



**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА
ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
НАМАНГАН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
Табиий фанлар факультети
Кимё кафедраси**

Амалий дарс ишланмаси

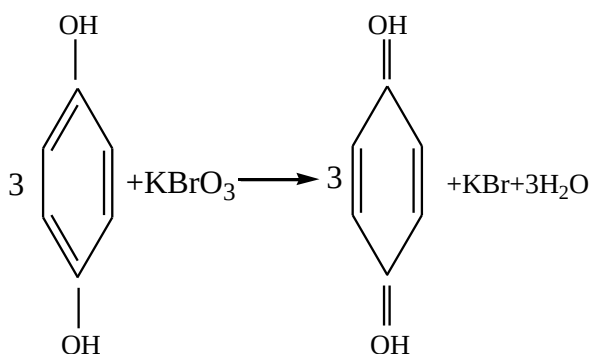


Тузувчилар: к.ф.н., доц. Х.Л.Гаппаров
ўқ. З.Мирзахмедова

Наманган-2011

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ БЎЙИЧА БАЖАРИЛАДИГАН СИНТЕЗЛАР

ХИНОН (бензохинон)



Реактивлар.

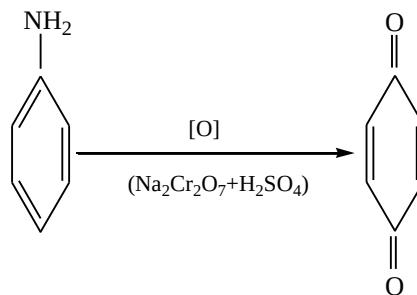
Гидрохинон	10 г (0,09 моль)
Калий бромат	5,5 г (0,003 жоль)
5 н сульфат кислота эритмаси	5 мл

200 мл сиғимли юмалоқ тубли колбада 10 г гидрохинон 50°C гача иситилган 100 мл сувда эритилади. Эритма 20°C гача совитилиб, унга 5 н ли 5 мл сульфат кислота (катализатор) секин-аста қуйилади. Реакцион аралашмага оҳисталик билан 5,5 г калий бромат солинади ва колба сув хаммомида 60°C гача қиздирилади. Шу ондаёқ реакция кетиб қора чўкма $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = \text{хингидрон}]$ ҳосил бўлади. Шундан сўнг иситишни тўхтатилади, чунки реакция давомида температура ўз-ўзидан 75 С гача кўтарилади. Реакцион массанинг ранги оч-сарикқа ўтганда оксидланиш тамом бўлган деб ҳисобланади (10-15 минут). Реакцион аралашма 80°C да ҳосил бўлган хинон эриб кетгунча қиздирилади ва сўнгра 0°C гача совитилади. Бунда чўкмага тушган хинонни Бюхнер воронкасида филтрлаб олиб, озроқ музли сув билан ювилади ва қурилади.

Тоза сарик тилла рангли хинон кристалларининг суюқланиш температураси 116°C.

Миқдори 9 г

АНИЛИНДАН ХИНОН ОЛИШ



Реактивлар.

Анилин	11,2 мл ёки 11,5 г (0,13 моль)
Натрий бихромат	35 г (0,13 моль)
Сульфат кислота ($d=1,84$)	50 мл (0,93 моль)
Диэтил эфир; кальций хлорид,	

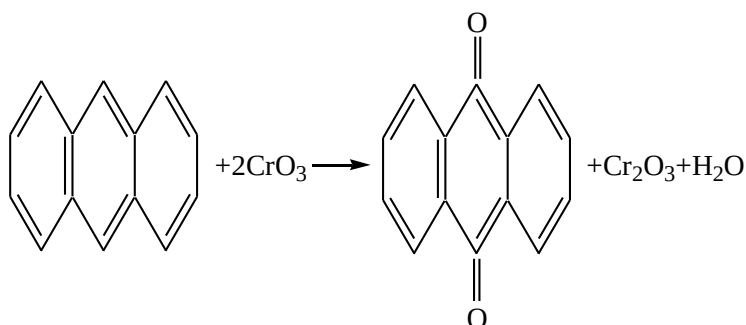
1 л сифимли стаканда 11,5 г анилин 50 мл концентрланган сульфат кислота ва 250 мл сув аралашмасида эритилади. Стакан Музли сувга туширилиб, аралаштириб турилган ҳолда температурани 10°C дан ошириб юбормай 15 г яхшилаб майдаланган натрий бихроматнинг 35 мл сувдаги эритмаси оз-оздан солинади. Агар температура кўтарилиб кетса натрий бихромат солиш бир оз тўхтатилиб, стаканга бир неча бўлак муз ташланади. Натрий бихромат солиб бўлингач реакция аралашма совуқ жойда бир кечага қолдирилади. Сўнггра аралашма яна муз билан совитилиб, аралаштириб турилган ҳолда унга қолган 20 г натрий бихроматнинг 50 мл сувдаги эритмаси солиниб, бир неча соатга қолдирилади.

Шундан сўнг ҳосил бўлган хинонни ажратиб олиш учун эритма ажраткич воронкага солиниб олдин 30 мл, кейин икки марта 20 мл дан эфир билан экстракция қилинади. Эфирли экстрактлар бирлаштирилиб кальций хлорид билан қуритилади ва кичикроқ Вюрц колбасига филтрлаб олиб, сув ҳаммомида эфирни ҳайдаб олинади. Ҳайдаш давомида совиткичда хинон кристаллари кўрина бошлаши билан ҳайдаш тўхтатилиб, колбадаги маҳсул стаканга солинади. Олинган хинон филтр қоғозлари орасида

сиқилиб, сўнгра кальций хлоридли эксикаторда дуритилади.

Микдори 7 г.

АНТРАХИНОН



Реактивлар.

Антрацен	1,78 г (0,01 моль)
Хром ангидрид	7,5 г (0,075 моль)
Муз сирка кислота	100 мл
Сода эритмаси	

Қайтарма совиткич ва томизгич воронка билан жиҳозланган икки оғизли, юмалоқ тубли колбада қайнатиб турилган ҳолда 1,78 г майдаланган антрацен 70 мл муз сирка кислотада эритилади ва унга 1 соат давомида қайнашни тўхтатмасдан 7,5 г хром ангидриднинг 5 мл сув ва 30 мл муз сирка кислотадаги эритмаси томизгич воронка орқали қуйилади.

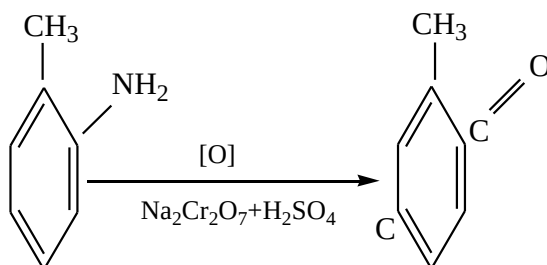
Реакцион аралашма совитилгандан сўнг, 150 мл сув билан суюлтирилиб, 1 соатдан сўнг чўкмага тушган атрахинон филтрлаб олинади. У олдин сув, суюлтирилган сода эритмаси ва яна сув билан ювилиб ҳавода куритилади.

Олинган атрахинон муз сирка кислотада қайтадан кристаллантирилади.

Тоза, сариқ рангли, игнасимон атрахиноннинг суюқланиш температураси 285°C.

Микдори 1,5 г атрофида.

ТОЛУХИНОН



Реактивлар.

о- Толуидин	20 мл ёки 20 г (0,19 моль)
Сульфат кислота ($d=1,84$)	44 мл (0,83 моль)
Натрий бихромат	55 г (0,18 моль)
Эфир; кальций хлорид.	

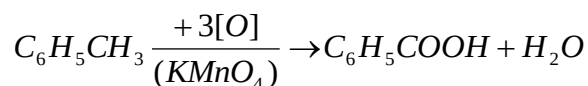
44 мл сульфат кислотанинг 580 мл сувдаги эритмасида 20 г толуидин эритилиб совитилади ва аралаштириб турилган ҳолда унга 20 г натрий бихромат оз-оздан 1 соат давомида солинади. Аралашманинг температураси 10°C дан ошиб кетмаслиги учун унга муз парчалари ташлаб турилади. Сўнгра яна 1 соат аралаштирилиб бир кеча қолдирилади.

Шундан сўнг аралаштириб турилган ҳолда бихроматнинг қолган қисми 1,5 соат давомида қўшилади ва 2 соат тургандан сўнг бир неча марта эфир билан ишланади. Бирлаштирилган эфирли экстрактлар кальций хлорид билан қуритилиб, эфир ҳайдалгандан сўнг, хинон сув буғи билан ҳайдаб олинади. Қисман совиткичнинг найчасида ҳосил бўлган кристаллар ундан чиқарилиб йиғгичдаги хинонга қўшилади ва эксикаторда қуритилади.

Тоза толухиноннинг суёқланиш температураси 67°C .

Микдори 10 г.

БЕНЗОЙ КИСЛОТА



Реактивлар.

Толуол 6 мл (0,05 моль)

Калий перманганат 17 г (0,11 моль)

Суялтирилган хлорид кислота; спирт.

Қайтарма совиткич билан жиҳозланган, юмалоқ тубли, икки оғизли колбада 6 мл толуол ва 300 мл сув олиб у сув ҳаммомида қайнатилади.

Реакцион колбани чайқатиб туриб унга 1 соат давомида 17 г калий перманганат оз-оздан солинади.

Қиздиришни тез-тез аралаштириб турилган ҳолда эритманинг ранги ўчгунча яна 4 соат давом эттирилади; агар реакцион аралашманинг ранги ўчмаса, унга бир неча томчи этил спирт қуйиш билан ранги йўқотилади.

Сўнгра реакцияга киришмаган толуолни ҳайдаб олиб, чўкмага тушган марганец (IV)-оксидни Бюхнер воронкасида филтрлаб олиб, икки марта 30-40 мл қайноқ сув билан ювилади. Филтратларни бирлаштириб сув ҳаммомида 40-50 мл ҳажмга келгунча буғлантириб, чўкмага тушган марганец (IV)-оксидни филтрлаб олинади ва воронкадаги чўкма озгина иссиқ сув билан ювилади.

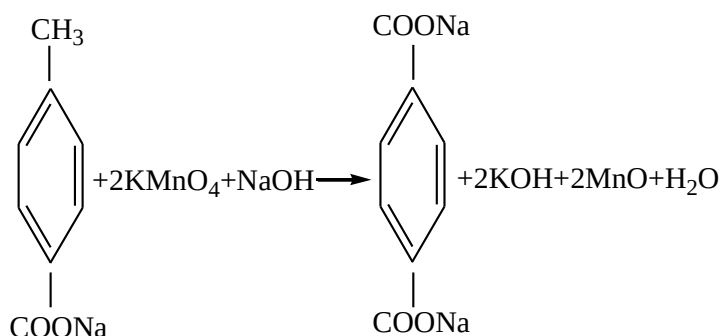
Филтратлар 30-40 мл ҳажмгача буғлантирилади ва филтратга суялтирилган хлорид кислота (1:1) томчилатиб бензой кислота чўкмага туширилади.

Бензой кислотани Бюхнер воронкасида филтрлаб олиб оз миқдордаги музли сув билан ювилади.

Ҳавода қуритилган бензой кислота 120-121°C да суяқланади. Возгонка қилиб тозаланган бензой кислотанинг суяқланиш температураси 122°C. Миқдори 5 г атрофида.

ТЕРЕФТАЛ КИСЛОТА

а) *n*-толуол кислотани оксидлаб терефтал кислота олиш



Реактивлар.

n-Толуил кислота

3 г (0,02 моль)

Калий перманганат

7,2 г (0,04 моль)

Ўювчи натрийнинг суюлтирилган эритмаси;
хлорид кислота ($d=1,19$).

Қайтарма совиткич ва томизгич воронка билан жиҳозланган 300 мл сиғимли, юмалоқ тубли икки оғизли колбада 3 г *n*-толуил кислота ўювчи натрийнинг суюлтирилган эритмасида эритилади ва қайнатиб турилган ҳолда томизгич воронкадан 7,2 г калий перманганатнинг 150 мл сувдаги эритмаси оз-оздан қуйилади.

Агар калий перманганат эритмасининг ранги 4-5 соат қайнатилганда ҳам йўқолмаса, унда томизгич воронка газ юборилувчи найча билан алмаштирилиб сульфит ангидрид юборилади. У марганец (IV)-оксид билан оксидланиб, эрувчан марганец сульфатни ҳосил қилади. Сульфит ангидрид марганец (IV)-оксид батамом йўқолгунча юборилади ва чўкмада терефтал кислотанинг майда кристалл оқ порошоги қолади.

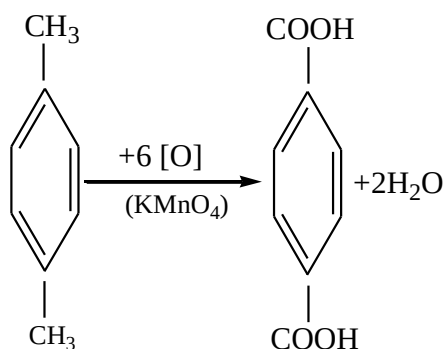
Эритмани спирт томчилатиш билан ҳам рангсизлантириш мумкин. Бунда марганец (IV)-оксид Шотта воронкасида филтрланиб, икки марта

10 мл дан қайноқ сув билан ювилиб, фильтрат қайнагунча қиздирилади ва терефтал кислота концентрланган хлорид кислота билан чўкмага туширилади.

Чўкмага тушган терефтал кислотани филтрлаб олиб, сув билан ювилади, сўнгра қурилади. У 300°C да ҳам суюқланмай возгонкага учрайди; сувда ва спиртда эримади.

Микдори 3,3 г атрофида.

б) *n*-Ксилолни оксидлаб терефтал кислота олиш



Реактивлар.

<i>n</i> -Ксилол	6 мл (0,05 моль)
Калий перманганат	17 г (0,11 моль)
Концентрланган хлорид кислота	

Қайтарма совиткич ва механик аралаштиргич билан жиҳозланган юмалоқ тубли колбада 6 мл *n*-ксилол ва 300 мл сув олиб сув ҳаммомида қиздирилади.

Реакцион колбадаги сув ва ксилолга аралаштириб турилган ҳолда 17 г калий перманганат солиниб, калий перманганатнинг ранги ўчиб кетгунча қиздирилади. Сўнгра чўкмага тушган марганец (IV)-оксид Бюхнер воронкасида филтрланиб икки марта қайноқ сув билан ювилади.

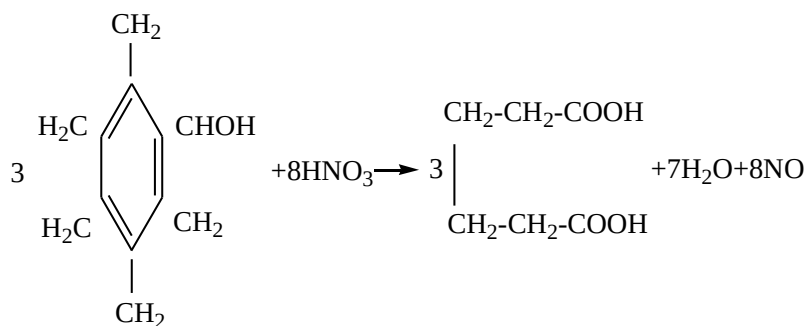
Бирлаштирилган фильтратлар сув ҳаммомида 40-50 мл хажмгача буғлантирилиб, чўкмага тушган марганец (IV)-оксид филтрлаб олинади. Чўкма озгина қайноқ сув билан ювилиб, фильтрат 25 мл хажмга келгунча буғлантирилади ва бу эритмага концентрланган хлорид кислота қўшиш билан терефтал кислота чўкмага туширилади. Чўкмага тушган терефтал

кислотани Бюхнер воронкасида филтрлаб олиб, музли сув билан ювилади ва ҳавода қурилади.

Микдори 5 г атрофида.

АДИПИН КИСЛОТА

а) Циклогексанолни нитрат кислота билан оксидлаш



Реактивлар.

Циклогексанол

5 г ёки 5,3 мл (0,05 моль)

Нитрат кислота ($d = 1,42$)

28 г ёки 20 мл (0,31 моль)

Тажриба мўрили шкафда олиб борилади

100 мл сиғимли, шлифли, икки оғизли, юмалоқ тубли колба қайтарма совиткич ва томизгич воронка билан жиҳозланиб, унга 20 мл нитрат кислота солинади ва қайнагунча қиздирилади; нитрат кислотанинг қиздирилиши унга томизилаётган циклогексанолнинг тезда оксидланиб кетиши учун зарур.

Қайнатиб турилган нитрат кислотага минутига 8-10 томчидан 5 г циклогексанол қўшилади.

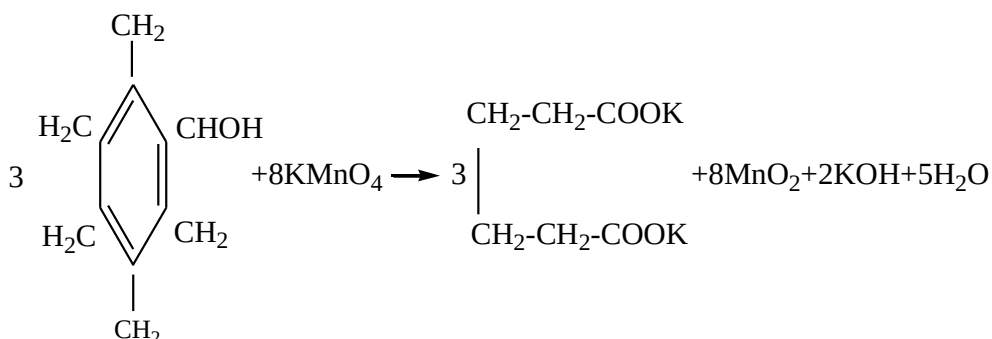
Дастлаб реакция шиддатли кетадигани учун циклогексанол оҳисталик билан қуйилади. Циклогексанолнинг ҳаммаси қўшиб бўлингандан сўнг, реакцион аралашма 10-15 минут азот оксидларининг ажралиб чиқиши тугагунча қиздирилади, сўнггра аралашма стаканга қуйилиб муз билан совитилади ва чўкмага тушган адипин кислотани Шотта воронкасида филтрлаб олинади.

Адипин кислота ҳавода қуририлиб, концентрланган нитрат кислота ёки

50% ли спирт билан қайтадан кристаллантирилади; суюқланиш температураси 153°C.

Микдори 3 г атрофида.

б) Циклогексанолни калий перманганат билан оксидлаш



Реактивлар.

Циклогексанол 10 г ёки 10,5 мл (0,1 моль)

Калий перманганат 45 г (0,28 моль)

Натрий карбонат; сульфат-кислота.

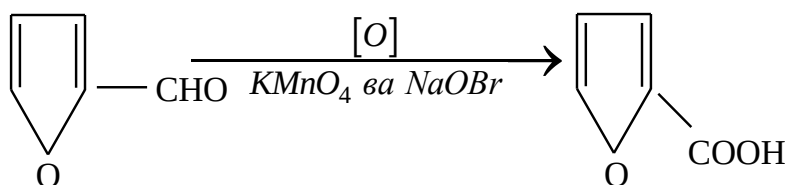
200 мл сиғимли колбада 20 г натрий карбонатнинг 100 мл сувдаги эритмаси олиниб, унга циклогексанол ва яхши аралаштириб турилган ҳолда порошок қилиб майдаланган калий перманганат оз-оздан қўшилади. Бунда реакция аралашманинг температураси 30°C дан ошиб кетмаслиги учун колба вақт-вақти билан сув билан совитиб турилади.

Реакция тамом бўлгандан сўнг, марганец (IV)-оксидни филтрлаб олиб, филтратга 20 мл концентрланган сульфат кислота қўшилади.

Чўкмага тушган адипин кислотани филтрлаб олиб, ўювчи калийли эксикаторда қурилади.

Микдори 10 г атрофида.

ПИРОСЛИЗ КИСЛОТА



а) Фурфуролни калий перманганат билан оксидлаш

Реактивлар.

Фурфурол	9,6 г ёки 8,3 мл (0,1 моль)
Калий перманганат	13 г (0,08 моль)
Ўювчи натрий	20 г

Концентрланган хлорид кислота; диэтил эфир.

1 литрли стаканга 20 г ўювчи натрийнинг 200 мл сувдаги эритмасини қуйиб, унга 8,3 мл янги ҳайдалган фурфурол қўшиб аралаштирилади. Сўнг томизгич воронка орқали аралаштириб турилган ҳолда 13 г калий перманганатнинг 240 мл сувдаги эритмаси оз-оздан қуйилади. Реакцион массанинг температурасини 10-15°C дан оширмаслик учун унга вақт-вақти билан муз парчалари ташлаб турилади.

Калий перманганат эритмасининг ҳаммаси қуйиб бўлингандан сўнг аралаштириш яна 5 минут давом эттирилиб, стакан қайнагунча қиздирилади.

Марганец (IV)-оксидни филтрлаб олиб, сўнгра филтратга хлорид кислота қўшиб нейтрал ёки кучсиз ишқорий муҳит ҳосил қилинади ва чинни косада эритманинг ҳажми 200 мл га келгунча сетка билан газ алангасида, сўпгра 50 мл ҳажмга келгунча сув ҳаммомида буғлатилади.

Эритма совитилиб концентрланган хлорид кислота қўшиш билан пирослиз кислота олинади.

Уни филтрлаб 20 мл музли сувда ювилади ва қурилади.

Филтрат эфир билан экстракция қилиниб қуйилтирилгандан сўнг яна бир оз пирослиз кислота олиш мумкин. Кислота қайноқ сувда қайтадан кристаллантирилиб тозаланади.

Пирослиз кислота 133-134°C да суюқланади.

Миқдори 7 г.

б) Фурфуролни натрий гипобромит билан оксидлаш

Реактивлар.

Фурфурол	9,6 г ёки 8,3 мл (0,1 моль)
Тоза ўювчи Натрий	12,4 г (0,3 моль)
Бром	5,4 мл. ёки 17 г (0,1 моль)
Хлорид кислота ($d=1,19$)	

200 мл ҳажмли чўзикроқ стаканда 12,4 г ўювчи натрий 50 мл сувда эритилиб, эритма тузли музда 0°C гача совитилади ва унга аста-секин эҳтиётлик билан томчилатиб 5,4 мл бром қуйилади.

Шундай қилиб, тайёрланган натрий гипобромит эритмасига 9,6 г фурфурол 4 соат давомида аралаштириб турилган ҳолда томчилатиб қўшилади; бунда аралашманинг температураси 5°C дан ошиб кетмаслиги керак.

Ҳосил бўлган тиниқ эритмага хлорид кислота қўшиб кислотали муҳит ҳосил қилинади.

Чўкмага тушган пирозлиз кислотанинг оқ кристалларини филтрлаб олиб қурилади.

Микдори 8 г атрофида.

ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Органик бирикмаларни қайтариш учун ҳар хил қайтарувчилар ишлатилади. Уларнинг қайтариш хусусияти концентратсия реакция температураси, босим, водород кўрсаткич pH ва бошқаларга қараб ўзгартирилиши мумкин. Қуйида қайтарилишнинг муҳим усуллари келтирилади ва уларни қайси органик группаларга кўпроқ қўлланиши кўрсатилади.

Натрий метали билан қайтариш

Карбон кислоталарни спиртларгача қайтарилиши жуда қийин боради, лекин кислоталарнинг эфирларига этил спирт иштирокида натрий таъсир эттирилса қайтарилиш реакцияси осон кетади. Реакцияни олиб боришнинг классик усули қуйидагичадир: қайтарма совиткичга уланган колбадаги мураккаб эфирнинг қайнаб турган абсолют спиртдаги эритмасига ҳисобланган миқдордан 50% ортиқ олинган натрий металининг бўлакчалари ташланади. Аралашма натрий эриб кетгунча бир неча соат қайнатилади ва ҳосил бўлган натрий этилатни парчалаш учун сув қўшилади. Спирт ҳайдалиб, реакция натижасида ҳосил бўлган модда сувли эритмадан эфирга олинади.

Натрий имконият борица реакцияга тез киришиши керак, чунки реакциянинг тез кетиши спиртнинг кўп миқдорда ҳосил бўлишини таъминлайди. Натрий қўшилаётганда аралашма шиддат билан қайнай бошлайди. Шунинг учун спиртнинг учиб кетмаслиги ва натрий билан ташқарига отилиб кетмаслигига қарши жуда узун (1,5-2 м) қайтарма совиткич ишлатиш лозим.

Этил спирт ўрнига катта молекулали спиртлар (амил спиртгача) қўллаш мумкин, чунки этил спиртнинг қайнаш температураси паст бўлгани учун қайтарилиш реакцияси жуда секин кетади.

Реакция вақтида ҳосил бўладиган оралик бирикма-мураккаб эфир натрий алкоголят таъсирида қисман гидролизга учрайди. Бунинг олдини олиш учун реакцион аралашмага аммоний хлорид қўшилади ёки унга

карбонат ангидрид гази юборилади; бунда олинадиган модданинг миқдори 94-98% гача ошади. Буларни ишлатмасдан ҳам яхши натижага эришиш мумкин; бунинг учун реакцияни эфир ёки углеводородлар каби инерт эритувчилар муҳитида олиб борилади. Бу усул чумоли кислота ва карбоксил грушси ароматик ҳалқа билан боғланган карбон кислоталардан ташқари ҳар хил кислота эфирлари учун яхши натижа беради.

Бу усул бошқа усул билан олиниши қийин бўлган юқори алифатик спиртларни олишда катта аҳамиятга эга. Шу усул билан кўпгина гликоллар олинган. Кўп негизли кислоталарда фақатэтерификацияга учраган карбоксил группагина қайтарилади. Альдегид ва кетонлар ҳамбу усул билан спиртларгача қайтарилади, лекин охирги маҳсулот кам миқдорда ҳосил бўлади.

Натрийдан ортиқча миқдорда олиб, реакцияни сирка кислота иштирокида олиб борилса оксимларни ҳам аминларгача қайтариш мумкин.

Тўйинмаган бирикмаларни натрий билан қайтаришда уч боғлар қўш боғларга ўтади; қўш боғларни эса фақат уларнинг ёнида активловчи группа бўлган тақдирдагина қайтариш мумкин.

Туташ ҳалқали ароматик углеводородларни қайтариб тетрагидроҳосилали бирикмаларни олиш мумкин.

Гетероциклик бирикмалар осон қайтарилади; бунда гетероатом тутган ҳалқа бутунлай гидрогенланади.

Бу усул нитрилларни аминларгача қайтаришда ҳам яхши натижа беради; бунда этил спирт ўрпига амил спирт олиш ёки реакцияни ксилол муҳитида олиб бориш маъқулдир.

Натрийни тўйинмаган галлоид бирикмаларга таъсири характерлидир; бунда галлоид қўш боғни бузмай ажралиб чиқади.

Натрий, рух ва магний амальгамалари билан қайтариш

Натрий амальгамасининг қайтариш қобилияти унинг тозалигига бирмунча боғлиқдир. Шунинг учун уни тайёрлашда темир идишлардан

эмас, балки чинни ёки шиша идишлардан фойдаланиш лозимдир. Натрий амальгамасини тайёрлашнинг энг кўп қўлланиб келинадиган усули куйидагичадир: чинни ҳовончага солинган симобга натрий бўлакчалари кетма-кет солинади. Реакция тез ва шиддат билан кетади. Аралашма ҳар доим суюқ ҳолда бўлишлиги учун натрий қўшилаётганда уни озроқ кизитиб туриш керак. Натрий қўшиб бўлингач амальгама совитилади; агар у каттиқ ҳолда бўлса (натрийнинг миқдори 1,25% дан ортиқ бўлган тақдирда) ҳовончада майдаланади.

Бу усулнинг жуда яхши модификацияси ҳам мавжуддир. Натрий озроқ; миқдордаги қайнаб турган толуолда суюқлантирилади ва унга аста-секин симоб қуйилади. Биринчи шиддатли реакция ўтиб бўлгандан сўнг реакцион массага яна озроқ толуол қўшилади ва симобни қуйиш тезлаштирилади. Реакция натижасида чиқаётган иссиқликдан толуол буғланиб, амальгама суюқ қотишма ҳолда қолади; донатор амальгама олишлик учун у аралаштириб турилган ҳолда совитилади.

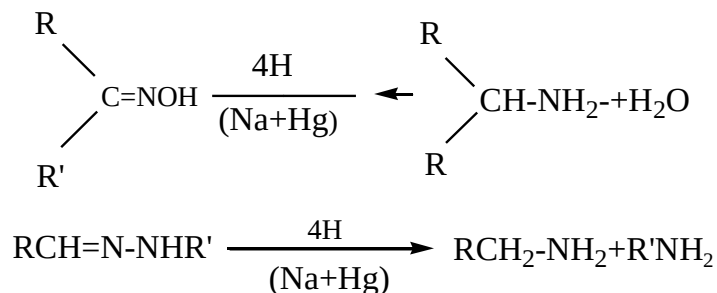
Натрий амальгамаси билан қайтариш кўпинча шароитга қараб ишқорий ёки кислотали муҳитда сувли ёки спиртли эритмада олиб борилади. Эритмага аста-секин майдаланган натрий амальгамаси ташланади (1 моль водород учун 2,5-3 грамм-атом натрий ҳисобида). Одатда қайтарилиш реакциясида реакцион аралашма яхши чайқатилиб турилади. Температура реакция натижасига таъсир қилмайди, лекин унинг давомийлигига таъсири бор.

Натрий амальгамаси кўпинча углерод-углеродли қўш боғларни ва альдегид, кетонлардаги карбонил группаларни қайтариш учун ишлатилади.

Альдегид ва кетонлар бирламчи ва иккиламчи спиртларга осон қайтарилади; бунда кўпинча реакция икки молекуланинг конденсатланиши натижасида гликолла ҳосил бўлиши билан бирга боради. Натрий амальгамасини монооксикарбон кислоталардаги еноль, гидроксил группалар ва лактонларни қайтариш учун ҳам қўллаш мумкин.

Альдегид ва кетонларнинг ҳосилалари-оксим ва гидразонлар натрий

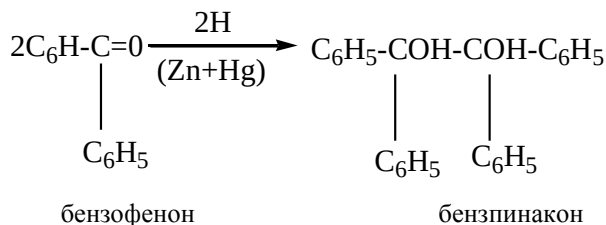
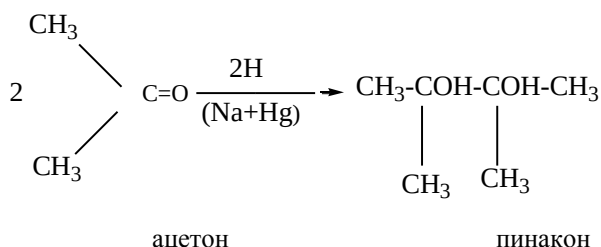
амальгамаси билан аминларгача қайтарилади:



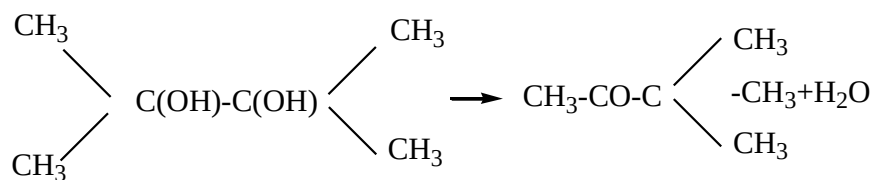
Қайтарилиш реакцияларида натрий амальгамаси билан бирга магний ва рух амальгамалари ҳам катта ўрин тутати.

Альдегид ва кетонларнинг карбонил группаси рух амальгамаси ва хлорид кислота билан (Клемменсон реакцияси) метил ва метилен группаларга осонликча қайтарилади: Оддий рух метали хлорид кислота иштирокида карбонил группани гидроксил группагача қайтарса, симоб билан активлантирилган рух эса гидроксил группани ҳам углеводородгача қайтаради.

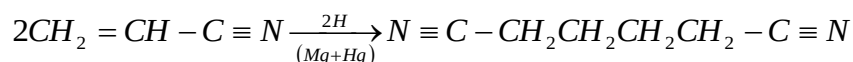
Кетон ва альдегидларни амальгамалантирилган металллар билан қайтаришда оралиқ реакция-димерланиш ёки бимолекуляр қайтарилиш реакциялари ҳам боради:



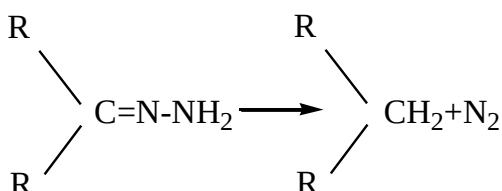
Пинаконлар минерал кислоталар, уларнинг хлорангидридлари, рух хлорид каби реагентлар таъсирида ўзидан бир молекула сув чиқариб кетонларга ўтадилар ёки бошқача қилиб айтганда пинаколинга группаланиш юз беради:



Баъзи бир α,β -тўйинмаган кислоталар ёки уларнинг ҳосилалари билан ҳам юқоридагича қайтарилиш (димерланиш) кетиши мумкин:



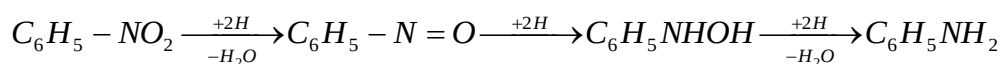
Кислоталарга чидамсиз бўлган баъзи бирикмалар (масалан, пиррол ва фуран ҳосилалари), катта молекулали бирикмалар ва стероидларни қайтаришда Клемменсон методи ўрнига Кижнер усулидан фойдаланилади; лекин бунда карбонилли бирикмалар эмас, балки уларнинг гидразонлари ёки семикарбазонлари қайтарилади:



Н.М. Кижнер томонидан очилган бу реакция кўп моддаларнинг тузилишини аниқлашда жуда катта аҳамиятга эгадир.

Галлоидли ҳосилаларни қайтаришда амальгамалантирилган рух ўрнига мислантирилган рух ишлатилади. Рухни мислаштириш учун рух кукуни 3 % ли мис сульфат эритмаси билан ишланади. Мислантирилган рух билан қайтариш спирт ёки сувли эритмада 80°C температурали олиб борилади; хлорид кислота иштирокида реакция шиддатлироқ кечади.

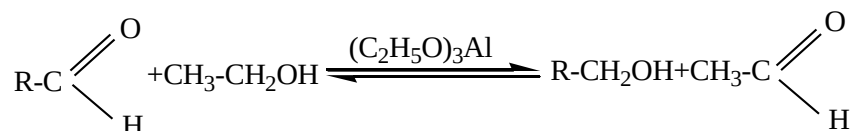
Амальгамалантирилган металлларга ўхшаш, органик бирикмаларнинг синтезимда кўпинча ажралиб чиқаётган водород билан қайтариш (in statu nascendi) усули ҳам қўлланилади. Бунинг учун кўпинча қалай, темир каби металлларга хлорид кислота ёки темирга сирка кислота таъсир эттирилади. Масалан, нитробензолдан анилин олишда қалай ва хлорид кислотадан фойдаланилади:



Нитробирикмалардан бошқа бирикмаларни қайтаришда қалай кам ишлатилади. Антрахинон ҳосилаларини муз сирка кислотада қалай билан ўзига хос гидрохинонларга қайтарилади; антрахиноннинг ўзи антронга қайтарилади.

Алюминий алкоголяти билан қайтариш

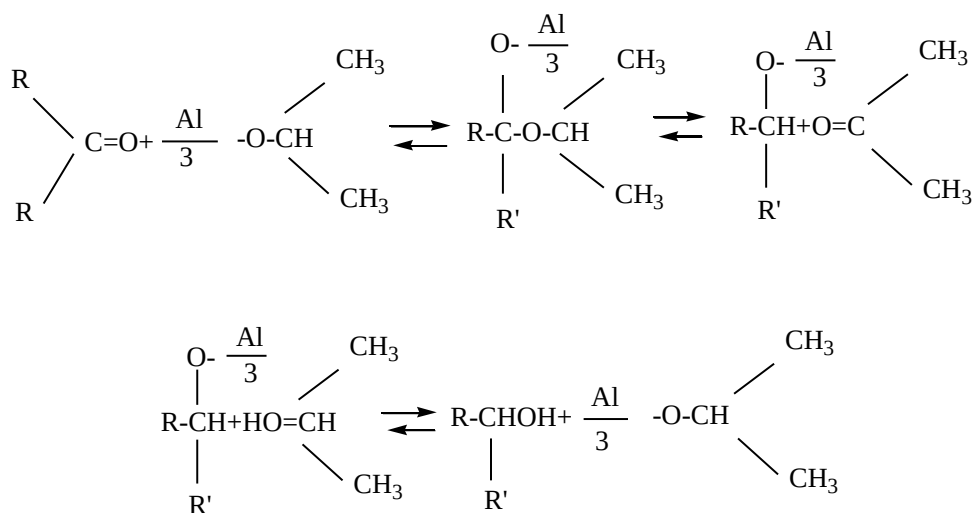
Этил спиртда эриган алюминий этилат билан альдегидлар бирламчи спиртларга осон қайтариладилар:



Реакция натижасида ҳосил бўлаётган ацетальдегидни водород ёки азот оқими билан ҳайдаб юбориб, альдегид спиртга тўла қайтарилади.

Алюминий этилат билан кўп альдегидларни қайтариш мумкин, лекин кетонларни қайтариш имконияти айрим ҳоллардагина юз беради.

Алюминий изопропилат ишлатиб эса альдегидларни ҳам, кетонларни ҳам қайтариш мумкин. Карбонилли бирикма ва алюминий изопропилат қайнаб турган изопропил спиртда қиздирилади. Реакция полуацеталнинг алюминийли оралик ҳосиласининг ҳорил бўлиши билан боради:



Қайтарилиш 80°C температура атрофида боради ва бу ҳолда кўп оралик реакциялар бормайди. Шунинг учун ҳам бу усул билан қайтаришда қайтарилиши мумкин бўлган бошқа группаларга тегилмай ўтилади. Масалан, қўш боғли карбон бирикмалар, карбон кислоталарнинг

мураккаб эфирлари, нитрогруппалар алюминий изопропилат билан қайтарилмайди.

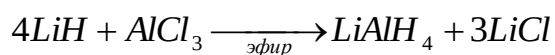
Йодид кислота билан қайтариш

Галлоид атоми ёки гидроксил группани водород билан алмаштиришнинг энг яхши усули йодид кислота билан қайтаришдир. Реакция қайтариловчи модда ва концентрланган йодид кислота (57% ли, $d=1,7$ қайнаш температураси 127°C) аралашмаларини қайтарма совиткичга уланган колбада бир неча соат қайнатиш билан олиб борилади. Қийин қайтариловчи моддалар учун реакция қавшарланган найчаларда олиб борилади. Эритувчилар сифатида муз сирка кислота ва сирка ангидрид ишлатилади. Бу жуда осон бажарилувчи реакция йодид кислотанинг нархи баланд бўлгани учун жуда қимматга тушади. Реакцион аралашмага кизил фосфор қўшиш билан чиқимни камайтириш мумкин; у (қизил фосфор) реакция натижасида ҳосил бўлаётган йодни водород йодидга қайта тиклаб (регеаерация қилиб) туради. Қайтарилиш тугагач, фосфорни филтрлаб олиб, фияьтратга эритмани рангсизлантириш ва углеводородни ажратиб олиш учун натрий бисульфит ёки натрий тиосульфат қўшилади.

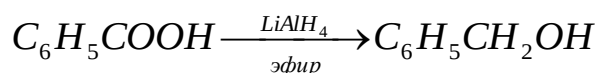
Литий-алюминийгидрид билан қайтариш

Кейинги йилларда органик бирикмаларни литий-алюминийгидрид билан қайтаришга катта аҳамият берилмоқда.

Абсолют эфирли эритмадаги литийгидридга алюминийхлорид таъсир эттириб литий-алюминийгидрид олинади:



Бу катализатор ёрдами билан альдегид, кетон, мураккаб эфир, кислота ангидридлари ва кислоталарни спиртларгача қайтариш мумкин. Бунга мисол тариқасида бензой кислотани бензил спиртга қайтарилишини кўрсатиш мумкин:

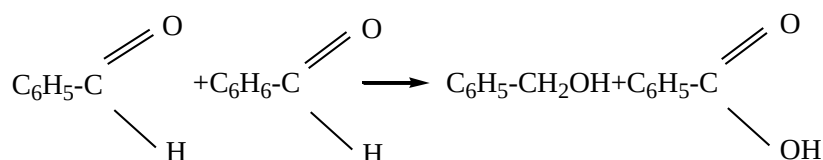


Олефинлардаги қўш боғга литий-алюминийгидрид таъсир қилмайди, лекин ароматик бирикмаларнинг ён занжиридаги ҳалқага нисбатан *α*-ҳолатда жойлашган қўш боғларни гидрогенлаш мўмкин.

Литий-алюминийгидрид галоген углеводородларни углеводородларга, нитрилларни бирламчи аминларга қайтаради. Бунда бошланғич маҳсуллардаги учлама ва қўш боғлар ўзгармай қолаверади.

Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари

Альдегидларга концентрланган ишқор эритмаси таъсир эттирилганда бир вақтнинг ўзида оксидланиш-қайтарилиш реакцияси кетади:

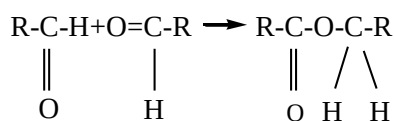


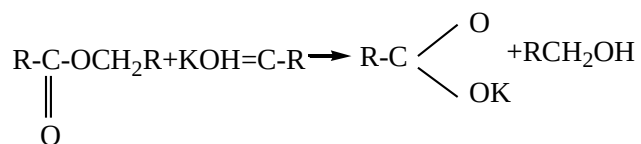
Бу реакцияни Канницаро очган.

Реакциядан кўриниб турибдики, бир молекула альдегиднинг кислотага оксидланиши натижасида иккинчи молекула альдегид спиртгача қайтарилади. Лекин бунда катта молекулали алифатик альдегидлар (сирка альдегиддан бошлаб) кўп миқдорда ҳосил бўлмайди, чунки ишқорий муҳитда альдод конденсация Канницаро реакциясига нисбатан тез кетади.

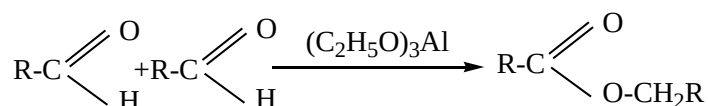
Ҳозирги вақтда, реакцияга ҳар хил молекулали альдегидлар ҳам кириша олиши аниқланди. В.М.Родионов ва А.М. Федоровлар бензой ва чумоли альдегидларнинг аралашмаларидан бензил спирт олиш методини ишлаб чиқдилар; бунда чумоли альдегид оксидланиб, бензой альдегид қайтарилади.

Канницаро реакцияси қуйидагича кетади: икки молекула альдегид бирикиб мураккаб эфирни ҳосил қилади ва у ишқорий шароитда гидролизланчб спирт ва кислотага парчаланади:

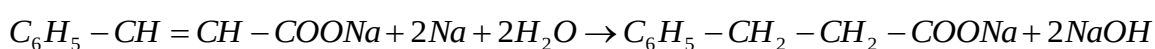




Бу реакциянинг механизми Тишченко реакциясининг механизмига ўхшайди; унда ҳам икки молекула альдегид алюминий алкоголят таъсирида мураккаб эфир ҳосил қилади:



ГИДРОДОЛЧИН (β-ФЕНИЛПРОПИОН) КИСЛОТА



Реактивлар.

Долчин (корич) кислота 7,4 г (0,05 моль)

Натрий метали 3,45 г (0,15 грамм-атом)

Ўювчи натрий; хлорид кислота; натрий карбонат; толуол; симоб метали.

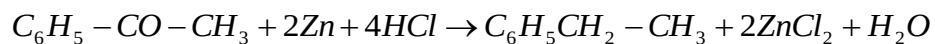
5% ли ўювчи натрийнинг 40 мл эритмасида 4,7 г долчин кислота қиздириб эритилади. Олинган эритма колбага қуйилиб уй температурасигача совитилади ва яхши аралаштириб турилган ҳолда, унга натрий амальгамаси оз-оздан қўшилади. Реакциянинг охирида озроқ водород ажралиб чиқиши кузатилади. Агар қайтарилиш тамом бўлган бўлса, унда намунага олинган эритманинг муҳитини хлорид кислота билан кислотали муҳитга келтириб, яна натрий карбонат билан ишқорий муҳитга келтирилганда, перманганат эритмаси рангсизланмаслиги керак.

Реакция тамом бўлгандан сўнг эритма ажраткич воронкада симобдан ажратилиб, хлорид кислота билан нейтралланиб, филтрланади ва унга 8 мл концентранган хлорид кислота қўшилади; бунда гидродолчин кислота ҳосил бўлади. Агар у мойсимон ҳолда чўкмага тушса, аралашма музли сувда совитилиб, шиша таёқча билан ишқалаб кристаллантирилади. Кристаллар филтрланиб, сувда қайтадан кристаллантирилади.

Гидродолчин кислотанинг суюқланиш температураси 48,7°C.

Микдори 6-6 г.

ЭТИЛ БЕНЗОЛ



Реактивлар.

Ацетофенон 5,8 мл ёки 6 г (0,05 моль)

Рух доначалари 15 г (0,23 грамм-атом)

Хлорид кислота ($d=1,19$) 10 мл (0,13 моль)

Кальций хлорид; симоб хлорид.

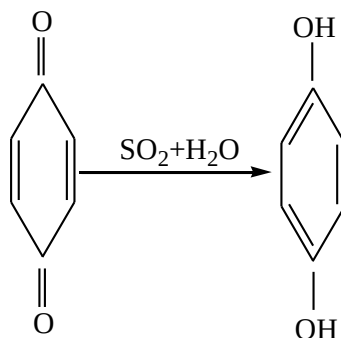
Рух амальгамаси 250 мл сиғимли, юмалоқ тубли колбага солиниб, унга 6 г ацетофенон қўшилади. Сўнгра 30 мл суюлтирилган (10 мл концентрланган хлорид кислота ва 20 мл сув) хлорид кислота тайёрланади.

Колбани қайтарма совиткичга улаб (ҳар соатда кислотадан 7-8 мл қўшиб турилган ҳолда) газ алангасида 4 соат қайнатилади. Реакция тамом бўлгандан сўнг ҳосил бўлган (суюқлик юзида рангсиз мой ҳолида сузиб юрувчи) этилбензол тезда сув буғи билан ҳайдаб олинади. Сўнгра этилбензолни ажраткич воронкада сувдан ажратиб олиб, кальций хлорид билан қуритилади ва кичикроқ колбада ҳаво совиткичи орқали ҳайдаб олинади.

Тоза эгилбензолнинг қайнаш температураси 135°C; $d_4^{20} = 0,86705$; $n_D^{20} = 1,49604$,

Микдори 4 г атрофида.

ГИДРОХИНОН



Реактивлар.

Хинон (*n*-бензохинон)

10,8 г (0,1 моль)

Сульфит ангидрид (баллондан) ёки натрий сульфит ва сульфит кислота огасидаги реакциясидан фойдаланиб олинади; натрий гидросульфит; эфир; активлантирилган кўмир.

500 мл сиғимли, конуссимон колба сульфит ангидрид юбориш учун колба тагига туширилган найча билан жиҳозланади ва у газни чиқиб кетиши учун калтароқ найчали пробка билан беркитилиб, унга 10,8 г *n*-бензохинон ва 250 мл сув солиниб, эритмага сульфит ангидрид юборилади. Эритма аввал хиноннинг хингидронга қайтарилиши натижасида қўнғир тусга кириб, сўнгра хингидрон гидрохинонга қайтарилиб анча рангсизланиб қолади.

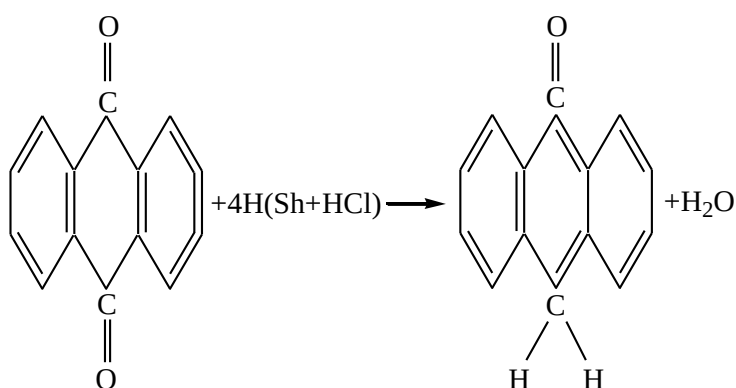
Олинган сариқ эритма активлантирилган кўмир билан қайнатилиб, озроқ натрий гидросульфит солинган колбага қуйилади ва тезда совитилади. Совитилган эритма уч марта (50 мл дан) эфир билан экстракция қилиниб, эфирли эритма натрий сульфатда қуритилади ва филтрланиб, эфир сув ҳаммомида ҳайдалади. Колбада рангсиз гидрохинон кристаллари қолади.

Микдори 10 г атрофида.

Гидрохинон сульфит ангидрид билан тўйинган уч ҳисса сувда қайтадан кристаллантирилади.

Унинг суяқланиш температураси 170°C. Гидрохинон қайтадан кристаллантирилганда унинг миқдори 10 процент атрофида камаяди.

АНТРОН



Реактивлар.

Антрахинон	10,5 г (0,05 моль)
Қалай метали (доначалари)	10 г (0,08 грамм-атом)
Хлорид кислота ($d = 1,19$)	25 мл (0,3 моль)
Муз сирка кислота	75 мл
Бензол; петролей эфир.	

250 мл сифимли, юмалоқ тубли колба қайтарма совиткич билан жиҳозланиб, унда 10,5 г антрахинон 10 г қалай доначалари билан аралаштирилади ва 75 мл муз сирка кислота қўшилади; Аралашма қайнаб турган ҳолда унга 1-1,5 соат давомида 25 мл концентрланган хлорид кислота 1 мл дан қуйилади. Бунда антрахиноннинг ҳаммаси эритмага ўтиши керак; акс ҳолда яна қалай ва хлорид кислота қўшилади.

Сўнгра эритма Шотта воронкасида филтрланиб, филтратга 10 мл сув қўшилиб, 10°C гача совиталганда антрон кристалланади. У Шотта воронкасида филтрланиб, сув билан ювилади ва қуритилади.

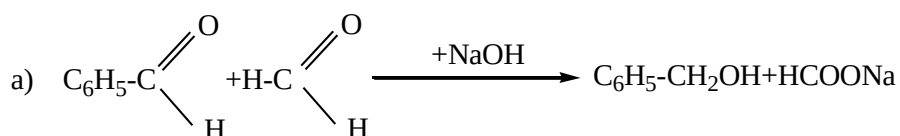
Антроннинг суюқланиш температураси 153°C.

Микдори 8,0 г.

Тоза антрон олиш учун у бензол ва петролей эфир (3:1) аралашмасида қайтадан кристаллантирилади. Унинг суюқланиш температураси 154-155°C.

Микдори 6 г атрофида.

БЕНЗИЛ СПИРТ



Реактивлар.

Бензальдегид 21,2 г ёки 20 мл (0,2 моль)

35-40% ли формалин 50 мл (1,1 моль)

40% ли ўювчи натрий 50 мл (0,5 моль)

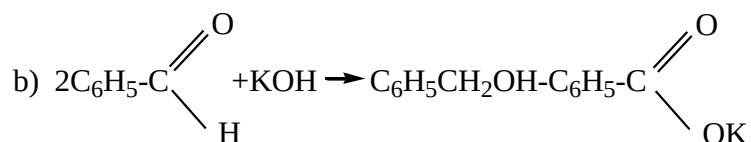
Натрий бисульфит; натрий сульфат.

200 мл сифимли колба аралаштиргич ва қайтарма совиткич билан жиҳозланиб, унга 20 мл бензальдегид, 50 мл сув ҳамда 50 мл 35-40% ли формалин солинади. Сўнгра унга аралаштириб турилган ҳолда 50 мл ўювчи натрийнинг 40% ли эритмаси қўшилади; бунда реакция аралашманинг температураси 70°C гача кўтарилади. Сўнгра реакция масса 10 соат қолдирилганда суюқлик икки қисмга ажралади. Юқори қисмдаги бензил спирт ажратилиб бисульфит эритмаси ва сув билан ювилади; у натрий сульфат билан қуритилиб ҳайдалади.

Бензил спиртнинг қайнаш температураси 206°C; $d_4^{20}=1,0455$; $n_D^{20}=1,5395$.

Микдори 12-13 г.

БЕНЗИЛ СПИРТ ВА БЕНЗОЙ КИСЛОТА



Реактивлар.

Бензой альдегид 24 мл ёки 25 г (0,23 моль)

Ўювчи калий 22 г (0,55 моль)

Диэтил эфир; натрий бисульфит; натрий карбонат; натрий сульфат; хлорид кислота.

200 мл сиғимли колбада 22 г ўювчи калий 15 мл сувда эритилиб совитилгандан сўнг унга бензальдегид қўшилади. Колба резина пробка билан яхши беркитилиб змультсия ҳосил бўлгунча чайқатилади ва бир кеча қолдирилади. Эртаси кун чўкмага тушиб қолган бензой кислотанинг калийли тузи тўла эриб кетгунча аралашмага сув қўшилади ва ажраткич воронкага солинади. Сувда ёмон эрийдиган бензил спирт икки марта (25 мл дан) эфир билан экстракция қилиб олинади.

Реакцияга киришмай қолган оз миқдордаги бензальдегиддан қутулиш учун эфирли эритмалар икки марта (5 мл дан) натрий бисульфит эритмаси билан чайқатилади. Сульфит ангидриддан қутулиш учун эфирли эритма натрий карбонатнинг концентрланган эритмаси билан ювилади ва натрий сульфат билан қурилади.

Эфирли эритма филтрланиб, эфир сув ҳаммомида ҳайдалади ва сув совиткичи ҳаво совиткичи билан алмаштирилиб бензил спирт газ алангасида асбест сетка устида ҳайдалади. Унинг 204-206°C даги фракцияси олинади.

Тоза бензил спиртнинг қайнаш температураси 206°C.

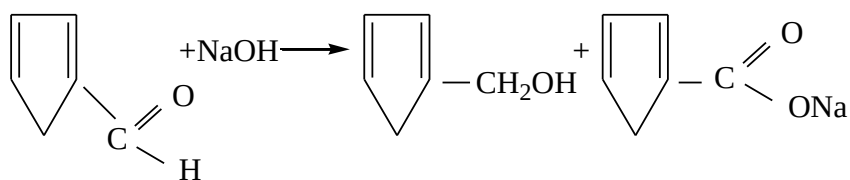
Миқдори 8-9 г.

Бензой кислотани олиш учун эфир билан экстракция қилингандан сўнг қолган сувли қисм суюлтирилган хлорид кислота (1:1) билан кучли кислотали муҳитга келтирилади ва ҳосил бўлган бензой кислота филтрлаб олинади. У қайноқ сувда қайтадан кристаллантирилади.

Миқдори 9 г атрофида.

Тоза бензой кислотанинг суюқланиш температураси 121,5°C.

ФУРФУРИЛ СПИРТ ВА ПИРОСЛИЗ КИСЛОТА



Реактивлар.

Фурфурол	17 мл ёки 19,2 г (0,2 моль)
Ўювчи натрий	8 г (0,2 моль)

Карбонат ангидрид газы (баллондан ёки Кипп аппаратида мармарга хлорид кислота таъсир эттириб олинади); эфир; калий карбонат; хлорид кислота; активлантирилгак кўмир.

150-200 мл сиғимли юмалоқ тубли колбага янги ҳайдалтан фурфурол солиб, у 0-5°C гача совитилади ва унга температурани 15-20°C дан ошириб юбормай 8 г ўювчи натрийнинг 20 мл сувдаги эритмаси 10 минут давомида оз-оздан аралаштириб турилган ҳолда қуйилади; бунда аралашма куюқлашиб қорая бошлайди ва у яна ярим соат давомида аралаштирилади.

Фурфурил спиртни ажратиб олиш учун реакцион аралашмага 10 мл сув қуйилиб, эритма тўйингунча карбонат ангидрид газы юборилади.

Шуידан сўнг, эритма ажриткич воронкага солиниб бир неча марта эфир билан экстракция қилинади ва бирлаштирилган эфирли эритмалар калий карбонат билан қуритилиб эфир ҳайдалади.

Фурфурил спирт кичикроқ колбада ҳаво совиткичи орқали ҳайдалади ва унинг 169-172°C даги фракцияси олинади.

Тоза фурфурил спиртнинг қайнаш температураси 171°C.

Микдори 8 г атрофида.

Пирослиз (α- фуранкарбон) кислота олиш учун сувли қисм 25% ли хлорид кислота билан аста-секин (карбонат ангидрид ажралиб чиқиб кўпириб кетмаслиги учун) кислотали муҳитга келтирилади.

Бунда пирослиз кислота чўкмага туша бошлайди (керак бўлса сув хаммомида бир оз буғлантирилади).

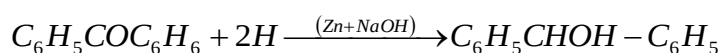
Олинган пирослиз кислота сариқ рангда бўлиб, айтарли тоза бўлмайди. Тоза кислота олиш учун у қайноқ сувда эритилиб, озроқ активлантирилган

кўмир билан қайнатилади ва филтрланади. Эритма совитилгандан сўнг ҳосил бўлган кристаллар филтрланиб ҳавода қуритилади.

Микдори 8 г атрофида.

Тоза пирозин кислотанинг суюқланиш температураси 132°C.

БЕНЗГИДРОЛ (дифенилкарбинол)



Реактивлар.

Бензофенон	18,2 г (0,1. моль)
Ўювчи натрий	20 г (0,5 моль)
Рух кукуни	20 г (0,3 грамм-атом)
Этил спирт	220-мл
Хлорид кислота	(d= 1,19) 42 мл

500 мл сиғимли, юмалоқ тубли колба механик аралаштиргич билан жиҳозланиб, унда 20 г майдаланган ўювчи натрий, 18,2 г бензофенон, 200 мл 95% ли спирт ва 20 г рух кукуни олинади. Аралаштиргич ишга туширилгач, аралашманинг температураси секин-аста 70°C гача кўтарилади. 2-3 соатдан сўнг бир оз совиб қолган аралашма Бюхнер воронкаси орқали филтрланиб, чўкма икки марта (10мл дан) қайноқ спирт билан ювилади.

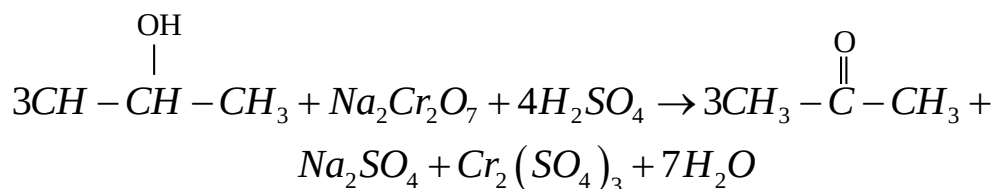
Филтрат ўзига нисбатан 5 қисм кўп музли сувга қуйилиб, уйга 42 мл концентранган хлорид кислота қўшилганда, бензгидрол оқ кристалл масса ҳосил қилиб чўкмага тушади. Сўнггра уни филтрлаб олинади.

Ҳавода қуритилган бензгидролнинг суюқланиш температураси 65°C.

Микдори 19 г.

Спиртда қайтадан кристаллантирилган бензгидролнинг суюқланиш температураси 68°C.

АЦЕТОН



реактивлар:

Изопропил спирт	15,6 г (20 мл)
Натрий дихромат	15 г
Сульфат кислота ($f=1,84 \text{ г/см}^3$)	33,1 г (18 мл)

Идиш ва қурилмалар:

200 мл сиғимли 2 бўғизли колба-сув совитгичи;
томизгич воронка; термометр; Вюрц колбаси; сув
хаммоми.

Қайтар совитгич ва томчилатиш воронкаси шрнатишган 2 бўғизли колбага 20 мл изопропил спирти солинади. 15 г натрий дихроматни 60 мл сувдаги аралашмасини алоҳида тайёрлаб олинади ва аралашмани 18 мл концентранган сульфат кислота билан аралаштирилади (кислотани эҳтиётлик билан дихроматнинг сувли эритмасига қуйилади). Хосил қилинган хромли аралашмани томчилатиш воронкасидан оз-оз миқдордан бўлиб (1-2 мл дан) колбага қўшилади. Дарров оксидланиш реакцияси бошланади. Бунда реакция аралашмада кучли ёниш кузатилади. Навбатдаги оксидловчи бўлагини реакция секинлашгандан сўнг қўшилади.

Хромли аралашмани ҳаммасини қўшиб бўлгандан сўнг колбани сув хаммомида 10 мин. давомида қиздирилади. Сўнггра реакция аралашма совитилади. Бунда пастга тушувчи совитгич Вюрц колбасига қуйилади ва ацетон сув хаммомида хайдалади. 55-58°C атрофида қайнайдиган фракция йиғиб олинади.

Ацетон унуми 10 г (назарийга нисбатан 66,3%).

Ацетон (пропанон-2)-рангсиз, шаффоф, ўзига хос хидли суюқлик, ҳар хил нисбатда сув билан аралашади.

Қайнаш ҳарорати 56,24°C, $\rho_4^{30} = 0,7708$, ЯМР спектр; синглет 2,07 м.д.

“Силуфол” пластинкасида хроматография система-углерод
тетрохлорид-гексан-этилацетат (10:2:1). $R_f=0,61$