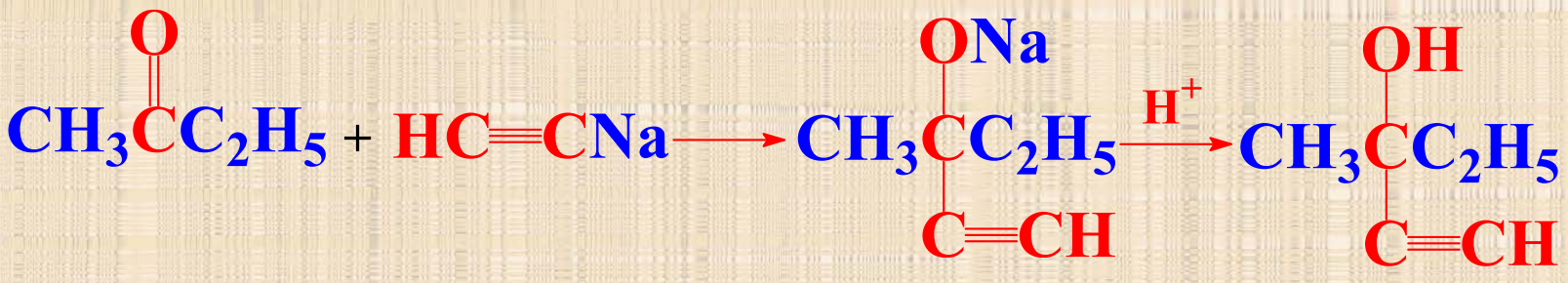
4. Asetilen katımı: Aldehit ve ketonlara asetilen veya terminal asetilenik grup içeren alkinler katılarak alkinil bileşiklerini yaparlar.

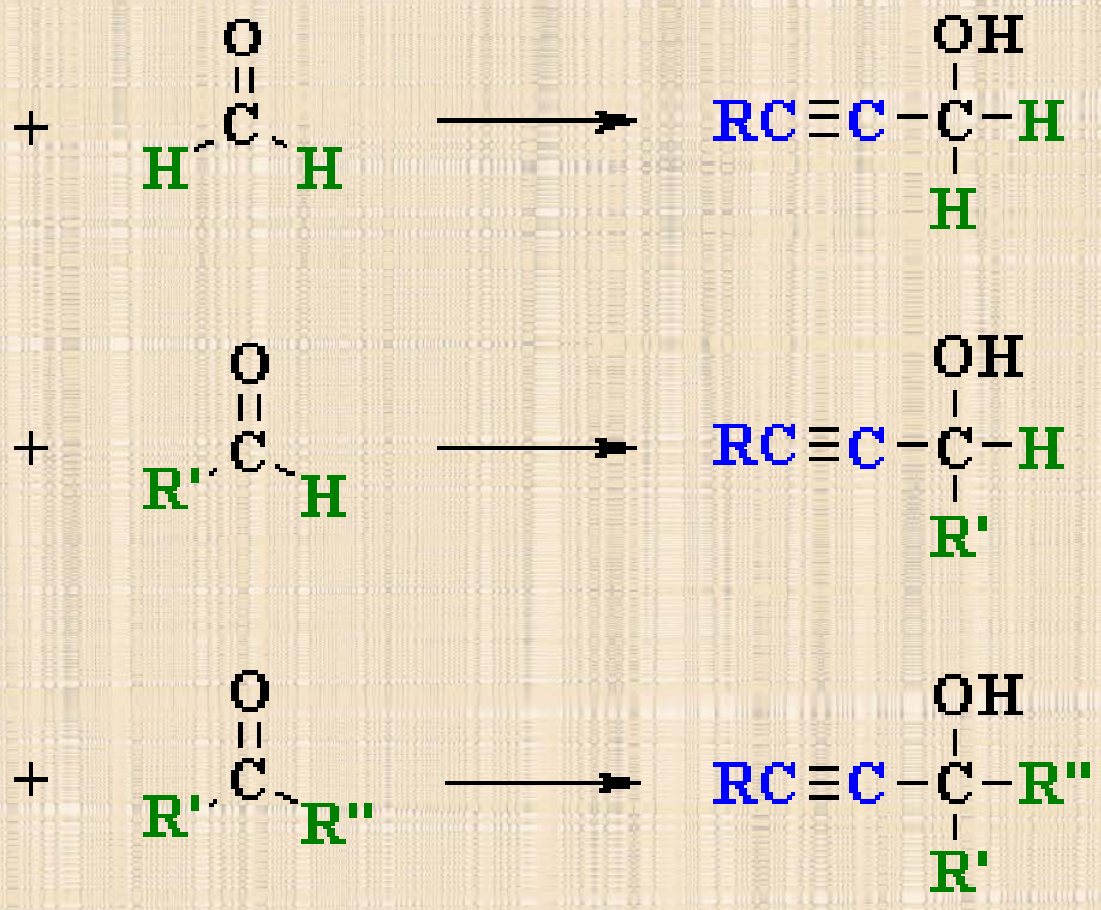
Metil etil ketona asetilen katılması ile sedatif-hipnotik bir ilaç olan *metilpentinol* elde edilir.



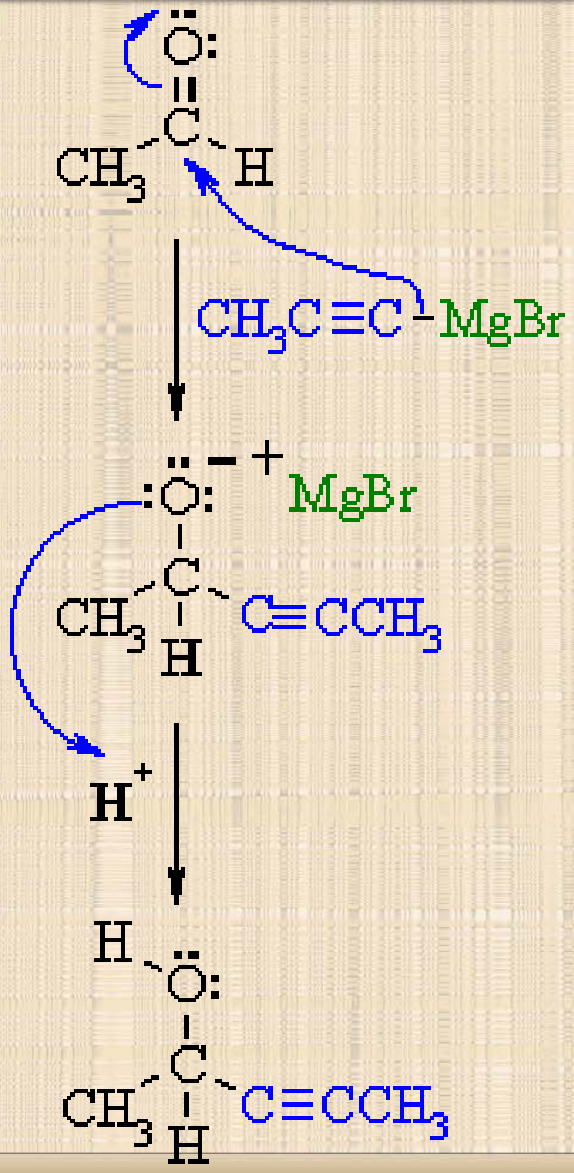
$RC{\equiv}CNa$

veya

$RC{\equiv}CMgX$



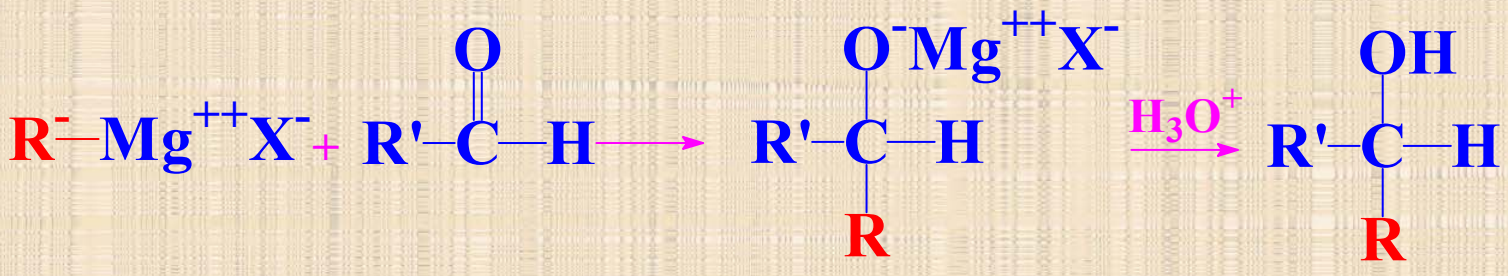
Mekanizma;



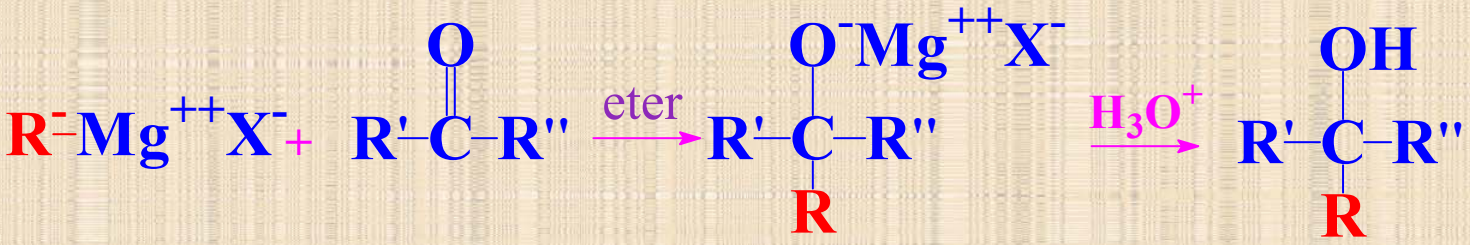
Karbonun doğrudan metal atomuna bağlı olduğu bileşiklere *organometalik bileşikler* denir.

Steroidal yapıdaki bazı ilaçların sudaki çözünürlüğünü artırmak için de içerdikleri keton grubuna asetilen katımı yapılarak bunların etinil türevleri hazırlanır.

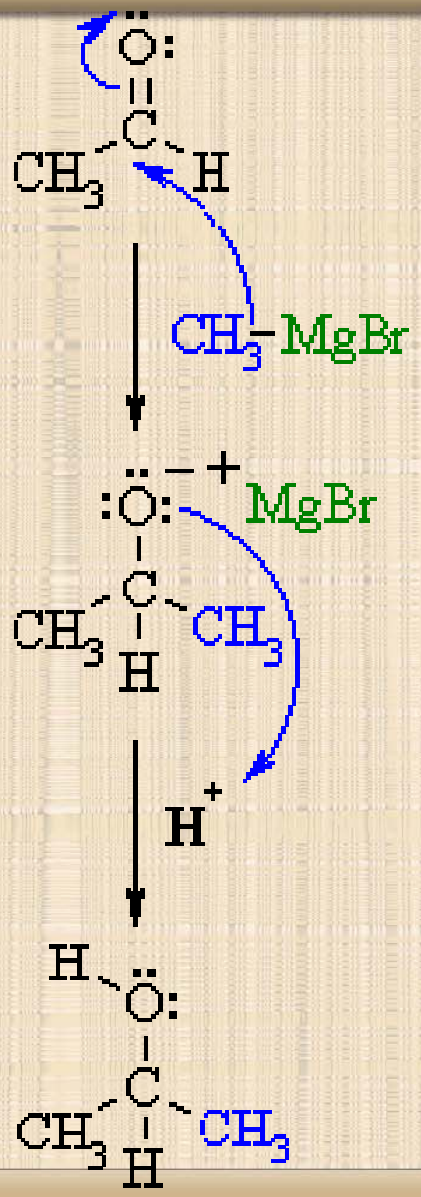
5. Grignard katımı: Grignard bileşikleri, karbonil grubuna kolaylıkla katılırlar; oluşan katım ürünleri, hidroliz olarak *alkol*lere dönüşür. Bu şekilde formaldehitten primer, diğer aldehitlerden sekonder alkoller hazırlanabilir.



- Ketonlara Grignard bileşiklerinin katımı ile ise *tersiyer alkol*ler oluşur.



Mekanizma;

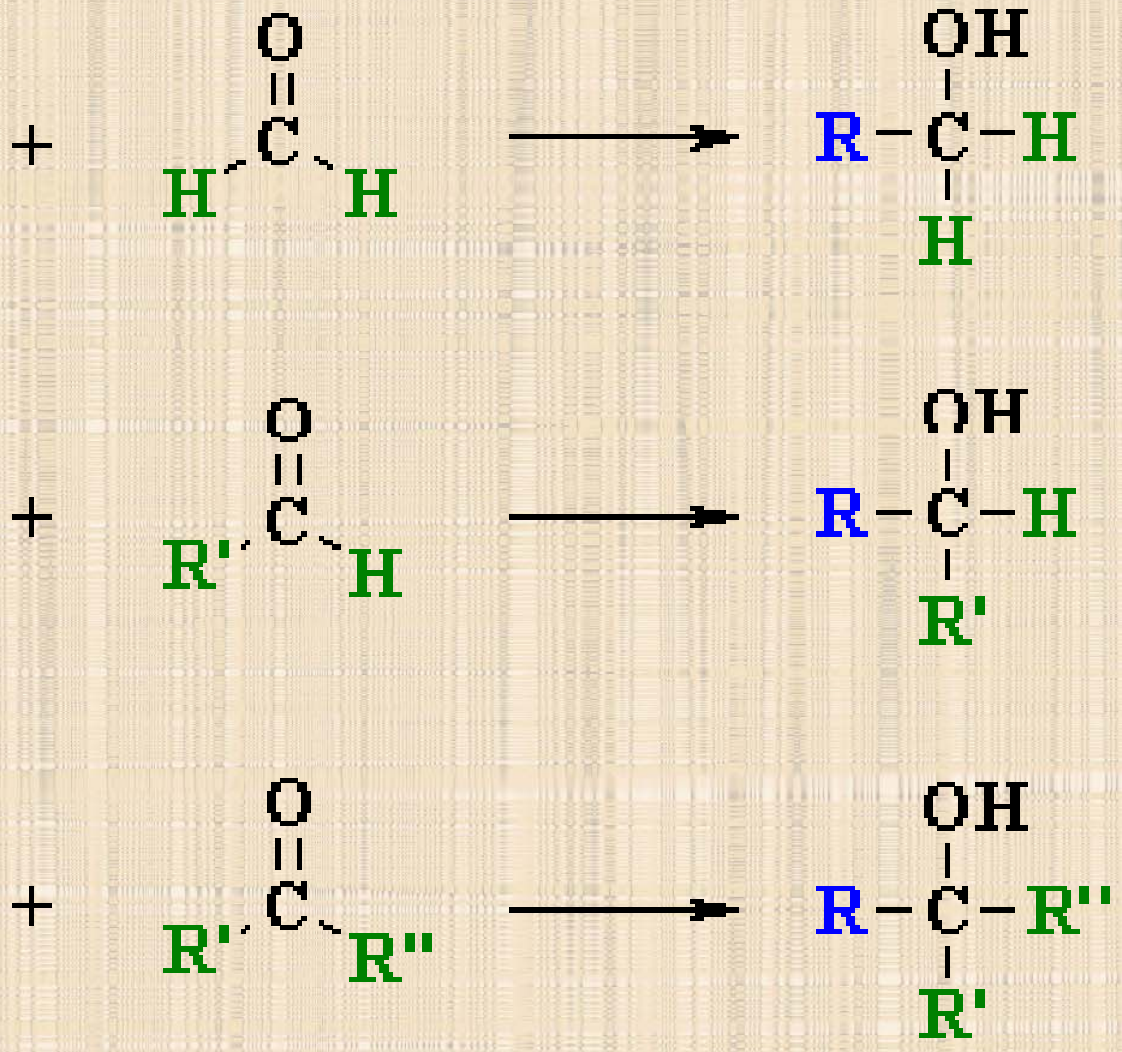


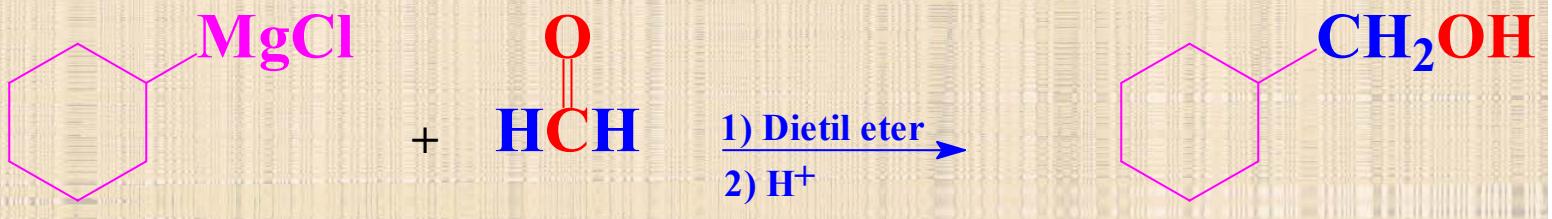
Metilmagnezyumbromür'ün (Grignard bileşiği) asetaldehit ile reaksiyonu

R Li

veya

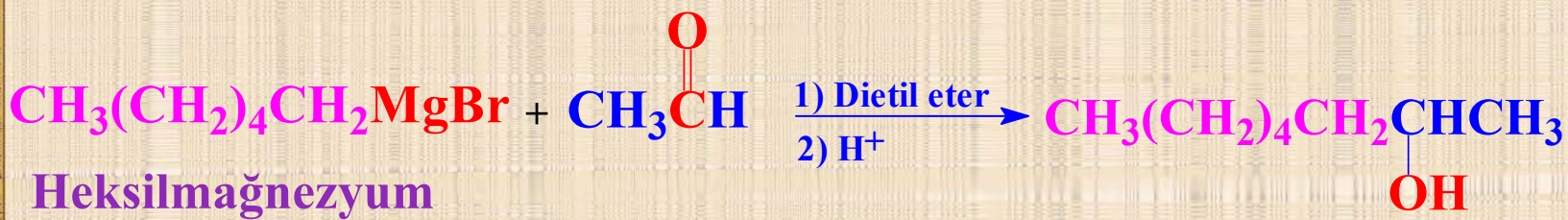
R Mg X





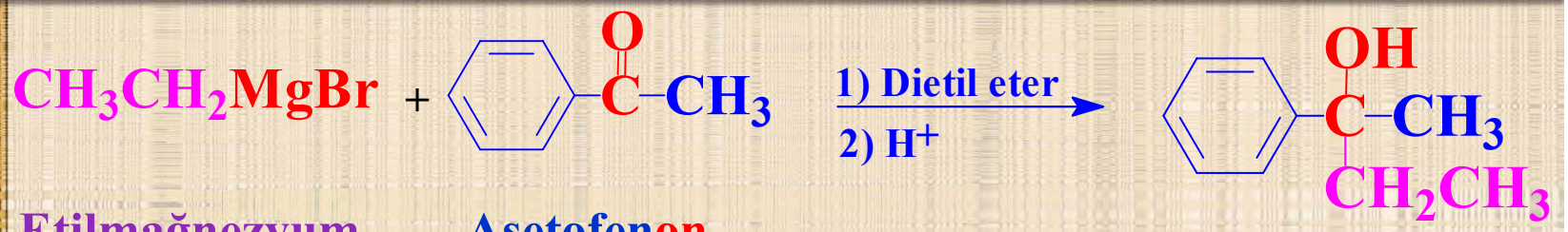
Sikloheksilmağnezyum klorür

Sikloheksilmetanol



Heksilmağnezyum bromür

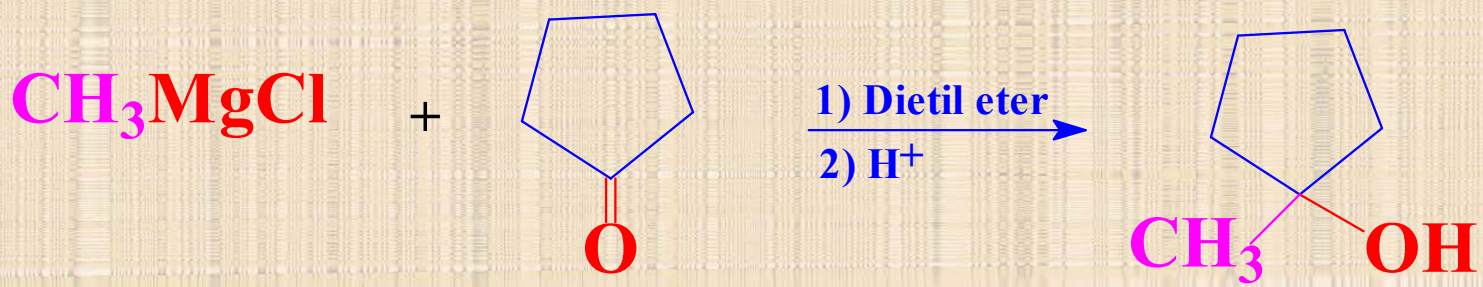
2-Oktanol



Etilmağnezyum bromür

Asetofenon

2-Fenil-2-bütanol



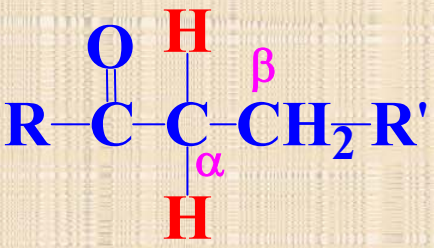
Metilmağnezyum klorür

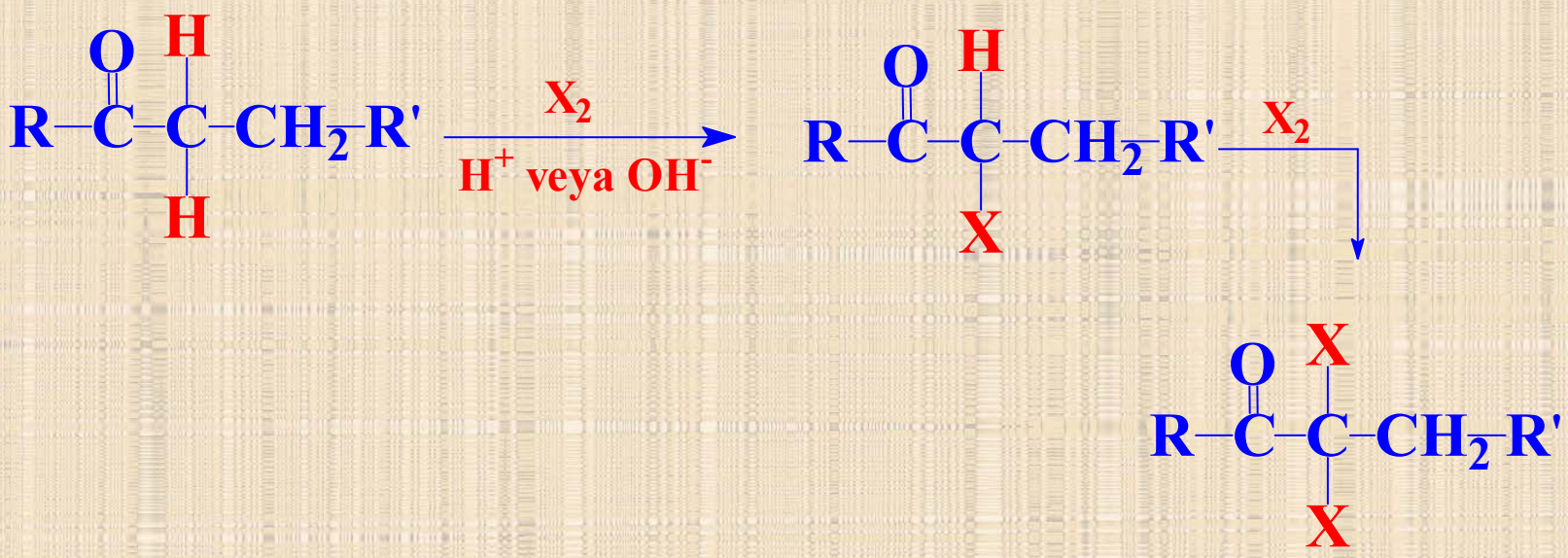
Siklopentanon

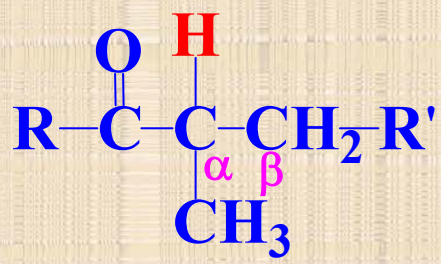
1-Metil-1-siklopentanol

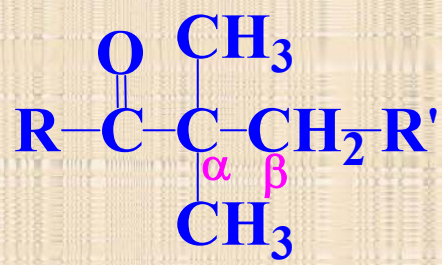
Halojenleme Reaksiyonu

Karbonil grubuna bitişik olan karbon atomu *α karbon* atomudur. α-karbona bağlı hidrojen atomları ise *α hidrojeni* dir. Bu protonların p*Ka* değeri 19-20 arasındadır ve enolat oluşturmaları için *baz*la etkileşmeleri yeterlidir. Asitlikleri etin, eten ve etanın hidrojenlerinden daha asidiktir. *Aktif* olan bu hidrojenler sübstitüsyon reaksiyonlarına girebilirler.





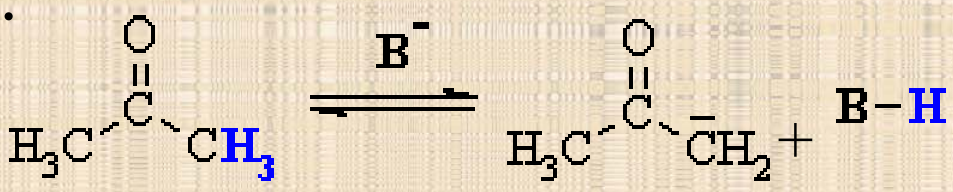


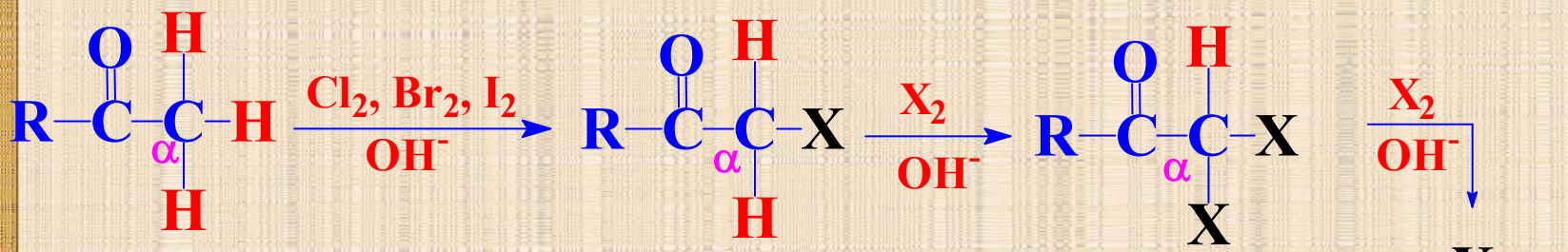


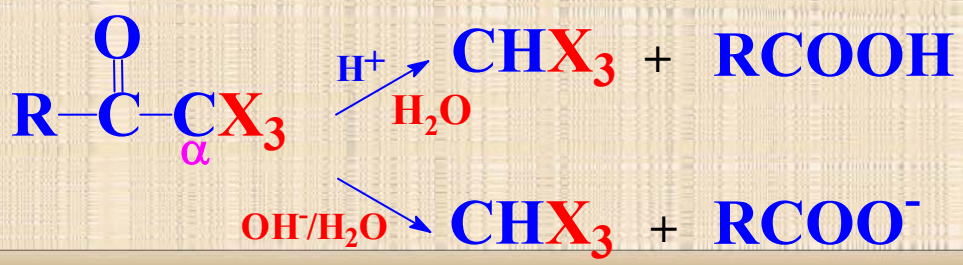
Reaksiyon vermez

Haloform Reaksiyonu

Alkilmetil ketonlar üzerinden yürütülen, *trihalometan* yapısında bileşiklerin elde edildiği reaksiyondur.





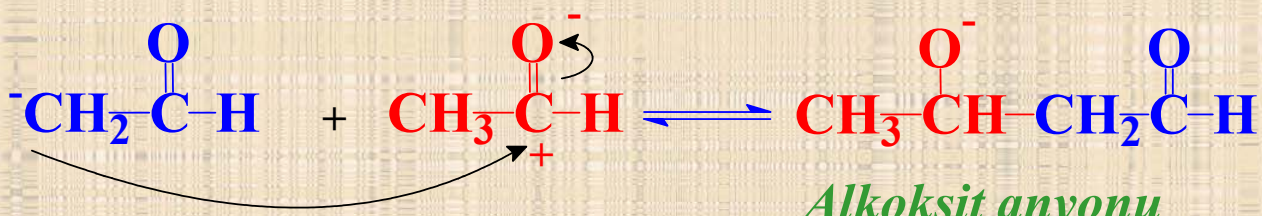


İsim Reaksiyonları

1. Aldol kondenzasyonu (Aldolizasyon)

Aktif hidrojen içeren aldehit ve ketonlar, seyreltik asit veya alkali hidroksit çözeltileri karşısında bir molekül bir diğerinin karbonil grubuna katılırlar; *aldol* (aldehit-alkol) denilen bileşikler oluşur.

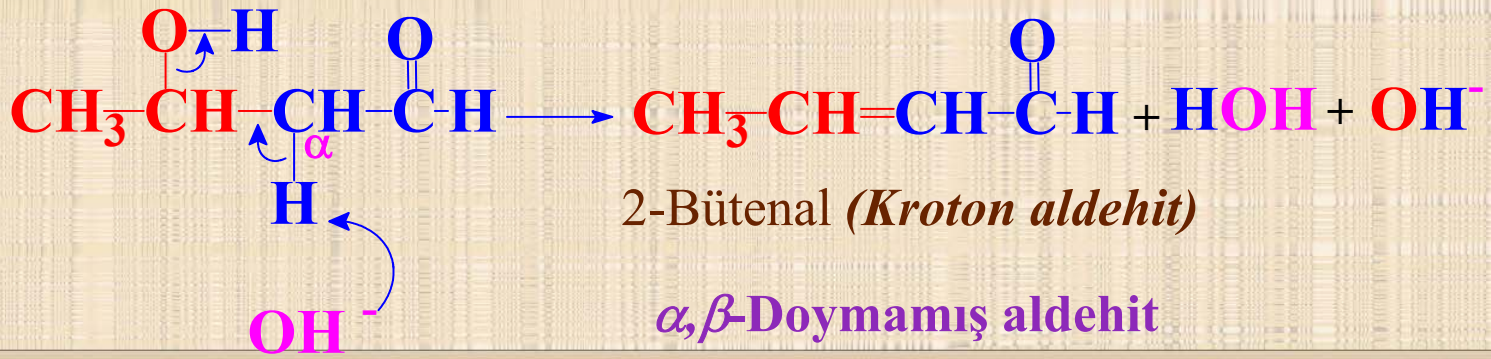
*Aldol*ler, asitli ortamda hafif ısıtıldıklarında su eliminasyonu ile alken yapısında bileşiklere dönüşürler.



Alkoksit anyonu

Aldol katılma ürünü

Aldol katılma ürününden su ayrılması;

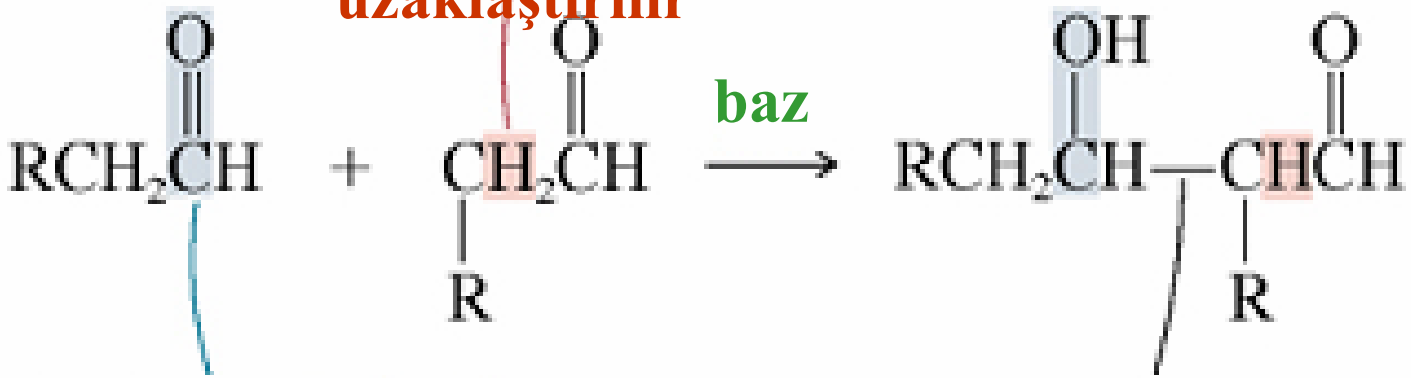


2-Bütenal ***(Kroton aldehit)***

***α,β*-Doymamış aldehit**

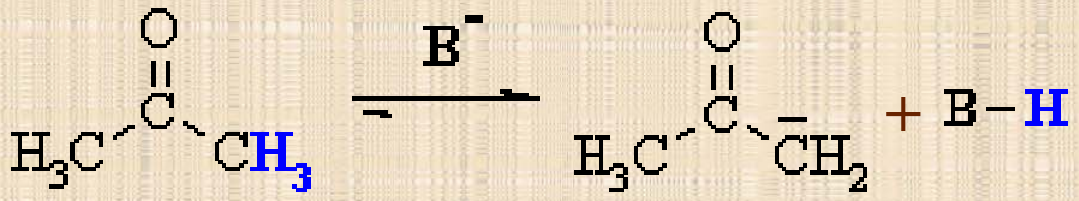
***β*-Hidroksi aldehit**

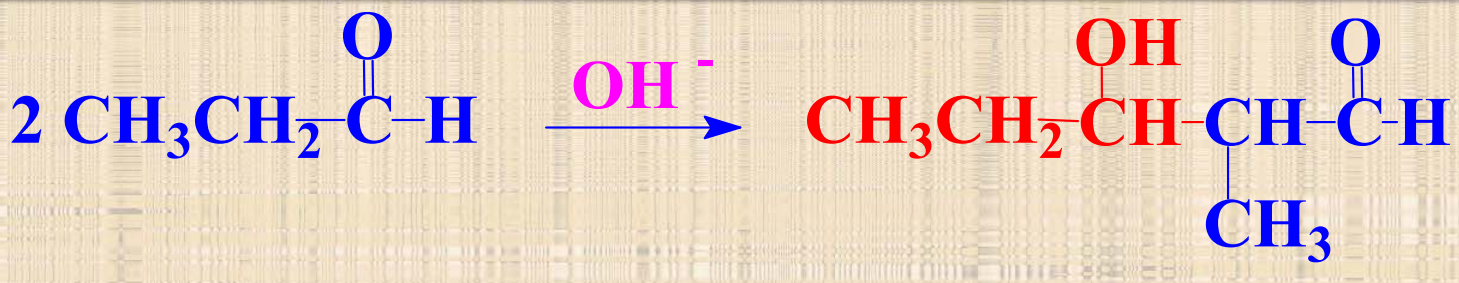
Bu protanlardan biri, bir enolat oluşturmak için baz tarafından uzaklaştırılır



Enolün katıldığı karbonil grubu

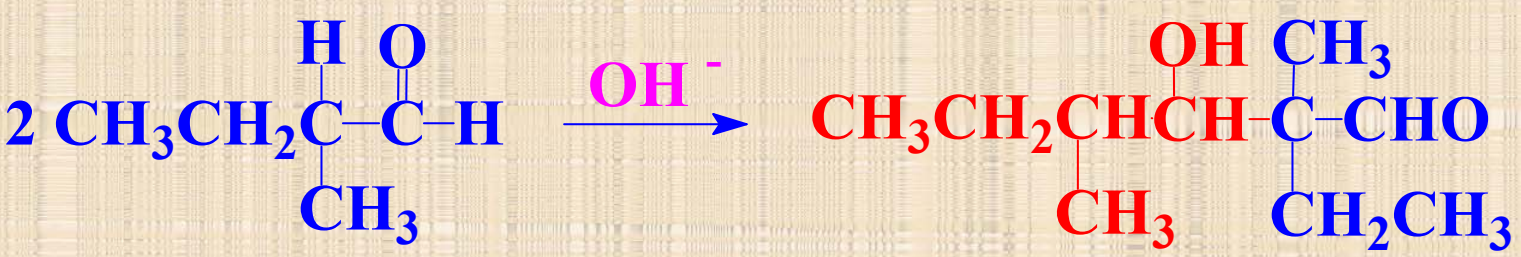
Reaksiyonda oluşan karbon-karbon bağıdır





Propanal

3-Hidroksi-2-metilpentanal

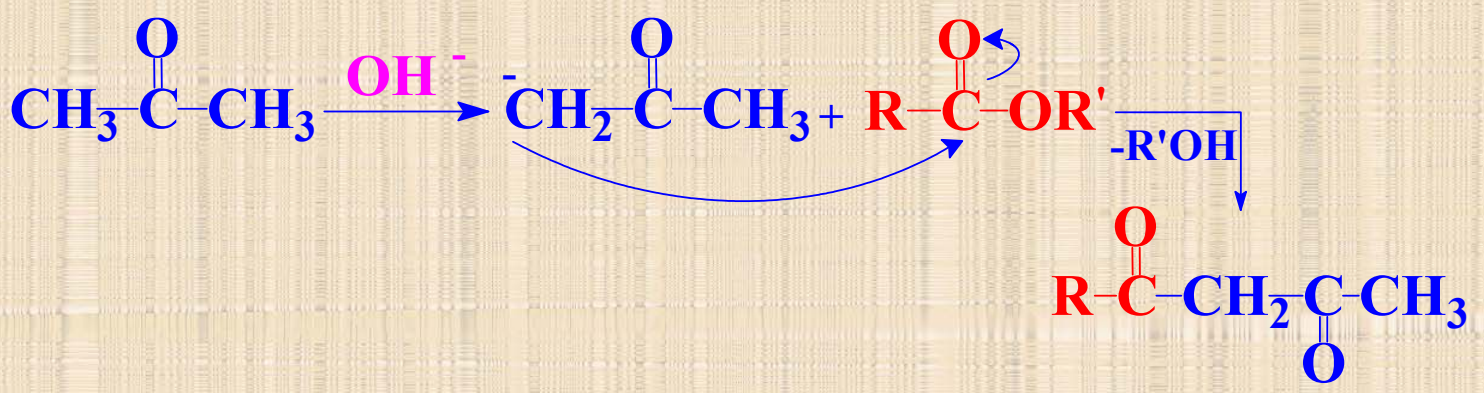


2-Metilbütanal

2-Etil-3-hidroksi-2,4-dimetilheksanal

2. Claisen Kondenzasyonu

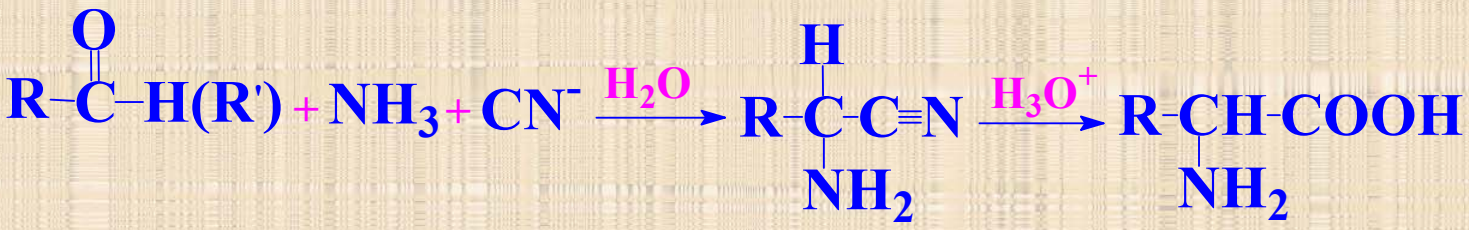
Ketonların kuvvetli baz etkisiyle bir esterle reaksiyona girerek β-diketon yapısında bileşikleri oluştururlar.



β-diketon

3. Strecker reaksiyonu

Aldehit ve ketonlar, amonyum klorür-sodyum siyanür karışımı ile ısıtıldıklarında amino nitril verirler; amino nitriller asit hidroliz sonucu ***α-amino asitlere*** dönüşürler (***Strecker amino asit sentezi***).



α-aminonitril *α-amino asit*

4. Mannich reaksiyonu

Aktif hidrojen içeren bileşikler, aminler ve formaldehit ile doğrudan doğruya ısıtıldıklarında da ***Mannich bazları*** oluşur. Reaksiyon asitler ve bazlar tarafından katalize edilir.

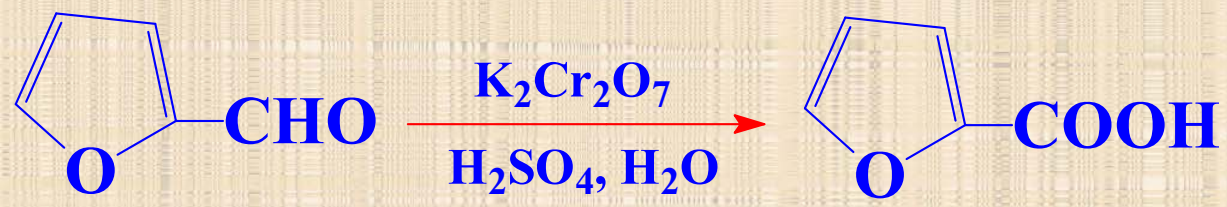
Mannich bazı

Mannich reaksiyonu, formaldehit yerine diğer küçük moleküllü aldehitlerle de yapılabilirse de yaygın değildir. Reaksiyon sekonder aminlerle iyi yürür; primer aminlerle çalışıldığında bazı yan reaksiyonlar olabilir.

Oksidasyon-Redüksiyon Reaksiyonları

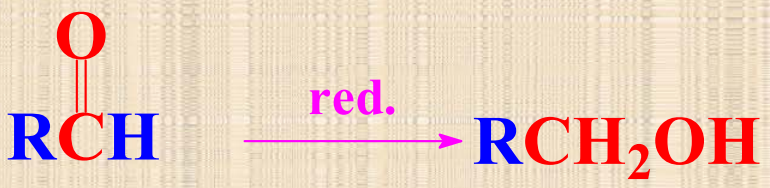
1. Aldehitler, *oksidan ajanlar* karşısında kolaylıkla karboksilli asitlere yükseltgenirler. Özellikle küçük moleküllü aldehitlerin oksidanlarla reaksiyonu şiddetle yürür; formaldehitin katı halde potasyum permanganatla oksidasyonu patlama şeklinde olur.

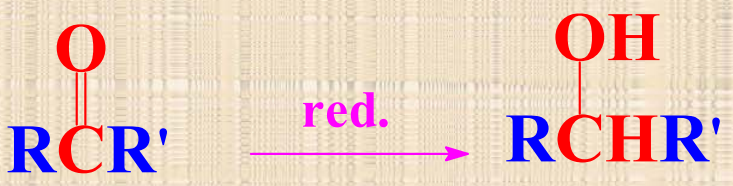
$$2\ RCHO + O_2 \longrightarrow 2\ RCOOH$$



Furfural *Furoik asit*

2. Aldehit ve ketonlar, katalizör karşısında hidrojenle veya lityum aluminyum hidrür vb. redüktör ajanlar karşısında alkollere dönüşürler; aldehitlerden primer, ketonlardan sekonder alkoller oluşur.

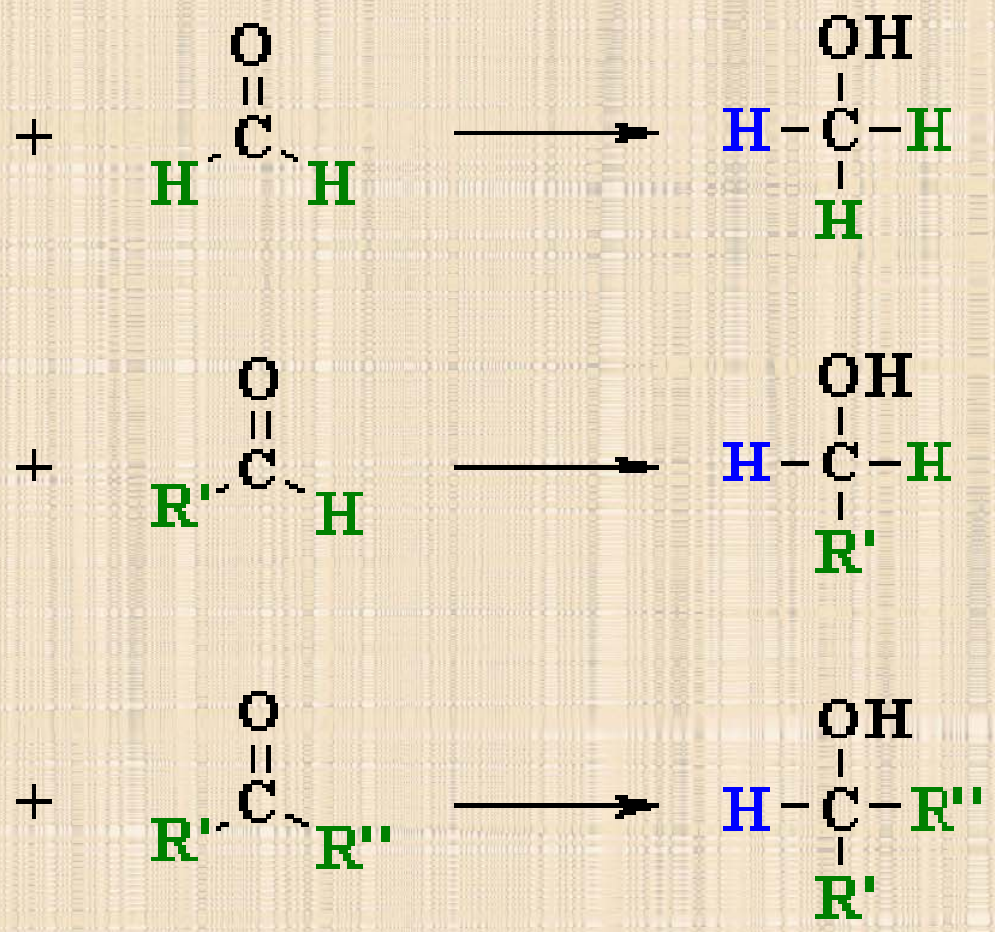




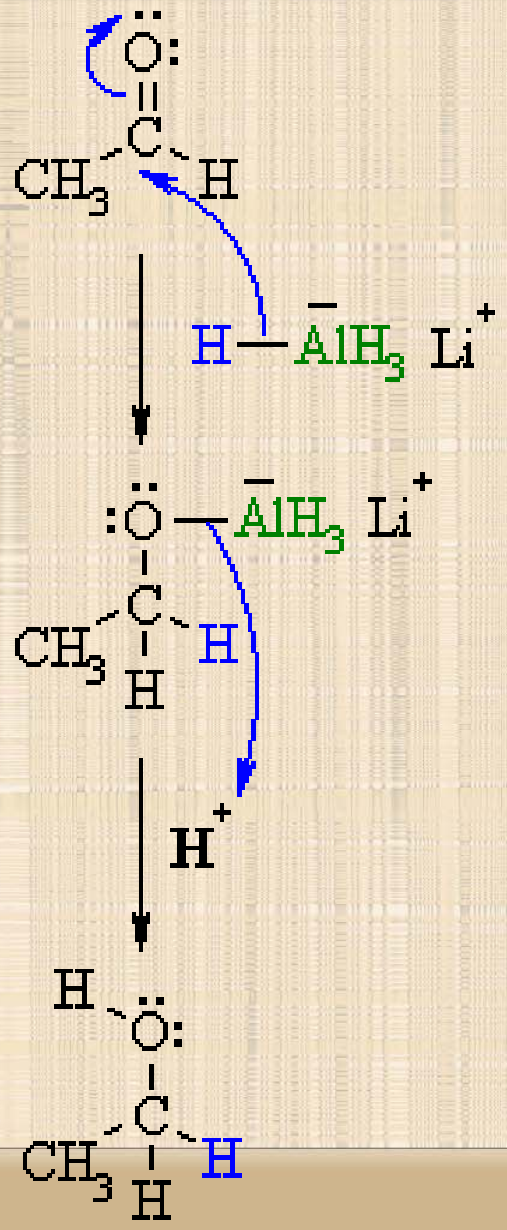
$LiAlH_4$

veya

$NaBH_4$

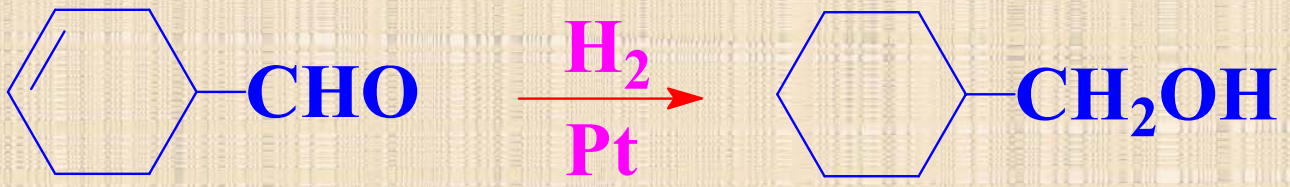


Mekanizması;



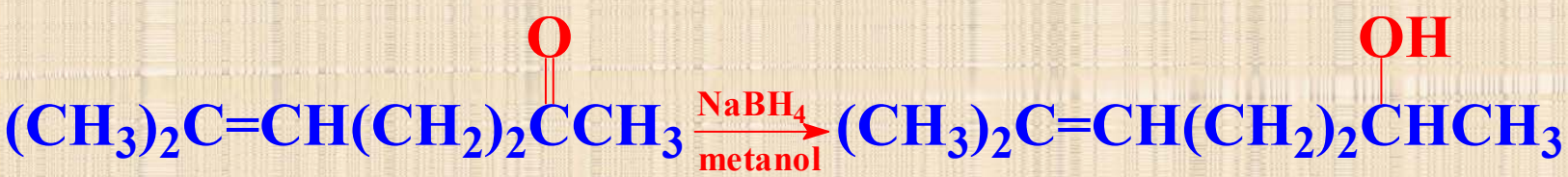
Reaksiyon *katalitik hidrojenasyonla* platinyum oksit, nikel, bakır-krom oksit gibi katalizörler karşısında *hidrojen*le yapılabilir. Raney nikeli, oda sıcaklığında ve normal basınçta çalışılabildiği için diğer katalizörlerden daha *avantajlıdır*.

Katalitik hidrojenlemede molekülde bulunan ***çifte bağ***, ***ester***, ***halojen*** vb. gruplar da etkilenebilir.



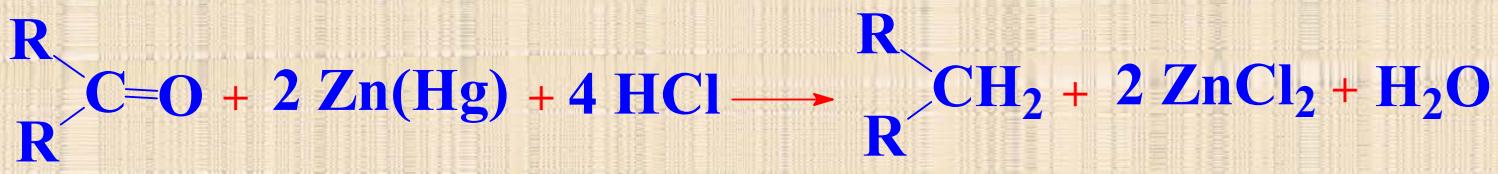
Redüksiyon, lityum aluminyum hidrür ve sodyum bor hidrür gibi ajanlarla da yapılabilir.

Özellikle sodyum bor hidrür, *ester*, *karboksil*, *nitril*, *hidroksil*, *alkoksil*, *nitro*, *çifte bağ* gibi grupları ***etkilememesi*** nedeni ile selektif redüksiyon için tercih edilir.



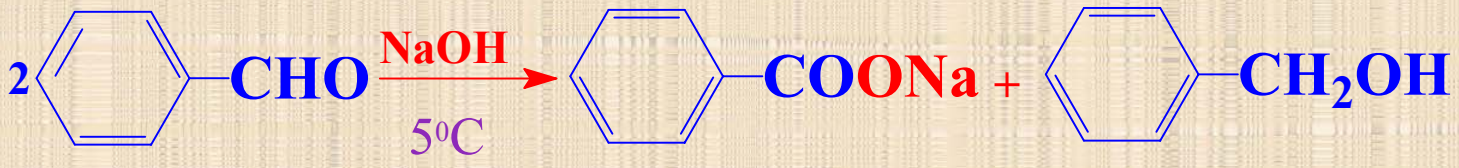
6-Metil-5-hepten-2-on ***6-Metil-5-hepten-2-ol***

3. Ketonlar *çinko malgaması* karşısında, derişik hidroklorik asit ile ısıtılınca da karbonil oksijeninin kopuşu şeklinde redüklenirler (Clemmens redüksiyonu). Bu reaksiyon aldehitlerin redüksiyonlarında uygulanmaz.



4. **Cannizaro reaksiyonu**

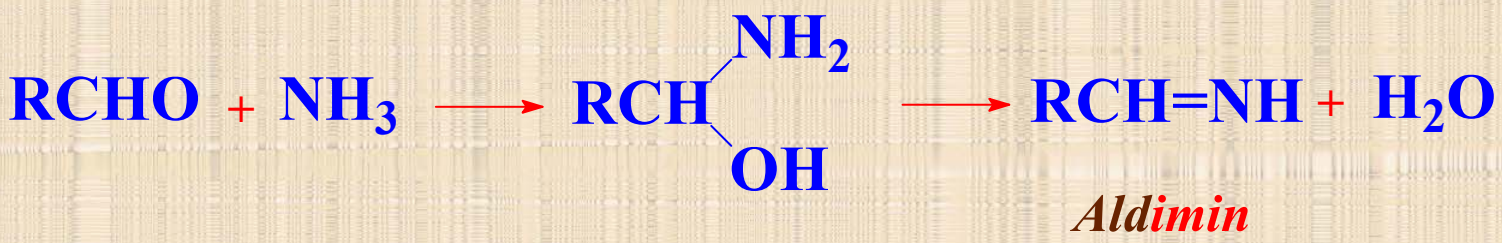
α-Konumunda ***hidrojen*** içermeyen **aldehitler**, sodyum veya potasyum hidroksitin etanoldeki çözeltisinde ısıtıldıklarında oksido-redüksiyona uğrarlar; bir molekül karboksilli asit oluşurken, bir molekül alkol meydana gelir (**α-hidrojen** içeren aldehitler bu şartlarda *aldolizasyon* yaparlar).

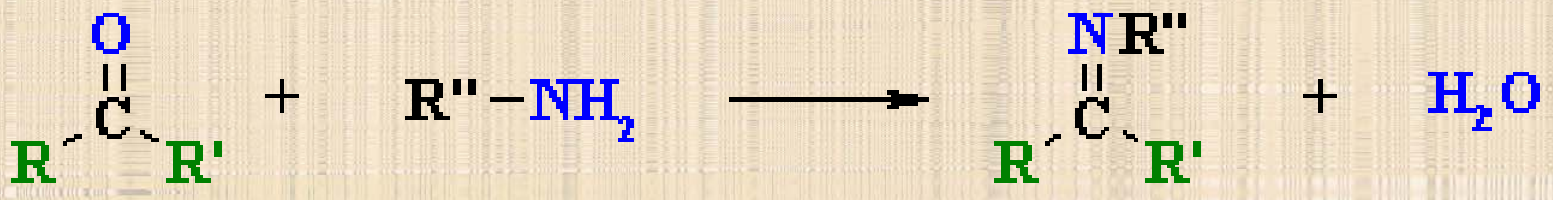


Kondenzasyon Reaksiyonları

Amonyak ve amin türevi bileşiklerin reaksiyonu

Aldehitler, amonyakla nükleofilik katım ve bunu takiben su eliminasyonu sonucu ***imin*** (aldimin) oluştururlar.





imin

Aldehit ve ketonlar, çeşitli **amonyak türevleri** ile *katım-eliminasyon* tipi reaksiyon vererek ***imin*** oluştururlar. Bu reaksiyonlar genellikle asit katalizör karşısında iyi yürür.

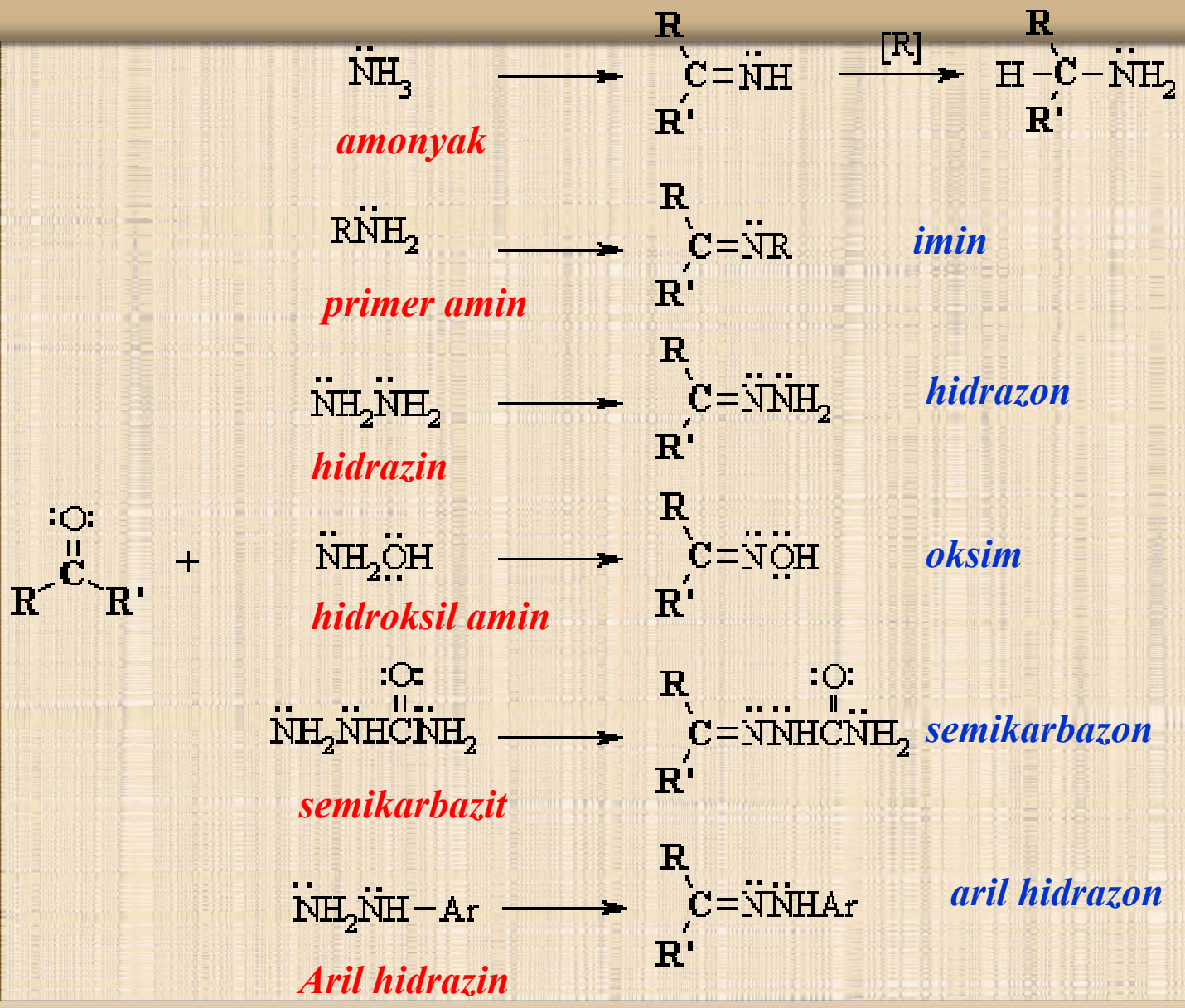
Bu şekilde primer aminlerin verdiği iminlere *Schiff bazı*, hidroksilaminle verdikleri imine ise ***oksim*** (aldoksim, ketoksim) adı verilir.

$$RCHO + H_2NR' \longrightarrow RCH{=}NR' + H_2O$$

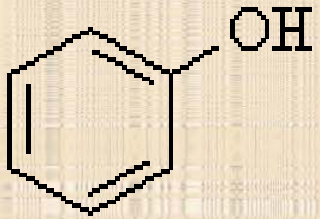
Schiff bazı

$$RCHO + H_2NOH \longrightarrow RCH{=}NOH + H_2O$$

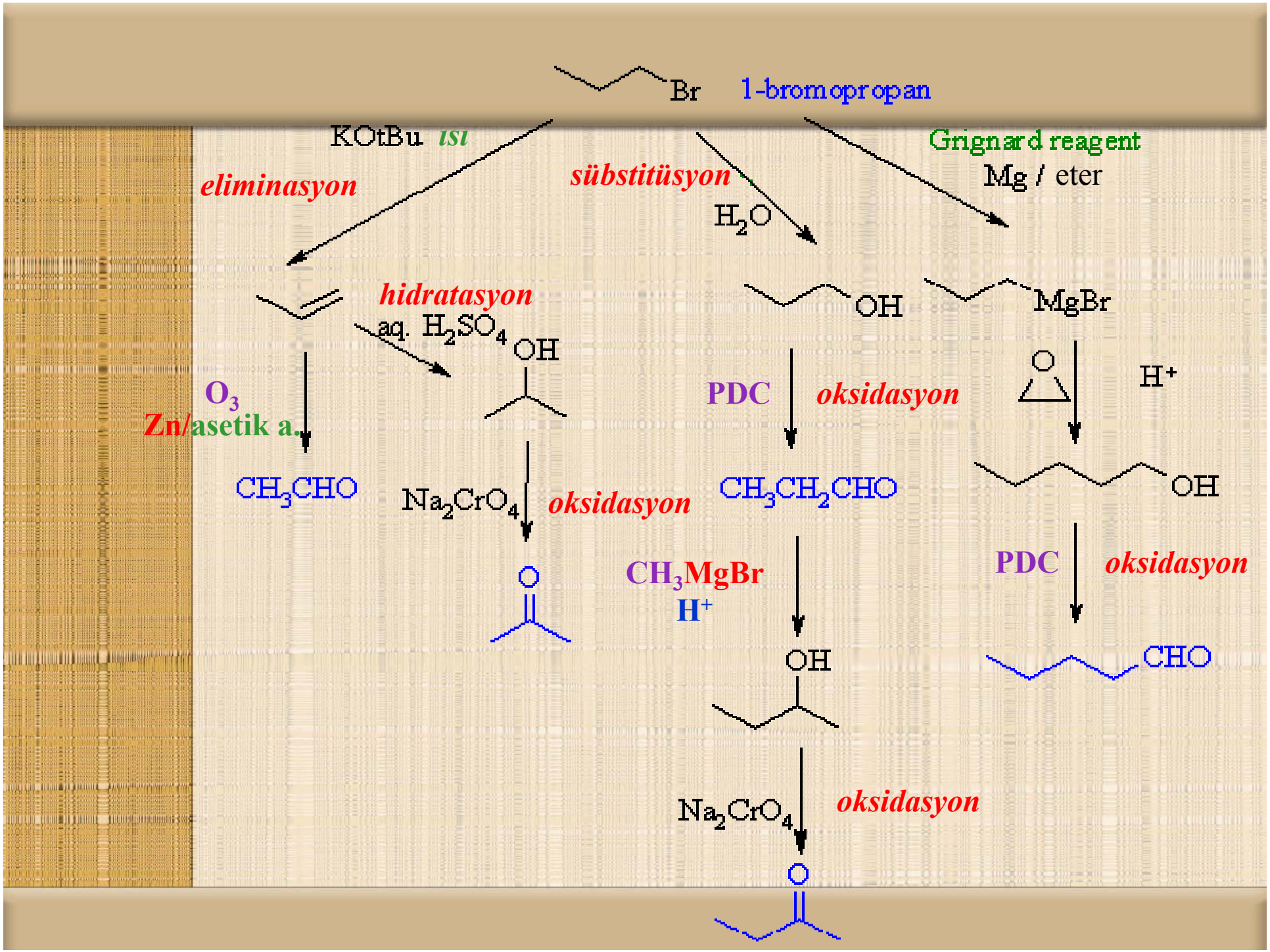
Oksim

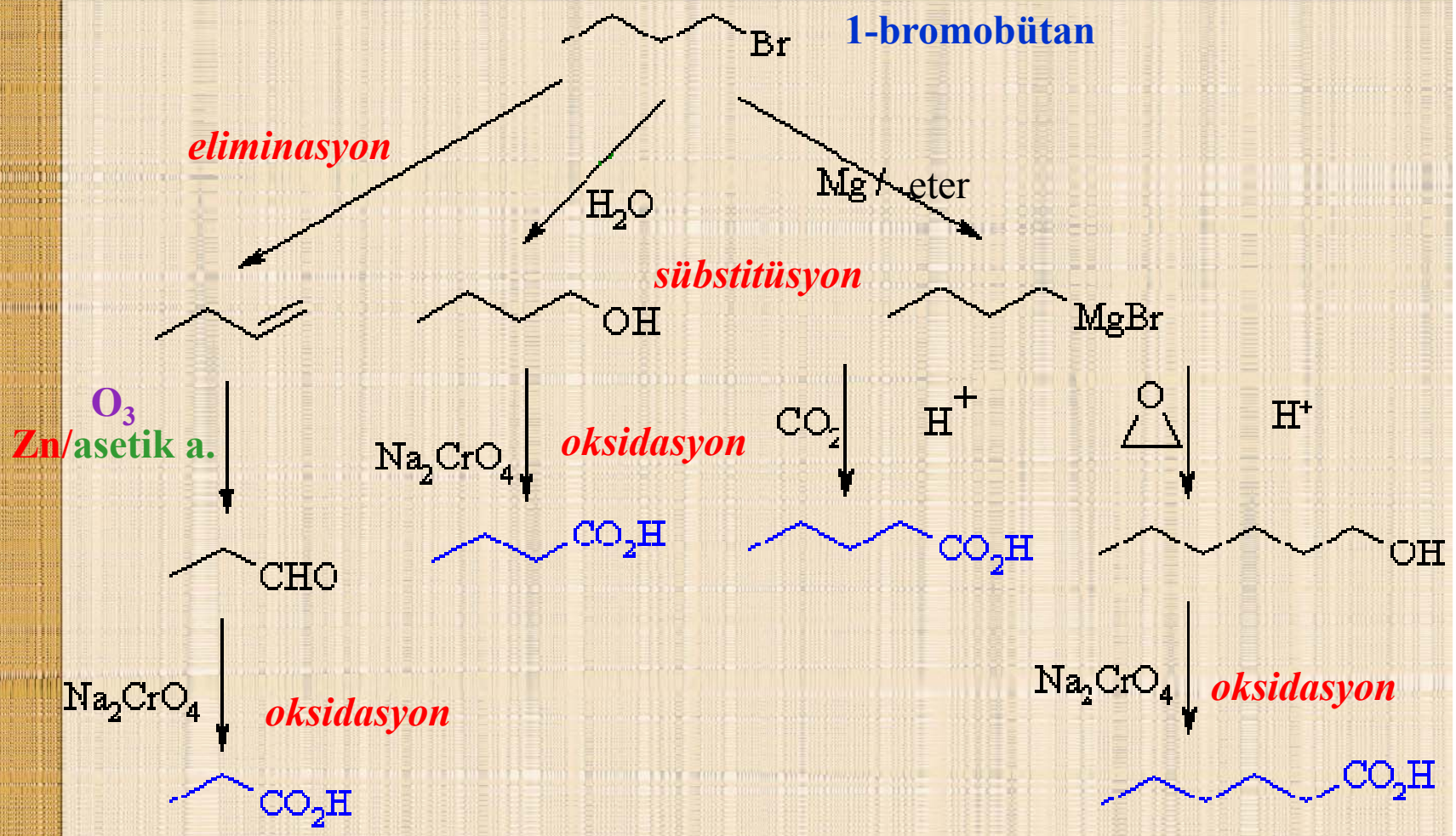

amonyak
[R]
primer amin
imin
hidrazin
hidrazon
hidroksil amin
oksim
semikarbazit
semikarbazon
Aril hidrazin
aril hidrazon

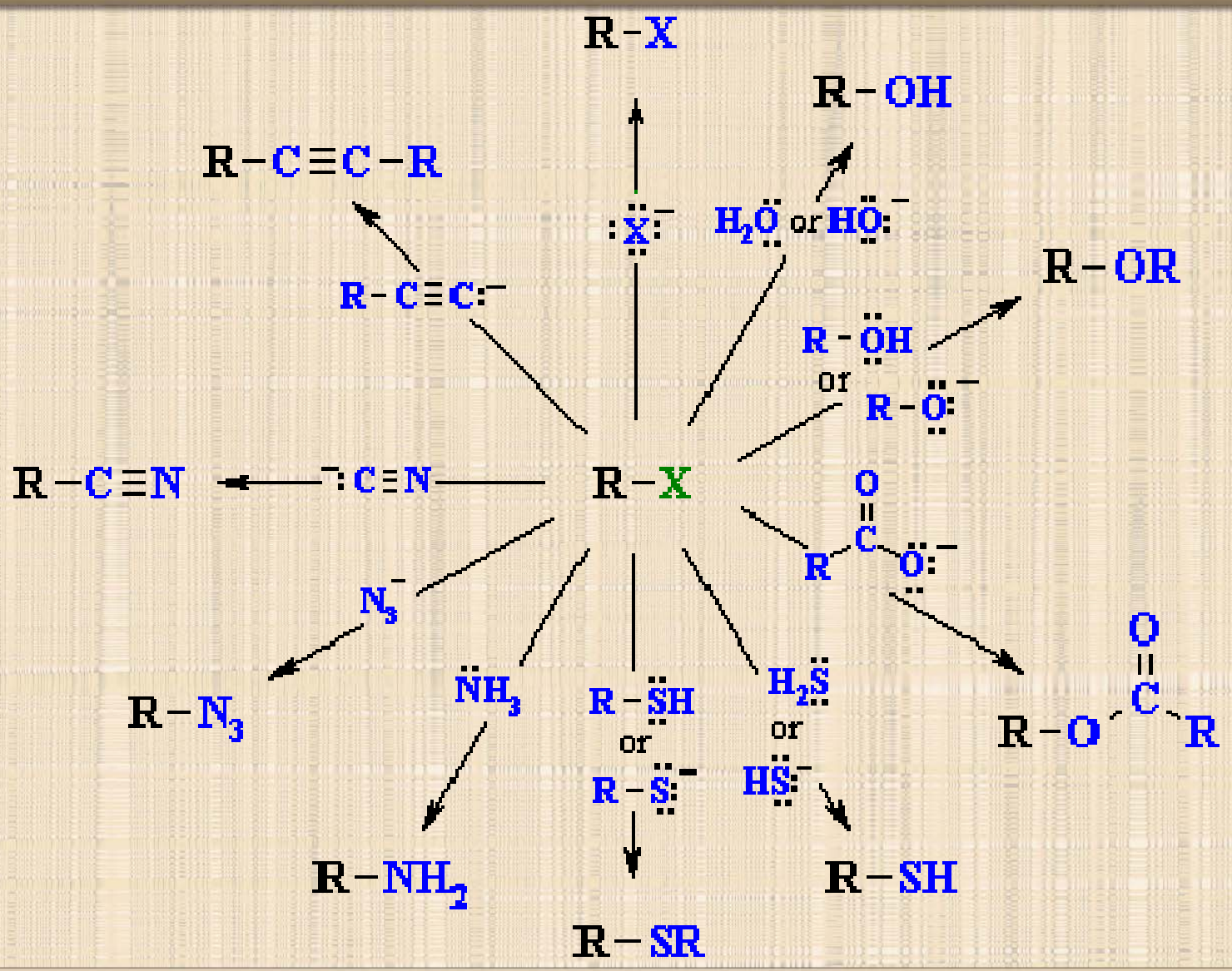
- Asitlik sıralaması

a) CH_3CO_2H >  > CH_3CH_2OH

pKa ~5 pKa ~ 10 pKa~ 16-20


Br
1-bromopropan
KOtBu
ısı
eliminasyon
sübstitüsyon
H_2O
Grignard reagent
Mg / eter
hidratasyon
aq. H_2SO_4
OH
MgBr
O_3
Zn/asetik a.
PDC
oksidasyon
H^+
CH_3CHO
Na_2CrO_4
oksidasyon
CH_3CH_2CHO
OH
CH_3MgBr
H^+
PDC
oksidasyon
OH
CHO
Na_2CrO_4
oksidasyon

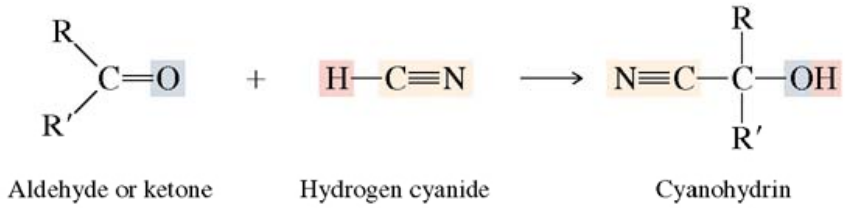

1-bromobütan
Br
eliminasyon
H_2O
Mg / eter
sübstitüsyon
OH
MgBr
O_3
Zn/asetik a.
Na_2CrO_4
oksidasyon
CO_2
H^+
O
H^+
CHO
CO_2H
CO_2H
OH
Na_2CrO_4
oksidasyon
Na_2CrO_4
oksidasyon
CO_2H
CO_2H


R−X
R−OH
R−C≡C−R
:X:⁻
H₂O or HO:⁻
R−OR
R−C≡C:⁻
R−OH
or
R−O:⁻
R−C≡N
⁻:C≡N
R−X
N₃⁻
R−N₃
NH₃
R−SH
or
R−S:⁻
H₂S
or
HS:⁻
R−O−C(=O)−R
R−NH₂
R−SR
R−SH

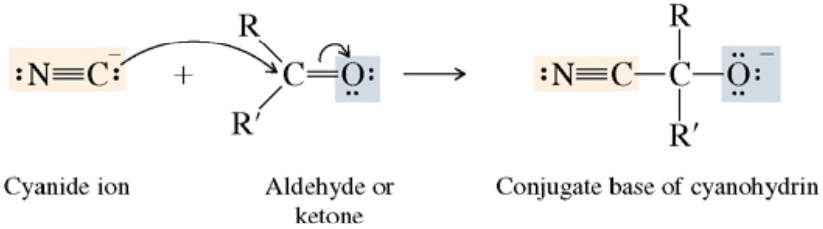
Mechanism of cyanohydrin formation from an aldehyde or ketone

Figure 17.7

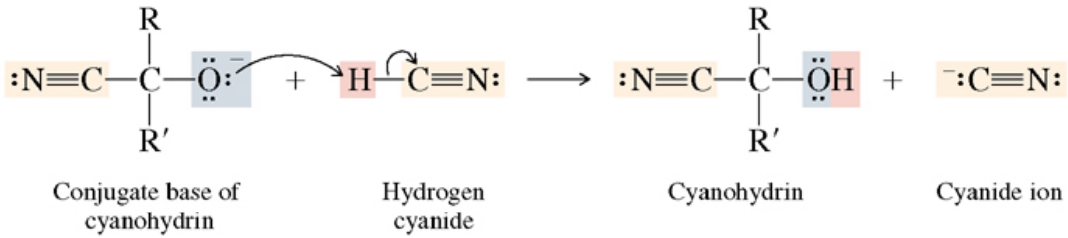
The overall reaction:



Step 1: Nucleophilic attack by the negatively charged carbon of cyanide ion at the carbonyl carbon of the aldehyde or ketone. Hydrogen cyanide itself is not very nucleophilic and does not ionize to form cyanide ion to a significant extent. Thus, a source of cyanide ion such as NaCN or KCN is used.



Step 2: The alkoxide ion formed in the first step abstracts a proton from hydrogen cyanide. This step yields the cyanohydrin product and regenerates cyanide ion.



Francis A. Carey, *Organic Chemistry,* Fourth Edition. Copyright © 2000 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.