



Kapittel 19

Aldehyder og ketoner:
Nukleofile addisjonsreaksjoner

Utvalgte typer karbonylforbindelser



Stoffklasse

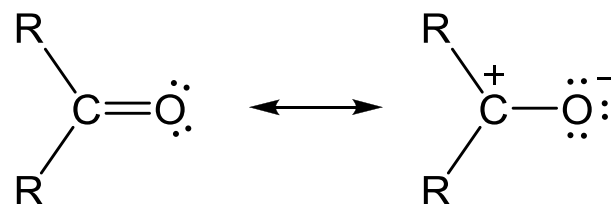
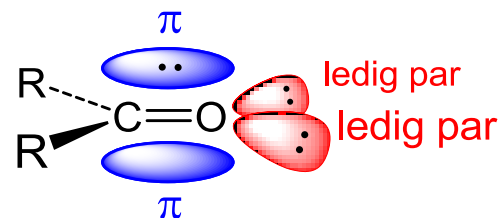
Etterstavelse

Aldehyd	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	-al
Keton	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	-on
Karboksylsyre	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	-syre
Ester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$	-at
Syrehalid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{X} \end{array}$	-syrehalid
Syreanhydrid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{R}'-\text{C}=\text{O} \end{array}$	-syreanhydrid

Karbonylgruppen

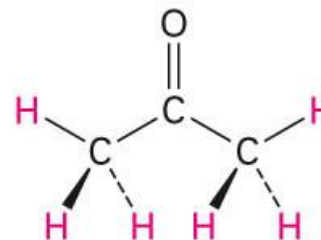
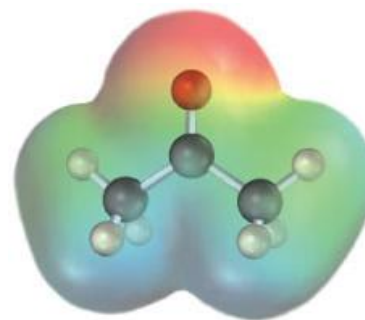
• Geometri

- sp^2 hybridisert C-atom
- sp^2 hybridisert O-atom
- Plan struktur, 120° bindingsvinkler
- Ledige elektronpar i planet
- med π -bindingen over/under planet



• Elektroniske egenskaper

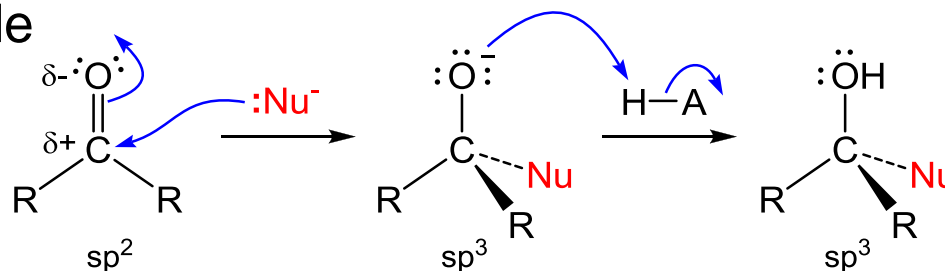
- Polar gruppe
- To resonansformer
- Elektrofilt karbon
- Nukleofilt oksygen



Karbonylgruppens reaksjoner

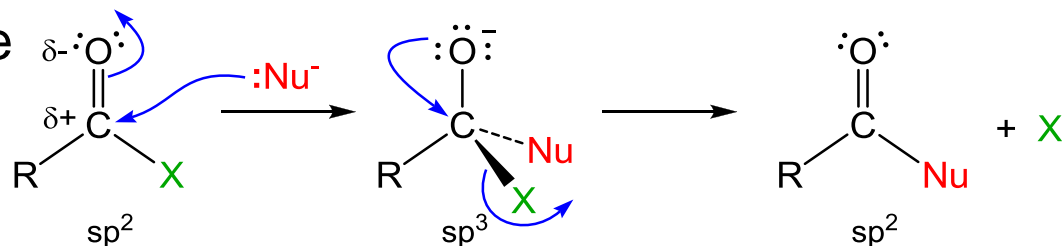
- Aldehyder og ketoner

- Nukleofil addisjon
- Etterfulgt av et proton
- R/H ingen utgående gruppe



- Karboksylsyrers derivater

- Nukleofil acyl substitusjon
- Addisjon + eliminasjon = substitusjon
- X utgående gruppe



Aldehyder og ketoner

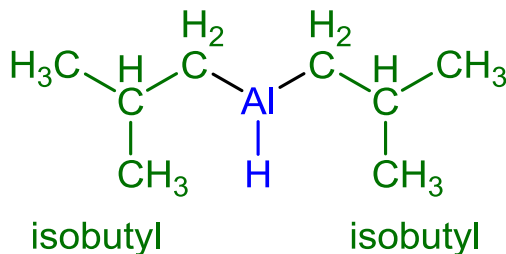
Navnsetting

- Lokaliser den lengste kjeden med karbonylgruppen
- For aldehyder: Karbonyl-C er pr. definisjon posisjon 1
 - Etterstavelse -al
- For ketoner: Kjeden nummereres fra den enden som gir karbonyl-C lavest mulig nummer (**n**)
 - Etterstavelse -on med posisjonsangivelse alkan-**n**-on
- Sykliske aldehyder angis som substituenten på ringen
 - -karbaldehyd
- Karbonylgruppen må i nærvær av andre funksjonelle grupper av og til betraktes som en substituent i en gitt posisjon **n** på kjeden
 - -**n**-okso-

Fremstilling av aldehyder og ketoner



- Kjent fra før:
 - Aldehyder – oksidasjon av primære alkoholer (Dess-Martin)
 - Ketoner – oksidasjon av sekundære alkoholer
 - Ketoner – Friedel-Crafts acylering av aromater
- Ny metode:
 - Aldehyder – selektiv reduksjon av estere
 - LiAlH_4 reduserer ester til alkohol, men
 - *DIBAH* stopper etter reduksjon til aldehyd



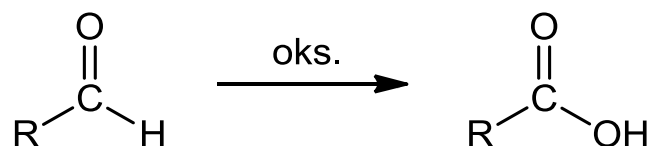
diisobutylaluminiumhydrid
DIBAH

Oksidasjon av aldehyder og ketoner



- Oksidasjon av aldehyder

- Mange vanlige oksidasjonsmidler oksiderer aldehyder til karboksylsyrer
- KMnO_4 , CrO_3 , HNO_3 , etc.

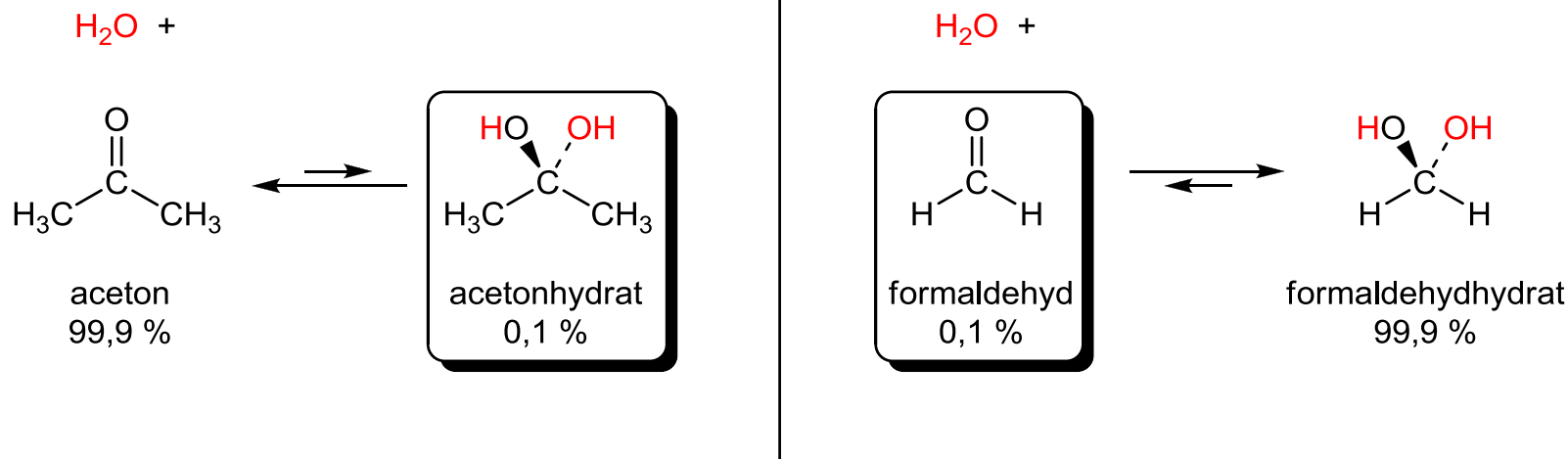


- Oksidasjon av ketoner

- Vanskelige å oksidere
- Langsom reaksjon under oppvarming med basisk KMnO_4
- Mindre ofte brukt



Addisjon av vann til aldehyder og ketoner

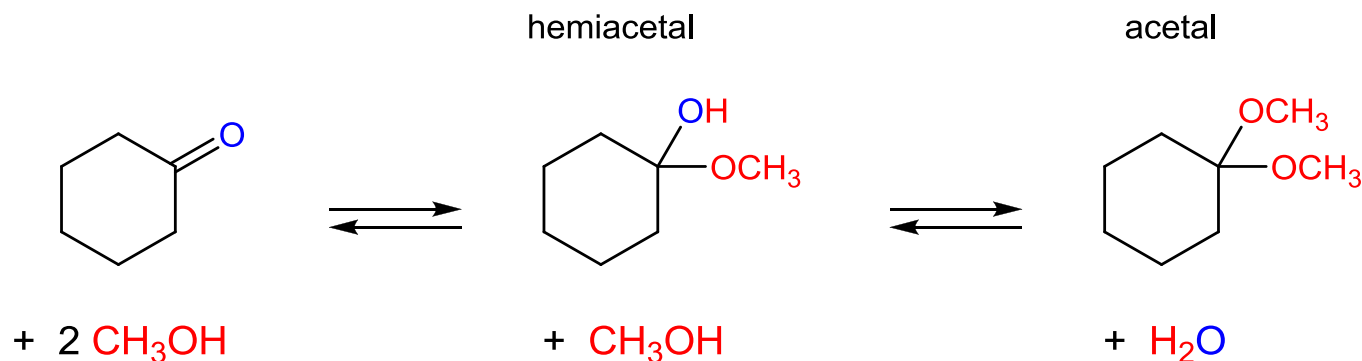


- Addisjon av vann er gunstigere for aldehyder enn for ketoner
- Addisjonen er langsom under nøytrale betingelser
- Addisjon av vann katalyseres av Brønsted syrer
 - Syra øker karbonylgruppens elektrofilisitet
- Addisjon av vann katalyseres av Brønsted baser
 - Basen skaper en bedre nukleofil

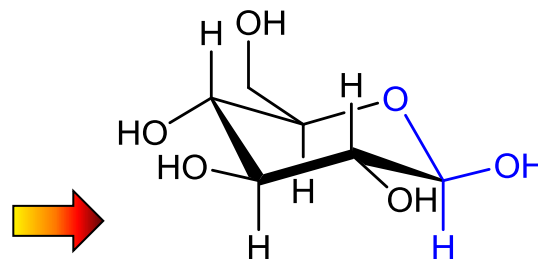
Addisjon av alkoholer til aldehyder og ketoner



- Acetal-dannelse, via hemiacetal



- Reaksjonen katalyseres av syrer
- Hvert trinn i mekanismen, og derfor totalreaksjonen, er en likevektsreaksjon,
- Dyktige kjemikere kan manipulere posisjonen til likevekten i ønsket retning!
- Karbohydrater i ringform er hemiacetaler!



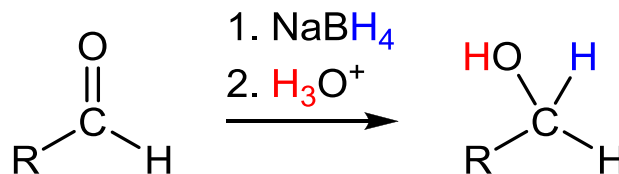
β -D-glukose - et syklisk hemiacetal

Reduksjon av aldehyder og ketoner

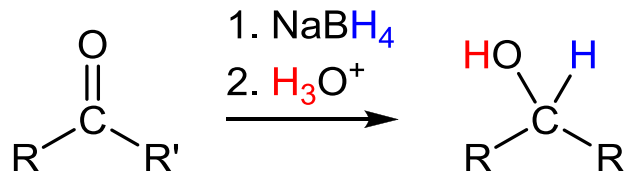


Hydrid-reagenser (oftest LiAlH_4 eller NaBH_4) reduserer karbonylgruppen og gir

- Primær alkohol fra et aldehyd



- Sekundær alkohol fra et keton

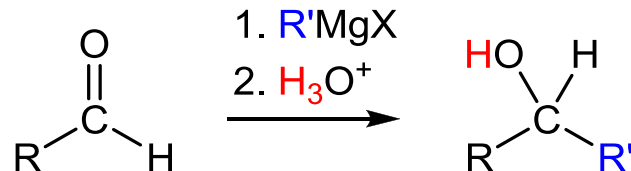


Alkohol fra aldehyd eller keton og Grignard-reagenser (repetisjon)

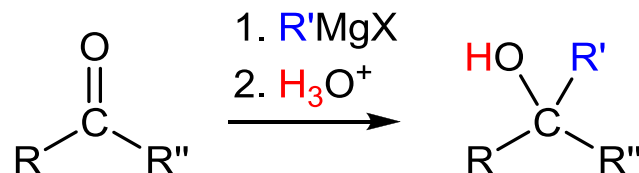


Grignard-reaksjon på aldehyd eller keton gir

- Sekundær alkohol fra aldehyd



- Tertiær alkohol fra keton



Wittig-reaksjonen



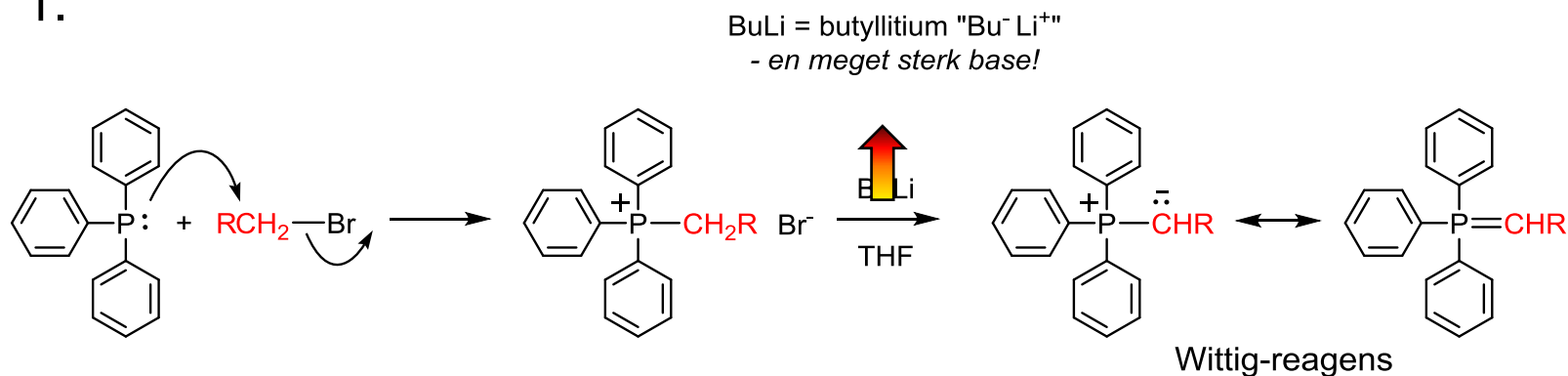
UNIVERSITETET
I OSLO

Georg Wittig (1897-1987)
Nobelpris1979

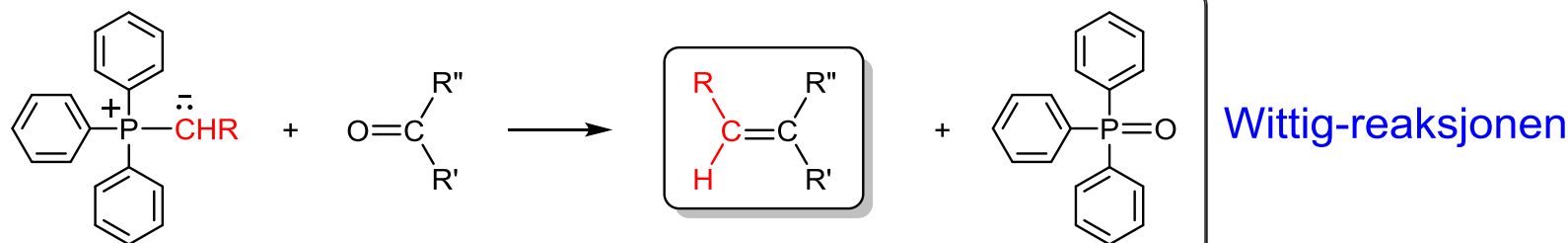


Viktig metode for å gjøre et **keton** eller et **aldehyd** om til et **alken**

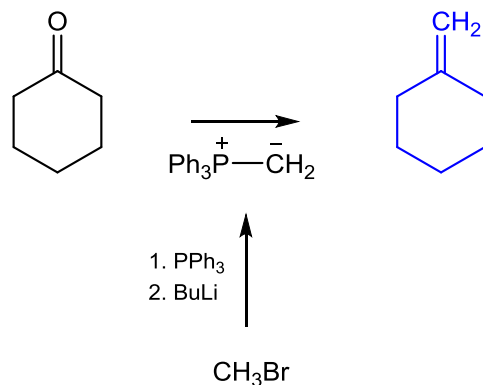
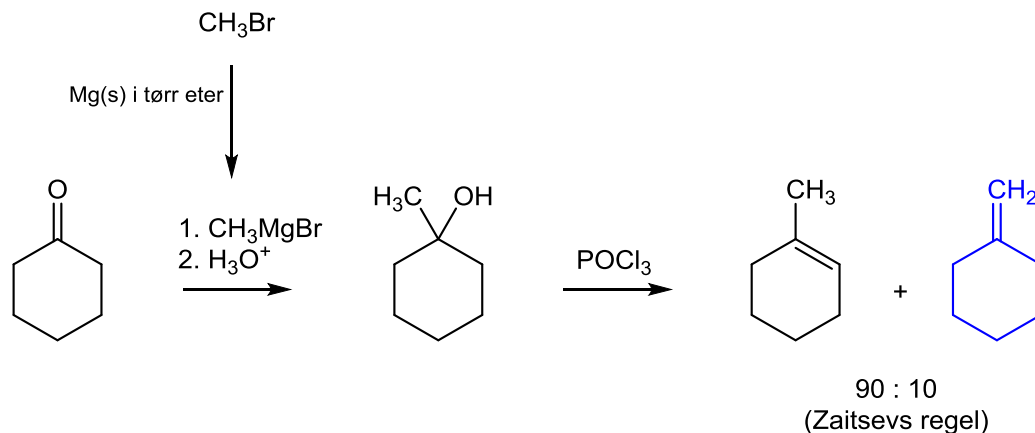
1.



2.



Wittig-reaksjonen: Eksempel



Illustrerer behovet for å ha et stort arsenal av syntesemetoder tilgjengelig!