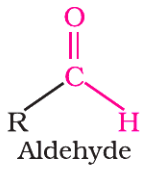
Unit 8 : Aldehydes, Ketones & Carboxylic Acids

ऐल्डिहाइड, कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल — Class 12 Chemistry (NCERT) · Bilingual Notes

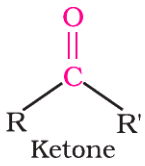
Carbonyl group (>C=O) — one of the most important functional groups. — कार्बोनिल समूह, कार्बनिक रसायन का सबसे महत्वपूर्ण समूह।

Aldehyde: C=O bonded to C and **H**. **Ketone:** C=O bonded to **two C**. **Carboxylic acid:** C=O bonded to C/H and **–OH**.

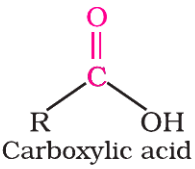
ऐल्डिहाइड: C=O पर एक H; कीटोन: C=O पर दो कार्बन; कार्बोक्सिलिक अम्ल: C=O पर –OH।



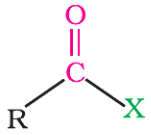
Aldehyde



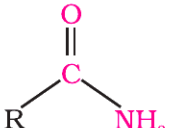
Ketone



Carboxylic acid

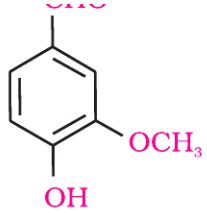


Acyl halide; X = (Halogen)

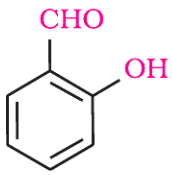


Amide

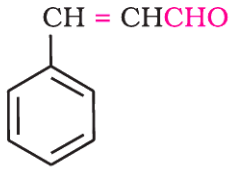
Natural fragrance: **vanillin** (vanilla beans), **salicylaldehyde** (meadow sweet), **cinnamaldehyde** (cinnamon). — प्राकृतिक सुगंध वाले यौगिक।



Vanillin



Salicylaldehyde



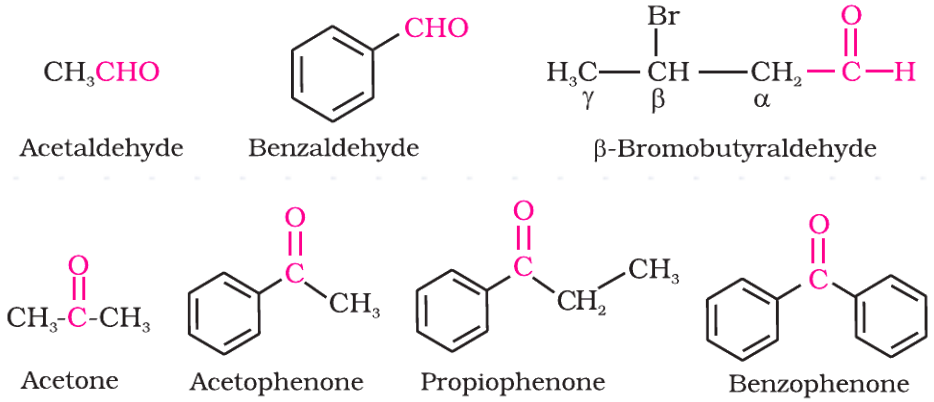
Cinnamaldehyde

Memory trick: "**Vanilla, Salicy, Cinnamon — teen khushboo wale CHO**".
वैनिला, मीडो-स्वीट, दालचीनी — तीनों में –CHO।

8.1 Nomenclature (नामकरण)

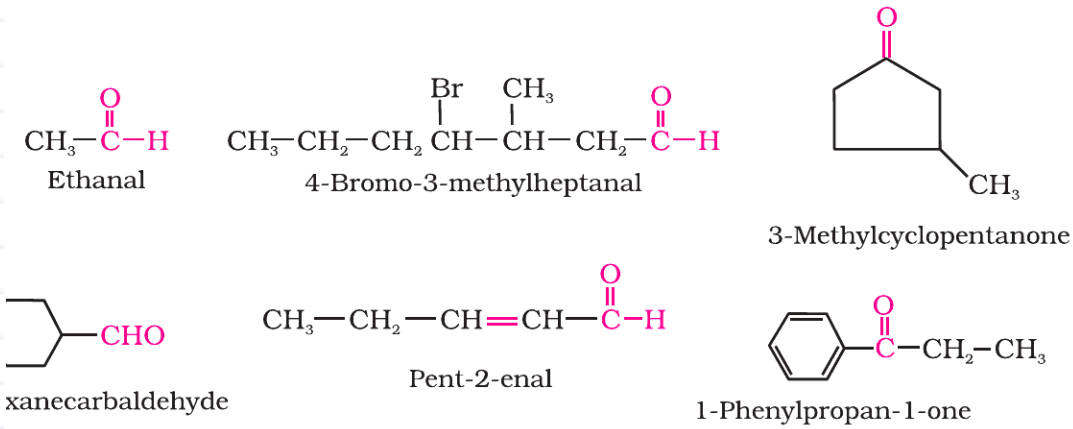
(a) Common names / सामान्य नाम

- Aldehydes: acid's common name, **–ic acid → aldehyde** (formic acid → formaldehyde). — अम्ल के नाम का '–इक अम्ल' हटाकर 'ऐल्डिहाइड'।
- Substituent position by Greek letters: **α** = carbon next to CHO, then β, γ, δ. — CHO के बगल वाला कार्बन α।
- Ketones: name both alkyl/aryl groups + ketone; α, α′ on either side. Dimethyl ketone = **acetone**. Alkyl phenyl ketones = acyl + **phenone**. — दोनों समूहों के नाम + कीटोन; ऐल्किल फ़ेनिल कीटोन = '–फ़ीनोन'।



(b) IUPAC names / IUPAC नाम

- Alkane → alkan**al** (aldehyde), alkan**one** (ketone). — 'e' को 'al' या 'one' से बदलें।
- Aldehyde: numbering starts **from CHO carbon** (C-1). Ketone: from end **nearer to C=O**. — ऐल्डिहाइड में CHO कार्बन = 1; कीटोन में C=O के निकट वाले सिरे से।
- CHO on a ring → **–carbaldehyde** (cyclohexanecarbaldehyde). Benzenecarbaldehyde = **benzaldehyde** (accepted). — वलय पर CHO हो तो 'कार्बैल्डिहाइड'।



Structure	Common name	IUPAC name
$HCHO$	Formaldehyde	Methanal
CH_3CHO	Acetaldehyde	Ethanal
$(CH_3)_2CHCHO$	Isobutyraldehyde	2-Methylpropanal
$CH_3CH(OCH_3)CHO$	α-Methoxypropionaldehyde	2-Methoxypropanal
$CH_3(CH_2)_3CHO$	Valeraldehyde	Pentanal
$CH_2=CHCHO$	Acrolein	Prop-2-enal
$C_6H_4(CHO)_2$ (ortho)	Phthaldehyde	Benzene-1,2-dicarbaldehyde
$CH_3COCH_2CH_2CH_3$	Methyl n-propyl ketone	Pentan-2-one
$(CH_3)_2CHCOCH(CH_3)_2$	Diisopropyl ketone	2,4-Dimethylpentan-3-one
$(CH_3)_2C=CHCOCH_3$	Mesityl oxide	4-Methylpent-3-en-2-one

Trick: "**AL = Aldehyde, ONE = ketONE**" — the suffix is hidden in the name itself! ऐल्डिहाइड → '-al', कीटोन → '-one' — नाम में ही छिपा है।

8.1.2 Structure of Carbonyl Group (कार्बोनिल समूह की संरचना)

- Carbonyl C is **sp^2**; 3 σ bonds + 1 π bond with O; **trigonal planar, ~120°**. — sp^2 संकरण, त्रिकोणीय समतलीय, 120°।
- O has 2 lone pairs; π cloud above & below the plane. — O पर दो एकाकी युग्म।

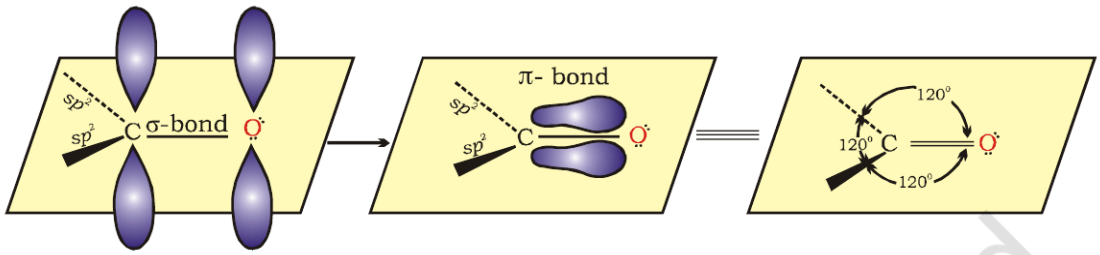
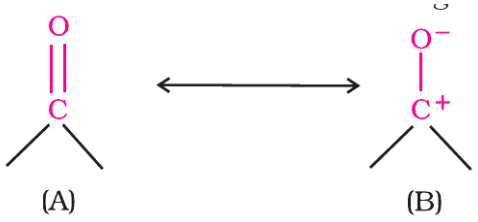


Fig.8.1 Orbital diagram for the formation of carbonyl group

C=O is **polar**: C is **electrophilic** (Lewis acid), O is **nucleophilic** (Lewis base). More polar than ethers — high dipole moment. Explained by resonance (A ↔ B).

C=O ध्रुवीय: C इलेक्ट्रॉनस्नेही (लुइस अम्ल), O नाभिकस्नेही (लुइस क्षारक)।



8.2 Preparation of Aldehydes & Ketones (ऐल्डिहाइड व कीटोन बनाना)

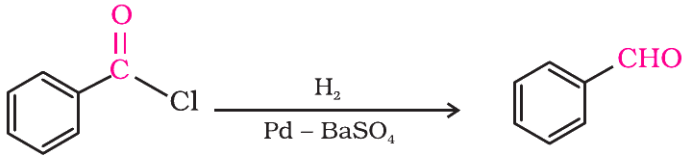
8.2.1 Common methods (both) / दोनों के लिए

1. **Oxidation of alcohols:** 1° → aldehyde, 2° → ketone. — ऐल्कोहॉल का ऑक्सीकरण।
2. **Dehydrogenation:** alcohol vapours over **Ag or Cu** (industrial, volatile alcohols). — Ag/Cu पर वाष्प प्रवाहित करके।
3. **Ozonolysis of alkenes** (O_3, then Zn/H_2O) → aldehydes/ketones. — ऐल्कीन का ओज़ोनी-अपघटन।
4. **Hydration of alkynes** ($H_2SO_4 + HgSO_4$): **ethyne → acetaldehyde**; all other alkynes → ketones. — केवल एथाइन से ऐल्डिहाइड, बाकी सब से कीटोन।

Trick: "**Ethyne akela Aldehyde deta hai, baaki sab Ketone**".
एथाइन अकेला ऐल्डिहाइड देता है, बाकी सब कीटोन।

8.2.2 Preparation of aldehydes / ऐल्डिहाइड बनाना

1. Rosenmund reduction: acyl chloride + H_2 over **$Pd–BaSO_4$** (poisoned catalyst — stops at aldehyde).
रोज़ेनमुंड अपचयन: अम्ल क्लोराइड का $Pd\text{-}BaSO_4$ पर हाइड्रोजनीकरण।



Benzoyl chloride → Benzaldehyde

Rosenmund trick: "**Rose (Rosenmund) ko Bas ($BaSO_4$) mein Pd ke saath — Chloride se CHO**". $BaSO_4$ poisons Pd so it doesn't go to alcohol.
$BaSO_4$ उत्प्रेरक को 'विषाक्त' करता है ताकि अभिक्रिया ऐल्डिहाइड पर रुक जाए।

2. Stephen reaction: nitrile + **$SnCl_2$ + HCl** → imine → H_3O^+ → aldehyde.
स्टीफ़न अभिक्रिया: नाइट्राइल को $SnCl_2/HCl$ से इमीन, फिर जल-अपघटन से ऐल्डिहाइड।

$$RCN + SnCl_2 + HCl \longrightarrow RCH = NH \xrightarrow{H_3\overset{+}{O}} RCHO$$

DIBAL-H $[AlH(i\text{-}Bu)_2]$ selectively reduces **nitriles and esters** to aldehydes (C=C untouched).

DIBAL-H नाइट्राइल और एस्टर को चुनिंदा रूप से ऐल्डिहाइड में अपचयित करता है।

$$RCN \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ AlH(i\text{-}Bu)_2} R\text{-}CHO$$

$$CH_3-CH{=}CH\text{-}CH_2CH_2\text{-}CN \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ AlH(i\text{-}Bu)_2} CH_3-CH{=}CH\text{-}CH_2CH_2\text{-}CHO$$

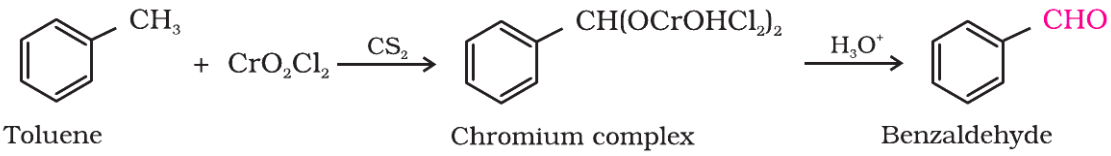
$$CH_3(CH_2)_9-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ DIBAL\text{-}H} CH_3(CH_2)_9-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$$

Trick: "**STephen = $SnCl_2$ (S-S)**", "**DIBAL = Delicate, stops at aldehyde**".
स्टीफ़न में Sn, DIBAL बहुत नाज़ुक — ऐल्डिहाइड पर रुकता है।

3. From hydrocarbons (aromatic aldehydes):

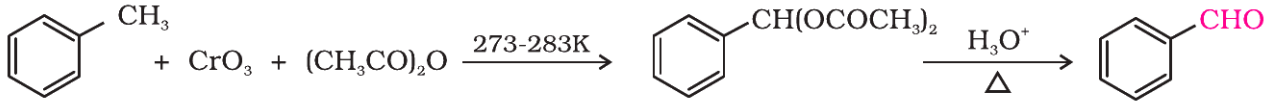
(a) Etard reaction: toluene + **CrO_2Cl_2** (chromyl chloride) in CS_2 → chromium complex → H_3O^+ → benzaldehyde.

एटार्ड अभिक्रिया: टॉलूईन + क्रोमिल क्लोराइड → बेंज़ैल्डिहाइड।



Toluene — Chromium complex — Benzaldehyde

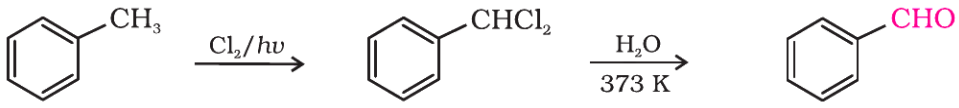
(b) CrO_3 in acetic anhydride (273–283 K) → benzylidene diacetate → H_3O^+ → benzaldehyde.



Benzaldehyde

(c) Side-chain chlorination ($Cl_2/h\nu$) → benzal chloride → H_2O, 373 K → benzaldehyde (**commercial method**).

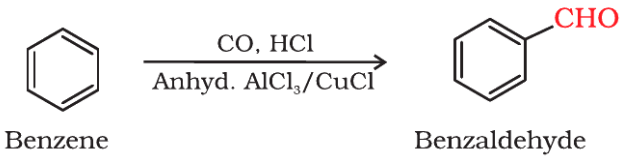
पार्श्व-श्रृंखला क्लोरीनीकरण से बेंज़ल क्लोराइड, फिर जल-अपघटन — व्यापारिक विधि।



Toluene — Benzal chloride — Benzaldehyde

(d) Gatterman–Koch: benzene + **CO + HCl**, anhyd. $AlCl_3/CuCl$ → benzaldehyde.

गाटरमान-कोख: बेंज़ीन + CO + HCl ($AlCl_3/CuCl$) → बेंज़ैल्डिहाइड।



Aromatic aldehyde tricks:
"**Etard = Easy toluene + chromyl (CrO_2Cl_2)**"
"**Gatterman-Koch = Gas (CO) + HCl — 'Koch' = CO**"
एटार्ड में क्रोमिल क्लोराइड; गाटरमान-कोख में CO गैस + HCl।

8.2.3 Preparation of ketones / कीटोन बनाना

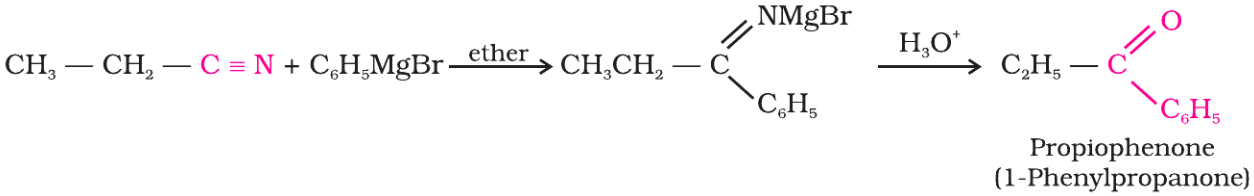
1. From acyl chlorides + dialkylcadmium (R_2Cd from Grignard + $CdCl_2$).

ग्रिन्यार अभिकर्मक + $CdCl_2$ → R_2Cd; यह अम्ल क्लोराइड से कीटोन देता है।

$$2\ R-Mg-X + CdCl_2 \longrightarrow R_2Cd + 2Mg(X)Cl$$

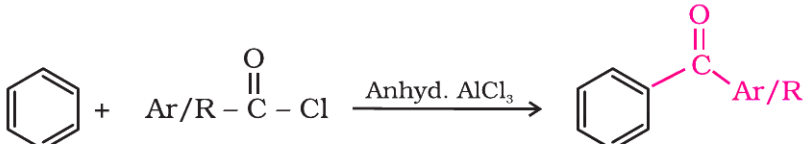
$$2\ R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + R_2Cd \longrightarrow 2\ R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R + CdCl_2$$

2. From nitriles + Grignard → *hydrolysis* → *ketone.*



3. Friedel–Crafts acylation: benzene + RCOCl / ArCOCl, anhyd. $AlCl_3$ → aryl ketone.

फ्रीडेल-क्राफ़्ट्स ऐसिलीकरण: बेंज़ीन + अम्ल क्लोराइड ($AlCl_3$) → ऐरिल कीटोन।



Trick: "**Cadmium = Calm, doesn't over-react**" — R_2Cd stops at ketone (Grignard would go on to 3° alcohol).
कैडमियम शांत है — कीटोन पर रुक जाता है।

8.3 Physical Properties (भौतिक गुण)

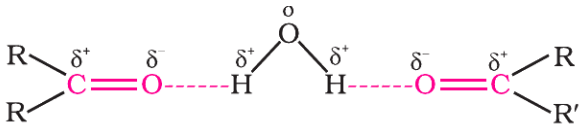
- Methanal = gas; ethanal = volatile liquid; others liquids/solids. — मेथेनैल गैस, एथेनैल वाष्पशील द्रव।

- b.p. **higher** than hydrocarbons & ethers (dipole–dipole), **lower** than alcohols (no H-bonding). — द्विध्रुव-द्विध्रुव आकर्षण; H-बंध नहीं।

	b.p.(K)	Molecular Mass
n-Butane	273	58
Methoxyethane	281	60
Propanal	322	58
Acetone	329	58
Propan-1-ol	370	60

Lower members (methanal, ethanal, propanone) **miscible with water** — H-bond with water. Solubility ↓ as chain grows. Lower aldehydes: sharp pungent smell; larger ones: fragrant.

छोटे सदस्य जल में घुलनशील (जल से H-बंध); श्रृंखला बढ़ने पर घुलनशीलता घटती है।



b.p. trick — "**Alkane < Ether < Aldehyde/Ketone < Alcohol < Acid**" → "**Aaj Ek Achha Aloo Aaya**".
ऐल्केन < ईथर < ऐल्डिहाइड/कीटोन < ऐल्कोहॉल < अम्ल।

Example 8.2: n-pentane < ethoxyethane < butanal < butan-1-ol | **8.3:** $CH_3CH_2CH_3 < CH_3OCH_3 < CH_3CHO < CH_3CH_2OH$

8.4 Chemical Reactions (रासायनिक अभिक्रियाएँ)

I. Nucleophilic Addition (नाभिकस्नेही योग)

Unlike alkenes (electrophilic addition), C=O undergoes **nucleophilic addition**. Nu^- attacks C ⊥ to plane; C changes **sp^2 → sp^3**; tetrahedral alkoxide intermediate takes H^+.

नाभिकस्नेही, कार्बोनिल कार्बन पर लंबवत आक्रमण करता है; संकरण sp^2 से sp^3; चतुष्फलकीय मध्यवर्ती H^+ लेता है।

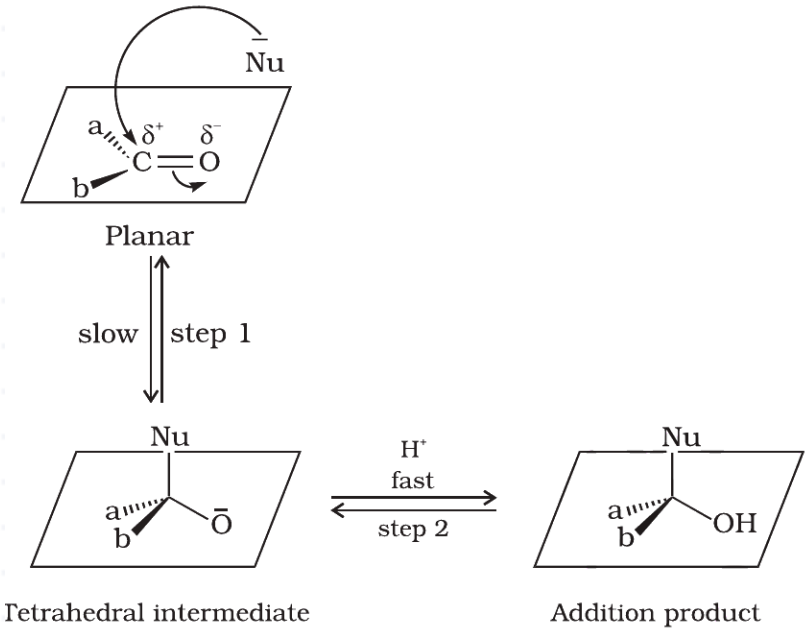
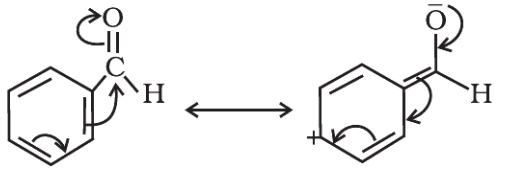


Fig.8.2: *Nucleophilic attack on carbonyl carbon*

Reactivity: aldehydes > ketones — (i) ***steric***: two bulky groups in ketones block Nu; (ii) ***electronic***: two alkyl groups reduce electrophilicity of C.

ऐल्डिहाइड अधिक क्रियाशील: (i) त्रिविम बाधा कम, (ii) कीटोन में दो ऐल्किल समूह C की इलेक्ट्रॉनस्नेहिता घटाते हैं।

Benzaldehyde < propanal — resonance with ring reduces polarity of C=O. — अनुनाद से C=O की ध्रुवता घटती है।

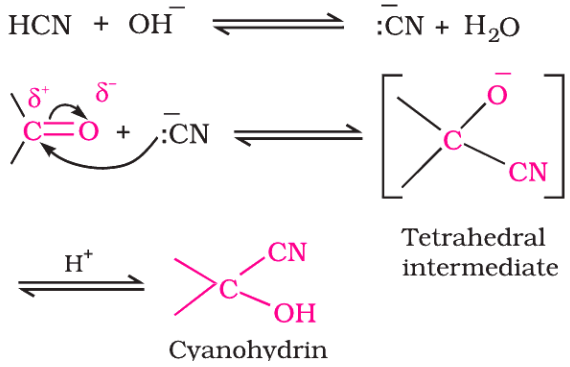


Reactivity trick: "***HCHO > CH_3CHO > Aldehyde > Ketone > Aromatic***" — "***Jitna Bhaari, Utna Aalsi***" (more bulky / more e-donating = lazier).
जितना भारी, उतना आलसी।

Intext 8.4: (i) butanone < propanone < propanal < ethanal (ii) acetophenone < p-tolualdehyde < benzaldehyde < p-nitrobenzaldehyde

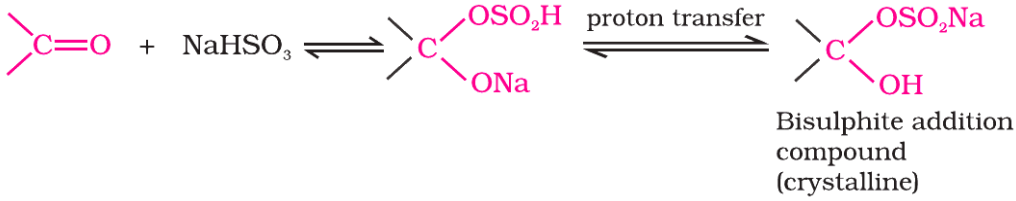
(a) Addition of HCN → cyanohydrin (base-catalysed; CN^- is the strong Nu). Cyanohydrins are useful synthetic intermediates.

HCN के योग से सायनोहाइड्रिन; क्षार उत्प्रेरक CN^- बनाता है।



(b) Addition of $NaHSO_3$ → crystalline bisulphite addition compound (equilibrium right for aldehydes, left for most ketones). Reversed with dil. acid/alkali → used for **separation & purification** of aldehydes.

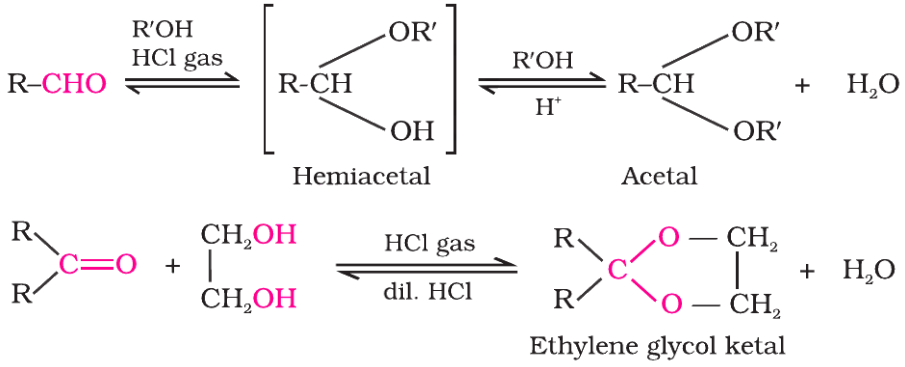
$NaHSO_3$ योगज — क्रिस्टलीय, जल-विलेय; अम्ल/क्षार से वापस ऐल्डिहाइड — शोधन में उपयोगी।



(c) Grignard reagents → alcohols (Unit 7). — ग्रिन्यार से ऐल्कोहॉल।

(d) Addition of alcohols (dry HCl): aldehyde + 1 ROH → **hemiacetal**; + 1 more ROH → **acetal** (gem-dialkoxy). Ketones + **ethylene glycol** → **ethylene glycol ketal**. Hydrolysed back by aq. acid.

शुष्क HCl में: ऐल्डिहाइड + ऐल्कोहॉल → हेमीऐसीटैल → ऐसीटैल; कीटोन + एथिलीन ग्लाइकॉल → कीटैल।

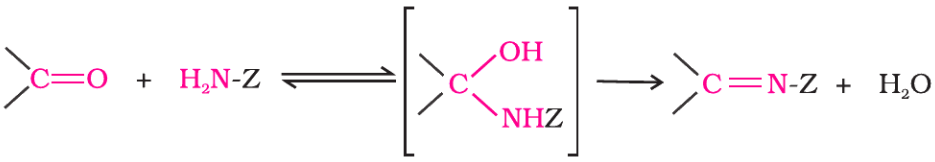


Trick: "**Hemi = Half (1 ROH), Acetal = full (2 ROH)**". Ketone + glycol = Ketal (ring).

हेमी = आधा (एक ऐल्कोहॉल), ऐसीटैल = पूरा (दो ऐल्कोहॉल)।

(e) Addition of ammonia derivatives (H_2N–Z) → >C=N–Z + H_2O (addition–elimination, acid-catalysed).

अमोनिया व्युत्पन्न: योग के बाद जल निकलकर >C=N–Z बनता है।



Z	Reagent	Product
–H	Ammonia	Imine
–R	Amine	Substituted imine (**Schiff's base**)
–OH	Hydroxylamine	**Oxime**
$–NH_2$	Hydrazine	**Hydrazone**
$–NHC_6H_5$	Phenylhydrazine	Phenylhydrazone
$–NHC_6H_3(NO_2)_2$	2,4-DNP	2,4-DNP-hydrazone (yellow/orange/red ppt)
$–NHCONH_2$	Semicarbazide	**Semicarbazone**

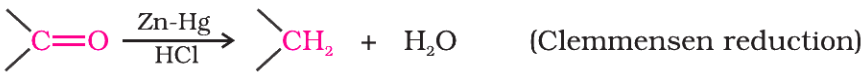
Trick — "-amine → imine, -ylamine → oxime, -azine → azone, -azide → azone": just change the ending!
Hydroxyl**amine** → **Ox**ime (OH = Ox); Hydr**azine** → Hydr**azone**; Semicarb**azide** → Semicarb**azone**.
2,4-DNP = test for C=O (coloured ppt) — "**DNP = Detects any carbonyl**".
नाम का अंत बदलो: '-ज़ीन' → '-ज़ोन'; 2,4-DNP सभी कार्बोनिल की पहचान करता है।

2. Reduction (अपचयन)

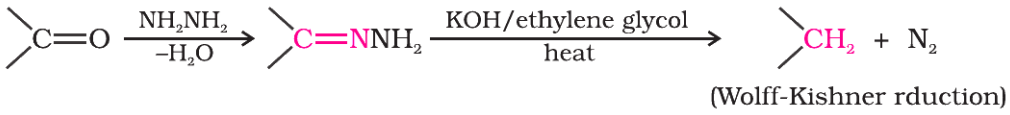
(i) To alcohols: $NaBH_4$ / $LiAlH_4$ / H_2-catalyst: aldehyde → 1°, ketone → 2°. — ऐल्कोहॉल में अपचयन।

(ii) To hydrocarbons (C=O → CH_2):

· **Clemmensen: Zn-Hg + conc. HCl** — ज़िंक अमलगम + सान्द्र HCl (अम्लीय)



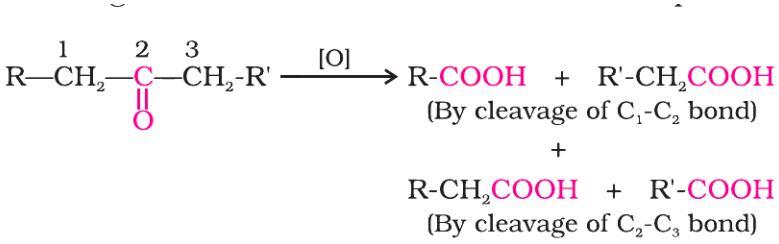
· **Wolff–Kishner: NH_2NH_2**, then **KOH/ethylene glycol**, heat — हाइड्रेज़ीन, फिर KOH के साथ गरम (क्षारीय)



Trick: "**Clemmensen = Clay (Zn-Hg) + Chloride (HCl) → Acidic**"; "**Wolff = Wild (basic) — Hydrazine + KOH**".
क्लेमेंसन अम्लीय माध्यम, वुल्फ़-किश्नर क्षारीय माध्यम — दोनों C=O को CH_2 बनाते हैं।

3. Oxidation (ऑक्सीकरण)

- *Aldehydes are oxidised* ***easily*** *(even by mild agents) → carboxylic acids: R–CHO → R–COOH. — ऐल्डिहाइड आसानी से ऑक्सीकृत।*
- *Ketones only under* ***vigorous*** *conditions → C–C cleavage → mixture of acids with fewer C. — कीटोन कठोर परिस्थितियों में, C–C बंध टूटकर अम्लों का मिश्रण।*



(i) Tollens' test *— ammoniacal $AgNO_3$, warm →* ***silver mirror*** *(alkaline medium).*

$$RCHO + 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 3\,\bar{O}H \longrightarrow RCO\bar{O} + 2Ag + 2H_2O + 4NH_3$$

(ii) Fehling's test *— Fehling A (aq. $CuSO_4$) + Fehling B (alkaline Rochelle salt, Na-K tartrate) →* ***reddish-brown Cu_2O ppt. Aromatic aldehydes don't respond.***

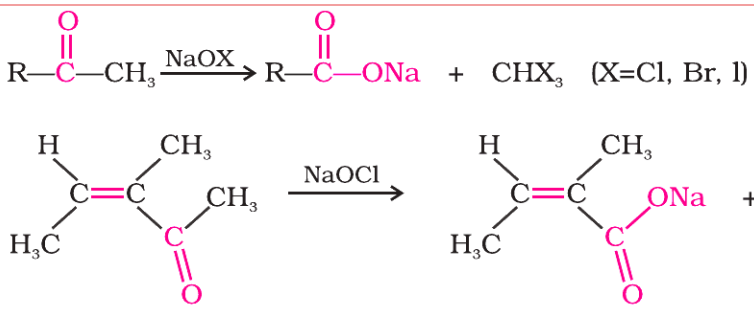
$$R\text{-}CHO + 2Cu^{2+} + 5\bar{O}H \longrightarrow RCO\bar{O} + \underset{\text{Red-brown ppt}}{Cu_2O} + 3H_2O$$

टॉलेंस परीक्षण: चाँदी का दर्पण; फ़ेहलिंग परीक्षण: लाल-भूरा अवक्षेप (ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड नहीं देते)। दोनों से ऐल्डिहाइड व कीटोन में अंतर।

Trick: "**Tollens = Talwar ki chamak (Silver mirror)**", "**Fehling = Fire-red (red-brown Cu_2O)**". "**Benzaldehyde Fehling se Fail**".
टॉलेंस = चाँदी की चमक, फ़ेहलिंग = लाल रंग; बेंज़ैल्डिहाइड फ़ेहलिंग में फ़ेल।

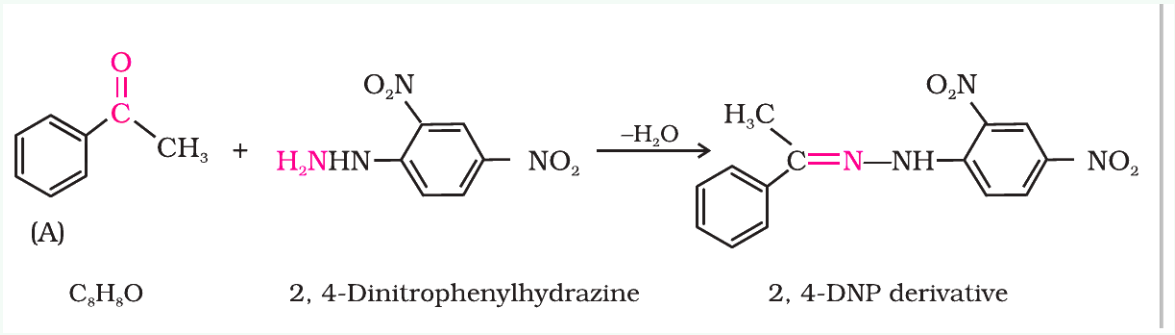
(iii) Haloform reaction: *methyl ketones ($CH_3CO–$) + NaOX → RCOONa (one C less) +* ***CHX_3****. C=C not affected.* ***Iodoform test*** *(NaOI) detects $CH_3CO–$ or $CH_3CH(OH)–$ →* ***yellow CHI_3****.*

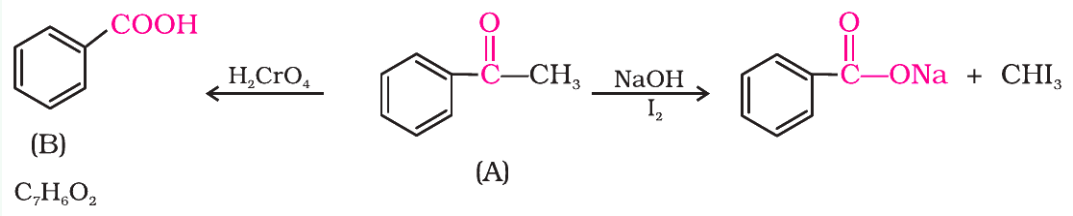
हैलोफ़ॉर्म अभिक्रिया: मेथिल कीटोन + सोडियम हाइपोहैलाइट → हैलोफ़ॉर्म; आयोडोफ़ॉर्म परीक्षण में पीला अवक्षेप।



Iodoform trick: "**CH_3-CO ya CH_3-CH(OH) — dono Peela (yellow) karte hain**".
Ethanol & ethanal give it; methanol doesn't.
CH_3CO- या $CH_3CH(OH)-$ वाले यौगिक पीला आयोडोफ़ॉर्म देते हैं।

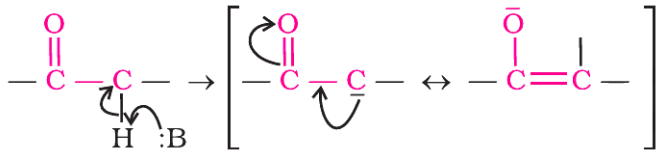
Example 8.4: C_8H_8O: 2,4-DNP +ve (C=O), Tollens/Fehling −ve (ketone), iodoform +ve (methyl ketone), no Br_2-water decolourisation (aromatic). Oxidation → $C_7H_6O_2$ (benzoic acid). ∴ **A = acetophenone, B = benzoic acid.**





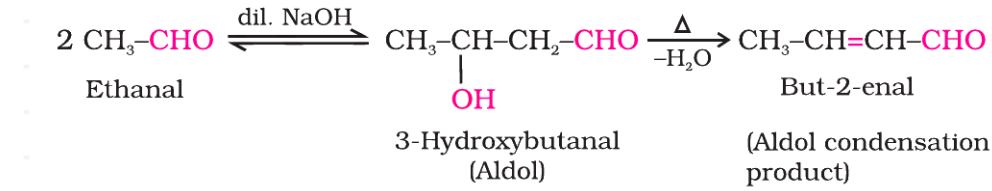
4. Reactions due to α-hydrogen (α-हाइड्रोजन के कारण)

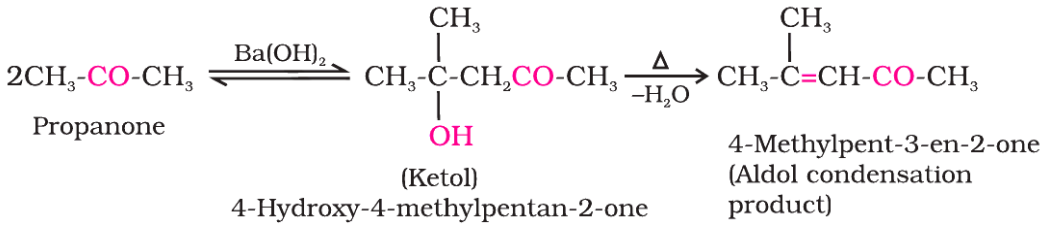
α-H is **acidic**: strong −I of C=O + **resonance-stabilised enolate**. — C=O का इलेक्ट्रॉन-आकर्षी प्रभाव और संयुग्मी क्षारक का अनुनाद स्थायीकरण।



(i) Aldol condensation: aldehydes/ketones with ≥1 α-H + **dil. NaOH** → β-hydroxy aldehyde (**aldol**) / β-hydroxy ketone (**ketol**) → heat, $-H_2O$ → **α,β-unsaturated carbonyl**.

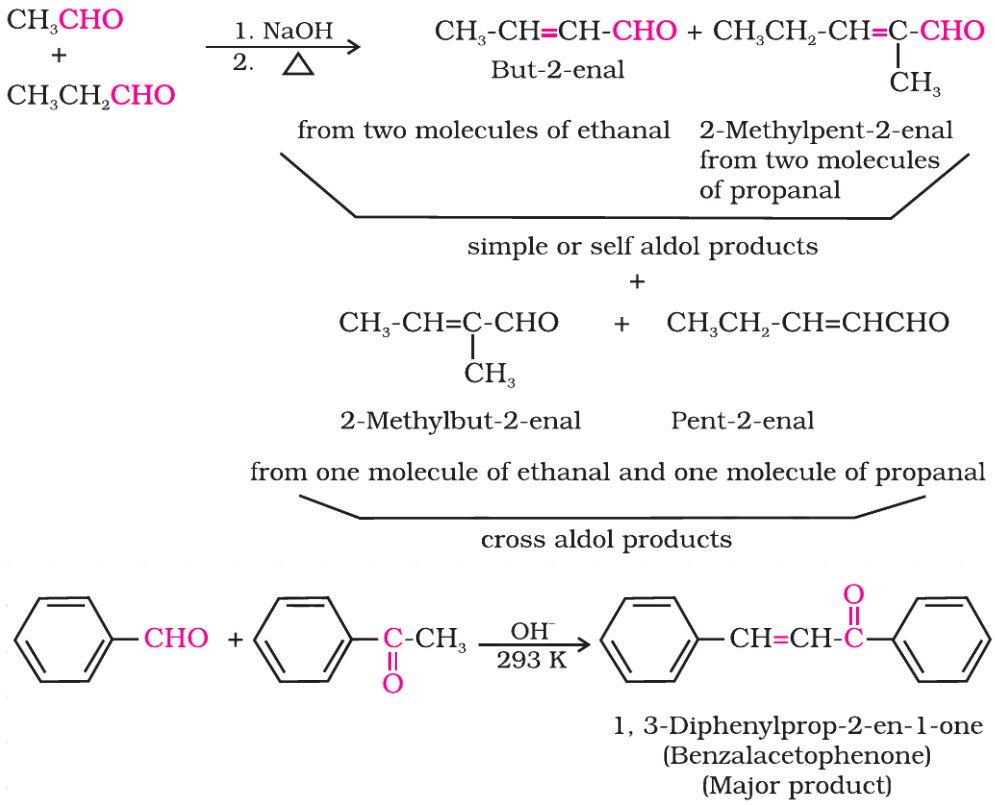
ऐल्डोल संघनन: कम से कम एक α-H वाले ऐल्डिहाइड/कीटोन तनु क्षार में β-हाइड्रॉक्सी यौगिक देते हैं, फिर जल निकलकर α,β-असंतृप्त यौगिक।





(ii) Cross aldol: two different carbonyls, both with α-H → **4 products** (2 self + 2 cross). Ketone can be one partner (Claisen–Schmidt type).

क्रॉस ऐल्डोल: दो भिन्न यौगिक (दोनों में α-H) → चार उत्पादों का मिश्रण।

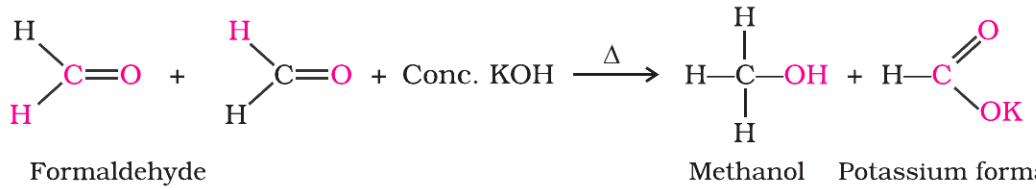


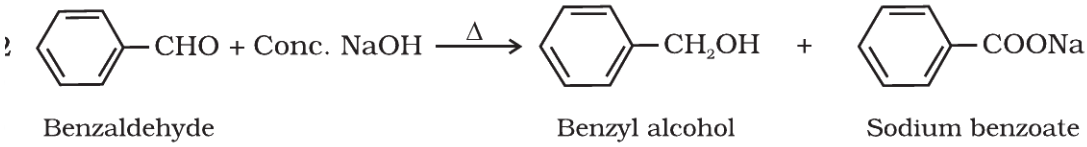
1, 3-Diphenylprop-2-en-1-one
(Benzalacetophenone)
(Major product)

Aldol trick: "**ALD-OL = ALDehyde + alcOHOL**". "**Alpha-H hai to Aldol, nahi to Cannizzaro**".
Dilute base → aldol; Concentrated base → Cannizzaro.
α-H है तो ऐल्डोल (तनु क्षार), नहीं है तो कैनिज़ारो (सान्द्र क्षार)।

5. Other reactions / अन्य अभिक्रियाएँ

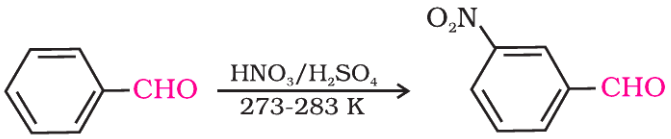
(i) Cannizzaro reaction: aldehydes **without α-H + conc. alkali**, heat → **disproportionation**: one molecule → alcohol, other → carboxylate salt.
कैनिज़ारो: α-H रहित ऐल्डिहाइड सान्द्र क्षार में — एक अणु ऐल्कोहॉल में अपचयित, दूसरा अम्ल-लवण में ऑक्सीकृत (असमानुपातन)।





Cannizzaro trick: "**Do bhai — ek Neeche (alcohol, reduced), ek Upar (acid salt, oxidised)**". Examples: HCHO, C_6H_5CHO, $(CH_3)_3CCHO$.
दो भाई — एक नीचे गया (ऐल्कोहॉल), एक ऊपर गया (अम्ल लवण)।

(ii) Electrophilic substitution: –CHO/–COR on ring is **deactivating & meta-directing**.
— कार्बोनिल समूह निष्क्रियक और मेटा-निर्देशक।



8.5 Uses of Aldehydes & Ketones (उपयोग)

- **Formalin** (40% HCHO): preserving biological specimens; **bakelite**, urea-formaldehyde glues. — जैविक नमूनों का संरक्षण, बैकेलाइट।
- **Acetaldehyde**: acetic acid, ethyl acetate, vinyl acetate, polymers, drugs.
- **Benzaldehyde**: perfumery, dyes. **Acetone, ethyl methyl ketone**: industrial solvents.
- Odours/flavours: butyraldehyde, vanillin, acetophenone, camphor. — सुगंध व स्वाद।

8.6 Carboxylic Acids — Nomenclature & Structure (कार्बोक्सिलिक अम्ल)

–COOH = carbonyl + hydroxyl ("carb-oxyl"). Aliphatic RCOOH or aromatic ArCOOH.
***Fatty acids** = C_{12}–C_{18}, in fats as glycerol esters.*

–COOH = कार्बोनिल + हाइड्रॉक्सिल। C_{12}–C_{18} वसीय अम्ल, वसा में ग्लिसरॉल एस्टर के रूप में।

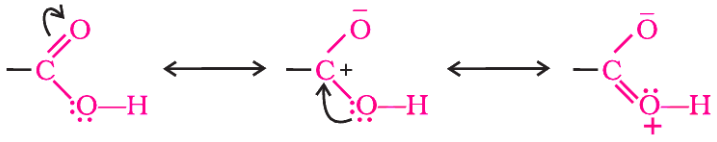
***Common names from sources:** formic acid — red ants (formica), acetic acid — vinegar (acetum), butyric acid — rancid butter (butyrum).*

***IUPAC:** alkane → alkan**oic acid**; –COOH carbon = C-1. — '-ओइक अम्ल'; COOH कार्बन = 1।*

Structure	Common	IUPAC
$HCOOH$	Formic acid	Methanoic acid
CH_3COOH	Acetic acid	Ethanoic acid
CH_3CH_2COOH	Propionic acid	Propanoic acid
$CH_3(CH_2)_2COOH$	Butyric acid	Butanoic acid
$(CH_3)_2CHCOOH$	Isobutyric acid	2-Methylpropanoic acid
$HOOC–COOH$	Oxalic acid	Ethanedioic acid
$HOOC–CH_2–COOH$	Malonic acid	Propanedioic acid
$HOOC–(CH_2)_2–COOH$	Succinic acid	Butanedioic acid
$HOOC–(CH_2)_3–COOH$	Glutaric acid	Pentanedioic acid
$HOOC–(CH_2)_4–COOH$	Adipic acid	Hexanedioic acid
C_6H_5COOH	Benzoic acid	Benzenecarboxylic acid
$C_6H_5CH_2COOH$	Phenylacetic acid	2-Phenylethanoic acid
$C_6H_4(COOH)_2$ (o)	Phthalic acid	Benzene-1,2-dicarboxylic acid

Dicarboxylic acid trick (C2 → C6): "Oh My Such Good Apple Pie" → Oxalic, Malonic, Succinic, Glutaric, Adipic (Pimelic next).
"ओ माय सच गुड ऐपल" — ऑक्ज़ैलिक, मैलोनिक, सक्सिनिक, ग्लूटैरिक, ऐडिपिक।

***Structure:** bonds to carboxyl C in one plane, ~120°. Carboxyl C is **less electrophilic** than carbonyl C (resonance with –OH lone pair).*
कार्बोक्सिल कार्बन, कार्बोनिल कार्बन से कम इलेक्ट्रॉनस्नेही — –OH के अनुनाद के कारण।



8.7 Preparation of Carboxylic Acids (कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाना)

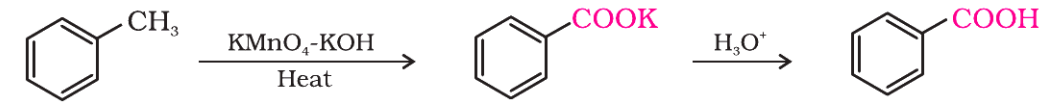
1. From 1° alcohols & aldehydes: $KMnO_4$ (any medium), $K_2Cr_2O_7$, CrO_3–H_2SO_4 (**Jones reagent**).

$$RCH_2OH \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ \text{alkaline } KMnO_4} RCOOH$$

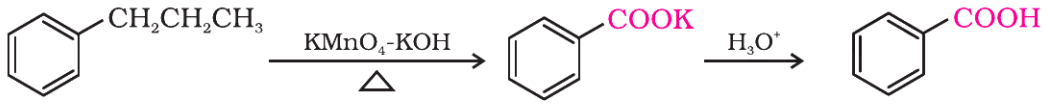
$$CH_3(CH_2)_8CH_2OH \xrightarrow[\text{Jones reagent}]{CrO_3\text{-}H_2SO_4} CH_3(CH_2)_8COOH$$

1-Decanol → Decanoic acid

2. From alkylbenzenes: vigorous oxidation ($KMnO_4$/chromic acid) — **whole side chain → –COOH** regardless of length. 1° & 2° alkyl oxidised; **3° (no benzylic H) unaffected.**
ऐल्किलबेंज़ीन का प्रबल ऑक्सीकरण: पूरी पार्श्व-श्रृंखला –COOH बन जाती है; तृतीयक समूह प्रभावित नहीं।



Benzoic acid



Benzoic acid

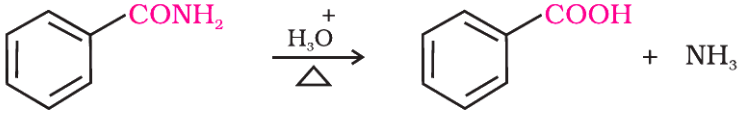
> **Trick:** "**Chain kitni bhi lambi ho, bachta sirf COOH hai**" — side chain of any length → benzoic acid (needs a benzylic H).
> श्रृंखला कितनी भी लंबी हो, बचता केवल –COOH।

3. From nitriles & amides: H^+ or OH^- hydrolysis: R–CN → $R–CONH_2$ → R–COOH (mild conditions stop at amide).

$$R\text{-}CN \xrightarrow[H_2O]{H^+ \text{ or } \bar{O}H} R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH_2 \xrightarrow[\triangle]{H^+ \text{ or } \bar{O}H} RCOOH$$

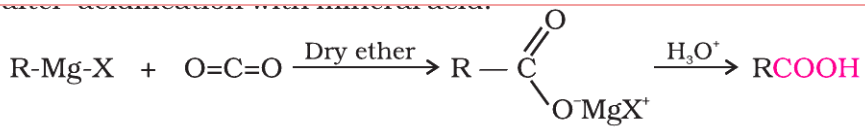
$$CH_3CONH_2 \xrightarrow[\triangle]{H_3O^+} CH_3COOH + NH_3$$

Ethanamide → Ethanoic acid



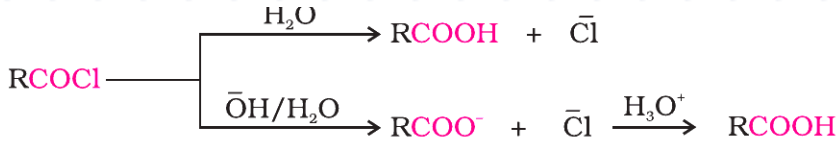
Benzamide → Benzoic acid

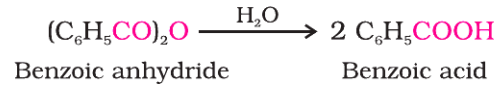
4. From Grignard reagents + CO_2 (dry ice) → H_3O^+ → RCOOH.

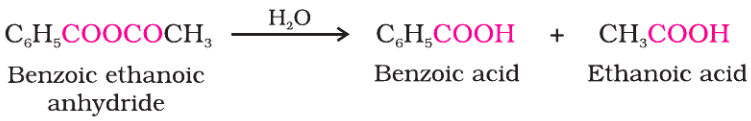


Trick: Methods 3 & 4 "**add one carbon**" — RX → RCN / RMgX → RCOOH (ascending the series). "**CN aur CO_2 dono ek C laate hain**".
CN और CO_2 — दोनों एक कार्बन बढ़ाते हैं।

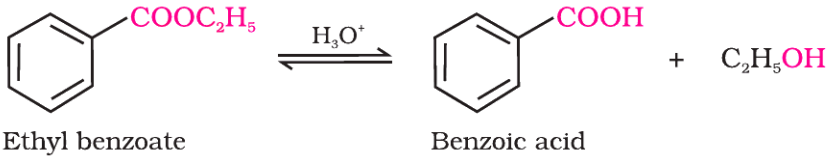
5. From acyl halides & anhydrides: hydrolysis with water (or base, then acid). — अम्ल क्लोराइड व ऐनहाइड्राइड का जल-अपघटन।

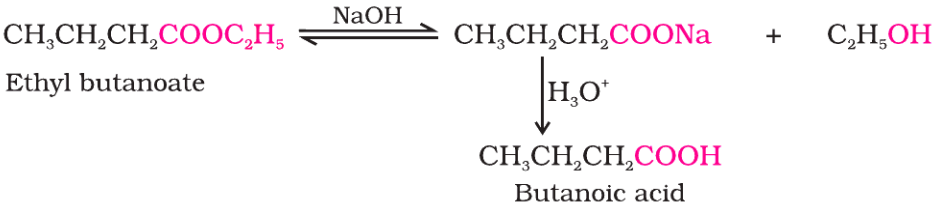






6. From esters: acid hydrolysis → acid directly; basic hydrolysis (saponification) → salt → acidify. — एस्टर का अम्लीय/क्षारीय जल-अपघटन।





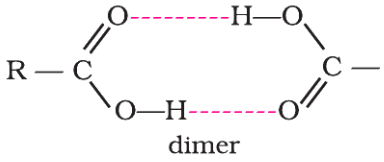
Example 8.5: (i) Butan-1-ol → (Jones reagent) butanoic acid; (ii) benzyl alcohol → HBr → KCN → H_3O^+ → phenylethanoic acid; (iii) 3-nitrobromobenzene → Mg/ether → CO_2 → H_3O^+; (iv) 4-methylacetophenone → $KMnO_4$/KOH → terephthalic acid; (v) cyclohexene → $KMnO_4/H_2SO_4$ → adipic acid; (vi) butanal → Tollens' → butanoic acid.

(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{Jones reagent}]{CrO_3\text{-}H_2SO_4} CH_3CH_2CH_2COOH$
Butan-1-ol — Butanoic acid

(ii) $C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{HBr} C_6H_5CH_2Br \xrightarrow{KCN} C_6H_5CH_2CN \xrightarrow[\triangle]{H_3O^+} C_6H_5CH_2COOH$
Benzyl alcohol — Benzyl bromide — Benzyl cyanide — Phenylethanoic acid

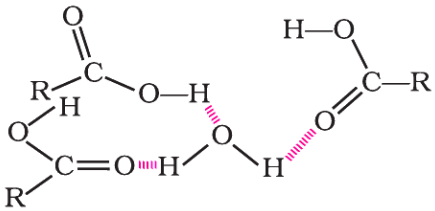
8.8 Physical Properties (भौतिक गुण)

- Up to C_9: colourless liquids, unpleasant smell; higher: wax-like, odourless. — C_9 तक द्रव, दुर्गंध वाले।
- **Highest b.p.** (even > alcohols) — extensive H-bonding; exist as **dimers** even in vapour/aprotic solvents. — वाष्प अवस्था में भी द्विलक (dimer)।
- Up to C_4 miscible in water; benzoic acid nearly insoluble in cold water. — C_4 तक जल-विलेय।



dimer

In vapour state or in aprotic solvent



Hydrogen bonding of RCOOH with H_2O

Trick: "**Acid = Jodi (dimer) mein rehta hai, isliye sabse garam (highest b.p.)**". अम्ल जोड़ी (द्विलक) में रहता है — इसलिए सबसे अधिक क्वथनांक।

8.9 Chemical Reactions of Carboxylic Acids (रासायनिक अभिक्रियाएँ)

8.9.1 O–H cleavage — Acidity / अम्लता

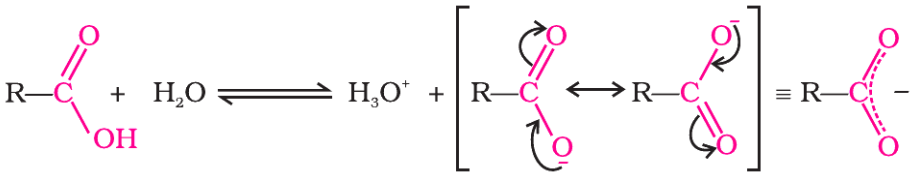
React with metals (H_2), alkalis (salt) and — unlike phenols — **$NaHCO_3$ → CO_2 effervescence** (test for –COOH).

$NaHCO_3$ से CO_2 की बुदबुदाहट — –COOH समूह का परीक्षण (फ़ीनॉल यह नहीं देता)।

$$2R\text{-}COOH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{Sodium carboxylate}}{2R\text{-}COO^-Na^+} + H_2$$

$$R\text{-}COOH + NaOH \longrightarrow R\text{-}COO^-Na^+ + H_2O$$

$$R\text{-}COOH + NaHCO_3 \longrightarrow R\text{-}COO^-Na^+ + H_2O + CO_2$$



$K_a = [H_3O^+][RCOO^-]/[RCOOH]$; **$pK_a = -\log K_a$. Smaller pK_a = stronger acid.**

Acid	pK_a	Classification
HCl	−7.0	Strong (<1)
CF_3COOH (strongest carboxylic)	0.23	Strong
Benzoic acid	4.19	Moderately strong (1–5)
Acetic acid	4.76	Moderately strong
Phenol	10	Weak (5–15)
Ethanol	~16	Extremely weak (>15)

Why acid > phenol? Carboxylate has **two equivalent** resonance structures with charge on **two O atoms**; phenoxide has non-equivalent structures with charge on less electronegative **C**.

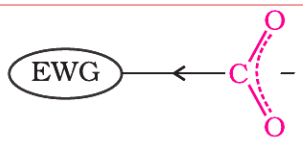
कार्बोक्सिलेट आयन में ऋणावेश दो समतुल्य O परमाणुओं पर; फ़ीनॉक्साइड में असमतुल्य, C पर भी — अतः कार्बोक्सिलिक अम्ल अधिक प्रबल।

Acidity trick: "**Acid > Phenol > Water > Alcohol**" → "**APPLE WALA**" (A–P–W–A).
अम्ल > फ़ीनॉल > जल > ऐल्कोहॉल।

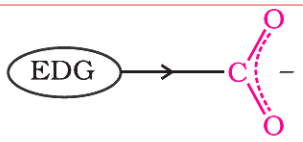
Effect of substituents / प्रतिस्थापियों का प्रभाव

EWG stabilises carboxylate → ↑ **acidity**; **EDG** destabilises → ↓ **acidity**.

इलेक्ट्रॉन-आकर्षी समूह अम्लता बढ़ाते, इलेक्ट्रॉन-दाता समूह घटाते हैं।



Electron withdrawing group (EWG) stabilises the carboxylate anion and strengthens the acid



Electron donating group (EDG) destabilises the carboxylate anion and weakens the acid

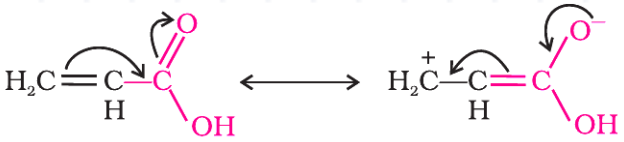
Increasing acidity effect: **Ph < I < Br < Cl < F < CN < NO_2 < CF_3**

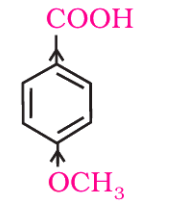
$CF_3COOH > CCl_3COOH > CHCl_2COOH > NO_2CH_2COOH > NC\text{-}CH_2COOH >$

$FCH_2COOH > ClCH_2COOH > BrCH_2COOH > HCOOH > ClCH_2CH_2COOH >$
(continue)

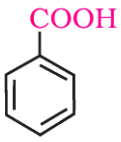
$C_6H_5COOH > C_6H_5CH_2COOH > CH_3COOH > CH_3CH_2COOH$
(continue)

- *More halogens ↑ acidity (CCl_3 > $CHCl_2$ > CH_2Cl). — अधिक हैलोजन, अधिक अम्लता।*
- *Halogen **closer** to COOH ↑ acidity (–I effect fades with distance). — हैलोजन जितना पास, उतना प्रबल।*
- ***Phenyl / vinyl** directly on COOH ↑ acidity (sp^2 carbon more electronegative). — sp^2 कार्बन अधिक विद्युतऋणी।*

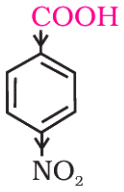




4-Methoxy benzoic acid (pK_a = 4.46)



Benzoic acid (pK_a = 4.19)



4-Nitrobenzoic acid (pK_a = 3.41)

Substituent trick: "**F Paas, Teen F Best**" — *F closest & most F's = strongest (CF_3COOH king).*

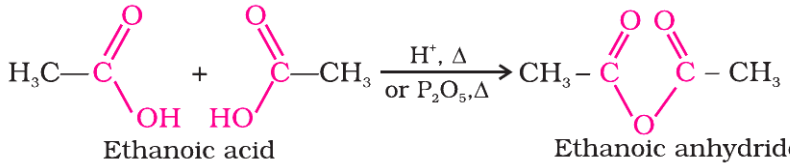
"**Nitro Badhaye, Methoxy Ghataye**": *4-nitrobenzoic (3.41) > benzoic (4.19) > 4-methoxybenzoic (4.46).*

F पास और ज़्यादा = सबसे प्रबल; नाइट्रो बढ़ाए, मेथॉक्सी घटाए।

Intext 8.8: $CH_2FCO_2H > CH_3CO_2H$; $CH_2FCO_2H > CH_2ClCO_2H$; $CH_3CHFCH_2CO_2H > CH_2FCH_2CH_2CO_2H$; $F_3C\text{-}C_6H_4\text{-}COOH > H_3C\text{-}C_6H_4\text{-}COOH$

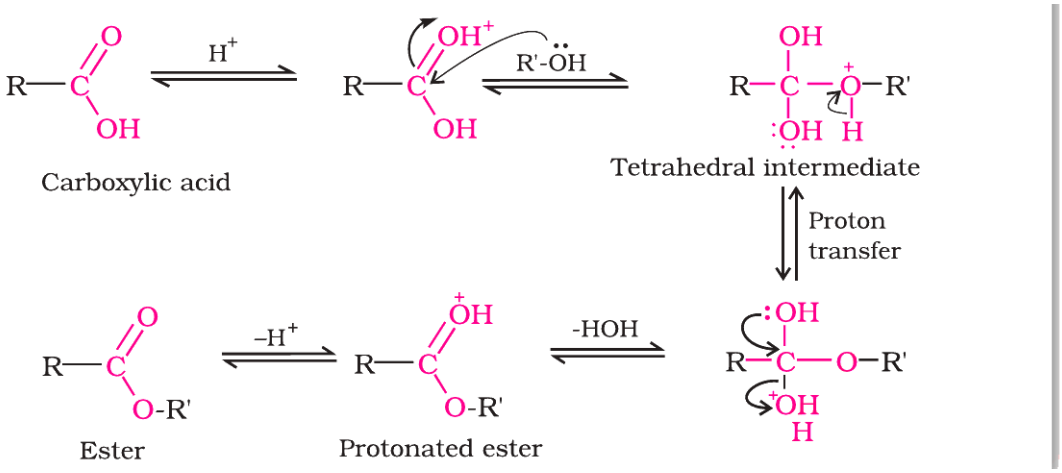
8.9.2 C–OH cleavage / C–OH बंध विदलन

1. Anhydride formation: heat with H_2SO_4 or P_2O_5. — ऐनहाइड्राइड: दो अणुओं से जल निकलकर।



2. Esterification: $RCOOH + R'OH \rightleftharpoons RCOOR' + H_2O$ (conc. H_2SO_4/HCl gas) — **nucleophilic acyl substitution**.

एस्टरीकरण: नाभिकस्नेही ऐसिल प्रतिस्थापन; C=O का प्रोटॉनीकरण → R'OH का योग → प्रोटॉन स्थानांतरण → जल निकलना → H^+ निकलना।



3. With PCl_5, PCl_3, $SOCl_2$ → acyl chloride. **$SOCl_2$ preferred** — by-products SO_2 + HCl are gases.

$SOCl_2$ श्रेष्ठ — उपोत्पाद (SO_2, HCl) गैसें हैं, अतः शुद्धिकरण आसान।

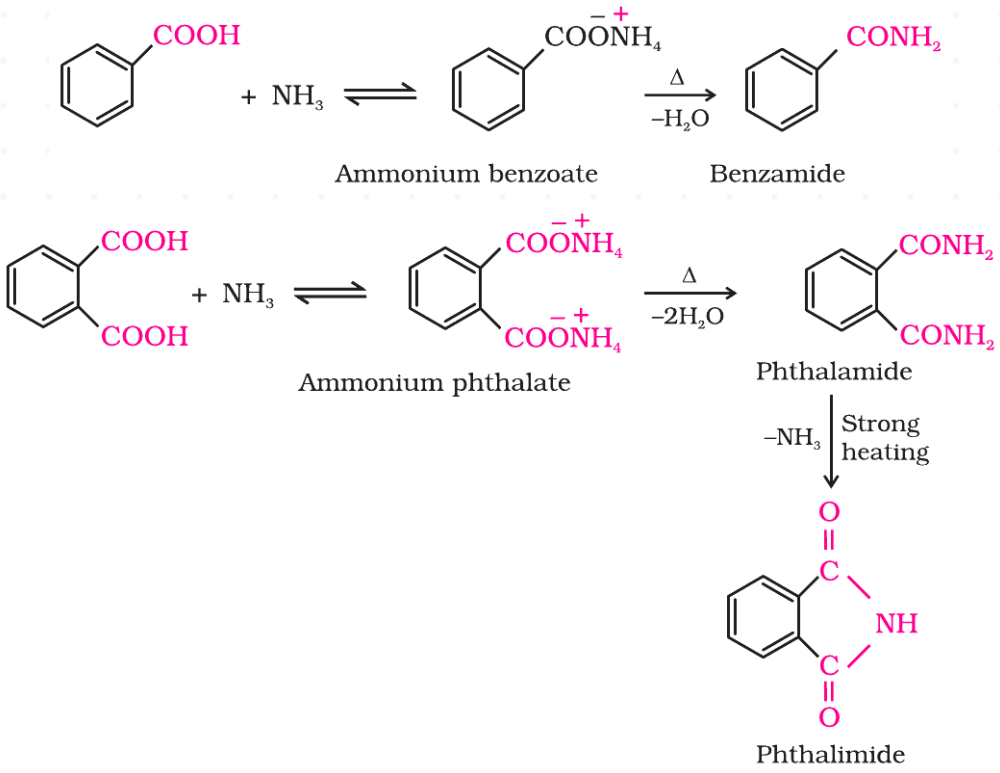
$$RCOOH + PCl_5 \longrightarrow RCOCl + POCl_3 + HCl$$
$$3RCOOH + PCl_3 \longrightarrow 3RCOCl + H_3PO_3$$
$$RCOOH + SOCl_2 \longrightarrow RCOCl + SO_2 + HCl$$

> **Trick: "$SOCl_2$ = So Clean"** — both by-products fly away as gas.
> थायोनिल क्लोराइड — 'सो क्लीन', दोनों उपोत्पाद गैस बनकर उड़ जाते हैं।

4. With NH_3 → ammonium salt → heat, $-H_2O$ → **amide**. Phthalic acid → phthalamide → strong heat → **phthalimide**.

अमोनिया से अमोनियम लवण, गरम करने पर ऐमाइड।

$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons \underset{\text{Ammonium acetate}}{CH_3COO^-NH_4^+} \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} \underset{\text{Acetamide}}{CH_3CONH_2}$$



8.9.3 Reactions of –COOH group / –COOH समूह की अभिक्रियाएँ

1. Reduction: $LiAlH_4$ or better **B_2H_6** → 1° alcohol. Diborane doesn't reduce ester, nitro, halo. **$NaBH_4$ does NOT reduce –COOH.**

$LiAlH_4$ या डाइबोरेन से प्राथमिक ऐल्कोहॉल; $NaBH_4$ कार्बोक्सिल को अपचयित नहीं करता।

$$R\text{-}COOH \xrightarrow[(ii)\ H_3O^+]{(i)\ LiAlH_4/ether \quad or\ B_2H_6} R\text{-}CH_2OH$$

2. Decarboxylation: sodium salt + **sodalime (NaOH : CaO = 3 : 1)**, heat → R–H (one C less) + Na_2CO_3.

विकार्बोक्सिलन: सोडा-लाइम के साथ गरम करने पर CO_2 निकलती है, एक कार्बन कम वाला हाइड्रोकार्बन।

$$R\text{-}COONa \xrightarrow[Heat]{NaOH\ \&\ CaO} R\text{-}H + Na_2CO_3$$

Kolbe electrolysis: electrolysis of aq. salt → hydrocarbon with **twice** the alkyl carbons (R–R). — कोल्बे विद्युत-अपघटन: ऐल्किल समूह से दोगुने कार्बन।

> **Trick:** "**Sodalime = Subtract one C; Kolbe = double R (R–R)**".
> सोडा-लाइम एक C घटाता है, कोल्बे विद्युत-अपघटन R को दोगुना करता है।

8.9.4 Substitution in hydrocarbon part / हाइड्रोकार्बन भाग में प्रतिस्थापन

1. Hell–Volhard–Zelinsky (HVZ): acids with α-H + **Cl_2/Br_2 + red P** → **α-halo acid**.

HVZ अभिक्रिया: लाल फ़ॉस्फ़ोरस की उपस्थिति में α-स्थान पर हैलोजनीकरण।

$$R\text{-}CH_2\text{-}COOH \xrightarrow[(ii)\ H_2O]{(i)\ X_2/\text{Red phosphorus}} R\text{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH$$

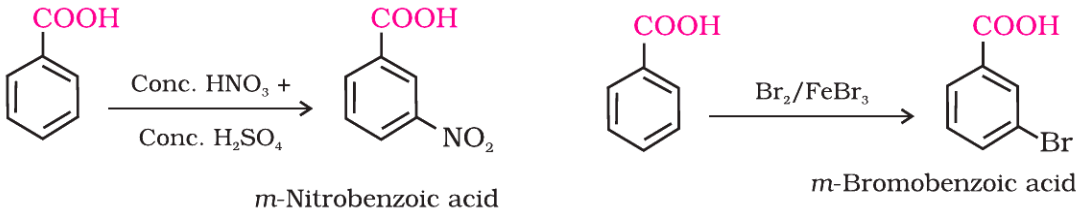
X = Cl, Br

α – Halocarboxylic acid

HVZ trick: "Hell mein Laal (red P) aag — Alpha pe Halogen".
HVZ = लाल फ़ॉस्फ़ोरस + हैलोजन → α-हैलो अम्ल।

2. Ring substitution: *–COOH is* ***deactivating, meta-directing. No Friedel–Crafts*** *(ring deactivated + $AlCl_3$ binds to –COOH).*

–COOH निष्क्रियक, मेटा-निर्देशक; फ़्रीडेल-क्राफ़्ट्स अभिक्रिया नहीं होती।



m-Nitrobenzoic acid

m-Bromobenzoic acid

8.10 Uses of Carboxylic Acids (उपयोग)

- ***Methanoic acid***: *rubber, textile, dyeing, leather, electroplating.*
- ***Ethanoic acid***: *solvent,* ***vinegar****. — सिरका।*
- ***Hexanedioic (adipic) acid***: ***nylon-6,6****. — नायलॉन-6,6।*
- *Benzoic esters: perfumery;* ***sodium benzoate****: food preservative. — खाद्य परिरक्षक।*
- *Higher fatty acids: soaps & detergents. — साबुन व अपमार्जक।*

Named Reactions — Master Sheet (नामित अभिक्रियाएँ)

Name	Reactant → Product	Reagent	Memory hook
Rosenmund	$RCOCl \rightarrow RCHO$	H_2, $Pd–BaSO_4$	Rose in Bas
Stephen	$RCN \rightarrow RCHO$	$SnCl_2/HCl$, H_3O^+	S–S (Stephen–Sn)
Etard	Toluene → benzaldehyde	CrO_2Cl_2, CS_2; H_3O^+	Easy chromyl
Gatterman–Koch	Benzene → benzaldehyde	$CO + HCl$, $AlCl_3/CuCl$	Koch = CO
Friedel–Crafts acylation	Benzene → aryl ketone	$RCOCl$, anhyd. $AlCl_3$	Acyl adds C=O
Clemmensen	$C=O \rightarrow CH_2$	Zn–Hg, conc. HCl	Acidic
Wolff–Kishner	$C=O \rightarrow CH_2$	NH_2NH_2; KOH/glycol, heat	Basic
Tollens'	$RCHO \rightarrow RCOO^- + Ag$	$[Ag(NH_3)_2]^+$	Silver mirror
Fehling's	$RCHO \rightarrow RCOO^- + Cu_2O$	$CuSO_4$ + Rochelle salt	Red ppt (no aromatic)
Haloform / Iodoform	$CH_3CO– \rightarrow RCOONa + CHX_3$	NaOX / NaOI	Yellow CHI_3
Aldol	2 CHO (α-H) → β-hydroxy → enal	dil. NaOH	α-H + dilute
Cannizzaro	2 RCHO (no α-H) → $RCH_2OH + RCOO^-$	conc. NaOH/KOH	No α-H + conc.
HVZ	$RCH_2COOH \rightarrow RCHXCOOH$	X_2/red P; H_2O	Red P, α-halo
Decarboxylation	$RCOONa \rightarrow RH$	NaOH + CaO, heat	One C less
Kolbe electrolysis	$RCOONa \rightarrow R–R$	Electrolysis	Double R

Distinguishing tests / पहचान परीक्षण

Pair	Test	Result
Aldehyde vs ketone	Tollens' / Fehling's	Aldehyde +ve
Benzaldehyde vs ethanal	Fehling's	Only ethanal gives red ppt
Acetophenone vs benzophenone	Iodoform	Acetophenone → yellow ppt
Pentan-2-one vs pentan-3-one	Iodoform	Pentan-2-one +ve
Benzoic acid vs ethyl benzoate	$NaHCO_3$	Acid → CO_2 brisk effervescence
Phenol vs benzoic acid	$NaHCO_3$ / $FeCl_3$	Acid → CO_2; phenol → violet with $FeCl_3$
Any C=O compound	2,4-DNP	Yellow/orange/red ppt

Quick Revision / त्वरित दोहराव

- Carbonyl C: sp^2, 120°, electrophilic. — sp^2, इलेक्ट्रॉनस्नेही।
- Nucleophilic addition: HCHO > RCHO > RCOR > ArCOR. — ऐल्डिहाइड > कीटोन।
- b.p.: alkane < ether < carbonyl < alcohol < acid. — अम्ल का क्वथनांक सबसे अधिक।
- α-H present → aldol (dil. base); absent → Cannizzaro (conc. base). — α-H के आधार पर।
- Acidity: acid > phenol > water > alcohol; EWG ↑, EDG ↓. — अम्लता क्रम।
- –CHO, –COR, –COOH on ring: deactivating, meta-directing. — मेटा-निर्देशक।
- $NaBH_4$ reduces C=O of aldehydes/ketones but not –COOH. — $NaBH_4$ अम्ल को अपचयित नहीं करता।

All the best! शुभकामनाएँ!