Practical Pharmaceutical Organic Chemistry

Experiment #3

Identification of Alcohol and phenol

Identification of Alcohol- Part 1

Outline:

1. Physical and chemical properties.
   - Solubility.
   - Boiling point
   - Acidity.
   - The difference between Alcohol and Phenol.

2. Identification Test
   - Solubility Test
   - Iodoform Test
   - Lucas Test
   - Oxidation and reduction rxns.

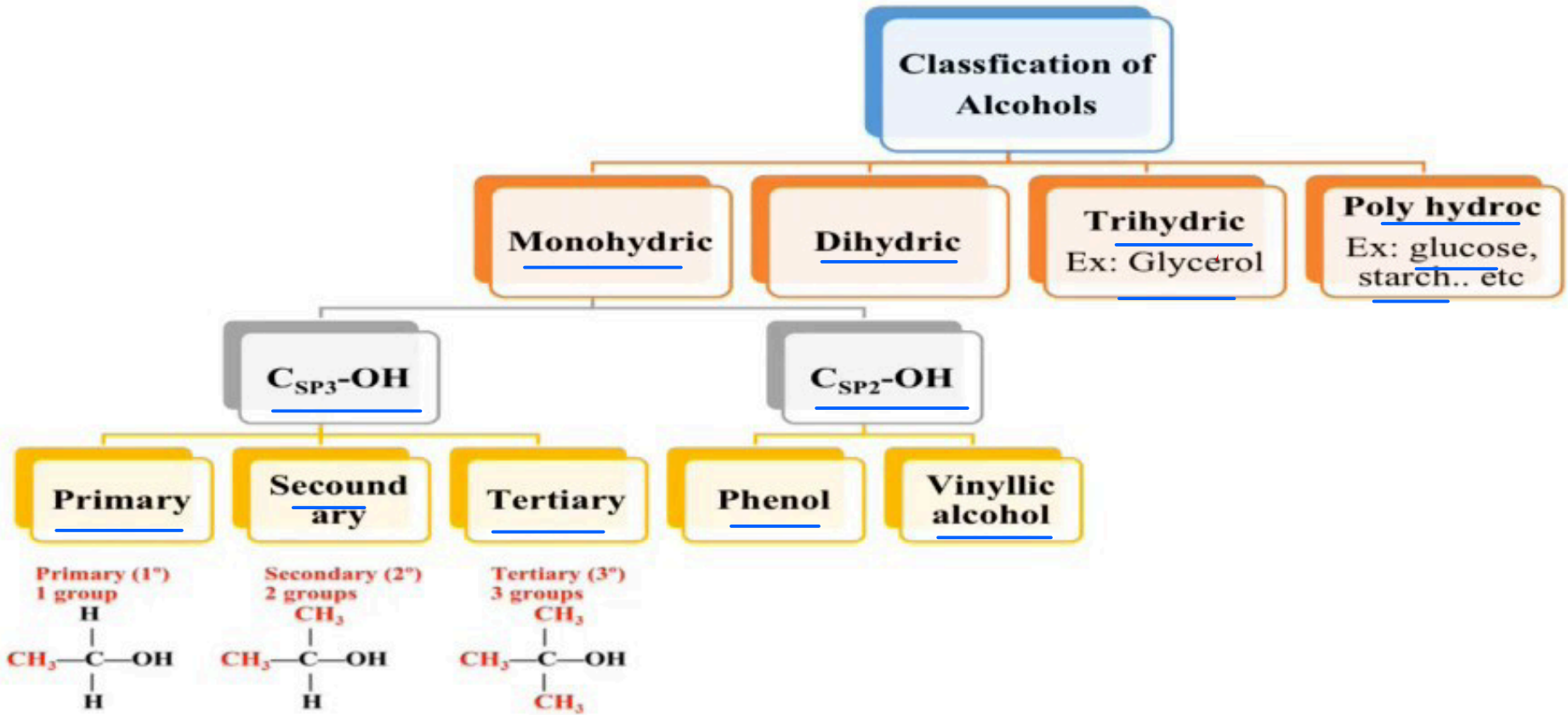
1. الخصائص الفيزيائية والكيميائية.
   > الذوبانية.
   > نقطة الغليان
   الحموضة.
   الفرق بين الكحول والفينول.

2. اختبار التحديد
   > اختبار الذوبانية
   > اختبار اليودوفورم
   . اختبار لوكاس
   تفاعلات الأكسدة والاختزال.

Identification of Alcohol- Part 1

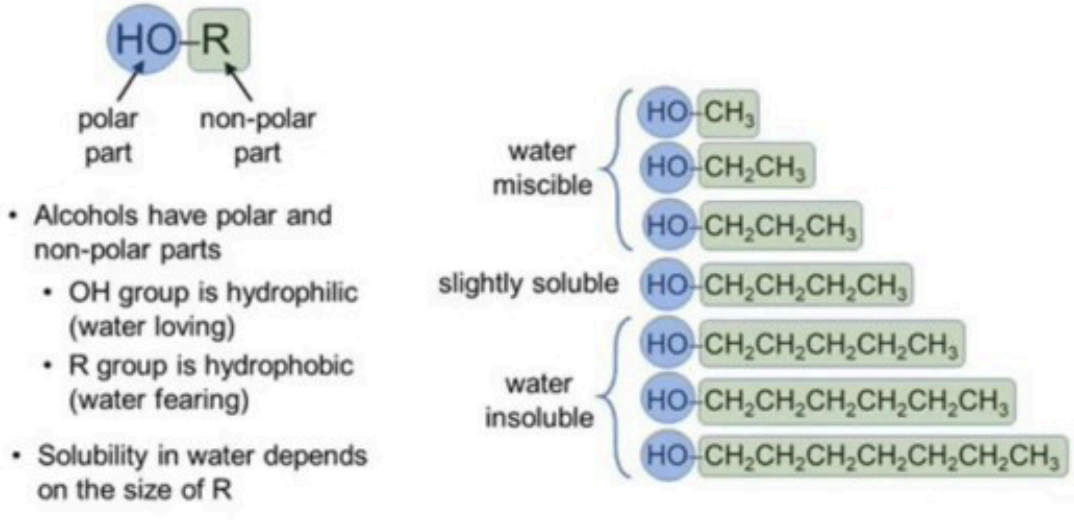
- The general formula for organic compound contain hydroxyl group is CnH2n+1OH.

الصيغة العامة للمركبات العضوية التي تحتوي على مجموعة هيدروكسيل هي CnH2n+1OH.



Identification of Alcohol- Part 1

➢ Solubility



- Alcohols of low molecular weight are water soluble due to their ability to form hydrogen bonds with water. Solubility in water decreases with 42 2R OH + 2Na 2RO Na+ + H2 increasing molar mass but increases with branching and with the number of hydroxyl (OH) groups.

- الكحولات ذات الوزن الجزيئي المنخفض قابلة للذوبان في الماء نظرًا لقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء. تقل الذوبانية في الماء مع زيادة الكتلة المولية، ولكنها تزداد مع التفرع وعدد مجموعات الهيدروكسيل (OH).

Solubility test:

1. **In each test tube, add 10 drops of one of the alcohols to be tested.**

1. في كل أنبوب اختبار، أضف 10 قطرات من أحد الكحولات المراد اختبارها.

2. **Add 2 mL of water to each test tube.**

3. **Shake very well.**

2. أضف 2 مل من الماء إلى كل أنبوب اختبار. 3. رج جيدًا.

4. **Record your observations and result.**

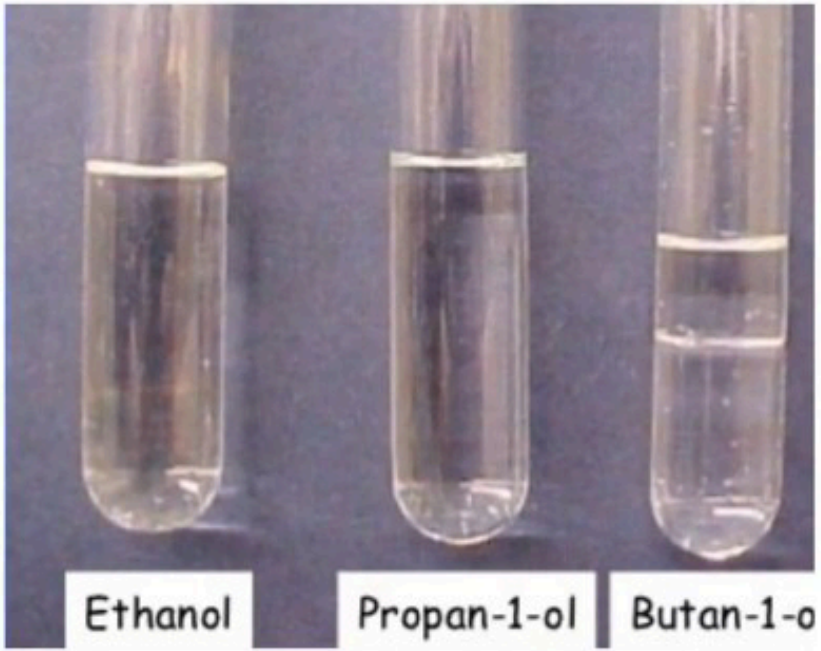
4. سجل ملاحظاتك ونتائجك.

Identification of Alcohol- Part 1

Identification Test

- Solubility Test with water at room temperature. (miscible or not miscible)

> اختبار الذوبان بالماء في درجة حرارة الغرفة.
> (قابل للامتزاج أو غير قابل للامتزاج)



Identification of Alcohol- Part 1

➢ Acidity

- Alcohols, like water, can show either acidic or basic properties at the O-H group.
- With a pKa of around 16-19 they are generally slightly weaker acids than water, but they are still able to react with strong bases such as Sodium hydride or reactive metals such as sodium.
- The salts that result are called alkoxides, with the general formula RO- M+.

- يمكن أن تُظهر الكحولات، مثل الماء، خصائص حمضية أو قاعدية في مجموعة O-H.

مع قيمة pKa تتراوح بين 16 و19، فهي عمومًا أحماض أضعف قليلاً من الماء، لكنها لا تزال قادرة على التفاعل مع قواعد قوية مثل هيدريد الصوديوم أو معادن نشطة مثل الصوديوم.

تسمى الأملاح الناتجة ألكوكسيدات، وصيغتها العامة RO-M+.

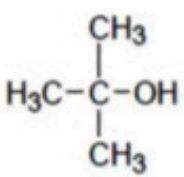
Identification of Alcohol- Part 1

اختبار لوكاس: يُستخدم محلول كلوريد الزنك في حمض الهيدروكلوريك المركز (كاشف لوكاس) للتمييز بين الكحولات الأولية والثانوية والثالثية. <

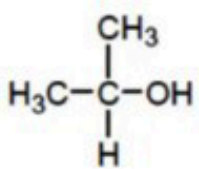
Identification Test

< اختبار لوكاس (حمض الهيدروكلوريك/كلوريد الزنك)

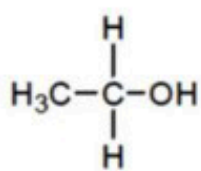
- Lucas Test (HCL/ZnCl2)
- The Lucas Test A solution of zinc chloride in concentrated hydrochloric acid (Lucas reagent) can be used to distinguish between primary, secondary and tertiary alcohols.
  - Used to identify tertiary alcohol — يُستخدم لتحديد الكحول الثالثي
  - Positive result by cloudiness formation. — نتيجة إيجابية من خلال تكوّن العكارة.
  - Stable carbocation — < كاربوكاتيون مستقر



3° alcohol



2° alcohol



1° alcohol

الكحولات (التي لا تزيد عن ست ذرات كربون) قابلة للذوبان في كاشف لوكاس، بينما كلوريدات الألكيل المقابلة لها غير قابلة للذوبان.

- **Alcohols (of no more than six carbons) are soluble in the Lucas reagent while the corresponding alkyl chlorides are not.**

تتفاعل الكحولات الثلاثية بسرعة حيث يشكل الكاشف طبقة كلوريد الألكيل غير القابلة للذوبان على الفور تقريبًا.

- **Tertiary alcohols react rapidly with the reagent forming an insoluble alkyl chloride layer almost immediately.**
- **Secondary alcohols react within 5-10 minutes,** تتفاعل الكحولات الثانوية خلال 5-10 دقائق.
- **while primary alcohols require several hours to react at room temperature (SN2 mechanism).**

بينما تتطلب الكحوليات الأولية عدة ساعات للتفاعل في درجة حرارة الغرفة (آلية SN2).

Procedure:

1-In each test tube, place 2 mL of Lucas' reagent

1- في كل أنبوب اختبار، ضع 2 مل من كاشف لوكاس

2. Add 6 drops of one of the alcohols to be tested.

2. أضف 6 قطرات من أحد الكحوليات المراد اختبارها.

3. Close the tubes with a piece of parafilm and shake well.

3. أغلق الأنابيب بقطعة من البارافيلم ورجها جيداً.

4. If no change occurs immediately, then place in water bath at (100oC) for 5-13 minutes.

4. إذا لم يحدث أي تغيير فوري، فضع العينة في حمام مائي عند درجة حرارة 100 درجة مئوية لمدة 5-13 دقيقة

5. Record your observations and result.

5. سجل ملاحظاتك ونتيجتك.

Positive results → White to cloudy mixture (immediately with 3° alcohols & within 5-10 min with 2° alcohols)

نتائج إيجابية ← خليط أبيض إلى معكر (مباشرةً مع الكحولات الثانوية وخلال 5-10 دقائق مع الكحولات الثانوية)

Identification of Alcohol- Part 1

Identification Test

- Iodoform Test (I_2 in KI/water) < اختبار اليودوفورم (I2 في KI/ماء)
  - Used to identify secondary alcohol تُستخدم لتحديد الكحول الثانوي.
  - Positive result (yellow precipitate) نتيجة إيجابية (راسب أصفر)

- This is a test is used to identify compounds that contain the grouping, methyl ketones (CH3-CO-R) , acetaldehyde CH3CO-H. and secondary alcohol RCH(OH)CH3.

- هذا اختبار يُستخدم لتحديد المركبات التي تحتوي على المجموعة، ميثيل كيتونات (CH3-CO-R)، أسيتالدهيد CH3CO-H، وكحول ثانوي RCH(OH)CH3.

- Alcohol are first oxidizes by the reagent to methyl ketones or acetaldehyde, which become iodinated and then cleaved by base to give bright yellow precipitate of iodoform.

- يتأكسد الكحول أولاً بواسطة الكاشف إلى ميثيل كيتونات أو أسيتالدهيد، والتي تصبح يودنة ثم تنقسم بواسطة قاعدة لإعطاء راسب أصفر ساطع من اليودوفورم.

$$R\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3 + 3I_2 + 2NaOH \rightarrow R\text{-}CO\text{-}CH_3 + 2NaI + 2H_2O$$

$$R\text{-}CO\text{-}CH_3 + 3I_2 + 4NaOH \rightarrow R\,CO\text{-}CI_3 + 3NaI + 3H_2O$$

$$R\text{-}CO\text{-}CI_3 + NaOH \rightarrow RCOONa + CHI_3\downarrow$$

1. Procedure
2. In each test tube, add 3 mL of 5% sodium hydroxide.
3. Add 10 drops of one of the alcohols to be tested.
4. Add 5-10 drops of iodine solution (or up to 0.5 mL) gradually.
5. Shake very well.
6. Allow to stand for 3-5 minutes.
7. Record your observations and result.

Positive results → Bright yellow precipitate

٢. أضف ٣ مل من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز ٥٪ إلى كل أنبوب اختبار.

٣. أضف ١٠ قطرات من أحد الكحولات المراد اختبارها.

4. أضف 5-10 قطرات من محلول اليود (أو حتى 0.5 مل) تدريجيًا.

5. رجّ جيدًا.

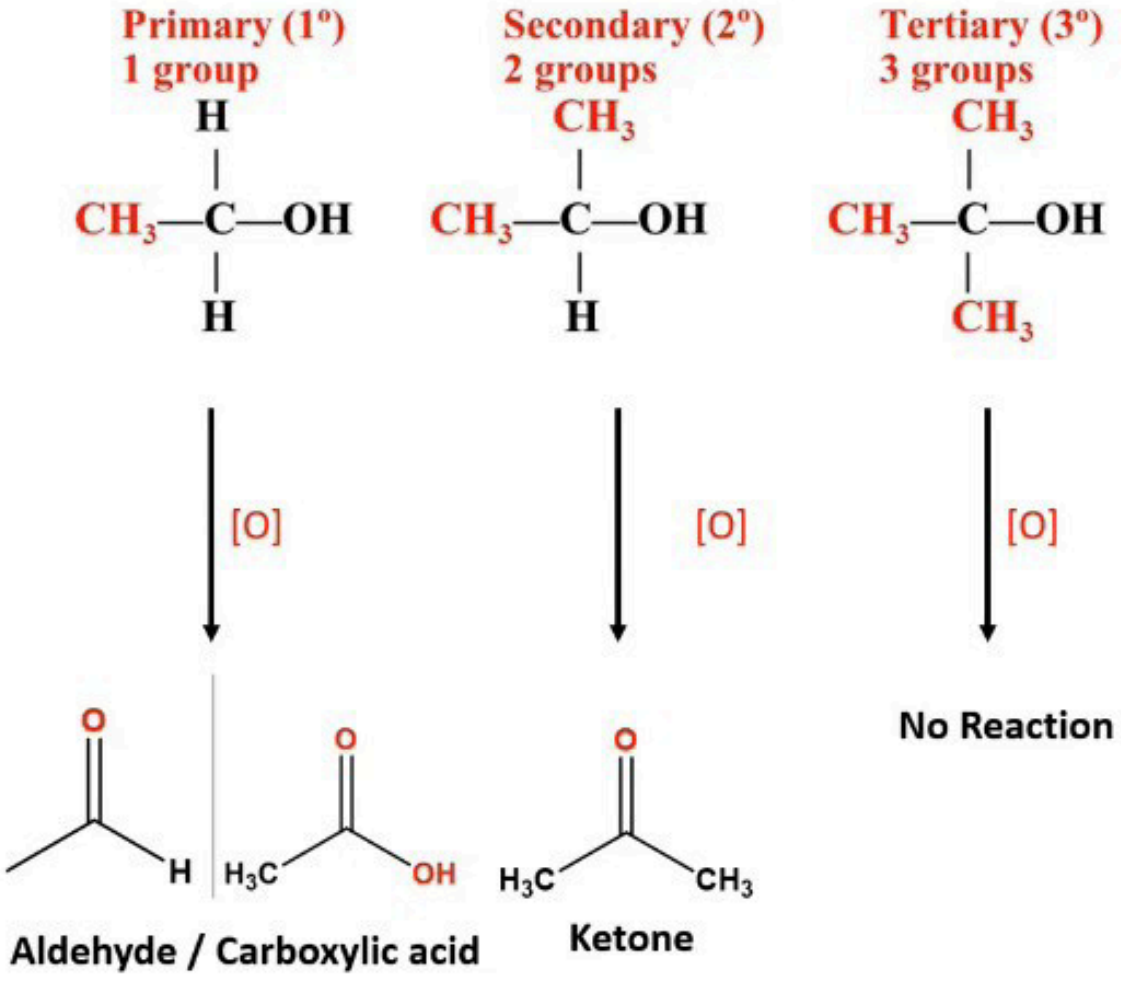
6. اتركه لمدة 3-5 دقائق. 7. سجل ملاحظاتك والنتيجة. نتائج إيجابية ← راسب أصفر فاتح

Reaction with the oxidizing substances

Outline :

1. Oxidation & Reduction Definition.
2. Oxidation by Jones Reagent **(K2Cr2O7).**
3. Test Result for oxidation to aldehyde Only
4. Oxidation by Potassium Permanganate **(KMnO4).**
5. Test Result for oxidation to carboxylic acid by **KMnO4**

Oxidation & Reduction Definition. .1



يعتمد معدل التفاعل على أحد العوامل التالية: 1. قوة العامل المؤكسد 2. التركيز 3. درجة الحرارة 4. الرقم الهيدروجيني

Rate of reaction depend one :
1. Strength of oxidizing agent
2. Concentration
3. Temp
4. pH

الأكسدة: (عامل مختزل) 1. فقدان e- أو 2 H+. اكتساب O

Oxidation : [reducing agent]
1. Loss e- or H+
2. Gain O

Reduction : [oxidizing agent]
1. Gain e- or H+
2. Loss O

الاختزال: (عامل مؤكسد) 1. اكتساب e- أو 2 H+. فقدان O

3. Chromic Acid Oxidation of Alcohols

3. أكسدة الكحولات بحمض الكروميك

Primary and secondary alcohols are oxidized by chromic acid to the corresponding carboxylic acids and ketones respectively.

تتأكسد الكحولات الأولية والثانوية بواسطة حمض الكروميك إلى الأحماض الكربوكسيلية والكيتونات المقابلة لها على التوالي.

Tertiary alcohols are generally unreactive under similar conditions.

الكحولات الثالثية غير نشطة عمومًا في ظل ظروف مماثلة.

When alcohols are oxidized, they reduce chromium (VI) to Cr (III)

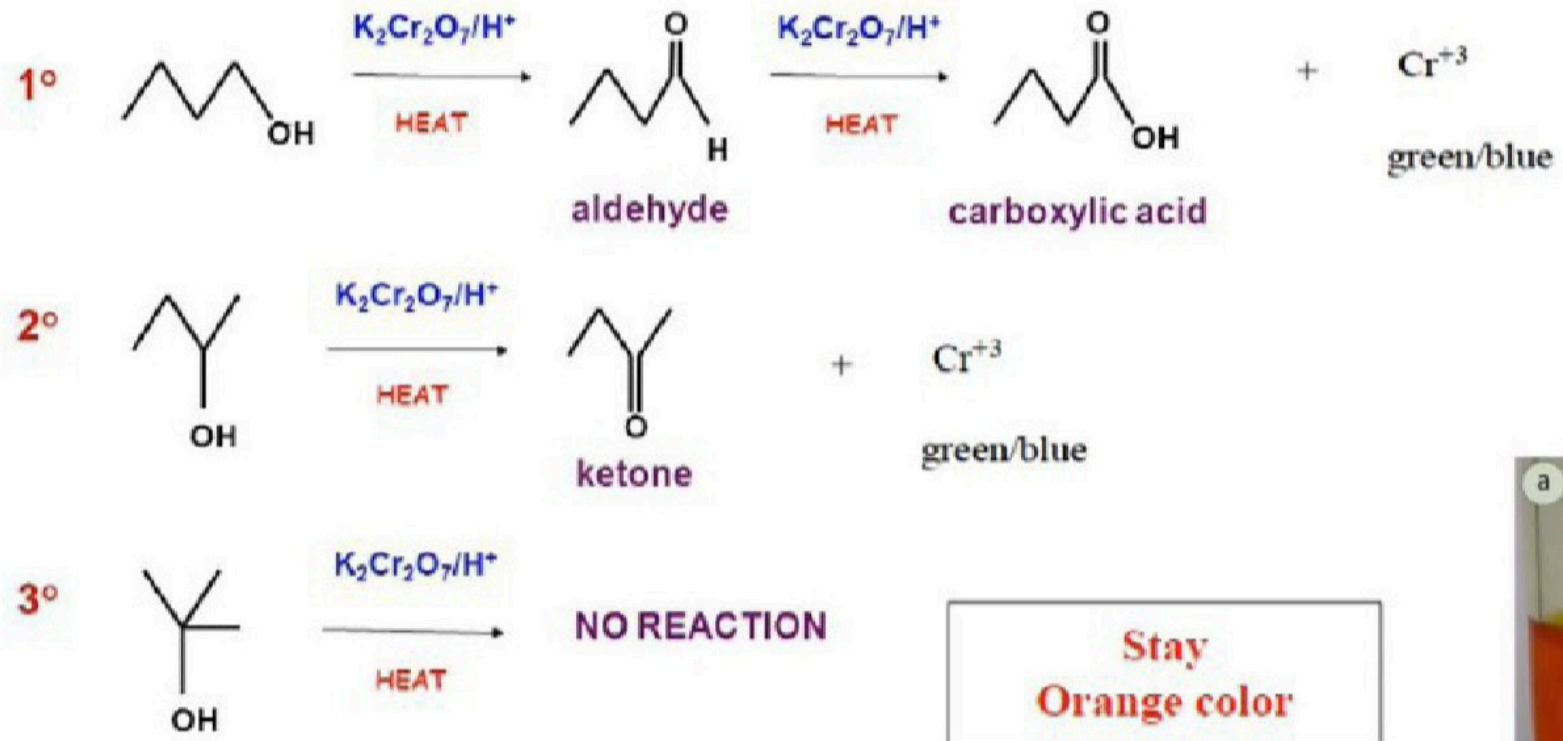
عند أكسدة الكحولات، فإنها تختزل الكروم (VI) إلى Cr (III)

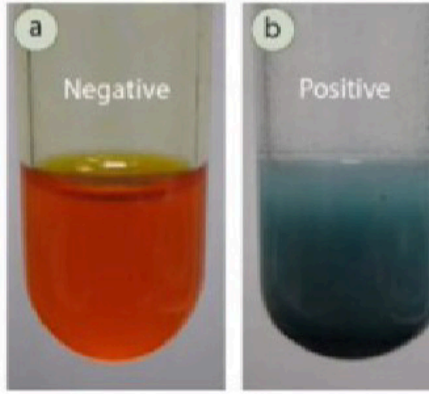
changing the color of the solution from orange to green.

Oxidation therefore offers a method for distinguishing primary and secondary alcohols from tertiary alcohols.

مما يغير لون المحلول من البرتقالي إلى الأخضر. لذلك، توفر الأكسدة طريقة للتمييز بين الكحولات الأولية والثانوية والكحولات الثالثية.

2. Oxidation by Jones Reagent ($K_2Cr_2O_7$):





To stop it on aldehyde formation either:

- ✓ **Add excess alcohol to consume all Oxidizing agent**
- ✓ **Remove produced aldehyde (like distillation)**

أضف كمية زائدة من الكحول لاستهلاك كل عامل مؤكسد. أزل الألدهيد الناتج (مثل التقطير)

1-In each test tube, place 5 mL of Chromic Acid Reagent (1% potassium dichromate solution).

1- في كل أنبوبة اختبار، ضع 5 مل من كاشف حمض الكروميك (1% محلول ثاني كرومات البوتاسيوم).

2- Add (up to 10 drops) of concentrated sulfuric acid.

3-Mix thoroughly and add 2 drops of one of the alcohol to be tested and shake.

4-Record your observations and result. Positive results → Green solution will be formed.

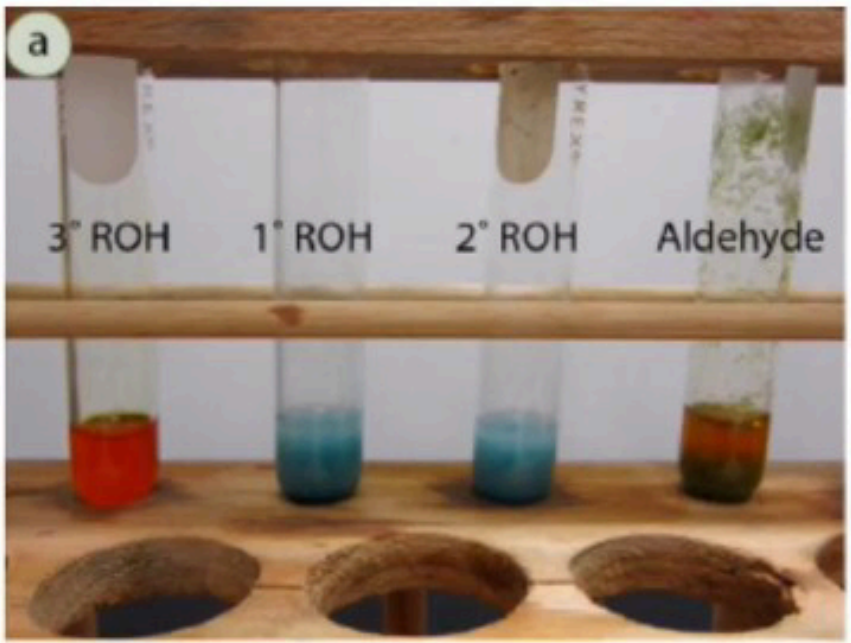
2- إضافة (حتى 10 قطرات) من حامض الكبريتيك المركز. 3- أخلطي المكونات جيداً وأضيفي قطرتين من أحد الكحوليات المراد اختبارها ورجها.

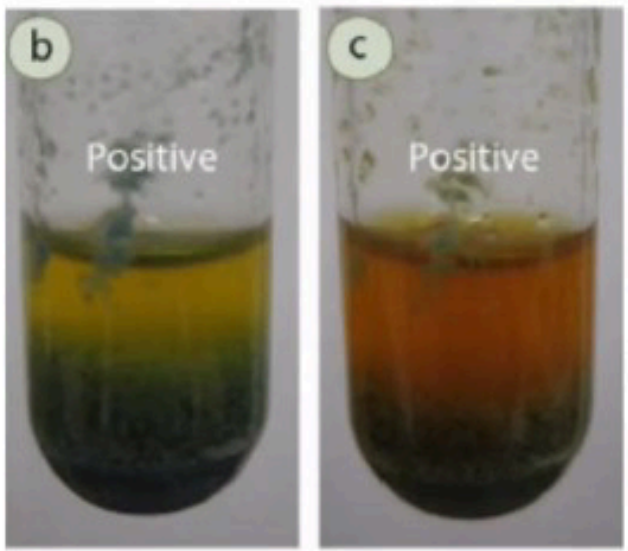
4- سجل ملاحظاتك والنتيجة. نتائج إيجابية > سيتم تشكيل المحلول الأخضر.

Test Result for oxidation to aldehyde Only

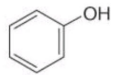
$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[[O]]{K_2Cr_2O_7/H^+} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$$

Ethanol Ethanal





Mirror Test Result



phenol

II. PHENOLS

تتضمن التفاعلات الأكثر شيوعًا للفينولات كسر الرابطة H-0 والاستبدال العطري الإلكتروفيلي المعتاد في الحلقة العطرية.

The most common reactions of phenols involve breaking the O-H bond and the usual electrophilic aromatic substitution at the aromatic ring.

- The characteristic property that differentiates phenols from alcohols is acidity.

الخاصية المميزة التي تميز الفينولات عن الكحولات هي الحموضة.

- Phenols are stronger acids than alcohols and react with sodium hydroxide, whereas alcohols do not.

الفينولات أحماض أقوى من الكحولات وتتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم، في حين أن الكحولات لا تفعل ذلك.

- The reason for this difference is that the phenoxide ion is resonance-stabilized whereas the alkoxide ion is not

والسبب في هذا الاختلاف هو أن أيون الفينوكسيد مستقر بالرنين في حين أن أيون الألكوكسيد ليس كذلك

Acidity of Phenols

Procedure

في كل من أنابيب الاختبار الثلاثة، أضف 0.4 مل أو 0.2 جم من الفينول

In each of three test tubes add 0.4 mL or 0.2 g of phenol

Add 1 mL of water to each tube, shake and note whether the compound dissolves.

If not add 2 mL of 10% NaOH solution and observe the result.

أضف 1 مل من الماء إلى كل أنبوب، ورجه، ولاحظ ما إذا كان المركب قد ذاب. إذا لم يذب، أضف 2 مل من محلول NaOH بنسبة 10٪ ولاحظ النتيجة.

Ferric Chloride Test :

تتم الإشارة إلى وجود المجموعة الفينولية (أو المجموعة الإينولية) في المركب من خلال تكوين مركب الحديد البنفسجي (أو الأحمر) عند معالجته بمحلول كلوريد الحديديك.

The presence of a phenolic (or enolic group) in a compound is indicated by the formation of a violet (or red) iron complex when treated with a ferric chloride solution.

1-In a test tube, place 3 mL of water.

2. Add 5 drops of the phenol solution.

3. Add 1-2 drops of 1% ferric chloride solution.

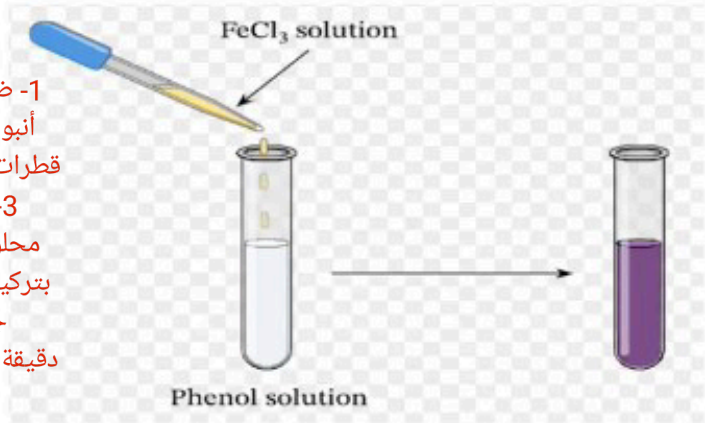
4. Shake well and allow to stand for 1-2 minutes.

5. Record your observations and result.

Positive results → violet solution will be formed

نتائج إيجابية ← سيتكون محلول بنفسجي

1- ضع 3 مل من الماء في أنبوب اختبار. 2- أضف 5 قطرات من محلول الفينول. 3- أضف 1-2 قطرة من محلول كلوريد الحديديك بتركيز 1%. 4- رج الأنبوب جيدًا واتركه لمدة 1-2 دقيقة. 5- سجل ملاحظاتك ونتيجتك.



EXPERIMENT 3
ALCOHOLS AND PHENOLS
Report Sheet

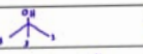
Name		Section no:	

➢ **OBJECTIVES:**

- Determine the chemical properties of alcohols & Phenols
- Identify the chemical properties of the unknown

➢ **ALCOHOLS:**

I. Solubility of Alcohols in Water

Alcohol	Structure	Solubility
ethanol	C_2H_6O	✓
1-butanol	$C_4H_{10}O$	X
2-methyl-2-propanol	 $C_4H_{10}O$	✓
ethylene glycol	$C_2H_6O_2$	✓

What general conclusions can you draw concerning the solubility of alcohols in water?

* Solubility $\alpha \frac{1}{M.W}$
* Solubility α number of Branches
* Solubility α number of Hydroxyl Group

II. Oxidation of Alcohols with Chromic Acid

Alcohol	Result (+ or –)	Observations (color, ppt,...)
1-butanol	+	Color Change to Green
2-butanol	+	
2-methyl-2-propanol	–	No Color Change

III. Lucas Test

Alcohol	Result (+ or –)	Observations (color, ppt,...)
1-butanol	–	No thing
2-butanol	+	Cloudy & White after heating
2-methyl-2-propanol	+	Cloudy & white mixter

Arrange the three alcohols according to their rates of reaction with the Lucas reagent: 2-methyl-2-propanol > 2-Butanol > 1-Butanol

- 3° alcohol – immediately
- 2° alcohol – 5-10 min with heating
- 1° alcohol – take several hours

IV. Iodoform Test

2° alcohol & ethanol ⇒ Give (+) result

Alcohol	Result (+ or –)	Observations (color, ppt,...)
1-butanol	–	Nothing
2-butanol	+	Bright yellow ppt
2-methyl-2-propanol	–	Nothing

➢ **PHENOLS**

I. Ferric Chloride Test

Alcohol	Result (+ or –)	Observations (color, ppt,...)
Cyclohexanol	Insoluble	
Phenol	+	Violet color

➢ **Unknown Alcohol Determination:**

According to your unknown

Unknown ID:		
Test used	**Observation**	**Result**
Chromic Acid Oxidation		
Lucas Test		