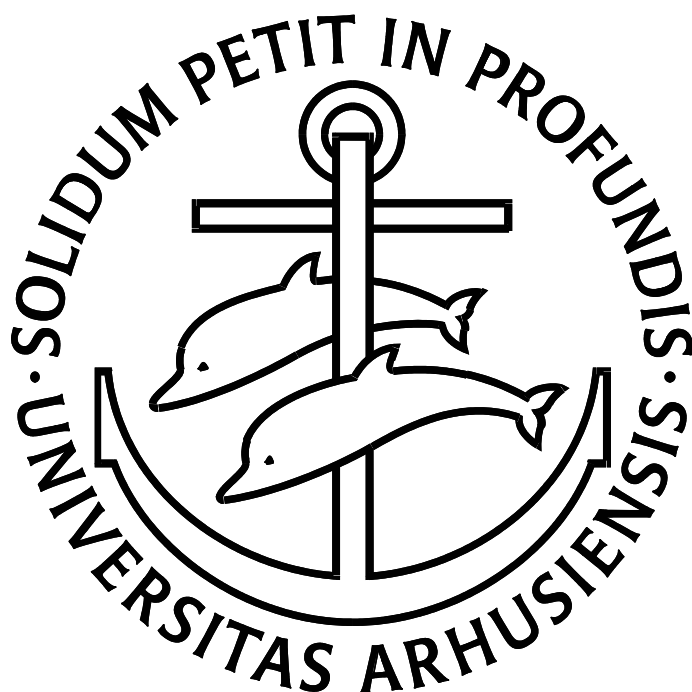


Organisk kemi for biologer 2007

Reaktioner og reagenser, der er vigtige i organisk kemi

Ikke at fortolke på den måde, at ikke-nævnte reaktioner og reagenser ikke er vigtige!!



**Kigga – Inge Margrethe Aae Christensen
Steen Uttrup Pedersen
Organisk Afdeling
Kemisk Institut
Århus Universitet**

April 2007

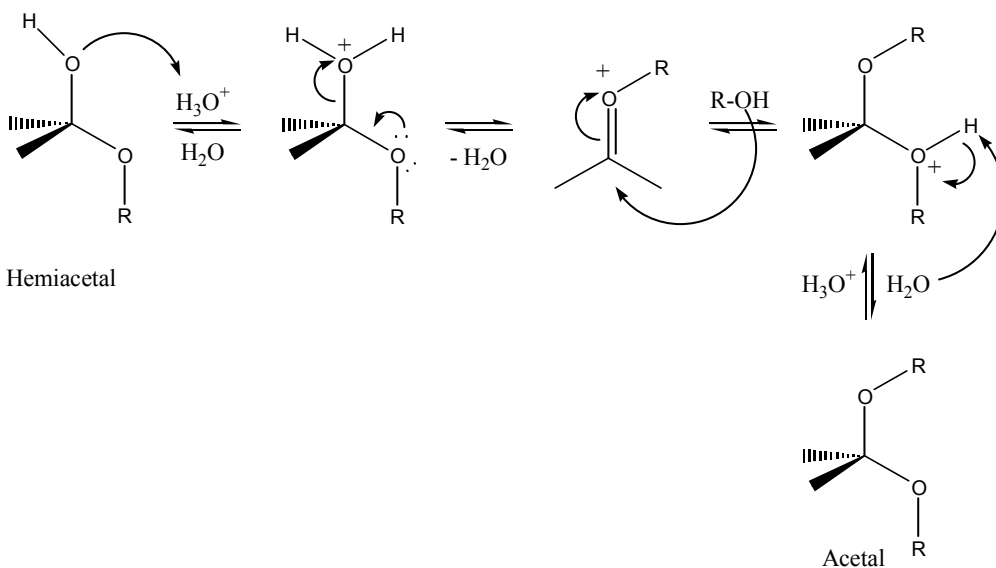
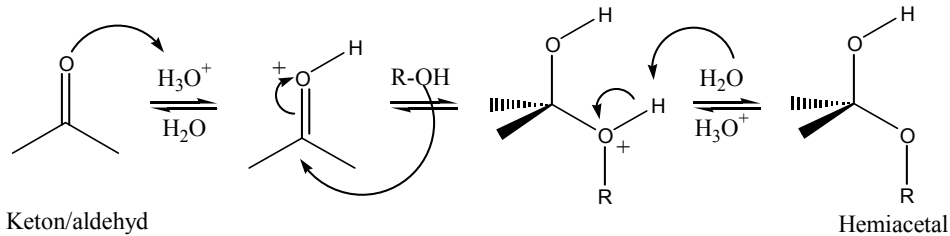
Indholdsfortegnelse

| | |
|--|----|
| 1. Acetal | 2 |
| 2. Acetoaceticester | 3 |
| 3. Additioner til alkener | 4 |
| 3.1 Addition af HX..... | 4 |
| 3.2 Addition af X ₂ , halogenering | 5 |
| 3.3 Addition af H ₂ O, hydrering..... | 5 |
| 3.4 Addition af H ₂ , hydrogenering..... | 5 |
| 3.5 Addition til konjugerede diener | 6 |
| 4. Aldol..... | 6 |
| 5. α-substitution af ketoner og aldehyder..... | 7 |
| 6. Aromatisk elektrofil substitution..... | 7 |
| 6.1 Acylering, Fridel-Craft..... | 8 |
| 6.2 Alkylering, Fridel-Craft | 8 |
| 6.3 Halogenering..... | 9 |
| 6.4 Nitring..... | 9 |
| 6.5 Sulfonylering..... | 9 |
| 6.6 Diazonium koblingsreaktionen | 9 |
| 7. Eliminationer..... | 10 |
| 7.1 E ₁ | 10 |
| 7.2 E ₂ | 10 |
| 8. Epoxider | 10 |
| 8.1 Ringåbning i epoxider ved reaktion med Grignardreagenser..... | 11 |
| 8.2 Ringåbning i epoxider ved reaktion med H ₃ O ⁺ | 11 |
| 8.3 Ringåbning i epoxider ved reaktion med HX | 11 |
| 8.4 Epoxider ud fra cycloalkener | 12 |
| 9. Estere..... | 12 |
| 9.1 Claisen kondensation | 12 |
| 9.2 Esterhydrolyse, basekatalyseret (forsæbning)..... | 12 |
| 9.3 Esterhydrolyse, syrekatalyseret..... | 12 |
| 9.4 Fischer esterifikation..... | 13 |
| 10. Grignard | 13 |
| 10.1 Grignardreagens plus keton/aldehyd..... | 13 |
| 10.2 Grignardreagens plus ester..... | 13 |
| 10.3 Grignardreagens plus syrechlorid | 14 |
| 10.4 Grignard plus CO ₂ | 14 |
| 10.5 Grignardreagens plus carboxylsyre..... | 14 |
| 10.6 Grignard plus nitril..... | 14 |
| 11. Haloform reaktionen | 15 |
| 12. Malonester | 16 |
| 13. Sandmeyer..... | 18 |
| 14. Stereokemi..... | 19 |
| 15. Substitutioner | 19 |
| 15.1 S _N 1..... | 19 |
| 15.2 S _N 2..... | 19 |
| 16. Wittig..... | 21 |
| 17. Williamson ethersyntese | 21 |
| 18. Wolff-Kishner reduktionen | 22 |
| 19. Liste over specielle reagenser..... | 23 |

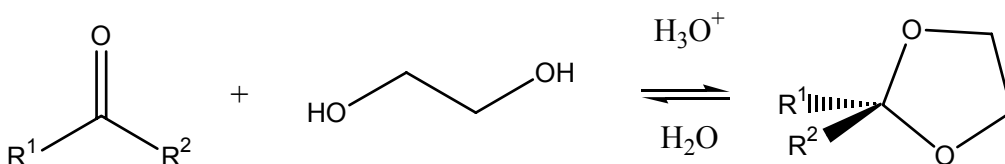
1. Acetal

Ketoner og aldehyder kan omdannes til acetaler (blev tidligere også kaldt ketaler) i den syrekatalyserede reaktion med alkoholer. Mellemproduktet er en hemiacetal.

Mekanismen for dannelse af acetaler er



Er alkoholen ethylenglycol, 1,2-ethandiol, bliver acetalen cyclisk.

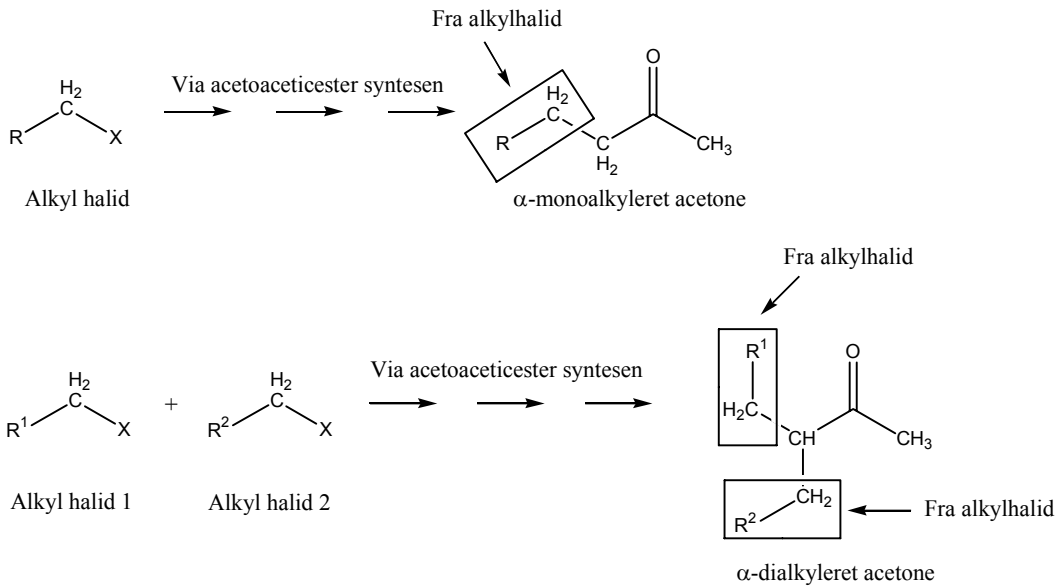


Acetalen virker som beskyttelsesgruppe, og ketonen/aldehyden kan nemt genskabes ved behandling med en vandig syreopløsning. Husk på, at acetaler er en slags ethere, der kun reagerer med H^+ (McM 261).

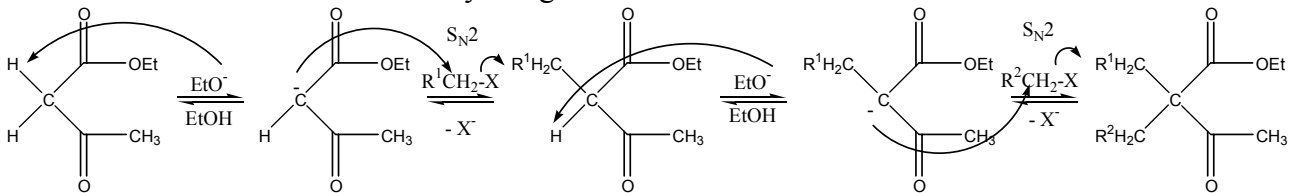
Da alle trin i reaktionen er reversible (ligevægte), favoriseres enten ketonen/aldehyden eller acetalen af forskellige reaktionsbetingelser. Retningen mod dannelse af acetalen favoriseres ved at fjerne H_2O fra ligevægtsblandingen, og den anden retning favoriseres ved at behandle med et stort overskud af en vandig syreopløsning, hvorved ligevægten forskydes mod ketonen/aldehyden (tænk på Le Chateliers princip).

2. Acetoaceticester

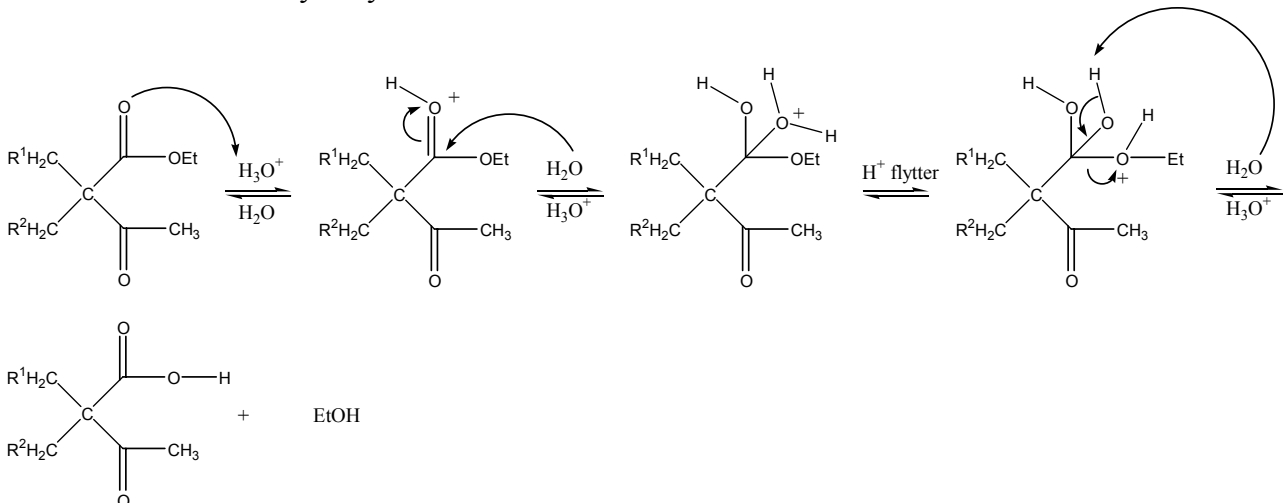
I acetoaceticester syntesen reagerer den deprotonerede acetoaceticester med en eller to alkylhalider og danner den mono- eller dialkylerede acetoaceticester. Esteren hydrolyseres til carboxylsyren, der efterfølgende deprotoneres og giver den α -mono- eller dialkylerede acetone. Den overordnede reaktion er



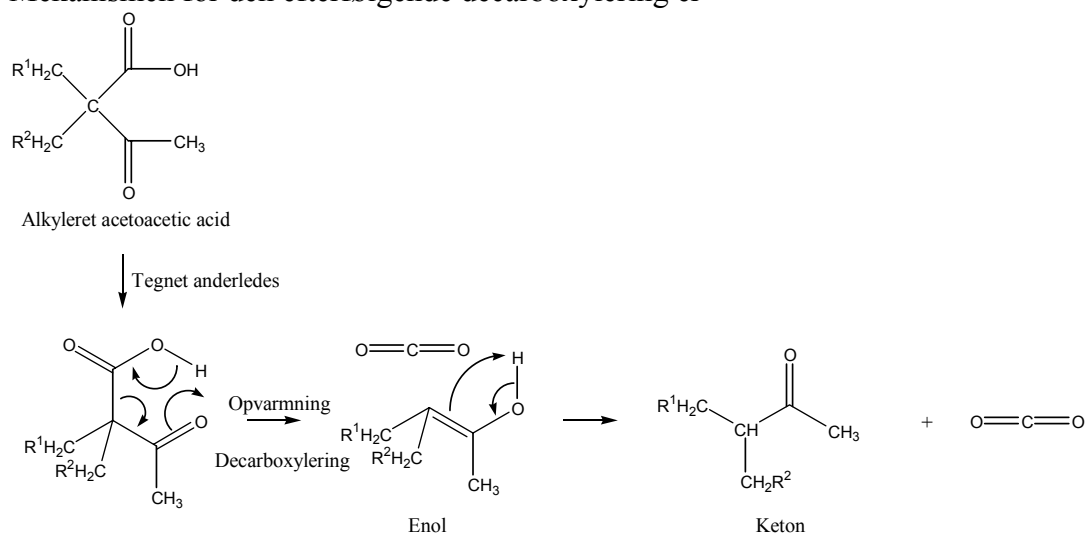
Mekanismen for acetoaceticesteralkyleringen er



Mekanismen for esterhydrolysen er



Mekanismen for den efterfølgende decarboxylering er

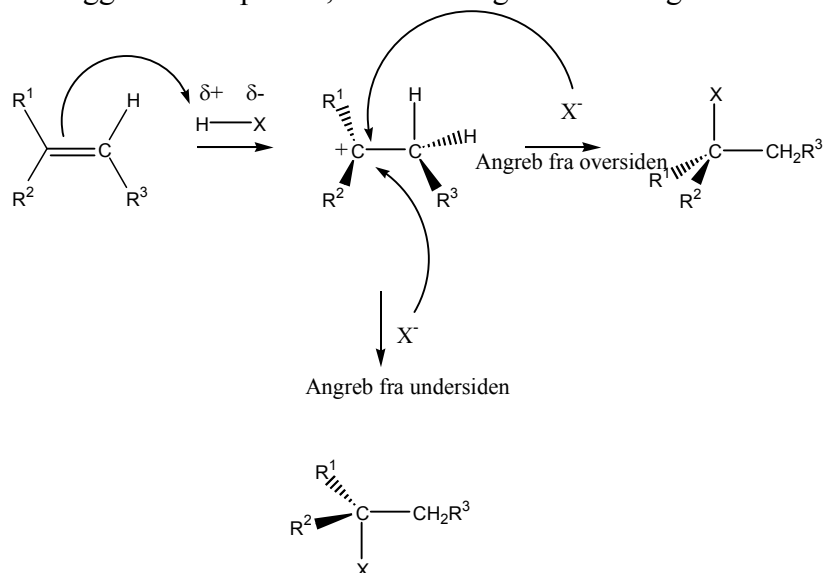


3. Additioner til alkener

3.1 Addition af HX

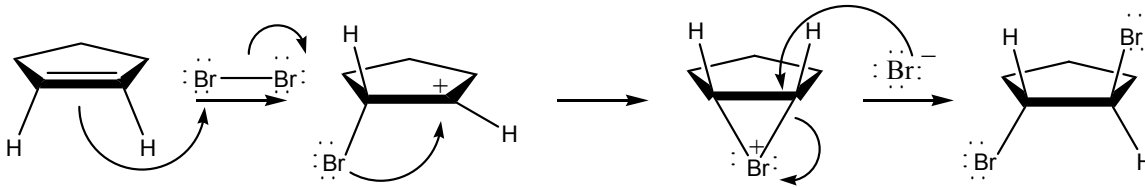
Addition af HX til alkener er regiospecifik, og følger Markovnikovs regel (McM 106): H sætter sig på det C med færrest alkylsubstituent, og X sætter sig på det C med flest alkylsubstituent, eller "H går hen hvor der er flest H'er i forvejen".

På denne måde dannes det mest stabile intermediate, nemlig den højest substituerede carbocation. Husk stereokemien: Da den sp^2 -hybridiserede carbocation er plan, er der mulighed for angreb af X fra begge sider af planen, hvilket kan give anledning til stereoisomerer.



3.2 Addition af X_2 , halogenering

Additionen af Br_2 til alken sker med anti stereokemi, da de to brom adderes til modsat side af planet. Dette skyldes dannelsen af den intermediære bromonium ion (McM 115). Husk stereokemien!

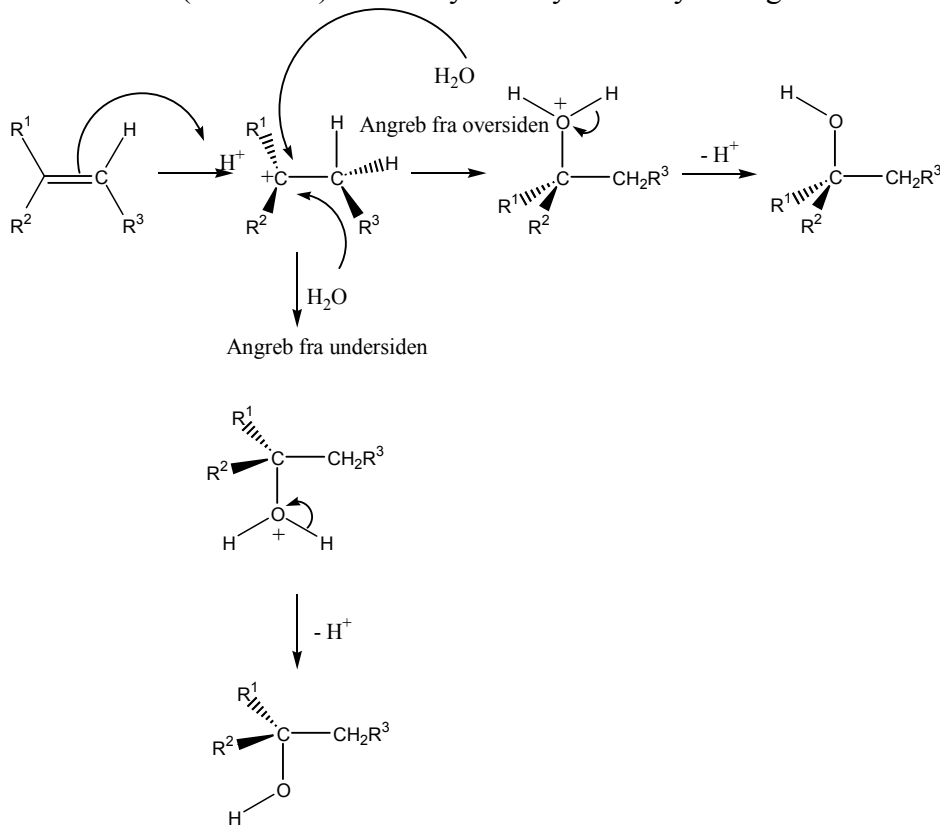


3.3 Addition af H_2O , hydrering

Hydreringer af alken er følger også Markovnikovs regel, og giver den højest substituerede alkohol, der tilsvare alkenen.

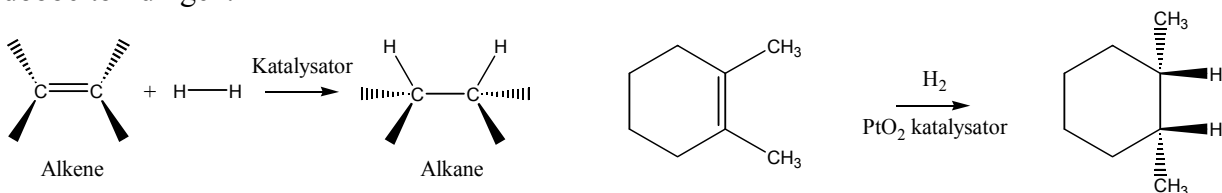
På grund af den plane carbocation er der mulighed for stereoisomerer.

Mekanismen (McM 111) for den syrekatalyserede hydrering af en alken er



3.4 Addition af H_2 , hydrogenering

I hydrogeneringer (eller reduktioner) af alken er brugt enten Pd eller PtO_2 som katalysator. Reaktionen foregår med syn stereokemi (McM 116), altså adderes de to H til samme side af dobbeltbindingen.

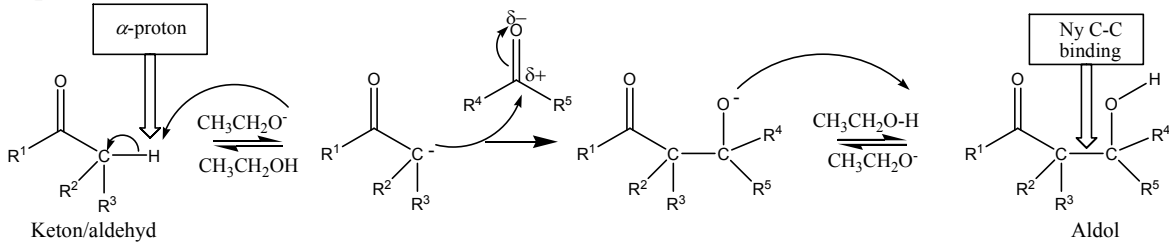


3.5 Addition til konjugerede diener

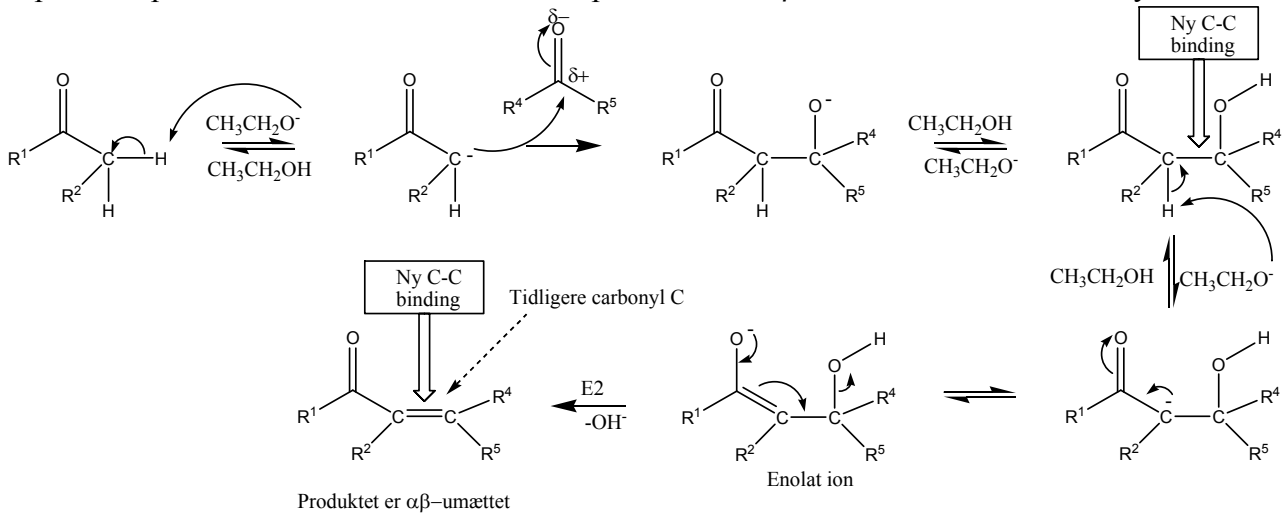
Ved addition til konjugerede diener kan dannes både 1, 2-additionsproduktet og 1, 4-additionsproduktet (McM 122).

4. Aldol

Aldolreaktionen (McM 362) er en addition, sker mellem to ketoner/aldehyder hvor der kun er en α -proton.

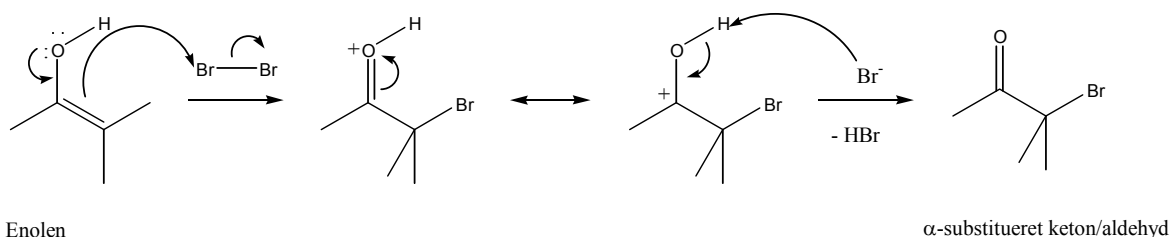
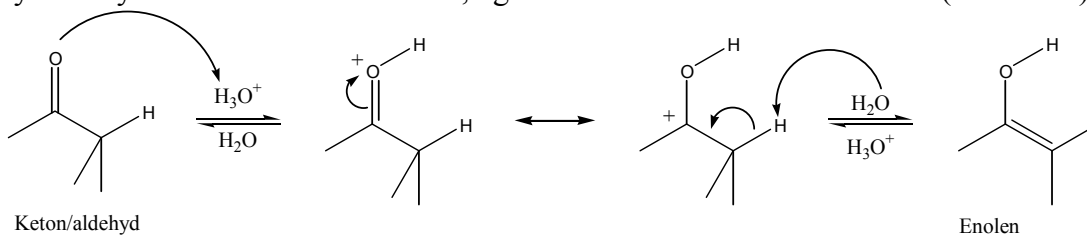


Aldolkondensation (additionen med efterfølgende dehydrering, McM 364) kræver minimum 2 sure α -protoner på den ene af reaktanterne. Her er produktet en $\alpha\beta$ -umættet keton eller aldehyd.



5. α -substitution af ketoner og aldehyder

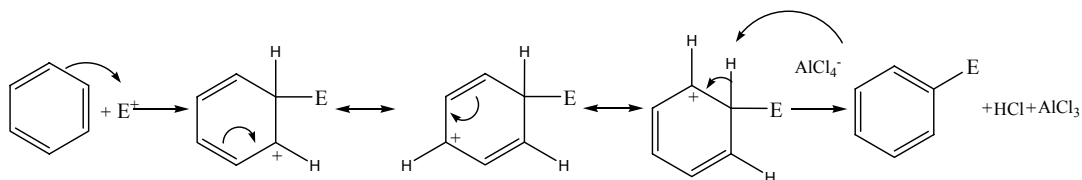
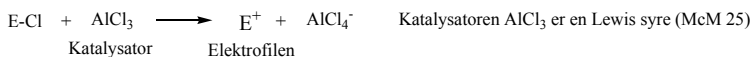
Ketoner og aldehyder, der har α -protoner, kan blive substitueret på α -positionen. Første trin er den syrekatalyserede dannelse af enolen, og andet trin er selve substitutionen (McM 353).



6. Aromatisk elektrofil substitution

NB! Ved syntese af ”mere end monosubstitueret” benzener, husk da at tjekke for ortho-, meta-, eller para-dirigering (McM 158).

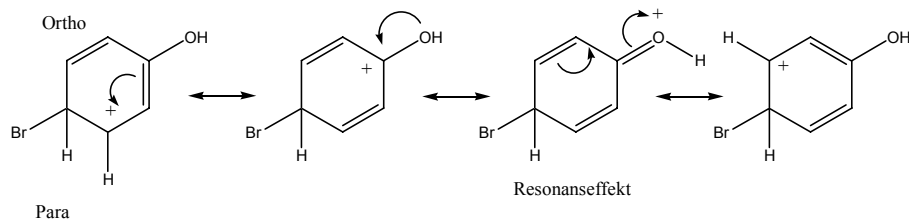
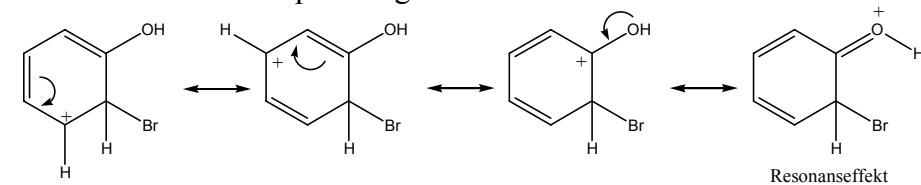
Husk, at benzerne ikke laver additioner, men kun substitutioner (McM 152), hvor H udskiftes med en anden elektrofil, E^+ .



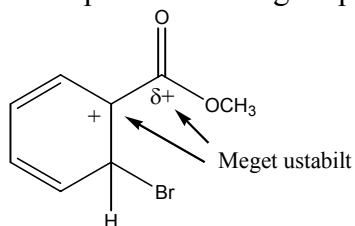
Elektrondonerende substituentter samt halogenerne er ortho- og paradirigerende, og elektrontiltrækkende substituentter er metadirigerende.

Resonanseffekten skyldes at de elektrondonerende substituentter (undtaget halogenerne – de laver kun induktiv effekt) donerer et elektronpar til ringen, og danner en ekstra resonansform.

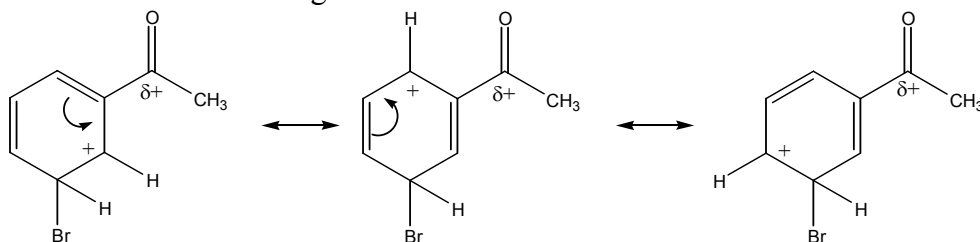
Resonansformer for bromering (kunne være hvilken som helst aromatisk elektrofil substitution) af benzen med en ortho- paradirigerende substituent:



De elektrontiltrækkende substituenten dirigerer i metapositionen, så der ikke bliver en resonansform hvor carbocationen sidder på det C med den elektrontiltrækkende substituent, hvilket ville resultere i de to positive ladninger op ad hinanden, altså meget ustabil.

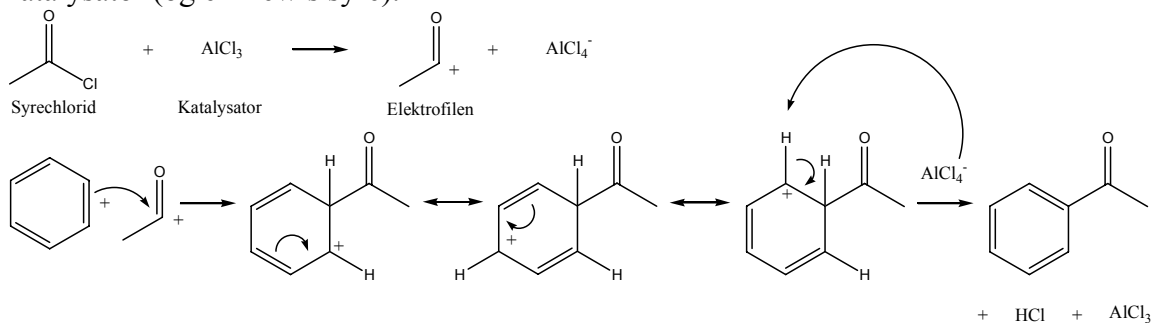


Resonansformer for bromering (kunne være hvilken som helst aromatisk elektrofil substitution) af benzen med en metadirigernede substituent:



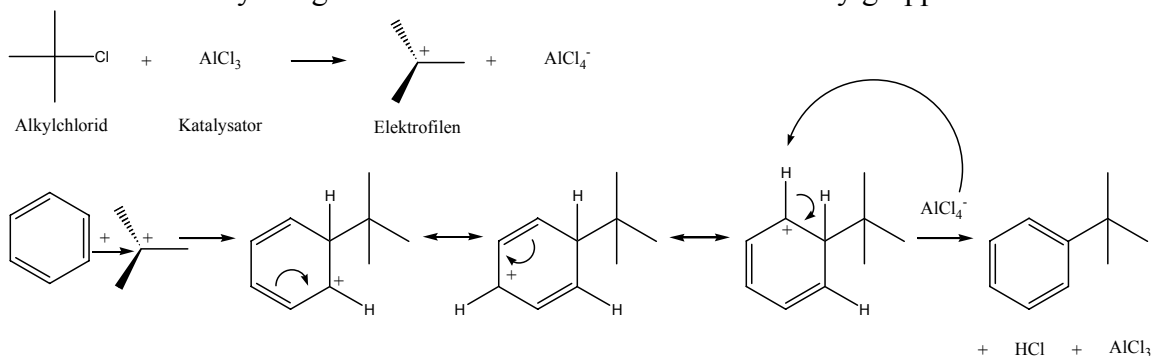
6.1 Acylering, Fridel-Craft

I Friedel-Craft acyleringen (McM 155) substitueres et benzen-H med en acylgruppe. AlCl_3 er katalysator (og en Lewis syre).



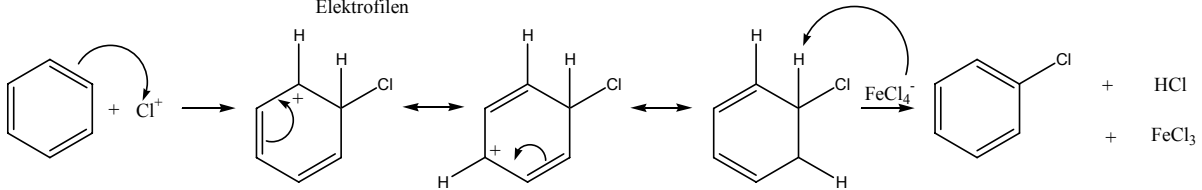
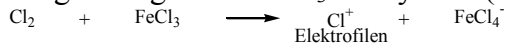
6.2 Alkylering, Fridel-Craft

I Friedel-Craft alkyleringen substitueres et benzen-H med en alkylgruppe.



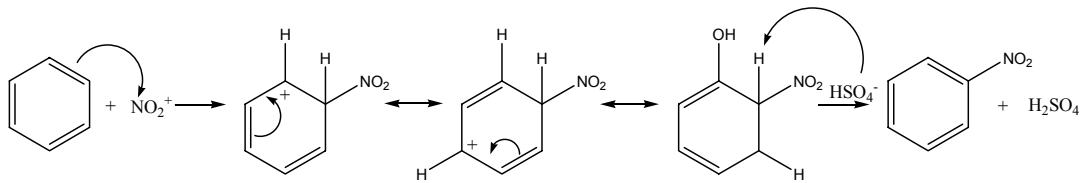
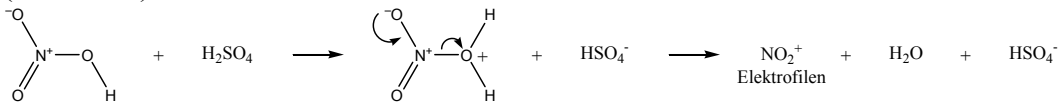
6.3 Halogenering

I halogeneringerne er FeX_3 katalysator (McM 150).



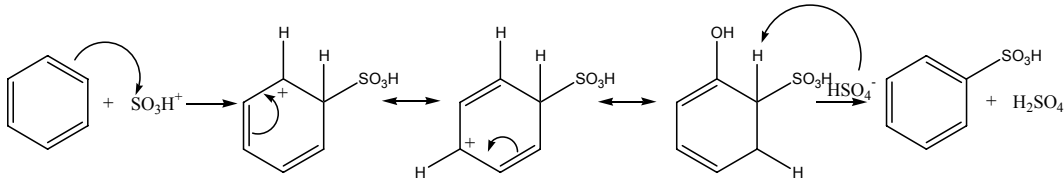
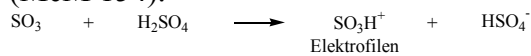
6.4 Nitring

(McM 153).



6.5 Sulfonering

(McM 154).

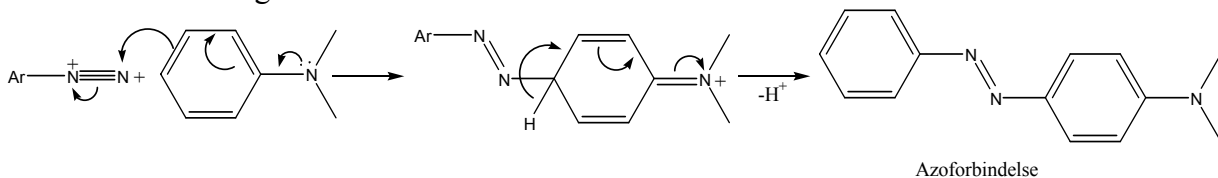


6.6 Diazonium koblingsreaktionen

Diazonium koblingsreaktionen er en aromatisk elektrofil substitution, hvor en aryldiazoniumion kobles sammen med phenol eller en arylamin (anilin eller N-substitueret anilin).

Substitutionen sker i para-positionen, og hvis denne er optaget, i ortho-positionen.

Resultatet af koblingen er en azoforbindelse.



Mekanismen er tilsvarende for reaktionen mellem aryldiazoniumionen og phenol.

7. Eliminationer

Husk Zaitsev's regel: Det er det højest substituerede alkenprodukt, der dannes (McM 229).

7.1 E₁

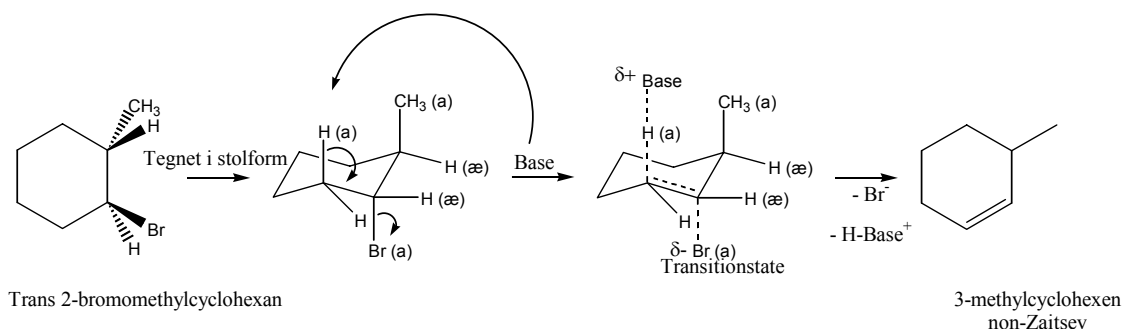
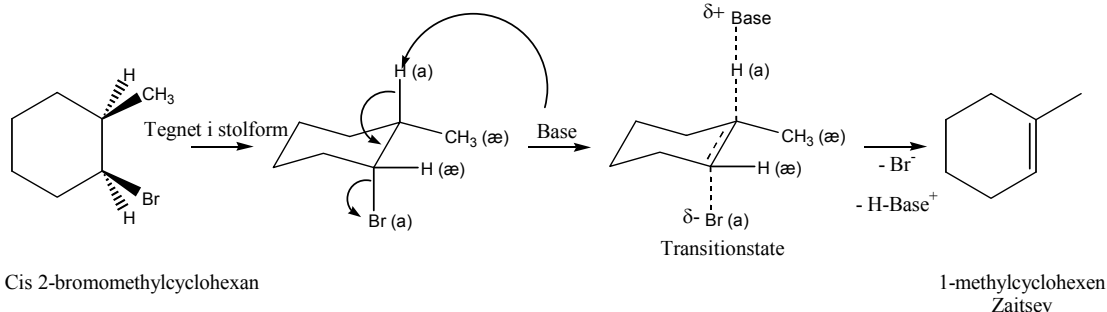
De unimolekylære eliminationer (E₁) (McM 230, 253, 254) sker på teritiære substrater, og intermedietet er en teritiær carbocation, der er sp²-hybridiseret og plan.

7.2 E₂

De bimolekylære eliminationer (E₂) sker på primære, sekundære og teritiære substrater, hvis nucleofilen er en stærk base som hydroxidionen eller en alkoksidion (McM 232).

Husk stereokemien: E₂ foregår med anti periplanar geometri (McM 229). Se også supplerende note fra McM Organic Chemistry. Basen angriber et H på modsat side af leaving gruppen, og dette bestemmer geometrien omkring den nye dobbeltbinding.

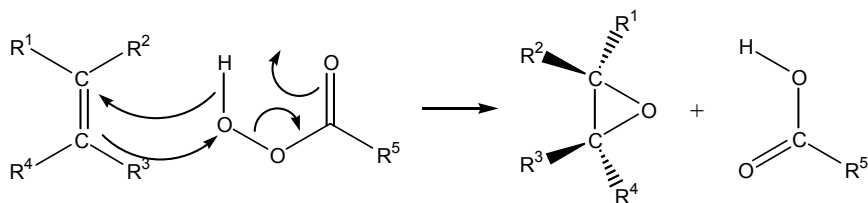
I cyclohexaner sker eliminationer ALTID over to axiale substituentter (H og leaving gruppe), og derfor kan eliminationen give non-Zaitsev produktet.



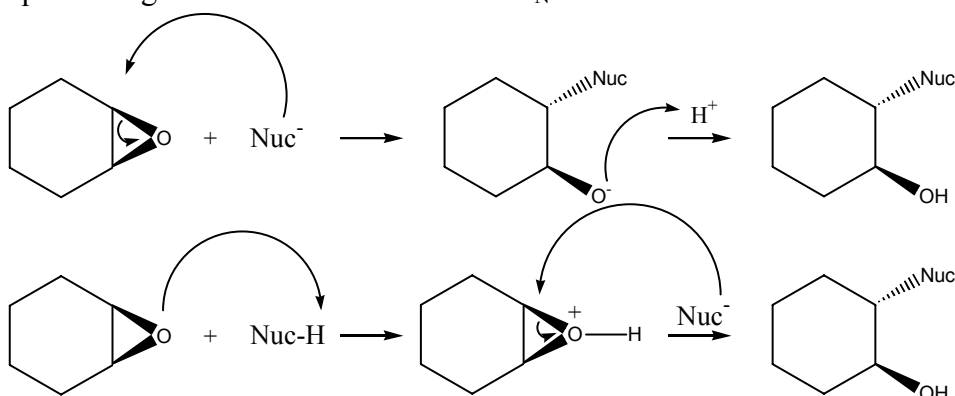
8. Epoxider

Epoxider dannes ud fra alkeners reaktion med peroxysyrer (McM 263).

Husk stereokemien!



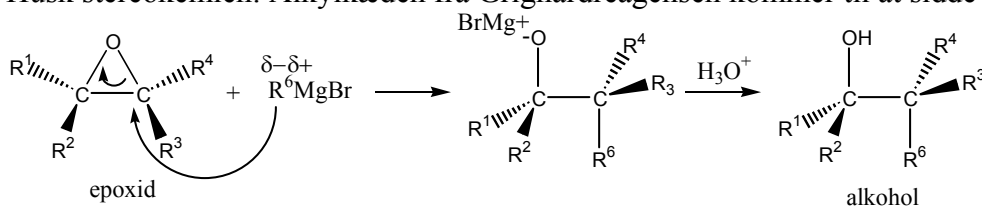
Epoxid-ringe åbnes med nucleofiler via S_N2 .



Nuc^- kan fx. være en acetylid anion, $HC\equiv C^-$, og $Nuc-H$ kan fx. være HBr .

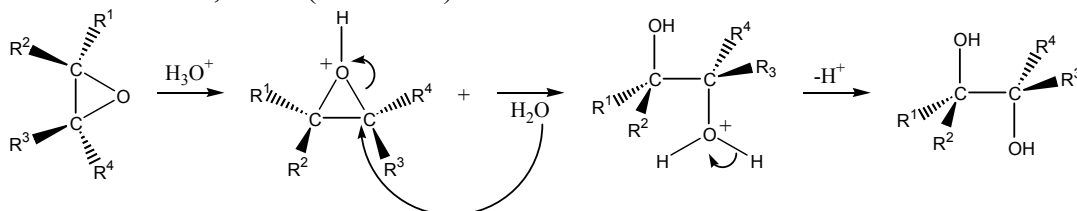
8.1 Ringåbning i epoxider ved reaktion med Grignardreagenser

Husk stereokemien: Alkylkæden fra Grignardreagensen kommer til at sidde modsat alkoholen.



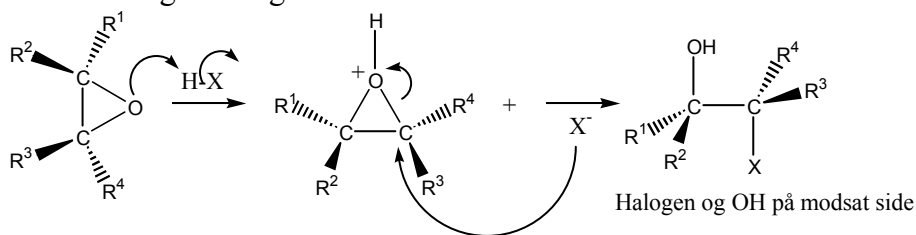
8.2 Ringåbning i epoxider ved reaktion med H_3O^+

Der dannes en 1,2-diol (McM 263). Husk stereokemien: Der dannes stereoisomerer!



8.3 Ringåbning i epoxider ved reaktion med HX

Her er der også mulighed for dannelse af flere stereoisomerer.

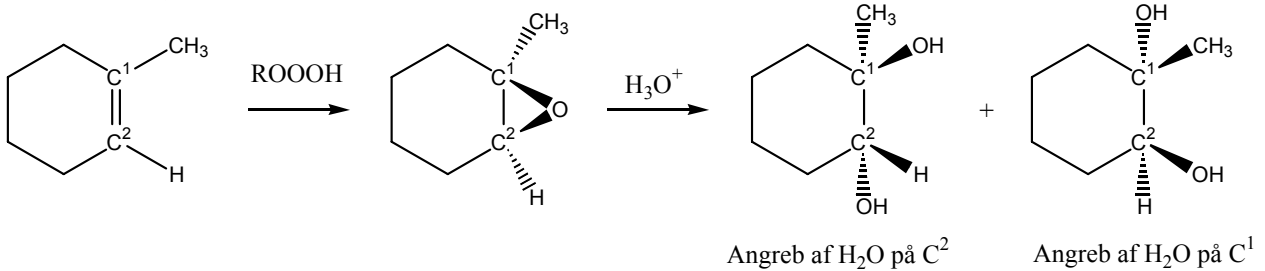


8.4 Epoxider ud fra cycloalkener

Epoxider dannet ud fra en cycloalken giver trans-1,2-cycloalkandiolen (McM 263).

Husk stereokemien: De to alkoholgrupper kommer til at sidde på modsat side, og der er mulighed for at danne flere stereoisomerer.

Dette ses for eksempel i reaktionen hvor 1-methylcyclohexen omdannes til epoxiden (1-methyl-1,2-epoxycyclohexan), der hydrolyseres og giver de to enantiomerer (spejlbilleder) af trans-1-methyl-1,2-cyclohexanediol.

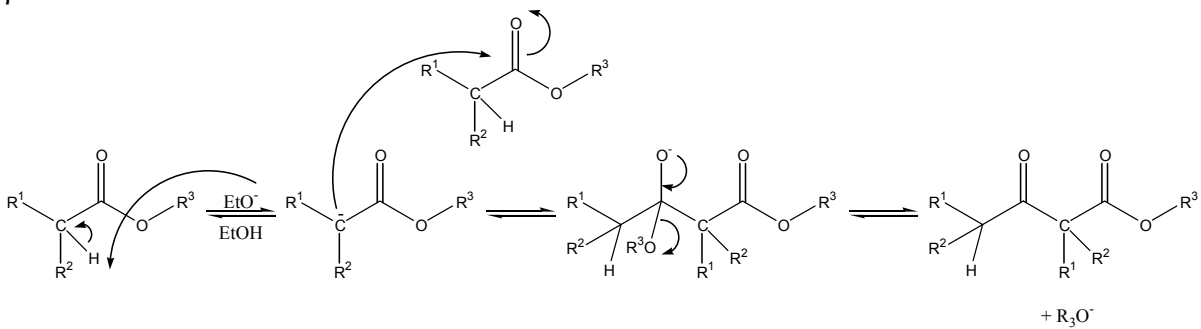


9. Estere

9.1 Claisen kondensation

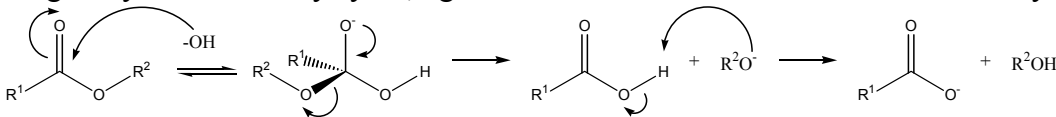
I Claisen kondensationen kobles to estere sammen under fraspaltning af en af -OR grupperne.

Reaktionen startes ved at en sur α -proton fjernes ved behandling med base. Produktet bliver en β -ketoester.



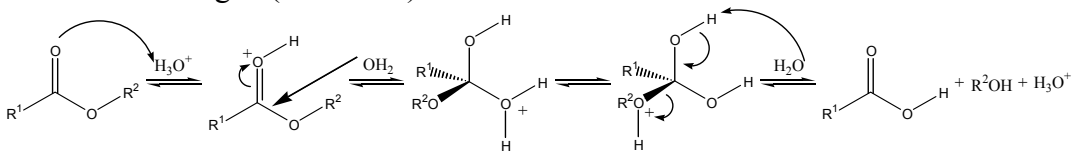
9.2 Esterhydrolyse, basekatalyseret (forsæbning)

I det sidste trin dannes alkoholen og carboxylationen i en syre-basereaktion, da alkoholen er en svagere syre end carboxylsyren, og alkoksidionen er en stærkere base end carboxylationen.



9.3 Esterhydrolyse, syrekatalyseret

Den syrekatalyserede esterhydrolyse giver carboxylsyren og alkoholen. Mekanismen er modsat Fischer forestringen (McM 318).



9.4 Fischer esterifikation

Alle trin i Fischer forestringen (esterifikationen) er ligevægte (McM 318).

Bruges H_2SO_4 som katalysatoren, vil denne reagere i en syre-basereaktion med det dannede vand, der fjernes fra blandingen og bevirke at ligevægten forskydes mod højre, altså mod esteren.

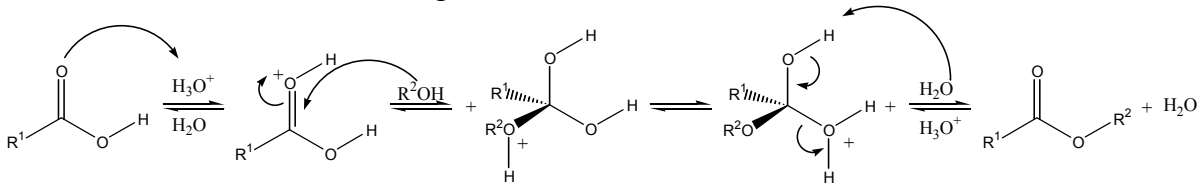
Svovlsyre siges at være vandsugende.



I estersyntese koges blandingen af alkohol, carboxylsyre og syrekatalysatoren under reflux. Den højere temperatur gør også at produktet favoriseres, da ligevægtskonstanten for esterhydrolysen er større ved den højere temperatur, $K_{\text{opvarmning}} > K_{\text{stue temperatur}}$.

$$K = \frac{[\text{ester}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{alkohol}] \cdot [\text{carboxylsyre}]}$$

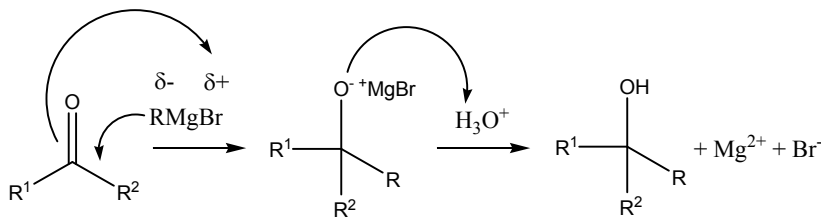
Mekanismen for Fischer forestringen er:



10. Grignard

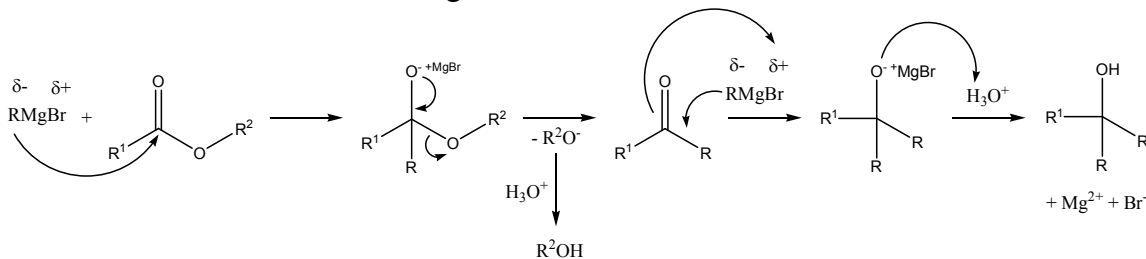
10.1 Grignardreagens plus keton/aldehyd

Grignardreagenser reagerer med ketoner og giver tertiære alkoholer, og med aldehyder og giver sekundære alkoholer.



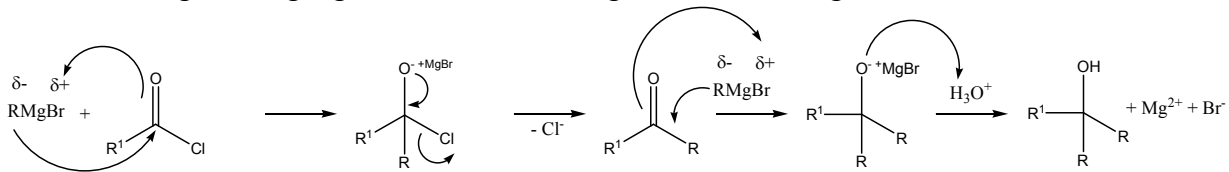
10.2 Grignardreagens plus ester

Grignardreagenser reagerer to gange med estere. Den første gang i en nucleofil acyl substitution og anden gang som den "almindelige" addition, der giver en tertiær alkohol og alkoholen tilsvarende alkoxidionen der blev fraspaltet esteren i den nucleofile acyl substitution. Da ketonen er mere reaktiv med hensyn til Grignardreagenser end esteren, vil der ved tilsætning af Grignardreagens og ester i det støkiometriske forhold 1:1 kun omdannes halvdelen af esteren til den tertiære alkohol, mens halvdelen af esteren ikke reagerer.

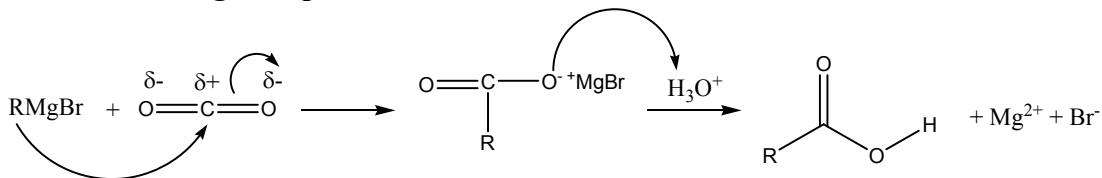


10.3 Grignardreagens plus syrechlorid

Grignardreagenser reagerer også to gange med syrechlorider. Den første gang i en nucleofil acyl substitution og anden gang som den ”almindelige” addition, der giver en tertiær alkohol.

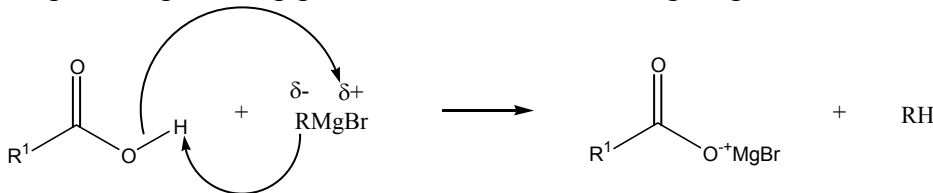


10.4 Grignard plus CO₂



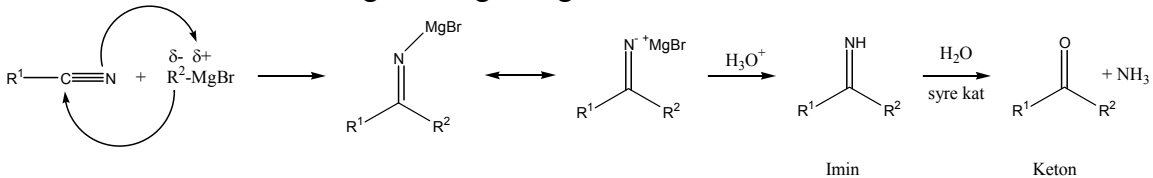
10.5 Grignardreagens plus carboxylsyre

Carboxylsyreer giver ikke additionsprodukter med Grignardreagenser, da syreprotonen reagerer med Grignardreagensen og giver den tilsvarende alkan og magnesiumsaltet af carboxylsyren.



10.6 Grignard plus nitril

Ved reaktion mellem en Grignardreagens og en nitril fåes en keton.

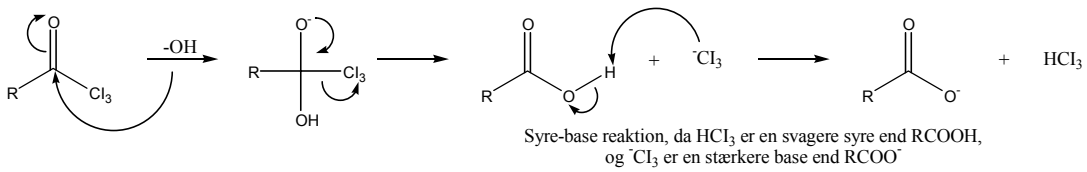
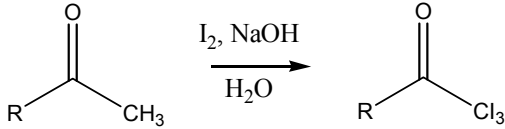


François Auguste Victor Grignard
Født i Cherbourg, Frankrig den 6. maj 1871
Død den 13. december 1935 i Lyon

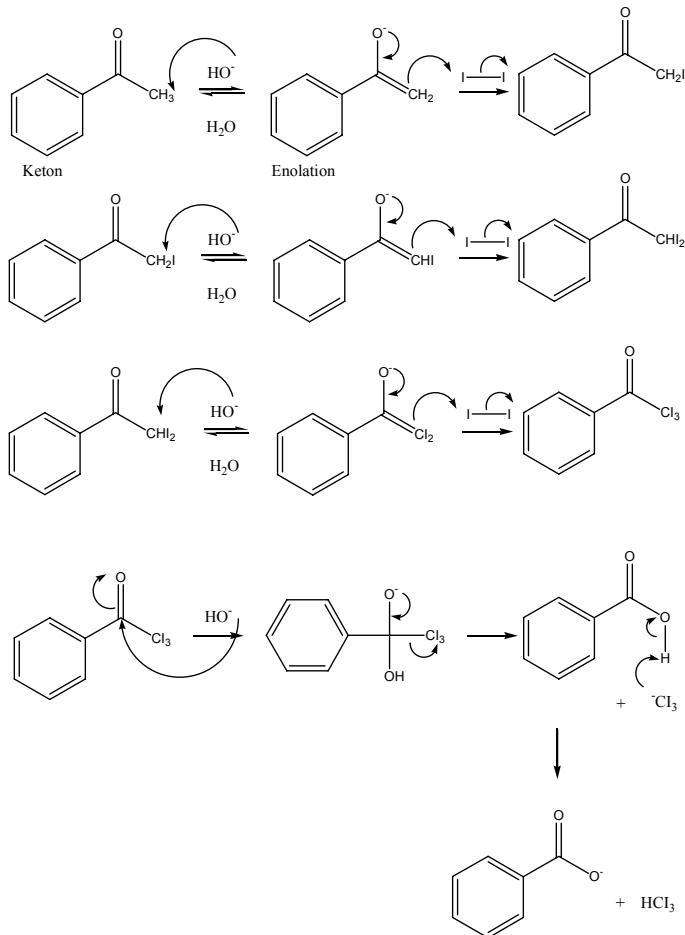
11. Haloform reaktionen

Iodoform, CHI_3 , er tungtopløseligt i vand, og viser sig som et gult bundfald. Som en kvalitativ test kan methylketoner påvises ved iodoform testen.

Den overordnede reaktion er



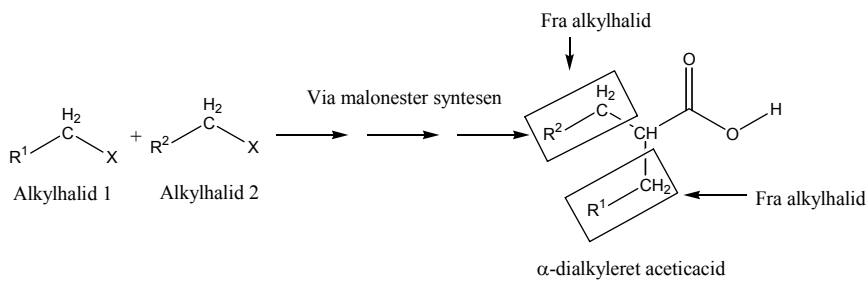
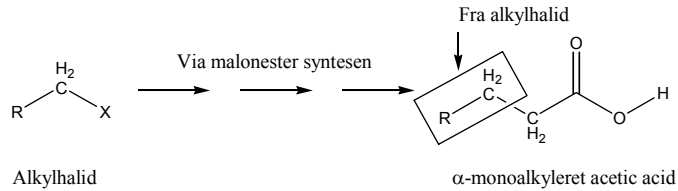
Mekanismen for iodoformreaktionen er



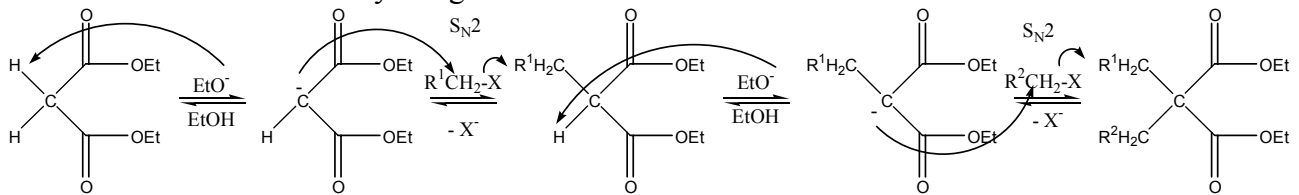
12. Malonester

I malonestersyntesen reagerer den deprotonerede malonester med en eller to primære eller sekundære alkylhalider og danner den mono- eller dialkylerede malonester. Esteren hydrolyseres til carboxylsyren, der efterfølgende decarboxyleres og giver den α -mono- eller dialkylerede acetic acid.

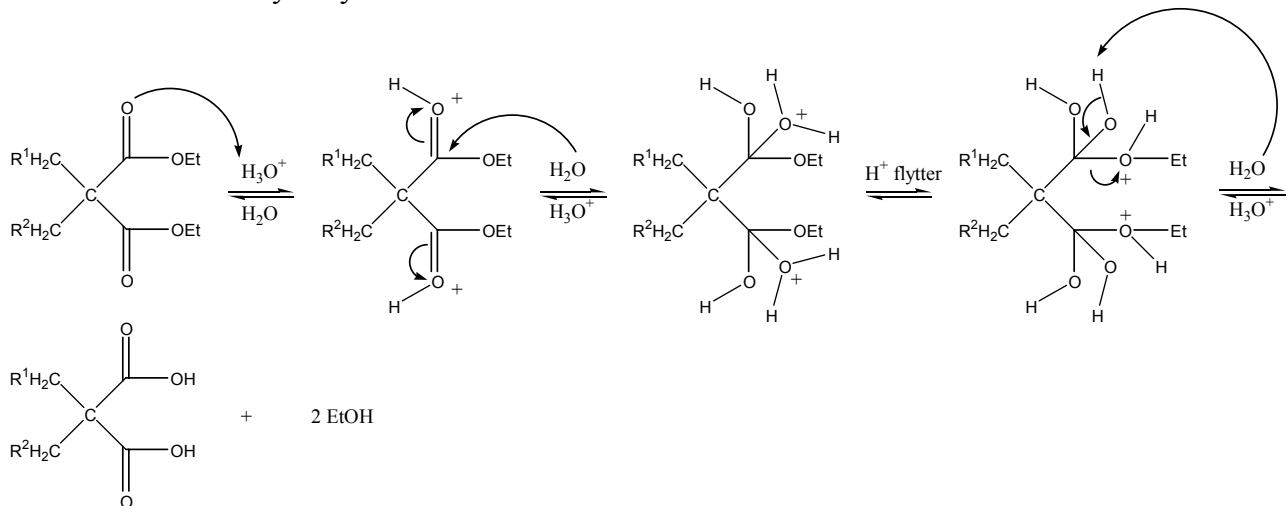
Den overordnede reaktion er



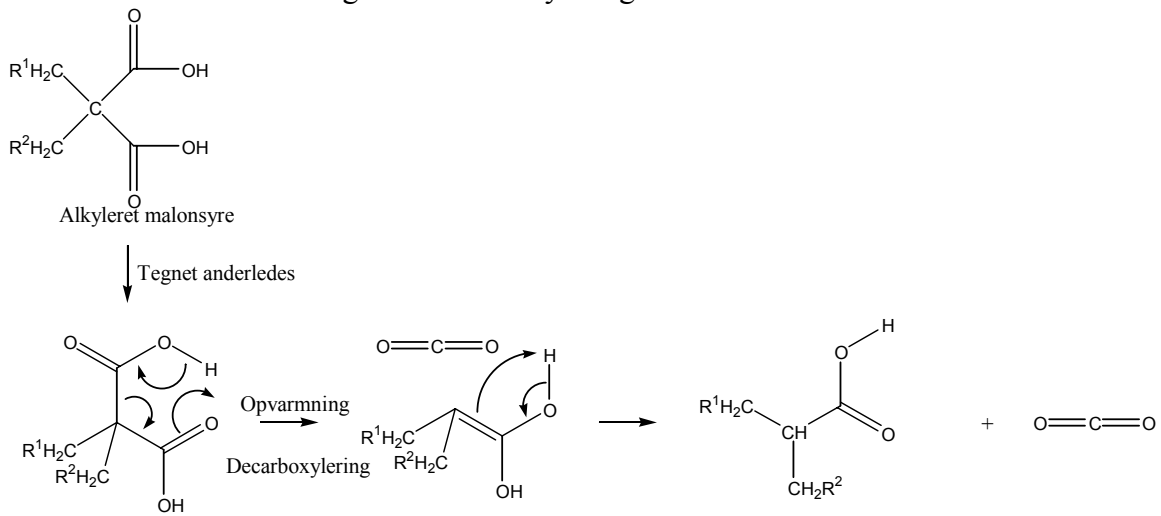
Mekanism for malonesteralkyleringen er



Mekanism for esterhydrolysen er



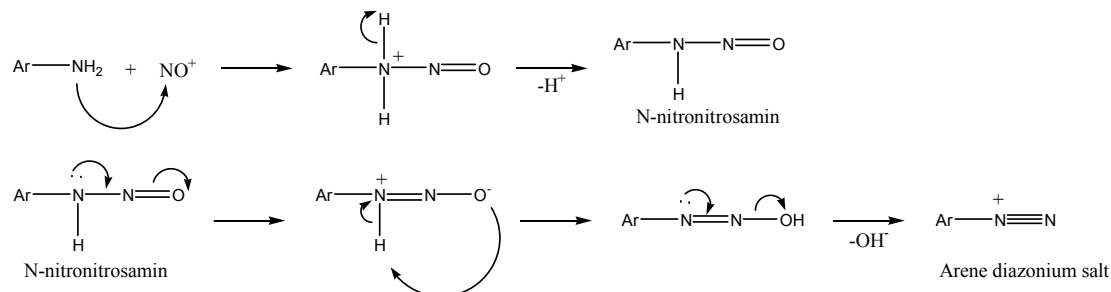
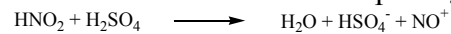
Mekanism for den efterfølgende decarboxylering er



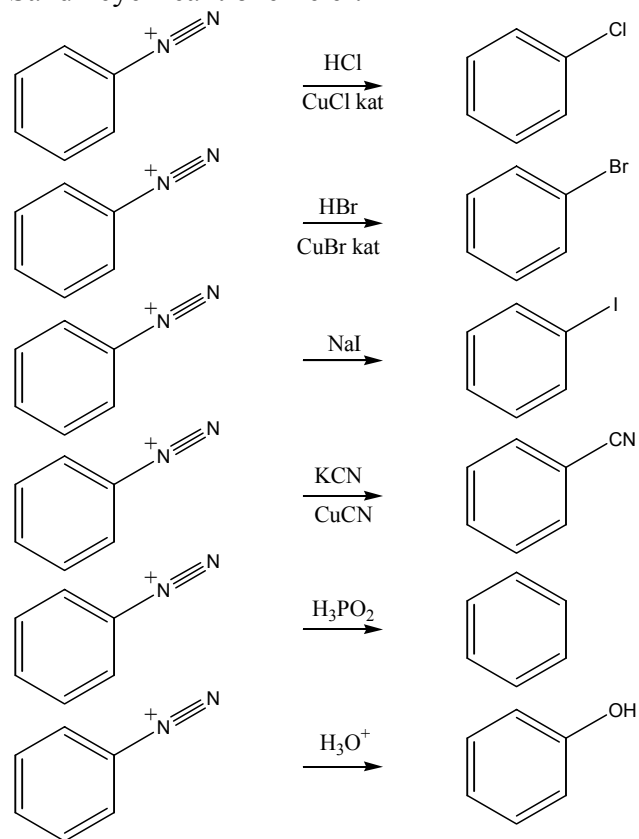
13. Sandmeyer

Via Sandmeyer (se supplerende noter) reaktionen kan benzener substitueres på positionen hvor diazoniumionen sidder. Dette sker under fraspaltning af N_2 .

Arene diazoniumionen laves på følgende måde:



Sandmeyer reaktionerne er:

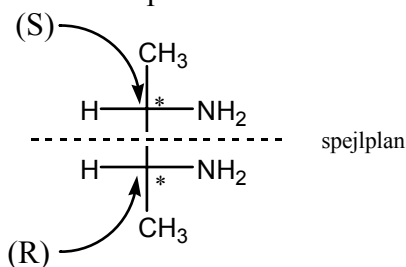


14. Stereokemi

Diastereomerer: Omvendt konfiguration på *nogle* chirale C-atomer.

Enantiomerer: Omvendt konfiguration på *alle* chirale C-atomer, dvs. de to molekyler er spejlbilleder af hinanden.

Meso: 2 eller flere chirale centre, men alligevel et spejlplan i molekylet, som for eksempel i molekylet nedenfor, hvor molekylet er symmetrisk på trods af de to asymmetriske C-atomer, og dermed er optisk inaktivt.



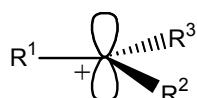
Konstitutionelle isomerer: Samme bruttoformel, men forskelligt C-skelet eller forskellig placering af de funktionelle grupper.

15. Substitutioner

15.1 S_N1

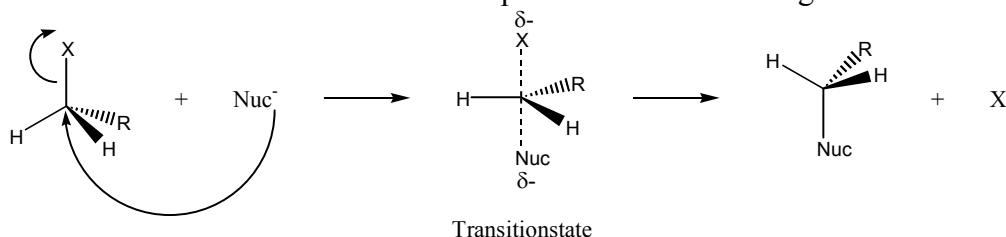
De unimolekylære nucleofile substitutioner sker på teritære substrater (McM 232), starter med den unimolekylære dissociation (McM 231), og intermediet er en carbocation. Reaktionen sker i flere trin, hvor det hastighedsbestemmende trin er dannelsen af carbocationen (McM 224).

Carbocationer er plane og sp²-hybridiserede med den tomme p-orbital vinkelret på planen, og der er derfor mulighed for stereoisomerer, da angreb på carbocationen kan ske fra begge sider (racemisering).

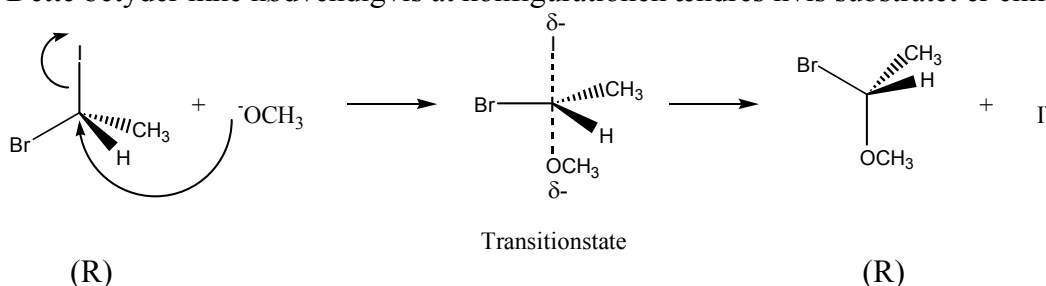


15.2 S_N2

De bimolekylære nucleofile substitutioner sker på primære og sekundære substrater (McM 232), og reaktionen sker i et trin med inversion på det C nucleofilen angriber.



Dette betyder ikke nødvendigvis at konfigurationen ændres hvis substratet er chiralt.

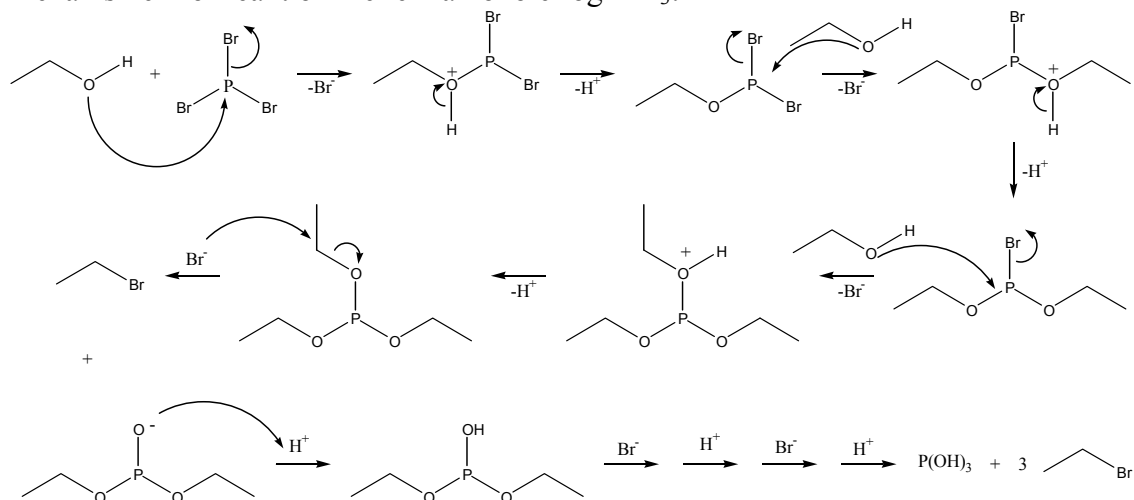


Sekundære og primære alkoholer kan IKKE omdannes til de tilsvarende alkylhalider via S_N2 reaktion mellem alkoholen og X^- , da OH^- er en dårlig leaving gruppe (McM 224).

Sekundære og primære alkoholer kan IKKE omdannes til de tilsvarende alkylhalider via S_N1 da intermediet i S_N1 er en carbocation, og primære og sekundære carbocationer er ustabile.

Sekundære og primære alkoholer omdannes via en nucleofil substitution (men hverken S_N1 eller S_N2) til alkylchlorider ved behandling med thionylchlorid, $SOCl_2$, og til alkylbromider ved behandling med PBr_3 (McM 214).

Mekanismen for reaktion mellem alkoholer og PBr_3 :



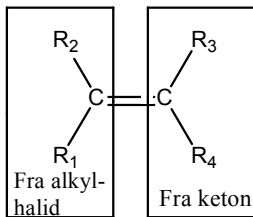
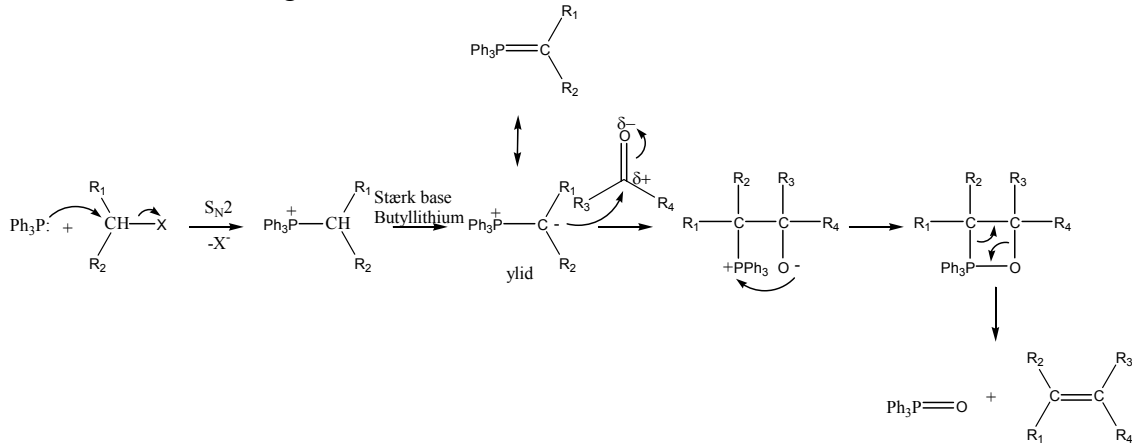
Se mekanismen for reaktion med $SOCl_2$ i listen over specielle reagenser.

16. Wittig

I Wittigreaktionen får man først en ylid fra reaktionen mellem en primær eller sekundær alkylhalid og triphenylphosphin. Tertiære alkylhalider virker ikke da det første trin i dannelsen af yilden er en S_N2 -reaktion (på grund af steriske hindring), og andet trin er en protonabstraktion.

Denne ylid reagerer med en keton eller en aldehyd og der dannes en triphenylphosphine oxid ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$) og en alken.

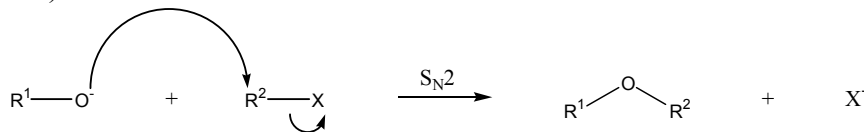
Mekanismen for Wittigreaktionen er:



17. Williamson ethersyntese

Ethere fremstilles via en S_N2 reaktion mellem alkoxyder og alkylhalider (McM 257).

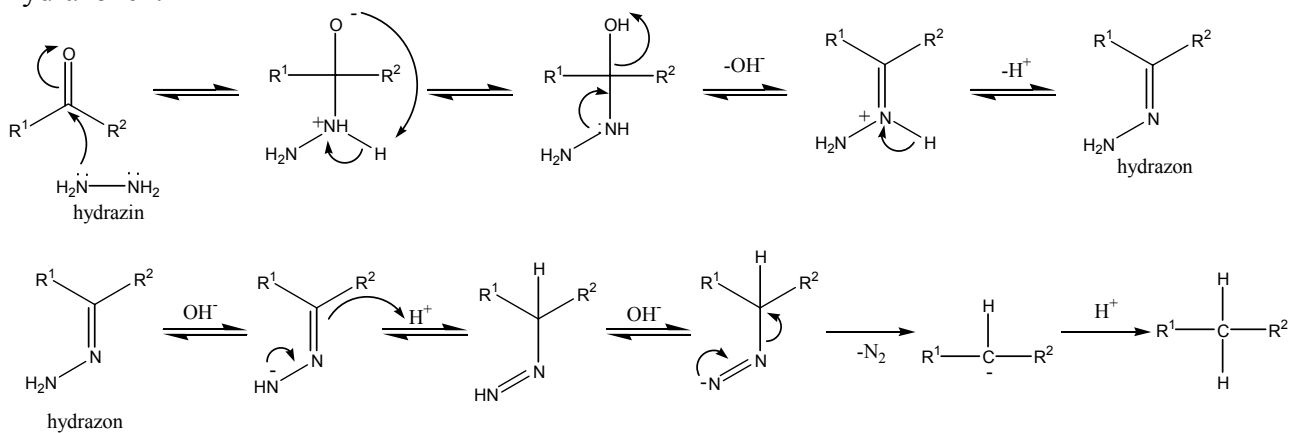
Det er vigtigt at alkylhalidet ikke er sterisk hindret (tertiære og sekundære alkylhalider laver E_2 i stedet for substitutionen (McM 258)), da der ellers er mulighed for elimination i stedet for substitution. Alkoxidet kan fremstilles ud fra reaktion mellem alkoholen og LiH , NaH , Li eller Na (McM 257). $\text{R-OH} + \text{LiH} \rightarrow \text{R-O}^- \text{Li}^+ + \text{H}_2$



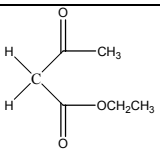
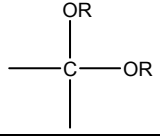
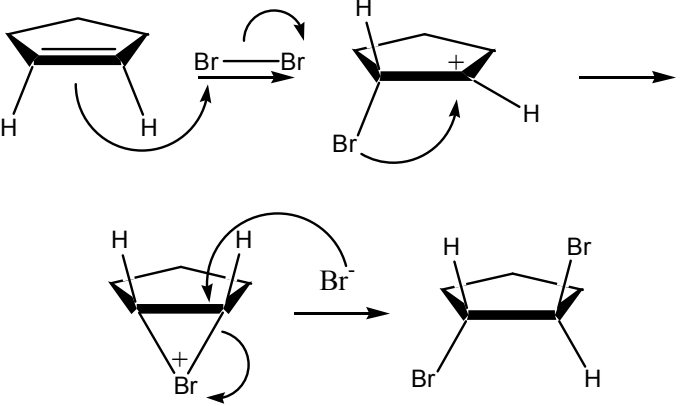
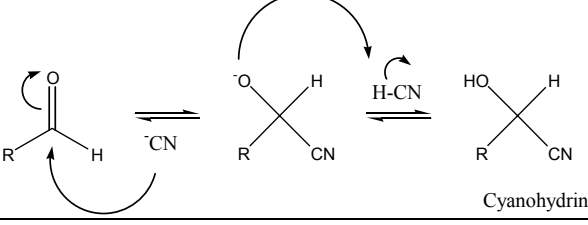
Ethere reagerer kun med H^+ (McM 261).

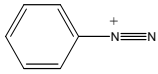
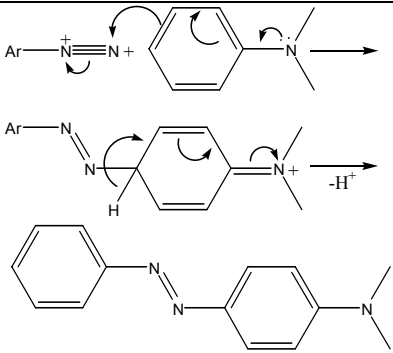
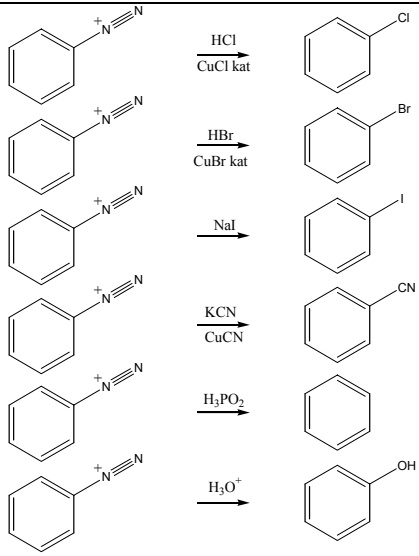
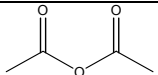
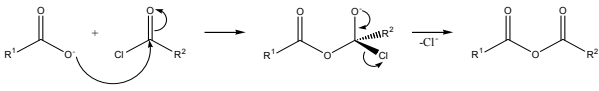
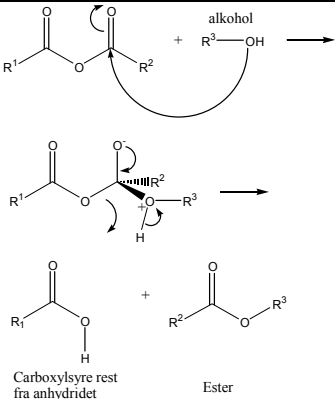
18. Wolff-Kishner reduktionen

I Wolff-Kishner reaktionen reduceres ketoner og aldehyder til alkanen med hydrazin via hydrazonen.

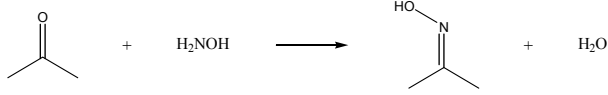
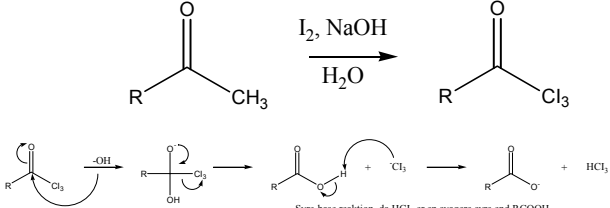
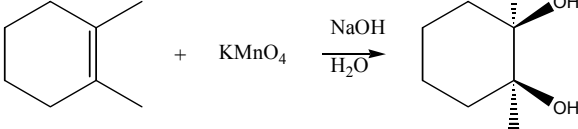
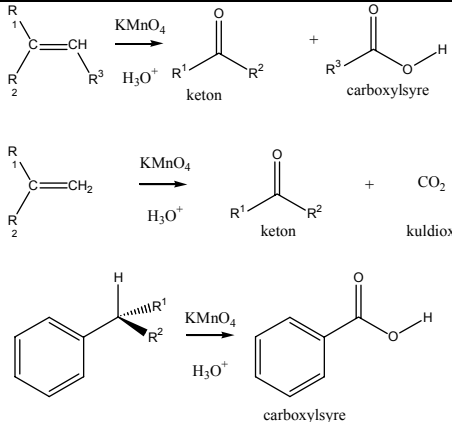
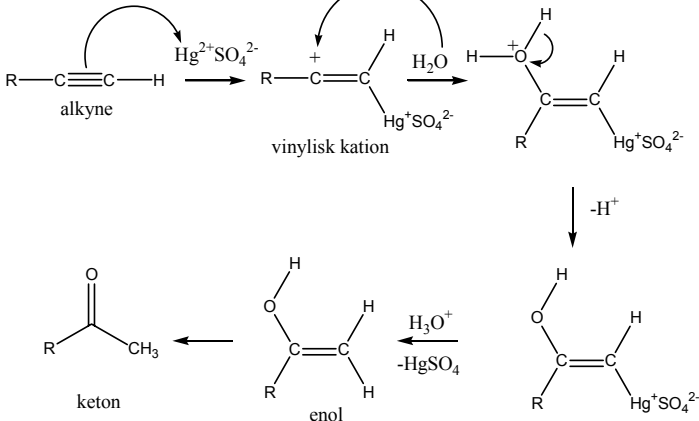


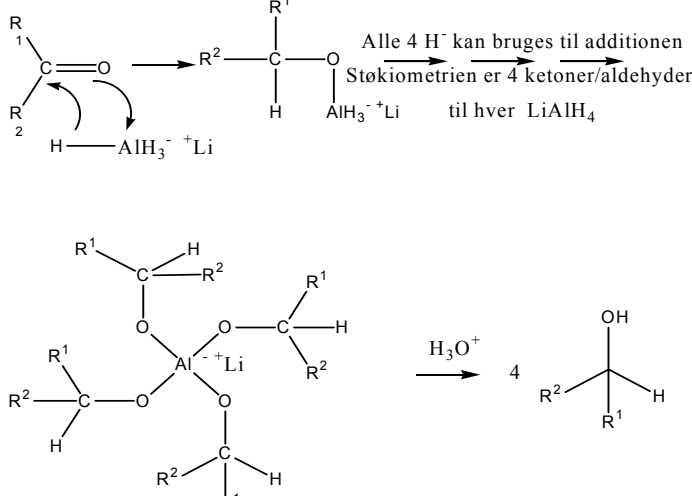
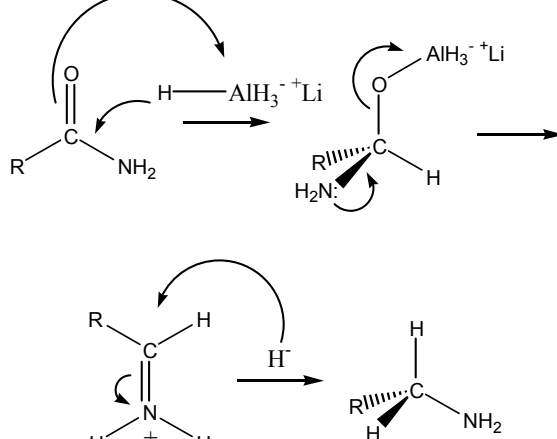
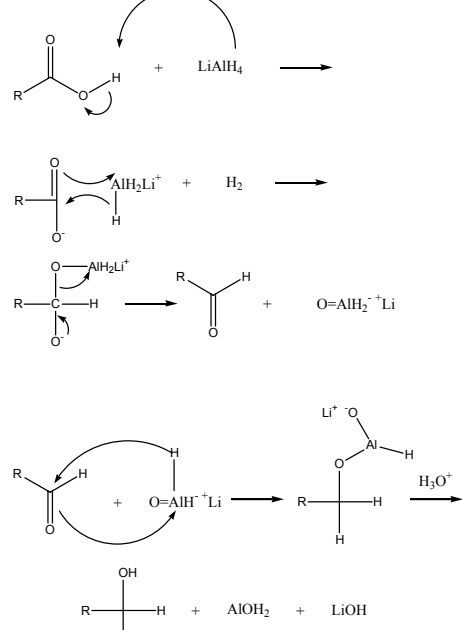
19. Liste over specielle reagenser

| Navn | Formel | Reaktioner | Mekanisme |
|---------------------|--|--|---|
| Acetoaceticester |  <p>Se også specielle reaktioner side 3</p> | <p>Via acetoaceticester syntesen</p> <p>Alkyl halid $\xrightarrow{\text{Via acetoaceticester syntesen}}$ α-monoalkyleret acetone</p> <p>Alkyl halid 1 + Alkyl halid 2 $\xrightarrow{\text{Via acetoaceticester syntesen}}$ α-dialkyleret acetone</p> | <p>Fra alkylhalid</p> <p>Fra alkylhalid</p> <p>Fra alkylhalid</p> |
| Acetal |  | <p>Resultat af den syrekatalyserede reaktion mellem aldehyd og alkohol, eller mellem keton og alkohol. Acetalen fungerer som en beskyttelsesgruppe (da den som andre ethere ikke er særligt reaktiv) og kan fjernes igen ved behandling med H_3O^+</p> | |
| Alkoxid | R-O^- | <p>En stærk base, der bla. fjerner sure α-protoner, og dermed starter malonester syntesen, acetoacetic ester syntesen, Claisen kondensationen mellem to estere og aldol reaktioner</p> <p>Alkoxidioner reagerer også med alkylhalider via $\text{S}_{\text{N}}2$ og danner ethere (Williamson ethersyntesen, McM 257) eller via E_2 og danner alkener (McM 258)</p> | |
| Aluminiumtrichlorid | AlCl_3 | <p>Katalysator i Friedel Craft alkyleringer og acyleringer</p> <p>Se side 8 og McM 154 og 156</p> | <p>$\text{E-Cl} + \text{AlCl}_3 \longrightarrow \text{E}^+ + \text{AlCl}_4^-$</p> <p>Katalysator Elektrofilen</p> <p>Katalysatoren AlCl_3 er en Lewis syre (McM 25)</p> |
| Brom | Br_2 | <p>Adderer til dobbeltbindinger med anti stereokemi via bromoniumionen</p> <p>Se side 5 og McM 115</p> |  |
| Chromtrioxid | CrO_3 | <p>Oxiderer primære alkoholer til carboxylsyrer (McM256) og sekundære alkoholer til ketoner</p> | |
| Cyanid | CN^- | <p>CN^- er en nucleofil og bruges blandt andet under dannelse af cyanhydriner ud fra ketoner eller aldehyder</p> <p>Se supplerende noter</p> |  <p>Cyanhydrin</p> |

| | | |
|---|---|---|
| <p>Diazoniumion</p> <p>$\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}^+$</p> <p>eller tegnet</p>  | <p>Diazonium-koblingsreaktion mellem diazoniumion og Ar-NH₂ eller Ar-OH</p> <p>Diazonium koblingsreaktionen er en aromatisk elektrofil substitution</p> <p>Mekanismen er tilsvarende for reaktion med phenol</p> |  <p>Azoforbindelse</p> |
| | <p>Sandmeyer</p> |  |
| <p>Eddikesyreanhydrid</p> <p>CH₃COOCOCH₃</p>  <p>Bemærk at kun "halvdelen" af syreanhydridet bruges i reaktionerne (McM 323)</p> | <p>Dannes via nucleofil acyl substitution mellem carboxylsyresalt (RCOO⁻) og syrechlorid (McM 322)</p> <p>Reagerer med alkoholer til estere</p> |  |
| | |  <p>Carboxylsyre rest fra anhydridet</p> <p>Ester</p> |

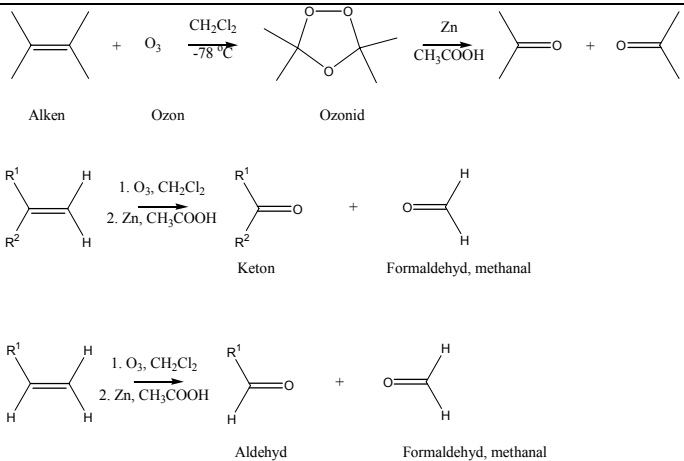
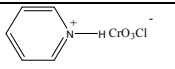
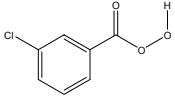
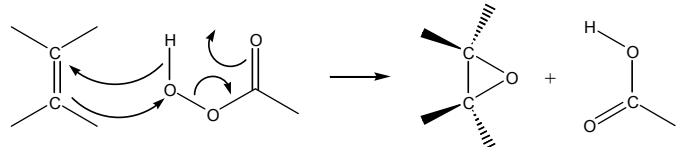
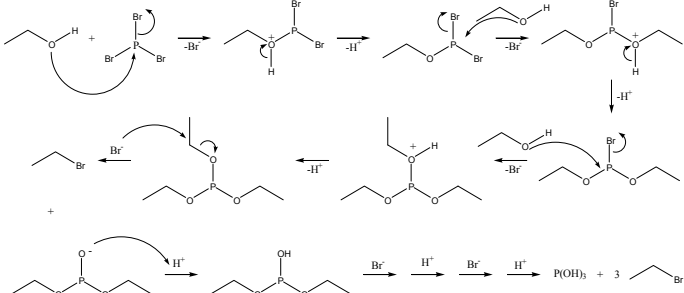
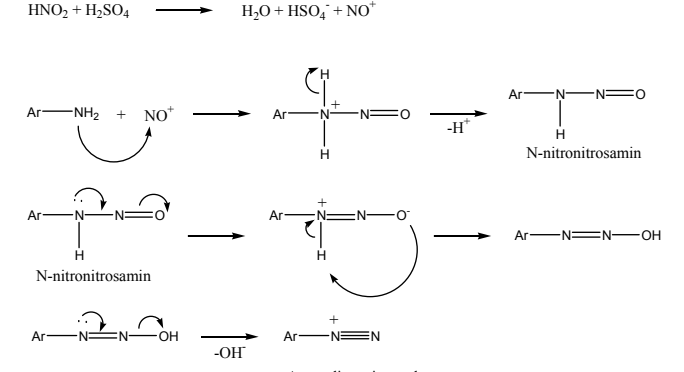
| | | | |
|--|---|--|--|
| | | <p>Reagerer med aminer til amid og</p> $R^1-C(=O)-O^- + ^+NH_3R^3$ <p>(McM 319)</p> | |
| | | <p>Reagerer med vand til carboxysyrer</p> | |
| Epoxid | | <p>Reaktion (epoxid-åbning) med Grignardreagens Angreb sker på det mindst sterisk hindrede C</p> | |
| | | <p>Reaktion (epoxid-åbning) med H₃O⁺ Husk stereokemi: De to -OH på modsat side</p> | |
| | | <p>Reaktion (epoxid-åbning) med HX Husk stereokemi: Halogen og -OH på modsat side</p> | |
| Ethoxid (Natriumethoxid) | CH ₃ CH ₂ O ⁻ eller EtO ⁻ eller NaOEt | <p>En stærk base, der bla. fjerner sure α-protoner, og dermed starter malonester syntesen, Claisen kondensationen mellem to estere og aldol reaktioner Alkoxidioner reagerer også med alkylhalider via S_N2 og danner ethere (Williamson ethersyntesen, McM 257) eller via E₂ og danner alkenes (McM 258)</p> | |
| Ethleneglycol 1,2-ethandiol HOCH ₂ CH ₂ OH | | <p>Beskyttelse af ketoner/aldehyder under dannelse af acetal Se side 2</p> | |
| Hemiacetal | | <p>Mellemprodukt under dannelse af acetal fra keton eller aldehyd og alkohol</p> | |
| Hydrazin | H ₂ NNH ₂ | <p>Wolff-Kishner reduktion af ketoner og aldehyder til alkaner via hydrazonen Se også side 22</p> | |

| | | | |
|-------------------|--------------------------------|--|--|
| Hydroxylamin | H ₂ NOH | Omdanner ketoner og aldehyder til oximer (McM 290) |  <p style="text-align: center;"> Acetone Hydroxylamin acetoneoxim </p> <p>Navngivning af oximer er nemt: Man sætter blot "oxim" efter navnet på ketonen eller aldehyden. For eksempel bliver cyclohexanon til cyclohexanonoxim ved behandling med hydroxylamin.</p> |
| Hypophosphorsyre | H ₃ PO ₂ | Sandmeyer reaktionen Omdanner diazoniumsaltet til arenen | $\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}^+ + \text{H}_3\text{PO}_2 \longrightarrow \text{Ar}-\text{H}$ <p style="text-align: center;">Arene diazonium salt</p> |
| Iod | I ₂ | Haloform reaktionen eller α-halogenering |  <p style="text-align: center;"> <small>Syre-base reaktion, da HCl₃ er en svagere syre end RCOOH, og Cl₃ er en stærkere base end RCOO⁻.</small> </p> |
| Kaliumpermanganat | KMnO ₄ | Oxidation i basisk miljø Hydroxylering af alken: Syn-addition af OH til begge alken C Husk stereokemi (McM 116) |  <p style="text-align: center;">cis-1,2-diol</p> |
| | | Oxidation i surt miljø (McM 117) |  <p style="text-align: center;"> <small>Gælder for alle primære og sekundære alkylbenzener, men IKKE for tertiære</small> </p> |
| Kviksølvulfat | HgSO ₄ | Katalysator i hydrering af alkyner til ketoner (McM 131) |  |

| | | |
|-------------------------|--|---|
| Lithium | Li | Lewis base, der kan fjerne et alkohol-H og danne alkoxidionen: $R-OH + Li \rightarrow R-O^-Li + \frac{1}{2} H_2$ Kan også fjerne det terminale H i alkyner og danne acetylid anionen: $R-C\equiv C-H + Li \rightarrow R-C\equiv C^-Li + \frac{1}{2} H_2$ |
| Lithium aluminiumhydrid | LiAlH ₄ Solvent: Ether Se også supplerende noter side 3 | Reduktion af aldehyder og ketoner til primære og sekundære alkoholer  <p>Alle 4 H⁻ kan bruges til additionen Støkiometrien er 4 ketoner/aldehyder til hver LiAlH₄</p> |
| | | Reduktion af amider til aminer, hvor der bruges 2 H ⁻ fra LiAlH ₄  |
| | | Reduktion af carboxylsyrer til alkoholer Bemærk at der bruges 3 H ⁻ fra LiAlH ₄  |

| | | | |
|------------------------------|------------------------|--|--|
| | | <p>Reduktion af estere til alkohol Bemærk at der bruges 2 H⁻ fra LiAlH₄</p> | |
| | | <p>Reduktion af nitril til amin</p> | |
| | | <p>Reduktion af syrechlorider</p> | <p>Mekanismen er som for estere, men for syrechlorider smides Cl⁻ i den nucleofile acyl substitution, hvor estere smider RO⁻</p> |
| Lithium cyanoaluminiumhydrid | LiAlH ₃ CN | <p>Reduktiv aminering af keton eller aldehyd via iminen til aminen Dannelse af imin (McM 389) Reduktionen kan også foregå med H₂/Ni</p> | |
| Lithiumhydrid | LiH | <p>Lewis base, der kan fjerne et alkohol-H og danne alkoxidionen: R-OH + LiH → R-O⁻Li⁺ + H₂ Kan også fjerne det terminale H i alkyner og danne acetylid anionen: $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{LiH} \longrightarrow \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^-\text{Li}^+ + \text{H}_2$</p> | |
| Magnesium | Mg | <p>Omdanner alkylhalider til Grignardreagenser Se også side 13 og McM side 292</p> | |
| Malonester | <p>Se også side 16</p> | <p>Via malonester syntesen</p> <p>Fra alkylhalid</p> <p>Alkylhalid</p> <p>α-monoalkyleret acetic acid</p> <p>Fra alkylhalid</p> <p>Alkylhalid 1 Alkylhalid 2</p> <p>α-dialkyleret acetic acid</p> | |
| Natrium | Na | <p>Lewis base, der kan fjerne et alkohol-H og danne alkoxidionen: R-OH + Na → R-O⁻Na⁺ + 1/2 H₂ Kan også fjerne det terminale H i alkyner og danne acetylid anionen: $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{Na} \longrightarrow \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^-\text{Na}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2$</p> | |

| | | | |
|------------------------|--|---|--|
| Natrium amid | NaNH ₂ | Fjerner det terminale H i alkyner, og acetylidanionen dannes (McM 131) | <p>Alkyn + Natrium amid → Acetylid anion + NH₃</p> |
| Natriumborhydrid | NaBH ₄ Solvent: Methanol Se også supplerende noter side 3 | Reduktion af ketoner og aldehyder til sekundære hhv primære alkoholer | <p>Alle 4 H i NaBH₄ kan bruges</p> <p>4 R₁-C(OH)-R₂ + B(OH)₃</p> |
| | | Reaktion (IKKE REDUKTION) med carboxylsyrer | <p>Deprotonering</p> |
| | | NaBH ₄ reducerer IKKE syrechlorider, amider, nitriler, carboxylsyrer. Estere reduceres langsomt. | |
| Natrium cyanoborhydrid | NaBH ₃ CN | Reduktiv aminering af keton eller aldehyd via iminen til aminen Dannelse af imin (McM 389) Reduktionen kan også foregå med H ₂ /Ni | <p>keton eller aldehyd + primær amin → imin → primær, sekundær eller tertiær amin alt afhængig af substratet (keton eller aldehyd)</p> |
| Natriumdichromat | Na ₂ Cr ₂ O ₇ | Oxiderer sekundære alkoholer til ketoner (McM 256) og primære alkoholer til carboxylsyrer | |
| Natriumhydrid | NaH | Lewis base, der kan fjerne et alkohol-H og danne alkoxiden: R-OH + NaH → R-O ⁻ Na + H ₂ Kan også fjerne det terminale H i alkyner og danne acetylid anionen: R—C≡C—H + NaH → R—C≡C ⁻ Na + H ₂ | |
| Natriumhydroxid | NaOH | Base, der fjerner sure α-protoner fra aldehyder eller ketoner, der derefter kan lave aldolreaktion, eller haloformreaktionen hvis der er X ₂ til stede (se under I ₂) eller S _N 2 reaktioner med alkylhalider | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ozon | O ₃ | Oxidation af alken til aldehyder og ketoner |  <p>Alken Ozon Ozonid</p> <p>Keton Formaldehyd, methanal</p> <p>Aldehyd Formaldehyd, methanal</p> |
| PCC Pyridiniumchloro- Chromate |  | Oxiderer sekundære alkoholer til ketoner (McM 256) Mild oxidation af primære alkoholer til aldehyder | |
| Peroxyse (m-chloroperoxy- benzoic acid) |  | Omdannelse af alken til epoxider |  |
| Phosphortribromid | PBr ₃ Se også side 20 | Omdannelse af primære og sekundære alkoholer til alkylbromider Hver PBr ₃ reagerer med 3 ækvivalenter alkohol |  |
| Salpetersyrling | HNO ₂ | Omdanner arylaminer til diazoniumsalte Se supplerende noter | $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HSO}_4^- + \text{NO}^+$  <p>N-nitronitrosamin</p> <p>N-nitronitrosamin</p> <p>Arene diazonium salt</p> |
| Svovlsyre | H ₂ SO ₄ | Katalysator blandt andet i estersynteser, ved elimination af vand fra alkoholer, i acetaldannelse | |

| | | | |
|-------------------------------------|--|---|--|
| Thionylchloride | SOCl ₂ | Omdannelse af carboxylsyrer til syrechlorider via en nucleofil substitution | |
| | | Omdannelse af primære og sekundære alkoholer til alkylchlorider | |
| Tin(II)chlorid | SnCl ₂ | Reducerer nitrobenzener til arylaminer | |
| Trifluoreddikesyre | CF ₃ COOH | Fjerner N-terimanlens beskyttelsesgruppe (BOC) i aminosyrer (proteiner) (McM 488) Se også McM 261 | |
| Tollens reagens | AgNO ₃ / NH ₄ OH | Oxiderer aldehyder til carboxylsyrer idet Ag ⁺ reduceres til Ag (McM 283) | |
| Triiodomethylketon | RCOCl ₃ | I iodoform reaktionen (McM 346) omdannes RCOCl ₃ til carboxylationen og iodoform (HCl ₃) | <p>Syre-base reaktion, da HCl₃ er en svagere syre end RCOOH, og Cl₃ er en stærkere base end RCOO⁻</p> |
| Triphenylphosphine PPh ₃ | | Wittig reagens Omdanner alkylhalid plus keton/aldehyd til en alken | |