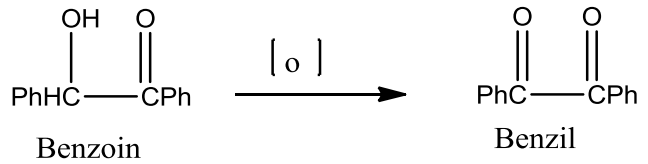


3- إعادة الترتيب :-

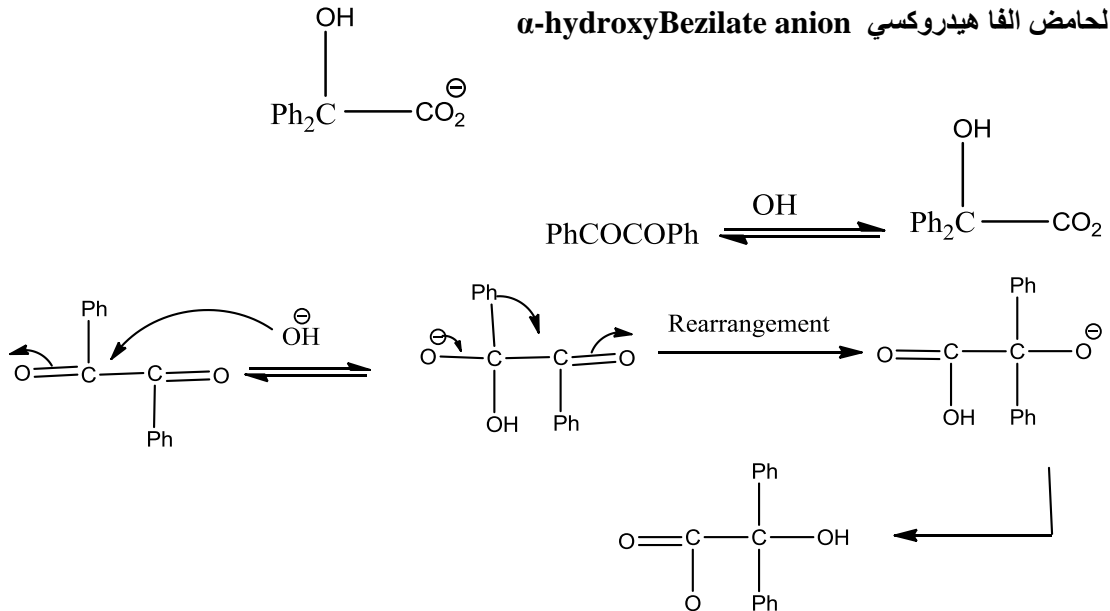
أعادة ترتيب حامض البنزويك :- أكسدة البنزوين تؤدي الى تكوين البنزلBenzil



ليكون الأيون السالب

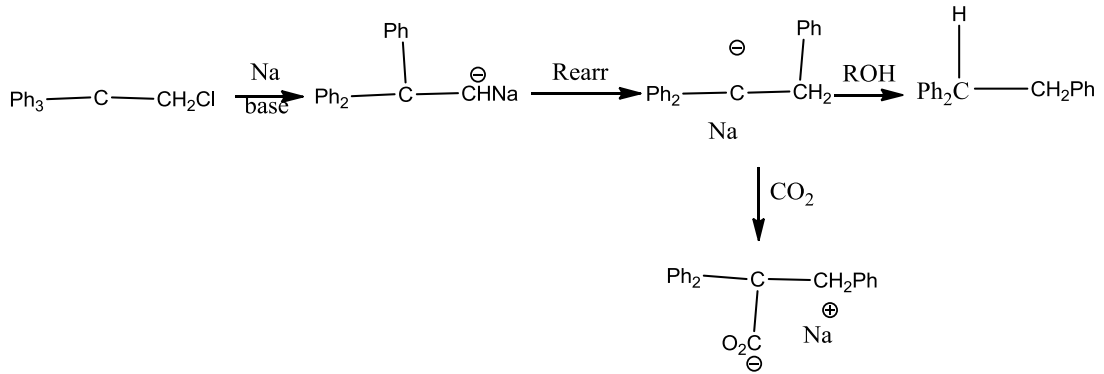
والبنزل يعاني من إعادة ترتيب في محيط قاعدي (OH)

لحامض الفا هيدروكسي α -hydroxyBenzilate anion

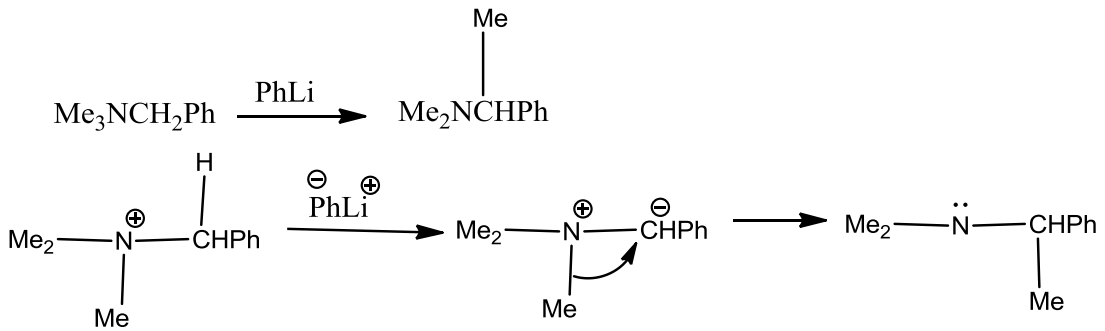
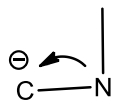


انتقال 1,2- لمجاميع أريل من ذرة كاربون

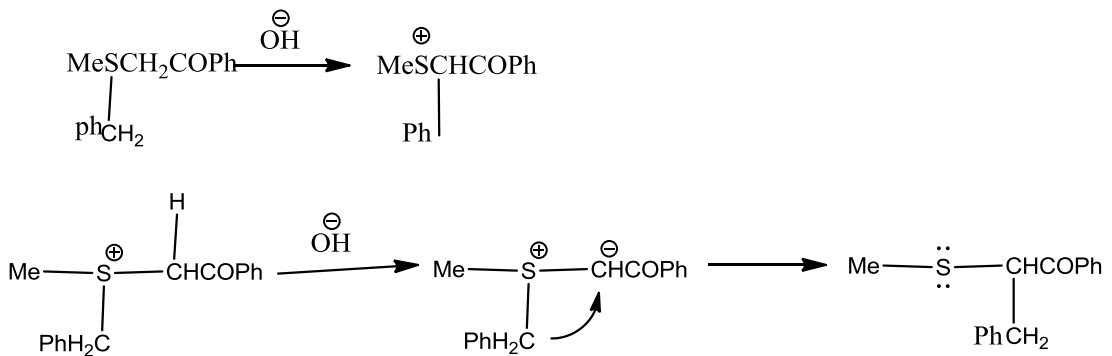
مثال تفاعل الصوديوم مع الكلوريد



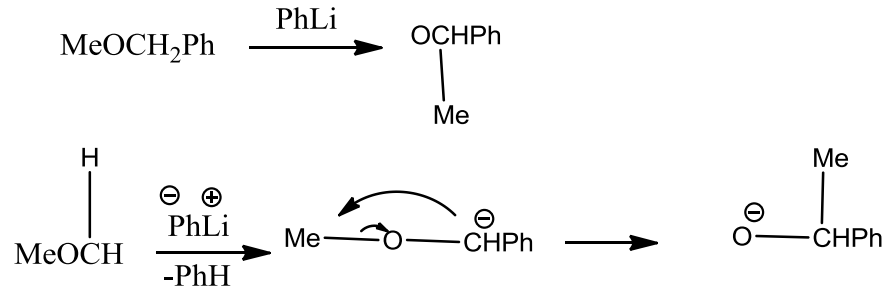
انتقالات-2,1 لمجاميع الكيل من كاربون الى كاربون حاملة للشحنة السالبة (كاربون الكاربانيون) لاتحصلكن
 انتقال-2,1 لمجاميع الكيل من ذرات اخرى مثل O,S,N الى ذرات الكاربانيوناتهي معروفة)
 (أعادة ترتيب ستيفس)
 انتقال-2,1 لمجاميع الكيل من N الى كاربانيون



انتقال-2,1- لمجاميع الكيل من S الى كاربانيون

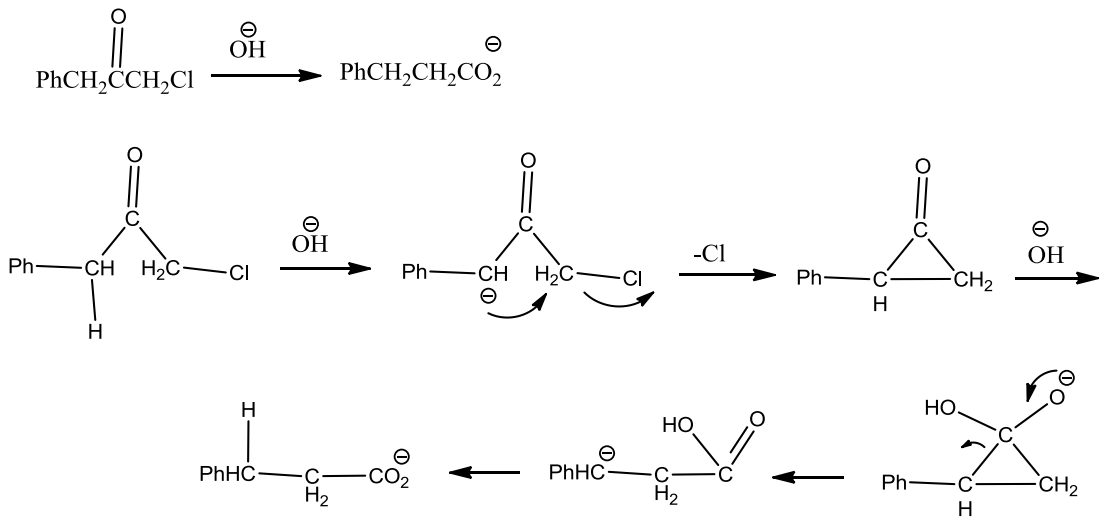


انتقال-2,1- لمجاميع الكيل من O الى كاربانيون



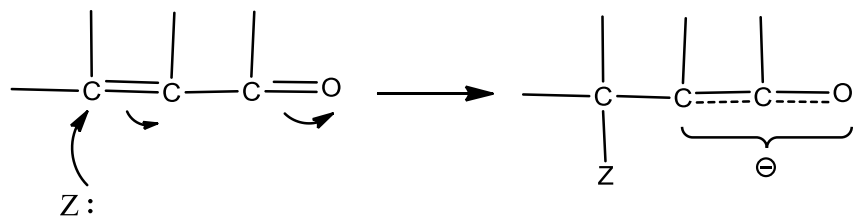
أعادة ترتيب فافورسكي Favorskii rearrangement

أعادة ترتيب محفزة بالقاعدة تشمل أنتزاع-1,3 وتكوين بروبانون حلقي وسطي ويعاني البروبانون الحلقي الواسطي بعد ذلك من إضافة (OH) ثم فتح الحلقة لتكوين الكربانيون الأكثر استقرار ثم يعقب بعد ذلك أستبدال بروتون وتكوين أيونالكاروكسيلات السالب المعاد ترتيبه كنتاج أخير

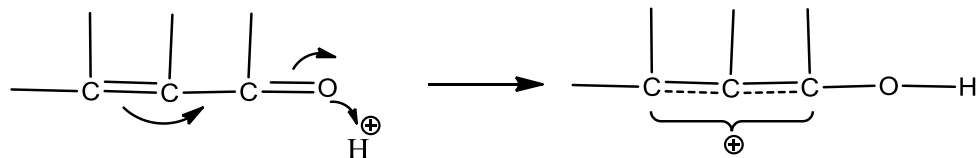


س ك- ما الفرق بين الأضافة النيوكوفيلية والأضافة الألكتروفيلية ؟

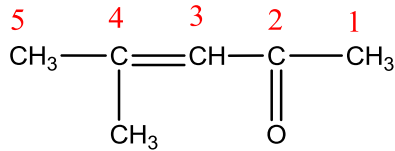
ج :- الأضافة النيوكوفيلية



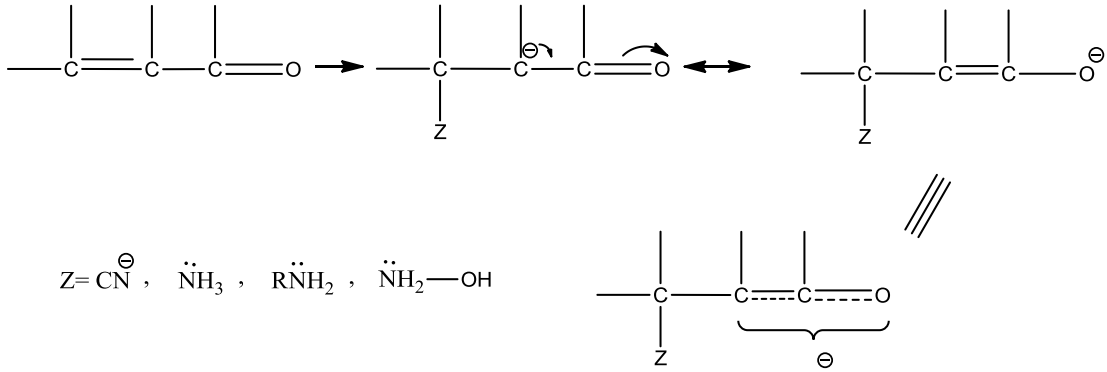
الأضافة الألكتروفيلية



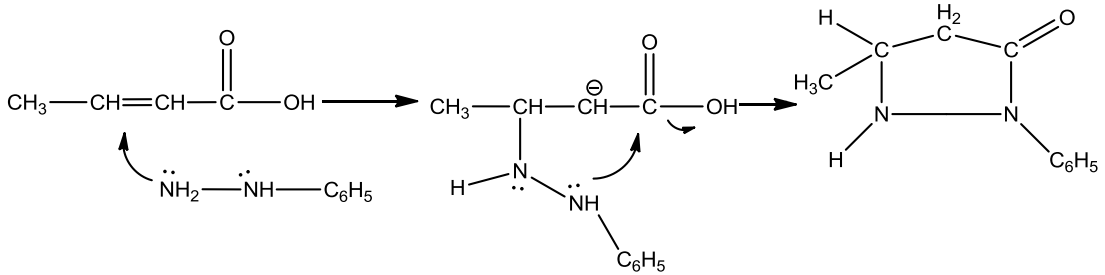
عند تفاعل محلول NaCN المائي مع كيتون غير مشبع من نوع الفا ، بيتا α, β -unsaturated ketone



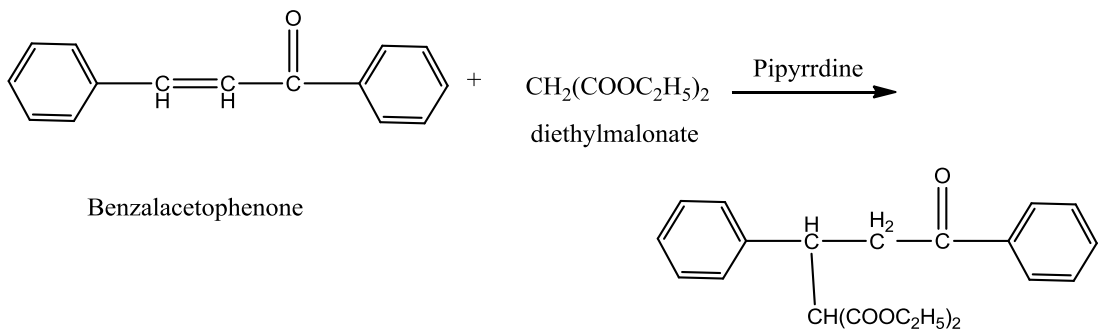
فيضاف أيون السيانو (CN) ليس إلى C_2 بل إلى C_4 (أو β -C) أن الأنيون القاعدي CN يضاف إلى الأصرة المزدوجة $C=C$ للكربونيلات الغير المشبعة (الألدايد أو الكيتون) لتكوين وسطي مستقر



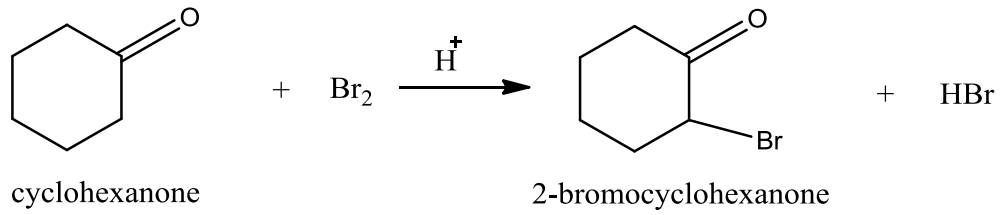
(س) ما ناتج تفاعل Crotonic acid مع Phenyl hydrazine ؟



إضافة مايكل Michael addition :- هو تفاعل إضافة نيوكروفيلية للكربأنيون إلى مركبات كربونيل غير مشبعة من نوع α,β -unsaturated

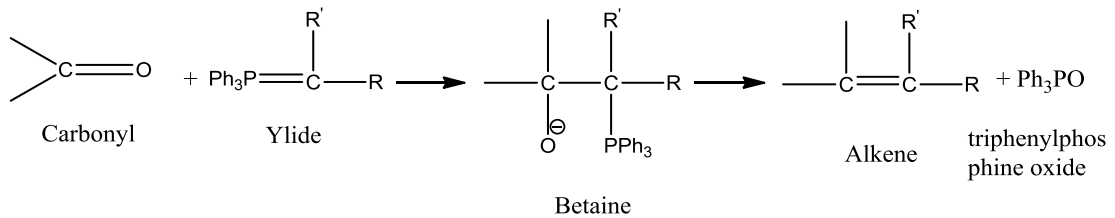


-: Reactions involving Carbanions
Halogenation of ketones -1

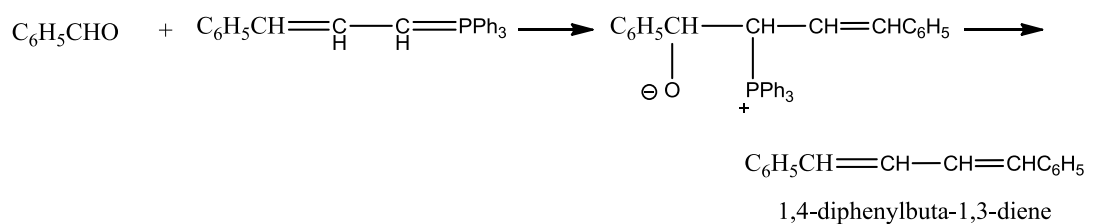
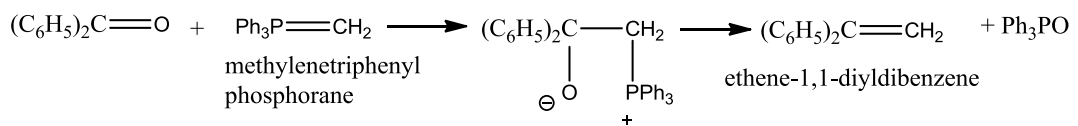


-2- تفاعل Wittig :-

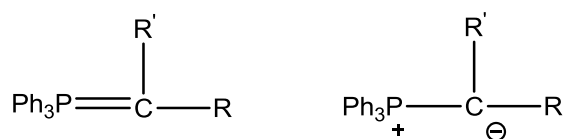
في عام 1954 توصل العالم الألماني George Wittig لتحضير الألكينات من مركبات الكربونيل وذلك باستبدال أوكسجين الكربونيل إلى المجموعة (=CRR') يتضمن التفاعل الهجوم النيوكلوفيلي على كربون الكربونيل بواسطة يبلدات لتكوين بيتاين والذي يعاني حذف لتكوين الناتج



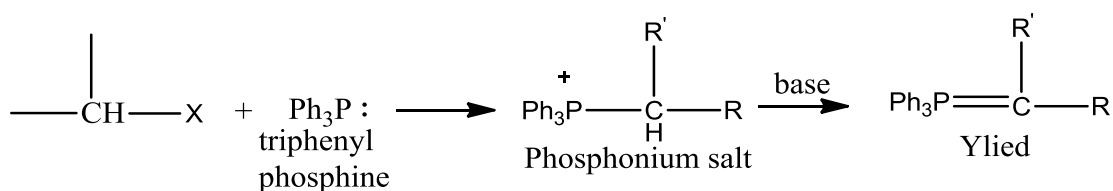
أمثلة /



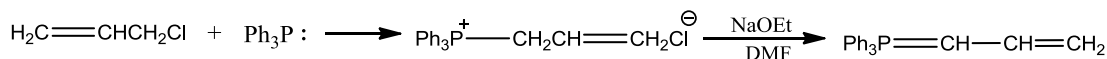
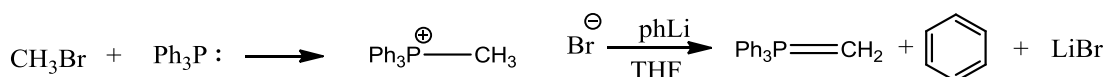
يتم إجراء التفاعل تحت شروط معتدلة وأن موقع (C=C) أينما كان يحصل التفاعل إن مركبات الكربونيل المعوضة لها تأثير على سرعة التفاعل وأن (Ylide) هو الذي يعطي الناتج النهائي لأنه وسطي كلما يستقر كلما يعطي ناتج أسرع وأفضل ، ان يلدات الفسفور phosphorus ylides له تراكيب هي



حيث تظهر شحنة سالبة على الكربون (Carbanion) ويسلك كنيوكوفيل يهاجم كربون الكربونيل (إضافة نيوكوفيلية) ويتم تحضير Ylides بعمليتين الأولى هي الأضافة النيوكوفيلية على هاليد الألكيل ثم استخلاص بروتون بواسطة القاعدة

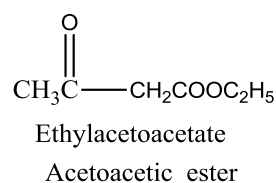
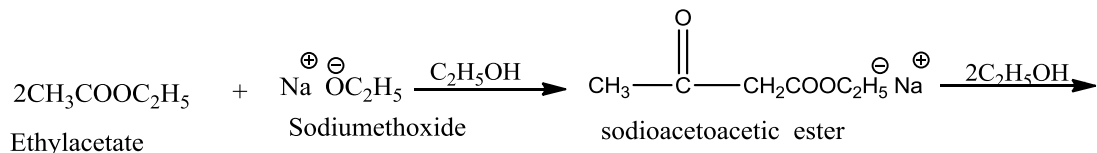


القواعد المستخدمة هي الألكوكسيد والقواعد العضوية الفلزية وأستعمال مذيبات مختلفة

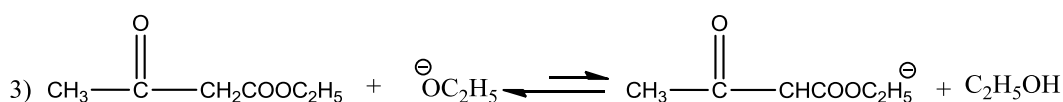
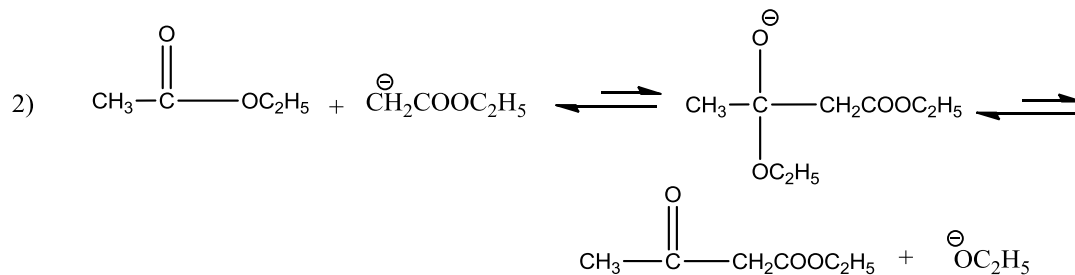
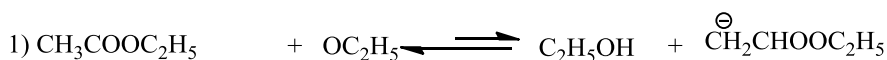


تكاتف كليزن Claisen condensation :-

طريقة لتحضير الأسترات الكيتونية من نوع (β-Formation of β-keto esters) ان ذرة الهيدروجين الفا α-H في الأستر تشبه α-H الألديهيد أو الكيتون وهي حامض ضعيف لأن مجموعة الكربونيل الساحبة للألكترونات تجعل α-H حامض ضعيف يسهل إستخلائه بواسطة القاعدة ليتكون الوسطي carbanion



الميكانيكية

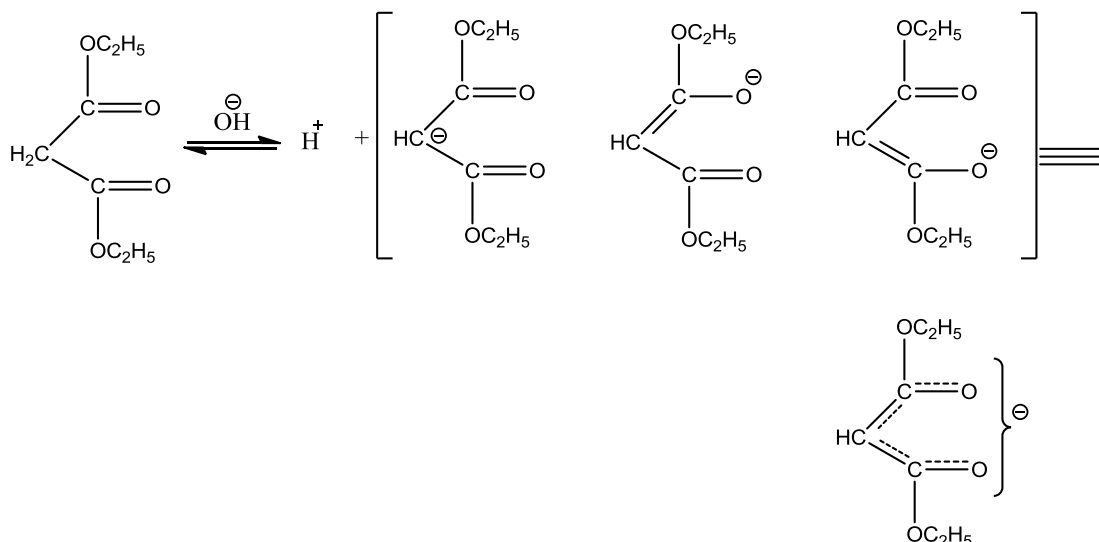


في الخطوة (1) يستخلص أيونالأيثوكسيدأيون الهيدروجين من ذرة الفا - كربون (C-α) في الأستر لتكوين كارب أنيون Carbanion الذي يسلك كنيوكلوفيل قوي ومستقر يهاجم كاربون الكاربونيل في الخطوة (2) في جزيئة الأستر الثانية وتكوين الأستر الكيتوني keto ester وأيونالأيثوكسيد ومثلما في تكاثف الدول والتكاثفاتالشبيهه به فأن تكاثف كليزن يتضمن هجوم نيوكلوفيلي من قبل carbanion على الكاربون الناقص الكترونيا في مجموعة الكاربونيل

في تكاثف الدول :- الهجوم النيوكلوفيلي من قبل الكاربانيون يؤدي الى إضافة وهو أساس لتفاعل الألديهيداتوالكيتونات

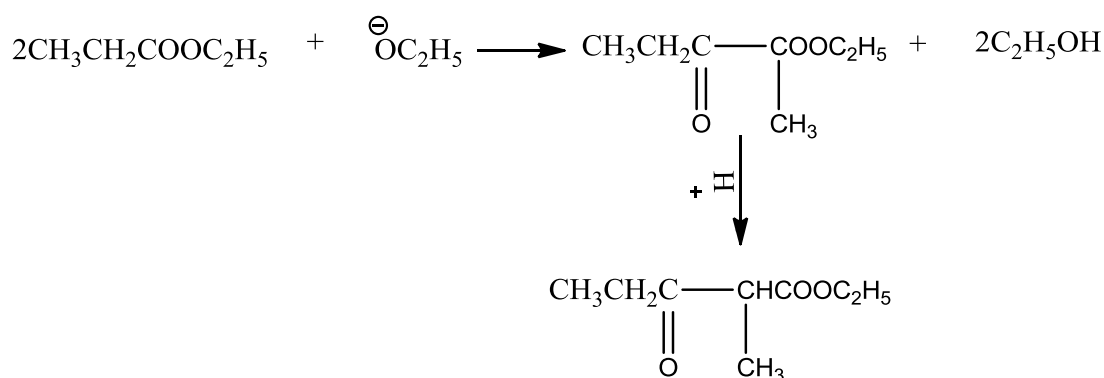
في تكاثف كليزن :- الهجوم النيوكلوفيلي من قبل الكاربانيون يؤدي الى تعويض وهو أساس لتفاعل مركبات الأسيل Acyl compounds وبعد انتهاء من تفاعل كليزن سنحصل على الأستر acetoacetic وعلى ملح الصوديوم sodioacetoacetic ester

أن ذرة الفا - هيدروجين للأستر α-Hacetoacetic ester هو الفا α لمجموعتي الكاربونيل وان تأين H-α هذه يعطي كاربانيون وسطي ومستقر لأن يجاوره مجموعتي كاربونيل (أي أكثر حامضية من التي تجاوره مجموعة كاربونيل واحدة)



ان تكاتف كليز للأسترات المختلفة يعطي نواتج ناتجة عن تايين ذرة الفا هيدروجين للأستر α -H وكنتيجة لهذا التفاعل فإن α -C دائما لأحدى الجزينات تهاجم وترتبط بأصرة سكما مع كاربون كاربونيل الجزينة الثانية

مثال :-



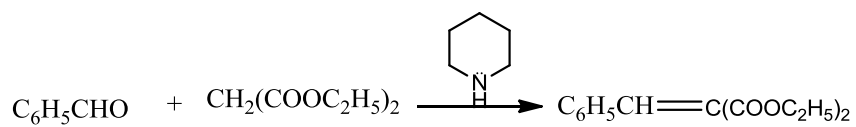
ethyl 2-methyl-3-oxopentanoate

B-keto ester

تفاعل نوفيناجيل Knoevenagel reaction :-

يتفاعل الأستر (Malonic ester) مع بنزالديهيد بوجود pipyrridine (أمين ثانوي) ليعطي ناتج صيغته

الجزينية $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$



Mech/

