

الضم النووي فيلبي لكواشف غرينيار

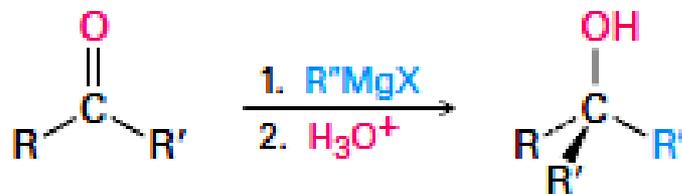
- Aldehydes react with Grignard reagents $R^- + MgX$ in ether solution to give secondary alcohols. Ketones give tertiary alcohols.

تتفاعل الألدهيدات مع كواشف غرينيار في محلول الإثير معطية أحوالا ثانوية، وتعطي الكيتونات أحوالا ثالثة



Aldehyde

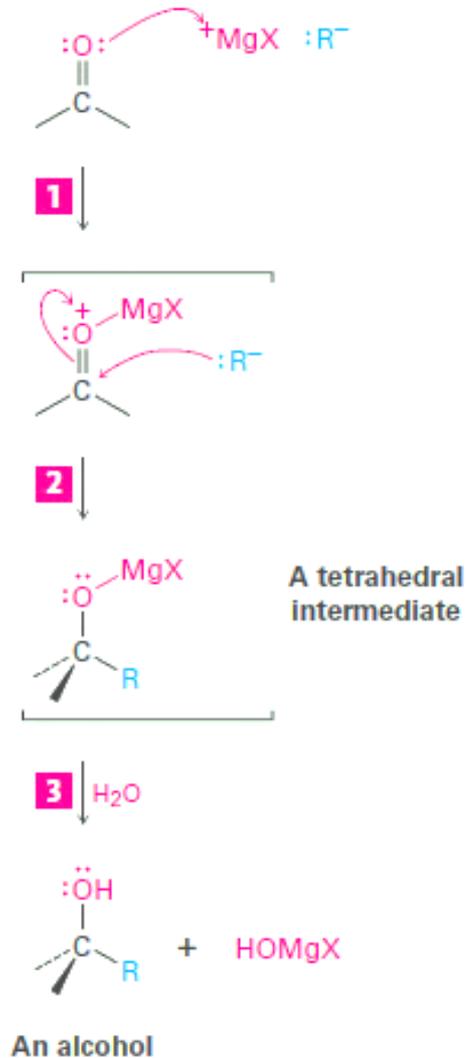
2° Alcohol



Ketone

3° Alcohol

Nucleophilic Addition of Grignard Reagents RMgX (Reaction mechanism) آلية اضم النوكليوفيلي لكواشف غرينيار (mechanism)

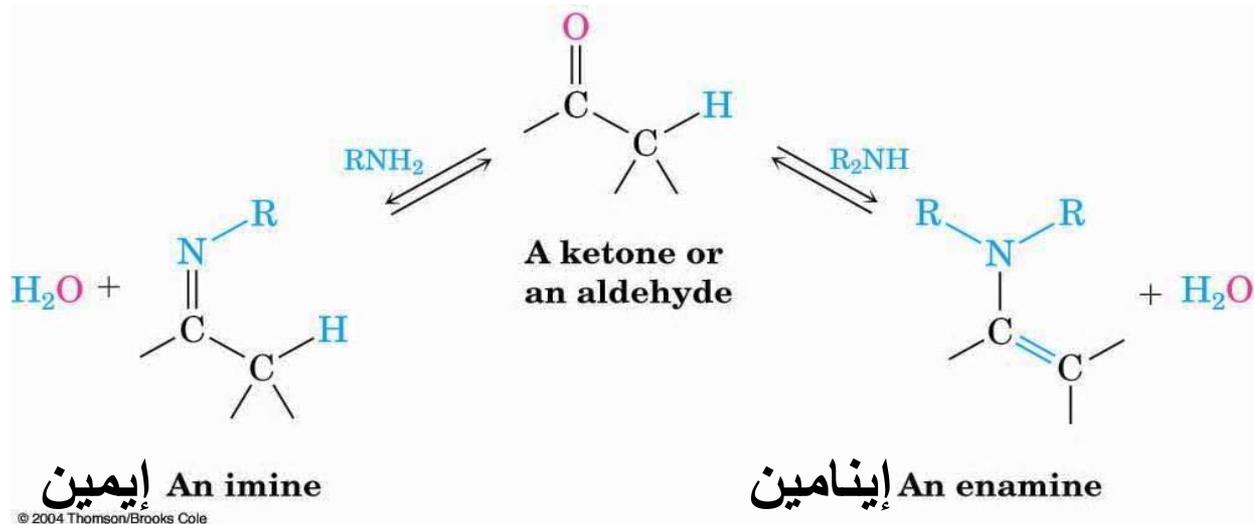


Nucleophilic Addition of Amines: Imine and Enamine formation

الضم النووي فيلي للأمينات : إيمين وإينامين

- Primary amines, RNH_2 , add to aldehydes and ketones to yield imines, $\text{R}_2\text{C} = \text{NR}$. Reaction is favored at $\text{pH} = 4.5$. Secondary amines, R_2NH , add similarly to yield enamines, $\text{R}_2\text{N} - \text{CR} = \text{CR}_2$ (*ene + amine = unsaturated amine*).
- A tetrahedral intermediate is initially formed (nucleophilic addition) followed by acid-catalyzed dehydration (elimination of water).

يعطي التفاعل مع الأمينات الأولية إيمينات $\text{R}_2\text{C} = \text{NR}$ في حين أن التفاعل مع الأمينات الثانوية يعطي إينامينات $\text{R}_2\text{N} - \text{CR} = \text{CR}_2$ ويكون التفاعل مفضلا عند $\text{pH} = 4.5$. يتشكل في البداية مركب متوسط رباعي وجوه يليه بلمهة محفزة حمضيا



Work . 19.1

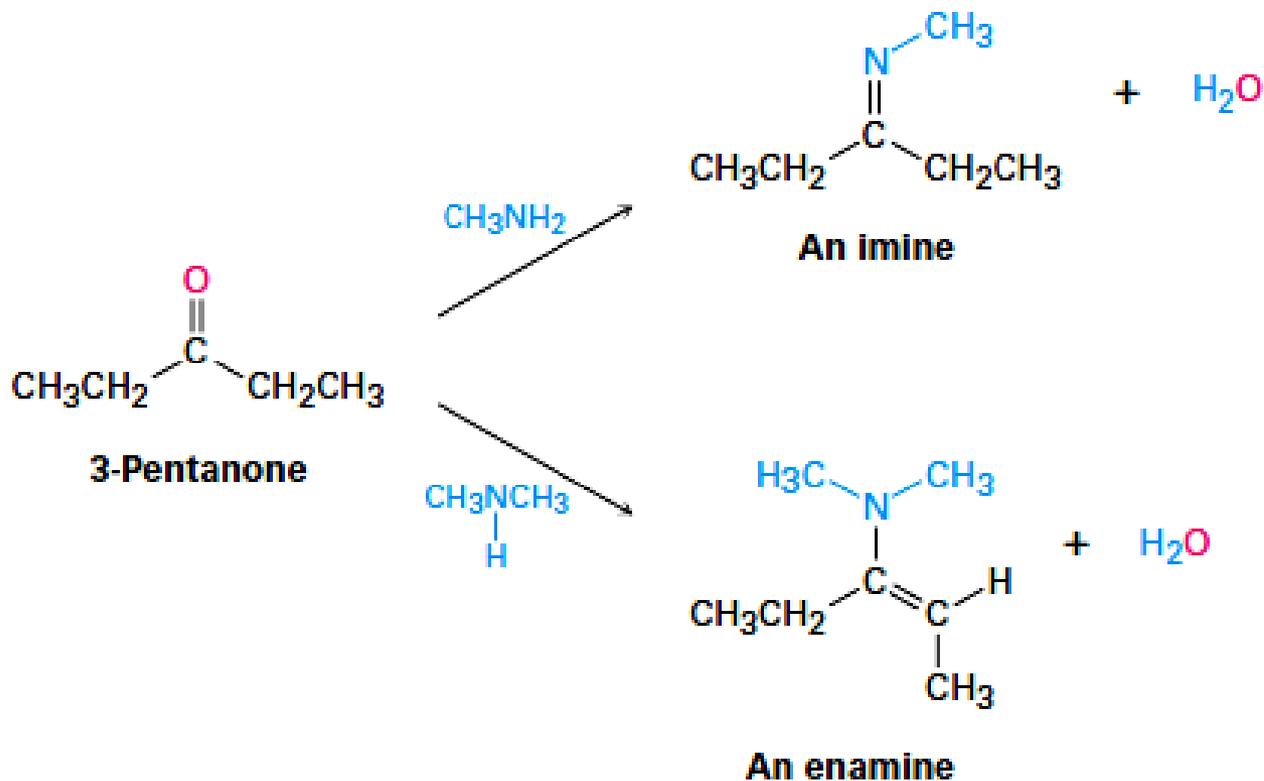
Pb 19.10, 19.11

Predicting the Product of Reaction between a Ketone and an Amine

Worked Example 19.1

Show the products you would obtain by acid-catalyzed reaction of 3-pentanone with methylamine, CH_3NH_2 , and with dimethylamine, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$.

Solution



Problem 19.10

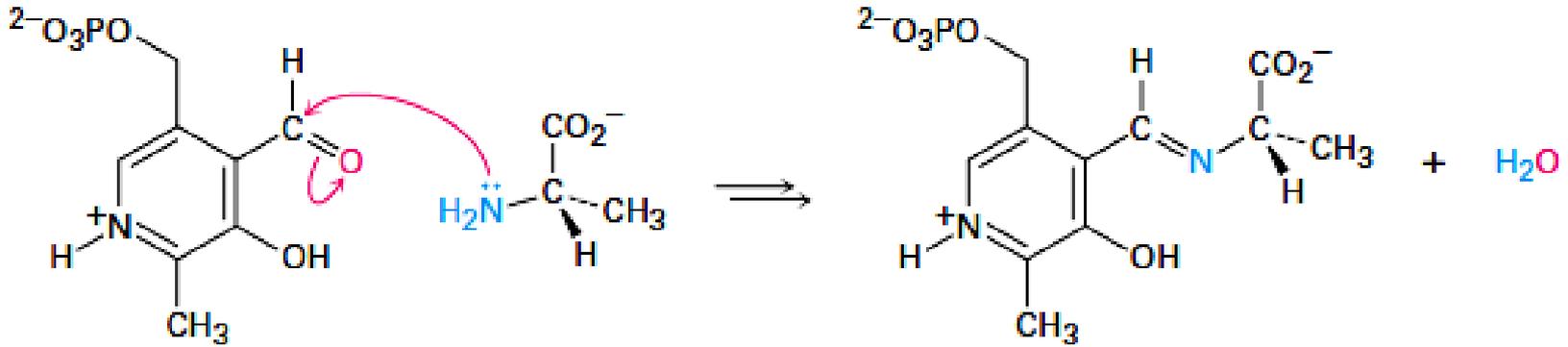
Show the products you would obtain by acid-catalyzed reaction of cyclohexanone with ethylamine, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, and with diethylamine, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$.

Imines (Schiff bases) as intermediates in many biological pathways

إيمينات (أسس شيف) كمركبات متوسطة في كثير من المسالك الحيوية

- The amino acid alanine is metabolized in the body by reaction with the aldehyde pyridoxal phosphate (PLP), a derivative of vitamin B₆, to yield a Schiff base that is further degraded.

يستقلب حمض الأميني ، الألانين في الجسم من خلال تفاعله مع ألدهيد بيريدوكسال فوسفات (PLP) الذي هو مشتق لفيتامين B₆ ، لإعطاء أساس شيف الذي يتم تدرجه لاحقاً.



Pyridoxal phosphate

بيريدوكسال فسفات

Alanine

ألانين

An imine
(Schiff base)

إيمين
(أساس شيف)

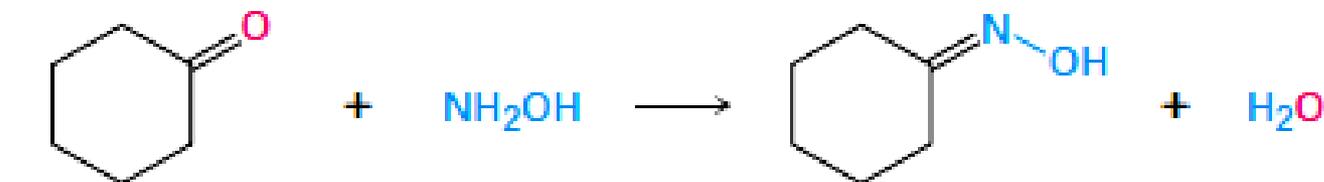
Addition of hydroxylamine and 2,4-dinitrophenylhydrazine: oximes and Hydrazones

ضم هيدروكسيل أمين و ٢ ، ٤-دي نيترو فينيل هيدرازين: أوكسيم وهيدرازون

- Oximes and hydrazones are crystalline solids.
- This helps for identification by measuring their melting points.

تتفاعل الألدهيدات والكي-tonات مع الهيدروكسيل أمين أو مع ٢ ، ٤-دي نيترو فينيل هيدرازين معطية على التوالي أوكسيمات وهيدرازونات وهي بصورة عامة مركبات صلبة متبلورة لها درجات انصهار حادة تساعد على استعراف الكي-tonات والألدهيدات الموافقة

Oxime



Cyclohexanone

Hydroxylamine

Cyclohexanone oxime
(mp 90 °C)

سيكلوهكسانون

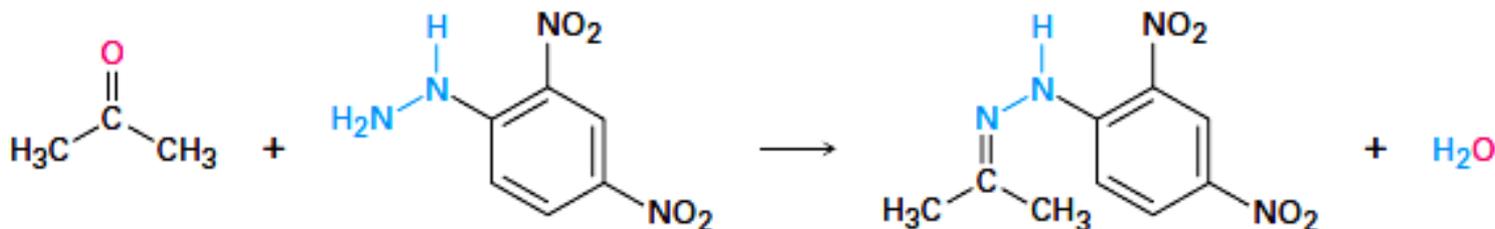
هيدروكسيل أمين

سيكلوهكسانون أوكسيم

Addition of hydroxylamine and 2,4-dinitrophenylhydrazine: oximes and Hydrazones

ضم هيدروكسيل أمين و ٢ ، ٤-دي نيترو فينيل هيدرازين: أوكسيم و هيدرازون

2,4-Dinitrophenyl-
hydrazone



Acetone

أسيتون

2,4-Dinitrophenyl-
hydrazine

٢ ، ٤-دي نيترو
فينيل هيدرازين

Acetone 2,4-dinitrophenyl-
hydrazone (mp 126 °C)

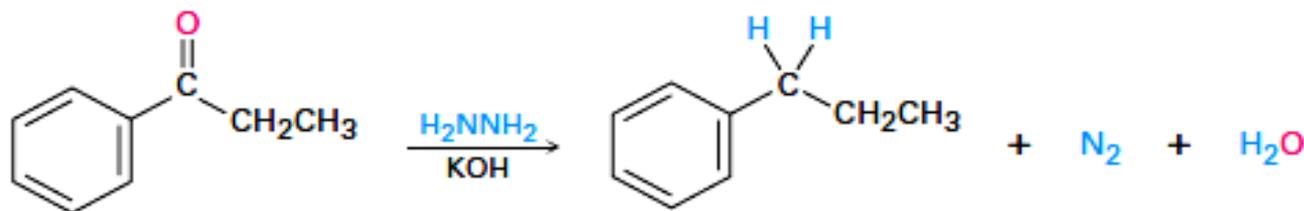
أسيتون ٢ ، ٤-دي نيترو
فينيل هيدرازون

Nucleophilic Addition of Hydrazine: The Wolff–Kishner Reaction

الضم النووي في الهيدرازين: تفاعل وولف كيشنر

- Wolff–Kishner reaction is general method for converting an aldehyde or ketone into an alkane.
- The reaction involves formation of a hydrazone intermediate.

تفاعل وولف كيشنر طريقة عامة لتحويل ألدهيد أو كيتون إلى ألكان وهو يتضمن تشكل هيدرازون كمركب متوسط

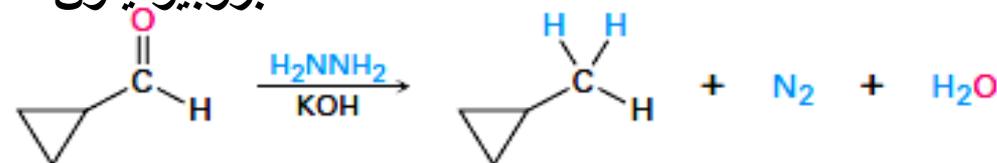


Propiophenone

بروبيوفينون

Propylbenzene (82%)

بروبيل بنزن



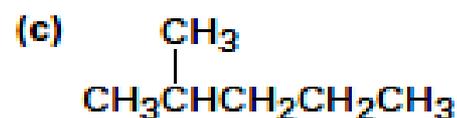
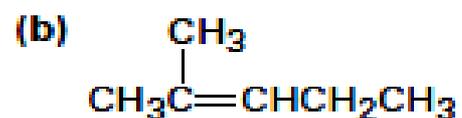
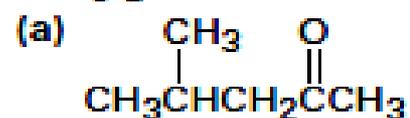
Cyclopropane-carbaldehyde

Methylcyclopropane (72%)

Pb 19.13

Problem 19.13

Show how you could prepare the following compounds from 4-methyl-3-penten-2-one, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$.

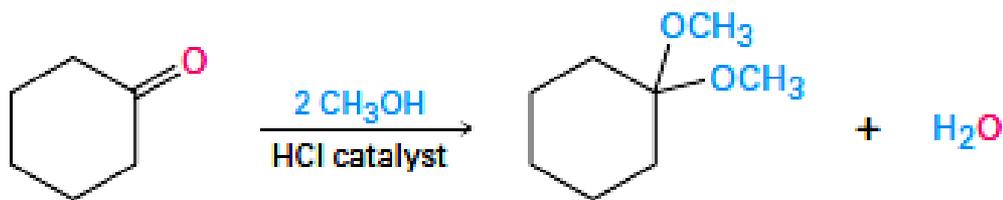


Nucleophilic Addition of Alcohols: Acetal Formation

الضم النووي في الأغوال: تشكل أسيتال

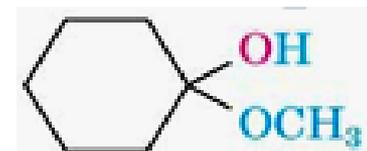
- Aldehydes and ketones react with 2 equivalents of an alcohol in the presence of an acid catalyst to yield acetals. A hemiacetal (hydroxy ether) is initially formed from the addition of one equivalent, with equilibrium favoring the carbonyl compound. **Acetals are protecting groups for aldehydes and ketones.** The reverse reaction (deprotection) is favored by treating the acetal with a large excess of aqueous acid to drive the equilibrium to the left.

تتفاعل الألدهيدات والكيونات مع مكافئين من غول بحضور حفاز حمضي مع تشكل أسيتال. يتشكل بداية أسيتال نصفي (هيمي أسيتال) أو هيدروكسي إثير من التفاعل مع مكافئ واحد ضمن تفاعل متوازن يفضل فيه مركب الكربونيل. الأسيتال هي مجموعة حماية للألدهيدات والكيونات ويمكن عكس التفاعل (حذف الحماية) بمعاملة الأسيتال بكمية كبيرة من محلول مائي لحمض لدفع التوازن باتجاه اليسار



Cyclohexanone
سيكلوهكسانون

Cyclohexanone
dimethyl acetal
سيكلوهكسانون دي ميثيل أسيتال



A hemiacetal
أسيتال نصفي (هيمي أسيتال)

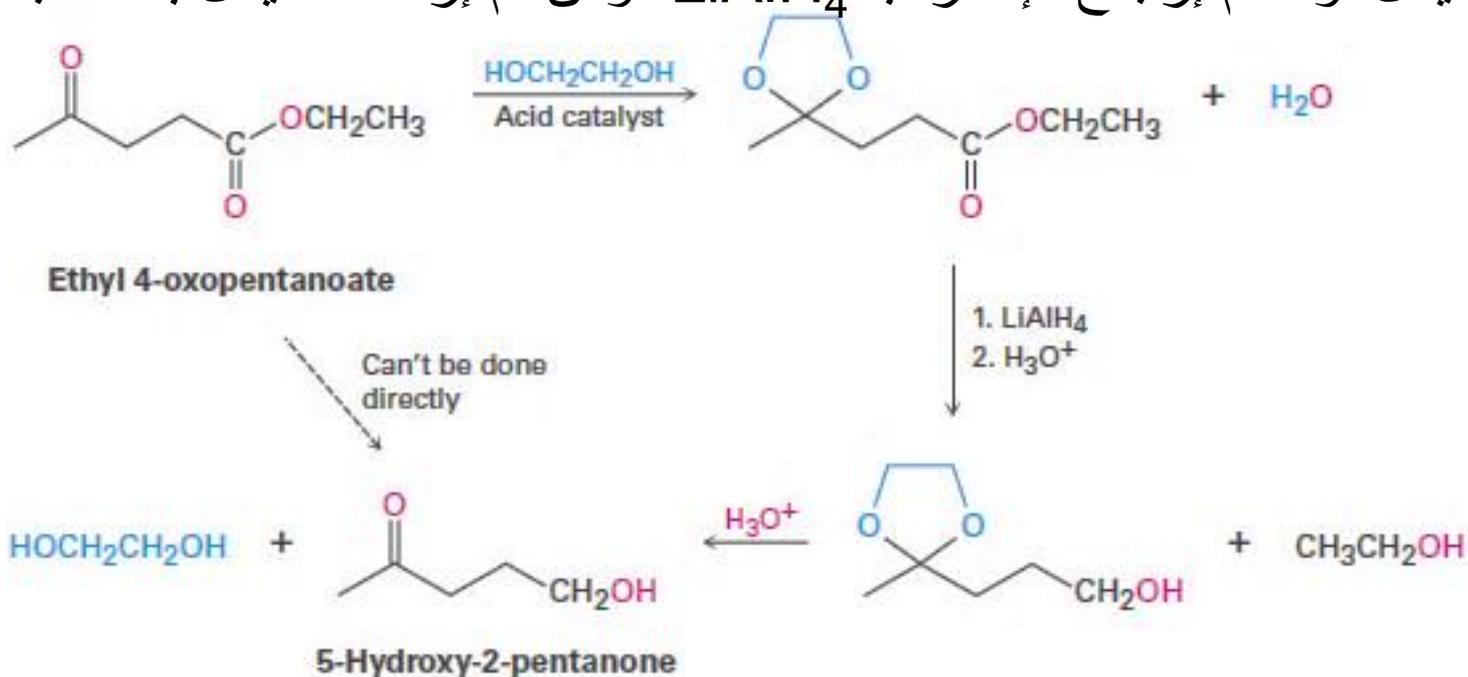
Worked Pb 19.2

Nucleophilic Addition of Alcohols: Acetal Formation

الضم النووي في الأغوال: تشكل أسيتال

• Like other ethers, acetals are unreactive to bases, hydride reducing agents, Grignard reagents, and catalytic hydrogenation conditions, but they are cleaved by acid. Thus, we can accomplish the selective reduction of the ester group in ethyl 4-oxopentanoate by first converting the keto group to an acetal, then reducing the ester with LiAlH_4 , and then removing the acetal by treatment with aqueous acid.

كما في الإثيرات ، لا يتفاعل الأسيتال مع الأسس والهيدريدات المرجعة وكواشف غرينيارد ولا في شروط الهدرجة التحفيزية لكنه ينفصم بالحمض. وهكذا يمكن إرجاع مجموعة الإستر في مركب ٤- أوكسو بنتانوات إرجاعا انتقائيا بتحويل مجموعة كيتو إلى أسيتال أولا ثم إرجاع الإستر ب LiAlH_4 ومن ثم إزالة الأسيتال بالمعالجة بحمض مائي.

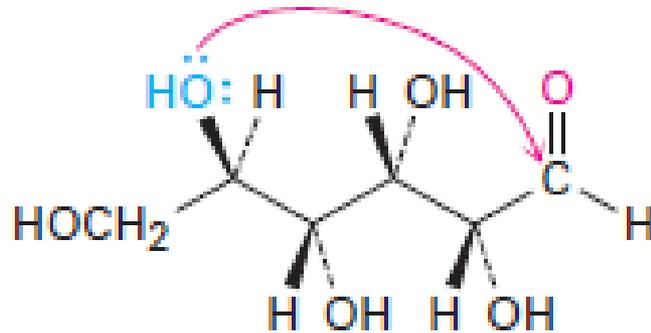


Acetal and hemiacetal groups are particularly common in carbohydrate chemistry

أسيتال وهيمي أسيتال هي مجموعات شائعة بشكل خاص في كيمياء السكريات

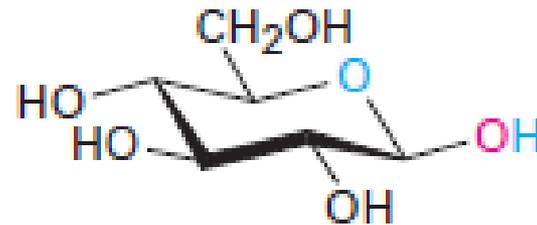
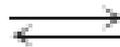
- Glucose, for instance, is a polyhydroxy aldehyde that undergoes an internal nucleophilic addition reaction and exists primarily as a cyclic hemiacetal.

الغلوكوز مثلا هو بولي هيدروكسي ألدهيد يعاني تفاعل ضم نوكليو فيلي داخلي ويوجد أولي على شكل أسيتال نصفي حلقي.



Glucose – open chain

غلوكوز - سلسلة مفتوحة



Glucose – cyclic hemiacetal

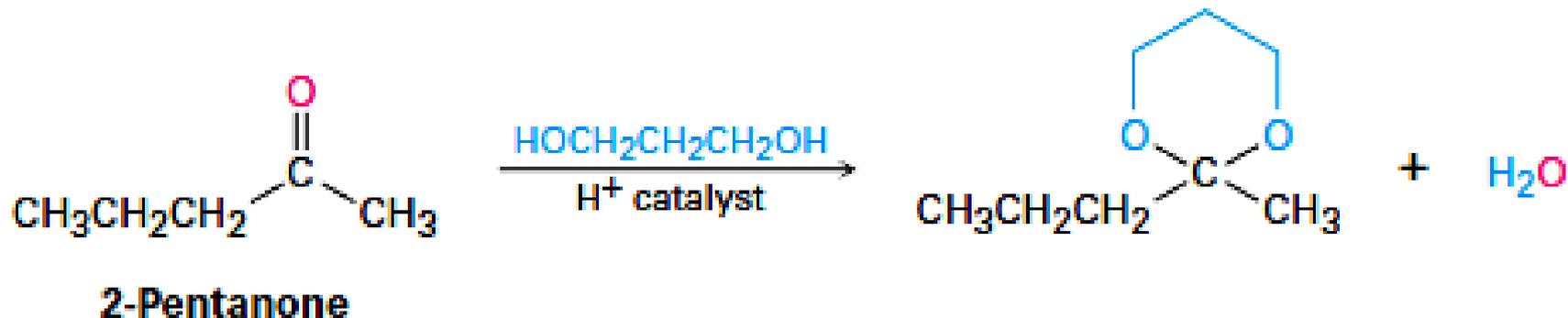
غلوكوز - أسيتال نصفي حلقي

Predicting the Product of Reaction between a Ketone and an Alcohol

Worked Example 19.2

Show the structure of the acetal you would obtain by acid-catalyzed reaction of 2-pentanone with 1,3-propanediol.

Solution

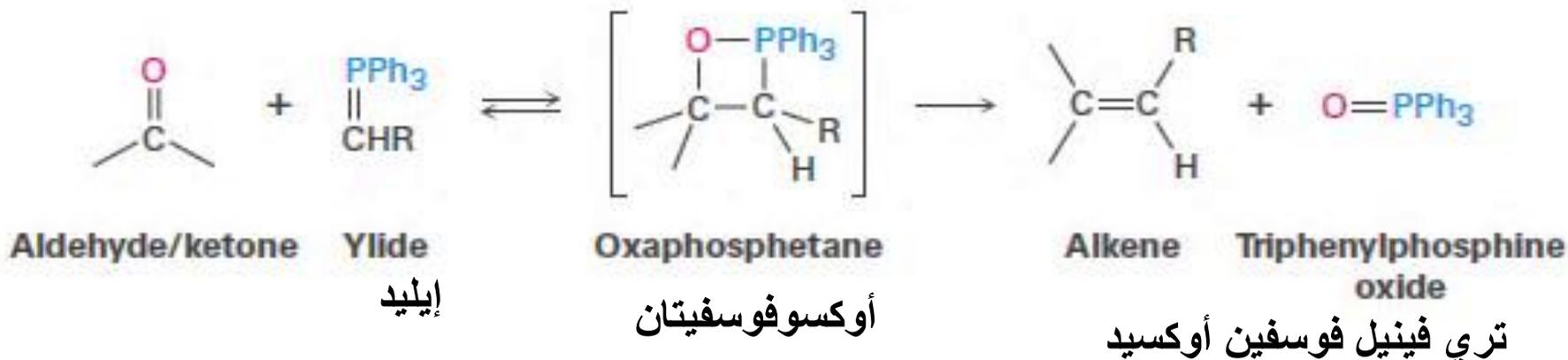


Nucleophilic Addition of Phosphorus Ylides: The Wittig Reaction

الضم النووي فيلي لإليدات الفسفور: تفاعل فيتيج

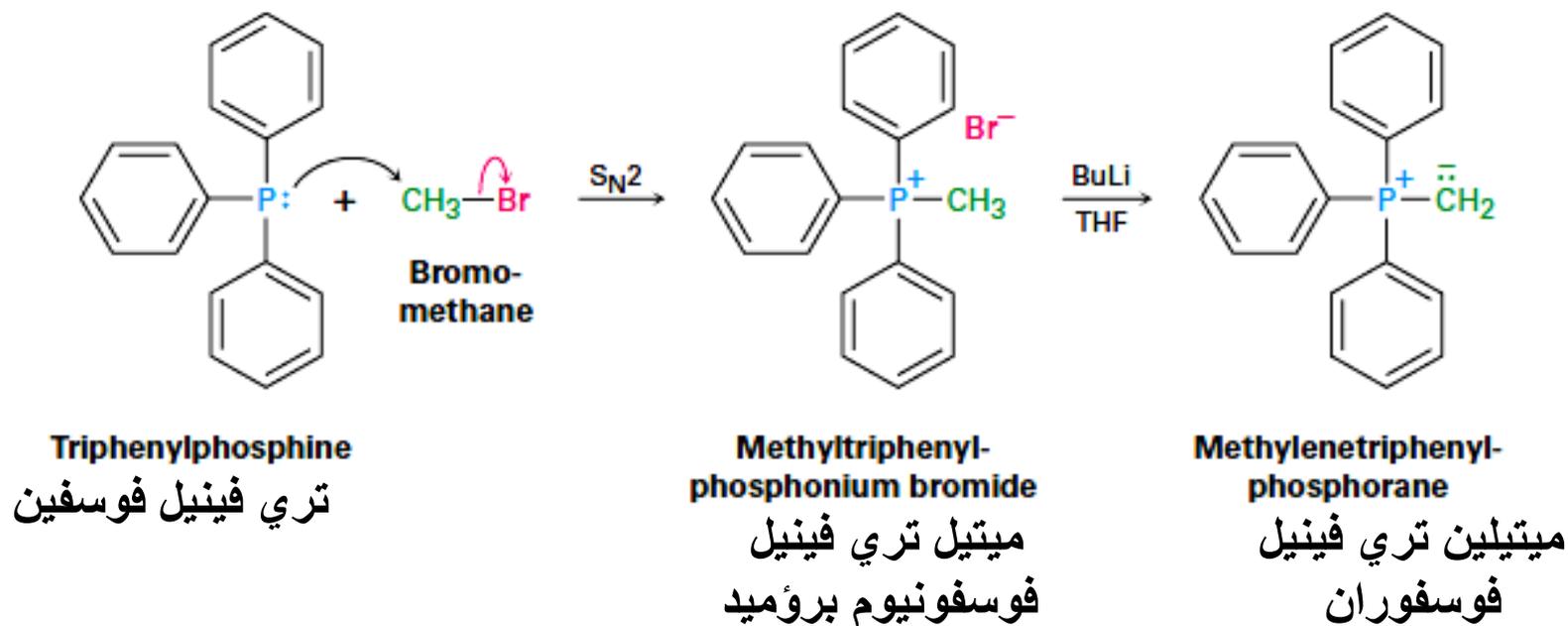
- Aldehydes and ketones are converted into alkenes by means of a nucleophilic addition called the Wittig reaction

يمكن تحويل الألدهيدات والكيونات إلى ألكينات بتطبيق تفاعل فيتيج



Preparation of Phosphorus Ylides

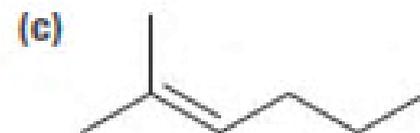
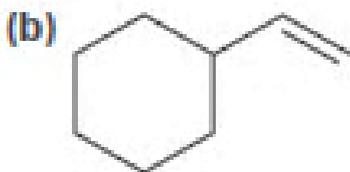
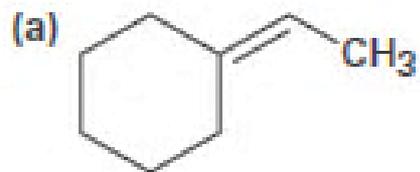
تحضير إيليدات الفسفور



Pb 19.16

Problem 19.16

What carbonyl compound and what phosphorus ylide might you use to prepare each of the following compounds?

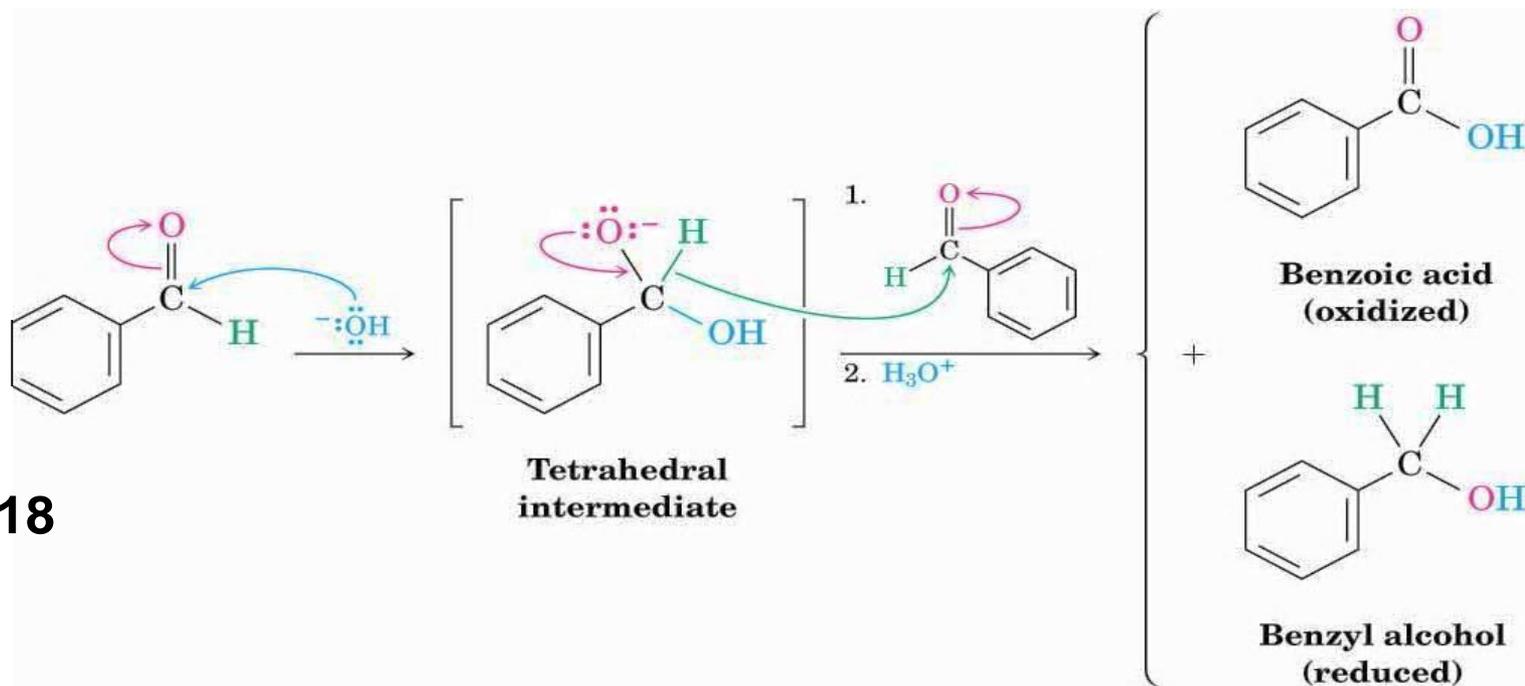


The Cannizzaro Reaction

تفاعل كانيزارو

- One molecule of benzaldehyde oxidizes to benzoic acid and another one is reduced to benzyl alcohol.

في تفاعل كانيزارو يتأكسد جزيء من البنزالدهيد إلى حمض بنزويك ويتم إرجاع جزيء آخر إلى الغول البنزيلي

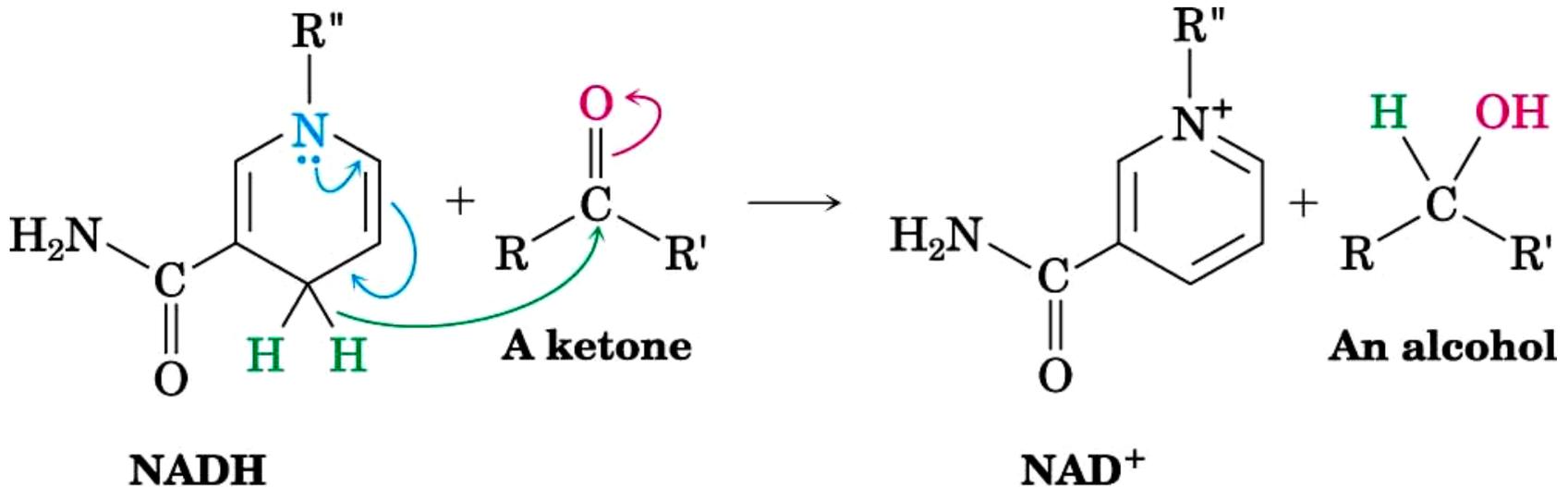


Pb 19.18

NADH is a hydride generator in biological Reactions

NADH مولد للهيدريد في التفاعلات الحيوية

- NADH as in Cannizzaro reaction transfers H^- to ketones and aldehydes
كما في تفاعل كانيزارو يقوم NADH بنقل هيدريد إلى كيتون أو ألدهيد



Conjugate Nucleophilic Addition to α,β -Unsaturated aldehyde and ketone (1,4- addition)

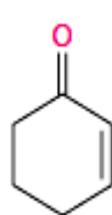
الضم النووي فيلبي المترافق إلى الألديدات والكيونات α ، β - غير المشبعة (ضم - ١ ، ٤)

- Both primary and secondary amines add to α,β -unsaturated aldehydes and ketones through 1,4 addition to yield β -amino aldehydes and ketones rather than the alternative imines.

تنضم الأمينات الأولية والثانوية إلى الألديدات والكيونات α ، β - غير المشبعة بالضم ١ ، ٤ لإعطاء β -أمينو ألديدات أو كيونات بدلا من تشكيل إيمينات بالضم المباشر (ضم ١ ، ٢).

Conjugate (1,4) addition

ضم مترافق ١ ، ٤

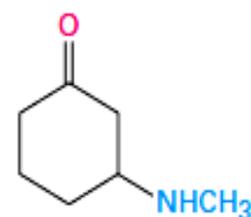
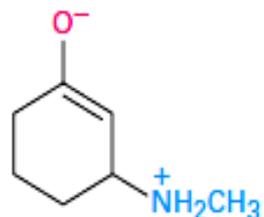
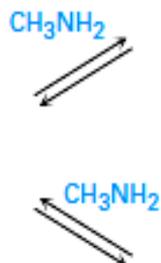


2-Cyclohexenone

٢ - سيكلوهكسنون

Direct (1,2) addition

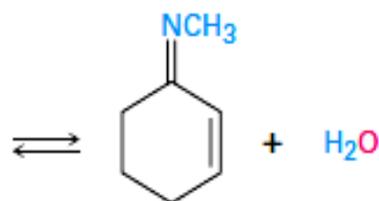
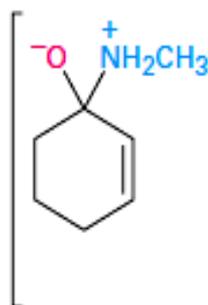
ضم مباشر ١ ، ٢



A β -amino ketone
- β أمينو كيون

منتج وحيد

Sole product



An unsaturated imine

Not formed

غير متشكل

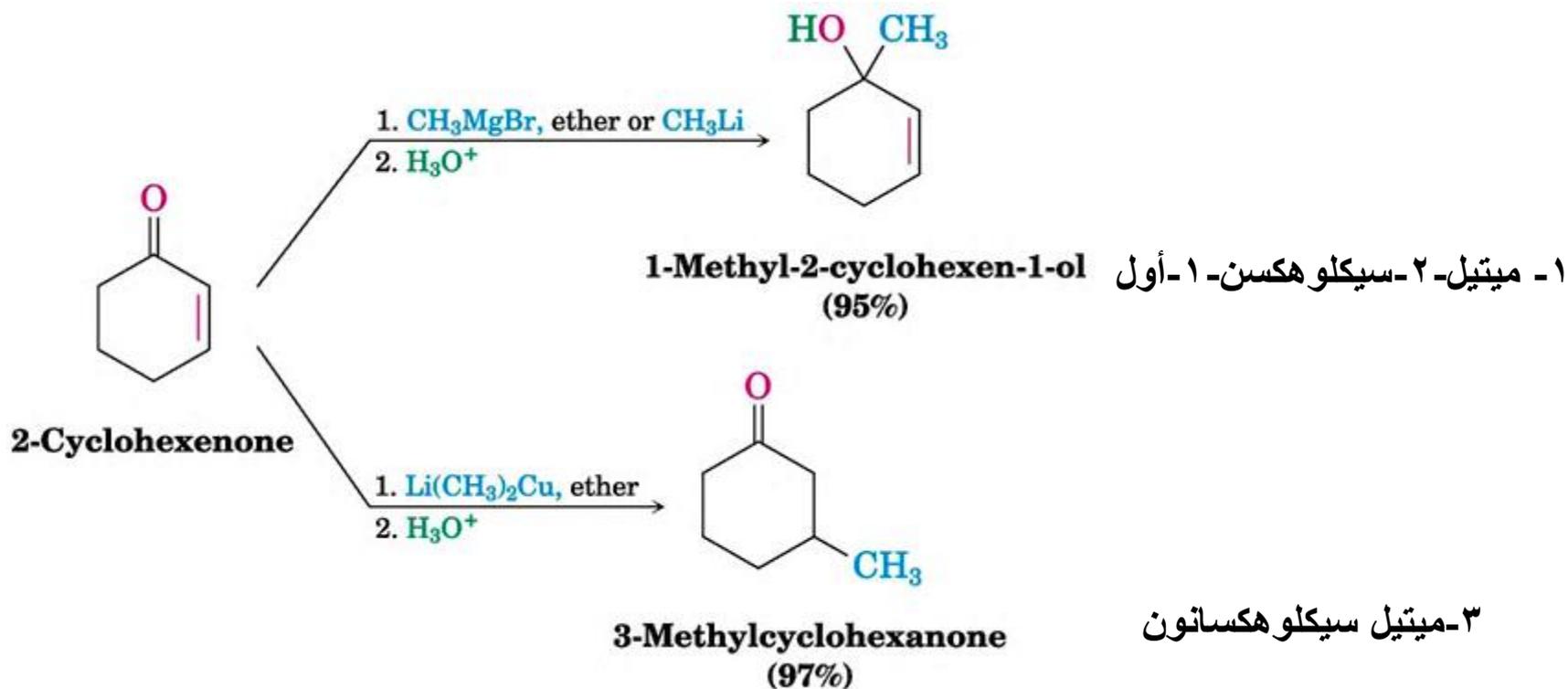
إيمين غير مشبع

Conjugate Addition of Alkyl Groups: Organocopper Reactions

الضم المترافق لمجموعات ألكيل: تفاعلات النحاس العضوي (اورغانونحاس)

- Grignard reagents give direct (1,2) nucleophilic addition
- Gilman reagents give (1,4) addition.

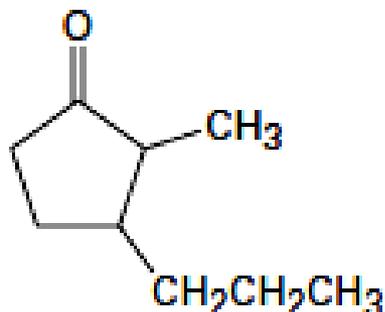
تعطي كواشف غرينيار تفاعلات ضم نوكليو فيلي ١ ، ٢ بينما تعطي كواشف غيلمان الضم ١ ، ٤



Synthesis Using a Conjugate Addition Reaction

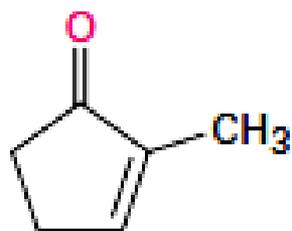
Worked Example 19.4

How might you use a conjugate addition reaction to prepare 2-methyl-3-propylcyclopentanone?

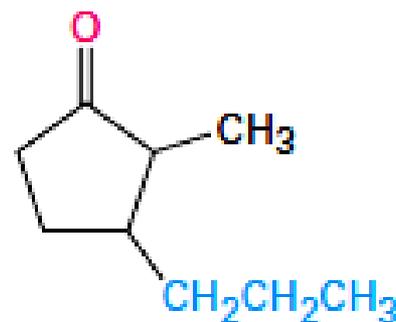
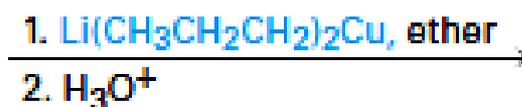


2-Methyl-3-propylcyclopentanone

Solution



2-Methyl-2-cyclopentenone



2-Methyl-3-propylcyclopentanone

Problem 19.22

How might conjugate addition reactions of lithium diorganocopper reagents be used to synthesize the following compounds?

