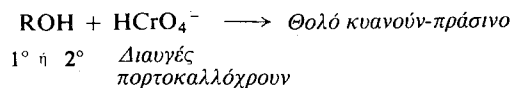


Οι αλκοόλες διακρίνονται περαιτέρω από τα αλκένια και τα αλκίνια — και, στην πραγματικότητα, από σχεδόν κάθε άλλο είδος ενώσεων — από την οξείδωσή τους με χρωμικό ανυδρίτη, CrO_3 , σε υδατικό θειικό οξύ: μέσα σε δύο δευτερόλεπτα, το διαυγές πορτοκαλλόχρουν διάλυμα μετατρέπεται σε κυανούν - πράσινο και γίνεται θολό.



Οι τριτοταγείς αλκοόλες δεν αντιδρούν. Οι αλδεύδες αντιδρούν, αλλά εύκολα διακρίνονται με άλλους τρόπους (Τμήμα 18.16).

Η αντίδραση των αλκοολών με μεταλλικό νάτριο, υπό έκλυση αερίου υδρογόνου, έχει κάποια χρήση για τον χαρακτηρισμό των: μία υγρή (με νερό) ένωση οποιουδήποτε είδους, φυσικά, θα αντιδρούσε με τον ίδιο τρόπο, μέχρις ότου καταναλωθεί το νερό.

Η παρουσία της $-\text{OH}$ ομάδας σ' ένα μόριο συχνά υποδεικνύεται από το σχηματισμό ενός εστέρα κατά την αντίδρασή της με ένα ακυλοχλωρίδιο ή ένα ανυδρίτη καρβοξυλικού οξέος (Τμήμα 19.16). Μερικοί εστέρες έχουν γλυκειά γεύση· άλλοι είναι στερεοί με ευκρινή σημεία τήξεως, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως παράγωγα για την ταυτοποίηση μιας αλκοόλης. (Εάν προσδιορισθούν οι μοριακοί τύποι των αρχικών ενώσεων και των προϊόντων, είναι δυνατό να υπολογισόμε πόσες $-\text{OH}$ ομάδες είναι παρούσες στο μόριο).

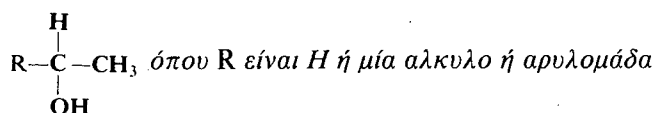
Πρόβλημα 11.11. Να γράψετε σ' έναν πίνακα πως συμπεριφέρονται κάθε είδους ενώσεις που έχουμε μελετήσει μέχρι τώρα, ως προς τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

- | | | |
|--|---|----------------------|
| (a) ψυχρό πυκνό H_2SO_4 | (c) Br_2 σε CCl_4 | (e) μεταλλικό νάτριο |
| (b) ψυχρό, αραιό, ουδέτερο KMnO_4 | (d) CrO_3 σε H_2SO_4 | |

Το αν μία αλκοόλη είναι πρωτοταγής, δευτεροταγής, ή τριτοταγής αποδεικνύεται με το πείραμα *Lucas*, το οποίο βασίζεται στη διαφορά δραστηριότητας των τριών κατηγοριών ως προς τα υδραλογόνα (Τμήμα 6.32). Οι αλκοόλες (με όχι περισσότερους από έξι άνθρακες) είναι διαλυτές στο αντιδραστήριο *Lucas*, ένα μίγμα πυκνού υδροχλωρικού οξέος και χλωριούχου ψευδαργύρου. (Γιατί είναι περισσότερο διαλυτές σ' αυτό παρά στο νερό;) Τα αντίστοιχα αλκυλοχλωρίδια είναι αδιάλυτα. Ο σχηματισμός ενός χλωριδίου από μία αλκοόλη υποδεικνύεται από τη νέφωση που εμφανίζεται όταν το χλωρίδιο διαχωρίζεται από το διάλυμα· ως εκ τούτου, ο χρόνος που απαιτείται για να εμφανισθεί η νέφωση αποτελεί ένα μέτρο της δραστηριότητας της αλκοόλης.

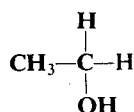
Μία τριτοταγής αλκοόλη αντιδρά αμέσως με το αντιδραστήριο *Lucas*, και μία δευτεροταγής αλκοόλη αντιδρά μέσα σε πέντε λεπτά· μία πρωτοταγής αλκοόλη δεν αντιδρά σε μεγάλο βαθμό σε θερμοκρασία δωματίου· το αλλυλοχλωρίδιο, πάντως, είναι διαλυτό στο αντιδραστήριο. (Γιατί;)

Το αν ή όχι μία αλκοόλη περιέχει μία ιδιαίτερη συντακτική μονάδα υποδεικνύεται με το πείραμα *ιωδοφορμίου*. Η αλκοόλη κατεργάζεται με ιώδιο και υδροξείδιο του νατρίου (υποϊωδιώδες νάτριο, NaOI)· από μία αλκοόλη της δομής



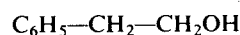
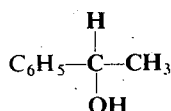
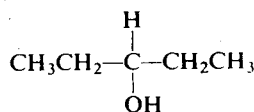
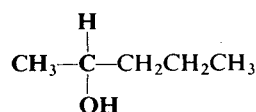
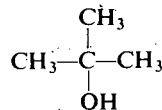
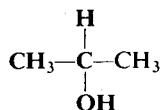
σχηματίζεται ένα κίτρινο ίζημα ιωδοφορμίου (CHI_3 , σ.τ. 119°). Για παράδειγμα:

Δίνει θετικό
πείραμα ιωδοφορμίου

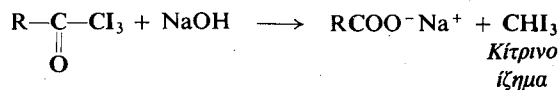
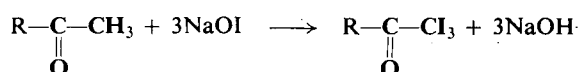
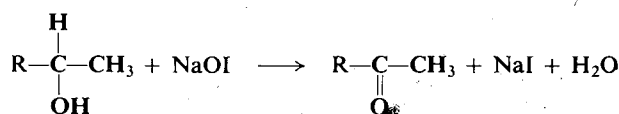


Δίνει αρνητικό
πείραμα ιωδοφορμίου

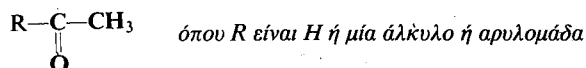
Οποιαδήποτε άλλη
πρωτοταγής αλκοόλη



Η αντίδραση περιλαμβάνει οξείδωση, αλογόνωση, και διάσπαση.



Όπως θα ανεμένονταν από τις εξισώσεις, μία ένωση της δομής



δίνει επίσης ένα θετικό πείραμα ιωδοφορμίου (Τμήμα 18.16).

Σε μερικές ειδικές περιπτώσεις αυτή η αντίδραση χρησιμοποιείται όχι ως ένα πείραμα, αλλά για να συντεθούν καρβοξυλικά οξέα, RCOOH . Εδώ, θα χρησιμοποιούνταν πιθανόν το υποβρωμιώδες ή το φθινότερο υποχλωριώδες άλας.

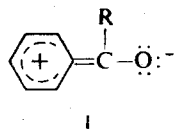
(Η φασματοσκοπική ανάλυση των αλκοολών θα συζητηθεί στα Τμήματα 17.6 και 17.17).

11.15. Ανάλυση 1,2-διολών. Οξείδωση με υπεριοδικό οξύ

Με υπεριοδικό οξύ, HIO_4 , οι ενώσεις που περιέχουν δύο ή περισσότερες $-\text{OH}$ ή $\text{C}=\text{O}$ ομάδες σε γειτονικά άτομα άνθρακα υφίστανται οξείδωση με διάσπαση των δεσμών άνθρακα-άνθρακα. Για παράδειγμα:

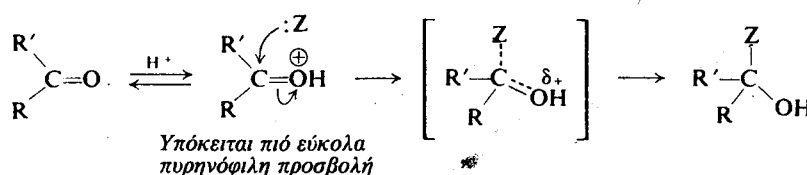
ναι μεγαλύτερη από το υδρογόνο μιας αλδεύδης, και αντιτάσσει ισχυρότερη αντίσταση ως προς τον συνωστισμό των ομάδων στη μεταβατική κατάσταση. Μία αλκυλομάδα δίνει ηλεκτρόνια, και κατά συνέπεια αποσταθεροποιεί τη μεταβατική κατάσταση ισχυροποιώντας το αρνητικό φορτίο που σχηματίζεται στο οξυγόνο.

Μία αρυλομάδα έχει ηλεκτρόνιο-ελκτικό επαγωγικό φαινόμενο (Τμήμα 19.14), και θα αναμένεται να σταθεροποιεί τη μεταβατική κατάσταση και να επιταχύνει την αντίδραση· όμως φαίνεται να σταθεροποιεί το αντιδρών ακόμη περισσότερο, με συντονισμό (συμμετοχή της δομής I), και έτσι προκαλεί συνολικά μία αποσταθεροποίηση.



Παρουσία οξέος, ένα πρωτόνιο δεσμεύεται στο καρβοξυλικό οξυγόνο. Αυτή η προηγούμενη πρωτονίωση ελαττώνει την E_{act} της πυρηνόφιλης προσβολής, επειδή το οξυγόνο λαμβάνει τα π -ηλεκτρόνια χωρίς να έχει δεχθεί ένα αρνητικό φορτίο. Γι' αυτό το λόγο η

Οξείνα καταλυόμενη πυρηνόφιλη προσθήκη

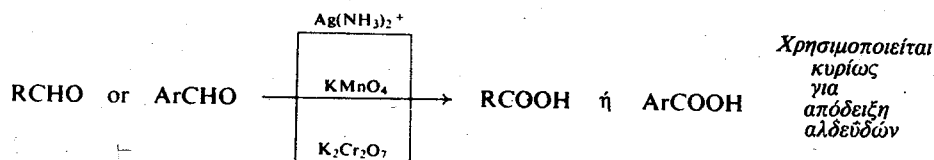


πυρηνόφιλη προσθήκη σε αλδεύδες και κετόνες καταλύεται από οξέα (μερικές φορές από οξέα κατά Lewis).

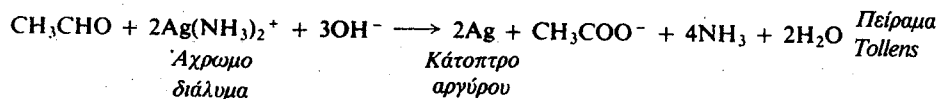
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΛΔΕΥΔΩΝ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΩΝ

1. Οξείδωση. Συζήτηση στο Τμήμα 18.9

(a) Αλδεύδες



Παράδειγμα:

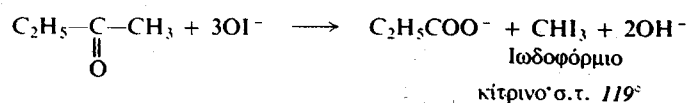


(b) Μεθυλοκετόνες

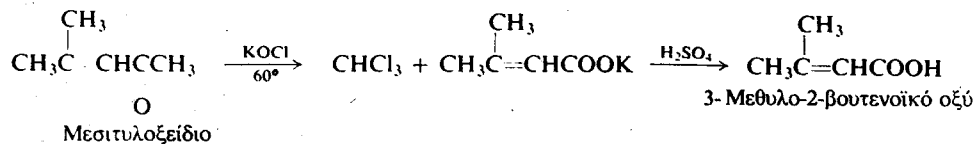


• SYN.

Παραδείγματα:

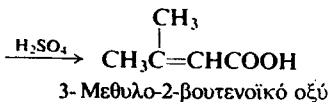


Ιωδοφόρμιο
κίτρινο σ.τ. 119°



Μεσιτυλοξείδιο

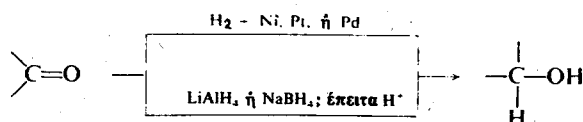
(4 Μεθυλο-3-πεντεν-2-όνη)



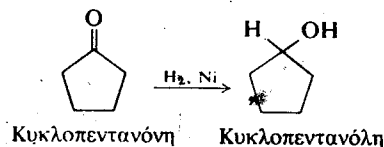
3- Μεθυλο-2-βουτενοϊκό οξύ

2. Αναγωγή

(α) Αναγωγή προς αλκοόλες. Συζήτηση στο Τμήμα 18.10

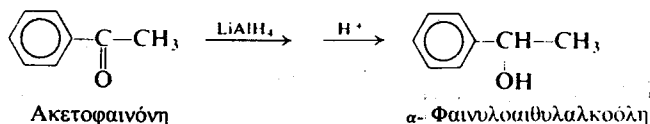


Παραδείγματα:



Κυκλοπεντανόνη

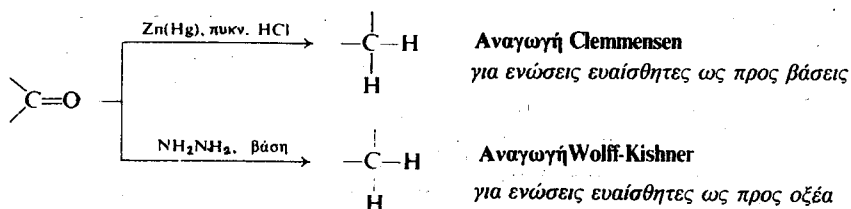
Κυκλοπεντανόλη



Ακετοφαινόνη

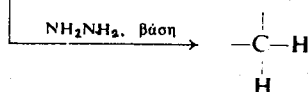
α- Φαινυλοαιθυλαλκοόλη

(b) Αναγωγή προς υδρογονάνθρακες. Συζήτηση στο Τμήμα 18.10



Αναγωγή Clemmensen

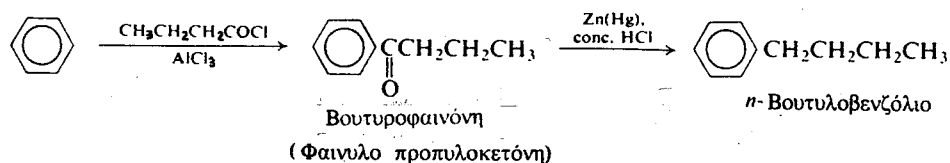
για ενώσεις ευαίσθητες ως προς βάσεις



Αναγωγή Wolff-Kishner

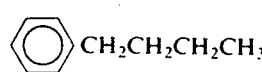
για ενώσεις ευαίσθητες ως προς οξέα

Παραδείγματα:



Βουτυροφαινόνη

(Φαινυλο προπυλοκετόνη)



n-Βουτυλοβενζόλιο

= SYN.