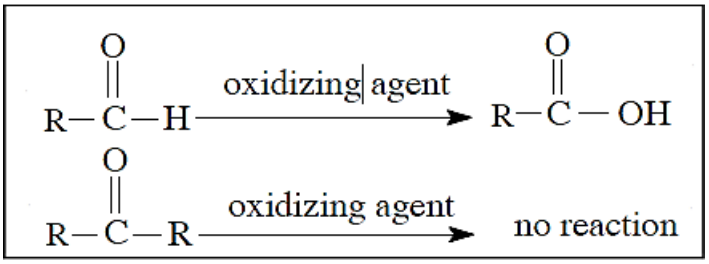
مجموعة الكربونيل مشتركة بين الألدهيدات والكيتونات، ونتيجة لذلك، تتفاعل كلتا فئتي المركبات بشكل مشابه مع العديد من الكواشف. يُستخدم 2،4-ثنائي نيتروفينيل هيدرازين بشكل شائع لاختبار كلا النوعين من المركبات. ومع ذلك، فإن السلوك المميز للألدهيدات هو تفاعلها مع عوامل الأكسدة الخفيفة التي تؤكسدها إلى أحماض كربوكسيلية، بينما تبقى الكيتونات، التي يصعب أكسدتها، تبقى دون اكسده

EXPERIMENT 4: ALDEHYDES AND KETONES

Classification, Tests and Derivatives

INTRODUCTION

The carbonyl group is common to both aldehydes and ketones, and as a result, both classes of compounds react similarly with many reagents. 2,4-Dinitrophenylhydrazine is commonly used to test for both types of compounds. However, a distinguishing behavior of aldehydes is their reaction with mild oxidizing agents which oxidize them to carboxylic acids while ketones, which are more difficult to oxidize, remains unchanged.



تستفيد العديد من الاختبارات المعملية التي تميز بين الألدهيدات والكيتونات من هذا الاختلاف في السلوك تجاه المؤكسدات. أحد هذه الاختبارات هو اختبار مرآة تولنز الفضية، حيث يتم اختزال أيون معقد الأمونيا الفضية، بواسطة الألدهيدات، إلى فضة معدنية. كما أن محاليل فهلنج وبنديكت هي كواشف تمييزية حيث يتم اختزال أيون Cu120، المرتبط بالطرطرات أو السترات على التوالي، إلى أكسيد النحاس الأحادي الأحمر (Cu2O) بواسطة الألدهيدات وليس الكيتونات.

Several laboratory tests that distinguish between aldehydes and ketones, therefore, take advantage of this difference in behavior towards oxidants. One of these is *Tollens'* silver mirror test, in which a silver ammonia complex ion is reduced, by aldehydes, to metallic silver. *Fehling's* and *Benedict's* solutions are also distinguishing reagents where the Cu(II) ion, complexed to tartarate or citrate respectively, is reduced to red cuprous oxide (Cu_2O) by aldehydes but not ketones.

Carbonyl compounds (aldehydes and ketones) are conveniently identified through a number of easily prepared derivatives. These include oximes, phenylhdrazones, 2,4-dinitrophenylhydrazones and semicarbazones. These derivatives are ideal because they are easily purified, crystalline solids with sharp melting points. The mechanism of formation of these closely related derivatives involves a typical nucleophilic addition at the carbonyl carbon followed by eliminationof a water molecule.

يتم التعرف على مركبات الكربونيل (الألدهيدات والكيتونات) بسهولة من خلال عدد من المشتقات سهلة التحضير. وتشمل هذه الأوكسيمات، والفينيل هيدرازونات، و2،4-ثنائي نيتروفينيل هيدرازونات، والسيميكاربازونات. هذه المشتقات مثالية لأنها مواد صلبة بلورية سهلة التنقية ذات نقاط انصهار حادة. تتضمن آلية تكوين هذه المشتقات المتشابهة إضافة نيوكليوفيلية نموذجية عند ذرة الكربون الكربونيلية، متبوعةً بإزالة جزيء ماء.

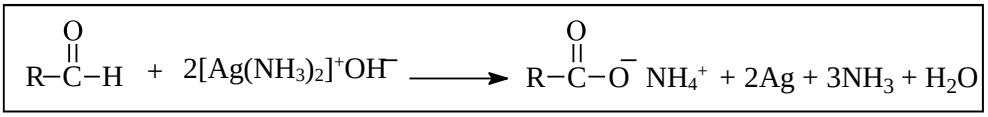
1. في كل أنبوب اختبار، أضف 2 مل من الإيثانول.2. أضف 5 قطرات من مركبات الكربونيل المراد اختبارها واخلطها. 3. أضف 2 مل من كاشف 2،4-ثنائي نيتروفينيل هيدرازين ورج جيدًا. 4. سجل ملاحظاتك والنتيجة

1. In each test tube, add **2** mL of ethanol.
2. Add **5** drops of the carbonyl compounds to be tested and mix.
3. Add **2** mL of **2,4-dinitrophenylhydrazine** reagent and shake well.
4. Record your observations **and** result

Positive results → Bright orange to yellow precipitate

النتائج الإيجابية ← راسب برتقالي فاتح إلى أصفر

2. Tollens' Silver Mirror Test



PROCEDURE

Glassware: 3 test tubes
The following carbonyl compounds to be tested: Acetone, formaldehyde, or benzaldehyde.

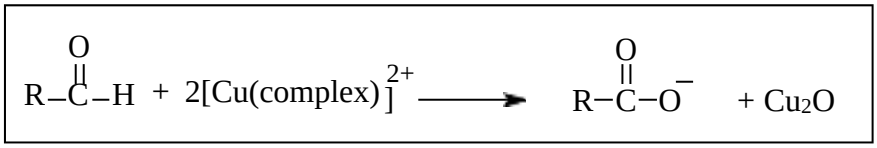
1. In each test tube, add 3 mL of **Tollens' reagent**.
2. Add **3-4** drops of the carbonyl compounds to be tested and mix.
3. Shake the tubes vigorously and allow to stand for **5** minutes.
4. Place the tube in a hot water bath (**50ºC**) for **3-5** minutes.
5. Record your observations **and** result.

1. أضف 3 مل من كاشف تولنز إلى كل أنبوب اختبار 2. أضف 3-4 قطرات من مركبات الكربونيل المراد اختبارها واخلطها. 3. رج الأنابيب بقوة واتركها لمدة 5 دقائق. 4. ضع الأنبوب في حمام مائي ساخن (50 درجة مئوية) لمدة 3-5 دقائق. 5. سجل ملاحظاتك والنتيجة.

Positive results → Dark grey precipitate to silver mirror

نتائج إيجابية > راسب رمادي داكن يتحول إلى مرآة فضية

3. Fehling's and Benedict's Tests



PROCEDURE

Glassware: 2 test tubes
The following carbonyl compounds to be tested: Acetone, or benzaldehyde.

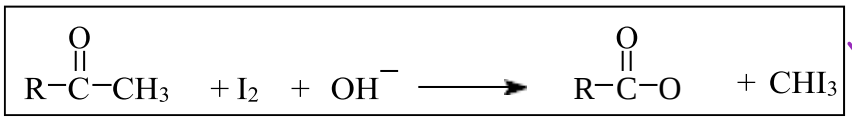
1. في كل أنبوب اختبار، أضف 2 مل من كاشف فهلنج A و2 مل من كاشف فهلنج B واخلط.
2. أضف 5-3 قطرات من مركبات الكربونيل المراد اختبارها واخلط. 3. ضع أنبوب الاختبار في كأس من الماء المغلي لمدة 15-20 دقيقة. 4. سجل ملاحظاتك والنتيجة.

1. In each test tube, add both **2** mL of **Fehling's reagent A** and **2** mL of **Fehling's reagent B** and mix.
2. Add **3-5** drops of the carbonyl compounds to be tested and mix.
3. Place the test tube in a beaker of boiling water for **15-20** minutes.
4. Record your observations **and** result.

Positive results → Dark red to dark brown precipitate

النتائج الإيجابية -> راسب أحمر داكن إلى بني داكن

4. The Iodoform Test



PROCEDURE

Glassware: 5 test tubes
The following alcohols to be tested: Acetone, formaldehyde, 2-propanol, 2-pentanone, and 3-pentanone.

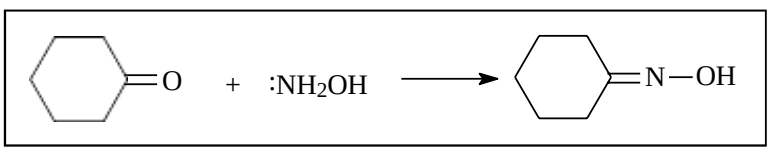
1. In each test tube, add **3** mL of **5% sodium hydroxide**.
2. Add 10 drops of one of the alcohols to be tested**.**
3. Add **5-10** drops of **iodine solution (**or up to **0.5** mL) gradually.
4. Shake very well.
5. Allow to stand for **3-5** minutes.
6. Record your observations **and** result.

1. في كل أنبوب اختبار، أضف 3 مل من هيدروكسيد الصوديوم بنسبة 5%. 2. أضف 10 قطرات من أحد الكحولات المراد اختبارها. أضف 5-10 قطرات من محلول اليود (أو حتى 0.5 مل) تدريجيًا. رج جيدًا. 4. رج جيدا 5. اتركه لمدة 3-5 دقائق. 6. سجل ملاحظاتك ونتيجتك.

Positive results → Bright yellow precipitate

نتائج إيجابية > راسب أصفر فاتح

5. Cyclohexanone Oxime



أضف 10 مل من كاشف 2،4-ثنائي نيتروفينيل هيدرازين إلى 10 قطرات من الأسيتون في 10 مل من الإيثانول، واترك المزيج في درجة حرارة الغرفة لبضع دقائق. عادةً ما يحدث ترسيب الأسيتون 2،4-ثنائي نيتروفينيل هيدرازين على الفور: قد تتطلب مركبات الكربونيل الأخرى 5-6 دقائق أو حتى عدة ساعات. عند اكتمال التبلور، برّد المزيج في حمام ثلجي، واجمع البلورات. أعد التبلور من الإيثانول، وجفف البلورات الناتجة، وحدد درجة انصهارها.

PROCEDURE.

Add 10 mL of 2, 4-dinitrophenylhydrazine reagent to 10 drops of acetone in 10 mL of ethanol and allow the mixture to standat room temperature for a few minutes. Precipitation of the acetone 2, 4-dinitrophenylhdrazone usually occurs immediately; other carbonyl compounds may require 5-6 minutes or even several hours. When crystallization is complete, cool the mixture in an ice bath, and collect the crystals. Recrystallize from ethanol, dry the resulting crystals and determine their melting point.

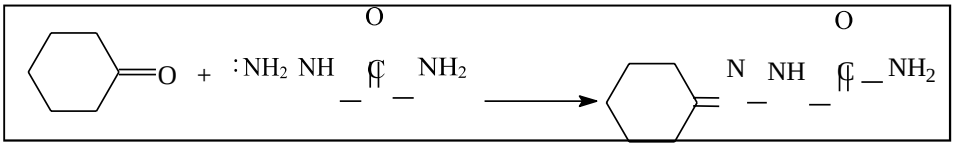
NOTE: Derivatives of phenylhydrazine are suspected carcinogens.

Handle with care and avoid skin contact.

ملاحظة: مشتقات فينيل هيدرازين يُشتبه في كونها مواد مسرطنة.

تعامل بحذر وتجنب ملامسة الجلد.

8. Cyclohexanone Semicarbazide



PROCEDURE.

In a test tube dissolve 1g semicarbazide hydrochloride and 1.5 g sodium acetate in 10 mL of water, add 1 mL of cyclohexanone and shake vigorously. Place the test tube in a beakerof boiling water for 5 minutes then cool to room temperature. Place inan ice bath and scratch the sides of the tube with a glass rod until crystallization is complete. Filter the crystals, wash with a little water, and recrystallize from ethanol. Dry the crystals and determine their melting point.

في أنبوب اختبار، قم بإذابة 1 غرام من هيدروكلوريد السيميكاربازيد و1.5 غرام من أسيتات الصوديوم في 10 مل من الماء، أضف 1 مل من السيكلوهكسانون ورجّ بقوة. ضع أنبوب الاختبار في كأس من الماء المغلي لمدة 5 دقائق ثم برّده إلى درجة حرارة الغرفة. ضعه في حمام ثلجي واخدش جوانب الأنبوب بقضيب زجاجي حتى يكتمل التبلور. قم بترشيح البلورات، واغسلها بقليل من الماء، وأعد بلورتها من الإيثانول. جفف البلورات وحدد درجة انصهارها.

II. IDENTIFICATION OF AN UNKNOWN CARBONYL COMPOUND

Procedure. While the various derivatives are drying, obtain

الإجراء. أثناء تجفيف المشتقات المختلفة، احصل علىاطلب من مُدرّسك مُركبًا مجهولًا، ثمّ حدّد هويته كما يلي: استخدم اختبار تولين لتحديد ما إذا كان المركب ألدهيدًا أم كيتونًا. إذا كان المركب المجهول كيتونًا، فقم بإجراء اختبار اليودوفورم لتحديد ما إذا كان ميثيل كيتون.

anunknown from your instructor and proceed to identify it as follows: Use *Tollen's* test to determine whether the compound is an aldehyde or a ketone. If the unknown is a ketone, perform the iodoform test to determine if it is a methyl ketone.

Finally prepare a crystalline derivative of the unknown to determine its identity.

أخيرًا، حضّر مشتقًا بلوريًا من المركب المجهول لتحديد هويته. يتم اختيار المركب المجهول من الألدهيدات والكيتونات المدرجة أدناه:

The unknown is selected from the aldehydes and ketones listed below:

Table 3. Derivatives of some aldehydes and ketones

Compound	Formula	Oxime	Phenyl-hydrzone	2,4-DNP	Semi-carbazone
Ethyl methyl ketone	$CH_3CH_2COCH_3$	oil	oil	116	136
Diethyl ketone	$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	69	oil	156	139
Furfural	$C_4H_3O.CHO$	75	79	229;212	202
Crotonaldehyde	$CH_3CH = CHCHO$	119	56	190	199
Benzaldehyde	C_6H_5CHO	35	158	237	224
Cyclohexanone	$C_6H_{10}O$	91	81	162	167
2-Heptanone	$CH_3(CH_2)_4COCH_3$	oil	207	89	127
n-Heptanal	$CH_3(CH_2)_5CHO$	57	oil	108	109
Acetophenone	$C_6H_5COCH_3$	59	105	239	199
2-Octanone	$CH_3(CH_2)_5COCH_3$	oil	oil	58	123
Salicylaldehyde	$C_6H_4(OH)CHO$	63	143	252	231

Useful links

Aldehydes and Ketones (Tests)/Organic Chemistry Lab)
https://www.youtube.com/watch?v=1IaaMeGQwdg