

Г.Н.ДАЛИМОВА

ОРГАНИК КИМЁДА НОМЛИ РЕАКЦИЯЛАР

(маълумотнома)

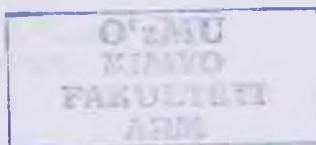
**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

Г.Н.ДАЛИМОВА

**ОРГАНИК КИМЁДА
НОМЛИ РЕАКЦИЯЛАР**

(маълумотнома)



**Тошкент
"Университет"
2022**

УЎК: 547(08)

КБК: 24.239

Д 17

Далимова Г.Н. Органик кимёда номли реакциялар.

Маълумотнома. – Т.: “Университет”. - 2022. – 624б.

Маълумотномада органик кимё курси таркибида учрайдиган номли органик реакциялар (608 та) ҳақида қисқа маълумотлар алифбо тартибида жойлаштирилган. Ҳар бир реакциянинг мазмуни, тенграмаси, механизми ёки схемаси, шароитлари, қисқача библиография келтирилган. Маълумотнома олий ўқув юртларининг кимё, биология йўналишларида таҳсил олаётган талабалар, ўқитувчилар, илмий ходимлар ва барча органик кимёни ўрганаётганлар учун тавсия этилади. Қайта ишланган ва тўлдирилган нашри.

УЎК: 547(08)

КБК: 24.239

Д 17

Такризчилар:

А.К.Абдушукуров – ЎзМУ Органик кимё кафедрасининг
профессори, кимё фанлари доктори

Н.К.Хидирова – ЎзР ФА Ўсимлик моддалари кимёси институти
етакчи илмий ходими, кимё фанлари номзоди

Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети
Услубий Кенгашининг 2022 йил “26” февралдаги йиғилишида қўриб
чиқилган ва нашр учун тавсия этилган.

ISBN: 978-9943-8045-5-5

© “Университет” нашриёти, Тошкент

СУЗ БОШИ

Ҳар бир фаннинг шу соҳага тегишли кашфиётлар билан боғлиқ ўз номлари бор. Органик кимё ҳам бундан мустасно эмас. Органик кимёда илгаридан реакцияларни уларни кашф этган, очган ёки уларнинг ривожланиши ва ўрганилишига катта хисса қўшган олимлар номи билан номлаш анъана бўлиб қолган. Реакцияларни кимёгар-олимлар номи билан номлаш фақат уларга бўлган ҳурмат ва эътибор билан эмас, балки аввало реакцияларнинг номенклатураси мавжуд бўлмагани сабаби билан асосланади. Реакцияларни олимлар номи билан белгилаш содир бўлаётган ўзгаришларни қисқача англаб олиш имконини беради, масалан, Кляйзен конденсацияси, Фридель-Крафтс бўйича ациллаш, Клемменсен бўйича қайтарилиш, Кижнер-Вольф қайтарилиши, Гофман бўйича алкиллаш, Крапчо декарбоксилланиши каби. Реакцияларни тушуниб олишдаги баъзи ноаниқлик битта реакция бир нечта ном билан аталганда ёки кимёгар-олимларнинг номи билан (Фишер, Фаворский, Кляйзен, Гофман, Чичибабин ва бошқалар) органик кимёда кенг қўлланадиган усуллар боғлиқ бўлганида вужудга келади. Кўпинча реакциянинг номида бир эмас бир нечта олимнинг номи келтирилади: улар дастлабки эълон қилинган ишнинг муаллифлари (масалан, Фишер-Тропш синтези), ёки реакцияни кашф этган олим ва ўрганган тадқиқотчи (Бородин-Хунсдикер реакцияси) бўлишлари мумкин, ёнги реакция ҳақидаги маълумотларни бир вақтда эълон қилган олимлар бўлиши мумкин.

Анъаналарга боғлиқ равишда реакцияларнинг турли тилларда номланиши бир-биридан фарқ қилиши мумкин. Масалан, Бородин реакцияси рус тилидаги адабиётларда Бородин-Хунсдикер реакцияси сифатида маълум бўлса, немис тилидаги адабиётларда ушбу реакция Хунсдикер-Бородин реакцияси (Hunsdiecker-Borodin Reaktion), инглиз тилидаги адабиётларда эса – Хунсдикер реакцияси (Hunsdiecker reaction) сифатида маълумдир. Ёки, трифенилфосфин ва углерод тетрагалогенид иштирокидаги спиртларнинг алкилгалогенидларга айланиши реакцияси немис тилидаги манбаъларда Аппель реакцияси каби маълум бўлса, рус тилидаги адабиётларда номсиз ишлатилади. Кўпинча реакцияларни номлашда олимларнинг ўз мактабларига кўпроқ эътибор берилади. Бу каби ҳолатлар реакцияларни ўрганишда, уларга қайд ишораси беришда чалкашликлар келиб чиқишига сабаб бўлиши мумкин. Шунинг ҳам таъкидлаш лозимки, фамилияси бир ҳил бўлган олимлар номи билан боғлиқ реакцияларни баъзан ўқувчи бир олимга тегишли деб ҳисоблайди, масалан, Эмиль Фишер ва Отто Филипп Фишер, Эрик Нильс Якобсен ва Оскар Якобсен номлари билан боғлиқ реакциялар бунга мисол бўла олади.

Номли реакциялар органик кимё терминологиясига киритилган бўлиб, ҳозирги давргача 1000 дан ортиқ номли реакциялар ҳақида маълумот бор. Ушбу курсаткичга йилдан-йилга ортиб бориш тенденцияси ҳос, чунки сўнгги йилларда ҳам жуда кўп сонли органик реакциялар уларни кашф этган олимлар номи билан маълум бўлиб бормоқда. Бу борада органик кимёнинг авангард масалалари (асимметрик синтез, органокатализ ва ҳ.зо) билан шуғулланувчи олимларни ва уларнинг номи билан номланган реакцияларни тилга олиш мумкин, масалан, Шаретт асимметрик циклопропанланиши реакцияси (1994), Шарплесс асимметрик дигидроксилланиши (1996), Лист-Барбас альдоль реакцияси (2000), Шенви изонитрил синтези (2013) ва бошқалар.

Ҳар бир реакция кашф этилган вақтидан бошлаб, кўпинча ўзгаришларга учраб, у ёки бу даражада органик синтезда қўлланади. Янги жараёнларнинг ишлаб чиқиши, янги эритувчилар, айниқса янги катализаторларнинг пайдо бўлиши, шунингдек реакцияларни олиб бориш шароитларининг ўзгариши реакцияларнинг такомиллашишига ва ривожланишига олиб келади. Бундан ташқари, реакция механизмларининг тадқиқ этилиши кўпчилик реакцияларни яхши тушунишга ва улардан янада кенг фойдаланишга сабаб бўлади.

Ушбу маълумотномада органик кимёда эришилган ютуқлар ва маълум маънода, унинг истиқболларига доир замонавий ва жуда катта фактик материал, илмий тадқиқотлар билан шуғулланиш олдида турган талабалар ва тадқиқотчиларга органик синтез йўлларини ва унинг масалаларини ечиш усулларини онгли танлашда ёрдам бериш мақсадида камраб олинган.

Маълумотномада 600 дан ортиқ классик ва замонавий органик реакциялар, жумладан, асимметрик синтез, органокатализ каби органик-кимёгарлар тарафидан кенг фойдаланиладиган соҳалардаги ютуқларни акс эттирган реакциялар ҳақида маълумотлар ва уларнинг механизмлари системалаштирилган ҳолда берилган. Маълумотномада келтириладиган реакциялар хронологияси 1811 – 2013 йилларни ўз ичига олади.

Номли реакцияларни тўплаб маълумотнома шаклига келтириб ўрганиш борасида рус тилида ҳам адабиётлар жуда кам. 1976-йилда нашр этилган К.В.Вацууро, Г.Л.Мишченколарнинг «Именные реакции в органической химии» номли маълумотномасини айтиб ўтиш лозим (Вацууро К. В., Мищенко Г. Л. *Именные реакции в органической химии*. - М.: Химия. - 1976. - 528С). Ушбу маълумотномада 750 дан ортиқ синтез усуллари сифатида қўлланиладиган реакцияларнинг қисқа тавсифи келтирилган. Маълумотномада келтириладиган ҳар бир реакциянинг тавсифига қуйидагилар киритилган: реакцияни олиб бориш шароитлари

ва механизмини ўз ичига олган типик схема, реакциянинг қўлланилиши мумкин бўлган чегаралари, модификациялари ва амалий қўлланилиши, ҳамда қисқа библиография. Булардан ташқари ушбу маълумотномада номлар ва реакция типлари кўрсаткичлари ҳам келтирилганки, булар синтез усуллари таллаб олишда китобни қўлланма сифатида ишлатиш имкониятини енгиллаштиради.

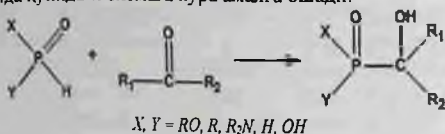
Инглиз тилида чоп этилган ва рус тилига ўгирилган "Name Reactions: A Collection of Detailed Reaction Mechanisms" номли китобни ҳам айтиб ўтиш керак (*Name Reactions: A Collection of Detailed Reaction Mechanisms*, Li Jie Jack. - 2nd. — Springer, 2003. — P. 157; ва рус тилидаги таржимаси Ли Дж. Дж. *Именные реакции. Механизмы органических реакций*, Изд.: «Бинном. Лаборатория знаний». - М. - 2006 - 456С). Бу маълумотномада 300 дан ортиқ классик бўлиб қолган ва ҳозирги кунларда кашф этилган, органик кимёда қўлланиладиган реакциялар бўйича қисқа маълумотлар келтирилган. Реакцияларга бағишланган мақолалар муаллифларнинг исми-шарифи бўйича алфавит тартибда жойлаштирилган бўлиб, ягона режага жавоб беради, яъни: кимёвий реакциянинг қисқа тавсифи, реакция механизмининг умумий схемаси ва ҳозирги замонaviй талқини, реакцияни олиб боришнинг баъзи ўзига хос хусусиятлари бўйича кўрсатмалар, турли усулларнинг қиёсланиши (баъзан), библиография – дастлабки ва ўта муҳим ҳозирги замонaviй публикациялар, одатда таҳлилий мақолалар (2003-йилгача бўлган). Қўлланмада предмет ва номлар бўйича кўрсаткичлар мавжуд.

Ўзбек тилида биринчи бор 2014 йилда нашр этилган маълумотномада (Г.Н.Долтмова. *Органик кимёда номли реакциялар (маълумотнома)*. – Тошкент. – 2014. – Низомий номидаги ТДПУ нашриёти. – 124б.) 225 та номли реакциялар қамраб олинган эди. Маълумотноманинг ушбу иккинчи нашри қайта ишланган ва тўлдирилган бўлиб, органик кимё курси таркибига кирувчи 608 та реакция ҳақидаги системалаштирилган маълумотларни ўз ичига олган. Маълумотномани тузишда, реакцияларнинг схема ва механизмларини келтиришда интернет ресурсларидан фойдаланилди.

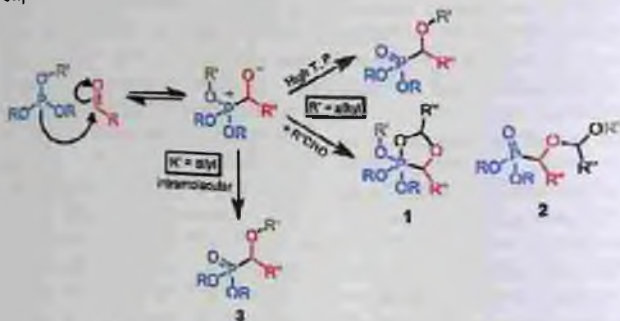
Ўқувчиларга ҳавола этилаётган "Органик кимёда номли реакциялар" маълумотномаси олий ўқув юртларининг кимё, биология, фармация, медицина йўналишларида таҳсил олаётган талабалар учун, ўқитувчилар, тадқиқотчилар ва органик кимёни ўрганувчилар учун фойдали манбаъ бўла олади ва маълумот излашни осонлаштиради.

ОРГАНИК КИМЁДА НОМЛИ РЕАКЦИЯЛАР (маълумотнома)

1. Абрамов реакцияси. *Abgmatov reaction*, 1957. Абрамов реакцияси – органик гидрофосфорил бирикмаларни (хусусан, тиогидро- ва иминогидрофосфорил бирикмаларни) карбонил бирикмалар ёрдамида α -гидроксилкиллашдан иборат. Реакция 1947 йилда А. Е. Арбузов ва М. М. Азоновский тарафидан кашф этилган, В. С. Абрамов (1904-1968) тарафидан муфассал ўрганилган. Реакция кислоталар ёки асослар, масалан, аминлар ёки алкогولاتлар иштирокида қуйидаги схемага қўра амалга ошади:



Реакциянинг механизми карбонил бирикмаларнинг нуклеофиль бирикишидан иборат:



Карбонил бирикма молекуласида электронакцептор группалар мавжуд бўлган ҳолда реакция катта тезликда ўтади, яъни альдегид ва кетонларнинг α -ҳолатида электронакцептор группалар бўлмаган тақдирда улар секин реакцияга киришса, хлоральнинг диалкилфосфитлар билан ўзаро таъсири экзотермикдир. Кислоталар иштирок этса реакция қайтар бўлади, асослар иштирокида реакция мобайнида ички молекуляр изомеризация содир бўлади. Абрамов реакцияси хлораль ва диметилфосфитдан хлорофос олиш учун қўлланилади.

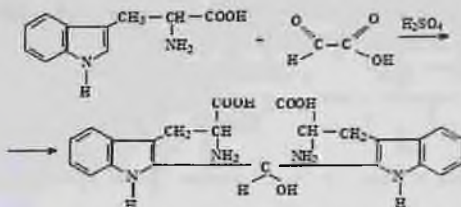
Абрамов В. С., в кн.: *Химия и применение фосфорорганических соединений*, М., 1957, с. 218-221.

Пудовик А.П. [и др.], в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 19, М., 1968, с. 45-59.

Химическая энциклопедия / Рекол.: Куляш Н.Л. и др. / М.: Советская энциклопедия. - 1988. - Т.1. - 623С.

http://organicreactions.org/index.php/Abramov_reaction

2. Адамкевич реакцияси, Адамкевич-Хопкинс тест, триптофани очиш реакцияси. Adamkiewicz reaction, Adamkiewicz-Hopkins' test, 1920. Триптофан кислотали мухитда альдегидлар билан таъсирлашиб рангли конденсация маҳсулотларини ҳосил қилади. Масалан, глиоксил кислотаси (CHO-COOH) билан реакция қуйидагича амалга ошади:



Реакция поляк олими Альберт Войцех Адамкевич (1850–1921) тарафидан 1920 йилда ишлаб чиқилган.

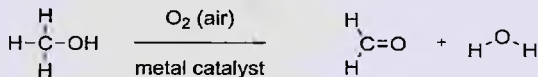
К.П.Петров. Методы биохимии растительных продуктов / Киев: Вища школа. – 1978. – 224С., С.14-15.

https://en.wikipedia.org/wiki/Hopkins-Cole_reaction

<http://www.biosciencenotes.com/adamkiewicz-hopkins-test>

<http://biocheminfo.com/2020/04/05/hopkins-cole-test-adamkiewicz-hopkins-test-principle-reaction-reagents-procedure-and-result-interpretation/>

3. Адкинс-Питерсон реакцияси. Adkins-Peterson Reaction, 1931. Оксид катализаторлар (Fe_2O_3 , MoO_3) иштирокида, хаво кислороди таъсирида ва 250-400°C температурада метанолнинг формальдегидгача оксидланиши реакцияси, реакциянинг унуми 90-95% ни ташкил этади:



Реакцияни америкалик кимёгар Гомер Бертон Адкинс (1892-1949) ва Уэсли Р. Питерсон 1931 йилда ишлаб чиққанлар.

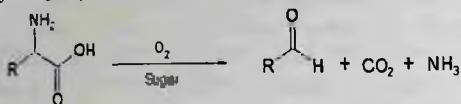
Adkins, Homer; Peterson, Wesley R. (1931). "The Oxidation of Methanol with Air over Iron Molybdenum and Iron-Molybdenum Oxides". *J. Am. Chem. Soc.* 53 (4): 1512–1520.

Вапуру К. В., Миценко Г. Л. 3. Адкинс — Питерсон (Adkins — Peterson) // Именные реакции в органической химии. — М.: «Химия», 1976. — С. 8.

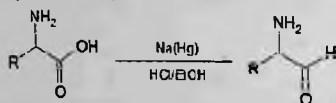
http://www.pmf.ukim.edu.mk/PMF_Chemistry/reactions/adkins-peterson.htm

4. Акабори реакциялари. Akabori Amino Acid Reactions, 1933. Япон олими Широ Акабори (1900-1992) шарафига номланган бир неча реакциялар мавжуд:

а) α -Аминокислоталарни оксидланувчи қанд моддалари билан қиздириб оксидлаш:



б) α -Аминокислоталарни ёки уларнинг эфирларини минерал кислота иштирокида натрий амальгамасининг спиртдаги эритмаси таъсирида аминоальдегидларга қайтариш:



Реакция маҳсулотлари анча реакция фаол бўлиб, гетероциклик бирикмалар оlishда ишлатилади.

S. Akabori, J. Chem. Soc. Japan, 52, 606 (1931); Ber, 66, 143, 151 (1933); J. Chem. Soc. Japan, 64, 608 (1943).

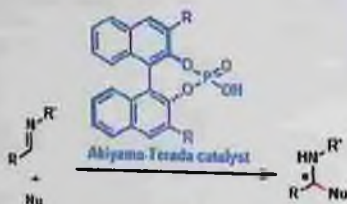
E. Takagi, et al., J. Pharm. Soc. Japan, 71, 648(1951); 72,812(1952).

A. Lawson, H.W. Motley, J. Chem. Soc., 1955, 1695.

https://en.wikipedia.org/wiki/Akabori_amino-acid_reaction

https://handwiki.org/wiki/Chemistry:Akabori_amino-acid_reaction

5. Акияма-Терада катализатори. Akiyama-Terada Catalyst, 2004. Алмашинган асосий BINOL занжири саклаган фосфор кислоталари кенг спектрдаги стереоселектив реакциялар ўтишига ёрдам берувчи кислотали Брэнстед хирал катализаторлари каби таъсир қилиши мумкин.



Такахико Акияма (Гакусуйн университети, Япония) ва Масахиро Терада (Тохоку университети, Япония) тарафидан олинган мустақил натижаларга кўра ушбу катализаторлар Акияма-Терада

катализаторлари деб аталди. Охирги йилларда имид версиясини ва хирал карши анион версиясини қўшган ҳолда қатор модификацияланган катализаторлар ҳақида маълум қилинган эди. Ушбу катализаторларнинг универсаллиги уларни бугунги кунда маълум бўлган органик катализаторлар сирасига киритиш имконини беради.

Akiyama, T.; Itoh, J.; Yokota, K.; Fuchibe, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 1566.

Uraguchi, D.; Terada, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 5365.

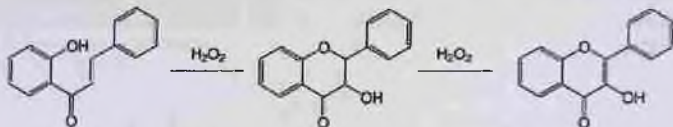
Akiyama, T.; Itoh, J.; Fuchibe, K. *Adv. Synth. Catal.* 2006, 348, 999.

Akiyama, T. *Chem. Rev.* 2007, 107, 5744.

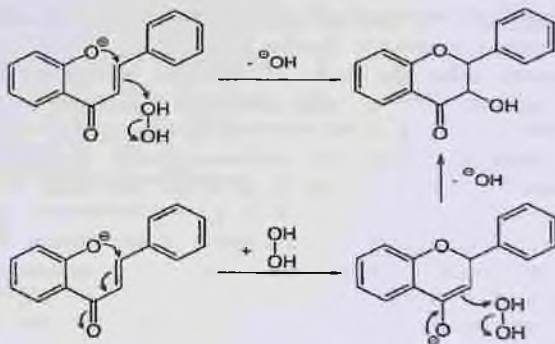
Terada, M. *Chem. Commun.* 2008, 4097.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015-04/akiyama-terada-catalyst.html>

6. Алгар-Флинн-Оямада реакцияси. Algar-Flynn-Oyamada (AFO) Reaction, 1934. Оксихалконларнинг ишқорий муҳитда водород пероксиди таъсирида оксидланувчи циклизацияси натижасида флаворлар олиш. Реакция флаворлар олишнинг асосий усулларида хисобланади. Қўшимча реакциялар – дастлабки моддаларнинг парчаланишидир.



Дастлабки халконлар одатда 2-оксиацетофенонга NaOH нинг спиртли эритмасидаги тегишли ароматик альдегидларнинг таъсири остида олинади.



Эҳтимол қилинаётган механизмлар иккита имкониятдан келиб чиқади:

- нуклеофилларга - водород пероксидига туғридан-туғри хужум қилинаётганда асосларнинг қушбоғ бўлиб ҳосил бўлган фенолятлари ердамида хужум қилиш.

- нуклеофиллар енолят ҳосил қилиб фенолятларга хужум қилади, ҳосил бўлган енолят сунгра водород пероксидига хужум қилади:

J. Algar and J. P. Flynn, Proc. Roy. Irish Acad. 42B, 1 (1934).

B. Oyamada, J. Chem. Soc. Japan 55, 1256 (1934).

Review: Wheeler Recor, Chem. Progr. 18, 133 (1957).

Гетероциклические соединения. Под ред. Р.Эльдерфильда, Т.1-8. Пер. с англ. М., Издатлит, 1953-1969, т.2, с.188.

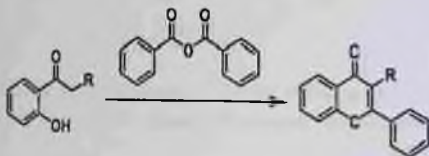
www.chemistry.org.ua/namedreactions/5

www.pmf.ukim.edu.mk/PMF/Chemistry/reactions/algar-flynn-oyamada.htm

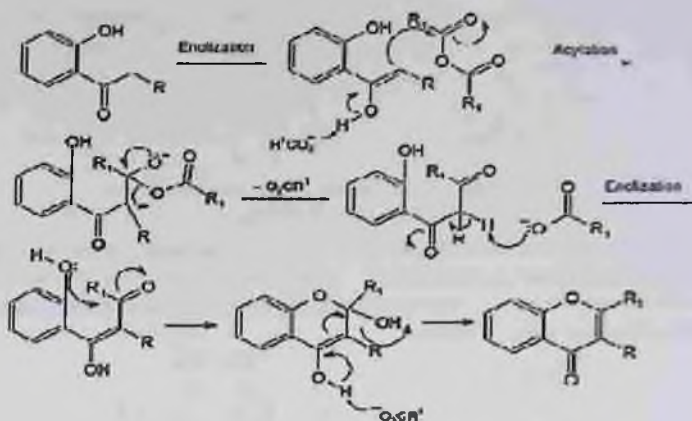
en.wikipedia.org/wiki/Algar%E2%80%93Flynn%E2%80%93Oyamada_reaction

7. Аллан-Робинсон реакцияси. Allan-Robinson Reaction, 1924.

Ароматик оксикетонларни (гидроксиарилкетонларни) тегишли кислоталар иштирокида кислота ангидридлари билан ациллаш, бунда циклизация кузатилади. Флаворлар ва изофлаворларни гидроксиарилкетонлар ва кислота ангидридларидан синтез қилиш. Реакция Ж.Аллан ва инглиз кимёгари, Нобель мукофотининг лауреати (1947) Роберт Робинсон (1886-1975) тарафидан ишлаб чиқилган.



Реакциянинг механизми. Биринчи босқич енолизация бўлиб, унинг давомида гидроксил ўрнига карбонил, алкан ўрнига алкен ҳосил бўлиши билан протоннинг кўчирилиши кузатилади. Иккинчи босқич – ациллаш бўлиб, унинг давомида енолизация натижасида ҳосил бўлган боғ ангидриддаги электрофил углеродга хужум қилади. Учинчи босқичда узилаётган карбоксилатнинг функционаллиги тасвирланади, чунки бу энг яхши кетаётган группадир. Натижада ҳосил бўлган карбоксилат яна енол функционаллигини тўртинчи босқичда ҳосил қилиши учун α -водородга хужум қилади. Бешинчи босқичда нуклеофил гидроксиднинг карбонил углеродига хужум қилиб, янги олти аъзоли гетероҳалка ҳосил қилиши кўрсатилган. Ҳосил бўлган структурада протоннинг кўчирилиши олтинчи босқичда амалга ошади ва охириги маҳсулотга олиб келади. Олти босқичнинг барчаси реакция қолбада иситиш давомида амалга ошади:



J. Allan and R. Robinson, J. Chem. Soc. 125, 2192 (1924).

Dyke et al., J. Org. Chem. 26, 2453 (1961).

Органические реакции. Сб. 1-10. Пер. с англ. Под ред. К. А. Коченкова и П. Ф. Луценко. М., Издательство, 1948-1960, т. 8, с. 120, 159, 226.

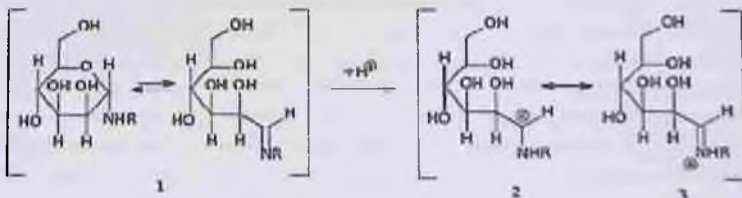
<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/6>

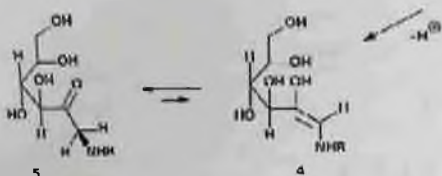
https://en.wikipedia.org/wiki/Allan%E2%80%99s_Robinson_reaction

8. Амадори қайта гуруҳланиши. Amadori Rearrangement, 1925. Кучсиз кислоталар иштирокида N-арилгликозаминларни 1-амино-1-дезоксикетозаларга қайта гуруҳланиши. Спиртда қиздирилганда қайта гуруҳланиш жуда тез ўтади. Саноатда рибофлавин синтезининг босқичларидан бири сифатида қўлланилади.



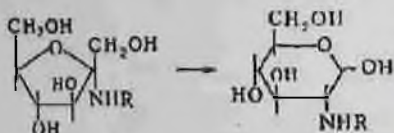
Реакциянинг механизми:





1 - N-гликозид, 2 - , 3 - ишш, 4 - 2-гидроксиеналлин,
5 - 1-аллин-1-дезоксикетоза

Кетозаларнинг N-гликозидлари кислотали катализ шароитларида 2-амино-2-дезоксисальдозаларгача Амадори қайта гурухланишига ўхшаб изомерланади (Амадори ретро-қайта гурухланиши ёки Хайнс қайта гурухланиши), масалан:



M. Amadori, *Atti accad. nazl. Lincei* 2(6), 337 (1925); C.A. 20, 902 (1926).

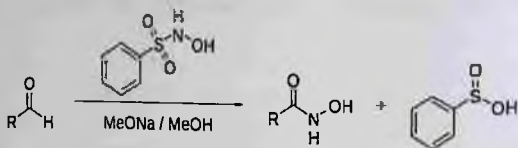
J. E. Hodge, *Advan Carbohydr. Chem.* 10, 169 (1955);

R. U. Lemieux in *Molecular Rearrangements Part 2*, P. de Mayo, Ed. (Wiley-Interscience, New York, 1964) p. 753.

<https://pubs.rsc.org/na/namedreactions/8>

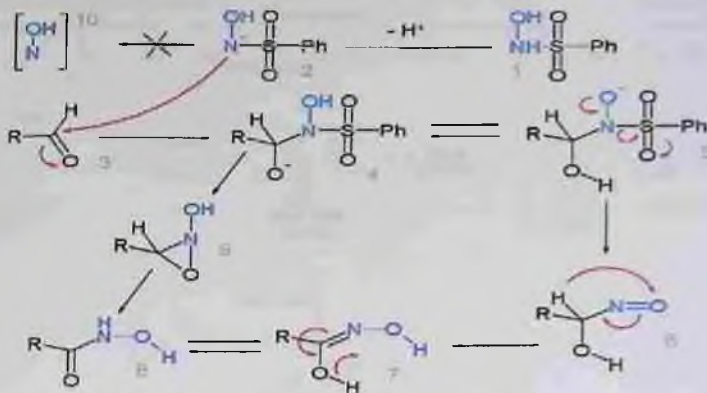
https://en.wikipedia.org/wiki/Amadori_rearrangement

9. Анжели-Римини реакцияси. **Angeli-Rimini reaction**, 1896. Альдегидлар ва бензолсульфонилгидроксиламин асосида гидроксам кислоталарининг синтези:



Реакциянинг механизми аниқ эмас, лекин бир нечта потенциал йўллار мавжуд. N-гидроксибензолсульфонамид (1) ёки унинг депротонланган шакли (2) альдегид (3) билан ўтаётган реакцияда орalik бирикма (4) учун нуклеофил ҳисобланади. Ички молекуляр протон алмашилишидан сўнг сульфин кислотасининг аниони (5) узилади, ва гидроксам кислотаси (8) нитрон (6) оркали орalik моддани (7) ҳосил қилади. Альтернатив равишда орalik азиридин (9) бевосита охирги махсулотни шакллантиради. Орalik нитреннинг (10)

ҳосил бўлиши кимёвий аралашманинг алкенларга нисбатан реакция қобилияти йўқлиги туфайли истисно этилади.



Angelo Angeli Gazz. Chim. Ital. 1896, 26, 17.

Rimini, E. Gazz. Chim. Ital. 1901, 31, 84.

З.Гаушман, Ю.Грефе, Х.Ремане. Органическая химия / М.: 1979. – Химия. – С.419.

https://en.wikipedia.org/wiki/Angeli-Rimini_reaction

10. Андрусов оксидланиши, Андрусов жараёни. Andrussov Oxidation, Andrussov process, 1927. Платина катализатори иштирокида метан ва аммиак аралашмасини ҳаво кислороди билан оксидлаб цианид (синиль) кислотасини олиш. Жараён 1927 йилда немис кимёгар-муҳандиси Леонид Андрусов (Андерсон) (1896-1988) тарафидан очилган реакцияга асосланади. Реакция қаттиқ шароитларда олиб борилади ва саноат масштабида амалга оширилади:



Leonid Andrussov (1927). "Über die schnell verlaufenden katalytischen Prozesse in strömenden Gasen und die Ammoniak-Oxydation (V)". *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. 60 (8): 2005–2018.

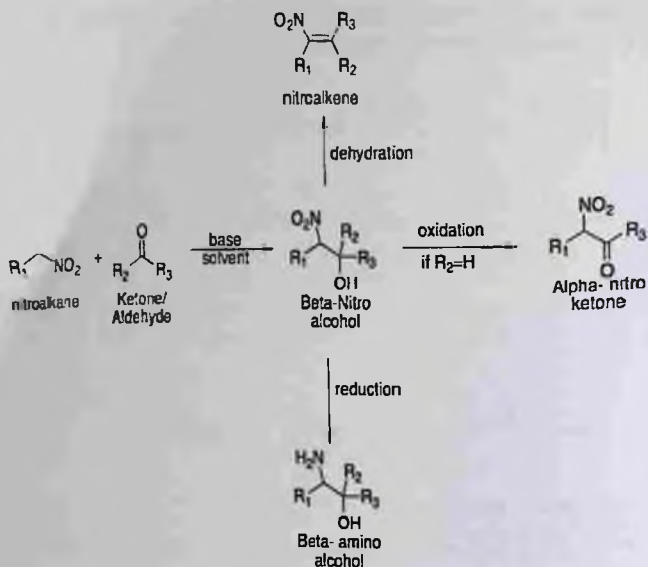
Ger. pats. 1,077,198 (1960), 1,100,600 (1960).

Italian pat. 543,662 (1956).

https://en.wikipedia.org/wiki/Andrussov_process

<https://www.chemieurope.com/en/encyclopedia/andrussov-oxidation.html>

11. Анри (Генри) реакцияси, нитроальдол реакцияси. Henry reaction, Nitroaldol reaction, 1895. Альдегид ва нитрометан ўртасидаги альдол типидagi реакция.



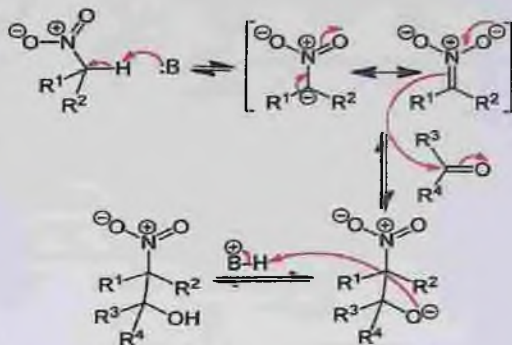
Нуклеофил бирикмиш босқичи асослар билан катализ қилинади, ва α-ҳолатда кислота протони мавжуд бўлган ҳолда сув ажралиб чиқиши билан ўтиши мумкин. Анри реакциясининг асосий маҳсулотлари β-гидроксинитробирикмалардир, қўшимча маҳсулотлар – нитроалкенлар (айниқса ароматик альдегидлар ишлатилганда).

Ушбу реакция 1895 йилда бельгиялик кимёгар Луи Анри (1834-1913) тарафидан таклиф этилган ва карбонил бирикмаларнинг альдоль-кродон конденсациясининг бир тури сифатида қаралади. Конденсацияда карбонил бирикмасининг эмас, балки нитроалканнинг аниони иштирок этади, чунки нитроалканларнинг кислоталилиги карбонил группаларнинг кислоталилигидан деярли 10 баравар юқори.

Реакция нитроальдол реакцияси деб ҳам номланган. У, иккита карбонил группасининг қўшилиши натижасида β-гидроксикарбонил бирикмалар ҳосил бўлиши билан ўтувчи, альдол (альдегид ва спирт) реакциясига ўхшаш.

Реакциянинг механизми. Реакция нитроалканни α-углерод ҳолатида депротонизацияси ва нитронат ҳосил бўлишидан бошланади. Аксарият нитроалканларнинг pKa миқдори тахминан 17 га тенг. Гарчи бу структура депротонланган углероди бўйича,

нитрогруппанинг оксианионлари бўйича нуклеофил бўлса ҳам, кузатилаётган натижа углеродга карбонил бирикмаси томонидан хужуми ҳисобланади. Ҳосил бўлган β -нитроалкоксид асоснинг конъюгирланган кислотаси билан протонланади, у дастлаб нитроалкил структурани депротонлаб, маҳсулот сифатида тегишли β -нитроспиртни беради:



Henry, Louis (1895). "Formation synthétique d'alcools nitrés" [*Synthetic formation of nitrated alcohols*]. *Comptes rendus*. 120: 1265–1268.

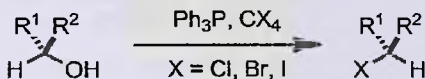
Kurti, L.; Czako, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*; Academic Press: 2005.

Noboro, Ono (2001). *The Nitro Group in Organic Synthesis*. New York, NY: Wiley-ICH. pp. 30–69.

<https://www.name-reaction.com/henry-reaction>

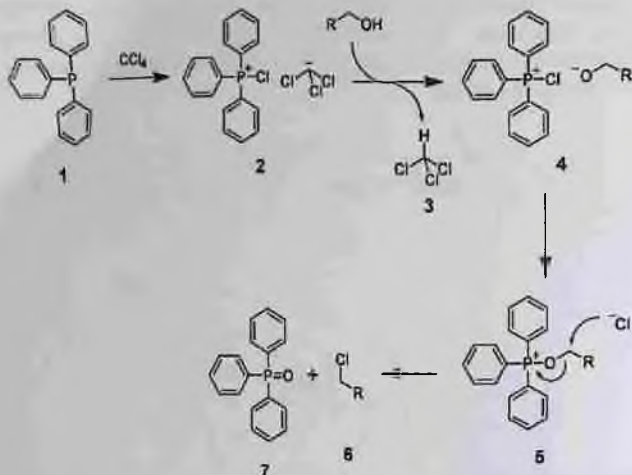
12. Аппель реакцияси. Appel reaction, 1975. Спиртларни трифенилфосфин иштирокида стехиометрик миқдордаги CCl_4 ёки CBr_4 билан ўзаро таъсирга учратиб, алкилхлорид ва алкилбромидларни синтез қилиш. Реакция марказнинг инверсияси билан ўтади.

Реакциянинг схемаси:



Реакциянинг механизми. Аппель реакцияси фосфиннинг тетрагалогенметан билан галогенофил реакциясига асосланган. Биринчи босқичда трихлорметил ёки трибромметил гуруҳининг тетрагалогенметан галоген атомида фосфин I билан карбанион

шаклида қолдириб, қушимча - псевдофосфоний тузи (2) билан нуклеофил ўрнини босиш содир бўлади.



Тригалогенметил карбаниони спиртни галоформ (3) ҳосил бўлиши билан депротонлайди, шундан сўнг псевдофосфоний тузи (4) галогенининг алколят-аниони билан нуклеофил алмашинуви содир бўлиб туз (5) ҳосил бўлишига олиб келади. Охири босқичда псевдофосфоний тузига (5) галогениднинг нуклеофил ҳужуми содир бўлади, бунда реакция фосфиноксиднинг (7) узилишига ва алкилгалогениднинг (6) ҳосил бўлишига олиб келувчи нуклеофил алмашиниш S_N2 механизми бўйича кетади, бу карбинол углеородининг инверсиясини белгилаб беради.

Реакция 1975 йилда немис кимёгари Рольф Аппель (1921-2012) тарафидан таклиф этилган, бироқ, бу реакция ҳақида 1966 йилда И.Дауни, Дж.Холмс ва Дж.Дж.Ли хабар берган эдилар.

Downie, I; Holmes, J; Lee, J (1966). "Preparation of Alkyl Chlorides Under Mild Conditions". *Chemistry and Industry* (22): 900.

R. Appel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1975, 14, 801-811.

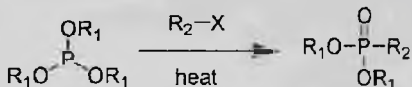
Organic Syntheses, Coll. Vol. 6, p.634 (1988); *Vol. 54*, p.63 (1974).

J. D. Slagle, T. T. S. Huang, B. Franzus, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 3526-3530.

<http://www.khimiya.ru/appel.htm>

<https://www.archive.com/named-reactions/appel-reaction>

13. Арбузов реакцияси (Михаэлис-Арбузов реакцияси, Арбузов қайта ғурухланиши), Michaelis-Arbuzov Reaction, 1906. Классик вариантда Арбузов реакцияси – триалкилфосфитларни алкилгалогенидлар билан алкиллашдан иборат, натижада диалкилфосфонатлар ҳосил бўлади:

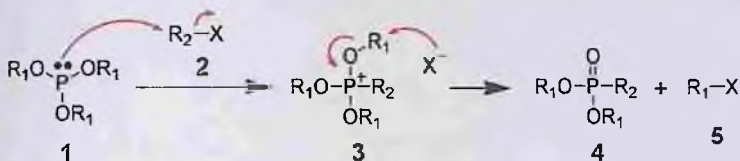


Триалкилфосфит ва алкилгалогенидларнинг алкил ўриндошлари R_1 ва R_2 бир хил бўлса бу реакция Арбузов қайта ғурухланиши деб номланади. Реакция 1898 йилда немис кимёгари Август Михаэлис (1847-1916) тарафидан кашф этилган ва рус олими Александр Арбузов (1877-1968) тарафидан 1906 йилда батафсил ўрганилган.

Ҳозирги вақтда Арбузов реакцияси нафақат фосфонатларнинг фосфитлардан синтез қилинишида, балки уч валентли фосфор кислоталарининг тулик эфирларини алкиллаш ёки ариллаш орқали $\text{C}-\text{P}$ боғи бўлган фосфорил бирикмаларни олишда ҳам ишлатилади:



Реакциянинг механизми. Арбузов реакцияси оралик фосфоний тузларининг ҳосил бўлиши ва уларнинг кейинги қайта ғурухланиши билан ўтади. Биринчи босқичда триалкилфосфитнинг (1) $\text{S}_\text{N}2$ механизми бўйича алкилгалогенид (2) билан алкилланиши ва триалкилфосфоний тузининг (3) ҳосил бўлиши содир бўлади:



Кейинги босқичда галогенид-ионнинг алкоксигруппадаги электрофил углерод атомига нуклеофил хужуми юз беради, натижада алкилгалогенид (5) ажралиб чиқади ва диалкилфосфонат (4) ҳосил бўлади, бу босқич Арбузов қайта ғурухланиши номини олган.

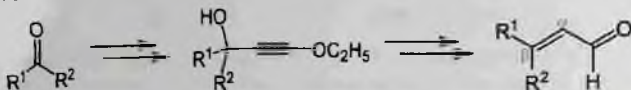
A. Michaelis, R. Kaehne. Ueber das Verhalten der Jodalkyle gegen die sogen. Phosphorigsäureester oder O-Phosphine // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. — 1898. — Bd. 31. - Nr. 1. — P. 1048—1055.

A. Arbuzov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 1906, 38, 687.

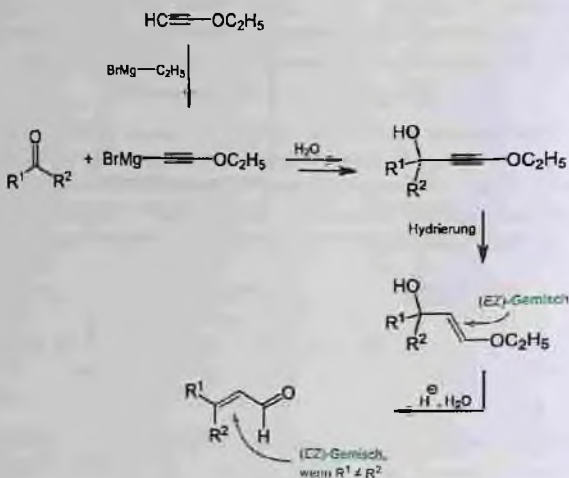
Общая органическая химия. Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. т.5. - Соединения фосфора и серы М.: Химия. — 1983. — 720С., С.79.

14. Аренс - ван Дорп синтези. Arens - van Dorp Synthesis, 1947.

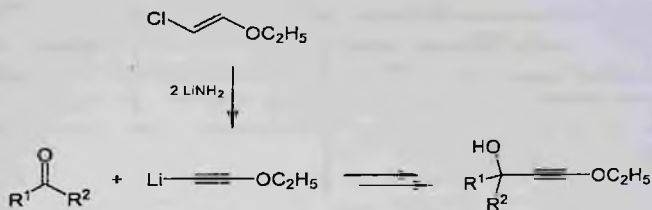
Карбонил бирикмалар ва Гриньяр бирикмаси шаклидаги этоксиацетиленнинг ўзаро реакцияси натижасида α,β -гүйинмаган альдегидларнинг олинishi. Реакциянинг соддалаштирилган курилиши куйидагича:



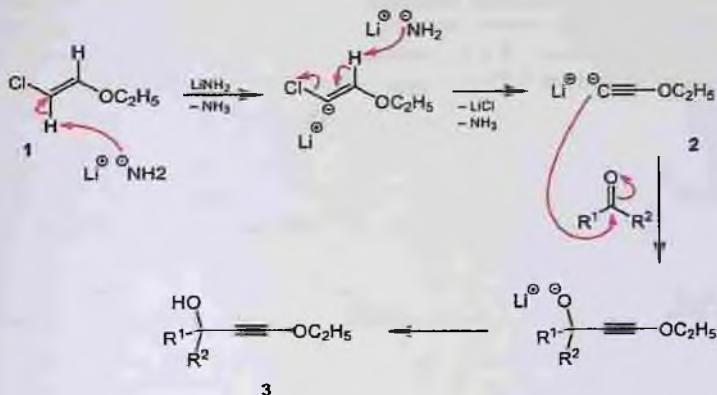
Реакциянинг механизми. Реакция карбонил бирикманинг Гриньяр реактиви (феноксиацетиленмагнийбромид билан алкин бирикмасини ҳосил қилиши билан бошланади:



Ислер модификациясида хлорвинил эфирлари ва литий амиди таъсирида олинadиган литий этоксиацетиленидининг альдегидлар билан ўзаро таъсири натижасида этинилкарбиноллар олинади. Олинган карбинол гидролиз натижасида α,β -гүйинмаган альдегидни ҳосил қилади. Ушбу реакцияга этоксиэтинилмагний бромидлар ҳам киришади:



Ислер модификациясининг механизми. β -хлорвинил эфирининг (1) литий амиди таъсирида қўш депротонланиш содир бўлади ва уч боғ ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган литий этоксиацетилен (2) карбонил бирикманинг карбонил углерод атомига нуклеофил ҳужум қилади. Литий алкоголятини олиш усулларида бири, унинг суюлтирилган кислота билан реакциясидир. Натижада олинган алкин ҳосиласи (3) Аренс – ван Дорп реакцияси бўйича каталитик гидрогенланиши мумкин:



Бу усул дастлабки карбонил бирикманинг углерод занжирини иккита углерод атомига узайтириш имконини беради ва каротиноидлар синтезида ишлатиладиган альдегидларни олишда қўлланилади. Реакция голланд кимёгарлари Йозеф Фердинанд Аренс (1914-2001) ва Дэвид Адриан ван Дорп (1915-1995) тарафидан 1947 йилда тақлиф этилган.

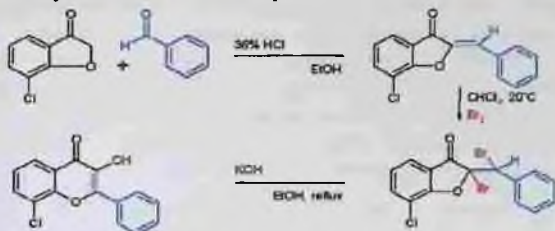
D. A. van Dorp and J. F. Arens, Nature 160, 189 (1947).

H. Heusser, K. Eichenberger and P. A. Plattner, Helv. Chim. Acta 33, 370 (1950).

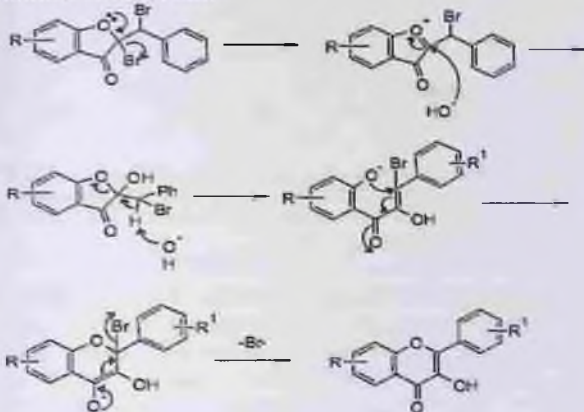
J.F. Arens in R. A. Raphael, E. C. Taylor, H. Wynberg, Advances in Organic chemistry.

Аренс Д. Ф. в кн. Успехи органической химии, т. 2 / М.: Мир. - 1964. - С. 113.

16. Ауверс синтези. Auwers Synthesis, 1908. 2-бензилиденкумаринларни бромлаш, кейинчалик ишкор таъсирида дегидробромлаш билан флаворларни олиш реакцияси. Ёки ишқорнинг спиртдаги эритмаси таъсирида кумаронларнинг флаворларга айланиши. Ушбу реакция содир бўлиши учун биринчи қадам бензальдегид ва 3-циклооксапентанон ўртасидаги кислота билан катализ қилинаётган ва о-гидроксикарбон ҳосил бўлишига олиб келувчи альдоль конденсациясидир. Алкен группасини бромлаш дибром аддуктига олиб келади, бу маҳсулотга КОН таъсир эттирилганда у флаворолга айланади. Гетероциклдаги кислородга нисбатан о- ва п-ҳолатларда ўриндош группанинг бўлиши реакциянинг ўтишини оsonлаштиради:



Реакциянинг механизми:



Реакция 1908 йилда немис кимёгари Карл Фридрих фон Ауверс (1863-1939) тарафидан таклиф этилган.

K. Auwers, K. Müller, "Umwandlung von Benzal-cumaranonen in Flavonole", Ber. Dtsch. Chem. Ges., 41, 4233–4241 (1908)

K. v. Auwers and P. Pohl, Ann 405, 243 (1914).

K. v. Auwers et al., Ber. 41, 4233 (1908); 48, 85 (1915); 49, 809 (1916).

J. Kalfs and R. Robinson, J. Chem. Soc. 127, 1968 (1925).

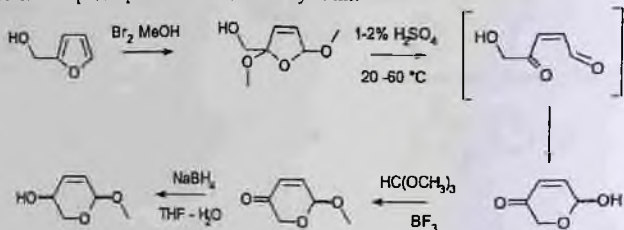
Гетероциклические соединения. Под ред. Р.Эльдерфильда, Т.1-8. Пер. с англ. / М.: Издательство. - 1953-1969. - т.2. - С.187.

https://en.wikipedia.org/wiki/Auwers_synthesis

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/11>

17. Ахматович реакцияси, Ахматович қайта гурухланиши.

Achmatowicz reaction, Achmatowicz rearrangement, 1971. Ахматович реакцияси фураннинг дигидропиранга айланишидан иборат органик синтездир. Поляк кимёгари Осман Ахматовичнинг 1971 йилда эълон қилинган оригинал публикациясида фурфурил спирти метанолдаги бром билан таъсирлашиб 2,5-диметокси-2,5-дигидрофуран ҳосил қилиши маълум қилинган. Бу моддага суюлтирилган сульфат кислотаси таъсир эттирилганда у дигидропиранга айланади. Реакциянинг қўшимча босқичлари, спиртни метил-орто-формиат ва бор уч фториди билан ҳимоялаш ва кетонни натрий боргидриди билан қайтариш натижасида олинган интермедиат асосида қатор моносахаридларни синтез қилиш мумкин:



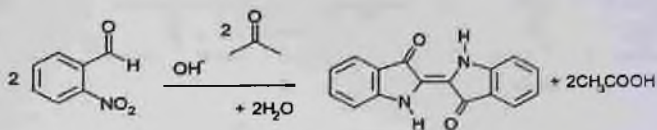
Achmatowicz, O.; Bukowski, P.; Szechner, B.; Zwierzchowska, Z.; Zamojski, A. (1971-01-01).

"Synthesis of methyl 2,3-dideoxy-DL-alk-2-enopyranosides from furan compounds: A general approach to the total synthesis of monosaccharides". Tetrahedron. 27 (10): 1973–1996.

https://en.wikipedia.org/wiki/Achmatowicz_reaction

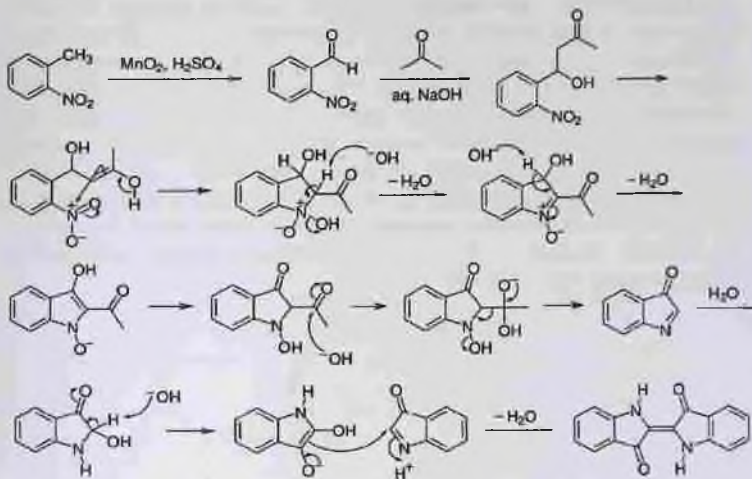
<http://en.chem-station.com/reactions-2/2015/03/achmatowicz-reaction.html>

18. Байер-Дрюсен индиго синтези. Baeuer-Drewsen Indigo Synthesis, 1882. о-Нитробензальдегидларнинг ацетон билан конденсацияланиши маҳсулотларига ишқорнинг сувли эритмасини таъсир эттириб индиго олиш усули. Ацетон ўрнига пироузум кислотасини ёки ацетальдегидни ишлатиш мумкин. Нитробензальдегидларнинг м- ёки п-ҳолатида ОН группасининг бўлиши индиго ҳосил бўлишини кийинлаштиради, ОСН₃ группасининг бўлиши эса реакцияни осонлаштиради:



Реакция альдоль конденсацияси каби классификацияланади. Реакцияни 1882 йилда немис кимёгари Адольф Фридрих Вильгельм фон Байер (1835-1917) ва даниялик кимёгар Вигго Бойтнер Дрюсен (1858-1930) ишлаб чиққанлар.

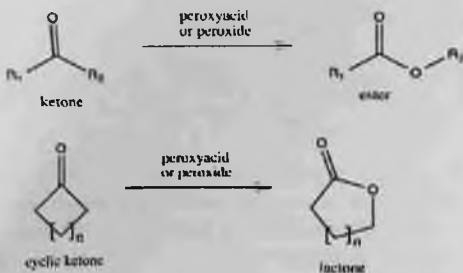
Реакциянинг механизми:



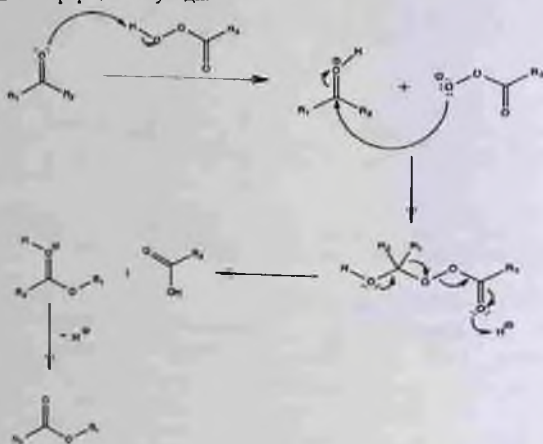
Adolf Baeyer, Viggo Drewsen (1882). "Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 15 (2): 2856–2864.

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/12>

19. Байер-Виллигер оксидланиши. Baeyer-Villiger Oxidation, 1899. Байер-Виллигер бўйича оксидланиш (Байер-Виллигер қайта гуруҳланиши деб ҳам аталади) реакция давомиди кетонлар ёки циклик кетонларга оксидловчилар сифатида пероксикислоталар ёки пероксидлар таъсир эттирилганда мос равишда эфирлар ёки лактонлар ҳосил бўлишига олиб келувчи органик реакциядир.



Реакциянинг механизми. Реакция механизмининг биринчи босқичида пероксикислота карбонил бирикманинг СО группасидаги кислородни протонлайди. Бу карбонил группасини пероксикислота хужумига анча мойил қилиб қўяди. Сўнгра пероксикислота карбонил группасининг углеродига хужум қилиб, Криге оралиқ моддаси деб аталадиган маҳсулотга олиб келади. Мослашган механизм орқали кетоннинг ўриндошларидан бири пероксид группасининг кислородига томон силжийди, бу вақтда карбон кислота йўқотилади. Миграциянинг бу босқичи реакция тезлигини белгиловчи босқичдир. Ва ниҳоят, оксокарбений ионининг депротонланиши натижасида мураккаб эфир ҳосил бўлади.



1899 йилда немис кимёгарлари Адольф фон Байер (1835-1917), бўлajak Нобель мукофоти лауреати (1905) ва Виктор Виллигер (1868-

1934) ушбу реакциянинг очилгани хакида биринчи бор эълон қилганларидан бери бу реакция Байер-Виллигер буйича оксидланиш номи билан маълум. Улар камфара, ментон ва тетрагидрокарвондан тегишли лактонларни синтез қилиш учун пероксимоносулфат кислотасидан фойдаланганлар.

A. Baeyer, V. Villiger, *Ber.* 32, 3625 (1899); 23, 858 (1900).

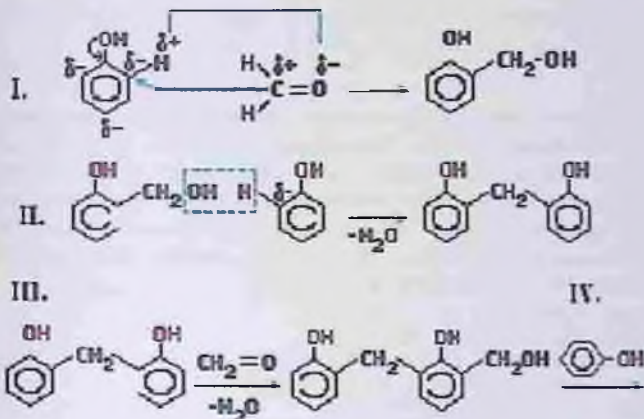
<https://synarchive.com/named-reactions/baeyer-villiger-oxidation>

https://spravochnik.ru/himiya/vnutrimolekulyarnye_peregrupirovki_peregrupirovka_baiera-villigera

https://en.wikipedia.org/wiki/Baeyer%E2%80%93Villiger_oxidation

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/baeyer-villiger-oxidation.htm>

20. Бакеланд (Бакелит) жараёни. Bakeland (Bakelite) Process, 1907. Фенолнинг мул микдордаги формальдегид билан поликонденсацияси натижасида фенол-формальдегид смолалари олишнинг саноат усули. Фенол учун I реакция – электрофил ўрин олиш (S_E), формальдегид учун эса – нуклеофил бирикишдир (A_{DN}). Реакция Бельгия-Америка кимёгари Лео Хендрик Бакеланд (1863-1944) тарафидан 1907 йилда ишлаб чиқилган. Бакелит – фенол ва формальдегиддан синтез қилинган биринчи пластмасса ҳисобланади.

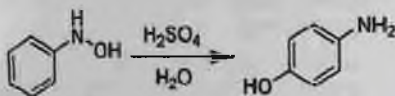


L.H. Baekeland *Ind. Eng. Chem.* 1, 149 (1909).

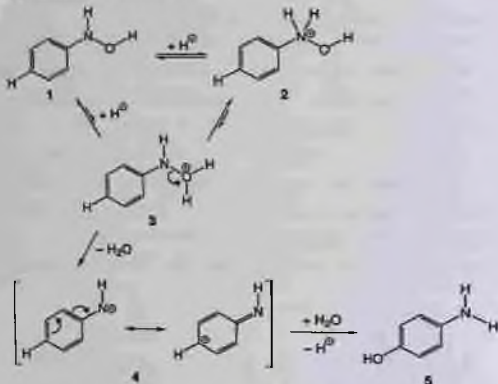
J.F. Walker, *Formaldehyde* (New York, 1953).

https://spravochnik.ru/himiya/poluchenie_fenolov_kondensatsiya_fenolov_s_aldegidami_i_ketonami

21. Бамбергер қайта гурухланиши. **Bamberger rearrangement, 1894.** Кислота таъсирида N-фенилгидроксиламиннинг пара-аминофенолга айланиши, ички молекуляр қайта гурухланиш:



Реакциянинг механизми:



Бамбергер қайта гурухланиши N-фенилгидроксиламинни (1) монопротонланиши билан бошланади. (2) нинг N-протонланиши афзалроқ, бироқ махсусдор эмас. (3) нинг O-протонланиши нуклеофиллар билан (H_2O_2) таъсирлаша оладиган ва кутилаётган 4-аминофенолнинг (5) ҳосил бўлишига олиб келувчи нитренний ионига (4) олиб келади. Реакция 1894 йилда немис кимёгари Ойген Бамбергер (1857-1932) тарафидан очилган.

E. Bamberger, E. Wheelwright, Ber, 25, 3201 (1892).

E. Bamberger, J. Lorenzen, Ber, 25, 3539 (1892).

E. Bamberger, H. Witter, Ber, 26, 2786 (1893).

E. Bamberger, R. Padova, E. Ormerod, Ann, 446, 260 (1925).

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/15>

https://en.wikipedia.org/wiki/Bamberger_rearrangement

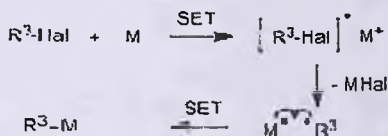
22. Барбье реакцияси. **Barbier Reaction, 1899.** Барбье реакцияси – алкилгалогениднинг карбонил бирикмаларга бирикиши бўлиб, металллар (магний, рух, алюминий, қалай, қўрғошин, самарий ва ҳ-зо) иштирокида ўтади ва спиртларнинг ҳосил бўлиши билан тугалланади.



$M = \text{Mg, Li, Sm(II), Zn}$ $R = \text{alkyl, aryl, vinyl, allyl}$ $X = \text{Cl, Br, I}$

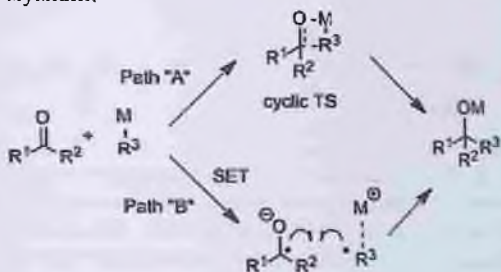
Реакция 1899 йилда француз кимёгари Филипп Барбье (1848-1922) тарафидан таклиф этилган. Кейинчалик унинг шогирди Виктор Гриньяр (1871-1935) ушбу реакция асосида, унга 1912 йилда Нобель мукофотини олиб келган, Гриньяр реактивларини олиш усулини ишлаб чиққан эди. Гриньяр реакциясидан фаркли равишда, металлоорганик реагент *in situ* ҳосил бўлади, ва карбонил бирикма билан бевосита таъсирлашади. Металлоорганик бирикма беқарор модда бўлса бу айниқса қулайдир. Баъзи ҳолатларда (Zn, Sn, In ва бошқа металллар) реакцияни сувли эритмада олиб бориш мумкин бўлади.

Реакциянинг механизми. Металлоорганик бирикманинг ҳосил бўлиши электронни металлдан галогенга синглет кўчириб ўтказиш (Single Electron Transfer - SET) орқали оксидланиш-қайтарилиш механизми бўйича, эркин радикалнинг ($\cdot R^3$) ҳосил бўлиши билан ўтади. Яна бир кейинги электрон кўчириб ўтказилиши металлоорганик бирикманинг ҳосил бўлишига олиб келади.



SET = Single Electron Transfer

Реакциянинг кейинги ўтиши оралиқ циклик бирикма ҳосил бўлиши билан ("А" йўл) ёки электронни синглет кўчириш йули билан ("В" йўл) ўтиши мумкин.

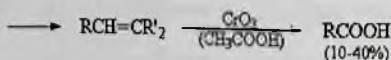
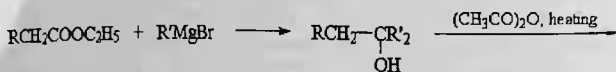


P. Barbier. *Synthèse du diéthylhepténoïl*. *Compt. Rend.* 1899, 128, 110.

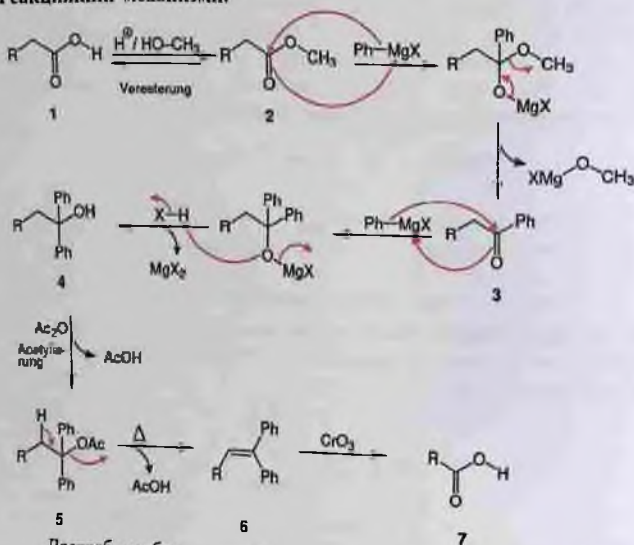
George D. Bennett and Leo A. Paquette. "Methyl 3-(hydroxymethyl)-4-methyl-2-methylenepentanoate". *Organic Syntheses; Collective Volume*, 10, p. 77

<https://chemistry.org.ua/namedreactions/17>

23. Барбье-Виланд деградацияси. Barbier-Wieland degradation, 1912. Алифатик кислота эфирларининг камайган микдордаги углевод зенотларига эга булган карбон кислоталаргача боскичи деградацияси:



Реакциянинг механизми:



Дастлаб карбон кислота (1) этерификацияга учрайди. Сўнгра ҳосил бўлган карбон кислотанинг эфири (2) Гриньяр реактиви билан таъсирлашиб, оралик моддага (3) олиб келади. Шундан сўнг иккинчи Гриньяр реакцияси бошланади, ва натижада спирт (4) ҳосил бўлади. Ҳосил булган спирт кейин сирка ангидриди таъсирида ацетилланади

ва янги мураккаб эфирга (5) олиб келади. Сирка кислотаси ажралиб чиққанидан сўнг алкен (6) ҳосил бўлади. Алкен таркибидаги $C=C$ қўш боғ оксидловчи парчалангандан сўнг, кутилаётган карбон кислота (7) ҳосил бўлади. Реакция француз кимёгари Франсуа Антуан Филипп Барбье (1848-1922) ва немис кимёгари, Нобель мукофоти лауреати (1927) Генрих Отто Виланд (1877-1957) шарафига номланган.

H. Wieland, Ber. 45, 484 (1912);

P. Barbier, R. Locquin, Compt. Rend. 156, 1443 (1913).

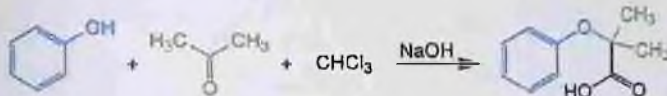
<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/18>

<http://www.pmf.ukim.edu.mk/PAF/Chemistry/reactions/barbier-wieland.htm>

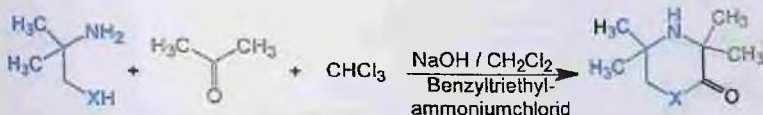
https://en.wikipedia.org/wiki/Barbier%E2%80%93Wieland_degradation

24. Барджеллини реакцияси. **Bargellini reaction**, 1906.

Морфолинонлар ва пиперазинларни ацетон ва аминопропанолдан ёки диаминопропандан синтез қилиниши. Дастлабки реакция фенол, хлороформ ва ацетоннинг натрий гидроксиди иштирокида таъсирлашувидан иборат эди. Барджеллини тадқиқотидан аввал ушбу қўш компонентли реакцияда ҳосил бўлган маҳсулот фенолнинг ҳосиласи деб талқин этилган эди. Бироқ, Барджеллини карбон кислотасининг ҳосиласи ҳақиқатда қуйидаги тузилишга эга эканлигини кўрсатди:

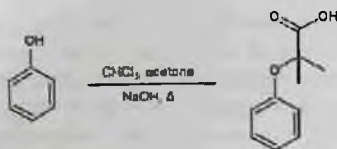


Кейинчалик органик кимёгарлар ушбу реакциядан олинishi кийин бўлган ёки ҳажмдор морфолинонларни, ёки кетонлар асосида (айниқса ацетон асосида) пиперазинонларни ва β -аминоспиртлар ёки диаминларни синтез қилишда умумий усул сифатида фойдаланганлар:

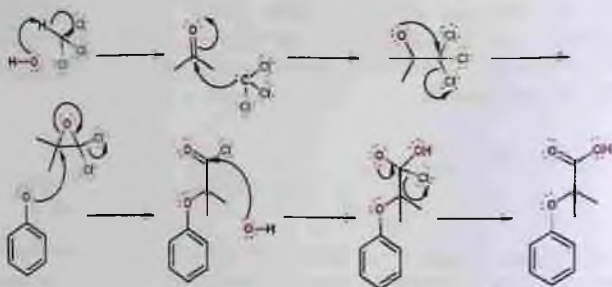


$X = O, NR$

Барджеллини оригинал реакцияси қуйидаги кўринишга эга (1906 й.):



Реакциянинг механизми. Барджеллини реакцияси синтез қилиниши қийин бўлган морфолинонларни ёки пиперазинонларни кетонлардан (биринчи навбатда ацетондан) ва 2-амин-2-метилпропан-1-ол (β -аминоспиртлардан) ёки 1,2-диаминпропандан (диаминлардан) синтез қилиш учун қўлланилади. Реакцияда ишлатиладиган эритувчи – дихлорметан (DCM), метилен хлорид сифатида ҳам маълум бўлиб, бензилтриэтиламмоний хлорид катализатори билан бирга ишлатилади. Турли реагентлардан фойдаланилганда эритувчи ва катализатор ўзгартирилиши мумкин. Диаминлар одатда β -аминоспиртларга нисбатан юқори унум беради:



Реакция 1906 йилда итальян кимёгари Гвидо Барджеллини (1879–1963) тарафидан ишлаб чиқилган.

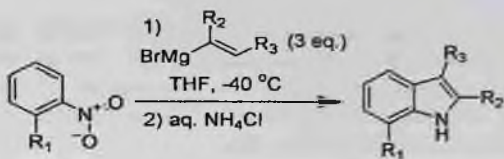
Bargellini, Guido (June 4, 1906). "Azione del cloroformio e idrato sodico sui fenoli in soluzione nell'acetone" [Action of chloroform and sodium hydroxide on phenols in acetone solution]. *Gazzetta Chimica Italiana*.

Li, Jie Jack (2014). *Name Reactions* – Springer.

Гетероциклические соединения. Т2. – под ред. Р.Эльдерфильда / М.: 1954. – Иностранная литература. – С.203.

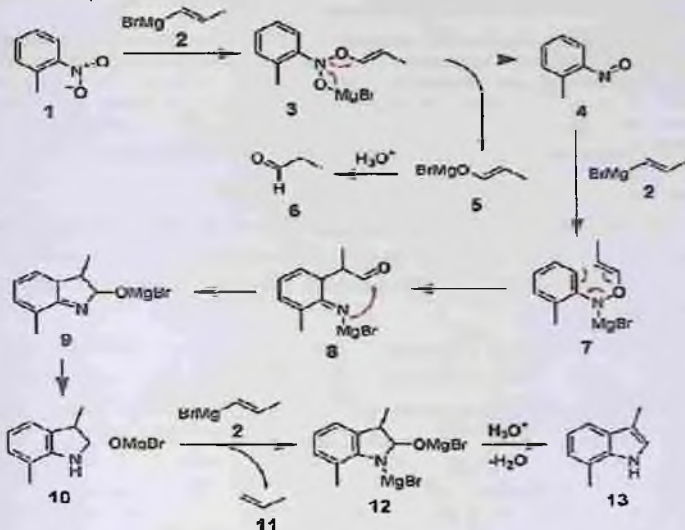
<https://www.archive.com/named-reactions/bardeggiani-reaction>

25. Бартоли индол синтези. Bartoli Indole Synthesis, 1989. Орто-алмашинган нитроаренлар ва аренларнинг нитрозобирикмаларининг Гриньяр винил реактивлари билан таъсирлашиб алмашинган индолларни ҳосил қилиши реакцияси.



Бу усул 7-алмашинган индолларни олишда энг қисқа ва қулай усуллардан бири ҳисобланади. Леймгрубер-Батчо бўйича индол синтези ҳам бу реакцияга ўхшаш қулайлик ва региоспецификликни намоён қилади. Бартоли индол синтезининг қулай тарафларидан бири ҳам карбоциклик ҳалқа, ҳамда пиррол ҳалқа бўйича алмашинган индолларни синтез қилинишидир, Леймгрубер-Батчо усули ёрдамида бунинг имконияти йўқ.

Реакциянинг механизми:



Реакция нитроаренга (1) Гриньяр реактивини (2) қўшиш ва нитрозоарен (4) ҳамда магнийли тузга (5) ўз-ўзича парчаланадиган оралик модда (3) ҳосил бўлиши билан бошланади. Реакция ўтказилгандан сўнг магнийли туздан карбонил модда (6) ажралиб чиқади. Нитрозоареннинг (4) иккинчи эквивалент Гриньяр реактиви (2) билан ўзаро таъсирлашуви оралик моддага (7) олиб келади. Орто-группанинг стерик массаси оралик модда (8) ҳосил бўлиши билан

Утувчи [3,3]-сигматроп қайта гуруҳланишга олиб келади. Циклизация ва таутомеризация Гриньяр реактивининг (2) учинчи эквиваленти билан таъсирлашувчи оралиқ моддани (10) беради, бу таъсирлашув натижасида индолнинг димагний тузи (12) ҳосил бўлади. Реакцион аралашмадан сувнинг ажралиши индолга (13) олиб келади. Демак, реакция учун Гриньяр реактивининг 3 эквиваленти керак бўлади, бир эквивалент карбонил моддага (6) айланади, депротонатнинг (10) яна бир эквиваленти алкенга (11) олиб келади, яна бири индол ҳалқасига киришиб кетади. Оралиқ нитрозобирикма (4) реакция аралашмадан ажратиб олинган. Бундан ташқари, оралиқ нитрозобирикманинг (4) икки эквивалент Гриньяр реактиви билан реакцияси кутилаётган индолни беради.

Реакция итальян кимёгари Джузеппе Пино Бартоли (1941-2020) тарафидан 1989 йилда тақлиф этилган.

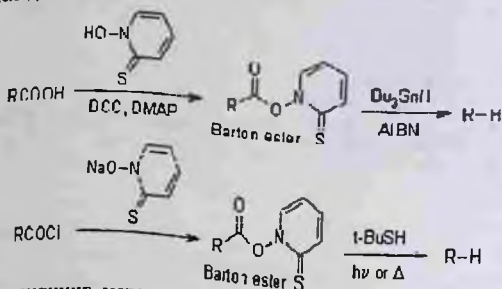
Bartoli, G.; Palmieri, G.; Bosco, M.; Dalpozzo, R. (1989). "The reaction of vinyl Grignard reagents with 2-substituted nitroarenes: A new approach to the synthesis of 7-substituted indoles". *Tetrahedron Letters*. 30 (16): 2129-2132

Bartoli, G.; Bosco, M.; Dalpozzo, R.; Palmieri, G.; Marcantoni, E. (1991). "Reactivity of nitro- and nitroso-arenes with vinyl Grignard reagents: synthesis of 2-(trimethylsilyl)indoles". *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. 1991 (11): 2751-2761.

<https://www.researchgate.net/publication/230511111-Bartoli-Indole-synthesis>

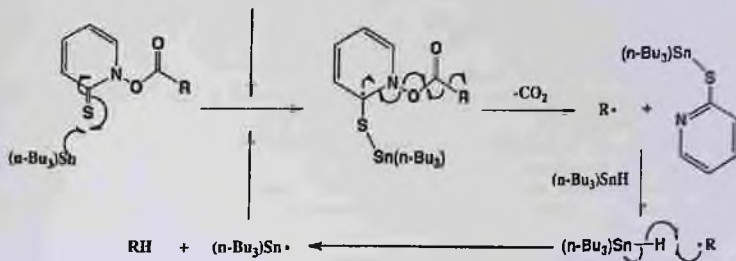
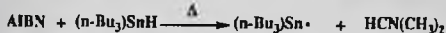
26. Бартон декарбоксилланиши. Barton decarboxylation, 1983.

Бартон эфирининг радикал декарбоксилланиши учбутилқалай ёки учламчи бутилмеркаптан билан ишлов берилганда тегишли алканга олиб келади.



Реакциянинг механизми. Декабоксилланишнинг инициацияси ($\text{Bu}_3\text{Sn}\cdot\text{H} > \text{Bu}_3\text{Sn}$) радикал инициатор ёрдамида бошланади, ва ҳаракатлантирувчи кучи олтингугуртнинг қалай билан барқарор бог ҳосил қилиши билан белгиланади ($\text{S} - \text{Sn}$).

Реакция 1983 йилда инглиз кимёгари, Нобель мукофотининг лауреати (1969) Дерек Гарольд Ричард Бартон (1918–1998) тарафидан эълон қилинган.



Barton, D. H. R.; Crich, D.; Motherwell, W. B. (1983). "New and improved methods for the radical decarboxylation of acids". *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (17): 939.

Barton, D. H. R.; Crich, D.; Motherwell, W. B. (1983). "A practical alternative to the hunsdiecker reaction". *Tetrahedron Letters*. 24 (45): 4979.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/barton-decarboxylation.shtml>

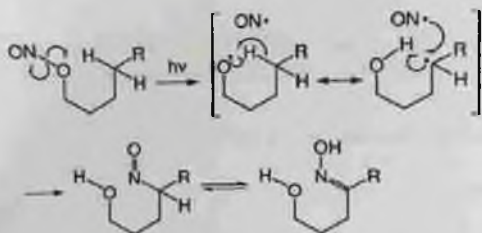
https://en.wikipedia.org/wiki/Barton_decarboxylation#/media/File:Bartonneiech.png

27. Бартон реакцияси. Barton reaction, 1960. Нитритлар фотолизи — спирт ва азот кислотаси эфирининг нитрозоспиртгача қайта гуруҳланиши:



Нитритларнинг молекула ичида нитрозогруппанинг водородга алмашилиши ва оксимларгача изомерланиши йўли билан нитрозобирикмаларгача фотохимёвий қайта гуруҳланиши. Реакцияга турли функционал группалар сақлаган (Hal, OR) алифатик, ёғли ароматик ва алициклик бирикмалар киришади.

Реакциянинг механизми. Бартон реакцияси нитрит боғининг (NO) юқори босимдаги симоб лампасидан фойдаланган ҳолда ҳосил қилинадиган фотохимёвий индуцирланган парчаланишидан бошланади. Бунда ҳосил бўладиган алкоксил радикали δ-углероддан водород атомини дарҳол узилишига олиб келади. Радикалларнинг бошқа манбаълари бўлмаганда ёки бошқа проксимал группалар бўлмаганида алкил радикали нитрозил радикали билан рекомбинацияланади. Олинган нитрозобирикмалар оксим маҳсулотини ҳосил қилиб таутомеризацияга учрайди:



D. H. R. Barton, J. M. Beaton, L. E. Geller and M. M. Pechet. *J. Am. Chem. Soc.* 82, 2640 (1960); 83, 4076 (1961)

L. Nussbaum and C. H. Robinson, *Tetrahedron*, 17, 35 (1962).

P. Gray, *ibid.* 18, 879 (1962).

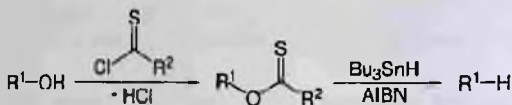
M. Akhtar and M. M. Chet, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 265 (1964).

Введение в фотохимию органических соединений, под ред. Г.О.Беккера, пер. с нем., Л., 1976, с. 200-204.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/barton-decarboxylation.shtml>

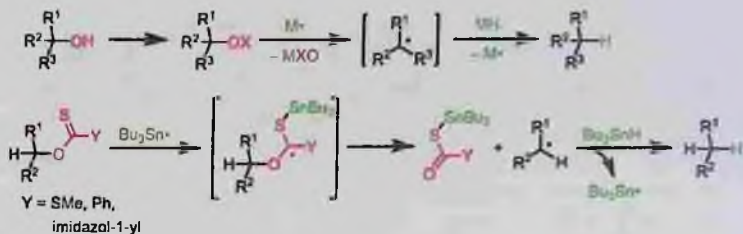
<https://synarchive.com/named-reactions/barton-reaction>

28. Бартон-МакКомби дезоксигенланиши. Barton-McCombie deoxygenation, 1975. Спиртларни алканларгача қайтаришнинг қулай ва кенг қўлланиладиган усулларида бири тиокарбонат ва ксантогенатларни, учбутилқалай гидриди иштирокида (ёки водород радикалларининг бошқа манбаълари иштирокида) ва азобисизобутиронитрил (AIBN, радикал жараённинг инициатори) иштирокида радикал дезоксигенлашдир:



Реакциянинг механизми. Дезоксигенация ёки гидроксил группасини водород билан алмашилиши фойдали оддий қайта гурухланиш бўлиб, ундан, киритиладиган жойига қараб, дейтерий ёки тритийни киритиш учун ҳам фойдаланиш мумкин. 1975 йилда Бартон ва МакКомби алифатик спиртларнинг дезоксигенациясига гидроксил группасини тиоациллаш ва кейинчалик қайтарувчи агент трибутилстаннан билан ишлов бериш орқали эришиш мумкинлигини аниқладилар (механизмга қаранг).

Улар шунингдек реакциянинг, учбутилқалай радикалининг C-S богидаги олтингугуртга бирикишини, кейинчалик бўлиб ўтадиган фрагментацияни ва углерод-марказлашган радикалдан водород атомининг узилишини ўз ичига олган радикал механизмида ўтишини ҳам аниқладилар.



Реакция инглиз кимёгари, Нобель мукофотининг лауреати (1969) Дерек Харольд Ричард Бартон (1918-1998) ва инглиз кимёгари Стюарт В. МакКомби шарафига номланган.

Barton, D. H. R.; McCombie, S. W. (1975). "A new method for the deoxygenation of secondary alcohols". *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. 16 (16): 1574–1585.

Crich, D.; Quintero, L. (1989). "Radical chemistry associated with the thiocarbonyl group". *Chem. Rev.* 89 (7): 1413–1432.

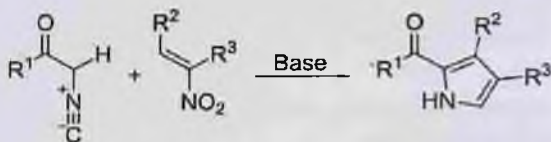
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/barton-mccombie-reaction.shtml>

http://organicreactions.org/index.php/Barton-McCombie_reaction

<https://synarchive.com/named-reactions/barton-mccombie-reaction/>

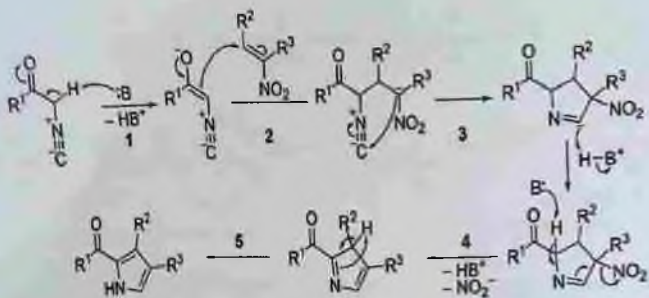
29. Бартон-Зард реакцияси. Barton-Zard Reaction, 1985.

Бартон-Зард реакцияси ишқорий муҳитда нитроалкеннинг α-изоцианоацетат билан реакцияси натижасида пиррол ҳосилаларининг синтезидир. Реакция 1985 йилда реакция ҳақида хабар берган инглиз кимёгари Дерек Бартон (1918-1998) ва ливан-француз кимёгари Самир Зард (1955) шарафига номланган.

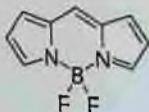


Реакциянинг механизми. Механизм 5 босқичдан иборат:

- 1) асослар билан катализ қилинувчи карбонил енолизатни олиш;
- 2) α-изоцианидкарбониленолят ва нитроалкен ўртасидаги Михаэль типдаги бириқиш;
- 3) 5-endo-dig циклизацияси (Болдуин қондаси);
- 4) асос билан катализлаш шароитида нитрогруппанинг узилиши;
- 5) ароматизацияга олиб келувчи таутомеризация.

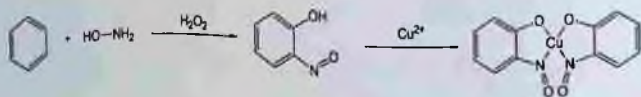


Реакция, порфиринларни қўшган ҳолда полипирроллар, BODIPY (формуласи $C_9H_7BN_2F_2$ бўлган кимёвий бирикмаларнинг умумий техник номи) типдаги дипиррометенлар синтезида қўлланилган:



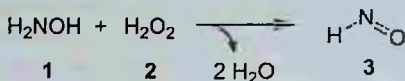
Jie Jack Li (2013). *Heterocyclic Chemistry in Drug Discovery*. New York: Wiley.
 Barton, Derek H. R.; Zard, Samir Z. (1985). "A new synthesis of pyrroles from nitroalkenes".
Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (15): 1098.
Li, J. J. *Chemical Reviews* 2013, 93, 237 and reaction

30. Баудиш реакцияси. Baudisch Reaction, 1939. Ароматик бирикмаларнинг оксидловчи модда ва мис тузлари иштирокида гидроксиламин таъсирида о-нитрозофенолларгача оксидланиши:

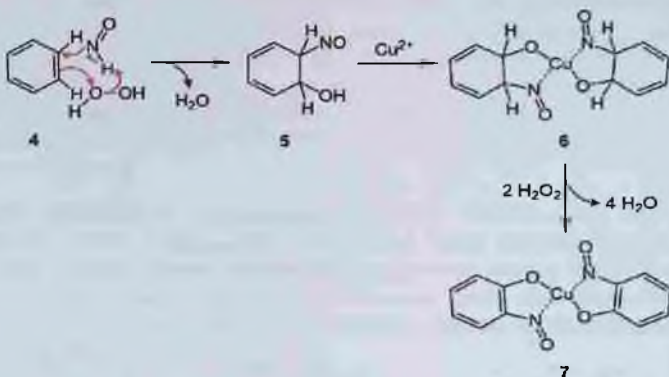


Реакция америкалик кимёгар Оскар Баудиш (1881-1950) тарафидан 1939 йилда эълон қилинган.

Реакциянинг механизми. 1939 йилда Баудиш курастганидек ва 1947 йилда унинг ҳамкасби Кронхейм ривожлантирганидек бензол, гидроксиламин ва водород пероксиди реакция давомида бирикади. Реакция дастлаб, икки валентли мис ионлари катализ қилиши эҳтимоли бўлган, гидроксиламин гидрохлоридга водород пероксиди таъсири этиши натижасида нитроксил ($HN=O$) ҳосил бўлиши билан бошланади!



Бир валентли мис ионлари таъсирида нитрит кислотасининг қайтарилиши ёки бир валентли мис ионлари ва водород пероксидининг Пилоти кислотасига $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{OH}]$ таъсири натижасида ҳам бунга эришиш мумкин. Сўнгра нитроксил ароматик ҳалқага ҳужум қилади, натижада ҳосил бўлган нитрозо-циклогексадиен пероксид таъсирида оксидланишидан аввал тезда гидроксилланади ва орто-нитрозофенолнинг мис саклаган комплекс бирикмасининг ҳосил бўлишига олиб келади:



Baudisch et al., *Naturwissenschaften* 27, 768, 769 (1939).

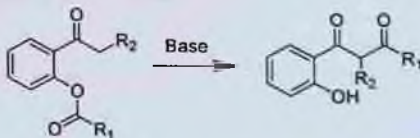
Baudisch et al., *Science* 92, 336 (1940).

Baudisch et al., *J. Am. Chem. Soc.* 63, 622 (1941).

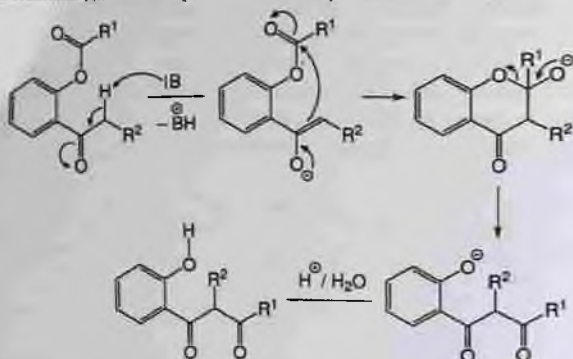
G. Cronheim, *J. Org. Chem.* 12, 1, 7, 20 (1947).

https://en.wikipedia.org/wiki/Baudisch_reaction

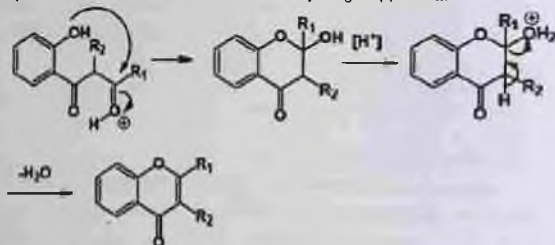
31. Бейкер-Венкатамаран қайта гурухланиши. Baker-Venkataraman Rearrangement, 1933. Ишқорий муҳитда катализ шароитида о-ацилоксикетонларнинг хромонлар ва флаворларнинг синтезида муҳим оралиқ модда бўлган β -дикетонларга қайта гурухланиши реакцияси:



Реакциянинг механизми. Асос таъсирида ароматик кетоннинг α -водороди узилиб, енолят ҳосил бўлади. Сўнгга енолят мураккаб эфирнинг карбонил группасига ҳужум қилиши натижасида циклик алкоксид ҳосил бўлади. Оралиқ циклик бирикма барқарорроқ фенолятни ҳосил қилиши натижасида цикл очилади, ва кислота билан қайта ишлаш двоямида қутиладиган маҳсулотга олиб келади:



Хромон ёки флавон ядроси тузилишининг тугалланиши учун циклодегидратация талаб қилинади. Одатда бунга кучли кислота билан қайта ишлаш натижасида эришилади, бироқ, ҳозирги вақтда кўп юмшоқ шароитлар ҳам ишлаб чиқилган. Сувсизлантиришнинг таклиф этилаётган механизмларидан бири қуйидагича:



Реакция инглиз кимёгари Уилсон Бейкер (1900-2002) ва ҳинд кимёгари Кришнасвами Венкатараман (1901-1981) шарафига номланган.

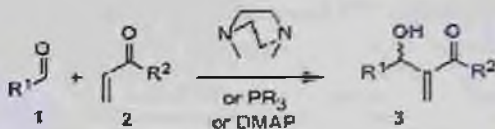
W. Baker, J. Chem. Soc. 1933, 1381;

H. S. Mahal, K. Venkataraman, ibid. 1934, 1767.

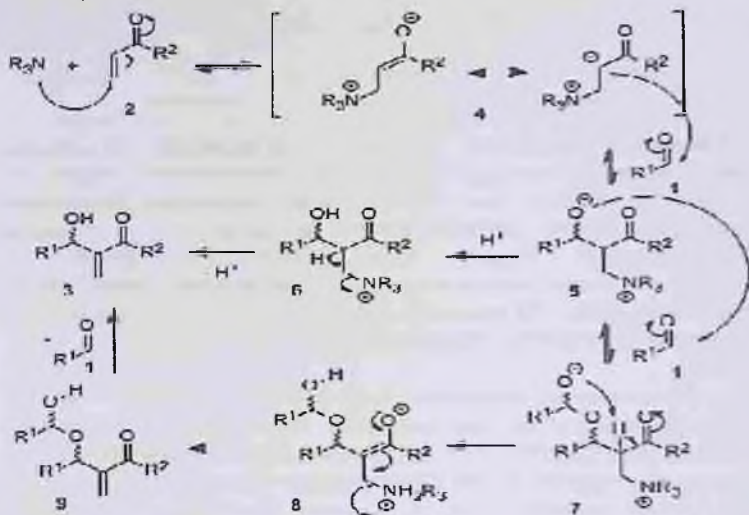
<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/14>

<http://www.archive.com/named-reactions/baker-venkataraman-rearrangement>

32. Бейлис-Хиллман реакцияси (Морита-Бейлис-Хиллман реакцияси). Baylis-Hillman Reaction (Morita-Baylis-Hillman Reaction), 1968. Учламчи фосфинлар/аминлар иштирокида электронакцептор группалар билан активлаштирилган альдегидларнинг алкенлар билан аллил спиртларининг ҳосил бўлишига олиб келувчи реакция:



Реакциянинг механизми. Учламчи амин цвиттер-ион енолятини (4) ҳосил қилиб активлаштирилган алкенга (2) бирикади. Шу тарзда типик электрофил нуклеофилга айланади (бензоин конденсацияси ва Штеттер реакцияси билан солиштиринг). Енолят (4) альдегидга (1) (4-→5) бирикади ва протонлангандан сўнг (6) бирикмага олиб келади. Бу бирикмадан катализатор (учламчи амин) узилади ва аллил спирти (3) ҳосил бўлади.



Реакция кинетикасининг замонавий тадқиқотларига мос равишда баъзи субстратлар учун бир мунча бошқача механизм мавжуд. Оралик модда (5) иккинчи молекула альдегид билан реакцияга киришиб (7)

оралик моддага олиб келади. Бу моддадан протон кўчирилгандан сўнг (8) оралик модда ҳосил бўлади, у дастлабки катализатор ва (9) моддага парчаланади. (9) модда альдегиднинг (1) узилишидан сўнг аллил спиртини (3) ҳосил қилади. Реакция биринчи бор 1968 йилда япон кимёгари Морита тарафидан очилган, америкалик кимёгарлар Энтони Б. Бейлис ва Мельдорн Э. Д. Хиллман мустақил равишда ушбу реакция ҳақида 1972 йилда хабар берганлар (DABCO катализи).

Baylis, A. B.; Hillman, M. E. D. *Ger. Offen.* 2,155,113 (1972); *Chem. Abstr.* 1972, 77, 34174q; Hillman, M. E. D.; Baylis, A. B. *U.S. Patent* 3,743,669 (1973).

K. Morita, Z. Suzuki, H. Hirose, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1968, 41, 2815.

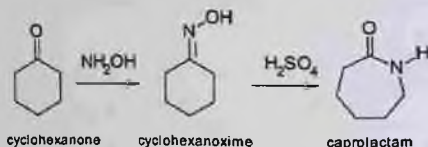
D. Basavaiah, A. J. Rao, T. Satyanarayana *Chemical Reviews* 2003, 103(3), 811-891.

D. Basavaiah, P. D. Rao, R. S. Hyma, *Tetrahedron*, 52 (24), 1996, 8001-8062.

<http://www.genemilab.com/named-reactions/morita-baylis-hillman-reaction.html>

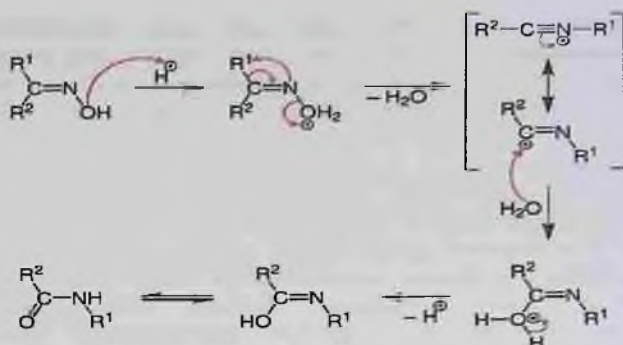
<http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/baylis-hillman-reaction.shtml>

33. Бекман қайта гурухланиши. Beckmann Rearrangement, 1886. Кислотали дегидратацияловчи агентлар (H_2SO_4 , олеум ва бошқалар) таъсирида оксимларни амидларгача қайта гурухланиши.

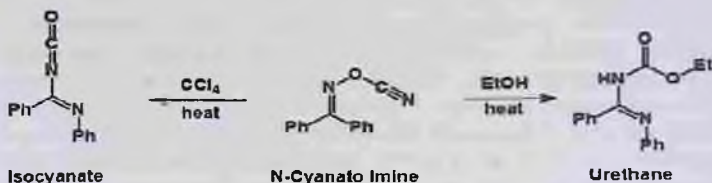


Реакцияга алифатик, ароматик, гетероциклик ва аралаш кетонларнинг оксимлари киришади. Оксимларнинг оддий ва мураккаб эфирлари ҳам аналогик қайта гурухланади. Кислоталар таъсирида осон изомерланадиган оксимлар изомер амидлар аралашмасини беради. Кучли кутбли эритувчилар ва кислоталиликнинг ортиши реакция ўтишини осонлаштиради. Реакция стереоспецифик: OH -группага нисбатан анти-ҳолатда турган радикал миграцияга учрайди. Альдоксимлардан одатда нитриллар ҳосил бўлади.

Реакциянинг механизми. Бекман қайта гурухланишининг энг кўп тарқалган механизми алкилнинг антиперипланар миграцияси натижасида йўқотилаётган группанинг сиқиб чиқарилиши билан нитрилий ионининг ҳосил бўлишини ўз ичига олади. Шундан сўнг имидатгача сольволиз, ва амид ҳосил бўлишига олиб келувчи таутомеризация содир бўлади:



Нитрилий иони бошқа нуклеофиллар тарафидан, жумладан оксимдан йўқотилаётган группа тарафидан ҳам бириктириб олинади:



Бекман қайта гуруҳланишидан саноатда капрон толаси олишда, циклогексаноноксимни ε-капролактамга айлантириш босқичида фойдаланилади. Реакция немис кимёгари Эрнст Отто Бекман (1853-1923) тарафидан 1886 йилда очилган.

E. Beckmann, Ber. 19, 988 (1886).

A. H. Blatt, Chem. Rev. 12, 215 (1933).

B. Jones, Chem. Rev. 35, 335 (1944).

F. D. Popp, W. E. McEwen, Chem. Rev. 58, 370 (1958).

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/beckmann-rearrangement.shtml>

<https://synarchive.com/named-reactions/beckmann-rearrangement/>

https://en.wikipedia.org/wiki/Beckmann_rearrangement

34. Белоусов-Жаботинский реакцияси. Belousov-Zhabotinsky reaction, 1959. Мувозанатдан узоқ бўлган кимёвий реакциялар тебраниш характерини кўрсатади. Белоусов-Жаботинский реакцияси – тебраниш режимида ўтувчи кимёвий реакциялар синфидир, бунда реакциянинг баъзи параметрлари (ранг, компонентлар концентрацияси, температура ва ҳ-зо) реакция мўҳитнинг мураккаб фазовий-даврий структурасини ҳосил қилиб даврий ўзгариб туради. Ҳозирги вақтда ушбу ном остида

механизмлари бўйича бир-бирига яқин, аммо қўлланилаётган катализаторлари (Ce^{3+} , Mn^{2+} ва Fe^{2+} , Ru^{2+} комплекслари), кайтарувчилари (малон кислотаси, броммалон кислотаси, лимон кислотаси, олма кислотаси ва бошқалар), оксидловчилари (броматлар, йодатлар ва бошқалар) бўйича фаркланувчи ўхшаш кимёвий системалар бирлашган.

Маълум шароитларда ушбу системалар бир хил даврий тебранишлардан тортиб, то хаотик (бетартиб) тебранишлардан иборат бўлган жуда мураккаб атворни намоён қилади ва чизикли бўлмаган системаларнинг универсал қонуниятларини тадқиқ этишда муҳим объектлар бўлиб ҳисобланади. Хусусан, айнан Белоусов-Жаботинский реакциясида кимёвий системалардаги биринчи экспериментал “*галатти аттрактор*” кузатилган бўлиб, унинг назарий башорат қилинган хоссаларини тажрибада текшириш амалга оширилган эди.

Тебраниш реакцияларининг очилиш тарихи, экспериментал тадқиқ этилиши, механизмларининг ўрганилиши, математик моделлаштирилиши ва тарихий аҳамияти қуйидаги коллектив монографияда келтирилган: *Колебания и бегущие волны в химических системах*. Ред. Р.Филд и М.Бургер. М: Мир. - 1988 / *Oscillations and traveling waves in chemical systems*. Ed. by R.J.Field and M.Burger. 1985. - by John Wiley and Sons, Inc.

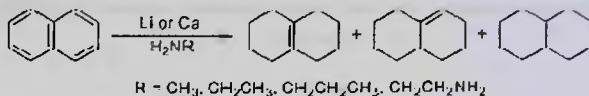
Реакцияни кимёгар ва биофизик олим Борис Павлович Белоусов (1893-1970) 1958 йилда кашф этган, биофизик олим Анатолий Маркович Жаботинский (1938-2008) реакцияни 1964 йилда тулик тадқиқ этган. Ушбу типдаги реакцияларга мисол тарқасида Бриггс-Раушер реакциясини келтириш мумкин (каранг: “*йод соати*” - *Бриггс-Раушер реакцияси*).

Б.П. Белоусов. “Периодически действующая реакция и ее механизм”. Сб.рефератов по радиационной медицине. - 1959. - 147. - С.145.

А.М. Жаботинский. “Периодический процесс окисления малоновой кислоты в растворе”. Биофизика. - 1964. - 9. - С.306-311.

https://www.scholarpedia.org/article/Belousov-Zhabotinsky_reaction

35. Бенкесер кайтариллиши. Benkeser reduction, 1952. Ароматик бирикмаларнинг литий ёки кальций ва қуйи молекуляр аминлар ёрдамида монотўйинмаган олефинларгача, ёки тулик кайтарилган маҳсулотларгача кайтариллиши. Реакция америкалик кимёгар Роберт А. Бенкесер (1920-2017) тарафидан 1952 йилда очилган. Кайтарилганлик даражаси ва селективликни реакция шароитларини танлаб ҳосил қилиш мумкин:

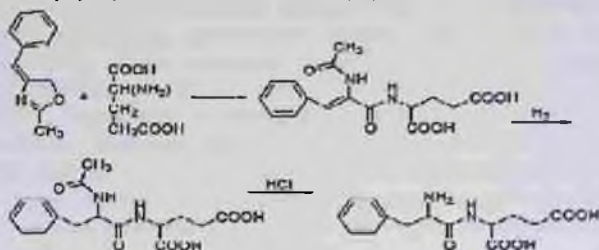


R. A. Benkeser et al., J. Am. Chem. Soc. 74, 5699 (1952); 77, 3230 (1955).

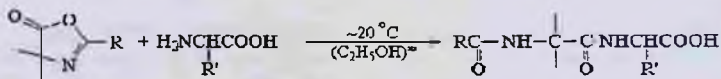
<http://www.chemistry.org.na/namedreactions/30>

https://www.drugfuture.com/Organic_Name_Reactions/topics/ONR_CD_XML/onr031.htm

36. Бергман азлактон пептид синтези. Bergmann azlactone peptide synthesis, 1926. Азлактонларни аминокислоталар ёки уларнинг эфирлари билан аммолизга учратиб пептидлар олиш.



Реакцияда алмашиланган аминогруппалари бор дипептидлар асосида олинган азлактонлар ишлатилиши мумкин. Дастлабки азлактонлар тегишли N-ацилланган аминокислоталарни дегидратацияга учратиб осон олинади:



Агар ушбу реакцияни альдегид иштирокида олиб борилса, ҳосил бўлаётган тўйинмаган бирикмалар аммолиздан сўнг таркибида тўйинмаган аминокислоталар сақлаган пептидлар ҳосил бўлишига олиб келади.

M. Bergmann, F. Stern and C. Witte, Ann. 449, 277 (1926).

J. S. Fruton, *Advances In Protein Chemistry V*, p. 15 (New York, 1949).

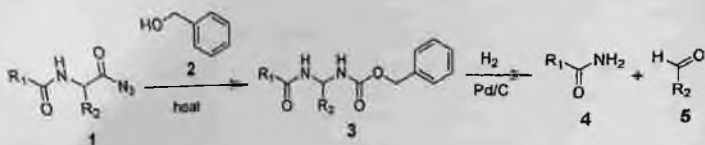
D. M. Greenberg, *Amino Acids and Proteins*, p. 181 (Springfield, Ill., 1951).

Шредер Э., Любке К. *Пептиды*, т.1, М., Муп, 1967, с.169.

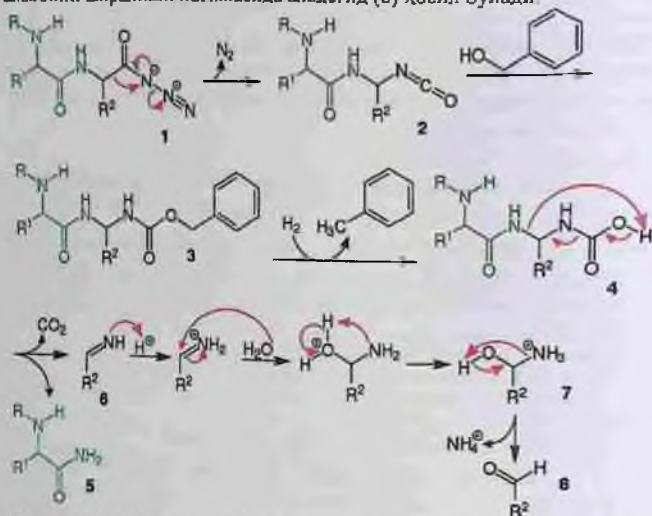
https://en.wikipedia.org/wiki/Bergmann_azlactone_peptide_synthesis

37. Бергман деградацияси. Bergmann Degradation, 1934. Пептидларнинг С-учидаги аминокислотани аниқлаш усули. Бунинг учун пептидларни азидларга, сўнгга карбобензоксид ҳосилга айлантириб, уни гидрогенлаб ва гидролизга учратиб олинандиган тегишли альдегид орқали аниқланади (карбобензоксид усул). Бергман деградациясининг бир цикли кутилаётган аминокислота қолдиғини

саклаган альдегидни, ва дастлабки пептид қолган фрагментининг амид шаклидаги бирикмасини беради.



Реакциянинг механизми. Ушбу реакцияда дастлаб азиднинг (1) термик қайта гурухланиши содир бўлади, деб тахмин қилинади. Бунинг натижасида элементар азот газ сифатида ажралиб чиқади. Сўнгра қўшилаётган бензил спиртининг гидроксил группаси изоцианат группаси (2) билан бирикади. Янги ҳосил бўлган бирикмадан (3) гидрогенолиз натижасида толуол ажралиб чиқади. Сўнгра карбамин кислотаси таркибидаги группанинг (4) қайта гурухланиши юз беради, натижада CO_2 ва қисқарган пептид ҳосил бўлиб, унинг C-охирида қолган амид узилади. Кислотали муҳитда қолган имин (6) сув қўшилиши билан аминни (7) ҳосил қилади, ундан альмоний ажралиш натижасида альдегид (8) ҳосил бўлади.

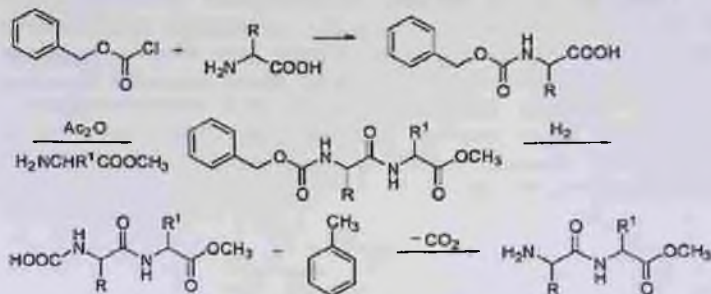


Реакция немис кимёгари Макс Бергманн (1886-1944) тарафидан 1934 йилда ишлаб чиқилган.

M. Bergmann, Science 79, 439 (1934).

M. Bergmann and L. Zervas, *J. Biol. Chem.* 113, 341 (1936).
 F. C. Whitmore, *Organic Chemistry*, p.514 (New York, 1951).
 H. D. Springall, *The Structural Chemistry of Proteins*, p.321 (New York, 1954).
https://en.wikipedia.org/wiki/Bergmann_degradation
<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/35>

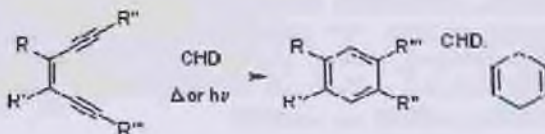
38. Бергманн-Зервас карбобензокси усули. Bergmann-Zervas Carbobenzoxy Method, 1932. Аминокислоталардаги аминогруппани хлоркумир кислотсианинг бензил эфирлари билан таъсир эттириб химоя қилиш. Пептидлар синтезида аминокислоталарнинг N-карбобензоксидиҳосиларининг олиниши ва синтезнинг тегишли босқичида углерод-кислород лабил боғининг гидрогенолизи натижасида эркин аминогруппанинг ҳосил бўлиши. Ушбу усул пептид синтезида кенг қўлланилади.



Реакция немис кимёгари Макс Бергманн (1886-1944) ва юнон кимёгари Леонидас Зервас (1902-1980) тарафидан ишлаб чиқилган.

M. Bergmann and L. Zervas, *Ber.* 65, 1192 (1932).
 C.L.A. Schmidt, *The Chemistry of the Amino Acids and Proteins*, p.262 (Springfield, Ill., 1944).
<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/omr38.htm>

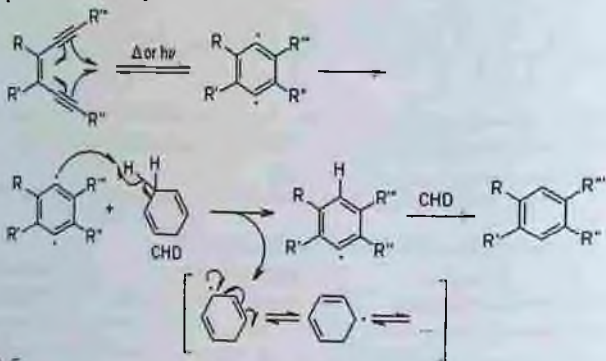
39. Бергманн циклизиацияси, Бергманн циклоароматизацияси. Bergman cyclization, Bergman Cycloaromatization, 1972. Ендин компонентини тегишли водород донори иштирокида иситилганда содир бўладиган циклоароматизация реакцияси:



Бу циклоароматизация реакциялари орасида энг маълум ва яхши ўрганилган реакциялардан бири бўлиб, америкалик кимёгар Роберт Джордж Бергман (1942) шарафига номланган. Реакциянинг маҳсулоти – бензол ҳосиласи. Реакция Масамуне-Бергман реакцияси номи билан ҳам маълум.

Реакция термик реакция ёки пиролиз йўлида (200°C дан юқори) қисқа вақт мавжуд бўлиб турувчи ва жуда реакцион актив парабензин бирадикалларнинг ҳосил бўлиши билан ўтади. Улар водороднинг ҳар қандай донори билан таъсирлашади, масалан, 1,4-циклогексадиен билан таъсирлашганда у бензолга айланади. Тетрахлорметан билан реакцияси натижасида 1,4-дихлорбензол, метанол билан таъсирлашганда бензил спирти ҳосил бўлади.

Реакциянинг механизми. Ендинларнинг (иненинлар) 1,4-бензен бирадикалини ҳосил қилиши натижасида циклизацияси. Циклизацияга термик ёки фотохимёвий йўл билан эришилади. Кўпчилик циклизациялар активациянинг юқори энергетик баръерига эга, шу сабабдан циклоароматизация учун 200°C атрофидаги температура зарур. Бергман циклизациясида $\text{H}^{\bullet}$ донори билан таъсирлашиб, тегишли аренларни ҳосил қилувчи 1,4-бензолдиил бирадикал ҳосил бўлади.



Субстрат ҳажмининг чекланганлиги ва алмашинган аренларни олишнинг бошқа альтернатив йўллари мавжудлиги туфайли Бергман циклизациясига қизиқиш паст эди. Бироқ, охириги йилларда ендин фрагментини сақлаган табиий моддаларнинг аниқланиши, ва бу моддаларнинг цитотоксик таъсирга эга эканлигининг кўрсатилиши ушбу реакцияга эътиборни яна ортирди.

R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 660 (1972);

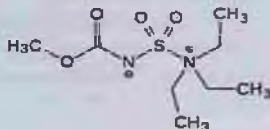
R. G. Bergman, *Accs. Chem. Res.* 6, 25 (1973).

N. Choy, B. Blanco, J. Wen, A. Krishan, K. C. Russel. *Photochemical and Thermal Bergman Cyclization of a Pyrimidine Ene-diyne and Ene-diyneone*, *Org. Lett.*, 2000, 2, 3761-3764.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/bergman-cyclization.shtml>

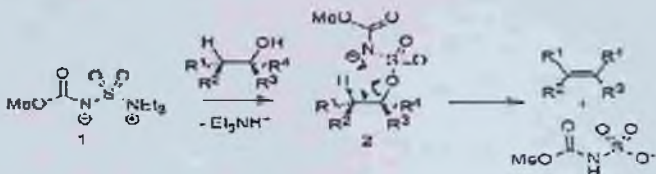
<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/37>

40. Берджесс реагенти. Burgess reagent, 1968. Берджесс реагенти, 1-Метокси-N-триэтиламмонийсульфонил-метанимдат, юмшоқ ва селектив дегидратловчи реагентдир, кимёвий табиати – карбамат ва ички туздан иборат.

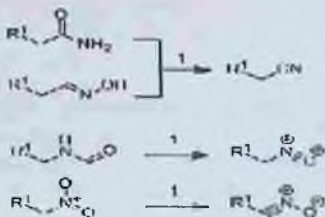


Берджесс реагенти

Реакциянинг механизми. Берджесс реагенти (1) спиртлар билан таъсирлашиб сульфаматни (2) ҳосил қилади, у эса ўз навбатида син-элиминланиш орқали алкенгача парчаланadi. Ҳосил бўлаётган алкеннинг геометрияси дастлабки спиртнинг конфигурациясига боғлиқ.



Берджесс реагенти бошқа моддаларни ҳам дегидратлаши мумкин: амидлар/гидроксиламинларни нитрилларгача, формаидларни изонитрилларгача, нитробирикмаларни нитрилоксидларгача, мочевиаларни карбодиимидларгача ва ҳ-зо.



Реагент Джорджия Технологик институтида америкалик кимёгар Эдвард Мередит Берджесс (1934-2018) лабораториясида 1968 йилда ишлаб чиқилган.

Atkins, G. M.; Burgess, E. M. (1968). "The reactions of an *N*-sulfonylamine inner salt". *J. Am. Chem. Soc.* 90 (17): 4744-4745.

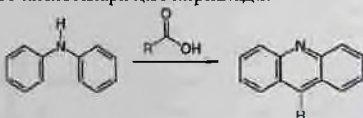
Edward M. Burgess; Harold R. Penton Jr. & E. A. Taylor (1973). "Thermal reactions of alkyl *N*-carbomethoxysulfonate esters". *J. Org. Chem.* 38 (1): 26-31.

https://en.wikipedia.org/wiki/Burgess_reagent

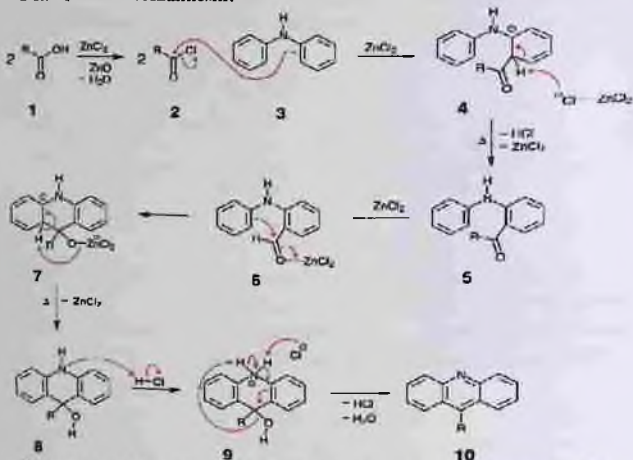
<https://www.archive.com/named-reactions/burgess-dehydration>

<https://www.organic-chemistry.org/chemicals/oxidations/burgess-reagent.shtml>

41. Бернтсен акридин синтези. Bernthsen Acridine Synthesis, 1878. Рух хлориди иштирокида диариламинларнинг карбон кислоталар билан конденсацияси ва кетидан циклизацияси натижасида акридинларни олиш. Реакцияга икки асосли кислоталар – фталъ ва кахрабо кислоталари ҳам киришади.



Реакциянинг механизми:



Бернстен реакциясининг механизми узок вақтгача баҳс-мунозараларга сабаб бўлган, бунда реакциянинг бошланғич босқичининг икки альтернатив йули муҳокама қилинган, яъни диариламиннинг кейинчалик аминогруппага нисбатан орто-ҳолатга

ички молекуляр С-ацилланишни ўз ичига олган N-ацилланиши ва тўғридан-тўғри С-ацилланиши. Реакция шароитларида N-ацилланган дифениламинларни акридинлар ҳам ҳосил қилиши кўрсатилган, бироқ, N-ацилдифениламинлардан фойдаланиш реакция унумининг ортишига олиб келмаган, шунинг учун *in situ* ҳосил бўлаётган ацил катиони билан ўтадиган С-ациллаш (полифосфор кислота қўлланилганда) ёки хлорангидрид билан ўтадиган (рух хлориди қўлланилганда) реакция, реакциянинг биринчи босқичи ҳисобланади. Реакция немис кимёгари Генрих Август Бернтсен (1855-1931) шарафига номланган.

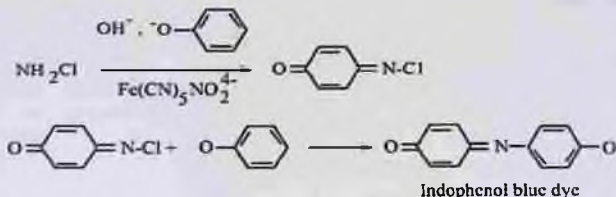
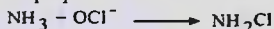
A. Bernthsen, *Ann.* 192, 1 (1878); 224, 1 (1884).

A. Albert, *The Acridines*, p. 67 (London, 1951).

Elderfield, *Heterocyclic Compound et al.*, J. Chem. Soc. 1955, 1082.

https://en.wikipedia.org/wiki/Bernthsen_acridine_synthesis

42. Бертло реагенти. Berthelot's reagent. Аналитик кимёда ишлатиладиган фенол ва гипохлоритнинг ишқорий эритмаси - Бертло реагентиدير. Реакция француз кимёгари Марселлен Бертло (1827-1907) шарафига номланган.



Аммиакни аниқлашда Бертло реакцияси учун таклиф этилган механизм уч босқичдан иборат:

- 1) Мухитнинг рН қиймати ишқорий бўлганида аммиак гипохлорит билан реакцияга киришади;
- 2) Монохлораминам фенол билан реакцияга киришиб хлориминнинг бензохинонини ҳосил қилади;
- 3) Хлориминнинг бензохинони иккинчи молекула фенол билан реакцияга киришиб индофенолни ҳосил қилади.

Натрий феррицианидининг дигидрати боғловчи реагент бўлиб, 2-босқичнинг кинетикасини оширади. Реагентдан мочевиани аниқлашда ҳам фойдаланса бўлади. Бу ҳолда уреаз ферментидан карбонат ангидрид ва аммиак ҳосил бўлиши билан ўтадиган мочевина

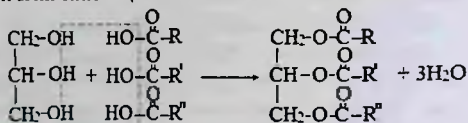
гидролизини катализ қилиш учун фойдаланилади. Сунгра аммиак Бертло реагенти ёрдамида аниқланади.

Sims, G. K.; Ellsworth, T. R.; Mulvaney, R. L. (1995). "Microscale determination of inorganic nitrogen in water and soil extracts". *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 26 (1-2): 303-316.

https://en.wikipedia.org/wiki/Berthelots_reagent

<https://www.researchgate.net/figure/The-reaction-mechanism-proposed-for-the-Berthelot-reaction-consists-of-three-steps-i-fig1-7040736>

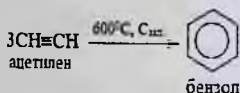
43. Бертло реакцияси. Berthelot reaction, 1854. Глицерин ва олий карбон кислоталарнинг этерификацияга киришиши натижасида ёғларни синтез қилиш. 1854 йилда француз кимёгари Марселен Бертло (1827-1907) этерификация реакциясини ўтказган ва биринчи бор синтетик ёғни синтез қилган:



<http://www.alkhimik.ru>

<http://himija-online.ru/imennye-reakcii/reakciya-berthelot.html>

44. Бертло - Зелинский реакцияси. Berthelot-Zelinsky reaction, 1866, 1927. Активлаштирилган кўмир иштирокида, қиздириш натижасида ацетиленнинг тримеризацияси (полимеризацияси). Реакция ацетиленни активлаштирилган кўмир устидан 650°C да ўтказилганда содир бўлади, натижада бензол ҳосил бўлади:

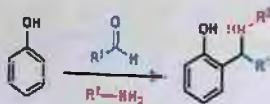


Реакцияни француз кимёгари М.Бертло ва рус олими Николай Дмитриевич Зелинский (1861-1953) ишлаб чиққанлар.

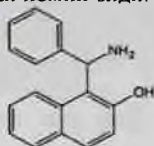
Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. *Начала органической химии, т.1* / М.: 1974. – Химия. – 624С., С.263.

<http://himija-online.ru/imennye-reakcii/reakciya-zelinskogo.htm>

45. Бетти реакцияси. Betti Reaction, 1900. Альдегидлар, аминлар ва феноллар орасидаги уч компонентли реакция Бетти реакцияси сифатида маълум. Ушбу реакция Манних реакциясининг фенол иштирокидаги вариантдир.

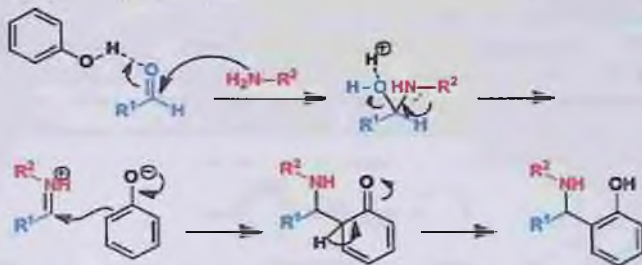


1900 йилда итальян кимёгари Марио Бетти (1875-1942) 2-нафтолнинг бензальдегид ва амин билан конденсацияланиши маҳсулотининг синтези ҳақида маълум қилди. Ушбу реакциянинг очилиши 2-нафтолнинг яхши нуклеофил эканлигини кўрсатди. Реакция маҳсулоти Бетти асоси деган номни олди:



Беттининг дастлабки асоси 2-нафтол ва бензальдегиднинг анилин билан реакцияси натижасида ҳосил булган иминдан олинган

Реакциянинг механизми:



Betti, M. Gazz. Chim. Ital. 1900, 30 II, 301.

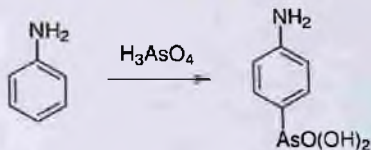
Betti, M. Gazz. Chim. Ital. 1903, 33 II, 2.

Pirrone, F. Gazz. Chim. Ital. 1936, 66, 518.

M. Betti. *β-Naphthol phenylaminomethane. Organic Syntheses, Coll. Vol. 1, p.381 (1941); Vol. 9, p.60 (1929).*

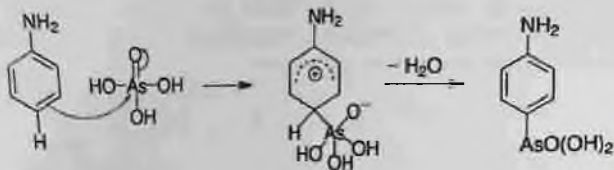
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2017-06/betti-reaction.html>

46. Бешамп реакцияси. Bechamp Reaction, 1863. Ароматик аминларни ёки фенолларни мишьяк кислотаси билан қиздириб, параламашинган арилларсин кислоталарни олиш:



Реакциянинг механизми. Реакция электрофил сифатида мишьяк кислотаси иштирок этган ароматик электрофил алмашиниш

реакциясиدير. Ушбу реакция натижасида олинган муҳим маҳсулотлардан роксарсон препарати антикокцидоз таъсирга эга.



Реакция француз кимёгари Пьер Жак Антуан Бешамп (1816-1908) шарафига номланган.

A. J. Bechamp, Compt. Rend. 56, 1172 (1863).

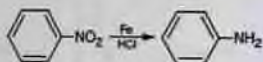
P. Ehrlich and A. Bertheim, Ber. 40, 3292 (1907).

H. P. Brown and C. S. Hamilton, J. Am. Chem. Soc. 56, 151 (1934).

https://en.wikipedia.org/wiki/Bechamp_reaction

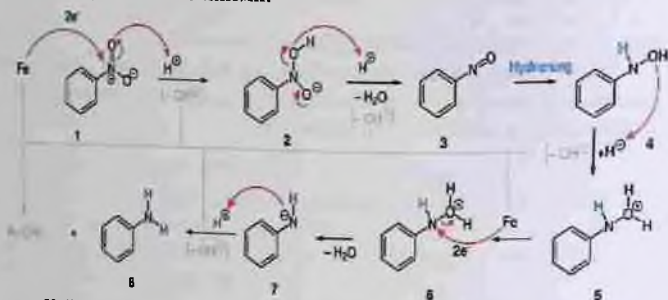
47. Бешамп қайтарилиши. Bechamp Reduction, 1854.

Ароматик нитрогруппани темир кукуни ва HCl иштирокида қайтарилишига Бешамп қайтарилиши дейилади. Ушбу классик шароитлардан ташқари қалай (II) хлориди каби бошқа реагентлардан ҳам фойдаланилади.



Темир ва хлорид кислотаси иштирокида ароматик нитробиркималарни, улар учун тегишли анилинларгача қайтарилишида Бешамп қайтарилишидан фойдаланилади.

Реакциянинг механизми:



Қайтарилиш реакцияси бир неча босқичда ўтади деб тахмин қилинади. Дастлаб нитрогруппа, кейинчалик гидроксиламиногруппагача гидратацияланишига олиб келувчи,

нитрозогруппагача кайтарилади. Сўнгра, кайтарилишнинг кейинги боскичида амин ҳосил бўлади. Реакция 1854 йилда француз кимёгари Пьер Жак Антуан Бешамп (1816-1908) тарафидан кашф этилган

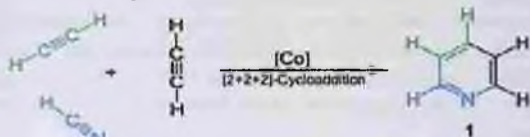
Bechamp, A. J. Ann. Chim. Phys. 1854, 42, 186. Org. React. 1944, 2, 428.

Wang, Zerong (2010). "Bechamp Reduction". Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents.

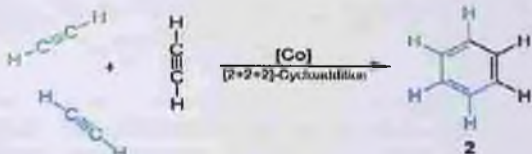
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2017/05/bechamp-reduction.html>

48. Бённеман циклизацияси. Bönnemann cyclization, 1978.

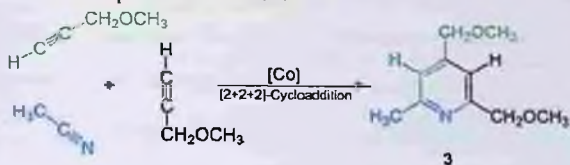
Бир қисм нитрил молекуласининг ва икки қисм ацетиленнинг тримеризацияси натижасида пиридин ҳосил бўлишига Бённеман циклизацияси дейилади. Реппе синтезининг бу модификацияси иссиқлик ёки ёруғлик таъсирида активлаштирилади. Термик активация юқори босим ва температурани талаб этади, фотоиндуцирланган циклобирикиш эса нормал шароитларда кобальт катализатори иштирокида ўтади ва ҳатто сувда ҳам олиб борилиши мумкин. Бу усул билан пиридиннинг қатор ҳосилаларини синтез қилиш мумкин. Реакцияда пиридин молекуласининг икки молекула ацетилен ва бир молекула водород цианиди ёки бирорта нитрилнинг катализатор иштирокида таъсирлашуви натижасида ҳосил бўлиши тахмин қилинади. Катализатор сифатида кобальт бирикмалари, асосан кобальтоцен қўлланилади:



Пиридин синтези Вальтер Реппе реакцияси бўйича бензол синтезига ўхшаш:



Пиридин ҳосилаларининг синтези:

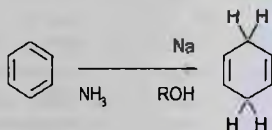


Бённеман циклизацияси пиридин ва 2-алкилпиридинларнинг, хусусан 2- метилпиридиннинг саноатда синтез қилиш усули ҳисобланади. Реакция немис кимёгари Гельмут Бённеман (1939-2017) шарафига номланган.

Behr, A. (2008). *Angewandte homogene Katalyse. Weinheim: Wiley-VCH. p. 722.*

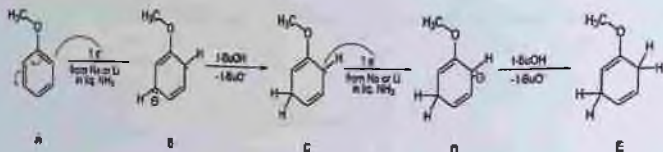
<https://en.wikipedia.org/wiki/Pyridine>

49. Бёрч (Бёрч-Хюккель) қайтарилиши. Birch (Birch-Hückel) reduction, 1944. Реакция таркибида бензол ҳалқасини тутган бирикмаларни, ҳалқанинг қарама-қарши тарафларида иккитадан водород атоми бириккан 1,4-циклогексадиенларга айлантиришда қўлланилади:



Реакция суюқ аммиакдаги ишқорий металллар (литий, натрий, калий) иштирокида спиртда олиб борилади. Реакция ароматик ҳалқани одатда циклогексангача тўлиқ қайтарилишига олиб келувчи каталитик гидрогенлашдан фарқ қилади.

Реакциянинг механизми. Ароматик бирикмаларни 1,4-циклогексадиен ҳосилаларигача қайтариш механизми – қайтаришда сольватланган электрон иштирокини ва кейинчалик, ҳосил бўлган анион-радикал ва анионларнинг икки босқичли протонланишини ўз ичига олади.



Реакция 1937-йилда К.Вустер тарафидан очилган, кейинчалик немис кимёгари Эрих Хюккель (1896-1980) ва австралиялик кимёгар Артур Джон Бёрч (1915-1995) тарафидан тадқиқ этилган.

A. J. Birch, *J. Chem. Soc.* 1944, 430; 1945, 809; 1946, 593; 1947, 102, 1642; 1949, 2531.

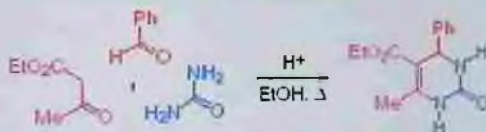
A. J. Birch. *Quart. Rev. (London)* 4, 69 (1950).

Arthur J. Birch. *Reduction by dissolving metals. Part I // Journal of the Chemical Society.* — 1944. — P 430-436.

<https://www.masterorganicchemistry.com/2019/10/17/birch-reduction/>

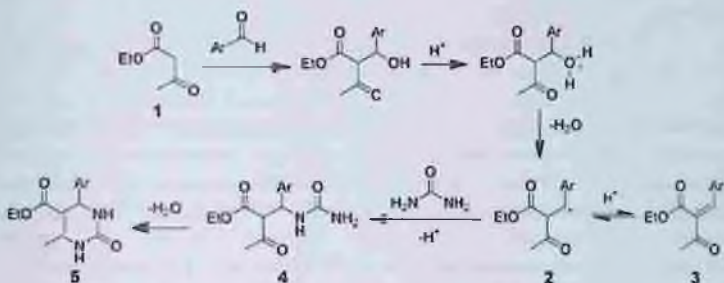
50. Биджинелли реакцияси. Biginelli Reaction, 1891.

Альдегидлар, β -кетозфирлар ва мочевиначининг кислотали муҳитда катализ қилинувчи реакцияси натижасида дигидропиримидинонлар синтези.



Реакцияда катализатор сифатида Брэнстед кислоталари ёки Льюис кислоталари - мис (II) трифторацетати ва бор трифториди - ишлатилади.

Реакциянинг механизми. Реакция кутилаётган дигидропиримидинонларга олиб келувчи бимолекуляр реакциялар сериясидан иборат. 1973 йилда Свит таклиф этган механизмга кўра, этилацетоацетат (1) ва арилальдегиднинг конденсацияси реакциянинг карбений ионига (2) олиб келувчи лимитловчи босқичи ҳисобланади. Мочевинанинг нуклеофил қўшилиши кутилаётган маҳсулотни (5) ҳосил қилиб, тез дегидратланадиган оралик моддага (4) олиб келади.



Реакция итальян кимёгари Пьетро Биджинелли (1860-1937) тарафидан 1891 йилда ишлаб чиқилган.

P. Biginelli, *Ber.* 24, 1317, 2962 (1891); 26, 447 (1893).

D. J. Brown, *The Pyrimidines* (Wiley, New York, 1962) p 440; *ibid.*, Suppl. I, 1970, p 326. F. Sweet, Y. Fissekis, *J. Am. Chem. Soc.*

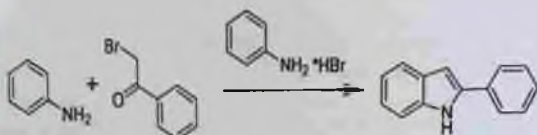
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/biginelli-reaction.htm>

<https://synarchive.com/named-reactions/biginelli-reaction>

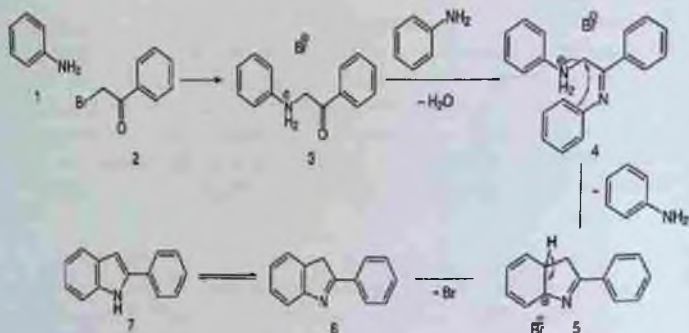
https://en.wikipedia.org/wiki/Biginelli_reaction

51. Бишлер индол синтези, Бишлер-Мёлау реакцияси. Bischler Indole Synthesis, Bischler-Möhlau indole synthesis, 1893. α -

Галогенкетонларнинг ароматик аминлар билан конденсацияси ва кетидан кислоталар таъсирида индолларгача циклизацияланиши. α -Галогенкетонлар ўрнига α -оксигеки α -ариламинокетонлардан ҳам фойдаланиш мумкин. Носимметрик кетонлар 2 та изомер индолларни беради.



Реакциянинг механизми:



Реакциянинг дастлабки икки босқичи α -бромацетофеноннинг анилин молекулалари билан таъсирлашиб оралиқ моддани (4) ҳосил қилишини ўз ичига олади. Зарядланган анилин электрофил циклизация натижасида оралиқ моддани (5) ҳосил қилиш билан яхши йўқотилувчи группа ҳисобланади. Оралиқ модда (5) тезда ароматизация ва таутомеризацияга учраб индолни (7) ҳосил қилади. Реакция 1881 йилда Р.Мёлау тарафидан очилган, кейинчалик немис кимёгари Артур Бишлер (1865-1957) тарафидан муфассал ўрганилган.

R. Mohlau, Ber. 14, 171 (1881); 15, 2480 (1882).

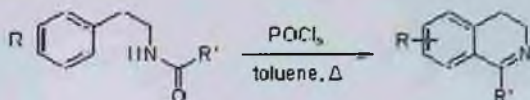
A. Bischler et al., Ber. 25, 2860 (1892); 26, 1336 (1893).

Д.Пакетин. Основы современной химии гетероциклических соединений М.: 1971. - С.147-148.

https://en.wikipedia.org/wiki/Bischler-Napieralski_indole_synthesis

52. Бишлер-Напиральский реакцияси. Bischler-Napieralski Reaction, 1893. Дегидратловчи агентлар (фосфор беш оксиди, фосфор беш хлориди, полифосфор кислотаси) таъсири остида, кетидан

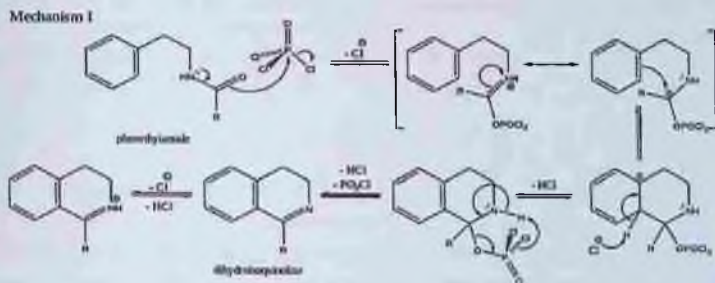
дегидрогенланиш олиб борилиши билан N-ацил- β -арилэтиламинларнинг циклодегидратацияси натижасида изохинолинларнинг ҳосил бўлиши. Ароматик ҳалқада электрондонор ўриндошларнинг борлиги реакцияни енгиллаштиради.



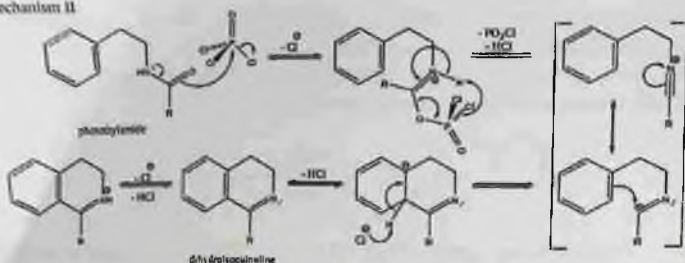
Реакциянинг механизми. Адабиётларда Бишлер-Напиральский реакциясининг икки хил механизми келтирилган. Биринчи механизм оралик модда сифатида мураккаб эфир бўлган дихлорфосфорилиминни, иккинчи механизм эса оралик модда сифатида нитрилий ионининг ҳосил бўлишини ўз ичига олади (ораalik моддалар қавс ичида келтирилган).

Механизмларнинг турли эканлиги дастлабки амид таркибидаги карбонил группасининг кислороди турли вақт давомида узилиши натижасида юзага келган ҳодиса. Биринчи механизмда кислороднинг узилиши циклизациядан сўнг имин ҳосил бўлиши билан содир бўлади. Иккинчи механизмда эса, кислороднинг узилиши циклизациядан аввал, нитрилий бирикмасининг ҳосил бўлишига олиб келади. Ҳозирги вақтда реакциянинг шароитлари бир механизмнинг иккинчисидан устун келишини белгилайди, деб ҳисобланади.

Иккинчи механизм Льюис кислотасининг хлорид группасининг бевосита нитрилий ионининг ҳосил бўлишидан аввал алмашилиши натижасида имидаилхлориднинг ҳосил бўлишини таъкидлаш билан тўлдирилган. Дигидроизохинолин таркибидаги азот асосли табиатга эга бўлгани учун депротонланган маҳсулотни нейтраллаш керак бўлади.



Mechanism II



Реакция немис кимёгари Артур Бишлер (1865-1957) ва поляк кимёгари, Бишлернинг шогирди Бернард Юзеф Напиральский (1861-1897) тарафидан 1893 йилда очилган.

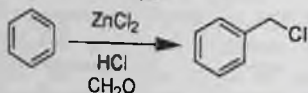
A. Bischler and B. Napieralski, Ber. 26, 1903 (1893).

F. W. Bergstrom, Chem. Revs. 35, 218 (1944).

R. H. Manske, Chem. Revs. 30, 146 (1942).

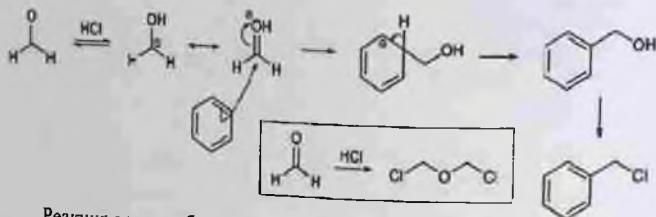
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/bischler-napieralski-reaction.shtml>

53. Блан реакцияси. Blanc Reaction, 1923. Ароматик бирикмаларга хлорметил группани туғридан-туғри киритиш реакцияси. Хлорметиллаш реакциясида одатда формалин ва хлорид кислотаси аралашмаси ишлатилади:



Катализатор сифатида $ZnCl_2$, H_2SO_4 ёки $AlCl_3$, баъзи ҳолатларда $SnCl_4$ ишлатилади. Электронодонор ўриндошлар реакцияни енгиллаштиради. Конденсацияланган ароматик углеводородлар ва гетероцикллар аналогик тарзда хлорметилланади.

Реакциянинг механизми:



Реакция тезлиги бензол ҳалқасида CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , OCH_3 , OC_2H_5 каби ўриндошлар бўлса тезлашади. Нафталин ва бошқа конденсацияланган ароматик бирикмалар, ҳамда ароматик ҳалқа

тутган полимер моддалар ҳам Блан реакциясига киришади. Реакция 1923 йилда француз кимёгари Гюстав Луи Блан (1872-1927) тарафидан таклиф этилган.

G. Blanc, *Bull. Soc. Chim.* [4] 33, 313 (1923).

G. Grassi and C. Maselli, *Gazz. Chim. Ital.* 28, 477 (1898).

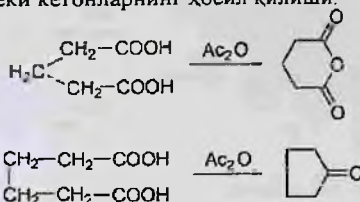
R. C. Fuson and C. H. McKeever, *Organic Reactions* 1, p.63 (New York, 1942).

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/blanc-reaction.htm>

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/47>

<https://synarchive.com/named-reactions/blanc-halomethylation>

54. Блан реакцияси (Блан қоидаси). Blanc Reaction (Blanc Rule), 1907. 1,4- ва 1,5-дикарбон кислоталарнинг сирка ангидриди таъсирида, карбоксил группаларнинг тутган ўрнига боғлиқ равишда циклик ангидрид ёки кетонларнинг ҳосил қилиши.



Блан қоидаси: 1,4 ва 1,5-дискислоталар ангидридларни ҳосил қилади; карбоксил группалари 1,6 ва ундан ҳам узоқроқ ҳолатларда жойлашган дискислоталар кетонларни ҳосил қилади. Блан қоидасидан қўпинча терпенлар ва стероидларнинг тузилишини исботлашда фойдаланилади.

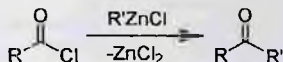
H. G. Blanc, *Compt. Rend.* 144, 1356 (1907).

F. Klages, *Lehrbuch der organischen Chemie* 1, 455 (Berlin, 1952).

L. F. Fieser and M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry*, p.571 (New York, 1961).

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR48.htm>

55. Блэз-Мер реакцияси, Блэз кетон синтези. Blaise-Maire reaction, Blaise Ketone Synthesis, 1907. Галогенангидридларга рухорганик бирикмалар билан ишлов берилганда кетонларнинг ҳосил бўлиши реакцияси:



β-Гидроксикетонларни олиш учун қайнаб турган сульфат кислотада α,β-гүйинмаган кетонларга айланувчи β-гидрокарбонилхлоридлардан фойдаланиш Блэз-Мер реакцияси каби маълум. Кетонларнинг ацилгалогенидлардан унуми 70-90%,

аронлгалогенидлардан унуми 60% ни ташкил этади. Реакцияни француз кимёгари Эдмон Блэз (1872-1939) ишлаб чиққан.

E. E. Blaise and M. Maire, *Compt. Rend.* 145, 73 (1907).

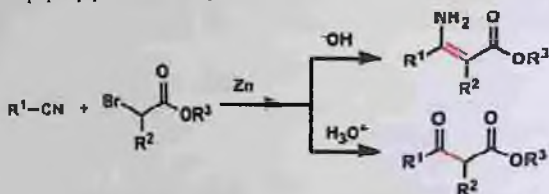
E. E. Blaise and A. Koehler, *Bull. Soc. Chem.* [4], 7, 215 (1910).

E. E. Blaise, *Bull. Soc. Chim.* [4], 9, 1 (1911).

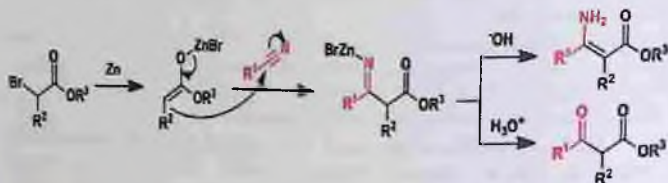
<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/46>

<https://www.drugfuture.com/Organic/NameReactions/ONR45.htm>

56. Блэз реакцияси. Blaise Reaction, 1901. α-Бромкарбон кислоталар эфирлари ва нитриллар асосида уларни гидролизга учратиб β-кетозфирларни ҳосил қилиш. 2-ҳолатда ўриндош сақлаган циклик эфирлар реакцияга киришмайди.



Реакциянинг механизми. Реакция рух енолятининг нитрилга нуклеофил бирикишидан иборат. Реакциянинг Реформатский реакциясига ўхшашлигига эътибор қаратиш лозим. Реакция француз кимёгари Эдмон Блэз (1872-1939) тарафидан 1901 йилда таклиф этилган.



E. E. Blaise, *Compt. Rend.* 132, 478 (1901).

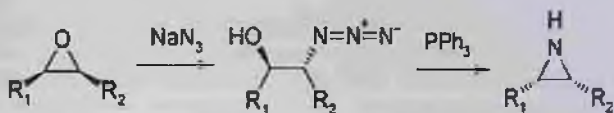
E. E. Blaise, *Bull. Soc. Chim.* [4], 9, 1 (1911).

<https://synarchive.com/named-reactions/blaise-reaction>

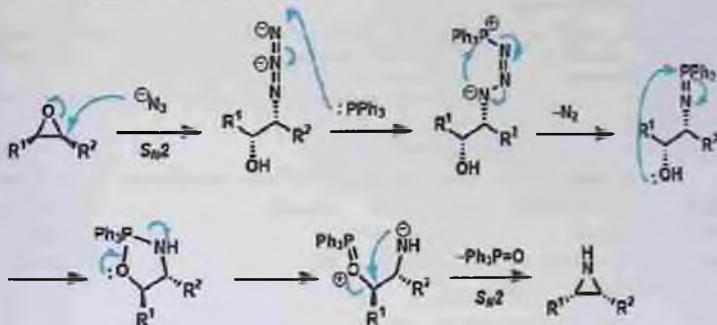
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/blaise-reaction.shtml>

<https://en.chem-mation.com/reactions-2/2017-05/blaise-reaction.html>

57. Блюм-Итта азиридин синтези. Blum-Ittah Aziridine Synthesis, 1978. Азид ионига нуклефил хужум натижасида эпексидлар азиридинларга айланиши мумкин. Бунда Штаудингер реакцияси бўйича трифенилфосфин оксининг узилиши натижасида азиридин ҳалқаси ҳосил бўлади.



Реакциянинг механизми:



Реакция Исроиллик кимёгарлар Йоханан Блум (1933) ва Ицхак Итта тарафидан 1978 йилда тақлиф этилган.

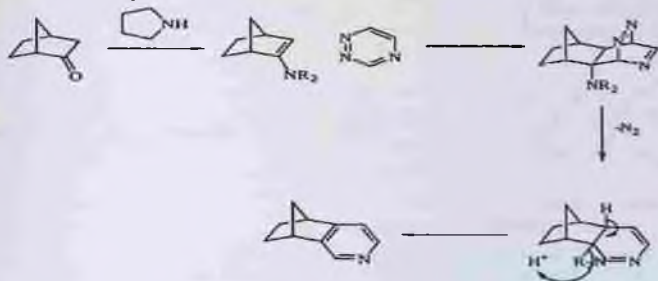
Ittah, Y.; Shahak, I.; Blum, J. J. Org. Chem. 1978, 43, 397.

Ittah, Y.; Sasson, Y.; Shahak, I.; Tsaroom, S.; Blum, J. J. Org. Chem. 1978, 43, 4271.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015/11/blum-ittah-aziridine-synthesis.html>

58. Боджер пиридин синтези. **Boger pyridine synthesis, 1981.**

Боджер реакцияси ўз моҳиятига кўра аза-Дильс-Альдер реакциясидан иборат, бунда диен компоненти сифатида 1,2,4-триазин, диенофил сифатида енаминлар ёки ацетиленлар иштирок этади. Ҳосил бўлган аддуктлар бекарор бўлиб, пиридин молекуласини ҳосил қилиб, ретропарчаланишга учрайди. Боджер бўйича пиридин синтези циклобирикиш реакцияси ҳисобланади.



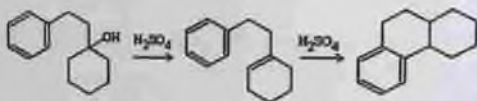
Енамин одатда каталитик аминдан (пирролидин каби) ва кетондан *in situ* ҳосил бўлади. Сунгра енамин диенофил сифатида 1,2,4-триазин билан реакцияга киришади. Дастлабки аддуктдан азот йўқотилгандан сўнг, пиридин аминни йўқотиб, реароматизацияга учрайди. Реакция америкалик кимёгар Дейл Лестер Боджер (1953) тарафидан 1981 йилда таклиф этилган.

Boger, Dale L.; Panek, James S. (May 1981). "Diels-Alder reaction of heterocyclic azadienes. I. Thermal cycloaddition of 1,2,4-triazine with enamines: simple preparation of substituted pyridines". *The Journal of Organic Chemistry*. 46 (10): 2179–2182.

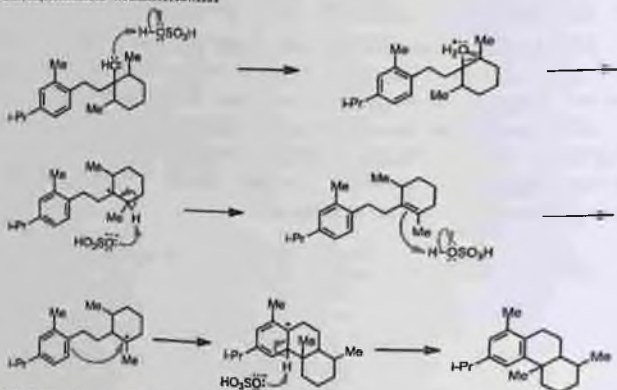
Boger, Dale L. (October 1986). "Diels-Alder reactions of heterocyclic aza dienes. Scope and applications". *Chemical Reviews*. 86 (5): 781–793.

https://en.wikipedia.org/wiki/Boger_pyridine_synthesis

59. Боджерт-Кук синтези. Bogert-Cook Synthesis, 1933. 1-(β-фенилэтил)-циклогексанол-1-ларни сульфат кислота таъсирида дегидратацияга ва кетидан циклизацияга учратиб, октагидрофенантренларни олиш. Қўшимча маҳсулот сифатида спираңлар ҳосил бўлади:



Реакциянинг механизми:



M. T. Bogert, *Science* 77, 289 (1933).

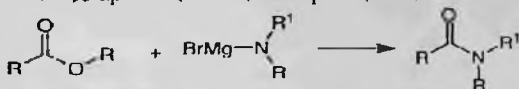
J. W. Cook and C. L. Hewett, *J. Chem. Soc.* 1933, 1098.

https://www.researchgate.net/publication/231111111_Bogert-Cook_synthesis

https://www.researchgate.net/publication/231111111_Bogert-Cook_synthesis

https://www.researchgate.net/publication/231111111_Bogert-Cook_synthesis

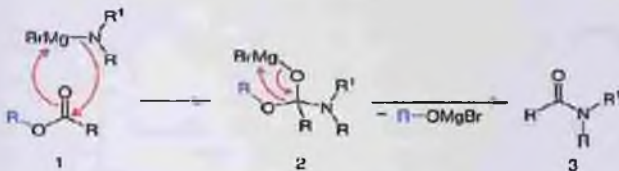
60. Бодру реакцияси. Bodroux Reaction, 1904. Мураккаб эфирлар ва ариламинмагнийгалогенидлар асосида кислоталарнинг алмашинган амидларини ҳосил қилиш реакцияси:



Ушбу реакциянинг унга альтернатив бўлган аминолиздан афзаллиги шундаки, у юқори температура ёки юқори босимни талаб қилмайди. Аминомагний галогенидлари хона температурасида бирламчи ёки иккиламчи аминларни Гриньяр реактиви билан қайта ишлаш натижасида ҳосил қилинади. Шунингдек, магнийнинг ишқорий металллар, алюминий, қалай ёки титан билан алмаштириш мумкинлигини ҳам айтиб ўтиш жоиз. Бу Бодру бўйича амидлар синтезини, айниқса иктисодий нуқтан назардан, муҳим реакцияга айлантиради.

Реакциянинг альтернатив аминолизга нисбатан камчилиги эса реакция натижасида стехиометрик миқдорда ноорганик тузларнинг, масалан магний тузларининг ҳосил бўлишидadir. Демак, Бодру бўйича амидлар синтезида атомлар иктисоди, аминолизга нисбатан қулайлиги камроқ.

Реакциянинг механизми магний бромид мисолида келтирилган. Ушбу механиз Гриньяр реактивининг мураккаб эфир билан содир бўладиган реакциясига ўхшаш:



Дастлаб мураккаб эфир (1, R = алкил, арил) аминамагний бромид билан аралаштирилади. Электрон жуфтларининг қайта гурухланиши натижасида магний органилбромид (R₁ = H, алкил, арил; R = алкил, арил) кислород атомига бирикади, амин группасининг азоти карбонил группасининг углеродига бирикади, натижада амин (2) ҳосил бўлади. Сўнгра алкилмагнийбромиднинг алкокси группасининг ички молекуляр ҳужуми содир бўлади. Натижада магний тузи ажралиб чиқади ва қутилаётган амид ҳосил бўлади. Реакцияни 1904 йилда Фернан Бодру (1873-1968) таклиф этган.

F. Bodroux, Bull. Soc. Chim. France 33, 831 (1905); 35, 519 (1906); 1, 912 (1907).

H. L. Bassett and C. R. Thomas, J. Chem. Soc. 1954, 1188.

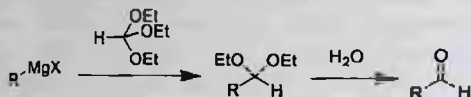
Вейсандр-Хильсберг. Методы эксперимента в органической химии. Пер. с нем. под ред. Н. И. Суворова М. "Химия". 1968, 944 с., с.457.

<http://www.pmf.ukim.edu.mk/PMF/Chemistry/reactions/bodroux1.htm>

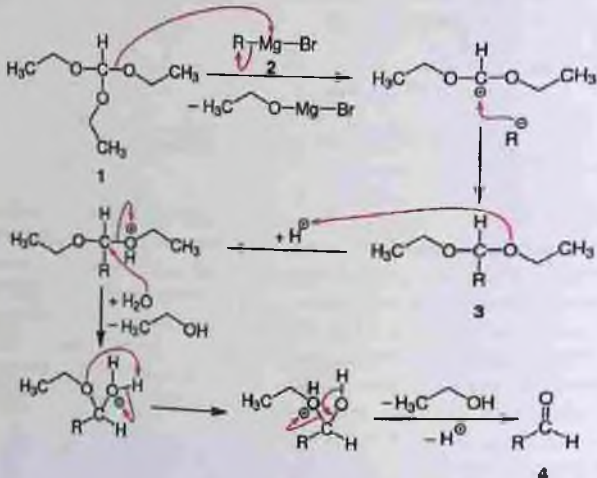
<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/50>

<https://second.wiki/wiki/bodroux-and-synthesis>

61. Бодру-Чичибабин альдегид синтеза. Bodroux-Chichibabin Aldehyde Synthesis, 1904. Магнийорганик бирикмаларнинг ортоформатлар билан таъсирлашуви, ва ҳосил булган ацетальнинг гидролизи натижасида алифатик ва ароматик альдегидларнинг олиниши:



Реакциянинг механизми. Реакциянинг биринчи босқичида ортоэфир сольватланган Гриньяр реактивидан диэтил эфири молекуласини ажратиб чиқариши натижасида координацион комплекс ҳосил бўлади. Сунгра ортоэфирнинг (1) углерод атомига орғаномагнийбромиднинг, алкоксимагнийбромид узилиши билан ўтувчи, нуклеофил ҳужуми содир бўлади, натижада альдегиднинг (3) ацетали ҳосил бўлади. Ацеталь реакция аралашмадан ажратиб олиниши ва альдегидгача (4) гидролизланиши мумкин.



Реакцияга Иоцич реактивлари ва бошқа тўйинмаган магнийорганик бирикмалар ҳам киришади. Анча қаттиқ шароитларда орто-чумоли эфирининг икки ёки уч алкоксил группаларининг алмашилиши ва тегишли оддий эфирлар ва углеводородлар ҳосил бўлиши мумкин.

Реакция биринчи бор 1904 йилда Фернан Бодру тарафидан тақлиф этилган, у галоформларнинг Гриньяр реактивлари билан таъсири натижасида учарилметанларни синтез қилмоқчи бўлган, бироқ реакциянинг кичик унум билан ўтишига дуч келгани сабабли, галоформлар ўрнига учэтилформиатлардан фойдаланган. Бодрудан мустақил равишда реакция Алексей Евгеньевич Чичибабин (1871-1945) тарафидан ҳам ўрганилган.

F. Bodroux, Compt. Rend. 138, 92 (1904).

A. E. Chichibabin, Ber. 37, 186, 850 (1904).

Методы ЭОХ. Магний, бериллий, кальций, стронций, барий. Под ред. А.Н. Несмелова М.: 1963. - С.336.

Межерский В.В., Олехнович Е.П. и др. Ортоэфир в органическом синтезе. Ростов: Издательство Ростовского университета, 1976 г.

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/49>

https://en.wikipedia.org/wiki/Bodroux%E2%80%99s_Chichibabin_aldehyde_synthesis

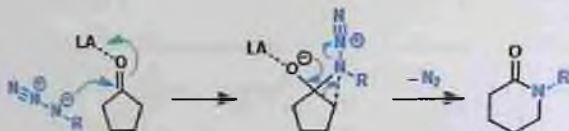
62. Бойер-Шмидт-Обе қайта гуруҳланиши. Boyer-Schmidt-Aube Rearrangement, 1955. Бойер-Шмидт-Обе қайта гуруҳланиши Льюис кислоталари иштирокида оддий кетонларнинг алкилазидлар билан реакциясидан иборат.



Бундан 50 йилдан зиёд аввал тақлиф этилган Шмидтнинг алкилазидларга тегишли реакцияси фақат чекланган сондаги карбонил сақлаган субстратлар учун имкониятли эканлиги кўрсатилган эди. 1951 йилда Бойер ва унинг ходимлари ароматик альдегидлар билан таъсирлаша олувчи азидларнинг тор диапазонини аниқлаган эдилар. Бунда алкил группасининг ўз-ўзидан миграцияси ҳеч бир ҳолатда кузатилмаган эди. Бундан ташқари, бир нечта енонларнинг азидлар билан ички молекуляр реакцияси термоллиз натижасида Шмидт маҳсулотларининг ҳосил бўлишига олиб келар эди, лекин реакция азиднинг қўшбоғга ҳужуми билан ўтиб, ҳосил бўлган триазолиннинг қайта гуруҳланиши билан ўтади. Бундай ички молекуляр Шмидт реакцияси ҳалқаларнинг қўшилган жойида азот сақлаган ҳалқалар системасига кириш имконини беради. 1991 йида

Обе ва унинг ҳамкаслари алкилазидларнинг кетонлар билан ички молекуляр реакцияси юқори унум билан юмшоқ ва оддий шаронтларда амалга ошиши ҳақида маълум қилдилар.

Реакциянинг механизми. Реакциянинг амалга ошиши учун турли механизм имкониятлари мавжуд. Шмидт реакциясининг классик механизмига энг ўхшаш йўл карбонилни Льюис кислотаси билан оддий активлаштириш ва сўнгра алкилазид қўшишдан иборат бўлиши мумкин. Юқорида қайд этилганидек, гидразой кислотасининг кетонлар билан таъсирлашувининг Шмидт реакциясига ўхшашлигига бошланғич аддукт азидогидриннинг ҳосил бўлиши билан чек қўйилади, чунки иминодиазоний ионининг ҳосил бўлиши билан ўтадиган дегидратация ушбу оралик маҳсулот учун имконсиз вариантдир.



У ҳосил бўлгандан сўнг боғларнинг қайта ташкилланиши натижасида лактамга олиб келиши ёки дастлабки моддалар қаторига қўшилиши мумкин.

Boyer, J. H.; Hamer, J. J. *Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 951.

Aube, J.; Milligan, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 8965.

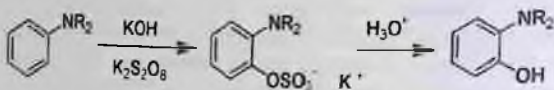
Aube, J.; Milligan, G. L.; Mossman, C. J. *J. Org. Chem.* 1992, 57, 1635.

Zeng, Y.; Aube, J. J. *Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 15712.

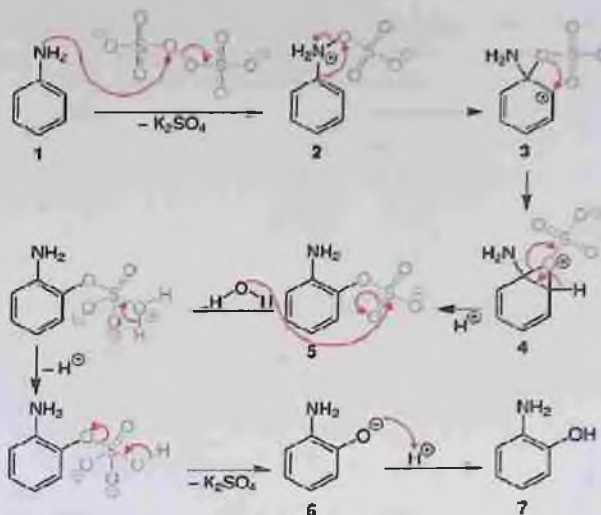
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014-01/boyer-schmidt-aube-rearrangement.html>

63. Бойленд-Симс оксидланиши. Boyland-Sims oxidation, 1953.

Ароматик аминларнинг ишқорий муҳитда калий персульфати таъсирида оксидланиб о-аминофенолларни ҳосил қилиши:



Реакциянинг механизми. Бойленд-Симс оксидланишида биринчи оралик модда арилгидроксиламин-ортосульфат (2) бўлишини Берман кўрсатиб берган. Ушбу цвиттерион-оралик модданинг қайта гурухланиши натижасида орто-сульфат (5) ҳосил бўлади ва у сўнгра орто-гидроксианилинни ҳосил қилиб, гидролизга учрайди



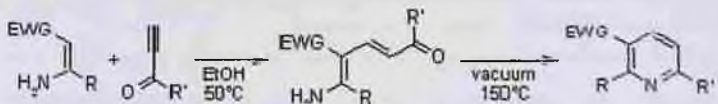
E. Boyland, D. Manson, P. Sims. *J. Chem. Soc.* 1953. – p.3623.

E. Boyland, P. Sims. *J. Chem. Soc.* 1954. – p.980.

<http://ru.knowledge.com/5BoylandSims>

https://ru.qiz.wiki/wiki/Boylanc%2F%20%2693Sims_oxidation

64. Больман-Рац пиридин синтези. Bohlmann-Rahtz Pyridine Synthesis, 1957. Больман-Рац пиридин синтези алмашинган пиридинларни икки босқичда олиш имконини беради. Енамиларнинг этинилкетонлар билан конденсацияси аминодиен оралик моддасининг ҳосил бўлишига олиб келади, бу оралик модда иситиш натижасида юзага келадиган *E/Z*-изомеризациядан сўнг циклодегидратацияга учраб 2,3,6-алмашинган пиридинларнинг ҳосил бўлишига олиб келади:



Реакциянинг механизми. Реакция Ганчнинг яхши маълум бўлган дигидропиридин синтези билан боғлиқ, бу синтезда *in situ* ҳосил бўладиган енон ва енимин дигидропиридинларни ҳосил қилади. Енонлар ўрнига тўғридан-тўғри инонларни ишлатиш пиридинларни синтез қилишдаги ароматизацияловчи оксидлаш босқичига бўлган заруратни кераксиз қилиб қўяди. Больман-Рац синтези анча универсал

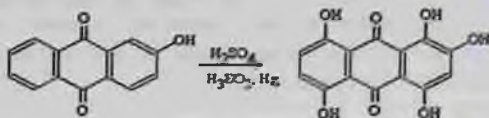
[illegible]

Ferdinand Bohlmann, Dieter Rahtz. Über eine neue Pyridinsynthese / Chem. Ber. - V.90. - issue 10. - P.2265-2272

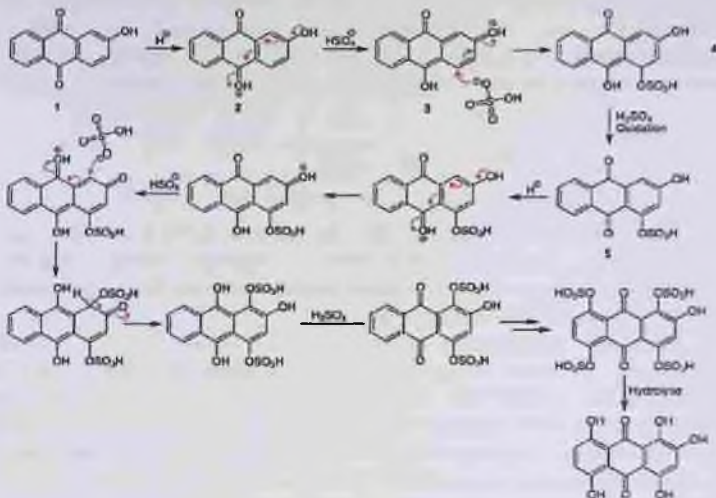
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/bohlmann-rahtz-pyridine-synthesis.shtml>

Оксиантрахинонга симоб иштирокида олеум таъсир эттириб оксигруппаларни киритиш. Нитроантрахинон аналогик тарзда оксидланади. Реакциядан антрахиноннинг 4-6 та оксигруппалари бўлган ҳосилаларини олишда фойдаланилади, аммо, камрок

гидроксилланган ҳосилаларни ҳам олиш мумкин. Жараёни керакли босқичда тугатиш учун оксидланишни бор кислотаси (H_3BO_3) иштирокида олиб бориш керак.



Реакциянинг механизми. Сульфат кислотаси антрахинондаги (1) кетон группасини протонлайди. Бу (2) молекуладаги электронларни оксоний иони томон силжитади. Ушбу силжиш сульфат кислотага ҳосил бўлаётган карбений йонини (3) ҳужумга тутиш имконини беради. Сульфат кислотаси ҳосил бўлаётган гидроксиянтраценонни (5) оксидлайди, оксидланган (5) сунгра протонланади ва реакция яна қайтадан бошланади.



Ниҳоят, гидроксил группалари турлича бўлган полигидроксиантрахинонлар олинади. Реакция 25–50°C да жуда яхши кетади ва бир неча ҳафта давомида ўтади. Селен ёки симоб катализаторлари реакцияни тезлаштиради. Тутовчи сульфат кислотаси ўрнига бор кислотасининг қўшилиши оддий сульфат кислотасини ишлатиш имконини беради. Бор кислотаси ишлатилганда у реакцияга бошқарувчи таъсир кўрсатади, чунки

мураккаб эфир ҳосил булиши юз беради, бу эса кейинги оксидланишнинг олдини олади.

Реакция биринчи бор 1889 йилда немис саноатчи-кимёгари Рене Бон (1862-1922) тарафидан эълон қилинган, ва 1891 йилда яна бир немис саноатчи-кимёгари Роберт Эмануэль Шмидт (1864-1938) тарафидан ўрганилган. Реакциянинг постулатланаётган механизми 2-гидроксиксантрахинон мисолида тушунтирилган.

R. Bohn, Ger. pat. 46,654 (1889).

R. E. Schmidt, Ger. pat. 60,855 (1891).

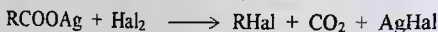
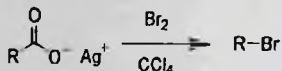
Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей М.: Госхимиздат. – 1955. - С.599.

https://en.wikipedia.org/wiki/Bohn%E2%80%93Schmidt_reaction

http://www.pmf.uniuk.ac.uk/PMF/Chemistry/reactions/bohn-schmidt_r_e.htm

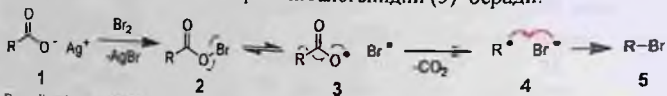
https://wikivisually.com/wiki/Bohn%E2%80%93Schmidt_reaction

66. Бородин-Хунсдикер реакцияси. Borodin-Hunsdiecker reaction, 1861, 1942. Бородин-Хунсдикер реакцияси (рус тилидаги адабиётларда Бородин реакцияси, инглиз тилидаги адабиётларда эса Хунсдикер, ёки Хунсдикер-Бородин реакцияси) — карбон кислоталарнинг кумушли тузларига галогенлар таъсир эттириб, галогеналмашинган углеводородларни ҳосил қилиш реакцияси:



Реакция биринчи марта 1861 йилда рус кимёгари Александр Порфирьевич Бородин (1833-1887) тарафидан кашф этилган. Реакциянинг механизми 1942-йилда немис кимёгари Клэр Хунсдикер (1903-1995) тарафидан ўрганилган.

Реакция механизми эркин радикалларнинг ҳосил булиш босқичини ўз ичига олади. Карбон кислотанинг кумушли тузи (1) бром билан жуда тез таъсирлашиб, ацилгипобромит оралик моддасини (2) ҳосил қилади. Бу моддадаги О-Вг боғининг гомолизи (3) радикаллар жуфтини ҳосил қилади. Ацетил радикалининг декарбоксилланиши натижасида радикал жуфти (4) ҳосил бўлади, унинг рекомбинацияси эса органик галогенидни (5) беради:

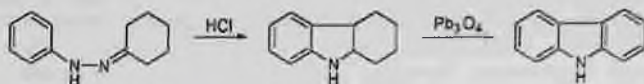


Borodin, A. Ann. 1861, 119, 121. (Article)

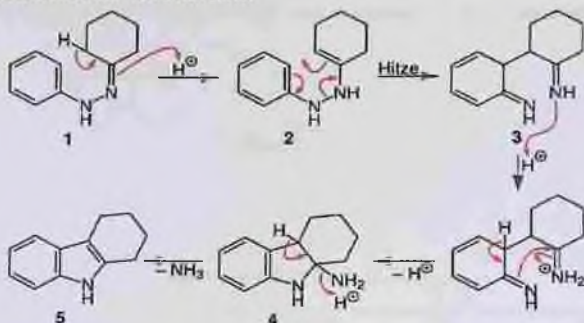
Hunsdiecker, C. et al. U.S. Patent 2 176 181.

Hunsdiecker, H.; Hunsdiecker, C. *Chem. Ber.* 1942, 75, 291. (Article)
 Johnson, R. G.; Ingham, R. K. *Chem. Rev.* 1956, 56, 219. (Review)
https://ru.wikipedia.org/wiki/Hunsdiecker_Reaction_Mechanism_png
<https://xumuk.ru/encyklopedia/615.html>

67. Борше-Дрексель циклизацияси. Borsche-Drechsel Cyclization, 1888, 1908. Хлорид ёки суялтирилган сульфат кислотаси таъсири остида циклогексанон арилгидразонларининг тетрагидрокарбазолларгача циклизацияси. Фишер бўйича индолларни олиш жараёнига ўхшаш, содалаштирилган усулга кўра арилгидразонларни ажратиб олмасдан, циклогексанонни арилгидразиннинг спиртдаги эритмаси билан кислота иштирокида қиздирилади. Олинган тетрагидрокарбазолни дегидрогенизация йўли билан карбазолга ўтказиш мумкин.



Реакциянинг механизми:



Протоннинг кислота билан катализ қилинаётган қўчирилиши циклогексанонфенилгидразонни (1) оралиқ моддага (2) айлантиради. Сўнгра иситиш орқали юзага келган сигматроп реакция ва унинг натижасида ҳосил бўлган (3) протонланиб циклик тарзда (4) га айланади. Аммиакнинг йўқотилиши охириги маҳсулот - тетрагидрокарбазолга (5) олиб келади.

Реакцияни 1888 йилда немис кимёгари ва физиолог Фертинанд Генрих Эдмунд Дрексель (1843-1897) биринчи бор тавсифлаган, 1908 йилда эса немис кимёгари Вальтер Георг Рудольф Борше (1877-1950) муфассал ўрганган.

F. Drechsel (1888). "Ueber Elektrolyse des Phenols mit Wechselströmen". *J. Prakt. Chem.* (in German), 38 (1): 65–74.

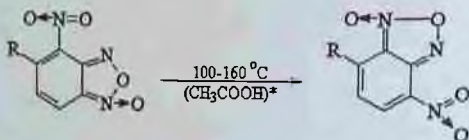
W. Borsche (1908). "Ueber Tetra- und Hexahydrocarbazolverbindungen und eine neue Carbazolsynthese. (Mitarbeitet von. A. Witte und W. Bothe.)". *Justus Liebigs Ann. Chem.* (in German), 359 (1–2):

https://www.wikidoc.org/wiki/cicli-acic2b3n_de_borsche-drechsel

<http://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/onr54.htm>

68. Боултон-Катрицки қайта гурухланиши. Boulton-Katritzky Rearrangement, 1962. Боултон-Катрицки қайта гурухланиши кислота ёки асос иштирокида, ёки фотонурланиш натижасида гетероциклларнинг моноциклик қайта гурухланишининг турларидан биридир.

Реакциянинг механизми. Ушбу реакциянинг бир босқичли мономолекуляр механизм бўйича ўтиши ва бу механизм [1,9]-сигматроп қайта гурухланиш эканлиги хақида маълумотлар адабиётларда келтирилган. Бироқ, охириги йилларда ўтказилган назарий тадқиқотлар бу қайта гурухланишнинг псевдоперициклик реакция эканлигини тахмин қилиш имконини берди. Бунда қайта гурухланишдаги асос табиатига эга бўлган азот атомининг роли ҳам кўрсатилди.



R = Alk, C₅H₅, Cl

* ClCH₂CHCl₂ without solvent

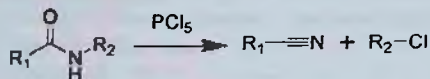
Реакциянинг механизми перициклик реакциянинг алоҳида тури бўлган 1,9-сигматроп қайта гурухланишдан иборат:



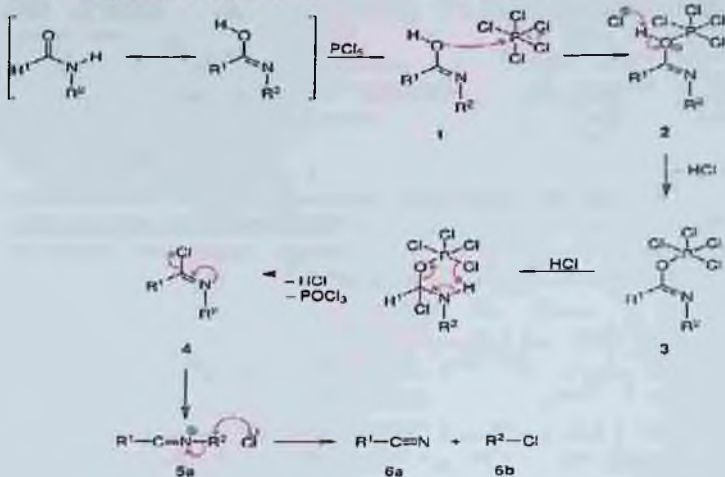
Бу реакция нитробензофуроксанга ўхшаш азот сақлаган гетероциклик бирикмаларнинг алоҳида турларини синтез қилишда кенг қўлланилади. Реакцияни 1962 йилда инглиз кимёгарлари Алан Джон Боултон ва Алан Рой Катрицки (1928-2014) эълон қилганлар.

Boulton A. J., Katritzky A. R., *Rev. Chm. (Romania)*, 1962, 7, 691.

69. Браун амид деградацияси. von Braun amide degradation, 1904. Кислота амидларидаги C-N боғини фосфор беш хлориди ёки тионил хлориди таъсирида алкилгалогенидлар ҳосил қилиб узилиши. Ушбу ўзгариш алкил радикалининг изомерланиши билан ўтмайди ва конфигурация сақланиб қолади:



Реакциянинг механизми:



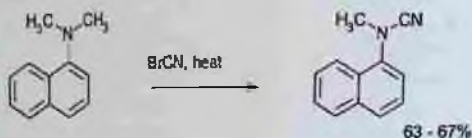
Иккиламчи амид 1 енол шакли орқали фосфор беш хлорид билан таъсирлашиб оксоний ионини (2) ҳосил қилади. Бунда ҳосил бўлган хлорид иони оксоний ионини депротонлаши орқали имин (3) ва водород хлоридини ҳосил бўлишига олиб келади. Сўнгра уларнинг бир-бири билан таъсирлашиши натижасида амин ҳосил бўлади ва фосфор хлорид қолдиқлари йўқотилади. β-Хлоримин (4) бекарор бўлиб, ички узилиш оқибатида нитрил катиони (5) ҳосил бўлади, у хлорид таъсирида парчаланиб нитрил (6a) ва галогеналкан (6b) ҳосил бўлишига олиб келади. Реакция немис кимёгари Юлиус фон Браун (1875-1939) тарафидан 1900 йилда эълон қилинган.

Hans von Pechmann (1900). "Ueber die Spaltung des Benzenylmethylimidchlorids". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 33 (1): 611–612.

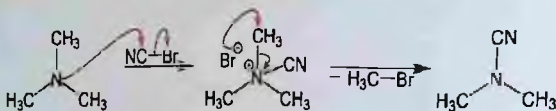
von Braun, J. (1904). "Ueber 1.5-Dibrompentan". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 37 (3): 3210–3213.

https://en.wikipedia.org/wiki/Von_Braun_amide_degradation

70. Браун цианоген бромид реакцияси. von Braun Цианоген Bromide Reaction, 1918. Учамчи аминларнинг бромциан билан цианамид ва алкилбромидлар ҳосил қилиб парчаланиши. Иккита фенил группасида азотнинг мавжудлигида реакция кетмайди. N-бензилпирролидон ва N-бензилпиперидинлар иштирок этган реакцияларда цикл сақланиб қолади, ваҳоланки, бошқа N-алкилалмашинган циклик аминлар цикл очилиши билан парчаланадилар:



Реакциянинг механизми иккита нуклеофил алмашинишдан иборат: биринчи нуклеофил – амин, бромнинг ўрнини олади ва кейин иккинчи нуклеофил каби таъсир қилади. Реакциянинг механизми триметиламин мисолида кўрсатилган:



Дастлаб триметиламиннинг цианогенбромид билан таъсирлашиши натижасида циан группаси ҳосил бўлади. Натижада тўртламчи аммоний тузи ҳосил бўлади, кейинги босқичда диметилцианамиднинг ҳосил бўлиши натижасида бромметаннинг ажралиб чиқиши содир бўлади. Бу иккинчи тартибли нуклеофил алмашиниш (S_N2) реакциясидир.

J. von Braun; K. Heider & E. Müller (1918). "Bromalkylierte aromatische Amine. II. Mitteilung". *Chem. Ber.* 51 (1): 273–282.

Honer W. J. Cressman (1947). "N-Methyl-1-Naphthylcyanamide". *Org. Synth.* 27: 56.

Howard A. Hageman (1953). "The Von Braun Cyanogen Bromide Reaction". *Organic Reactions*. 7 (4): 198–262.

Jie Jack Li (2014), *Name reactions: A collection of detailed mechanisms and synthetic applications* (in German) (5th ed.), Cham: Springer, p. 619.

https://en.wikipedia.org/wiki/Von_Braun_reaction

https://handwiki.org/wiki/Chemistry:Von_Braun_reaction

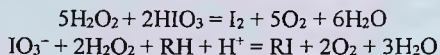
71. Бриггс-Раушер реакцияси. Briggs-Rauscher reaction, 1973.

Бриггс-Раушер реакцияси («йод соати») — автотебранма кимёвий реакциядир. Водород пероксиди, йодит кислотаси HIO_3 , марганец (II) сульфат, сульфат ва малон кислоталар, ҳамда крахмал ўзаро таъсирлашганда тебранма реакция содир бўлиб, қуйдаги рангларнинг: “рангсиз – тилларанг – зангори” бир-бирига ўтиши кузатилади. Реакцияни кўрсатиш учун учта эритма тайёрланади: А-эритмаси: 100 мл 30% водород пероксидига ўлчов колбасида дистилланган сув қўшиб ҳажми 250 мл гача етказилади.

Б-эритмаси: 1,1 мл концентрланган H_2SO_4 ни 50 мл сув билан аралаштириб, ушбу эритмада 3,52 г йодит кислотаси HIO_3 эритилади, сўнг эритманинг ҳажмини дистилланган сув билан 250 мл гача етказилади.

В-эритмаси. 20 мл дистилланган сувда иситиб туриб 0,08 г крахмал, 3,9 г малон кислотаси $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ ва 0,85 г марганец (II) сульфат эритилади, эритма совутилади сўнг унинг ҳажми сув билан 100 мл га етказилади.

Магнит аралаштиргич устига катта стакан қўйиб, унга Б эритмасидан 100 мл қўйилади, сўнгга 100 мл дан А ва В эритмаларидан ҳам қўйилади. Эритма рангининг ўзгариши кузатиб борилади:



1972 йилда *Journal of Chemical Education* да эълон қилинган иккита мақола Сан-Франциско шаҳридаги Галилео мактабининг табиий фанлар ўқитувчилари бўлган Томас Бриггс ва Уоррен Раушернинг диққатини тортди. Улар Белоусов-Жаботинский реакциясидаги бромат йонини (BrO_3^-) йодатга алмаштириб ва водород пероксидини қўшиб билан янги осцилляция реакциясини кашф этдилар. Бриггс ва Раушер реакцияни кўргазмали тажриба сифатида кўрсатиш учун реакцияон аралашмага индикатор сифатида крахмал қўшдилар. Шундан бери жуда кўп тадқиқотчилар учун ушбу автотебранма реакциянинг имкониятлари кенгайди, реакция “йод соати” номини олди.

Briggs T.S., Rauscher W.C. An oscillating iodine clock / *J. Chem. Educ.*, 1973. Ҷ. 50. № 7, Р. 496.

https://ru.wikipedia.org/wiki/Briggs-Rauscher_reaction

72. Брук қайта гуруҳланиши. Brook rearrangement, 1974.

Органосилил группасининг углерод атомидан унга яқин жойлашган гидроксил группасининг кислород атомига қўчиб ўтиши.

Реакция француз кимёгарлари Луи Буво (1864-1909) ва Гюстав Луи Блан (1872-1927) тарафидан 1903 йилда очилган.

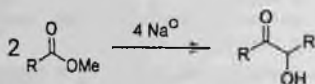
L. Bouveault and G. Blanc, *Compt. Rend.* 136, 1676 (1903).

Bull. Soc. Chim. France [3] 31, 666 (1904).

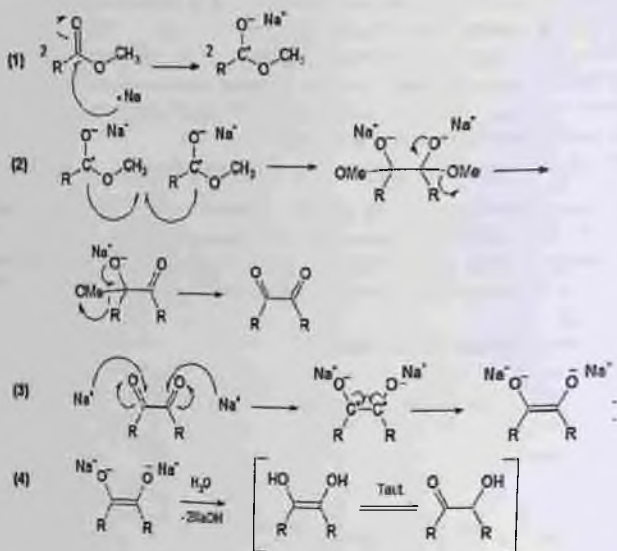
L. F. Fieser and M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry*, p.277 (New York, 1961).

<https://www.organic-chemistry.org/named-reactions/bouveault-blanc-reduction.shtml>

75. Буво-Блан қайтарилиши (ацилоин конденсацияси).
Bouveault-Blanc reduction, 1903. Алифатик моно- ва дикарбонкислоталар мураккаб эфирларининг инерт атмосферада натрий билан қайтарилиб α -гидроксикетонларни (ацилоинларни) ҳосил қилиши:



Реакциянинг механизми:



Реакциянинг механизми 4 босқичдан иборат: 1) Икки молекула мураккаб эфирнинг қуш боғи бўйича иккита натрий атомининг оксидланувчан ионизацияси; 2) Икки молекула гомолитик мураккаб

эфир ҳосиласи ўртасида эркин радикал боғ ҳосил бўлиши (Вюрц типидagi боғ). Бунда 1,2-дикетон ҳосил бўлиши билан икки тарафдан алкокси группаларнинг ажралиши содир бўлади; 3) Дикетон қўш боғларидаги иккита натрий атомининг оксидланувчан ионизацияси натижасида натрий эндиоляти ҳосил бўлади; 4) Сув билан нейтралланиш эндиолга олиб келади, эндиол таутомеризацияга учраб ацилоинни ҳосил қилади. Ацилоинларнинг бу тарзда ҳосил бўлишини 1903 йилда биринчи бор француз олимлари Луи Буво (1864-1909) ва Гюстав Луи Блан (1872-1927) кузатганлар. Улар турли алифатик карбон кислоталарнинг мураккаб эфирларини инерт эритувчиларда натрий билан қайтарилиши реакциясини ўрганганлар. 1947 йилда А.Штоль ва В.Прелог бу реакцияни α,ω -дикарбон кислоталарнинг диэфирларидан ўртача ёки катта ўлчамдаги карбоциклик бирикмаларнинг синтези учун қўллаганлар.

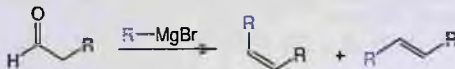
Вейганд К., Хильсгаг Г. Методы эксперимента в органической химии, пер. с нем. М.: Химия. - 1968. - С. 83-86.

<https://spravochnik6.ru/himiya/enoly-i-enolyat-iony-ion-radikalnye-kondensatsii-ketonov-i-slozhnyh-efirov/>
https://en.wikipedia.org/wiki/Alcylolm_condensation

76. Бурд олефин синтези. Boord Olefin Synthesis, 1930.

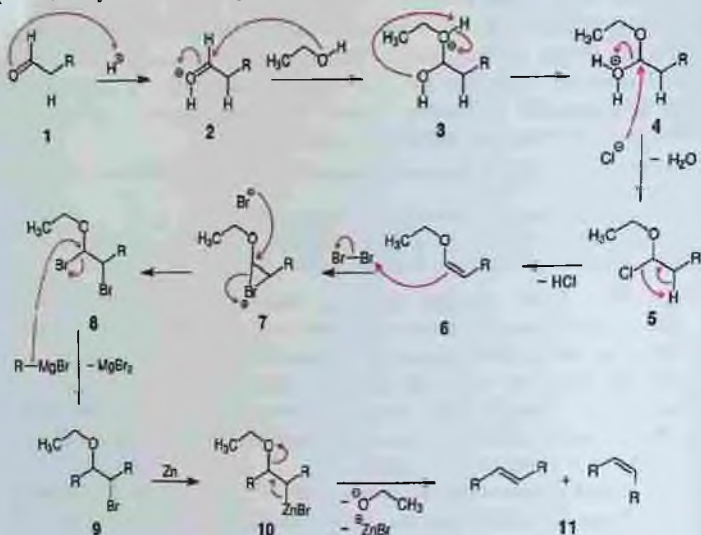
Альдегидларни α -хлоралкил эфирларига айлантириш, бромлаш, битта бром атомини алкил радикалига алмаштириш ва рух чанги таъсири остида бром ва этоксигруппанинг элиминланиши каби боскичлар орқали олефинларни олиш. Альдегидлар ўрнига алкилвинил эфирларини ишлатиш мумкин, бу боскичлар сонини камайтиради ва олефинлар миқдорини оширади.

Ушбу реакция алкенларни ишлаб чиқаришда кўп қўлланишларга эга. Реакция натижасида цис-, транс-алкенлар аралашмаси олинади (R – алкил группаси):



Реакциянинг механизми. Альдегид (1) водород хлориди таъсирида протонланиб (2) ни ҳосил қилади. Протонланган полуацеталь (3) ёки (4) этанол таъсирида ҳосил бўлади. Хлорид ионининг нуклеофил ҳужуми ва сувнинг ажралиши беқарор хлорланган эфирларнинг (5) ҳосил бўлишига олиб келади, улардан водород хлориди (6) ни ҳосил қилиб ажралади. (6) нинг галогенланиши бромоний иони (7) орқали бромланган эфир (8) ҳосил бўлишига олиб келади. Ушбу эфирнинг (8) Гриньяр бирикмаси билан

таъсирлашиши натижасида α -бромланган оддий эфир (9) ҳосил бўлади. Рух кукуни таъсир этганда α -бромланган оддий эфир (9) оралик модда (10) орқали ҳосил бўлади алкен (11) эса (E, Z) изомерлар аралашмаси ҳолида ажратиб олинади. Рухнинг ўрнига магний ёки натрий ишлатса ҳам бўлади. Рух ишлатилганда реакциянинг механизми Elcb каби постулатланади. Реакциянинг тезлигини қўшилатган спирт молекуласининг радикали узунлиги билан назорат қилиш мумкин. Ушбу радикал қанчалик узун бўлса, реакция шунчалик секин ўтади.



Реакция америкалик кимёгар Сесил Эрнест Бурд (1884-1969) тарафидан таклиф этилган.

L. C. Swallen and C. E. Boord, *J. Am. Chem. Soc.* 52, 551 (1930); 53, 1505 (1931); 55, 3293 (1933).

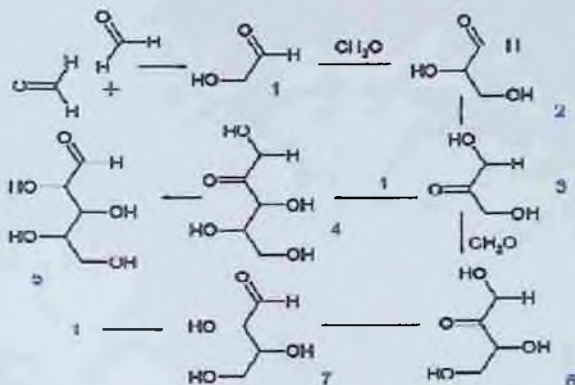
D. J. Cram and G. S. Hammond, *Organic Chemistry*, p. 401 (New York, 1959).

<https://www.dcuofuture.com/OrganicNameReactions/ONR53.htm>

77. Бутлеров реакцияси. Butlerov reaction, 1861. А.М. Бутлеров 1861 йилда углеводларнинг ($\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$) биринчи гулик синтезини амалга оширди. Бутлеров формальдегиднинг ишқорий ер металлларининг гидроксидлари таъсирида автоконденсация (самоконденсация) реакциясига киришиб, углеводларнинг аралашмасини (формоза) ҳосил қилишини аниқлади:



Реакциянинг механизми. 1959 йилда америкалик кимёгар Рональд Бреслоу (1931-2017) бу реакциянинг механизмини таклиф этди, реакция бир неча босқичлардан иборат. Реакция икки молекула метанальнинг конденсацияланиб, гликоль альдегидини (1) ҳосил қилишидан бошланади. Гликоль альдегиди ўз навбатида бошқа молекула формальдегид билан альдолъ механизми бўйича конденсацияланиб глицеральдегидини (2) ҳосил қилади. Альдоза ва кетоза орасидаги изомеризация натижасида дигидроксиацетон (3) ҳосил бўлади. Дигидроксиацетон (3) гликоль альдегиди билан таъсирлашиши натижасида рибулоза (4) ҳосил бўлади, у кейинчалик изомеризацияга учраб рибозага (5) айланади. Дигидроксиацетон (3) ҳам формальдегид билан таъсирлашиши мумкин, натижада тетрулоза (6) ва унинг изомери альдотетроза (7) ҳосил бўлади. Охирги молекула икки молекула гликоль альдегидининг (1) ҳосил бўлиши билан қайтар альдолъ конденсацияси механизмида ажратилиши мумкин.



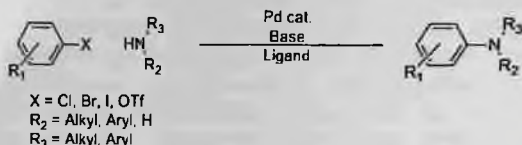
Boutlerow A. *Faits pour servir à l'histoire des dérivés méthylléniques* (фр.) // *Bulletin de la Société chimique de Paris : magazine*. — 1861. — P. 84—90. Русский перевод: К истории производных метилена // А.М.Бутлеров. Сочинения. — М.: Издательство Академии наук СССР. — 1953. — Т. 1. — С.63—67.

Breslow R. *On the Mechanism of the Formose Reaction* (англ.) // *Tetrahedron Letters*. — 1959. — Vol. 21. — P. 22—26.

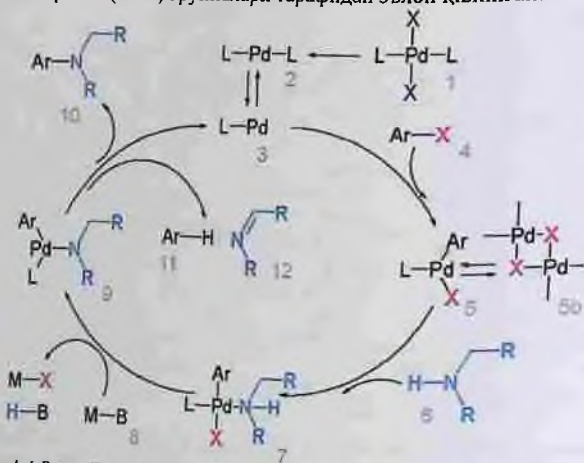
https://en.wikipedia.org/wiki/Formose_reaction

78. Бухвальд-Хартвиг реакцияси. Buchwald-Hartwig reaction, 1994. Палладий комплекслари катализаторлиги иштирокида

арилгалогенидларнинг аминлар билан реакцияси натижасида янги C-N боғининг ҳосил бўлиши. Реакция тегишли арилгалогенидлардан кенг спектрдаги алмашинган анилинларни олиш имкониятини беради:



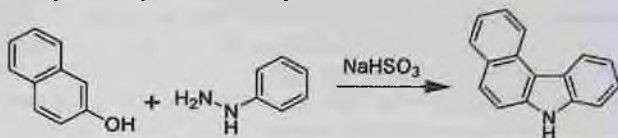
Реакциянинг механизми. Реакция 1983 йилда Мигита ва ҳамкасблари тарафидан N,N-диэтиламинотрибутилстаннумнинг арилбромидлар билан, палладий комплекслари иштирокидаги, реакцияси сифатида таклиф этилган. Реакциянинг эркин аминлар иштирокидаги ҳозирги замон модификацияси 1994 йилда бир вақтнинг ўзида америкалик кимёгарлар Стивен Бухвальд (1955) ва Джон Хартвиг (1964) гуруҳлари тарафидан эълон қилинган.



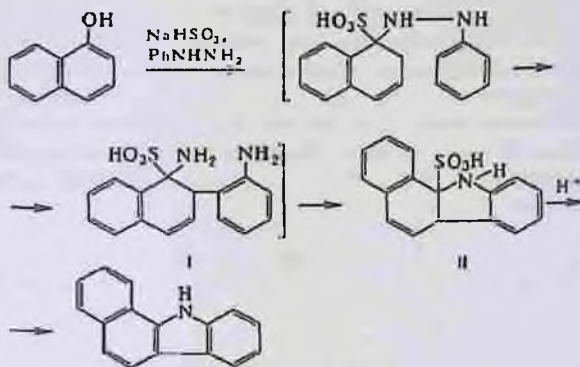
F. Paul, J. Paul, J. F. Hartwig *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 5969
 A. S. Guram, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 7901
 M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita, *Chemistry Letters* 1983, 927
 В.Т. Абасов, О.В. Сердюк, *Успехи химии*, 2008, 77(2), 177-193.
<http://www.khimiya.ru/Buchwald-Hartwig/>
<https://synarchive.com/named-reactions/buchwald-hartwig-cross-coupling/>

79. Бухерер карбазол синтези. Bucherer Carbazole Synthesis, 1908. Нафтоллар ва фенилгидразинларни натрий бисульфити билан

киздирилиши реакцияси натижасида бензкарбазолларнинг олиниши п-Толил, α - ва β -нафтил, ҳамда N,N-диалмашинган гидразинлар фенилгидразинга ўхшаш таъсирлашади.



Реакциянинг механизми α -Нафтоллардан дастлаб аддукт ҳосил бўлади, нафтоллардан - дарҳол (II) типдаги бирикмалар ҳосил бўлади, бунда биринчи ҳолатда 1,2- иккинчи ҳолатда 3,4-бензокарбазоллар ҳосил бўлади. Нафтолларнинг ўрнига нафтиламинлар ишлатилиши ҳам мумкин. п-Толил-, α - ва β -нафтилгидразинлар, ҳамда N,N-иккиалмашинган гидразинлар фенилгидразинга ўхшаб таъсирлашади.



Реакция немис кимёгари Ганс Теодор Бухерер (1869-1949) тарафидан 1908 йилда очилган.

H. T. Bucherer and F. Seyde, J. Prakt. Chem. [2] 77, 403 (1908).

Reviews. Drake in Organic Reactions I, p.114 (New York, 1942).

Mechanism: Rieche, Seeboth, Ann. 638, 43-110 (1960).

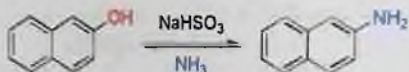
https://en.wikipedia.org/wiki/Bucherer_carbazole_synthesis

<https://www.drugfuture.com/Organic/NameReactions/ONR62.htm>

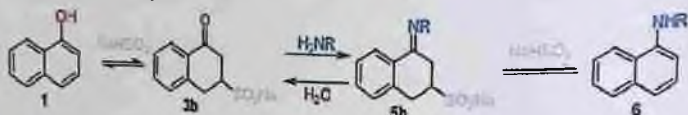
<https://xamuk.ru/encyklopedia/677.html>

80. Бухерер реакцияси, Бухерер-Лепетит реакцияси. Bucherer Reaction, Bucherer-Lepetit Reaction 1904. β -Нафтолларни β -нафтиламинларга айланиши реакцияси. Бисульфитнинг сувли

эритмалари таъсирида нафталин қатори ҳосилаларида гидроксил- ва аминогруппанинг қайтар алмашинуви. Реакция унуми микдорий унумга яқин. Нафтил ҳалқасидаги ўриндошларнинг табиати ва жойлашиши реакциянинг ўтишига кам таъсир этади. Реакция биринчи бор 1898-йилда француз олими Роберт Лепетит тарафидан тавсифланган, 1904-йилда Ганс Теодор Бухерер, Лепетитдан мустақил равишда, ушбу реакциянинг қайтар эканлигини ва потенциалини аниқлаб, синтетик усул сифатида тадқиқ этган.



Реакциянинг механизми. Реакция бирикиш-узилиш механизми бўйича ўтади. Биринчи босқичда фенолга (ёки унинг енон таутомерига) фенол (1) гидроксил группасининг β -ҳолатига бисульфит иони β -кетосульфокислотани (3b) ҳосил қилиб бирикади, баъзи ҳолларда сульфокислотани ажратиб олиш мумкин. Бу босқич лимитловчи босқич ҳисобланади, масалан, β -нафтол ва аммиак ишлатилганда реакциянинг тезлиги фақат нафтол ва бисульфитнинг концентрациясига боғлиқ. Кейинги босқичда β -кетосульфокислотанинг карбонил группасига аммиак (ёки бирламчи амин) имин 5b ни ҳосил қилиб, бирикади. Имин 5b таутомеризацияга учраб енаминга айланади ва бисульфитнинг узилиши натижасида амин (6) ҳосил бўлади:



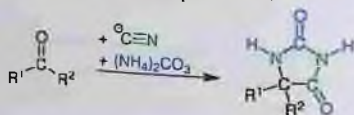
Реакция немис кимёгари Ганс Теодор Бухерер (1869-1949) тарафидан 1904 йилда очилган.

H. T. Bucherer, J. Prakt. Chem. [2] 69, 49 (1904).

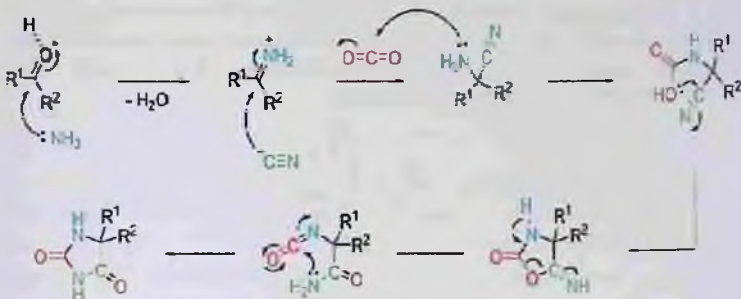
<https://ru.wikipedia.org/wiki/Chemistry/encyclopedia>

<https://xumuk.ru/encyklopedia/677.htm>

81. Бухерер-Бергс реакцияси. Bucherer-Bergs reaction, 1929. Альдегидлар ёки кетонларга цианид кислотаси ва $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ таъсир эттириб 5-алмашинган гидантоинларни олиш.



Реакциянинг механизми. Карбонилнинг аммоний билан конденсацияланишидан сўнг ҳосил бўлган имин изоцианид ҳужумига учраб аминонитрилни ҳосил қилади. Аминонитрилнинг CO_2 га нуклеофил бирикиши цианкарбамин кислотасига олиб келади. Бу кислота ички молекуляр халка ҳосил бўлишига учраб 5-иминооксазолидин-2-онни ҳосил қилади. 5-иминооксазолидин-2-он оралик изоцианат орқали гидантоин маҳсулотигача қайта гуруҳланади.



Кетонлар бу реакцияда альдегидларга нисбатан тезроқ реакцияга киришади, уларнинг ўрнига уларнинг гидросульфит ҳосилаларини ишлатиш қулай. HCN ўрнига NaCN ёки KCN ишлатиш мумкин. Кетонларнинг ёки α -аминонитрилларнинг CS_2 билан реакцияси натижасида 2,4-дитиогидантоинларни олиш мумкин. Ушбу реакциядан карбонил бирикмаларни идентификация қилишда, ҳамда α -аминокислоталарни синтез қилишда (гидантоинларнинг гидролизи орқали) фойдаланиш мумкин. Реакция немис кимёгарлари Герман Бергс ва Ганс Теодор Бухерер (1869-1949) шарафига номланган.

Bucherer, H. T.; Fischbeck, H. T. *J. Prakt. Chem.* 1934, 140, 69.

Bucherer, H. T.; Steiner, W. *J. Prakt. Chem.* 1934, 140, 291.

Bergs, H. *Ger. pat.* 566,094 (1929)

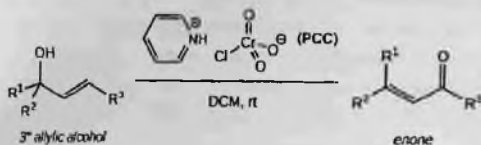
<https://gufo.me/dict/chemistry/encyclopedia>

<https://xunuk.ru/encyklopedia/577.html>

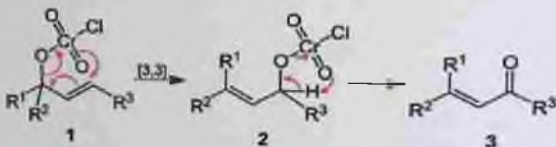
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2017-05/bucherer-bergs-hydantoin-synthesis.html>

82. Бэблер оксидланиши, Бэблер-Добен оксидланиши. Babler Oxidation, Babler-Dauben Oxidation, 1976. Учламчи аллил спиртларининг пиридиний-хлорхромат (PCC) билан оксидланиши натижасида енонларнинг ҳосил бўлиши реакцияси. Реакция натижасида конъюгирланган альдегид ёки кетон ҳосил бўлади.

Реакция абсолют эритувчида (дихлорметан ёки хлороформ) олиб борилади.



Реакциянинг механизми. Дастлаб ҳосил бўлган модданинг (1) 3,3- сигматроп қайта гуруҳланиши натижасида хром кислотасининг бошқа мураккаб эфири (2) ҳосил бўлади. Сунгра ушбу эфир конъюгирланган енонганча оксидланади:



Реакция, 1976 йилда, ушбу реакция ҳақида биринчи бор маълум қилган Джеймс Бэблер ва реакциянинг қўлланиш соҳаларини циклик системаларга ҳам татбиқ этган (1977) Уильям Добен шарафига номланган.

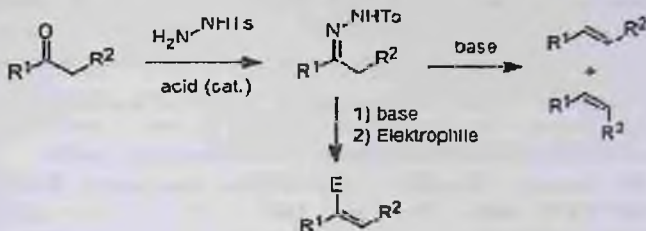
Babler, James H.; Coghlan, Michael J. (1976). "A Facile Method for the Bishomologation of Ketones to α,β -Unsaturated Aldehydes: Application to the Synthesis of the Cyclohexanoid Components of the Boll Weevil Sex Attractant". *Synthetic Communications*. 6 (7): 469–474.
 Dauben, William G.; Michno, Drake M. (1977-03-01). "Direct oxidation of tertiary allylic alcohols. A simple and effective method for alkydative carbonyl transposition". *The Journal of Organic Chemistry*. 42 (4): 682–685.

https://en.wikipedia.org/wiki/Babler_oxidation

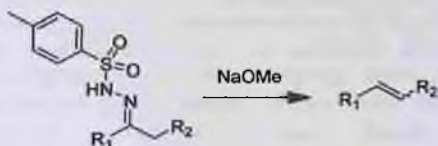
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1976/00/ba00000a> Babler-Oxidation

83. Бэмфорд-Стивенс реакцияси, Бэмфорд-Стивенс-Шапи́ро реакцияси. Bamford-Stevens Reaction, Bamford-Stevens-Shapiro Reaction, 1952. Тозилгилдрозонларини кучли асослар (натрий, калий алкилатлари) билан қайта ишланганда алкенларнинг ҳосил бўлиш реакцияси. Литий асослари ишлатилганда реакция – Шапи́ро реакцияси деб номланади. Реакцион аралашмани бошқа электрофиллар билан (сув билан эмас) қайта ишланганда урин алмашingan алкенлар олиниши мумкин. Бэмфорд-Стивенс-Шапи́ро реакциясининг ўзига хослиги: реакциянинг ўтиши эритувчига боғлиқ, яъни апротон эритувчиларда асосан Z-алкенлар ҳосил бўлади, протонли эритувчиларда эса E- ва Z-алкенларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Реакция катта миқдордаги қўшимча маҳсулотларнинг

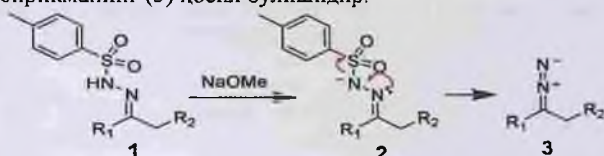
(фрагментация, бирикиш ва кайта гурухланиш) ҳосил бўлиши билан ўтади. Шапиро реакцияси катта синтетик потенциалга эга, чунки тозарок ўтади, ваҳоланки E/Z-селективлик паст бўлса ҳам. Шапиро реакцияси геминал алкенлар ва циклик қатор алкенларини олишда ишлатилади.



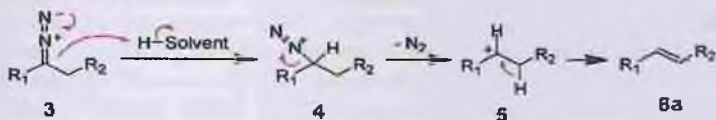
Реакциянинг механизми. Тозилгидразон (1) асос иштирокида анионни (2) ҳосил қилиб депротонланади, анион ўз навбатида диазобирикмани (3) ҳосил қилиб парчаланади, баъзи ҳолатларда уни ажратиш олиш мумкин:



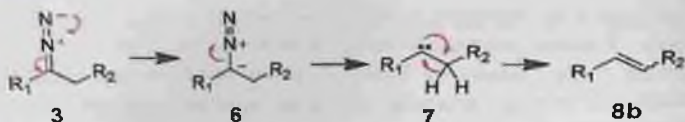
Бэмфорд – Стивенс реакциясининг биринчи босқичи диазобирикманинг (3) ҳосил бўлишидир:



Протонли эритмаларда диазобирикма (3) карбений ионигача (5) парчаланади:



Апротон эритувчиларда эса диазобирикма (3) карбенгача (7) парчаланади:



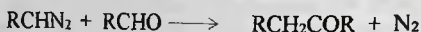
Реакция инглиз кимёгари Уильям Рэндалл Бэмфорд ва шотланд кимёгари Томас Стивенс Стивенс (1900-2000) шарафига номланган.

W. R. Bamford, T. S. Stevens. 924. The decomposition of toluene-*p*-sulphonylhydrazones by alkali. *J. Chem. Soc.* 1952, 4735–4740.

R. H. Shapiro, M. J. Heath. Tosylhydrazones. V. Reaction of Tosylhydrazones with Alkylolithium Reagents. A New Olefin Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 87, 5734–5735.

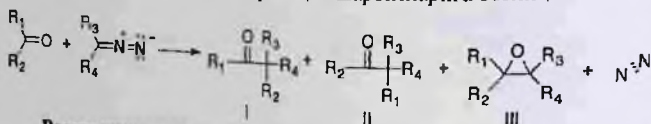
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/bamford-stevens-reaction.shtml>

84. Бюхнер - Курциус - Шлоттербек реакцияси. Buchner-Curtius-Schlotterbeck Reaction, 1885, 1907. Альдегидларни диазометан ёрдамида этиленлаб, этиленкетонларни ҳосил қилиш:

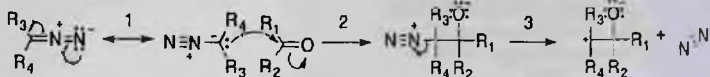


Реакция маҳсулоти дастлабки альдегидга нисбатан битта метилен группасини ортиқча ўзида сақлайди. Реакцияга алифатик, ароматик ва гетероциклик альдегидлар киришади. Кетонлар ҳам альдегидларга ўхшаш реакцияга киришади ва асосан α -оксидларни ҳосил қилади. Реакцияга алициклик кетонлар киришганда ҳалқанинг кенгайиши асосий реакция ҳисобланади. Диазоалканлар ва диазосирка эфери диазометанга ўхшаб таъсир этади (қarang: Бюхнер ароматик ҳалқанинг кенгайиши реакцияси).

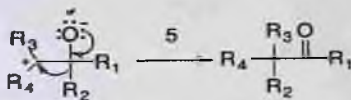
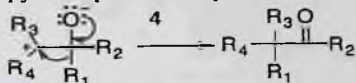
Реакция иккита бўлиши мумкин бўлган карбонил бирикмаларга (I ва II) ва эпиксидга (III) олиб келади. Маҳсулотларнинг нисбати ишлатилаётган реагентлар ва реакция шароитларига боғлиқ.



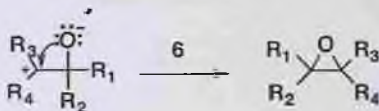
Реакциянинг умумий механизми. Тенглаштирувчи стрелка (1) азотга бириккан углерод атомидаги жуфт электронлари бўлган диазобирикманинг резонансга киритилган улушини кўрсатади. Сунгра диазобирикма тетраэдрик оралик моддани (2) ҳосил қилиб, карбонил сакловчи бирикмага нуклеофил ҳужум қилади. Бу оралик модда оралик учламчи карбокатионни (3) ҳосил қилиш орқали, газсимон азотни чиқариб, парчланади.



Сўнгра реакция ёки карбонилнинг 1,2-кайта гурухланиши, ёхуд эпоксид ҳосил бўлиши билан ўзгаради. Бунда карбонил сақлаган маҳсулот иккита бўлиши мумкин: биринчиси R1 (4) нинг миграцияси орқали, иккинчиси R2 (5) миграцияси орқали ҳосил бўлади. Ҳосил бўлиши мумкин бўлган карбонил бирикмаларнинг нисбий унуми R-группаларининг миграцияси билан боғлиқ.



Эпоксидли маҳсулот ичкимолекуляр бириктиш реакцияси натижасида ҳосил бўлади, бунда кислороднинг электрон жуфти карбокатионга (6) ҳужум қилади.



Газсимон азотнинг ва карбонил сақлаган бирикмаларнинг барқарорлиги туфайли реакция экзотермик. Бу конкрет механизм бир нечта кузатишлар ёрдамида тасдиқланган. Биринчидан, диазометан ва турли кетонлар ўртасидаги реакцияларни тадқиқ этиш шунини кўрсатдики, реакциянинг жами иккинчи тартибли кинетикага бўйсунди. Бундан ташқари, икки серия кетонларнинг реакция қобилияти қуйидаги қаторларни ҳосил қилади:



циклогексанон > циклопентанон > циклогептанон > циклооктанон

Реакция қобилиятининг ушбу тартиби карбонил гурпуага нуклеофил ҳужум бўлганида ўтувчи реакцияларнинг шундай тартиблари билан бир хил. Реакция биринчи бор немис кимёгарлари Эдуард Бюхнер (1860-1917) ва Юлий Вильгельм Теодор Курциус (1857-1928) тарафидан биринчи бор 1885 йилда, сўнгра Фриц Шлоттербек (1876-1940) тарафидан 1907 йилда тавсифланган.

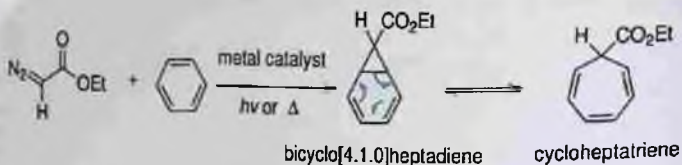
E. Buchner and T. Curtius, Ber. 18 2371 (1885).

F. Schlotterbeck, Ber. 40, 40, 479 (1907); 42, 2559 (1909).

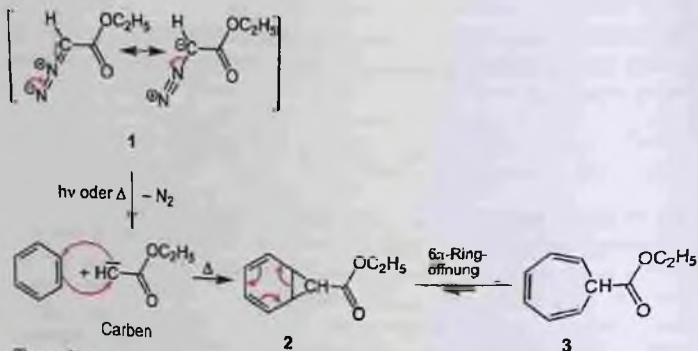
J. B. Bastus, Tetrahedron Letters, 1963, 955.

<http://sfnarchive.com/named-reactions/buechner-curtius-schlotterbeck-reaction>

85. Бюхнер ароматик ҳалқанинг кенгайиши реакцияси. Buchner Ring Expansion, 1885. Диазосирка кислотасининг эфирлари бензол ва унинг гомологлари билан қиздирилганда, фенил сирка кислотасининг қўшимчалари бўлган циклогептатриен ҳосиласига айланувчи норкарadiен кислотасини ҳосил қилиб таъсирлашади:

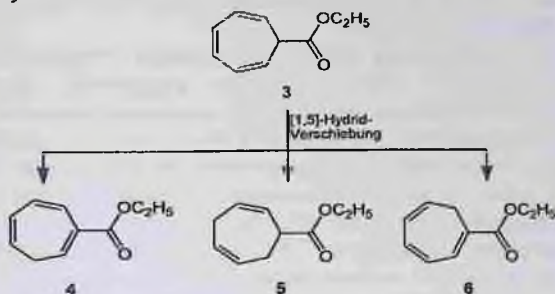


Реакциянинг механизми:



Тақлиф этилган механизмда диазосирка кислотаси (1) бензол билан таъсирлашиб норкарadiенни (2) ҳосил қилиши натижасида карбен ҳосил бўлади ва азот ажралиб чиқади. Уильям фон Эггерс Деринг ва ҳамкасблари замонавий ЯМР-спектроскопия усули ёрдамида норкарadiен (2) синтезнинг оралик маҳсулоти эканлигини ва у ҳалқанинг бп-ларамадаги циклогептатриенгача (3) очилиши натижасида ҳосил бўлишини ва кейинчалик реакцияга киришишини исботладилар. Норкарadiен (2) ва циклогептатриен (3) динамик мувозанатда бўлиб, реакцияда циклогептатриеннинг ҳосил бўлишига мойиллик кўпроқ.

Циклогептатриен (3) [1,5]-гидрид силжишга учраб, циклогептатриен изомерларини ҳосил қилади (4,5,6). ЯМР спектроскопия натижаларига кўра реакция маҳсулоти циклогептатриеннинг изомерлари аралашмасидан иборат эканлиги кўрсатилган, маҳсулот “Бюхнернинг мураккаб эфирлари” номи билан ҳам маълум.



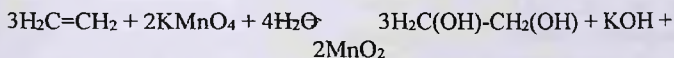
Реакция немис кимёгари Эдуард Бюхнер (1860-1917) тарафидан 1885 йилда очилган.

Buchner, E.; Curtius, T. (1885), "Ueber die Einwirkung von Diazoessigather auf aromatisch Kohlenwasserstoffe", Ber. Dtsch. Chem. Ges., 18 (2): 2377–2379, E.Buchner, Ber. 29,106 (1896).

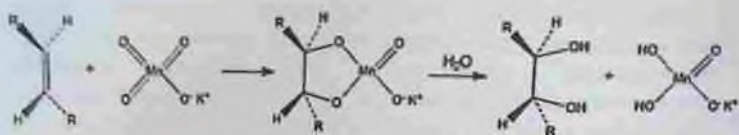
<https://www.drugfuture.com/organicnamedreactions/onr65.htm>

<https://synarchive.com/named-reactions/buchner-ring-expansion>

86. Вагнер реакцияси. Wagner reaction, 1888. Вагнер бўйича оксидланиш, перманганат пробаси. Реакция рус олими Егор Егорович Вагнер (1849-1903) тарафидан 1888 йилда очилган. Қўш бог тутган органик бирикмаларнинг (олефинлар, терпенлар, стероидлар ва бошқа -C=C- қўш боғи тутган моддалар) 1–3% калий перманганат эритмаси билан ишқорий муҳитда цис-α-гликолларгача оксидланиши. Перманганат эритмаси кислотали муҳитда тез рангсизланса ёки ишқорий ва нейтрал муҳитда қўнгир рангга айланса реакция ижобий ҳисобланади:



Реакциянинг механизми. Реакция алкенлар учун специфик ҳисобланади ва уларни идентификация қилишда ишлатилади. Реакция стереоспецифик, молекулага иккита гидроксил группасининг цис-бирикиши орқали, мураккаб циклик эфирлар ҳосил бўлиши билан ўтади:

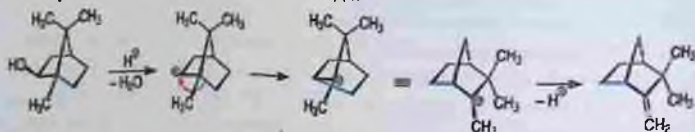


О. Я. Нейланд. *Органическая химия*. — М.: Высшая школа, 1990. — 751С.

<https://doi.org/10.26907/2542-2675.2020.38.1.htm>

87. Вагнер-Меервейн қайта гурухланиши. Wagner-Meerwein rearrangement, 1899, 1914. Нуклеофил алмашиниш, қўш боғга бирикиш ёки элиминланиш реакциялари жараёнида вужудга келиши мумкин бўлган карбокатион марказига функционал группанинг 1,2-миграцияси билан ўтувчи реакцияларнинг умумий номи. Вагнер-Меервейн қайта гурухланиши кислотали катализаторлар иштирокида спиртларни олефинларга айлантириш реакциясидир.

Реакциянинг механизми. Реакция спиртни, кейинчалик сув ҳолида ажралиб чиқиб карбокатионни ҳосил қилувчи кислота билан протонланишидан бошланади. Сўнгра 1,2-силжиш натижасида купрок алмашинган барқарор карбокатион ҳосил бўлади. Сув таъсирида якуний депротонланиш охириги олефин маҳсулотини беради ва кислотали катализаторни регенерациялайди. Ушбу қайта гурухланиш биринчи бор бициклик терпенларда кузатилган, масалан, изоборнеолнинг камфенга айланишида:



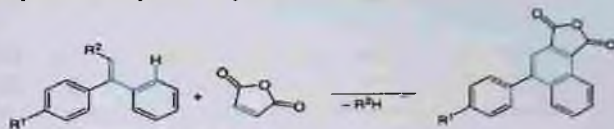
Бу реакцияга тармоқланган скелети бор углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари киришади. Алициклик бирикмаларнинг қайта гурухланиши кўпинча цикл ўлчамининг ўзгариши билан ўтади. Эритувчи диэлектрик ўтказувчанлигининг ортиши ва асослигининг камайиши реакцияни тезлаштиради. Узилаётган анионнинг комплекс ион, масалан, $[AlCl_4]^-$ ёки $[SbCl_6]^-$ ҳолида мустаҳкам боғланиши реакциянинг ўтиши эктимоллигини орттиради. Реакция рус кимёгари Егор Егорович Вагнер (1849-1903) тарафидан 1899 йилда очилган ва немис кимёгари Ганс Меервейн (1879-1965) тарафидан 1910 – 1927 йиллар давомида муфассал ўрганилган.

Wagner, G.J. *Russ. Phys. Chem. Soc.* 1899, 31, 690

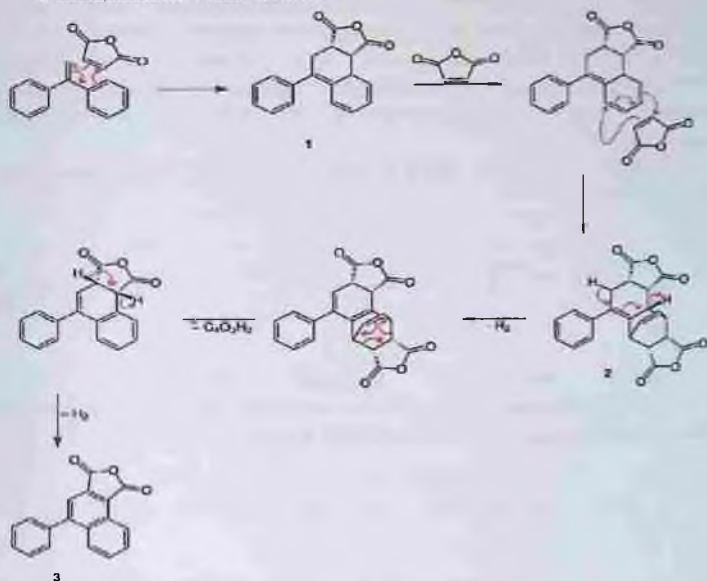
Meerwein, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1914, 405, 120-175

<https://doi.org/10.26907/2542-2675.2020.38.1.htm>

88. Вагнер-Яуреги реакцияси. Wagner-Jauregg Reaction, 1931. Малеин ангидридининг 1,1-диарилэтиленларга 1,4-бирикиши, ҳосил бўлган аддуктларнинг дегидрогенловчи агентлар таъсирида 1-арилнафталинларгача ароматизацияланиши. Бис-аддуктнинг ароматизацияланишидан сўнг реакциянинг охириги маҳсулоти битта фенил радикали бўлган нафталиннинг бирикмасидир.



Реакциянинг механизми:



Диарилэтен Дильс-Альдер реакцияси бўйича малеин ангидриди билан реакцияга киришади, натижада фаза устидаги ғалканинг ёпилиши ва карбон кислота ангидриди (1) ҳосил бўлади. Дильс-Альдер бўйича ўтувчи бошқа реакцияда (1) ва малеин ангидриди ўртасидаги ҳалқа ёпилади ва ва карбон кислотанинг ангидриди (2) ҳосил бўлади. Кейинги икки босқичда водород ва малеинангидридининг ажралиб чиқиши билан реароматизация содир

бўлади. Натижада бу ароматик карбон кислота ангидридининг (3) ҳосил бўлишига олиб келади.

Реакция австриялик кимёгар Теодор Вагнер-Яурегг (1903-1992) шарафига номланган.

T. Wagner-Jauregg, Ber, 63, 3213 (1930); Ann. 491, 1 (1931).

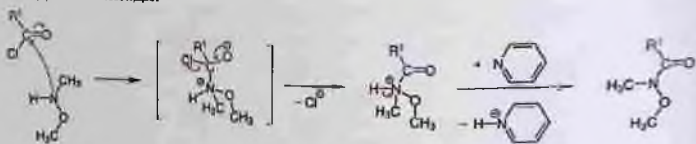
F. Bergmann et al. J. Am. Chem. Soc. 69, 1773, 1777, 1779 (1947).

<https://www.dragfuture.com/OrganicNameReactions/omr416.htm>

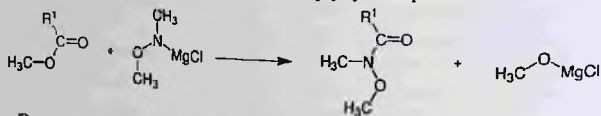
https://en.wikipedia.org/wiki/Wagner-Jauregg_reaction

89. Вайнреб-Нам кетон синтези. Weinreb-Nahm Ketone Synthesis, 1981. Карбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари ва хлорангидридларининг литийорганик ва магнийорганик бирикмалар билан реакциялари натижасида юқори унум билан кетонлар ҳосил бўлмайди, чунки оралик кетонлар металлорганик реагентларга нисбатан юқори реакция активлигини сақлаб туради. Бироқ, тегишли амид (Вайнреб амиди) ҳосил бўлиши металлорганик бирикмалар билан керакли кетонларни олишга имкон беради, чунки дастлабки аддукт барқарорлашади ва кейинги реакцияларга киришмайди.

Вайнреб амидлари карбон кислоталарнинг галогенидларини амидлаб олинади:

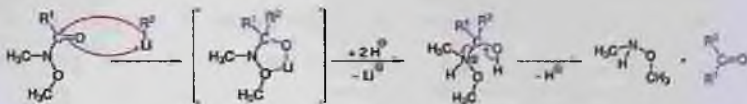


Карбон кислоталар мураккаб эфирларини N,O-диметилгидроксиламиннинг метали ҳосиласи таъсирида гидролизи Вайнреб амидларини олишнинг яна бир усулидир:



Реакциянинг механизми. Карбон кислоталар ҳосилаларининг (мураккаб эфир ёки хлорангидридлар) Гриньяр реактивлари каби металлорганик нуклеофиллар билан реакцияси кетонларга олиб келмайди, чунки бу ерда йўқотиловчи группа яхши (осон йўқотилади), кетон эса реакция давомида ҳосил бўлиб улгуради ва бошқа нуклеофил билан реакцияга киришиб, тегишли спиртга олиб келади.

Вайнреб амидлари ишлатилганда, йўқотилувчи группанинг узилиши қийин, ва кетон реакцияни аралашмани суолтртлган кислота билан қайта ишланганда ажралиб чиқади. Вайнреб амидларининг металлорганик аддуктлари барқарор хелатларни ҳосил қила олади ва кейинги реакция учун *in situ* электрофил карбонил группасини ҳосил қилмайди. Сув билан ишлов бериш ушбу хелат моддадан кетоннинг ажралишига олиб келади.



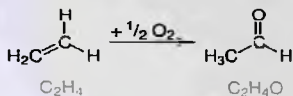
Реакцияни 1981 йилда америкалик кимёгарлар Стивен Мартин Вайнреб (1941) ва Стивен Нам кетонларни синтез қилиш усули сифатида кашф этганлар.

S.Nahm, S.M.Weinreb. *Tetrahedr. Lett.* – 1981. – 3815

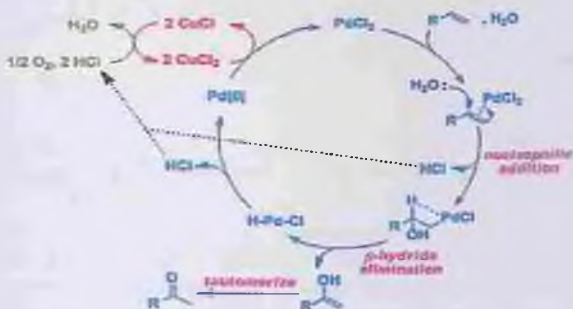
<https://synarchive.com/named-reactions/weinreb-ketone-synthesis>

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/weinreb-ketone-synthesis.shtml>

90. Вакер оксидланиши, Вакер жараёни. Wacker Oxidation, Wacker process, 1959. Вакер оксидланиши (Wacker жараёни) дастлаб сокаталитик система $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ иштирокида этилендан ацетальдегид олиш учун *Hoechst* ва *Wacker* кимёвий компаниялари тарафидан ишлаб чиқилган эди, шунинг учун *Хёхст-Вакер жараёни* ҳам дейилади.



Реакциянинг механизми:



Яқунловчи оксидловчи сифатида молекуляр кислородни ишлатиш мумкин. Реакция турли охириги алкенларни оксидлаб тегишли метилкетонларни олиш учун қўлланилиши мумкин. Эритувчи сифатида кўпинча ДМФ ишлатилади. Кооператив каталитик цикл алкеннинг палладий Pd (II) билан оксидланишини, Pd (0) ни мис Cu (II) билан оксидланишини ва Cu (I) ни молекуляр кислород билан оксидланишини ўз ичига олади.

J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, and H. Kojer, *Angew. Chem.*, 1959, 71, 176–182.

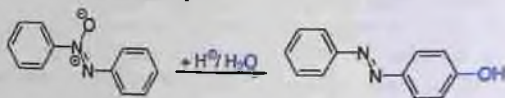
W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, and J. Smidt, *Chem. Ber.*, 1962, 95, 1575–1581.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/wacker-tsuji-oxidation.shtml>

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014-07/wacker-oxidation.html>

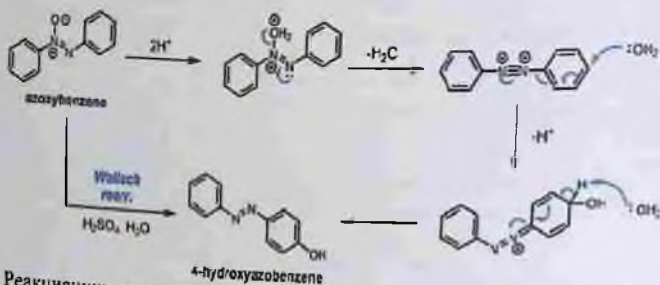
91. Валлах қайта гуруҳланиши. Wallach Rearrangement, 1880.

Аароматик азоксибирикмаларнинг сульфат кислотаси ёки бошқа кучли кислоталар таъсирида п-гидроксиалмашинган арен ҳалқаси бўлган азобирикмаларга қайта гуруҳланиши. Донор ўриндошлар, ҳамда стерик (фазовий) тўсиқлар туғдирувчи ўриндошлар реакциянинг ўтишини қийинлаштиради. Қўшимча жараён – орто-изомернинг ҳосил бўлишидир.



Бу реакция гидроксиазобензоллар ва гидроксиазонафталинларни олишда умумий усул ҳисобланади. Улар совунлар, лак ва смолаларни бўяшда ишлатилади.

Реакциянинг механизми:



Реакциянинг механизми охиригача аниқ эмас. Биринчи боскичда кислотанинг икки эквивалентиазоксигруппадан кислородни ажратиб олади. Ҳосил бўлган дикатион ҳолидаги оралиқ маҳсулот таркибидаги

ноодатий мотив $R-N^+=N^+-R$ ПМР спектроскопия усули ёрдамида исботланган. Реакциянинг иккинчи босқичи ароматик нуклеофил алмашиниш ва кетидан гидролиздан иборат бўлиб, бунда нуклеофил агент HSO_4^- аннионидир. Реакция немис кимёгари, Нобель мукофоти лауреати (1910) Отто Валлах (1847-1931) шарафига номланган.

O. Wallach and L. Belli, Ber. 13, 525 (1880).

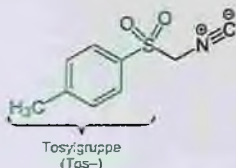
Bigelow, Chem. Reus. 9, 139 (1931).

Shemyakin, Chemistry & Industry (London) 1958, 755.

https://en.wikipedia.org/wiki/Wallach_rearrangement

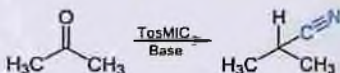
<http://www.chemistry.org.uk/namedreactions/419>

92. Ван Лейзен реакцияси. Van Leusen Reaction, 1977. Ван Лейзен реакцияси битта идишда, тозилметилизоцианиддан (TosMIC) синтон сифатида фойдаланиб, кетонларни битта углерод атоми кўп бўлган нитрилларга айлантириш имконини беради.

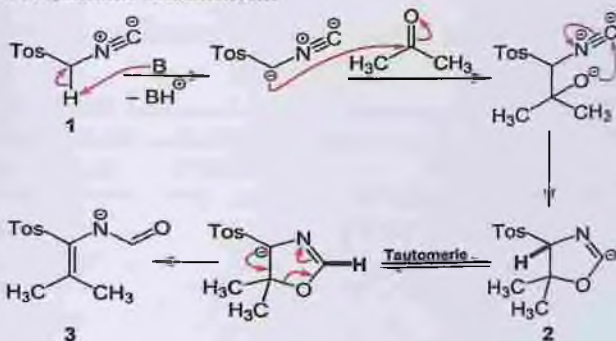


Тозилметилизоцианид (TosMIC)

Реакция кетон ва тозил метилизоцианид ўртасида кетади. Мисол тариқасида ацетон асосида изобутиронитрил олиниши келтирилган:

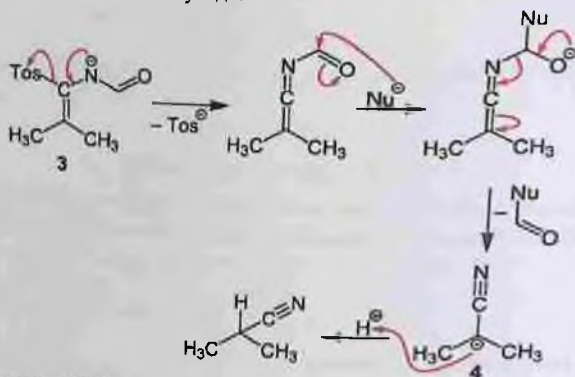


Реакциянинг механизми:



Тахмин қилинаётган механизм ацетон мисолида тушунтирилади. Реакция TosMIC нинг (1) депротонланиши ва қўшни сульфониал ҳамда изонитрил группалари таъсирида барқарорлашган карбанион ҳосил бўлиши билан бошланади. Карбанион ацетоннинг карбонил группасидаги углерод атомига нуклеофил ҳужум ўтказди. Электронларнинг миграцияси натижасида ҳалқа ёпилади ва оралик модда (2) ҳосил бўлади. Таутомерия ва ҳалқанинг очилиши натижасида реакция қобиляти юқори бўлган оралик маҳсулот (3) ҳосил бўлади.

Реакциянинг кейинги босқичида тозил қолдиғи очик ҳалқали оралик маҳсулотдан (3) узилади. Сунгра нуклеофил заррача карбонил группасининг углерод атомига ҳужум қилади. Кейинги ўтадиган элиминланиш реакцияси (4) оралик маҳсулотига олиб келади. Оралик маҳсулот (4) протонланиши натижасида охириги маҳсулот – изобутиронитрил ҳосил бўлади.

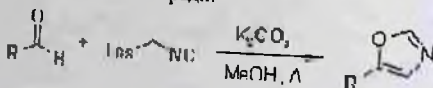


Реакцияни 1977 йилда голланд кимёгари Альберт ван Лейзен (1933-2019) очган.

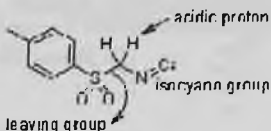
Van Leusen, J. Org. Chem., 1977, 42, 1153-1159.

www.organic-chemistry.org/namedreactions/van-leusen-imidazole-synthesis.shtml

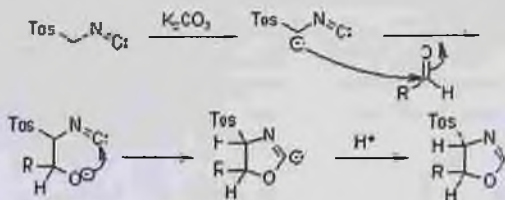
93. Ван Лейзен оксазол синтези. Van Leusen Oxazole Synthesis, 1972. Ван Лейзен оксазол синтези альдегидларнинг тозилметилизоцианид (TosMIC) билан реакцияси натижасида оксазоллар олиш имконини беради:



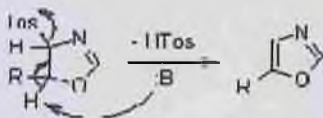
Реакциянинг механизми. Реакция кислота протонлари, йўқотилувчи группа сифатидаги сульфин кислотаси ва оксидланувчи кислород атомини сақлаган изоциангруппасига эга бўлган тозилметилизоцианидининг (TosMIC) уникал реакцияни қобилияти билан белгиланади:



Альдегидга депротонланган TosMIC қўшилгандан сўнг ва ҳосил бўлган гидроксигруппа ва изоциангруппа орасида боғ ҳосил бўлганидан сўнг оралиқ модда сифатида оксазолин ҳосил бўлади:



Ван-Лейзен реакциясидан (кетонлардан нитрилларни синтез қилиш) фарқли ўлароқ сульфонил гурпулага нисбатан β-ҳолатда протоннинг мавжудлиги асосли шароитда элиминланиш имконини беради:

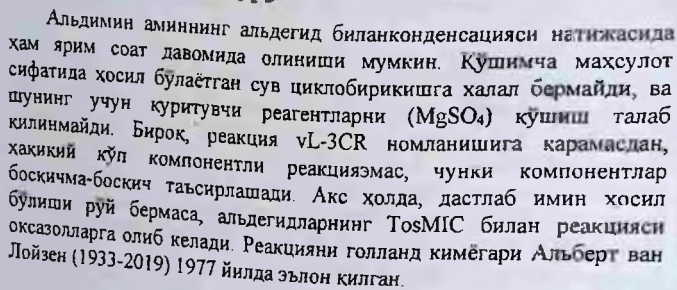
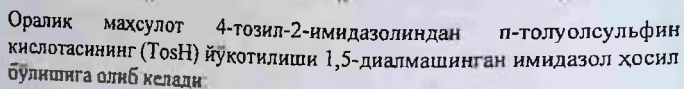
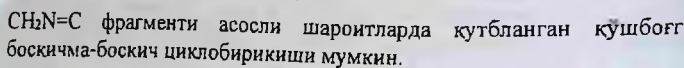
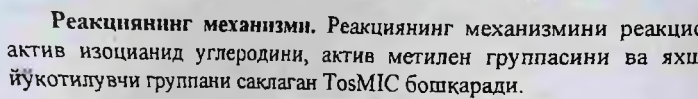


Реакция голланд кимёгари Альберт ван Лейзен (1933-2019) шарафига номланган.

Van Leusen. *Tetrahedron Lett.*, 1972, 13, 3114-3118.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/van-leusen-oxazole-synthesis.shtml>

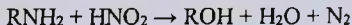
94. Ван Лейзен имидазол синтези, Ван Лейзен уч компонентли реакцияси. Van Leusen Imidazole Synthesis. Van Leusen Three-Component Reaction (vL-3CR), 1977. Ван Лейзен имидазол синтези имидазолларни альдиминларнинг тозилметилизоцианид (TosMIC, Ван Лейзен реактиви) билан реакцияси орқали олиш имконини беради. Реакция кейинроқ *in situ* альдимин ҳосил бўлиши билан ўтувчи икки босқичли синтезгача кенгайтирилган.



Van Leusen. J. Org. Chem., 1977, 42, 3114-3118.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/van-leusen-reaction.shtm>

95. Ван Слайк усули. Van Slyke determination, 1910. Бирламчи алифатик аминларни миқдорий аниқлаш усули. Қуйидаги реакцияга асосланган:



Реакцион аралашмада HNO_2 – нитрит кислотаси NaNO_2 и CH_3COOH таъсирлашуви натижасида ҳосил бўлади. Ажралиб чиқаётган азот газ бюреткаси ёрдамида ўлчанади ва таҳлил қилинаётган модда таркибидаги аминогруппа миқдори ҳисобланади. Қўшимча реакцияларнинг кетишига йўл қўймаслик учун реакцион аралашмага CuCl_2 қўшилади. HNO_2 нинг парчаланиши натижасида ҳосил бўлаётган азот оксидлари KMnO_4 нинг ишқорий эритмасига юттирилади.

Бу реакциядан α -аминокислоталар, оксиллар, карбон кислоталарнинг амидлари, мочевина ва унинг ҳосилалари таркибидаги бирламчи амин группасини аниқлашда фойдаланилади. Бирламчи алифатик аминларни миқдорий аниқлаш усулини голланд кимёгари Дональд Декстер Ван Слайк (1883-1971) 1910 йилда ишлаб чиққан.

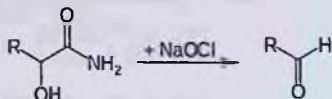
Donald D. van Slyke (1910) "Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der aliphatischen Aminogruppen; einige Anwenungen derselben in der Chemi der Proteine, des Harns und der Enzyme" *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 43 : 3170-3181.

З.Гауһтман, Ю.Грефе, Х.Ремане. *Органическая химия* / М.: Химия. – 1979. – С.503.

<https://xumuk.ru/encyklopedia/709.html>

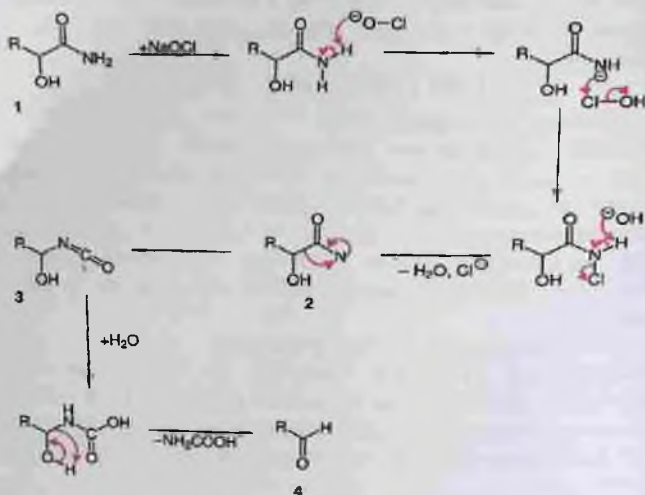
<http://info.ine.de/chemistry/encyclopedia>

96. Веерман деградацияси. Weerman Degradation, 1910. Веерман деградацияси ёки Веерман реакцияси ўз моҳияти бўйича амидларнинг битта углерод атоми кам бўлган альдегидларга парчаланишидир. Реакциянинг дастлабки моддалари α -гидроксилмашинган карбон кислоталарнинг ёки α,β -тўйинмаган кислоталар амидларидир.



Реакциянинг механизми. Реакция Гофман деградацияси тарзида ўтади. Дастлаб кўмир кислотасининг амиди (1) натрий гипохлорити билан таъсирлашади. Сув ва хлорид ажралгандан сўнг эркин боғли амин (2) ҳосил бўлади. Қайта гуруҳланиш натижасида оралиқ модда (3) ҳосил бўлади. Кейинги босқичда гидролиз содир бўлади. Сув Cl

атоминга боғланиши натижасида гидроксил группаси ҳосил бўлади. Реакциянинг якуний босқичида кислотали амид ажралиб чиқади ва альдегид ҳосил бўлади.



Реакция немис кимёгари Рудольф Адриан Веерман шарафига номланган.

R. A. Weerman, *Rec. Trav. Chim.* 37, 1, 16 (1918).

W. N. Haworth et al., *J. Chem. Soc.* 1934, 1722; 1938, 1975.

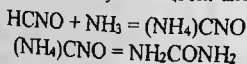
E. S. Wallis and J. F. Lane, *Organic Reactions* 3, 275 (1946).

J. C. Sowden in W. Pigman, *The Carbohydrates*, p. 120 (New York, 1957).

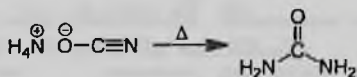
<https://www.drawing.org/OrganicNameReactions/ONR420.htm>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Wohl-Ziegler-Reaktion>

97. Вёлер синтези. Wohler Synthesis, 1828. Аммоний цианатнинг сузли эритмасини киздирганда мочевинанинг ҳосил бўлиши. Жараён қайтар. Мувозанатдаги эритмада 95% гача мочевина бўлади. Аналогик тарзда тиомочевина ва унинг ҳосилаларини олиш мумкин:



Вёлер реакциясининг механизми цвиттер-ион ҳосил бўлиши ва протонни кўчириш босқичларини ўз ичига олади. Жараёни реagentларни сувда ёки сирка кислотасининг сузли эритмасида бир маромда иситиш билан олиб борилади. Амидлар қўлланилганда реagentлар кориштириб эритилади.



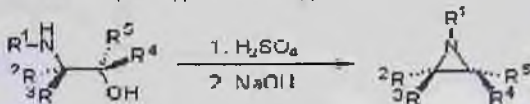
Реакцияни 1828 йилда немис кимёгари Фридрих Вёлер (1800-1882) очган.

F. Wohler, Pogg. Anal. 12, 253 (1828).

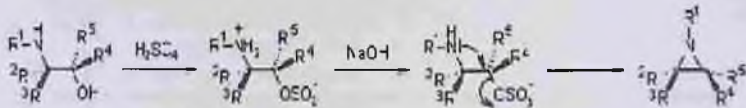
https://www.mun.ca/biology/scarr/4270/Wohler_Synthesis_of_Urea.html

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Urea_Synthesis_Wohler.png

98. Венкер синтези. Wenker Synthesis, 1935. Ушбу реакциялар кетма-кетлиги 1,2-аминоспиртлардан азиридинлар олиш имконини беради. Венкер синтези β-аминоспиртдан сульфат кислота иштирокида азиридин олиш органик реакциясидир. Реакция саноатда азиридинни синтез қилишда ишлатилади:



Реакциянинг механизми. Сульфонат тузини тайёрлагандан сўнг депротонланишдан иборат иккинчи босқич ҳалқанинг ёпилишига олиб келади:

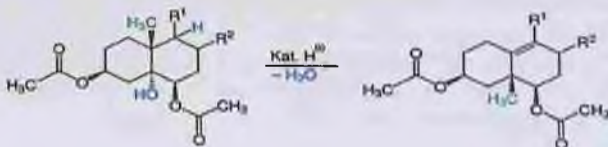


Wenker, Henry (1935). "The Preparation of Ethylene Imine from Monoethanolamine". Journal of the American Chemical Society. 57 (1): 2328–28.

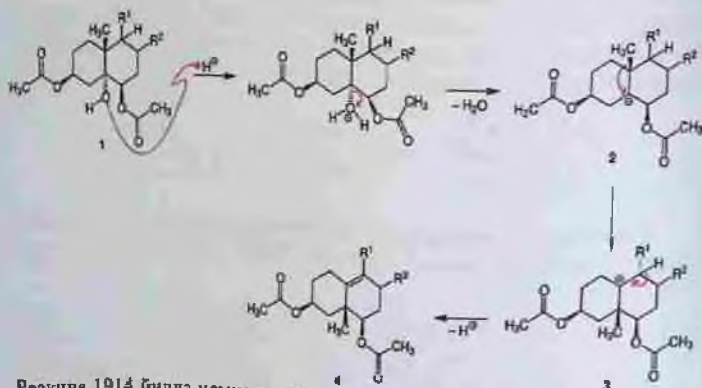
https://en.wikipedia.org/wiki/Wenker_synthesis

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/wenker-synthesis.shtm>

99. Вестфален-Леттре қайта гуруҳланиши. Westphalen-Lettre rearrangement, 1914. Вестфален-Леттре қайта гуруҳланиши холестеран-3β, 5α, 6β-триолдиацетатнинг сирка ангидриди ва сульфат кислота иштирокида ўтувчи классик органик реакциядир. Бу реакцияда бир эквивалент сув йўқотилади, C10 – C11 орасида қўш боғ ҳосил бўлади ва энг муҳими - метил группаси C10 дан C5 га кўчади.



Реакциянинг механизми. Механизмига кўра стероид бўйича сульфат кислотанинг мул микдори иштирокидаги биринчи тартибли реакция. Кислота қўшилганда спиртнинг (1) гидроксил группаси протонланади, ва сув молекуласи ажралиб чиқади. Учламчи карбений иони (2) учта қўшни алкил группасининг +I эффекти ҳисобига барқарор бўлади. Метил группаси карбений ионига (3) қўчиб, электронлар билан таъминлайди. Учламчи карбений иони таъсирида қўшни углерод атомидан протон узилиши билан қўшбоғ ҳосил бўлади, натижада (4) ҳосил бўлади.



Реакция 1914 йилда немис кимёгарлари Теодор Вестфален тарафидан очилган ва Ганс Генрих Леттре (1908-1971) тарафидан 1937 йилда муфассал ўрганилган.

T. Westphalen, Ber 48, 1064 (1915); H.

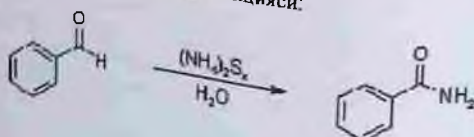
Lettre, M. Müller, ibid 70, 1947 (1937).

<http://www.chemistry.org.uk/namedreactions/423>

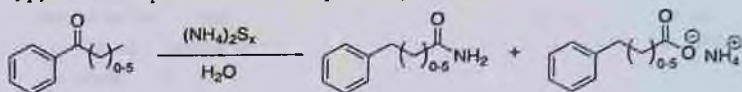
https://en.wikipedia.org/wiki/Westphalen26E26804931en:1173619_rearrangement

http://www.drugfuture.com/Organic/Name_Reactions/topics-ONR_CD_XIV_ONR427.htm

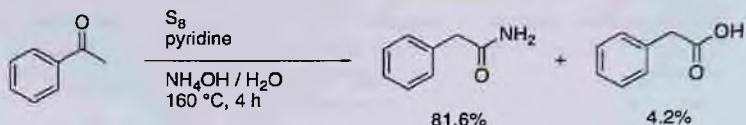
100. Вилльгеродт кайта гуруҳланиши. Willgerodt rearrangement, 1887. Полисульфид аммоний таъсирида арил- ва алкилкетонларнинг, алкенларнинг ёки алкинларнинг карбон кислоталар амидларига айланиши реакцияси:



Вильгеродт қайта гурухланиши иккиламчи амин ва тионловчи реагент таъсирида арилкетонлардан амидлар синтез қилинишига имкон беради. Реакциянинг механизми тионланишга учрайдиган енамин синтезини ўз ичига олади, ва карбонил группаси занжирнинг охирига тиосалмашинган иминий-азиридиный қайта гурухланишларининг каскади орқали кўчади:



Мисол тариқасида ацетофеноннинг олтингугурт, концентрланган аммоний гидроксиди ва пиридин таъсирида фенилацетамид ва фенилсирка кислотасига айланиши реакциясини келтириш мумкин:



Реакцияни немис кимёгари Конрад Генрих Кристоф Вильгеродт (1841-1930) 1887 йилда очган.

Willgerodt, Conrad (1887). "Ueber die Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf Ketone und Chinone". Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 20 (2): 2467-2470.
https://en.wikipedia.org/wiki/Willgerodt_rearrangement

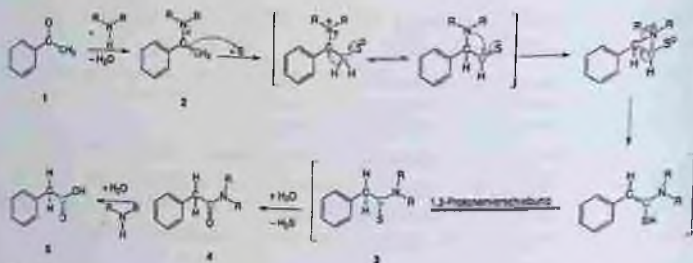
101. Вильгеродт-Киндлер реакцияси. Willgerodt-Kindler Reaction, 1923. Вильгеродт реакцияси алкиларилкетондан карбон кислота синтез қилинишини тавсифлайди. Энг оддий ҳол ацетофеноннинг фенилсирка кислотасигача оксидланишидир:



Вильгеродт реакциясида оксидловчи сифатида аммоний полисульфиднинг сувли эритмаси босим остида қўлланган. Реакцияда углерод атомларининг сони ўзгармайди. Реакция маҳсулотининг карбонил группаси ҳар доим алкил занжирининг охирида жойлашган бўлади. Масалан, $\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ карбон кислотаси $\text{Ph-CO-CH}_2\text{-CH}_3$ фенилэтилкетондан ҳосил бўлади. Аналогик равишда, $\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ карбон кислотаси $\text{Ph-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ фенилкетондан ҳосил бўлади. Киндлер тавсифлаган вариантда

(Вильгеродт-Киндлер реакцияси) аммоний полисульфид эритмаси ўрнига элементар олтингургурт ва иккиламчи амин аралашмаси ишлатилади. Иккиламчи амин шунингдек бирламчи аминга алмаштирилиши мумкин. Киндлер тарафидан такомиллаштирилган жараёнда босим қўлламасдан ишлаш мумкин.

Реакциянинг механизми охиригача аниқ эмас. Вильгеродт-Киндлер реакцияси Вильгеродт реакциясининг модификацияси бўлгани учун иккала реакция бир хил механизмда тавсифланиши мумкин. Қуйида келтириляётган механизмда фенилсирка кислотасининг (5) ацетофенон (1) асосида синтезланиши кўрсатилган. Дастлаб кетон (1) иккиламчи амин билан енаминни (2) ҳосил қилиб таъсирлашади. Олтингургуртнинг электрофил ҳужуми натижасида олтингургурт енаминга (2) бирикади. Электрон жуфтлари иштирокидаги кимёвий боғларнинг бир нечта қайта тақсимланиши, ҳамда водород атомларининг ички молекуляр миграцияси натижасида тиаомид (3) ҳосил бўлади. Сўнгра тиаомид (3) кислота амиди (4) орқали гидролизланиб карбон кислотага (5) олиб келади:



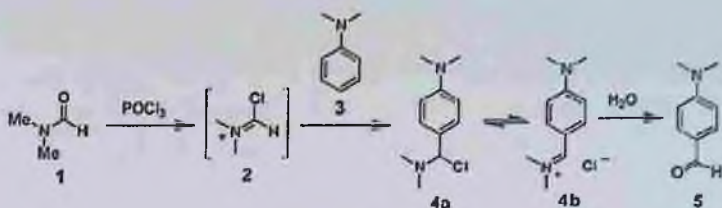
Реакция немис кимёгарлари Конрад Вильгеродт (1841-1930) ва Карл Киндлер (1891-1967) шарафига номланган.

Wiltgerodt, Ber., 20, 2467 (1887)

Karl Kindler (1923). "Studien über den Mechanismus chemischer Reaktionen. Erste Abhandlung."

<http://www.chemie.uni-erlangen.de/~chemie/wilgerodt-kindler-reaction.htm>

102. Вильсмейер-Хаак формилланиши. Vilsmeier-Haack Formylation, 1927. Диалкиламин-, гидроксид- ёки алкоксигруппа билан активлаштирилган ароматик ҳалқага альдегид группасини (-CHO) киритиш учун қўлланиладиган реакция:



Реакция ароматик альдегид ёки кетон олиш учун алмашинган амиднинг (1) фосфор оксихлориди ва арен (3) билан ўзаро таъсирлашувидан иборат. Вильсмайер реагенти деб ҳам аталадиган оралик маҳсулот – хлоримин тузини зарур бўлганда индивидуал ҳолатда ажратиб олиш мумкин, масалан, диметилформамиднинг фосген билан ўзаро таъсирлашуви натижасида. Бирок, оралик маҳсулот одатда ажратиб олинмайди ва у бевосита ҳосил бўлгандан сўнг ундан фойдаланилади. Чумоли кислотасининг N-алкиламидлари – диметил формамид ва N-метилформамид – фосфор хлороксиди иштирокида жуда яхши региоселектив формилловчи агентлар ҳисобланади. Ушбу реагентлар ёрдамида альдегид группаси активлаштирувчи группага нисбатан пара-ҳолатга киритилади. Реакция 1927 йилда немис кимёгарлари Антон Вильсмейер (1894-1962) ва Альбрехт Хаак (1898-1976) тарафидан очилган.

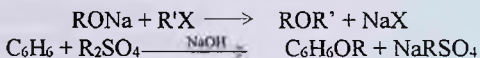
Vilsmeier A., Haack A. Über die Einwirkung von Halogenphosphor auf Alkyl-formanilide. Eine neue Methode zur Darstellung sekundärer und tertiärer p-Alkylamino-benzaldehyde (нем.) // *Chemische Berichte*. — 1927. — Bd. 60, Nr. 1. — S. 119-122.

Campaigne E., Archer W. L. Formylation of dimethylaniline (англ.) // *Org. Syn.* — 1953. — No. 33. — P. 27.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/vilsmeier-reaction.shtml>

<https://synarchive.com/named-reactions/vilsmeier-haack-formylation>

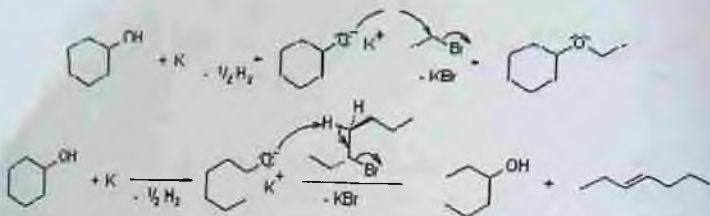
103. Вильямсон синтези. Williamson Synthesis, 1850. I ва II группа металларининг алкоғолятлари ёки фенолятларини алкилгалогенидлар билан алкиллаб, оддий эфирларни ҳосил қилиш:



Алkil галогениднинг реакцияон қобилияти галоген ва алkil радикалининг табиатига боғлиқ: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$, $\text{R}_{\text{учл.}} > \text{R}_{\text{иккил.}} > \text{R}_{\text{бирл.}}$. Аллил ва бензилгалогенидлар реакцияга осон киришадилар. Қўшимча реакциялар – олефинларнинг ҳосил бўлиши.

Реакциянинг механизми. Ушбу усул кенг спектрдаги носимметрик эфирлар олиш учун қўл келади. Галогенидларнинг алкоксидлар билан нуклеофил алмашиниши керакли маҳсулотларга

олиб келади. Агар галогенидлар стерик жихатдан мураккаб ва β -холатида протонларга эга бўлса, алкоксид асос сифатида таъсир қилди ва қўшимча маҳсулотлар ажралиб чиқади.



Реакция 1850 йилда инглиз кимёгари Александр Вильямсон (1824-1904) тарафидан эълон қилинган.

A. W. Williamson, J. Chem. Soc. 4, 229 (1852).

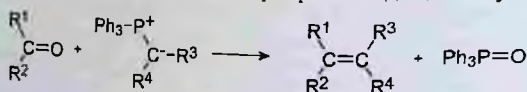
F. Ullmann and P. Sponagel, Ber. 38, 2211 (1905).

O. C. Dermer, Chem. Revs. 14, 409 (1934).

https://en.wikipedia.org/wiki/Williamson_ether_synthesis

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/williamson-synthesis.shtml>

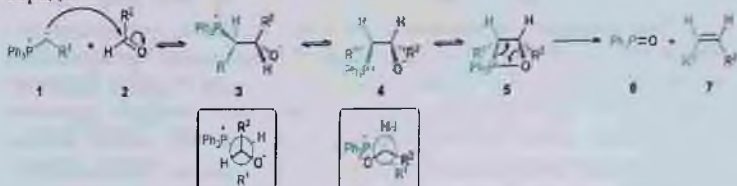
104. Виттиг реакцияси. Wittig Reaction, 1954. Виттиг реакцияси — альдегид ва кетонларнинг баъзан Виттиг реагентлари деб аталадиган фосфор илидлари билан реакцияси. Реакция натижасида алкенлар ёки алленлар ва трифенилфосфин оксиди ҳосил бўлади:



Льюис асослари иштирокида (аминлар) ва қутбли эритувчида цис-олефинларнинг стереоспецифик синтези амалга ошиши мумкин. Реакцияга турли альдегидлар, кетонлар, тиокетонлар, формамидлар ва кетенлар киришиши мумкин. Бу усулнинг афзал тарафи — қўш боғнинг ўрни аниқ белгиланганлигидадир.

Реакциянинг классик механизми. Илиднинг (1) стерик массаси нуклеофил бирикшнинг стереоқимёвий натижасига таъсир қилиб, бетанининг (3) мўл миқдорда ҳосил бўлишига олиб келади. Углерод-углерод боғининг айланиши оксафосфетанга (5) айланувчи бетанга олиб келади. Трифенилфосфин $Ph_3P=O$ нинг (6) йўқотилиши Z-алкенга (7) олиб келади. Виттигнинг оддий реактивлари иштирокида реакциянинг биринчи босқичи альдегидлар билан ҳам, кетонлар билан ҳам осон ўтади, бетанининг парчаланиши эса реакция тезлигини белгилловчи босқичдир. Бироқ, барқарорлашган илидлар билан (R_1 манфий зарядни барқарорлаштирганда) биринчи босқич энг

секин утувчи босқич ҳисобланади, шунинг учун алкен ҳосил бўлишининг умумий тезлиги секинлашади, ва маҳсулот сифатида Е-алкен ҳосил бўлади. Бу барқарор реагентларнинг стерик қийин кетонлар билан нима учун қийин таъсирлашишини ҳам тушунтириб беради:



Реакция немис кимёгари, Нобель мукофотининг лауреати (1979) Георг Виттиг (1897-1987) тарафидан 1954 йилда эълон қилинган.

G. Wittig and U. Schollkopf, *Ber.* 87, 1318 (1954).

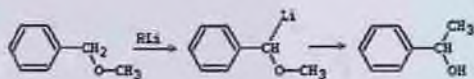
G. Wittig and W. Haag, *Ber.* 88, 1654 (1955).

Физер, т.5, с.78, 88, 289, 305, 546.

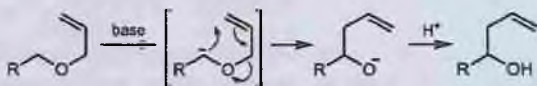
<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/430>

<https://synarchive.com/named-reactions/wittig-reaction/>

105. Виттиг 2,3-қайта гуруҳланиши. Wittig 2,3-Rearrangement, 1942. Оддий эфирларни фениллитий таъсирида спиртларгача қайта гуруҳланиши. Реакцияга бензил, бензгидрил ва бошқа ароматик ўриндош сақлаган эфирлар киришади.



Реакциянинг механизми:



R = carbonyl, aryl, alkenyl, etc.

Реакция немис кимёгари, Нобель мукофотининг лауреати (1979) Георг Виттиг (1897-1987) тарафидан 1942 йилда эълон қилинган.

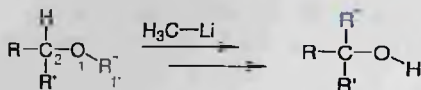
G. Wittig and L. Lohmann, *Ann.* 550, 260 (1942).

G. Wittig, *Experientia* 14, 389 (1958).

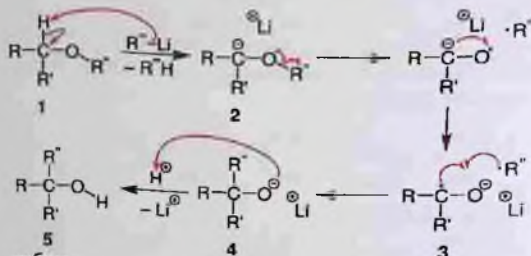
<https://synarchive.com/named-reactions/wittig-rearrangement-23>

106. Виттиг 1,2-қайта гуруҳланиши. Wittig 1,2-Rearrangement, 1942. Виттиг 1,2-қайта гуруҳланиши оддий эфирларнинг асослар иштирокида иккиламчи ёки учламчи спиртларга қайта гуруҳланиши

реакциясидир. Виттиг 1,2-қайта гурухланишида оддий эфир литийорганик модда ёрдамида спиртгача қайта гурухланади:



Реакциянинг механизми. Виттиг 2,3-қайта гурухланишига нисбатан 1,2-қайта гурухланишга, субстрат ҳажмининг чекланганлиги ва реакция унумининг ўртача эканлиги боис, кам эътибор берилган. Реакциянинг механизми ва унинг муҳокамаси қуйидаги мақолада келтирилган: *Nakai (J.Am.Chem.Soc., 1996, 118, 3317-3318)*. Виттиг 1,2-қайта гурухланиши карбанион қайта гурухланиши бўлиб, радикал диссоциация-рекомбинация механизмида ўтади. Реакциянинг биринчи босқичида оддий эфир (1) литийорганик бирикма ёрдамида депротонланади. Кетил анион-радикали (2) ва алкил радикали боғнинг гомолитик узилиши ва кетидан қайта гурухланиш натижасида (2) аниондан ҳосил бўлади. Литий алкоғоляти иккита радикалнинг рекомбинацияси натижасида ҳосил бўлади, спирт (5) эса литий алкоғолятига кислота таъсир эттирилганда ҳосил бўлади.



Радикал табиатиға карамасдан, иккита радикал стереомарказларнинг яхлитлиги, миграцияланаётган углерод атоми конфигурациясининг сакланиши ва литий саклаган марказнинг инверсияси туфайли сакланиб туради. Реакция немис кимёгари, Нобель мукофотининг лауреати (1979) Георг Виттиг (1897-1987) тарафидан 1942 йилда очилган.

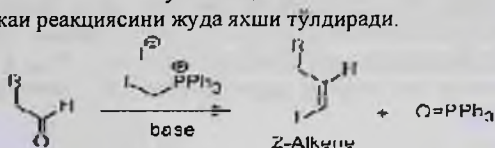
Georg Wittig, L. Lohmann, *Ann.* 550, 260 (1942)

G. Wittig, *Experientia* 14, 389 (1958)

<http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/1,2-wittig-rearrangement.shtml>
<http://sk.wikipedia.org/wiki/1,2-Wittig-Umwertung>

107. Виттиг-Сторк реакцияси, Виттиг-Сторк олефинланиши.
Wittig-Stork reaction, Wittig-Stork olefination, 1989.

Винилгалогенидларни олишининг кулай усули Сторк ва Жао тарафидан 1989 йилда тақлиф этилган. Реакция Виттиг реакциясига аналогик тарзда ўтади ва тегишли Z-алкенга олиб келади. Ушбу реакция Е-селективлик кузатиладиган винилгалогенидларни олиш бўйича Такаи реакциясини жуда яхши тулдирди.



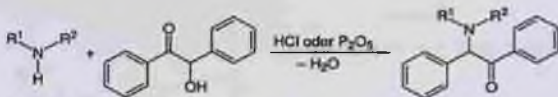
Реакцияни 1989 йилда америкалик кимёгар Гилберт Сторк (1921-2017) тақлиф этган.

G. Stork, K. Zhao. A stereoselective synthesis of (Z)-1-iodo-1-alkenes. *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 2173-2174.

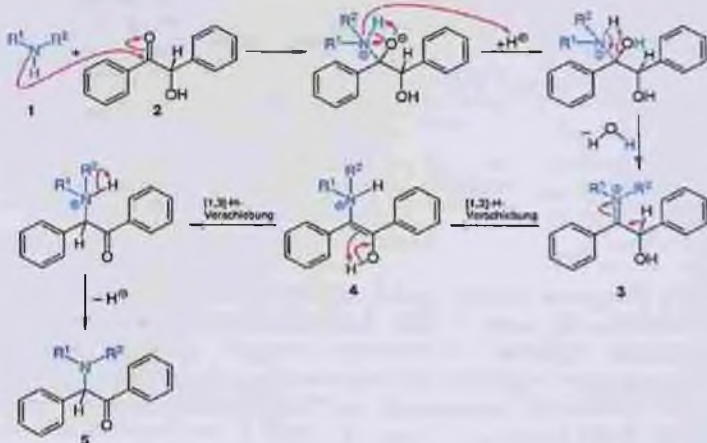
https://en.wikipedia.org/wiki/Vinyl_iodide_functional_group

<http://orgchemlab.com/name-reactions/wittig-stork-reaction.html>

108. Войт реакцияси. Voigt reaction, 1886. Войт реакцияси иккиламчи α -гидроксикетонларни тегишли α -аминокетонларга айлантириш имконини беради:



Реакциянинг механизми:



Бензоиннинг (2) карбонил группасига аминогруппа (1) ҳужуми билан реакция бошланади деб тахмин қилинади. Протоннинг аммонийдан гидроксил группага ички молекуляр кўчирилиши ва бирикманинг протонланиши ва сув ажралиб чиқиши натижасида имин (3) ҳосил бўлади. Кейинги босқичда имин енамингача (4) таутомерланади. Кейинги [1,3] – водород силжиш ва кетидан депротонланиш натижасида α -аминокетон (5) ҳосил бўлади. Реакцияни немис кимёгари ва физиолог Карл фон Войт (1831-1908) таклиф этган.

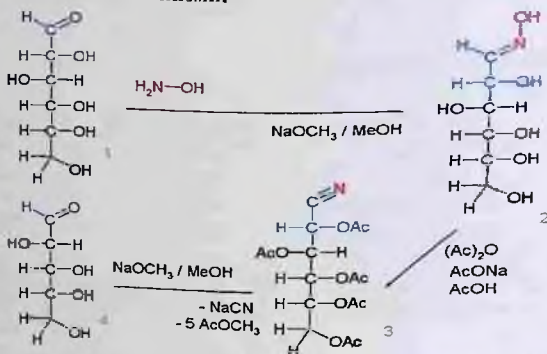
K. Voigt, J. Prakt. Chem. [2] 34, 1 (1886).

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/408>

109. Воль деградацияси. Wohl Degradation. 1899. Углеводлар кимёсида Воль деградацияси альдозалар занжирининг қисқаришини билдиради.



Реакциянинг механизми:



Ушбу реакцияга классик мисол сифатида глюкозанинг арабинозага айланишини келтириш мумкин. d-Глюкоза гидроксилламини ва натрий метоксиди таъсирида глюкозанинг оксимига айланади. Кейинги босқичда сирка кислотасидаги сирка ангидридининг натрий ацетати билан реакцияси натижасида пентаацетилглюкозонитрил ҳосил бўлади. Ушбу босқичда бир вақтнинг ўзида оксим нитрилга ва барча

спирт группалари ацетат группаларига айланади. Реакциянинг якунловчи боскичида реакция аралашмага натрий метоксиднинг метанолдаги эритмаси қўшилади, натижада барча ацетат группалар ва нитрил группаси ҳам узилиб, моносахариднинг тетраэдрик структурасидаги углерод атоми альдегид группаси таркибидан жой олади. Реакция немис кимёгари Альфред Воль (1863-1939) шарафига номланган.

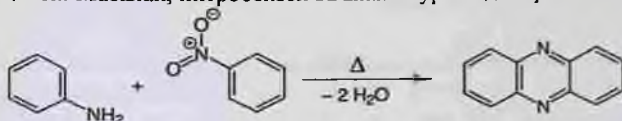
A. Wohl, Ber. 26, 730 (1893); 32, 3666 (1899).

W. Pigman, The Carbohydrates, p.119 (New York, 1957).

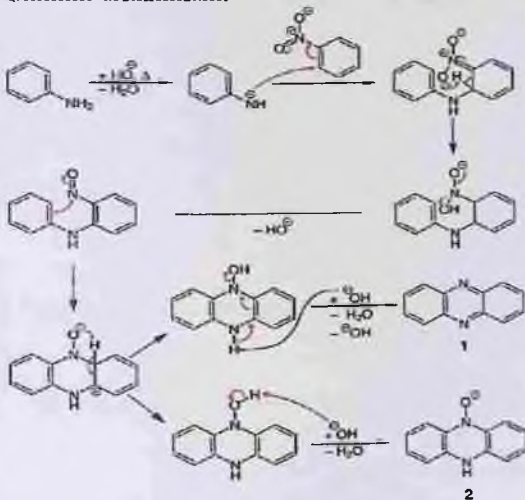
<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/433>

<https://www.chemist-waters.com/wohl-degradation/>

110. Воль-Ауэ реакцияси. Wohl-Aue reaction, 1901. Воль-Ауэ реакцияси ароматик нитробирикманинг ишқор иштирокида анилин ёки анилиннинг ҳосиласи билан таъсирлашиб, феназин ҳосил қилиши реакцияси. Масалан, нитробензол ва анилин ўртасидаги реакция:



Реакциянинг механизми:



Реакцияни 1901 йилда немис кимёгари Альфред Воль (1863-1939) ва Вильгельм Ауэ тақлиф этганлар.

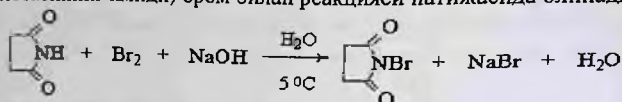
Alfred Wohl and W. Aue (1901). "Über die Einwirkung von Nitrobenzol auf Anilin bei Gegenwart von Alkali". *Chemische Berichte*. 34 (2): 2442–2450.

Irwin J. Pachter and Milton C. Klotzel (1951). "The Wohl-Aue Reaction. I. Structure of Benzo [a] phenazine Oxides and Syntheses of 1,6-Dimethoxyphenazine and 1,6-Dichlorophenazine". *J. Am. Chem. Soc.* 73 (10): 4958–4961.

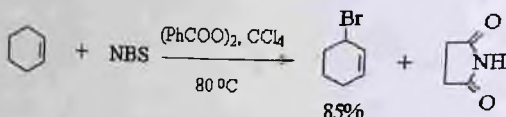
https://en.wikipedia.org/wiki/Wohl%E2%80%99s_Aue_reaction

https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Wohl-Aue_reaction

111. Воль-Циглер реакцияси. Wohl-Ziegler Reaction, 1919, 1942. 1942 йилда Карл Циглер алкенларнинг CCl_4 даги N-бромсукцинимид (NBS) билан реакцияси алкенларни аллил ҳолатига бромлашнинг умумий усули эканлигини аниқлади. N-бромсукцинимид ишқорий муҳитда сукцинимиднинг (қахрабо кислотасининг имида) бром билан реакцияси натижасида олинади:

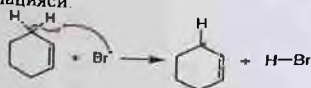


Реакциянинг механизми. Реакция занжирли радикал механизм бўйича ўтади, реакциянинг бошланиши учун N-бромимид таркибида мавжуд бўлган HBr нинг оз миқдори етарли. N-бромсукцинимид циклик алкенларни фақат аллил углерод атоми бўйича селектив бромлайди:

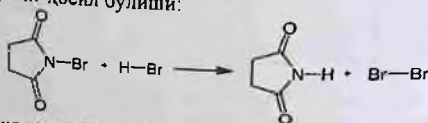


Занжир реакцияси:

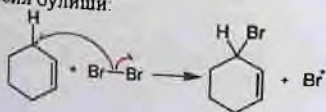
1) Занжирнинг инициацияси:



2) Бромнинг пропорционал тақсимланиши натижасида бром ва сукцинимиднинг ҳосил бўлиши:



3) Маҳсулотнинг ҳосил бўлиши:



Реакция немис кимёгарлари Альфред Воль (1863-1939) ва Карл Циглер (1898-1973) шарафига номланган.

A. Wohl, Ber. 52, 51 (1919).

K. Ziegler et al., Ann. 551, 30 (1942).

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/434>

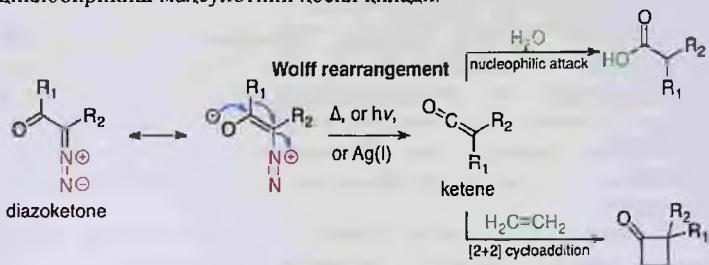
<https://synarchive.com/named-reactions/wohl-ziegler-reaction>

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/wohl-ziegler-reaction.shtml>

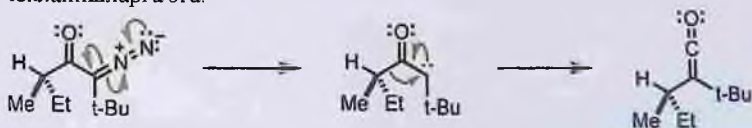
[http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/alken1/alken1\(4-4\).html](http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/alken1/alken1(4-4).html)

112. Вольф қайта гурухланиши. Wolff-rearrangement, 1902.

Диазокетонларнинг кетенларга термик, фотохимёвий ёки каталитик қайта гурухланиши. α -Диазокарбонил бирикма 1,2-қайта гурухланиш натижасида азотни йўқотиб кетенга айланади. Вольф қайта гурухланишида кетен кейинчалик кучсиз нуклеофиллар (сув. Спиртлар, аминлар) ҳужумига учровчи оралик модда бўлиб, карбон кислоталарнинг ҳосилаларини ёки тўрт аъзоли цикл саклаган [2+2]-циклобирикиш маҳсулотини ҳосил қилади.



Реакциянинг механизми уни биринчи марта қўлланилишидан бери муҳокамаларга сабаб бўлган, бироқ тақлиф этилган механизмлардан ҳеч қайсиси реакцияни тулиқ тушунтириб бера олмаган. Вольф қайта гурухланиши органик синтезда α -дизакарбонил бирикмаларнинг осон ҳосил қилиниши, кетен оралик маҳсулоти иштирокидаги реакцияларнинг турли-туманлиги ва миграцияланаётган группанинг стереокимёвий ушланиб туриши туфайли кенг қўлланилади. Шунга қарамадан Вольф қайта гурухланиши турли конкурент реакцияларга учраши мумкин бўлган α -дизакарбонил бирикмаларнинг юқори реакцион активлиги сабабли чекланишларга эга.



Реакция немис кимёғари Людвиг Вольф (1857-1919) шарафига номланган.

Wolff, L. Ueber Diazoanhydride // *Justus Liebigs Ann. Chem.*: — 1902. — Bd. 325, Nr. 2. — P. 129.

L. Wolff. *Ann.* 394, 25 (1912).

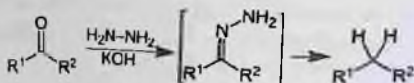
Kirmse, W. 100 Years of the Wolff Rearrangement (англ.) // *Eur. J. Org. Chem.* — 2002. — Vol. 2002, no. 14. — P. 2193.

<https://sfnarchive.com/named-reactions/wolff-rearrangement>

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/wolff-rearrangement.shtml>

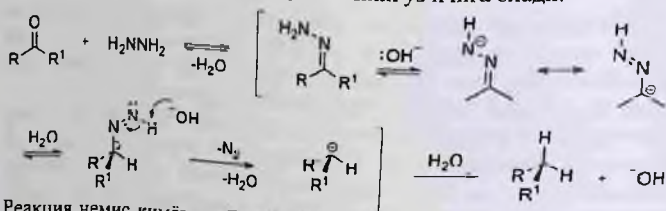
<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/436>

113. Вольф-Кижнер қайтарилышы. Wolff-Kishner Reduction, 1912. Альдегидлар ёки кетонлар гидразонларини кучли асослар иштирокида қиздириб, уларнинг карбонил группаларини метилен группасига қайтариш.



Реакцияни алифатик, ароматик, алициклик ва гетероциклик бирикмаларга татбиқ этиш мумкин. Гидразонлар ўрнига семикарбазонлар ва 2,4-динитрофенилгидразонларни ишлатиш мумкин. Учламчи калий бутиллати ва эритувчи сифатида ДМСО ишлатилганда реакцияни хона температурасида олиб бориш мумкин. Қўшимча реакциялар – азинларнинг ҳосил бўлиши ва спиртларгача қайтарилыши.

Реакциянинг механизми. Эҳтимолга энг яқин механизм якуний босқичда карбоний анионининг узилишини ўз ичига олади:



Реакция немис кимёғари Людвиг Вольф (1857-1919) ва рус кимёғари Николай Матвеевич Кижнер (1867-1935) шарафига номланган.

N. Kishner, J. Russ *Phys. Chem. Soc.* 43, 582 (1911); С.А. 6, 347 (1912).

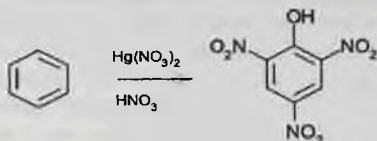
L. Wolff, *Ann.* 394, 86 (1912).

Реакции и методы исследования органических соединений. Т. 1-22. Под ред. В.М.Радионова, Б.А.Казанского, П.Л.Кузнецова, М.Химия, 1954-1971. т.1, с.7.

<https://sfnarchive.com/named-reactions/wolff-kishner-reduction>

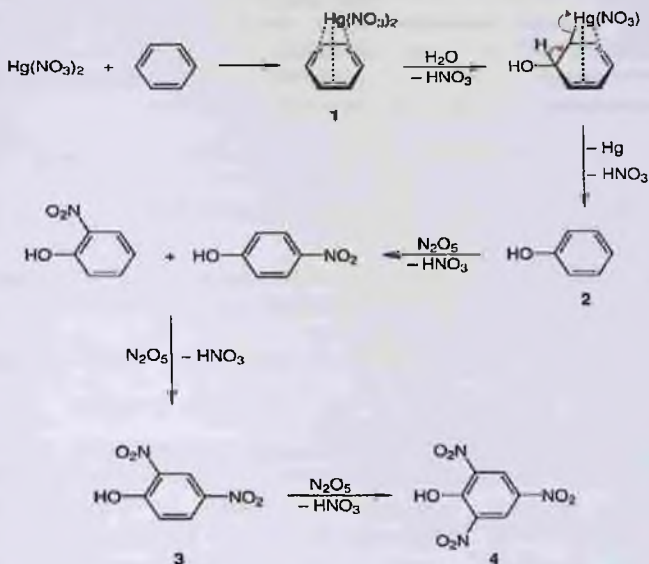
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/wolff-kishner-reduction.shtml>

114. Вольфенштейн-Бётерс реакцияси. Wolffenstein-Boters Reaction, 1908. Вольфенштейн-Бётерс реакцияси сувли нитрат кислотаси ва симоб (II) нитрати ёрдамида бензолнинг пикрин кислотасига айланишидир. Бир вақтнинг ўзида нитролаш ва оксидланиш реакциясини ўз ичига олган ушбу реакцияни 1908 йилда немис кимёгарлари Ричард Вольфенштейн (1864-1926) ва Оскар Бётерс (1848-1912) маълум қилганлар. Оксидловчи нитролаш азот кислотаси таркибида азот оксидлари мавжуд бўлгандагина амалга ошади. Қўшимча моддалар сифатида нитробензоллар ҳосил бўлади:



Тадқиқотларга кўра симоб нитрати аввал бензолни тегишли нитрозобирикмага айлантиради, диазоний тузи орқали эса фенолга айлантиради. Шу моментдан бошлаб реакция одатдаги ароматик нитролаш каби ўтади.

Реакциянинг механизми:



Бензол симоб (II) нитрат билан иккиламчи валент боғларини ҳосил қилиб боғланади, ҳосил бўлган бирикмада ҳалқанинг π -электронлари мусбат зарядланган симоб ионлари билан таъсирлашади. Қўшилган сув бензолга (1), протонни йўқотиб, бирикади. Натижада бензол ва симоб орасида σ -электрон боғ ҳосил бўлиб, нитрат аниони узилади. Реароматизация давомида нитрат кислотаси ажралиб чиқади ва фенол (2) ҳосил бўлади. Агар фенол (2), нитрат кислотасидан олдиндан олинган азот беш оксиди билан билан таъсирлашса, нитролаш орто- ёки пара-ҳолатга кетади ва бунда нитрат кислотаси ажралиб чиқади. Такроран нитролаш натижасида бошқа ҳолат нитроланиб 2,4-динитрофенол (3) ҳосил бўлади. Азот беш оксиди, унинг концентрациясига ва температурага боғлиқ равишда, 2,4,6-тринитрофенол (4) билан таъсирлашади.

Wolffenstein and Boeters, Chem. Abs., 1, 489, 1861 (1908); 4, 369 (1910).

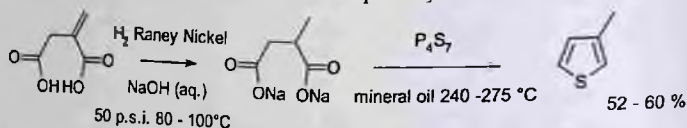
O. Boters and R. Wolffenstein, Ger. pat. 194,883 (1906).

https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Wolffenstein-Boeters_reaction.html

https://en.wikipedia.org/wiki/Wolffenstein-Boeters_reaction

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR437.htm>

115. Вольхард-Эрдманн циклизацияси. Volhard-Erdmann cyclization, 1885. Натрий сукцинатлари, ёки бошқа 1,4-дикарбонил бирикмаларнинг (γ -оксокислоталар, 1,4-дикетонлар ва бошқалар) фосфор сульфиди билан циклизацияси натижасида алкил ва арилтиофенлар синтези. Мисол сифатида 3-метилтиофеннинг итакон кислотасидан синтез қилинишини келтириш мумкин:



Реакция немис кимёгарлари Джейкоб Вольхард (1834-1910) ва Хьюго Вильгельм Трауготт Эрдманн (1862-1910) шарафига номланган.

J. Volhard, H. Erdmann, Ber. 18, 454 (1885).

Volhard, J.; Erdmann, H. (1885). "Synthetische Darstellung von Thiophen". *Chemische Berichte*. 18 (1): 454-455.

L. H. Friedburg, J. Am. Chem. Soc. 12, 83 (1890); J. Chem. Soc. 58, 1400 (1890);

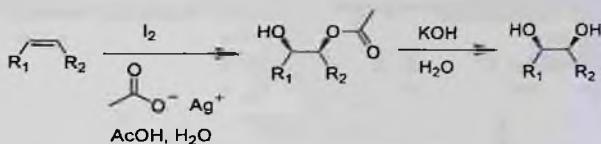
https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Wolffenstein-Boeters_reaction.html

https://en.wikipedia.org/wiki/Wolffenstein-Boeters_reaction

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR437.htm>

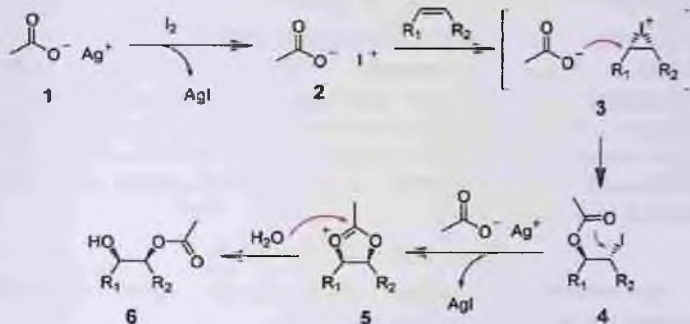
116. Вудворд цис-гидроксилланиши. Woodward cis-Hydroxylation, 1954. Олефинларга сувли сирка кислотасидаги йод ва кумуш таъсирида ҳосил бўлган цис-оксиацетатларнинг

гидролизланиши натижасида олефинларнинг цис-гликолларгача оксидланиши. Сувсиз мухитда транс-гидроксилланиш юз беради.



Ушбу реакция стероидлар синтезида қўлланган.

Реакциянинг механизми. Реакцияни сирка кислотасининг суви эритмасида хона температурасида ёки иситиш билан олиб борилади. Кумуш тузи ва I_2 дастлаб алкенга бирикувчи ацилгипойодит ёки Симонини комплексини ҳосил қилади. Йоднинг алкен билан реакциясига кумуш ацетати, йодиний ионини (3) ҳосил қилиб, ёрдам беради. Йодиний иони $\text{S}_{\text{N}}2$ реакцияси бўйича сирка кислотаси (ёки кумуш ацетати) билан таъсирлашиб оралик модда – йод-ацетатни (4) ҳосил қилади. Қўшни группанинг анхимер ёрдами (таъсири) туфайли йод бошқа $\text{S}_{\text{N}}2$ реакцияси натижасида оксоний ионини (5) ҳосил қилиб алмашинади. Оксоний иони эса кейинчалик мураккаб моноэфирни ҳосил қилиб гидролизланади. Реакциядан алициклик гликоллар олишда, жумладан стероидларни гидроксиллашда фойдаланилади. Узун занжирли алкенлардан ушбу реакция бўйича гликолларни синтез қилиш энг самарали натижага олиб келади.



Реакция америкалик кимёгар, Нобель мукофоти лауреати (1965)

Роберт Бернс Вудворд (1917-1972) тарафидан 1954 йилда очилган.

R. B. Woodward, U.S. pat. 2,687,435 (1954).

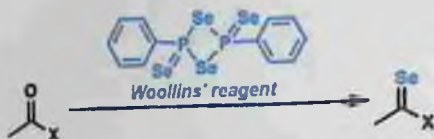
Ганстон Ф. В кн. Успехи органической химии, т.1. Издательство. 1963, с.130.

Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 124-125.

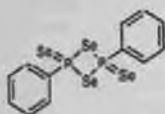
<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/438>

<http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/woodward-reaction.shtml>

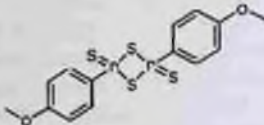
117. Вуллинз реагенти. Woollins' Reagent, 1988. 2,4-Дифенил-1,3-диселенадифосфетан-2,4-диселенидга Вуллинз реагенти дейилади. Вуллинз реагенти таркибида селен ва фосфор мавжуд.



Карбонил группаларини тегишли тиокарбонил группаларига айлантирувчи Лавессон реагенти каби, Вуллинз реагенти селенокарбонил группаларни олиш учун қўлланилади.



WR



LR

Реагент инглиз кимёгари Джон Дерек Вуллинз (1955) шарафига номланган.

Woollins, J. D. *et al.* *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1988, 741.

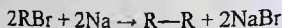
Bhattacharyya, P.; Woollins, J. D. *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 5849.

Gray, I. P.; Bhattacharyya, P.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 6221.

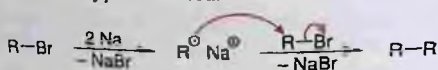
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015-10/woollins-reagent.html>

118. Вюрц реакцияси. Wurtz Reaction, 1855.

Алкилгалогенидларга (одатда хлоридлар ёки бромидларга) натрий металлани таъсир эттириб симметрик тўйинган углеводородларни синтез қилиш усули. Углерод занжирининг узайишига олиб келади (углеводород радикаллариининг қўшилиб битта катта радикалга бирлашишига олиб келади):



Реакциянинг механизми. Реакциянинг қабул қилинган механизми куйидаги қўринишга эга:



Дастлаб галогеналкан карбанион металлоганик моддани ҳосил қилиб, натрий билан таъсирлашади. Кейинги босқичда металлоганик бирикманинг алкил радикали нуклеофил сифатида бошқа молекула

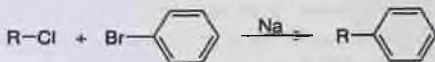
галогеналканга хужум қилади. Бунда галогениднинг нуклеофил алмашилиши содир бўлади. Галогеналканларнинг реакцион қобилияти қуйидаги қатор бўйича камайиб боради: алкилйодидлар, алкилбромидлар, алкилхлоридлар. Вюрц синтезининг ҳаракатлантирувчи кучи, кристалл панжарасининг энергияси юқори бўлган, натрий галогенидининг ҳосил бўлишидадир. Реакцияни 1855 йилда француз кимёгари Чарльз Адольф Вюрц (1817-1884) ишлаб чиққан.

Wurz A. Ueber eine neue Klasse organischer Radicale // Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1855. B. 96. H. 3. S. 364—375.

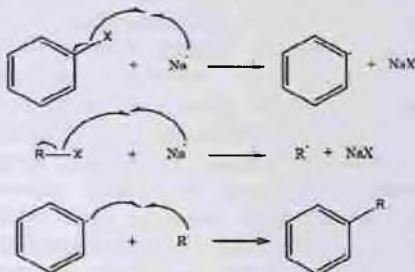
<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/440>

119. Вюрц-Фиттиг реакцияси. Wurtz-Fittig Reaction, 1864.

Немис олими Рудольф Фиттиг Вюрц реакциясини ароматик углеводородлар соҳасига татбиқ этган. Арилгалогенидларнинг алкилгалогенидлар билан натрий метали иштирокида ёғли-ароматик углеводородларни ҳосил қилиши реакцияси. Одатда алкилбромидлар ишлатилади.

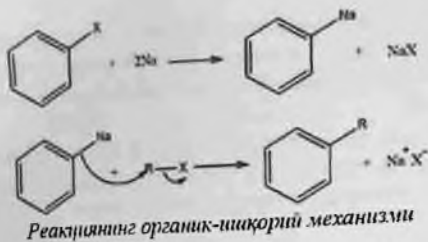


Реакциянинг механизми. Вюрц – Фиттиг реакциясини тавсифлашда иккита ёндошиш мавжуд. Биринчи ёндошиш натрий иштирокида ҳам алкил, ҳам арил радикалларининг ҳосил бўлишини ўз ичига олади. Сўнгра алкил ва арил радикаллари бирлашиб, алмашинган ароматик бирикмага олиб келади:



Радикал механизм

Иккинчи ёндошиш алкилгалогениднинг нуклеофил ҳужумига олиб келувчи оралик ишқорий органик модданинг ҳосил бўлишини ўз ичига олади:



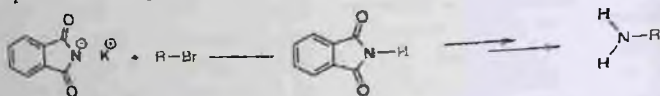
Реакция француз кимёгари Чарльз Адольф Вюрц (1817-1884) ва немис кимёгари Вильгельм Рудольф Фиттиг (1835-1910) шарафига номланган.

B. Tollens and R. Fittig, Ann. 131, 303 (1864).

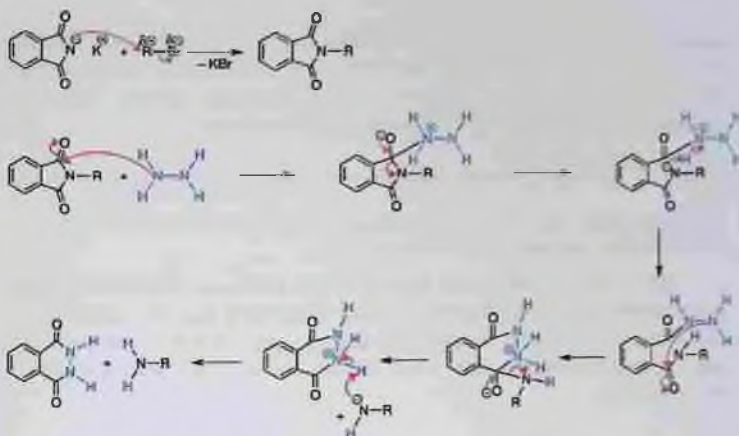
R. Fittig and J. König, Ann. 144, 277 (1867).

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/wurtz-fittig-reaction.shtml>

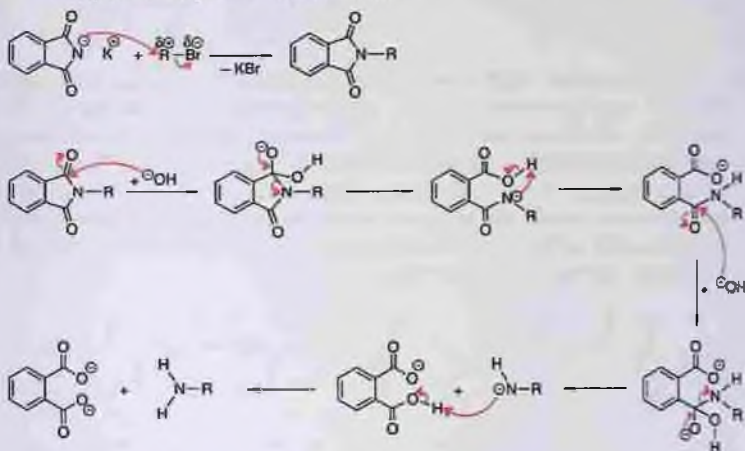
120. Габриэль синтези. Gabriel Synthesis, 1887. Калий фталимидини алкилгалогенидлар билан алкиллаш орқали, ҳосил бўлаётган N-алмашинган фталимиднинг парчаланиши бир неча босқичда гидролизга ёки гидразинолизга учраши нағижасида бирламчи аминларни синтез қилиш:



Гидразинолиз ва унинг механизми. Реакциянинг биринчи босқичида калий фталимида галогеналкан билан (бу ерда алкилбромид билан) тегишли N-алкилфталимидни ҳосил қилиб таъсирлашади. Самарали ва юмшоқ шароитларда ўтувчи гидразинолиздан иборат бўлган кейинги босқичда N-алкилфталимид гидролиз билан таъсирлашади. Гидразинолиз бир неча соат давомида қайнаб тутриган этанолда кетади. Ушбу шароитларда қўшимча реакциялар кетмайди. Махсулот *Ing-Manske* вариантыда циклик фталгидразид ва бирламчи амин сифатида ҳосил бўлади. Бирламчи аминни олиш учун гидразинолиз ўрнига ишқорий гидролиз олиб борса ҳам бўлади. Бироқ, бунда реакция жуда секин ёки каттик шароитларда ўтади. Гидразинолизнинг енгил ўтишига гидразиндаги қўшни азот атомларида мавжуд бўлган эркин электрон жуфтлари сабаб, чунки гидразиннинг нуклеофиллиги α -эффект туфайли намоён бўлади.



Гидролиз ва унинг механизми:



Габриэль реакциясининг варианты – фталимид малонэфирининг натрийли ҳосиласини алкиллаш, ҳосил бўлаётган модданинг гидролизи орқали α -аминокислоталарни синтез қилиш усули ҳам маълум (Сёрсенсен реакцияси, қаранг). Габриэль реакцияси бирламчи аминларни тоза ҳолда (иккиламчи ва учламчи аминларсиз) олиш имкониятини беради, шунинг учун бу реакция алифатик, ёғли ароматик аминларни, аминокалгалогенидларни, аминоспиртларни,

аминотиолларни, диаминларни, аминонитрилларни, аминоксидларни синтез қилишда кенг қўлланади. Реакция S_N2 нуклеофил алмашилиш бўйича ўтади. Реакция немис кимёгари Зигмунд Габриэль (1851-1924) шарафига номланган.

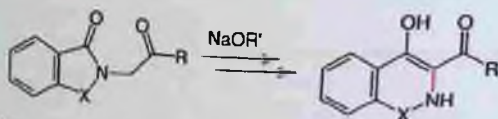
S. Gabriel, Ber. 20, 2224 (1887).

Вейсман К., Хильгетат Г. Методы эксперимента в органической химии / М.: 1968. - С. 413.

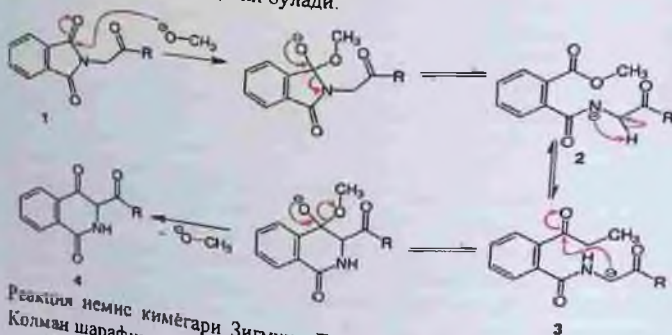
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/gabriel-synthesis.shtml>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Gabriel-Synthese>

121. Габриэль-Колман қайта гурухланиши. Gabriel-Colman rearrangement, 1900. Фталимидсирка эфирларининг ёки сахарин-N-алкоксиацетатларнинг натрий этилати билан катализи натижасида, мос равишда, изохинолин ёки бензотиазин ҳосилаларига қайта гурухланиши:



Реакциянинг механизми. Биринчи босқич - кучли асоснинг (натрий метоксиднинг) фталъ кислотасининг ҳосиласидаги (1) карбонил группалардан бирининг углерод атомига нуклеофилъ бириктиридан иборат. Сўнгра ҳалқа очилиб анион (2) ҳосил бўлади, ва у тезда карбанионга (3) айланади. Бунга қўшни углерод атомидаги енолизацияга учраётган водород атоми ёрдам беради. Реакциянинг махсулоти (4) карбанионнинг циклизацияси ва натрий метоксиднинг ажралиши натижасида ҳосил бўлади.



Реакция немис кимёгари Зигмунд Габриэль (1851-1924) ва Джеймс Колман шарафига номланган.

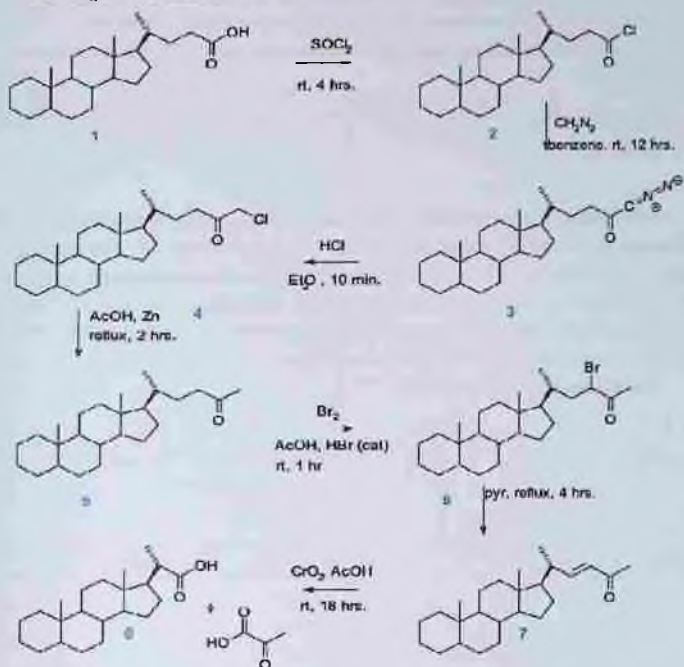
S. Gabriel, J. Colman, Ber. 33, 980, 996, 2630 (1900); 35, 2421 (1902).

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/gabriel-synthesis.shtml>

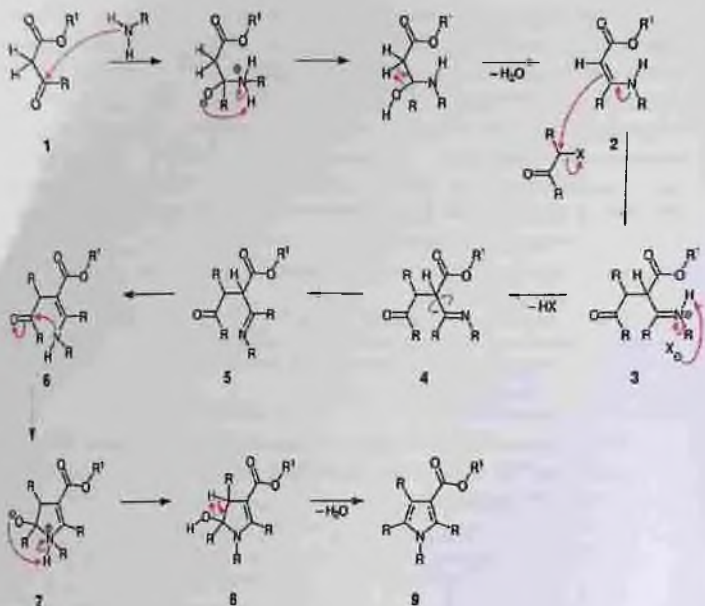
<https://www.alfa.com/en/gabriel-synthesis/>

122. Галлахер-Холландер деградиацияси. Gallagher-Hollander degradation, 1946. Галлахер-Холландер деградиациясида пироузум кислотаси чизикли алифатик карбон кислотадан узилиб, иккита углерод атомига камайган янги кислотага олиб келади.

Реакциянинг механизми:



Дастлабки публикацияда ўт кислотасининг қатор ўзгаришларига бағишланган реакциялар тадқиқ этилган: тионил хлорид таъсирида хлорангидриднинг (2) ҳосил бўлиши, диазометан таъсирида диазокетоннинг (3) ҳосил бўлиши, хлорид кислотаси таъсирида хлорметилкетоннинг (4) ҳосил бўлиши, хлорли ҳосиланиннг метилкетонгача (5) органик қайтарилиши, кетоннинг (6) моддани ҳосил қилиб галогенланиши, пиридин иштирокида енон (7) ҳосил бўлиши билан ўтувчи элиминланиш реакцияси, ва нихоят,



A. Hantzsch, Ber. 23, 1474 (1890).

R. Elderfield, T. N. Dodd, Jr., *Heterocyclic Compounds* 1, 132 (1950); A. H. Corwin, *ibid.* 290;

M. W. Roomi, S. F. MacDonald, *Can. J. Chem.* 48, 1689 (1970);

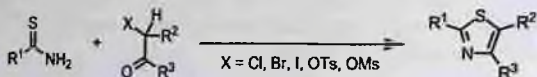
K. Kirschke et al., *J. Prakt. Chem.* 332, 143 (1990).

<http://www.chemrxiv.org/doi/namedreaction/173>

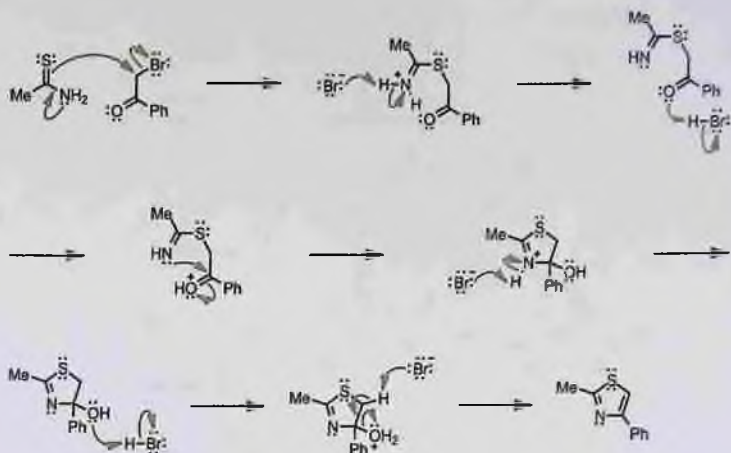
https://de.wikipedia.org/wiki/Hantzschsche_Pyrazolsynthese

125. Ганч тиазол синтези. Hantzsch Thiazole Synthesis, 1887.

Тиоамидлар ва α-галогенкарбонил бирикмалар асосида тиазолларни синтез қилиш. Реакция органик эритувчида асос иштирокида ёки иситиш билан олиб борилади. Биринчи навбатда тиол группаси алкилланади деб ҳисобланади, бу ўзгариш 1,4-дикарбонил бирикмага ўхшаш модда моноиминнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Кейинчалик беш аъзоли цикл классик схемага кўра ёпилади.



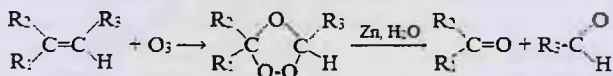
Реакциянинг механизми:



Вахруро К.В., Миценко Г. Л. Изменные реакции в органической химии / М.: Химия. - 1976. — 528 С.

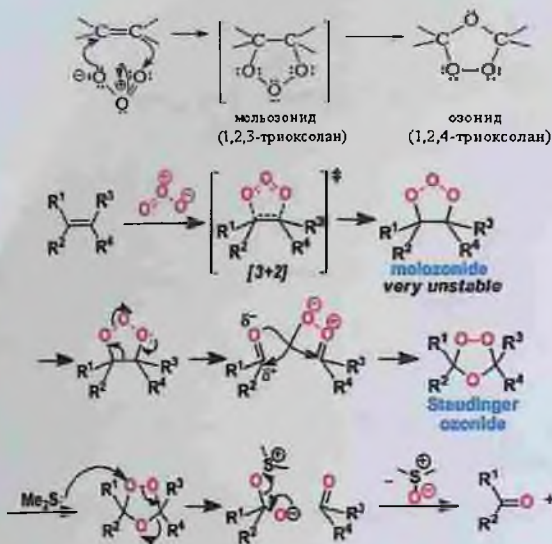
<https://synarchive.com/named-reactions/hantzsch-thiazole-synthesis>

126. Гарриес озонолизи. Harries Ozonolysis, 1905. Алкенларни озон билан қайта ишлаб, оралик босқичда ҳосил бўлган портловчи модда - озонидни эҳтиётлик билан сув таъсирида ва рух чанги иштирокида парчалаб олиш:



Алкенларнинг озон билан реакцияси натижасида қўшбоғ оксилланиб узилади, ва бу реакция узоқ вақт углеводородларнинг тузилишини ўрганишда қўлланган асосий усуллардан бири бўлган, ҳамда турли карбонил бирикмаларни синтез қилишда ҳам қўлланган. Реакция алкеннинг метилен хлориддаги ёки этилацетатдаги эритмасига 80-100°C да озон ва кислороднинг ~5% аралашмасини юбориш билан ўтказилади.

Реакциянинг механизми. Реакциянинг механизми асосан Р.Криге ишларига кўра аниқланган. Қўшбоғга 1,3-диполяр циклобирикишнинг биринчи маҳсулоти мольозонид (1,2,3-триоксолан) беҳарор модда бўлиб, кейинчалик ўз-ўзидан циклнинг очилиши билан парчаланаяди ва 1,2,4-триоксоланга айланади:



Реакция немис кимёғари Карл Дитрих Гарриес (Харриес) (1866-1923) шарафига номланган.

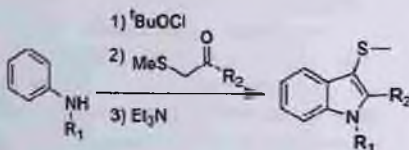
Harries, C. Ann. 1905, 343, 31.

Bailey, P. S. Chem. Rev. 1958, 58, 925.

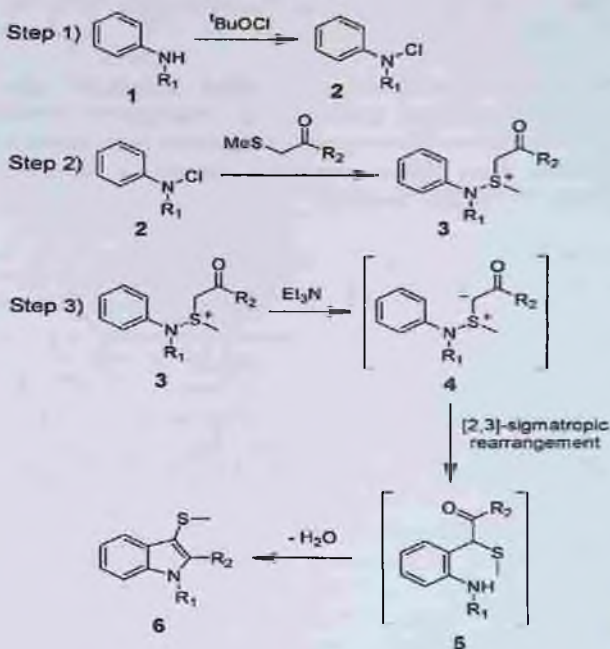
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/10/harries-ozonolysis.html>

127. Гассман индол синтези. Gassman indole synthesis, 1973.

Гассман синтези тиоэфир ўриндошини сақлаган кетон ва анилин қўшилиши билан алмашинган индолларни олиш учун қўлланиладиган кимёвий реакциялар сериясидан иборат. Ушбу реакция битта реакторда олиб борилади ва оралиқ моддаларниг ҳеч бири ажратиб олинмайди. R_1 водород ёки алкил бўлиши мумкин, R_2 эса арил бўлганида реакция яхши ўтади, лекин у алкил ҳам бўлиши мумкин. 4-метоксианилинга ўхшаш электронга бой анилинлар одатда бу реакцияга киришмайди. 3-Ҳолатдаги тиометил группаси 3-Н-индол ҳосил қилиниши билан Реней никели ёрдамида йўқотилади:



Реакциянинг механизми. Гассман реакциясининг механизми уч босқичга ажратилган: биринчи босқичда учламчи бутил гипохлорити ($t\text{BuOCl}$) таъсирида анилин (1) оксидланиб, хлорамин (2) олинади. Иккинчи босқичда кетотиозфир қўшилиши билан сульфоний иони (3) олинади ва бу босқич паст температураларда (-78°C) ўтказилади. Учинчи босқич асос модда триэтиламинни қўшишдан иборат. Хона температурасигача иситилганда асос таъсирида сульфоний иони депротонланади ва сульфоний илиди (4) ҳосил бўлиб, у тезда кетонни (5) ҳосил бўлиши билан 2,3-сигматроп қайта гуруҳланишга учрайди. Кетон (5) енгил конденсацияга учраб қутилаётган 3-тиометилиндолни ҳосил қилади. Реакция америкалик кимёгар Пол Гассман (1935-1993) шарафига номланган.



Gassman, P. G.; Gruetzmacher, G.; van Bergen, T. J. (1973). "Use of halogen-sulfide complexes in the synthesis of indoles, oxindoles, and alkylated aromatic amines". *J. Am. Chem. Soc.* 95 (19): 6508.

Gassman, P. G.; van Bergen, T. J.; Gilbert, D. P.; Cue, Jr., B. W. (1974). "General method for the synthesis of indoles". *J. Am. Chem. Soc.* 96 (17): 5495.

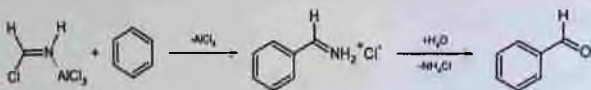
Gassman, P. G.; van Bergen, T. J. (1974). "Oxindoles. New, general method of synthesis". *J. Am. Chem. Soc.* 96 (17): 5508.

Gassman, P. G.; Gruetzmacher, G.; van Bergen, T. J. (1974). "Generation of azasulfonium salts from halogen-sulfide complexes and anilines. Synthesis of indoles, oxindoles, and alkylated aromatic amines bearing cation stabilizing substituents". *J. Am. Chem. Soc.* 96 (17): 5512.

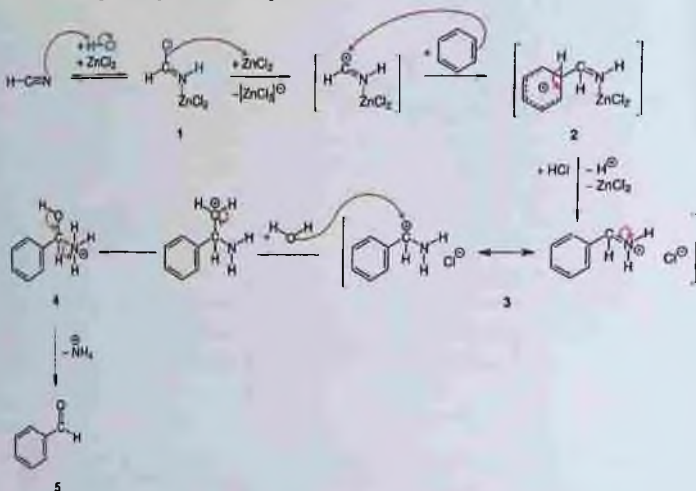
https://en.wikipedia.org/wiki/Gassman_indole_synthesis

<https://synarchive.com/named-reactions/gassman-indole-synthesis>

128. Гаттерман альдегид синтези. Gattermann Aldehyde Synthesis, 1898. Феноллар ва уларнинг эфирларини рух хлориди ёки алюминий хлориди иштирокида, ҳосил бўлган бирикмиш маҳсулотларини гидролизлаб водород цианид таъсирида формиллаш.



Реакциянинг механизми. Гаттерман реакцияси ароматик электрофил алмашиниш реакциясидир. Реакциянинг механизми бензол, цианид кислотаси ва водород хлориднинг ўзаро таъсирлашиб, бензальдегид ҳосил қилиши мисолида келтирилган. Рух хлориди катализатор вазифасини бажаради.



Биринчи босқичда азот атомининг бўлинмаган жуфт электронлари водород хлориднинг водород атомига хужум қилади. Натижада ҳосил

булган имидхлорид катализатор билан таъсирлашиб, комплекс моддани (1) ҳосил қилади. Рух хлоридининг кейинги қўшилиши карбений ионининг ҳосил бўлишига олиб келади. Карбений иони кейинги босқичдаги электрофил ароматик алмашинишда электрофил сифатида таъсир этади. Карбений иони ва бензол шундай таъсирлашадик, мезомерия натижасида барқарорлашган σ -комплекс (2) ҳосил бўлади. Кейинги содир бўладиган депротонланиш натижасида (2) маҳсулот реароматизацияланади ва водород хлориди қўшилиши натижасида иминий тузига (3) айланади. Навбатдаги босқич гидролиз ва кетидан протонларнинг кучирилишидан иборат бўлиб, буларнинг натижасида α -аминоспирт (4) ҳосил бўлади. α -Аминоспирт (4) молекуласидаги азот атомининг заряди CN боғини кутблантиради, ва молекула қисман мусбат зарядга эга бўлиб қолади, ва ўз навбатида OH боғини ҳам кутблантиради. Натижада протон ва аммиак молекуласи ажралиб, аммоний ионини ҳосил қиладилар. Реакциянинг маҳсулоти – бензальдегид (5). Реакция немис кимёгари Людвиг Гаттерманн (1860-1920) шарафига номланган.

L. Gattermann, Ber. 31, 1149 (1898); Ann. 357, 313 (1907).

Реакции и методы исследования органических соединений. Т. 1-22. Под ред. В.М.Родионова, Б.А. Казанского, П.Л. Кнуляца, М. Химия, 1954-1971., т.7, с.307.

Органические реакции. Сб. 1-10. Пер. с англ. Под ред. К.А. Коченкова и П.Ф. Луценко. М., Издательств, 1948-1960, т.9, с.45.

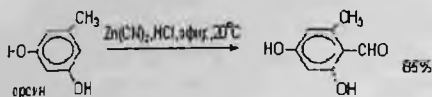
Химическая энциклопедия / Редкол.: Кнунянц И.Л. и др.. — М.: Советская энциклопедия. 1988. — Т. 1 (Абл-Дар). — 623 с.

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/155>

129. Гаттерман-Адамс реакцияси. Gatterman-Adams reaction, 1898, 1923. Катализатор сифатида Льюис кислоталари (алюминий хлориди, мис (I) хлориди, рух хлориди ва бошқалар) HCN ва HCl таъсирида феноллар ва уларнинг эфирларини формиллаш реакцияси. Реакция Людвиг Гаттерман тарафидан 1898 йилда очилган.

Реакциянинг механизми. Заҳарли цианид кислотасини ишлатмаслик мақсадида Роджер Адамс 1923 йилда Гаттерман реакциясининг шароитларини модификациялади, яъни цианид кислотасини рух цианидига алмаштирди (Гаттерман-Адамс реакцияси). Бу ўзгартириш рух цианиди ва хлорид кислотасидан бевосита реакцион аралашмада HCN ва кучсиз Льюис кислотаси ролини ўйновчи ва демак, реакциянинг катализатори бўла олувчи сувсиз рух хлориди олиш имконини берди. Реакциянинг ушбу модификациясини қўллаб феноллар ва уларнинг эфирлари асосида 90% дан ортиқ унум билан альдегидлар олиш мумкин ва ароматик

углеводородлар билан кетувчи реакцияларнинг унумини ошириш мумкин.



Гаттерман реакциясининг Л.Хинкель тарафидан амалга оширилган яна бир модификациясида (1936) катализатор сифатида хлорбензол ва 1,2-дихлорэтандаги $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{HCl}$ дан фойдаланилган. Бу модификация оркали кўп ядроли углеводородларни, жумладан фенантренни формиллаш мумкин. Бундан ташқари, формил группасини киритиш учун цианидлар ўрнига захарсиз ва топилиши осон бўлган симметрик 1,3,5-триазиндан фойдаланиш мумкин. Ушбу усул алкилбензоллар, феноллар, фенолларнинг эфирлари, конденсацияланган углеводородлар ва гетероциклик бирикмаларни формиллашда ҳосил бўладиган альдегидларнинг юқори унумини таъминлай олади. Реакция немис кимёгари Людвиг Гаттерманн (1860-1920) ва америкалик кимёгар Роджер Адамс (1889-1971) шарафига номланган.

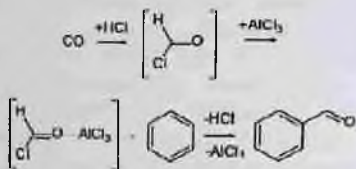
L. Gattermann, Ber. 31, 1149 (1898); Ann. 313, (1907).

Li Jie Jack. Name Reactions: A Collection of Detailed Reaction Mechanisms (англ.). — 2nd. — Springer, 2003. — P. 157.

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/155>

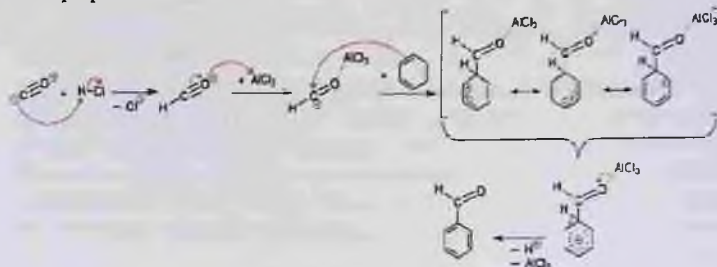
<https://www.afjo.com/en/gattermann-and-gattermann-koch-formylation/>

130. Гаттерман - Кох реакцияси. Gattermann-Koch Reaction, 1897. Ароматик углеводородларга Льюис кислоталари иштирокида углерод (II) оксиди ва водород хлорид таъсир эттириб формиллаш. Реакцияга конденсацияланган полициклик углеводородлар ҳам киришади.



Полиалкилбензоллар, феноллар бу реакцияга киришмайди. Формил группаси бензол ҳалқасидаги бор ўриндошга нисбатан пара-ҳолатда бирикади. Реакция 30-90 кгс/см² босим остида олиб борилса унум 90% гача етади.

Реакциянинг механизми. Гаттерман-Кох реакцияси Льюис кислоталари билан катализ қилинганда Фридель-Крафтс реакциясининг ациллаш варианти ҳисобланади, бироқ, реакция шароитларида углерод монооксиди ва водород хлоридидан дастлаб ҳосил бўлиши тахмин қилинган беқарор формилхлориднинг ҳосил бўлганлиги тасдиқланмаган. Фридель-Крафтс бўйича ациллаш ҳолатида бўлганидек, углерод монооксидининг активланиши кислород атомидаги жуфт электронларнинг Льюис кислотаси билан донор-акцептор боғланиши ҳисобига амалга ошади, бу карбокатион интермединининг ҳосил бўлишига ва кетидан ароматик ҳалқадаги электрофил алмашинишга олиб келади.



Реакция немис кимёгарлари Людвиг Гаттерманн (1860-1920) ва Юлиус Арнольд Кох (1864-1956) шарафига номланган.

L. Gattermann, J. A. Koch, Ber. 30, 1622 (1897);

L. Gattermann, Ann. 347, 347 (1906).

Реакции и методы исследования органических соединений. Т. 1-22. под ред. В.М.Родионова, Б. А. Казанского, П. Л. Кнулянца, М. Химия. 1954-1971., т.7. с.277;

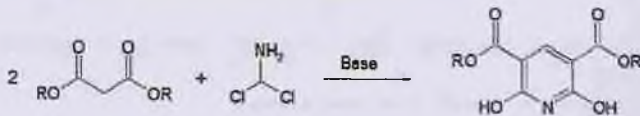
Органические реакции. Сб. 1-10. Пер. с англ. под ред. К. А. Кочешкова и П.Ф. Луценко М.: Издательство. - 1948-1960. - т.5. - С.271.

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/156>

<https://www.alfa.com/en/gattermann-and-gattermann-koch-formylation>

<https://chemist.swiswif.com/reaction/gattermann-koch-reaction>

131. Гаттерман-Скита синтези. Gattermann-Skita Synthesis, 1916. Натрий малон эфирининг дихлорметиленамин билан циклоконденсацияси орқали пиридин ҳосилаларини олиш. Реакция маҳсулотлари карбалкоксигруппаларини осон йўқотади.



L. Gattermann and A. Skita, Ber. 49, 494 (1916).

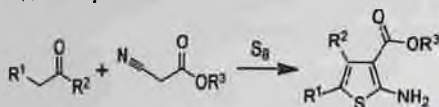
L. Gattermann and K. Schnitzspahn, Ber. 31, 1770 (1898).

C. Hollins, The Synthesis of Nitrogen Ring Compounds, p.232 (London, 1924).

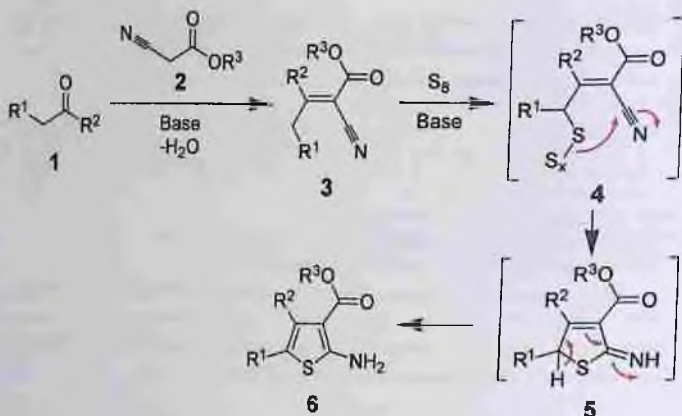
https://ru.wikipedia.org/wiki/File:Gattermann-Skitz_Synthesis.png

132. Гевальд реакцияси. Gewald Reaction, 1966.

Аминотиофенларнинг мультикомпонент синтези. Гевальднинг алмашинган 2-аминотиофенлар олишининг мультикомпонент усули катализатор сифатида асослар (пиперидин, триэтиламин) ишлатилганда элементар олтингугурт, циансирка кислотаси ҳосиласининг α -метил(метилен)карбонил бирикмасининг ўзаро таъсирлашувидан иборат:



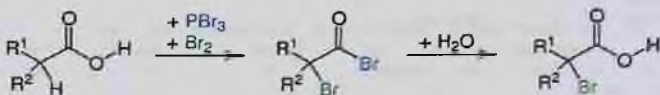
Реакциянинг механизми реакция очилгандан сўнг 30 йилдан кейин аниқланган. Биринчи босқич кетон (1) ва α -цианэфир (2) ўртасидаги Кнёвенагель конденсацияси бўлиб, барқарор оралик моддага (3) олиб келади. Элементар олтингугуртни қўшиш механизми аниқ эмас. Оралик босқич (4) маҳсулот орқали ўтиши таъкидланади. Циклизация ва таутомеризация натижасида кутилган маҳсулот (6) олинади:



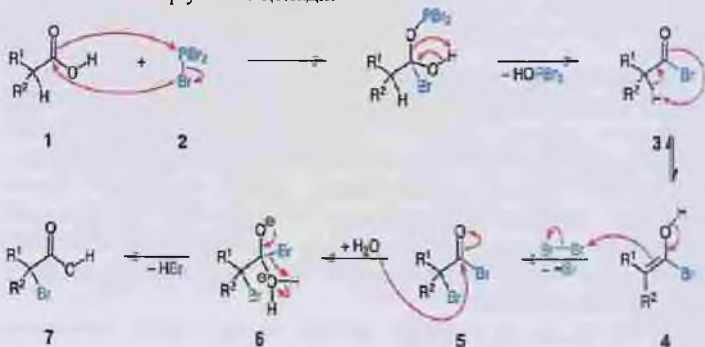
Реакция немис кимёгари Карл Гевальд (1930-2017) шарафига номланган.

Gewald, K.; Schnke, E.; Bottcher, H. Ber. 1966, 99, 94-100.

133. Гелль-Фольгард-Зелинский реакцияси. Hell-Volhard-Zelinsky Reaction, 1887. Фосфор ёки унинг галогенидлари иштирокида карбон кислоталарни бром (кам ҳолларда хлор) билан галогенлаш натижасида α -галогеналмашинган карбон кислоталар ва уларнинг ҳосилаларини олиш реакцияси:



Реакциянинг механизми. Бошқа галогенлаш реакцияларидан фарqli ўлароқ ушбу реакция галоген ташувчисиз ўтади. Реакция каталитик миқдорда PBr_3 қўшилиши билан бошланади, шундан сўнг бир моляр эквивалент Br_2 қўшилади. Карбоксил группанинг OH группаси PBr_3 таъсирида бромга алмашади, натижада карбон кислота бромиди ҳосил бўлади. Сўнггра ацилбромид таутомеризация натижасида енолга айланади, енол Br_2 билан иккинчи марта α -ҳолатга бромланади. α -Бромацилбромиднинг нейтрал – кучсиз кислотали сувли эритмада гидролизи натижасида спонтан равишда α -бромкарбон кислотаси нуклеофил ацил алмашиниши натижасида ҳосил бўлади. Реакцияни сувли эритмада олиб бориш зарур бўлса PBr_3 нинг тўлиқ моляр эквивалентини ишлатиш лозим, бўлмаса каталитик занжир узилиб қолади.



Карбон кислота (1) фосфор уч бромид (2) билан карбон кислота бромидининг (3) ҳосил бўлиши билан ўтувчи оралиқ босқич орқали таъсирлашади. (3) таутомерия натижасида енол (4) шаклига ўтади.

Бромид билан реакция натижасида α -бромкарбон кислотанинг бромиди (5) ҳосил бўлиб, водород бромид ажралиб чиқади. (5) нинг карбонил группасига сув молекуласи ҳужум қилади. Натижада (6) оралиқ маҳсулот ва водород бромидининг ажралиши орқали α -бромкарбон кислота (7) ҳосил бўлади. Реакция немис кимёгарлари Карл Магнус фон Гелль (1849–1926)), Якоб Фольгард (1834–1910) ва рус кимёгари Николай Дмитриевич Зелинский (1861–1953) шарафига номланган.

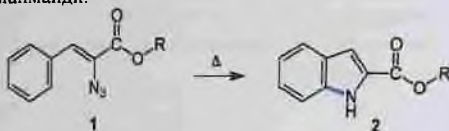
von Hell, Carl Magnus (1881). "Ueber eine neue Bromierungsmethode organischer Säuren" [About a new bromination method for organic acids]. *Berichte (in German)*. 14: 891–893.

Volhard, Jacob (1887). "Ueber Darstellung α -bromirter Säuren" [On the Representation of α -Brominated Acids]. *Annalen der Chemie (in German)*. 242 (1–2): 141–163.

Zelmsky, Nikolay (1887). "Ueber eine bequeme Darstellungsweise von α -Brompropionsäureester" [About a convenient representation of an ester of α -bromopropionic acid]. *Berichte (in German)*. 20: 2026.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/hell-volhard-zelinsky-reaction.shtml>

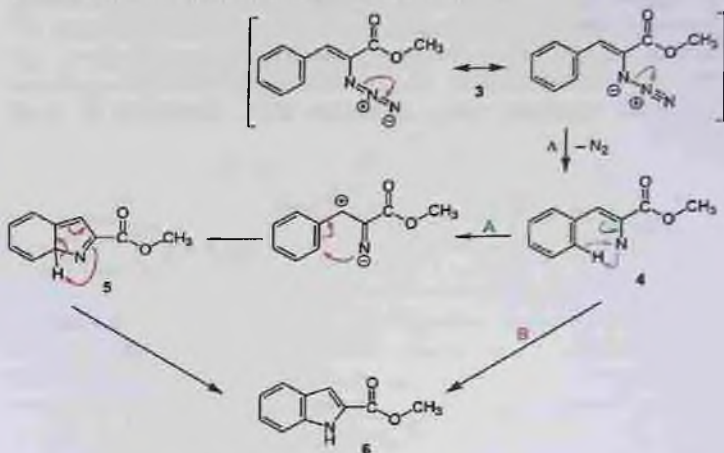
134. Геметсбергер-Книттель индол синтези. Hemetsberger-Knittel indole synthesis, 1969. 3-Арил-2-азид-пропен эфирининг термик парчаланиши натижасида индол-2-карбон кислотасининг мураккаб эфирининг ҳосил бўлиши реакцияси. Реакциянинг унуми одатда 70% дан кўп. Шунга қарамадан бу реакция барқарорликнинг йўқлиги ва дастлабки моддалар синтезининг мураккаблиги туфайли кенг қўлланмайди.



Реакциянинг механизми. Реакциянинг механизми номаълум. Бироқ, азинининг оралиқ моддалари ажратилган. Реакциянинг механизми оралиқ нитрен моддаси орқали амалга ошиши таъкидланади. Қуйидаги механизм метил-2-азидоциннамат мисолида келтирилган. Синтез оралиқ нитрен орқали ўтади деб тахмин қилинади. Резонанс-барқарорлашган 2-азиддолчин кислотасининг метил эфири (3) температура таъсирида азотни йўқотади ва нитренга (4) айланади. Бунда электронларнинг икки хил қайта гуруҳланиши содир бўлиши мумкин:

А. Бу йўлда (5) маҳсулот дастлаб электрон қайта гуруҳланиш натижасида ҳосил бўлади. Протоннинг [1,5] силжиши натижасида ҳосил бўлган маҳсулот (6) метилиндол-2-карбоксилатдан борат бўлади.

Б. Бу йўлда (4) маҳсулотдаги электрон қайта гурухланишлар бевосита ҳалқанинг ёпилишига олиб келади, натижада индол-2-карбон кислотасининг метил эфери ҳосил бўлади.



Реакцияни австриялик кимёгар Хельфрид Геметсбергер (Хеметсбергер) (1936-2014) ва Дирк Книттель таклиф этганлар.

H. Hemetsberger, D. Knittel und H. Weidmann: *Synthese von α -Azidozimtsäureestern*. In: *Monatshefte für Chemie* 100, 1969, S. 1599,

Hemetsberger, H.; Knittel, D. (1972). "Synthese und Thermolyse von α -Azidoacrylestern". *Monatshefte für Chemie*. 103: 194–204.

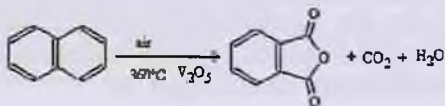
Knittel, D. (1985). "Verbesserte Synthese von α -Azidozimtsäure-estern und 2H-Azirinen". *Synthesis*. 1985 (2): 186–188.

https://en.wikipedia.org/wiki/Hemetsberger_indole_synthesis

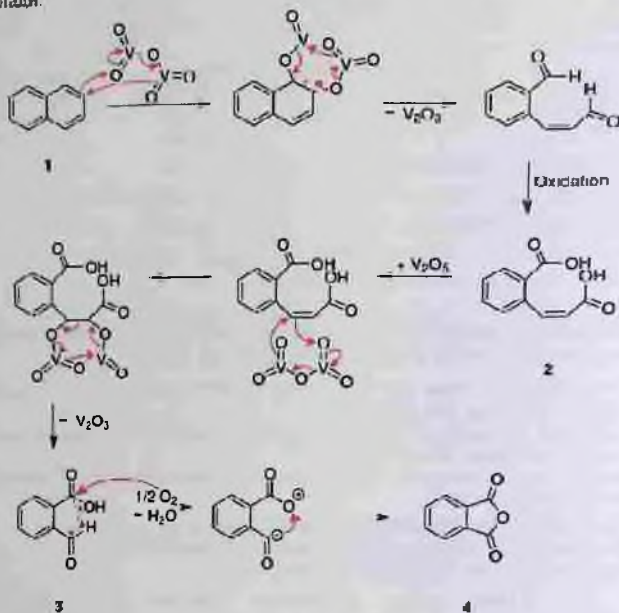
<https://synarchive.com/named-reactions/hemetsberger-knittel-indole-synthesis>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Hemetsberger-Indol-Synthese>

135. Гиббс фталъ ангидриди жараёни. Gibbs Phthalic Anhydride Process, 1918. Нафталинни ҳаво кислороди билан каталитик оксидлаш натижасида фталъ ангидридини ҳосил қилиш. Қўшимча маҳсулотлар – бензой кислоталари ва нафтохинон. Саноатда фталъ ангидриди олишнинг усули ҳисобланади. Реакция нафталинни Гиббс-Воль бўйича оксидлаш номи билан ҳам маълум.



Реакциянинг механизми. Нафталин (1) ванадий (V) оксиди таъсирида ва кетидан оксидланиш (масалан, калий перманганати иштирокида) натижасида (Z)-2-(2-карбоксивинил)бензой кислотасига (2) айланади. Бунда ванадий (III) оксиди ҳосил бўлади, уни кислород таъсирида ванадий (V) оксидигача оксидлаш мумкин. Ванадий (V) оксиди (Z)-2-(2-карбоксивинил)бензой кислотасини 2-карбоксибензальдегидгача (3) оксидлайди. Кейинчалик кислород таъсирида оксидлаш давом эттирилгач фталь ангидриди (4) ҳосил бўлади.



Реакцияни 1918 йилда америкалик кимёгарлар Гарри Д. Гиббс (1872-1934) ва Кортни Коновер очганлар.

H. D. Gibbs and C. Conover, U.S. pat. 1,285,117 (1918) C.A., 1919, v.13, p.230.

L. F. Fieser and M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry*, p.795 (New York, 1961).

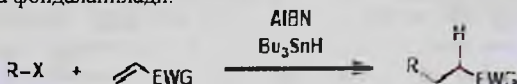
<https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Gibbs-phthalic-anhydride-process>

<https://second.wiki/wiki/gibbs-wohl-naphthalin-oxidation>

136. Гизе радикал бирикishi. Giese Radical Addition, 1984.

Углероднинг эркин радикаллари (органик галогенидлардан, Бартон эфирларидан ва α -зо, ҳосил бўлган) нуклеофил ҳисобланади ва турли

электрофиллар билан бирикиши мумкин. Хусусан, эркин радикалларнинг электрон-дефицит алкенлар тарафидан углерод-углерод боғини ҳосил қилиб бирикишига Гизе реакцияси дейилади. Янги ҳосил бўлган α -углерод радикалари кейин иккинчи электрофиллар билан тандем режимида таъсирлашиши мумкин. Ушбу реакциядан ички молекуляр циклизация учун табиий бирикмалар синтезида фойдаланилади.



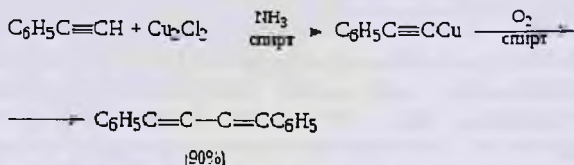
Реакция немис кимёгари Бернд Гизе (1940) шарафига номланган.

Giese, B.; Gonzalez-Gomez, J. A.; Witzel, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 69.

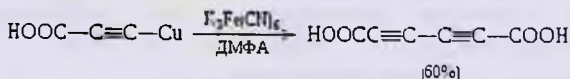
Girse, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1983, 22, 753.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015-11-giese-radical-addition.html>

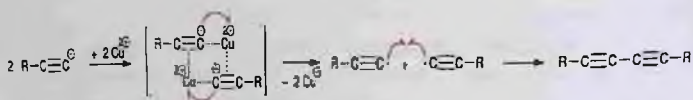
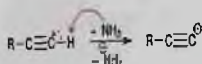
137. Глейзер бирикиши, Глейзер-Хей бирикиши. Glaser Coupling, Glaser-Hay Coupling, 1869. Мис ацетиленидларининг ҳаво кислороди таъсирида спиртли-аммиакли эритмада оксидланиб, конденсацияланиши натижасида симметрик ёки циклик диацетиленларнинг олиниши. Реакция Эглингтон реакциясига ўхшаш, фарқи – реакцияда каталитик мис (I) ишлатилади, у каталитик циклда реакцион муҳит кислороди билан қайта оксидланади. Турли функционал группалар тутган ацетиленидлар ҳам реакцияга яхши киришади. Мис тузлари ўрнига кумуш ёки магнийорганик бирикмаларни ишлатиш ҳам мумкин. 1869 йилда Глейзер мис (I) ацетиленидининг спиртдаги суспензияси ҳаво кислороди билан 1,3-диинларни ҳосил қилиб оксидланишини аниқлади:



Мис ацетиленидларини оксидлаш учун оксидловчи сифатида калий гексацианоферратнинг $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ДМЭ ёки ДМФА даги эритмаси энг самаралидир.



Реакциянинг механизми. Глейзер бирикиши аммиакнинг сувли ёки спиртли эритмасида олиб борилади. Катализатор сифатида мис (I) тузлари ишлатилади. Реакциянинг биринчи босқичида асос (аммиак) таъсирида алкиндаги CН кислотали протон узилади. Ацетирид-анион мис (II) катионлари билан комплекс ҳосил қилади. Мис (II) катионлари меди (I) тузларининг кислород таъсирида оксидланиши натижасида олинади. Мис комплексидagi ацетириднинг ҳар бир аниони мис (II) катионига электронни кўчиради. Шундай қилиб, ацетирид-анионлари оксидланади, мис (II) катионлари эса мис (I) катионларига қайтарилади. Симметрик диин ҳосил бўлади.



Хей бирикиши Глейзер бирикишига ўхшаш, фақат унда асос сифатида TMEDA (N, N, N', N' - тетраметилэтилендиамин) ишлатилади. Реакция немис кимёгари Карл Андреас Глейзер (1841-1935) ва инглиз олими Дональд Холройд Хей (1904-1987) шарафига номланган.

C. Glaser: *Beiträge zur Kenntniss des Acetylenbenzols*. In: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. Bd. 2, Nr. 2, 1869, S. 422-424.

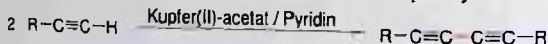
Коптяревский И.Л., Шварцберг М.С., Фишер Л.Б. *Реакции ацетиленовых соединений*, Новосибирск, Наука, 1967, с.173.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Glaser-Kupplung>

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/glaser-coupling.shtml>

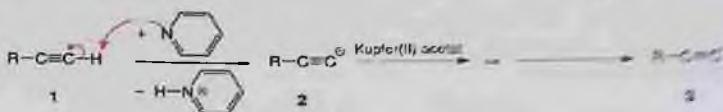
<https://www.archive.com/named-reactions/glaser-hay-coupling>

138. Глейзер-Эглинтон реакцияси. Glaser-Eglinton Reaction, 1956. Алкиларнинг оксидланувчи конденсациясининг бир мунча қулай модификациясини 1956 йилда Эглинтон таклиф этган. Алкилар мис (II) ацетатининг пиридиндаги эритмаси таъсирида 60-70°C да димеризацияга учрайди. 1869 йилда Глейзер симметрик диинлар синтези усулини кашф этган эди, бунинг учун у оксидловчи сифатида мис (I) тузларидан фойдаланган. Эглинтон ушбу реакцияни модификациялади, яъни пиридинда эриган мис (II) ацетатига ўхшаш мис (II) тузларидан фойдаланди ва мис ацетиридларини оксидланишдан аввал ажратиб олиш муолажаси керак бўлмай қолди.



Бу ерда R - арил, алкил ёки алкиларил бўлиши мумкин.

Реакциянинг механизми старлича ўрганилмаган ва қисман тушунтирилиши мумкин. Биринчи босқичда ацетилен хосиласи (1) депротонланиб, ацетилд-анионни (2) ҳосил қилиши. Сўнгра ацетилд-анион мис (II) ацетати билан реакцияга кирилади, натижада мис комплекси ҳосил бўлади. Охириги босқич иккита рақиканинг (3) симметрик бисацетилен ҳосил қилиб, димерланишидан иборат.



Эгlington реакцияси аннуленларни синтези қилишда қурувчи блоklar ҳисобланган тўйинмаган макроциклик бирикмаларни синтез қилишда қўлланади. Реакция немис кимёгари Карл Андреас Глейзер (1841-1935) ва инглиз кимёгари Джеффри Эгlington (1927-2016) шарафига номланган.

G. Eglinton and A. R. Galbraith, J. Chem. Soc., 889 (1959).

Eglinton, G.; Galbraith, A. R.; Chem. Ind. 1956, 737.

Eglinton, G.; McRae, W. Adv. Org. Chem. 1963, 4, 225.

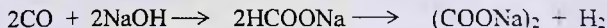
K. Stöckel and F. Sondheimer (1974). "[18]Annulene". Organic Syntheses. 54: 1.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/eglington-reaction.htm>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Eglinton-Reaktion>

<https://synarchive.com/named-reactions/eglington-reaction>

139. Гольдшмидт жараёни. Goldschmidt Process. Углерод (II) оксиди ва ўювчи натрийнинг ўзаро таъсири натижасида натрий формиат олиш реакцияси. Ушбу реакция микдорий унум билан ўтади ва саноатда чумоли кислотасини олишнинг асосий усули ҳисобланади:



Жараён икки босқичда амалга оширилади: биринчи босқичда углерод монооксидини 0,6—0,8 МПа босим остида 120—130°C гача қиздирилган натрий гидроксиди устидан ўтказилади, иккинчи босқичда натрий формиатга сульфат кислота билан ишлов берилди ва маҳсулот (чумоли кислотаси) вакуум остида ҳайдаб олинади.

Реакция немис кимёгари Иоганнес (Ганс) Вильгельм Гольдшмидт (1861-1923) шарафига номланган.

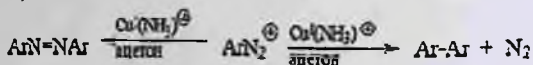
F. Klages, *Lehrbuch der organischen Chemie* 1, p. 374 (Berlin, 1959).

Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd Ed. 10, 101 (New York, 1966).

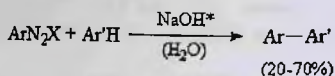
https://en.wikipedia.org/wiki/Hans_Goldschmidt

<https://www.britannica.com/technology/Goldschmidt-reduction-process>

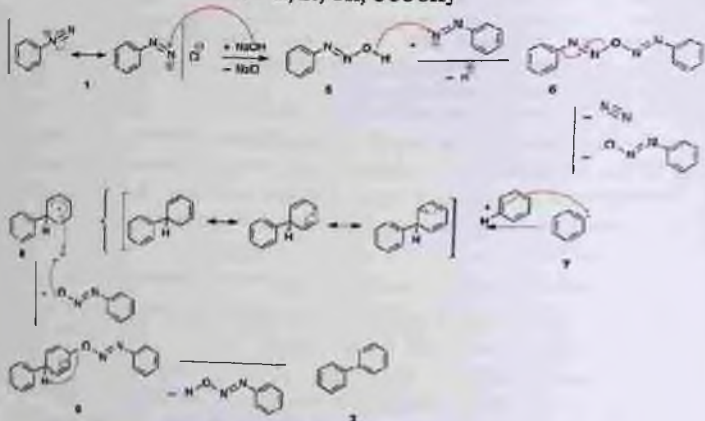
140. Гомберг-Бахман-Хей реакцияси. Gomberg-Bachmann-Heu Reaction, 1924. Бир валентли миснинг комплекс тузлари иштирокида арендиазоний тузларининг ацетонда парчаланиши натижасида симметрик биариллар ёки азобензоллар (ўриндошлар мавжуд бўлганда) олинади:



Реакциянинг механизми. Реакция радикал механизмда кетади. Дастлабки арендиазоний тузларида электроноакцептор ўриндошлар мавжуд бўлганда биариллар, электронодонор ўриндошлар мавжуд бўлганда эса азобирикмалар ҳосил бўлади. Носимметрик биариллар суви эритма шаклидаги арендиазоний тузларининг кучсиз ишқорий мухитда арилланувчи бирикма билан ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлади:



X = Cl, Br, OH, OSOCH₃



Биарилларнинг синтези 1924 йилда миллати украин, америкалик кимёгар Мозес (Моисей) Гомберг (1866-1947) ва америкалик кимёгар Вернер Эммануэль Бахман (1901-1951) тарафидан очилган ва узок вақт бу синф моддаларини олишда альтернатив усуллар бўлмаган. Реакциянинг унуми юқори эмас (15-30%), бироқ, реакция рН қиймати турлича бўлган ацетат буфериди олиб борилса унуми 40-65% гача кўтариш мумкин. Инглиз олими Дональд Холройд Хей (1904-1987) реакцияни чуқур ўрганган.

Gomberg M., Bachmann W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, 46, 2339.

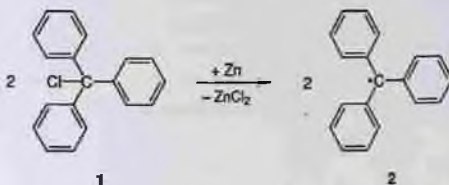
Grieve W. S. M., Hey D. H., *J. Chem. Soc.*, 1934, 1797, 1955: 1938, 108.

Органические реакции. Сб. 1-10. Пер. с англ. Под ред. К. А. Кочешкова и И. Ф. Луценко. М., Издательство, 1948-1960, т. 2, с. 244, т. 9, с. 529.

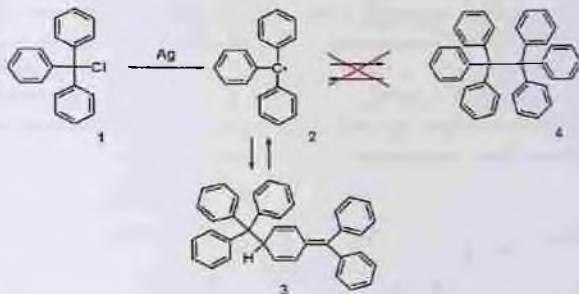
<http://www.pmf.ukim.edu.mk/PMF/Chemistry/reactions/gomberg-bachmann-hay.htm>

<https://www.cambridge.org/core/books/name-reactions-in-organic-synthesis/gombergbachmannhey-reaction>

141. Гомберг эркин радикал реакцияси. Gomberg Free Radical Reaction, 1900. Углерод (II) оксиди атмосферасида кумуш, рух ёки симоб таъсирида триарилметанларни дегалогенлаб барқарор радикал ҳосил қилиш.



Реакциянинг механизми:



Реакция қоронгида кетади. Трифенилметил барқарор радикал бўлиб, трифенилметилхлориднинг (1) гомолизи натижасида олинади.

Радикал (2) кимёвий мувозанатда хиноид типдаги димердан (3, Гомберг димери) ҳосил бўлади. Бензолда радикалнинг концентрацияси 2% га тенг. Гомберг бензолдаги трифенилметилхлоридга Вюрц реакцияси бўйича рух таъсир эттириб гексафенилэтан (4) олмоқчи бўлган ва олинган маҳсулотнинг йод ва кислородга нисбатан реактивлиги кутилгандан юқори эканлигини аниқлаган. Аниқланган структура - носимметрик димер: 3-дифенилметилен-6-трифенилметилциклогекса-1,4-диен (3) ЯМР спектроскопияси ривожлангандан сўнг тасдиқланган. Реакция америкалик украин кимёгар Мозес (Моисей) Гомберг (1866-1947) тарафидан 1900 йилда тақлиф этилган.

M. Gomberg, J. Am. Chem. Soc. 22, 757 (1900).

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed, Vol. 10, 115 (New York, 1966).

https://en.wikipedia.org/wiki/Triphenylmethyl_radical

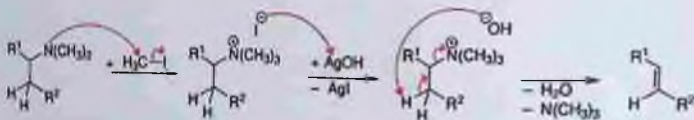
<https://de.wikipedia.org/wiki/Gomberg-Radikalreaktion>

142. Гофман элиминланиши. Hofmann elimination, 1850.

Аминларнинг Гофман бўйича элиминланиши ёки Гофман бўйича деградациясида аминлар таркибидаги азот атомининг кватернизацияси (қайта алкилланиши) натижасида ва кетидан элиминланиш реакцияси натижасида алкенлар олинади. Яъни, Гофман бўйича элиминланиш натижасида амин азот атоми ва вицинал протонини йўқотиб алкенга айланади:



Реакциянинг механизми. Реакциянинг биринчи босқичида амин алкиловчи реагент (масалан, метил йодид) билан тўлиқ алкилланади ва тўртламчи аммоний бирикмасига айланади. Тўртламчи аммоний йодид бирикмасига кумуш гидроксиди таъсир эттирилганда тўртламчи аммоний асоси ҳосил бўлади. Ушбу асосни сақлаган сувли эритма бўғлатилганда ёки қиздирилганда у E2 механизми бўйича парчаланади ва тегишли алкен ҳосил бўлади:



Агар β-Н атомлари бир нечта бўлса турли алкенлар ҳосил бўлиши мумкин. Аксарият ҳолларда элиминланиш Гофман қондаси бўйича

ўтади, яъни, реакция натижасида алкил группалари энг кам бўлган алкенлар кўпроқ ҳосил бўлади. Реакция немис кимёгари Август Вильгельм фон Гофманн (1818-1892) шарафига номланган.

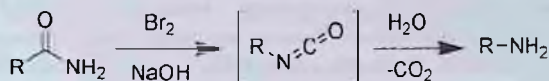
Ваууро К.В., Миценко Г.Л. Именные реакции в органической химии / М.: 1976.

Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen. Annalen der Chemie und Pharmacie Volume 78, Issue 3, Date: 1851, Pages: 253-286 Aug. Wilh. von Hofmann

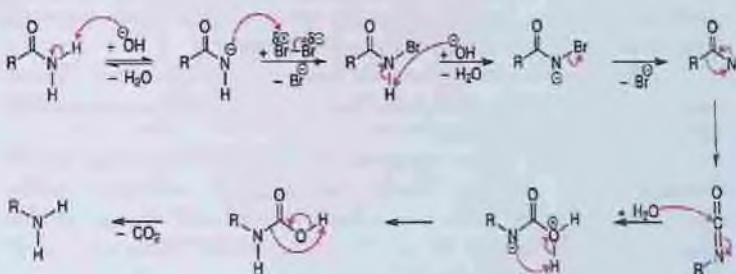
https://spravochnik.ru/himiya/vnutrimolekulyarnye_peregrupirovki_peregrupirovka_gofmanna/

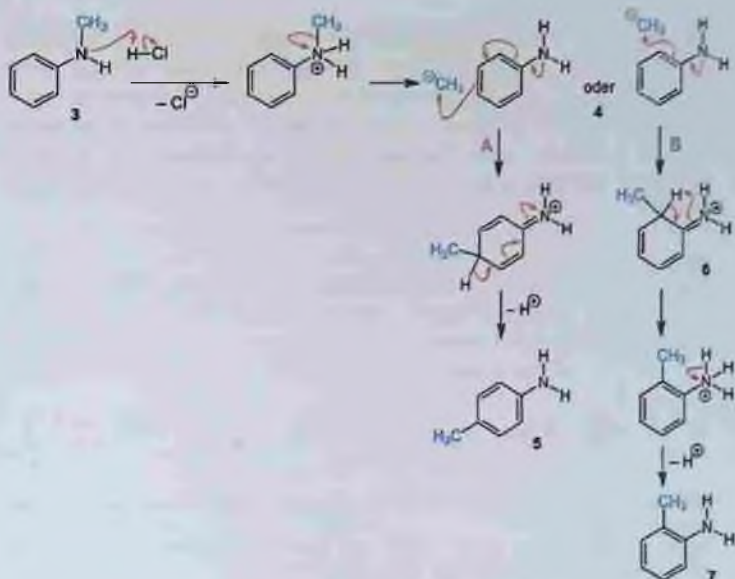
<https://de.wikipedia.org/wiki/Hofmann-Eliminierung>

143. Гофман қайта гуруҳланиши. Hofmann rearrangement, 1881. Карбон кислоталар амидларининг ишқорий металлларнинг гипогалогенитлари таъсирида CO_2 ни ажратиб бирламчи аминларга айланиши (Гофман қайта гуруҳланиши, амидларнинг Гофман бўйича парчаланиши):



Реакциянинг механизми. Гофман қайта гуруҳланишининг механизми қуйида келтирилган схемага мос ўтади. Амид дастлаб OH^- иониға протонини бера олувчи етарлича кучли кислота бўлган N-бромамидни ҳосил қилиб азот бўйича бромланади. Реакциянинг учинчи босқичи – қайта гуруҳланиш [1,2]-сигматроп силжишдан иборат. Эҳтимол, бу босқич икки қисмдан ташкил топган бўлиши мумкин: изоцианат ҳосил бўлиши билан Br^- ионининг узилиши; оралик изоцианат CO_2 ни ажратиб бирламчи амингача гидролизланади. Реакция спиртда олиб борилса уретанлар ҳосил бўлади. Реакциядан алифатик, ёғли ароматик, ароматик, гетероциклик аминларни, диаминларни, аминокислоталарни синтез қилишда фойдаланилади.



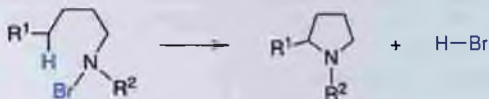


Қайта ғурухланиш реакцияси уни кашф этган немис кимёгарлари Август Вильгельм фон Хофман (1818–1892) ва Карл Александр фон Мартиус (1838–1920) шарафига номланган.

A. W. Hofmann: *Methylierung der Phenylgruppe im Anilin*. In: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. Band 4, Nr. 2, Juni 1871 S. 742–748.

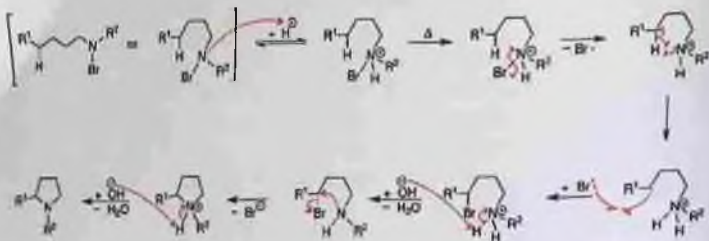
<https://de.wikipedia.org/wiki/Hofmann-Martius-Umlagerung>

145. Гофман-Леффлер-Фрейтаг реакцияси. Hofmann-Löffler-Freytag-Reaction. Циклик аминларни ациклик аминлардан синтез қилиш реакцияси.



Реакциянинг механизми. Реакцияда ациклик амин сифатида N-бромамин, галогенлардан йод ёки хлор ишлатилган. R₁ ва R₂ радикаллар алкил ёки арил группалардан иборат. Радикал ўрнида водород бўлиши ҳам мумкин. Кислотали муҳитда ўтадиган мувозунатли реакцияда азот атоми протонга хужум қилади ва натижада аммонийли туз ҳосил бўлади. Бром сақлаган радикал

гетероциклический эфир УБ-нур таъсирида парчаланadi. Кейинги босқичда протон мусбат зарядланган азот атомига бирикади, сўнгра бром радикали алкил радикалига бирикади. Кейинчалик гидроксид иони таъсирида протон узилади. Сўнгра бромнинг узилиши натижасида циклическая молекула ҳосил бўлади. Бошқа гидроксид ион кейинги протонни узилишига олиб келади ва натижада циклический амин ҳосил бўлади:



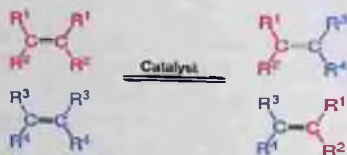
Hofmann, A. W. (1879). "Zur Kenntniss des Piperidins und Pyridins". *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 12 (1): 984-990.

Löffler, K.; Freytag, C. (1909). "Über eine neue Bildungsweise von N-alkylierten Pyrrolidinen". *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 42 (3): 3427-3431.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Hofmann-Löffler-Freytag-Reaktion>

146. Граббс катализатори. Олефинлар метатезиси. Grubbs catalyst. Olefin Metathesis, 1992. Олефинлар метатезиси – катализаторлар иштирокида алкилиден группаларининг олефинлар орасида қайта тақсимланиши, одатда реакцияни карбеноид металл комплекслари катализ қилади. Дастлабки моддалар тилига кўра бир неча хил метатезислар ажратиб кўрсатилади: ROMP (*ring opening metathesis polymerisation*) – циклниң очилиши ва полимеризация билан ўтади. RCM (*ring closing metathesis*) – циклизация билан ўтади. ADMET (*Acyclic Diolefin Metathesis, cross metathesis*) – ўриндонларни қайта тақсимлаш билан ўтади. ROM (*ring opening metathesis*) – циклниң очилиши билан ўтади.

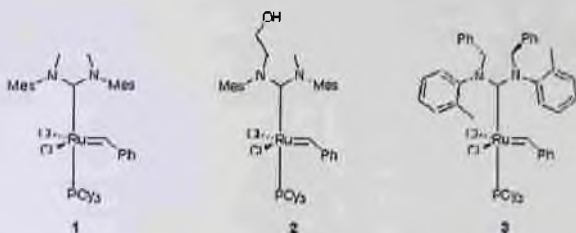
Реакциянинг механизми:



Олефинлар метатезиси механизми металлциклобутанларни ва интермедиатлар сифатида карбен комплексларини ўз ичига олади.

Метатезис жараёнида реакцияда иштирок этаётган алкенларнинг қуш боғи бўйлаб ўриндошларнинг қайта таксимланиши содир бўлади.

Турли жараёнларда (ROMP, RCM, ADMET) юқори реакция қобилиятни намоён қилувчи ва ҳар хил функционал группаларга нисбатан толерант рутенийли катализаторларга *Граббс катализаторлари* дейилади. Рутенийли катализаторларнинг ҳавога, намликка ва эритувчилардаги аҳамиятсиз микдордаги қушимчаларга нисбатан сезгирлиги жуда паст. Ушбу катализаторлар бир неча ҳафта давомида ҳавода парчаланишсиз сақлана олади. Қўпинча Граббс катализаторлари қўлланган реакциялар молибденли катализаторлар қўлланган реакцияларга нисбатан секинроқ ўтади, бироқ осон топилиши ва енгил олиниши уларни, мураккаб ҳолатлардан мустасно, аксарият ҳолатларда қўллаш қулайлигини таъминлайди.



Рутенийли Граббс катализаторлари

Олефинлар метатезисини кашф этганлари учун америкалик кимёгарлар Роберт Ховард Граббс (1942), Ричард Ройс Шрок (1945) ва француз кимёгари Ив Шовен (1930-2015) 2005 йилда Нобель мукофотига сазовор бўлганлар. Кашф этилган вақтидан бери olefinлар метатезиси лаборатория амалиётида, ҳамда саноат органик синтезида кенг қўлланилмоқда. Бу усул дори препаратлари, полимер материаллар ва бошқа моддаларни ишлаб чиқаришда қўлланади.

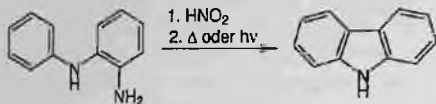
S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W., Ziller J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 3974.
E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 3887.
Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* 1998, 54, 4413-4450;
Grubbs, Robert H.; Carr, D. D.; Hoppin, C.; Burk, P. L. (1976). "Consideration of the mechanism of the metal catalyzed olefin metathesis reaction". *Journal of the American Chemical Society*. 98 (12): 3478-3483.

<http://www.khimia.ru/Grubbs.htm>

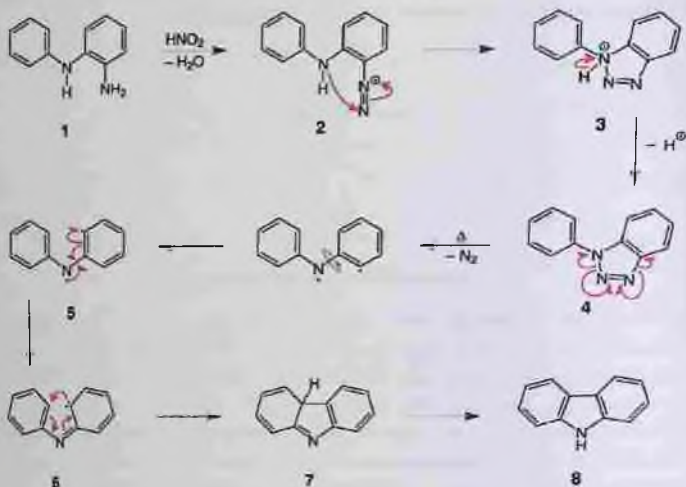
147. Гребе-Ульман синтези. Graebe-Ullmann Synthesis, 1896.

Бензотриаазолларни термик парчалаб карбазолларни ҳосил қилиш. Реакция яхши унум билан ўтади. Реакция термик, фотохимёвий ёки микротўлқинли нурланиш таъсирида ўтади. Акцепторлар реакция

ўтишини қийинлаштиради. Аналогик равишда 1-пиридил-триазоллардан карболинлар ҳосил бўлади. Дастлабки триазолларни о-аминодиариламинларга нитрит кислота таъсир эттириб, ёки бензотриазолларни ариллаб олинади:



Реакциянинг механизми. Қуйида Зеронг Ванг таклиф этган механизм о-аминодифениламиннинг карбазол билан таъсирлашиши мисолида келтирилган:



Дифениламин ҳосиласининг (1) бирламчи амин группаси нитрат кислота билан диазотланади ва diazonий тузини (2) беради, у ички молекуляр ҳужум таъсирида циклик катионга (3) айланади. Протоннинг узилиши билан триазол (4) ҳосил бўлади ва радикалга (5) айланади. Радикал қайта гурухланиш (5) радикални оралик карбенга (6) айлантиради. Сўнгра циклизация натижасида карбазолнинг ҳосиласи (7) олинади, бу ҳосила протон кўчиши ва ароматизация натижасида карбазолга (8) айланади. Таҳлилларнинг кўрсатишича бу реакция карбеннинг циклизацияси карбазол ҳосиласига олиб келишини ўз ичига олар экан. Шунингдек, карбазолнинг ҳосиласи

протон қўчиши билан карбазолга айланиши ҳам маълум. Ушбу маълум фактлар асосида куйида келтирилган механизм ишлаб чиқилган. Бу реакция ёрдамида анча мураккаб гетероциклик бирикмаларни ҳам олиш мумкин. Реакцияни 1896 йилда немис кимёгарлари Карл Гребе (1797-1879) ва Фриц Ульман (1875-1939) эълон қилганлар.

C. Graebe and F. Ullmann, *Ann.* 291, 16 (1896).

Z. Wang (Hrsg.): *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, 1 Volume Set. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2009.

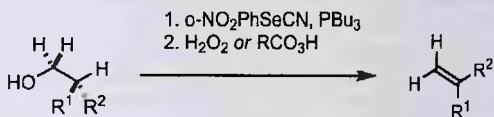
Гетероциклические соединения. Под ред. Р.Эльдерфильда, Т.1-8. Пер. с англ. М., Издательство, 1953-1969, т.3, с.236; т.7, с.187.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Graebe-Ullmann-Synthese>

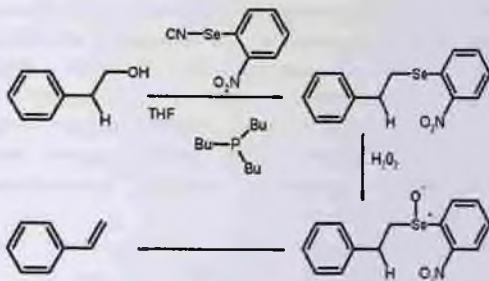
<https://www.drugfuture.com/organicnamereactions/CNR161.htm>

<https://www.cambridge.org/core/books/ahs-name-reactions-in-organic-synthesis/graebeullmann-synthesis/>

148. Грико элиминланиши. Grieco Elimination, 1976. Бирламчи алифатик спиртни селенид орқали элиминланиши реакцияси терминал алкенга олиб келади. Спирт дастлаб о-нитрофенилселеноцианат ва трибутилфосфин билан реакцияга киришиб, электрондефицит селенда нуклеофил алмашиниш орқали селенидни ҳосил қилади. Реакциянинг иккинчи босқичида селенид водород пероксиди билан оксидланиб селеноксидни ҳосил қилади. Бу структура Коуп элиминланишида бўлгани каби селенолни ажратиб чиқариш билан ўтувчи E_i механизмига кўра элиминланиш бўйича алкенга олиб келади:



Реакциянинг механизми:



Ушбу реакция Данишефский таксолидаги С ҳалқани синтез қилишда қўлланган. Реакцияни 1976 йилда америкалик кимёгар Пол Грико таклиф этган.

Paul A. Grieco, Sydney Gilman, Mugio Nishizawa. *Organoselenium chemistry. A facile one-step synthesis of alkyl aryl selenides from alcohols* / J. Org. Chem.; 1976; 41(8); 1485-1486.

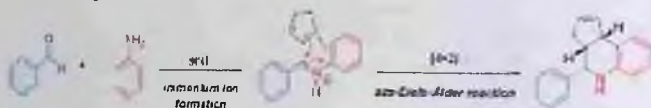
https://en.wikipedia.org/wiki/Grieco_elimination

<https://synarchive.com/named-reactions/grieco-dehydration>

149. Грико уч компонентли конденсацияси. Grieco three-component condensation, 1985. Альдегид, анилин ва электронга бой алкенлар иштирокидаги кўп компонентли реакция натижасида азот сақлаган олти аъзоли гетероциклларни олиш реакцияси. Реакция учфторсирка кислотаси ёки иттербийнинг учфторметансульфонати каби Льюис кислоталари билан катализланади. Реакцияни америкалик кимёгар Пол Грико ишлаб чиққан.



Реакцион жараён оралиқ арилиммоний иони ҳосил бўлиши ва кетидан алкен иштирокидаги Дильс-Альдер аза-реакцияси ўтиши билан бошланади. Иминлар электронга бой бўлмагани учун диенофил каби таъсир қилади. Бирок, бу ерда электронга бой алкен иштирок этаётгани учун, у Дильс-Альдер реакциясидаги иммоний диени билан яхши таъсирлашади.



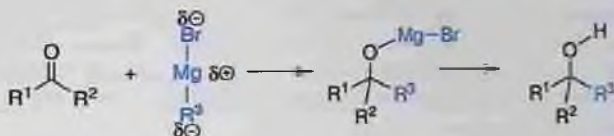
Тадқиқотчилар Грико уч компонентли конденсациясини қаттиқ ташувчиларда иммобилизация қилинган реагентлар ёки катализаторлар учун ўрганишган, бу эса реакцияни комбинатор кимё шароитларида қўллаш соҳаларини кенгайтиради. Реакциянинг самарадорлиги ва коммерция нўқтаи назаридан реакцион компонентларнинг осон топилишини ҳисобга олган ҳолда айтиш мумкинки, Грико уч компонентли конденсацияси янги дори препаратларини ишлаб чиқаришда хинолин ҳосилалари қатори синтезида муҳим аҳамиятга эга.

Larson, S. D.; Grieco, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 1768.

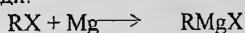
Grieco, P. A.; Bahsas, A. *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 5855.

https://en.wikipedia.org/wiki/Grieco_three-component_condensation

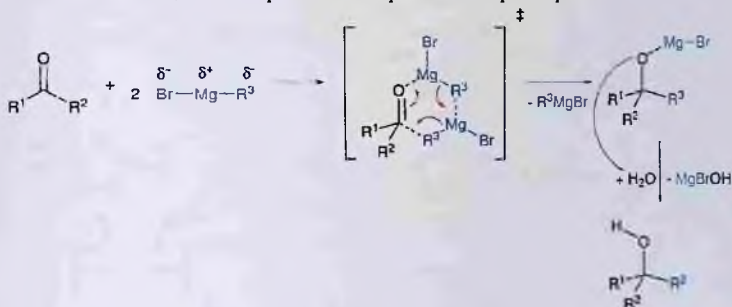
150. Гриньяр реакцияси. Grignard Reaction, 1900. Бу реакция давомиди арил- ёки алкилмагнийгалогенидлар (Гриньяр реактивлари) электрофил углерод атомига нуклеофиллар каби ҳужум қилади, ва C-C боғини ҳосил қилади. Гриньяр реакцияси — C-C боғларини, углерод — гетероатом (P, Sn, B, Si ва х-зо) боғларини ҳосил қилишда ишлатиладиган муҳим усул ҳисобланади.



Гриньяр реактивлари одатда абсолют эфирда (диэтил, диамил эфирларида ёки тетрагидрофуранда) магний металлининг арил- ёки алкилгалогенид (йодидлар ёки бромидлар; хлоридлар кам ишлатилади, фторидлар магний билан реакцияга киришмайди) билан таъсири натижасида олинади:

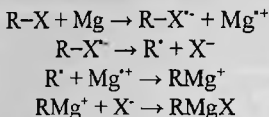


Реакциянинг механизми. Гриньяр реакция нуклеофил бирикши бўлиб, Гриньяр реактивининг манфий зарядланган углерод атоми (карбанион) карбонил группанинг углерод атомига бирикади. Шу тарзда янги C-C боғ ҳосил бўлади. Реакцияда икки молекула Гриньяр реактиви иштирок этиб, олти аъзоли оралик ҳолат ҳосил бўлишида иштирок этади, деб ҳисобланади. Карбонил бирикманинг кислород атоми ўзига металлни бириктириб, металл алкоксидини ҳосил қилади. Кейинги босқичда кислород атоми протонни бириктириб олади:



Радикал боғланишнинг қўшимча моддаларини таҳлил қилиш натижасида, оралик кетил радикалининг дастлаб ҳосил бўлишини ўз

ичига олувчи, битта электронни ўтказиш орқали амалга ошувчи (SET) альтернатив механизм ҳам тақлиф этилган:



Тадқиқотларнинг кўрсатишича реакциянинг кутбلى ёки радикал механизми субстратнинг табиатига боғлиқ бўлиб, бунда карбонил группасининг қайтарилиш потенциали асосий рольни ўйнайди. Реакцияни 1900 йилда француз кимёгари, Нобель мукофоти лауреати (1912) Франсуа Огюст Виктор Гриньяр (1871-1935) кашф этган.

V. Grignard, *Compt. Rend.* 139, 1322 (1900).

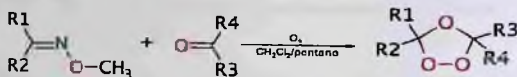
Робертс Дж, Касерно М. Основы органической химии, т.1/ М.: Мир. - 1978. — 844 С.

<https://sruarchive.com/named-reactions/grignard-reaction>

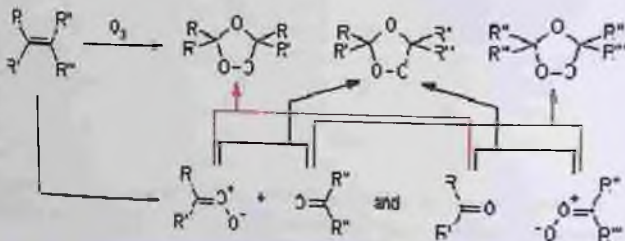
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/grignard-reaction.shtml>

151. Грисбаум ко-озонолизи. Griesbaum Co-ozonolysis, 1972.

Грисбаум буйича ко-озонолиз озон иштирокида О-метилоксимларнинг карбонил бирикмалар билан реакцияси натижасида тетраалмашинган озонидлар (1,2,4-триоксоланлар) олиш имконини беради. Оралиқ моддаларнинг аънавий ролидан фарқли ўлароқ, алкенларнинг оксидланувчи парчаланишида 1,2,4-триоксоланлар ҳажмдор ўриндошлари билан ажратиб олса бўладиган ва барқарор бирикмалардир. 1,2,4-Триоксоланларнинг селектив синтезига қизиқиш, ушбу гетероциклларнинг кучли фармакологик активлиги (масалан безгакка қарши активлиги) аниқлангандан сўнг уйғонди.



Реакциянинг механизми:



Носимметрик алкеннинг модификацияланмаган озонлизи оралик карбонил бирикмалар ва карбонил оксидларни беради, сўнгра улар бир-бири билан реакцияга киришиб 1,2,4-триоксоланларнинг статистик аралашмасини ҳосил қилади. Реакция немис кимёгари Карл Грисбаум тарафидан 1972 йилда очилган.

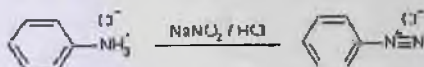
K. Griesbaum and J. Brüggemann, *Chem. Ber.* 105, 3638 (1972); *Adv. Chem. Ser.*, 112, 50 (1972).

K. Griesbaum and P. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 2877 (1976)

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/griesbaum-cozonolysis.shtml>

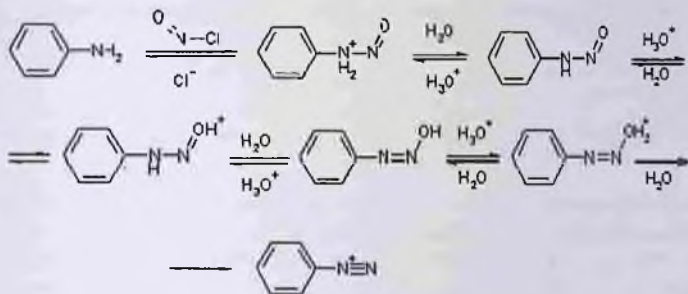
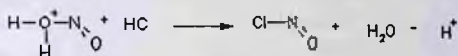
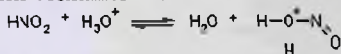
https://en.wikipedia.org/wiki/Griesbaum_cozonolysis

152. Грисс реакцияси. Griess reaction, 1858. Диазотлаш реакциясини Питер Грисс кашф этган. Диазотлаш – ароматик аминларнинг нитрит кислотаси билан ўзаро таъсирлашуви бўлиб, натижада ароматик диазобирикма ҳосил бўлишига олиб келади. Одатда диазотлаш реакциясини ўтказиш учун мул миқдорда ноорганик кислота иштирокида NaNO_2 дан фойдаланилади:



Диазотлаш реакциясидан кўп сонли органик бирикмаларни, айниқса азобуёқларни синтез қилишда фойдаланилади.

Реакциянинг механизми:



Грисс реакцияси икки босқичда ўтади: бирламчи аминнинг нитрит-иони билан диазотланиб диазоний тузини ҳосил қилиши; диазоний тузининг феноллар ёки ароматик аминлар билан бирикиб рангли азобирикмаларнинг ҳосил бўлиши. Диазотлаш реакциясининг тезлиги нитрит-ионининг концентрациясига, температурага ва бошқа омилларга боғлиқ. Ҳосил бўлаётган азобирикманинг ранги аминнинг турига боғлиқ. Нитрит-ионнинг диазотлашдан қолган ортиқча миқдори нитрозолаш ёки азокомпонентларнинг оксидланиши каби қўшимча жараёнларга олиб келади, бу азобирикманинг ўзгаришига ёки ҳатто парчаланишига сабаб бўлиши мумкин. Реакция немис саноатчи-кимёгари Иоганн Питер Грисс (1829-1888) шарафига номланган.

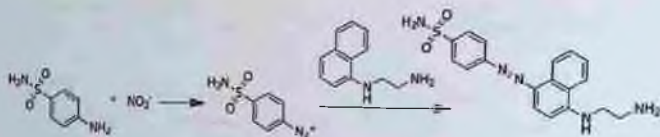
Г.Д.Митценко, К.В.Вакуро. Синтетические методы органической химии. Справочник / М.: 1982. – Химия. – С.195.

Wang, Zerong (2010). "Griess Diazotization". *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*. John Wiley & Sons.

http://www.chimfak.sfedu.ru/images/files/Organic_Chemistry/diazo-diazo-1.htm

153. Грисс тести. Griess test, 1858. Грисс тести эритмада нитрит иони мавжудлигини аниқлашга имкон берувчи аналитик тест. Бу тестнинг муҳим қўлланишларидан бири ичимлик суви таркибида нитрит ионларини аниқлашдир. Грисс реагенти асосланган Грисс диазотлаш реакцияси 1858 йилда Питер Грисс тарафидан тавсифланган. Ушбу тест портловчи моддаларнинг компоненти бўлган нитратларни аниқлашда ҳам кенг қўлланилади, чунки нитратлар Грисс тести бўйича нитритларга айлантирилиши мумкин.

Грисс тести иккита реакциялар кетма-кетлигидан иборат. Нитрит иони Грисс диазотлаш реакцияси бўйича сульфаниламид билан реакцияга киришиб диазоний тузини ҳосил қилади. Диазоний тузи кейинчалик N-(1-нафтил)этилендиамин билан азобирикиш реакциясига киришиб пушти-қизил рангли азобуёқни ҳосил қилади.



Спектрофотометр ёрдамида нитрит ионининг концентрациясини аниқлаш мумкин. Грисс тестининг аниқлаш чегараси 0,02 – 2,0 мкМ га тенг ва Грисс реактиви таркибида ишлатиладиган конкрет компонентларнинг аниқ белгиларига боғлиқ. Грисс реагенти кислота эритмасидаги икки компонентдан ташкил топган: анилин ҳосиласи ва

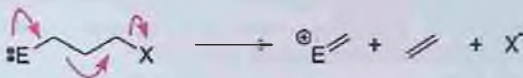
боғловчи агент, кўпинча сульфаниламид ва N-(1-нафтил)этилендиамин ишлатилади.

Peter Griess (1858) "Vorläufige Notiz über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidinitro- und Aninitrophenylsäure," (Preliminary notice of the reaction of nitrous acid with picramic acid and aminonitrophenol), *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 106: 123–125.

Moorcroft, M.; Davis, J.; Compton, R. G. (2001). "Detection and determination of nitrate and nitrite: A review". *Talanta*. 54 (5): 785–803.

https://en.wikipedia.org/wiki/Griess_test

154. Гроб фрагментацияси. Grob fragmentation, 1955. Гроб фрагментацияси (гетеролитик фрагментация) элиминланиш реакцияси бўлиб, алифатик занжирни учта фрагментга бўлади: 1- ва 2-атомларни қамраб олган мусбат ион (электрофуг), 3- ва 4-атомларни қамраб олган тўйинмаган нейтрал фрагмент ва занжирнинг қолган қисмидан иборат бўлган манфий ион (нуклеофуг). Масалан, мусбат ион сифатида карбений, карбоний, ацилий ионлари; нейтрал фрагмент – алкен, алкин ёки имин; манфий фрагмент – тозил ёки гидроксил ионлари бўлиши мумкин:

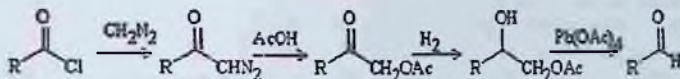


Реакция швейцариялик кимёгар Сирил А. Гроб (1917-2003) шарафига номланган.

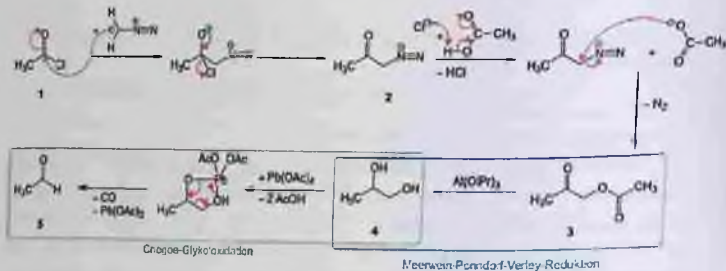
Grob, C. A.; Baumann, W. (1955). "Die 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung". *Helvetica Chimica Acta (in German)*. 38 (3): 594–610.

https://en.wikipedia.org/wiki/Grob_fragmentation

155. Грундманн альдегид синтези. Grundmann Aldehyde Synthesis, 1936. Альдегидларни - кислота хлорангидридларидан диазокетон ҳосил бўлиши босқичи ва уни ацетоксикетонга айлантириш, алюминий изопропилати билан гликольгача гидролиз қилиш, сўнгра кўргошин тетраацетати таъсири остида парчалаш орқали - олиш. Бу усул орқали углерод сони дастлабки хлорангидридлардаги углерод сонига тенг бўлган ҳам алифатик, ҳам ароматик альдегидларни олиш мумкин. Реакциянинг алоҳида қиммати - бу усул орқали тўйинмаган альдегидларни ҳам олиш мумкин.



Реакциянинг механизми. Тахмин қилинаётган механизмни ацетилхлорид (сирка кислотасининг хлорангидриди) асосида ацетальдегид синтез қилиниши мисолида келтириш мумкин. Дастлаб диазометан ацетилхлориднинг (1) карбонил группасидаги углерод атомига нуклеофил ҳужум қилади, натижада диазоний тузи (2) ҳосил бўлади. Реакциянинг кейинги босқичида сирка кислотаси қўшилади. Хлор иони сирка кислотасининг водород атомига ҳужум қилади ва водород хлоридни ҳосил қилиб ажралади. Метилдиазоний катиони ва ацетат-анион реакция аралашмада қолади. Анионнинг манфий зарядланган кислород атомининг катионнинг α -углерод атомига нуклеофил ҳужуми натижасида азотнинг ажралиши содир бўлади ва ацетоксипропан-2-он (3) ҳосил бўлади. Алюминий уч изопропилат қўшилганда Меервейн-Понндорф-Верлей қайтарилиши бошланади, натижада ацетоксипропан-2-он (3) алюминий билан катта комплекс бирикма ҳосил қилади. Ва, ниҳоят, 1,2-пропиленгликоль (4) ҳосил бўлади. Сўнгра гликольнинг Криге бўйича оксидланиши содир бўлади. 1,2-пропиленгликоль кўрғошин тетраацетат билан аралашади ва ҳосил булган кўрғошин комплекси орқали таъсир этиб, ацетальдегид (5) ҳосил бўлишига олиб келади:



Реакция немис кимёгари Кристоф Грундманн (1908-2003) тарафидан 1936 йилда очилган.

Grundmann, C. Ann. 1936, 524, 31.

Вейганд-Уильгелм. Методы эксперимента в органической химии / Пер. с нем. под ред. Н. Н. Суворова М.: Химия. - 1968. - 944С., С.811.

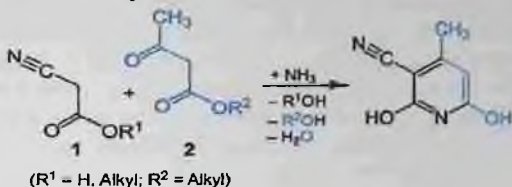
Органические реакции. Сб. 1-10. Пер. с англ. под ред. К. А. Кочешкова и И. Ф. Луценко / М.: Издательств. - 1948-1960. - т.8. - С.292.

https://en.wikipedia.org/wiki/Grundmann_aldehyde_synthesis

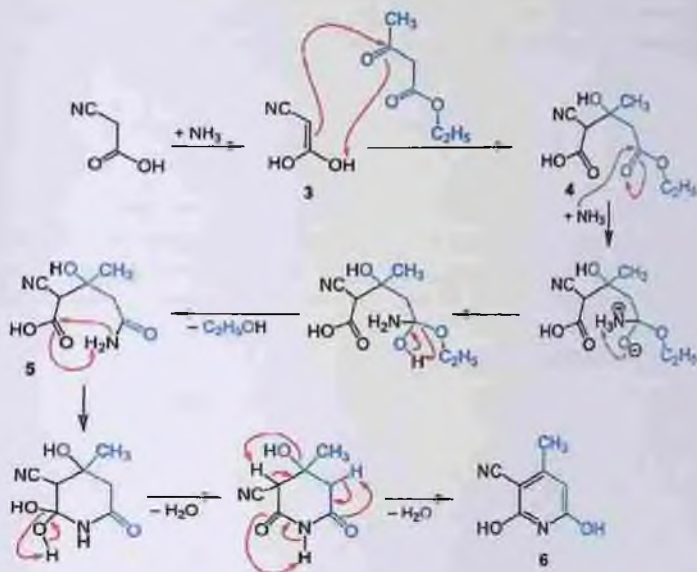
<https://de.wikipedia.org/wiki/Grundmann-Aldehyd-Synthese>

156. Гуарески-Торп синтези. Guareschi-Thorpe synthesis, 1896, 1911. 1,3-дикарбонил бирикмалар билан конденсацияланиш учун азот сакловчи бирикма сифатида цианацетамиддан фойдаланиш,

кейинчалик карбонил ва циан группасини йўқотувчи 3-циан-2-пиридоннинг ҳосил бўлишига олиб келади.



Реакциянинг механизми. 3-Аминоенон, аминаокрилат ва цианацетамид билан реакцияга карбонил группаларининг реакция қобилияти бир-биридан анча фарқ қилувчи дикарбонил бирикма киритилганда, ҳосил бўлиш имконияти бўлган изомер пиридин ёки пиридонлардан, электрофиллиги кучлироқ бўлган карбонил группасининг углероди иштирок этган реакция бўйича, фақат биттаси олинади. Реакциянинг механизми циансирка кислотасининг этилацетоацетат билан реакцияси мисолида келтирилган.



Циансирка кислотаси аммиак қўшилганда дастлаб енолизацияга учрайди. Ҳосил бўлган оралик модда (3) этилацетоацетат билан

боғланади, нагижада водород атоми қайта гурухланади. Бу оралик модданинг (4) ҳосил бўлишига олиб келади, кейинги боскичда унга аммиак молекуласи боғланади. Кейинчалик содир бўладиган водород ва электронларнинг қайта гурухланиши этанол молекуласининг узилишига олиб келади ва карбоксамид (5) ҳосил бўлади. Реакциянинг кейинги боскичида ҳалқа ёпилади. Электрон қайта гурухланишлар ва икки молекула сув ажралиши билан пиридиннинг ҳосиласи (6) олинади. Реакция 1896 йилда итальян кимёгари Исилио Гуарески (1847-1918) тарафидан очилган ва 1911 йилда инглиз кимёгари Джоселин Филд Торп (1872-1940) тарафидан кенгайтирилган.

I. Guareschi, Mem. Reale Accad. Sci. Torino II, 46, 7, 11, 25 (1896);

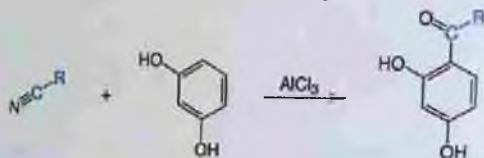
H. Baron, et al., J. Chem. Soc. 85, 1726 (1904).

R. W. Holder et al., J. Org. Chem. 47, 1445 (1982).

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR167.htm>

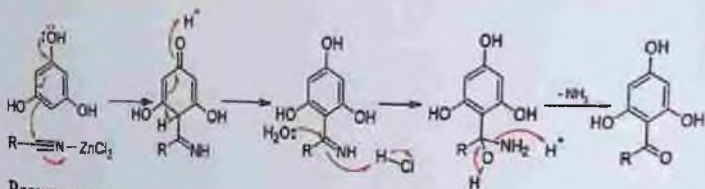
157. Губен-Гёш реакцияси. Houben-Hoesch Reaction, 1915.

Электронларга бой бўлган ароматик ва гетероциклик бирикмаларни (феноллар ва уларнинг эфирлари, пирроллар ва ҳ-зо) Льюис кислоталари ва водород хлориди иштирокида нитриллар билан таъсири натижасида ацилфенолларни олиш реакцияси:



Бу реакция Гаттерман-Кох реакциясининг умумлашмаси бўлиб, 1915 йилда немис кимёгарлари Курт Гёш (1882-1932) тарафидан таклиф этилган ва Йозеф Губен (1875-1940) томонидан умумлаштирилган.

Реакциянинг механизми:



Реакциянинг механизми икки боскичдан иборат. Биринчи боскич нитрилга қўўланувчи Льюис кислотасининг нуклеофил қўўшилиши

билан имин ҳосил бўлишидан иборат, иккинчи босқичда имин сув билан ишлов берилганда гидролизга учраб арилкетонни ҳосил қилади.

Iloesch, Kurt. Eine neue Synthese aromatischer Ketone. I. Darstellung einiger Phenol-ketone // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. — 1915. — (Bd. 48, Nr. 1). — S. 1122—1133.

J. Houben, ibid. 59, 2878 (1926).

Li, Jie Jack. Name Reactions in Heterocyclic Chemistry II / John Wiley & Sons, 2011. — P. 53.

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/198>

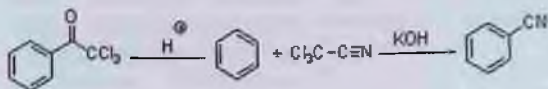
<https://synarchive.com/named-reactions/houben-hoesch-reaction/>

<https://www.alfa.com/en/houben-hoesch-synthesis>

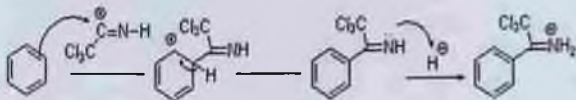
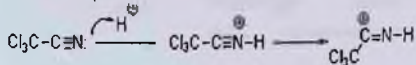
<https://de.wikipedia.org/wiki/Houben-Hoesch-Reaktion>

158. Губен-Фишер синтези. Houben-Fischer Synthesis, 1929.

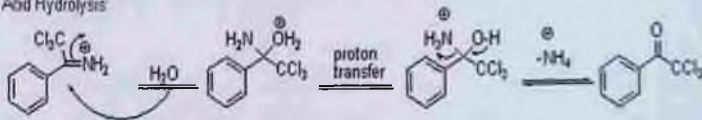
Ухлорметиларилкетиминларнинг ишқорий гидролизи натижасида ароматик нитрилларнинг ҳосил бўлиши. Кислотали гидролиз кетонлар ҳосил бўлишига олиб келади:



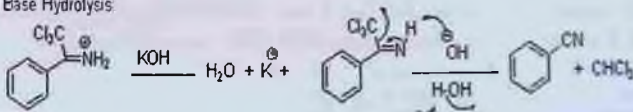
Реакциянинг механизми:



Acid Hydrolysis



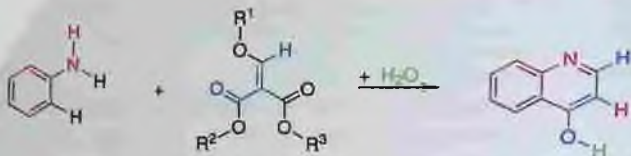
Base Hydrolysis



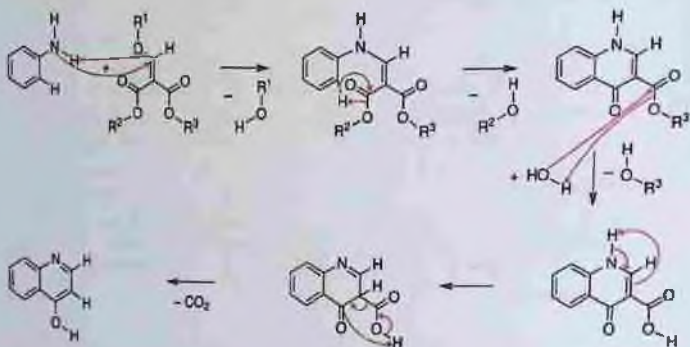
J. Houben, W. Fischer, J. Prakt. Chem. [2] 123, 89, 262, 313 (1929).

159. Гулд-Джейкобс реакцияси. Gould-Jacobs reaction, 1939.

Анилинлар ва 2-(этоксиметил)малонатдан ҳосил бўлаётган диэтил 2-(анилинометил)малонатнинг циклизацияси орқали, сўнгра унинг гидролизи ва декарбоксилланиши натижасида 4-гидроксихинолинларни олиш реакцияси:



Реакциянинг механизми. Анилиннинг ҳосиласи метилиденмалон кислотаси мураккаб эфирининг электронлар дефицити бўлган C=C боғидаги алкокси группасининг ўрнини олади, натижада анилинометилмалон кислотасининг диэфири ҳосил бўлади. Ушбу диэфир Фридель-Крафтс реакцияси бўйича аннеляцияланиб хинолинга олиб келади. Хинолинхинолинкарбон кислотасигача гидролизланади. Таутомер β-кетозэфир 4-гидроксихинолингача декарбоксилланади.



Реакция америкалик физик Гордон Гулд (1920-2005) ва америкалик кимёгар Уолтер Абрахам Джейкобс (1883-1967) шарафига номланган.

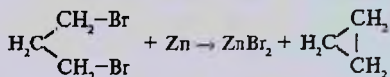
R. G. Gould, W. A. Jacobs. J. Am. Chem. Soc. - 1939. - 61. - 3890.

https://en.wikipedia.org/wiki/Gould-Jacobs_reaction

https://pubs.rsc.org/en/content/article/Gould-Jacobs_reaction

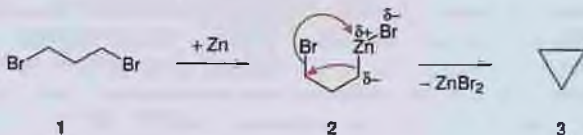
<https://pubs.rsc.org/en/content/article/Gould-Jacobs-Reaktion>

160. Густавсон реакцияси. Gustavson reaction, 1887.
Углеводородларнинг дигалогенҳосилаларидан циклоалканларни олиш. Дигалогенҳосилаларнинг дегалогенланиши. Ушбу реакция Фройнд-Густавсон реакцияси номи билан ҳам маълум.



Циклопропан 1881 йилда австриялик кимёгар олим Август Фройнд тарафидан очилган ва унинг тўғри формуласи ҳам берилган. Фройнд 1,3-дибромпропанга натрий билан ишлов берган, бунда ички молекуляр Вюрц реакцияси натижасида циклопропан ҳосил бўлган. Реакциянинг унуми, рус олими Гавриил Гаврилович Густавсон (1842-1905) тарафидан 1887 йилда, натрий ўрнига рух ишлатилганида юқори бўлиши аниқланган.

Реакциянинг механизми тўлиқ аниқланмаган ва Фройнд ёки Вюрц синтези механизмларига ўхшаш. Механизм 1,3-дибромпропан ва рухнинг ўзаро таъсири мисолида кўрсатилган. Биринчи босқичда 1,3-дибромпропан рух билан металлоорганик карбанионни (2) ҳосил қилиб таъсирлашади. Рух карбанионда (2) қисман мусбат зарядга эга ва кейинги босқичда C1 атомидаги бромга нисбатан нуклеофил бўлиб қолади. C1 атомига нуклеофил ҳужум натижасида бром углерод атомидаги жуфт электронни бириктириб олади. Бир вақтнинг ўзига қисман манфий зарядланган углерод атоми C-Br боғидаги углерод атомига ҳужум қилади. Натижада рух бромиди ажралиб, халқанинг ёпилиши туфайли циклопропан ҳосил бўлади:



Циклопропанни ушбу усул билан синтез қилиш ҳозир ҳам қўлланилади. Аналогик тарзда бошқа циклоалканларни ҳам олиш мумкин.

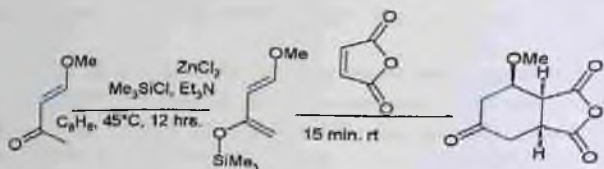
G. Gustavson (1887). "Ueber eine neue Darstellungsmethode des Trimethylens" [On a new method of preparing trimethylene]. *Journal für Praktische Chemie*. 36: 300–305.

Б.А.Павлов, А.П.Терентьев. *Курс органической химии* / М.: 1965. – Химия. – 686С., С.424.

<https://foxford.ru/wiki/himiya/imennye-reaktsii-v-organicheskoy-himii>

161. Данишефски диени. **Danishefsky's diene**, 1974. Формал номи транс-1-метокси-3-триметилсилилокси-бута-1,3-диен булган кремний-органик бирикма Данишефски диени (Данишефски-Китахара диени) дейилади, ушбу ном америкалик кимёгар Сэмюэл Джозеф Данишефски (1936) шарафига берилган. Ушбу диен электронларга бой булгани сабабли Дильс-Альдер реакцияларида жуда реакция активдир. Диен малеин ангидриди каби электрофил алкенлар билан тез таъсирлаша олади. Диен таркибидаги метоксил группаси юкори региоселективликка ёрдам беради. Данишефски диени аминлар, альдегидлар, алкенлар, алкинлар, иминлар ва нитроолефинлар билан ўзаро реакцияга киришади.

Диен биринчи бор триметилсилилхлориднинг 4-метокси-3-бутен-2-он ва рух хлориди билан реакцияси натижасида олинган:

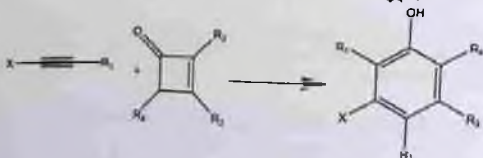


Samuel J. Danishefsky; Kitahara, T. Useful diene for the Diels-Alder reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 7807-7808.

https://en.wikipedia.org/wiki/Danishefsky's_diene

<https://en.chem-station.com/reactions-3/2016-05/danishefsky-kitahara-diene.html>

162. Данхайзер бензаннуляция реакцияси. **Danheiser benzannulation**, 1984. Аннуляция органик кимёда молекулада янги халка ҳосил булишини англатади. Полиалмашинган бензоллар даставвал ароматик ўтмишдошларнинг алмашиниш реакциялари натижасида синтез қилинган. Бироқ, бу реакциялар паст региоселективликка эга ва ҳаддан ташқари алмашинишга мойилдир. Йўналтирилган орто-металлизация учун прекурсорлар талаб этилади, бироқ, улар кўпинча металлизация реагентларига нисбатан бекарордир. Буларнинг ҳаммаси тулик синтез учун муаммо туғдиради. 1984 йилда Рик Данхайзер ушбу камчиликлардан холи булиш учун янги синтетик стратегияни ишлаб чиқди.

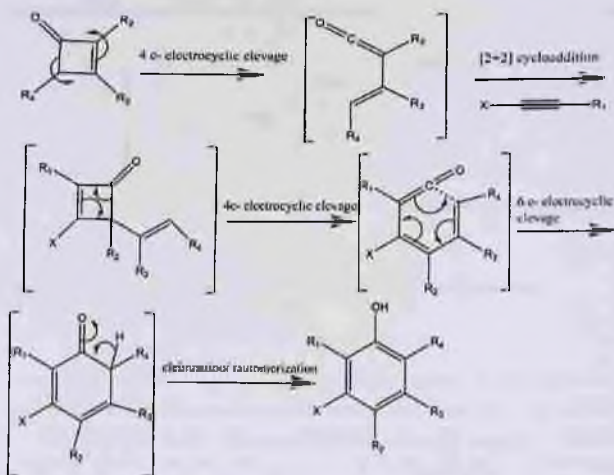


Данхайзер бензаннуляцияси фенолнинг назоратли аннуляциясидир. Ушбу аннуляция ароматик ҳалқанинг самарали усулда бир босқичда ҳосил бўлишини таъминлаб беради. Бу реакция алмашинган цикlobутенонларнинг гетероалмашинган ацетиленлар билан термик комбинацияси бўлиб, юқори даражада алмашинган ароматик бирикмалар, хусусан, феноллар ва резорцинлар ҳосил бўлишига олиб келади.

Бензаннуляция реакцияси ёрдамида ароматик алмашинишнинг илгари мумкин бўлмаган схемалари яратилади. Бу усул ёрдамида турли алмашинган ароматик ҳалқаларни – феноллар, нафталинлар, бензофуранлар, бензотиофенлар, индоллар, карбазоллар - олиш мумкин.



Реакциянинг механизми:



Реакция 4 та кетма-кет перициклик реакциялардан иборат. Цикlobутенонни 80°C дан юқори температурада иситиш тўрт электронли электроциклик реакцияни винилкетен ҳосил бўлиши

билан бошлаб беради. Винилкетен кейинчалик ацетилен билан региоспецифик [2+2] циклобирикишда таъсирлашади. 2-винилциклобутеноннинг кайтар электроциклик парчаланиши диенилкетенга олиб келади. Диенилкетен олти электронли электроциклизацияга учраб оралик гексадиенонни ҳосил қилади. Гексадиенон тезда таутомеризацияга учраб, полиалмашинган фенол ёки нафтол структураларини ҳосил қилади. Реакцияни 1984 йилда америкалик кимёгар Рик Лейн Данхайзер (1951) очган.

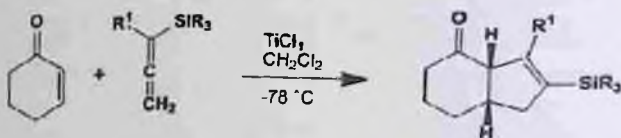
Danheiser, R. L., Brisbois, R. G., Janes, J., Kowalczyk, Miller, R. F. "An Annulation Method for the Synthesis of Highly Substituted Polycyclic Aromatic and Heteroaromatic Compounds." *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 3093-3100.

Danheiser, R. L., Gee, S. K. "Regiocontrolled Annulation Approach to Highly Substituted Aromatic Compounds." *J. Org. Chem.* 1984, 49, 1672-1674.

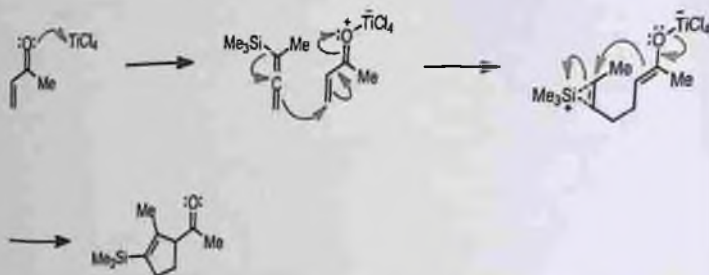
https://en.wikipedia.org/wiki/Danheiser_benzannulation

<https://synarchive.com/named-reactions/danheiser-benzannulation>

163. Данхайзер аннуляцияси. Данхайзер TMS-циклопентен аннуляцияси. Danheiser annulation, Danheiser TMS-cyclopentene annulation, 1981. α,β -алмашинган кетонлар ва учалкилсилилалленларнинг (масалан, триметилсилил-ёки триизопропилсилил) Льюис кислоталари иштирокида региоселектив аннуляция реакциясида учалкилсилилциклопентенни ҳосил қилиши:



Реакциянинг механизми:



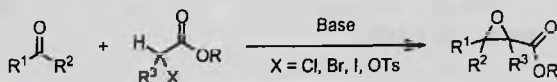
Реакция америкалик кимёгар Рик Лейн Данхайзер (1951) шарафига номланган.

R. L. Danheiser; D. J. Carini; A. Basak (1981). "TMS-Cyclopentene Annulation: A Regiocontrolled Approach to the Synthesis of Five-Membered Rings". *J. Am. Chem. Soc.* 103 (6): 1604.

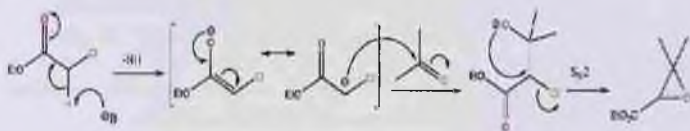
<https://synarchive.com/named-reactions/danheiser-annulation>

https://en.wikipedia.org/wiki/Danheiser_annulation

164. Дарзен конденсацияси. Дарзен-Кляйзен реакцияси. Darzens Condensation. Darzens-Claisen Reaction, 1904. Азот атмосферасида асослар таъсирида альдегидлар ёки кетонларнинг α -галогенкарбон кислоталарнинг эфирлари билан конденсацияланиши натижасида α,β -эпоксид эфирларини (глицидил эфирларини) олиш.



Реакциянинг механизми. Реакция жараёни галогенланган холатда карбанион ҳосил бўлиши учун кучли асос ишлатилганда бошланади. Мураккаб эфир туфайли ушбу карбанион резонанс-барқарор енолят бўлгани учун, унинг ҳосил бўлиши осон. Ушбу нуклеофил структура янги углерод-углерод боғини ҳосил қилиб, бошқа карбонил компонентга ҳужум қилади. Реакциянинг дастлабки икки босқичи асос билан катализ қилинадиган альдол конденсациясига ўхшаш. Альдолга ўхшаш ушбу маҳсулот сўнгра S_N2 ички молекуляр механизм бўйича нуклеофил галоген турган жойга ҳужум қилади ва галогенни суриб, эпоксид ҳосил бўлишига олиб келади. Шундай қилиб, реакцияларнинг бундай кетма-кетлиги конденсация реакциясини билдиради, чунки икки молекула реагентнинг таъсирлашуви натижасида HCl молекуласининг соф йўқотилиши содир бўлмоқда.



Реакцияга алифатик, алициклик, ароматик, ёғли-ароматик ва гетероциклик альдегид ва кетонлар киришади. Актив водород атоми тутган бошқа моддалар ҳам α -галогеналмашинган кислоталарнинг эфирларига ўхшаш таъсир этади: α -галогенкетонлар, α -галогенкарбон кислоталарнинг амидлари, α -галогенсульфонлар. Қўшимча реакциялар - альдегид ва кетонларнинг автоконденсацияси. Реакцияни 1904 йилда француз кимёгари Огюст Жорж Дарзенс (1867-1954) кашф этган.

Darzens, George (1911). "Nouvelle methode d'etherification des alcools par les hydracides" [New method of etherification of alcohols with hydracids]. *Compt. Rend.* 152: 1314–1317.
 Darzens, George (1911). "Action du Chlorure de Thionyle en Presence d'une Base Tertiaire sur quelques Ether d'Acides Alcohols" [Action of Thionyl Chloride in the Presence of a Tertiary Base on some Aether of Alcohols]. *Compt. Rend.* 152: 1601–1603.

Органические реакции. Сб. 1-10. - Т.5 Пер. с англ. под ред. К. А. Кочешкова и И.Ф. Тупченко /М.: 1948-1960. - Издательств. - С.319.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/darzens-reaction.shtm>

<https://svuarchive.com/named-reactions/darzens-condensation>

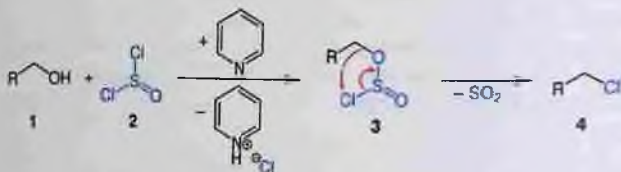
165. Дарзен галогенланиши. Darzens halogenation, 1911.

Спиртларга мул микдорда тионил хлорид ёки тионил бромид таъсир эттириб, учламчи аминлар ёки пиридин иштирокида алкилгалогенидларни олиш:



Реакцияга бирламчи, иккиламчи, ҳамда ацетилен спиртлари киришади. Учламчи спиртлар дегидратацияга учрайди. Бу усул изомеризацияга олиб келмайди ва НХ таъсирига бекарор бўлган оксибирикмалар учун муваффақият билан қўлланилади.

Реакциянинг механизми. Спирт (1) тионилхлорид (2) билан пиридин иштирокида реакцияга киришади ва оралик маҳсулотни (3) ҳосил қилади. Пиридин протонланиб хлорид иони билан бирга ажралиб чиқади. Оралик маҳсулотдаги кейинги содир бўладиган электрон ва атомларнинг қайта гуруҳланиши, олтингургурт диоксиди ажралгандан сўнг, хлорланган углеводородни (4) беради:



Реакция, 1911 йилда реакция хақида маълум қилган, француз кимёгари Огюст Жорж Дарзен шарафига номланган.

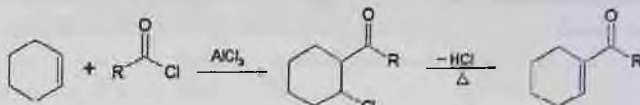
G. Darzens, *Compt. Rend.* 152, 1314, 1601 (1911); 154, 1615 (1912).

https://en.wikipedia.org/wiki/Darzens_halogenation

<https://de.wikipedia/wiki/Darzens-Halogenierung>

166. Дарзен-Неницеску тўйинмаган кетонлар синтези. Darzen-Nenitzescu Synthesis of Unsaturated Ketones, 1910. Тўйинмаган бирикмаларни алюминий хлориди иштирокида ацетилхлорид билан қайта ишлаб тўйинмаган кетонларни синтез қилиш усули. Реакция

алифатик ва циклик олефинлар учун қўлланилади, катализатор сифатида алюминий, қалай, темир, сурьма хлоридлари ишлатилади



Реакция Огюст Жорж Дарзен тарафидан 1910 йилда таклиф этилган, ва румин кимёгари Костин Неницеску (1902-1970) тарафидан чуқур тадқиқ этилган.

G. Darzens, *Compt. Rend.* 150, 707 (1910).

C. D. Nenitzescu, I. P. Cantuniari, *Ann.* 510, 269 (1934).

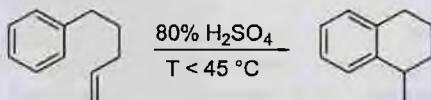
C. D. Nenitzescu, C. Cioranescu, *Ber.* 69, 1820 (1936).

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/onr94.htm>

<https://www.chemistry.org.ua/namedreactions/94>

167. Дарзен тетралин синтези. Darzen tetralin Synthesis, 1926.

α -Бензил- α -аллилсирка кислоталари типдаги бирикмаларнинг концентрланган сульфат кислотаси билан секин иситилганда содир бўлувчи циклизация. Натижада тетралин ҳосилалари олинади:



Реакция француз кимёгари Огюст Жорж Дарзен (1867-1954) шарафига номланган.

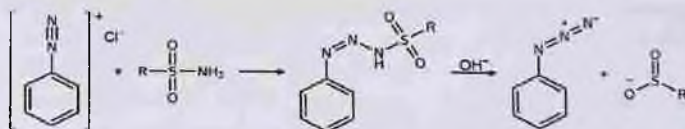
G. Darzens, *Compt. Rend.* 183, 748 (1926).

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/95>

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR95.htm>

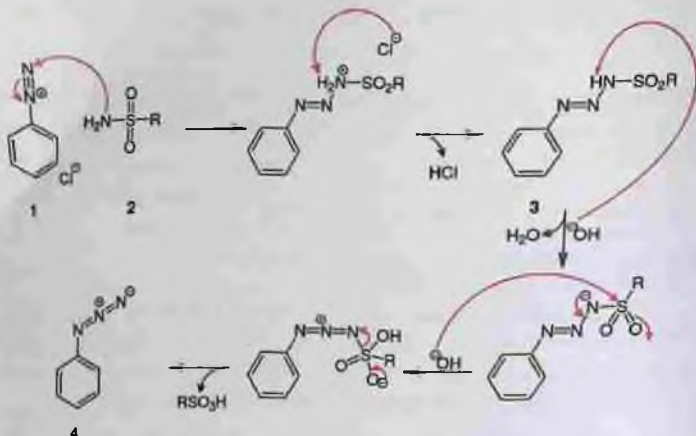
168. Датт-Уормолл реакцияси. Dutt-Wormall_reaction, 1921.

Диазоний тузининг сульфонамид билан даставвал диазоаминсульфинат ҳосил бўлгунча таъсирлашиб, сўнгра азиднинг ва сульфин кислотасининг гидролизи натижасида азидлар олишнинг классик синтез усулига Датт – Уормолл реакцияси дейилади:



Реакциянинг механизми. Таклиф этилган механизмда диазоний тузининг катиони (1) дастлаб сульфонамидга (2) хужум қилади.

Протон узилганидан сўнг ароматик диазоаминосульфид (3) ҳосил бўлади. Гидроксид ион таъсирида гидролиз содир бўлганидан ва кислотали сульфон бирикмалари ажралиб чиққанидан сўнг азид (4) ҳосил бўлади. Ушбу реакция ароматик азидлар олишда қўлланади.



Реакцияни 1921 йилда ҳинд олими Павитра Кумар Датт, Янги Зеландиялик биокимёгар Хью Робинсон Уайтхед (1899-1983) ва инглиз биокимёгари Артур Уормолл (1900-1964) таклиф этганлар.

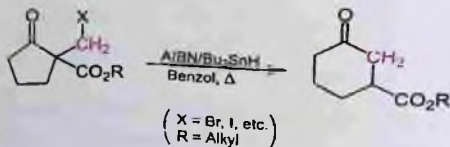
Pavitra Kumar Dutt; Hugh Robinson Whitehead & Arthur Wormall (1921). "CCXLI.—The action of diazo-salts on aromatic sulphonamides. Part I". J. Chem. Soc., Trans. 119: 2088–2094.

Name Reactions: A Collection of Detailed Reaction Mechanisms by Jie Jack Li Published 2003 Springer.

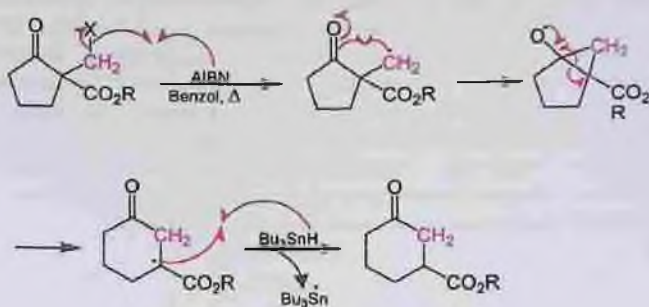
<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR111.htm>

https://en.wikipedia.org/wiki/Iside:Dutt%E2%80%99sWormall_reaction

169. Дауд-Беквит ҳалканинг кенгайиши реакцияси. Dowd-Beckwith ring-expansion reaction, 1987. Дауд-Беквит ҳалканинг кенгайиши реакциясида α -углерод атомида галогенметил группасини саълаган циклик β -кетозфир AIBN ва уч бутилкалай билан эркин радикал механизми бўйича таъсирлашиб ҳалқаси кенгайган тегишли кетозфирга айланади:



Реакциянинг механизми. Реакция радикал механизми бўйича ўтади. Радикал инициатори бўлган AIBN нинг бензолдаги эритмаси дастлаб галоген билан бирикади, натижада CH_2 группаси бўйича эркин радикал ҳосил бўлади. Ушбу беқарор ҳолат ички молекуляр радикал бирикиш бўйича кето-қушбоғининг узилиши натижасида бициклик оралик маҳсулотга олиб келади. Сўнгра CH_2 группаси ҳисобига ҳалқанинг кенгайиши содир бўлади, бунда эркин электрон мураккаб эфир группасида жойлашган бўлади. Уч бутилқалай қушилиши натижасида рўй берадиган протонланиш кутилаётган циклик β -кетозфирга олиб келади. Мураккаб эфир группаси дастлабки галогеналкиллашни ва радикал механизм бўйича бирикишни енгиллаштиради деб тахмин қилинади.



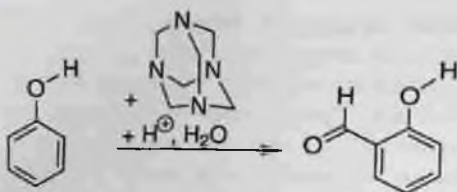
Реакция америкалик кимёгар Паул Дауд (1936-1996) ва австралиялик кимёгар Ателъстан Лоуренс Джонсон Беквит (1930-2010) шарафига номланган.

Paul Dowd and Soo Chang Choi. A new tributyltin hydride-based rearrangement of bromomethyl beta-keto esters. A synthetically useful ring expansion to gamma-keto esters. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 11, 3493–3494.

Rearrangement of suitably constituted aryl, alkyl, or vinyl radicals by acyl or cyano group migration Athelstan L. J. Beckwith, D. M. O'Shea, Steven W. Westwood; *J. Am. Chem. Soc.*; 1988; 110(8); 2565–2575.

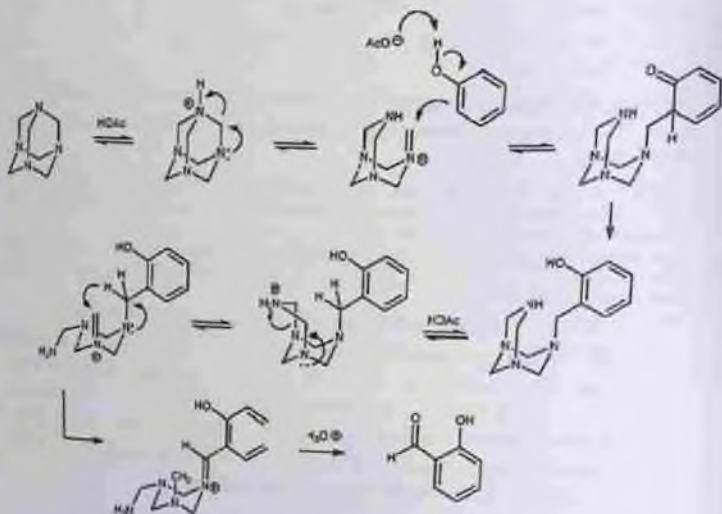
https://en.wikipedia.org/wiki/Dowd%E2%80%93Beckwith_ring-expansion_reaction

170. Дафф реакцияси. Duff Reaction, 1932. Гексаминнинг ароматик формилланиши. Органик кимёда формил углеродининг манбаъи сифатида ишлатиладиган гексамин ёрдамида бензальдегидларни синтез қилиш – формиллаш реакцияси. Реакциянинг яхши ўтишига фенол ёки N,N-диалкиланилинлар каби активлашган ароматик бирикмалар ёрдам беради:



Фенолларни уротропин ва глицериндаги бор кислотаси билан қиздириш ва кейин кислотали гидролиз қилиш натижасида орто-ҳолатга формиллаш мумкин. Диалкиланилинлар пара-ҳолатга формилланади.

Реакциянинг механизми. Келтирилган реакция механизмида иминий ионининг оралиқ моддалари иштирок этувчи мувозанатли реакциялар серияси давомида гексаминнинг кадам-бакадам метин группасини ароматик субстратга бериши кўрсатилган. Даставвал ароматик халқага қўшилиш бензиламиннинг оксидланиш даражасидаги оралиқ моддага олиб келади. Сўнгра ички молекуляр оксидланиш-қайтарилиш реакцияси натижасида бензил углеродининг оксидланиш даражаси альдегиднинг оксидланиш даражасигача кўтарилади. Охирги босқичдаги кислотали гидролиз давомида сув молекуласи орқали кислород атоми билан таъминланади.



Реакцияни 1932 йилда инглиз кимёгари Джеймс Купер Дафф таклиф этган.

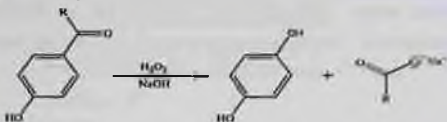
J. C. Duff and E. J. Bills, J. Chem. Soc. 1932, 1987; 1934, 1305.

Органические реакции. Сб. 1-10. Пер. с англ. под ред. К. А. Кочешкова и И.Ф. Луценко. М., Издательство, 1948-1960, т.8, с.269.

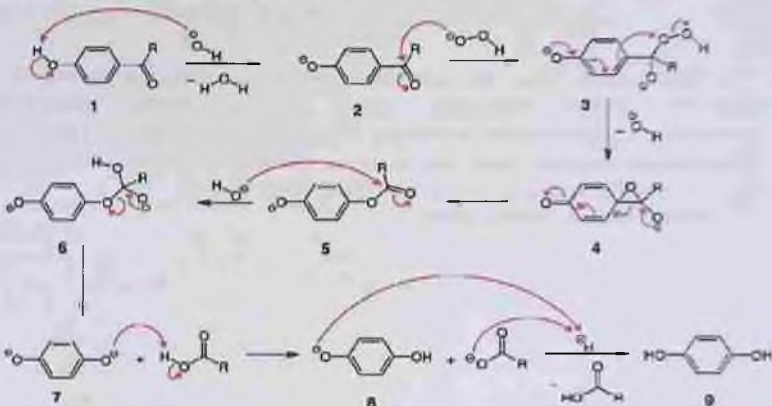
https://en.wikipedia.org/wiki/Duff_reaction

<http://www.chemistry.org.ua/named-reactions/110>

171. Дейкин реакцияси. Dakin reaction, 1909. Ароматик о- ёки п-оксиальдегидларга ишқорий мухитда водород пероксид таъсир эттириб кўп атомли фенолларгача оксидлаш.



Реакциянинг механизми:



Дастлаб арикетоннинг ёки арилальдегиднинг (1) гидроксил группаси депротонланиб фенолятни (2) ҳосил қилади. Ишқорий мухитда водород пероксида таъсирида гидропероксид (3) ҳосил бўлади ва хиноид эпоксидга (4) қайта гуруҳланади. Реароматизация натижасида мураккаб эфир (5) ҳосил бўлади. Мураккаб эфирнинг (5) ишқорий гидролизи оралик маҳсулот (6) орқали 1,4-дифенолятга (7) ва карбон кислотага олиб келади. 1,4-дифенолятнинг (7) босқичли протонланиши реакция якунида гидрохинонга (9) олиб келади. Дейкин реакцияси табиий гидроксиальдегидлардан кўп атомли фенолларни синтез қилишда кенг қўлланилади. Реакция инглиз

кимёгари Генри Дрисдейл Дейкин (1880-1952) тарафидан 1909 йилда очилган.

Dakin, H.D. (1909). "The oxidation of hydroxy derivatives of benzaldehyde, acetophenone, and related substances". *American Chemical Journal*. 42 (6): 477-498.

Hocking, M. B.; Bhandari, K.; Shell, B.; Smyth, T. A. (1982). "Steric and pH effects on the rate of Dakin oxidation of acylphenols". *The Journal of Organic Chemistry*. 47 (22): 4208.

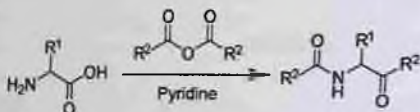
Синтезы органических препаратов. Т.1-4. Пер. с англ. / М.: Издательство. - 1949-1953. - м.1. - С. 348, т.4. - С.340.

https://en.wikipedia.org/wiki/Dakin_oxidation

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/dakin-reaction.shtml>

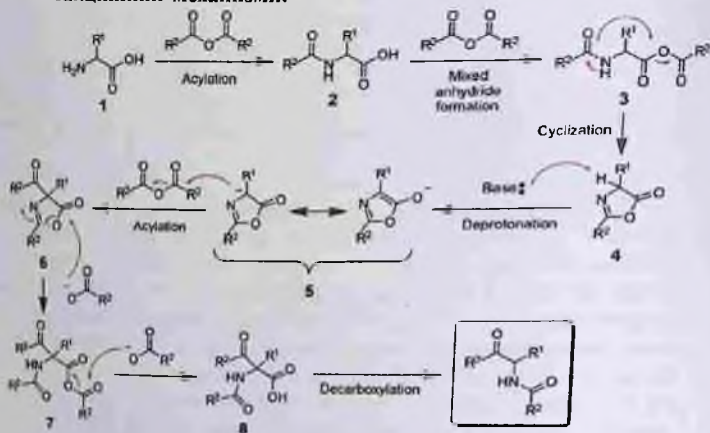
<https://de.wikipedia.org/wiki/Dakin-Reaktion>

172. Дейкин-Уэст реакцияси. Dakin-West Reaction, 1928. α -Аминокислоталарнинг пиридин (асос сифатида) иштирокида карбон кислота ангидридлари билан реакцияси натижасида кетоамидларнинг олиниши:



Пиридинни асос ва эритувчи сифатида ишлатганда ыйтар совутгич билан ыйнатиш талаб этилади. Бирок, реакция аралашмага катализатор сифатида 4-диметиламинопиридин (ДМАП) қўшилганда реакция хона температурасида кетади. Баъзи кислоталар билан бу реакция α -аминогруппа бўлмаса ҳам кетади.

Реакциянинг механизми:



Реакциянинг механизми ациллаш ва кислотани (1) аралаш ангидридгача (3) активлашни ўз ичига олади. Азлактон (4) ҳосил бўлиши билан ўтувчи циклизацияда амид нуклеофил вазифасини бажаради. Азлактоннинг депротонланиши ва ацилланиши таянч углерод-углерод боғини ҳосил қилади. Ҳалқанинг (6) очилиши ва декарбоксилланиши охириги кетоамид маҳсулотини беради. Реакция инглиз кимёгарлари Генри Дрисдейл Дейкин (1880–1952) ва Рэндольф Уэст (1890–1949) шарафига номланган.

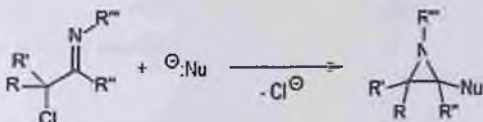
H.D.Dakin, R.West, J. Biol.Chem. 78, 91, 745, 757 (1928).

Реакции и методы исследования органических соединений. Т. 1-22. Под ред. В.М.Родионова, Б. А. Казанского, И. Л. Кнулянца, М. Химия, 1954-1971, т. 22, с. 9.

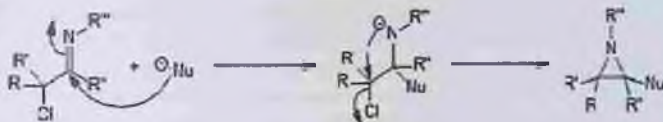
<https://synarchive.com/named-reactions/dakin-west-reaction>

https://en.wikipedia.org/wiki/Dakin-West_reaction

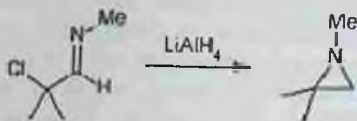
173. Де Кимпе азиридин синтези. De Kimpe Aziridine Synthesis, 1977. Де Кимпе азиридин синтези α -хлориминларнинг гидрид, цианид ёки Гриньяр реактивлари каби нуклеофиллар билан реакцияси натижасида турли азиридинларни олиш имконини беради.



Реакциянинг механизми. Азиридинлар иминоуглеродга нуклеофил бирикиш ва кетидан ички молекуляр нуклеофил алмашилиш натижасида ҳосил бўлади:



Одатда очик оралиқ маҳсулотни ажратиб олиш мумкин эмас. Бирок, $\text{R}^{\text{R}''}$ анионларни барқарорлаштира, масалан, N -(учламчи-бутансульфинил)-иминлардаги каби, азиридинлар қўшимча кучли шароитлар, масалан, дефлегмация шароитларида қўшимча асосни қўллаш орқалигина олинishi мумкин. Де Кимпе азиридин синтезини альдиминларнинг ҳам, кетиминларнинг ҳам азиридинларга айлантирилиши учун қўлласа бўлади. Қуйида нуклеофил сифатида гидрид ишлатилганда оддий азиридин синтези кўрсатилган:

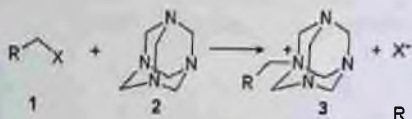


Реакция бельгиялик кимёгар Норберт де Кимпе (1948) шарафига номланган.

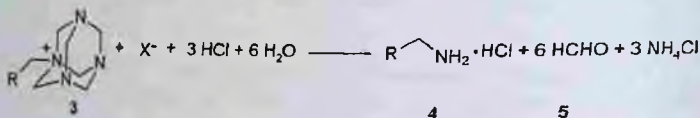
N. De Kimpe, R. Verhe, L. De Buyck, N. Schamp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1977, 96, 242-246.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/de-kimpe-aziridine-synthesis.shtml>

174. Делепин реакцияси. Delepine Reaction, 1895. Делепин реакцияси бензил ёки алкил галогениднинг (1) гексаметилентетрамин (уротропин) (2) билан реакцияси натижасида ҳосил бўладиган тўртламчи аминнинг (3) кислотали гидролизи натижасида бирламчи аминларни синтез қилиш усули:



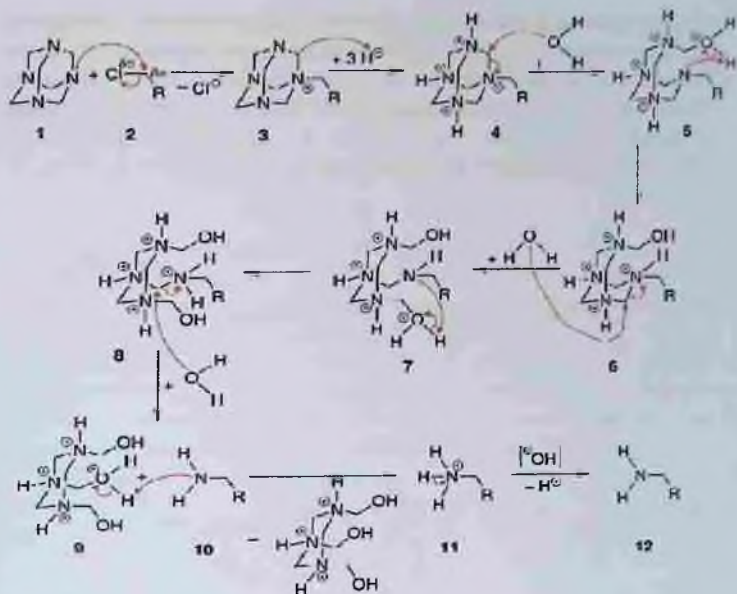
R = Alkyl, Aryl; X = Cl, Br



Аминлар катта унум билан ҳосил бўлади. Алкил йодидлар алкил хлорид ва бромидларга нисбатан тезроқ реакцияга киришади, шунинг учун уларни реакция вақтида эквимоляр миқдорда натрий йодид қўшиб, тегишли йодидларга айлантирилади. Ушбу усул гетероциклик аминлар, аминокетонлар ва аминокислоталар синтезида қўлланилади.

Ушбу реакциянинг афзал тарафи - қўшимча реакцияларсиз, осон топиладиган реагентлар асосида ва қисқа вақт давомида олиб бориладиган синтез ёрдамида бирламчи аминларни олишда селективлиқнинг мавжудлигидадир.

Реакциянинг механизми. Бензилгалогенид ёки алкилгалогенид (1) гексаметилентетрамин билан тўртламчи аммоний тузи (3) ҳолида, ҳар гал битта азот атомини алкиллаб, таъсирлашади. Қайтар совутгич ёрдамида концентранган хлорид кислотасининг этанолдаги эритмасида бу туз формальдегид билан бирламчи аминга (этанол билан ацеталь каби) ва аммоний хлоридга айланади.



Реакция француз кимёгари Стефан Марсель Делепин (1871–1965) шарафига номланган.

M. Delepine, Compt. Rend. 120, 501 (1895); 124, 292 (1897).

M. Delépine, Bull. Soc. Chim. Fr., 1895, 13, S. 352–361.

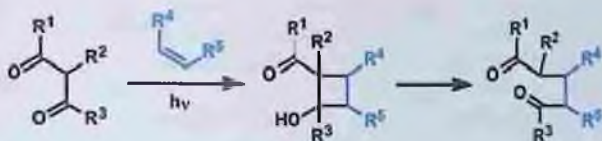
Органические реакции. Сб. 1-10. Пер. с англ. Под ред. К. А. Коченкова и И. Ф. Луценко. М., Издательство, 1948-1960, т. 8, с. 269.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/delepine-reaction.shtml>

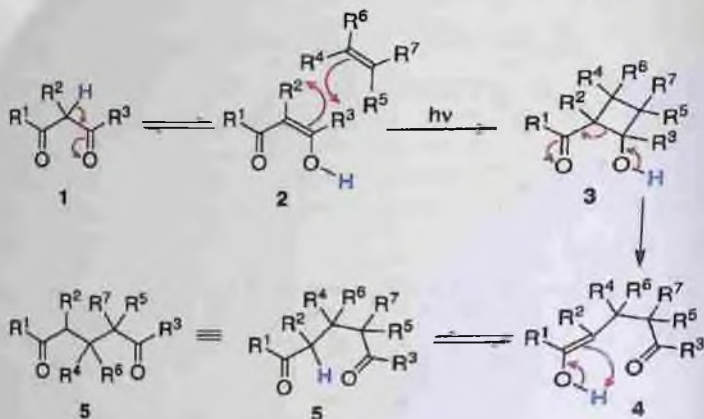
<https://synarchive.com/named-reactions/delepine-reaction>

https://en.wikipedia.org/wiki/Delepine_reaction

175. Де Майо реакцияси. de Mayo Reaction, 1962. де Майо реакциясида 1,3-дикарбонил бирикмалар ва алкенлар фотоактивлаштирилган [2+2] циклобирикишга учратилади. Кетидан халқанинг очилиши 1,5-дикарбонил бирикмаларга олиб келади:



Реакциянинг механизми. Енолизацияга учраётган 1,3-дикетон (1) алкен билан [2+2] циклобирикиш реакциясига киришади. Реакция натижасида β -гидроксикетон (3) ҳосил бўлади. Ушбу реакция босқичдан сўнг циклобутан ҳалқасининг (3) очилишига олиб келувчи ретроальдол реакцияси содир бўлади. 1,5-дикетобирикма (5) кето енол мувозанатидан сўнг механик тарзда ҳосил бўлади.



Реакция инглиз кимёгари Поль де Майо (1924-1994) шарафига номланган.

de Mayo, P. et al. Proc. Chem. Soc. London 1962, 119.

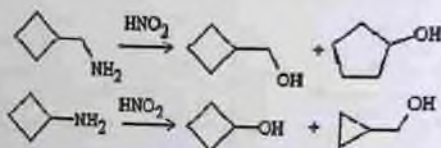
de Mayo, P.; Takeshita, H. Can. J. Chem. 1963, 41, 440.

Challand, B. D.; Hikino, H.; Kornis, G.; Lange, G.; de Mayo, P. J. Org. Chem. 1969, 34, 794.

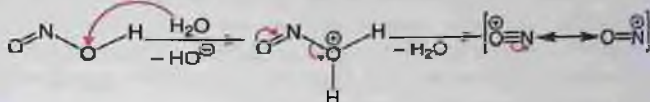
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2017/05/de-mayo-reaction.html>

<http://de.wikipedia.org/wiki/De-Mayo-Reaktion>

176. Демьянов қайта гуруҳланиши. Demjanov Rearrangement, 1903. Нитрит кислота таъсирида бирламчи аминларни спиртларга айланишида алициклик бирикмаларнинг 1 та С атомига кенгайиши (ёки торайиши).

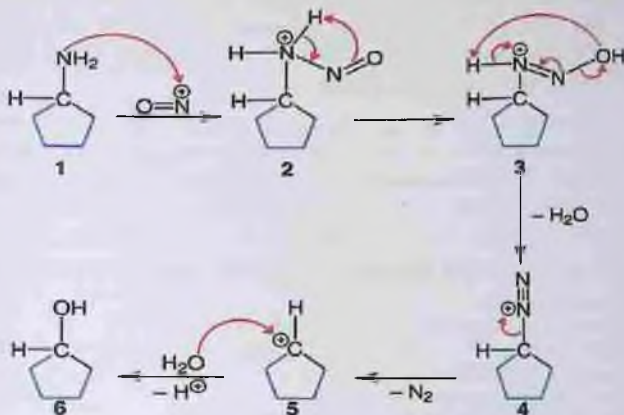


Реакциянинг механизми. Реакцияда нитрит кислотаси сув таъсирида протонланади. Ҳосил бўлаётган оксоний ионидан сув молекуласининг ажралиши натижасида иккита мезомер чегаравий структураси бўлган нитрозоний иони ҳосил бўлади.



Нитрозоний ионининг кўрсатилган дастлабки материаллар билан реакциялари қуйида келтирилган. Дастлаб циклик структуранинг сақланиб қолиши билан ўтувчи асосий механизм берилган, сўнгра циклик структураларнинг ўзгариши кўрсатилган.

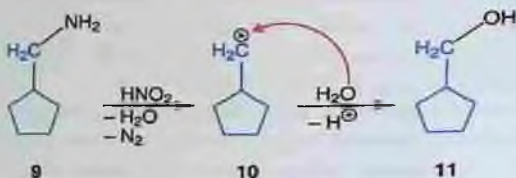
Ҳалқанинг торайиши. Иккиламчи циклик амин (1) нитрозоний иони билан таъсирлашиб (2) катионни ҳосил қилади. (3) Катиондаги гидроксил группанинг ички молекуляр протонланиши ва сув ажралиши натижасида диазоний катиони (4) ҳосил бўлади.



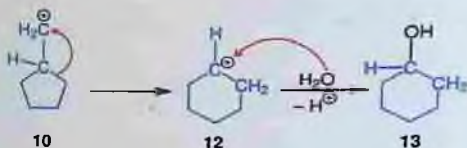
Кейинчалик азот молекуласининг ажралиши карбений ионининг (5) ҳосил бўлишига олиб келади. Кейин ўтадиган гидролиз иккиламчи спиртга (6) олиб келади. Ҳалқани ҳосил қилувчи углерод атомлари сони сақланиб қолади. Ҳалқанинг торайиши карбений иони (5) ҳосил бўлгунга қадар шу механизм бўйича кетади. Кейинчалик реакция аралашма сув билан қайта ишланмайди, балки 1,2-водород силжишига дучор бўлади, натижада янги С-С боғ ҳосил бўлади. Бунда бирламчи карбений иони (7) оралик маҳсулотдир. Ҳалқа циклопентандан циклобутангача қайтарилди. Реакция аралашмани

кейинчалик сув билан қайта ишлаш бирламчи спиртга (8) олиб келади.

Ҳалқанинг кенгайиши. Бирламчи аминнинг (9) реакцияси карбений иони ҳосил бўлгунга қадар ҳалқанинг қайтарилиши учун тавсифланган механизм бўйича кетади. Карбений иони (10) (7) карбений ионидан жуда оз фарқ қилади. Карбений ионини (10) сув билан қайта ишлаш натижасида бирламчи спирт (11) олинади. Беш аъзоли циклик структура ўзгармайди.



Ҳалқанинг кенгайиши бирламчи карбений ионидан (10) бошланади, ушбу ион барқарор бўлиши учун иккиламчи карбений ионига (12) қайта гурухланади. Реакцион аралашмани сув билан қайта ишлаш иккиламчи спиртга (13) олиб келади.



Реакция рус кимёгари Николай Яковлевич Демьянов (1861–1938) шарафига номланган.

N. J. Demjanov and M. Lushnikov, J. Russ. Phys. Chem. Soc. 35, 26 (1903).

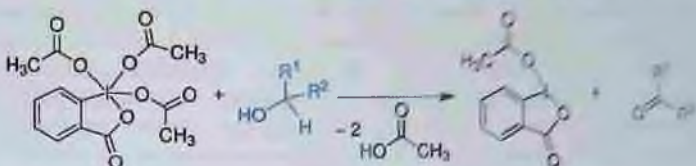
Органические реакции. Сб. 1-10. Пер. с англ. Под ред. К. А. Коченкова и И. Ф. Луценко. М., Издательство, 1948-1960, т. 11, с. 167.

<http://www.chemistry.org.ua/named/reactions/98>

https://en.wikipedia.org/wiki/Demjanov_rearrangement

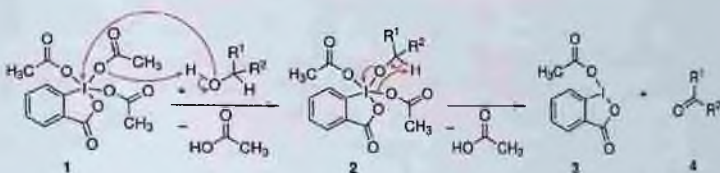
177. Десс-Мартин оксидланиши. Dess-Martin Oxidation, 1983. Таркибида йод (V) сақлаган Десс-Мартин реактиви – триацетоксипериодинан – бирламчи ва иккиламчи спиртларни мос равишда альдегидлар ва кетонларгача оксидлайди. Бу реактив барқарор ва кўп функционал группаларга эга бўлган молекулаларни синтез қилишда кенг қўлланади. Десс-Мартин реактиви билан оксидлаш реакцияси қисқа вақт талаб этади, реакция муҳитининг кислоталигини реакцион аралашмага пиридин қўшиб камайтирилади. Десс-Мартин реактиви ва унинг прекурсори о-

йодоксибензой кислотаси (ИХ) подташиш ҳисобланади, шунинг учун реакцияни аралашмани кучли қилиб қўйиш мумкин.



триацетоксипериодинан

Реакциянинг механизми. Десс-Мартин оксидланиши бошқа оксидланиш реакцияларига нисбатан юмшоқ шароитларда, хромли токсик реагентларсиз ўтади, реагентларнинг мўл миқдорини ёки қўшимча оксидантларни талаб этмайди, ҳамда ишлов бериш усули оддийдир. Дастлаб (1) бирикмадаги йод атомига спирт нуклеофил ҳужум қилади, натижада бир молекула сирка кислотаси ажратиб чиқади. α – Н узилиши натижасида спирт оксидланиб, иккинчи молекула сирка кислотаси ажралиб чиқади. Бунда йод атоми $+V$ оксидланиш даражасидан $+III$ оксидланиш даражасигача қайтарилади ва электронларни қабул қилишга мойил бўлиб қолади, шунинг учун бу реакцияда электронларни бириктирувчи каби таъсир қилади, натижада кетон (4) ҳосил бўлади. Таъкидлаш лозимки, Десс-Мартин реакцияси жуда селектив ва юмшоқ шароитларда ўтувчи оксидланишдир ва Сверн, Джонс ёки Пфитцнер-Моффатт бўйича оксидланишларга (қаранг) альтернатив усул ҳисобланади, бироқ, атомлар иктисоди паст бўлган реакциялардан биридир.



Реакция америкалик кимёгарлар Дэниел Бенджамин Десс ва Джеймс Каллен Мартин (1928-1999) шарафига номланган.

Dess, D. E.; Martin, J. C. J. Org. Chem. 1983, 48, 4155.

Dess, D. E.; Martin, J. C. Journal of the American Chemical Society 1991, 113(19), 7277-7287.

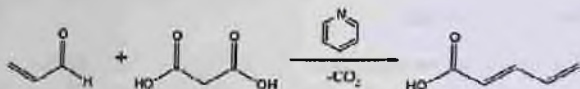
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/dess-martin-oxidation.shm>

<https://synarchive.com/named-reactions/dess-martin-oxidation>

https://de.wikipedia.org/wiki/Oxidation_durch_hypervalente_Iod-Reagenzien

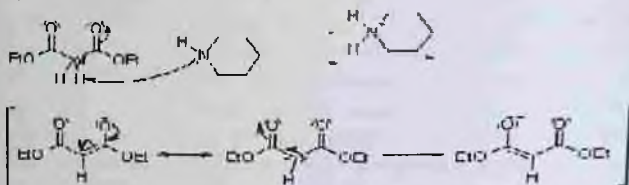
178. Дёбнер модификацияси. Doebner Modification, 1902.

Кнёвенагель реакциясининг ўзгарган кўриниши Дёбнер модификацияси номи билан маълум. Бу реакция давомида пиридин ёки пиперидин иштирокида альдегидларнинг малон кислотаси билан конденсацияси бўлиб ўтади. Натижада қўшимча қадам – декарбоксилланиш қўшилади. Масалан, акролеин ва малон кислотаси ўртасидаги реакция натижасида таркибида битта карбоксил группасини сақлаган транс – 2,4-пентадиен кислотаси ҳосил бўлади:

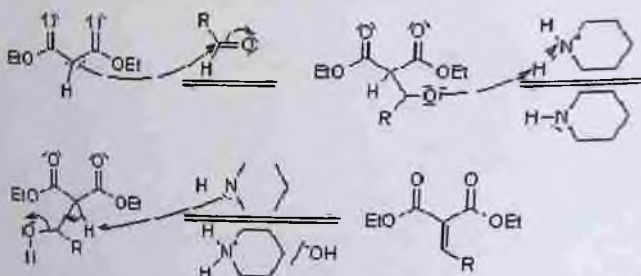


Карбон кислотаси иштирокида ўтиши мумкин бўлган Дёбнер модификацияси пиридин иштирокида бошланадиган декарбоксилланишни ўз ичига олади.

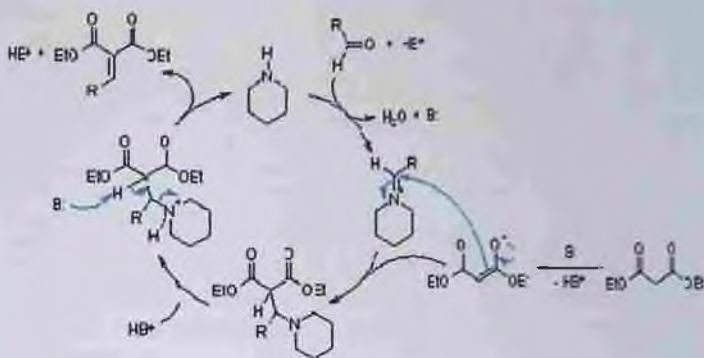
Реакциянинг механизми. Дастлаб енол оралиқ маҳсулоти ҳосил бўлади:



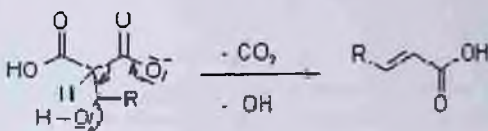
Ушбу енол альдегид билан таъсирлашади, ҳосил бўлган альдол асос таъсирида ажралиб чиқади:



Пиперидин органокатализатор сифатида иштирок этувчи реакция механизмнинг рационал варианты ўз ичига акцептор сифатида иминийнинг тегишли оралиқ маҳсулотини олади:



Қайнаб турган пиридинда қайтар совутгич билан ўтказилаётган Дёбнер модификацияси декарбоксилланишга ва OH группасининг йўқотилишига олиб келади:



Реакция немис кимёгари Оскар Дёбнер (1850-1907) шарафига номланган.

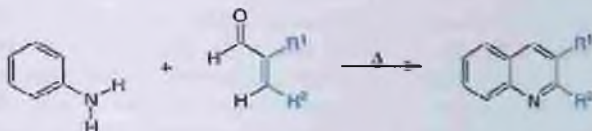
O. Doebner. Ueber die der Sorbinsäure homologen, ungesättigten Säuren mit zwei Doppelbindungen (нем.) // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. — 1902. — Bd. 35. — S. 1136—1136.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/knoevenagel-condensation.shtml>

<https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/doebner-modification-mechanism>

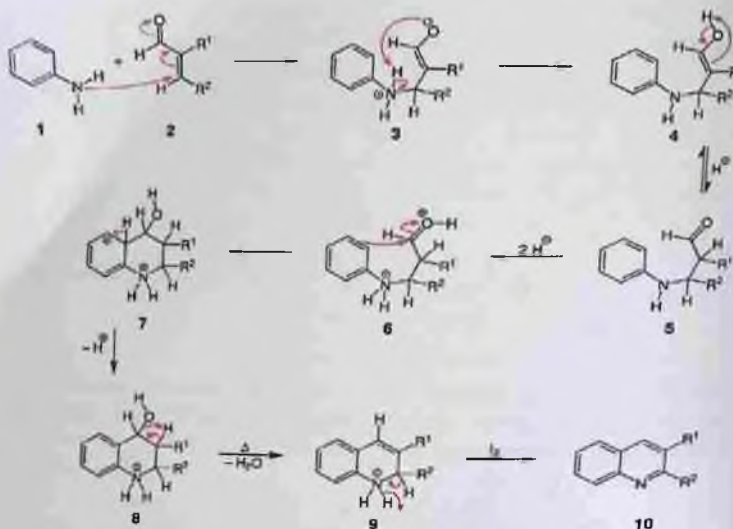
179. Дёбнер-Миллер реакцияси. Doebner-Miller Reaction, 1883.

Бирламчи ароматик аминлар ва α,β -тўйинмаган карбонил бирикмалардан хинолинларни олиш бўйича кислотали катализаторлар иштирокидаги реакция.



Агар хинолинлар икки молекула альдегид, ёки альдегид ва метилкетон реакцияси натижасида синтез қилинса бу реакция Байер усули сифатида маълум.

Реакциянинг механизми:



Реакция механизми анилин ва тўйинмаган альдегид мисолида берилган. Реакциянинг бошланишида анилиннинг (1) амин группаси, альдегиднинг углерод-углерод қўшбоғига (2) бирикиш ҳосил қилиб, хужум қилади. Бу енолятнинг (3) ҳосил бўлишига олиб келади. Аминогруппанинг битта протони узилиб енол группанинг (4) кислородига ўтади. Сўнгра кето-енол таутомеризацияси натижасида кетон (5) ҳосил бўлади. Эритмада мавжуд бўлган водород ионлари таъсирида кислород ва азот атомлари протонланиб, беқарор ионни (6) ҳосил қилади. Бу ион ички молекуляр электрофил бирикиш натижасида иккита цикл сақлаган моддани (7) ҳосил қилади, бу модда протонни ажратиб, барқарор шаклга (8) ўтади. Сўнгра қизилириш давомида ҳосил бўлган модданинг дегидратацияси натижасида янги қўшбоғ (9) ҳосил бўлади. Реакциянинг якунида ҳосил бўлган модданинг оксидланиши хинолинга (10) олиб келади. Оксидловчи сифатида элементар йод, ҳаво кислороди ёки Шифф асоси ишлатилиши мумкин. Агар ушбу қўшимча реакциянинг синтез ўтказилаётган конкрет шароитларда ўтиши мумкин бўлса, Шифф асоси реакцияни аралашмада ароматик амин ва карбонил бирикманинг ўзаро таъсири натижасида албатта ҳосил бўлади. Ушбу реакция Скрауп-Дёбнер-фон Миллер хинолин синтези ҳам дейилади ва чех кимёгари Зденко Ганс Скрауп (1850-1910), немис кимёгарлари Оскар

Дёбнер (1850-1907) ва Вильгельм фон Миллер (1848-1899) шарафига номланган.

O. Doebner, W. v. Miller, Ber. – 16. - 2464 (1883).

Skraup, ZH (1880). "Eine Synthese des Chinolins". Берихте . 13 : 2086.

Дж.Дж. Ли. Именные реакции. Механизмы органических реакций. — М.: Бюл. Лаборатория знания, 2006. — 456 с.

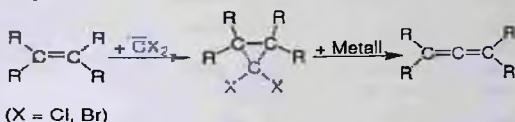
Нейланд О.Я. Органическая химия. — М.: Высшая школа, 1990. — 751 с.

<https://synarchive.com/named-reactions/doebner-miller-reaction>

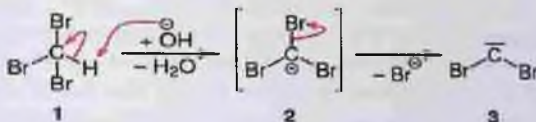
<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/105>

https://en.wikipedia.org/wiki/Doebner%E2%80%93Miller_reaction

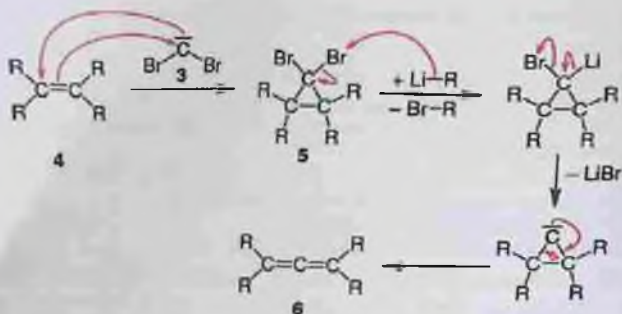
180. Дёринг-ЛаФлямм аллен синтези. Doering–LaFlamme allene synthesis, 1958. Дёринг-ЛаФлямм аллен синтези углерод атомини киритиш йўли билан алкенларни алленларга айлантириш реакциясидир.



Реакциянинг механизми. Реакция икки босқичли жараёндан иборат бўлиб, унинг давомида алкен аввал дихлоркарбен ёки дибромкарбен билан дигалоциклопропан оралик маҳсулотини ҳосил қилиб таъсирлашади. Кейинчалик бу оралик маҳсулот қайтарувчи металл (натрий ёки магний) ёки литийорганик реагент билан таъсирлашади. Ҳар қандай ёндошишда ҳам дигалогенланган углерод карбонга ёки карбонга ўхшаш структурага айланади. Ҳосил бўлган циклопропилкарбен аллен маҳсулотини ҳосил қилиб қайта ташкилланади. Карбен интермедиатининг электрон табиати охиригача ўрганилмаган. Адабиётларда қуйидаги механизм берилган. Яъни, бекарор карбанион (2) аввал трибромметандан (1), кучли асос таъсирида ўтадиган депротонланиш натижасида ҳосил бўлади. Бромид-ион йўқотилгандан сўнг реакцияон актив дибромкарбен (3) ҳосил бўлади:



Сўнгра дибромкарбен (3) алленнинг (4) қўшбоғига бирикади, ва дибромциклопропан (5) ҳосил бўлади. Металл-галоген алмашинуви ҳисобига, масалан, алкиллитий иштирокида, аллен (6) ҳосил бўлади:



Реакция америкалик кимёгар Уильям фон Эггерс Дёринг (1917-2011) ва унинг ҳамкасби П. ЛаФламме шарафига номланган.

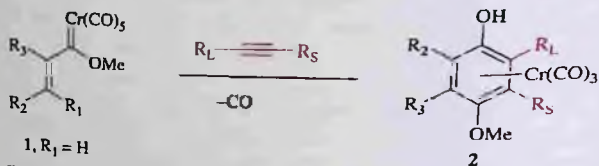
Doering, W. von E.; LaFlamme, P. M. (1958). "A two-step of synthesis of allenes from olefins". *Tetrahedron*. 2 (1-2): 75-79.

Li, Jie Jack, ed. (2003). "Doering-LaFlamme allene synthesis". *Name Reactions: A Collection of Detailed Reaction Mechanisms*. Springer. p. 119.

https://en.wikipedia.org/wiki/Doering-LaFlamme_allene_synthesis

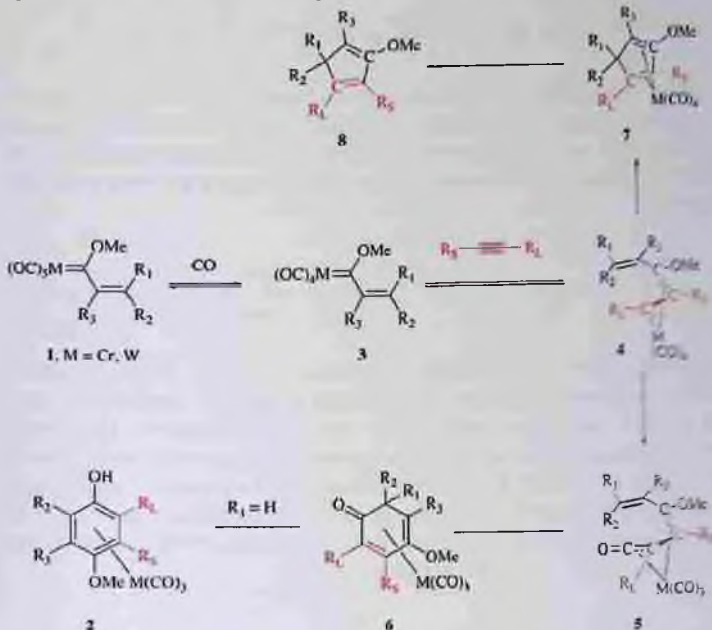
<https://de.wikipedia.org/wiki/Doering-LaFlamme-Allensynthese>

181. Дёц реакцияси. Вульф-Дёц реакцияси. Dotz reaction. Wulff-Dotz reaction, 1975. Хромнинг винилалкоксипентакарбонилкарбен комплексининг (Фишер карбени) алкинлар билан реакцияси натижасида аренхромтрикарбонил комплекслар синтези.



Реакциянинг механизми. Реакциянинг биринчи босқичи Фишер карбен комплексидан (1), оралик моддани (3) ҳосил қилиб, утлерод монооксидининг йўқотилишини ўз ичига олади. CO молекуласининг йўқотилиши реакция тезлигини чеклайди, бу эса реакциянинг ушбу механизмини тадқиқ этишни қийинлаштиради. Сўнгра алкин паст энергетик барьерли жараён (ΔE 2,0-4,0 ккал/моль) деб ҳисобланган металл маркази билан координацияланади. Алкин металл билан координацияланиб ҳосил бўлган комплекс, ўша заҳоти активацион барьерни 3-9 ккал/моль бўлган оралик моддага (4) айланади. Оралик модда CO нинг бириктишига учраб, 4-винилкетен комплексини (5) ҳосил қилади. Кейинчалик (5) электроциклизацияга

учраб оралиқ моддага (6) олиб келади. $R_1=H$ бўлганида оралиқ модда (6) киска вақт мавжуд бўла олади ва металл трикарбониларен комплекси (2) айланади. Реакция, CO киритилмаса, (7) бирикма орқали циклопентадиен маҳсулоти (8) ҳосил бўлиши билан утади.



Реакция биринчи бор немис кимёгари Карл Хейнц Дёц (1943) ва унинг группаси тарафидан очилган ва америкалик кимёгар Уильям Д. Вульф группаси тарафидан кенг ривожлантирилган.

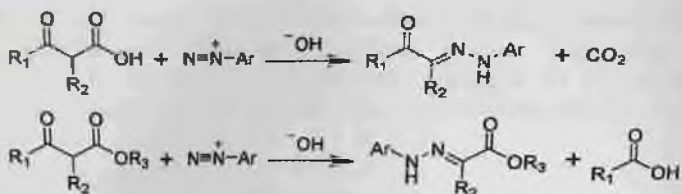
Dotz, Karl Heinz (1975). "Synthesis of the Naphthol Skeleton from Pentacarbonyl-[methoxy(phenyl)carbene]chromium (0) and Tolan". *Angewandte Chemie International Edition in English*. 14 (9): 644–645.

Heinz Dotz, Karl; Dietz, Robert; von Imhof, Alexander; Lorenz, Hans; Hutner, Gottfried (1976). "Reaktionen von Komplexliganden. IV. Stereoselektive Synthese substituierter Naphthaline: Darstellung und Struktur eines Tricarbonyl(naphthalin)chrom(0)-Komplexes". *Chemische Berichte*. 109 (6): 2033–2038.

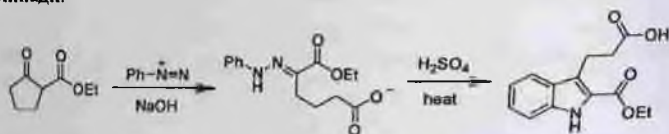
https://en.wikipedia.org/wiki/Wulff-Dotz_reaction

<https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/benzannulation>

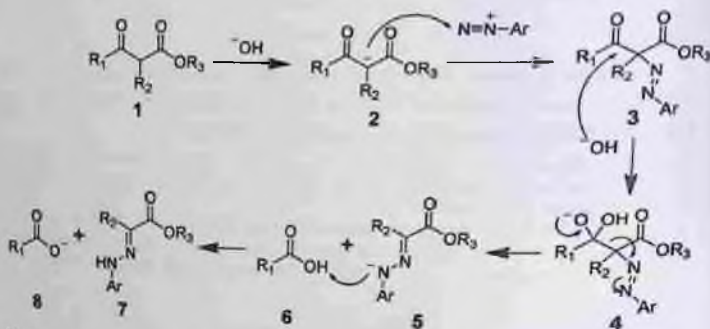
182. Джепп-Клингеманн реакцияси. Japp-Klingemann Reaction, 1887. α -Кетокислоталар эфирларининг асослар иштирокида diazonий тузлари билан реакцияси натижасида гидразонлар синтези:



Джепп – Клингеманн реакциясининг гидразон маҳсулотлари кўпинча мураккаб органик молекулалар синтезида оралик маҳсулот сифатида қўлланилади. Масалан, маҳсулот сифатидаги фенилгидразонни кучли кислота иштирокида қиздирилганда Фишер синтези бўйича индол олинади:



Реакциянинг механизми. Биринчи босқич β-кетозфирнинг депротонланишидан иборат. Енолят-анионнинг (2) диазоний тузига нуклеофил бирикиши натижасида оралик азобирикма (3) ҳосил бўлади, уни кўпчилик ҳолатларда ажратиб олиш мумкин эмас. Бирок, кўпчилик ҳолатларда оралик маҳсулотнинг (3) гидролизи тетраэдрик оралик маҳсулотга (4) олиб келади, бу модда карбон кислотани (6) ҳосил қилиб, тезда парчаланadi. Водород алмашилиниши натижасида охирги маҳсулот – гидразон (7) ҳосил бўлади.



Реакция инглиз кимёгари Фрэнсис Роберт Джепп (1848-1925) ва немис кимёгари Феликс Клингеманн (1863-1944) шарафига номланган.

Francis Robert Japp, Felix Klingemann (1887). "Ueber Benzolazo- und Benzolhydrazofettsäuren". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 20 (2): 2942–2944.

F. R. Japp; F. Klingemann (1887). "Zur Kenntniss der Benzolazo- und Benzolhydrazopropionsäuren (p 3284-3286)". *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. 20 (2): 3284–3286.

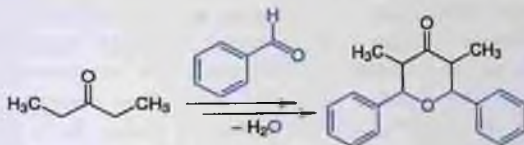
F. R. Japp; F. Klingemann (1887). "Ueber sogenannte »gemischte Azoverbindungen«". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 20 (2): 3398–3401.

F. R. Japp; F. Klingemann (1888). "Ueber die Constitution einiger sogenannten gemischten Azoverbindungen". *Liebigs Annalen der Chemie*. 247 (2): 190–225.

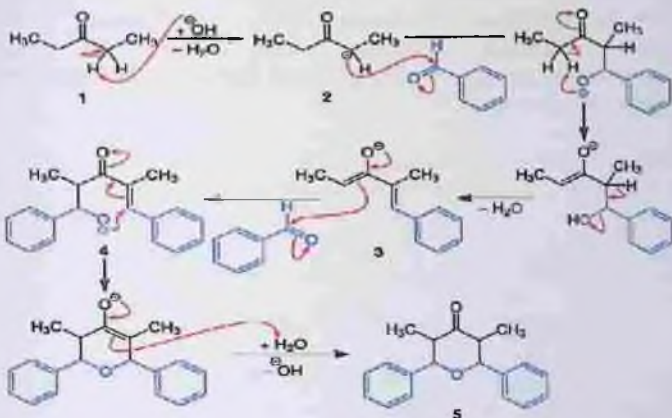
https://en.wikipedia.org/wiki/Japp%E2%80%93Klingemann_reaction

<https://synarchive.com/named-reactions/japp-klingemann-reaction>

183. Джепп-Мэйтланд конденсацияси. Japp–Maitland condensation, 1904. Джепп-Мэйтланд конденсацияси бир вақтнинг ўзида альдол реакцияси ҳамдир. Кетон (2-пентанон) ва альдегид (бензальдегид) ўртасидаги бис-асос иштирокида катализ қилинадиган реакция натижасида биринчи навбатда альдол аддукти шаклланади. Реакциянинг иккинчи босқичи ҳалқанинг ёпилиши реакцияси бўлиб, оксо-тетрагидропиранларнинг ҳосил бўлишига олиб келувчи нуклеофил алмашилишида битта ОН группа иккинчисининг ўрнини босади.



Реакциянинг механизми:



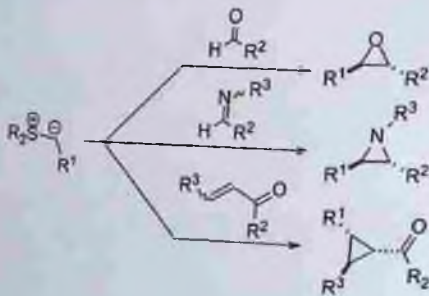
Дастлаб 3-пентанон қўшилган асос таъсирида депротонланади. Депротонланган 3-пентанон бензальдегид билан таъсирлашганда енолятни (2) ҳосил қилади. Протонларнинг ички молекуляр протон гуруҳланиши ва кетидан сувнинг йўқотилиши натижасида (3) маҳсулот ҳосил бўлади. (3) Маҳсулот бензальдегиднинг бошқа молекула билан реакцияга киришиши натижасида (4) ҳосил бўлади. Ҳалқа ёпилиши содир бўлади. Сув таъсирида протонланишдан сўнг оқибатда 3,5-диметил-2,6-дифенилтетрагидропиран-4-он (5) ҳосил бўлади. Реакция 1904 йилда инглиз кимёгарлари Фрэнсис Роберт Джепп (1848-1925) ва Уильям Мэйтланд тарафидан эълон қилинган. *Francis Robert Japp, F.R.S. and William Maitland, B.Sc. CXLVIII. —Reduction products of dimethylhydrazobenzene, and condensation products of benzaldehyde with ketones. J. Chem. Soc. Trans. — 1904. — 84. — 1473.*

<https://sfnarchive.com/named-reactions/maitland-japp-reaction>

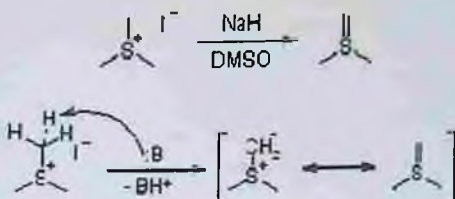
https://en.wikipedia.org/wiki/Japp-Maitland_condensation

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Maitland-Japp-Reaktion_Mechanismus_V1.svg

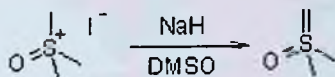
184. Джонсон-Кори-Чайковский реакцияси. Johnson-Corey-Chaykovsky reaction, 1961. Джонсон – Кори – Чайковский (баъзида Кори – Чайковский реакцияси, ёки қисқача CCR деб ҳам аталади) реакциясидан эпоксидлар, азиридинлар ва циклопропанларни синтез қилишда фойдаланилади. Реакция кетон, альдегид, имин ёки енонга тегишли уч аъзоли ҳалқани ҳосил қилиш учун, олтингургурт илидини қўшишни ўз ичига олади. Реакция диастереоселектив, дастлабки маҳсулотда стереоқимёга боғлиқ бўлмаган ҳолда транс-алмашиниш ўтишига мойилдир. Бу усул эпоксидларни синтез қилиш, олефинларни эпоксидлашдан иборат бўлган анъанавий реакцияга муҳим ретросинтетик альтернатив усул ҳисобланади. Реакция кўпинча метилени кучириш орқали эпоксидлаш усулида қўлланилади, ва шу мақсадда бу реакция бир нечта маълум умумий синтезларда ишлатилган.



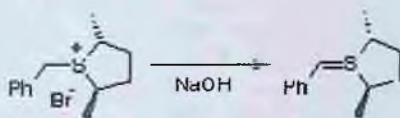
Реакциянинг механизми – илиднинг карбонил ёки имин группасига нуклеофил бирикиши. Манфий заряд гетероатомга кўчади, ва сульфоний катиони яхши йўқотилувчи группа бўлгани боис, у узилгандан сўнг ҳалқа ҳосил бўлади. Сульфоний галогенидларининг кучли асослар таъсирида депротонланиши натижасида *in situ* илидлар ҳосил бўлади:



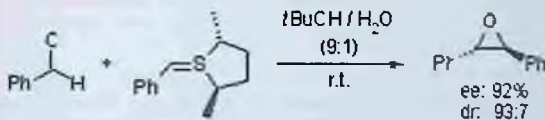
Кори-Чайковский реагенти сифатида маълум бўлган диметилсосульфоний метилид, диметилсульфоний метилидга нисбатан қимматли альтернатива бўлиб, триметилсульфоксоний йодиддан олиниши мумкин:



Агар бир ўриндош бошқасига нисбатан депротонланган бўлса алмашинган олий илидлар селектив ҳосил бўлиши мумкин, масалан манфий заряд барқарорлашган, ёки атом атрофи стерик таъсирчан бўлмаса:

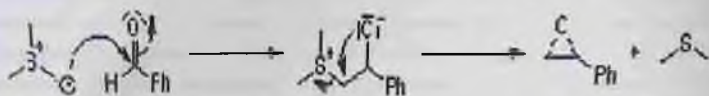


Бундай илидлар нафақат метилен группасини кўчириши мумкин, балки, агар илид хирал бўлса, энантиоселектив индукция ҳам кузатилиши мумкин:

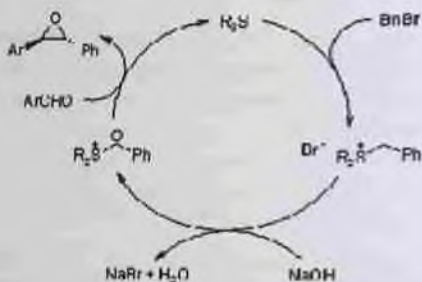
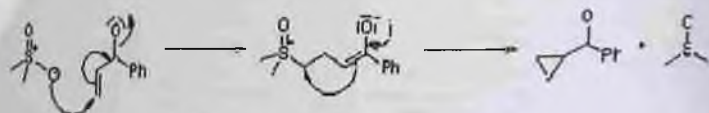


Илид дастлаб карбонил бирикмага нисбатан нуклеофил таъсир қилади. Ҳосил бўлган кислород кейинчалик, яхши йўқотилувчи

сульфоний катионини ўзида сақлаган илдининг электрофил углеродига нисбатан ички молекуляр нуклеофил каби таъсир қилади:



Кори-Чайковский реагентининг енонлар билан реакцияси 1,4-бирикиш бўлиб, унинг кетидан ҳалканинг ёпилиб, циклопропан ҳосил бўлиши кузатилади:



Сульфидлар осон алкилланганлиги туфайли уларни каталитик қўллаш ҳам мумкин. Бундай усуллар хирал эпоксидлар олиш учун қиммат хирал сульфидлар қўлланганда жуда қизиқ натижаларни бериши мумкин. Реакция 1961 йилда А. Уильям Джонсон тарафидан очилган ва америкалик кимёгар, Нобель мукофотининг лауреати (1990) Элиас Джеймс Кори (1928) ҳамда Майкл Чайковский тарафидан ривожлантирилган.

Johnson, A.W.; LaCount, R.B. (1961). "The Chemistry of Ylids. VI. Dimethylsulfonium Fluorenylide—A Synthesis of Epoxides". *J. Am. Chem. Soc.* 83 (2): 417–423.

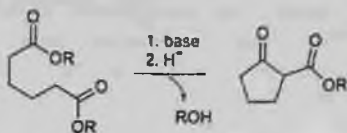
Corey, E. J.; Chaykovsky, M. (1965). "Dimethyloxosulfonium Methylide [(CH₃)₂SOCH₂] and Dimethylsulfonium Methylide [(CH₃)₂SCH₂]. Formation and Application to Organic Synthesis". *J. Am. Chem. Soc.* 87 (6): 1353–1364.

https://en.wikipedia.org/wiki/Johnson-Corey-Chaykovsky_reaction

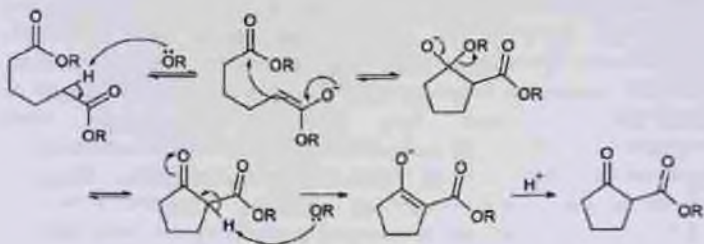
185. Дикман конденсацияси. Dieckmann Condensation, 1894.

Дикарбон кислоталар эфирларининг, β-кетозфирларнинг ҳосил бўлиши билан ўтувчи, асос катализаторлар иштирокидаги ички

молекуляр циклизацияси. Реакция Кляйзеннинг молекулалараро конденсациясига ўхшаш.



Реакциянинг механизми. Мураккаб эфирнинг α -ҳолатда депротонланиши енолят-ионни ҳосил қилади, у кейинчалик 5-экзотриг нуклеофил ҳужумга учраб циклик енолни беради (экзо - циклизация мобайнида ҳосил бўлаётган циклнинг таъқарисидagi бoғнинг узилиши; триг – тригонал, электрофил углерод атомининг гибридланиш даражаси). Брэнстед-Лоури кислотаси (масалан, H_3O^+) билан протонланиш β -кетозфирнинг қайта ҳосил бўлишига олиб келади:



Реакцияни 1894 йилда немис кимёгари Вальтер Дикман (1869-1925) ишлаб чиққан.

Dieckmann, W. Ber. 1894, 27, 102 & 965

Dieckmann, W. Ber. 1900, 33, 595 & 2670

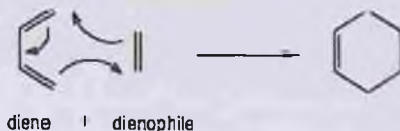
Dieckmann, W. Ann. 1901, 317, 51 & 93

<https://synarchive.com/named-reactions/dieckmann-condensation>

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/101>

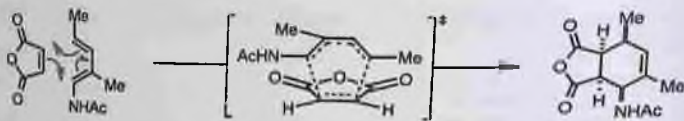
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/dieckmann-condensation.shtml>

186. Дильс-Альдер реакцияси. Diels-Alder Reaction, 1928. Активлашган қўш боғли диенофилларнинг циклик структураларни ҳосил қилиб конъюгирланган диенларга 1,4-бирикиши (диен синтези).



Реакцияга циклик, ациклик ва гетероциклик 1,3-диенлар киришади. Диенофиллар сифатида $C=N$, $N=O$, $S=O$ ва бошқа группалар тутган бирикмалар ишлатилади. Реакция юқори унум билан ўтади. Диенофилларда акцептор, диенларда эса донор ўриндошларнинг бўлиши бирикиш жараёнини енгиллаштиради. Дастлабки моддалар таркибида ўриндошларнинг сони ва ҳажмининг ортиши реакция тезлигини пасайтиради. Реакция қайтар. Қиздирилганда аддуктлар дастлабки моддаларгача парчаланади (Дильс-Альдер ретро-реакцияси).

Реакциянинг механизми. Дильс — Альдер реакцияси 1,3-диен ва тўйинмаган бирикма — диенофил ўртасида ўтувчи мувофиқлашган [4+2]-циклобирикишдан иборат. Одатда диен таркибида электрондонор ўриндош, диенофил таркибида эса электронакцептор группа мавжуд бўлади. Электронга бой модда диенофил бўлган тескари вариант камроқ тарқалган. Чегаравий орбиталлар назарияси нуктаи назаридан реакцияни электрондонор диеннинг юқори банд молекуляр орбитали ва диенофилнинг қуйи бўш молекуляр орбиталлари ўртасидаги таъсир сифатида тасаввур қилиш мумкин. Тескари вариантда диеннинг қуйи бўш молекуляр орбиталлари ва диенофилнинг юқори банд молекуляр орбиталлари ўзаро таъсирлашади. Шу сабабдан ўриндошларнинг ўзгариши реакциянинг классик ва тескари вариантларига аксинча таъсир қилади. Масалан, Дильс-Альдер классик реакцияси диеннинг донорлик қобилияти ортиши билан тезлашади, тескари реакция эса, аксинча, секинлашади.



Реакция ҳақидаги дастлабки маълумотлар 1928 йилда немис кимёгарлари, Нобель мукофотининг лауреатлари (1950) Отто Пауль Херманн Дильс (1876-1954) ва Курт Альдер (1902-1958) тарафидан эълон қилинган.

O. Diels, K. Alder, *Ann.* 460, 98 (1928); 470, 62 (1929); *Ber.* 62, 2081, 2087 (1929).

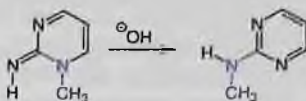
Вассерман А Реакция Дильса-Альдера М., Мир, 1968.

<http://www.chemistry.org.uk/namedreactions/102>

<http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/diels-alder-reaction.shtml>

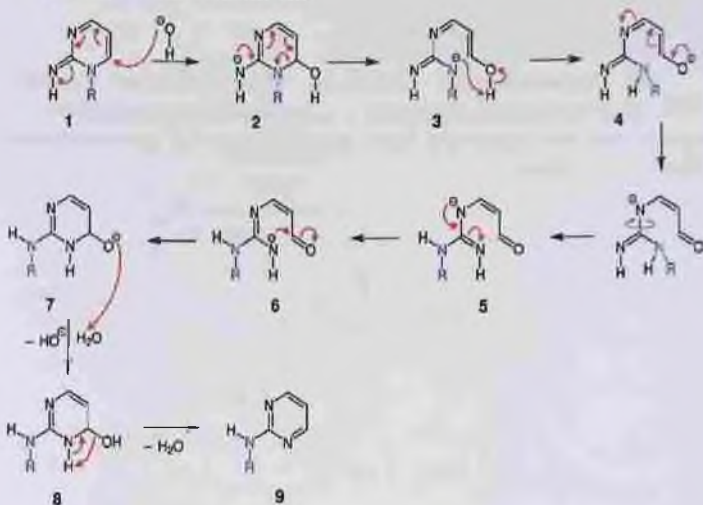
https://en.wikipedia.org/wiki/Diels-Alder_reaction

187. Димрот қайта гурухланиши. Dimroth Rearrangement, 1909. Гетероциклик системаларда эндо- ва экзоциклик азот атомлари ўртасида алкил группаларининг қайта гурухланиши.



Пиримидин ҳалқасидаги донор группалари реакцияни тезлаштиради. Сувсиз муҳитда жараён секинлашади. Реакция умумий характерда бўлиб, қатор гетероциклик системалар, хусусан триазоллар, тетразоллар, тиadiaзоллар учун кузатилади.

Реакциянинг механизми:



Асосли шароитларда пиримидиннинг ҳосиласи қайта гурухланган пиримидин бирикмасини ҳосил қилиб таъсирлашади. Келтирилайётган механизмда ҳалқадаги азот атоми (аникхроғи: NR) имин группасидаги азот атоми билан ўрни алмашган. Гидроксид иони пиримидин ҳосиласининг (1) 6-ҳолатидаги углерод атомига ҳужум қилади. Натижада ҳосил бўлган анион (2) оралик енол бирикмасига (3) қайта гурухланади. Протоннинг [1,7] кўчирилиши натижасида ҳосил бўлган алкоксид (4) электронлар қайта гурухланиши натижасида карбонил группасини ҳосил қилади. Сўнгра кейинги босқич орқали

оралик имидамид (5) ҳосил бўлади. Кейинчалик амид иони (6) манфий зарядланган азот атоми тарафидан нуклеофил хужумга учраган электрон жуфтнинг янги қайта гуруҳланиши натижасида имидамиддан (5) ҳосил бўлиши мумкин. Карбонил группасининг углерод атоми оралик гетероциклик алкоголят (7) ҳосил бўлишида катнашади. Алкоголят (7) сув таъсирида спиртгача (8) протонланади. Ва ниҳоят, дегидратация натижасида пиримидиннинг ҳосиласи (9) олинади. Реакцияни 1909 йилда немис кимёгари Отто Димрот (1872-1940) очган.

O. Dimroth, *Ann.* 364, 183 (1909); 459, 39 (1927).

Otto Dimroth: Ueber eine Synthese von Derivaten des 1.2.3-Triazols. In: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* 35, Nr. 1, 1902, S. 1029–1038,

Brown, Harper, in *Pteridine Chemistry* (MacMillan, N.Y., 1964).

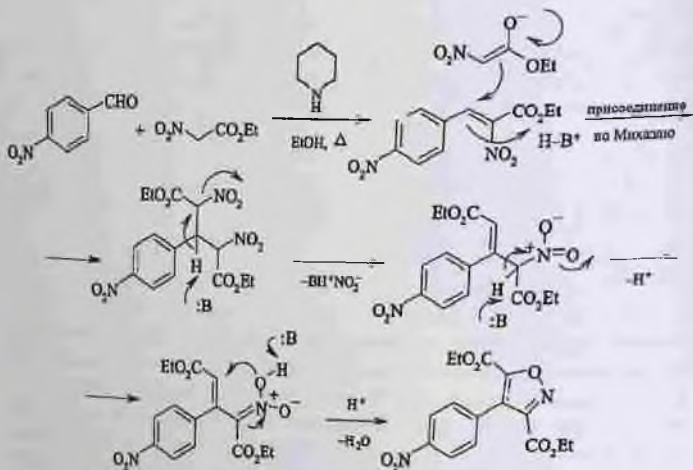
Brown et al., *J. Chem. Soc.* 1963, 1276; 1965, 5542.

https://en.wikipedia.org/wiki/Dimroth_rearrangement

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/104>

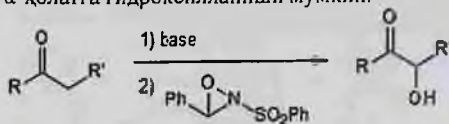
<https://de.wikipedia.org/wiki/Dimroth-Umlagerung>

188. Дорнов-Вихлер реакцияси. Dornow-Wiehler Reaction, 1952. Дорнов-Вихлер реакцияси — ароматик альдегидларнинг α-нитрокислоталар эфирлари билан конденсацияланиб изоксазолларни ҳосил қилишидир.

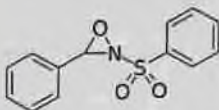


Dornow A., Wiehler G. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 578, 113 (1952).
https://doi.org/10.1002/jl.1366_49807

189. Дэвис оксидланиши. Davis Oxidation, 1978. Кетонлар ва мураккаб эфирлар, уларнинг енолятларига 2-(бензолсульфонил)-3-оксазиридин (*N*-сульфонилоксазиридин, Дэвис реагенти) билан ишлов берилганда, α -ҳолатга гидроксилланиши мумкин.

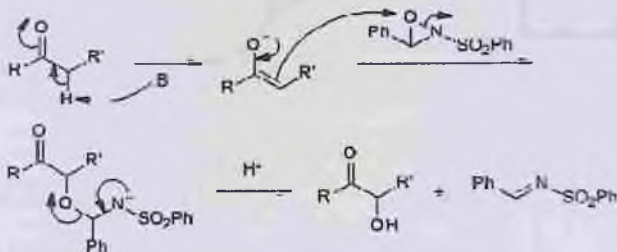


1978 йилда Дрексель университетининг профессори Франклин Дэвис ва унинг ҳамкасблари 2-сульфонилоксазиридин синтези ҳақида маълум қилишган эди, ҳозирги кунга келиб бу модда энг кенг ишлатиладиган оксазиридин реагенти ҳисобланади.



2-(бензолсульфонил)-3-фенилоксазиридин, Дэвис реагенти

Реакциянинг механизми. Нуклеофил компонентларга *N*-сульфонилоксазиридинлардан кислороднинг қучирилиши S_N2 механизм бўйича амалга ошади, бунда енолят-анион нуклеофил сифатида оксазиридиннинг кислород атомига ҳужум қилади, натижада полуаминаль оралиқ модда ҳосил бўлади:



Davis, F. A.; Jenkins, R., Jr.; Yocklovich, S. G. *Tetrahedron Lett.* 1978, 19, 5171.

Davis, F. A.; Vishwakarma, L. C.; Billmers, J. G.; Finn, J. J. *Org. Chem.* 1984, 49, 3241.

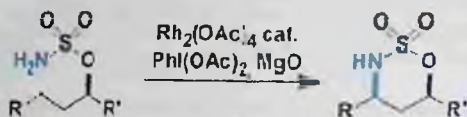
Davis, F. A.; Sheppard, A. C.; Chen, B.-C.; Serajul Haque, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 6679.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015/10/davis-oxidation.html>

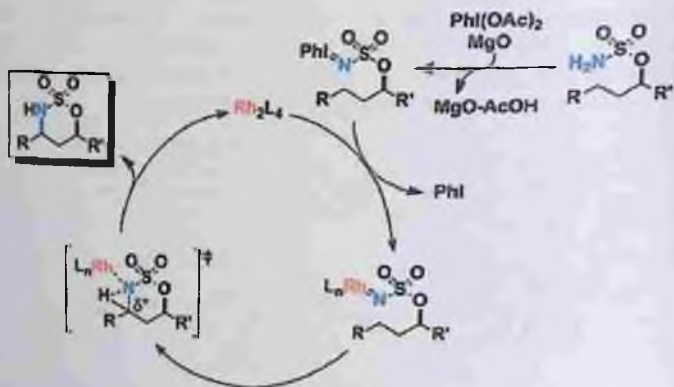
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/davis-oxidation.shtml>

190. Дюбуа аминланиши. Du Bois Amination, 2001. 2000-йилларнинг бошида активлашмаган C-H боғларининг металл

нитреноидлари билан, айниқса Rh-катализатори иштирокида, тўғридан-тўғри аминлаш амалий синтез вариантларидан бири бўлди. Бу реакциядан қатор алкалоидлар синтезида фойдланилган ва органик синтезнинг мавжуд тенденциясида C-N боғини активлаштириш тобора кенг тарқалаётганини акс эттиради.



Реакциянинг механизми. Йодиминнинг ҳосил бўлиши билан ҳосил бўлаётган ва каталитик активликни пасайтираётган сирка кислотасини боғлаш учун магний оксиди қўшилади. Родий нитреноиди актив модда ҳисобланади. Қуйида келтирилган мисолдан кўриниб турибдики, родийли катализатор икки ядроли структурасини сақлаб қолиши муҳим. Реакция катион оралиқ модда орқали ўтади, шунинг учун мусбат зарядни барқарорлаштирувчи субстратларнинг (гетероатомларга, учламчи углевод атомларига қўшни ҳолатлар ва бошқалар) реакция қобилияти энг юқори ҳисобланади.



Реакция Стэнфорд университетининг профессори Джастин Дюбуа раҳбарлик қилаётган лабораторияда 2001 йилда ишлаб чиқилган.

Expino, C. G.; Du Bois, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 598.

Expino, C. G.; Wehn, P. M.; Chow, J.; Du Bois, J. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 6935.

Fiori, K. W.; Fleming, J. J.; Du Bois, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 4349.

Fiori, K. W.; Du Bois, J. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 562.

<http://www.scribd.com/document/100000000/2015-03-du-bois-amination.html>

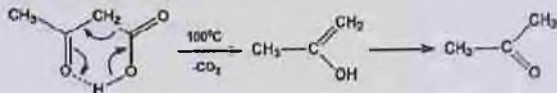
191. Дюма реакцияси. Dumas reaction. Карбон кислота тузларининг ишқорлар билан қориштирилганда (суюқланма ҳосил қилганда) ўзаро таъсири. Одатда декарбоксилланиш кислота ёки ишқорлар билан қиздирилганда содир бўлади. Углерод диоксидини тўйинган монокарбон кислоталардан ажратиш энг мураккаб: реакция фақат юқори температураларда кетади:



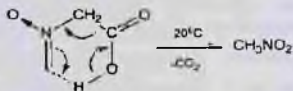
Масалан, натрий ацетати натрий гидроксиди билан фақат 400°C да таъсирлашади:



Бунда метан ва натрий карбонати ҳосил бўлади. α-Ҳолатда электрманфий группалар мавжудлигида декарбоксилланиш, циклик оралиқ ҳолат вужудга келиши сабабли, енгиллашади, масалан ацетосирка эфирини учун:



Нитросирка эфирининг декарбоксилланиши ҳам ўхшаш схема бўйича амалга ошади:



Нитроалканкислоталарнинг декарбоксилланиши нитроалканлар олишнинг препаратив усулларида биридир. Реакция француз кимёгари Жан Батист Андре Дюма (1800-1884) шарафига номланган.

О. Я. Нейланд. *Органическая химия*. — М.: Высшая школа, 1990. — 751 с.

К. В. Вацуго, Миценко «Именные реакции в органической химии», М.: Химия, 1976.

Дж. Дж. Ли, *Именные реакции. Механизмы органических реакций*, М.: Бином., 2006.

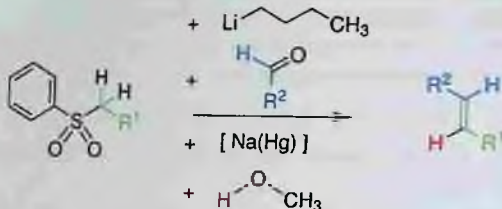
<https://chemege.ru/dyuma>

<https://melscience.com/US-en/articles/dumas-reaction/>

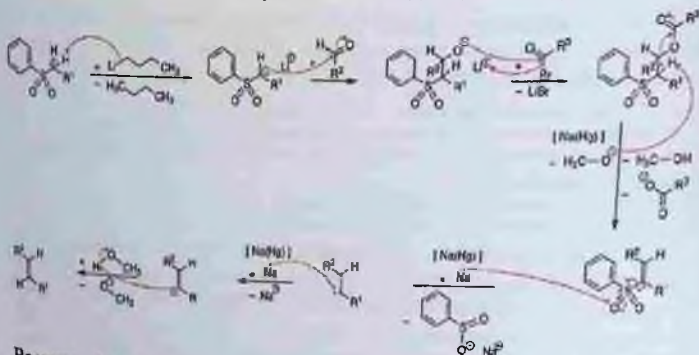
<https://himija-online.ru/imennye-reakcii/reakciya-dyuma.html>

192. Жулия-Литгоу реакцияси. Julia-Lythgoe reaction, 1973. Карбонил бирикмаларни фенилсульфонлар билан олефинлаш, оралиқ сульфонларни натрий амальгамаси ёки бир электронли қўчириб ўтказишнинг бошқа манбаъи (масалан, SmI_2) билан кейинчалик парчалаш усули. Жулия-Литгоу реакцияси Е-алкенларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Реакциянинг селективлиги яхши ва тармоқланган субстратлар ишлатилганда ортади. Усулнинг

камчилиги – натрий билан реакцияга киришиши мумкин бўлган функционал группаларга бўлган кам чидамлилик. Бундай ҳолатларда Жулия-Кочински реакцияси қўлланади.



Реакциянинг механизми. Биринчи босқичда фенилсульфон бутиллитий таъсирида депротонланади. Фенилсульфоннинг аниони альдегиднинг карбонил группаси билан нуклеофил таъсирлашиб алколятни ҳосил қилади, кейинги босқичда алколят этерификацияга учрайди. Натрий амальгамаси [Na(Hg)] ёки самарий (II) йодид таъсирида мураккаб эфирдан алкен ҳосил бўлади. Элиминланишнинг аниқ механизми номаълум, аммо, бунда винил радикали иштирокида радикал механизм амалга ошади деб тахмин қилинган. Реакциянинг барча босқичлари битта реакторда амалга ошади. Реакция натижасида асосан Е-алкенлар (транс-алкенлар) ҳосил бўлади, ва уларнинг конфигурацияси оралик сульфон бирикмасининг конфигурациясига боғлиқ эмас. Шунинг учун термодинамик жиҳатдан барқарор бўлган Е-конфигурация винил радикали босқичида ҳосил бўла бошлайди деб ҳисобланади.



Реакция француз кимёгари Марк Жулия (1922-2010) ва инглиз кимёгари Бэзил Литгоу (1913-2009) шарафига номланган.

M. Julia, J.-M. Paris. *Syntheses a l'aide de sulfones v(+)-methode de synthese generale de doubles liaisons. Tetrahedron Lett.* 1973, 14, 4833–4836. DOI.

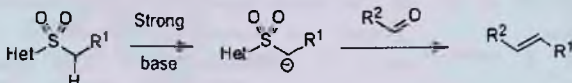
P. J. Kocienski, B. Lythgoe, S. Ruston. *Scope and stereochemistry of an olefin synthesis from β -hydroxysulphones.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1978, 829–834.

<http://organicchemistrylab.com/name-reactions/julia-lythgoe-reaction.html>

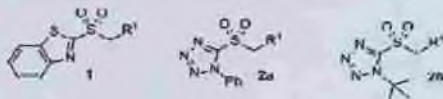
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/julia-olefination.htm>

<https://en.chem-station.com/reactions-3/2014-05/julia-lythgoe-olefination.html>

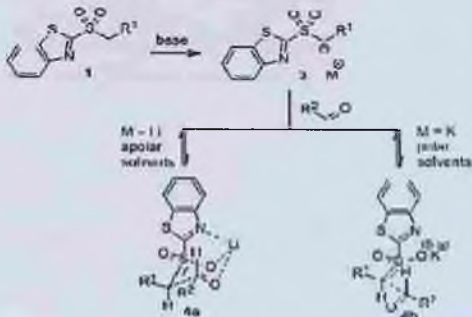
193. Жулия-Кочински реакцияси. Julia-Kocienski Reaction, 1991. Альдегидларни сульфонлар билан олефинлаш классик усули – Жулия-Литгоу усули – анча мураккаб бўлиб, уч босқичда ўтади. Бу реакцияда қўлланилган фенилсульфонлар ўрнига гетероциклик сульфонларни қўллаш анча қулай бўлиб, жараёни бошқа механизм бўйича йўнаттиради ва E-алкенларни бир босқичда олиш имконини беради. Ушбу усул Жулия-Кочински бўйича олефинлаш номини олган:



Гетероциклик сульфонлар сифатида бензотиазол асосида олинган сульфонлар (1) қўлланилади (Жулия); фенил- (2a) ёки учламчи-бутилтетразол (2b) (Кочински); ҳамда бошқалар. 2b ҳолатида юқори Z-селективлик кузатилади, агар сульфон аниони барқарорлашган бўлса (яъни, ўриндошлар R^1 = фенил, винил ва α -зо бўлса).

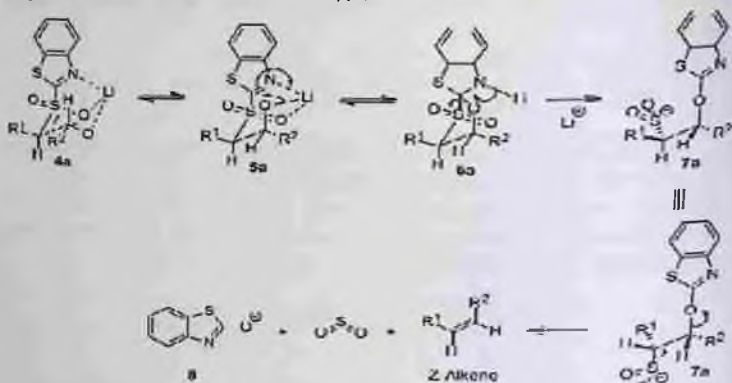


Реакциянинг механизми. Биринчи босқичда сульфон (1) асос иштирокида, карбонил бирикмага нуклеофил бирикадиган карбанионни (3) ҳосил қилади.

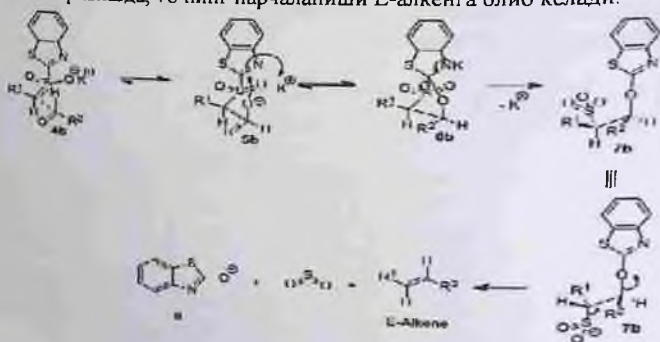


Ушбу бирикишнинг стереокимёвий натижаси кейинчалик реакциянинг Е- ёки Z-селективлигини белгилайди. Литийли асос ишлатилганда ва реакцияни кутбсиз эритувчиларда олиб борилганда син-бирикиш содир бўлади (4a ҳолат), “катта” катионлар (масалан, калий) ишлатилганда ва реакция кутбли эритувчиларда олиб борилганда анти-бирикиш устун бўлади (4b).

Реакциянинг кейинги ўтиши иккала оралик ҳолат учун ҳам бир хил бўлади (4a-->5a и 4b-->5b). Оралик ҳолатнинг (5) кислород атоми олтингугурт билан қўшни бўлган углерод атомига ҳужум қилиб циклик оралик ҳолатни (6) ҳосил қилади, бу оралик ҳолат қайта гурухланишдан сўнг (7) га айланади, ундаги SO₂ и 2-гидроксibenзотиазол фрагментлари транс-ҳолатда бўлади. 7a нинг парчаланиши Z-алкенга олиб келади:



Мос равишда, 7b нинг парчаланиши Е-алкенга олиб келади:



Реакция француз кимёгари Марк Жулиа (1922-2010) тарафидан 1973 йилда таклиф этилган ва инглиз кимёгари Филипп Джозеф Кочински (1946) тарафидан 1991 йилда модификацияланган.

J. B. Baudin, G. Hareau, S. A. Julia, O. Ruel. A direct synthesis of olefins by the reaction of carbonyl compounds with lithio derivatives of 2-[alkyl- or 2'-alkenyl- or benzylsulfonyl]benzothiazoles. *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 1175–1178.

P. R. Blakemore, W. J. Cole, P. J. Kocienski, A. Morley. A stereoselective synthesis of trans-1,2-disubstituted alkenes based on the condensation of aldehydes with metalated 1-phenyl-1H-tetrazol-5-yl sulfones. *Synlett* 1998, 26–28.

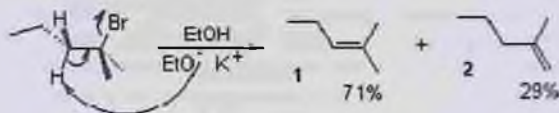
P. J. Kocienski, A. Bell, P. R. Blakemore. 1-tert-Butyl-1H-tetrazol-5-yl Sulfones in the Modified Julia Olefination. *Synlett* 2000, 365–366.

<http://orgchemlab.com/name-reactions/julia-kocienski-reaction.html>

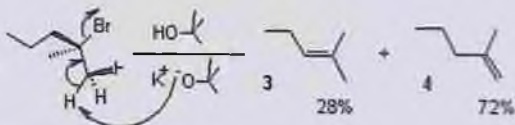
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/modified-julia-kocienski-olefination.shtml>

194. Зайцев қондаси. Saytzeff Rule, 1875. Иккиламчи ва учламчи алкилгалогенидларни энг кам водород атомларини тутган углерод атомидан β-водород атомининг дегидрогалогенланиши. Ёки ҳозирги замон талқинида “элиминланиш реакциясида икки ёки ундан ортиқ алкенлар ҳосил бўладиган бўлса, термодинамик жиҳатдан барқарор олефин микдори устун бўлади. Одатда бундай олефин энг кам алмашинган бўлади”.

Реакциянинг механизми. Зайцев қондасига кўра асос (E2) таъсирида юзага келган узилиш, асосан, қўш боғи энг кўп алмашинган олефинга олиб келади, яъни маҳсулотнинг тақсимланиши термодинамик назорат остидадир.



Стерик қийинлашган асосларни қўллаш, Зайцев қондасига кўра, маҳсулотга олиб борувчи йўл активациясининг энергетик баръерини орттиради. Шундай қилиб, стерик қийинлашган асос кам қийинлашган протонлар билан таъсирлашишга мойил бўлади, ва маҳсулотнинг тақсимланиши реакциянинг кинетикаси билан назорат қилинади.



Шунинг учун, учламчи бромиддан водород бромид ажралаётганида нисбати Зайцев ва Гофман қоидалари билан бошқариладиган иккита

изомер алкен ҳосил бўлади. Ушбу конда 1875 йилда рус кимёгари Александр Михайлович Зайцев (1841-1910) тарафидан ишлаб чиқилган.

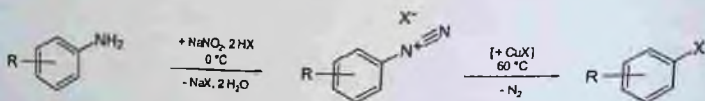
Saytzeff, Alexander (1875). "Zur Kenntniss der Reihenfolge der Anlagerung und Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente in organischen Verbindungen". *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 179 (3): 296–301.

Lewis, D. E. (1995). "Alexander Mikhailovich Zaytsev (1841–1910) Markovnikov's Conservative Contemporary" (PDF). *Bulletin for the History of Chemistry*. 17: 21–30 (27).

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/saytzeff-rule.shtml>

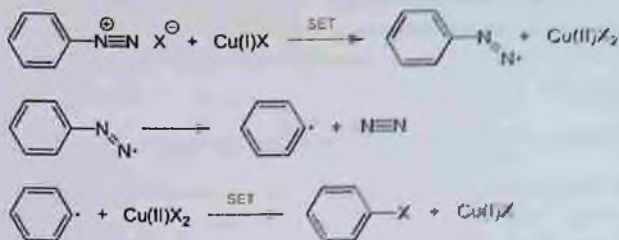
195. Зандмейер реакцияси. Sandmeyer Reaction, 1884.

Диазонийнинг ароматик тузларида диазоний группасининг бир валентли мис тузлари иштирокида ўриндошга алмашилиши, диазоний группасининг галоген анионига (хлорид ёки бромидга), ёки псевдогалогенга (цианид, тиоцианат, азид ва х-зо) алмашилиш реакцияси натижасида алмашинган аренларнинг ҳосил бўлиши. Катализатор ва алмашилиши керак бўлган группа манбаъи сифатида бир валентли миснинг тегишли тузи хизмат қилади.



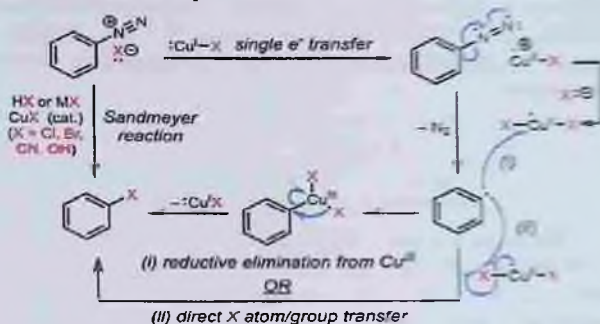
Реакциянинг механизми. Зандмейер реакцияси радикал-нуклеофил ароматик алмашилиш ($\text{S}_{\text{RN}}\text{Ar}$) реакциясига мисол бўла олади. Реакциянинг радикал механизми қўшимча биарил маҳсулотларини ажратиб олиш билан тасдиқланган. Ароматик диазогруппанинг галоген ёки псевдогалоген билан алмашилиши мис (I) билан катализланувчи бир электронли кўчириш механизми ва газсимон азотнинг йўқотилиши билан бошланади. Алмашинган арен мис (II) заррачаларидан арил радикалига Cl, Br, CN ёки OH группаларининг бевосита кўчирилиши натижасида ҳам ҳосил бўлиши мумкин.

Ушбу реакциянинг механизми, диазотлаш содир бўлганидан сўнг, аниқ эмас. Ҳосил бўлган диазобирикма бир валентли миснинг икки валентли ҳолатгача оксидланиши давомида қайтарилади ($\text{SET} =$ бир электронли кўчириш). Азот ажралиб чиққанидан кейин ҳосил бўлган арил радикали мис тузининг аниони (Cl^- , Br^- , CN^-) билан нуклеофил сифатида бирикади. Бунда Cu (II) катиони Cu (I) гача бир электроннинг кўчирилиши орқали қайтадан қайтарилади, ва катализатор сифатида амал қилади.



Димеризациянинг қўшимча махсулоти сифатида бифенилнинг ҳосил бўлиши реакциянинг радикал механизмини таъмин қилиш имконини беради. Бошқа қўшимча махсулотлар ҳам феноллар, диариллар ва азобирикмалар бўлиши мумкин. Мис ионини электронларнинг фақат акцептори ёки донори вазифасини бажаради. Бирок, реакция механизмини альтернатив йўл билан тушунтириш мис (II) тузининг арил радикали билан бирикишини ва мис галогениднинг ажралишини кўзда тутати.

Бир электронли кўчириш:



Реакция 1884 йилда швейцариялик кимёгар Трауготт Зандмeyer (1854-1922) тарафидан очилган.

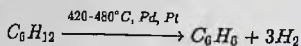
Traugott Sandmeyer (1884). "Ueber die Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor in den aromatischen Substanzen". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 17 (3): 1633-1635.

Danoun, Grégory; Bayarmagnai, Bilguun; Grünberg, Matthias F.; Gießen, Lukas J. (28-Juli 2013). "Sandmeyer Trifluoromethylation of Arenediazonium Tetrafluoroborate". *Angewandte Chemie International Edition*. 52 (31): 7972-7975.

<https://synarchive.com/named-reactions/sandmeyer-reaction>

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/sandmeyer-reaction.aspx>

196. Зелинский-Казанский реакцияси. *Zelinskiy-Kazanskiy reaction*, 1924. Циклогексаннинг 420-480°C температурада, Pd ёки Pt катализатори иштирокида дегидрогенланиши натижасида бензол олиш.

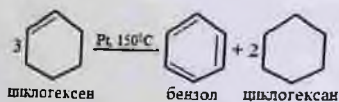


Алканларнинг ароматизациясига бағишланган реакцияларнинг бир нечта вариантларини рус кимёгари Н. Д. Зелинскийнинг шогирдлари Б. А. Казанский (1891-1973), А. Ф. Платэ (1906-1984) ва бошқалар ишлаб чиққанлар.

<https://himiya-online.ru/memve-reakcii-reakciva-zelinskogo.html>

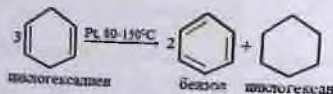
<https://distant-lessons.ru/poluchenie-benzola-i-ego-gomologov.html>

197. Зелинский қайтмас катализи. *Zelinskiy irreversible catalysis*, 1911. Циклогексадиен ва циклогексенни каталитик диспропорциялаш. Бир ёки иккита тўйинмаган боғлари бўлган циклик бирикмаларнинг, асосан олти аъзоли циклик бирикмаларнинг муҳим хоссаси платина ёки палладий катализатори иштирокида киздирилганда қайтмас диспропорцияланиш реакциясига киришиш қобилиятидир. Қўпчилик ароматик бирикмаларнинг тўлиқ гидрогенланмаган молекулаларида водород шу тарзда қайта тақсимланадики, баъзи молекулалар дегидрогенланади, баъзилари – гидрогенланади.

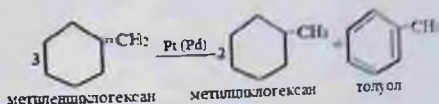


1911 йилда рус олими Н.Д. Зелинский (1861-1953) тарафидан очилган ушбу реакция қайтмас катализ деб номланган, чунки қайтар реакцияни амалга ошириш мумкин эмас, яъни бензол ва циклогексан аралашмасидан циклогексен ҳам, циклогексадиен ҳам ҳосил бўлмайди.

Қайтмас катализ иккита қўшбоғга эга бўлган циклик углеводородлар учун айниқса осон ўтади:



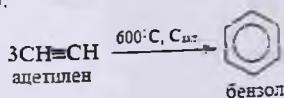
Қўш боғ халқадан ташқарида бўлган ҳолатлар учун ҳам қайтмас катализ амалга ошади:



Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии, т.1 / М.: 1974. - Химия - 624С, С.551.

<https://himiya-online.ru/imeniye-reakcii/reakciya-zelinskogo-neobratimy-kataliz.html>
<https://sites.google.com/site/rusorgchemistrysc/materialy/mechanizm-reakcii>

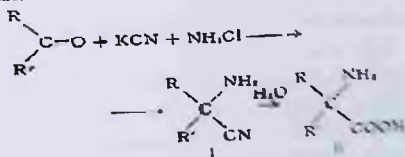
198. Зелинский реакцияси. Бертло-Зелинский реакцияси.
Zelinskiy reaction. Berthelot- Zelinskiy reaction, 1927. 1866 йилда француз кимёгари М.Бертло киздирилган трубклар (550-600°C) бўйлаб ацетиленни ўтказганда оз микдорда бензол ҳосил бўлишини кўрсатган эди. Кейинроқ, 1927 йилда Н.Д. Зелинский ва Б.А. Казанский ушбу реакциянинг 600-650°C гача киздирилган активлаштирилган кўмир устидан ацетилен ўтказилганда жуда ҳосил ўтишини кўрсатдилар:



600°C да ацетиленнинг тримеризацияси натижасида бензолнинг ҳосил бўлиши реакцияси – Зелинский, ёки Бертло – Зелинский реакциясидир. Бертло – Зелинский реакциясини Зелинский-Казанский реакциясидан фарқлаш лозим – биринчи ҳолатда бензол ацетилен асосида олинади, иккинчи ҳолатда – циклогексан асосида олинади.

<https://himiya-online.ru/imeniye-reakcii/reakciya-zelinskogo.html>

199. Зелинский-Стадников реакцияси. Zelinskiy-Stadnikov reaction, 1906. α-Аминокислоталарни альдегид ва кетонлардан синтез қилиш усули. Қуйида R ва R' = H, алифатик, алициклик ёки ароматик радикал.



Реакцияни сувли муҳитда, 0-20°C температурада ва бир неча соат давомида олиб борилади. α-Аминонитриллар (I) 60-90% узуқ бўлаб ҳосил бўлади, сўнгра гидролизлангани натижасида α-аминокислоталарни (II) беради. Зелинский-Стадников реакцияси немис кимёгари А.Штреккер 1850 йилда ишлаб чиққан α-

аминокислоталарнинг

циангидрин

синтезининг

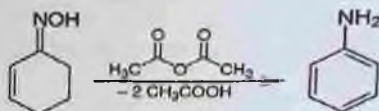
мукаммаллаштирилган синтез усулидир. Реакция 1906 йилда рус кимёгарлари Н. Д. Зелинский (1861-1953) ва Г. Л. Стадников (1880-1973) тарафидан таклиф этилган.

<https://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/>

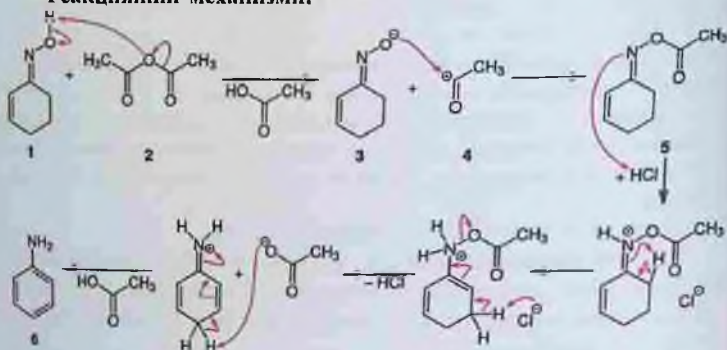
<https://ximik.ru/encyklopedia/1572.html>

200. Земмлер-Вольф реакцияси. Semmler-Wolff Reaction, 1892

Циклогексенонларнинг тегишли оксимларидан анилинларнинг синтези килиниши Земмлер-Вольф реакцияси сифатида маълум. Конкурент Бекман қайта гуруҳланиши туфайли классик шароитларда реакциянинг унуми паст бўлади:



Реакциянинг механизми:



Циклогексенон оксими мисолида реакциянинг механизми қуйидагича таъсирланган: циклогексеноноксим (1) ва сирка ангидриди (2) нитрозобирикма (3) ва ацетилкетонни (4), ҳамда (5) моддани ҳосил қилиб таъсирлашади. Хлорид кислотаси азотнинг протонланишини келтириб чиқаради ва C=N қўшбоғининг узилиши натижасида протонни азот атомига бирикишига олиб келади. Кейинчалик содир бўладиган депротонланиш ва у билан боғлиқ бўлган электронларнинг силжиши ацетат-анионнинг парчаланишига олиб келади, унинг кетидан ўтадиган депротонланиш эса ароматик аминга (6) олиб келади. Реакция немис кимёгарлари Фридрих Вильгельм Земмлер (1860-1931) ва Людвиг Вольф (1857-1919) шарафига номланган.

Semmler, W. Ber. 1892, 25, 3352.

Wolff, L. Liebigs Ann. Chem. 1902, 322, 351.

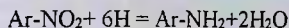
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015/10/semmler-wolff-reaction.html>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Semmler-Wolff-Reaktion>

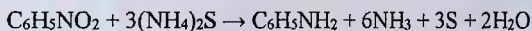
<https://www.drugfuture.com/Organic/NameReactions/ONR362.htm>

201. Зинин реакцияси. Zinin Reaction, 1842.

Нитробирикмаларни қайтариш йўли билан ароматик аминларни олиш усули:



Зинин реакцияси – нитроаренларни манфий икки валентли олтингугурт билан қайтариш усулидир. Ушбу универсал реакцияни лабораторияда ҳам, саноатда ароматик аминларни олишда ҳам ўтказиш мумкин, ваҳоланки, бошқа қайтарувчи мухитлар сезгир бирикмаларни парчалаши ёки керак бўлмаган қўшимча реакцияларга олиб келиши мумкин. Ушбу реакцияни рус кимёгари Николай Николаевич Зинин (1812-1880) ўтказган, нитробензолга аммоний сульфид таъсир эттириб анилин олган:



Бу реакция ароматик аминларни олишда катта аҳамият касб этади.

Zinin, N. (1842). "Beschreibung einiger neuer organischer Basen, dargestellt durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Untersalpetersäure". - Journal für Praktische Chemie. -, 27 (1): 140–153.

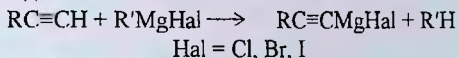
<https://himia-online.ru/imennye-reakcii/reakciya-zinina.html>

<https://xumuk.ru/encyklopedia/1573.html>

<https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Zinin+Reaction>

202. Иоич реакцияси. Iocich reaction, 1902.

Алкинилмагнийгалогенидлар синтези (Иоич реактивлари синтези). Ацетилен ёки унинг ҳосилаларига магний органик бирикма таъсир эттириб олинади:



Реакция одатда диэтилэфир ёки ТТФ мухитида, интенсив аралаштириб ва $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ дан фойдаланиб олиб борилади. Ацетилен ҳосилаларидаги электронакцептор ўриндошлар реакциянинг ўтишига ёрдам беради.

Иоич реактивлари магнийорганик бирикмалар учун характерли бўлган реакцияларга киришади, бироқ, Гриньяр реактивларига нисбатан реакцион активлиги камроқ. Иоич реактивлари ацетилен углеводородларининг, ҳамда табиий бирикмалар, масалан А витамини, каротиноидлар, стероид гормонлар синтезида кенг

қўлланилади. Реакция серб кимёгари Живоин Ильич Иоич (1871-1914) шарафига номланган.

Бергельсон Л. Д., в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. М., 1956, с. 7-158.

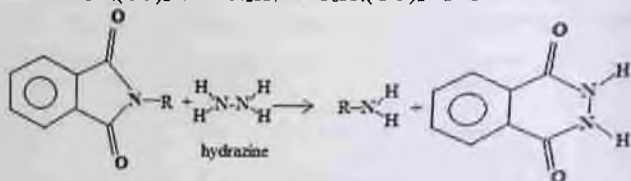
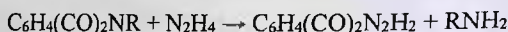
Мусабеков Ю.С. История органического синтеза / М.: 1958. – Изд-во АН СССР. – С.10. Химическая энциклопедия. т.2. Под ред.И.Л.Куньянц / М.: 1990. - Советская энциклопедия. – С.270.

<https://xumuk.ru/encyklopedia/1754.html>

<https://www.chemport.ru/data/chemipedia/article/1416.html>

203. Инг-Манске реакцияси. Ing-Manske reaction, 1926

Бирламчи аминларни Габриэль бўйича синтез қилиш усулининг модификацияси. Гидразинолиз. Кислотали гидролиз таъсирида бирламчи амин аминнинг тузи ҳолида ажралиб чиқади. Кислотали гидролиз ўрнига (альтернатив усул) гидразин билан реакция ўтказишни ўз ичига олган Инг-Манске муолажасини ўтказиш мумкин. Бу усул қўлланилганда бирламчи амин билан бирга фтальгидразид ($C_6H_4(CO)_2N_2H_2$) чўкмаси ҳам ҳосил бўлади:



Реакцияни 1926 йилда инглиз кимёгари Гарри Раймонд Инг (1899-1974) ва немис кимёгари Ричард Хельмут Фредерик Манске (1901-1977) ишлаб чиққанлар.

Ing, H. R.; Manske, R. H. F. J. Chem. Soc. - 1926. - 2348.

Ueda, T.; Ishizaki, K. Chem. Pharm. Bull. 1967, 15, 228.

https://ru.qc.wiki/wiki/Gabriel_synthesis

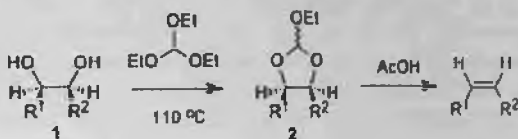
https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-05336-2_151

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:1_ariante_Ing_Manske.jpg

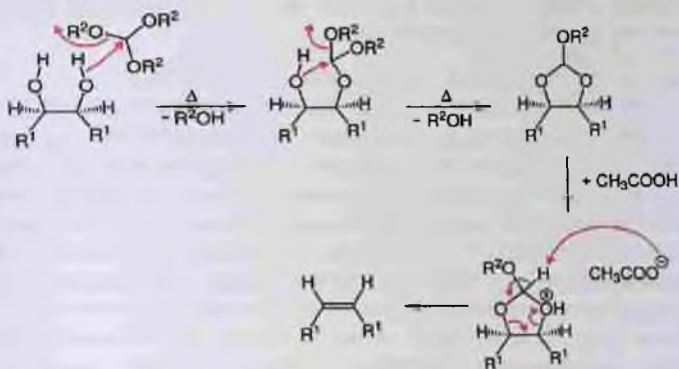
204. Иствуд олефинланиши. Eastwood Olefination, 1964.

Иствуд бўйича олефинлаш – Гранк ва Иствуд тарафидан 1964 йилда ишлаб чиқилган 1,2-диоллардан икки босқичли усулда алкенларни олиш реакциясидир. Бу реакция каталитик миқдордаги кислоталар (масалан, сирка кислотаси) иштирокида вицинал диоллардан стереоспецифик ҳолатда алкенларни олиш усулини тавсифлайди. Диолни (1) ортоэфир билан қайта ишланганда, сирка кислотасида

кайнатилганда парчаланадиган беш аъзоли циклик бирикма (2) ҳосил бўлади:



Реакциянинг механизми. Эритувчи сифатида сирка ангидриди ишлатилганда алкенларнинг юқори унум билан ҳосил бўлишига эришиш мумкин. Дастлаб вицинал диол триэтилкортоформиат билан реакцияга киришади. Сўнгра, термик парчаланиш натижасида бирламчи спирт ажралиб чиқади. Реакциянинг ушбу босқичи қайтарилади. Карбон кислота (масалан, сирка кислотаси) ёрдамида алкенга айланувчи оралиқ маҳсулот ҳосил бўлади, $R_1 = H$, алкил группаси, $R_2 =$ этил группаси.



G. Grank, F. W. Eastwood. *Derivatives of orthoacids. II. The preparation of olefins from 1,2-diols.* Aust. J. Chem. 1964, 17, 1392.

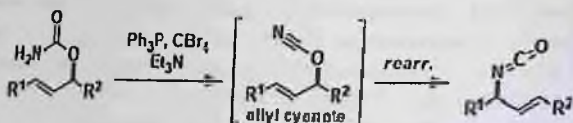
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mechanismus_Eastwood_Olefination-Seite001.svg

<http://orgchemlab.com/name-reactions/eastwood-olefination.html>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Eastwood-Olefinierung>

205. Итикава аллилцианат қайта гурухланиши. Ichikawa **Allylcyanate Rearrangement**, 1992. Итикава аллилцианат қайта гурухланиши аллилцианатларнинг изоцианатларга [3,3]-сигматроп қайта гурухланишидан иборат. Қайта гурухланиш Аппель реакцияси шароитларида (CBu_4 , PPh_3 , Et_3N) аллилкарбаматнинг дегидратацияланишидан бошланади, ҳосил бўлган аллилцианат дарҳол [3,3] боғларнинг қайта ташкилланиши туфайли

аллилизотианатга айланади. Ҳосил бўлган изотианатга спирт би-
ишлов бериш тегишли карбаматга олиб келади. Ушбу реак-
аллилимидатнинг [3,3]-сигматроп қайта гуруҳланишига учра-
(140°C) натижасида ксилол аллилтрихлорацетамиднинг ҳосил бўли-
билан ўтувчи Оверман қайта гуруҳланишига ўхшаш. Бироқ,
реакция паст температурада (0°C дан паст) изотианат ҳосил бўли-
билан осон ўтади.



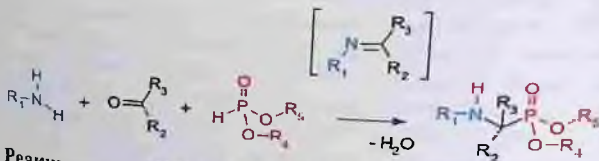
Реакциянинг механизми. Аллилцианатнинг изомеризацияс
[1,3]-хиралликни юкори даражада узата олувчи олти аъзоли цикли-
оралиқ ўтиш ҳолатини ўз ичига олган мувофиқлашган жараёндир.
Реакция ҳақидаги маълумотлар 1992 йилда япон кимёгари Ясуси
Итикава тарафидан эълон қилинган.

Ichikawa, Y. *Synlett* 1992, 238.

Ichikawa, Y.; Yamaoka, T.; Nakano, K.; Kotsuki, H. *Org. Lett.* 2007, 9, 2989.

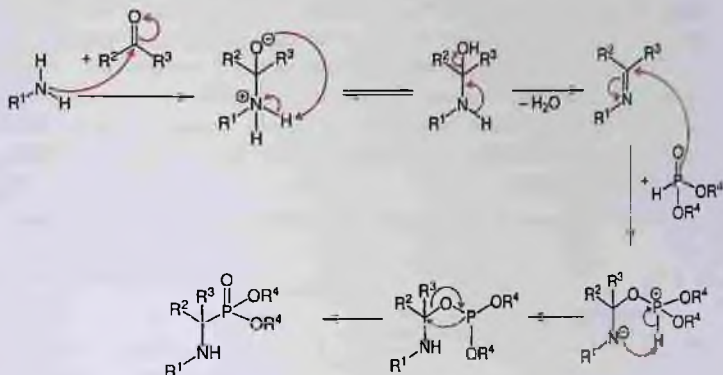
<https://en.cr-em-station.com/reactions-2/2014/02/ichikawa-allylcyanate-rearrangement.html>

206. Кабачник-Филдс реакцияси. Kabachnik–Fields reaction, 1952. Аммақ, бирламчи ёки иккиламчи аминларга бир вақтнинг ўзида
ёки кетма-кет гидрофосфорил бирикмаларнинг альдегидлари ёки
кетонларини таъсир қилиш орқали α-аминофосфорил бирикмаларни
синтез қилиш усули. Тиогидрофосфорилбирикмалар қўлланганда α-
аминотиофосфорил бирикмалар ҳосил бўлади. Кабачник-Филдс
реакциясига мисол тариқасида диэтилфосфитнинг аммиак ва ацетон
билан, фосфит кислотасининг тетраметилдиамидининг бензальдегид
билан реакцияларини келтириш мумкин. Карбонил, амин ва
гидрофосфорил бирикманинг ушбу уч компонентли бирикиши α-
аминофосфонатларга олиб келади. Кабачник-Филдс реакцияси
пептидомиметик бирикмалар олиш билан боғлиқ бўлган дори
препаратларини кашф этиш билан боғлиқ.



Реакциянинг механизми. Кабачник-Филдс реакциясининг
ўтиши субстратларнинг табиатига боғлиқ. Амин ва гидрофосфорил

бирикма ҳосил қилган комплексдаги компонентлардан ҳар бири карбонил бериқма билан таъсирлаша олади. Қўпинча аминнинг асослилиги реакциянинг ўтиш йўлини белгилайди. Қучсиз асослилиққа эга бўлган аминлар, масалан, анилинга ўхшаш аминлар протонларнинг донори сифатида таъсир қилиб, иминларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Циклогексиламинга ўхшаш алкиламинлар эса иминларнинг ҳосил бўлишига олиб келмайди.



Реакциянинг биринчи босқичида амин альдегиднинг карбонил группасидаги углерод атомига ҳужум қилади. Ҳосил бўлган цвиттер-ион реакцияга киришибводороднинг ўрнини ўзгартиради (таутомерия) ва сув ажралиб чиқиши натижасида имин ҳосил бўлади. Кейинги босқичда фосфон кислотасининг ҳосиласи иминга бериқади. Водород атомининг кейинги қўчирилиши натижасида α-аминофосфонат ҳосил бўлади.

Ушбу қўп компонентли реакцияни бир-биридан мустақил равишда рус кимёғари Мартин Израилевич Кабачник (1908-1997) ва америкалик кимёғар Эллис К. Филдс (1917-2003) очганлар.

Kabachnik, Martin I.; Medved, T. Ya. (1952). "Новый метод синтеза α-аминофосфиновых кислот" [A new method for the synthesis of α-amino phosphonic acids]. *Doklady Akademii Nauk SSSR (in Russian)*. 83: 689ff.

Кабачник М. И.и др., "Успехи химии", 1974, т. 43, в. 9, с. 1554-74; Нифантьев Э. Е., Химия гидрофосфорильных соединений, М., 1983, с. 55-59. Э. Е. Нифантьев.

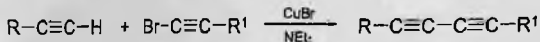
Fields, Ellis K. (1952). "The synthesis of esters of substituted amino phosphonic acids". *Journal of the American Chemical Society*. 74 (6): 1528–1531.

<https://xumuk.ru/encyklopedia/1770.html>

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/kabachnik-fields-reaction.shtml>

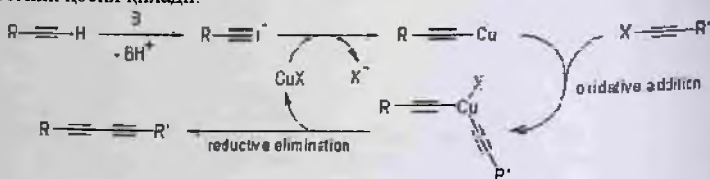
207. Кадио-Ходкевич бериқиши. Cadiot–Chodkiewicz coupling, 1957. Диалкинилгалогенидлар ва алкинилкупратларнинг ўзаро

реакцияси ёрдамида носимметрик диацетиленларнинг синтез қилиниши реакцияси. Катализатор сифатида мис (I) тузи иштирокида охирги алкин ва галоидалкин ўртасидаги бирикиш реакциясини келтириш мумкин. 1,3-Диин ёки диалкин реакция маҳсулоти ҳисобланади.



Кадио-Ходкевич бирикиши селективлик билан ўтади ва фақат алкинни галогеналкин билан боғлаб, ягона маҳсулотга олиб келади.

Реакциянинг механизми. Реакциянинг механизми асос тарафидан алкин молекуласининг депротонланишини ва кетидан мис (I) ацетилиднинг ҳосил бўлишини ўз ичига олади. Сўнгра мис марказидаги оксидланиш-қайтарилиш цикли янги углерод-углерод боғини ҳосил қилади.



Chodkiewicz, W. *Ann. Chim. Paris* 1957, 2, 819-69.

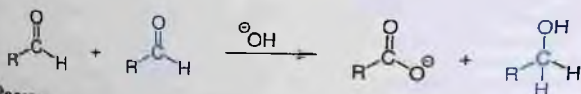
Cadiot, P., Chodkiewicz, W. In *Chemistry of Acetylenes*; Viehe, H. G., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1969; pp 597-647.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/cadiot-chodkiewicz-coupling.htm>

https://en.wikipedia.org/wiki/Cadiot-Chodkiewicz_coupling

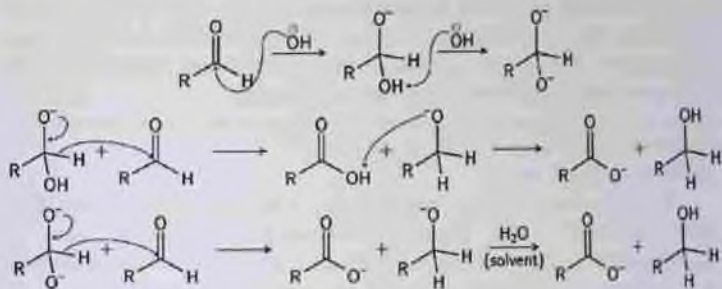
<https://de.wikipedia.org/wiki/Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung>

208. Канниццаро реакцияси. Cannizzaro Reaction, 1853. Икки молекула енолизацияга учрамайдиган альдегиднинг ишқор таъсирида тегишли бирламчи спирт ва карбон кислотагача оксидланиш - қайтарилиш орқали диспропорцияланиши. Реакциянинг тезлиги ароматик ҳалқадаги ўриндошлар табиатида боғлиқ ва акцепторлардан донорларга қадар камайиб боради.



Реакциянинг механизми. Реакция альдегиднинг нуклеофил ацил алмаштинишини ўз ичига олади, бунда йўқотиловчи группа бир вақтнинг ўзида иккинчи босқичда бошқа альдегид молекуласига хужум қилади. Биринчидан, гидроксид карбонилга хужум қилади. Сўнгра, ҳосил бўлган тетраэдрик оралик маҳсулот яна карбонилни

ҳосил қилиб ва бошқа карбонилга ҳужум қилиш учун гидридни ҳосил қилиб парчаланadi. Реакциянинг охириги босқичида ҳосил бўлаётган кислота ва алкоксид ионлари ўзаро протон билан алмашинади. Асоснинг жуда юқори концентрациясида альдегид даставвал икки зарядли анионни ҳосил қилади, ундан гидрид-ион карбоксилат ва алкоксид ионларини ҳосил қилиб, иккинчи молекула альдегидга кўчади. Кейинчалик алкоксид иони эритувчидан протонни олади.



Реакция италян кимёгари Станислао Канницаро (1826-1910) шарафига номланган.

S. Cannizzaro Reaction, Ann., 88, 129 (1853).

K. List, H. Limpricht, Ann, 90, 180 (1854).

T.A. Geissman, Organic Reactions II, p.94 (New York, 1944).

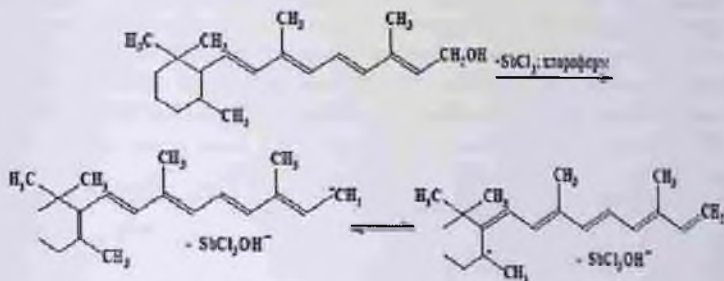
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/cannizzaro-reaction.shtml>

<https://byjus.com/chemistry/cannizzaro-reaction-mechanism/>

209. Карп-Прайс реакцияси. Carr-Price reaction, 1926.

Хлороформ эритмасида сурьма уч хлориди ва А витаминининг реакцияга киришиши натижасида эритманинг кўк рангга кириши реакцияси, А витаминини идентификация қилишда кенг қўлланади.

Реакциянинг механизми:

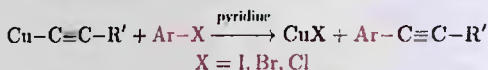


Карр – Прайс реакциясининг асосида А витаминининг хлороформли эритмасининг сурьма уч хлориди эритмаси билан, сирка ангидриди иштирокида ўтадиган рангли реакцияси ётади. Сурьма уч хлоридининг сувни тортиб олувчи хоссаси туфайли А витамини ютилиш соҳаси 620 нм бўлган қўқ рангли мураккаб бирикмага айланади. Реакциянинг механизми тўлиқ аниқланмаган, реакцияга $SbCl_5$ нинг $SbCl_3$ даги аралашмаси киришади деб тахмин қилинади. Реакция натижасида ҳосил бўлаётган қўқ рангли бирикманинг оптик зичлигини 620 нм тўлқин узунлигида 3-5 секунд давомида ўлчанади. Реакциянинг камчилиги – ривожланаётган рангнинг беқарорлиги ва $SbCl_3$ нинг юқори даражада гидролизланишидир.

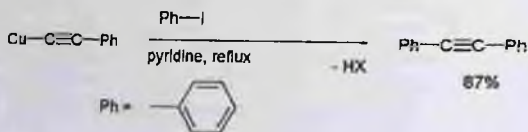
Carr F.H., Price E.A. *Colour Reactions Attributed to Vitamin A* / *Biochem. J.* 1926; 20: 497.
 К.Д.Неницеску. *Органическая химия* / М.: 1963. – С.873.

<http://chem21.info/info/763317>

210. Кастро-Стивенс бирикиши. Castro-Stephens coupling, 1963. Кастро-Стивенс бирикиши пиридин муҳитида мис (I) ацетилениди ва арилгалогенид ўртасидаги кросс-бирикиш реакцияси бўлиб, реакция натижасида икки алмашинган алкин ва мис (I) галогениди ҳосил бўлади.



Реакция 1963 йилда Калифорния университети кимёгарлари Чарльз Э. Кастро ва Роберт Д. Стивенс тарафидан очилган, ва органик бирикмалар синтезида инструмент сифатида фойдаланилади. Ушбу реакция илгари Розенмунд-фон Браун (1914) томонидан таклиф этилган арилгалогенид ва мис (I) цианиди ўртасидаги синтезга ўхшаш, бу реакция 1975 йилда Соногашира бирикиши ёрдамида модификацияланган, яъни, реакцияга палладий катализаторининг қўшилиши ва *in situ* мисорганик бирикманинг ҳосил бўлиши натижасида миснинг ҳам каталитик қўлланилиши таъминланган эди. Кастро-Стивенс бирикишига типик мисол тариқасида йодбензолнинг мис фенилацетилениди билан пиридинда қайнатиш орқали ўтувчи реакциясини келтириш мумкин, бунда дифенилацетилен ҳосил бўлади:



Stephens, R. D.; Castro, C. E. (1963). "The Substitution of Aryl Iodides with Cuprous Acetylides. A Synthesis of Tolanes and Heterocyclics". *J. Org. Chem.* 28 (12): 3313–3315.

Owsley, D. C.; Castro, C. E. (1972). "Substitution of Aryl Halides with Copper(I) Acetylides: 2-Phenylfuro[3,2-b]pyridine". *Organic Syntheses*. 52: 128.

Rosenmund, Karl W.; Struck, Erich (1919). "Das am Ringkohlenstoff gebundene Halogen und sein Ersatz durch andere Substituenten. I. Mitteilung: Ersatz des Halogens durch die Carboxylgruppe". *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B*. 52 (8): 1749–1756.

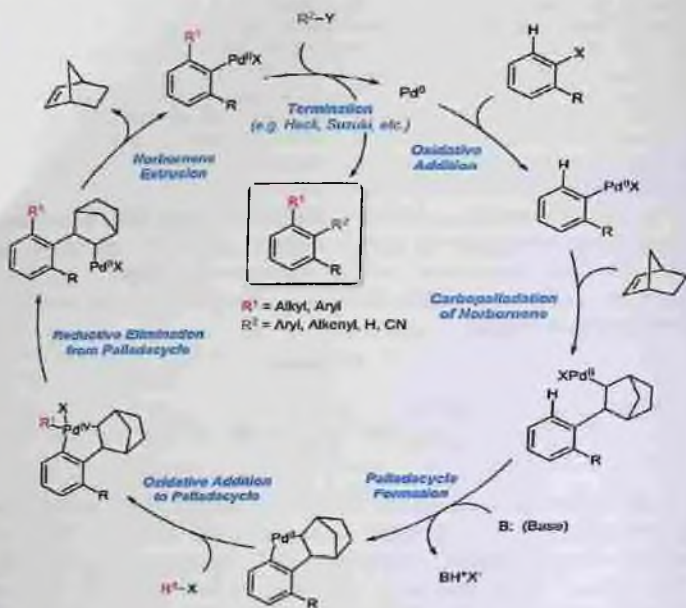
https://en.wikipedia.org/wiki/Castro-Stephens_coupling

<http://www.chemistrv.org.ua/namedreactions.page-8>

211. Кателлани реакцияси. Catellani Reaction, 1997. Кателлани реакцияси уч компонентли реакция бўлиб, унинг ўтиши давомида Мизороки-Хек реакцияси ва алкилгалогенид билан орто-СН-алкиллаш норборнен ва палладий сокатализаторлиги иштирокида бир вақтнинг ўзида боради:



Реакциянинг механизми. Реакция палладий ва норборнен билан катализланади, баъзан реакция рационал тезлик билан ўтиши учун, норборненнинг юқори стехиометрик миқдорлари қўлланилади. Реакциянинг механизми жуда мураккаб, ва Pd (0), Pd (II), Pd (IV) ларнинг қатор оралиқ моддалари орқали ўтади, ваҳоланки, оралиқ моддаларнинг ҳосил бўлишидан фориғ бўлган альтернатив биметалл механизм ҳам мавжуд. Дастлаб Pd (0) арилгалогениднинг С-Х боғига оксидланувчан бирикади. Сўнгра арилпалладий (II) норборнен тарафидан карбопалладийланади. Ҳосил бўлган норборнилпалладийнинг структураси Бредт қоида­сига қўра ҳеч бир β-ҳолатдан β-гидриднинг узилишига йўл қўймайди. Шундан сўнг Pd (II) арил группасининг орто-ҳолатига электрофил циклопалладийланишга учрайди. Кейинчалик палладий циклик оралиқ маҳсулот бирикишнинг алкилгалогенид партнёри билан иккинчи марта оксидланишга учраб, Pd (IV) оралиқ маҳсулотини ҳосил қилади, бу оралиқ модда маҳсулотнинг биринчи С-С боғини ҳосил қилиб қайтариледи. β-углероддан норборнен узилгандан сўнг ҳосил бўлган Pd (II) Хек реакцияси ёки борорганик реагент билан қарама-қарши боғланиш орқали, охи­рги маҳсулотни ҳосил қилиш ва ката­литик циклни ёпиш учун, С-С боғи ҳосил қилишнинг иккинчи босқичини ўтади.



Реакцияни 1997 йилда италийан кимёгари Марта Кателлани очган.

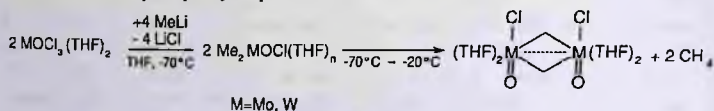
Catellani, M.; Frignani, F.; Rangoni, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 119.

Catellani, M.; Cugini, F. *Tetrahedron* 1999, 55, 6595.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2016/05/catellani-reaction.html>

212. Кауффманн реакцияси, Кауффманн олефинланиши. **Kauffmann reaction, Kauffmann olefination, 1992.** Карбонил бирикмаларнинг вольфрам ёки молибден комплекслари билан ўзаро реакцияси олефинларнинг ҳосил бўлишига олиб келади.

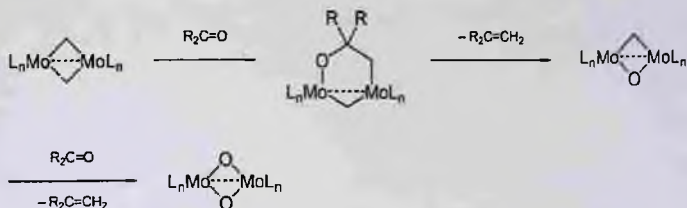
Реагентнинг ҳосил бўлиши. Реагент молибден ёки вольфрамнинг турли галогенидларининг метиллитий иштирокида, паст температураларда ўзгариши натижасида *in situ* олинган.



Кауффманн реакциясининг ўзига хослиги: альдегидлар кетонларга нисбатан реакцияга тезроқ киришади, α- ва β-холатларда

гидроксил группасини сақлаган кетонлар алоҳида кетонларга нисбатан тезроқ таъсирлашади.

Реакциянинг механизми. Реакция альдегиднинг металлкомплексига (1) циклобирикиши орқали ўтади, кейинчалик металлкомплекс парчаланиши натижасида алкенга ва яна реакцияга киришиши мумкин бўлган (3) комплексга олиб келади:



Реакцияни 1992 йилда немис кимёгари Томас Кауффманн (1924-2012) очган.

T. Kauffmann, P. Fiegenbaum, M. Papenberg, R. Wieschollek, J. Sander. *Organometallobau- und Organowolfram-Reagenzien, II. über den carbonylolefinierenden μ -Methylenkomplex aus $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ und vier äquivalenten Methylolithium*. Chem. Ber. 1992, 125, 143–148.

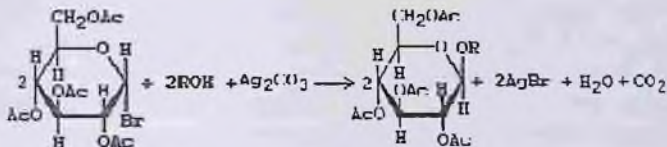
https://en.wikipedia.org/wiki/Kauffmann_olefination

<http://orgchemlab.com/name-reactions/kauffmann-reaction.html>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Kauffmann-Olefinierung>

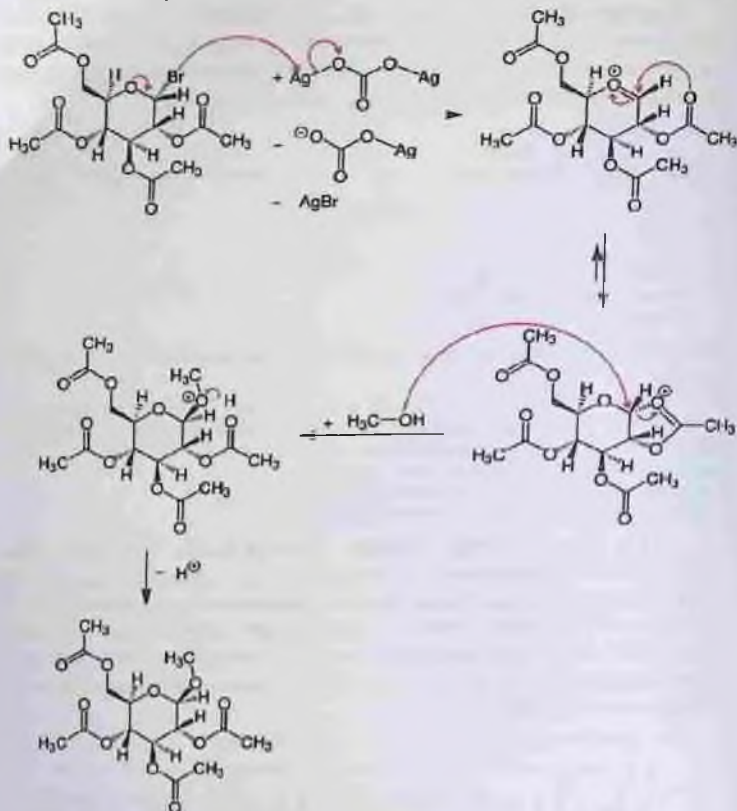
213. Кёнигс-Кнорр синтези. Koenigs-Knorr Synthesis, 1901.

Гликозиллаш реакцияси. α -Ацилгалогенозаларни кумуш оксиди иштирокида спиртлар билан ўзаро таъсири натижасида ацилланган о-алкилгликозидларни олиш. Бромидлар хлоридларга нисбатан яхшироқ реакцияга киришади. Ажралиб чиқаётган сувни азеотроп ҳайдаш йўли билан гидролизнинг олди олинади, ёки кальций сульфат билан сув боғланади:



Реакциянинг механизми. Механизмнинг биринчи босқичида гликозилбромид кумуш карбонат билан таъсирлашади, бунда кумуш бромид ва оксокарбений аниони ҳосил бўлади. Ушбу структурадан диоксоланий ҳосил бўлади, унга метанол карбонил углеродининг углероди бўйича $\text{S}_{\text{N}}2$ механизм билан ҳужум қилади. Ушбу ҳужум

инверсияга олиб келади. Оралиқ оксоний депротонлангандан сўнг гликозид - маҳсулот ҳосил бўлади.



Реакция немис кимёгарлари Вильгельм Кёнигс (1851-1906) ва унинг ҳамкасби Эдуард Кнорр (1867-1926) шарафига номланган.

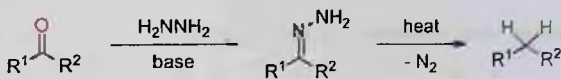
W. Koenigs and E. Knorr, Ber. 34, 957 (1901).

Evans et al., in *Advances in Carbohydrate Chemistry* 6, p.41 (New York, 1951).

Кочетков Н.К. Химия углеводов. М. Химия, 1967, с.215.

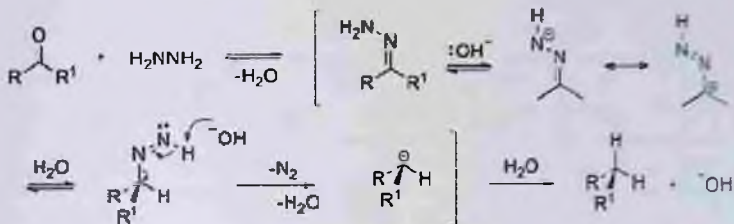
http://en.wikipedia.org/wiki/Koenigs%E2%80%A2Knorr_reaction

214. Кижнер-Вольф қайтарилиши. Kishner-Wolff Reduction, 1911. Гидразин ва кучли асос (қўпинча калий гидроксиди) таъсирида кетон группасининг тўлиқ қайтарилиши:



Альдегидлар ёки кетонлар гидразонларини кучли асослар иштирокида киздириб, уларнинг карбонил группаларини метилен группасигача қайтариш. Реакцияни алифатик, ароматик, алициклик ва гетероциклик бирикмаларга татбиқ этиш мумкин.

Реакциянинг механизми. Реакциянинг тахминий механизми яқунловчи босқичда карбоний анионининг узилишини ўз ичига олади:



Реакция ҳақида биринчи бор 1911 йилда рус кимёгари Николай Матвеевич Кижнер (1867-1935), 1912 йилда немис кимёгари Людвиг Вольф (1857-1919) хабар берган.

Kishner, N (1911). "Wolff-Kishner reduction". J. Russ. Phys. Chem. Soc. 43: 582–595.

Wolff, L. (1912). "Chemischen Institut der Universität Jena: Methode zum Ersatz des Sauerstoffatoms der Ketone und Aldehyde durch Wasserstoff. [Erste Abhandlung.]". Justus Liebig's Annalen der Chemie. 394: 86–108.

Родионов В. М., Ярцева Н. Г., Реакция Кижнера, в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 1, М. — Л., 1951, с. 7.

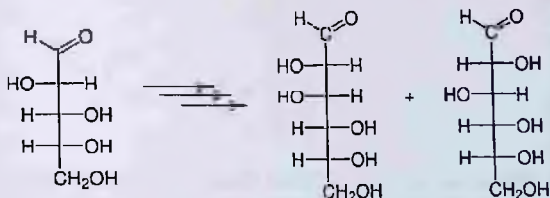
<https://xumuk.ru/encyklopedia/1974.html>

<https://synarchive.com/named-reactions/wolff-kishner-reduction>

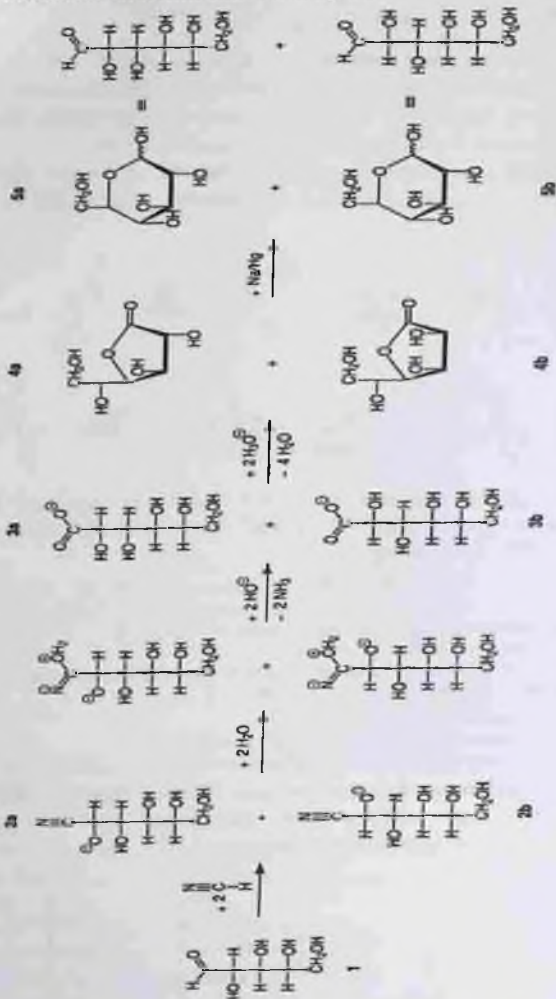
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/wolff-kishner-reduction.shm>

215. Килиани-Фишер синтези. Kiliani-Fischer-Synthesis, 1885.

Килиани-Фишер синтези ёки циангидрин синтези углеводлар занжирини узайтириш учун қўлланади.



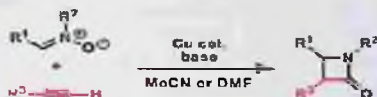
Реакциянинг классик синтетик йўли:



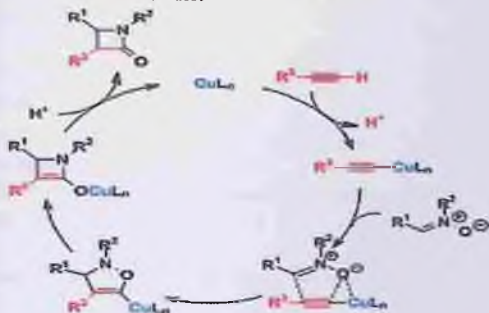
Реакция давомиди ҳосил бўлаётган оралиқ маҳсулотларни ўрганиш натижасида реакциянинг асосий йули D-арабиноза $\rightarrow$ D-

гексононитрил (циангидрин) $\rightarrow$ D-гексоноимидолактон $\rightarrow$ D-гексонолактон $\rightarrow$ D-гексой кислотасини ўз ичига олади. Дастлаб альдозанинг, бу ерда D-арабинозанинг (1)карбонил группасига водород цианиди бирикади. Углерод атоми икки тарафдан хужумга учраши мумкин бўлгани учун иккита диастереомер циангидрин, бу ерда 2a - D-маннонитрил ва 2b - D-глюкононитрил ҳосил бўлади. Сўнгра нитрилнинг гидролизга учраши натижасида карбон кислота ҳосил бўлади. Дастлаб уч боғга сувнинг нуклеофил бирикиши содир бўлади, сўнгра қайта гуруҳланиш, ва ниҳоят аминогруппанинг гидроксил группасига нуклеофил алмашиниши юз беради. Натижада иккита диастереомер альдонат – 3a D - маннонат ва 3b D - глюконат – ҳосил бўлади. Кислотали муҳитда беш аъзоли ҳалқали лактонларгача (γ -лактонларгача) - 4a γ - D - маннолактон ва 4b γ - D - глюколактонгача спонтан циклодегидратация содир бўлади. Охири босқич карбон кислотанинг натрий амальгамаси таъсирида альдегидгача қайтарилишидан иборат. Натрий амальгамасининг оксидланиши натрий амальгамасининг оксидига олиб келади ва охир оқибатда иккита эпимер альдогексоза ҳосил бўлади: 5aD - манноза ва 5bD – глюкоза. Реакция немис кимёгарлари Эмиль Фишер (1852-1919) ва Генрих Килиани (1855-1945) шарафига номланган.

216. Кинугаса реакцияси. Kinugasa Reaction, 1972. Мис катализаторлари иштирокида нитронлар ва молекула охиридаги алкин группалар 1,3-диполяр циклобирикишга учрайди ва β -лактамларни ҳосил қилади.



Реакциянинг механизми:



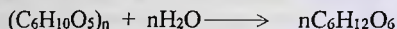
in situ Ҳосил бўлаётган мис ацетилениди нитрон билан 1,3-диполяр циклобирикишга учрайди деб тахмин қилинади. Реакция япон кимёғари Манабу Кинугаса шарафига номланган.

Kinugasa, M.; Hashimoto, S. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 466.

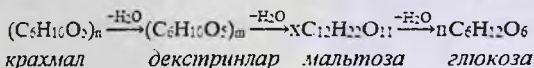
Stanley, L. M.; Sibi, M. P. Chem. Rev. 2008, 108, 2887.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2016/05/kinugasa-reaction.html>

217. Кирхгоф реакцияси. Kirchhoff reaction, 1811. Крахмални суюлтирилган сульфат кислотаси катализатори иштирокида киздириб гидролиз қилиш йўли билан глюкоза олиш.



Гидролиз жараёни босқичма-босқич кетади:

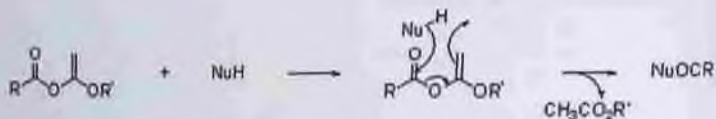


Рус кимёғари Константин Сигизмундович Кирхгоф (1764-1833) катализ ҳақидаги таълимот асосчиларидан бири. Дастлабки саноат каталитик жараёнларининг асосларини ишлаб чиққан олим. К.С.Кирхгоф тарафидан очилган крахмалнинг гидролизи реакцияси саноатда глюкоза олишда қўлланади.

Фердман Д.Л. Биохимия / М.: 1962. – Высшая школа. – С. 160.

<https://himija-online.ru/imennyye-reakcii/reakciya-kirxgofa.html>

218. Кита-Трост этерификацияси. Kita-Trost esterification, 1993. 1-Этоксивинил эфирларни спиртлар билан трансэтерификацияга учратиб (аминлар билан ўзаро таъсирлашув) мураккаб эфирларни (амидларни) олиш реакцияси. Реакция деярли нейтрал шароитларда ўтади, шунинг учун мураккаб эфирларни анъанавий усулларда олиш имконияти бўлмаганда бу реакциянинг аҳамияти жуда катта бўлиб қолади.



1-Этоксивинил эфирларининг бирламчи аминлар билан реакциясини одатда CH_2Cl_2 муҳитида, хона температурасида, иккиламчи аминлар билан реакцияси эса бир мунча юқорироқ температурада олиб борилади. Спиртлар билан реакциялари ҳам CH_2Cl_2 муҳитида, p -TsOH нинг каталитик миқдори иштирокида, хона температурасида олиб борилади. Реакция япон кимёғари Ясуюки

Кита ва америкалик кимёгар Барри М.Трост (1941) шарафига номланган.

Y. Kita, H. Maeda, K. Omori, T. Okuno, Y. Tamura, *Synlett* 1993, 273-274.

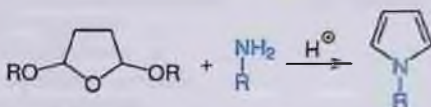
Y. Kita, S. Akai, *Chemical Record* 2005, 4(6), 363-372.

B.M. Trost, P.E. Harrington, *J.A.C.S.*, 2004, 5028-5029

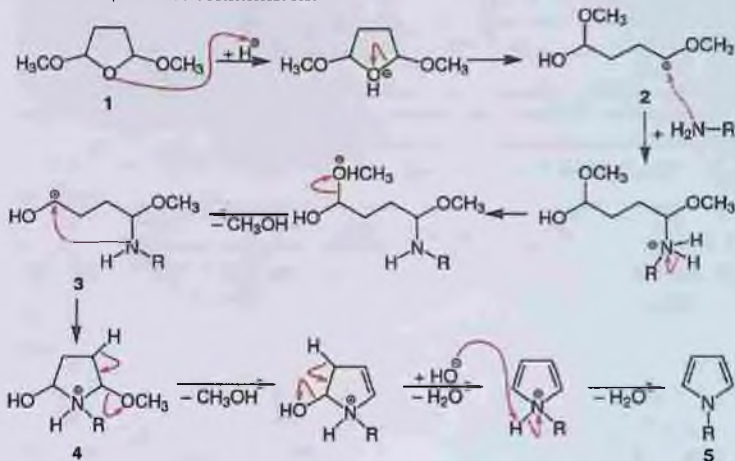
<http://www.khinia.ru/Kita.htm>

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2019/01/kita-esterification.html>

219. Клаусон-Каас пиррол синтези. Clauson-Kaas Pyrrole Synthesis, 1952. Пирролларни 2,5-диалкокситетрагидрофуранларнинг бирламчи аминлар билан конденсацияси натижасида синтез қилиш мумкин.



Реакциянинг механизми:



Юқорида келтирилатган механизм адабиётда берилган, бироқ ҳозиргача исботланмаган. Реакция механизмида метокси-қолдиқлар тетрагидрофураннинг алкокси қолдиқлари кабидир. Биринчи босқичда 2,5-диметокситетрагидрофуран (1) кислота (масалан, сирка кислотаси) таъсирида протонланади. Бу ҳалқанинг очилишига ва карбокатсион (2) ҳосил бўлишига олиб келади. Кейинги босқичда бирламчи амин карбокатсионга ҳужум қилиши мумкин, натижасида протоннинг қайта гуруҳланиши содир бўлиб, метанол ажралиб

чикади. Шу тарзда ҳосил бўлган карбокатиондаги (3) азот атомининг бўлинмаган электрон жуфти ҳалқанинг ёпилишига олиб келади ва (4) маҳсулот ҳосил бўлади. Метанол ва сувнинг кейинги йўқотилиши ва асос билан файта ишлаш ароматик N-алмашинган пирролни (5) беради. Реакцияни даниялик кимёгар Нильс Конрад Фридрих Вильгельм Клаусон-Каас (1917-2003) 1952 йилда таклиф этган.

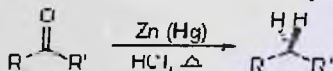
Clauson-Kaas, N. *Acta Chem. Scand.* 1952, 6, 667.

Josey, A. D.; Jenner, E. L. *J. Org. Chem.* 1962, 27, 2466.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2016/05/clauson-kaas-pyrrole-synthesis.html>

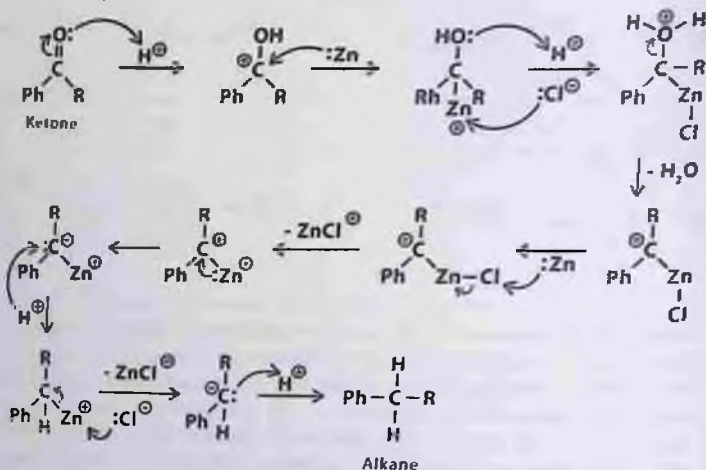
220. Клемменсен қайтарилиши. Clemmensen Reduction, 1913.

Альдегид ёки кетонлар карбонил группасининг амальгамаланган рух ёки хлорид кислотаси иштирокида метилен группасига қайтарилиши. Бундай шароитларда турли функционал группаларни тутган алифатик, ароматик ва ёғли ароматик карбонил бирикмалар қайтарилари. Гидроксил группаси, одатда, қайтарилмайди.



Асос кучли кислоталар таъсирига чидамли бўлиши керак. Клемменсен бўйича қайтарилиш, аниқ берилган асосли шароитларда ўтувчи Вольф-Кижнер қайтарилишини тўлдиради.

Реакциянинг механизми:



Қайтарилиш рух катализатори юзасида содир бўлади. Ушбу реакцияда оралиқ маҳсулоти сифатида спиртлар ҳосил бўлиши постулатланмайди, чунки тегишли спиртларнинг реакция шароитларига бўйсунishi алканларга олиб келмайди. Оралиқ маҳсулот сифатида рух карбеноидларининг ҳосил бўлиши реакция механизмининг рационал эканлигидан далолат беради. Реакция даниялик кимёгар Эрик Кристиан Клемменсен (1876-1941) шарафига номланган.

E. Clemmensen, Ber. 46, 1837 (1913); 47, 51, 681 (1914).

E. L. Martin in Organic Reactions I (New York, 1942), p. 155.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/clemmensen-reduction.shtml>

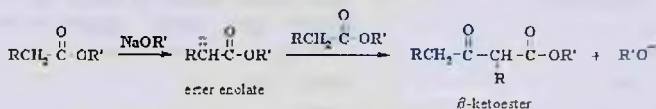
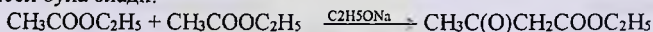
<https://synarchive.com/named-reactions/clemmensen-reduction>

<https://www.chemistrylearner.com/clemmensen-reduction.html>

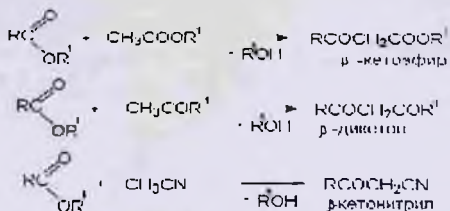
Кляйзен реакциялари

221. Кляйзен конденсацияси. Claisen Condensation, 1881.

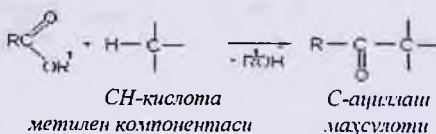
Мураккаб эфирларнинг актив метилен группасини тутган моддалар билан конденсацияси. Натрий этилати таъсири остида икки молекула этилацетатнинг конденсацияси Кляйзен конденсациясига классик мисол бўла олади:



Кляйзен конденсациясига кучли асослар иштирокида турли СН-кислотали бирикмалар (кетонлар, нитриллар ва ҳ-зо) киришиши мумкин:



Реакциянинг умумий кўриниши:



Реакция немис кимёғари Райнер Людвиг Кляйзен (1851-1930) шарафига номланган.

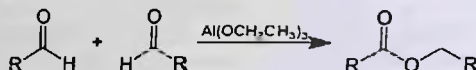
Claisen, L.; Claparede, A. (1881). "Condensationen von Ketonen mit Aldehyden". *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. 14 (2): 2460–2468.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/claisen-condensation.shtml>

<https://www.masterorganicchemistry.com/2020/08/26/claisen-condensation-and-dieckmann-condensation/>

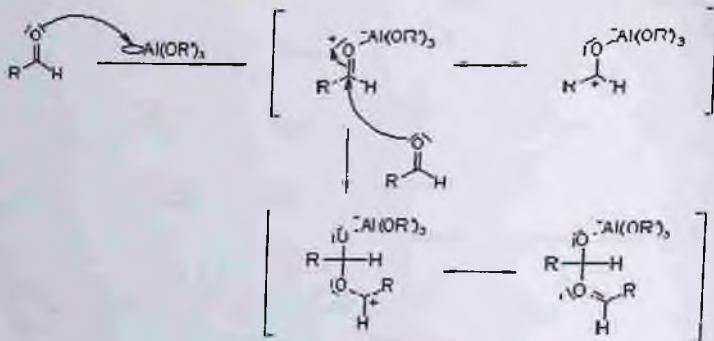
<http://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carev5th/Ch21/ch21-3-1.html>

222. Кляйзен-Тишченко реакцияси. Claisen–Tishchenko Reaction, 1906. Альдегидларнинг сувсиз муҳитда алкоғолятлар таъсирида диспропорцияланиш реакцияси. Реакция бир молекуланинг иккинчи молекула таъсирида оксидланишидан ва ўзаро таъсир маҳсулотларининг бирикиб мураккаб эфирларни ҳосил қилишидан иборат:

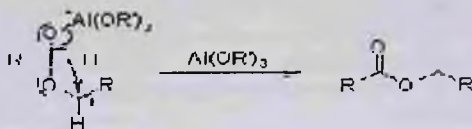


Тишченко алюминий алкоксидларининг енолизацияланувчи альдегидларни мураккаб эфирларга айлантириш имконини беришини аниқлаган.

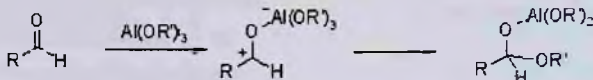
Реакциянинг механизми. Ўзаро таъсир сувсиз муҳитда, гомоген катализатор сифатидаги алюминий ёки титан алкоғолятлари иштирокида боради. Ишқорий ва ишқорий ер металлларининг (натрий ёки магний) алкоғолятлари кам ишлатилади. Алюминий алкоғоляти бир молекула альдегид билан таъсирлашиш ва иккинчи эквивалент альдегид қўшилишини оsonлаштириш учун, оралик ярим ацеталь маҳсулотни ҳосил қилиб, Льюис кислотаси каби таъсир қилади.



Бу маҳсулот ички молекуляр 1,3-гидрид силжишга учрайди, ва мураккаб эфир ҳосил бўлишига олиб келади:



Бўлиши мумкин бўлган қўшимча реакция – катализаторнинг алкоксид гурупларидан бирининг иштирокидан иборат:



Реакцияни паст температураларда ва катализаторни оз микдорда қўшиб олиб бориш қўшимча реакция ўтиши эҳтимолини камайтиради. Реакция немис кимёгари Людвиг Райнер Кляйзен (1851-1930) ва рус кимёгари Вячеслав Евгеньевич Тишченко (1861-1941) шарафига номланган.

Tishchenko, V. E. Chem. Zentralbl. 1906, 77, 1309.

Tishchenko, V. E. J. Russ. Phys. Chem. Soc. 1906, 38, 355.

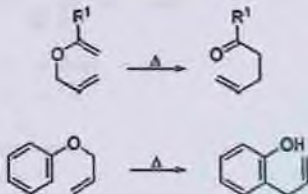
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/tishchenko-reaction.htm>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Tischtschenko-Reaktion>

<https://www.organsische-chemie.ch/OC/Namen/Tischtschenko.htm>

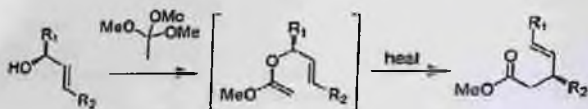
http://organicreactions.org/index.php/Tishchenko_reaction

223. Кляйзен қайта гуруҳланиши. Claisen Rearrangement, 1912
(Кляйзен конденсацияси билан адаштириш керак эмас) – аллилвинил ёки аллиларил эфирларнинг мос равишда γ,δ -тўйинмаган кетонлар ёки о-аллилалмашинган фенолларни ҳосил қилиб, юқори стереоселектив [3,3]-сигматроп қайта гуруҳланиши:

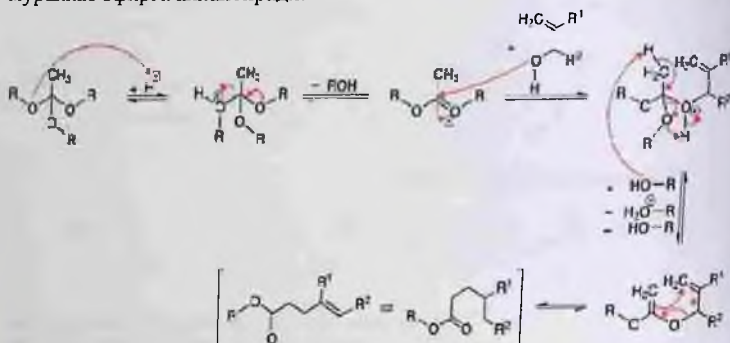


1912 йилда очилган Кляйзен қайта гуруҳланиши [3,3]-сигматроп силжишга биринчи мисол бўлди. Кляйзен қайта гуруҳланиши экзометрик мувофиқлашган (боғнинг узилиши ва рекомбинация) перициклик реакциядир. Вудворд-Хоффман қондаси реакциянинг

Аллил спиртининг орто-эфир билан реакцияси натижасида γ,δ -тўйинмаган мураккаб эфирнинг ҳосил бўлиши. Пропион кислотасига ўхшаш кучсиз кислоталар бу реакцияда катализатор сифатида қўлланган. Ушбу қайта гуруҳланиш қўпинча юқори температураларни (100–200°C) талаб қилади. Бироқ, микротўлқинлар билан KSF-лойи ёки пропион кислотаси иштирокида қиздириш реакция тезлигини ва маҳсулот унумини кескин оширади.



Реакциянинг механизми. Биринчи босқичда ортоэфирнинг кислород атоми протонга ҳужум қилади, сўнгра спирт ажралиб чиқади. Аллил спирти углерод атоми билан катион ҳосил қилиб бирикади. Кейинги босқичда спирт метил группасининг протонига ҳужум қилади, натижада қўш боғ ҳосил бўлиб, бошқа молекула спирт ажралиб чиқади. Электронларнинг қайта гуруҳланиши эфирни мураккаб эфирга айлантиради.



Реакция немис кимёғари Людвиг Райнер Кляйзен (1851-1930) ва америкалик кимёғар Уильям Саммер Джонсон (1913-1995) шарафига номланган.

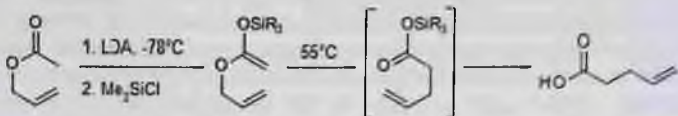
Johnson, William Sumner; Werthemann, Lucius; Bartlett, William R.; Brockson, Timothy J.; Li, Tsung-Tee; Faulkner, D. John; Petersen, Michael R. (1 February 1970). "Simple stereoselective version of the Claisen rearrangement leading to trans-trisubstituted olefinic bonds. Synthesis of squalene". *Journal of the American Chemical Society*. 92 (3): 741–743.

https://en.wikipedia.org/wiki/Claisen_rearrangement

<https://synarchive.com/named-reactions/johnson-claisen-rearrangement>

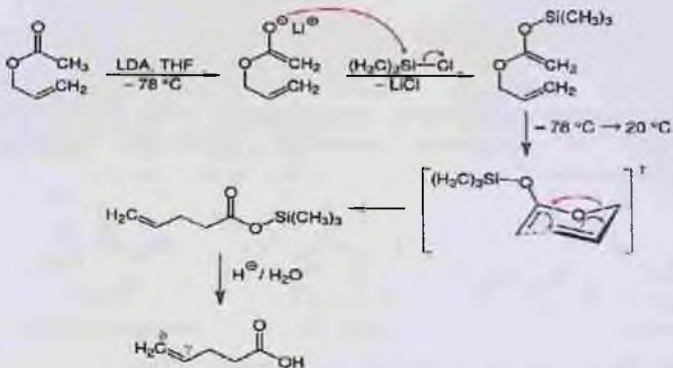
<https://www.name-reaction.com/johnson-claisen-rearrangement>

227. Айрленд-Кляйзен қайта ғурухланиши. Ireland-Claisen rearrangement, 1972. Айрленд-Кляйзен қайта ғурухланиши аллил карбоксилатнинг қучли асос (масалан, литий диизопропиламиди) билан γ,δ -гүйинмаган карбон кислотасини ҳосил қилиб ўзаро таъсирлашишидан иборат. Қайта ғурухланиш хлортриметилсилан тарафидан литий енолатининг бириктириб олиниши ва силликетенацеталь ҳосил бўлиши орқали ўтади.



Беллус-Кляйзен қайта ғурухланишига ўхшаш, Айрленд-Кляйзен қайта ғурухланиши хона температурасида ва ундан юқорирок температураларда ўтади.

Реакциянинг механизми. Айрленд-Кляйзен қайта ғурухланиши Кляйзен қайта ғурухланишининг бир туридир. Реакция юқори стереоселектив. Шунинг учун реакциянинг механизми мувофиқлашган [3,3]-сигматроп қайта ғурухланишдан иборат бўлади, яъни Вудворд-Хоффман қоидаларига кўра реакциянинг мувофиқлашган, надфасциал, перициклик йўлини кўрсатади.



Ireland, R. E.; Mueller, R. H. (1972). "Claisen rearrangement of allyl esters". *J. Am. Chem. Soc.* 94 (16): 5897.

Ireland, R. E.; Mueller, R. H.; Willard, A. K. (1976). "The ester enolate Claisen rearrangement. Stereochemical control through stereoselective enolate formation". *J. Am. Chem. Soc.* 98 (10): 2868-2877.

Ireland, R. E.; Willard, A. K. (1975). "The stereoselective generation of ester enolates". *Tetrahedron Lett.* 16 (46): 3975–3978.

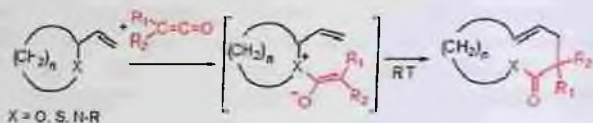
Ireland, R. E. (1991). "Stereochemical control in the ester enolate Claisen rearrangement". *56* (2): 650–657.

https://en.wikipedia.org/wiki/Ireland-Claisen_rearrangement

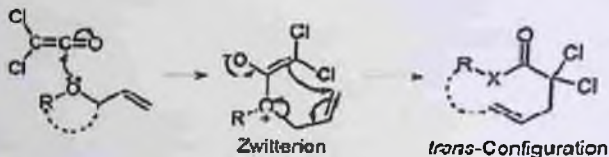
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/ireland-claisen-rearrangement.shtm>

<https://synarchive.com/named-reactions/ireland-claisen-rearrangement/>

228. Беллус-Кляйзен қайта гурухланиши. Bellus–Claisen rearrangement, 1978. Оддий аллил эфирлари, аминлар ва тиоэфирларнинг кетонлар билан таъсирлашиб γ,β -тўйинмаган мураккаб эфирлар, амидлар ва тиоэфирларни олиш реакцияси. Ушбу қайта гурухланиш 1978 йилда Беллус тарафидан қатор инсектицидлар олишда асосий оралиқ моддалар бўлган пиретроидлар синтезида очилган. Ушбу реакцияда галогеналмашинган кетонлар (R_1 , R_2) юқори электрофиллиги туфайли кўп ҳолларда ишлатилади. Ҳосил бўлган α -галогидэфирлар, амидлар ва тиоэфирларни йўқотишнинг кўп сонли қайтарувчи усуллари ишлаб чиқарилган. Қайта гурухланиш халқани кенгайтириш стратегиялари учун ҳам имконият беради:



[3,3]-сигматроп қайта гурухланиш бўлгани учун ушбу реакция, айниқса C_2 атомидаги манфий заряд ва гетероатомдаги мусбат заряд туфайли осонлашади, шунинг учун Беллус-Кляйзен қайта гурухланиши кўпинча хона температурасида ўтади. Қуйида аллил эфири ва дихлоркетен ўртасидаги реакциянинг механизми келтирилган:



Реакцияни 1978 йилда швейцариялик кимёгар Д. Беллус (1938–2011) очган.

Malherbe, R.; Bellus, D. (1978). "A New Type of Claisen Rearrangement Involving 1,3-Dipolar Intermediates. Preliminary communication". *Helv. Chim. Acta.* 61 (8): 3096–3099.

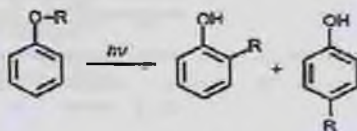
Malherbe, R.; Rist, G.; Bellus, D. (1983). "Reactions of haloketenes with allyl ethers and thioethers: A new type of Claisen rearrangement". *J. Org. Chem.* 48 (6): 860–869.

Gonda, J. (2004). "The Bellus–Claisen Rearrangement". *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (27): 3516–3524.

https://smayachnick.ru/hiiva/vnutrimolekulyarnyye_peregrupirovki_peregrupirovka_klyayzen/

https://en.wikipedia.org/wiki/Claisen_rearrangement

229. Кляйзен фотохимёвий қайта гурухланиши. Photo-Claisen rearrangement, 2005. Арил эфирларининг Кляйзен қайта гурухланиши фотохимёвий реакция каби ҳам ўтиши мумкин. Термик шароитларда олинган анъанавий орто-маҳсулотга ([3,3]-қайта гурухланиш маҳсулоти) қўшимча сифатида, фотохимёвий ўзгаришлар пара-маҳсулотни ([3,5]-маҳсулот), аллил группасининг альтернатив изомерларини (масалан [1,3] ва [1,5] маҳсулотлар) ҳам беради, алкил эфирларини аллил эфирларигача қайта гурухлантиради. Фотохимёвий реакция мувофиқлашган перициклик реакция тарзида эмас, балки радикал парчаланишининг босқичли жараёни сифатида, кейинчалик боғ ҳосил қилиш билан ўтади. Бу субстратларнинг ва маҳсулот изомерларининг хилма хил бўлиши имконини беради.



[1,3] ва [1,5] Кляйзен фото-қайта гурухланишининг натижалари арил эфирлар ва уларга турдош бўлган ацил бирикмаларнинг Фриз фото-қайта гурухланишига ўхшашдир.

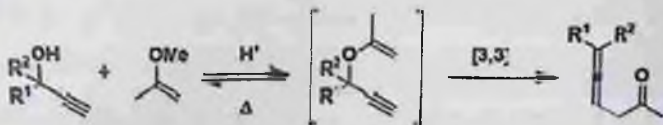
Galindo, Francisco (2005). "The photochemical rearrangement of aromatic ethers: A review of the Photo-Claisen reaction". *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 6: 123–138.

IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (2006–) "photo-Fries rearrangement".

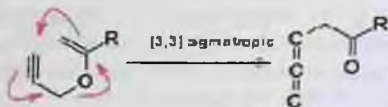
https://en.wikipedia.org/wiki/Claisen_rearrangement

<https://goldbook.iupac.org/terms/view/PT07449>

230. Кляйзен пропаргил қайта гурухланиши, Соси-Марбе қайта гурухланиши. The propargyl Claisen rearrangement, Saucy-Marbet Rearrangement, 1958. Оддий пропаргилвинилэфирлари тегишли кетоалленларни ҳосил қилиб термик ёки катализланган [3,3]-сигматроп қайта гурухланишга учрайди. Хирал моддалар учун эфирнинг стереохимияси алленинг аксиал хираллигига ўтказилади. Ушбу реакция Кляйзен пропаргил қайта гурухланиши номи билан маълум.



Реакциянинг механизми. Кляйзен пропаргил қайта гурухланиши - Кляйзен қайта гурухланишининг алкен билан эмас, балки алкин билан ўтувчи реакция вариантыдир:



Saucy, G.; Chopard-dit-Jean, L.H.; Guex, W.; Ryser, G.; Isler, O. *Helv. Chim. Acta* 1958, 41, 160.

Marbet, R.; Saucy, G. *Chimia* 1960, 14, 361.

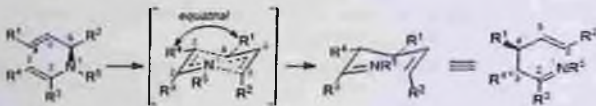
Saucy, G.; Marbet, R. *Helv. Chim. Acta* 1967, 50, 1158.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015/10/saucy-marbet-rearrangement.html>

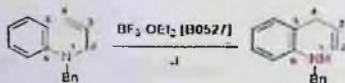
Кляйзен қайта гурухланиши гетерореакциялари:

231. Аза-Кляйзен қайта гурухланиши. Aza-Claisen rearrangement. 1985. γ,δ – Тўйинмаган иминларнинг ҳосил бўлиши реакцияси:

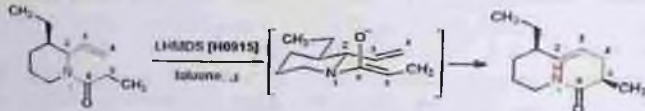
General aza-Claisen rearrangement



Selected Example 1¹¹



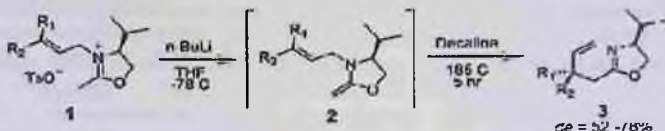
Selected Example 2²¹



Аза-Кляйзен қайта гурухланиши Кляйзен қайта гурухланишининг турларидан бири бўлиб, реакцияда аллиленаминлар ва аллиламидлар

иштирок этиб, γ, δ – тўйинмаган иминлар ҳосил бўлади. Бу реакция одатда юқори температурани талаб қилади, аммо Льюис кислоталари қўшилганда ёки амиднинг еноляти ўзгарганда анча паст температураларда ҳам ўтиши мумкин. Амиднинг еноляти орқали ўтганда маҳсулотнинг стереохимияси амид енолятининг геометрик изомериясига мос равишда ўзгаради.

Иминийнинг барча катионлари қуйидаги қайта гурухланишда π -боғланган фрагментлардан бири сифатида хизмат қилиши мумкин.

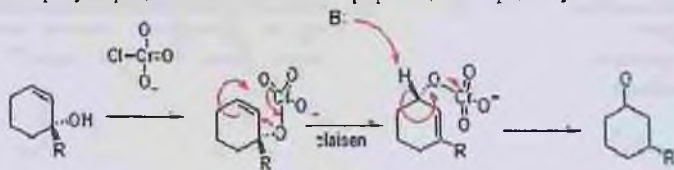


Kurth, M. J.; Decker, O. H. W. (1985). "Enantioselective preparation of 3-substituted 4-pentenoic acids via the Claisen rearrangement". *J. Org. Chem.* 50 (26): 5769–5775.

https://en.wikipedia.org/wiki/Claisen_rearrangement

https://www.teichemicals.com/IKK/en/product/name_reaction/Aza-Claisen_rearrangement

232. Хромнинг оксидланиши. Chromium oxidation, 1977. Хром аллил спиртларини α, β -тўйинмаган спиртларгача, спиртнинг тўйинмаган боғи қарама-қарши тарафда, оксидлаши мумкин. Бу таъсир мувофиқлашган Кляйзен гетерореакцияси орқали ўтади:

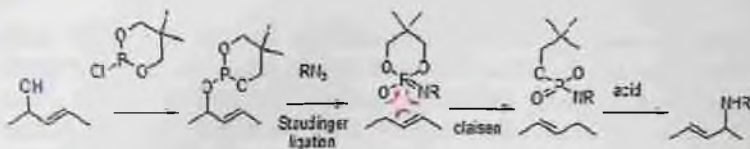


Dauben, W. G.; Michno, D. M. (1977). "Direct oxidation of tertiary allylic alcohols. A simple and effective method for allylative carbonyl transposition". *J. Org. Chem.* 42 (4): 682.

"(R)-(+)-3,4-Dimethylcyclohex-2-En-1-One". *Organic Syntheses*. 82: 108. 2005.

https://en.wikipedia.org/wiki/Claisen_rearrangement

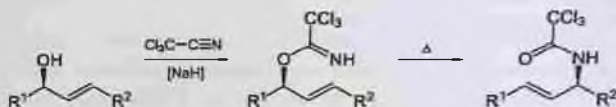
233. Чен-Мэпп реакцияси (3,3-фосфоримидат қайта гурухланиши ёки Штаудингер-Кляйзен реакцияси). Chen–Mapp reaction, (Rearrangement of 3,3-phosphorimidate or Staudinger-Klaissen reaction), 2005. Чен-Мэпп реакциясида гидроксил группасига фосфит группаси бирикади, ва Штаудингер қайтарилиши ёрдамида уни иминга айлантиради. Кетидан ўтувчи Кляйзен қайта гурухланиши $P=O$ қўш боғининг энергетик жиҳатдан $P=N$ боғига нисбатан кучлироқ эканлиги билан асосланади:



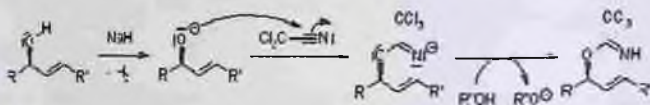
Chen, B.; Mapp, A. (2005). "Thermal and catalyzed [3,3]-phosphorimide rearrangements". *Journal of the American Chemical Society*. 127 (18): 6712–6718.

https://en.wikipedia.org/wiki/Claisen_rearrangement

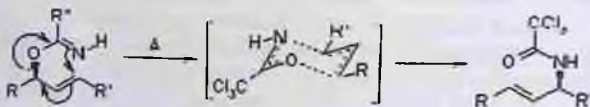
234. Оверман қайта ғурухланиши. Overman rearrangement, 1974. Оверман қайта ғурухланиши аллил трихлорацетамидатларининг аллил трихлорацетамидларга Кляйзен буйича қайта ғурухланишидир. Ушбу реакция олиниши осон булган аллил спиртларининг аллил аминларига айлантириш имконини беради. Аллил аминлари ўз навбатида алкалоидлар, антибиотиклар ва аминокислоталар каби жуда кўп азот сакловчи молекулаларнинг прекурсорлари (ўтмишдоши) ҳисобланади.



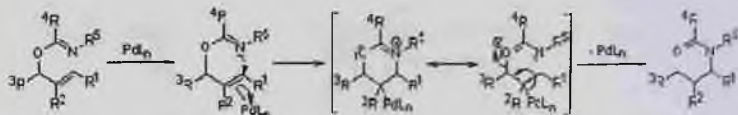
Реакциянинг механизми. Депротонланган спирт трихлорацетонитрилда адсорбцияланиб трихлорацетимидат анионини ҳосил қилади. Ушбу оралиқ маҳсулот дастлабки спиртни осон депротонлаши сабабли реакция учун кучли асоснинг каталитик миқдори етарли ҳисобланади.



Аллиламин ҳосил бўлиши, Кляйзен қайта ғурухланишига ўхшаш, кресло конфигурациясидаги оралиқ маҳсулот орқали ўтувчи термик [3,3] - сигматроп қайта ғурухланишни ўз ичига олади:



Ушбу қайта ғурухланишга альтернатив тарзда ўтувчи реакция ўткинчи металллар, Pd (II) ёки Hg (II), асосидаги катализаторлар таъсирида амалга ошади:



Реакция 1974 йилда америкалик кимёгар Ларри Оверман (1943) тарафидан очилган.

Overman, L. E. (1974). "Thermal and mercuric ion catalyzed [3,3]-sigmatropic rearrangement of allylic trichloroacetimidates. 1,3-Transposition of alcohol and amine functions". *Journal of the American Chemical Society*. 96 (2): 597–599.

Overman, L. E. (1976). "A general method for the synthesis of amines by the rearrangement of allylic trichloroacetimidates. 1,3-Transposition of alcohol and amine functions". *Journal of the American Chemical Society*. 98 (10): 2901–2910.

"Allylically Transposed Amines from Allylic Alcohols: 3,7-Dimethyl-1,6-Octadien-3-Amine". *Organic Syntheses*. 58: 4. 1978.

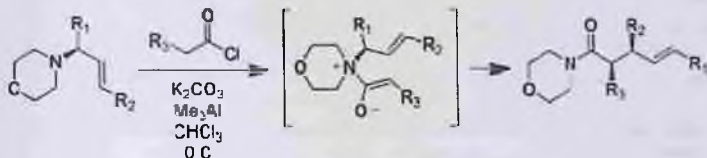
https://en.wikipedia.org/wiki/Claisen_rearrangement

https://en.wikipedia.org/wiki/Overman_rearrangement

<https://synarchive.com/named-reactions/overman-rearrangement>

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/overman-rearrangement.shtml>

235. Кляйзен цвиттерион кайта гурухланиши. Zwitterionic Claisen rearrangement, 1996. Типик Кляйзен кайта гурухланишларидан фаркли ўларок, Кляйзен цвиттерион кайта гурухланишлари хона температурасида ёки ундан паст температураларда ўтади. Ациламмоний ионлари Z – енолятлар учун юмшок шароитларда юкори селектив ҳисобланади:

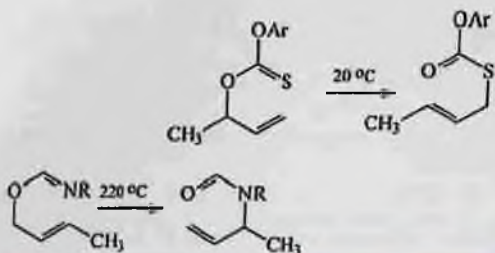


Yu, C.-M.; Choi, H.-S.; Lee, J.; Jung, W.-H.; Kim, H.-J. (1996). "Self-regulated molecular rearrangement: Diastereoselective zwitterionic aza-Claisen protocol". *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (2): 115–116.

Nubbemeyer, U. (1995). "1,2-Asymmetric Induction in the Zwitterionic Claisen Rearrangement of Allylamines". *J. Org. Chem.* 60 (12): 3773–3780.

https://en.wikipedia.org/wiki/Claisen_rearrangement

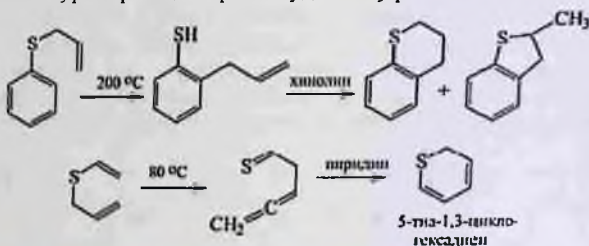
236. Тиокарбонатлар ва иминоэфирларнинг кайта гурухланиши. Thiocarbonates and imino ethers rearrangement. Тиокарбонатлар ва иминоэфирларнинг кайта гурухланишида мувозанат ўнгга кучли силжиган бўлади ва реакциянинг ҳаракатлантирувчи кучи карбонил группанинг ҳосил бўлишидадир.



https://spravochnik.ru/himiya/vnutrimolekulyarnye_peregrupirovki/drugie_3_3_-_sigmatropnye_sdvigi/

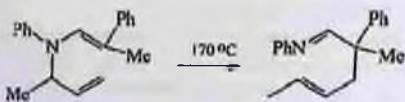
237. Тио-Кляйзен қайта ғурухланиши. Thio-Claisen rearrangement. Ушбу ҳолатда реакциянинг энергетик баръери, Кляйзеннинг оддий қайта ғурухланиш реакцияларининг энергетик баръеридан анча паст эканлиги аниқланган.

Реакциянинг механизмини интерпретация қилиш параллел ўтувчи конкурент реакциялар мавжудлиги туфайли қийин.



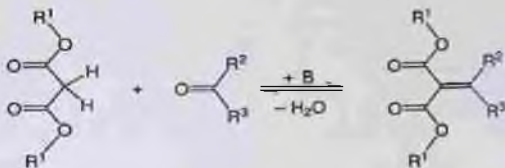
https://spravochnik.ru/himiya/vnutrimolekulyarnye_peregrupirovki/drugie_3_3_-_sigmatropnye_sdvigi/

238. Кляйзен амина-қайта ғурухланиши. Claisen amino rearrangement. Бундай қайта ғурухланишга мисол сифатида алмашинган N-аллил-N-виниланилиннинг аллил инверсияси орқали ўтувчи қайта ғурухланишини келтириш мумкин:



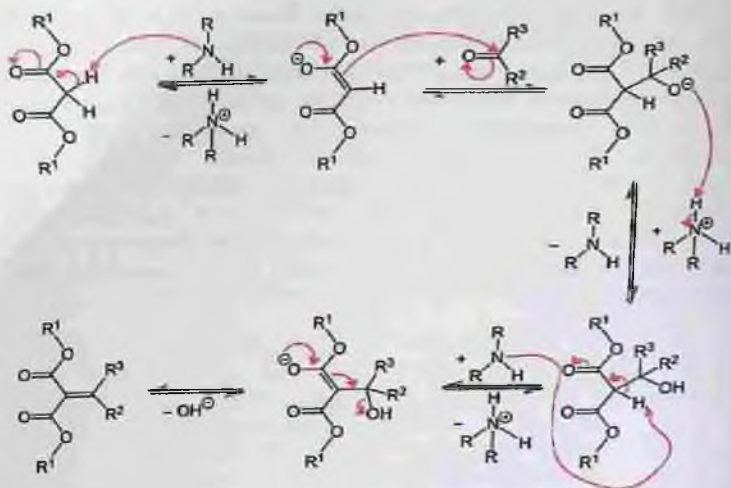
https://spravochnik.ru/himiya/vnutrimolekulyarnye_peregrupirovki/drugie_3_3_-_sigmatropnye_sdvigi/

239. Кнёвенагель конденсацияси. Knoevenagel Condensation, 1896. Альдегид ёки кетонларнинг актив метилен группасини тутган бирикмалар билан, кучсиз асослар иштирокида, этилен ҳосил қилиб конденсацияланиши. Реакцияга алифатик, ароматик ва гетероциклик альдегидлар киришади. Кетонларнинг реакцияга киришиши кийинрок. Метилен компонентаси сифатида кўпинча малон кислотаси ва унинг ҳосилалари, ҳамда ацетосирка ва циансирка эфирлари хизмат қилади. Бу усул асосан α,β -тўйинмаган кислоталарни синтез қилиш учун ишлатилади. Реакцияда малон кислотаси ва пиридиннинг ишлатилиши Дёбнер модификацияси сифатида маълум.

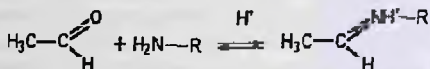


Реакциянинг механизми. Пиперидин каби аминлар маълум даражагача диэтилмалонат, ацетосирка эфири ва уларга ўхшаш бирикмаларни депротонлайди. Шунинг учун пиперидин ва бошқа аминлар юқори барқарор карбанионларнинг альдегид ва кетонлар билан конденсацияланиши реакцияларида катализатор вазифасини ўтайди. Агар альдегидлар Кнёвенагель реакциясига карбанионларнинг турли манбаълари билан (бошқача айтганда актив метилен бирикмалар билан) реакцияга киришса, кетонлар бундай реакцияларга кириша олмайди. Оддий кетонлар Кнёвенагель бўйича $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ ва циансирка кислотасининг этил эфири билан, кам ҳолатларда диэтилмалонат ёки ацетосирка эфири билан конденсацияланади.

Реакциянинг биринчи босқичида CH -кислотали бирикма ($\text{R}^1 =$ органик группа) катализатор сифатида қўшилган асос таъсирида депротонланади, айни ҳолатда иккиламчи амин таъсирида. Натижада ҳосил бўлган анион карбанион сифатида таъсир кўрсатади ва карбонил бирикмасининг карбонил углеродига нуклеофил ҳужум қилади, бунда карбонил группасининг кислород атоми протонланади. Бунинг натижасида ҳосил бўлган спиртни оралиқ маҳсулот сифатида ажратиб олиш мумкин. Сув ажралиши билан тўйинмаган охириги маҳсулот ҳосил бўлади.



Кнёвенагель реакциясини ажратиб турувчи белгиси – реакция аралашмага эркин аминлар ўрнига органик кислотанинг каталитик миқдори қўшилганда ёки катализатор сифатида аммонийли туз (одатда аммоний ацетат) қўшилганда маҳсулот унумининг ортишидир. Кислота таъсирининг механизми аниқ эмас. Эҳтимол, кислота карбонил бирикмаси ва амин таъсирлашганда юқори электрофил иминий тузининг ҳосил бўлишига ёрдам бериши мумкин:



Реакция немис кимёгари Генрих Эмиль Альберт Кнёвенагель (1865-1921) шарафига номланган.

Doebner Modification. E Knoevenagel, Ber. 31, 2596 (1898).

Синтезы органических препаратов, Т.1-4. Пер. с англ. М., Издательство, 1949-1953, т.3, с.393, т.12, с.167.

Сергей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962. С.150-152.

<http://orechem.tsu.ru/condens/condens.htm> 2

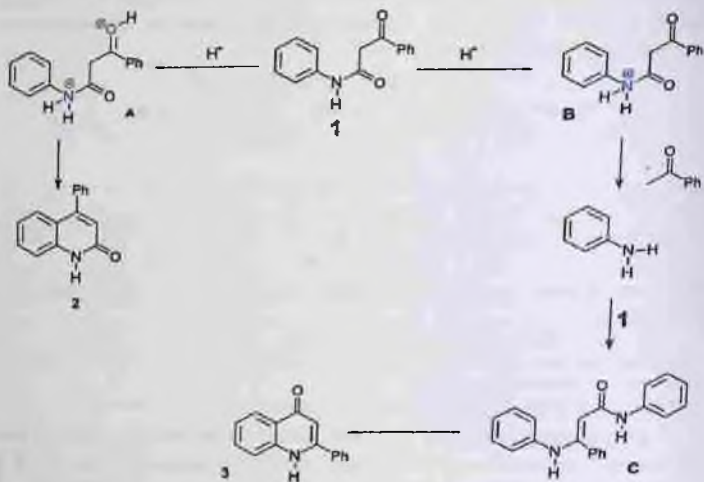
<https://www.organic-chemistry.org/named-reactions/knoevenagel-condensation.shtml>

<https://sfnarchive.com/named-reactions/knoevenagel-condensation/>

240. Кнорр пиррол синтези. Knorr Pyrrole Synthesis, 1884.

Кнорр синтезида икки эквивалент этилацетоацетат ишлатилган бўлиб, улардан бир эквивалентини муз сирка кислотасида эритиш орқали ва бир эквивалент натрий нитритнинг тўйинган эритмасини секин-аста

булиши конкурент реакция ҳисобланади. Масалан, полифосфор кислотасининг мул миқдори иштирокида бензоилацетанилид (1) асосида 2-гидроксихинолин (2) ҳосил бўлади. Полифосфор кислотасининг миқдори оз бўлганда 4-гидроксихинолин (3) ҳосил бўлади. Реакция механизмига кура полифосфор кислотасининг мул миқдори иштирокида ҳалқани ёпишга мойил бўлган N,O-дикатион оралиқ модда (A) ҳосил бўлади, кислота миқдори оз олинганда ҳосил бўладиган монокатион оралиқ модда (B) анилингача ва охиروқибатда ацетофенонгача фрагментацияланади. Анилин бензоилацетанилиднинг бошқа эквиваленти билан таъсирлашиб 4-гидроксихинолиннинг ҳосил бўлишига олиб келади:



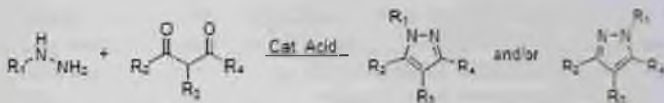
Synthetische Versuche mit dem Acetessigester Justus Liebig's Annalen der Chemie Volume 236, Issue 1-2, Date: 1886, Pages: 69-115 Ludwig Knorr.

Гетероциклические соединения, под ред. Р.Эльдерфильда, пер. с англ., т. 1-2, М., 1953—54.

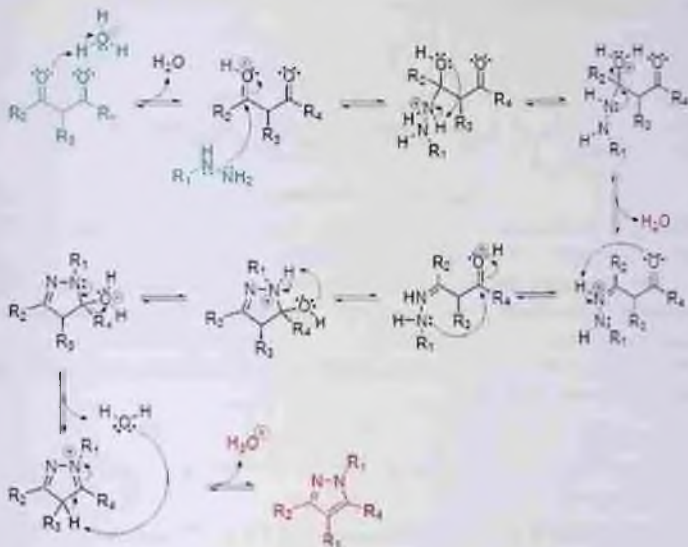
<https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/062/176.htm>

<https://synarchive.com/named-reactions/knorr-aum.online-synthesis>

242. Кнорр пиразол синтези. Knorr Pyrazole Synthesis, 1883. β -Кетокислота эфирларининг (1,3-дикарбонил бирикмаларининг) гидразинлар билан конденсацияланиши натижасида пиразоллар синтези.



Реакциянинг механизми. Дикарбонил бирикма кислотани депротонлайди ва имин ҳосил бўлиши билан гидразин таъсирига учрайди. Сўнгра гидразиннинг иккинчи азот атоми иккинчи карбонил группасига ҳужум қилади, натижада иккинчи имин ҳосил бўлади. Сўнгра диамин катализатор тикланиши учун депротонланади ва пиразолга олиб келади. Дикарбонил бирикманинг қайси карбонил группаси биринчи бўлиб ҳужумга учрашига қараб, пиразол ҳосилалари икки турда бўлиши мумкин.



Knorr, L. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1883, 16, 2597–2599.

Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфильда, пер. с англ., т. 1-2, М., 1953-54.

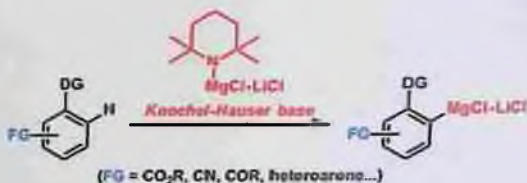
<https://www.booksite.ru/fulltext/1001008062176.htm>

<https://shop.jk-sci.com/blogs/resource-center/knorr-pyrazole-synthesis>

<https://www.name-reaction.com/knorr-pyrazole-synthesis>

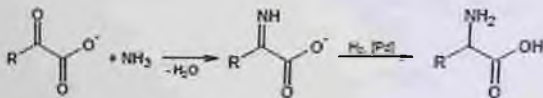
243. Кнохель-Хаузер асоси. Knochel-Hauser Base, 2006.
TMPMgCl-LiCl (2,2,6,6-тетраметилпиперидинил магний-литий

хлорид) Кнохель-Хаузер асоси сифатида маълум ва ароматик бирикмаларни йўналтирилган ҳолда металланиш учун фойдали реагент ҳисобланади. Ароматик бирикмаларни металланиш одатда алкиллитий ёки литий амидлари ёрдамида амалга оширилади, бироқ, уларнинг юқори нуклеофиллиги туфайли ушбу асослар қўлланганда кўпинча қўшимча реакциялар ҳам кетади. Булардан фарқли ўлароқ, $\text{TMPMgCl} \cdot \text{LiCl}$ функционал группаларга нисбатан толерант бўлиб, температуранинг амалий диапазонида ишлатилиши мумкин. Ушбу реагент электронлар миқдори кам бўлган гетероароматик ҳалқаларни металланишда ишлатилиши мумкин. Реагентни 2006 йилда француз кимёгари Пол Кнохель (1955) америкалик кимёгар Чарльз Рой Хаузернинг (1900-1970) 1947 йилда биринчи бор тавсифлаган “Хаузер асослари” асосида ишлаб чиққан.



Krasovskiy, A.; Krasovskaya, V.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 2958.
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015/01/knochel-hauser-base.html>

244. Кнуп-Эстерлин аминокислота синтези. Кноор-Oesterlin Amino Acid Synthesis, 1925. Аммиак, платина, палладий ёки никель катализаторлари иштирокида α -кетокислоталарни α -аминокислоталаргача каталитик қайтариш. Реакцияга икки асосли кислоталар ҳам киришади.



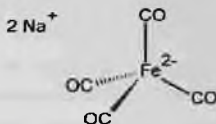
Реакцияни 1925 йилда немис биокимёгари Георг Франц Кнуп (1875-1946) ва Г.Эстерлин тақлиф этганлар.

F. Knorr and H. Oesterlin, *Z. Physiol. Chem.* 148, 294 (1925).

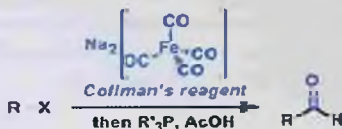
https://www.drugfuture.com/organic_name_reactions/topics/ONR_CD_AME_ONR215.html
<https://www.chem-station.com/en/document/read/3436531/organic-name-reactions-by-merck-index>

245. Коллман реагенти. Collman's Reagent, 1973. Эмпирик формуласи $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ бўлган темирорганик модда - динатрий тетракарбонилферрат - ҳар доим сольват ҳолида ишлатилади, масалан, натрий иони билан боғланувчи тетрагидрофуран ёки

диметоксиэтан билан. Кислородга сезгир, рангсиз каттик модда бўлган динатрий тетракарбонилферрат металлоорганик ва органик реакцияларда реагент сифатида қўлланади. Динатрий тетракарбонилферратнинг диоксан билан сольватланган шакли Коллман реагенти деб аталади:



Бу реагент алкилгалогенидлар билан таъсирлашиб, тегишли альдегид ва кетонларни олишда ишлатилади. Ушбу реагентни америкалик кимёгар Джеймс П. Коллман (1932) 1973 йилда ишлаб чиққан.



Collman, J. P.; Winter, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 4089.

Collman, J. P.; Finke, R. G.; Cawse, J. N.; Brauman, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 2515.

Collman, J. P. *Acc. Chem. Res.* 1975, 8, 342.

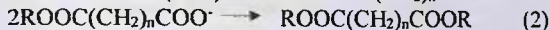
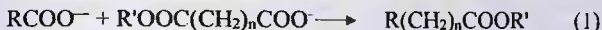
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015/07/collmans-reagent.html>

https://en.wikipedia.org/wiki/Disodium_tetracarbonylferrate

246. Кольбе электролизи. Kolbe electrolysis, 1849. Кольбе реакцияси — карбон кислоталар ва уларнинг тузларидан углеводородлар олиш электрохимёвий реакциясидир:



Турли карбон кислоталар тузларининг аралашмаси электролизидида симметрик углеводородлар ($\text{R}-\text{R}$, $\text{R}'-\text{R}'$) билан бир қаторда, носимметрик углеводородлар ($\text{R}-\text{R}'$) ҳам ҳосил бўлади. Кольбе реакцияси бўйича тегишли эфирларнинг гидролизидан сўнг юқори монокарбон (1) ва дикарбон (2) кислоталарни олиш мумкин:



Карбоксил группадан узоқда жойлашган функционал группалар реакция ўтишига тўсқинлик қилмайди. α -Алмашинган (OH , CN , X), ҳамда α, β -гўйинмаган кислоталар учун реакцияни қўлаб бўлмайди. Кольбе реакцияси саноатда қўлланилади, масалан, полиамидлар ва

хушбўй моддалар синтезида ишлатиладиган себацин кислотасининг синтезида. Реакция немис кимёгари Адольф Вильгельм Герман Кольбе (1818-1884) шарафига номланган.

Kolbe, H. Ann. 1848, 64, 339.

Kolbe, H. Ann. 1849, 69, 257.

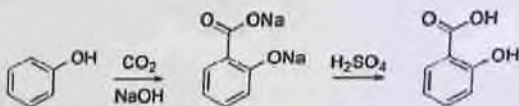
Синтезы органических препаратов, т.12 / М., Издательство, 1949-1953, с.37.

Сергей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962; *Advances in organic chemistry*, v. 1, N. Y., 1960, p. 1-34.

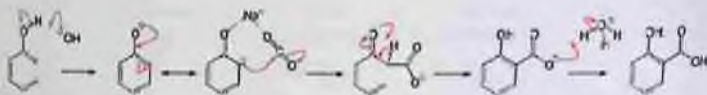
<https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/063/092.htm>

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2017/05/kolbe-electrolysis.html>

247. Кольбе - Шмитт реакцияси, Кольбе жараёни. Kolbe-Schmitt Reaction, Kolbe process, 1885. Натрий фенолятга қаттиқ шароитларда (р 100 атм., 125°C) CO₂ таъсир этиб карбоксиллаш ва реакция маҳсулотини кислота билан қайта ишлаш натижасида гидроксидароматик кислоталарни олиш реакцияси. Саноатда бу реакция аспирин ва β-гидроксинафтой кислотаси ва бошқа кислоталарнинг прекурсор (дастлабки моддаси) бўлган салицил кислотасини синтез қилишда қўлланади.



Реакциянинг механизми. Кольбе-Шмитт реакциясининг таянч босқичи фенолят-ионнинг углерод диоксидига нуклеофил бирикиши бўлиб, у тегишли салицилат ҳосил бўлишига олиб келади:



Реакциянинг йўналиши дастлабки модда сифатида қандай фенолят ишлатилишига боғлиқ. Реакцияга натрий феноляти киришса орто-алмашинган маҳсулот ҳосил бўлади. Бу, натрий ионининг фенолнинг ароматик ҳалқасига электрофил хужум қила олувчи олти аъзоли оралиқ ҳолатни барқарорлаштира олиши билан тушунтирилади. Реакцияда калий феноляти ишлатилса олти аъзоли оралиқ ҳолатнинг ҳосил бўлиши эҳтимол камроқ, шунинг учун натижада пара-алмашинган маҳсулот ҳосил бўлади. Ушбу реакция электрондонор ўриндошлар мавжуд бўлганда осон амалга ошади, масалан қуш атоми феноллар (флороглюцин, резорцин, пирокатехин) калий карбонатининг сувли эритмаларида карбоксилланади. Реакция

немис кимёгарлари Герман Кольбе (1818-1884) ва Рудольф Шмитт (1830-1898) шарафига номланган.

A. S. Lindsey and H. Jeskey (1957). «The Kolbe-Schmitt Reaction». Chem. Rev. 57 (4): 583-620. (Review).

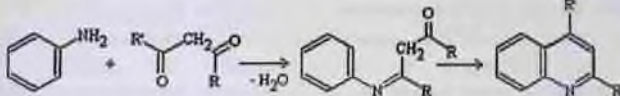
Hermann Kolbe. Ueber Synthese der Salicylsäure (нем.) // Annalen der Chemie und Pharmacie (англ.)русск. : magazin. — 1860. — Bd. 113, Nr. 1. — S. 125—127.

Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы, структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов. — М.: Мир, 1987. — Т. 2. — С. 364—365. — 504 с.

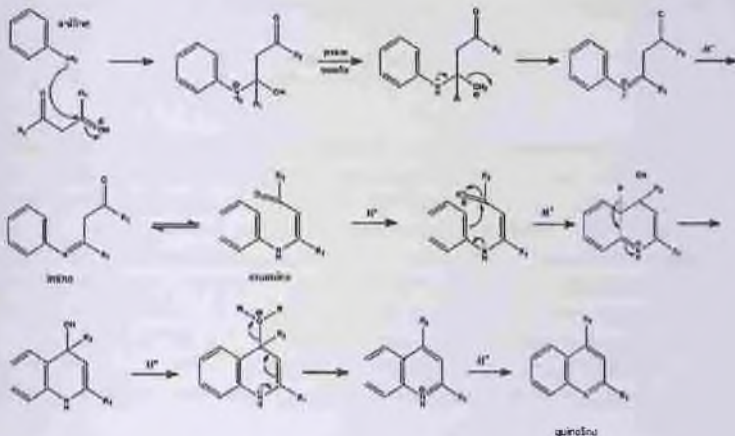
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/kolbe-schmitt-reaction.shtml>

248. Комб хинолин синтези. Combes Quinoline Synthesis, 1888.

Ариламинларнинг 1,3-дикетонлар билан циклизацияга учраб, хинолин ҳосилаларини бериб, конденсацияланиши. Аминогруппага нисбатан мета- ҳолатда донор группаларнинг мавжуд бўлиши циклизацияни осонлаштиради. Агар шу группалар пара-ҳолатда бўлса циклизация қийинлашади. Нитроанилинлар реакцияга киришмайди. м-Алмашинган анилинлардан 7-алмашинган хинолинлар олинади.



Реакциянинг механизми:



Реакция механизми уч асосий босқичдан иборат, биринчи босқич β-дикетон карбонил группаси кислородининг протонланиши ва кетидан анилин билан нуклеофил бирикишга учрашидан иборат.

Протонни ички молекуляр кучиришдан сўнг E2 механизми бўйича сув молекуласи ажралиб чиқади. Азот атоми бўйича депротонланиш Шифф асоси ҳосил бўлишига олиб келади, бу асос таутомеризация натижасида енаминни ҳосил қилади, енамин кислотали катализатор (конц. H_2SO_4) иштирокида протонланади. Реакция тезлигини белгиловчи иккинчи босқич – молекуланинг аннуляциясидир. Аннуляциядан сўнг дарҳол протон кучириб ўтказилгани учун, азот атомидаги формал мусбат заряд йўқотилади. Сўнгра спиртнинг протонланиши ва кетидан молекуланинг дегидратацияланиши натижасида охириги маҳсулот – алмшинган хинолин ҳосил бўлади.

Combes, Bull. Soc. Chim. France [2] 49, 89 (1888).

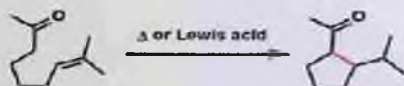
E. Roberts and E. E. Turner, J. Chem. Soc. 1927, 1932.

<https://scask.ru/book/d/ore.php?id=61>

<https://www.drwfuture.com/OrganicNameReactions/ONR80.htm>

https://en.wikipedia.org/wiki/Combes_quinoline_synthesis

249. Кониа “ен” реакцияси. Conia-Ene Reaction, 1975. “Ен” реакцияси органик кимёда алкенларнинг аллил водороди билан ўзаро реакциясини билдиради, Альдер-ен реакцияси ҳам дейилади (1943 йилда Альдер очган). Кониа “ен” реакциясида тўйинмаган карбонил бирикмаларнинг енол ва алкен, ёки алкин қисмлари ўзаро таъсирлашиб, ички молекуляр циклизацияга учрайди:



1960-йилларнинг охирида француз кимёгари Жан Мари Кониа (1921-1995) лабораториясида унчалар катта бўлмаган карбоциклик молекулалар, хусусан, карбониллар билан реакция натижасида олинган “ен” типдаги бирикмалар тадқиқ этилган эди. Ушбу тадқиқотларнинг самараси ўларок “Тўйинмаган карбонил бирикмаларнинг термик циклизацияси” номли умумлаштирувчи мақола чоп этилган (Conia, J. M.; Le Perchec, P. (1975). “The thermal cyclisation of unsaturated carbonyl compounds”. *Synthesis*. 1 (1): 1–19).

Реакциянинг механизми. Кониа “ен” реакциясида енолизациядан сўнг, мувофиқлашган 1,5-водород силжиши содир бўлади:



Шунинг учун, Кониа “ен” реакцияси оддий “ен” молекулалараро реакциясининг ички молекуляр вариантыдир.

Rouessac, F. Tetrahedron Lett. 1965, 6, 3319.

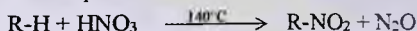
Conia, J. M., Le Perche, P. Synthesis 1975, 1.

Kende, A. S.; Newbold, R. C. Tetrahedron Lett. 1989, 30, 4329.

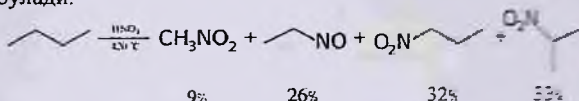
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2017/05/conia-ene-reaction.html>

250. Коновалов реакцияси. Konovalov Reaction, 1888.

Алифатик, алициклик ва ёғли ароматик бирикмаларни суюлтирилган HNO_3 билан юкори ёки нормал босимда (эркин радикал механизм) нитролаш. Алканларни нитролаш биринчи бор М.И. Коновалов тарафидан 10–25% HNO_3 билан 140–150°C да, кавшарланган ампулаларда амалга оширилган:

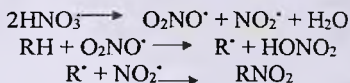


Кўпинча бирламчи, иккиламчи ва учламчи нитробирикмалар ҳосил бўлади.



Ушбу реакцияда актив радикал - $\text{O}_2\text{NO}^\bullet$ - нитрат кислотасининг термик парчаланиши маҳсулотидир.

Нитролаш реакциясининг механизми:



Ёғли ароматик бирикмалар ён занжирнинг α -ҳолатига осон нитроланади. Кўшимча маҳсулотлар сифатида нитратлар, нитритлар, нитрозо- ва полинитробирикмалар ҳосил бўлади. Саноатда реакция буг фазасида ўтади. Бу жараёни Х.Гесс ишлаб чиққан (1930). Алкан ва азот кислотасининг буғлари 0,2—2,0 секунд давомида 420—480°C да киздирилади, ва жуда тез совутилади. Метандан нитрометан ҳосил бўлади, унинг гомологларида эса С-С боғининг узилиши ҳам содир бўлиши мумкин, шунинг учун нитроалканларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Бу аралашма ҳайдаш йўли билан ажратилади. Реакция рус кимёгари Михаил Иванович Коновалов (1858–1906) шарафига номланган.

Химический энциклопедический словарь. Гл.ред. И. Л. Кнунянц / М.: Советская энциклопедия, 1983. — 792С.

Нейланд, О. Я. Органическая химия: Учебник для хим. спец. вузов. — М.: Высшая школа, 1990. — С. 97—98; 369—370.

<http://orgchem.ru/chem5/link255.htm>

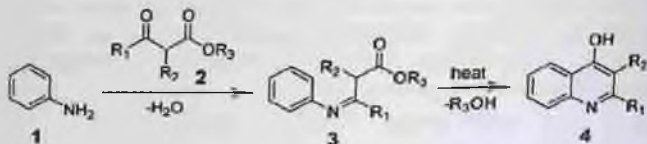
<https://himija-online.ru/imeniye-reakcii/reakciva-konovalova.html>

<https://sumuk.ru/encyklopedia/2098.html>

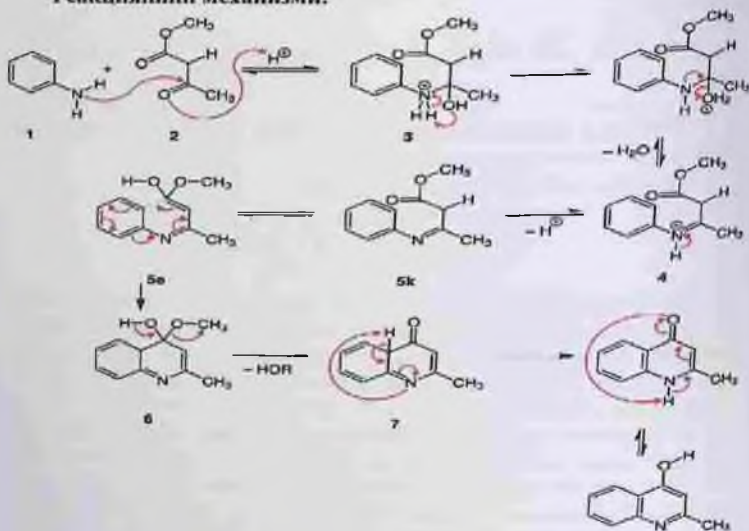
<https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Konovalev+Reaction>

251. Конрад-Лимпах синтези. Conrad-Limpach synthesis, 1887.

Конрад-Лимпах усули ариламинлар (1) ва β -кетокислоталарнинг эфирлари (2) асосида, Шифф асослари (3) ёрдамида 4-оксихинолини ҳосилаларини (4) олиш имконини беради:



Реакциянинг механизми:



Келтирилатган механизм анилин, β -пропанэтил эфири ва HCl қўлланган ҳолат учун тушунтирилган. Анилин (1) метилацетатнинг (2) кетон группаси протонланаётган вақтда унга ҳужум қилади. Натижада (3) катион ҳосил бўлади. Протоннинг

ички қайта гурухланиши ва сув ажралиб чиқиши натижасида эса (4) катион ҳосил бўлади. Азот атоми бўйича депротонланиш (5k) оралик моддасининг ҳосил бўлишига олиб келади. Карбонил группаси кетон-енол таутомерияси орқали спирт группасигача таутомерланади, ва шу тарзда молекула (5e) енолгача ўзгаради. Электронларнинг миграцияси оралик модда (6) ҳосил бўлиши билан халканинг ёпилишига олиб келади. Метанол ажралиши билан (7) оралик модда ҳосил бўлади ва у протоннинг яна ички қайта гурухланиши натижасида ароматизацияланади ва шу тарзда охириги маҳсулот 4-гидрокси-2-метилхинолин (8) ҳосил бўлади. Реакцияни 1887 йилда немис кимёгарлари Макс Конрад (1848–1920) ва Леонард Лимпах (1852–1933) хинолин ҳосилалари синтези бўйича тадқиқотлар олиб бораётган вақтда таклиф этганлар.

Conrad, M.; Limpach, L. Ber. 1887, 20, 944.

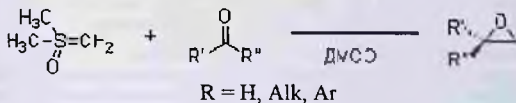
Conrad, M.; Limpach, L. Ber. 1891, 24, 2990.

Гетероциклические соединения. под ред. Р.Эльдерфильда, Т.1-8. Пер. с англ. М., Издательство, 1955, т.4, с. 25.

<https://www.chem21.info/info/246744>

https://en.wikipedia.org/wiki/Conrad-Limpach_synthesis

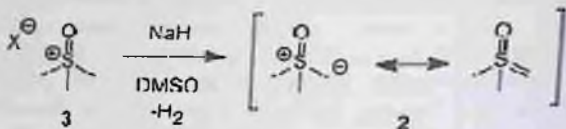
252. Кори-Чайковский-Джонсон реакцияси, Кори-Чайковский реакцияси. Corey-Chaykovsky-Johnson reaction, Corey-Chaykovsky reaction, CCR, 1962. Диметил оксосульфоний метилиднинг (Кори-Чайковский реагенти) карбонил бирикмалар билан бирикиб эпоксидларни ҳосил қилиши реакцияси. 1962 йилда Кори ва Чайковский диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SOCH}_2$ ва диметилсульфид $(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2$ асосида олинган олтингургут илидлари ёрдамида метилен фрагментини кўчириб ўтказишни таклиф этганлар. Реакция кенг спектрдаги моддалар - альдегидлар, кетонлар, ҳамда иминлар (азиридинларни олишда) ва α,β -енонлар (циклопропанлашда) билан ўтади. Олтингургут илидларининг – сульфоксид ҳосилаларининг ўзаро таъсири натижасида эпоксидларнинг ҳосил бўлишини 1961 йилда Джонсон ва ЛаКаунт эълон қилган эдилар. Бу реакция Кори-Чайковский реагентининг осон олиниши ва арзонлиги туфайли кенг тарқалиб кетган:



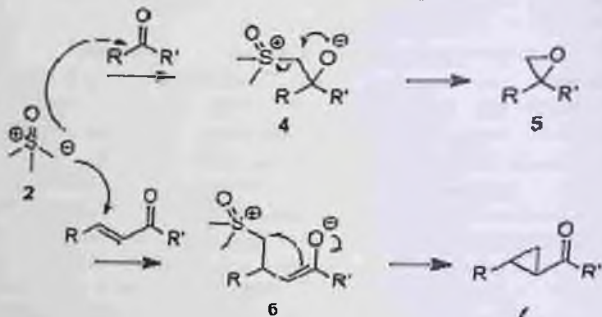
Ҳозирги вақтга келиб Кори-Чайковский реакцияси қаторига диметил оксосульфоний метилиддан фойдаланган ҳолда ўтадиган (мос

равишда α,β -гүйинмаган карбонил бирикмалар ва метилен иминлар билан ўтувчи) циклопропанлаш ва азиридинылаш реакциялари ҳам киритилади.

Реакциянинг механизми. Триметил оксосульфониум галогениди (3) диметилсульфоксидда натрий гидриди иштирокида тегишли илидни (2) осон ҳосил қилади:



Илид (2) нуклеофил бирикиш механизми бўйича альдегидлар ёки енонлар билан ўзаро таъсирлашиб тегишли (4) ёки (6) бирикиш маҳсулотларини ҳосил қилади. Икки ҳолатда ҳам диметилсульфоксид яхши йўқотилувчи группа ҳисобланади, бу эса циклизациядан сўнг тегишли эпоксидларга (5) ёки циклопропанларга (7) олиб келади:



Реакция 1961 йилда америкалик кимёгар Уильям Саммер Джонсон (1913-1995) тарафидан очилган ва америкалик кимёгар, Нобель мукофотининг лауреати (1990) Элайас Джеймс Кори (1928) ҳамда Майкл Чайковский тарафидан ривожлантирилган.

A. W. Johnson, R. B. LaCount; *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83(2), 417-423

E. J. Corey, M. Chaykovsky; *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84(5), 867-868

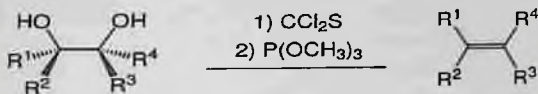
E. J. Corey, Michael Chaykovsky; *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87(6), 1353-1364.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/corey-chaykovsky-reaction.shtml>

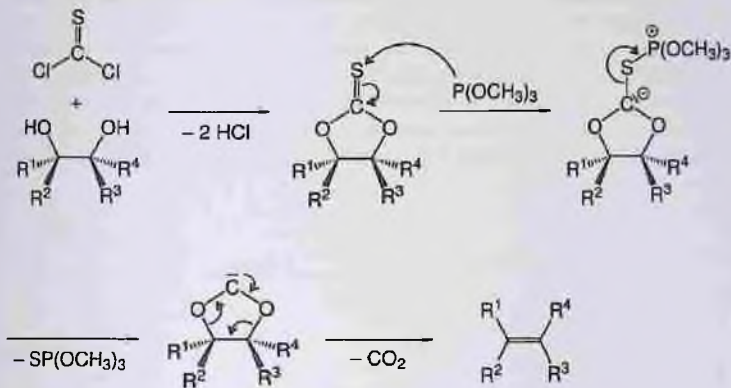
<https://www.adichemistry.com/organic/namedreactions/coreychaykovsky/corey-chaykovsky-1.html>

253. Кори-Винтер олефинланиши. Corey-Winter Olefination, 1963. Кори-Уинтер реакцияси 1,2-диооллардан, оралиқ циклик

тионкарбонатларни триалкилфосфитлар таъсирида парчалаб, икки босқичда алкенларни олиш усулидир. Реакция син-элиминлаш йўли билан амалга ошади ва бу стереоспецифик равишда тегишли алкенларга олиб келади. Алкенларнинг геометрияси дастлабки диолнинг конфигурациясига (цис- ёки транс-) боғлиқ:



Реакциянинг механизми. Реакция олтингургут атомини триалкилфосфин тарафидан нуклеофил хужуми остида ўтади. Интермедиат тиофосфатни узиб юборади ($\text{P}=\text{S}$ мустаҳкам боғининг ҳосил бўлиши ҳисобига), ва карбенни ҳосил қилади, карбен иккинчи молекула триалкилфосфин билан реакцияга киришади, бу эса илдининг син-парчаланишига ва алкеннинг стереоспецифик ҳосил бўлишига олиб келади:



Реакцияни 1963 йилда америкалик кимёгар, Нобель мукофотининг лауреати (1990) Элайас Джеймс Кори (1928) ҳамда немис кимёгари ва биофизик Роланд Артур Эдвин Винтер (1954) таклиф этганлар.

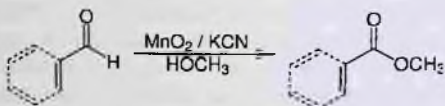
E. J. Corey, R. A. E. Winter. A New, Stereospecific Olefin Synthesis from 1,2-Diols. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 2677–2678.

Л.Физер, М.Физер. Реагенты для органического синтеза / М.: Мир. – 1975. – пер. с англ., т 6. – С.275.

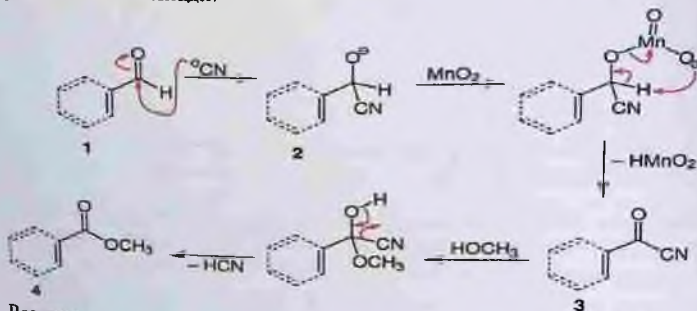
<http://orchemlab.com/name-reactions/corey-winter-reaction.html>

https://en.wikipedia.org/wiki/Corey%E2%80%93Winter_olefin_synthesis

254. Кори-Гильман-Ганем оксидланиши. **Corey-Gilman-Ganem Oxidation, 1968.** Кори-Гильман-Ганем оксидланиши бензил ёки α,β -гүйнмаган альдегидларни тегишли мураккаб метил эфирларига айлантиради. Альдегидлар метанолда ва мухит температураси шароитида, MnO_2 ва водород цианиди иштирокида мураккаб эфирларгача селектив оксидланиши мумкин. Бунда бошқа реагентлар, масалан кумуш оксиди, қўлланганда юзага келувчи цис-транс изомеризация содир бўлмайди. Бирок, цианид-ионини қўшиш баъзан муаммоли бўлиши мумкин. Охирги вақтларда активлашмаган альдегидларнинг мураккаб эфирларгача оксидланиши N-гетероциклик карбенларнинг KCN ўрнига марганец (IV) оксиди иштирокида катализланиши натижасида амалга оширилмоқда:



Реакциянинг механизми. Альдегиднинг (1) углерод атомига цианид-иони тарафидан нуклеофил хужуми таъсирида реакцион актив ион (2) ҳосил бўлади. Марганец диоксидининг қўшилиши натижасида содир бўладиган электронларнинг қайта гурухланиши ва гидроксимарганецнинг ажралиши оралик (3) босқич ўтишини таъминлаб беради. Сунгра спиртнинг (метанолнинг) қўшилиши ва кетидан водород цианидининг ажралиши мураккаб эфир (4) ҳосил бўлишига олиб келади:

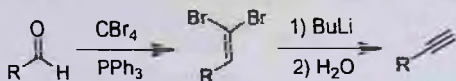


Реакция уни очган Э. Дж. Кори, Н. В. Гилман ва Б. Э. Ганем шарафига номланган.

Corey, E. J.; Gilman, N. W.; Ganem, B. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 5616.
 Gilman, N. W. *Chem Commun.* 1971, 733. DOI:10.1039/C29710000733

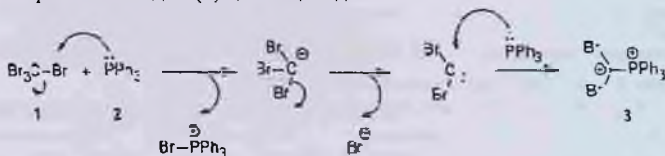
Foota, J. S.; Kanno, H.; Giblin, G. M.P.; Taylor, R. J. K. *Synthesis* 2003, 1055.
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/01/corey-gilman-oxidation/>
<https://de.wikipedia.org/wiki/Corey-Gilman-Ganem-Oxidation>

255. Кори-Фукс реакцияси, Рамирес-Кори-Фукс реакцияси, Corey-Fuchs Reaction, Ramirez-Corey-Fuchs Reaction, 1972. Альдегидлардан икки босқичли реакция натижасида алкинларни олиш реакцияси. 1972 йилда америкалик кимёгарлар Элайас Джеймс Кори ва Филипп Фукс тарафидан таклиф этилган.

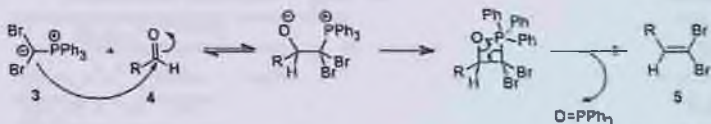


Иккала босқич Кори ва Фукс тадқиқотларидан илгари ҳам алоҳида маълум бўлган. 1962 йилда Фаусто Рамирес дибромметилтрифенилфосфоний бромиднинг альдегидлар билан таъсирлашуви ҳақида хабар эълон қилган бўлса, реакциянинг иккинчи босқичи Фритч-Буттенберг-Вихелл қайта гуруҳланиши каби маълум эди.

Реакциянинг механизми. Биринчи босқичда углерод тўртбромид (1) икки эквивалент учфенилфосфин (2) билан таъсирлашиб илидни (3) ҳосил қилади:

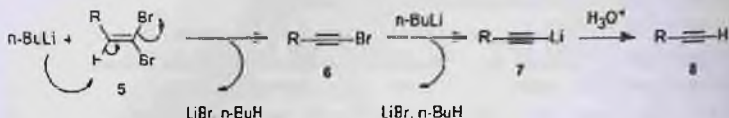


Илид (3) альдегид (4) билан Виттиг реакцияси механизмига ўхшаш механизм бўйича таъсирлашиб дибромалкенни (5) ҳосил қилади:



2-босқичда дибромалкен (5) кучли асос (н-бутиллитий) билан қайта ишланади, натижада β-ҳолатдаги протон узилади ва қўшни углерод атомидаги бромид ионининг элиминланишига олиб келади. Ҳосил бўлаётган бромалкин (6) иккинчи молекула н-бутиллитий билан таъсирлашиб, литийацетиленидни (7) ҳосил қилади, унинг сув

билан таъсирлашиши натижасида эса охирги терминал алкин (8) ҳосил бўлади:



Corey, E. J.; Fuchs, P. L. *Tetrahedron Lett.* 1972, 3769.

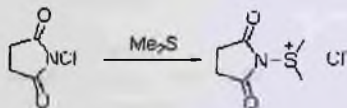
Eymery, F.; Iorga, B.; Savignac, P. *Synthesis* 2000, 185. N. B. Desai, N. McKelvie, Fausto Ramirez // *A New Synthesis of 1,1-Dibromoolefins via Phosphine-Dibromomethylenes. The Reaction of Triphenylphosphine with Carbon Tetrabromide* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – 84. – 1745–1747.

<http://orgchemlab.com/name-reactions/corey-fuchs-reaction.html>

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/05/corey-fuchs-alkyne-synthesis.html>

256. Кори-Ким оксидланиши. Corey-Kim oxidation, 1972.

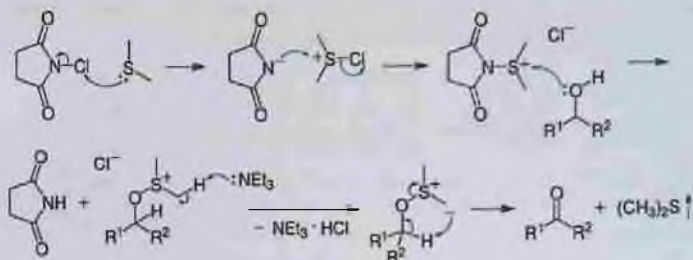
Спиртларнинг диметилсульфид ва N-хлорсукцинимид ёрдамида кетонлар ва альдегидларгача оксидланиши, бажарилиши осон, юқори селектив ва эффектив реакция.



Кори-Ким реагенти

Диметилсульфиднинг N-хлорсукцинимид билан реакцияси натижасида Кори-Ким реагенти ҳосил бўлади.

Реакциянинг механизми. Диметилсульфид N-хлорсукцинимид (NCS) билан реакцияга киришиши натижасида диметилсульфоксиднинг (ДМСО) актив шакли ҳосил бўлади, кейинчалик у спиртни активлаштиришда иштирок этади. Активлаштирилган спиртга триэтиламиннинг қўшилиши унинг альдегидгача оксидланишига ва диметилсульфид ҳосил бўлишига олиб келади. Бошқа спиртларнинг ДМСО нинг актив шакли ёрдамида олиб бориладиган оксидланишидан фаркли ўларок, ДМСО нинг электрофиллар билан реакцияси натижасида реакцион қобилятли заррачалар ҳосил бўлмайди. Улар диметилсульфиднинг оксидловчи (NCS) билан реакцияси натижасида ҳосил бўлади. Агар спиртнинг активлаштирилишидан сўнг триэтиламиннинг қўшилиши дарҳол юз бермаса Кори-Ким реакцияси шароитларида аллил ва бензил спиртлари тегишли аллил ва бензилхлоридларига айланишга мойилдир.



Амалда Кори-Ким реакцияси шароитлари – триэтиламин қўшилмаса – аллил ва бензил спиртларини бошқа спиртлар иштирокида хлоридларга айлантиришда самарали усул ҳисобланади. Реакция Элайас Джеймс Кори (1928), корейлик ва америкалик кимёгар Чунг Ун Ким шарафига номланган

E. J. Corey, C. U. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 7586.

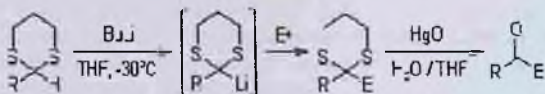
E. J. Corey, C. U. Kim, *J. Org. Chem.*, 1973, 38(7), 1233-1239.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/07/corey-kim-oxidation.html>

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/corey-kim-oxidation.shtm>

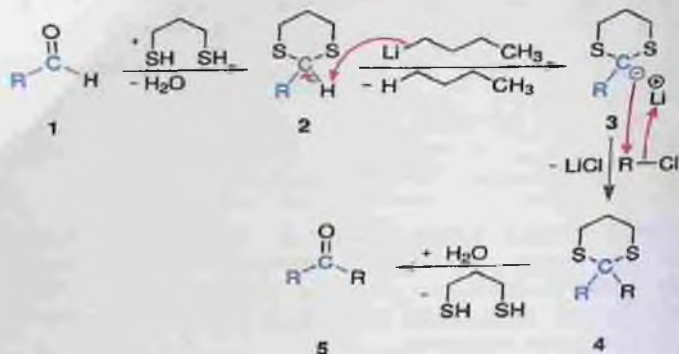
<https://www.name-reaction.com/corey-kim-oxidation>

257. Кори-Зеебах реакцияси. Corey-Seebach Reaction, Seebach Umpolung, 1975. Кори-Зеебах реакциясида нуклеофил ацилловчи агентлар сифатида литийланган 1,3-дителинлар ишлатилади:



Реакциянинг механизми. Реакция фақат нуклеофиллар билан бирикувчи ацил группаси углерод атомларининг нормал реакция қобилиятини ўзгартириш имконини беради. Немис тилидаги «Umpolung» термини ушбу реактивлик инверсиясини белгилаш учун кенг қўлланилади. Альдегид (1) пропан-1,3-дителин ва Льюис кислотаси билан циклик дитиоацетальни (2) ҳосил қилиб таъсирлашади. Бу углерод билан боғланган водород атомининг кислоталилигини ўзгартиради, ва унинг фақат кучли асос бўлган бутиллитий таъсирида узилиши мумкинлигини билдиради. Ҳосил бўлаётган карбанион (3) кучли нуклеофил бўлиб, хлоралкан билан дитиоацетальни (4) ҳосил қилиб таъсирлашади. Карбонил группасини қайтариш учун дитиоацеталь (4) симоб хлориди, кальций

карбонати ва ацетоннинг сувли эритмаси таъсирида кетонни (5) ҳосил қилади. Бунда пропан-1,3-дителиол яна ажралади:

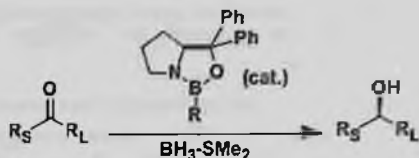


Литийланган 1,3-дителианни “беркитилган” ацил аниони деб қараш мумкин, у турли электрофиллар билан таъсирлаша олиш қобилиятига эга. Икки валентли олтингугурт атомига қўшни бўлган водород атомларининг кислород атомига нисбатан кислоталилигидаги фарқ, олтингугурт қутбланувчанлигининг кўпроқ эканлигидан ва C-S-боғининг узунроқ эканлигидан келиб чиқади, d-орбиталлар бунда иштирок этмайди. Аксарият ҳолларда дителианларга n-BuLi билан 30°C да ишлов бериш литийли ҳосилаларни олиш учун етарли ҳисобланади. рКА қиймати тахминан 30 га тенг бўлганда дителианлар альдегид ёки кетонлар билан, эпоксидлар ва кислоталарнинг ҳосилалари билан, ҳамда алкилгалогенидлар билан, элиминланиш конкурент реакцияларсиз, таъсирлаша олади. Реакция америкалик кимёгар Элайас Джеймс Кори (1928) ва немис кимёгари Дитер Зеебах (1937) шарафига номланган.

Dieter Seebach, Elias J. Corey. *Generation and synthetic applications of 2-lithio-1,3-dithianes* / J. Org. Chem. 1975, 40, 2, 231–237.

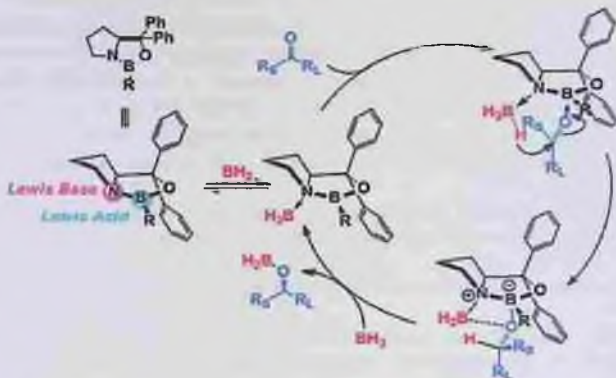
www.organic-chemistry.org/namedreactions/corey-seebach-reaction.shtml

258. Кори-Бакши-Шибата реакцияси, Кори-Ицуно қайтарилиши. Corey-Bakshi-Shibata Reaction, Corey-Itano reduction, 1987. Хирал оксазаборолидин (пролиннинг ҳосиласи) билан катализ қилинувчи кетонларнинг асимметрик қайтарилишига Кори-Бакши-Шибата (CBS) қайтарилиши дейилади.



Реакция чизикли ва циклик кетонлардан иборат бўлган кенг субстратлар спектрига эга. Реакция натижасида ушбу субстратлар тегишли юқори энантиоселектив спиртларга айланади. Реакциянинг ўтиш вақти жуда қисқа, экспериментал амалда эса жуда оддий. Реакция одатда реагентларни оддий аралаштириш ва температуранинг назорат қилиб туриш билан олиб борилади. Бунда α,β -гүйинмаган кетонларнинг CBS шароитларида 1,2-қайтарилишга учрашини айтиб ўтиш лозим.

Реакциянинг механизми:



Қўш активация механизми оксазаборолонин-боран комплекси кристалл структурасининг таҳлили асосида таклиф этилган.

Юқорида кўрсатилганидек, Льюис катализаторининг кислотали “бор” атоми кетонни активлаштиради, катализаторнинг асосли азот атоми эса боран реагентини активлаштиради. Реакцияни 1987 йилда Э.Дж.Кори, Раман Бақши ва Саизо Шибата таклиф этганлар. Реакция Кори Ицуно реакцияси ҳам дейилади, чунки япон кимёгари Шиничи Ицуно 1981 йилда биринчи марта кетонларни боргидрид ва хирал аминспиртлар таъсирида қайтарилишини тавсифлаган эди.

Corey, E. J.; Bakshi, R. K.; Shibata, S. J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 5551.

Corey, E. J.; Shibata, S.; Bakshi, R. K. J. Org. Chem. 1988, 53, 2861.

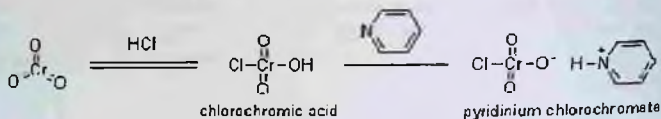
Hirao, A.; Itsuno, S.; Nakahama, S.; Yamazaki, N. (1981), "Asymmetric reduction of aromatic ketones with chiral alkoxy-amineborane complexes", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 7 (7): 315.

<http://www.khimia.ru/NameRus.htm>

https://en.chem-station.com/reactions-2_2014_06/corey-bakshi-shibata-cbs-reduction.html

259. Кори-Сэггс реагенти. Пиридиний хлорхромат (PCC). Corey-Suggs Reagent. Pyridinium Chlorochromate (PCC), 1975.

Хлорохром кислотасини хром уч оксидини хлорид кислотасининг 6M сувли эритмасада эритиб олиш мумкин. Эритмага пиридин кўшилиши оловранг кристалл модда булган пиридиний хлорхроматининг ҳосил бўлишига олиб келади:



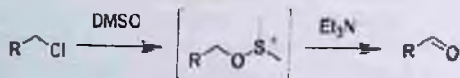
PCC оксидловчи реагент сифатида ишлатилади. Жумладан, бирламчи ва иккиламчи спиртларни тегишли альдегид ва кетонларгача окидлашда у юқори самара беради. Реагент, у билан боғлиқ Джонс реагентига нисбатан анча селектив, шунинг учун, агар реакция аралашмада сув бўлмаса, карбон кислоталарнинг ҳосил бўлишига олиб келувчи ҳаддан зиёд оксидланиш ушбу реагент қўлланилганда кузатилмайди.

Corey, E. J.; Suggs, J. W. (1975). "Pyridinium Chlorochromate. An Efficient Reagent for Oxidation of Primary and Secondary Alcohols to Carbonyl Compounds". *Tetrahedron Lett.* 16 (31): 2647–2650.

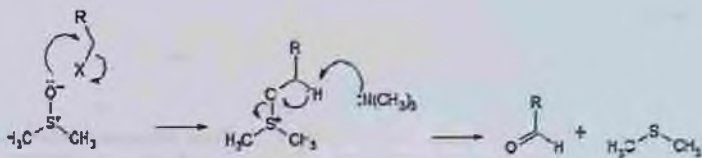
<https://www.organic-chemistry.org/chemicals/oxidations/pyridinium-chlorochromate-pcc.shtml>

260. Корнблум оксидланиши. Kornblum Oxidation, 1957.

Бирламчи алкилтозилатлар, алкилгалогенидлар ёки алкилнитратларни асос иштирокида ДМСО таъсирида оксидлаш реакцияси. ДМСО бир вақтнинг ўзида ҳам реагент, ҳам эритувчи ҳисобланади:



Реакциянинг механизми. ДМСО асосидаги барча оксидланиш реакциялари каби, Корнблум реакциясида ҳам алкоксисульфоний иони ҳосил бўлади. Бу ион асос, масалан, триэтиламин иштирокида, қутипаётган альдегидни ҳосил қилиб, ўзи ажралади:



Реакция америкалик кимёгар олим Натан Корнблум (1914-1993) шарафига номланган.

Kornblum, N.; Jones, W. J.; Anderson, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 4113.

Kornblum, N.; Jones, W. J.; Anderson, G. J.; Powers, J. W.; Larson, H. O.; Levand, O.; Wraver, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 6562. Kornblum N, Frailer H. W., "J. Amer. Chem. Soc". 1966, v. 88, Nt 4, p. 865.

Epstein W. W, Sweat F. W., "Chem. Rev", 1967, v. 67, № 3, p. 247-60.

https://ru.qc.wiki/wiki/Kornblum_oxidation

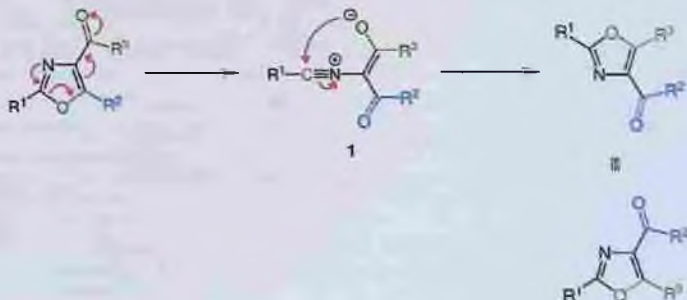
<https://synarchive.com/named-reactions/kornblum-oxidation>

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2018/01/kornblum-oxidation.html>

261. Корнфорт қайта гурухланиши. Cornforth rearrangement, 1949. 4-карбонилалмашинган оксазолларнинг дикарбонил-нитрилидлар оркали изомер оксазолларга қайта гурухланиши реакцияси:



Реакциянинг механизми перициклик халқанинг термик очилишидан бошланади, натижада оралиқ нитрил (1) ҳосил бўлади. Кейинчалик оралиқ нитрил дастлабки моддага изомер бўлган оксазолга қайта гурухланади.



Реакция австралиялик кимёгар, Нобель мукофотининг лауреати (1975) Джон Уоркап Корнфорт (1918-2013) шарафига номланган.

Dewar, MJS *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 6148.

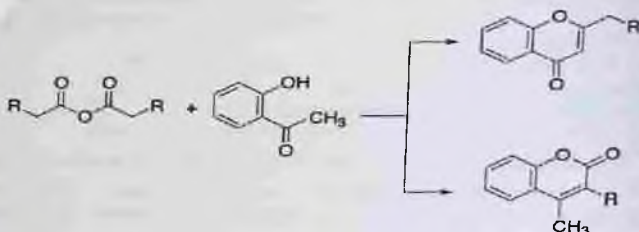
Dewar, M. J. S. J.; Turchi, IJ *J. Org. Chem.* 1975, 40, 1521.

Koppao, SL; Macielag, MJ; Turchi, IJ *J. Org. Chem.* 1990, 55, 4484.

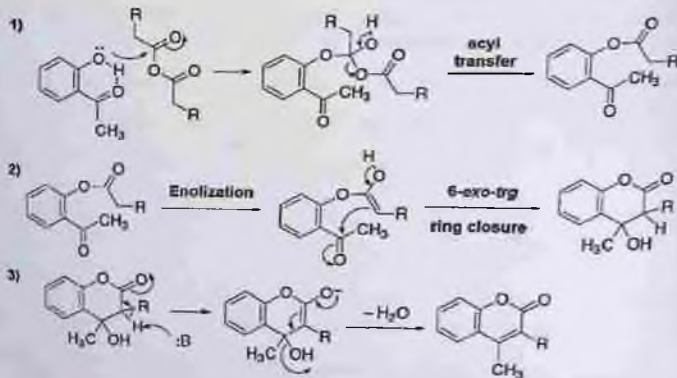
<https://www.chemistry.org.ua/namedreactions/87>

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2017/05/cornforth-rearrangement.html>

262. Костанецкий ацилланишин, Костанецкий-Робинсон реакцияси. Kostanecki acylation, Kostanecki-Robinson Reaction, 1901. о-Гидроксиарилкетонларнинг алифатик кислоталар ангидридлари таъсирида ацилланиши натижасида ва кейинчалик циклизация орқали, хромонлар ёки кумаринларнинг олиниши:



Реакциянинг механизми аниқ ажратилган учта реакциядан иборат: 1) Тетраздрик интермедиат ҳосил бўлишига олиб келувчи фенолнинг о-ацилланиши; 2) Циклизация ва гидроксидигидрохромон ҳосил бўлишига олиб келувчи ички молекуляр альдоль реакцияси; 3) Гидроксил группанинг ажралиши натижасида хромон ёки кумариннинг ҳосил бўлиши:



Реакция поляк кимёгари Станислав Костанецкий (1860-1910) ва инглиз кимёгари Роберт Робинсон (1886-1975) шарафига номланган.

S. von Kostanecki, A. Rozycki, Ber. - 34, 102 (1901).

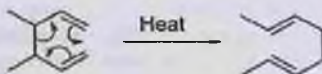
W. Baker, J. Chem. Soc. 1933, 1381; C. R. Hauser, Org. React.

http://www.chemistry.org.ua/namedreactions_223

263. Коуп қайта гурухланиши. Cope rearrangement, 1940. 1,5-тўйинмаган органик бирикмаларнинг, аллил группасининг миграциясини ўз ичига олган ва бир вақтнинг ўзида қўш боғ силжиши билан ўтувчи, изомеризацияси (1,5-диолефинларнинг қайтар изомеризацияси). Ушбу жараённинг прототиби сифатида 300°C да 1,5-гексадиен киришадиган Коуп қайта гурухланишини келтириш мумкин:



Коуп қайта гурухланишини вакуумда ёки инерт атмосферада 150-450°C да қиздириш билан; Pd(II) ёки Ni(0) комплекслари иштирокида 0-20°C да; тетрагидрофурандаги калий гидрид таъсирида, краун эфирлари иштирокида 0-65°C да; 100 МПа дан ортиқ босим остида термолиз қилиб олиб борилади. Коуп қайта гурухланиши кенг ўрганилган органик реакция бўлиб, 1,5-диенларнинг [3,3]-сигматроп қайта гурухланиши орқали ўтади. Мисол тариқасида 300°C гача қиздирилган 3,4-диметил-1,5-гексадиеннинг 2,6-октадиенга олиб келувчи қайта гурухланишини келтириш мумкин:



Коуп қайта гурухланиши органик синтезда гераниол, псевдоионон, терпеноидлар, алкалоидлар ва бошқа молекулалар синтезида қўлланилган. Реакция 1940 йилда америкалик кимёгарлар Артур Клэй Коуп (1909-1966) ва Элизабет МакГрегор Харди (1915-2008) тарафидан очилган.

Arthur C. Cope; Elizabeth M. Hardy; J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 441.

Rhoads S.J., Raulins N. R., в кн.: Organic reactions, v. 22, N.Y.-U 1975, p. 1-252;

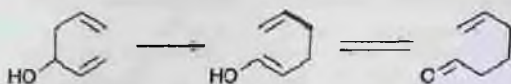
Lutz R. P., "Chem. Rev.", 1984, v. 84, № 3, p. 205-47;

Overman L.E., "Angew. Chem.", 1984, Bd 96, № 8, S. 565-73.

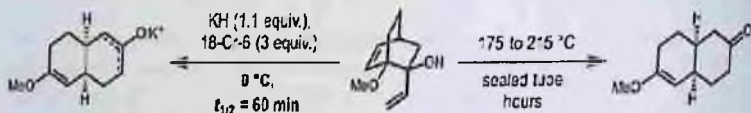
https://spravchnik.ru/himiya/vnutrimolekulyarnye_peregrupirovki_33_-sigmatropnye_peregrupirovki

264. Коуп окси-қайта гурухланиши. Оху-Cope rearrangement, 1940. 1,5-енин-3-олларнинг тўйинмаган карбонил бирикмаларга

кайтмас айланишига Коуп окси- (гидрокси-) кайта гурухланиши дейилади:



Ўзининг дастлабки шаклида реакция яхши тезликда ўтиши учун жуда юқори температураларни талаб этади. Бирок, Коуп кайта гурухланиши субстратларининг кучли асослар ёрдамида депротонланиши ва тегишли калий алкоксидининг ҳосил бўлиши, нейтрал шароитларда борувчи реакция тезлигини 10^{10} - 10^{17} гача ортишига олиб келади. Бу - реакцияни хона температурасида ёки ҳатто 0°C да олиб бориш имконини берар эди. Одатда калий гидриди ва 18-краун-6 эфири тўлиқ диссоциацияланган калий алкоксидини олиш учун қўлланилади:



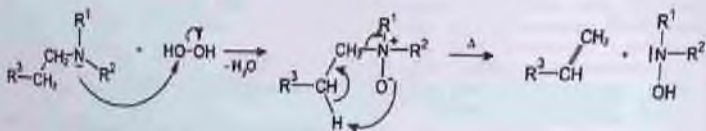
Реакция америкалик кимёгар Артур Клэй Коуп (1909-1966) шарафига номланган.

Stepwise Mechanisms in the Oxy-Cope Rearrangement Jerome A. Berson and Maitland Jones pp 5017 - 5018; J. Am. Chem. Soc. 1964;

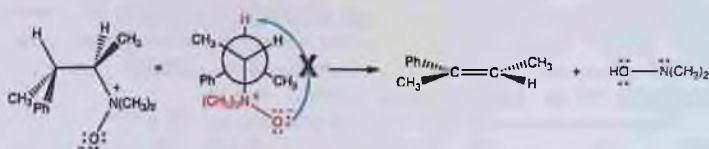
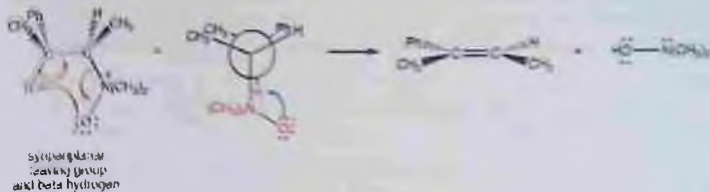
Вудворд Р., Хоффман Р., Сохранение орбитальной симметрии, пер. с англ., М., 1971, с. 126-32, 160-63;

https://ru.qaz.wiki/wiki/Cope_rearrangement

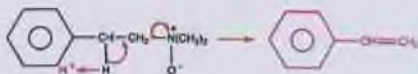
265. Коуп элиминланиши. Cope elimination, 1963. Алкил ўриндошларида N-оксид азотга нисбатан β -ҳолатда водород сақлаган ушламчи аминларнинг N-оксидларининг парчаланиши натижасида алкенларнинг ҳосил бўлиши реакциясини америкалик кимёгар Артур Коуп (1909-1966) очган. Реакция N-оксидлари *in situ* синтез қилинадиган ва тозаламасдан термик парчалашга учратиладиган ушламчи аминлардан алкенларни синтез қилишда қўлланилади:



Реакциянинг механизми:



Коуп бўйича элиминланиш мувофиқлашган механизм бўйича син-перипланар оралик ҳолатдаги беш аъзоли цикл ҳосил бўлиши билан утади ва Гофман коидасига бўйсунди, яъни реакция натижасида минимал алмашинган алкенлар ҳосил бўлади. β -Ҳолатдаги СН-кислоталиликни оширувчи электронакцептор ўриндошлар қайта гурухланиш ўтишини енгиллаштиради, масалан, фенил группаси, алкиламинларнинг алмашинмаган N-оксидларига нисбатан, реакция тезлигини ~100 мартагача ошириб юборади. Реакция 1,2-элиминланишдан иборат, шунинг учун “Коуп бўйича элиминланиш” дейилади.



Реакциянинг механизми – ички молекуляр E2 реакцияси, ҳамда перициклик реакциядир.

Cope, Arthur C.; Ciganek, Engelbert (1963). "Methylenecyclohexane and N,N -Dimethylhydroxylamine Hydrochloride". *Organic Syntheses*. 4: 612.

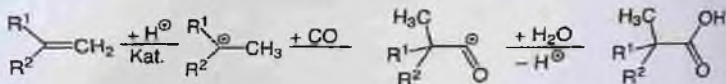
Вудворд Р., Хоффман Р., Сохранение орбитальной симметрии, пер. с англ.. М. 1971, с. 126-32, 160-63;

<https://www.organic-chemistry.org.uk/teaching/notes/copy-elimination.shtml>

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Organic_Chemistry\)/Reactions/Named_Reactions/Cope_Elimination](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Reactions/Named_Reactions/Cope_Elimination)

266. Кох-Хааф реакцияси. Koch-Haaf reaction, 1958.

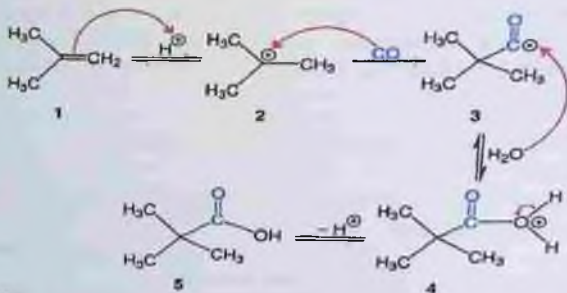
Концентрланган сульфат кислотасидаги чумоли кислотасидан *in situ* ҳосил бўлаётган углерод монооксидининг карбений ионига таъсири натижасида учламчи карбон кислоталарни синтез қилиш реакцияси:



Карбений ионлари реакция шароитида, учламчи углерод атомида Н сақлаган олефинлар, спиртлар, алкилгалогенидлар, эфирлар ва углеводородлардан ҳосил бўлади.

Реакция кислота билан катализланувчи, углерод оксидидан фойдаланган ҳолда карбониллашдан иборат бўлиб, одатда 50 – 5000 КПа юқори босим, ва кўп ҳолларда юқори температурани талаб қилади. Реакция кучли минерал кислоталар, масалан, сульфат кислотаси, HF ёки BF_3 иштирокида олиб борилади.

Реакциянинг механизми. Биринчи босқичда алкеннинг (1) кўш боғи сульфат кислотаси кўшилиши натижасида протонланади, бу мусбат зарядланган учламчи карбений ионининг (2) ҳосил бўлишига олиб келади. Углерод монооксидининг углерод атоми формал равишда манфий зарядлангандир, шунинг учун у карбений ионига ҳужум қила олади. Янги оддий C-C боғининг ҳосил бўлиши мезомер-барқарорлашган ацилий ионининг (3) ҳосил бўлишига олиб келади. Ацилий ионига сув кўшилганида оксоний (4) ҳосил бўлади:



Нозик органик синтезга тааллуқли кимё саноатининг йирик масштаби корхоналари йилига деярли 150000 тоннагача Кох кислоталари ва уларнинг ҳосилаларини ишлаб чиқаради. Аммо, бунда катта миқдорда чикиндиларнинг ҳосил бўлиши - металл, каттик кислота ва бошқа янги катализаторларни қўллаш реакцияни бирмунча

юмшоқ шароитларда олиб бориш имкониятларини кидиришга сабаб бўлмоқда. Кислотали шароитда ёки нисбатан паст температурада углерод монооксидгача парчаланадиган чумоли кислотаси кўпинча бевосита СО ўрнига ишлатилади. Ушбу муолажа Кох реакцияси очилгандан сўнг Хааф тарафидан таклиф этилган, шунинг учун бу реакция *Кох-Хааф реакцияси* деб номланади.

Саноатда ишлаб чиқариладиган Кох кислоталари орасида пивалин кислотаси, 2,2-диметилмой кислотаси, 2,2-диметилпентан кислотаси мавжуд. Кох-Хааф реакцияси препаратив аҳамиятга эга ва адамантан қаторида кенг қўлланади. Реакция немис кимёгари Герберт Кох (1904-1967) шарафига номланган.

Koch, H.; Haaf, W. Ann. 1958, "618", 251-266.

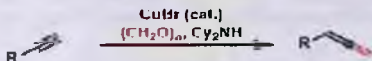
Weissmerl, K., Jargen-Arpe, H. In "Syntheses involving carbon monoxide", Industrial Organic Chemistry; VCH Publishers: New York, NY; pp. 141-145.

Li, J. J. In "Koch-Haaf carbonylation"; Name Reactions, 4th ed.; Springer, Berlin, 2009; p. 319.

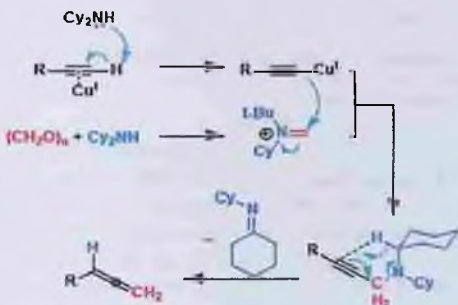
<https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/koch-haaf-carboxylation>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Koch-Reaktion>

267. Краббе аллен синтези. Crabbe Allene Synthesis, 1979.
Краббе аллен синтези (Краббе гомологизацияси) аллен бирикмаларининг, ацетиленнинг ўтмишдошларининг гомологизацияси орқали диизопропиламин ва формальдегид иштирокида, мис билан катализланувчи синтезидир.



Реакциянинг механизми:



Реакция ҳақидаги маълумотлар 1979 йилда француз кимёгари Пьер Краббе ва унинг ҳамкасблари тарафидан эълон қилинган.

Crabbé, P.; Fillion, H.; André, D.; Luche, J.-L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 859.
 Kuang, J.; Ma, S. *J. Org. Chem.* 2009, 74, 1763.

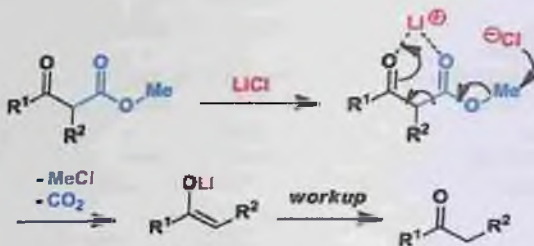
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/02/crabbe-allene-synthesis.html>

https://en.wikipedia.org/wiki/Crabbe_reaction

268. Крапчо декрбоксилланиши. Krapcho decarboxylation, 1978. β-Кетометил эфирлари нейтрал шароитларга якин шароитларда ДМСО муҳитида литий хлориди иштирокида декрбоксилланишга учрайди. Ушбу реакция асос таъсирига сезгир бирикмаларни декрбоксиллаш заруратида айниқса фойдалидир.



Реакциянинг механизми. Литий иони Льюис кислотаси каби таъсир этиб β-кетозфирни активлаштиради, хлориднинг нуклеофил хужуми эса декрбоксилланишни бошлаб беради.



Реакция америкалик кимёгар А.Пауль Крапчо шарафига номланган.

Krapcho, A. P.; Glynn, G. A.; Grenon, B. J. *Tetrahedron Lett.* 1967, 8, 215.

Krapcho, A. P.; Jahngen, E. G. E.; Lovey, A. J.; Short, F. W. *Tetrahedron Lett.* 1974, 15, 1091.

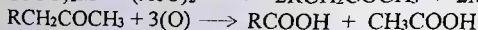
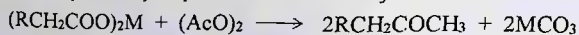
Krapcho, A. P.; Weimaster, J. F.; Eldridge, J. M.; Jahngen, E. G. E.; Lovey, A. J.; Stephens, W. P. *J. Org. Chem.* 1978, 43, 138.

Krapcho, A. P. *Synthesis* 1982, 805.

<https://vk.com/a-chemtoday-reakciya-krapcho>

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2018/01/krapcho-decarboxylation.html>

269. Крафт деградацияси. Krafft Degradation, 1879. Алифатик карбон кислоталар кальцийли тузларини кальций ацетат билан киздириш, ва ҳосил бўлган метилкетонларни оксидлаш йўли билан уларнинг углерод занжирининг бир углерод атомига камайиши. Реакцияда барийли тузларни ҳам ишлатиш мумкин.



Реакция немис кимёғари Фридрих Крафт (1852-1923) шарафига номланган.

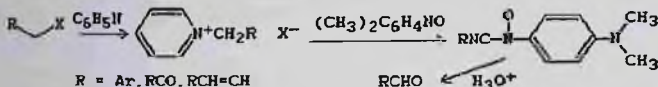
F. Krafft, Ber, 12, 1664 (1879).

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR224.htm>

<https://www.allaboutchemistry.net/krafft-degradation-with-mechanism>

<http://www.chemistry.org.na/namedreactions/224>

270. Крёнке альдегид синтези. Krohnke Aldehyde Synthesis, 1936. N-алкилпиридиний тузларининг п-нитрозодиметиланилин билан конденсацияланиши, ҳосил бўлган нитроннинг гидролизи натижасида альдегидларни олиш.

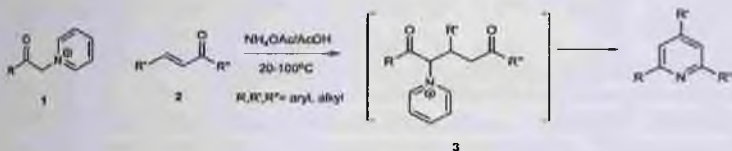


Крёнке реакцияси бўйича алифатик қатор альдегидларини олиш мумкин эмас. Реакциянинг юмшоқ шароитларида ароматик, гетероциклик, α,β -тўйинмаган ва β -кетоальдегидларни олиш мумкин. Электронакцептор группаларнинг борлиги реакцияни энгиллаштиради. Реакция немис кимёғари Фриц Крёнке (1903-1981) тарафидан 1936 йилда таклиф этилган.

F. Krohnke et al., Ber. 69, 2006 (1936); 71, 2583 (1938); 72, 440 (1939).

<https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/5062>

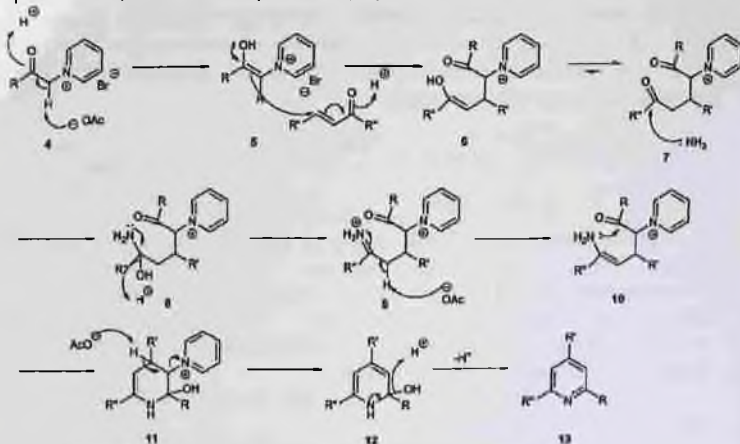
271. Крёнке пиридин синтези. Kröhnke pyridine synthesis, 1961. Юқори функционализацияланган пиридинларни олиш учун α -пиридиний метилкетон ва α,β -тўйинмаган карбонил бирикмалар ўртасидаги реакция.



Пиридинлар табиий ва синтетик маҳсулотларда кенг тарқалган, шунинг учун уларни синтез қилиш йўллари катта қизиқиш уйғотади.

Реакциянинг механизми. Реакция α -пиридинийметилкетоннинг (4) енолизациясидан бошланади, кетидан α,β -тўйинмаган кетонга (5), Михаэль аддуктини (6) ҳосил қилиб, 1,4-бирикиш содир бўлади. Михаэль аддукти (6) дарҳол 1,5-дикарбонилга (7) таутомерланади. Бу моддага (7) аммиакнинг қўшилиши ва кетидан (8) орқали гидратациянинг содир бўлиши оралиқ иминга (9) олиб келади.

Оралиқ имин (9) сўнгра енамингача (10) депротонланади ва карбонил билан цикл ҳосил қилади, бунда оралиқ пиридиний (11) ҳосил бўлади. Сўнгра катионнинг ажралиши гидроксидиенаминга (12) олиб келади. Сувни йўқотиш ҳисобига гидроксидиенаминнинг (12) ароматизацияланиши пиридинга (13) олиб келади.



Реакция немис кимёғари Фриц Крёнке (1903-1981) шарафига номланган.

Zeicher, W.; Krohnke, F. Ber. 1961, 94, 690-697.

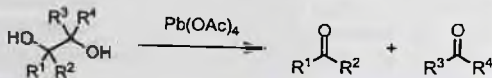
Krohnke, F.; Zeicher, W. Angewandte Chemie International Edition in English 1962. Volume 1, pages 626-632.

Krohnke, F.; Zeicher, W.; Angew. Chem. 1963, 75, 189.

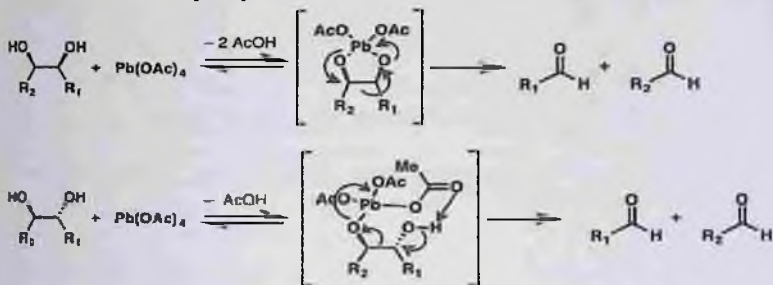
<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/our227.htm>

https://en.wikipedia.org/wiki/Kr%C3%B6hnke_pyridine_synthesis

272. Криге оксидланиши. Criegee oxidation, 1931. β-Гликоларни кўрғошин тетраацетати билан оксидловчи парчалаш натижасида карбонил бирикмаларнинг ҳосил бўлиши реакцияси. Реакция микдоран ўтади ва юқори стереоспецифик. α-Гликолар энг тез парчаланadi. Аналогик тарзда оксалат кислотаси, α-оксиальдегидлар, α-оксикетонлар, α-оксикислоталар ҳам тез парчаланadi:



Реакциянинг механизми. Криге реакциясининг икки хил механизми таклиф этилган, бунда оксидланиш диолнинг конфигурациясига боғлиқлиги қайд этилади. Агар гидроксил группаларининг кислород атомлари конформацион жиҳатдан қўроғшин атоми билан беш аъзоли цикл ҳосил қилиш учун бири-бирига етарли даражада яқин бўлса, реакция оралик циклик маҳсулот орқали ўтади. Агар структура бундай конформацияга эга бўла олмаса, альтернатив, секин ўтувчи механизм мумкин бўлиб қолади. Транс-конъюгацияланган беш аъзоли ҳалқа кучланган бўлгани учун, беш аъзоли ҳалқада жойлашган транс-диолларнинг реакцияга киришиши цис-спиртларга нисбатан секинроқ амалга ошади.



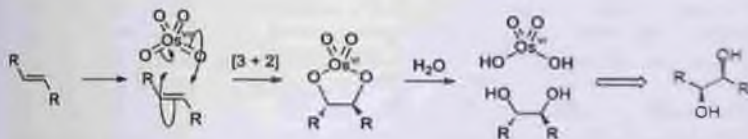
Реакция немис кимёгари Рудольф Криге (1902-1975) шарафига номланган.

Criegee, R. (1931). "Eine oxydative Spaltung von Glykolen". *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 64: 260–266.

https://en.wikipedia.org/wiki/Criegee_oxidation

<https://synarchive.com/named-reactions/criegee-reaction>

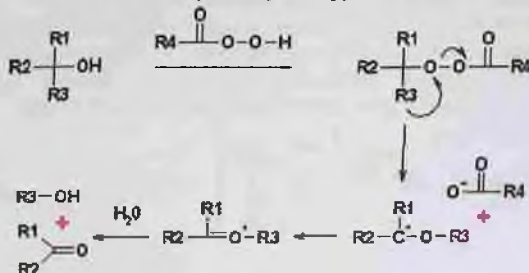
273. Криге олефинларнинг цис-гидроксилланиши реакцияси. Гофманн-Криге реакцияси. Criegee cis-hydroxylation of olefins, Hofmann-Criegee reaction, 1936. Осмий тетраоксиди OsO_4 ёрдамида олефинларни цис-гидроксилланиши ва цис- α -углеводларнинг олиниши реакцияси:



Criegee R., *Ann.*, 1936, 522, 75.

Criegee R., Marchand B., Wannowius H., *Ann.*, 1942, 550, 99.

274. Криге кайта гурухланиши. Criegee rearrangement, 1944. Учламчи пероксозфирларнинг карбонил бирикмаларни ҳосил қилиб термик кайта гурухланиши. Оксидловчи кислота сифатида п-нитропероксibenзой кислотаси ишлатилади, чунки п-нитробензой кислотанинг аниони яхши йўқотиловчи группа ҳисобланади.



Реакция ҳақидаги маълумотларни 1944 йилда немис кимёгари Рудольф Криге (1902-1975) эълон қилган.

Criegee, R., Chem. Ber. 1944, 77, 722

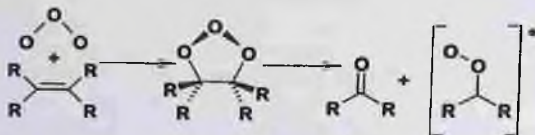
Criegee, R.; Kaspar, P., Ann. Chem. 1948, 560, 127

<https://spravochnik.ruhimiyavnutrimolekulyarnye peregrupirovki peregrupirovki k elektronefektivnomu kislorodu>

https://en.wikipedia.org/wiki/Criegee_rearrangement

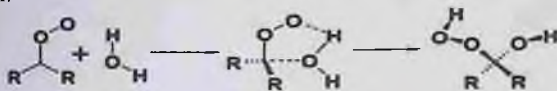
275. Криге озонлизи механизми. Ozonolysis mechanism Criegee, 1975. Криге интермедиати деб номланадиган карбонил оксид $>C=OO$ функционал группасига эга бўлган кимёвий бирикмалар синфига киради. Карбонил оксид цвиттер-ион ва бирадикал ўртасидаги модда бўлиб, мураккаб электрон тузилишга эга ва ҳаддан зиёд актив, ҳамда реакцияларга тез киришади. Карбонил оксид қушбоғли органик бирикмаларни, масалан алкенларни озонлашда ҳосил бўлади.

Реакциянинг схемаси қуйидагича:



Реакциянинг биринчи босқичи қуш боғ бўйлаб озоннинг бирикиши натижасида бирламчи озониднинг (1,2,3-триоксолан) ҳосил бўлишидан иборат. Бирламчи озонид ўзининг бекарорлиги туфайли

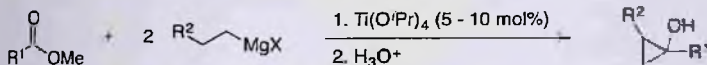
тезда карбонил бирикма ва карбонилоксидга парчаланadi. Реакция хаддан зиёд экзотермик бўлгани учун ортикча энергия ҳосил бўлаётган молекулаларнинг электрон-тебранма қўзғалишига сарф бўлади. Эритмада ушбу ортикча энергия эритувчи молекулалари тарафидан тезда тарқатилади, карбонил бирикма ва карбонилоксид эса бир-бири билан реакцияга киришиб иккиламчи озонидни (1,2,4-триоксолан) ҳосил қилadi. Газ фазасида карбонилоксид ёки мономолекуляр парчаланadi, ёинки бошқа молекулалар билан тўқнашганда ортикча энергияни йўқотadi. Барқарорлашгандан сўнг у бошқа моддалар билан таъсирлашиши мумкин, масалан, атмосферада кўпинча сув билан таъсирлашиб гидроксипероксидларни ҳосил қилadi:



Criegee, R. (1975). "Mechanism of Ozonolysis". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (11): 745–752. https://en.wikipedia.org/wiki/Ozonolysis-Reaction_mechanism

276. Куликович реакцияси. Kulinkovich reaction, 1989.

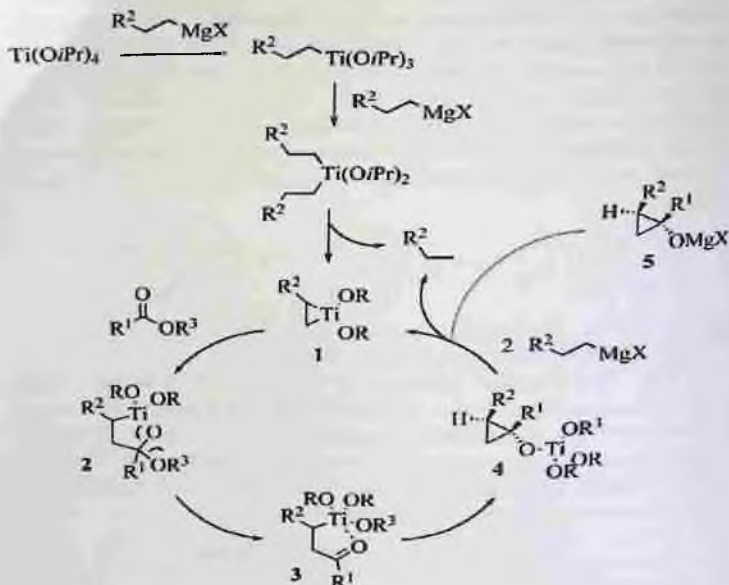
Циклопропанолларни ҳосил қилишнинг янги реакцияси 1989 йилда Куликович ва ҳамкасblари тарафидан кашф этилган. Мураккаб эфирларнинг β-ҳолатда водород атомини тутган Гриньяр реактиви билан таъсири натижасида, титан тетраизопропоксид катализатори иштирокида, циклопропаноллар ҳосил бўлади.



Этилмагнийбромидни реагент сифатида ишлатиш мураккаб эфир группасини циклопропанол группаси учун синтон сифатида қўллаш мумкинлигини кўрсатади.

Реакциянинг механизми. Гриньяр реактивининг икки босқичли қайта металланиши, натижада диалкилдиизопропоксититан комплексининг ҳосил бўлиши, бу комплекснинг β-эллиминланиш реакциясига учраши натижасида алкан ва титанациклопропаннинг (1) ҳосил бўлиши билан бошланади. Кейинчалик мураккаб эфир карбонил группасини углерод-титан боғи бўйлаб қиритиш содир бўлади. Оксатитанциклопропан (2) β-титанокетонга (3) қайта гуруҳланади. Ва нихоят, β-титанокетон (3) карбонил группасининг углерод-титан боғига қиритилиши титан циклопропанонят (4) таркибидаги циклопропан халқасининг шаклланишига олиб келади.

Реакциянинг якунловчи босқичида каталитик заррачанинг регенерацияси содир бўлади ва циклопропанолнинг магнийли алкоғоляти (5) ҳосил бўлади.



Реакция белорус кимёгари Олег Григорьевич Куликович (1948) тарафидан 1989 йилда таклиф этилган.

Куликович О. Г., Свиридов С. В., Василевский Д. А., Прищипская Т. С. Реакция этилмагнийбромиди с эфирами карбоновых кислот в присутствии титранзопропоксида типана // Ж. орг. хим. — 1989. — Т. 25, № 10. — С. 2244-2245.
Kulinkovich O.G., Sviridov S.V., Vasilevskii D.A., Pritytskaya T.S. Zh. Org. Khim. 1989, 25, 2244.

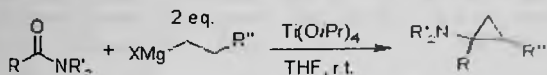
Kulinkovich O.G., Sviridov S.V., Vasilevskii D.A. Synthesis, 1991, 234.

Куликович О.Г. Алкилирование производных карбоновых кислот диалкоксититанациклопропановыми реагентами // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2004. — № 5. — С. 1022-1043.

<http://www.orgchem-chemistry.org/organic/kuulinkovich-reaction.html>

277. Куликович - де Мейер реакцияси. Kulinkovich - de Meijere Reaction, 1996. Куликович — де Мейер реакцияси Куликович реакциясининг модификацияси бўлиб, Гриньяр

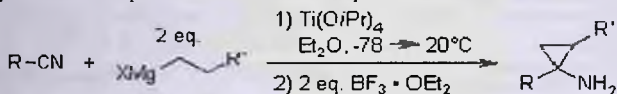
реактивларининг стехиометрик миқдорда титан (IV) изопропоксида ёки метилтитаннинг триизопропоксида иштирокида N,N -диалкиламидлар ва диалкилформамидлар билан реакцияси натижасида циклопропиламинлар олиш имконини беради



Реакция белорус кимёгари О.Г.Куликович на нидерландиялик кимёгар Армин де Мейер шарафига номланган.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/kulinkovich-demenere-reaction.shtml>

278. Куликович-Шимоняк реакцияси. Kulinkovich-Szymoniak Reaction, 2001. Куликович-Шимоняк реакцияси Куликович реакциясининг модификацияси бўлиб, Гриньяр реактивларининг нитриллар билан стехиометрик миқдордаги титан (IV) изопропоксида иштирокида реакцияга киришиши ва кейинги босқичда Льюис кислотасининг таъсири натижасида бирламчи циклопропиламинлар олиш имконини беради.

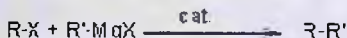


Реакция белорус кимёгари О.Г.Куликович ва поляк кимёгари Жан Шимоняк шарафига номланган.

P. Bertus, J. Szymoniak, *Chem. Commun.*, 2001, 1792–1793.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/kulinkovich-szymoniak-reaction.shtml>

279. Кумада-Такао-Коррну бирикиши, Кумада реакцияси. Kumada-Takao-Corriu coupling, Kumada Reaction, 1972. Магнийорганик бирикмаларнинг палладий ва никель катализаторлари иштирокида органик галогенидлар билан реакцияси. Реакция магнийорганик бирикмаларнинг каталитик бирикишга бевосита киритилиши ва янги C-C боғининг ҳосил бўлиши билан айниқса қизиқиш уйғотади.

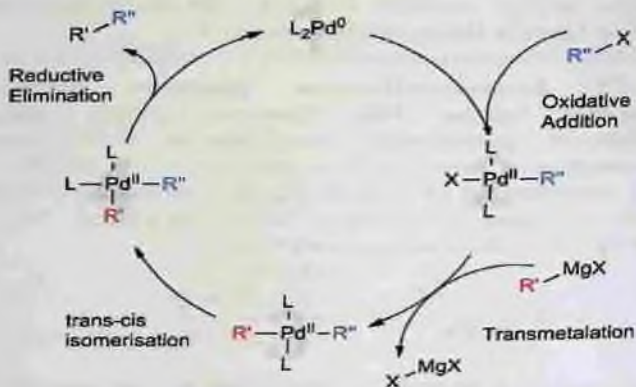


$R = \text{Ar, Алкенил}, X = \text{I, Br баъзан Cl, OTf. } R' = \text{Ar, Алкенил, Алкил.}$
 $\text{cat.} = \text{Ni(PPh}_3)_2\text{Cl}_2, \text{Ni(dmpe)Cl}_2, \text{PdCl}_2$

Реакция япон кимёгари Макото Кумада (1920-2007) тарафидан 1972 йилда ишлаб чиқилган. Шу йили француз кимёгари Роберт

Корриу (1934-2016) группаси ҳам, Кумададан мустақил равишда, ушбу реакция ҳақида хабар берган эди.

Реакциянинг механизми. Гриньяр реактивининг гомобирикиши Ni (0) ёки Pd (0) ни ҳосил қилади. Асосий каталитик цикл арилгалогениднинг/трифлатнинг оксидловчи қўшилишидан, Гриньяр реактиви ёрдамида трансметаллашдан ва қайтарувчан узилишдан иборат.



Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 4374.

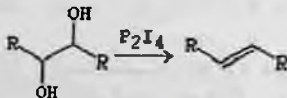
Corriu, R. J. P.; Masse, J. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 144.

<http://www.khimia.ru/Kumada.htm>

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/05/kumada-tamao-corriu-cross-coupling.html>

https://en.wikipedia.org/wiki/Kumada_coupling

280. Кун-Винтерштайн реакцияси. Kuhn-Winterstein Reaction, 1928. Дифосфотетрайодид таъсирида 1,2-гликолларни олефинларга айлантириш. Реакция полиенлар ёки кумуленлар олиш учун қўлланилади.



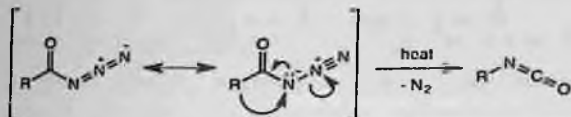
Реакция австриялик кимёгар, Нобель мукофотининг лауреати (1938) Рихард Кун (1900-1967) ва А.Винтерштайн шарафига номланган.

R. Kuhn and A. Winterstein, *Helv. Chim. Acta* 11, 87 (1928).

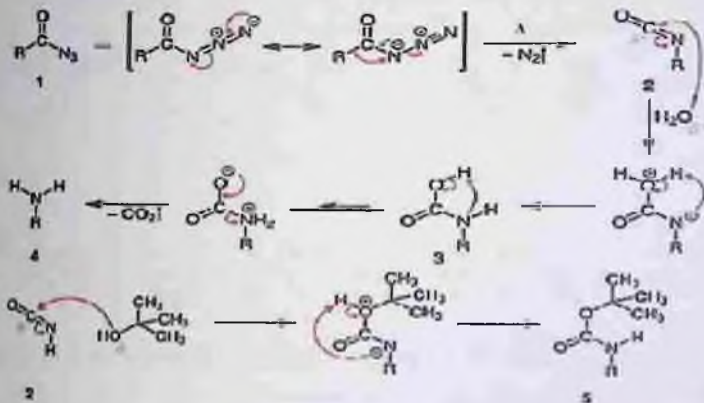
<http://www.drawfuture.com/OrganicNameReactions/ONR229.htm>

281. Курциус қайта гурухланиши. Curtius Rearrangement, 1894. Карбон кислоталар азидларининг термик қайта гурухланиб изоцианатларга айланиши ва кейинчалик гидролизга учраб бирламчи аминларни ҳосил қилиши.

Реакциянинг механизми. Термик парчаланиш мувофиқлашган жараён бўлиб, реакция давомида нитренлар ёки бирор бошқа қўшимча моддаларнинг ҳосил бўлиши кузатилмаганлиги туфайли иккала босқич ҳам бирга содир бўлади. Термодинамик ҳисоблашлар ҳам мувофиқлашган механизмни тасдиқлайди.



Миграция R-группа конфигурациясининг тўлиқ сақланиши билан амалга ошади. R-группанинг миграцион қобилияти “учламчи алкил > иккиламчи алкил > бирламчи алкил” қаторида пасайиб боради. Шакланаётган изоцианат бирламчи амин олиниши билан гидролизланиши ёки спирт ва аминлар тарафидан нуклеофил ҳужумга учраб мос равишда карбаматларни ва мочевина ҳосилаларини бериши мумкин:



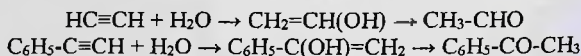
Реакция немис кимёгари Юлий Вильгельм Теодор Курциус (1857-1928) шарафига номланган.

T. Curtius, J. Prakt. Chem. [2] 50. 275 (1894).

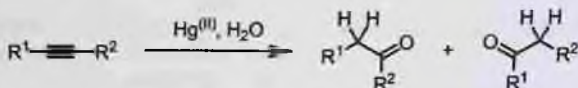
Синтезы органических препаратов. Т.1-4. / М.: Издательство. - 1949-1953. - Т.3, С.432.
 Органические реакции. Сб. 1-10. Пер. с англ. под ред. К. А. Коченкова и И. Ф. Луценко.
 М., Издательство, 1948-1960, т.3, С.322.

https://spravochnik.ru/himiya/vnutrimolekulyarnye_peregrupirovki/peregrupirovka_kuchirova
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/curtius-rearrangement.shtml>

282. Кучеров реакцияси. Kucherov Reaction, 1881. Ацетилен бирикмаларини гидратацияланиши ва карбонил бирикмаларнинг ҳосил бўлиши реакцияси. Ацетиленга сув таъсир эттирилганда ацетальдегид ҳосил бўлади, алмашинган ацетиленларнинг реакцияси натижасида эса асосан кетонлар ҳосил бўлади:

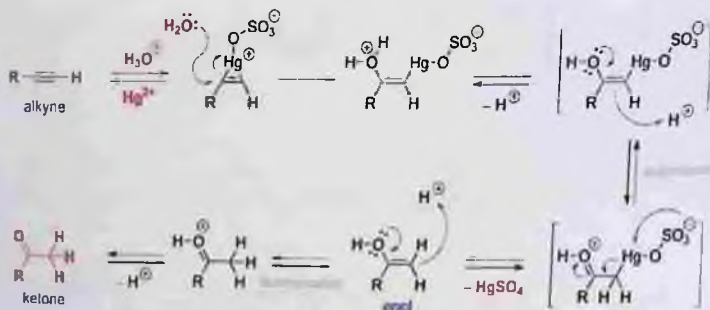


Кучеров реакциясининг катализаторлари – одатда симоб тузларидир (Hg^{2+}).



Кучеров реакцияси саноатда ацетилен асосида ацетальдегид олиш усули ҳисобланар эди, бироқ симобли катализаторларнинг заҳарлиги туфайли аста-секин қўлланилишдан чиққан.

Реакциянинг механизми:



Реакция рус кимёгари М.Г.Кучеров (1850-1911) тарафидан 1881 йилда очилган.

M. Kucherov, Ber, 14, 1540 (1881).

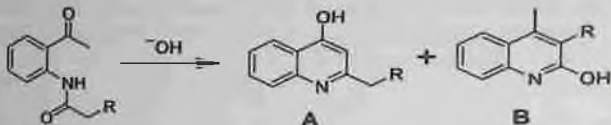
<http://orgchem.ru/chem/1/tmk211.htm>

<https://synarchive.com/named-reactions/kucherov-reaction>

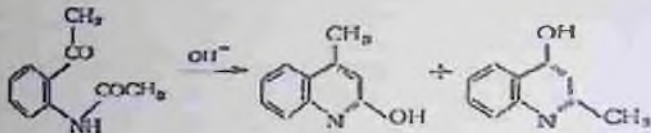
<https://chemia-online.ru/intencijy-ryokeni-reaktsiy-kuchirova.html>

<https://cheminfographic.wordpress.com/2018/03/03/78-kucherov-reaction/>

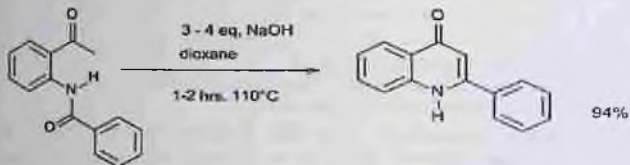
283. Кэмпс хинолин синтези, Кэмпс циклизацияси. Camps quinoline synthesis, Camps cyclization, 1899. Гидроксид иони иштирокида о-ацетиламиноацетофенонларнинг ичкимолекуляр конденсацияси натижасида оксихинолинларни олиш реакциясига Кэмпс хинолин синтези дейилади.



Асослар таъсирида каталитик тезлаштирилдиган ушбу реакцияга мисол тариқасида о-ацетиламиноацетофенондан 2-окси-4-метилхинолин (унуми 70%) ва 4-окси-2-метилхинолин (унуми 20%) аралашмасининг ҳосил бўлиши реакциясини келтириш мумкин:



Реакция маҳсулотлари хинолин сифатида (енол шакли) тасвирланса ҳам, модданинг қаттиқ ҳолатида ҳам, эритмада ҳам кето-маҳсулот миқдори устун деб ҳисобланади, бу эса модданинг хинолон эканлигини кўрсатади:



Camps, R.; Ber. 1899, 22, 3228.

Camps, R.; Arch. Pharm. 1899, 237, 659.

Camps, R.; Arch. Pharm. 1901, 239, 591.

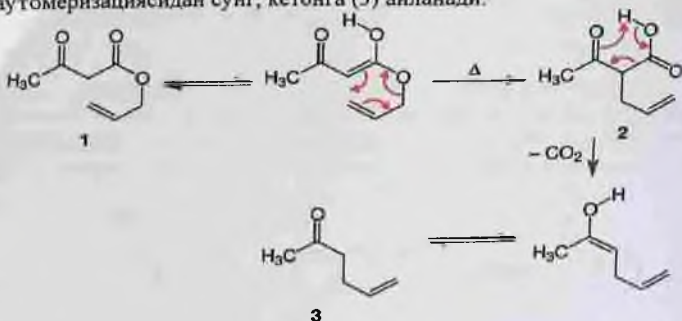
Manske, R. H. F.; Chem. Rev. 1942, 30, 127. (Review)

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2017/05/camps-quinoline-synthesis.html>
https://en.wikipedia.org/wiki/Camps_quinoline_synthesis

284. Кэрролл қайта гурухланиши. Carroll rearrangement, 1940. γ,δ-Тўйинмаган кетонларни олиш учун аллил спиртларининг β-кетозфирлар билан асос иштирокида катализланувчи реакцияси, ёки аллилацетоацетатларнинг термик қайта гурухланиши:



Реакциянинг механизми. Аллилацетоацетат (1) енолизацияга учрайди ва қайта гурухланишдан сўнг оралик моддага (2) айланади. Оралик модда кейинчалик CO_2 ни йўқотиб, кето-енол таутомеризациясидан сўнг, кетонга (3) айланади:



Кэрролл қайта гурухланиши механизмининг бир қисми Коуп қайта гурухланишидан иборат, шунинг учун бу реакция Кэрролл-Коуп реакцияси деб ҳам номланади. Реакцияни 1940 йилда инглиз кимёгари Майкл Фрэнсис Кэрролл ишлаб чиққан.

M. F. Carroll, J. Chem. Soc. - 1940, 704; 1941, 507;

W. Kimel, A. C. Cope, J. Am. Chem. Soc. 65, 1992 (1943).

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/69>

<http://www.pmf.ukim.edu.mk/PMF/C/chemistry/reactions/carroll.htm>

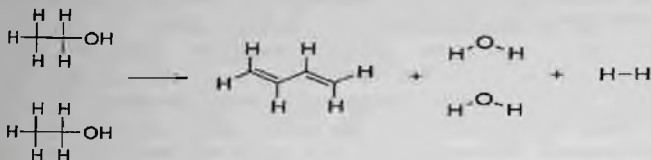
<https://de.wikipedia.org/wiki/Carroll-Umlagerung>

285. Лебедев жараёни. Lebedev Process, 1928. Этил спиртини каталитик пиролиз қилиб бутадиен олиш. Қўшимча маҳсулотлар сифатида тўйинган углеводородлар, олдий эфирлар, спиртлар, альдегид ва кетонлар ҳосил бўлади. Бутадиенни этанолни пиролиз қилиб олиш:



1928 йилда рус олими Сергей Владимирович Лебедев (1874-1934) этанолни бир босқичда дегидрогенизацияси ва дегидратацияси натижасида бутадиенни синтез қилиш усулини ишлаб чиққан ва бу усул саноатда синтетик каучук ишлаб чиқаришнинг асосига қўйилган. Махсус танлаб олинган катализаторда ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$) $400-450^\circ\text{C}$ да этил

спирти ички молекуляр дегидратацияга ва молекулаларо дегидрогенизацияга учрайди. Ушбу реакцияни А.Е.Фаворскийнинг шогирди Владимир Николаевич Ипатьев (1867-1952) очган, С.В.Лебедев усулнинг технологиясини такомиллаштириб, саноат усули даражасига етказган.

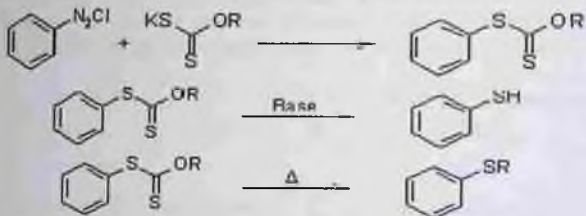


S. V. Lebedev, Zh. Obsch. Khim. 3, 698 (1933).

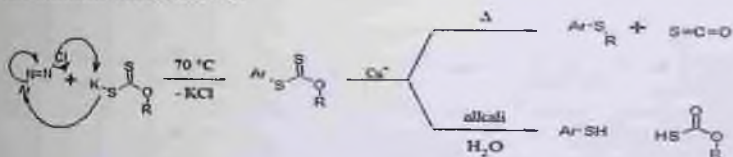
S. V. Lebedev, Fr. pat. 665,917 (1928).

<https://himija-online.ru/imennyye-reakcii/reakciya-lebedeva.html>

286. Лейкарт тиофенол реакцияси. Leuckart thiophenol reaction, 1890. Анилинлар ёки уларнинг тегишли диазоний тузларидан тиофеноллар ва тегишли тиозфирларни олиш реакцияси. Реакциянинг биринчи босқичи арилдиазоний тузининг калий алкилксантогенати билан таъсирлашиб арилксантогенатни ҳосил қилишидан иборат. Кейинчалик арилксантогенат ишқорий гидролизга учратилганда арилмеркаптани ҳосил қилади, қиздирилганда эса арилтиозфирни беради.



Реакциянинг механизми:



Реакция немис кимёгари Карл Луис Рудольф Александр Лейкарт (1854-1889) шарафига номланган.

Leuckart, Rudolf (30 December 1889). "Eine neue Methode zur Darstellung aromatischer Mercaptane". *Journal für Praktische Chemie*. 41 (1): 179–224.

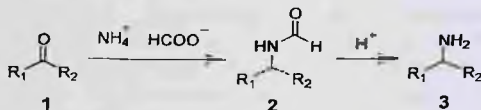
https://en.wikipedia.org/wiki/Leuckart_thiophenol_reaction

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/leuckart-thiophenol-reaction.shtm>

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR235.htm>

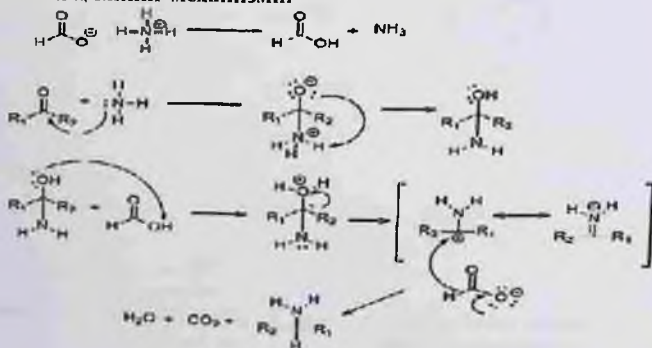
287. Лейкарт - Валлах реакцияси. Leuckart-Wallach Reaction,

1885. Альдегид ва кетонларни натрий формиати, формаимид ёки N-алмашинган ҳосилалар билан қайтариб аминлаб бирламчи, иккиламчи, учламчи аминларни олиш. Карбонил бирикмаси ва тегишли формиат ёки формаимид аралашмасини 100-200°C да эритувчисиз ёки сирка кислотаси ёинки чумоли кислотасида қиздириб олиб борилади. Бунда бирламчи ва иккиламчи аминлар реакция давомида одатда N-формил ҳосилалар (2) ҳолида олинади, улар кейинчалик эркин аминларгача (3) гидролизланади, реакциянинг унуми ~84%.



Ароматик альдегидлар ва юқори температурада қайновчи кетонлар билан реакция енгил ўтади. Функционал ўриндошлари бўлган ароматик альдегидларнинг реакцияга киришиш активлиги паст ва улар пиридиннинг каталитик миқдорда иштироки билан реакцияга киришадилар. Реакция қийин шароитларда (100-230°C) ўтади. Қўшимча реакция – карбонил бирикмаларининг альдоль конденсацияси.

Реакциянинг механизми:



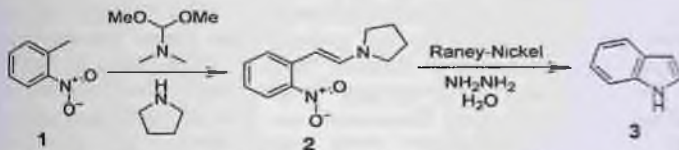
Рудольф Лейкарт бензальдегидни формамид билан киздирилганда кутилганидек бензилидендиформамид эмас, балки бензиламин ҳосил бўлишини 1885 йилда аниқлаган. 1891 йилда Отто Валлах алициклик ва терпеноид кетонлар ҳамда альдегидлар билан кейинги реакцияларни ўрганиб, реакциянинг умумий қўлланилишини кўрсатиб берган эди. Реагент сифатида фақат аммоний формиатини ишлатиш энг яхши унум билан ўтади, формамиднинг ишлатилиши эса аммоний формиат ишлатилишига нисбатан паст унум билан ўтади.

Leuckart, R. Ueber eine neue Bildungsweise von Tribenzylamin (нем.) // *Chemische Berichte*. — 1885. — Bd. 18, Nr. 2. — p. 2341.

Wallach, O. Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele; Zweihundzwanzigste Abhandlung. I. Ueber die Bestandtheile des Tujaoles (нем.) // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. — 1893. — Bd. 272, Nr. 1. — p. 99.

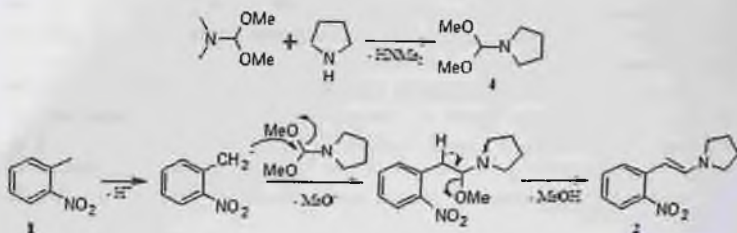
https://en.wikipedia.org/wiki/Leuckart_reaction

288. Леймгрубер-Батчо индол синтези. Leimgruber-Batcho Indole Synthesis, 1985. Оралиқ енаминнинг (2) ҳосил бўлиши оркали о-нитротолуолдан (1) индол синтези. Реакциянинг биринчи босқичида N,N-диметилформамид ва пирролидин ёрдамида енамин (2) ҳосил бўлади. Иккинчи босқичда енаминнинг (2) қайтарилиши ва кетидан циклизацияси натижасида индол (3) ҳосил бўлади. Иккинчи босқичнинг самарали қайтарувчиси Реней никели ва гидразин (диамин билан қайтариш), кўмирдаги палладий ва водород, қатай хлориди, натрий дитионити ёки сирка кислотасидаги темир хисобланади.

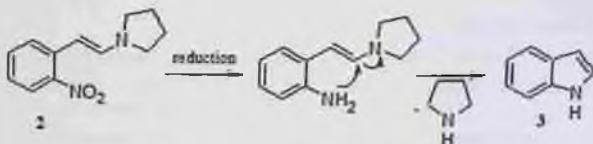


Реакциянинг механизми. Биринчи босқичда N,N-

диметилформамид диметилацеталининг пирролидин билан реакцияси натижасида диметиламин ва реакцияни қобилияти юқори бўлган заррача (4) ҳосил бўлади. Нитротолуолнинг метил группаси реакция шароитларида депротонланиши мумкин, бунда ҳосил бўлган карбанион (4) заррачага ҳужум қилади ва натижада икки молекула метанол ажралиб чиқиши билан енамин (2) ҳосил бўлади. Ушбу ўзаро таъсир пирролидинсиз ҳам, N,N-диметиленамин орқали амалга ошиши мумкин, лекин, баъзи ҳолларда бу реакциянинг ўтиш вақтини анча узайишига олиб келади.



Иккинчи босқичда нитрогруппа тегишли қайтарувчи таъсирида аминогруппага айланади. Пирролидиннинг узилиши билан кейинги содир бўладиган циклизация индолга (3) олиб келади:



Бу реакция саноатда, алоҳида босқичлар илмий адабиётларда тавсифланмасдан анча илгари, қўлланар эди. Индоллар фармакологик актив бўлгани боис, уларнинг синтези фармацевтик ишлаб чиқариш учун жуда муҳим ҳисобланади. Ушбу реакция Фишер бўйича индол синтези усулига альтернатив усулдир, чунки кўпчилик о-нитротолуоллар коммерция нуктаи назаридан топиладиган моддалар ёки уларни осон ҳосил қилиш мумкин. Бундан ташқари, реакция юмшоқ шароитларда ва юқори унум билан ўтади. Оралиқ модда сифатида ҳосил бўлаётган енамин “нуи-нул” олефин ҳисобланади, яъни бир тарафдан электронакцептор ўриндошга эга бўлса, иккинчи тарафдан электрондонор ўриндошга эга. Юқори даражада оралатма қўшбоғларнинг мавжудлиги ушбу моддаларнинг интенсив қизил рангини белгилаб беради.

Batcho, A. D.; Leingruber, W. U.S. Patent 3,976,639.

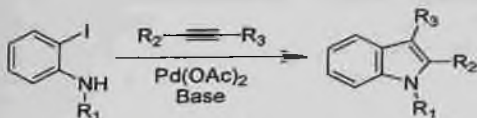
Batcho, A. D.; Leingruber, W. U.S. Patent 3,732,245.

Batcho, A. D.; Leingruber, W. Indoles from 2-methylnitrobenzenes by condensation with formamide acetals followed by reduction: 4-benzylindole // *Org. Synth.* — 1985. — T. 63. — C. 214-220.

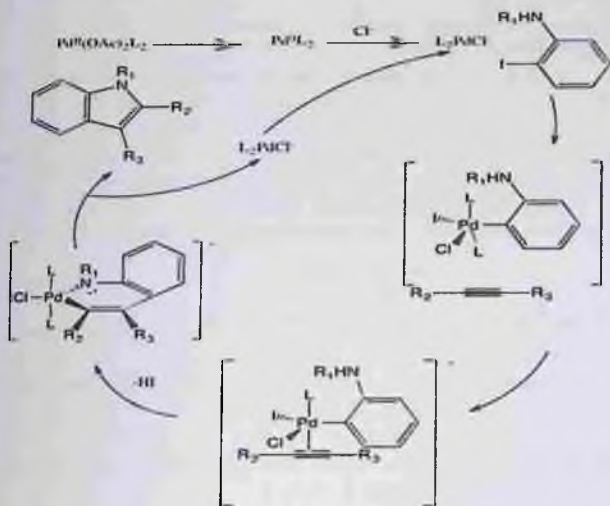
<https://synrarc.bvix.com/named-reactions/leingruber-batcho-indole-synthesis>

289. Лейрок индол синтези. Larock Indole Synthesis, 1991. о-Йоданилин ва иккиалмашинган алкинлардан палладий катализатори иштирокида индол синтези бўйича ўтадиган гетероаннуляция реакцияси. Лейрок гетероаннуляцияси ҳам дейилади. Реакция

универсал бўлиб, турли тип индоллар олишда қўлланилади. Ушбу синтез биринчи бор Ричард Лейрок (Айова шатати университети, АҚШ) тарафидан 1991 йилда таклиф этилган.



Реакциянинг механизми:



Лейрок индол синтези куйидаги оралик боскичларидан ўтади:

1. Палладий ацетат $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ палладийгача $\text{Pd}(0)$ қайтариледи.
2. Хлориднинг координацияси ноль валентли палладийнинг хлорид билан боғланишидан содир бўлади.
3. *o*-Йоданилинга $\text{Pd}(\text{II})$ оксидловчи қўшилади.
4. Лигандларнинг алмашилиши натижасида алкин $\text{Pd}(\text{II})$ билан координацияланади.
5. Миграцияланаётган қўшимча арил-палладий боғига алкиннинг региоселектив син-қўшилишини келтириб чиқаради. Ушбу боскичда региоселективлик аниқланади.

6. Ҳосил бўлаётган палладийнинг оралик винил маҳсулотидаги галогенид азотга алмашинади ва олти аъзоли палладий саклаган гетероҳалқа ҳосил бўлади.
7. Pd(II) саклаган марказ индолни ҳосил қилиб, қайтарувчан узилишга учрайди, бунда ҳосил бўлган Pd(0) кейин яна каталитик индол циклида ишлатилади.

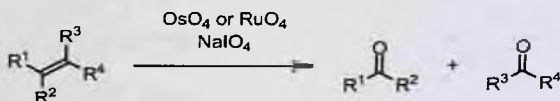
Larock, R. C.; Yum, E. K. (1991). "Synthesis of indoles via palladium-catalyzed heteroannulation of internal alkynes". *Journal of the American Chemical Society*. 113 (17): 6689.

Larock, R. C.; Yum, E. K.; Refvik, M. D. (1998). "Synthesis of 2,3-Disubstituted Indoles via Palladium-Catalyzed Annulation of Internal Alkynes". *The Journal of Organic Chemistry*. 63 (22): 7652.

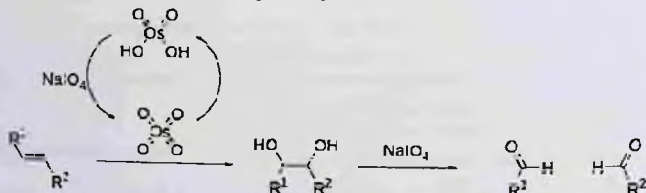
<https://synarchive.com/named-reactions/lemieux-johnson-oxidation>

https://en.wikipedia.org/wiki/Larock_indole_synthesis

290. Лемье – Джонсон оксидланиши. Lemieux–Johnson oxidation, 1956. Лемье-Джонсон ёки Малапрад-Лемье-Джонсон оксидланишида олефин иккита бирлик альдегид ёки кетонларни ҳосил қилиб, оксидловчи парчаланишга учрайди. Реакция алкеннинг осмий тетраоксиди таъсирида дигидроксилланишидан бошланиб, кетидан перйодат иштирокида Малапрад бўйича диолнинг парчаланишини ўз ичига олган икки босқичли режимда ўтади.



Перйодатнинг ортиқча миқдори осмий тўрт оксидини регенерация қилиш учун сарфланади, бу уни каталитик миқдорда ишлатиш имконини беради. Лемье – Джонсон реакцияси оксидланишнинг альдегид босқичида тугайди ва шунинг учун озонлиздаги каби натижаларни беради.



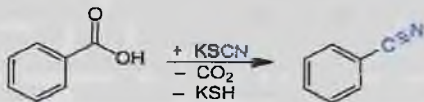
Реакция канадалик кимёгар Раймонд Уржель Лемье (1920-2000) ва америкалик кимёгар Уильям Саммер Джонсон (1913-1995) шарафига номланган.

R. Pappo, D. S. Allen, Jr., R. U. Lemieux, and W. S. Johnson. Notes - Osmium Tetroxide-Catalyzed Periodate Oxidation of Olefinic Bonds / J. Org. Chem. 1956, 21, 4, P.478-479.

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jo01110a006>

<https://synarchive.com/named-reactions/lemieux-johnson-oxidation>

291. Леттс нитрил синтези. Letts Nitrile Synthesis, 1872. Карбон кислоталар ва уларнинг металл тиоцианатлари билан ҳосил қилган тузларини қиздириб нитрилларни олиш.



Ароматик карбон кислоталар иштирокида реакция унуми 80% га етади, бироқ, нитро-, амина- ва оксибензой кислоталар бу шароитларда реакцияга киришмайди. Алифатик карбон кислоталар реакцияга киришганида нитриллар ва амидларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Қурук рух тузларини қурғошин тиоцианатининг 20% мўл микдори билан қиздирилиши энг яхши натижаларни беради.

Реакциянинг механизми. Реакция механизмини 1873 йилда Кекуле таклиф этган. Ушбу қутбли асосли алмашилиш реакцияси механизмида тиоцианат иони қиздириш давомида бензой кислотасидан протонни бириктириб олади. Бу резонанс структуралар билан барқарорлашган асос ва тиоциан кислотасининг ҳосил бўлишига олиб келади. Кейинги босқич бўлинмаган жуфт электронларнинг манфий зарядланган кислород атомидан ҳаракатланиб, карбоксил группасининг углероди билан қўш боғ ҳосил қилиши ва CO_2 нинг ажралиб чиқишини ўз ичига олади. Ароматик ҳалқа ва карбоксил группаси ўртасидаги сигма-боғ кейинчалик узилади, электрон жуфти ҳалқа бўйлаб ҳаракатланади ва резонанс структуралар бўйлаб делокализацияланган бўлади. Реакция механизмининг якуний босқичи электрон жуфтини олтингугурт атомига силжитувчи фенил анионининг циануглеродга ҳужумини ўз ичига олади. Олтингугурт атоми манфий зарядни осон тақсимлайди ва қўшимча калий иони билан ҳам барқарорлаштирилади, натижада охирги маҳсулот - бензонитрил ва калий гидросульфиди ҳосил бўлади.



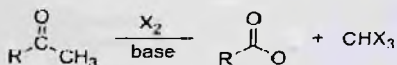
Реакция инглиз кимёгари Эдмунд Альберт Леттс (1852-1918) шарафига номланган.

Letts, E. A. (1872). "Neue Bildungsweisen der Amide und Nitrile". *Chemische Berichte*. 5 (2): 669–674.

Letts, E. A. (1872). "New Method for Producing Amides and Nitriles". *Proceedings of the Royal Society of London*. 21 (139–147): 61–66.

https://en.wikipedia.org/wiki/Letts_nitrile_synthesis

292. Либен йодоформ реакцияси, галоформ реакцияси. Lieben Iodoform Reaction, Haloform Reaction, 1870. Ишқорий муҳитда натрий гипойодит таъсирида метилкетонларнинг йодоформ ва карбон кислоталар ҳосил қилиб парчаланиши (йодоформ реакцияси):



R = H, alkyl, aryl

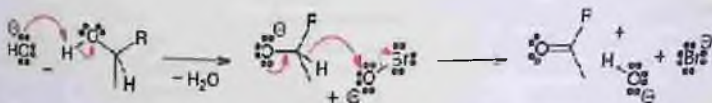
X = Cl, Br, I

Гипобромит ва гипохлоритлар ҳам гипойодитга ўхшаш таъсир кўрсатади. Ушбу метод С-ацетил ёки йодацетил группасини тутган моддаларни сифат ва миқдорий аниқлаш учун қўлланилади. Аминлар, β-дикетонлар, оксимлар, оддий винил эфирлари ҳам йодоформ реакциясини беради. Фазовий қийинчиликларга (тўсиқларга) эга бўлган алкилметилкетонлар бу реакцияни бера олмайди.

Реакциянинг механизми. Биринчи босқичда галоген гидроксид-ион иштирокида диспропорцияланади ва галогенид-ион ҳамда гипогалогенит ионларни ҳосил қилади:

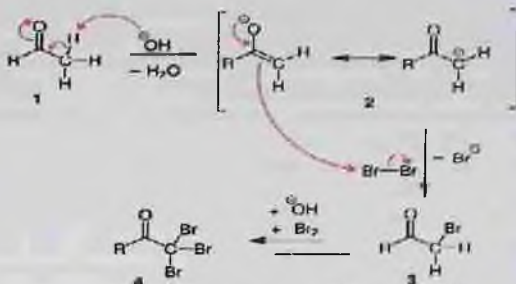


Агар иккиламчи спирт бор бўлса, у гипогалогенит ионлар таъсирида кетонгача оксидланади:



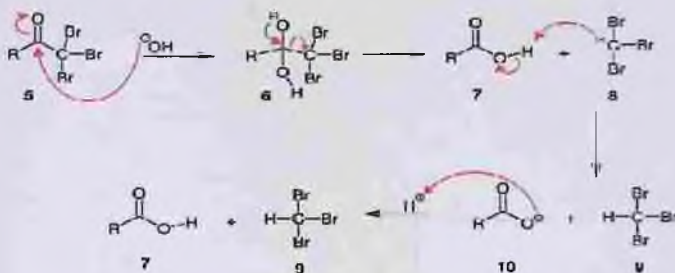
Агар метилкетон бор бўлса у гипогалогенит ионлар билан уч босқичда таъсирлашади:

1) Кетон кето-енол таутомериясига учрайди. Таркибида +1 даражада оксидланган галоген атомини тутган гипогалогенит енолга электрофил ҳужум қилади:



2) α -Ҳолат тўлиқ галогенланиб бўлгандан сунг, гидроксид-ион билан нуклеофил алмашиниш содир бўлади, яъни учта электронакцептор группа билан барқарорлашган тригалогенметид-ион $-\text{CX}_3$ узилади.

3) Охирги босқичда $-\text{CX}_3$ анион ҳосил бўлаётган карбон кислотадан ёки эритувчидан протонни узиб галоформни ҳосил қилади:



Реакция австриялик кимёгар Адольф Либен (1836-1914) шарафига номланган.

A. Lieben, Ann. (Suppl.) 7, 218 (1870).

M. Scrullas, And. Chim. Phys. 20, 165 (1822); 22, 172, 222 (1823); 25, 311 (1824).

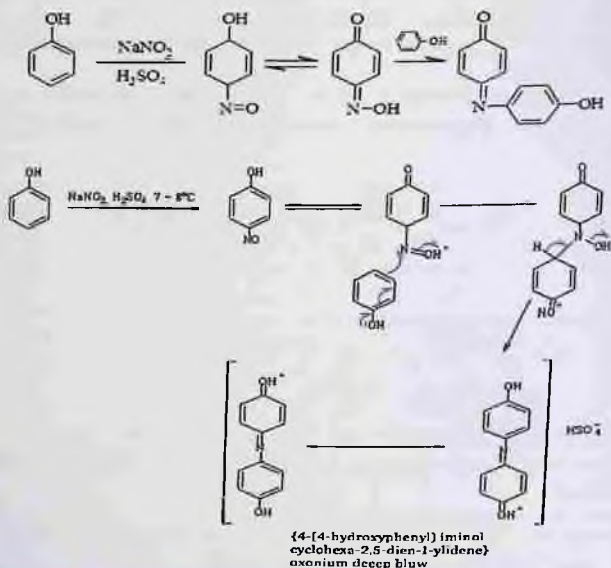
http://self.gutenberg.org/articles/lieben/iodoform_reaction

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR236.htm>

293. Либерман нитрозо-реакцияси. Libermann's nitroso reaction. Либерман реакцияси индофенол ҳосил бўлишига асосланган. Фенолларга реактив сифатида натрий нитрити ва сульфат кислотаси ишлатилади. Натрий нитрити ва сульфат кислотасининг ўзаро таъсирлашиши натижасида нитрит кислотаси ҳосил бўлади, у

фенол билан п-нитрозофенолни ҳосил қилади, п-нитрозофенолнинг изомеризацияси натижасида п-хиноидоксим ҳосил бўлади:

Реакциянинг механизми: Кучсиз нитрозоний иони NO^+ таъсир этувчи кам сонли моддалар орасида феноллар ҳам бор. Агар реакция бирмунча юқори температурада ўтса нитрозофенолнинг фенол билан бирикиши содир бўлади. Мана шу реакция венгер кимёгари Лео Либерман (1852-1926) таклиф этган нитрозо-реакциядир. Бунда ҳосил бўлган индофенолнинг зарядланмаган шакли эритмани кизил ранга киритади. Бу ерда заряднинг тақсимланиши (делокализацияси) унча муҳим эмас, ва ҳосил бўлган бирикманинг ранги тўқ бўлмайди. Бироқ, ишқорий муҳитда бирикма кўк ранги беради ва буни фенолларга тест сифатида қўллаш мумкин.

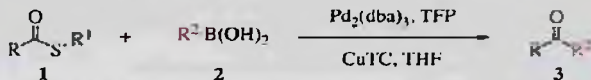


<https://xumuk.ru/toxicchem/49.html>

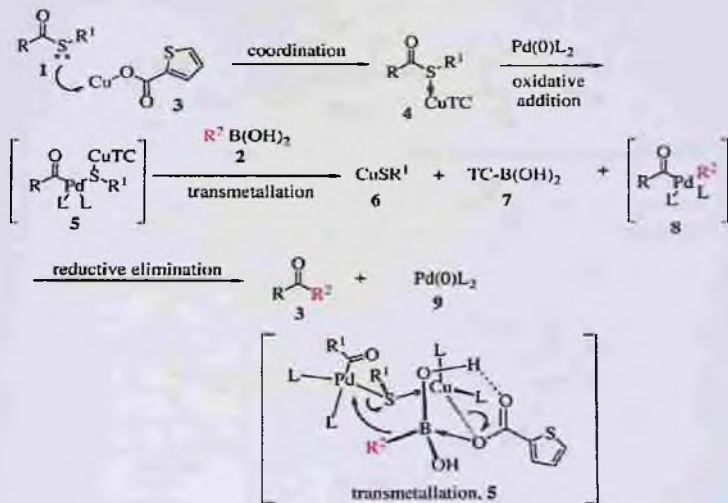
https://www.emblhe.com/study/libermann-s-nitroso-reaction-of-phenols-red-colored-azobenzene-formation-concept?entity_code=KTPEN17

294. Либескинд-Срогл бирикиши. Liebeskind-Srogl coupling, 2000. Тиоэфирларни палладий катализатори иштирокида борорганик кислоталар билан кросс-бирикиши натижасида кетонларни олиш

реакцияси. Ушбу реакциянинг уч авлоди маълум, улардан биринчиси куйида келтирилган. Дастлабки реакцияда катализатор сифатида $\text{Pd}(0)$, қўшимча лиганд сифатида $\text{TFP} = \text{уч}(2\text{-фурил})\text{фосфин}$ ва ишқорий металл катализатори сифатида стехиометрик $\text{CuTC} = \text{мис (I) тиофен-2-карбоксилати}$ қўлланган. Реакциянинг умумий схемаси куйидагича:



Биринчи явлод реакциясининг таклиф этилаётган механизми. Тиоэфир (1) мис комплекси (3) билан бирикиб (4) бирикмани ҳосил қилади. Палладийнинг “углерод-олтингургурт” боғига оксидланувчан бирикишидан (5) модда ҳосил бўлади. Трансметаллаш натижасида органопалладий маҳсулоти (8) ҳосил бўлади. Трансметаллаш R_2 ни металл палладий марказига кўчирилиши натижасида содир бўлади, бунда олтингургурт атомининг мис комплексига кўчирилиши ҳам кузатилади. Қайтарилувчан узилиш кетонга (3) олиб келади ва бунда катализатор (9) регенерацияланади.



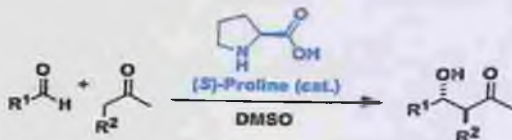
Реакция Иржи Срогл (Чехия) ва Лэнни С. Либескинд (АҚШ) тарафидан 2000 йилда очилган.

Liebeskind, L.; Srogl, Jiri (2000). "Thiol Ester–Boronic Acid Coupling. A Mechanistically Unprecedented and General Ketone Synthesis". *J. Am. Chem. Soc.* 122 (45): 11260–11261.
Cheng, Hong-Gang; Chen, Han; Liu, Yue; Zhou, Qianghui (March 2018). "The Liebeskind-Srogl Cross-Coupling Reaction and its Synthetic Applications". *Asian Journal of Organic Chemistry*. 7 (3): 490–508.

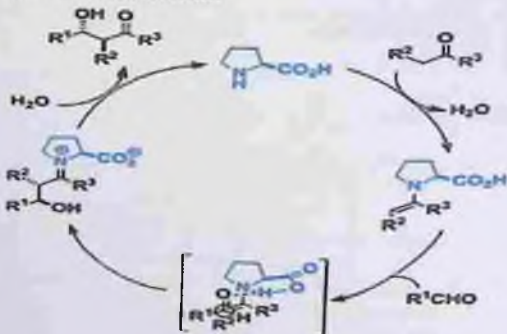
Villalobos, Janette M.; Srogl, Jiri; Liebeskind, Lanny S. (December 2007). "A New Paradigm for Carbon–Carbon Bond Formation: Aerobic, Copper-Templated Cross-Coupling". *Journal of the American Chemical Society*. 129 (51): 15734–15735.

https://en.wikipedia.org/wiki/Liebeskind%26Srogl_coupling

295. Лист-Барбас альдол реакцияси. List-Barbas Aldol Reaction, 2000. Асимметрик альдол реакциялари пролин каби оддий аминокислоталар ёрдамида катализланиши мумкин. Чекланган сондаги субстратларнинг пролин иштирокида катализланаётган ички молекуляр альдол реакциялари 1970 йилларга келиб маълум бўлган. 2000 йилда Лист, Барбас ва Лернер молекулалараро ва умумий қўлланишлар ҳақида маълум қилдилар. Уларнинг гаджикоти ҳозирги даврда органик кимёнинг муҳим соҳаларидан бўлган органокатализнинг ривожланишида дастлабки “пионер” ишлардан ҳисобланади.



Реакциянинг механизми:



Юқорида келтириляётган каталитик цикл аксарият ҳолатларда ишлайди, деб ҳисобланади. Кетон (донор) ва пролин даставвал оралик нуклеофил енаминни ҳосил қилиб, конденсацияланади. Пролиннинг протони альдегид (акцептор) билан ўзаро таъсирлашиб, уни активлаштиради, бу селективликнинг ҳам, реакция қобилятининг ҳам ортишига олиб келади. Немис кимёгари Бенджамин Лист (1968) органик катализни ривожлантиргани учун, америкалик кимёгар Дэвид МакМиллан (1968) билан биргаликда, 2021 йилда Нобель мукофотига сазовор бўлган.

List, B.; Lerner, R. A.; Barbas, C. F., III *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 2395.

Notz, W.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 7386.

List, B.; Pojarliev, P.; Castello, C. *Org. Lett.* 2001, 3, 573.

Sakthivel, K.; Notz, W.; Bui, T.; Barbas, C. F., III *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 5260.

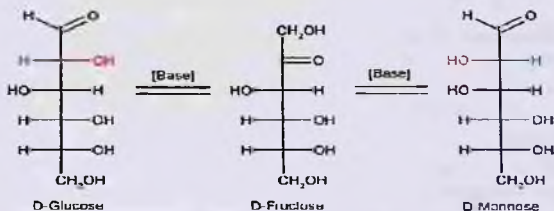
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/11/list-barbas-aldol-reaction.html>

296. Лобри де Брюн - ван Экенштейн трансформацияси.
Lobry de Bruyn-van Ekenstein Transformation, 1895. Асослар таъсирида альдоза ва кетозаларнинг эпимеризациясини қўшган ҳолда, изомеризациясини, ҳамда уларнинг ўзаро ўзгаришларини ўз ичига олган углеводларнинг изомеризацияси. Қуйидаги схемада альдозалар ва кетозалар ўртасидаги ўзаро трансформациялар кўрсатилган, бу ерда R ҳар қандай органик қолдик бўлиши мумкин:

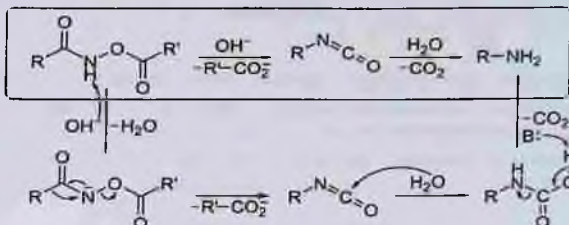


Реакциядаги мувозанат, ёки реагентнинг маҳсулотга нисбати концентратсия, эритувчи, рН қиймати ва температурага боғлиқ. Мувозанат ҳолатида альдоза ва кетоза аралашма ҳосил қилади, масалан, глицеральдегид ва дигидроксиацетон аралашмаси глицероза деб аталади.

Эпимеризация механизми:



Ўз-ўзидан кетувчи қайта гуруҳланиш карбоксилат-анионни чиқариб, изоцианатга айланади. Сўнгра изоцианат сув муҳитида гидролизга учраб, тегишли амин ва CO_2 ни ҳосил қилади.

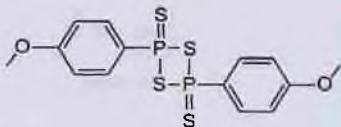


Реакция немис кимёгари Вильгельм Клеменс Лоссен (1838-1906) шарафига номланган.

W. Lossen, Ann. 161, 347 (1872); 175, 271, 313 (1875).

https://en.wikipedia.org/wiki/Lossen_rearrangement

298. Лоуссон реагенти. Lawesson's reagent, LR, 1956. Лоуссон реагенти органик синтезда тионловчи агент сифатида ишлатиладиган кимёвий бирикма. Биринчи бор Лоуссон реагенти 1956 йилда америкалик кимёгарлар тарафидан анизолнинг фосфор пентасульфиди билан толуолда қиздириб олиб бориладиган реакция натижасида олинган. Реагент швед кимёгари Свен-Олоф Лоуссон (1926-1985) туфайли маълум бўлиб кетган.



Лоуссон реагенти

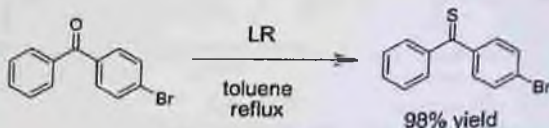
Лоуссон реагенти коммерция жихатидан осон топиладиган модда. Уни лабораторияда анизолни фосфор пентасульфиди билан аралашма тиниқ бўлгунча ва водород сульфиднинг ҳосил бўлиши тўхтагунча қиздириб олиш, сўнгра толуолдан ёки ксилолдан қайта кристаллга тушириб олиш мумкин.

Реагентнинг таъсир механизми. Лоуссон реагенти олтингургурт ва фосфор атомларининг кетма-кетлигидан иборат тўрт аъзоли ҳалқага эга. Қиздирилганда марказий тўрт аъзоли ҳалқа очилиб, иккита реакцион актив дитиофосфинилидларни (R-PS_2) ҳосил қилади.

Лоуссон реагентининг реакция қобиляти мана шу иккита реакция актив оралиқ маҳсулотлар билан белгиланади.



Лоуссон реагентининг асосий қўлланилиши – карбонил бирикмаларни тионлашдан иборат. Масалан, Лоуссон реагенти карбонилни тиокарбонилга айлантириши мумкин. Бундан ташқари, ушбу реагент енонлар, мураккаб эфирлар, лактонлар, амидлар, лактамлар ва хинонларни тионлашда ишлатилган.



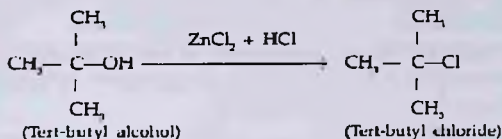
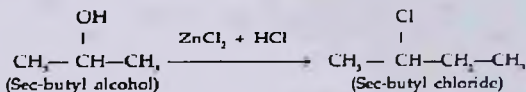
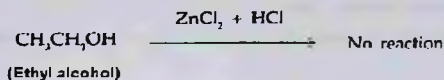
Cremlyn, R. J. *An Introduction to Organosulfur Chemistry* (англ.). — Chichester: John Wiley and Sons, 1996.

https://vk.com/a_chemtoday-reagent-loussona

https://en.wikipedia.org/wiki/File:LR_Ketone.png

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/lawessons-reagent.shtm>

299. Лукас реагенти. Lucas' reagent, 1930. Бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртларни Лукас реагенти (концентрланган хлорид кислотаси ва сувсиз рух хлориднинг аралашмаси) ёрдамида фарқлаш мумкин. Реакциянинг ташқи белгиси реакция аралашманинг мойсимон эримайдиган алкилгалогенид R-Cl ҳосил бўлганида икки қатламга ажралиши ҳисобланади. Лукас реагенти билан учламчи спиртлар тез таъсирлашади, алкилгалогенид қатлами реагентлар аралаштирилган захоти ҳосил бўлади (~1 мин). Иккиламчи спиртлар аввал реактивда эрийди, сўнгра эритма хиралаша бошлайди ва бир оз вақтдан сўнг алкилгалогенид томчилари пайдо бўла бошлайди (~5 мин) Бирламчи спиртларнинг эритмалари тиниқ ҳолда қолади, ва қиздирилгандагина алкилгалогенид ҳосил бўлиши кузатилади. Ушбу фарқлар спиртларнинг OH группасини алмашиниши реакцияларида активлигининг қуйидаги қатор бўйлаб пасайиши билан тушунтирилади: учламчи > иккиламчи > бирламчи. Лукас пробаси бирламчи, иккиламчи, учламчи спиртлар учун сифат реакциясидир. Бирок, баъзи бирламчи спиртлар учун Лукас пробаси ижобий, масалан, аллил еки бензил спиртлари Лукас пробасини ижобий қўрсатади.

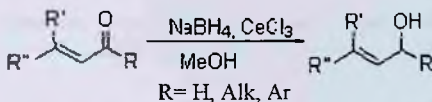


Lucas, H. J. (1930). "A New Test for Distinguishing the Primary, Secondary and Tertiary Saturated Alcohols". *Journal of the American Chemical Society*. 52 (2): 802–804.

<https://himija-online.ru/imennye-reakcii/proba-lukasa.html>

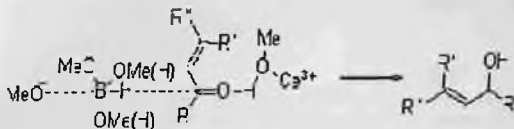
<https://en.wikipedia.org/wiki/Lucas-reagent>

300. Луше қайтарилиши. Luche reduction, 1978. α,β -Түйинмаган карбонил бирикмаларнинг Луше реагенти ёрдамида қайтарилиши. Луше реагенти – церий хлориди иштирокида оддий натрий боргидридининг метанолдаги эритмасидир. Ушбу комбинация, α,β -түйинмаган карбонил бирикмаларни түйинган альдегидларга олиб борувчи 1,4-бирикишни четлаб ўтиб, уларни аллил спиртларигача қайтариш имконини беради. Кетон ва альдегидларни қайтариш мураккаб эфирлар ва лактонлар иштирокида амалга оширилиши мумкин.



Реакциянинг механизми. Постулатланаётган механизм бўйича боргидрид ва метанол асосида ҳақиқий қайтарувчилар бўлган ди- ва триметоксиборгидридларнинг ҳосил бўлиши кўзда тутилади. Бу қайтарилишнинг региоселективлиги билан мос келади, чунки метоксиборгидридлар боргидридга нисбатан анча кучли нуклеофиллардир. Церий спиртли эритувчининг кислороди бўйича координацияланади, чунки эритувчи карбонил бирикма билан

активлашган комплексни ҳосил қилади. Ушбу комплекснинг метоксиборгидридлар билан реакцияси аллил спиртларига олиб келади:



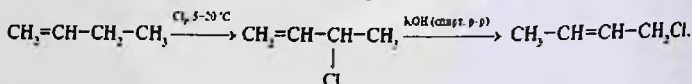
J.-L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 2226-7.

T. Nakai, K. Tomooka, *Lanthanide(III) reagents. Lewis Acid Reagents* (1999), 203-223.

A. L. Gemal, J.-L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103(18), 5454-9.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/luche-reduction.shtml>

301. Львов–Шешуков реакцияси. L'vov–Sheshukov reaction, 1884. Олефинларни қўш боғга нисбатан α -ҳолатга хлорлаш, бунда қўш боғ бўйича аллил силжиш юз беради.



Реакцияни ишлаб чиққан муаллифлардан бири Львов Михаил Дмитриевич (1848–1899) А.М.Бутлеровнинг шогирди бўлган.

M. D. Lvov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 16, 462 (1884); 17, 301 (1886);

M. I. Sheshukov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 16, 478 (1884).

Большой энциклопедический словарь. Химия / М.: 1998. – Большая Российская энциклопедия. – С.305.

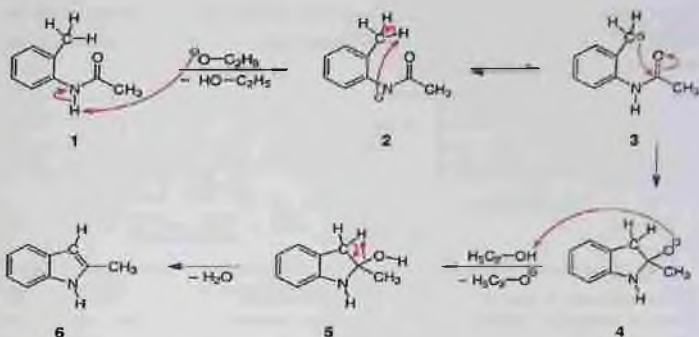
<https://chem21.info/info/81315/>

<http://cbic.narod.ru/ir.htm>

302. Маделунг синтези. Madelung synthesis, 1912. Маделунг синтези - о-алкиланилидларнинг (о-ацетотолуидинларнинг) ички молекуляр циклизацияси, кучли асослар иштирокида ва юкори температурада ўтади. Индолнинг жуда қўп алмашинган ҳосилалари ва ўзи ҳам Маделунг реакцияси орқали олинади. Маделунг реакциясининг механизми ҳозиргача аниқ эмас.



Реакциянинг механизми. Маделунг бўйича индол синтези N-(2-метилфенил)ацетамидининг (1) асос сифатида этанолят билан реакцияси мисолида келтирилган:



Дастлаб асос (бу ерда этанолят) N-(2-метилфенил)ацетамидни (1) депротонлайди. Ҳосил бўлган анион (2) 1,3-протон силжишидан ўтиб карбанионга (3) олиб келади. Сўнгра карбанион (3) карбонил группасининг элетрофил углерод атомига ички молекуляр нуклеофил ҳужум қилади, ва шу тарзда гетероциклик оралиқ маҳсулот (4) ҳосил бўлади. Унинг протонланиши спиртга (5) олиб келади. Спиртдан (5) сувнинг ажралиб чиқиши натижасида қўш боғ ҳосил бўлади ва бу индолга (6), бу ерда 2-метил-1Н-индолга олиб келади.

Ушбу реакция 2-ҳолати бўйича алмашинган индолларни олиш учун қулайдир, бунда алмашинмаган индоллар жуда кичик унум билан ёки “из” миқдориди ҳосил бўлади. Реакция немис кимёгари Вальтер Маделунг (1879-1963) шарафига номланган.

W. Madelung. Über eine neue Darstellungsweise für substituierte Indole. I. / Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. – 1912. – P.1128.

Gazz. chim. Ital., 93, 1392 (1963).

Общая органическая химия т.8: Азотсодержащие гетероциклы М.: Химия. 1985. - С. 488-565.

<https://synarchive.com/named-reactions/mannich-reaction>

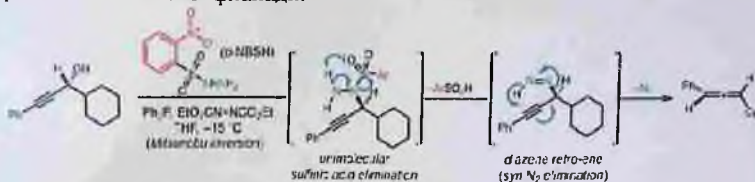
https://ru.wikipedia.com/wiki/Madelung_synthesis

https://de.wikipedia.org/wiki/Walter_Madelung

303. Майерс аллен синтези. Myers allene synthesis, 1989.

Реакция уч босқичли жараёндан иборат бўлиб, дастлаб спирт трифенилфосфин ва диэтилазодикарбоксилат иштирокида аренсульфонилгидразин билан Мицунобу реакциясига киришади. Гидразон синтези реакциясидан фаркли ўлароқ, бу реакция гидразиннинг аренсульфонил ўриндоши бўлган азот атомида ўтади. Қиздирилганда бу маҳсулотдан арилсульфин кислотаси ажралиб, оралиқ модда сифатида беқарор диазен ҳосил бўлади. Диазен азот

билан таъсирлашиб аллен маҳсулотини ҳосил қилади. Реакциянинг ушбу якуновчи қисми [3,3] – сигматроп реакция каби, баъзан қайтар реакция каби тавсифланади.



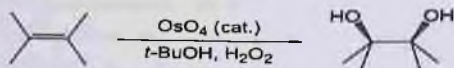
Реакциянинг биринчи босқичи (Мицунобу реакцияси) ҳам, учинчи босқичи (сигматроп реакция) ҳам стереоспецификдир, шунинг учун пропаргил спиртининг хираллиги ҳосил бўлаётган алленнинг хираллигини белгилайди. Реакция америкалик кимёгар Эндрю Майерс (1958) шарафига номланган.

Myers, Andrew G.; Finney, Nathaniel S.; Kuo, Elaine Y. (1989). "Allene synthesis from 2-alkyn-1-ols". *Tetrahedron Letters*. 30 (42): 5747–5750.

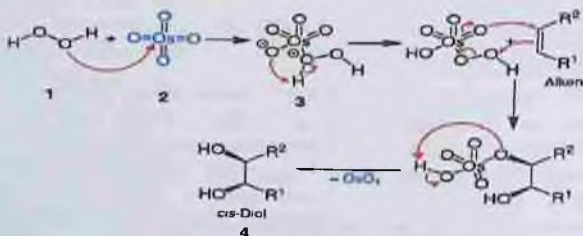
https://ru.qaz.wiki/wiki/Myers_allene_synthesis

https://en.wikipedia.org/wiki/Myers_allene_synthesis

304. Майлас олефинларнинг гидроксилланиши. Milas Hydroxylation of Olefins, 1936. Металл оксидлари иштирокида олефинларни водород пероксиди билан каталитик гидроксиллаб гликоларни ҳосил қилиш. Осмий тўрт оксиди ишлатилганда цис-гидроксилланиш рўй беради, бошқа оксидлар транс-гидроксилланишга олиб келади:



Реакциянинг механизми:



(R¹ = H, Alkyl, Aryl; R² = Alkyl, Aryl)

https://en.wikipedia.org/wiki/Milac_hydroxylation

дикетобирикма (5) кето-енол таутомеризация натижасида ҳосил бўлади. Дикетоннинг иккита карбонил группалари ўртасидаги C=C қўш боғига иккита углерод атомининг қўшилиши реакциянинг охириги эффе́ктини белгилайди. Шундай қилиб, ушбу реакция молекуланинг икки қисмининг қўшилишида нисбатан селектив усул сифатида, ҳамда 1,3-дикетонлардан 1,5-дикетонларни олиш усули сифатида ҳам фойдалидир. Реакция 1962 йилда британиялик кимёгар Поль Хосе де Майо (1924-1994) тарафидан очилган.

Li, Jie Jack. Name reactions: a collection of detailed mechanisms and synthetic applications. – 2014. – (Fifth ed.). Cham.

P. De Mayo, H. Takashita and A. B. M. A. Satter, Proc. Chem. Soc., 1962, 119.

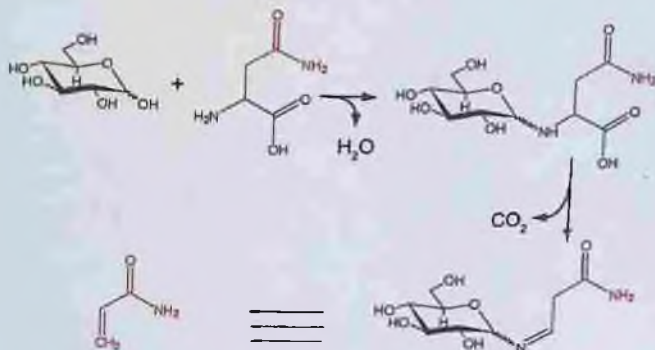
<https://www.archive.com/named-reactions/maillard-reaction>

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2017-05/de-mayo-reaction.html>

https://en.wikipedia.org/wiki/DeMayo_reaction

<https://de.wikipedia.org/wiki/De-Mayo-Reaktion>

306. Майяр реакцияси. Maillard reaction, 1912.
Аминокислоталар ва углеводлар орасидаги кимёвий реакция (сахароамин конденсацияси).



*Майяр реакциясининг дастлабки босқичларидан бири:
аспарагиннинг акриламидга айланиши*

Реакция қиздириш билан олиб борилади ва бир неча босқичда кетади:

1) Углеводнинг реактив карбонил группаси (унинг очик конформациясидаги) аминокислотанинг нуклеофиль группаси билан реакцияга киришади ва беқарор N-алмашинган гликозиламин ва сувни ҳосил қилади. 2) Гликозиламин мустақил равишда Амадори қайта гуруҳланишига учрайди ва кетозаминни ҳосил қилади. 3)

Кетозаминлар кейинчалик бўлиб ўтадиган ўзгаришлар давомида қуйидаги моддаларга айланиши мумкин: редуктоларга, кичик занжирли гидролиз маҳсулотларига (диацетил, аспирин, пирувальдегид ва ҳ.зо), қўнғир рангли нитроген полимерлар ва меланоидинларга. Углеводларнинг реакцияни реакцияда турлича бўлиб, қуйидаги қаторни ҳосил қилади: пентоза > гексоза > дисахарид. Реакция француз кимёгари ва шифокор Луи Камилл Майяр (1878-1936) тарафидан 1912 йилда очилган.

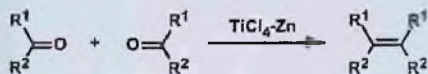
Maillard, L. C. (1912). "Action des acides amines sur les sucres; formation de melanoidines par voie methodique" [Action of amino acids on sugars. Formation of melanoidins in a methodical way]. *Comptes Rendus (in French)*. 154: 66–68.

Дж.Теддер, А.Нехемат, А.Джубб. *Промышленная органическая химия / М.: Мир. — 1977. — С.606.*

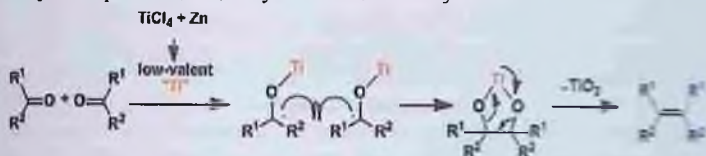
https://en.wikipedia.org/wiki/Maillard_reaction

307. МакМурри реакцияси. McMurry Reaction, 1974.

МакМурри реакцияси — қуйи валентли титан иштирокида карбонил бирикмаларнинг қайтарувчи конденсацияси туфайли олефинларнинг ҳосил бўлишидир.



Реакциянинг механизми. *in situ* ҳосил бўлган титаннинг қуйи валентли бирикмаларига актив реагент сифатида таъсир ўтказилади. Реакция пинакол типидagi оралик маҳсулот оркали ўтади, унинг харакатлантирувчи кучи мустаҳкам O-Ti боғидир. Агар реакция past температурада ўтказилса реакцияни пинаколнинг оралик маҳсулотлари босқичида тўхтатиб қолиш мумкин.



Реакция америкалик кимёгар Джон Эдвард МакМурри (1912) шарафига номланган.

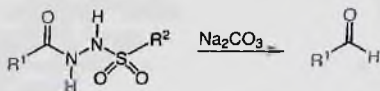
J. E. McMurry, M. P. Fleming. *New method for the reductive coupling of carbonyl compounds. Synthesis of β-carotene.* *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 4708–4709.

M. Ephritikhine. *A new look at the McMurry reaction.* *Chem. Commun.* 1998, 2543–2554.

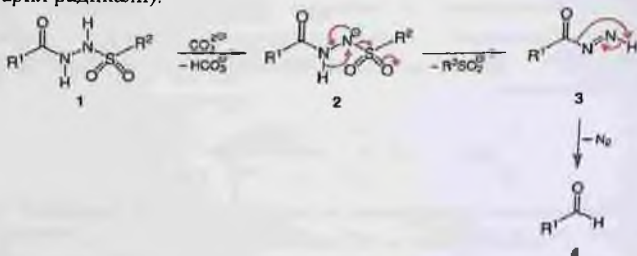
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/08/mcmurry-coupling.html>

308. Макфадъен-Стивенс реакцияси. McFadyen-Stevens Reaction, 1936. Асосли шароитларда ациларилсульфонат-

гидразинларни тегишли альдегидларга термик парчаланиши реакцияси. Юмшоқ шароитларда трансформацияни амалга ошириш учун реакция модификацияланган:



Реакциянинг механизми. Гидразидга (1) натрий карбонат билан ишлов берилади, бу ерда натрий карбонат асос сифатида амал қилади ва азот атомига депротонлайди. Депротонланган гидразид (2) сульфон группасининг узилиши ҳисобига азобирикмани (3) ҳосил қилади (диимин, масалан, азобирикма ҳисобланади). Азобирикмадан (3) азот ажралиб чиқиши альдегидга олиб келади (R_1 = гетероциклик ёки арил радикали).



Реакция Джон С.Макфадъен ва шотланд кимёгари Томас Стивенс Стивенс (1900-2000) шарафига номланган.

McFadyen, J. S.; Stevens, T. S. J. *Chem. Soc.* 1936, 584.

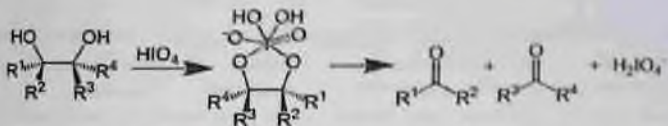
Mosellig, E. *Org. React.* 1954, 8, 232.

Dudman, C. C.; Grice, P.; Reese, C. B. *Tetrahedron Lett.* 1980, 21, 4645.

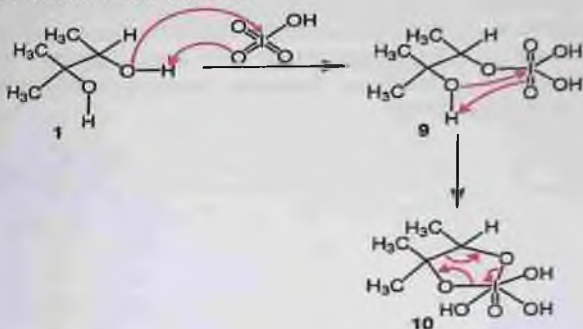
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2017/05/mcfadyen-stevens-reaction.html>

https://en.wikipedia.org/wiki/McFadyen%E2%80%99sStevens_reaction

309. Малапрад реакцияси. Malaprade Reaction, 1928. ОН группалари қўшни углерод атомларида жойлашган (вицинал) қўп атомли спиртлар (ёки углеводлар) совуқда перйодат кислотаси HIO_4 таъсирида формальдегид ва ҷумоли кислотасигача оксидланади, (қўпинча HIO_4 нинг дигидрати H_2IO_6 ёки перйодатлар - KIO_4 ва кислотали муҳитда $\text{K}_2\text{H}_2\text{IO}_6$ ишлатилади). Вицинал ОН группалари бўлган органик бирикмаларнинг бундай оксидланиши қўшни углерод атомлари орасидаги боғнинг узилиши билан, альдегид ва карбон кислоталар ҳосил бўлиши билан ўтади. Бу моддалар эса ўз навбатида тегишли сифат реакциялари ёрдамида аниқланиши мумкин:



Реакциянинг механизми:



Агар гликолар кўрғошин ацетат таъсирида парчаланса бу Криге реакцияси булар эди (Рудольф Криге, 1902-1975). Перйодат кислотаси таъсирида гликоларнинг парчаланиши реакциясини француз кимёгари Леон Андре Жан Эжен Малапрад (1903-1982) 1928 йилда тақлиф этган.

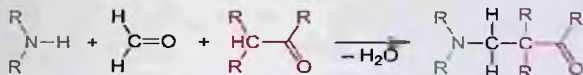
L. Malaprade, Bull. Soc. Chim. France [4] 43, 683 (1928);

L. Malaprade, Bull. Soc. Chim. Fr. 3, 1, 833 1934;

https://en.wikipedia.org/wiki/Malaprade_reaction

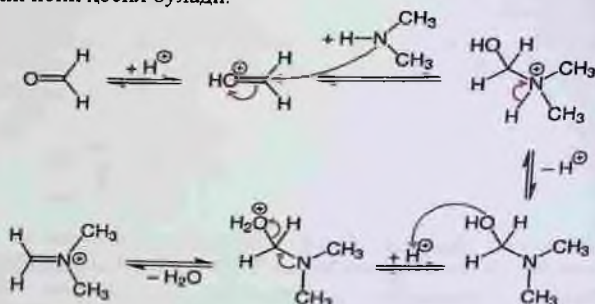
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014-05/malaprade-glycol-oxidation-cleavage/>

310. Манних реакцияси. Mannich Reaction, 1912. Харакатчан водород атомига эга бўлган бирикмаларни формальдегид ва аммиак ёки аминлар билан таъсир этиб аминометилланиши. Алифатик ва ароматик альдегидлар, ҳамда алифатик, ёғли ароматик ва гетероциклик кетонлар ҳам формальдегидга ўхшаб таъсир кўрсатади.

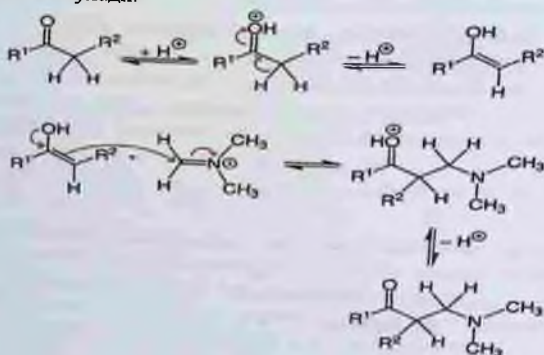


Реакциянинг механизми. Амин компонентаси сифатида аммиак, алифатик ва циклик аминлар, гидразин, гидроксилламин ишлатилади. Қўшимча жараёнлар: молекуладаги барча харакатчан водород атомларининг аминометилланиши, ҳамда ушшамчи Манних

асосларининг ҳосил бўлиши. Реакция кетонларнинг формальдегид ва иккиламчи амин гидрохлориди билан конденсацияланиб α -диалкиламинометил-кетонларни олишнинг асосий усули ҳисобланади. Манних реакцияси aminoалкиллаш бирикмасининг ҳосил бўлиши ва CH -кислотали бирикманинг aminoалкилланиши каби босқичларни ўз ичига олади. Биринчи босқичда иккиламчи амин формальдегидга нуклеофил хужум қилади. Сўнгра гидроксил группаси кислотали шароитда протонланиб сув молекуласи сифатида ажралиб чиқади. Натижада мезомер-барқарорлашган карбений-иминий иони ҳосил бўлади.



Реакциянинг иккинчи босқичида кислота ёки асос таъсирида кето-енол таутомерияси содир бўлади. Сўнгра енол карбений-иминий ионига нуклеофил хужум қилади. Гидроксил группасининг узил-кесил депротонланишидан сўнг β -аминокарбонил бирикма (Манних асоси) ҳосил бўлади.



Реакцияни 1912 йilda немис кимёгари Карл Ульрих Фриш *Mannich* (1877-1947) тақлиф этган.

C. Mannich and W. Krosche, Arch. Pharm. 250, 647 (1912)

H. O. House and B. M. Trost, J. Org. Chem. 29, 1330 (1964)

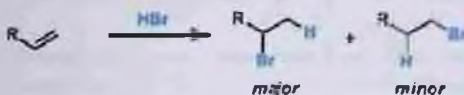
Органические реакции. Сб. 1-10. Пер. с англ. Под ред. К. А. Кофтанова и Н. Ф. Ларина. М. Издательство, 1948-1960, т.1, с.399.

<https://atc-archive.com/named-reactions/mannich-reaction>

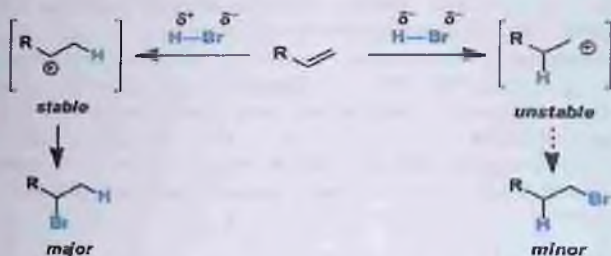
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/mannich-reaction.shtml>

311. Марковников қоидаси. Markownikoff Rule, 1869.

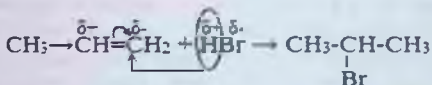
Алкенларнинг электрофил бирикиш реакцияларида электрофиллар (электрон мусбат атомлар ёки группалар) одатда *кўп* водород атомлари бўлган углерод атоми билан боғланади. Ушбу *синтез* қоида Марковников қоидаси сифатида маълум.



Реакциянинг механизми:



Марковников қоидаси карбокатион интермедиатларининг нисбатан барқарорлиги билан тушунтирилади. Протон ёки бошқа электрофил иккита атом углеродларининг кам алмашинган тарафига боғланади, ҳосил бўлган карбокатион гиперконъюгация ҳисобига барқарорлашади, ва сўнгра нуклеофил тарафидиан бириктириб олинади. Кам гидрогенланган углерод атомида қисман мусбат заряд (δ^+) ҳосил бўлади. Шунинг учун H^+ электрофил заррачанинг хужуми кўп гидрогенланган углерод атомига йўналган бўлади, галоген атоми ёки OH группаси кам гидрогенланган углерод атомига бириқади:



Ушбу қондани рус кимёғари Владимир Васильевич Марковников (1837-1904) 1869 йилда эълон қилган.

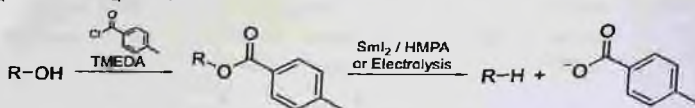
W. Markownikoff, *Ann.* 153, 256 (1870).

<https://himija-online.ru/pravila-pravilo-markovnikova.html>

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/markovnikovs-rule.shtml>

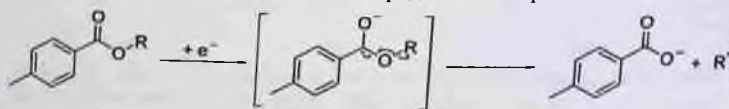
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2016/05/markovnikovs-rule.html>

312. Марко-Лам деоксигенацияси. Markó-Lam deoxygenation, 2008. Бир электронли қайтарилиш реакцияси шароитларида спиртларнинг п-толуил кислотасининг мураккаб эфирлари орқали деоксигенацияси:



Реакциянинг Бартон-МакКомби деоксигенациясига нисбатан фойдали тарафлари мавжуд, масалан, ўтмишдошларнинг юқорирак барқарорлиги, реакциянинг тез ва юмшоқ шароитларда ўтиши ва қалайнинг токсик (ва қийин йўқотиладиган) захарли органик реагентларига бўлган заруратнинг йўқлиги каби.

Реакциянинг механизми. Органик бирикмадаги гидроксил группаси дастлаб толуатнинг барқарор ва кўпинча кристалл ҳосиласига айланади. Ароматик мураккаб эфир SmI_2/HMPA қўлланган ҳолда ёки электролиз орқали моноэлектрон қайтарилишга учратилади. Натижада анион-радикал ҳосил бўлиб, у ўз навбатида карбоксилат ва алкил фрагментининг радикалига парчаланadi.



Реакция бельгиялик кимёғарлар Иштван Марко (1956-2017) ва унинг шогирди Кевин Лам шарафига номланган.

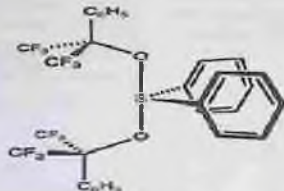
Kevin Lam and István E. Markó, *Using Toluates as Simple and Versatile Radical Precursors*, *Org. Lett.* 2008, 10, 13, 2773-2776.

Lam, K.; Markó I.E. *Chem. Comm.* 2009, 95.

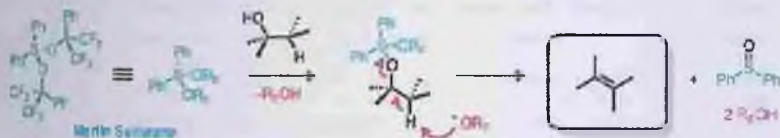
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2018/01/marko-lam-deoxygenation.html>

313. Мартин сульфурани билан дегидратациялаш. Martin's sulfuran Dehydration, 1971. Юмшоқ шароитларда иккиламчи ва учламчи спиртлардан сувни тортиб олиб олефинларни ҳосил қилувчи реагентни (Мартин сульфурани) 1968 йилда америкалик кимёғар

Джеймс Каллен Мартин (1928-1999) тақлиф этган. Ушбу реагент эмпирик формуласи - $C_{10}H_{12}F_{12}O_2S_2$, формуласи $Ph_2S[OC(CF_3)_2Ph]_2$ ($Ph = C_6H_5$), дифенил-бис (1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-фенил-2-пропокс) сульфурани деб номланган олтингугурт сақлаган органик модда. Мартин сульфурани ок рангли каттик модда бўлиб, гипервалент олтингугуртнинг сублимацияга осон учрайдики бирикмасидир. Бу модданинг структурасида олтингугурт SP_4 га ўхшаган тригонал бипирамиданинг экваториал бенинчи координатаси сифатида, ўзининг бўлинмаган жуфт электронлари билан "арамчак" тузилишига эга бўлади. Ушбу бирикма органик синтезда реагент ҳисобланади.



Реакциянинг механизми. Учламчи спиртларнинг реакцияси $E1/E1cB$ элиминланиш механизми бўйича кетади, иккиламчи спиртларнинг реакцияси $E2$ механизми бўйича ўтади, бу Е-олефинларнинг селектив ҳосил бўлишига олиб келади:



J. C. Martin, R. J. Arhart, Sulfuranes. I. Stable tetracoordinate tetravalent sulfur compound in solution. *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 2339–2341.

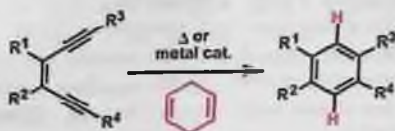
JC Martin, JA Franz, RJ Arhart, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 4604.

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Martin_sulfurane_mechanism.png

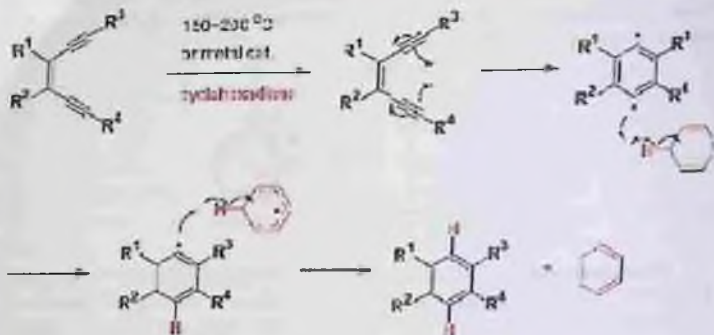
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Martin-Sulfurane#section=Names-and-Identifiers>

314. Масамунэ-Бергман реакцияси. Masamune-Bergman Reaction, 1971. 200°C дан юқори температурада қиздирилганда цис-1,5-гексадин-3-ен 1,4-бензолнинг бирадикалини ҳосил қилиб циклизацияга учрайди. Водород донорлари иштирокида юқори реакция қобилятга эга бўлган бирадикал бензолга айланади. Маълумки, циклизациянинг тезлиги бог ҳосил қилувчи ўтларод

атомлари орасидаги масофага боғлиқ. Ушбу масофа 3,34Å дан кам бўлганида циклизация осон амалга ошади.



Реакциянинг механизми:



Реакция япон кимёгари Сатору Масамунэ (1928) ва америкалик кимёгар Роберт Г. Бергман (1942) шарафига номланган.

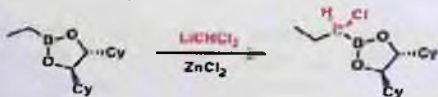
Darby, N.; Kim, C.U.; Salaun, J.A.; Shelton, K.W.; Takada, S.; Masamune, S. *J. Chem. Soc.* 1971, 23, 1516.

Jones, R. R.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 660.

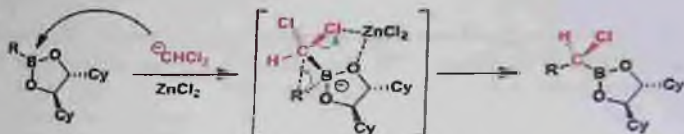
Bergman, R. G. *Acc. Chem. Res.* 1973, 6, 25.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015/01/masamune-bergman-reaction.html>

315. Маттесон реакцияси. Matteson Reaction, 1963. α -Галогенкарбанионлар иштирокида боронат бирикмаларининг бир углеродли гомологизацияси. Агар субстрат ёрдамчи хирал компонентга эга бўлса оралиқ бирикманинг қайта гуруҳланиши стереоселектив бўлиши мумкин.



Реакциянинг механизми. Реакция α -галогеналкилборонат комплекслари орқали ўтади. Ушбу комплекс 1,2-стереоспецифик миграция ва йүкотиладиган группанинг узилиши билан парчланади.



Реакция америкалик кимёгар Дональд Маттесон (1933) шарафига номланган.

Matteson, D. S.; Mah, R. W. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 2599.

Rathke, M. W.; Chao, E.; Wu, G. *J. Organomet. Chem.* 1976, 122, 145.

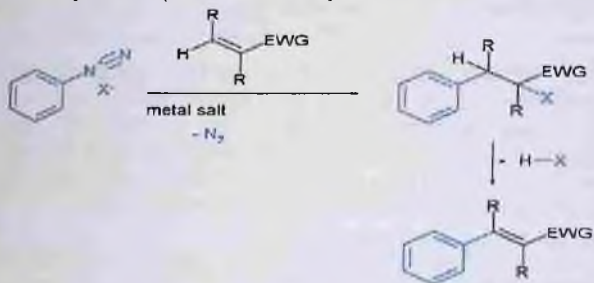
Matteson, D. S.; Majumdar, D. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 7588.

<https://en.chem-static.com/chem-static/?2016-05/matteson-reaction.html>

316. Меервейн арилланиши. Meerwein Arylation, 1939.

Активлашган қўш боғли тўйинмаган бирикмаларни диазоний тузлари билан конденсация реакциясига кириштириб ариллаш.

Реакциянинг механизми. Реакция ион ёки радикал механизмда кетиши мумкин. Кўпинча Ag ва Cl нинг C=C-боғи бўйича бирикиши юз беради. Ариллаш (галогенариллаш) йўналиши радикалнинг табиатига боғлиқ: R=Alk бўлганда β-ариллаш, R=Ar бўлганда эса арил қолдиғи R' ўриндошга нисбатан α-ҳолатга бирикади. Конъюгирланган диенлар, ацетилен, винил эфирлари, хинонлар ариллаш реакциясига киришади. α,β-Тўйинмаган карбон кислоталарнинг арилланиши декабоксилланиш билан ўтади. Қўшимча реакциялар: диазогруппани галоген атомига алмашилиши, азотнинг қайтарилиб ажралиши (дезаминланиш).



Реакция немис кимёгари Ганс Меервейн (1879-1965) шарафига номланган.

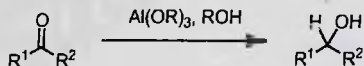
H. Meerwein, E. Buchner and K. van Emster, *J. Prakt. Chem.* [2] 152, 237 (1939).

Реакции и методы исследования органических соединений. Т. 1-22. Под ред.

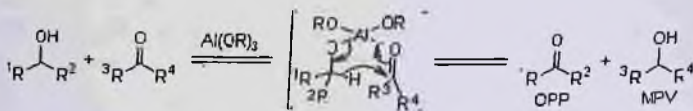
В.М.Родионова, Б.А.Казанского, И.Л.Кислянца, М.Химия, 1954-1971, т.11, с.225.

https://en.wikipedia.org/wiki/Meerwein_arylation

317. Меервейн-Понндорф-Верлей реакцияси. Meerwein-Ponndorf-Verley Reaction, 1925. Карбонил бирикмаларни алюминий спиртларга таъсирида спиртларга қайтариш:



Жараён қайтар ҳисобланади. Қайтар реакция спиртларни оксидлаш учун ишлатилади (Оппенауэр реакцияси). Реакцияга алифатик ва ароматик карбонил бирикмалар киришади. Альдегидлар кетонларга нисбатан осонроқ қайтарилади. Спирт компонентасининг α-углерод атомидан иккинчи компонентнинг карбонил углеродига томон алюминий билан катализланаётган гидрид силжиш, олти аъзоли оралик ҳолат орқали содир бўлади ва қайси маҳсулот мақсадга мувофиқ келишига қараб, Меервейн-Понндорф-Верлей (MPV) қайтарилиши деб, ёки Оппенауэр оксидланиши деб аталади. Агар мақсадга мувофиқ маҳсулот спирт бўлса реакция Меервейн-Понндорф-Верлей қайтарилиши сифатида қаралади. Реакцияда изопропанол гидрид донори сифатида фойдали, чунки ҳосил бўлаётган ацетонни реакцион аралашмадан ҳайдаш орқали йўқотиш мумкин.



Реакцияни 1925 йилда немис кимёгарлари Ганс Меервейн (1879-1965) ва Рудольф Шмидт, ва улардан мустақил равишда Альберт Верлей очганлар. Улар алюминий этоксид ва этанолнинг аралашмаси альдегидларни спиртларга қайтара олишини аниқладилар. Немис кимёгари Вольфганг Понндорф (1864-1949) реакцияни кетонларга татбиқ этиб, унинг қўлланиш соҳасини кенгайтирган.

H. Meerwein and R. Schmidt, *Ann.* 444, 221 (1925).

Verley, A. (1925). "Exchange of functional groups between two molecules. Exchange of alcohol and aldehyde groups". *Bull. Soc. Chim. Fr.* 37: 537-542.

Wolfgang Ponndorf (1926). "Der reversible Austausch der Oxydationsstufen zwischen Aldehyden oder Ketonen einerseits und primären oder sekundären Alkoholen anderseits". *Angewandte Chemie.* 39 (5): 138-143.

<https://www.archive.com/named-reactions/meerwein-ponndorf-verley-reduction>

https://en.wikipedia.org/wiki/MeerweinPonndorfVerley_reduction

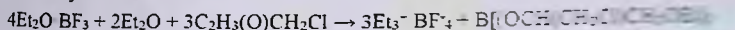
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/meerwein-ponndorf-verley-reduction.shtml>

318. Меервейн реагенти. Meerwein's reagent, 1937.

Триэтилоксонийнинг тетрафторборати $[(C_2H_5)_3O^+][BF_4^-]$ ушбу моддани кашф этган немис кимёгари Ганс Меервейн тарафидан Меервейн реагенти ёки Меервейн гузи деб аталади. Меервейн гузи турдош булган триметилоксонийнинг тетраборати ҳам яхши кўраги ва коммерция жиҳатидан топилиши осон препарат. Ушбу бирикмалар ок рангли каттик моддалар булиб, кутбли органик эриткичларда эрийди ва кучли алкилловчи агентлар ҳисобланади.



Триэтилоксонийнинг тетрафторборатини бор ушбу эфирлар, эфир ва эпихлоргидриннинг ўзаро таъсирлашуви натижасида олиб чиқиш мумкин:



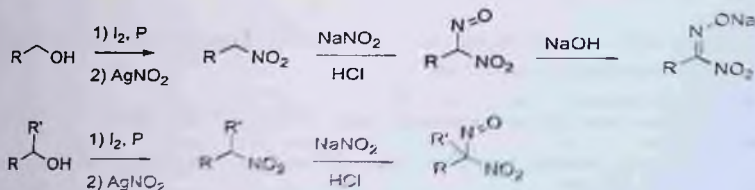
H. Meerwein; G. Hinz; P. Hofmann; E. Kroning & E. Pfeil (1937) "Die Oxoniumsalze, I". Journal für Praktische Chemie. 147 (10-12): 257.

H. Meerwein; E. Bettenberg; H. Gold; E. Pfeil & G. Wliffing (1940) "Die Oxoniumsalze, II". Journal für Praktische Chemie. 154 (3-5): 55.

https://en.wikipedia.org/wiki/Triethyloxonium_tetrafluoroborate

319. Мейер тести. Victor Meyer Test, 1872. Мейер тести

бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртларни, уларнинг HNO_2 билан реакцияси натижасида ҳосил бўладиган нитробирикмалари бўлиши фарқлашга асосланган. Реакциянинг биринчи босқичида спиртларни галоген ҳосилалари олинади, улар ўз навбатида нитроалканларга айлантирилади. Нитроалканларнинг HNO_2 билан ўзаро таъсир натижасида эритма қизил рангга кирса, спирт бирламчи эканлигини билдиради; эритма хлороформда кўк рангга кирса, спиртни иккиламчи эканлигидан далolat беради. Учламчи спиртлар Мейер тестини бермайди (салбий реакция), эритма рангсизлигича қолади:



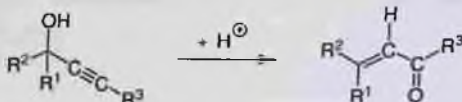
Реакция немис кимёгари Виктор Мейер (1848-1897) тарафидан номланган.

V. Meyer and O. Stuber, Ber. 5, 203 (1872).

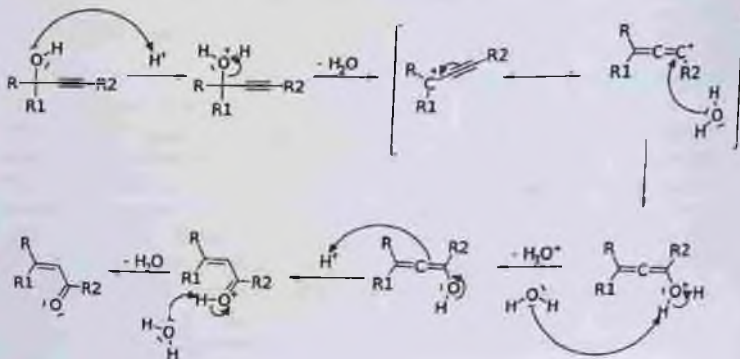
Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. Пер. с нем. под ред. Н. Н. Суворова М. "Химия", 1968, 944 с., с.442.

https://www.drugfuture.com/Organic/Name_Reactions/topics/ONR_CD_XML/ONR257.htm

320. Мейер-Шустер қайта ғурухланиши. Meyer-Schuster Rearrangement, 1922. Кислотали катализаторлар иштирокида учламчи ва иккиламчи ацетилен спиртларининг α,β -түйинмаган кетонларга ёки альдегидларга изомерланиши:



Реакциянинг механизми спиртнинг протонланишидан бошланади, бунда протонланган ацетилен спирти E1 реакцияси бўйича аллен ҳосил қилади. Карбокатионга сув молекуласининг хужуми ва депротонланиш таутомеризация билан ўтиб, α,β -түйинмаган карбонил бирикманинг ҳосил бўлишига олиб келади.



Реакция немис кимёгарлари Курт Генрих Мейер (1883-1952) ва Курт Шустер шарафига номланган.

Meyer, K. H.; Schuster, K. Ber. 1922, 55, 819.

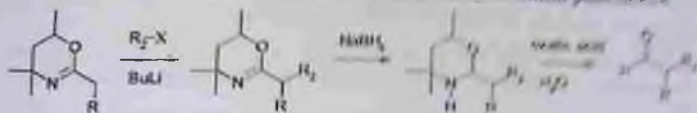
Houben - Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 Aufl., Bd 7, Tl 2a, Stuttg., 1973, S. 907-26;

Swaminathan, S.; Narayan, K. V. "The Rupe and Meyer-Schuster Rearrangements" Chem. Rev. 1971, 71, 429-438.

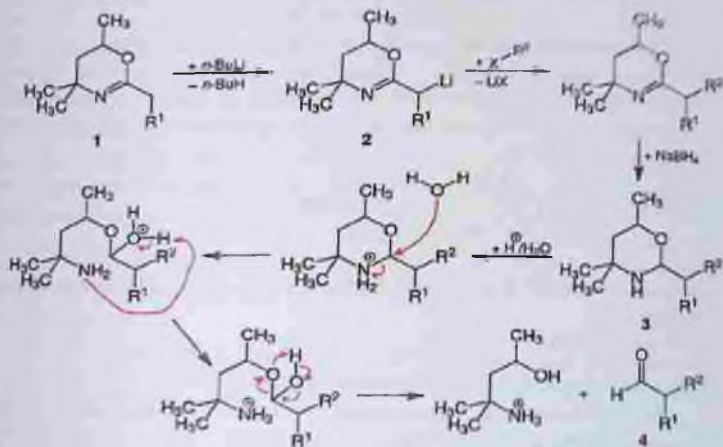
<https://snarchive.com/named-reactions/meyer-schuster-rearrangement>

https://en.wikipedia.org/wiki/Meyer-Schuster_rearrangement

321. Мейерс синтези. Meyers synthesis, 1969. Гидролизнинг гидролиз натижаида ноемметрик алдетиридан алдетиридан



Реакциянинг механизми. Мейерс синтезининг бугунги кундаги булган механизмининг хитой кимёгари Ченг Ван (1968) таъкидлаган. Дастлабки модда 2-ҳолатида алкин группасининг келтириб чиқарилиши 1,3-оксазиндан (1) иборат. Алкин группасининг α - протонини қураи гетероатомлар таъсирида СН-кислотини (буни²) келтириб чиқариб асослар (масалан, бутилилний) таъсирида депротонлаш, натижада хосиласига (2) олиб келади. Кейинги босқичда ушбу модда азот (имин) натрий боргидриди таъсирида кайтарилиб, тасвирида тетрагидрооксазин (3) сув ва оксиген кислотаси таъсирида гидролизга учрайди ва альдегид (4) хосил бўлишига олиб келади.



($R^1 = H, Alkyl, Aryl$ $R^2 = Alkyl, Benzyl, Allyl, n-Bu$ or $n-Butyl$, $X = Cl, Br, I$)

Реакция америкалик кимёгар Альберт Мейерс (1932-2007) шарафига номланган.

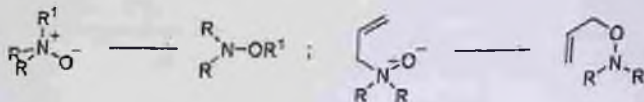
Albert I. Meyers, Aiko Nabeya, H. Wayne Adickes, Ieva R. Politzer. Aldehydes from dihydro-1,3-oxazines. I. Synthesis of aliphatic aldehydes and their C-1 deuterated derivatives. J. Am Chem. Soc. 1969; 91(3); 763-764.

Albert I. Meyers, Aiko Nabeya, H. Wayne Adickes, J. Michael Fitzpatrick, G. Ray Malone, and Ieva R. Politzer. Aldehydes from dihydro-1,3-oxazines. II. Synthesis of .alpha.,beta.-unsaturated aldehydes and their C-1 deuterated derivatives J. Am. Chem. Soc. pp 764 - 765; 1969.

Albert I. Meyers, H. Wayne Adickes, Ieva R. Politzer, and Warren N. Beverung Aldehydes from dihydro-1,3-oxazines. III. Synthesis of cycloalkancarboxaldehydes. J. Am. Chem. Soc. pp 765 - 767; 1969.

https://en.wikipedia.org/wiki/Meyers_synthesis

322. Мейзенгеймер қайта ғурухланиши. Meisenheimer Rearrangement, 1919. Учламчи аминлар N-оксидларининг азот атмосферасида ишқор билан қиздирилганда диалмашинган гидроксилламинларнинг О-эфирларига қайта ғурухланиши. О, N, N-алмашинган гидроксилламинларнинг учламчи аминоксидлардан [1,2]-R группанинг миграцияси ёки R' = аллил бўлган ҳолатда [2,3]-сигматроп қайта ғурухланиши.



Реакциянинг механизми. Қайта ғурухланишга иминларнинг N-оксидлари ҳам киришади. Қушимча жараёнлар: оралик эркин радикалларнинг димеризацияси, амин оксидларининг гидратацияси, Коуп буйича элиминланиш, оксидланиш – қайтарилиш парчаланиши.



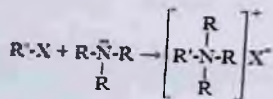
Реакция немис кимёғари Якоб Мейзенгеймер (1876-1934) шарафига номланган.

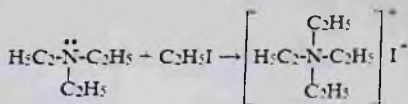
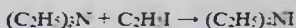
J. Meisenheimer, Ber. 52. 1667 (1919).

N. Castagnoli, Jr. Et al., - 1,2-перезгруппировки: Tetrahedron 26, 4319 (1970).

<https://synarchive.com/named-reactions/meisenheimer-rearrangement>

323. Меншуткин реакцияси. Menshutkin reaction, 1890. Учламчи аминларнинг алкилгалогенидлар билан алкилланиб, түртламчи аммоний тузларини ҳосил қилиши. Реакция одатда кутбли эритувчиларда олиб борилади, масалан, ацетонитрилда.

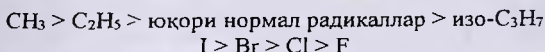




Реакция тўртламчи аммоний тузларини олишда ташлаш усулидан иборат. Баъзи фазалараро кўчириш катализаторлари Меншуткин реакциясига асосан тайёрланиши мумкин, масалан, триэтиламин ва бензилхлориднинг ўзаро таъсирлашуви натижасида триэтилбензиламмонийхлориднинг (ТЕВА) олиниши



Реакциянинг тезлиги азот атомидаги ўриндошлар ва галоген табиатига боғлиқ (масалан, трифениламин алкилланмайди). Реакциянинг тезлиги ўриндошлар ҳажми ортиши билан ва галоген атомининг табиатига қараб қуйидаги қатор бўйича камайиб боради



Меншуткин реакциясида алкилловчи агент сифатида электронакцептор ўриндошлар таъсирида активлашган галогенаренлар ҳам ишлатилиши мумкин, масалан, 2,4-динитрохлорбензол. Меншуткин реакцияси нуклеофил ўрин олиш реакцияси бўлиб, классик S_N2 механизм бўйича, арилгалогенидлар учун эса S_NAr механизм бўйича кетади. Реакция рус кимёгари Николай Александрович Меншуткин (1842-1907) шарафига номланган.

N. Menšutkin. Z. Physik. Chem. 5 (1890) 589.

N. Menšutkin. Z. Physik. Chem. 6 (1890) 41.

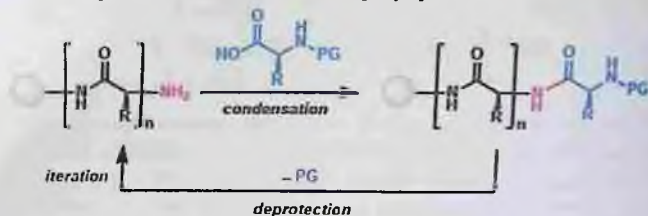
Вацуро К. В., Миценко Г. П. Именные реакции в органической химии / М.: 1976.

https://en.wikipedia.org/wiki/Menshutkin_reaction

<https://lumiya-online.ru/inimnye-reakcii/reakciya-menshutkina.html>

324. Меррифилд қаттиқ фазада пептид синтези. Merrifield Solid-Phase Peptide Synthesis, 1963. Америкалик биокимёгар, Нобель мукофотининг лауреати (1984) Роберт Брюс Меррифилд (1921-2006) тарафидан ишлаб чиқилган қаттиқ фазада пептид синтези (SPPS - solid phase peptide synthesis) пептидлар ва катта бўлмаган оксиллар синтезида йирик ютуқ бўлди. Қаттиқ фазада пептид синтези, классик

суяқ фазада пептид синтезига (LPPS - liquid phase peptide synthesis) нисбатан тезроқ амалга ошади ва юқори унум билан натижаланади.



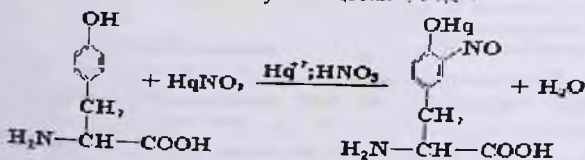
Ушбу усулнинг афзалликлари жуда катта. Ҳар бир оралик маҳсулотни ажратиб олиш муолажасининг оддий ювиш билан алмаштирилиши кўп вақтни иқтисод қилишга имкон беради. Бундан ташқари, ҳар бир алоҳида босқичда реакция унумини 99,5% ва ундан ҳам юқорироқ кўрсаткичгача ошириш мумкин, бундай кўрсаткичларга оддий синтетик ёндошишлар орқали етишиш мумкин эмас эди. Шундай қилиб, юқорида келтирилган мисолда охириги умумий унум 0,003% дан 61,0% гача оширилган. Ва ниҳоят, ушбу усулни автоматлаштириш мумкин бўлган, ҳозирги вақтда пептидларнинг автоматик синтезаторлари ишлаб чиқилган ва сотувда бор. Ушбу усул ёрдамида минглаб турли пептидлар синтез қилинган. Бундан ташқари, ушбу методология органик синтезга мутлақо янги ёндошишдан иборатдир.

Merrifield, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 2149.

Chang, C.-D.; Meienhofer, J. *Int. J. Pept. Protein Res.* 1978, 11, 246.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014-02/merrifield-solid-phase-peptide-synthesis.html>

325. Миллон реагенти. Millon's reagent, 1849. Миллон реагенти $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ва $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ ларнинг HNO_2 изларини сақлаган суялтирилган HNO_3 даги эритмаси - тирозин билан таъсирлашиб, тирозин нитробироксидининг пушти-қизғиш рангли симобли тузини нитрозотирозиннинг симобли тузини ҳосил қилади:



Тирозин нитроҳосиласининг симобли тузи

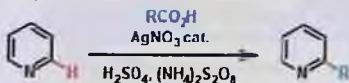
Реакция француз кимёгари Эжен Огюст Николя Миллон (1812-1867) шарафига номланган.

В.П.Добрынина, Е.А.Светникова. Руководство к практическим занятиям по биологической химии. Учебное пособие / М.: Медицина. – 1967. – С.13.

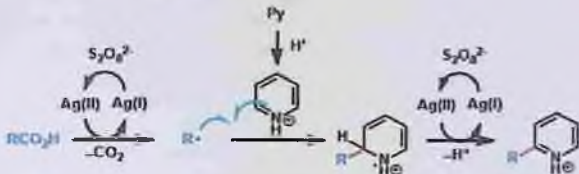
<https://xumuk.ru/encyklopedia/2622.html>

<https://gufo.me/dict/medical-encyclopedia>

326. Миниши реакцияси. Minisci Reaction, 1971. Миниши реакцияси электрондефицитли гетероароматик ҳалкаларни углерод радикаллари билан туғридан-туғри функционализациясини амалга ошириш имконини беради. Радикалнинг ўтмишдоши кўпинча карбон кислота ва бир электронли оксидловчи комбинациясидан иборат бўлади, аммо C-H боғини активлаштиришнинг бошқа шароитлари ҳам қўлланилиши мумкин:



Реакциянинг механизми. Қабул қилинган умумий механизмда радикал протонланган электрофил гетероароматик ҳалқага бирикади. Бунда қўшимча маҳсулот сифатида ацилланган ароматик ҳалкаларнинг ҳосил бўлиши кузатилади.



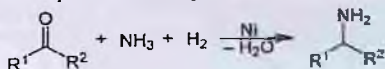
Minisci, F.; Bernardi, R.; Bertini, F.; Galli, R.; Perchinummo, M. *Tetrahedron* 1971, 27, 3575.

Minisci, F.; Vismara, E.; Fontana, F.; Morini, G.; Serravalle, M.; Giordano, C. *J. Org. Chem.* 1987, 52, 730.

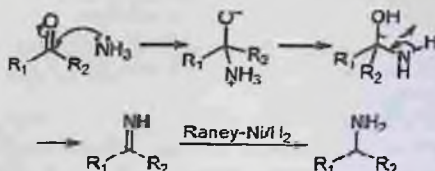
Minisci, F.; Vismara, E.; Fontana, F. *Heterocycles* 1989, 28, 489.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2016/03/minisci-reaction.html>

327. Миньонак реакцияси. Mignonas Reaction, 1921. Альдегид ёки кетонларни никель катализатори иштирокида суюқ аммиак ва абсолют этанол муҳитида каталитик гидрогенлаш натижасида аминларнинг ҳосил бўлиши реакцияси. Ароматик альдегидларнинг алифатик альдегидларга нисбатан реакцияи қобилияти анча юқори:



Реакциянинг механизми:



Реакция француз кимёгари Жорж Миньонак шарафига номланган.

G. Mignonas, *Compt. Rend.* 172, 223 (1921).

F. Randvere, *Anal. farm. bioquim.* (Buenos Aires) 18, 81 (1948).

Органические реакции. Сб. 1-10. Пер. с англ. Под ред. К. А. Кочешкова и Н. Ф. Луценко. М., Издательство, 1948-1960, т. 5, с. 347.

<https://onlinelibrary.wiley.com>

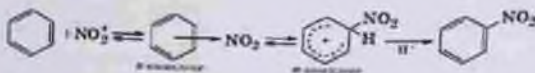
<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR261.htm>

<https://www.lookchem.com/Chempedia/Basic-Chemical-Chemical-Reaction/8449.html>

328. Митчерлих реакцияси. Mitscherlich reaction, 1834.

Тегишли шароитларда углеводородларга нитрат кислота таъсирида нитробирикмалар ҳосил бўлади. Бу муҳим реакцияни ароматик углеводородларга нисбатан биринчи марта немис кимёгари Эйльхард Митчерлих (1794-1863) кашф этган. 1834 йилда Митчерлих бензолга тутовчи нитрат кислота билан ишлов бериш натижасида нитробензолни (мирбан мойи) олди. 1842 йилда Н.Н.Зинин тарафидан нитробензолни қайтариб анилин олиш реакцияси очиқландан сўнг нитролаш реакциясининг амалий аҳамияти ошиб кетди.

Реакциянинг механизми:



Н.Н.Ворожцов. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей / М.: 1934. - Госхимтехиздат. - С. 43.

Е.Ю. Орлова. Химия и технология бризантных и взрывчатых веществ / М.: 1960. - Оборонгиз - С. 14.

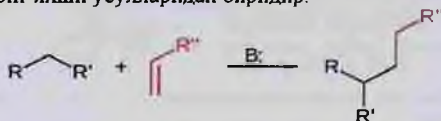
http://window.edu.ru/catalog/pdf/151470_77470_58560?p_page=10

<https://www.chem21.info/info/14384>

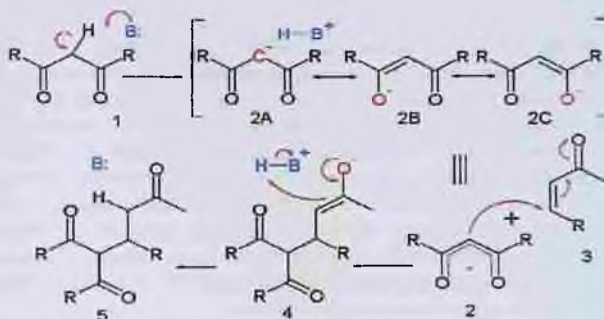
329. Михаэль конденсацияси. Michael condensation, 1887.

Активлашган C=C боғга, асослар иштирокида, реакция қобилияти юқори бўлган моддаларнинг нуклеофил бирикиши. Органик синтезда кенг қўлланилади. Михаэль реакцияси – карбанион ёки бошқа нуклеофил агентнинг α,β-тўйинмаган карбонил бирикмага нуклеофил бирикишидир. Ушбу реакция конъюгирланган бирикши

реакцияларининг катта синфига тааллуқли бўлиб, С-С боғини ҳосил қилишнинг энг яхши усулларида биридир.



Реакциянинг механизми. Нуклеофил агент сифатида (1) модда иштирок этган реакциянинг механизми қуйидаги кўринишга эга. (1) модданинг депротонланиши электрон-акцептор карбонил группалар билан барқарорлашган (2) маҳсулотнинг ҳосил бўлишига олиб келади. 2A – 2C структуралар резонанс структуралар бўлиб, уларнинг иккитаси енолят ионлардир. Ҳосил бўлган нуклеофил электрофил алкен (3) билан конъюгирланган бирикиш реакцияси натижасида (4) моддани ҳосил қилиб таъсирлашади. Реакциянинг якуновчи босқичида ҳосил бўлган енолят-ион (5) моддани ҳосил қилиб протонланади.



Реакция америкалик кимёгар Артур Михаэль (1853-1942) шарафига номланган.

Michael, A. (1887). "Ueber die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren" [On the addition of sodium acetoacetate- and sodium malonic acid esters to the esters of unsaturated acids]. *Journal für Praktische Chemie*. 2nd series. 35: 349–356.

N. C. Ross and R. Levine, *J. Org. Chem.* 29, 2341 (1964).

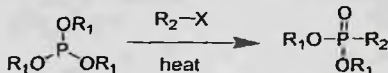
H. Feuer et al., *J. Org. Chem.* 26, 1061, 1348 (1961); 28, 339 (1963).

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/michael-addition.shtml>

https://en.wikipedia.org/wiki/Michael_reaction

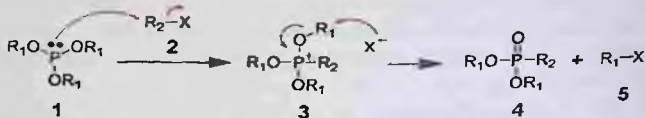
330. Михаэлис-Арбузов реакцияси. Michaelis-Arbuzov Reaction, 1898. Классик вариантда учалкилфосфитларнинг

алкилгалогенидлар таъсирида алкилланиши
диалкилфосфонатларнинг ҳосил бўлиши реакцияси:



Учалкилфосфит ва алкилгалогенидларнинг R1 ва R2 ўриндошлари бир хил бўлган ҳолатда ушбу реакция Арбузов қайта гуруҳланиши деб номланади.

Реакциянинг механизми. Реакция оралик фосфоний тузларининг ҳосил бўлиши ва уларнинг қайта гуруҳланиши оркали ўтади. Биринчи боскичда учалкилфосфитнинг (1) алкилгалогенид (2) таъсирида S_N2 механизми бўйича алкилланиши натижасида учалкилфосфоний тузи (3) ҳосил бўлади:



Реакциянинг кейинги боскичда алкоксигруппанинг электрофил углерод атомига галогенид-ионининг нуклеофил ҳужуми натижасида алкилгалогенид (5) ажралиб чиқади ва диалкилфосфонат (4) ҳосил бўлади. Реакциянинг ушбу боскичи Арбузов қайта гуруҳланиши номини олган. Реакция 1898 йилда немис кимёгари Август Михаэлис (1847-1916) тарафидан очилган ва кейинчалик рус олими Александр Эрминингельдович Арбузов (1877-1968) тарафидан муфассал тадқиқ этилган. Ҳозирги вақтда Михаэлис-Арбузов реакцияси нафақат фосфитлардан фосфонатларни синтез қилиш учун, балки уч валентли фосфорнинг тулик эфирларини алкиллаш оркали C-P боғли фосфорил бирикмаларни синтез қилишда қўлланилади.

A. Michaelis, R. Kaehne. Ueber das Verhalten der Jodalkyle gegen die sogen. Phosphorsäureester oder O-Phosphine. Chem. Ber. 1898, 31, 1048-1053.

A. Arbuzov J. Russ. Phys. Chem. Soc. 1906, 38, 687.

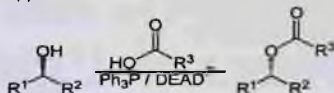
A. K. Bhattacharya, G. Thyagarajan. Michaelis-Arbuzov rearrangement. Chem. Rev. 1981, 81, 415-430.

<https://www.sigma-aldrich.com/named-reactions/michaelis-arbuzov-rearrangement>

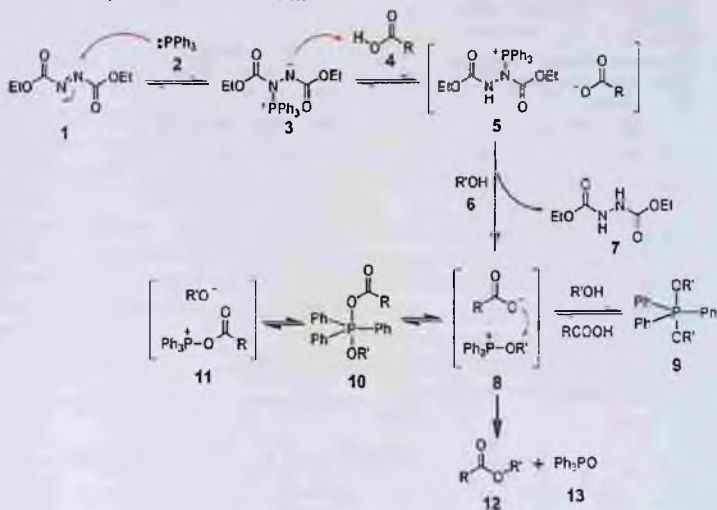
<http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/arbuzov-reaction.shtml>

331. Мицунобу реакцияси. Mitsunobu reaction, 1967. Мицунобу реакцияси натижасида трифенилфосфин ва диэтилазодикарбоксилат (C₂H₅O₂CN=NCOC₂H₅, DEAD) ёки диизопропилазодикарбоксилат (DIAD) таъсири остида спиртларнинг гидроксил группасининг турли функционал группаларга айланиши юз беради. Кимёвий жихатдан бу

реакция молекулалараро дегидратациядир. DEAD ва DIAD кўп реакцияларда ишлатилса ҳам, асослилиги кучли нуклеофиллар қўлланилишини енгиллаштирувчи бошқа азодикарбоксилатлар ҳам мавжуд. Бу ходисани Ойо Мицунобу аниқлаган. Реакция фосфин ва азодикарбоксилатни бирга -10°C да ТГФ ёки толуол муҳитида қўшиш билан оқ чўкма (ёки суспензия) ҳосил бўлгунча олиб борилади. Ушбу оқ суспензия илиднинг ўзидир. Сўнгга нуклеофилнинг эритмаси ва спирт биргаликда ушбу суспензияга қўшилади ва қайтар совутгич ўрнатиб, қайнатилади.



Реакциянинг механизми:



Реакциянинг механизми анча мураккаб. Оралиқ маҳсулотларнинг идентификацияси ва уларнинг роли баҳс-мунозараларга сабаб бўлган. Дастлаб трифенилфосфиннинг (2) диэтилазодикарбоксилатга нуклеофил ҳужуми натижасида оралиқ бетаин (3) ҳосил бўлади. Бетаин (3) карбон кислотани (4) депротонлаши натижасида ион жуфти (5) ҳосил бўлади. DEAD нинг ўзи спиртни (6) депротонлаб,

алкоксид ҳосил бўлишига олиб келади. Алкоксид эса оксифосфоний ионининг (8) ҳосил бўлишига олиб келиши мумкин. 8 – 11 оралиқ маҳсулотларнинг ўзаро нисбати ва бир-бирига айланиши карбон кислотасининг рК қийматига ва эритувчининг қутбилилигига боғлиқ. Фосфор сақлаган оралиқ маҳсулотлар бир нечта бўлишига карамасдан, карбоксилат-анионнинг оралиқ маҳсулотга (8) ҳужуми ягона маҳсулдор йўл бўлиб, кутилаётган маҳсулотга (12) ва трифенилфосфин оксидига (13) олиб келади. Мицунобу реакцияси органик кимёда муҳим аҳамият касб этади, унга бир неча таҳлилий мақолалар бағишланган. Реакция япон кимёгари Ойо Мицунобу (1934-2003) шарафига номланган.

Mitsunobu, O.; Yamada, Y. *Bull. Chem. Soc. Japan* 1967, 40, 2380–2382.

The Use of Diethyl Azodicarboxylate and Triphenylphosphine in Synthesis and Transformation of Natural Products Mitsunobu, O. *Synthesis* 1981, 1–28.

Castro, B. R. *Org. React.* 1983, 29, 1.

Hughes, D. L. *Org. React.* 1992, 42, 335–656.

Hughes, D. L. *Org. Prep.* 1996, 28, 127–164.

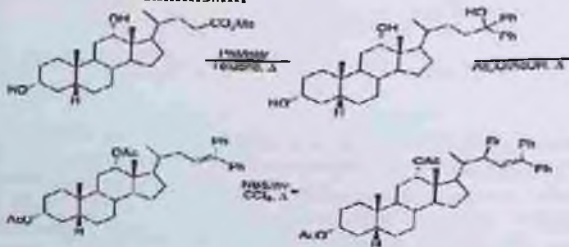
<https://synarchive.com/named-reactions/mitsunobu-rearrangement/>

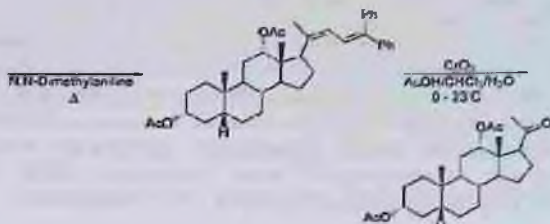
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/mitsunobu-reaction.shtml>

https://www.tcchemicals.com/assets/brochure-pdfs/Brochure_R5044_E.pdf

332. Мишер дегградацияси. Miescher Degradation, 1944. Ут кислоталари (желчные кислоты) метил эфирларининг учламчи спиртга айлантирилиши, кетидан дегидратацияланиши, бромланиши, дегидрогалогенланиши ва диеннинг оксидланиши натижасида занжири қискарган кетоннинг ҳосил бўлиши. Бунда карбон кислоталар углерод занжирининг, уларнинг эфирларини учламчи спиртлар олиш босқичигача парчалаб, уни дифенилэтан ҳосиласигача дегидратацияга учратиб, ҳосил бўлган моддани N-бромсукцинимид билан қуш боғнинг α -ҳолатига бромлаш, ва хром ангидриди билан тегишли кетонларгача оксидлаш содир бўлади.

Реакциянинг механизми:





Синтезнинг мураккаблиги ва қўп босқичли эканлигига қарамадан маҳсулот унуми қониқарлидир.

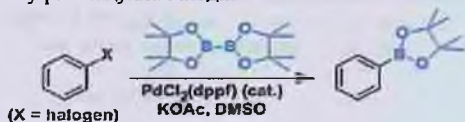
C. Meystre, H. Frey, A. Wettstein, K. Miescher, *Helv. Chim. Acta* 27, 1815 (1944).

Физер Л., Физер М. Стероиды, Мур, 1964, с.560.

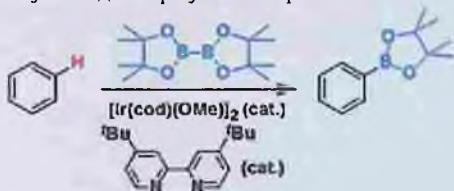
https://www.drugfuture.com/Organic/Name_Reactions/topics/OMR_CD_A.M.ear261.htm

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470638859.conrr435>

333. Мияура-Исияма-Хартвиг реакцияси. Miyaura-Ishiyama-Hartwig Borylation, 1995. Синтетик муҳим арил-алкенилбор бирикмалари тегишли галогенидлардан ўткинчи металллар иштирокида катализ юли билан синтез қилиниши мумкин. Бис-(пинаколат)диборон одатда бор элементи манбаи сифатида ўзининг барқарорлиги, ишлатишда қулайлиги ва коммерция жихатидан мавжудлиги туфайли қўлланилади.



Иридий ва родий катализаторлари иштирокида C-H боғини бевосита борлаш реакциялари ҳақида маълум қилинган, бунда галогенланган ўтмишдошлар бўлиши шарт эмас.



Реакция япон кимёгарлари Норио Мияура, Тацуя Исияма ва америкалик кимёгар Джон Хартвиг шарафига номланган.

Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* 1995, 60, 7508.

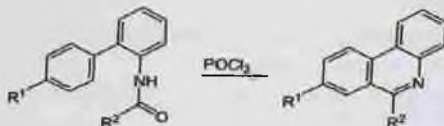
Ishiyama, T.; Takagi, J.; Ishida, K.; Miyaura, N.; Anastasi, N. R.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 390.

Takagi, J.; Takahashi, K.; Ishiyama, T.; Miyaura, N. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 8001.

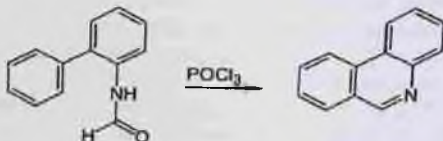
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/10/miyaura-takahashi-iishiyama-hartwig-horvath.html>

334. Морган-Уоллс реакцияси. Morgan-Walls-Reaktion, 1931.

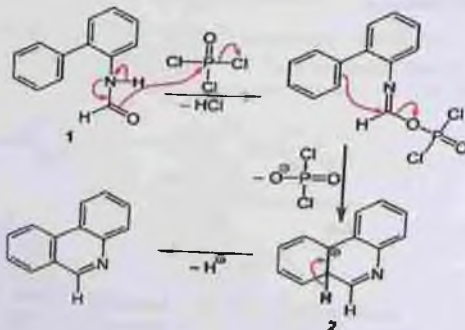
Морган-Уоллс реакцияси фенантридин ва унинг ҳосилаларининг синтезидир. Реакция фосфор оксихлориди иштирокида N-ацил-2-аминобифенил молекуласидаги ички молекуляр ҳалқа ҳосил бўлишини ва фенантридин ҳосиласи олинишини тавсифлайди:



Фенантридиннинг ўзи Морган-Уоллс реакцияси бўйича қуйидагича ҳосил бўлади:



Реакциянинг механизми. Дастлабки модданинг (1) формил группасига фосфор оксихлориди таъсирида HCl ажралиб чиқади. Сўнгра фосфордихлоридат ажралиши билан ҳалқа ёпилади ва оралик модда (2) ҳосил бўлади. Оралик модданинг депротонланиши натижасида охириги маҳсулот - фенантридин ҳосил бўлади.

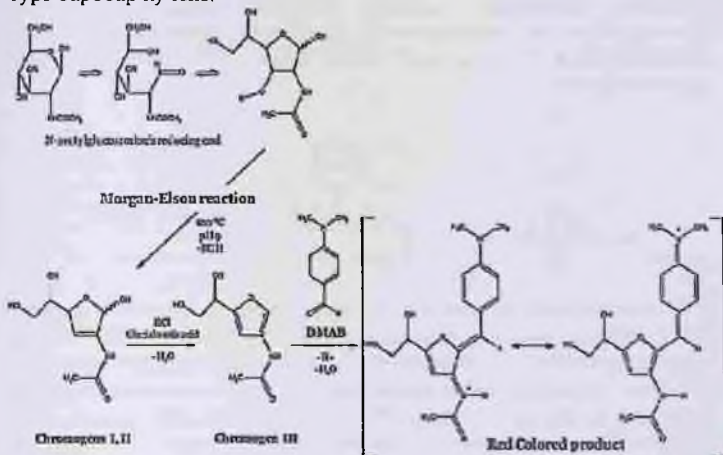


Реакцияни инглиз кимёгарлари Гилберт Томас Морган (1872-1940) ва Лесли Перси Уоллс Пикте-Губерт реакциясини оптималлаштириш мақсадида ишлаб чиққанлар.

Gilbert Thomas Morgan, Leslie Percy Walls: CCCXXXV.—Researches in the phenanthridine series. Part I. A new synthesis of phenanthridine homologues and derivatives. In: *Journal of the Chemical Society*. 1931, S. 2447–2456.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Morgan-Walls-Reaktion>

335. Морган-Эльсон реакцияси. Morgan-Elson-reaction. N-ацетилгексозаминларнинг ишқор билан реакцияси (pH9-10, 100°C) натижасида ҳосил бўлувчи маҳсулотларнинг Эрлих реагенти (диметиламинбензальдегид, ДМАБ) билан таъсирлашиши пурпур-қизил рангли маҳсулот ҳосил бўлишига олиб келади. Ушбу хромоген моддаларнинг табиати кейинроқ аниқлаштирилган. N-ацетилглюкозаминни ишқор билан қайта ишлаш натижасида ҳосил бўлган хромогенлар асосан ангидроуглеводнинг фураноза шаклидан ва 5-диоксиэтил-3-ацетидамофурандан иборат эканлиги кўрсатилган. D-қатор гексозаминларининг барчаси бир хил хромоген моддани ҳосил қилади, чунки C5 дан ташқари барча асимметрик марказлар ишқорий муҳитда парчаланаяди. Бироқ, N-ацетил-О-галактозаминга ишқорий ишлов бериш натижасида ҳосил бўлган хромоген рангининг интенсивлиги N-ацетил-О-глюкозаминга ишқорий ишлов бериш натижасида олинган хромоген модда рангининг интенсивлигидан тўрт баробар кучсиз.

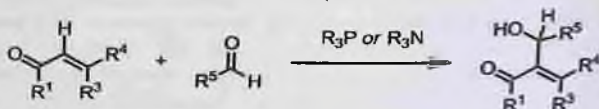


Морган-Эльсон реакцияси – боғланган ёки эркин гексозаминларни аниклаш учун колориметрик реакциядир. Тадқиқ этилаётган намуна ишқорий эритмада ацетилацетон билан пиррол ҳосиласи ҳосил бўлгунча киздирилганда кизил рангли маҳсулот ҳосил бўлади.

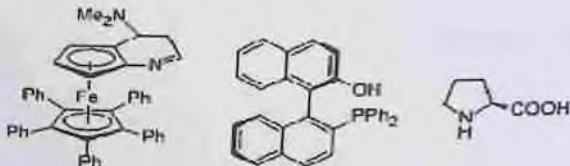
Н.К.Кочетков, А.Ф.Бочков, Б.А.Дмитриев, А.И.Усов, О.С.Чижов, В.Н.Шибанов. *Химия углеводов* / М.: Химия – 1967. – 672С.

<https://www.researchgate.net/figure/Morgan-Elson-reaction-adapted-from-284-fig17-262499205>

336. Морита-Бейлис-Хиллман реакцияси. Morita-Baylis-Hillman Reaction, 1968. Альдегидларнинг электронакцептор гуруҳлар билан активлашган алкенлар билан реакцияси, учамчи фосфинлар/аминлар иштирокида аллил спиртларининг ҳосил бўлишига олиб келади. Реакцияни 1968 йилда япон кимёгари К.Морита тақлиф этган, Энтони Б. Бейлис ва Мелвилл Э.Д. Хиллман тарафидан муфассал тадқиқ этилган (DABCO катализи):

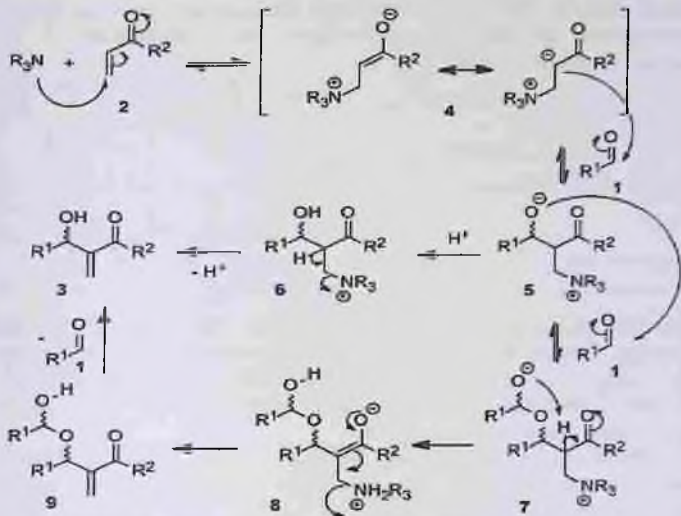


DABCO (1,4-диазабикло [2,2,2] октан) - $N_2(C_2H_4)_3$ – рангсиз каттик модда, юкори нуклеофил амин-асос, катализатор ва реагент сифатида полимеризацияда ва органик синтезда ишлатилади. Кўпинча катализатор сифатида DABCO, хинуклидин, хинин алкалоидлари ва учалмашинган фосфинлар ишлатилади. Хирал катализаторлар ишлатилганда оптик актив маҳсулотларни олиш мумкин бўлади.



Реакциянинг механизми. Учамчи амин активлашган алкенга (2) цвиттер-ионли енолятни (4) ҳосил қилиб бирикади. Шу тарзда типик электрофил нуклеофилга айланади (бензоин конденсацияси ва Штеттер реакцияси билан солиштиринг). Енолят (4) альдегидга (1) бирикади ва протонлангандан сўнг (6) бирикмага олиб келади, у ўз навбатида катализаторни (учламчи аминни) узиб юборади ва

натижада аллил спирти (3) ҳосил бўлади. Реакция кинетикасининг ҳозирги замонавий тадқиқ этилишига кўра баъзи субстратлар учун механизм бир мунча бошқа йўлда кетади. Интермедиат (5) иккинчи молекула альдегид билан таъсирлашиб (7) интермедиатга олиб келади, у протон кўчирилгандан сўнг (8) интермедиатни беради. Интермедиат (8) дастлабки катализатор ва (9) бирикмага парчаланади ва альдегидни (1) йўқотгандан сўнг аллил спиртига (3) олиб келади:



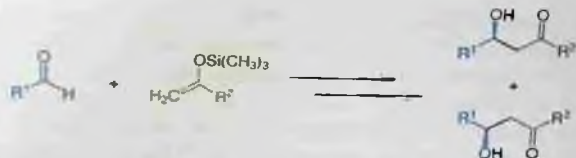
K. Morita, Z. Suzuki, H. Hirose. *A Tertiary Phosphine-catalyzed Reaction of Acrylic Compounds with Aldehydes*. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968, 41, 2815.

A. B. Baylis, M. E. D. Hillman. German Patent 2155113, 1972.

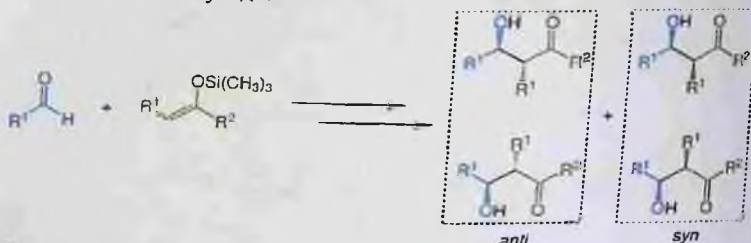
https://en.wikipedia.org/wiki/Baylis-Hillman_reaction

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/baylis-hillman-reaction.shtml>

337. Мукаяма альдоль реакцияси. Mukaiyama-Aldolreaction, 1973. Мукаяма альдоль реакцияси ёки Мукаяма реакцияси 1970-йилларнинг бошида япон кимёгари Торуки Мукаяма тарафидан тақлиф этилган. Ушбу реакция С-С боғларини ҳосил қилишда муҳим саналган қарама-қарши альдоль реакциясининг бир шаклидир. Реакция Мукаяма-Майкл реакцияси билан боғлиқ. Реакцияда силланган еноллар Льюис кислотаси иштирокида карбонил бирикмага қўшилади. Энг оддий ҳолатда (R₂=H) ва хирал катализаторлар қўлланмаганда реакция қуйидагича ўтади:



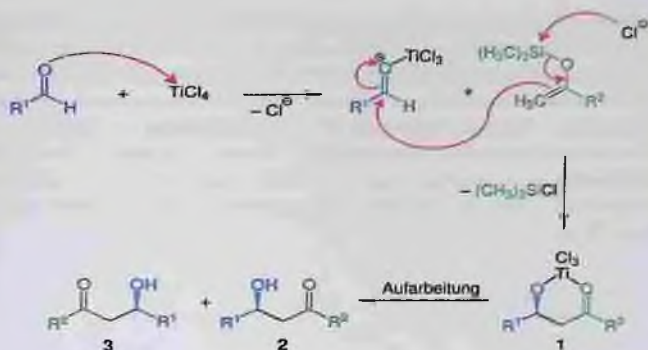
Реакция давомиди иккита маҳсулотларнинг аралашмаси - рацемат ҳосил бўлади. Тегишли силилланган енолларнинг цис- ва транс-изомерлари аралашмаси ишлатилганда эса реакциянинг 4 та маҳсулоти ҳосил бўлади:



Син-диастереомер ҳам, анти-диастереомер ҳам рацемат ҳолида учрайди. Реакция натижасида қайси стереоизомернинг ҳосил бўлиши дастлабки моддалар, реагентлар ва реакциянинг устун шароитларига боғлиқ. Реакцияда турли ҳил Льюис кислоталарини ҳам, Льюис асосларини ҳам ишлатиш мумкин.

Реакциянинг механизми. Бўлиши мумкин бўлган механизм Ласло Кюрти ва Барбара Чако тарафидан “Органик синтезда номли реакцияларнинг стратегик қўлланиши” (*László Kürti, Barbara Czako: Strategic applications of named reactions in organic synthesis: background and detailed mechanisms. Elsevier Academic Press, Amsterdam / Boston 2005*) номли китобда келтирилган.

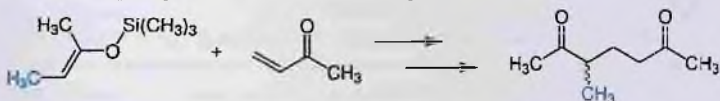
Кўргазмалар бўлиши учун реакциянинг механизмида $R_2 = H$ ҳолати учун энг оддий ҳолат келтирилган. Реакцияда катализатор сифатида Льюис кислотаси $TiCl_4$ ишлатилади. Реакциянинг биринчи босқичида альдегиднинг карбонил группаси Льюис кислотаси қўшилиши билан активлашади. Сўнгра силаннинг қўш боғи активлашган карбонил группасига ҳужум қилади ва янги углерод-углерод боғини ҳосил қилади. Реагент (1) силилхлорид ажралиб чиқкандан сўнг ҳосил бўлади. (2) ва (3) альдолларнинг рацематини реакция аралашмаси қайта ишлаб, яъни гидролизга учратиб, сўнгра ажратиб олинади.



Teruaki Mukaiyama, Koichi Narasaka, Kazuo Banno: New Aldol Type Reaction. In: Chemistry Letters. Band 2, Nr. 9, 1973, S. 1011–1014.
<https://de.wikipedia.org/wiki/Mukaiyama-Aldolreaktion>

338. Мукайяма-Михаэль реакцияси. Mukaiyama-Michael-Reaktion, 1974. Мукайяма-Михаэль реакцияси ёки Мукайяма-Михаэль бирикиши 1974 йилда япон кимёгари Терауки Мукайяма (1927–2018) тарафидан биринчи бор эълон қилинган. Реакцияда енол силанлар α,β -гўйинмаган карбонил бирикмаларга қўшилади. Ушбу реакция Мукайяма альдолъ конденсацияси билан, ҳамда Михаэль бирикиши билан боғлиқ.

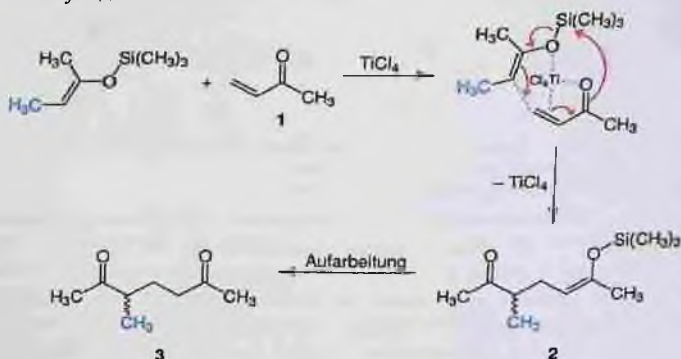
Мукайяма-Михаэль реакциясини турли енолсиланлар ва α,β -гўйинмаган карбонил бирикмалар билан ўтказиш мумкин. Катализатор сифатида Льюис кислоталари ишлатилади.



Метил группалар иштирок этаётган вариантга қўшимча равишда бошқа турли алкил ва арил радикалларни ҳам ишлатиш мумкин. Силиланган еноллар ўрнига силилацеталлар ишлатиш мумкинлиги тадқиқотлар натижасида кўрсатилган.

Реакциянинг механизми. Механик жиҳатдан Мукайяма-Михаэль реакцияси асослар иштирокида катализ қилинувчи Михаэль бирикишининг аналогидир. Реакциянинг бўлиши мумкин бўлган механизми қўйида келтирилмоқда. Ишлатилаётган Льюис кислотаси ($TiCl_4$) атрофида комплекс ҳосил бўлиши ушбу механизмда муҳим аҳамиятга эга. Реакциянинг дастлабки босқичида карбонил

бирикманинг (1) қўш боғлари триметилсилил группасидаги кремний атомига хужум қилади. Сўнгра ишлатилаётган енолсиланнинг кетон шакли ҳосил бўлади. Ушбу кетон янги углерод-углерод боғини ҳосил қилади. Тавсифланаётган жараён мослашган ҳолда кетади. Катализатор ажралиб чиққандан сўнг интермедиатнинг (2) син- ва анти-диастереомерлари аралашмаси ҳосил бўлади. Реакцион аралашмани қайта ишлангандан сўнг, яъни гидролиздан сўнг реакция маҳсулоти (3) ҳам син- ва анти-диастереомерлар аралашмаси ҳолида ҳосил бўлади.



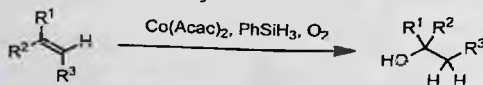
Реакция япон кимёгари Теруаки Мукайяма (1927-2018) тарафидан 1974 йилда очилган.

Koichi Narasaka, Kenso Soai, Teruaki Mukaiyama: The new michael reaction. In: Chemistry Letters. Band 3, Nr. 10, 5. Oktober 1974, S. 1223-1224.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Mukaiyama-Michael-Reaktion>

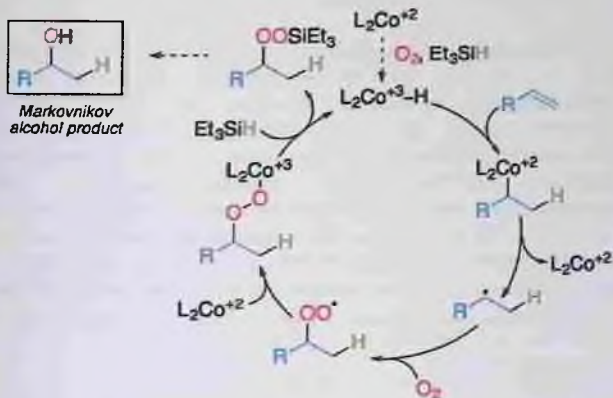
339. Мукайяма гидратацияси. Mukaiyama hydration, 1989.

Аэроб шаронтларда каталитик кобальт ва стехиометрик силандан фойдаланган ҳолда алкенларнинг гидратацияси реакциясини Мукайяма ишлаб чиққан. Реакциянинг региоселективлиги Марковников қоида­сига бўйсунди. Марганец комплекслари ҳам самарали катализаторлар сифатида маълум.



Реакциянинг механизми. Нодзима ва ҳамкасблари тарафидан кобальт (II) катализаторлари иштирокида алкенларнинг пероксидли оксидланишини ўрганишга бағишланган тадқиқотлар, металл

гидридининг бевосита алкен билан ўзаро таъсирлашиб вақтинчалик кобальт-алкил боғини ҳосил қилишдаги ролини таъкидлайдилар. Гомолиз натижасида углерод-марказлашган радикал ҳосил бўлиб, у бевосита кислород билан таъсирлашади ва кейинчалик кобальтнинг бирикмалари учрашиб, Мукайма таклиф этган кобальт бирикмаси ва пероксидни ҳосил қилади.



Металлнинг гидросилан билан алмашилиши силлил пероксидига олиб келади, кейинчалик содир бўладиган қайтарилиш эса (кислород-кислород боғининг гомолизи натижасида) спирт ҳосил бўлишига олиб келади. Қайтарувчи сифатида силандан фойдаланиш ушбу реакцияни қиздиришсиз олиб бориш имконини беради. Учламчи бутилгидропероксидининг қўшилиши камроқ таъсирлашувчи субстратлар реакцияси тезлигининг ортишига олиб келади. Тезликнинг бундай ортиши кобальтнинг (II) алкилпероксикобальтгача (III) оксидланиши билан боғлиқ бўлиб, у кейинчалик гидросилан билан тез алмашилишда иштирок этиб, актив кобальт (III) гидридининг ҳосил бўлишига олиб келади. Реакция япон кимёгари Торуаки Мукайма (1927-2018) шарафига номланган.

Mukaiyama, T.; Isayama, S.; Inoki, S.; Kato, K.; Yamada, T.; Takai, T. *Chem. Lett.* 1989, 449.

Isayama, S.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* 1989, 1071.

https://newikis.com/en/Mukaiyama_hydration

<https://synarchive.com/named-reactions/mukaiyama-hydration>

https://en.chem-station.com/reactions-2/2016_03/mukaiyama-hydration.html

340. Мумм қайта гурухланиши. Mumm rearrangement, 1910. Имидлар уларга изомер бўлган ацилимидатларнинг (изоамидларнинг) қайта гурухланиши орқали ҳосил бўлади:



Дастлабки ацилимидатлар турли усуллар билан синтез қилиниши мумкин — хусусан, карбон кислоталар кумушли тузларини имидоилхлоридлар ёрдамида ациллаш ва нитриллар ҳамда диазобирикмаларнинг таъсири натижасида *in situ* ҳосил бўлган нитрилдларнинг карбон кислоталар билан таъсири натижасида.

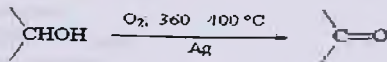
Карбон кислоталар ва имидкислоталарнинг аралаш ангидридларининг қайта гурухланишидан иборат бўлган Мумм қайта гурухланиши, Чапман қайта гурухланишидан олдин очилган. N-фенилбензимидаилхлориднинг натрий м-нитробензоати билан қайта ишлаш натижасида кутилган маҳсулот ўрнига имид ҳосил бўлган.

Mumm, O. *Umsetzung von Saureimidchloriden mit Salzen organischer Säuren und mit Cyankalium* / Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1910, 43, 886-893.

<https://ru.wikipedia.org/wiki>

https://en.wikipedia.org/wiki/Mumm_rearrangement

341. Муро-Миньонак реакцияси. Moureau-Mignonac Reaction, 1921. Кумуш иштирокида кислород токида қиздириш натижасида алифатик спиртларнинг альдегид ёки кетонларгача каталитик оксидланиши:

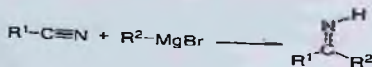


Moureau, C; Mignonac, G., *Bull. Soc. Chim. France*, 1921, 29, 88.

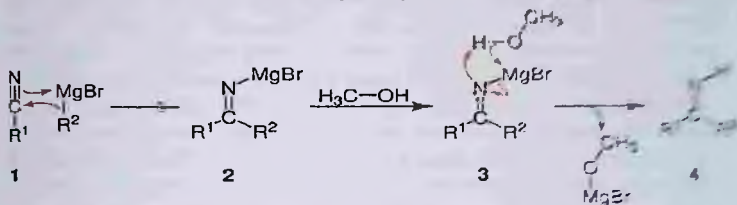
Moureau, C; Chovin, P., Brunet, M., *Bull. Soc. Chim. France*, 1948, 15, 96.

<http://www.pmf.ukim.edu.mk/PMF/Chemistry/reactions/mareau.htm>

342. Муро-Миньонак имин синтези. Moureau-Mignonac Imin-Synthese, 1913. Иминларни бевосита нитриллардан синтез қилиш реакцияси. Ушбу реакция ҳақида биринчи бор 1901 йилда Эдмон Блэз маълумот қолдирган. 1913 йилда реакция К. Муро ва Дж. Миньонак тарафидан муфассал ўрганилган. Синтез давомида нитрил метанолда Гриньяр реактиви билан таъсирлашади ва нитрил ҳосил бўлишиша олиб келади



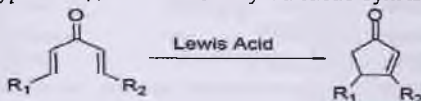
Реакциянинг механизми. Гриньяр бирикмаси нитрогени углиродига нуклеофил бирикади, бир вақтининг учиде метанол магний бромид билан боғ ҳосил қилади (1 ва 2). Реакция метанолда олиб бориладигани учун амин протонланган бўлади ва магний бромид метанол билан бирикиши (3) натижасида имин (4) ҳосил бўлади. Моноалмашинган арилиминлар учун реакциянинг самарадорлиги қолдиқдаги ҳолатга боғлиқ бўлади: мета-ҳолат > орто-ҳолат > пара-ҳолат. Бундан ташқари, реакциянинг тезлигига қолдиқдаги стерик ҳолати ва имин-енамин таутомерияси таъсир қилади.



Zerong Wang: *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, 3 Volume Set: John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey 2009, ISBN 978-0-471-70450-8, S. 1988-1990
<https://de.wikipedia.org/wiki/Moureaux-Mignonac-Imin-Synthese>

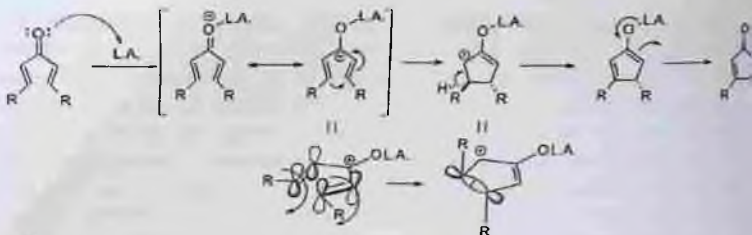
343. Назаров реакцияси. Nazarov reaction, 1941.

Дивинилкетонларнинг алмашинган циклопентенонларга циклизацияси 1941 йилда рус кимёгари Иван Николаевич Назаров (1906-1957) тарафидан очилган. Ушбу реакциядан азулен, стероид ёки терпен структурасига эга бўлган бирикмалар синтезида фойдаланиш мумкин. Реакцияни юмшоқ шароитларда олиб боришга имкон берувчи янги катализаторларни кидириб топиш бу соҳадаги реакцияларни ўрганишда катта шов-шувга сабаб бўлган.



Бу ерда Льюис кислотаси = H^+ (H_2SO_4 , HCl), $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 х-зо бўлиши мумкин, эритувчи сифатида CH_2Cl_2 ишлатилади. Ўриндошлар қўшбоғнинг охириги ҳолатини белгилайди.

Реакциянинг механизми. Назаров классик реакцияси – дивинилкетонларнинг Льюис кислоталари билан (классик ҳолатда протон билан) ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўладиган циклопентадиенил катионининг стереоселектив конротатор электроциклизациясидир.



Қўшимча маҳсулотлар - 2-гидроксициклопентанонлар, тетрагидро-2-пиранонлар ва циклдаги қўш боғ миграцияси натижасида ҳосил бўлган бирикмалар. Назаров классик реакциясининг механизми биринчи бор Шоппе тарафидан ички молекуляр циклизация сифатида экспериментда кўрсатиб берилган ва қуйида келтирилмоқда. Кетонни кислотали катализатор билан активлаштириш пентадиенил катион ҳосил бўлишига олиб келади, кейинчалик у Вудворд-Хоффман қоидалари бўйича термик 4π-айланма электроциклизацияга учрайди. Бунда ҳосил бўлган оксиаллил катион ажралиш реакциясида β-водородни йўқотади. Кейинги таутомеризация натижасида енолятдан циклопентенон маҳсулоти ҳосил бўлади.

Назаров, И.Н.; Зарецкая, И (1941), Изв. Акад. Наук. СССР, сер. Хим : С.211–224.

Назаров И. Н., "Успехи химии", 1951, т. 20, в. 1, с. 71-103.

Harmata, M. Chemtracts 2004, 17, 416.

Tius, M. A. Eur. J. Org. Chem. 2005, 11, 2193.

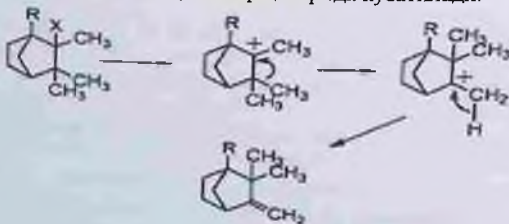
Frontier, A. J.; Collison, C. Tetrahedron 2005, 61, 7577.

I. N. Nazarov and I. I. Zaretskaya, J. Gen. Chem. USSR, 27, 693 (1957).

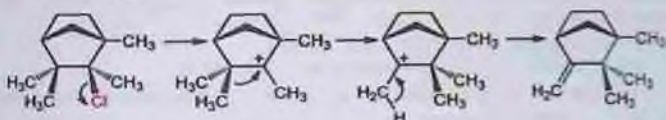
<http://www.khimia.ru/Nazarov.htm>

<http://sfnarchive.com/named-reactions/nazarov-cyclization-reaction>

344. Намёткин қайта гуруҳланиши. Nametkin rearrangement, 1923. Кислотали катализ шароитида α-метилкамфеннинг 4-метилизоборнеолга айланишига Намёткин қайта гуруҳланиши дейилади, ёки иккинчи тур камфен қайта гуруҳланиши ҳам дейилади. Ушбу қайта гуруҳланиш терпенлар қаторида кузатилади.



Реакциянинг механизми. Иккинчи тур камфен кайта гурухланиши Намёткин ва Брюсова тарафидан очилган. Кайта гурухланишнинг механизми углевод скелетининг ретроиттикланиш типини буйича, ёки қайтар жараёнда пинаколин кайта гурухланиш типини буйича изомеризацияга учрашдан иборат. Намёткин кайта гурухланиши камфен гидрохлоридининг ҳосилаларида кузатиладиган карбоний ионининг, метил группасининг миграциясини ўз ичига олган, кайта гурухланишдан иборат бўлган хусусий ҳоллар. Ҳалқадаги боғнинг силжиши ёки миграцияси Вагнер-Меервайл стандарт силжиши деб аталади.



Реакция рус кимёгари Сергей Семенович Намёткин (1876-1950) шарафига номланган.

Николай К., Теоретические основы органической химии, пер. с англ., М., 1973.

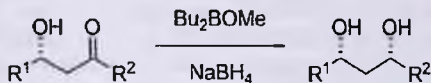
S. S. Nametkin, Ann. 432, 207 (1923).

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/269>

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR269.htm>

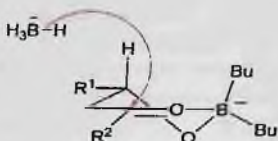
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nametkin_rearrangement_mechanism.png

345. Нарасака-Прасад кайтарилиши. Narasaka-Prasad reduction, 1980. β -гидроксикетонларни диастереоселектив кайтариб син-диолларни олиш реакцияси. Реакцияда Bu_2BOMe ва унга ўхшаш бор-хелатловчи агентлар ва натрий боргидриди каби кайтарувчи агентлар ишлатилади.



Реакциянинг механизми. Реакция олти аъзоли оралик ҳолат орқали ўтади. Бор сакловчи агент билан хелатлаш гидридни юкори юздан етказилишига ёрдам беради, чунки бу бевосита маҳсулотнинг анча барқарор конформацияси ҳосил бўлишига олиб келади (Фюрст-Платтнер қоида). Шундай қилиб, NaBH_4 дан гидридни молекулалараро етказиб бериш мавжуд спиртга нисбатан қарама-қарши тарафдан содир этилаётган аксиал ҳужум ёрдамида амалга ошади. Ушбу реакцияни Эванс-Саксен аналогик реакцияси билан солиштириш мумкин, бу реакцияда борнинг бошқа реагенти

нишлатилади. Гидридни ички молекуляр етказиб бериш натижасида эса анти-диол ҳосил бўлади.



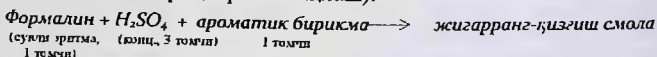
Реакция япон кимёгари Коичи Нарасака ва ҳинд кимёгари К.Прасад шарафига номланган.

Narasaka Koichi, Pai Hong Chang. Stereoselective synthesis of meso(or erythro) 1,3-diols from β -hydroxyketones. // Chemistry Letters. - 1980, Vol.9, No.11. - 1415-1418.

https://en.wikipedia.org/wiki/Narasaka-Prasad_reduction

<https://synarchive.com/named-reactions/narasaka-prasad-reduction>

346. Настюков реакцияси (формалит реакцияси). Nastyukov reaction, 1904. Ароматик углеводородларнинг концентрланган сульфат кислотаси иштирокида формальдегид билан таъсирлашуви (ароматик углеводородларни аниқлаш).



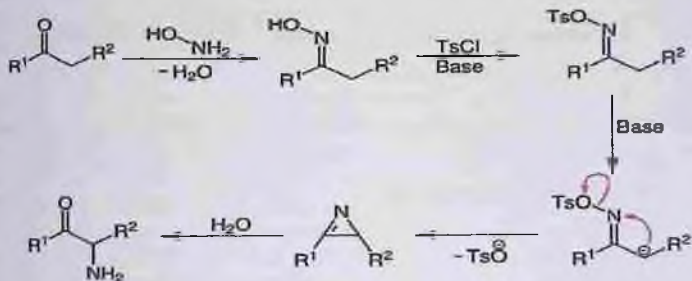
Ароматик углеводородларнинг формальдегид ёки унинг метил эфери (метилаль) билан сульфат кислота иштирокида турли конденсацияланиш маҳсулотларини бериши маълум эди. Северин ушбу реакцияни турли синф углеводородлар учун ўрганиш натижасида, метан ва нафтен углеводородларининг формальдегид билан таъсирлашмаслигини, олефинлар ва циклоолефинлар эса формальдегид билан ўзаро таъсирлашуви натижасида қизғиш-қўнғир рангли формалитларни ҳосил қилишини хулоса қилган эди. Моноциклик ароматик углеводородлар формальдегид билан қизил рангли чўкма беради, полициклик ароматик углеводородлар эса яшил ва сарғиш-яшил формалитларни ҳосил қилади. А.М.Настюков ушбу реакцияни нефть ва нефть маҳсулотларини тавсифлаш учун қўллаган. Формалит реакцияси ёки Настюков реакцияси бўйича формалин ва концентрланган сульфат кислотаси аралашмаси таъсир эттириб нефть таркибидаги ароматик углеводородларни аниқлаш мумкин. Реакция рус олими Александр Михайлович Настюков (1868–1941) шарафига номланган.

В.Н.Зрелов, Г.И.Кичкин. Хроматография с нефтяной и нефтехимической промышленности. М.: Гос. научн.-техн. изд-во нефтяной и горно-топливной литературы. — 1963. — С.51.

347. Небер қайта гурухланиши. Neber rearrangement, 1925.

Кучли асослар таъсирида кетоксимлар О-сульфонатларининг азинларга ва кетидан α -аминокетонларга қайта гурухланиши. Реакция 1925 йилда О-сульфонил- ва О-ацилкетоксимларнинг хоссаларини ўрганиш натижасида кашф этилган, α -аминокетонларни синтез қилиш усули сифатида қўлланилади. Кейинчалик умумий формуласи $RR_1CH(C=NX)R_2$ бўлган (X яхши йўқотиловчи группа) О-сульфонилкетоксимларга нисбатан изоэлектрон моддалар азинларгача қайта гурухланиши кўрсатилган.

Реакциянинг механизми:



Небер тавсифлаган классик вариантда гидроксилминнинг кетон билан реакцияси натижасида ҳосил бўлган оксим арилсульфонилхлорид билан ацилланади. Ҳосил бўлган кетоксим О-сульфонатнатрий этилат таъсирига учратилади, кейинги гидролиз α -аминокетон ҳосил бўлишига олиб келади. Алкоголят таъсирида кетоксим О-сульфонатининг депротонланиши содир бўлади, сўнгра арилсульфонат анионининг узилиши билан 2Н-азирин цикли ёпилади. Реакцион аралашмани сувли кислота билан қайта ишланганда 2Н-азирин α -аминокетонни ҳосил қилиб гидролизланади.

Neber, P. W.; Hartung, K.; Ruopp, W. *Chem. Ber.* 1925, 58, 1234.

P. W. Neber, A. v. Friedolsheim. *Über eine neue Art der Umlagerung von Oximen.* *Liebigs Ann.* 1926, 449, 109—134.

John L. LaMattina, R. T. Suleske. *α -Amino acetals: 2,2-Diethoxy-2-(4-pyridyl)ethylamine.* *Organic Syntheses. Coll. Vol. 7, p.149 (1990); Vol. 64, p.19 (1986).*

https://en.wikipedia.org/wiki/Neber_rearrangement

http://organicreactions.org/index.php/Neber_rearrangement

348. Негиши кросс-бирикиши. Negishi Crosscoupling, 1977.

Носимметрик арилларни яхши унум билан олиш бўйича таклиф этилган реакциялардан биринчиси 1977 йилда кашф этилган Негиши

реакциясидир. Рухорганик бирикмаларнинг турли галогенидлар билан (арил, винил, бензил ёки аллил) никель ёки палладий катализатори иштирокида ўтадиган бирикиш реакцияси кенг қўлланилиш спектрига эга, ва бугунги кунда фақат биарилларнинг синтези билан чекланмаган.

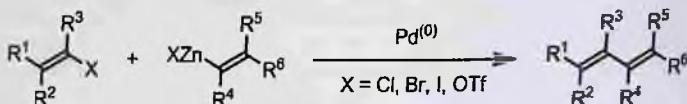


R = винил, арил, бензил, аллил. R' = винил, арил, бензил, аллил, алкил;
cat. = $Ni(PPh_3)_4$, $Pd(PPh_3)_4$, ва ҳ.зо.

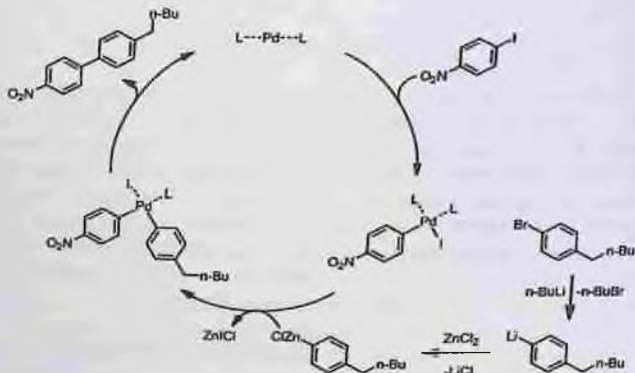
Ni -катализаторлари учун $X = Cl, Br, I, .$

Pd -катализаторлари учун $X = Br, I$.

L – лиганд: трифенилфосфин, ДФФЭ, BINAP ёки хирафос



Реакциянинг механизми:



Реакция япон кимёгари, Нобель муофотининг лауреати (2010) Эйичи Негиши (1935-2021) шарафига номланган.

Negishi, E.; Baba, S. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 597.

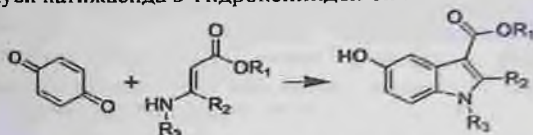
Negishi, E.; Anastasia, L. Chem. Rev. 2003, 103, 1979.

P. Knochel, R.D. Singer, Chem. Rev. 1993, 93, 2117-2188.

<http://www.kimika.ru/Negishi.htm>

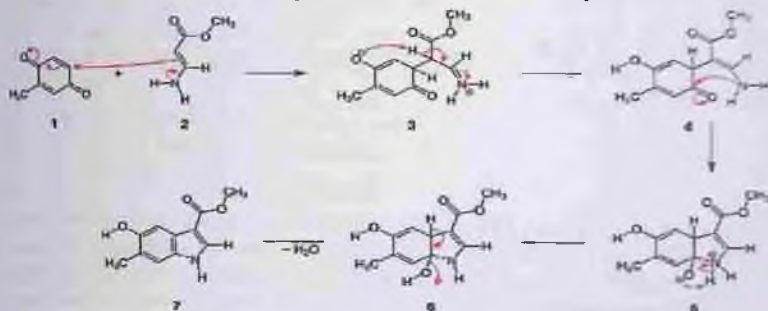
http://en.wikipedia.org/wiki/Negishi_coupling

349. Неницеску индол синтези. Nenitzescu indole synthesis, 1929. Бензохиноннинг ҳосилалари ва β -аминокротонэфирларининг таъсирлашуви натижасида 5-гидроксииндол синтези.



Реакциянинг механизми: Реакция R-группаларининг метил-, метокси-, этил-, пропил- ва водороддан иборат қатор комбинациялари билан олиб борилиши мумкин. Реакциянинг аниқ механизми номаълум. Куйида 2-метил-1,4-бензохинон ва метил- β -аминоакрилат ўртасидаги реакциянинг эҳтимолий механизми берилган.

Биринчи босқичда метил- β -аминоакрилатнинг (2) қўш боғи 2-метил-1,4-бензохинонга (1) ҳужум қилади, натижада (3) молекула ҳосил бўлади. Протоннинг (3) молекуласида алкоксид группасини ҳосил қилиб қайта гуруҳланиши иминий ионининг яна яқин группасига (4) айланишига олиб келади. (4) маҳсулот Бензохиноннинг карбонил группасига ички молекуляр ҳужум қилади, бу беш аъзоли ҳалқанинг (5) ҳосил бўлишига олиб келади. Ҳосил бўлаётган манфий зарядли кислород атоми аммоний группаси таъсирида протонланади, ва шу тарзда гидроксил группасига (6) айланади. Олти аъзоли ҳалқа дегидратация натижасида ароматизацияга учраб (7) маҳсулот - 5-гидрокси-6-метил-3-метилкарбоксилат-1Н-индолни беради.



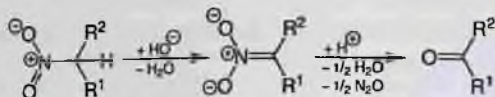
Индолар қатор биокимёвий жиҳатдан муҳим бўлган молекулаларнинг (нейротрансмиттерлар, ўсмаларга қарши моддалар) асосини ташкил этгани боис, ушбу синтез қизиқиш уйғотади. Реакция румин кимёгари Костин Неницеску (1902-1970) шарафига номланган.

Nenitzescu, C.D. (1929). "Derivatives of 2-methyl-5-hydroxyindole". *Bull. Soc. Chim. Romania*. 11: 37–43.

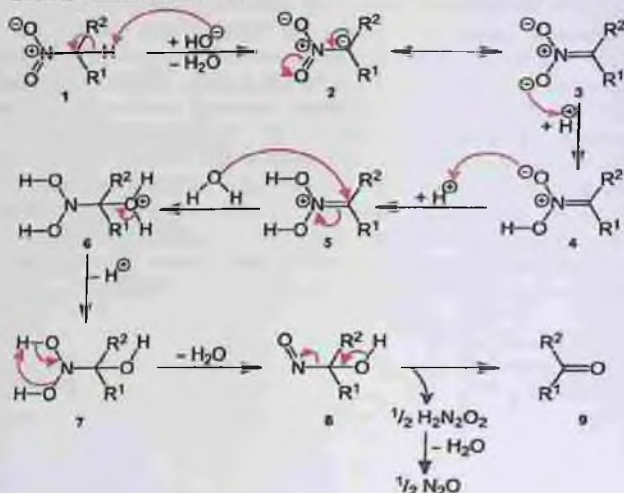
<https://synarchive.com/named-reactions/nenitzescu-indole-synthesis>

https://en.wikipedia.org/wiki/Nenitzescu_indole_synthesis

350. Неп реакцияси. Nef reaction, 1894. Неп реакциясида бирламчи ёки иккиламчи нитроалкан кислотали катализ натижасида тегишли альдегид ёки кетонга N_2O ни ажратиб айланади.



Реакциянинг механизми:



Дастлаб нитроалкан (1) депротонланади ва ҳосил бўлган туз сўнгра нитронатгача (4) протонланади, протонланиш иминий иони (5) ҳосил бўлгунча давом этади. Иминий ионига (5) сувнинг нуклеофил ҳужуми ва депротонланиш 1-нитрозоалканолга (8) олиб келади. Ушбу модда (8) реакция эритманинг кўк ранги учун жавобгар деб ҳисобланади. Вайта гуруҳланиш ва ажралиш натижасида охириги маҳсулот (9) ва нитрит кислотаси ҳосил бўлади. Маҳсулот ажратиб олингандан сўнг у N_2O ва сувга парчланади. Реакция учун α -ҳолатда нордон водороднинг бўлиши (яъни, нитрогруппа бириккан углерод атомида)

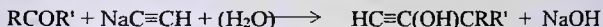
талаб этилади ва шунинг учун реакцияни учламчи нитробирикмалар билан олиб бориш мумкин эмас. Реакция америкалик кимёгар Джон Ульрик Нейф (1862-1915) шарафига номланган. Нейф 1894 йилда нитроэтаннинг натрийли тузини сульфат кислотаси билан қайта ишлаган вақтида 85-89% унум билан N_2O ва 70% унум билан сирка альдегидини олган. Бироқ, 1893 йилда рус олими М. Коновалов аналогик реакция, яъни, 1-фенилнитроэтаннинг калийли тузи сульфат кислотаси таъсирида ацетофенонга айланиши ҳақида хабар берган эди.

J. U. Nef: *Ueber die Constitution der Salze der Nitroparaffine*. In: *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. Band 280, Nr. 2-3, 1894, S. 263-291.

M. Konowalov: *Ueber die Wirkung von Säuren auf Salze der Nitroverbindungen*. In: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. Band 29, Nr. 2, Mai 1896, S. 2193.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Nef-Reaktion>

351. Нейф синтези. Nef Synthesis, 1899. Металл ацетиленидларини кетонларга бириктириб ацетилен спиртларини олиш. Реакцияга α,β -туйинмаган кетонлар ҳам киришади. Жуда оз микдордаги намлик реакция унумини камайтиради.

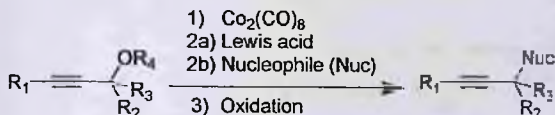


J. U. Nef, *Ann.* 308, 264-328, (1899).

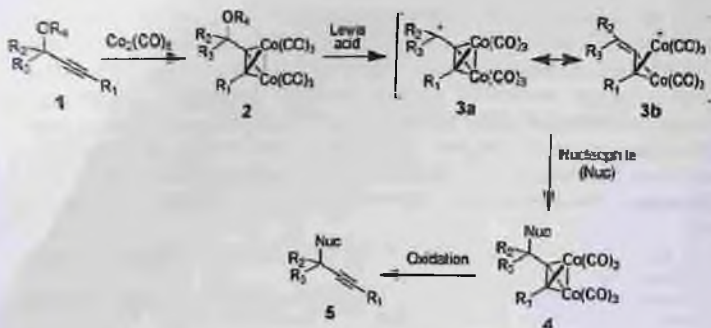
Физер Л., Физер М. *Реагенты для органического синтеза*, Т.1-5, М. Мир, 1970-1971., т.1, с.79.

https://en.wikipedia.org/wiki/Nef_synthesis

352. Николас реакцияси. Nicholas reaction, 1977. Николас реакциясида барқарорлашган пропаргил катиони октакарбонилдикообальт билан нуклеофил реакцияга киришади. Оксидловчи деметалланиш алкилланган алкинга олиб келади.



Реакциянинг механизми. Пропаргил эфирига (1) октакарбонил дикообальт қўшилганда дикообальтнинг оралик маҳсулоти (2) ҳосил бўлади. $HBFe_4$ ёки Льюис кислотаси билан реакция дикообальт октакарбонили (3a ва 3b) билан барқарорлаштирилган асосий пропаргил катионини беради. Нуклеофилнинг қўшилиши ва кетидан юмшоқ оксидлаш керакли алмашинган алкинга (5) олиб келади.

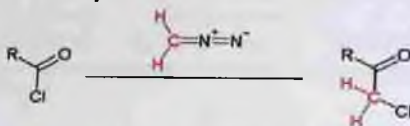


Реакцияни 1977 йилда америкалик кимёгар Кеннет М. Николас таклиф этган.

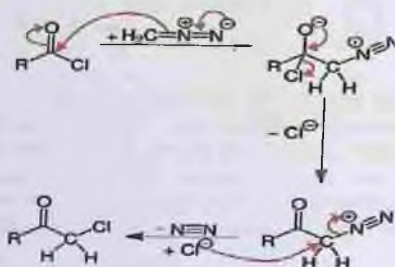
Rosa F.Lockwood, Kenneth M.Nicholas. *Transition metal-stabilized carbenium ions as synthetic intermediates. 1. α -[(alkynyl)dicobalt hexacarbonyl] carbenium ions as propargylating agents* / Tetrahedron Letters. - Volume 18, Issue 48, 1977, Pages 4163–4165.
https://en.wikipedia.org/wiki/Nicholas_reaction

353. Ниренштейн реакцияси. Nierenstein reaction, 1915.

Ниренштейн реакцияси – хлорангидриднинг диазометан таъсирида галогенкетонга айланишини тавсифловчи органик реакциядир. Бу реакцияда диазометаннинг метилен группаси хлорангидриднинг углерод-хлор боғига киритилади.



Реакциянинг механизми:



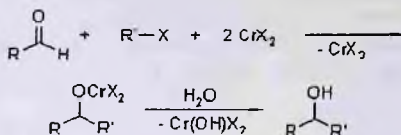
Реакция хлориднинг диазометил-аниони билан нуклеофил ацил алмашилиши натижасида ҳосил бўлган оралик диазоний тузи оркали ўтади. Кейинчалик хлорид диазогруппани S_N2 реакциясида яхши йуқотилувчи группа бўлган N_2 билан алмаштиради. Реакция инглиз кимёгари Максимилиан Ниренштейн (1877-1946) шарафига номланган.

Clibbens, D.; Nierenstein, M. (1915). "The action of diazomethane on some aromatic acyl chlorides". *J. Chem. Soc.* 107: 1491.

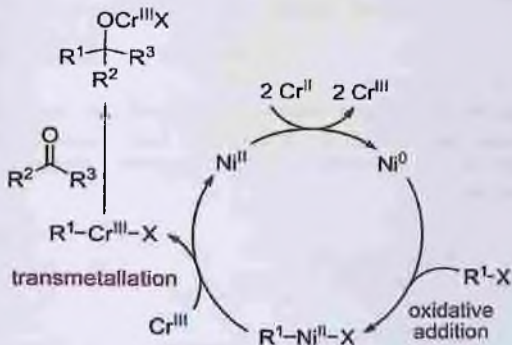
Сергей А. Справочник по органическим реакциям — ГХП, 1962. — 301С.

<https://snparchive.com/named-reactions/nierenstein-reaction>

354. Нозаки-Хияма-Киши реакцияси. Nozaki-Hiyama-Kishi reaction, 1977. Галогенидлар ва альдегидларнинг бу бирикиши хром таъсиридаги оксидланиш-қайтарилиш реакциясидир. Реакциядаги асосий афзаллик альдегидларга нисбатан юқори хемоселективлик ҳисобланади. Реакциянинг камчилиги хромнинг токсик тузларининг мул миқдорда ишлатилишидир. Янги усуллар, марганец таъсирида ёки электрокимёвий қайтарилиб регенерацияланадиган, икки валентли хромни каталитик миқдорда ишлатиш имконини беради:



Реакциянинг механизми:



Дастлаб никель хром (II) таъсирида элементгача қайтарилади, бунда хром +III оксидланиш даражасигача оксидланади. Сунгра никельнинг углерод-галоген боғига оксидловчи бирикиши содир бўлади, натижада Гриньяр реактивига ўхшаш модда ҳосил бўлади. Хром (III) таъсирида қайта металланишдан сунг ҳосил бўлган нуклеофил альдегидга ҳужум қилади. Никель катализаторининг микдори, қўшимча реакциялар кетмаслиги учун, кам бўлиши керак. Реакция Гриньяр реакцияси (магний), Барбье реакцияси (рух) ва литийорганик бирикмалар билан ўтадиган реакцияларга ўхшаш. Реакция япон кимёгарлари Тамедзиро Хияма (1946), Хитоси Нозаки (1922-2019) ва Ёсито Киши (1937) шарафига номланган.

Y. Okude, S. Hirano, T. Hiyama, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 3179.

H. Jin, J. Uenishi, W. Christ, Y. Kishi *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 5644-5646.
P. Cintas, *Synthesis* 1992, (3), 248-57.

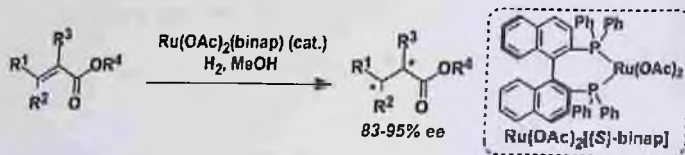
H. Jin, J. Uenishi, W. Christ, Y. Kishi *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 5644-5646.

<http://www.khimia.ru/NIK.htm>

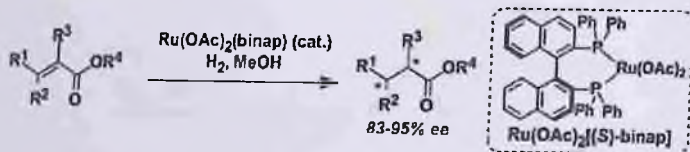
<https://synarchive.com/named-reactions/nozaki-hiyama-kishi-reaction>

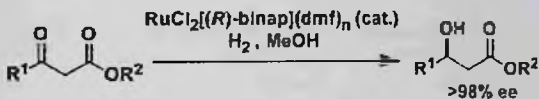
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/nozaki-hiyama-compiling.shtml>

355. Нойори асимметрик гидрогенланиши. Noyori Asymmetric Hydrogenation, 1994. Олефинлар ва кетонларнинг Ru(II)-BINAP ва рутенийнинг унга турдош комплекслари билан катализланувчи асимметрик гидрогенланиш Нойори асимметрик гидрогенланиши номини олган.

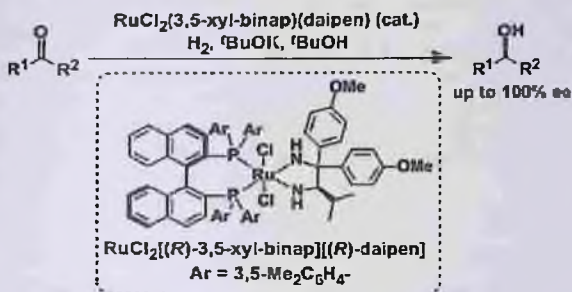


Олефинлар ва кетонларни Ru(OAc)₂(БИНАП) ва RuCl₂(БИНАП) (DMF)_n билан гидрогенлаш мураккаб эфир, амид, карбон кислота ва спирт каби қўшни функционал группаларнинг координациясини талаб қилар эди.





CBS (Кори-Бақши-Шибата) буйича қайтариш оддий функцияланмаган кетонларни асимметрик қайтаришга эришиш буйича ягона умумий ечим ҳисобланар эди. 1990-йилларда Нойорининг группаси Ru (II) дифосфиндиаминнинг комплекслари оддий кетонларни асимметрик гидрогенланишини катализ қила олишини аниқлади. Ушбу гидрогенланиш жуда хемоселектив, чунки кетонлар (ва альдегидлар) олефинлар иштирокида қайтарилиши мумкин. Бу катализаторларнинг каталитик активлиги жуда юқори. Субстратга қараб катализаторнинг айланиш сони (TON) 100000 дан ортқидир. Субстратнинг универсаллиги, тозаллиги ва атомлар буйича юқори тежамлилиги туфайли Нойори гидрогенланиши жуда кўп саноат жараёнларида қўлланилади.



Профессор Редзи Нойори (1938) 2001 йилда кимё бўйича каталитик асимметрик қайтарилиш жараёнларини ривожлантиришга қўшган ҳиссаси учун Нобель мукофотиغا сазовор бўлган.

Hashiguchi, S.; Fujii, A.; Takehara, J.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 7562.

Fujii, A.; Hashiguchi, S.; Uematsu, N.; Ikariya, T.; Nozori, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 2521.

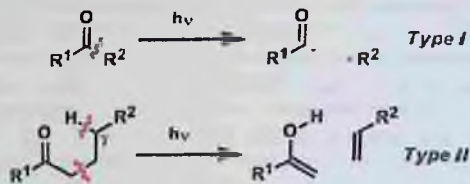
Haack, K.-J.; Hashiguchi, S.; Fujii, A.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997, 36, 285.

Yamakawa, M.; Ito, H.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 1466.

<http://www.khimia.ru/Novori.htm>

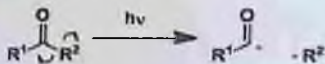
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/10/novori-asymmetric-transfer-hydrogenation.html>

356. Норриш реакцияси. Norrish reaction, 1936. Ёруғлик нури таъсир этганида (фотонурлиниш) карбонил бирикмалар оралик бирадикал бирикма орқали углерод-углерод боғининг узилиши реакциясига учрайди. Ушбу реакциянинг биринчи тури ацил радикалларининг ҳосил бўлишини ўз ичига олади ва *I-type Norrish* деб аталади. Реакциянинг иккинчи тури γ-водороднинг узилиши билан ўтади ва *II-type Norrish* деб аталади.

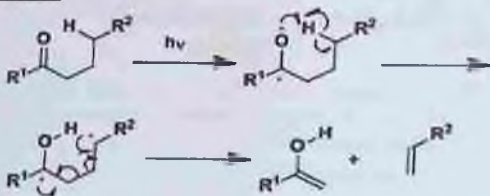


Реакциянинг механизми. Норриш реакцияларининг синтез учун қадри чекланган бўлса ҳам, бироқ улар полиолефинлар, баъзи поликарбонатлар ва поликетонлар каби полимерларнинг фотооксидланишида муҳим ўринга эга.

Type I



Type II



Реакция инглиз кимёгари, Нобель мукофотининг лауреати (1967) Рональд Джордж Рэйфорд Норриш (1897-1978) шарафига номланган.

Norrish, R. G. W.; Bamford, C. H. *Nature* 1936, 138, 1016. doi:10.1038/1381016a0

Norrish, R. G. W.; Bamford, C. H. *Nature* 1937, 140, 195. doi:10.1038/140195b0

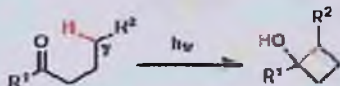
Barton, D. H. R.; Charpiot, B.; Ingold, K. U.; Johnston, L. J.; Motherwell, W. B.; Scaiano, J. C.; Stanforth, S. J. *Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3607. DOI: 10.1021/ja00298a034

<https://synarchive.com/named-reactions/norrish-reaction>

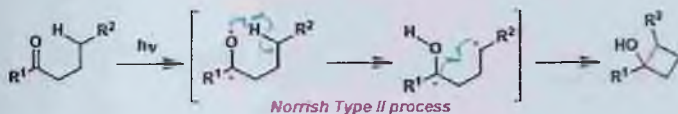
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2017/06/norrish-reaction.html>

357. Норриш-Янг реакцияси. Norrish-Yang Reaction, 1958.

Норриш-Янг реакциясида кетонларнинг γ -ҳолатидаги C-H боғи фотонурланиш таъсирида гомолитик узилади, ва кейин содир бўладиган қайта гурухланиш циклобутанолларнинг ҳосил бўлишига олиб келади:



Реакциянинг механизми. II-тур Норриш реакцияси натижасида ҳосил бўлган радикаллар янги C-C боғини ҳосил қилади:



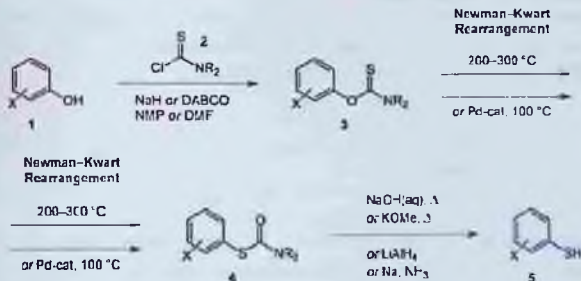
Yang, N. C.; Yang, D.-D. H. J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 2913.

Hoffmann, N. Chem. Rev. 2008, 108, 1052.

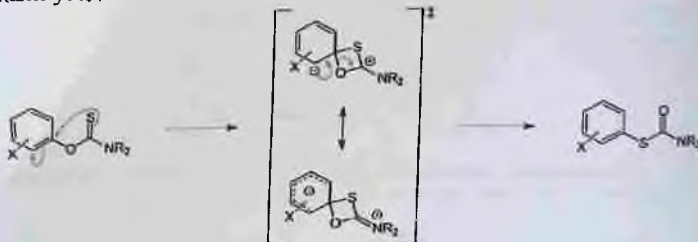
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2016/02/norrish-yang-reaction.html>

358. Ньюман-Кварт қайта гурухланиши. Newman-Kwart Rearrangement, (NKR), 1966.

Термик қайта гурухланиш натижасида О-тиокарбаматларнинг S-тиокарбаматларга айланиши феноллардан тиофенолларни синтез қилишда самарали усул ҳисобланади. Фенол (1) DABCO ёки NaN каби асос моддалар таъсирида депротонланиб, тиокарбамоил хлорид (2) таъсирига учрайди ва О-арилтиокарбаматни (3) ҳосил қилади. О-арилтиокарбаматни (3) 250°C гача қиздириш Ньюман-Кварт қайта гурухланиши бўйича S-арилтиокарбаматга (4) олиб келади. Ишқорий гидролиз ёки унга ўхшаш парчаланиш тиофенол (5) ҳосил бўлишига олиб келади.



Реакциянинг механизми. Ньюман-Кварт қайта гурухланиши – ички молекуляр реакция бўлиб, тўрт аъзоли циклик оралиқ ҳолат орқали ўтади.



Нисбатан нордон феноллар кучли учламчи амин асоси иштирокида N,N -диалкилтиокарбамоилхлоридларга айлантирилади, нордонлиги кучсиз бўлган феноллар эса тиокарбамоилланишдан аввал депротонланишга учрайди. Реакция америкалик кимёгар Мелвин Спенсер Ньюман (1908-1993) ва Гарольд Кварт шарафига номланган.

Newman, M. S.; Karnes, H. A. *J. Org. Chem.* 1966, 31, 3980.

Kwart, H.; Evans, E. R. *J. Org. Chem.* 1966, 31, 410.

Moseley, J. D.; Sankey, R. F.; Tang, O. N.; Gilday, J. P. *Tetrahedron*, 2006, 62, 4685.

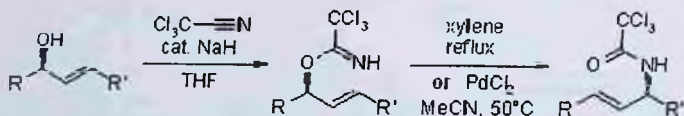
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2016/05/newman-kwart-rearrangement.html>

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/newman-kwart-rearrangement.shtm>

https://en.wikipedia.org/wiki/Newman-Kwart_rearrangement

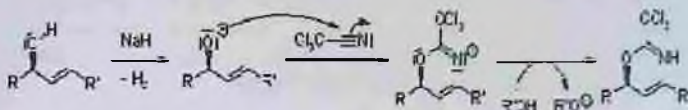
359. Оверман қайта гурухланиши. Overman Rearrangement, 1974. Оверман қайта гурухланиши олиниши осон бўлган аллил спиртларини, аллил трихлорацетимидатнинг алкенил қисмининг 1,3-транспозицияси соф бўлган аллилтрихлорацетамидга қайта гурухланишини ўз ичига олган, якки босқичли синтез орқали аллил аминларга айлантириш имконини беради.

Аллил аминлари кўпчилик азот сакловчи молекулаларнинг – алкалоидлар, антибиотиклар, аминокислоталар – фойдали прекурсорлари (ўтмишдошлари) ҳисобланади.

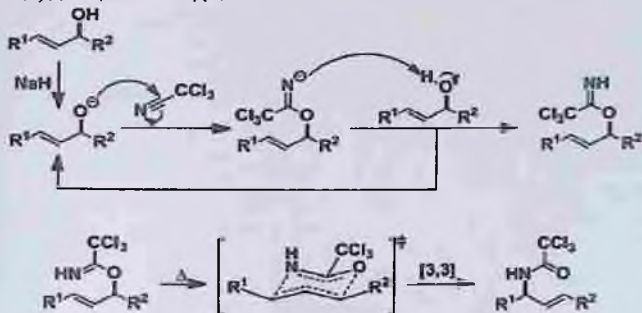


Реакциянинг механизми. Депротонланган спирт трихлорацетонитрилга бирикиб трихлорацетимидат анионини ҳосил қилади. Ушбу оралиқ модда дастлабки спиртни осон депротонлаши

мумкинлиги ҳисобга олинса, кучли асоснинг фақат каталитик миқдори керак бўлиши ойдинлашади:



Ушбу қайта гуруҳланиш Кляйзен қайта гуруҳланиши каби олти аъзоли кресло конформациясига эга бўлган орилиқ ҳолат орқали ўтади, деб ҳисобланади:



Реакцияни 1974 йилда америкалик кимёгар Ларри Оверман (1934) очган.

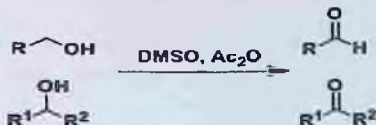
Larry E. Overman (1976). "A general method for the synthesis of amines by the rearrangement of allylic trichloroacetimidates. 1,3 Transposition of alcohol and amine functions". *J. Am. Chem. Soc.* 98 (10): 2901–2910.

https://en.wikipedia.org/wiki/Overman_rearrangement

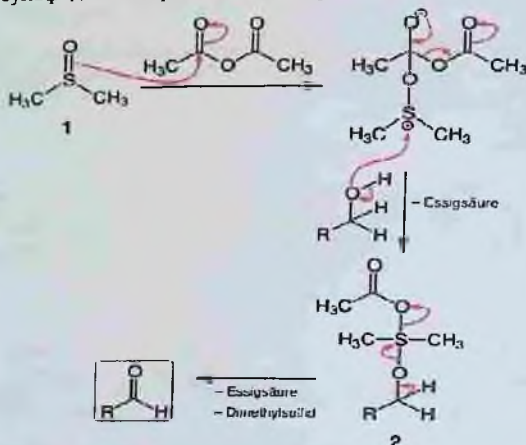
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/overman-rearrangement.shtml>

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015/03/overman-rearrangement.html>

360. Олбрайт-Голдман оксидланиши. Albright-Goldman Oxidation, 1965. Спиртларни Сверн усулига ўхшаш усулда, ДМСОнинг активатори сифатида сирка ангидридини қўллаб, оксидлаш. Реакциянинг ўтиш вақти нисбатан узун (12-24 соат). Ушбу реакция фазовий "қийин" ҳолатларни оксидлашда фойдалидир.



Реакциянинг механизми. Дастлаб диметилсульфоксид (1) сирка ангидриди билан таъсирлашиб, сульфоний ионини ҳосил қилади. Сульфоний иони бирламчи спирт билан бирикиш реакциясига киришади. Бундан ташқари, сирка кислотаси парчаланиши натижасида оралик модда (2) ҳосил бўлади ва у сирка кислотаси ва диметилсульфиднинг ажралишига таъсир қилади.



Реакция америкалик кимёгарлар Дж Дональд Олбрайт (1933-2021) ва Леон Goldman тарафидан очилган.

Albright, J. D.; Goldman, L. J. *Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 4214.

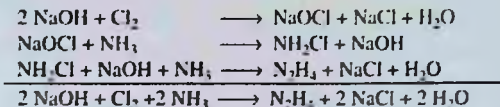
Albright, J. D.; Goldman, L. J. *Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 2416.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014-07/albright-goldman-oxidation.html>

https://en.wikipedia.org/wiki/Albright-Goldman_oxidation

361. Олин-Рашиг жараёни. Olin-Raschig process, 1906. Олин-Рашиг жараёни – гидразин ишлаб чиқариш бўйича кимёвий жараёндир. 1906 йилда немис кимёгари Фридрих Рашиг (1863-1928) патентлаган ушбу жараённинг асосий босқичлари ва унга реакциядан унинг номи берилган реакция – аммиак ва гипохлоритдан монохлораминнинг ҳосил бўлиши ва кетидан монохлораминнинг аммиак билан таъсирлашиб гидразинни ҳосил қилишидир. Бу жараён қўшимча оптималлаштирилган ва *Olin Corporation* тарафидан аэрокосмик саноат учун сувсиз гидразин ишлаб чиқаришда қўлланилган.

Рашиг жараёнида аммиак натрий гипохлорити таъсирида оксидланади:



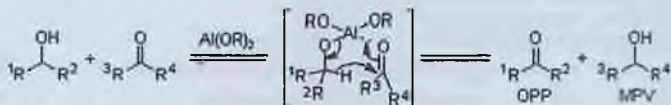
DE namenm 192783, Friedrich Raschig, "Verfahren zur Darstellung von Hydrazin", issued 1906-11-23.

Schirmann, Jean-Pierre; Bourdauducq, Paul (2001). "Hydrazine". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

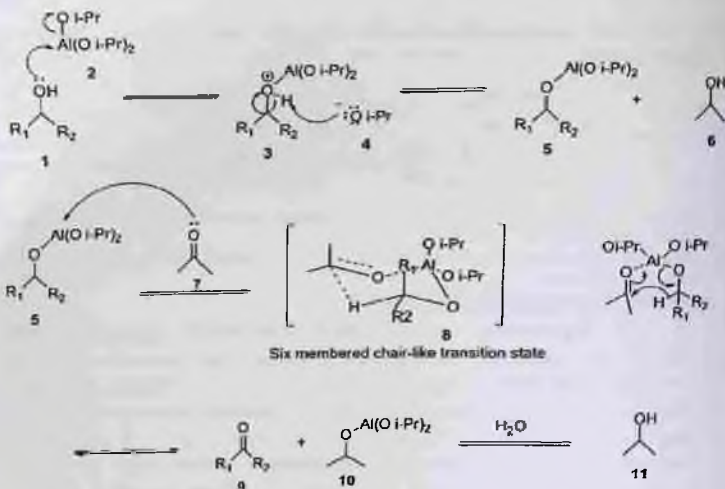
https://en.wikipedia.org/wiki/Olin_Raschig_process

362. Оппенауэр оксидланиши. Oppenauer Oxidation, 1937.

Кетон ва спиртлар аралашмасига алюминий алкоголяти таъсир эттириб, иккиламчи спиртларни кетонларгача оксидлаш. Реакция – қайтар, у Меервейн- Понндорф бўйича қайтариш реакциясининг акси. Бирламчи спиртлар, одатда, оксидланмайди, аммо α,β -гүйинмаган бирламчи спиртлар алюминий алкоголяти иштирокида ва долчин альдегиди таъсири остида альдегидларга айлантирилиши мумкин. Қўшимча жараёнлар – альдол конденсацияси ва C=C-боғнинг қўчиши.



Реакциянинг механизми. Реакция механизмининг биринчи босқичида спирт (1) алюминий билан координацияга киришиб комплексни (3) ҳосил қилади. Бу комплекс (3) иккинчи босқичда алкоксид ион (4) таъсирида депротонланиб оралик алкоксидни (5) ҳосил қилади. Учинчи босқичда оксидловчи бўлган ацетон (7) ҳам, спирт-субстрат ҳам алюминий билан бирикади. Ацетоннинг алюминий билан ҳосил қилган бирикмаси алкоксиддан гидрид кўчирилишини активлаштиради. Алюминий катализ қилаётган спиртнинг α -углеродидан ацетоннинг карбонил группасига гидрид кўчиши олти аъзоли оралик ҳолат (8) орқали содир бўлади. Кутилаётган кетон (9) гидрид кўчишидан сўнг ҳосил бўлади. Реакция немис кимёгари Руперт Виктор Оппенауэр (1910-1969) шарафига номланган.



R. V. Oppenauer, *Rec. Trav. Chim.* 56, 137 (1937).

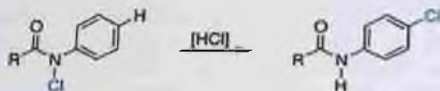
Органічні реакції. Сб. 1-10. Пер. с англ. под ред. К. А. Кочешкова и И. Ф. Луценко. М., Издательство, 1948-1960, т. 6, с. 235.

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/286>

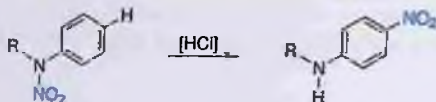
https://de.wikipedia.org/wiki/Rupert_Viktor_Oppenauer

363. Ортон қайта ғурухланышы. Orton rearrangement, 1899.

Ортон қайта ғурухланышы - N-хлорацетанилид ва унинг хосилаларининг минерал кислота таъсирида N-ацил-пара-хлоранилидга айланишидан иборат:

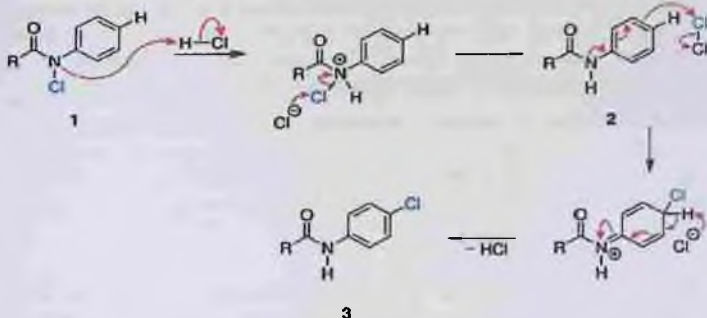


Реакцияда хлорнинг анилид азот атомидан бензол халқасининг пара-ҳолатиға қайта ғурухланышы содир бўлади. Кислота билан катализланаётган аналогик шароитларда N-нитро-алкиланилин N-алкил- пара-нитроанилинга айланиши мумкин:

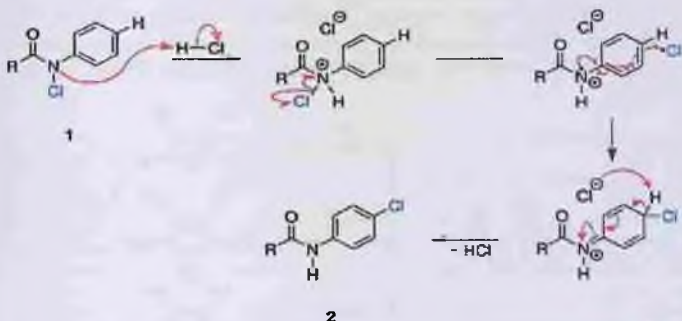


Реакциянинг механизми қуйдаги икки альтернатив вариант бўйича ўтиши мумкин:

1-вариант. Хлорид кислота водороди, электрофил бўлгани учун N-хлорациланилиднинг (1) азот атоми билан бирикади. Электрофилъ ўрин алмашиниш натижасида ажралган хлор катиони хлорид кислотасидаги хлор аниони билан таъсирлашиб хлор молекуласини ҳосил қилади, бу ўзгариш натижасида (2) маҳсулот ҳосил бўлади. 4-хлоранилид ёки пара-хлоранилид (3) кейинчалик содир бўладиган электрофил алмашиниш натижасида ҳосил бўлади.



2-вариант. Дастлаб хлорид кислота молекуласининг протони N-хлорациланилиднинг (1) азот атоми билан бирикади.

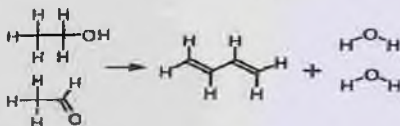
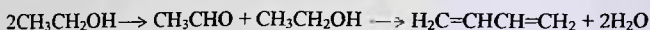


Натижада хлор группаси радикал ҳолида ажралиб чиқади, сўнгра ушбу радикал бензол ҳалқасининг пара-ҳолатига бирикади. 4-хлоранилид ёки пара-хлоранилид (2) кейинчалик хлорид кислотанинг хлор аниони таъсирида пара-ҳолатдан депротонланиши натижасида

хосил бўлади. Реакция 1886-йилда биринчи бор Г.Бендер ва 1890 йилда инглиз кимёгари Генри Эдвард Армстронг (1848-1937) тарафидан очилган ва 1899-1930 йиллар давомида инглиз кимёгари Кеннеди Джозеф Превите Ортон (1872-1930) тарафидан муфассал ўрганилган.

Ингольб К.. *Теоретические основы органической химии, пер. с англ.*, М., 1973, с.739-743.
https://spravochnik.ru/himiya/vnutrimolekulyarnye_peregrupirovki

364. Остромисленский реакцияси. Ostromyslenskii Reaction, 1915. Ацетальдегиднинг этил спирти билан бутадиеен-1,3 ҳосил қилиб конденсацияланиши. Катализаторлар – кизил фосфор, барий хлорид, кумирга суртма каби юргизилган цирконий ва тантал оксидлари. Реакция температураси 360-440°C, бошқа карбонил бирикмалар ва спиртлар ҳам аналогик тарзда таъсирлашадилар:

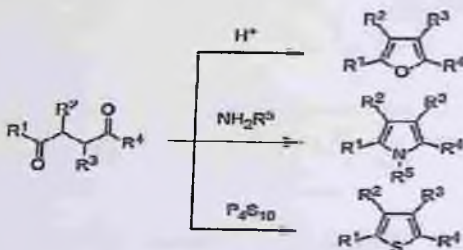


Реакция келиб чиқиши Россиядан, америкалик кимёгар Иван Иванович Остромисленский (1880-1939) тарафидан ишлаб чиқилган.

Ostromyslenskii, J. Russ. Phys. Chem. Soc. 47, 1494 (1915).

https://en.wikipedia.org/wiki/Ivan_Ostromislensky

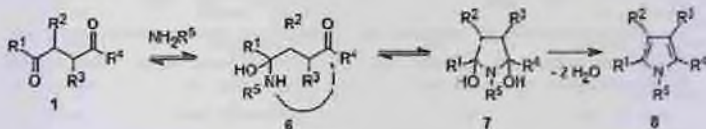
365. Пааль-Кнопп синтези. Paal-Knorr Synthesis, 1884. 1,4-дикарбонил бирикмалардан беш аъзоли гетероциклларни синтез қилишни 1884 йилда бир вақтнинг ўзида Пааль ва Кнопп таклиф этганлар.



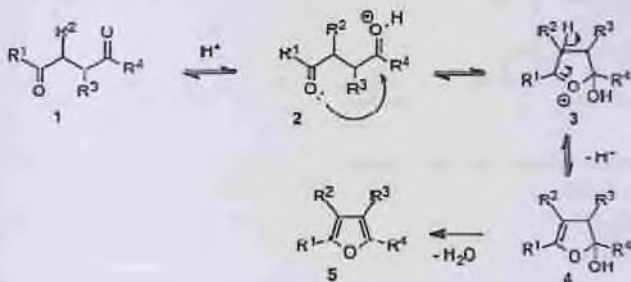
Реакцияга деярли барча 1,4-дикарбонил бирикмалар ва уларнинг баъзи ҳосилалари киришади. Реакцияни Брэнстед ва Льюис

кислоталари, ҳамда дегидратацияловчи бирикмалар (P_2O_5 , As_2O) катализ қилади.

Реакциянинг механизми. Пирроллар синтези аминнинг дикарбонил бирикмага (1) бирикишидан бошланади. Бирикма (6) циклизацияга учраб (7) бирикмани ҳосил қилади, у сувни ажратиб пиррол (8) ҳосил бўлишига олиб келади.



Фуранлар синтезида 1,4-дикарбонил бирикма (1) кислотали катализ таъсирида циклизацияга учраб (4) бирикмани ҳосил қилади, у сув молекуласини ажратгандан сўнг фуранни (5) ҳосил қилади. Пирроллар ва фуранлар синтезининг муфассал механизми 1991 ва 1995 йилларда аниқланган. Реакция немис кимёгарлари Людвиг Кнорр (1859-1921) ва Карл Пааль (1860-1935) шарафига номланган.



C. Paal. Ueber die Derivate des Acetophenonacetessigesters und des Acetonylacetessigesters. Chem. Ber. 1884, 17, 2756–2767.

L. Knorr. Synthese von Furfuranderivaten aus dem Diacethbernsteinsäureester. Chem. Ber. 1884, 17, 2863–2870.

V. Amarnath, D. C. Anthony, K. Amarnath, W. M. Valentine, L. A. Wetterau, D. G. Graham. Intermediates in the Paal-Knorr synthesis of pyrroles. J. Org. Chem. 1991, 56, 6924–6931.

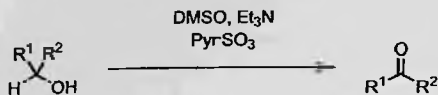
V. Amarnath, K. Amarnath. Intermediates in the Paal-Knorr Synthesis of Furans. J. Org. Chem. 1995, 60, 301–307.

<http://orgchemlib.com/name-reactions/paal-knorr-synthesis.html>

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2018/01/paal-knorr-thiophene-synthesis.html>

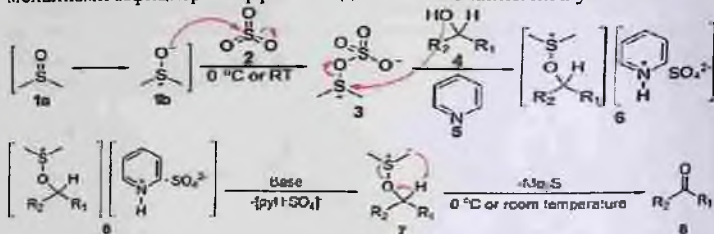
366. Парих-Дёринг оксидланиши. Parikh - Doering oxidation, 1967. Активлаштирилган диметилсульфоксиддан (ДМСО) фойдаланган ҳолда спиртларнинг оксидланиш реакцияси,

активлаштирувчи реагент сифатида олтингугурт уч оксидининг пиридиндаги эритмаси (пиридинли комплекс $\text{SO}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), триэтиламин иштирокида қўлланилади.



Реакция совутиш оркали ($\sim 0^\circ\text{C}$) ёки хона температурасида олиб борилади. Парих ва Дёринг 1967 йилда тақлиф этган ушбу усул, олиниши кўзда тутилган маҳсулотлар таркибида қўшимча компонент – метилтиометилэфирининг юкори микдорда борлиги билан ажралиб туради.

Реакциянинг механизми. Парих-Дёринг оксидланишининг механизми Пфицнер-Моффат оксидланиши механизмига ўхшаш:



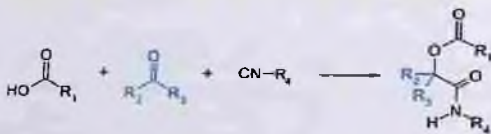
Реакция америкалик кимёгарлар Джекишан Р. Парих (1922-2007) ва Уильям фон Эггерс Дёринг (1917-2011) шарафига номланган.

Parikh J. R., Doering W. v. E. *Sulfur trioxide in the oxidation of alcohols by dimethyl sulfoxide* // *Journal of The American Chemical Society*. — 1967. — Vol. 89, no. 21. — P. 5505—5507.

<https://synarchive.com/named-reactions/parikh-doering-oxidation>

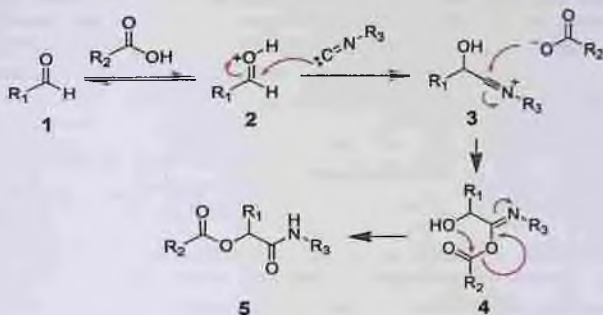
https://en.wikipedia.org/wiki/Parikh%E2%80%93Doering_oxidation

367. Пассерини реакцияси. Passerini Reaction, 1921. Пассерини реакцияси изоцианид, альдегид (ёки кетон) ва карбон кислоталар ўртасидаги уч компонентли реакция бўлиб, ацилоксиамидлар ҳосил бўлишига олиб келади:

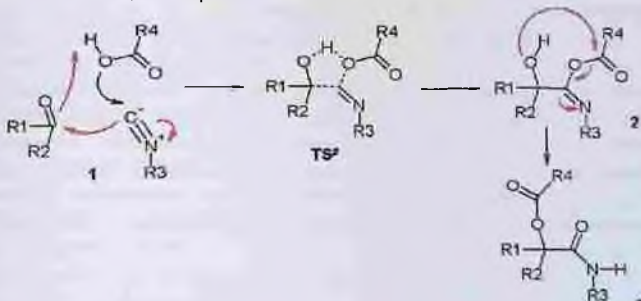


Ушбу реакция ҳозирги вақтда комбинатор кимёда асосий рольга эга бўлган изоцианид асосидаги биринчи кўп компонентли реакциядир. Реакцияга алифатик, ациклик ва ароматик карбонил бирикмалар киришади. Реакция механизмининг икки гипотезаси илгари сурилган – ионли механизм ва келишилган механизм.

Ионли механизм. Метанол ва сув каби кутбلى эритувчиларда реакция карбонилнинг протонланиши ва кетидан изоцианидни нуклеофил бириктириб, нитрилий ионининг (3) ҳосил бўлиши билан ўтади. Карбоксилатнинг қўшилиши оралик моддага (4) олиб келади. Ацил группасининг қўшилиши ва таутомеризация кутилаётган мураккаб эфирга (5) олиб келади:



Келишилган механизм. Кутбсиз эритувчиларда ва юқори температураларда келишилган механизм амал қилиши мумкин. Ушбу механизм изоцианид, карбон кислотаси ва карбонил бирикма ўртасидаги уч компонентли реакция бўлиб, нуклеофил қўшилишлар кетма-кетлигидан иборат.



Оралиқ ҳолат (TS*) қисман ковалент ёки қўш боғли беш аъзоли ҳалка сифатида кўрсатилган. Реакциянинг иккинчи босқичи — ацилни қўшни гидроксил группасига қучиришдан иборат. оралиқ ҳолатнинг тузилишига мувофиқ реакциянинг нисбатан кутбсиз эритувчиларда ўтиши ушбу механизмни тасдиқлайди. Реакциянинг кинетикаси унда иштирок этаётган учта компонентга боғлиқ. Бу реакция конвергент синтезга яхши мисол бўла олади. Реакция итальян кимёгари Марио Пассерини (1881-1962) шарафига номланган.

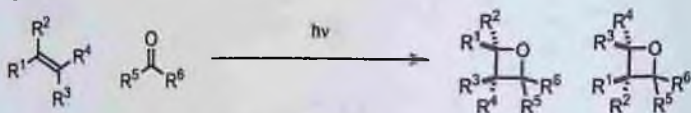
M. Passerini, Gazz. Chim. Ital. 51, 126, 181 (1921).

I. Ugi, Angew. Chem. 74 (1962).

<https://synarchive.com/named-reactions/passerini-reaction>

368. Патерно-Бюхи реакцияси. Paterno-Buchi Reaction, 1909.

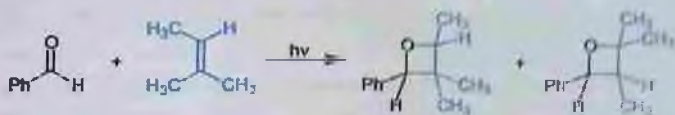
Альдегид ва кетонларнинг олефинларга (2 + 2) фотохимёвий циклобирикиши ва оксетанларни ҳосил қилиши. Реакция давомида қўзғалган карбонил группасидан тўрт аъзоли оксетан ҳалкалари ҳосил бўлади ва улар алкен билан таъсирлашади:



Реакцияга алифатик ва ароматик альдегидлар ёки кетонлар, ҳамда хинонлар киришади. Олефин компонентаси сифатида функционал группаларни тутган турли олефинлар, циклоалкенлар, ароматик гетероцикллар ва кетениминлар киришади.

Реакциянинг механизми. Реакциянинг бошланғич босқичи — карбонил группаси тарафидан ультрабинафша ёруғлик квантининг ютилишида ва унинг қўзғалган ҳолатга ўтиб, алкен молекуласи билан таъсирлашиб эксиплекс — заряднинг қучирилишига мойил бўлган қўзғалган комплексни ҳосил бўлишидандир.

Кейинги босқичда эксиплекс 1,4-биридикалга айланади, ва у кетидан оксетанни ҳосил қилади. Патерно-Бюхи реакцияси шароитида бундай биридикалларнинг ҳосил бўлиши тажрибада радикалларни тутиб олувчи кислород ва олтингургурт икки оксидидан фойдаланган ҳолда ва кислороднинг биридикалларга бирикиши натижасида ҳосил бўлган маҳсулотларни ажратиб олиш билан кўрсатилган. Бензальдегид ва 2-метил-2-бутен ўртасидаги реакция натижасида реакция маҳсулоти структуравий изомерлар аралашмасидан иборат бўлади:



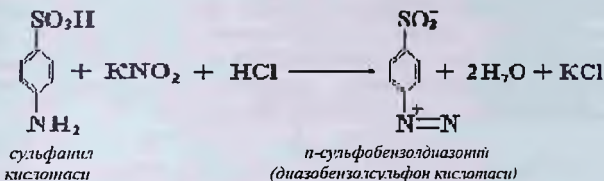
Реакция итальян химёгари Эмануэле Патернио ди Сесса (1847-1935) тарафидан биринчи бор очилган, швейцариялик кимегар Джордж Бюхи (1921-1998) реакциянинг қўлллини соҳасини кенгайтирган.

E. Paterno, G. Chieffi, Gazz. Chim. Ital. 39, 341 (1909).

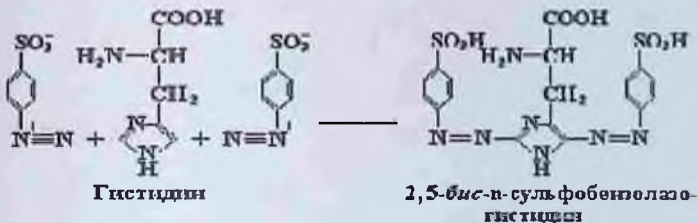
N. C. Yang, M. Nussim, M. J. Jorgenson, S. Murov, Tetrahedron Letters 1964, 3657.

<https://synarchive.com/named-reactions/paterno-buimilchi-reaction>

369. Паули реакцияси. Pauly reaction, 1904. Паули реакцияси гистидиннинг, асосини диазотлаш натижасида ҳосил бўлаётган диазобензолсульфон кислотаси ташкил этган диазореактив билан таъсирлашувига асосланган. Сульфанил кислотаси нордон эритмасининг калий нитрит билан таъсири – диазотлаш реакциясидир.



Диазобензолсульфон кислотасининг гистидин билан реакцияси натижасида тўқ қизил рангли 2,5-бис-п-сульфобензолазогистидин ҳосил бўлади:



Реакция немис кимёгари ва ихтирочиси Герман Паули (1870-1950) шарафига номланган.

Pauly, H (1904), Über die Konstitution des Histidins. I. Mitteilung, Z. Physiol. Chem., 42 (5-6): 508-518.

К.И.Петров. Методы биохимии раст. прод. / Киев: Вища школа. - 1978. - 224С.

https://en.wikipedia.org/wiki/Pauly_reaction

<https://microbenotes.com/paulys-test/>

370. Целуз синтези. Pelouze Synthesis, 1834. Ишқорий металллар цианидларини диалкилсульфатларнинг сувли эритмаси билан алкиллаб алифатик нитриллар олиш реакцияси:



Алкилсульфатлар ўрнига алкилфосфатларни ишлатиш мумкин. Юкори температурада иккала алкил группаси ҳам реакцияга киришади. Қўшимча махсулотлар сифатида изонитриллар ҳосил бўлади, уларни кислотали гидролиз ёрдамида осон йўқотиш мумкин. Реакция француз кимёгари Теофиль Жюль Пелуз (1807-1867) шарафига номланган.

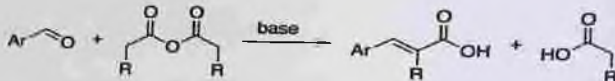
J. Pelouze, Ann. 10, 249 (1834).

A. Gautier, Ann. Chimie [4] 17, 181 (1869).

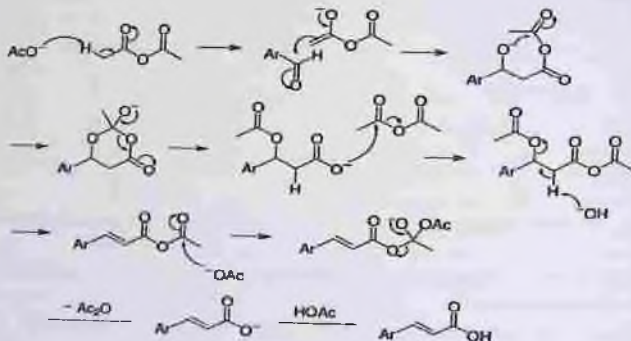
F. Klages, Lehrbuch der organischen Chemie p.321 (Berlin, 1959).

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR298.htm>

371. Перкин реакцияси. Perkin Reaction, 1868. Ароматик альдегидларни карбон кислота ангидридлари билан асослар иштирокида конденсацияланиб долчин кислоталарини ҳосил қилиши. Кислота компонентасининг реакцияон қобиляти α -метилен группасининг кислоталилиги билан белгиланади:



Реакциянинг механизми:



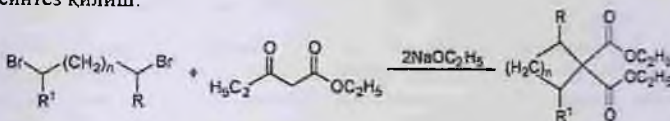
Реакцияга ароматик ва гетероциклик альдегидлар киришади. Молекулага акцептор уриндошнинг киритилиши реакция ўтишини анча енгиллаштиради. Перкин реакциясини яна асос табиатли катализаторлар иштирокидаги β -арилакрил кислоталар синтези (долчин кислотаси, унинг ҳосилалари ва аналоглари синтези) ҳам дейилади. Реакция инглиз кимёгари Уильям Генри Перкин (1838-1907) шарафига номланган.

W. H. Perkin, J. Chem. Soc. 21, 53, 181 (1868); 31, 388 (1877).

Органические реакции. Сб. 1-10. Пер. с англ. Под ред. К. А. Кочешкова и И. Ф. Луценко. М., Издательство, 1948-1960, т. 1, с. 267; СОП. Т. 3, с. 455.

https://en.wikipedia.org/wiki/Perkin_reaction

372. Перкин алициклический синтез. Perkin Alicyclic Synthesis, 1883. α,ω -Дигалогеналканлар ва актив метилен группасини сақлаган бирикмалардан натрий этилати иштирокида алициклический бирикмаларни синтез қилиш:

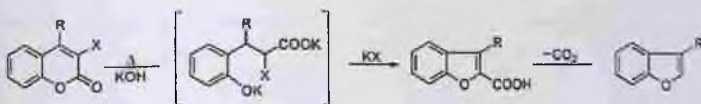


W. H. Perkin, Jr., Ber. 16, 1793 (1883).

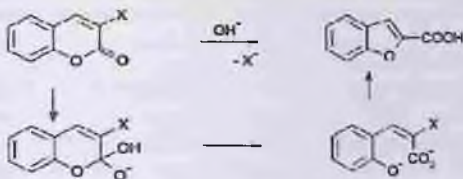
Синтезы органических препаратов, Т.1-4. Пер. с англ. М., Издательство, 1949-1953, т. 3, с. 490.

<https://www.drugfuture.com/organicnamereactions/oir299.htm>

373. Перкин қайта гуруҳланиши. Perkin rearrangement, 1870. 3-галогенкумаринларни ишқор билан қиздирилганда бензофуран-2-карбон кислоталарнинг ва бензофуранларнинг ҳосил бўлиши.



Реакциянинг механизми:

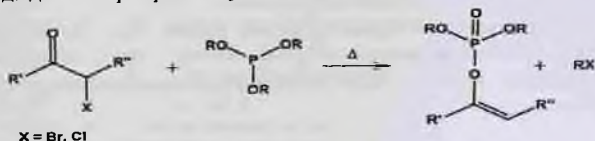


W. H. Perkin, J. Chem. Soc. - 23, 368 (1870).

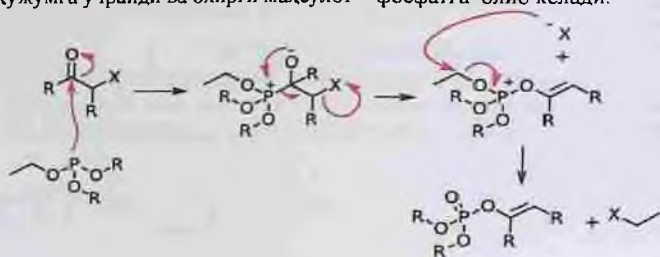
R. C. Elderfield, V. B. Meyer, *Heterocyclic Compounds* 2, 2, 5 (1951);
 K. Bowden, S. Battah, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1998, 1604.
<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/301>
<https://www.drugfuture.com/organicnamedreactions/ONR301.htm>
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Perkin_rearrangement.svg

374. Перков реакцияси. Perkow Reaction, 1954.

Триалкилфосфитларнинг галогенкетонлар билан таъсирлашиб, Михаэлис-Арбузов реакциясидан фарqli равишда, диалкилвинилфосфатларга олиб келиши реакцияси. Одатда галогенлар сифатида хлор ёки бром иштирок этади. Йод иштирок этганда диалкилфосфонатлар ҳосил бўлади.



Реакциянинг механизми. Фосфор атоми галогенкетоннинг карбонил группасига ҳужум қилиб цвиттер-ионли интермедиатни ҳосил қилади, у қайта гуруҳланишга учраб, галогенидни ажратиб чиқаради. Катионли интермедиат галоген тарафидан нуклеофил ҳужумга учрайди ва охириги маҳсулот – фосфатга олиб келади.



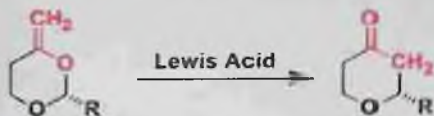
Реакцияни немис кимёгари Вернер Перков (1915-1994) кашф этган.

W. Perkow. *Umsetzungen mit Alkylphosphiten. I. Mitteil.: Umlagerungen bei der Reaktion mit Chloral und Bromal. Chem. Ber.* 1954, 87, 755-758.

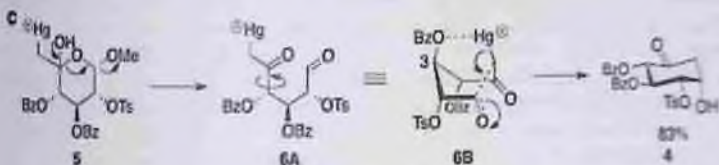
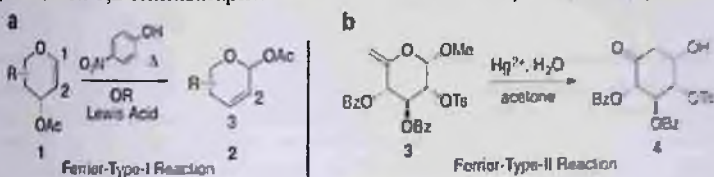
https://en.wikipedia.org/wiki/Perkow_reaction

375. Петасис-Феррье қайта гуруҳланиши. Petasis-Ferrier Rearrangement, 1995. Енолацеталларнинг Льюис кислоталари таъсирида, кислороднинг углеродга транспозициясини ўз ичига олган, циклик оддий эфирларга қайта гуруҳланиши. Ушбу реакция Феррье II тур реакцияси деб номланган эди. 1990 йилларнинг ўрталарида Петасис ушбу кам қўлланиладиган қайта гуруҳланишни ўрганиб,

унинг янгиланган вариантыни таклиф этган. Бу реакцияда кунинин А (III), Hg (II) ва Pd (II) реагентлари ишлатилади:



Реакциянинг механизми. Ушбу реакция билан Феррье I тур реакцияси орасидаги фарқни ажрата билиш керак. Феррье I тур реакцияси 1,2-гликалларнинг аллил алмашинини реакциясидир



a - Реакция Феррье I тур реакцияси, б - Феррье II тур реакцияси.
в - Феррье II тур реакциясининг механизми

Реакция грециялик кимёгар Никос А.Петасис ва шотланд кимёгари Роберт Джон Феррье (1932-2013) шарафига номланган.

Ferrier, R. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1979, 1455.

Petasis, N. A.; Lu, S.-P. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6394.

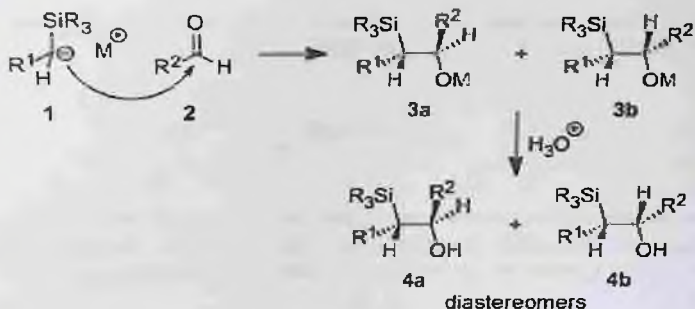
Petasis, N. A.; Lu, S.-P. *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 141.

Ferrier, R. J.; Middleton, S. *Chem. Rev.* 1993, 93, 2779.

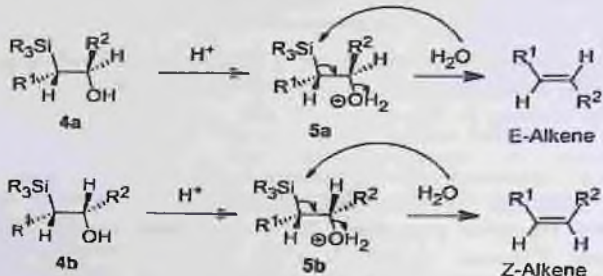
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015/04/petasis-ferrier-rearrangement.html>

376. Петерсон реакцияси, Петерсон олефинланиши. Peterson reaction, Peterson olefination, 1968. α -Силил карбанионларнинг карбонил бирикмалар билан таъсирлашиб β -гидроксисиланларга олиб келиши ва уларнинг элиминланишидан сўнг алкенларнинг ҳосил бўлиши реакцияси. Ушбу реакцияга Виттиг реакциясининг крёмнийли варианты сифатида қараш мумкин.

Реакциянинг механизми:

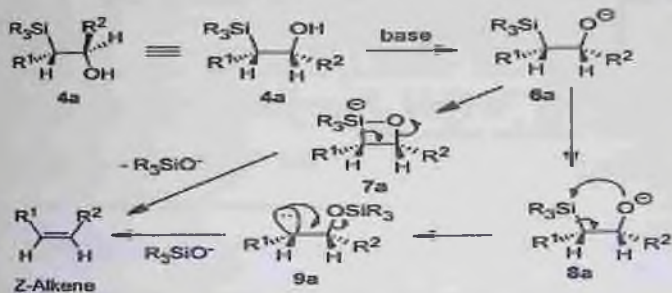


Биринчи боскичда α -силил карбанион (1) альдегидга (2) нуклеофил бирикади ва диастереомер тузлар 3a ва 3b нинг ҳосил бўлишига олиб келади. M = магний бўлган ҳолатда реакцияга сув билан ишлов бериш диастереомер β -гидроксисиланлар 4a ва 4b нинг ҳосил бўлишига олиб келади, уларни колонкада ажратиб олиш мумкин (элиминланиш боскичда селективликни ошириш учун), ваҳоланки, қатор ҳолатларда бирикиш диастереоселектив, яъни диастереомерлардан бирининг кўп микдорда ҳосил бўлиши билан ўтади. β -гидроксисиланни (4a) Брэнстед кислотаси (AcOH , H_2SO_4) ёки Льюис кислотаси ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) билан қайта ишланганда E -алкенларнинг ҳосил бўлиши билан анти-элиминланиш содир бўлади. Диастереомер β -гидроксисилан 4b айнан шундай шароитларда Z -алкенни беради.



Кучли асос (NaNH , $t\text{-BuOK}$) билан ишлов берилганда жараённинг ҳаракатлантирувчи кучи мустаҳкам Si-O боғининг ҳосил бўлишиндир. Реакция син-элиминланиш орқали ёки ҳосил бўлиши тажрибада тасдиқланмаган бўлса ҳам, циклик оксасилетанид (7a), ёинки силил

группасининг 1,3-миграцияси оркали (6a, 8a), триоксилсиланолатнинг элиминланиши (8a, 9a), ва алкеннинг ҳосил бўлиши билан ўтади

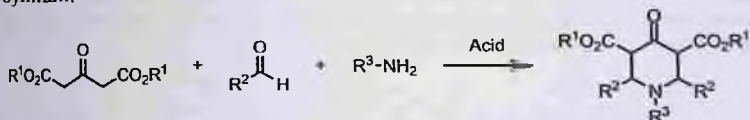


Диастереомер β-гидроксисилан 4b айнан шундай шароитларда E-алкенга олиб келади. Реакция америкалик кимёгар Дональд Дж Петерсон (1935) шарафига номланган.

D. J. Peterson. Carbonyl olefination reaction using silyl-substituted organometallic compounds. *J. Org. Chem.* 1968, 33, 780–784.

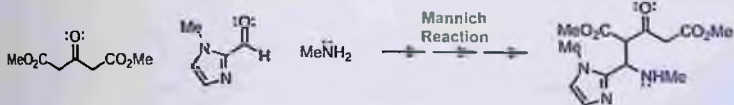
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/peterson-olefination.shtml>

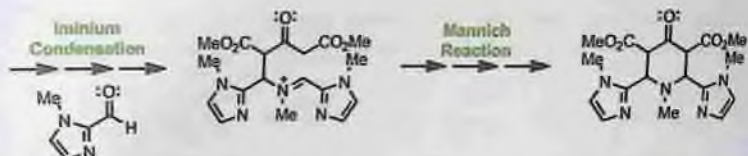
377. Петренко-Критченко пиперидон синтези. Petrenko-Kritschenko Piperidone Synthesis, 1906. Икки молекула альдегид ва ацетондикарбоникислотаси эфирининг аммиак (ёки иминлар) билан конденсацияланиши натижасида пиперидин халкасининг ҳосил бўлиши.



Альдегид сифатида формалин олинганда реакция кетмайди, аммо, α,α-диалкилацетондикарбон кислоталар у билан реакцияга киришиб яхши унум билан пиридонларни ҳосил қилади. Метилен компонентаси сифатида ацетосирка эфирини, ҳамда кетонларни қўллаш мумкин.

Реакциянинг механизми:





Реакция украин кимёгари Павел Иванович Петренко-Критченко (1866-1944) шарафига номланган.

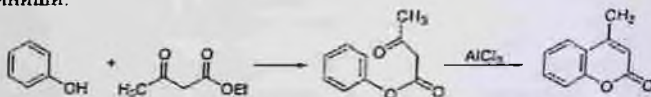
P. Petrenko-Kritschenko et al., Ber. 39, 1358 (1906); 40, 2882 (1907); 41, 1692 (1908); 42, 2020, 3683 (1909).

Гетероциклические соединения. Под ред. Р. Эльдерфильда, Т.1-8. Пер. с англ. М., Издательство, 1953-1969. Т.1, с.511.

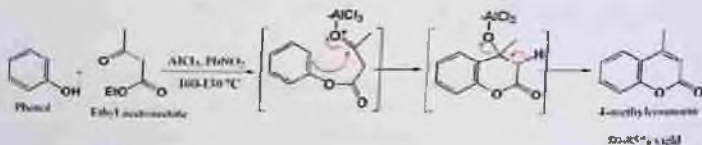
<https://synarchive.com/named-reactions/petrenko-kritschenko-piperidone-synthesis>
<https://www.drugfuture.com/Organic/NameReactions/ONR304.htm>

378. Пехман конденсацияси. Pechmann condensation, 1883.

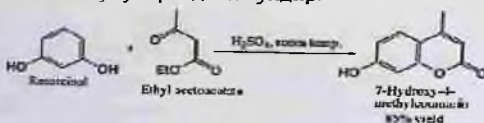
Фенолларнинг, катализатор сифатида Льюис кислотаси иштирокида, β -кетозфир билан конденсацияланиши натижасида кумаринларнинг олиниши:



Реакциянинг механизми. Конденсация кислотали муҳитда олиб борилади. Реакциянинг механизми этерификация /перэтерификацияни ўз ичига олади ва кетидан отро-ҳолатдаги карбонил кислородига ҳужум натижасида янги ҳалқа ҳосил бўлишига олиб келади. Реакциянинг якуний босқичи альдоль конденсациясидан сўнг ўтадиган дегидратациядан иборат:



Резорцинга ўхшаш юқори актив феноллар билан реакцияни юмшоқ шароитларда олиб бориш мумкин. Бу умбеллиферонларнинг ҳосилаларини олиш учун фойдали йўлдир:



Реакцияни 1883 йилда немис кимёгари Ганс фон Пехман (1850-1902) очган.

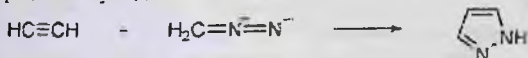
H. v. Pechmann, C. Duisberg, Ber. 16, 2119 (1883).

S. Sethna, R. Phadke, Org. React. 7, 1 (1953).

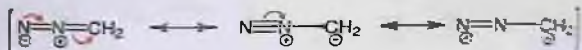
<http://www.chemistry.org.uk/namedreactions/295>

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/pechmann-pyrazole-synthesis.htm>

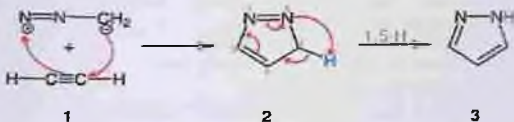
379. Пехман пиразол синтези. Pechmann pyrazole synthesis, 1898. Ацетиленлар ва diaзометан реакцияси натижасида пиразолларнинг ҳосил бўлиши. Ацетиленлар ва diaзосирка кислотаси эфирлари орасидаги аналогик реакция натижасида пиразолкарбон кислоталар ҳосил бўлади.



Реакциянинг механизми. Diaзометан уч хил чегаравий мезомер структуралар ҳолида мавжуд бўла олади:



Куйида Пехман бўйича пиразол синтезининг классик варианти diaзометан ва ацетилен ўртасидаги реакция миқолида келтирилган. Дастлаб ацетиленнинг углерод атомига (1) diaзометаннинг манфий зарядланган углерод атоми ҳужум қилади. 1,3-дипольар циклобарити натижасида ароматик бўлмаган 3-Н-пиразол (2) ҳосил бўлади. Кейинчалик ўтадиган 1,5 Н кўчиши натижасида пиразол (3) ҳосил бўлади:



Бу реакцияни алкенлар билан ҳам ўтказиш мумкин. Масалан, этилен ишлатилганда пиразолин ҳосил бўлади, бироқ водороднинг кўчиши кузатилмайди. Реакция немис кимёгари Ганс фон Пехман (1850-1902) шарафига номланган.

H. v. Pechmann, Ber. 31, 2950 (1898).

R. A. Raphael, Acetylenic Compounds in Organic Synthesis (London, 1955) p. 179.

Jacobs, Heterocyclic Compounds 5, 70 (1957);

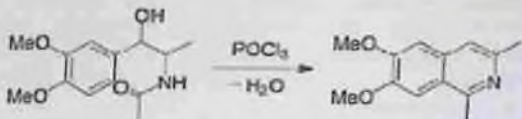
B. Eistert et al., Houben-Weyl 10⁴, 840 (1968).

<http://www.chemistry.org.uk/namedreactions/296>

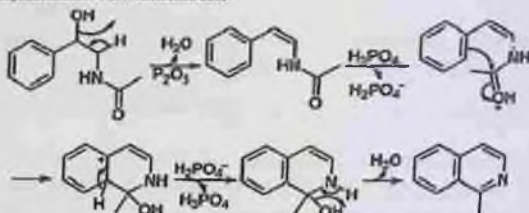
<https://www.drugfuture.com/Organic/NamedReactions/am/296.htm>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Pechmann-Pyrazol-Synthese>

380. Пикте-Гамс изохинолин синтези. Pictet-Gams isoquinoline synthesis, 1910. Ацилланган аминометилфенилкарбиноллар ёки уларнинг эфирларининг P_2O_5 ёки $POCl_3$ таъсирида толуолда ёки ксилолда циклизацияга учраши натижасида изохинолинларнинг ҳосил бўлиши:



Реакциянинг механизми:



Реакция швейцариялик кимёгар Аме Пикте (1857-1937) ва А.Гамс шарафига номланган.

A. Pictet, A. Gams, Ber. - 43, 2384 (1910).

W. M. Whaley, T. R. Govindachari, Org. React. 6, 151 (1951);

W. Y. Gensler, Heterocyclic Compounds. - 4, 361 (1952);

W. Herz, L. Tsai, J. Am. Chem. Soc. 77, 3529 (1955);

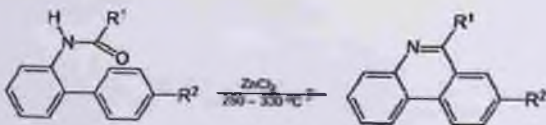
A. A. Bindra et al., Tetrahedron Letters. - 1968, 2677;

N. Ardabilchi et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1979, 539.

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/308>

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR308.html>

381. Пикте-Губерт реакцияси. Pictet-Hubert reaction, 1896. N-ацил- орто-аминобифенилларни рух хлориди таъсирида 250-300°C да (Пикте-Губерт), ёки фосфор оксихлорид таъсирида қайнаб турган нитробензолда (Морган-Уоллс реакцияси, қаранг) оксидловчи циклизацияси натижасида фенантридиннинг ҳосил бўлиши:



Реакция швейцариялик кимёгарлар Аме Пикте (1857-1937) ва А.Губерт шарафига номланган.

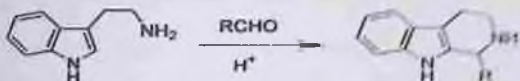
A. Pictet, A. Hubert, Ber. - 29, 1182 (1896);

C. T. Morgan, L. P. Wells, J. Chem. Soc. 1931, 2447; 1932, 2225.

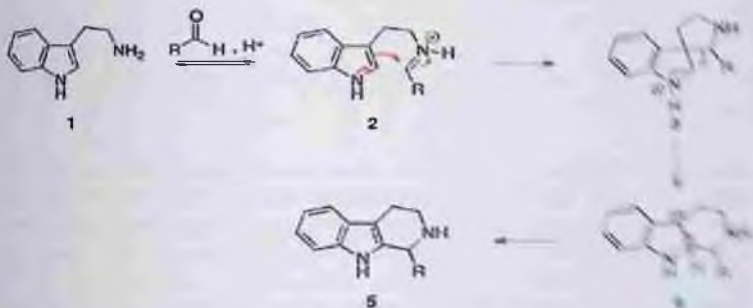
<https://doi.org/10.1039/JR9310002447>

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1931/jr/jr9310002447>

382. Пикте-Шпенглер реакцияси. Pictet-Spengler reaction.
1911. β -Арилэтиламинларнинг альдегид ёки кетонлар билан конденсацияга киришиб, кетидан халканинг ёпирилиши мумкин. Ушбу реакцияни Манних реакциясининг хусусий ҳоли деб қараш мумкин. Реакциянинг ҳаракатлантирувчи қучи келтирилган шароитларда альдегид ва аминнинг конденсацияланган кетидан хосил бўладиган иминий ионининг электрофиллигидир. Ушбу қучи қўччилик ҳолларда кислотали катализаторга бўлиб қўйиб тушунтириб беради, чунки хосил бўладиган иминий ионининг электрофиллиги халқа ёпилиши учун старли эмас, яъни иминий ионининг реакцияга киришиш қобилияти мавжуд.



Реакциянинг механизми. Реакция дастлаб иминий ионининг (2) хосил бўлиши ва кетидан 3-ҳолатга электрофил бирикми халқа спироциклнинг (3) хосил бўлиши билан боғлиқдир. Энг ахир йукотиладиган группа узилгандан сўнг содир бўладиган депротонланиш реакция маҳсулотига (5) олиб келиди.



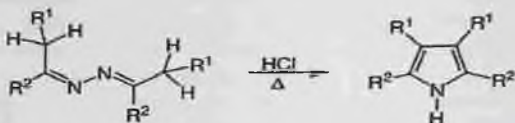
Реакция швейцариялик кимёгарлар Аме Пикте (1857-1937) ва Теодор Шпенглер (1886-1965) шарафига номланган.

Pictet, A.; Spengler, T. (1911). "Über die Bildung von Isochinolin-derivaten durch Einwirkung von Methylal auf Phenyl-athylamin, Phenyl-alanin und Tyrosin". *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. 44 (3): 2030–2036.

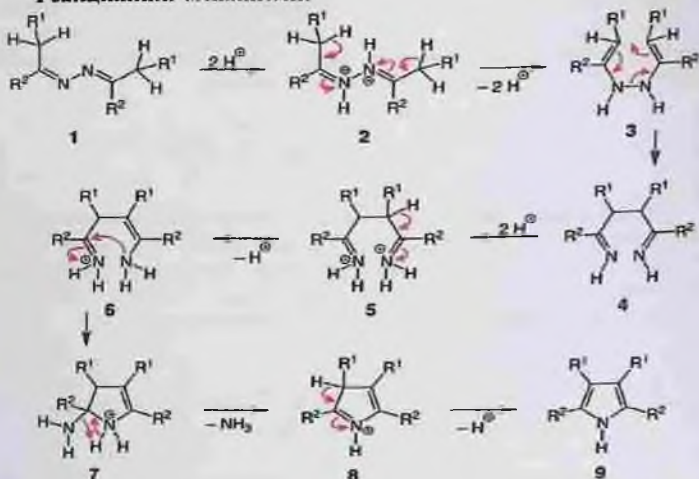
https://en.wikipedia.org/wiki/Pictet-Spengler_reaction

383. Пилоти-Робинсон синтези. Piloty-Robinson synthesis, 1910.

Енолизацияга мойил бўлган кетонлар азинларининг катализатор ($ZnCl_2$, HCl) иштирокида қиздирилганда пирроллларнинг ҳосил бўлиши:

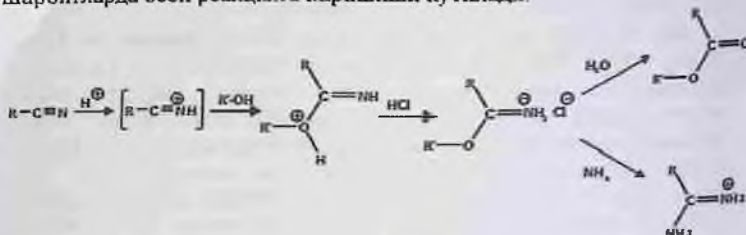


Реакциянинг механизми:



Дастлаб азиннинг (1) иккала азот атоми протонланади. Сунгра (2) бирикмадан иккита протон узилиши натижасида иккита $C=C$ қўш боғи ҳосил бўлади. (3) оралик ҳолатдаги электронларнинг қайта гуруҳланиши янги $C-C$ боғининг ҳосил бўлишига ва бир вақтнинг ўзида $N-N$ -боғининг узилишига олиб келади. Диимин (4) ҳосил бўлади. Оралик ҳолатдаги (6) имин группаларининг протонланиши (5) оралик ҳолат орқали содир бўлади. Натижада (6) даги аминогруппа иминий иони углерод атомига нисбатан ички молекуляр

тулдиради: кислотали шароитларда реакцион актив булмаган нитриллар, асослар иштирокида яхши натижаларни беради, ва аксинча. Бунда нитрилнинг қанчалик электронларга бой ёки электронлари камёб бўлиши ҳал қилувчи омил ҳисобланади. Масалан, электронлари камёб бўлган нитрил яхши электрофил ҳисобланади (алкоксид таъсирига осон учрайди) ва ёмон нуклеофилдир, шунинг учун реакцияда иштирок эттандан кўра уни протонлаш осонроқ, демак, бундай нитрилнинг кислотали шароитлардан кўра асосли шароитларда осон реакцияга киришиши кутилади.



Реакцияни 1877 йилда немис кимёгари Адольф Пиннер (1842-1909) очган.

Pinner, A.; Klein, F. Ber. 1877, 10, 1889.

Pinner, A.; Klein, F. Ber. 1878, 11, 4, 1475.

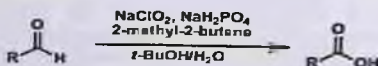
A. Pinner, Ber. 16, 352, 1643 (1883).

R. M. Roberts, T. D. Higgins and P. R. Noyes, J. Am. Chem. Soc. 77, 3801 (1955).

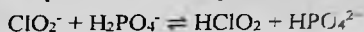
<https://synarchive.com/named-reactions/pinner-reaction>

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2017/06/pinner-reaction.html>

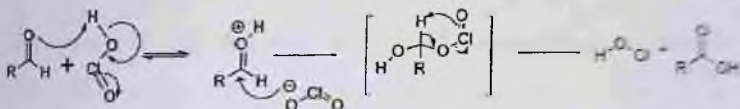
385. Пинник (Краус) оксидланиши. Pinnick (Kraus) Oxidation, 1980. Пинник (Краус) оксидланиши натижасида альдегидларни юмшоқ шароитларда натрий хлорити NaClO_2 иштирокида карбон кислоталарга айлантириш мумкин. Спиртларни Джонс буйича оксидлаш, PDC (пиридиний дихромат), рутений турт оксиди ва бошқалар билан бир босқичда оксидлаб карбон кислоталарни олиш реакцияларининг шароитлари жуда “қаттиқ” бўлгани учун ушбу реакциялардан полифункционал бирикмалар синтезининг охириги босқичларида фойдаланиб бўлмайди. Уларнинг ўрнига кўпинча оксидлашнинг юмшоқ ва босқичма-боқич ўтадиган усуллари қўлланилади. Пинник оксидланиши шундай ўзгаришларнинг иккинчи босқичида қўлланилади:



Реакциянинг механизми. Кислотали шароитларда HClO_2 кислота хлоритидан ҳосил бўлаётган хлорит кислотаси (HClO_2) аниқ оксидловчи сифатида реакцияда иштирок этади



Дастлаб альдегидга HClO_2 кислотаси бирикади. Сўнгра HClO_2 бўлган структура перициклик фрагментацияга учрайди, буни альдегиднинг водороди хлор билан бириккан кислородга уланган хлор группаси эса HClO_2 тарзида ажралади. 2-метил-2-бутен бу реакцияда қўшимча маҳсулотларнинг (HClO_2 , хлор) кўпайишига қўшимча жараёнларнинг олдини олувчиси сифатида хизмат қилади.



Ушбу реакция дастлаб Линдгрэн ва Нильсон тарафидан ишлаб чиқилган. Ҳозирги кунда қўлланадиган реакциянинг шароитларини Г.А.Краус ишлаб чиққан. Г.В.Пинник кейинчалик ушбу шароитларни α, β -тўйинмаган альдегидлар учун ҳам қўллаш мумкинлигини кўрсатиб берган.

Kraus, G. A.; Roth, B. J. *Org. Chem.* 1980, 45, 4825. DOI: 10.1021/jo01312a004

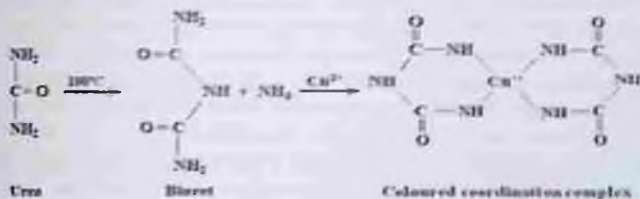
Kraus, G. A.; Taschner, M. J. *J. Org. Chem.* 1980, 45, 1175.

Bal, B. S.; Childers, W. E., Jr.; Pinnick, H. W. *Tetrahedron* 1981, 37, 2091

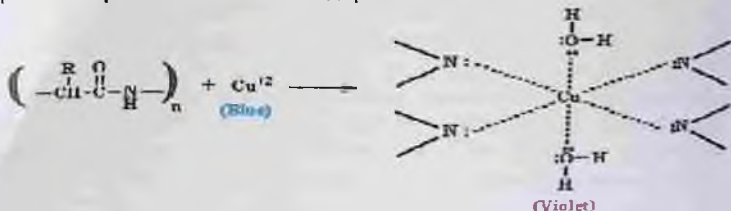
[https://doi.org/10.1016/0040-4039\(81\)80002-2](https://doi.org/10.1016/0040-4039(81)80002-2) 2014-05-20 Pinnick-Haas oxidation-2.html

<https://www.researchgate.net/publication/312140000> Pinnick-Haas oxidation

386. Пчотровский реакцияси (биурет реакцияси). Pyotrovski reaction (biuret reaction). Оксилларда қайтарилувчан пептид боғининг мавжудлиги, уларга ишкор эритмаси иштирокида Cu^{2+} микдорда мис сульфат таъсир эттирилганда бинафша рангнинг ҳосил бўлиши билан тасдиқланади (биурет реакцияси). Биурет реакциясини баъзи оксил бўлмаган моддалар ҳам беради, масалан, биурет $\text{NH}_2\text{-CO-NH-CO-NH}_2$



Биурет реакцияси – оксиллар учун умумий тест ҳисобланади. Оксил мис сульфати билан реакцияга киришганда эритманинг бинафша рангга кириши ижобий натижадир:



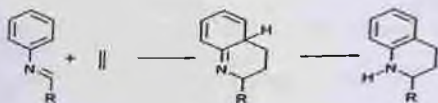
Реакция поляк физиолога Густав Пиотровский (1833-1884) шарафига номланган.

В.И.Добрынина, Е.А.Свенинкова. Руководство к практическим занятиям по биологической химии. Учебное пособие / М.: Медицина. – 1967. – С.9.

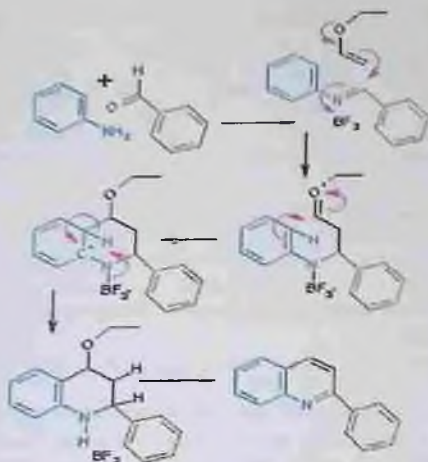
<http://www.chemfak.sfu.edu.ru>

https://pl.wikipedia.org/wiki/Gustaw_Piotrowski

387. Поваров реакцияси. Povarov Reaction, 1963. Альдегидлар, анилинлар ва электронга бой алкенларнинг ўзаро конденсацияси алмашинган тетрагидрохиолин бирикмаларини олишга имкон беради. Поваров реакцияси ароматик имин ва алкен орасидаги формал циклобирикишдан иборатдир. Бу ерда имин анилин типидagi бирикманинг бензальдегид типидagi бирикма билан конденсацияланиши реакциясининг маҳсулотидир. Бу Дильс-Альдер гетероциклобирикиши иштирокидаги уч компонентли реакциянинг бир туридир. Зарур бўлганда тетрагидрохиолинларни хиолинларгача оксидлаш мумкин.



Реакциянинг механизми. Реакциянинг биринчи босқичида анилин ва бензальдегид Шифф асоси билан конденсация реакциясига киришади. Реакцияда активлашган алкенни электрофил бириктириб олиб, иминни активлаштириш учун бор уч фторид каби Льюис кислотаси зарур бўлади. Реакциянинг ушбу босқичида оксоний иони ҳосил бўлади ва у кейинчалик ароматик ҳалқа билан классик электрофил ароматик алмашиниш бўйича таъсирлашади. Иккита қушимча элиминланиш реакциялари натижасида хиолин структураси ҳосил бўлади:



Реакция рус кимёгари Л.С.Поваров тарафидан 1963 йилда очилган

Поваров, Л.С.; Михайлов, Б.М. Изв. Акад. Наук СССР, сер. Хим. 1963, 953

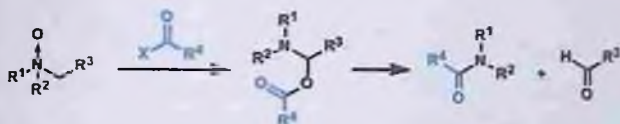
Поваров, Л.С.; Григор, ГТ; Михайлов, Б.М. Изв. Акад. Наук СССР, сер. Хим. 1963, 2039.

Povarov, L. S. Russ. Chem. Rev. 1967, 36, 656.

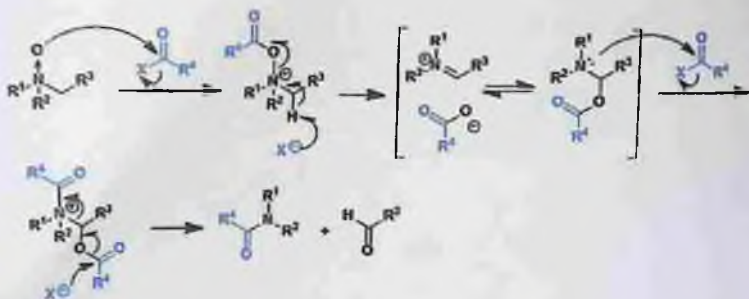
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2016/03/povarov-reaction.html>

388. Полоновский фрагментацияси. Polonovski Fragmentation.

1927. Аминларнинг N-оксидларини кислота хлорангидридлари ёки ангидридлари таъсирида ациллаш α -ҳолатдаги боғнинг фрагментацияси натижасида тегишли амидлар ва альдегидларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Хусусан, аминларнинг N-оксидларига учфторсирка ангидриди (TFAA) билан таъсир этиш юмшоқ шароитларда реакциянинг тезлашишига олиб келади (Потье модификацияси). Ушбу реакция кўпинча аминларни деметиллашда ва пиридинларнинг α -ҳолатини оксидлашда қўлланилади.



Реакциянинг механизми Пуммерер қайта гуруҳланишига ўхшаб кетади:



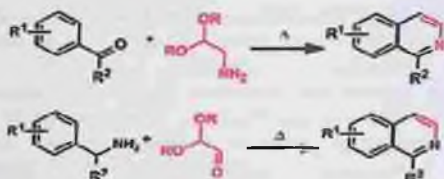
Реакция француз кимёгари Мишель Полоновский (1889-1954) шарафига номланган.

Polonovski, M.; Polonovski, M. *Bull. Soc. Chim. France* 1927, 41, 1190.

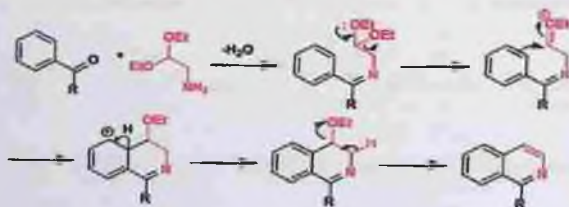
Polonovski, M. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1930, 39, 1.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2018/01/polonovski-fragmentation.html>

389. Померанц-Фрич изохинолин синтези. Pomeranz-Fritsch Isoquinoline Synthesis, 1893. Бензальдегидлар ёки арилкетонларнинг аминоацетальдегид ацеталлари билан конденсацияга киришиши изохинолинларга олиб келади. Альтернатива сифатида, бензиламинларнинг глиоксаль ярим ацеталлари билан конденсацияси ҳам шундай маҳсулотга олиб келади (Плittлер-Мюллер модификацияси).



Реакциянинг механизми:



Реакция немис кимёғари Пауль Эрнст Мориц Фрич (1859–1913) ва австриялик кимёғар Цезарь Померанц (1860–1926) шарафига номланган.

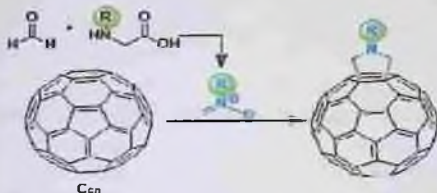
Pomeranz, C. Monatsh 1893, 14, 116.

Fritsch, P. Ber. 1893, 26, 419.

Schlittler, E.; Muller, J. Helv. Chim. Acta 1948, 31, 914, 1119.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2018/01/pomeranz-fritsch-isocyanide-synthesis.html>

390. Прато реакцияси. Prato Reaction, 1993. 1,3-диполяр циклобирикишда азометин-илидлардан фойдаланиб фуллерен ҳосилаларини олиш реакциясини Прато ишлаб чиққан. Фуллеренлар кимёсида бу реакция фуллеренлар ва нанотрубкаларни функционализациялаш реакциялари сирасига киритилган.



Реакцияни 1993 йилда италян кимёғари Маурицио Прато (1953) ишлаб чиққан.

Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 9798.

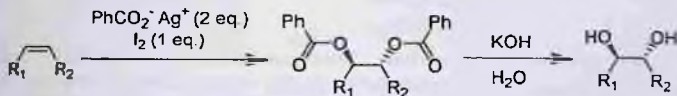
Prato, M.; Maggini, M. Acc. Chem. Res. 1998, 31, 519.

Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Holzinger, M.; Hirsch, A. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 760.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2016/02/prato-reaction.html>

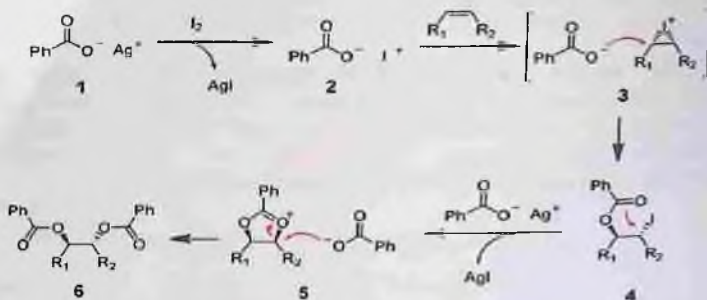
https://en.wikipedia.org/wiki/Prato_reaction

391. Прево реакцияси. Prévost Reaction, 1933. Сувсиз эритувчи муҳитида олефинларни йод ва кумуш бензоат билан гидроксилаш реакцияси. Реакция натижасида транс-гликоллар ҳосил бўлади:



Реакциянинг механизми. Кумуш бензоати (1) ва йод ўртасидаги реакция жуда тез ўтади ва реакция қобилияти юқори бўлган оралик маҳсулот – йод бензоатини (2) беради. Йодиний тузининг (2) алкен билан ўзаро таъсирлашуви яна бир қисқа вақт мавжуд бўла олувчи йодиний тузини (3) беради. Бензоат тузи билан нуклеофил

алмашилиш (S_N2) натижасида мураккаб эфир (4) ҳосил бўлади. Кумуш иони бензоат эфиридаги қўшни группанинг алмашилишига ва натижада оксоний тузининг (5) ҳосил бўлишига олиб келади. Бензоат-ион билан иккинчи марта алмашилиш (S_N2) кутилаётган дизфирга (6) олиб келади:



Реакцияни француз кимёгари Шарль Прево (1899-1983) ишлаб чиққан.

C. Prevost, *Compt. Rend.* 196, 1129 (1933), *C.A.* 27, 3195 (1933).

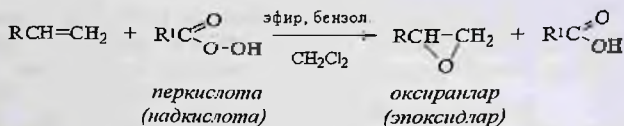
C. V. Wilson, *Org. React.* 9, 350 (1957); F. D. Gunstone, *Advan. Org. Chem.* 1, 117 (1960);

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/320>

https://en.wikipedia.org/wiki/Prileschajew_reaction

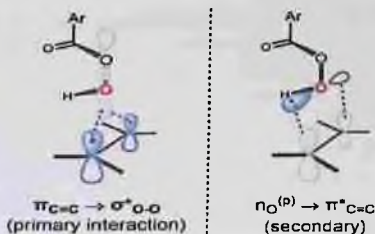
392. Прилежаев реакцияси. Prileschajew Reaction, 1909.

Олефинларнинг органик надкислоталар билан оксидланиб оксиранларни (эпоксидларни) ҳосил қилиши реакцияси. Қўш богда иштирок этувчи углерод атомидаги алкил ёки фенил ўриндоши реакцияни анча енгиллаштиради.

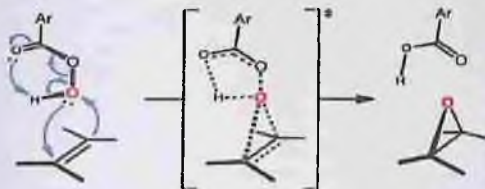


Реакциянинг механизми. Реакция Бартлетт таклиф этган "капалак" механизми бўйича ўтади, бунда надкислота оралик ҳолатда ички молекуляр водород бог орқали богланган бўлади. Иккала йўналишда чегаравий ўзаро таъсирлар мавжуд бўлишига қарамаздан, надкислотага электрофил, алкенга эса нуклеофил сифатида қаралади. Ушбу тасаввурнинг ҳаққонийлигини қўллаб-қувватлашда электронларга бой алкенларнинг катта тезлик билан эпоксидланишга

учрашини айтиш мумкин. Ҳақиқатда ҳам эпоксидланиш тезлиги алкеннинг алмашинганлик даражаси ортиши билан ортиб боради. Реакция оралиқ ҳолат билан синхрон мослашган, деб ҳисобланади. “Капалак” механизми оралиқ ҳолатнинг геометрияси орқали амалга ошади, яъни оралиқ ҳолатда надкислота текислиги алкен текислигини тенг иккига бўлади, бунда О-О боғи алкен текислигига перпендикуляр бўлиб қолади. Бундай конформация асосий чегаравий орбитал ўзаро таъсирлар содир бўлишига имкон беради.



Anslyn ва Dougherty ёндошишини (Anslyn, Eric V.; Dougherty, Dennis A. (2006). "Epoxidation". *Modern Physical Organic Chemistry*. University Science Books. pp. 555–556) қўллаган ҳолда механизми куйдагича тасвирлаш мумкин:



Реакция рус кимёгари Николай Александрович Прилежаев (1877-1944) шарафига номланган.

N. Prileschajew, Ber. 42 4811, 1909.

Прилежаева Е.Н. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. М. Наука 1974. 332с.

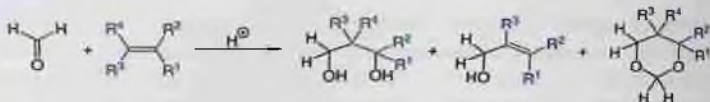
<https://synarchive.com/named-reactions/prilezhaev-reaction>

<https://himija-online.ru/imennye-reakcii/reakcija-prilezhaeva-epoksidirovanie.html>

https://en.wikipedia.org/wiki/Prilezhaev_reaction

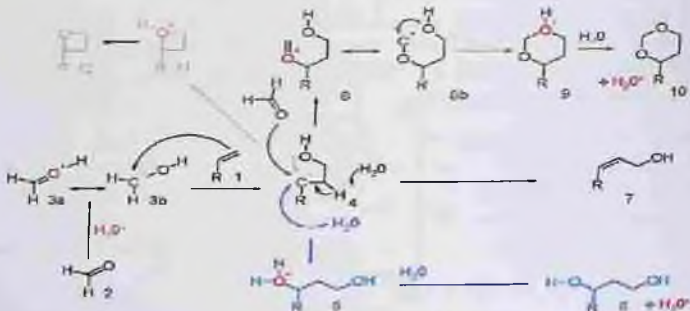
393. Принс (Кривиц-Принс) реакцияси. Prins Reaction, 1917.

Кислотали катализаторлар иштирокида формалиннинг олефинларга электрофиль бирикиши, 1,3-гликолларнинг 1,3-диоксанларни ҳосил қилиши:

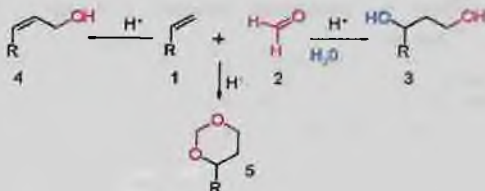


Реакцияни хлорид ва сирка кислоталарида олиб борилганда 1,3-гликоллаarning ацетатлари ҳосил бўлади. Формальдегиддан ташқари хлорметил эфери, перфторкетонлар, хлораль ишлатилиши мумкин. Учламчи ва носимметрик олефинлар, диенлар ва стироллар реакцияга осон киришади.

Реакциянинг механизми. Реакция карбонил компонентининг (2) алкенгача протонланишида (1) ҳосил бўладиган 3b карбокатионининг электрофил бирикиши орқали ўтади, бунда оралик карбокатион (4) ҳосил бўлади. Реакция шароитларида карбокатион (4): - карбонил бирикманинг мўл миқдори билан реакцияга киришиб 1,3-диоксанларни (10) ҳосил қилиши мумкин (яшил рангда); - протонларни йўқотиш натижасида аллил спиртларини (7) ҳосил қилиши мумкин; - сувни бириктириб олиб 1,3-диолларни (6) ҳосил қилиши мумкин (кўк ранг билан кўрсатилган).



Реакциянинг классик вариантида карбонил бирикма сифатида формальдегид (2) ишлатилади ва реакциянинг асосий маҳсулоти 1,3-диоллар (3) бўлади. Бунда реакция муз сирка кислотасида катализатор сифатида сульфат кислота қўлланилганда олиб борилади ва айнан шу вариант адабиётларда кенг ёритилган. Шу билан бирга, реакциянинг олиб борилиши шароитларига қараб, ҳосил бўлаётган 1,3-диоллар (3) кейинги ўзгаришларга учраши мумкин. Бундай ўзгаришлардан энг кўп учрайдиганлари формальдегиднинг мўл миқдори иштирокида циклик ацеталларнинг – 1,3-диоксанларнинг (5) ҳосил бўлиши ва дегидратация натижасида аллил спиртларининг (4) ҳосил бўлишидир:



Масалан, стиролнинг мул микдордаги формальдегид билан сульфат кислота иштирокидаги таъсирлашуви ~80% унум билан 4-фенил-1,3-диоксаннинг ҳосил бўлишига олиб келади, алмашинган стироллар ушбу шароитларда тегишли 1,3-диоксанларни 58-96% унум билан ҳосил бўлишига олиб келади. Реакция голланд кимёгари Хендрик Якобус Принс (1889-1958) шарафига номланган.

H. J. Prins, *Chem. Weekblad*, 16, 64, 1072, 1510 (1919); C.A. 13, 3155 (1919).

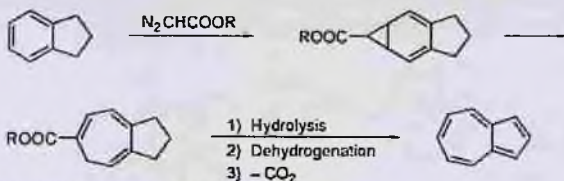
Исагульянц В.И. Усп. химии, 1968. С.37. с.17.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/prins-reaction.shtml>

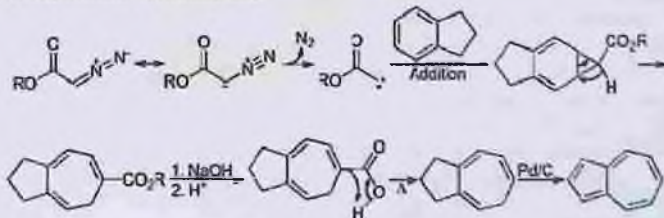
<https://www.name-reaction.com/prins-reaction>

https://en.wikipedia.org/wiki/Prins_reaction

394. Пфау-Платтнер азулен синтези. Pfau-Plattner Azulene Synthesis, 1939. Инданининг диазосирка кислотасининг эфири билан ўзаро таъсирлашуви, сўнгра ҳосил бўлган оралиқ кислотанинг гидролизи, дегидрогенизацияси ва декарбоксилланиши натижасида азуленнинг ҳосил бўлиши реакцияси:



Реакциянинг механизми:



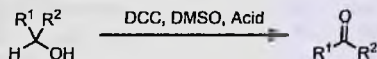
Реакция А.Пфау ва Плацидус Андреас Платтнер (1904-1975) шарафига номланган.

A. St. Pfau, P. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta.* - 22, 202 (1939).

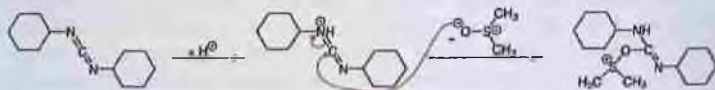
<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/305>

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions-onr305.htm>

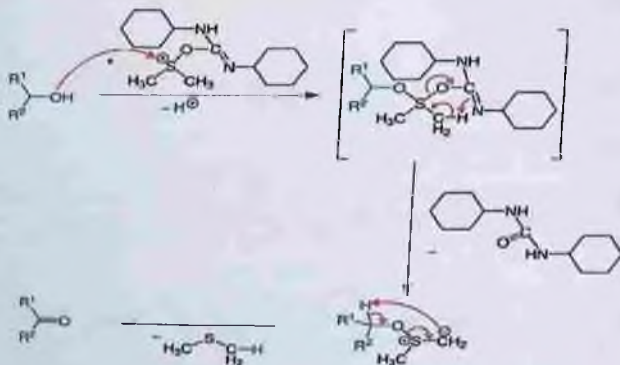
395. Пфизнер-Мовфатт оксидланиши. Pfitzner-Moffatt oxidation, 1963. Спиртларни сувсиз диметилсульфоксид (ДМСО) ва дициклогексилкарбодиимидда (ДЦК) кучсиз кислота иштирокида эритиб, спиртнинг тузилишига қараб тегишли альдегид ёки кетон ҳосил бўлиши реакцияси, бунда оксидланиш учун жуда сезгир бўлган бирламчи спиртлар реакцияга кирганда ҳам карбон кислоталарнинг изи ҳосил бўлмайди.



Реакциянинг механизми: Реакциянинг механизмига кўра протонланган ДЦК биринчи босқичда ДМСО билан реакцияга киришади ва сульфонийли интермедиатни – активлаштирилган ДМСО ни ҳосил қилади:



Бундай ДМСО таркибида мусбат зарядланган олтингурут атоми билан боғланган осон кетувчи группа бор.



Спирт тезда бу группанинг ўрнини эгаллайди ва алкоксидиметилсульфоний тузини ҳосил қилади, бу туз протонни йўқотиб тиолидга айланади. Жараённинг охириги босқичида илдининг ички молекуляр қайта гуруҳланиши содир бўлади, ва бу охириги маҳсулот бўлган карбонил модда ва ДМСО ҳосил бўлади. Активлаштирилган ДМСО юқори реакцион заррачани ҳосил қилиб парчаланишга мойил, ва бу заррача спирт билан реакцияга киришганида қўшимча маҳсулот - метилтиометил эфирини ҳосил қилади. Шу билан бирга, асосий жараёнга нисбатан элиминланишнинг юқори температурада ўтишини ҳисобга олган ҳолда, температура назоратидан қўшимча маҳсулотлар улушини камайтиришда фойдаланиш мумкин. Реакция ҳақида биринчи марта Дж.Моффат ва унинг шогирди К.Пфизнер 1963 йилда хабар берганлар.

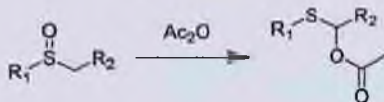
Pfizer K. E., Moffatt J. G. A New and Selective Oxidation of Alcohols (англ.) // *Journal of The Americal Chemical Society*. — 1963. — Vol. 85, no. 19. — P. 3027—3028.

<https://synarchive.com/named-reactions/pfizer-moffatt-oxidation>

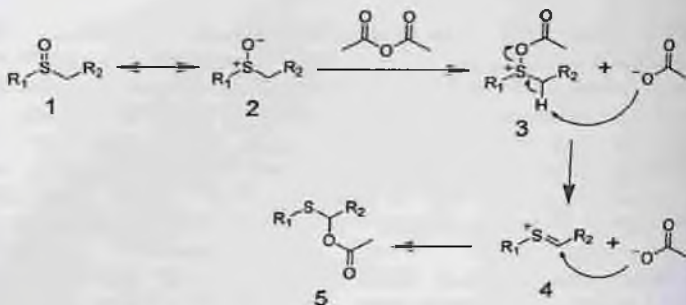
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/08/pfizer-moffatt-oxidation.html>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Pfizer-Moffatt-Oxidation>

396. Пуммерер реакцияси. Pummerer Reaction, 1910. α-Ҳолатида метилен группасини тутган сульфоксидларнинг карбон кислоталар ангидридлари таъсирида α-ацил оксисульфидларгача қайта гуруҳланиши. Сульфоксидларнинг қайта гуруҳланиши карбон кислоталарнинг хлорангидридлари, изоцианатлар, ноорганик галогенидлар (SiCl₄, PCl₃) таъсирида ҳам содир бўлади.

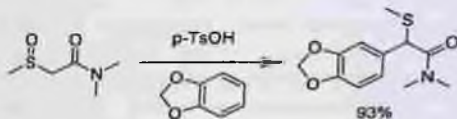


Реакциянинг механизми. Пуммерер қайта гуруҳланишининг механизми сульфоксиднинг сирка кислотаси ангидриди таъсирида ацилланиши (1 ва 2 резонанс структуралар) натижасида (3) структуранинг ва қўшимча маҳсулот сифатида сирка кислотаси эфирининг ҳосил бўлиши билан бошланади. Сўнгра ацетат катализатор каби таъсир этиб элиминланиш реакциясига ва (4) катион структуранинг, ҳамда қўшимча маҳсулот сифатида сирка кислотасининг ҳосил бўлишига олиб келади. Ва ниҳоят, ацетат тилалга ҳужум қилиши натижасида маҳсулот (5) ҳосил бўлади:



Активлашган тиал электрофил турли ичимолекуляр ва молекулалараро нуклеофиллар билан таъсирлашиб, углерод-углерод ва углерод-гетероатом боғларини ҳосил қилиши мумкин.

Бирикма шу қадар электрофилки, реакцияда шунинг учун нейтрал нуклеофилларни, 1,3-бензодиоксол каби электрондонор группалари бўлган ароматик ҳалқаларни ҳам қўшган ҳолда, ишлатиш мумкин:



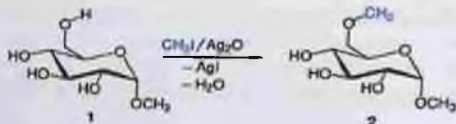
Қайта гурухланишда олтингугурт ўрнига селен ҳам ишлатилиши мумкин. Реакция немис кимёғари Рудольф Пуммерер (1882-1973) шарафига номланган.

R. Pummerer, Ber. 43, 1401 (1910).

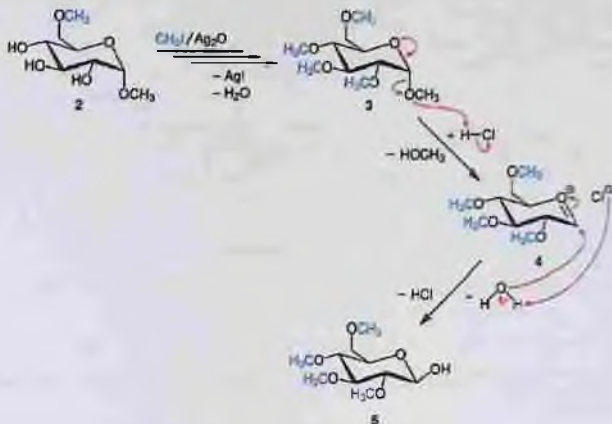
<https://synarchive.com/named-reactions/pummerer-rearrangement>

https://en.wikipedia.org/wiki/Pummerer_rearrangement

397. Пурди (Ирвин-Пурди) метилланиши. Purdie (Irvine-Purdie) Methylation, 1903. Кумуш оксиди иштирокида мул метил йодид билан қанд моддаларини қайнатиб метиллаш. Бу усул қисман метилланган моносахаридларни метиллаш учун қўлланилади. Камчилиги – гликозид гидроксиллини ҳимоялаш зарурати.



Реакциянинг механизми: (2) модда метил йодид ва кумуш оксиди таъсирида тўлиқ метилланади. Ҳосил бўлган (3) моддага водород хлорид таъсири натижасида аномер эфир группаси (4) моддани ҳосил қилади ва метил спирти ажралиб чиқади. Реакцион аралашмадан водород хлориди ажралиб чиқиши билан маҳсулот (5) ҳосил бўлади.



Реакция шотланд кимёгарлари Томас Пурди (1843-1916) ва Джеймс Колкухун Ирвин (1877-1952) шарафига номланган.

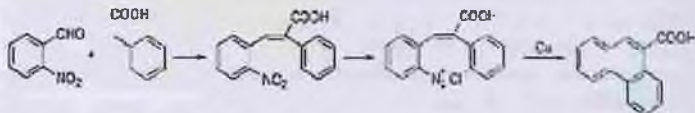
T. Purdie, J. C. Irvine, J. Chem. Soc. 83, 1021 (1903).

Кочетков Н.К. Химия углеводов. М. Химия, 1967, с. 437, 494.

<https://www.drugfuture.com/Organic/NameReactions/onr325.htm>

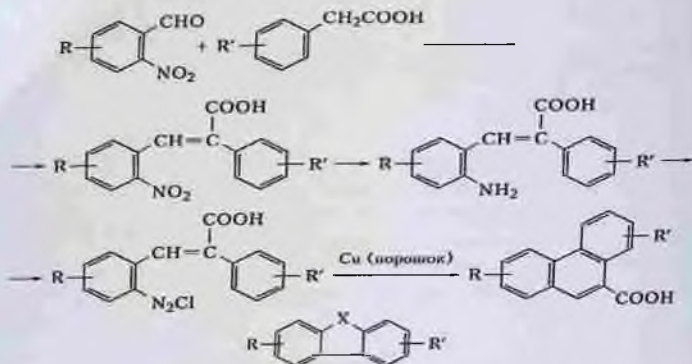
<https://de.wikipedia.org/wiki/Irvine-Purdie-Methylierung>

398. Пшорр реакцияси, Пшорр синтези. Pschorr Reaction, Pschorr Synthesis, 1896. Ароматик о-нитроальдегидларнинг арилсирка кислотаси билан конденсацияга киришиб, ва нитрогруппани аминогруппагача қайтариб, сўнг диазотлаб олинган диазоний тузларининг ички молекуляр циклизацияси натижасида фенантрен ҳосилаларини олиш.



Реакцияга ароматик ҳалканинг исталган ҳолатида ўриндошлар тутган о-нитроальдегидлар киришади.

Реакциянинг механизми. Диазобирикмаларнинг ички молекуляр циклизациясидаги охириги босқич — Пшорр реакцияси бўлиб, у мустақил аҳамиятга эга ва турли полициклик бирикмалар синтезида қўлланилади.



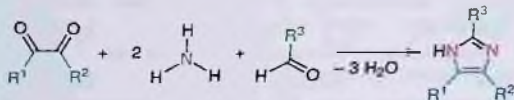
Реакция немис кимёгари Роберт Пшорр (1868-1930) шарафига номланган.

R. Pschorr, Ber, 29,496(1896).

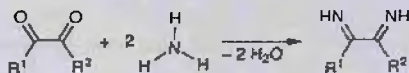
<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/323>

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/pschorr-reaction.htm>

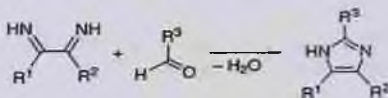
399. Радзишевский синтези. Radzishovsky's Synthesis, 1882. Имидазол ва унинг ҳосилаларини олиш реакцияси. Бунинг учун 1,2-дикетон аммиак ва альдегид билан реакцияга киришади:



Реакциянинг механизми. Тегишли имидазол 1,2-дикетон, аммиак ва альдегиднинг ўзаро таъсирлашуви гатижасида олинади. Ушбу механизм иккита асосий босқич орқали амалга ошади. Биринчи босқичда аммиак дикетоннинг карбонил группалари билан таъсирлашади, натижада сув ажралиб чиқиши билан диимин, яъни, Шифф асоси ҳосил бўлади:



Иккинчи босқичда имин альдегиднинг карбонил группасига хужум қилади. Сув ажаралиб чиққанидан сунг имидазол ҳосил бўлади:



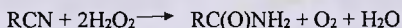
B. Radziszewski, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1882, 15, 1493.

B. Radziszewski, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1882, 15, 2706.

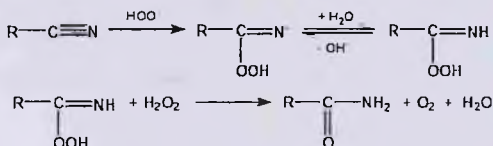
<https://de.wikipedia.org/wiki/Radziszewski-Synthese>

400. Радзишевский реакцияси. Radziszewsky's reaction, 1885.

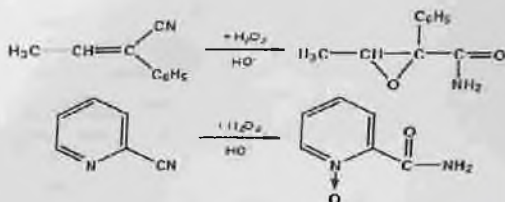
Нитрилларнинг ишқорий муҳитда водород пероксиди билан ўзаро таъсирлашуви натижасида карбон кислоталарнинг амидларини олиш реакцияси. Реакция қуйидаги умумий схема бўйича кетади:



Реакцияни метанол ёки этанолнинг сувли эритмасида 40-70°C температурада, 3-6% водород пероксиди ва 1-20% ишқор иштирокида олиб борилади. Ароматик амидлар 80-90% унум билан, алифатик амидлар эса 40-60% унум билан ҳосил бўлади.



Радзишевский реакцияси нитрил молекуласига гидропероксид ионининг (HOO[•]) нуклеофил хужуми ва бекарор интермеднат ҳосил бўлиши билан ўтади. Кейинчалик ушбу интермеднат иккинчи молекула водород пероксиди билан, қўзғалган ҳолатдаги кислородни ҳосил қилиб, қайтарилади. Электронакцептор ўриндошлар (R = NO₂, SO₃H ва бошқалар) реакциянинг ўтишини тезлаштиради, электрондонор ўриндошлар (R = CH₃ ва бошқалар) реакциянинг ўтишини секинлаштиради. Реакция қўпинча кислород молекуласининг синглет ҳолатидан триплет ҳолатига нур чиқариб ўтиши натижасида хемилюминесценция билан ўтади. Параллел тарзда нитриллар таркибига кирувчи функционал группаларнинг водород пероксиди билан оксидланиши содир бўлади:



Реакцияни 1885 йилда поляк кимёгари Бронислав Леонард Радзишевский (1838-1914) ишлаб чиққан.

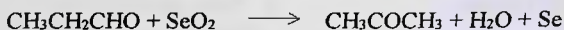
Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, в. 3 пи, М., 1970, с. 74-76;

Зильберман Е. Н., Реакции нитрилов, М., 1972, с. 74-78.

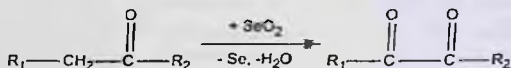
Химическая энциклопедия в пяти томах. Пол - Три. — М.: «Большая Российская Энциклопедия», 1995. — Т. 4

<https://ximik.ru/encyklopedia/2/3775.html>

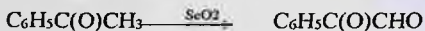
401. Райли оксидланиши. Riley Oxidations, 1932. Активлашган метилен ёки метил группасининг селен икки оксиди таъсирида оксидланиши:



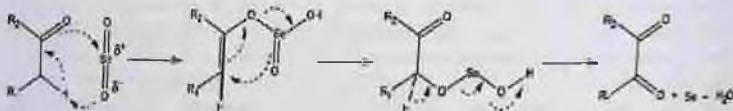
Райли реакциясининг схемаси:



Реакция спиртли мухитда, сирка кислотаси эритмасида ёки сирка кислотаси ва бензол аралашмаси мухитида ўтади. Бунда селен диоксидининг кайноқ эритмаси оксидловчи вазифасини бажаради. Райли реакциясига мисол тариқасида ацетофеноннинг фенилглиоксальгача оксидланишини келтириш мумкин:



Реакциянинг механизми:



Реакция инглиз кимёгари Гарри Листер Райли (1899-1980) шарафига номланган.

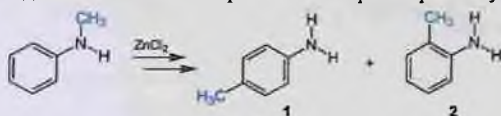
H. L. Riley, J. F. Morley, and N. A. C. Friend, J. Chem. Soc. 1932, 1875.

Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза, Т.1-5, М. Мир, 1970-1971., т.3, с.246.

https://en.wikipedia.org/wiki/Riley_oxidation

402. Райли – Хикинботтом қайта гурухланиши. Riley-Hickinbottom Rearrangement, 1920. N-алкиланилинларнинг алкил алмашинган анилинларга кислотали катализаторлар иштирокида қайта гурухланиши. Ноорганик кислоталар иштирокида ўтувчи Гофман-Марциус реакциясининг модификацияси. Ушбу реакция, Гофман-Марциус реакциясидан фарқи равишда, металл галогенидлари (ZnCl_2 , CdCl_2) иштирокида ўтади. Қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлмайди ва изомеризация ҳам содир бўлмайди.

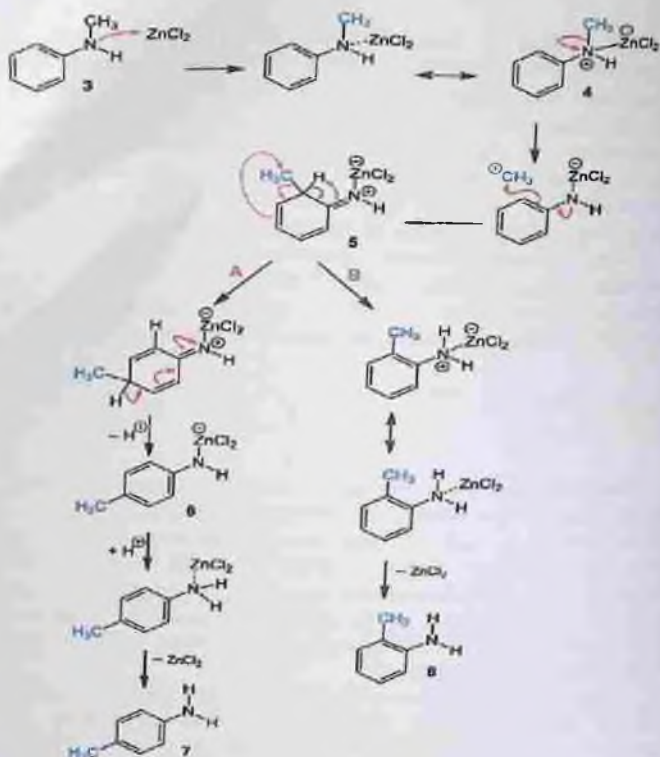
N-метиланилин мисолида реакция қуйдагича тушунтирилади. Реакцияда метил группаси қайта гурухланишга учрайди. Маҳсулот сифатида N-алмашинган анилин (1) ва орто-алмашинган анилин (2) ҳосил бўлади. Льюис кислоталари катализатор вазифасини ўтайди:



Реакциянинг механизми. Дастлаб рух хлориди N-метиланилинга (3) бирикади, натижада оралик модда (4) ҳосил бўлади. Метил группаси ва азот атомини боғловчи электронларнинг қайта гурухланиши орқали метил группаси узилади. Кейинги босқичда у яна молекула билан пара-ҳолатда бирикади, натижада (5) молекула ҳосил бўлади. Ушбу молекулада икки хил электрон қайта гурухланишлар бўлиши мумкин, ушбу электрон силжишлар рангли стрелкалар билан кўрсатилган:

А йўл: метил группанинг [1,3] қайта гурухланишига олиб келади. Сўнгра депротонланиш натижасида анион (6) ҳосил бўлади. Протоннинг азотга бирикиши натижасида рух хлориди реакциянинг якуний босқичида узилади. Ҳосил бўлган маҳсулот пара-алмашинган анилиндан (7) иборатдир.

Б йўл: (5) молекуладаги электрон қайта гурухланиш водороднинг азотга бирикишига олиб келади. Бу рух хлоридининг узилишига ва орто-алмашинган анилиннинг (8) ҳосил бўлишига олиб келади. Реакцияда пара-алмашинган анилиннинг унуми, орто-алмашинган анилиннинг унумидан юқорирок. Буни орто-алмашинган анилиндаги алкил группасининг қайта гурухланиши натижасида қисман пара-алмашинган анилин ҳосил бўлиши мумкин, деган тахмин билан тушунтириш мумкин.



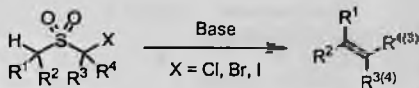
Реакцияни 1920 йилда Джозеф Райли ва Уилфред Джон Хикинботтом (1896-1979) ишлаб чиққанлар.

J. Reilly and W. J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.* 117, 103 (1920).

https://en.wikipedia.org/wiki/Hofmann-Martius_rearrangement

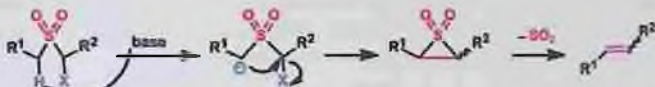
<https://de.wikipedia.org/wiki/Reilly-Hickinbottom-Umlagerung>

403. Рамберг-Бэкелунд қайта гурухланиши. Ramberg-Bäcklund Rearrangement, 1940. α-Галогенланган сульфонларнинг асосли муҳитда қайта ишланиши олтингурт диоксидини йўқотилиши билан алкенларнинг ҳосил бўлишига олиб келувчи реакция. Ушбу реакция билвосита углерод-углерод боғларининг ҳосил бўлишига олиб келади.



Реакциянинг тезлиги α -ҳолатдаги галоген табиатиға кўра куйидаги қатор бўйлаб ортиб боради: $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.

Реакциянинг механизми. Сульфонларнинг α -протонлари етарлича нордон бўлиб, осон депротонланишға учрайди. Ички молекуляр алмашиниш натижасида эписульфоннинг уч аъзоли оралик бирикмалари ҳосил бўлади, улар алкенлар ва йўқотилувчи группа сифатида SO_2 ни ҳосил қилиб, парчаланайди:



Реакция швед кимёгарлари Людвиг Рамберг (1874-1940) ва Биргер Бэклунд (1908-1997) шарафига номланган.

Ramberg, L.; Backlund B. *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.* 1940, 13A, 50.

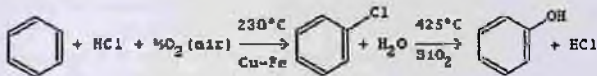
Paquette, L. A. *Acc. Chem. Res.* 1968, 1, 209. DOI: 10.1021/ar50007a003

Paquette L. *"Organic Reactions"*, v. 25, N. Y., 1977, p. 1-71.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015-04/ramberg-backlund-rearrangement.html>

https://en.wikipedia.org/wiki/RambergBacklund_reaction

404. Рашиг фенол жараёни, Рашиг-Хукер жараёни. Raschig Phenol Process, Raschig-Hooker process, 1930. Саноатда бензолни каталитик хлорлаб, ҳосил бўлган хлорбензолни сув буғи ёрдамида гидролизға учратиб фенол олиш усули. Жараёни иккала босқичда ҳам конверсия даражаси $\sim 10\%$ бўлганда олиб борилади. Конверсия даражаси ошганда биринчи босқичда дихлорбензол миқдори ортади.



Саноатда фенол олиш усулини немис кимёгари, тадбиркор ва сиёсатчи Фридрих Август Рашиг (1863-1928) ишлаб чиққан.

F. Raschig, *Fr. pat.* 698,341 (1930); *C.A.* 25, 3012 (1931).

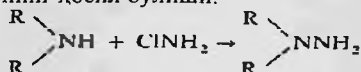
Weber, Manfred; Weber, Markus; Kleine-Boymann, Michael (2004). "Phenol". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

https://en.wikipedia.org/wiki/Raschig-Hooker_process

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/QR338.htm>

405. Рашиг гидразин синтези. Raschig Hydrazin Synthese, 1906. Аммиак, бирламчи ёки иккиламчи аминларнинг N-хлорамин

билан ўзаро таъсирлашуви натижасида гидразин ва алкилгидразинларнинг ҳосил бўлиши:



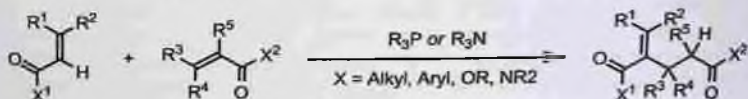
Реакция 0-100°C температуралар оралиғида олиб борилади. Ушбу реакцияга, ҳосил бўлаётган гидразинларнинг оксидланишини катализловчи, оғир металлларнинг излари ҳалал беради. Металл ионларини боғлаш учун реакцияон муҳитга одатда желатин қўшилади. Моноалкилгидразинлар 50-75%, диалкилгидразинлар 30-50% унум билан синтезланади. Реакциядан саноатда гидразин ва алкилгидразинларни олиш учун фойдаланилади (қаранг: *Олин-Рашиг жараёни*). Реакция немис кимёгари, тадбиркор ва сиёсатчи Фридрих Август Рашиг (1863-1928) шарафига номланган.

Июффе Б. В., Кузнецов М. А., Потехин А. А., *Химия органических производных гидразина*, Л., 1979, с.58.

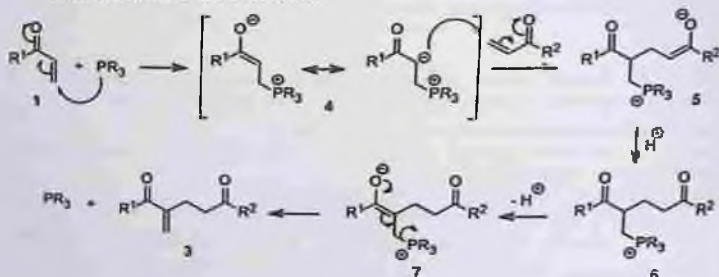
<https://xumuk.ru/enciklopedia/2/3834.html>

406. Раухут-Курье реакцияси. *Rauhut-Currier Reaction*, 1963.

Уч алмашинган фосфинлар иштирокида электрондефицит алкенларнинг (акрилонитриллар, этилакрилатлар) димеризацияси содир бўлишини 1963 йилда Раухут ва Курье аниқлаганлар. Ушбу реакция Морита-Бейлис-Хиллман реакциясининг варианты ҳисобланади. Катализатор сифатида триалкил ёки арилфосфинлар, DABCO, DBU қўлланилади.



Реакциянинг механизми:



Реакциянинг механизми Штеттер, Морита-Бейлис-Хиллман реакцияларига ва бензоин конденсациясига ўхшаш. Биринчи боскичда учалмашинган фосфин алкенга (1) цвиттер-ион интермедиатини (4) ҳосил қилиб бирикади, у ўз навбатида Михаэль бўйича иккинчи активлашган алкен молекуласига бирикади. Протоннинг қўчириб ўтказилиши дастлабки фосфин ва реакция маҳсулотига (3) парчаланадиган енолятга (7) олиб келади.

M. M. Rauhut, H. Currier. Preparation of dialkyl-2-methylene glutamates. U.S. Patent 3074999, 1963.

C. E. Aroyan, A. Dermenci, S. J. Miller. The Rauhut-Currier reaction: a history and its synthetic application. *Tetrahedron* 2009, 65, 4069–4084.

<https://synarchive.com/named-reactions/rauhut-currier-reaction/>

<http://orgchemlab.com/named-reactions/rauhut-currier-reaction.html>

407. Рафф-Фентон деградацияси. Ruff-Fenton Degradation, 1899. Альдон кислотасининг тузига уч валентли темир ионлари иштирокида водород пероксид таъсир эттириш натижасида моносахаридлар занжирининг битта звенога қисқариши реакцияси. Одатда альдон кислоталарнинг барийли ёки кальцийли тузлари қўлланилади.



Реакцияни 1899 йилда немис кимёгари Отто Рафф (1871-1939) ва инглиз кимёгари Генри Джон Хорстман Фентон (1854-1929) очганлар.

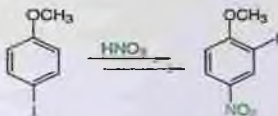
O. Ruff, *Ber.* 31, 1573 (1898); 32, 550 (1899).

H. J. H. Fenton, *Proc. Chem. Soc.* 9, 113 (1893).

https://en.wikipedia.org/wiki/Ruff_degradation

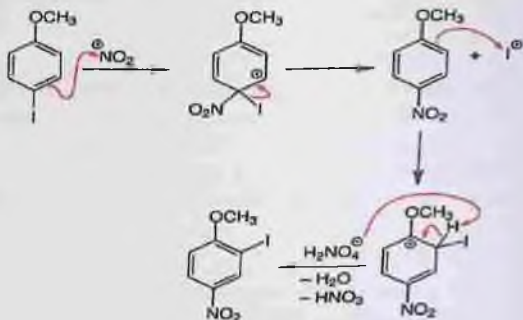
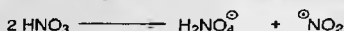
<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR348.htm>

408. Ревердин реакцияси. Reverdin Reaction, 1896. Орто- ёки пара-галогенфеноллар ёки уларнинг эфирларини нитролаш, бунда галоген миграцияси кузатилади. Реакция йодидлар иштирокида осон кетади. 4-йоданизолнинг нитроланиши натижасида 2-йод-4-нитроанизолнинг маҳсулот сифатида ҳосил бўлиши Ревердин реакцияси сифатида маълум:



Реакциянинг механизми. Дастлаб нитроний иони икки эквивалент нитрат кислотасидан ҳосил бўлади. Кейинги боскичда электрофил ароматик алмашиниш реакцияси натижасида нитроний

иони анизолнинг пара-ҳолатидаги йод катионининг ўрнини олади. Сўнгра йод катиони яна электрофил ароматик алмашилиш реакцияси натижасида орто-ҳолатга кўчади, бу маҳсулотнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Бундан ташқари, охириги маҳсулотдан ташқари 2,4-дийоданизол ҳосил бўлиши ҳам тахмин қилинади. Бироқ, нитроланишнинг қайта тикланиши сабабли пара-ҳолатда йод тутган маҳсулот ҳам ҳосил бўлади.



Реакция швейцариялик кимёгар Фредерик Ревердин (1849-1931) шарафига номланган.

F. Reverdin, Ber. 29, 997, 2595 (1896).

M. J. S. Dewar, *Electronic Theory of Organic Chemistry*, p.232 (Oxford, 1949).

<https://www.lookchem.com/Chempedia/Basic-Chemical-Chemical-Reaction/8513.html>

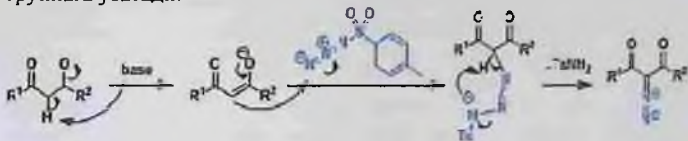
<https://de.wikipedia.org/wiki/Reverdin-Reaktion>

409. Регитц диазо трансфери. Regitz Diazo Transfer, 1964.

Активлашган метилен бирикмалари сульфонилазидлар ва уларга ўхшаш реагентлар билан реакцияга киришиши натижасида тегишли диазобирикмаларни ҳосил қилади. Ушбу диазобирикмалар 1,3-диполлар ёки металл карбеноидларининг ўтмишдошлари сифатида қўлланилади. Охириги ҳолатда металлларнинг карбеноидлари циклопропанлаш ва СН группасини киритиш реакцияларида ишлатилади.



Реакциянинг механизми: реакция давомида асослар таъсирида ҳосил бўладиган диазогруппа донори диазогруппани СН-кислотали гурппага узатади:



Биринчи бор бу реакцияни 1910 йилда немис кимёгари Отто Димрот (1872-1940) кашф этган. Кейинчалик Манфред Регитц 1960 йилларда реакцияни муфассал ўрганган. Шунинг учун реакция немис кимёгари Манфред Регитц (1935-2021) шарафига номланган.

Dimroth, O. et al. Ann. 1910, 373, 336.

Regitz, M. Ann. 1964, 676, 101.

Regitz, M. Tetrahedron Lett. 1964, 5, 1403.

Regitz, M.; Heck, G. Ber. 1964, 97, 1482.

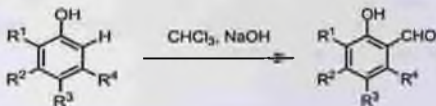
Regitz, M. Ber. 1964, 97, 2742.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2018/01/regitz-diazo-transfer.html>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Regitz-Diazotransfer>

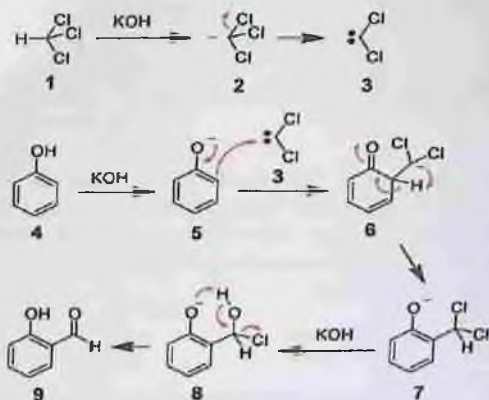
410. Реймер-Тиманн реакцияси. Reimer-Tiemann reaction, 1876. Фенолларнинг орто-формилланиш реакцияси. Электрофиль алмашилиш реакциялари қаторига киритилади. XIX асрнинг иккинчи ярмида кашф этилган. Электрофиль ўрин олиш реакцияси. Классик вариантда бу реакцияда фенол, хлороформ ва асос иштирок этади. Реакциянинг асосий интермедиати – нейтрал дихлоркарбен бўлиб, у хлороформдан водород хлорид ажралиб чиқиши натижасида ҳосил бўлади.

Реймер-Тиманн реакцияси хусусан салицил альдегидини олиш учун ишлатилади. Реакцияга электрондонор ўриндошлари бўлган бензол ҳосилалари ҳам киришади, аммо, энг юқори унум феноллар иштирокида олинган.



Реакциянинг механизми. Хлороформнинг (1) кучли асос билан ўзаро таъсирлашиши натижасида карбанион (2) ҳосил бўлади, кейинчалик ушбу карбанион тез ўтадиган α-элиминланишга учраб, дихлоркарбенга (3) айланади. Дихлоркарбен (3) фенолят-ионнинг (5) орто-ҳолати билан таъсирлашиб, дихлорметилалмашилган фенолни

(7) ҳосил қилади. Ишқорий гидролиз ва тегишли таутомеризациядан сўнг орто-формиллаш маҳсулоти (9) ҳосил бўлади:



Реакция немис кимёгарлари ва саноатчиси Карл Реймер (1845-1883) ва Иоганн Карл Вильгельм Фердинанд Тиман (1848-1899) шарафига номланган.

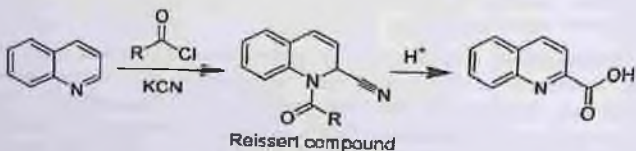
F. Reimer and F. Tiemann, Ber. 9, 824, 1268, 1285 (1876).

Синтезы органических препаратов, Т.1-4. Пер. с англ. М., Издательств. 1949-1953, т.3, с.365; ОР, т.9, с.61.

Wynberg, Hans (1960). "The Reimer-Tiemann Reaction". Chemical Reviews. 60 (2): 169-184.

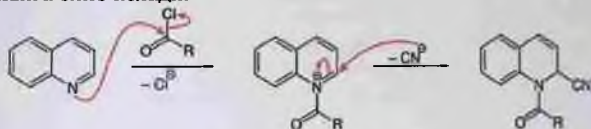
<https://synarchive.com/named-reactions/reimer-tiemann-formylation>

411. Рейссерт реакцияси. Reissert reaction, 1905. Рейссерт реакцияси – қатор кимёвий реакциялар серияси натижасида хинолиннинг хинальдин кислотасига айланишидир. Хинолинлар хлорангидридлар ва калий цианиди билан реакцияга киришиб, Рейссерт бирикмалари деб аталган 1-ацил-2-циано-1,2-дигидрохинолинларни ҳосил қилади. Уларнинг гидролизи эса хинальдин кислотасига олиб келади:



Рейссерт реакцияси изохинолинлар ва купчилик пиридинлар билан муваффақиятли ўтказилган.

Реакциянинг механизми. Ароматик бирикманинг дастлабки активацияси одатда ароматик асоснинг хлорангидрид билан (карбон кислотанинг ҳам, сульфон кислотанинг ҳам хлорангидриди бўлиши мумкин) ўзаро таъсиридан бошланади. Ароматик азот атомининг ацилланиши системанинг электрофиллигининг ортишига олиб келади, шунинг учун ҳосил бўлаётган аммоний иони (хусусан, пиридиний, хинолиний ёки изохинолиний ионлари) цианидли нуклеофил тарафидан ҳужумга учрайди. Ушбу нуклеофил ҳужум системанинг деароматизациясига ва диен структурасининг ҳосил бўлишига олиб келади.



Активлаштирувчи реагент сифатида сульфон кислотасининг хлорангидриди ишлатилганда системанинг ароматик характери ички молекуляр нуклеофил бўлмаган реагент (масалан, ДБУ) таъсиридаги оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари ҳисобига тикланиши мумкин. Сульфонил группаси (келтирилган механизмда Ts) тегишли сулфин кислотасигача (TsH , п-толуолсульфон кислотаси TsSO_2H) қайтарилади, ва циан группасини сақлаган маҳсулот ҳосил бўлади. Карбон кислоталарнинг хлорангидридлари ишлатилганда цианланган N-ацил ҳосилалар кучли асослар (масалан, NaNH) таъсирида депротонланиши мумкин ва алкиллаш, ҳамда кетидан ишқорий гидролиз йўли билан бошқа куп ҳосилаларга айланади. Бунда метин группасини нитрил группасига ўтказиш учун реакция аралашма нордонлаштирилади. Реакция немис кимёгари Арнольд Рейссерт (1860-1945) шарафига номланган.

Reissert, Arnold (1905). "Ueber die Einführung der Benzoyl-gruppe in tertiäre cyclische Basen". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 38 (2): 1603–1614.

Grosheintz, J. M.; Fischer, Hermann O. L. (1941). "Preparation of 1-Acyl-1,2-dihydroquinolondonitriles and their Hydrolysis to Aldehydes". *Journal of the American Chemical Society*. 63 (7): 2021–2022.

https://en.wikipedia.org/wiki/Reissert_reaction

https://de.wikipedia.org/wiki/Arnold_Reissert

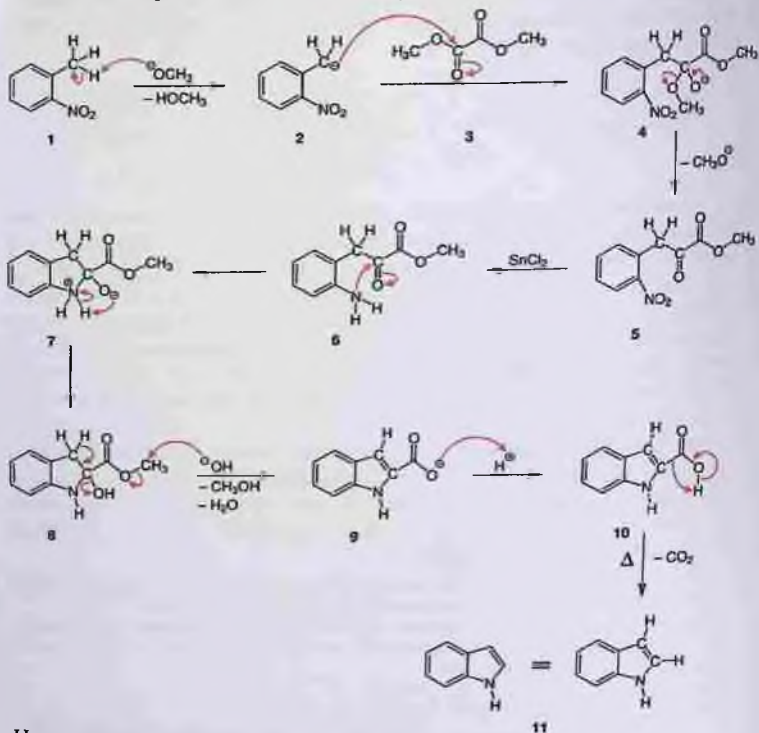
412. Рейссерт индол синтези. Reissert indole synthesis, 1897.

Рейссерт индол синтези кимёвий реакциялар сериясидан иборат бўлиб, орто-нитротолуол ва диметилноксалатнинг ўзаро таъсири

натijasida indol ёки алмашинган индолларни синтез қилиш учун мўлжалланган:



Реакциянинг механизми. Реакциянинг механизми нитротолуолларнинг диметилоксалат билан реакцияси натижасида индол ҳосил бўлиши мисолида келтирилади.



Нитротолуоллар (1) таркибидаги метил группаси нитрогруппанинг мусбат зарядланган характери туфайли кучли нордонлашган (кислота характерига эга). Шу сабабдан кучли асослар мавжудлигида, ушбу

ҳолатда эса метоксид мавжудлигида метил группаси депротонланиши мумкин, нитротолуол эса нуклеофил бирикма - карбанионни (2) ҳосил қилиб таъсирлашади. Карбанион (2) метилоксалатга (3) ҳужум қилиши натижасида (4) молекула ҳосил бўлади. Метанолятнинг ажралиши 2-оксопропаноат (5) ҳосил бўлишига олиб келади. 2-Оксопропаноат (5) икки валентли қалай таъсирида қайтарилади ва (6) молекула ҳосил бўлади. Анион (7) молекулалараро ҳалқанинг ёпилини натижасида ҳосил бўлади. (8) молекула эса протоннинг азотдан кислород атомига ўтиши натижасида ҳосил бўлади. (8) молекуладаги метил группасига бириккан гидроксил ионининг нуклеофил ҳужуми таъсирида ва сувнинг ажралиши натижасида карбоксилат (9) ҳосил бўлади, ва у ўз гавбатида протонланади. Шу тарзда ҳосил бўлган индол-2-карбон кислотасининг ҳосиласи (10) температура таъсирида декарбоксилланиб индолга (11) олиб келади. Ушбу охири босқич Фишер бўйича индолнинг классик синтезига тўлиқ ўхшашдир. Реакция немис кимёгари Арнольд Рейсерт (1860-1945) шарафига номланган.

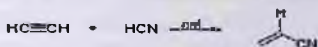
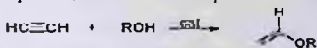
Reisert, A. (1897). "Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Nitrotoluole. Synthese nitrirter Phenylbrenztraubensäuren". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 30: 1030-1053.

https://en.wikipedia.org/wiki/Reisert_indole_synthesis

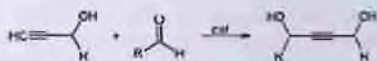
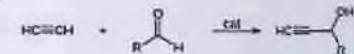
<https://de.wikipedia.org/wiki/Reisert-Indol-Synthese>

413. Реппе реакциялари. Reppe Reactions, 1948. Оғир металлларнинг ацетилидлари, айниқса мис ацетилиди ёки металлларнинг карбониллари катализ қилувчи, юқори босим остида олиб бориладиган реакциялар *Penne қимёси (Reppe Chemistry)* номини олган. Ушбу реакцияларни тўртта катта синфга бўлиш мумкин:

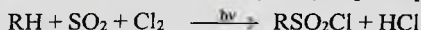
1) Келтирилган реакция тенгламаларига асосан виниллаш:



2) Каталитик этиниллаш – альдегидларнинг ацетилен билан конденсацияси:

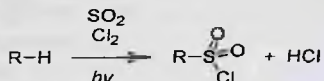


415. Рид реакцияси. Reed Reaction, 1933. Алканларнинг сульфит ангидриди ва хлор таъсирида фотосульфохлорланиши:

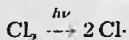


Реакция радикал механизмда кетади. Оптимал шароитлар $\lambda = 300\text{--}360\text{ нм}$, $20\text{--}25^\circ\text{C}$, $\text{Cl}_2 : \text{SO}_2 = 1:1,3$. Органик пероксидлар иштирокида реакция қоронғида ҳам кетади. *n*-Алканлар ва циклоалканлар учун реакция энгил ўтади. Иккиламчи водород атоми қийин алмашади, учламчи эса умуман алмашмайди. Ароматик бирикмаларда реакция ён занжирга кетади. Қўшимча жараён – хлорланиш.

Реакциянинг механизми: полиэтилен хлор ва олтингургурт диоксиди аралашмаси билан УБ нурланиш таъсирида қайта ишланади.



УБ нурланиш таъсирида хлор молекуласининг гомолизи содир бўлади:



Сўнгра хлор атоми углеводород занжирига ҳужум қилади, натижада водород ажралиб чиқиши ва водород хлорид ва эркин алкил радикалининг ҳосил бўлиши юз беради. Ҳосил бўлган радикал SO_2 ни бириктириб олади. Натижада ҳосил бўлган сульфонил радикали бошқа хлор молекуласига ҳужум қилади ва кутилган сульфонилхлорид ва занжирни давом эттирувчи янги хлор атоми ҳосил бўлади. Занжир тарқалишининг босқичлари қуйидагича:



Ушбу реакция ўзининг мустаҳкамлиги билан ажралиб турадиган хлорсульфоланган полиэтилен (CSPE) олишда полиэтиленни модификация қилиш учун қўлланилади. Реакция Кортес Ф. Рид шарафига номланган.

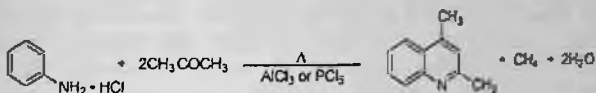
C.F. Reed, U.S. pat. 2,046,090 (1933); U.S. pat. 2,174,110 (1934); U.S. pat. 2,174,492 (1938).

<https://www.drugfuture.com/Organic/NameReactions/ONR329.htm>

https://en.wikipedia.org/wiki/Reed_reaction

416. Прием хинолин синтези. Riehm Quinoline Synthesis, 1885. Ариламин гидрохлоридларини узоқ вақт алюминий хлориди ёки

фосфор беш хлориди иштирокида (ёки уларнинг иштирокисиз) киздириш натижасида хиолин ҳосилаларининг олиниши реакцияси:



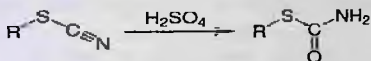
P. Riehm et al., Ber. 18, 2245 (1885); 19, 1394 (1886); idem, Ann. 238, 9 (1887).

E. Knoevenagel et al., Ann. 55, 1923, 1934 (1922); 56, 2414 (1923);

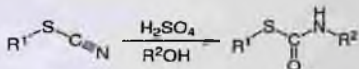
<https://www.lookchem.com/Chempedia/Basic-Chemical-Chemical-Reaction/8514.html>

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR338.htm>

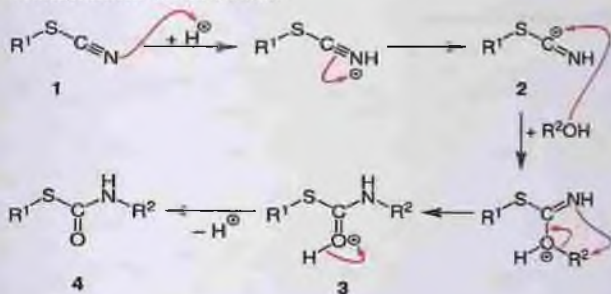
417. Римшнайдер тиокарбамат синтези. Riemschneider thiocarbamate synthesis, 1949. Римшнайдер реакцияси бўйича алкил-ва арилтиоцианатларни кислотали муҳитда музли сув таъсирида гидролизга учратиб тиокарбаматларга (тиоуретанларга) айлантириш мумкин.



Римшнайдер реакциясини спирт ёки алкен асосида тегишли N-алмашинган тиокарбаматларни олиш учун ҳам қўллаш мумкин:



Реакциянинг механизми:



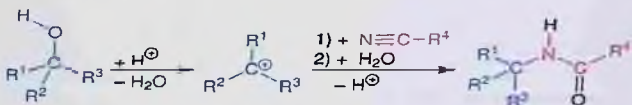
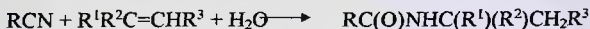
Спиртнинг N-алмашинган тиокарбаматга айланиши реакциясининг механизми қуйида келтирилган. Тиоцианатнинг (1) протонланиши карбокатион (2) ҳосил бўлишига олиб келади. Бирикиш ва ундан кейинги ички молекуляр қайта гуруҳланиш натижасида оралик маҳсулот (3) ҳосил бўлади. Ушбу оралик маҳсулотнинг (3)

депротонланиши натижасида N-алмашинган тиокарбамат (4) ҳосил бўлади. Реакцияда концентрланган сульфат кислотасида барқарор бўлган иккиламчи ёки учламчи спиртлар ва олефинлар қўлланади. Реакцияда карбокатион ҳосил бўлиши шарт, бирламчи спиртлар бу реакцияга киришмайди. Реакцияни немис кимёгари Рандольф Римшнайдер (1920) тиокарбаматларни олишнинг самарали усули сифатида 1949 йилда ишлаб чиққан.

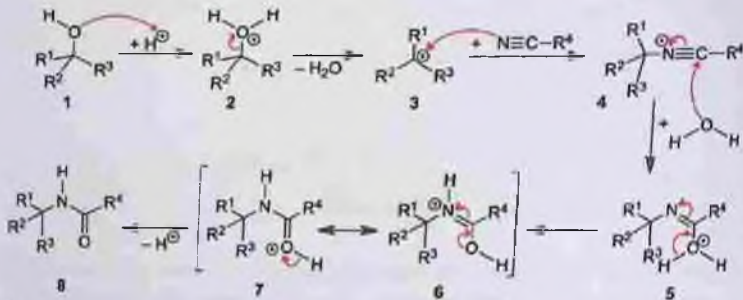
Riemschneider, R.; Wojahn, F.; Orlick, G. (December 1951). "Thiocarbamates. III. Aryl Thiocarbamates from Aryl Thiocyanates". *Journal of the American Chemical Society*. 73 (12): 5905–5907.

https://en.wikipedia.org/wiki/Riemschneider_thiocarbamate_synthesis

418. Риттер реакцияси. Ritter reaction, 1948. Риттер реакцияси (Риттер-Граф реакцияси) - нитрилларни карбокатионлар билан алкиллаш натижасида карбон кислоталарнинг N-алмашинган амидларини синтез қилиш усулидир. Карбокатионларнинг ўтмишдошлари сифатида кислотали катализ шароитларида алкенлар ёки уларнинг ҳосилалари (масалан, α,β -тўйинмаган кислоталар, уларнинг эфирлари ёки амидлари, α -галогеналкенлар), спиртлар, оксиранлар ва бошқалар иштирок этиши мумкин:



Реакциянинг механизми:



Реакция карбений иони ёки ковалент заррачаларнинг нитрилга электрофил бирикиши билан ўтади ва уч босқичли ўз ичига олади. Дастлаб алкен (1) карбокатионни (2) ҳосил қилиб протонланади. Иккинчи босқичда

нитрилнинг N-алкилланиши натижасида нитрилий тузлари (3, 4, 5) ҳосил бўлади. Учинчи босқичда нитрилий тузи сув билан таъсирлашиб, N-алмашинган амидга (8) изомерланувчи амид таутомерларини (6,7) ҳосил қилади. Риттер реакцияси лаборатория шароитларида ва саноатда карбон кислоталарнинг N-алмашинган амидларини синтез қилишда қўлланилади. Реакция 1940-йилда П.Граф тарафидан очилган, 1948-йилда америкалик кимёгар Джозеф Джон Риттер (1937-2020) тарафидан муфассал таъриф этилган.

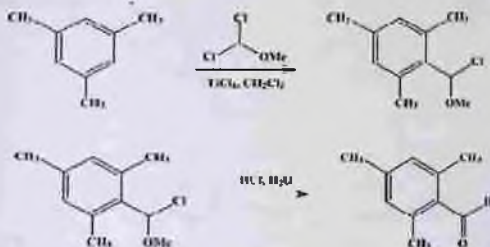
Ritter, John J.; Minieri, P. Paul (1948). "A New Reaction of Nitriles. I. Amides from Alkanes and Mononitriles". *Journal of the American Chemical Society*. 70 (12): 4045–8.

Ritter, John J.; Kalish, Joseph (1948). "A New Reaction of Nitriles. II. Synthesis of α -Carbinamines". *Journal of the American Chemical Society*. 70 (12): 4048–50.

https://en.wikipedia.org/wiki/Ritter_reaction

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/ritter-reaction.shtml>

419. Рихе реакцияси. Rieche reaction, 1960. Рихе реакцияси электрофил формилланиш реакциясидир. Формилловчи агент сифатида дихлорметил метил эфири, катализатор сифатида титан ёки калайнинг хлоридлари ишлатилади. Реакцияда субстратлар сифатида стерик кучланган ароматик бирикмалар, масалан, мезитилен (1,3,5-триметилбензол) ишлатилади:



Реакция 1960-йилда немис кимёгари Альфред Рихе (1902-2001) тарафидан очилган.

Rieche, Alfred; Gross, Hans; Höft, Eugen (January 1960). "Über α -Halogenäther, II. Synthesen aromatischer Aldehyde mit Dichlormethyl-alkyläthern". *Chemische Berichte*. 93 (1): 88–94.

Rieche, A.; Gross, H.; Höft, E. (1967). "Aromatic Aldehydes. Mesitaldehyde". *Organic Syntheses*. 47 (47): 1.

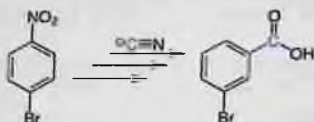
Organic syntheses based on name reactions. Volume 22. Alfred Hassner, C. Stumer.

<http://www.orgsyn.org/demo.aspx?prep=C15P0049>

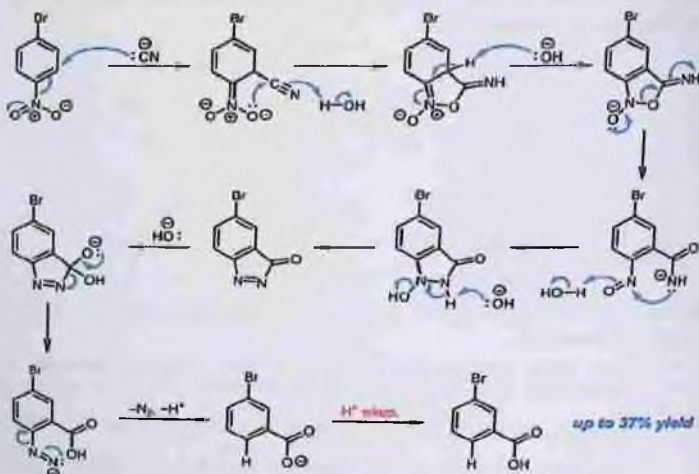
https://en.wikipedia.org/wiki/Rieche_formylation

420. Рихтер реакцияси. Richter Reaction, 1881. Каллий цианиднинг спиртдаги эритмаси таъсирида пара-алмашинган

нитробензолларнинг бензой кислотасига айланиши. Карбоксил группаси ҳар доим ажралаётган нитрогруппага нисбатан орто-ҳолатга бирикади. Агар орто-ҳолат банд бўлса реакция кетмайди. м-Нитробензолдан о- ва п-бромбензой кислоталар аралашмаси ҳосил бўлади.



Реакциянинг механизми. Реакция ароматик нуклеофил алмашиниш реакциялари сирасига киради. Ушбу реакциянинг субстратлари каторида, бромли ҳосиладан ташқари, хлор- ва йодли нитроаренлар, ҳамда юқори алмашинган ҳосилалар ҳам ишлатилиши мумкин. Ҳозирги вақтда қабул қилинган механизм 1960-йилда Розенблум тарафидан ^{15}N билан нишонланган моддалар иштирокида ўтказилган тажрибалар асосида таклиф этилган эди.



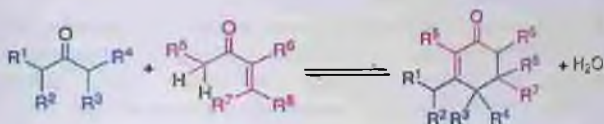
Реакция немис кимёгари Виктор фон Рихтер (1841-1891) шарафига номланган.

V. von Richter, Ber. 4, 21, 459, 553 (1871).

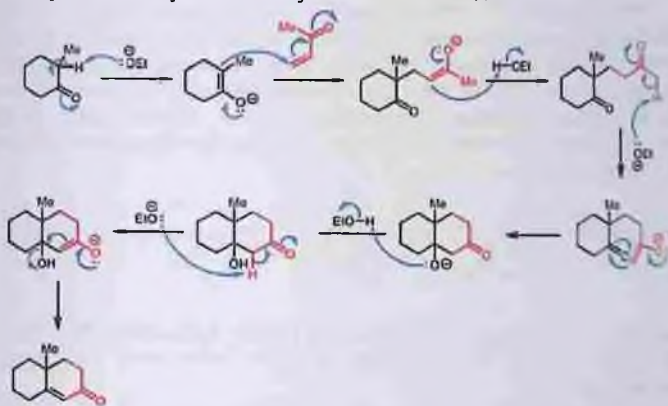
V. von Richter, Ber. 7, 1145 (1874), 8, 1418 (1875).

https://en.wikipedia.org/wiki/Von_Richter_reaction

421. Робинсон аннуляцияси (циклизацияси). Robinson annulation, 1935. α -Гексанонни, ички молекуляр альдоль конденсациясини ўз ичига олган Михаэль реакцияси бўйича, метилвинилкетонга бирикиши олти аъзоли α,β -тўйинмаган кетонларга олиб келади. Реакция 1935-йилда инглиз кимёгари, Нобель мукофотининг лауреати (1947) Роберт Робинсон (1886-1975) тарафидан, учта янги C-C боғларини ҳосил қилиш натижасида олти аъзоли ҳалқани синтез қилиш усули сифатида, очилган. Робинсон аннуляцияси икки муҳим босқичдан иборат: Михаэль бирикиши ва кетидан альдоль конденсацияси:



Реакциянинг механизми. Реакция Михаэль реакцияси бўйича винилкетонга нуклеофил ҳужум натижасида оралиқ модданинг ҳосил бўлиши билан бошланади. Кейинчалик ҳалқанинг альдоль типига ёпилиши кето-спиртга олиб келади, ва кетидан содир бўладиган дегидратация аннуляция маҳсулотига олиб келади.



Михаэль реакциясида кетон асос таъсирида, электронлар акцепторига (қизил рангда берилган) ҳужум қилувчи нуклеофил енолатни ҳосил қилиб, депротонланади. Ушбу акцептор олдига α,β -тўйинмаган кетон бўлади, бироқ, карбон кислоталарнинг ҳасиллари

ва аналогик бирикмалар ҳам бу вазифани бажариши мумкин. Робинсон аннуляцияси полициклик бирикмаларда (масалан стероидларда) олти аъзоли ҳалқа ҳосил қилишда қўлланидиган фойдали реакция бўлиб, Михаэль реакциясини ва альдолъ конденсациясини ўз ичига олади.

Rapson, William Sage; Robinson, Robert (1935). "307. Experiments on the synthesis of substances related to the sterols. Part II. A new general method for the synthesis of substituted cyclohexenones". *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 1285.

https://ru.qaz.wiki/wiki/Robinson_annulation

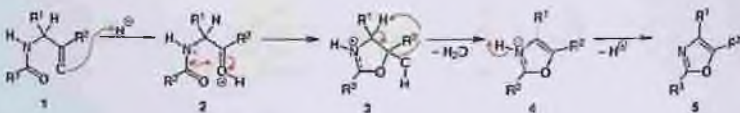
https://en.wikipedia.org/wiki/Robinson_annulation

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/robinson-annulation.shtm>

422. Робинсон – Габриэль синтези. Robinson–Gabriel synthesis, 1909. 2-ациламинкетонларнинг ички молекуляр дегидратацияси натижасида оксазолнинг олиниши реакцияси. Ушбу реакцияда циклодегидратацияловчи агент реакцияни катализ қилиш учун ҳам зарур.



Реакциянинг механизми. Кето-фрагментнинг (1) протонланишидан сунг циклизация (2) ва дегидратация (3) содир бўлади. Оксазол ҳалқаси дастлабки 2-ациламинокетонга нисбатан асослилиги кам бўлгани учун осон нейтралланади (4). Нишонланган атомлар иштирокидаги тажрибалар шуни кўрсатдики, амид кислороди Льюис бўйича асослилиги энг юқори бўлиб, демак, оксазол ҳалқасига кирар экан.



1909 ва 1910-йилларда инглиз кимёгари Роберт Робинсон (1886-1975) ва немис кимёгари Зигмунд Габриэль (1851-1924) ушбу реакцияни тадқиқ этганлар.

Robinson, R. (1909). "CCXXXVII. — A new synthesis of oxazole derivatives". *J. Chem. Soc.* 95: 2167–2174.

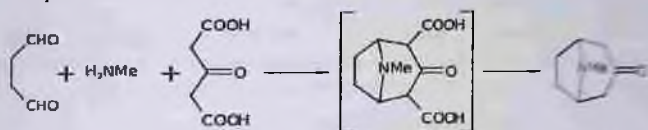
Gabriel, S. (1910). "Eine Synthese von Oxazolen und Thiazolen. I". *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.* 43: 134–138.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Robinson-Gabriel-Synthese>

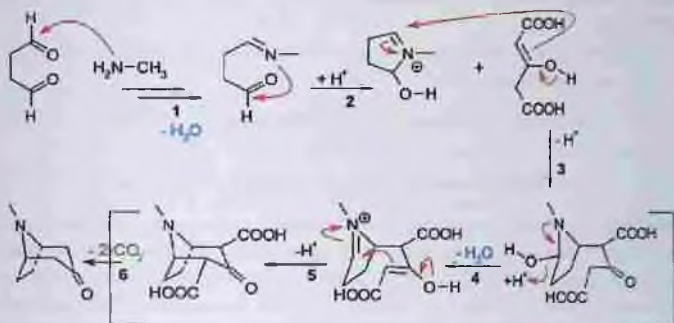
https://ru.wikipedia.org/wiki/Robinson%20%26%2D%20Gabriel_synthesis

423. Робинсон-Шёпф реакцияси. Robinson-Schöpf Reaction.

1917. Дикарбонил бирикмаларни ацетондикарбон кислотаси ва бирламчи аминлар билан конденсация реакцияси орқали тропинонлар ва уларнинг гомологлари олиш. Реакцияни 1917 йилда инглиз кимёгари Роберт Робинсон тропан алкалоидларини синтез қилиш бўйича олиб бораётган ишлари доирасида, қаҳрабо кислотасининг диальдегидини ацетондикарбон кислотаси ва метиламин билан конденсацияга кириштириш реакцияси сифатида кашф этган. Бу усул 1937 йилда Шёпф тарфида модификацияланган.



Реакциянинг механизми. Робинсон-Шёпф реакцияси Манних реакциясининг модификацияси бўлиб, бу реакцияда қаҳрабо кислотасидан ҳосил бўлаётган циклик иминий тузи ацетондикарбон кислотасининг енол шаклини алкиллайди.



Биринчи босқичда альдегид билан аминнинг конденсацияси натижасида шифф асоси (1) ҳосил бўлади, кейинчалик у иминий тузига (2) циклоконденсацияланади. Иминий тузи, ўз навбатида ацетондикарбон кислотасининг енол шаклининг С-нуклеофил марказига ҳужум қилади ва Манних асосини (3) ҳосил қилади. Манних асосининг 2-гидроксибиррол фрагменти дегидратацияга учраб иминий тузини (4) ҳосил қилади, сўнгра Манних асоси

молекуляр конденсацияси содир бўлади, унда электрофил углерод атомига эга бўлган иминий фрагменти енолнинг (5) C-нуклеофил марказига хужум қилади ва тропаннинг пиперидин фрагменти ҳосил бўлади. Реакция инглиз кимёгари Роберт Робинсон (1886–1975) ва немис кимёгари Клеменс Йозеф Шёпф (1899–1970) шарафига номланган.

Robinson, Robert. *A synthesis of tropinone* // *Journal of the Chemical Society* 1917. - vol. 111, №1. - P. 762-768.

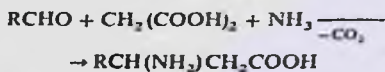
В. Schöpf, *Angew. Chem.* 50, 779, 797 (1937).

<https://en.wikipedia.org/wiki/Tropinone>

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/onr343.htm>

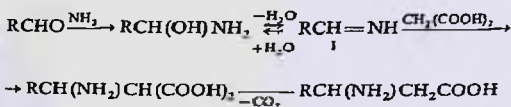
424. Родионов реакцияси. Rodionov reaction, 1926.

Альдегидларни малон кислотаси ва аммиак билан этанол эритмасида конденсацияга учратиб, β-аминокислоталарни синтез қилиш.



Реакцияни одатда, эквимольар ҳажмдаги альдегид ва малон кислотаси аралашмасини аммиакнинг этанолдаги 8-10% эритмаси билан қайнатиб ва бир вақтнинг ўзида этанолни ҳайдаб, олиб борилади.

Реакциянинг механизми имин (I) ҳосил бўлишини ўз ичига олади, деб тахмин қилинади:



Родионов реакцияси доривор воситалар сифатида қўлланилиши мумкин бўлган ва пиримидин ҳамда имидазол қатори ҳосилаларини синтез қилишда ярим маҳсулот ҳисобланадиган β-аминокислоталарни лабораторияда ва саноатда синтез қилиш усулидир. Реакция рус кимёгари Владимир Михайлович Родионов (1878-1954) ва унинг шогирди Е.Ф. Малевинская тарафидан очилган.

Rodionov, W.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, vol. 51, p. 847.

Родионов В.М. Избранные труды / М., 1958.

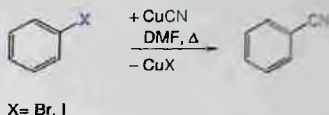
Саррен А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ. / М.: 1962, С. 227-28.

<https://link.springer.com/article/10.1007/s11176-005-0377-9-author-information>

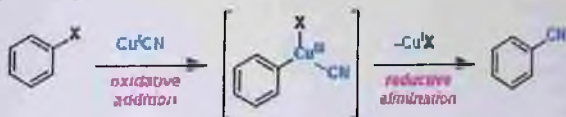
<https://xumuk.ru/encyklopedia/2/3922.html>

425. Розенмунд-фон-Браун синтези. Rosenmund-von Braun Synthesis, 1916. Мис цианиди таъсирида ароматик бромидларнинг

ароматик нитрилларга айланиши. Реакциянинг унуми юқори. Эритувчи сифатида диметилформид N-метилпириролидан ишлатилади:



Реакциянинг механизми. Реакция давомида арилгалогениднинг оксидловчи қўшилиши, эҳтимол, Cu (III) заррачаларининг ҳосил бўлишини ўз ичига олади. Кейинчалик содир бўладиган CuX нинг қайтарувчи йўқотилиши реакция маҳсулотига олиб келади:

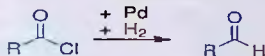


Реакция немис кимёгари Карл Вильгельм Розенмунд (1884-1965) тарафидан 1916 йилда очилган, немис кимёгарлари Юлиус фон Браун (1875-1939) 1931 йилда реакцияни модификациялаган, ундан мустақил равишда Альфред Понграц ҳам реакция шароитларини ўзгартириш устида ишлаган.

K. W. Rosenmund and E. Struck, Ber. 52, 1749 (1916).

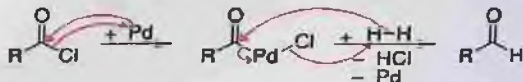
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/rosenmund-von-braun-reaction.htm>
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2016/01/rosenmund-von-braun-reaction.html>

426. Розенмунд - Зайцев реакцияси. Розенмунд қайтарилиши. Rosenmund- Saytzeff Reaction, Rosenmund-Reduction 1872, 1918. Ацилхлоридларни альдегидларгача водород билан селектив каталитик қайтарилиши реакцияси. Реакция рус кимёгари М.М. Зайцев (1845-1904) тарафидан 1872 йилда очилган, классик вариацияси 1918 йилда немис кимёгари Карл Розенмунд (1884-1965) тарафидан таклиф этилган.



Реакциянинг механизми. Реакцияда катализатор сифатида қатор ташувчилардаги (BaSO₄, CaCO₃, BaCO₃, асбест, кўмир, кизельгур) металл палладий, баъзан платина ёки никель қўлланилади. СНО-группанинг кейинчалик ҳам қайтарилишининг олдини олиш учун, катализаторнинг активлигини контакт заҳар моддалар (фенилизотианат, тиомочевина) қўшиб пасайтирилади. Реакция

алифатик, ароматик, алициклик ва гетероциклик альдегидлар олиш имконини беради. Биринчи боскичда палладийорганик бирикма ҳосил бўлади. Водород хлорид ва палладийни гидрогенлаш натижасида ажратиб олинади. Реакция маҳсулоти – альдегид.



Агар водород реакция аралашмадан тўхтовсиз ўтказилса, ҳосил бўлган водород хлоридни тегишли асослар (масалан, аминлар) қўшиб ажратиб олинади. Катализатор сифатида барий сульфатидаги палладий ишлатилади.

Saytzeff, Michael; *Journal fuer Praktische Chemie* 1873, 6(1), 128—135.

K. W. Rosenmund, *Ber.* 51, 585 (1918).

Моземмис Э., Мозинго Р., *Органические реакции*, пер. с англ., сб. 4, М.-1951, с. 337-357.

Синтезы органических препаратов, Т.1-4. / М.: Издательство. - 1949-1953. - т.3.- С.16.

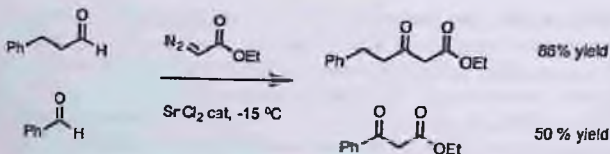
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/rosenmund-reduction.shtml>

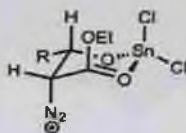
https://www.wikiwand.com/en/Rosenmund_reduction

<https://de.wikipedia.org/wiki/Rosenmund-Reduktion>

427. Роскамп реакцияси. Roskamp reaction, 1989. Ушбу реакция катализатор сифатида турли Льюис кислоталари (BF_3 , SnCl_2 , GeCl_2) иштирокида альдегидлар ва диазоацетатларнинг ўзаро таъсири натижасида β -кетозфирларни олишда фойдалидир. Роскамп реакциясининг иккита афзал тарафи – селективлик ва юмшоқ шароитлар. Реакция давомида дастлабки моддалардан маҳсулот олиниши учун хона температурасида бир соат вақт талаб этилади. Реакцияни тадқиқ этиш давомида альдегидларнинг псевдо-Виттиг реакцияси бўйича алкенларга айланиши тахмин қилинган эди (1989). Бироқ реакция натижасида фақат β -кетозфирлар маҳсулот сифатида олинган.

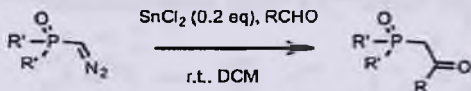
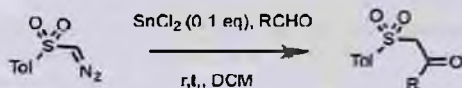
Енолизация туфайли алифатик альдегидлар иштирокидаги реакция унуми ароматик альдегидлар ишлатилган реакция унумидан юкори эканлиги кўрсатилган. Бундан ташқари, реакциянинг юмшоқ шароитлари қўшимча реакцияларнинг олдини олиш ва функционал группалар толерантлигини ошириш имконини беради.





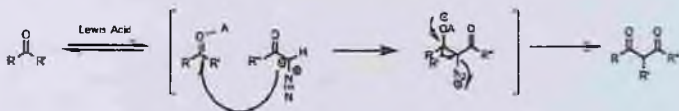
transition state

1992 йилда Роскамп ва ҳамкасблари реакцияни диазосульфатлар, диазофосфонатлар ва фосфин диазооксидлари билан ҳам олиб борилишини кўрсатдилар:



R' = Ph, OEt

Реакциянинг механизми. Диазобирикмалар – амбифил реагентлардир. Диазогруппага ёндош бўлган углерод атоми ўзининг резонанс структураси бўйича қисман манфий зарядга эга. Агар R' = H бўлса, буни гидрид қўчирилиши жараёни деб қараш мумкин:

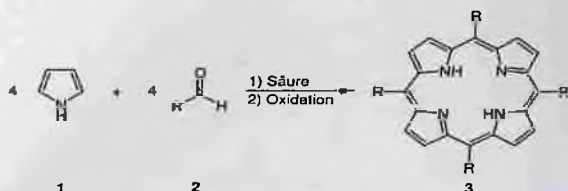


Реакция 1989 йилда Эрик Дж. Роскамп ва унинг ҳамкасблари тарафидан кашф этилган.

Holmquist, Christopher R.; Roskamp, Eric J. (1989-07-01). "A selective method for the direct conversion of aldehydes into beta-keto esters with ethyl diazoacetate catalyzed by tin(II) chloride". *The Journal of Organic Chemistry*. 54 (14): 3258–3260.

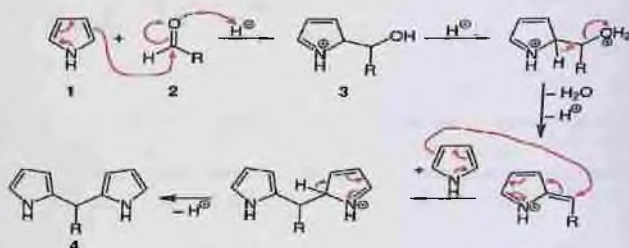
https://en.wikipedia.org/wiki/Roskamp_reaction

428. Ротемунд-Линдси порфирина синтези. Rothmund-Lindsey Porphyrin Synthesis, 1936. Альдегидлар ва пирроллларнинг конденсацияси ва кетидан оксидланиши натижасида мезо-алмашинган порфиринлар синтези.

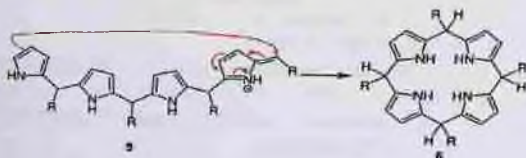


Реакцияда тўрт эквивалент пиррол (1) тўрт эквивалент альдегид (2) билан катализатор сифатида ишлатилаётган хлорид кислотаси иштирокида ўзаро таъсирлашиши натижасида α -, β -, γ - ва δ -мезоалмашинган порфирин ҳосилаларигача оксидланади.

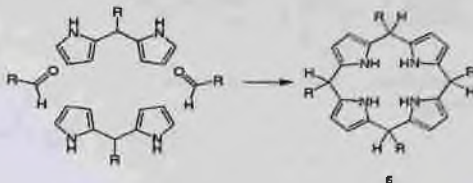
Реакциянинг механизми. Биринчи босқичда альдегид (1) кислотали муҳитда протонланади ва пиррол (2) тарафидан нуклеофил ҳужумга учрайди. Ҳосил бўлган спирт (3) протонланиши натижасида сув ажралиб чиқади. Кейинчалик пиррол молекуласи тарафидан яна бир нуклеофил ҳужум содир бўлиб, оралиқ дипиррометан (4) ҳосил бўлади:



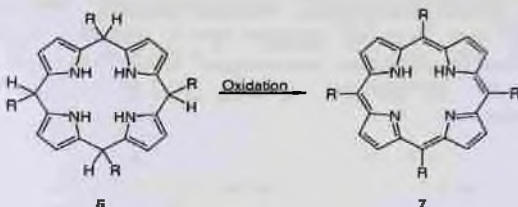
Дипиррометан ҳосил бўлгандан сўнг нима содир бўлиши баҳсли бўлиб, қуйидаги икки вариант келтирилади. Биринчи вариантга кўра дипиррометан тетрапиррометан (5) ҳосиласи билан юқорида келтирилган механизм бўйича таъсирлашади. Кейинчалик ички молекуляр нуклеофил ҳужум юз бериши натижасида циклизация содир бўлади. Натижада порфириногеннинг (6) ҳосиласи ҳосил бўлади:



Иккинчи вариант бўйича икки эквивалент дипиррометан порфириноген (6) ҳосиласини олиш учун ишлатиладиган икки эквивалент альдегид билан таъсирлашади:



Порфириноген ҳосиласининг (6) оксидланиши маҳсулот сифатида порфириннинг ҳосиласига (7) олиб келади:



Ушбу реакциянинг дастлабки усуллари оғир шароитларда олиб борилган, лекин, Джонатан Линдси тарафидан таклиф этилган ўзгартиришлар реакцияни хона температурасида олиб бориш имконини беради. Реакция Пол Вильгельм Карл Ротемунд (1904-1970) тарафидан 1936 йилда эълон қилинган.

Rothmund, P. J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 2010.

Rothmund, P. J. Am. Chem. Soc. 1936, 58, 625.

Lindsey, J. S.; Hsu, I. C.; Schreiman, I. C. Tetrahedron Lett. 1986, 27, 4969.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015/11.rothemund-lindsey-porphyrin-synthesis.html>

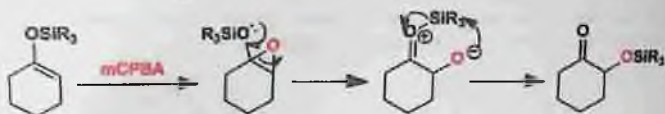
https://en.wikipedia.org/wiki/Rothmund_reaction

429. Руботтом оксидланиши. Rubottom oxidation, 1974.

Силиленол эфирларини mCPBA (мета-хлорпероксибензой кислотаси) ва диоксиран каби оксидловчилар таъсирида эпоксидлаш α-силилоксикетонларнинг ҳосил бўлишига олиб келувчи қайта гуруҳланиш билан ўтади. Ушбу реакция одатда кетонларнинг α-ҳолатига гидроксил группасини киритиш учун қўлланилади.



Реакциянинг механизми:



Реакция америкалик кимёгар Джордж Руботтом (1944-2019) шарафига номланган.

Rubottom, G. M.; Vazquez, M. A.; Pelegrina, D. R. *Tetrahedron Lett.* 1974, 15, 4319.

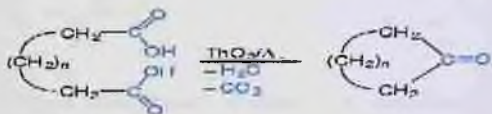
Brook, A. G.; Macrae, D. M. *J. Organomet. Chem.* 1974, 77, C19.

<https://synarchive.com/named-reactions/rubottom-oxidation>

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015/10/rubottom-oxidation.html>

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/rubottom-oxidation.shtml>

430. Ружичка реакцияси. Ružička Reaction, 1926. Ружичка реакцияси ёки Ружичка циклизацияси - дикарбон кислоталар тузларини вакуумда, юкори температура (350-400°C) ва торий оксиди катализатори иштирокида пиролизга учратиб циклик кетонга айлантириш.



Бу реакцияни 1926 йилда хорват, швейцариялик кимёгар, Нобель мукофотининг лауреати (1939) Лавослав (Леопольд) Степан Ружичка (1887-1976) кашф этган.

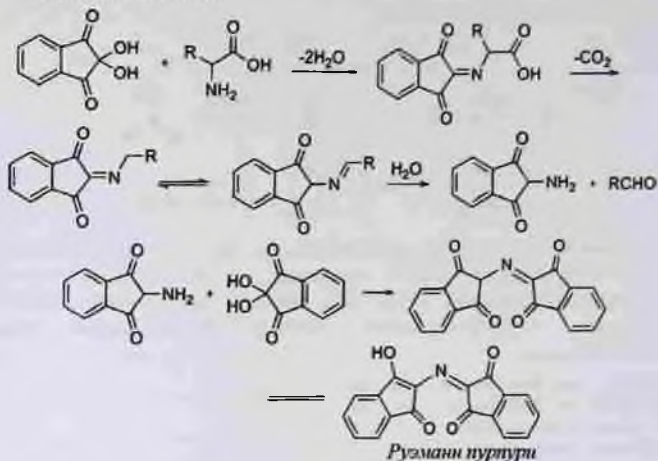
L. Ružička, M. Stoll, H. Schinz. *Zur Kenntnis de Kohlenstoffringes II / Helvetica Chimica Acta.* - 1926. - 9 (1). - P. 249-264.

Химический энциклопедический словарь / М.: Сов. энциклопедия. - 1983. - 792С., С.513.

https://en.wikipedia.org/wiki/Ružička_large-ring_synthesis

431. Руэмани реакцияси. Ruhemann Reaction, 1910 (нингидрин реакцияси). α-Аминокислоталар нингидрин билан реакцияга киришиб, кўк-бинафша рангли комплекс (Руэмани пурпури) ҳосил қилади. Ҳосил бўлаётган комплекс рангининг интенсивлиги аминокислота миқдорига пропорционал. Нингидрин билан реакция α-аминокислоталарни визуал хроматограммаларда (қоғоз хроматограммаси, юпка катламдаги хроматограмма) аниқлаш учун, ҳамда реакция маҳсулоти рангининг интенсивлиги бўйича аминокислоталар концентрациясини колориметрик аниқлаш учун ишлатилади. Пролин ва гидроксипролин нингидрин билан таъсирлашмайди, чунки уларнинг альфа аминокислоталари (иминогруппалари) беш аъзоли халқа таркибига қиради.

Реакция схемаси:



Нингидринни 1910 йилда немис-инглиз кимёгари Зигфрид Рузмани (1859-1943) кашф этган. Ўша йилдаёқ Рузмани нингидриннинг аминокислоталар билан реакциясини кузатган эди.

Ruhemann, Siegfried (1910). "Cyclic Di- and Tri-ketones". Journal of the Chemical Society, Transactions. 97: 1438–1449.

А.Лешинджер. Основы биохимии, пер. с англ., т. 1/М.: 1985. - С.126-127.

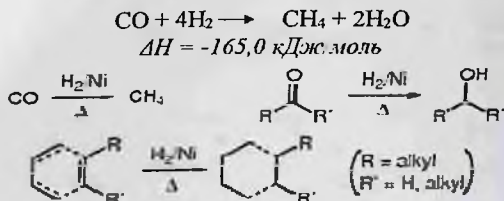
В.И.Добрынина, Е.А.Сенинкова. Руководство к практическим занятиям по биологической химии. Учебное пособие /М.: Медицина. – 1967. – С.11.

<https://en.wikipedia.org/wiki/Ninhydrin>

<https://chem.washington.edu/lecture-demos/ninhydrin-reaction>

432. Сабатье-Сендеренс реакцияси. Sabatier- Senderens Reaction, 1897. Сабатье реакцияси ёки Сабатье жараёни водороднинг углерод (II) оксиди билан юқори температура (оптималь 300-400°C) ва босим остида (~30 бар), никель катализатори иштирокида метан ва сув ҳосил бўлиши билан ўтадиган реакциясидир. Француз кимёгарлари Поль Сабатье (1854-1941) ва Жан-Батист Сендеренс (1856-1937) никель катализатори иштирокида гидрогенлаш натижасида тўйинмаган органик молекулаларнинг тегишли тўйинган органик бирикмаларга айланишига, органик моддалар ва водород буғини қиздирилган майда дисперс никель устидан ўтказиб, эришдилар. Бу жараён Сабатье-Сендеренс қайтарилиши номи билан маълум. Ушбу жараёнда эффектив катализатор сифатида алюминий

оксиди билан биргаликда рутений кулланилиши ҳам мумкин. Жараён куйидаги реакция бўйича ўтади:



Никель катализатори иштирокида буг фазасида ўтказиладиган ушбу гидрогенлаш амалий жиҳатдан муҳим органик синтез усулларида биридир (1912 йил Нобель мукофоти). Сабатье реакцияси гидрогенизациядан саноатда фойдаланишни анча энгиллаштирди.

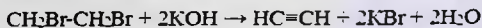
Sabatie, P. and Senderens, J. B., Compt. Rend., 1899, 128, 1173.

Sabatie, P. and Mailhe, A., Ann. Chim. Phys., 1908, 10, 527.

La catalyse en chimie organique. P., 1913.

https://en.wikipedia.org/wiki/Sabatie_reaction

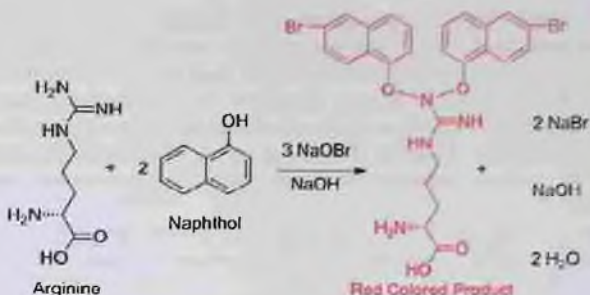
433. Савич реакцияси. Savich Reaction, 1861. Алкинларни алканларнинг дигалоген ҳосилаларидан олиш:



Реакция югослав кимёгари П.Савич тарафидан 1861 йилда очилган. Савич этиленбромидга калий гидроксидининг спиртли эритмасини таъсир эттириб ацетилен олган.

<https://himija-online.ru/imennye-reakcii/reakciya-savichja>

434. Сакагучи тести. Sakaguchi test, 1925. Аргинин аминокислотасига сифат реакцияси бўлган ушбу реакция аргининнинг оксидловчи иштирокида α-нафтол билан ўзаро таъсирлашувига асосланган. Унинг механизми тулиқ аниқланмаган. Реакция куйидаги тенглама бўйича кетиши тахмин қилинади. Имин группасининг (–NH–) водороди алкил ёки арил радикалига алмашган хинониминларнинг (бу ерда нафтохиноннинг) ҳосилалари ҳар доим сарғиш-қизил рангли бўлишини ҳисобга олган ҳолда, айтиш мумкинки, Сакагучи реакциясини олиб бориш мобайнида эритманинг сарғиш-қизил ранги нафтохинониминнинг ҳосиласи мавжудлигидан бўлса эҳтимол. Аргинин қолдиги ва α-нафтолнинг бензол халқасининг қолган NH-группаларининг оксидланиши ҳисобига яна ҳам мураккаб тузилишдаги моддалар ҳосил бўлиши ҳам мумкин.



Реакция япон кимёгари Соёо Сакагучи (1900-1995) шарафига номланган.

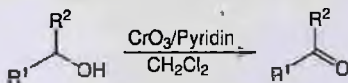
Sakaguchi, S. (1925), "Über eine neue Farbenreaktion von protein und arginin", J. Biochem., 5: 25-31.

К.П.Петров. Методы биохимии растительных продуктов / Киев: Вища школа. – 1978. – 224с., С.14-15.

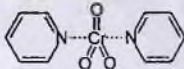
https://en.wikipedia.org/wiki/Sakaguchi_test

<http://biocheminfo.com/2020/04/15/sakaguchi-test-principle-reaction-reagents-procedure-and-result-interpretation/>

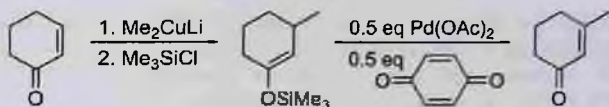
435. Саретт оксидланиши. Sarett oxidation, 1953. Актив метилен группасини сақлаган органик бирикмаларни пиридиннинг хром уч оксиди билан ҳосил қилган комплекси таъсирида оксидлаш реакцияси. Ушбу оксидланишда бирламчи спирт ($R_2=H$) хром уч оксиди таъсирида альдегидгача, иккиламчи спирт эса ($R_1= R_2=alk$) кетонгача оксидланади.



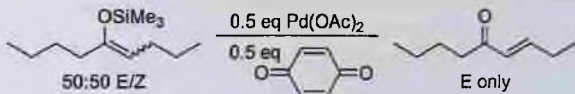
$C_5H_5N \cdot CrO_3$ комплекси (Саретт реагенти) тўйинмаган спиртларни (гераниол, нерол, цитронеллол, долчин спирти, холестерин ва бошқалар) юкори унум билан тегишли карбонил бирикмаларгача оксидлашда қўлланган. Бунда углерод-углерод қўш боғлари ўзгармаган. Шу билан бирга пиридин бўлмаганида хром уч оксиди таъсирида тўйинмаган спиртларнинг қўш боғлари ҳам оксидланиб, оксиранларга олиб келиши маълум.



Саретт реагенти

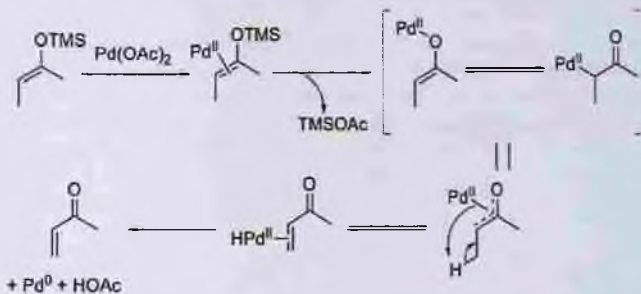


Ациклик субстратлар учун реакция фақат термодинамик Е-олефин маҳсулотига олиб келади:



Ушбу реакциянинг очилишидан тахминан саккиз йил аввал активлашмаган кетонларнинг палладий ацетати билан қайта ишланиши юқорида кўрсатилган маҳсулотларга паст унум билан олиб келиши таъкидланган эди. Саэгуса ва Ито тақлиф этган такомиллаштиришда енол шаклининг реакция қобилятли модда эканлиги кўрсатилиб, силлил енол эфирларига асосланган усул ишлаб чиқилган. Қиммат турадиган палладийли реагентни стехиометрик миқдорда ишлатишдан воз кечиш учун ушбу реакциянинг модификацияланган версиялари ишлаб чиқилган.

Реакциянинг механизми:



Саэгуса-Ито оксидланишининг механизмида палладийнинг енол олефинга бирикиши, кетидан силлил группасининг йўқотилиши ва оксо-аллил палладий комплексининг ҳосил бўлиши тахмин қилинади. β -гидриднинг узилиши палладий гидридининг енон комплексини беради, ушбу комплекс қайтариловчан ажралишдан сўнг сирка кислотаси ва Pd (0) билан бирга маҳсулот ҳосил қилади. Ажралиш босқичининг қайтар эканлиги ациклик субстратлар учун

термодинамик Е-селективликка олиб келади. Маҳсулотнинг Pd (0) билан барқарор олефин комплексини ҳосил қила олиши кўрсатилган. Ушбу барқарор комплекс реакциянинг каталитик вариантларида кузатиладиган қайта оксидланиш билан боғлиқ қийинчиликлар учун масъулдир.

Реакцияни 1978 йилда япон кимёгарлари Такео Саэгуса (1927) ва Йошихико Ито (1937-2006) кашф этганлар.

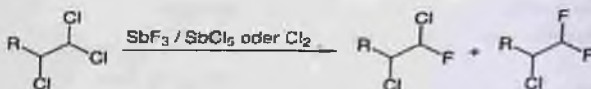
Ito, Y.; Hirao, T.; Saegusa, T. *J. Org. Chem.* 1978, 43, 1011.

Miyashita, M.; Sasaki, M.; Hattori, I.; Sakai, M.; Tanino, K. *Science* 2004, 305, 495.

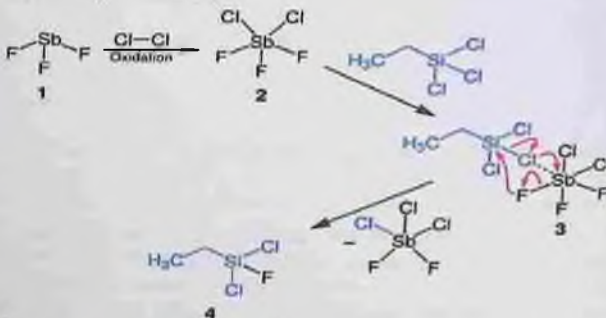
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014-04/saegusa-ito-oxidation.html>

https://en.wikipedia.org/wiki/Saegusa%E2%80%93Ito_oxidation

437. Свартс реакцияси. Swarts Reaction, 1892. Свартс бўйича фторлаш – органик бирикмадаги хлор атомлари уни хлор ёки сурма беш хлориди иштирокида сурма уч фториди билан қайта ишлаш натижасида фтор атомларига алмашинади (тажриба силанлар билан ўтказилган). Бу реакцияда актив модда *in situ* ҳосил бўлаётган сурма уч фтордихлориди ҳисобланади. Йод ва бром хлордан кўра осон алмашинади. Қўш боғ билан конъюгацияда бўлган хлор атоми, ҳамда кислота хлорангидридларидаги хлор фторга осон алмашинади:



Реакциянинг механизми:

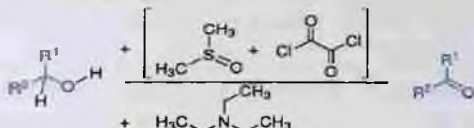


Сурма уч фторидига (1) хлор қўшилганда сурма дихлоридининг уч фториди (2) ҳосил бўлади. Галогеналканнинг (бу ерда трихлорэтилсилан) қўшилиши натижасида галоген атоми (бу ерда хлор атоми) фтор атомига алмашади ва фторланган маҳсулот (4)

ҳосил бўлади. Ушбу жараёни 1892 йилда бельгиялик кимёгар Фредерик Жан Эдмон Свартс (1866-1940) ишлаб чиққан. Саноатда ишлаб чиқариладиган фторорганик бирикмалар – хлорфторуглеводородлар, трихлорфторметан (фреон 11), дифтордихлорметан (фреон 12), трифторхлорметан (фреон 13) – Ернинг озон қатламига таъсир этувчи экологик жihatдан муҳим бирикмалардир. 1985 йил Вена конвенциясига ва 1987 йил Монреаль конвенциясига кўра озон қатламини парчаловчи хлорфторуглеводородларни ишлаб чиқариш таъқиқланган.

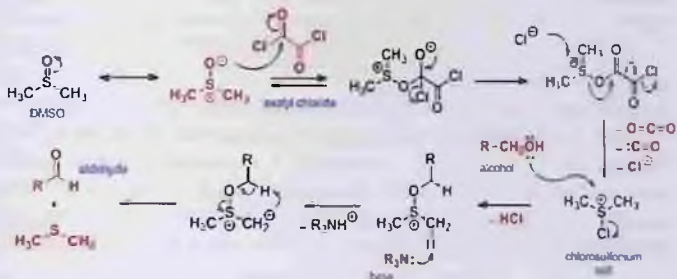
F. Swarts, Bull. Acad. Roy. Belg. 24, 309 (1892). "Preparation of antimony trifluorodichloride and fluorination of fluorinatable hydrocarbons and halocarbons therewith - Patent # 4438088 - PatentGenius". www.patentgenius.com
https://en.wikipedia.org/wiki/Swarts_fluorination
<https://protonstalk.com/haloalkanes-and-haloarenes-swarts-reaction>

438. Сверн реакцияси. Swern Oxidation, 1978. Спиртларнинг асослар иштирокида ДМСО ва оксалилхлорид таъсирида альдегид ва кетонларгача оксидланиши реакцияси.



Спиртларнинг Сверн бўйича оксидланиши реакцияси хром каби токсик металллардан фойдаланмаслик имкониятини беради ва жуда юмшоқ шароитларда олиб борилади. Бу реакция ёрдамида бирламчи ва иккиламчи спиртлардан мос равишда альдегид ва кетонларни олиш мумкин. Реакциянинг камчилиги кўшимча маҳсулот сифатида диметилсульфиднинг ҳосил бўлишидир.

Реакциянинг механизми:



Сверн таклиф этган механизм ҳозирги кунда ҳам қабул қилинган. Паст температурада оксалилхлорид таъсирида ҳосил бўлган аддукт диметилхлорсульфоний хлоридгача парчаланади. Диметилхлорсульфоний хлориднинг спиртлар билан кейинги ўзаро таъсири оралик аддуктга олиб келади, у ўз навбатида асос таъсирида карбонил бирикма ва диметилсульфидга айланади. Реакция америкалик кимёгар Дэниел Сверн (1916-1982) шарафига номланган.

K. Omura, D. Swern, *Tetrahedron*, 1978, 34, 1651.

T. T. Tidwell, *Organic Reactions (New York)* (1990), 39, 297-572.

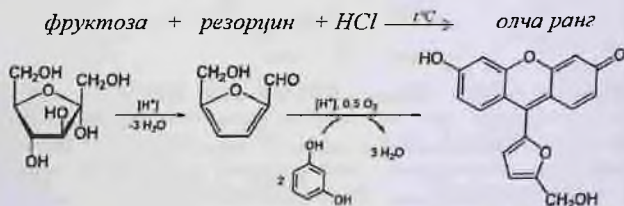
K. Omura, D. Swern, *Tetrahedron*, 1978, 34, 1651.

A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis*, 1981, 165.

https://en.wikipedia.org/wiki/Swern_oxidation

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/swern-oxidation.shtml>

439. Селиванов тести. Seliwanoff test, 1887. Фруктоза учун сифат реакцияси. Кетозалар резорцин ва хлорид кислотаси билан қиздирилганда тўқ-қизил ранг (олча ранг) ҳосил қилади. Альдозалар шу шароитларда секинроқ таъсирлашади ва оч-пушти ранг ҳосил қилади. 50 мл сувда 0,05 г резорцин ва бир неча томчи концентрланган хлорид кислотаси (зичлиги 1,19 г/мл) тутган эритмадан фойдаланиш мумкин.



Реакция рус кимёгари Теодор Селиванов (1859-1938) шарафига номланган.

Theodor Seliwanoff, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1887, 20(1), 181—182.

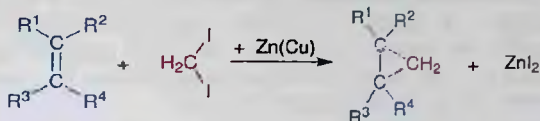
Ю.А.Жданов, Г.Н.Дорофеев, Г.А.Корольченко, Г.В.Богданова. *Практикум по химии углеводов / М.: Высшая школа. — 1973. — 204С., С.178.*

https://en.wikipedia.org/wiki/Seliwanoffs_test

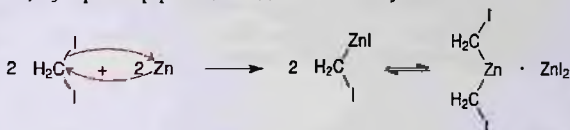
<http://dept.harpercollege.edu/chemistry/chm/100/dgodambe/thedisk/carbo/seli-seli.htm>

440. Симмонс-Смит реакцияси. Simmons-Smith reaction, 1958. Метилйодид ва Zn-Cu жуфтлиги таъсирида алкенларнинг циклопропанларга айланиши реакцияси. Ушбу реакцияда актив заррача — рух йодметил йодид (ICH_2ZnI - Симмонс - Смит реагенти) ҳисобланади, тахмин қилинишича у метилен группасини, реагентнинг

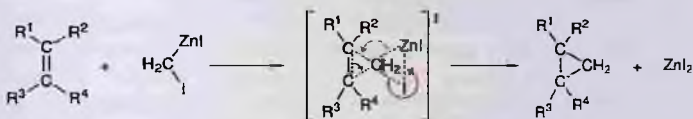
дастлаб бирикиши ва кетидан ZnI_2 нинг ажралиши билан, қўшбоғга қучиради:



Реакциянинг механизми. Дастлаб, дийодметан ва мул микдорда олинган активлашган рух асосида рух карбени (карбеноиди) олинади. Активлашган рух рух-мис жуфтлигидан фойдаланиб ҳосил қилинади. Ушбу рухорганик бирикма Гриньяр реактивига ўхшашидир. Эритманинг табиатига қараб субстрат турли структурага эга бўлиши мумкин, бу Гриньяр реакциясидаги Шленк мувозанатига мос келади.



Реакциянинг кейинги босқичида карбеноид алкен билан ўзаро таъсирлашади. Карбеноиднинг метилен группаси алкеннинг қўш боғига бирикади. Ҳосил бўлган оралиқ ҳолатда электронларнинг силжиши содир бўлади, ва натижада циклопропан ва рух йодид ҳосил бўлади.



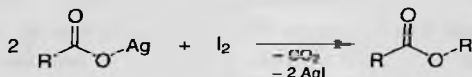
Симмонс-Смит реакция стереоспецифик реакциядир. Яъни, цис-алкенлар ишлатилганда цис-циклопропанли ҳосилалар олинади, транс-алкенлар ишлатилганда транс ҳосилалар олинади. Рухнинг манбаъи сифатида рух-мис жуфтлигининг ўрнига диэтилрух ишлатилиши ҳам мумкин. Реакцияни 1958 йилда америкалик кимёгарлар Ховард Энсин Симмонс (1929-1997) ва Рональд Д. Смит (1930) таклиф этганлар.

Howard Ensign Simmons, Jr.; Smith, R.D. (1958). "A New Synthesis of Cyclopropanes from Olefins". *J. Am. Chem. Soc.* 80 (19): 5323–5324.

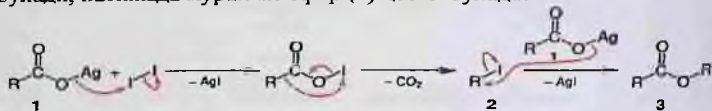
Simmons, H.E.; Smith, R.D. (1959). "A New Synthesis of Cyclopropanes". *J. Am. Chem. Soc.* 81 (16): 4256–4264.

https://en.wikipedia.org/wiki/Simmons%E2%80%93Smith_reaction

441. Симонини реакцияси. Simonini Reaction, 1892. Симонини реакциясида кумушнинг алифатик карбоксилатининг икки эквиваленти йод билан ўзаро таъсирлашиб, алифатик мураккаб эфирни ҳосил қилади. Қўшимча маҳсулотлар сифатида углерод (IV) оксиди ва икки эквивалент кумуш йодид ҳосил бўлади:



Реакциянинг механизми. Хундикер реакциясидан фарқи равишда Симонини реакцияси ионли механизм бўйича ўтади. Дастлаб кумуш карбоксилати (1) йод билан ўзаро таъсирлашиб, алкилйодидни (2) ҳосил қилади, бунда CO_2 ажралиб чиқади. Иккинчи эквивалент кумуш карбоксилати (1) иштирокида нуклеофил алмашinish содир бўлади, натижада мураккаб эфир (3) ҳосил бўлади.



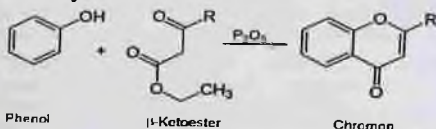
Реакцияни 1892 йилда Вена университетининг талабаси Анджело Симонини Адольф Либен раҳбарлигида кашф этган.

A. Simonini, Monatsh. 13, 320 (1892); 14, 81 (1893).

<http://www.pmf.ukim.edu.mk/PMF-Chemistry/reactions/simonini.htm>

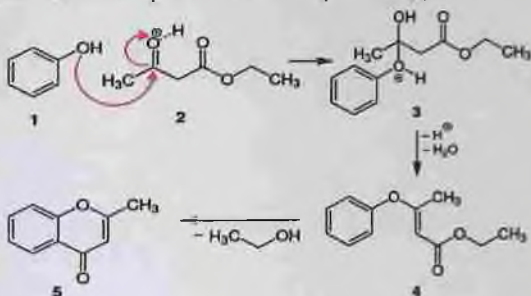
https://www.drugfuture.com/Organic/Name_Reactions/topics/ONR_CD_XAII/ONR370.htm

442. Симонис хромон синтези. Simonis-Chromon-Synthese, 1913. Фосфор оксиди (фосфор хлороксида, сульфат кислота) иштирокида феноллар ва β -кетозфирлардан хромонларнинг ҳосил бўлиши. Реакция натижасида Пехман конденсациясидек кумаринлар ҳам ҳосил бўлиши мумкин.



Реакциянинг механизми. Симонис реакцияси бўйича хромонлар синтези ҳозиргача адабиётларда муҳокама қилинади. Дастлаб фенол (1) оксоний ионига ҳужум қилади, деб таҳмин қилинади. Натижада оралик маҳсулот (3) ҳосил бўлади. Қўш ажралиш реакцияси

натижасида дастлаб сув ажралади ва (4) молекула ҳосил бўлади
Сунгра этанолнинг ажралиши 2-метилхромонга (5) олиб келади:



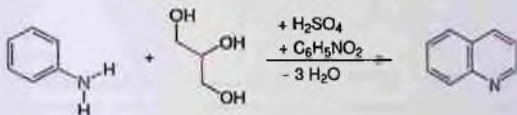
Реакцияни 1913 йилда немис кимёғари Хьюго Герхард Корнелиус Симонис (1874-1949) ва чех-немис кимёғари Эрнст Петчек ишлаб чиққанлар.

E. Petschek, H. Simonis, Ber. - 46, 2014 (1913).

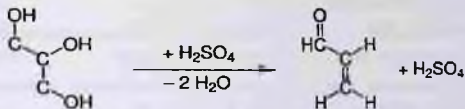
<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/369>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Simonis-Chromon-Synthese>

443. Скрауп синтези. Skraup synthesis, 1880. Сульфат кислотаси иштирокида анилин ва глицериннинг конденсацияси натижасида хинолиннинг ҳосил бўлиши:

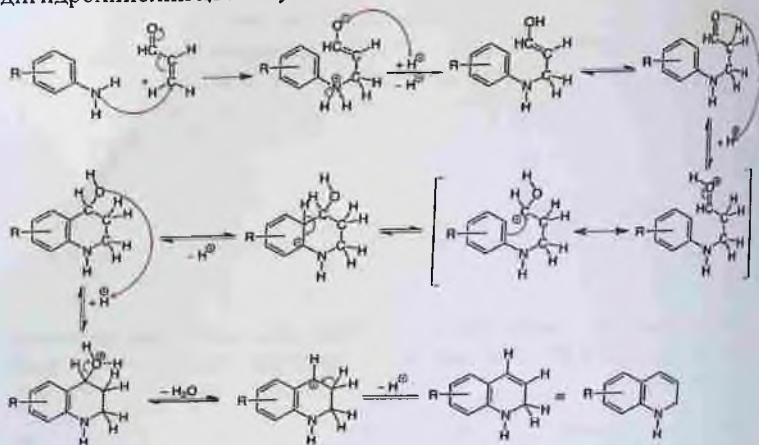


Реакциянинг механизми. α,β-Тўйинмаган карбонил бирикмалар (альдегид ва кетонлар) кислота катализаторлари иштирокида ароматик аминлар билан бирикиши натижасида хинолинлар ҳосил бўлади. Синтез учун зарур бўлган α,β-тўйинмаган карбонил бирикмалар кўпинча синтезнинг алоҳида босқичида (масалан, кротон альдегиди параальдегиддан, ёки акролеин глицериндан) олинади.

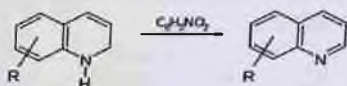


Фақат кейинги босқичда реакция аралашмага амин қўшилади. Кетидан альдегиднинг ароматик ядро билан кислота катализатори

иштирокида конденсация реакцияси содир бўлади, натижада дигидрохиолин ҳосил бўлади:



Сунгра дигирохиолин нитробензол таъсирида ароматик хиолингача дегидрогенланади, нитробензол эса қайтарилади:



Реакция кучли экзотермик, шунинг учун реакция темир (II) сульфат иштирокида олиб борилади. Оксидловчи сифатида мишьяк оксиди ишлатилади, шундай қилинганда жараён нитробензол ишлатилганидек жушқин эмас, балки бир маромда кетади, ва хиолиннинг унуми ҳам юқори бўлади. Реакцияни 1880 йилда австриялик чех кимёгари Зденко Ганс Скрауп (1850-1910) кашф этган.

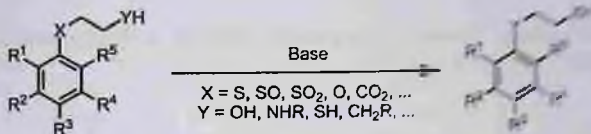
Skraup, Z. H. (1880). "Eine Synthese des Chinolins". Berichte. 13: 2086.

<http://www.chem.srv.org.ua/namedreactions/370>

https://en.wikipedia.org/wiki/Skraup_reaction

444. Смайлс қайта гуруҳланиши. Smiles rearrangement, 1930.

Ароматик бирикмаларнинг асослар иштирокида содир бўлувчи ички молекуляр аниотроп қайта гуруҳланиши. Қайта гуруҳланишнинг йўналиши X ва Y гурупларининг нисбий нуклеофиллигига боғлиқ. Қўпинча X ва Y нуклеофил марказлар бензол ҳалқасида бир-бирига нисбатан орто-ҳолатда жойлашган бўлади.



Реакция инглиз кимёгари Сэмюэл Смайлс (1877-1953) исрофиди номланган.

Марч Дж., *Органическая химия*, пер. с англ., т. 3, М., 1987, с. 44-45

Warren L. A., Smiles S., "J. Chem. Soc.", 1930, p. 956-63,

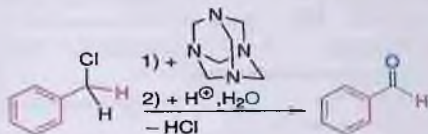
Drozdz T. N., "Int J. Sulfur Chemistry", 1973, v. 8, № 3, p. 443-67.

<https://synarchive.com/named-reactions/smiles-rearrangement>

https://en.wikipedia.org/wiki/Smiles_rearrangement

445. Соммле реакцияси. **Sommelet Reaction**, 1913.

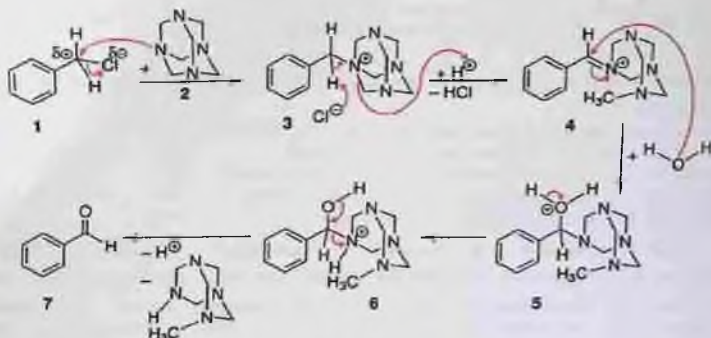
Бензилгалогенидларга уротропин таъсир эттириб, сўнг ҳосил бўлган маҳсулотни гидролизга учратиб альдегидларни олиш. *Ароматик* альдегидлар 50-80% унум билан ҳосил бўлади. *Фенилларнинг* галогенметил ҳосилалари мураккаб конденсация маҳсулотларини ҳосил қилади. Алифатик альдегидлар, одатда, бошқа ўзгаришларнинг тезда амалга ошиши сабабли, кичик унум билан ҳосил бўлади.



Реакциянинг механизми. Соммле реакциясининг механизми кўп йиллар давомида ўрганилган. Мисол тариқасида бензилгалогениднинг гексаметилентетрамин билан реакцияси келтирилади. Узоқ вақт давомида реакция натижасида бензиламин ва формальдегиднинг бирламчи имини ҳосил бўлиши ва уларнинг кейинчалик молекулалараро водород кўчирилишига учраши тахмин қилинган эди. Бунинг натижасида бензальдегиднинг бирламчи имини ҳосил бўлиб, сўнггра у бензальдегидгача гидролизга учраши таъкидланган. Бироқ, қўшимча маҳсулотлар сифатида ҳосил бўлган баъзи формамидлар ушбу тахминга қарши эканлиги аниқланди.

Альтернатива тарзида бензилхлориднинг гексаметилентетрамин билан реакциясининг механизми тавсифланган. Реакциянинг биринчи босқичида бензилхлорид (1) гексаметилентетрамин (2) билан азот атомининг мусбат зарядланган қўшни углерод атоминга нуклеофил ҳужум орқали таъсирлашади. Тўртламчи гексаминий тузи (3) ҳосил бўлади. Сўнггра ажралган хлорид иони таъсирида гексаминий тузи

депротонланади. Ҳосил бўлган иминий тузи (4) гидролиз натижасида бензальдегидга (7) олиб келади.



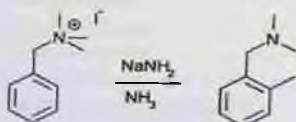
Гидролиз шароитларига кўра гексамин бирлиги бунинг ўрнига парчаланиши ва бензиламинни қолдириши мумкин (Делепин реакцияси). Ушбу реакция бензил аминларни оксидлаш учун қўлланилиши мумкин. Шу тарзда м-ксилилендиаминни изофталъ альдегидига айлантириш мумкин. Реакция француз кимёгари Марсель Соммле (1877-1952) шарафига номланган.

Marcel Sommelet (1913). "Sur un mode de decomposition des halogénoalcoylates d'hexamethylene – tetramine". *Compt. Rend*

Синтезы органических препаратов, Т.1-4. Пер. с англ. М., Издательство, 1949-1953, т.4, с.474; ОР, т.8, с.263.

https://en.wikipedia.org/wiki/Sommelet_reaction

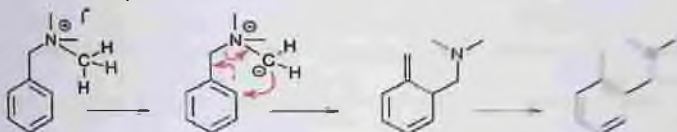
446. Соммле-Хаузер реакцияси. Sommelet-Hauser reaction, 1937. Тўртламчи бензил аммоний тузларини ишқорий металлларнинг амидлари билан қайта ишланганда содир бўладиган қайта гуруҳланиш. Реакциянинг махсулоти бўлган учламчи бензиламин яна алкилланишга учраши ва яна янгидан қайта гуруҳланишга учраши мумкин. Жараёни давом эттириб, алкиллашни цикл бўйича иккинчи орто-ҳолатгача давом эттириш мумкин:



Қайта гуруҳланиш юқори унумлар билан ўтади ва уни турли ўриндошлари бўлган ароматик цикллар билан ҳам ўтказиш мумкин.

Кўпинча реакцияга азот атомида 3 та метил группаси бўлган субстратлар киритилади, лекин, бошқа группалардан ҳам фойдаланиш мумкин, бироқ, β -водород мавжуд бўлганда Гофман бўйича элиминланиш конкурент реакция сифатида ўтатиш мумкин. Азот атомидаги 3 та группа ҳар хил бўлса конкурент маҳсулотлар ҳосил бўлиши мумкин. Бунда Стивенс қайта гуруҳлашув конкурент реакция бўлади.

Реакциянинг механизми. Бензилметилен протоник кинетики характерда бўлиб, шунинг учун депротонланиш илди ҳосил бўлганга олиб келади. Реакциянинг иккинчи босқичи – 2,3-қайта гуруҳлашув силжишдан иборат.



Реакция француз кимёгари Марсель Соммле (1877-1952) ва америкалик кимёгар Чарльз Рой Хаузер (1900-1976) шарофига номланган.

M. Sommelet, *Compt. Rend.* 205, 56 (1937).

Rearrangements of Benzyltrimethylammonium Ion and Related Quaternary Ammonium Ions by Sodium Amide Involving Migration into the Ring Simon W. Kantor, Charles R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73 (9), pp 4122-4131.

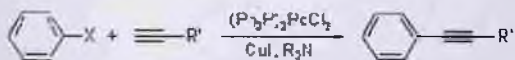
Organic Syntheses, Coll. Vol. 4, p.585 (1963); *Vol. 34*, p.61 (1954).

<http://www.chemistry.org.ua/named/reactions/372>

https://en.wikipedia.org/wiki/Sommelet-Hauser_rearrangement

447. Соногашира бирикиши. Sonogashira coupling. 1975.

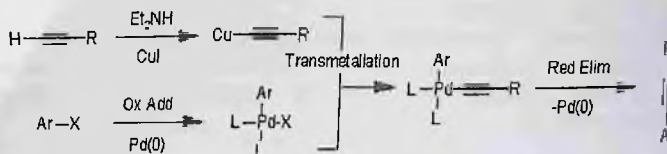
Терминал алкинларнинг арил ёки винилгалогенидлар билан палладий катализатори иштирокида бирикиши. Реакция 1975 йилда очилган ва кўп жihatдан Стилле ва Сузуки бирикишларига ўхшаб кетади. Бирикиш учун кўпинча мис йодиди сокатализатор сифатида ишлатилади, асос ҳам зарур бўлади.



Реакциянинг механизми. Реакция шароитлари анча юмшоқ ва кўпинча хона температурасида олиб борилади. Биринчи босқич – органик галогениднинг оксидловчи бирикиши бўлиб, Pd (II) билан орalik маҳсулотининг ҳосил бўлишига олиб келади. Кейинчалик ушбу орalik маҳсулот алкинил купратни қайта металлайди. Якунловчи қайтарилишчан элиминланиш натижасида Pd (0)

катализатори қайтарилади ва бирикиш маҳсулотлари ҳосил бўлади. Бирикиш натижасида алкеннинг геометрияси ўзгармасдан қолади ва шунинг учун саратонга қарши препаратлар бўлган эндиин антибиотикларини синтез қилишда ушбу бирикиш реакцияси актив қўлланилади.

Реакциянинг умумий схемаси:



Реакция япон кимёғари Кенкичи Соногашира (1931) шарафига номланган.

Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. Tetrahedron Lett., 1975, 4467.

Miller, M.W., Johnson, C.R. J. Org. Chem., 1997, 62, 1582-1583

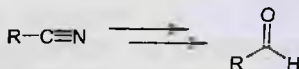
R. Chinchilla, C. Najera, Chemical Reviews, 2007, 107(3), 874-922.

H. Doucet, J.-C. Hierso, Angewandte Chemie, International Edition 2007, 46(6), 834-871.

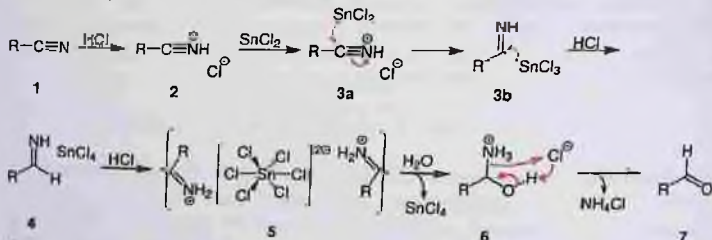
S. Brase, J. H. Kirchhoff, J. Kobberling, Tetrahedron, 2003, 59(7), 885-939.

<http://www.khimia.ru/Sonogashira.htm>

448. Стивен альдегид синтези. Stephen Aldehyde Synthesis, 1925. Қалай хлорид ва водород хлориднинг нитрилларга таъсири ва сўнгра, маҳсулотнинг гидролизи натижасида альдегидларни олиш. Реакция ароматик ва баъзи гетероциклик альдегидларни олишга имкон беради, унуми 60-90% гача.



Реакциянинг механизми:



Водород хлориди қўшилганида ишлатилган нитрил (1) тегишли туз (2) билан реакцияга киришади. Ушбу туз қалай хлориди (II) (3a и 3b)

ёрдамида битта электрон кўчирилиши ҳисобига қайтариллади, 2-ёс ҳисобланади. Ҳосил бўлган туз (4) бир мунча вақтдан сўнг катта альдимини хлориди (5) сифатида чўкмага тушади. Унинг гидролизи амидга (6) олиб кетади, амиддан эса альдегид (7) ҳосил бўлади. Реакцияни 1925 йилда инглиз кимёгари Леонард Генри Нельсон Стивен (1889-1965) кашф этган.

H. Stephen, J. Chem. Soc. 127, 1874 (1925).

Синтезы органических препаратов, Т.1-4. / М.: Издательство. - 1949-1953, т.3, с. 331.

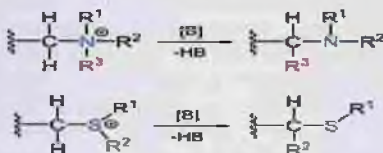
Органические реакции. Сб. 1-10. Пер. с англ. под ред. К. А. Кочешкова и П.Ф. Луценко. М., Издательство, 1948-1960, т.8, с. 316.

https://en.wikipedia.org/wiki/Stephen_aldehyde_synthesis

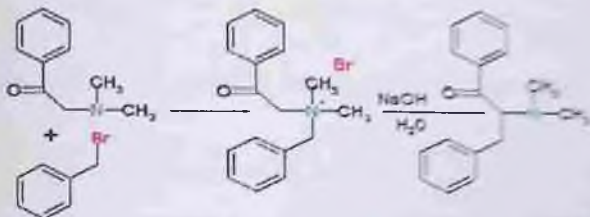
<https://byjus.com/chemistry/stephen-reaction-mechanism/>

449. Стивенс қайта гурухланиши. Stevens rearrangement. 1928.

Органик кимёда Стивенс қайта гурухланиши тўртламчи аммоний тузлари ва сульфоний тузларининг кучли асослар иштирокида тегишли аминларга ёки сульфидларга 1,2-қайта гурухланишидир.



Тегишли амин ёки сульфидларни алкиллаш натижасида реагентларни олиш мумкин. Аминнинг метилен қўприги ёнидаги В. ўриндон электрон-акцептор группадан иборат. Томас С. Стивенснинг 1928 йилда эълон қилинган оригинал публикациясида 1-фенил-2-(N,N-диметил)этаноннинг бензил бромид билан аммоний туз ҳосил қилиб реакцияга киришиши, ҳосил бўлган тузнинг натрий гидроксид таъсирида қайта гурухланиши ва аминнинг ҳосил бўлиши кўрсатилган эди.

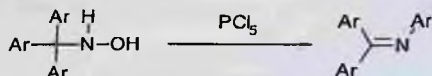


Реакция шотланд кимёгари Томас Стивенс Стивенс (1900-2000) шарафига номланган.

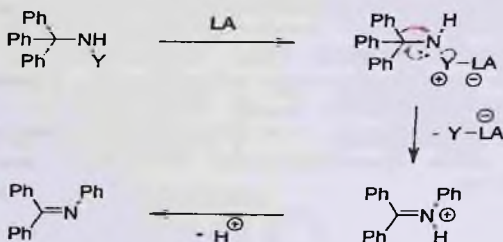
T. S. Stevens et al., J. Chem. Soc. 1928, 3193; 1930, 2107, 2119; 1932, 55, 1926, 1932.
Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 30; там же. т. 5, М., 1983, с. 183, 250-52.

https://spravochnik.ru/himiya/vnitrimolekulnyye_peregrupirovki_elektrofilnye_peregrupirovki/
<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/377>

450. Стиглиц қайта гурухланиши. Stieglitz rearrangement, 1913. Фосфор (V) хлориди таъсирида учламчи гидроксилламинларнинг азометинларга (Шифф асослариға) қайта гурухланиши:



Реакциянинг механизми. Стиглиц реакциясининг механизми, ҳамда унда иштирок этувчи дастлабки моддалар ва ҳосил бўлаётган маҳсулотлар бўйича Бекман қайта гурухланиши билан узвий боғлиқ ва карбоксамидлар синтезида қўлланилиши мумкин. Ушбу иккала қайта гурухланишда, айниқса азот атомидаги йўқотилувчи группанинг электрофил активлаштирилишидан сўнг, углерод атомининг азот атомига нисбатан силжиши кузатилади. Бирок, дастлабки моддалар орасидаги асосий фарқ уларнинг тўйинганлик даражасидадир. Стиглиц қайта гурухланишида дастлабки моддалар аминнинг оддий σ -боғли ҳосилалари бўлса, Бекман қайта гурухланишида эса $\text{C}=\text{N}$ қўш боғини сақлаган оксимидир:



Реакция америкалик кимёгар Юлиус Стиглиц (1867-1937) шарафига номланган.

J. Stieglitz, P. N. Leech, Ber. 46, 2147 (1913).

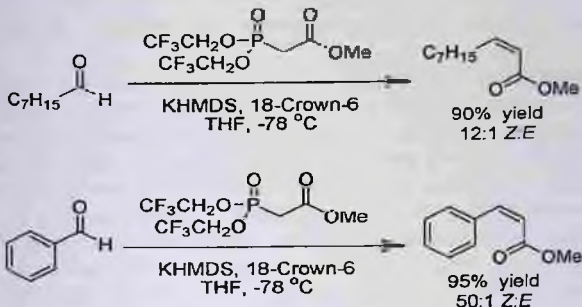
Julius Stieglitz, Paul Nicholas Leech (1914). "The molecular Rearrangement of Triarylmethyl-Hydroxylamines and the Beckmann Rearrangement of Ketoximes". Journal of the American Chemical Society. 36 (2): 272-301.

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/378>

https://en.wikipedia.org/wiki/Stieglitz_rearrangement

451. Стилл-Дженнари олефинланиши. Still-Gennari olefination, 1983. Стилл-Дженнари реакцияси Хорнер-Вадсворт-Эммонс (HWE) реакциясининг энг оммалашган варианты ва альдегидлардан Z-олефинларни олишнинг энг самарали усули ҳисобланади.

Реакциянинг схемаси ва механизми:



Барқарорлашган фосфонат карбаниондаги ўриндошлар табиати альдегидлар билан ўтадиган реакция маҳсулотларининг стереохимиясига аҳамиятли таъсир кўрсатади. Фосфор атомидаги бис-(2,2,2-трифторэтил) ўриндошлар маҳсулотларнинг реакция учун одатий бўлган стереохимиясини тулиқ ўзгартиради. Стилл-Дженнари реакциясида, HWE реакцияси учун одатий бўлган E-алкенлар ўрнига деярли фақат Z-алкенлар ҳосил бўлади. Алкеннинг ҳосил бўлишига олиб боровчи фосфиноксиднинг элиминланишини ўриндошлар кескин тезлаштиргани учун, термодинамик жihatдан фойдалироқ бўлган E-алкенларнинг ҳосил бўлиши жараёни бостирилади. Реакция америкалик кимёгар Уильям Кларк Стилл (1946) ва италиян кимёгари Чезаре Дженнари (1952) тарафидан 1983 йилда очилган.

Still, W.C.; Gennari, C., *Tetrahedron Letters*, 1983, 24, 4405.

M. Edmonds, A. Abell, *Modern Carbonyl Olefination* 2004, 1-17.

Motoyoshiya, Jiro. *Recent developments in Z-selective Horner-Wadsworth-Emmons reactions. Trends in Organic Chemistry* 1998, 7 63-73.

K. Ando, *J. Org. Chem.* 1999, 64, 6815-6821;

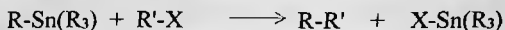
P. Brandt, P.-O. Norrby, I. Martin, T. Rein, *J. Org. Chem.* 1998, 63, 1280-1289.

<http://www.khimia.ru/StillGen.htm>

<http://synarchive.com/named-reactions/still-gennari-reaction>

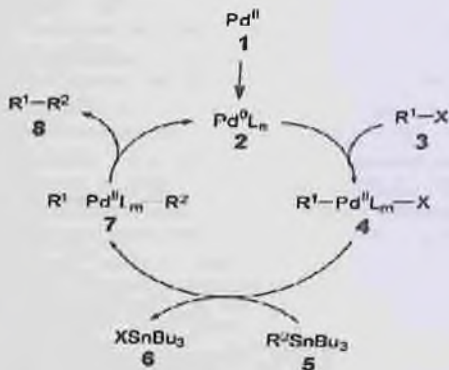
452. Стилле бирикиши. Stille Coupling, 1978. Стилле бирикиши — кросс-алмашилиш реакцияси варианты бўлиб, унда Pd (0) комплекслари иштирокида арил-, алкенил-, алкинил- ва алкилстаннанларнинг арил- ёки алкенилгалогенидлари, трифлатлар

(трифторметилсульфонатлар), арилдиазоний ёки йодоний тузлари билан ўзаро таъсири йўқотилувчи группа – галоген ёки псевдогалогеннинг ўрин олувчи группа – станнанга алмашилиши содир бўлади. Реакция органик синтезда жуда кенг қўлланади:



X галоген (Cl, Br, I) ҳам, псевдогалогенид (трифлат $CF_3SO_3^-$) ҳам бўлиши мумкин.

Реакциянинг механизми. Стилле бирикишининг механизми етарлича яхши ўрганилган. Каталитик циклнинг бошланишини инициацияловчи биринчи жараён палладийли катализаторнинг (1) актив Pd (0) (2) гача қайтарилишидир. Органик галогениднинг (3) оксидловчи бирикиши цис-интермедиатга олиб келади ва у тезда транс-изомерга (4) айланади. Қалайнинг органик ҳосиласи (5) билан трансметаллаш (7) интермедиатнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Ушбу циклдаги охириги жараён қайтарувчан элиминланиш бўлиб, кросс-бирикишининг кутилган маҳсулотига (8) ва катализаторнинг ажралиб чиқишига олиб келади. Оксидловчи бирикиш ва қайтарувчан элиминланиш дастлабки моддалар стереохимиясининг сақланиши билан ўтади.



Реакция 1977 йилда америкалик кимёгар Джон Кеннет Стилле (1930-1989) ва Дэвид Мильштейн тарафидан очилган, ва 1992-йилда эълон қилинган публикацияларнинг кросс-алмашилиш бўйича ўтказилган реакцияларга бағишланган натижаларининг ~50% ни ташкил этади. Бу реакция саноат миқёсида фармацевтик препаратлар олишда ҳам ишлатилади.

Kosugi, M. et al. *Chem. Letters* 1977, 301.

Milstein, D.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 3636.

Stille, J. K.; Echavarren, A. M.; Williams, R. M.; Hendrix, J. A. *Organic Syntheses, Coll. Vol. 9*, p.553 (1998); *Vol. 71*, p.97 (1993).

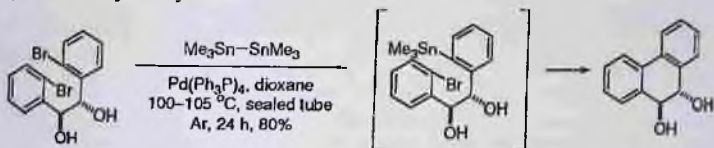
<http://www.khimia.ru/Stille.htm>

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/379>

<https://synarchive.com/named-reactions/stille-coupling/>

453. Стилле-Келли реакцияси. Stille-Kelly Reaction, 1990.

Аренлар дигалогенхосилаларининг дистаннуморганик бирикмалар иштирокида ички молекуляр циклизацияси. Ушбу реакциянинг шароитлари фотосинтез ва оксидловчи циклизациядан фаркли равишда, носимметрик стильбенларнинг ички молекуляр ўзаро таъсирлашуви маҳсулотларининг региокимёвий унум билан ҳосил бўлишини кўзда тутди.



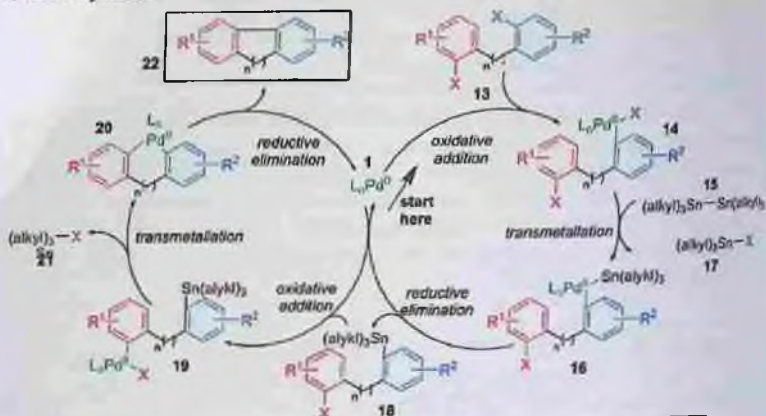
Реакциянинг

механизми.

Арилстаннларнинг

арилгалогенидлар ва дистаннлардан ҳосил бўлишига таянган ҳолда Т.Росс Келли ушбу жараёни арилгалогенидларнинг ички молекуляр боғланишига татбиқ қилди. Ушбу тандем жараён - станиллаш ва арилгалогениднинг бирикиши турли дигидрофенантренларни синтез қилиш учун қўлланган. Қўпчилик ҳосил бўлаётган ички халқалар 5 ёки 6 аъзо билан чекланган, бироқ, баъзи макроциклизациялар ҳақида ҳам хабар қилинган. Стилле бирикишидан фаркли равишда, бу реакцияда хлор реакцион активлиги паст бўлгани учун (боғ узунлигининг қисқалиги, боғ диссоциация энергиясининг кучли эканлиги - оксидловчи бирикишда боғнинг узилишини қийинлаштиради) галоген сифатида ишламайди. Схеманинг ўртасидан бошлаб, соат стрелкаси бўйича пастга қараб ҳаракатланганда, палладийли катализатор (1) энг реакцион актив СХ боғига (13) бирикиб (14) ни ҳосил қилади, унинг кейинчалик дистанн (15) ёрдамида трансметалланиши (16) га олиб келади ва қайтарувчан элиминланиш натижасида арилстанн (18) ҳосил бўлади. Регенерацияланган палладийли катализатор (1) иккинчи СХ боғига оксидловчи бирикиши натижасида (19) ҳосил бўлади, унинг ички молекуляр трансметалланиши (20) га олиб келади ва кетидан

қайтарувчан элиминланиш натижасида боғланган маҳсулот (22) ҳосил бўлади:



$R^1, R^2 = \text{alkyl, aryl, EWG, EDG}$; $X, X = \text{Br, I, OTf, etc.}$; $L = \text{phosphine}$; $\text{alkyl} = \text{Me, nBu}$

Реакция америкалик кимёгарлар Джон Кеннет Стилле (1930-1989) ва Томас Росс Келли (1942) шарафига номланган.

Stille, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 508–524.

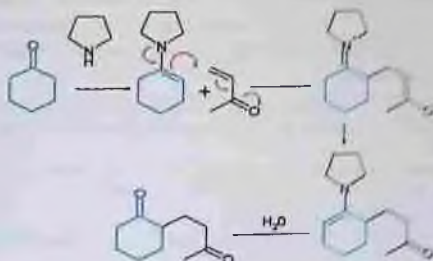
Hartwig, J. F. *Organotransition Metal Chemistry, from Bonding to Catalysis*; University Science Books: New York, 2010.

https://en.wikipedia.org/wiki/Stille_reaction; [Stille-Kelley coupling](https://en.wikipedia.org/wiki/Stille-Kelley_coupling)

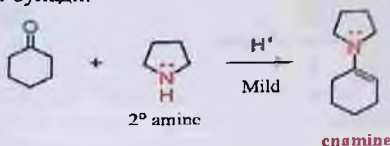
454. Сторк реакцияси. Stork reaction, 1954. Кетонлар ёки альдегидларнинг, уларга кетма-кет равишда иккиламчи аминлар (енаминларнинг ҳосил бўлиши билан), алкилловчи (ацилловчи) агентлар ва сув таъсир эттирилганда, α -алкилланиши (α -ацилланиши) реакцияси. Сторкнинг α, β -туйинмаган кетонларга конъюгацияланган бирикиши реакцияси уч босқични ўз ичига олади: кислота билан катализ қилинадиган шароитларда кетонлар ва иккиламчи аминлардан енаминларнинг ҳосил бўлиши; енаминларнинг α, β -снонларга бирикиши; бирикиш маҳсулотларининг 1,5-дикетонларгача гидролизланиши.

Сторкнинг конъюгацияланган бирикиши реакцияси Михаэль бўйича оддий бирикишга нисбатан қатор афзалликларга эга: реакцияни олиб бориш учун асослар билан катализ қилиш талаб этилмайди ва реакция нейтрал (нисбатан юмшоқ) шароитларда ўтади. Конъюгацияланган бирикиш реакциясининг маҳсулотларини олиш учун оптимал реагентларни танлашда енолят-ионларни эмас, балки

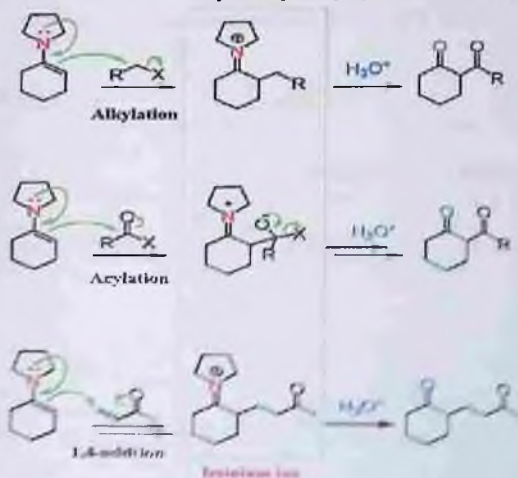
енаминларни танлаш афзалроқ, чунки енаминлар карбонни бирикмаларнинг конденсация жараёнида минимал энергияни универсал реагентлардир:



Реакциянинг механизми. Реакциянинг бириинчи босқичи енамин ҳосил бўлади:



Иккинчи босқичда енаминга нуклеофил ҳужум кузатилади.



Акиллаш жараёнлари учун бу оддий S_N2 реакцияси, акиллаш жараёнлари учун – бирикш-элиминланиш механизми, конъюгацияланган бирикш учун эса Михаэль реакцияси каби механизмдан иборат. Сторк реакцияси препаратив амалиётда қўлланилади. Реакцияни 1954 йилда америкалик кимёгар Гилберт Сторк (1921-2017) очган.

Stork, Gilbert.; Brizzolara, A.; Landesman, H.; Szmuszkovicz, J.; Terrell, R. (January 1963). "The Enamine Alkylation and Acylation of Carbonyl Compounds". *Journal of the American Chemical Society*. 85 (2): 207–222.

Марч Дж.. Органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1987, с. 442-45; Enamines: synthesis, structure and reactions, ed by A.G. Cook, N.Y., 1969.

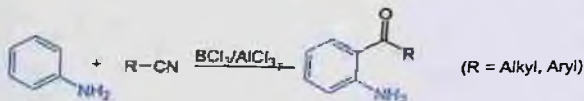
[https://spravochnick.ru/himiya/enoly_i/enolat-](https://spravochnick.ru/himiya/enoly_i/enolat-iony/reakcii-sopryazhennogo-prisoedineniya-s-uchastiem-enaminov-reakciya-storka)

[ioniy-reakcii-sopryazhennogo-prisoedineniya-s-uchastiem-enaminov-reakciya-storka](https://www.chemistrysteps.com/stork-enamine-synthesis)

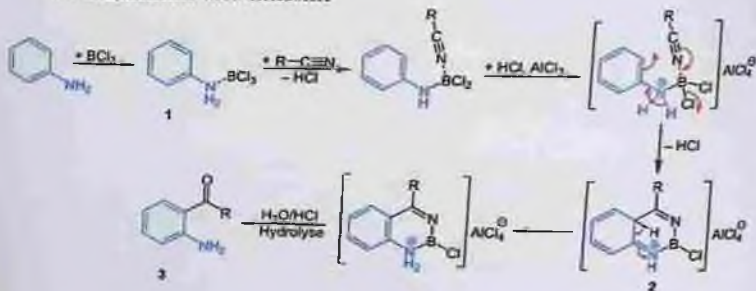
<https://www.chemistrysteps.com/stork-enamine-synthesis>

455. Сугасава реакцияси. Sugawara Reaction, 1978.

Химояланмаган анилинларни нитриллардан фойдаланиб орто-акиллаш реакцияси. Анилинларни Фридель-Крафтс бўйича акиллаш моҳиятан кийин ўтади, чунки аминогруппа Льюис кислотаси билан мувофиқлашади ва ҳосил бўлаётган ароматик система дезактивацияланади. Сугасава реакциясининг уникаллиги шундан иборатки, бу реакцияда бир системада иккита Льюис кислотаси ишлатилади. Қўпинча $BCl_3 \cdot AlCl_3$ комбинацияси ишлатилади, лекин, $AlCl_3$ ўрнига хлорга мойиллиги юқори бўлган $GaCl_3$ ишлатилганда реакцияни юмшоқ шароитларда ўтказиш имкони туғилади:



Реакциянинг механизми:



Реакциянинг биринчи бокичида анилин-бор уч хлориди комплекси (1) ҳосил бўлади. Ушбу комплекс алюминий хлориди иштирокида нитрил билан реакцияга киришиб кетиминини (2) ҳосил қилади. Кетиминнинг кислотали гидролизи орто-ациланилин (3) ҳосил бўлишига олиб келади. Специфик орто-ациллаш, эҳтимол, борнинг тетраалюминий аниони таъсирида барқарорлашган катионли комплекс бирикмаси иштирок этган циклик оралик ҳолат ҳосил бўлиши билан боғлиқ бўлиши мумкин. Реакцияни япон кимёгари Цутому Сугасава 1978 йилда очган.

Sugasawa, T.; Toyoda, T.; Adachi, M.; Sasakura, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 4842.

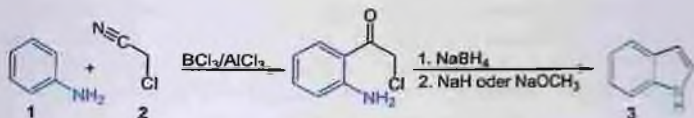
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015/03/sugasawa-reaction.html>

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/387>

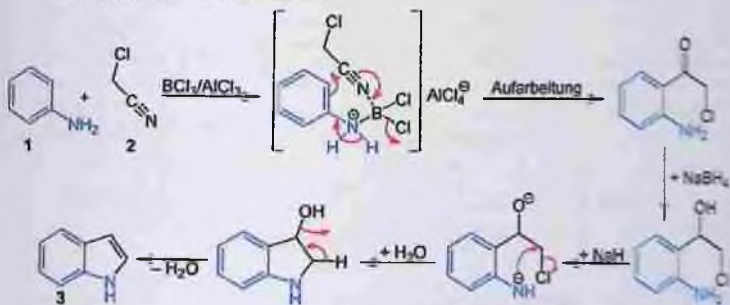
<https://de.wikipedia.org/wiki/Sugasawa-Reaktion>

456. Сугасава индол синтези. Sugasawa-Indol-Synthese, 1979.

2,3 алмашинмаган индоллар синтези. Ушбу синтезда анилин (1) ва хлорацетонитрил (2) BCl_3 ёки AlCl_3 иштирокида реакцияга киришади. Реакцион аралашмани натрий боргидриди билан қайтариш ва кетидан натрий гидрид ёки натрий метоксид билан қайта ишлаш 2,3-алмашинмаган индолша (3) олиб келади.



Реакциянинг механизми:

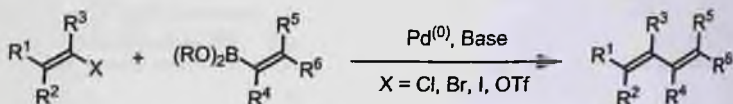


Бор уч хлориди ёки алюминий уч хлориди иштирокида анилин (1) ва хлорацетонитрил (2) ўртасидаги реакция натижасида орто-ациллаш

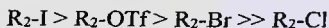
содир бўлади. Сунгра натрий боргидрид таъсирида қайтарилиш амалга ошади. Натрий гидриди билан кейинчалик ўтадиган реакция циклизацияга олиб келади, кетидан сувнинг ажралиши реакция маҳсулот бўлган индолга (3) олиб келади. Реакцияни япон кимёгари Цутому Сугасава 1979 йилда очган.

Tsutomu Sugawara, Tatsuo Toyoda, Makoto Adachi, Kazuyuki Sasakura: *Aminohaloborane in organic synthesis. 1. Specific ortho substitution reaction of anilines.* In: *Journal of the American Chemical Society. Band 100, Nr. 15, 1978, S. 4842–4852.*
<https://de.wikipedia.org/wiki/Sugawara-Indol-Synthese>

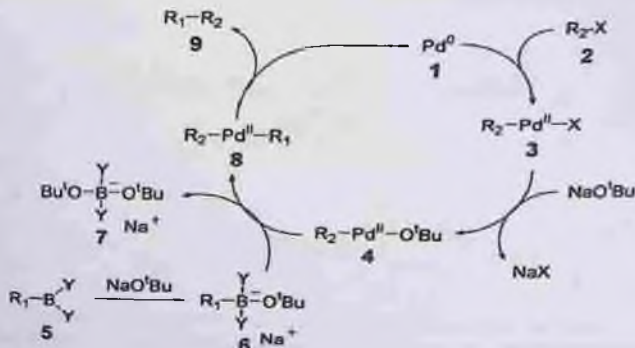
457. Судзуки-Мияура реакцияси. Suzuki-Miyaura reaction, 1979. Pd (0) комплекслари иштирокида арил- ва винилборкислоталарининг арил- ва винилгалогенидлари билан реакцияси. Судзуки реакцияси препаратив органик кимёда полиолефинлар, стируллар ҳамда алмашинган бифениллар олишда кенг қўлланади:



Реакцияга шунингдек трифлатлар (трифторметансульфонатлар) каби органик псевдогалогенидлар ҳам киришиши мумкин. Бор кислоталари ўрнига уларнинг эфирларини қўллаш мумкин, субстратларнинг нисбий активлиги қуйидаги қатор бўйича камаяди:



Реакциянинг механизми:



Реакциянинг механизми Pd (0) комплекслари иштирокида ўтувчи каталитик жараёнлар учун характерли бўлган ўзгаришларни ўз ичига олади. Дастлабки ўзгариш галогениднинг (2) палладийга оксидловчи бирикishi бўлиб, металлоорганик бирикмага (3) олиб келади (3) бирикманинг асос билан ўзаро таъсирлашуви натижасида оралик модда (4) ҳосил бўлади, кейинчалик унинг борат комплекси (6) таъсирида қайта металланиши натижасида палладийорганик модда (8) ҳосил бўлади. Каталитик циклнинг якунловчи реакцияси қайтарувчан элиминланиш бўлиб, кутилаётган маҳсулотга (9) ва катализаторнинг (1) регенерациясига олиб келади. Реакция япон кимёгарлари – Нобель мукофотининг лауреати (2010) Акира Сузуки (1930) ва унинг шогирди Норио Мияура шарафига номланган.

Miyaura, N. et al. *Tetrahedron Lett.* 1979, 3437.

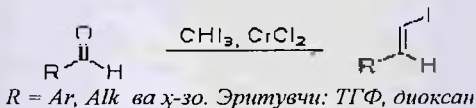
Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Commun.* 1979, 866.

Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* 1991, 63, 419–422. (Review).

<http://www.chemistry.org.ua/named/reactions/388>

<https://www.tcichemicals.com/MX/en/product/pick/suzuki-miyaura-crosscoupling>

458. Такаи реакцияси. Takai reaction, 1986. Йодоформ ва хром (II) тузлари таъсирида альдегидларнинг транс-винилйодидларга айланиши реакцияси. Реакцияда хлороформ ва бромформлар ҳам. тегишли винилгалогенидларга олиб келиши учун, ишлатилиши мумкин. Ушбу реакция, Нозаки реакцияси билан биргаликда, табиий бирикмалар синтезида қўлланиладиган самаради усуллардан биридир



Реакцияга кетонлар ҳам киришади, бироқ, бу ҳолда реакция анча секин ўтади ва кето-группа мавжудлигида альдегид группасининг ўзгаришига имкон беради. Кетонлар иштирокидаги реакция натижасида маҳсулот унуми 50% дан ошмайди.

Реакциянинг механизми:



Реакцияни 1986 йилда япон кимёгари Кадзухико Такаи (1954) очган

Takai, K.; Nitta, K.; Uchimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7408.

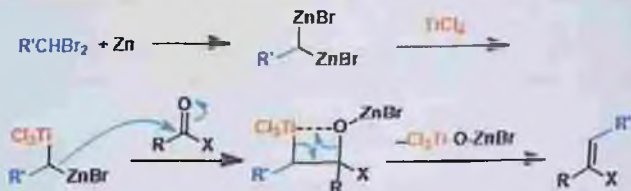
Okazoe, T.; Takai, K.; Uchimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 951.

<http://www.khimia.ru/Takai.htm>

459. Такаи-Ломбардо реакцияси, Такаи-Ломбардо олефинланиши. Takai-Lombardo reaction, Takai-Lombardo olefination, 1982. Такаи олефинланиши жараёнида карбонил бирикмалар гем-дигалогеналканлардан олинган титанорганик реагентлар иштирокида олефинланади. Кўпчилик ўхшаш реакцияларда олиб бориладиган олефинланиш фақат альдегидлар ва кетонлар учун самарали бўлса, Такаи реакциясининг шароитлари мураккаб эфир ва амидларнинг ҳам олефинланишига имкон беради. Системанинг асослилиги паст бўлгани учун, енолизацияга учраётган субстратлар олефинланиши мумкин. Ушбу реакциянинг яна бир ўзига хос тарафи шундан иборатки, *Tebbe* ва *Petasis* реагентлари метиллаш билан чекланган ҳолда, Такаи реагентини алмашинган алкенларни синтез қилишда ишлатиш мумкин. Реакция Z-селектив ҳисобланади.



Реакциянинг механизми номаълум, бироқ, реакция диметалланган оралик бирикмалар орқали ўтади деган тахмин бор.



Реакцияни япон кимёгари Кадзухико Такаи (1954) ва италян кимёгари Лучано Ломбардо ишлаб чиққанлар.

Takai, K.; Hotta, Y.; Ohshima, K.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* 1978, 19, 2417.

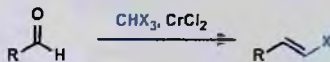
Lombardo, L. *Tetrahedron Lett.* 1982, 23, 4293.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015/03/takai-lombardo-reaction.html>

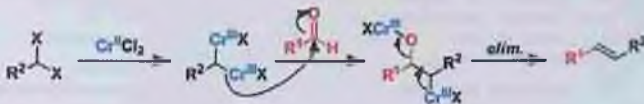
<http://orgchemlab.com/name-reactions/takai-lombardo-reaction.html>

460. Такаи-Утимото олефинланиши, Такаи-Утимото олефинланиши. Takai-Utimoto olefination, Takai-Utimoto olefination, 1986. Галоформ (CHX_3) ва CrCl_2 дан олинадиган гем-дихром реагенти иштирокида альдегидлардан алкенилгалогенидларнинг синтези. Дихром реагентининг функционал группаларга нисбатан юқори толерантлиги туфайли ҳосил бўлаётган реакциянинг юмшоқ шароитлари ушбу реакциянинг қулай аспекти

ҳисобланади. Реакциянинг асосий маҳсулотлари Е-алкенлардир CHX_3 ўрнига 1,1-дигалогенидларни (CR_2X_2) ҳам ишлатиш мумкин.



Реакциянинг механизми. Такаи таклиф этган механизмга кўра биринчи босқичда хром (II) нинг йодоформга, геминал дихром (III) интермедиатини ҳосил қилиб, оксидланувчи бириқиши юз беради. Ушбу интермедиат альдегидга бирикканда хром сакловчи фрагментлардан бирининг миграцияси ($2 \rightarrow 3$) кузатилади, бунда хром сакловчи ўриндошлар, алкил группаси ва йод бир-биридан максимал узоқликда жойлашиб қолади. Бу интермедиатнинг парчаланиши Е-алкеннинг шаклланишига олиб келади.



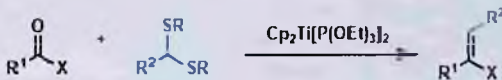
Takai, K.; Nitta, K.; Uchimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7408

Okazoe, T.; Takai, K.; Uchimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 951.

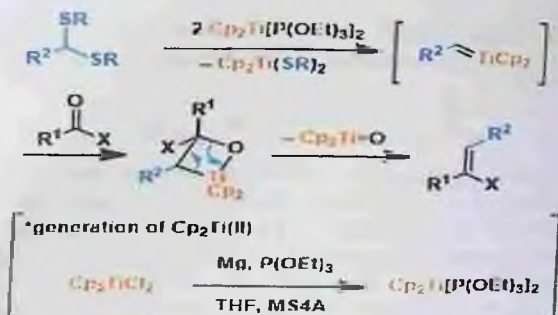
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014-06/takai-uchimoto-olefination.html>

<https://chemistry-reaction.com/takai-uchimoto-olefination-takai-reaction/>

461. Такеда олефинланиши. Takeda Olefination, 1997. Икки валентли титаноцен реагентлар иштирокида, титанорганик оралиқ моддалар ҳосил бўлиши орқали, тиоацеталларни олефинлаш. Реакцияни олиб бориш учун янги тайёрланган титаноцен реагент керак бўлади. Тиоацеталь билан җимояланган карбонил бирикмалар осон олинади. Ўхшаш жараёнлар бўлган Теббе, Петасис ва Такаи-Ломбардо реакциялари билан солиштирилганда, Такеда реакцияси субстратлар бўйича кенг диапазонга эга.



Реакциянинг механизми. Такеда бўйича олефинланиш $\text{Cr}_2\text{Ti} = \text{CR}_2$ таркибли Ti-карбен заррачалари орқали ўтади, деб ҳисобланади. Титаннинг ушбу карбенлари карбонил группа билан тўрт аъзоли оксаметаллциклобутан бирикмалар орқали таъсирлашади. Ушбу механизм Виттиг реакцияларидаги оксафосфетан оралиқ маҳсулотини эслатади, бироқ, олефинлар метатезиси билан оралиқ металл-карбен орқали яқин боғланишда.



Реакцияни 1997 йилда япон кимёгари Такеша Такэда очган.

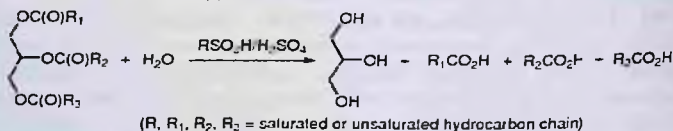
Horikawa, Y.; Watanabe, M.; Fujiwara, T.; Takeda, T. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 1127.

Rahimi, M. A.; Fujiwara, T.; Takeda, T. *Tetrahedron* 2000, 56, 763.

Rahimi, M. A.; Sasaki, H.; Saito, J.; Fujiwara, T.; Takeda, T. *Chem. Commun.* 2001, 625.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015-03/takeda-olefination.html>

462. Твитчелл жараёни. Twitchell Process, 1900. Ёғ кислоталари триглицеридларини эмульгатор иштирокида кислотали гидролизга учратиб, эркин ёғ кислоталари ва глицеринни ҳосил қилиш. Эмульгатор сифатида сульфоланган ёғ кислоталари ва нафталин арашмаси ишлатилади.



Адабиётларда ушбу жараён Твитчелл жараёни номи билан маълум. Жараённинг баъзи чекловлари мавжуд. Твитчелл жараёни совун ишлаб чиқариш учун ёғ кислоталарини олишда ва портловчи моддалар ишлаб чиқариш учун глицерин олишда қўлланган, бироқ ҳозирги даврда бу жараён қўлланмайди. Реакция америкалик кимёгар Эрнст Твитчелл (1863-1929) шарафига номланган.

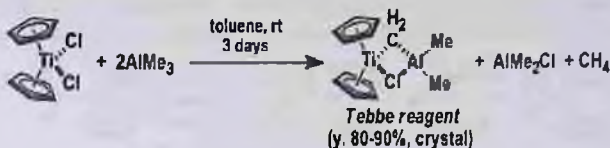
E. Twitchell, *U.S. pats.* 601, 603; 628, 503 (1898).

E. Twitchell, *J. Am. Chem. Soc.* 22, 22 (1900); 28, 196 (1906);

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR402.htm>

463. Теббе реагенти. Tebbe reagent, 1978. Теббе реагенти (C₅H₅)₂TiCH₂ClAl(CH₃)₂ органик синтезда карбонил бирикмаларни метиленлаш учун, яъни R₂C=O тузилишга эга бўлган бирикмаларни R₂C=CH₂ тузилишдаги терминал алкенларга айлантириш учун

қўлланадиган металлоорганик бирикмадир. Теббе реагентини хона температурасида толуолда титаноцендихлорид $(C_5H_5)_2TiCl_2$ ва уч метилалюминий аралашмасини уч кун давомида аралаштириш натижасида олинади:



Реагентни тоза ҳолда ажратиб олиш бир мунча қийин ва узок вақтнинг талаб қилиши туфайли, ушбу комплексни *in situ* олиш ва реакцияни шу тарзда ўтказиш усуллари ишлаб чиқилган.

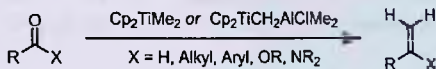
Виттиг реагентида фосфор каби, Теббе реактивидаги титаннинг кислородга мойиллиги реакциянинг ҳаракатлантирувчи кучидир. Виттиг реагентидан фарқли равишда, Теббе реагентидан нафакат альдегид ва кетонларни, балки мураккаб эфирлар, лактонлар, амидлар ва тиоэфирларни метиленлаш учун фойдаланиш мумкин. Теббе реагентининг Льюис бўйича юқори кислоталилиги, унинг стерик мураккаб субстратлар билан ҳам таъсирлашишига имкон беради. Реагент бир вақтнинг ўзида кучсиз асос хоссаларига ҳам эга, шунинг учун енолизацияланаётган субстратлар билан, рацемизация имкониятларини минималлаштирган ҳолда, таъсирлаша олади. Реагент америкалик кимёгар Фредерик Най Теббе (1935-1995) шарафига номланган.

Tebbe, F. N.; Parshall, G. W.; Reddy, G. S. "Olefin Homologation with Titanium Methylene Compounds" *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 3611-3613.

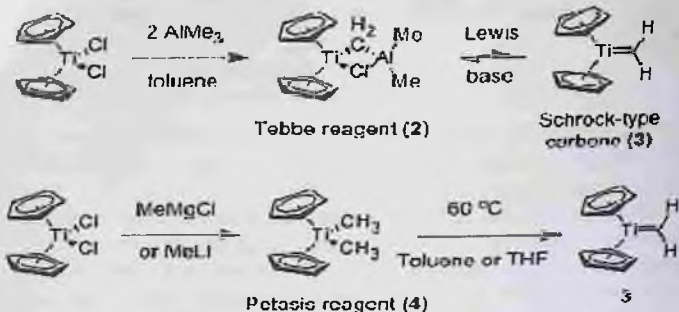
<http://www.khimia.ru/Tebbe.htm>

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/11/tebbe-reagent.html>

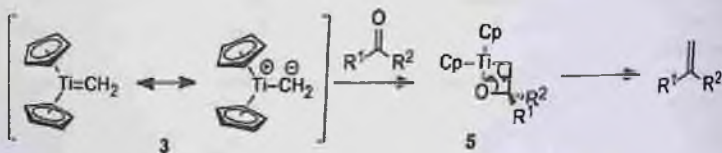
464. Теббе-Петасис олефинланиши. Tebbe-Petasis olefination, 1990. Теббе реактиви $C=O$ гурппага эга бўлган бирикмалар (альдегидлар, кетонлар, мураккаб эфирлар, амидлар, ацилгалогенидлар ва ангидридлар реакция натижасида енолятларни ҳосил қиладилар) билан ўтувчи реакцияларда метилен группасининг эффектив ташувчисидир. Теббе реагентининг тегишли Виттиг реактивларига нисбатан асослилиги кам, шунинг учун реакцияга осон еноллашадиган субстратларни ҳам киритиш мумкин.



Реакциянинг камчилиги сифатида қўшимча реакцияларга олиб келиши мумкин бўлган алюминийнинг кислоталилиги кўрсатилади. 1990 йилда Петасис бу усулни такомиллаштирди: метилентитаноцен диметилдицианоцен (3) бевосита термал парчалаш орқали олиниши мумкин экан (Петасис реагенти). Бунинг натижасида олефинлаш реакциясига ангидридларни ҳам киритиш имконияти аниқланди.



Реакциянинг механизми: Виттиг реакциясида бўлгани каби, жараённинг ҳаракатлантирувчи кучи титаннинг оксофилиясидир. Карбеннинг (1) карбонил бирикмалар билан реакцияси натижасида оксатитанциклобутadiен интермедиати (5) ҳосил бўлади, у ўз навбатида алкенни ҳосил қилиб тезда парчаланadi:



Реакция америкалик кимёгар Фредерик Най Теббе (1935-1995) ва грециялик кимёгар Никос А.Петасис шарафига номланган.

F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy. *Olefin homologation with titanium methylene compounds*. J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 3611–3613. DOI.

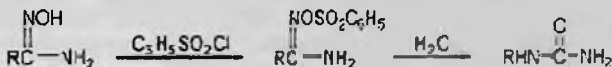
N. A. Petasis, E. I. Bzowej. *Titanium-mediated carbonyl olefinations. 1. Methyleneations of carbonyl compounds with dimethyltitanocene*. J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 6392–6394.

<https://synerchive.com/named-reactions/tebbe-petasis-olefination/>

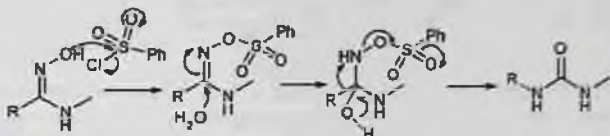
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/tebbe-olefination.shtm>

465. Тиманн қайта гурухланиши. Tiemann rearrangement, 1891. Фенилсульфонилхлорид ва сув билан таъсирлашиш жараёнида

нитрил ва гидроксилламинлар асосида олинадиган амидоксимларнинг моноалмашинган мочевиначаларга айланиши реакцияси



Реакциянинг механизми:



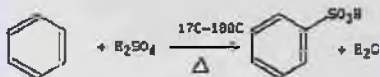
Реакция немис кимёгари Йоганн Карл Вильгельм Фердинанд Тиманн (1848-1899) шарафига номланган.

F. Tiemann, Ber. 24, 4162 (1891).

<http://www.chemistry.org.uk/namedreactions/395>

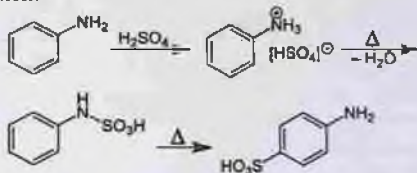
<https://www.drugfuture.com/organicnamereactions/our395.htm>

466. Тирер сульфоланиш жараёни. Tyrer Sulfonation Process, 1917. Бензолни сульфат кислотаси билан сульфолаб бензолсульфокислота олиш жараёни ишлаб чиқилган:



Қўшимча маҳсулот - дибензилсульфон (20%). Полиалкилбензолларни сульфолаш яхши унумлар билан содир бўлади. Бу усул асосида бензолни буг фазасида сульфолаш маълум.

Анилин ва сульфат кислотаси асосида сульфанил кислотасини олиш реакцияси:

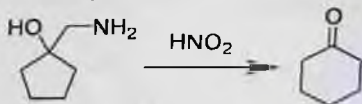


Ушбу жараённи америкалик кимёгар Дэниел Тирер 1916 йилда патентлаган.

D. Tyrer, US. Pat. 1, 210, 725 (1917).

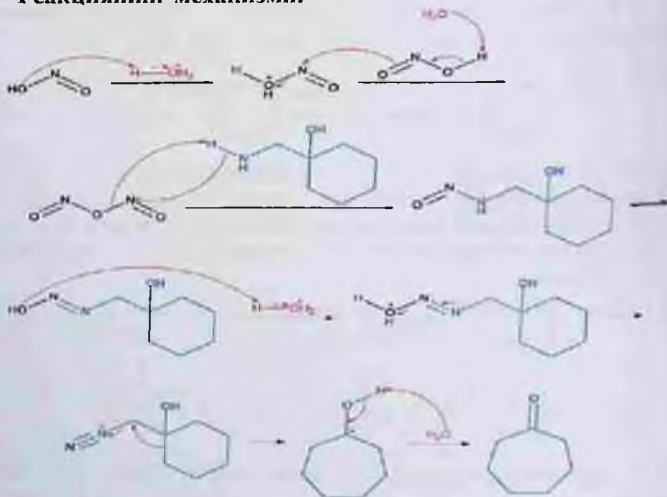
Siegfried Hauptmann: Organische Chemie, 2nd Edition, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1985, p.

467. Тиффено-Демьянов қайта ғурухланиши. Tiffeneau-Demjanov Rearrangement, 1903, 1937. HNO_2 таъсирида аминометил-1-циклоалканолларнинг циклоалканонларга битта углерод атомига алициклининг кенгайиши реакцияси:



HNO_2 нинг манбаъи сифатида Na, K ёки Ag нитритлари хизмат қилади, уларни дастлабки спирт ва ноорганик кислота аралашмасига, аралашмани совутиб туриб (0°C) қўшилади. Циклоалканонларнинг унуми n қийматида боғлиқ (одатда Демьянов қайта ғурухланишидаги курсаткичдан юқори). Лекин, n ортиши билан маҳсулот унумининг озроқ пасайиши кузатилади. Аминометил группаси C атомидаги ўриндошлар одатда циклнинг кенгайишига тўсқинлик қилади (бу ҳолатда фақат NH_2 нинг OH алмашиниши кузатилади).

Реакциянинг механизми:



Реакциянинг асосий механизми амин группасининг нитрит кислота таъсирида диазотланиши, кетидан азотнинг ажралиши ва бирламчи

карбокатионнинг ҳосил бўлишидан иборат. Ҳалқанинг кенгайиши билан ўтувчи қайта гуруҳланиш реакцияси натижасида бир мунча барқарор оксоний иони ҳосил бўлади ва депротонланишга учрайди:

Реакция француз кимёгари Марк Эмиль Пьер Адольф Тиффено (1873-1945) ва рус кимёгари Николай Яковлевич Демьянов (1861-1938) шарафига номланган.

Marc Tiffeneau; Paul Weill; Bianca Tchoubar (1937). "Isomérisation de l'oxyde de méthylène cyclohexane en hexahydrobenzaldéhyde et désamination de l'aminoolcool correspondant en cycloheptanone". *Comptes Rendus*. 205: 54-56.

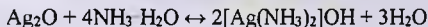
Смита П.А.С., Боер Д.Р., в кн.: *Органические реакции, пер. с англ., сб.11, М. - 1965, с. 167.*

<https://ximuk.ru/encyklopedia/2/4492.html>

<https://synarchive.com/named-reactions/tiffeneau-demjanov-rearrangement>

468. Толленс тести, альдегидлар учун кумуш кўзгу реакцияси. Tollens' test, Silver Mirror Test for Aldehydes, 1881.

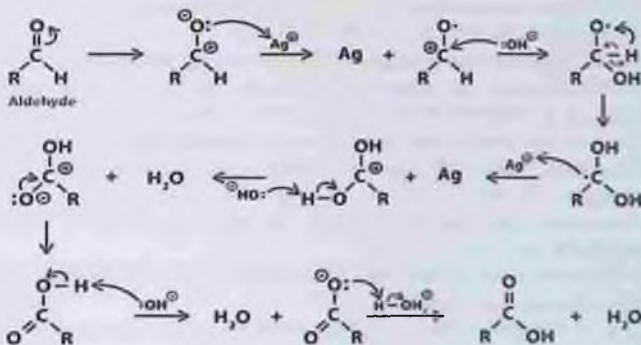
“Кумуш кўзгу” реакцияси – кумуш оксидининг аммиаки эритмасидан (Толленс реактиви) кумушнинг қайтарилиши реакциясидир. Аммакнинг сувли эритмасида кумуш оксиди – диамин кумуш гидроксиди $[Ag(NH_3)_2]OH$ комплекс бирикмасини ҳосил қилиб эрийди:



Ушбу эритмага альдегид қўшилганда кумуш метили ҳосил бўлиши билан ўтувчи оксидланиш-қайтарилиш реакцияси содир бўлади:



Реакциянинг механизми:



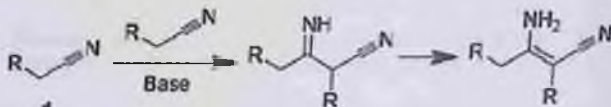
Агар реакция деворлари тоза ва силлик идишда олиб борилса, ажралиб чиқаётган кумуш идишнинг деворларида юпка плёнка тарзида чўкмага тушиб, кўзгу юзасини ҳосил қилади. Агар идишнинг деворларида оз миқдорда ифлосланишлар бўлса ҳам, кумуш кулранг паға-паға тарзида чўкмага тушади. “Кумуш кўзгу” реакциясидан альдегидларга сифат реакцияси сифатида фойдаланилади. Бу реактивни 1881 йилда немис кимёгари Бернхард Кристиан Готтфрид Толленс (1841-1918) таклиф этган.

Tollens, B. (1882). "Ueber ammon-alkalische Silberlösung als Reagens auf Aldehyde" [On an ammoniacal alkaline silver solution as a reagent for aldehydes]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* (in German). 15 (2): 1635–1639.

<https://synarchive.com/named-reactions/tollens-oxidation>

<https://acet4.ru/fr561.php>

469. Торп реакцияси. Thorpe Reactions, 1904. Нитрилларнинг асослар иштирокида димеризацияга учраб, иминонитриллар ҳосил қилиши. Торп реакцияси – алифатик ва ароматик нитрилларнинг асослар билан катализ қилинувчи ўз конденсациясидир. Реакция натижасида тегишли енамин ҳосил бўлади. Динитриллар циклизацияга учрайди. Иминонитриллар циклик ва гетероциклик кетонлар синтезида жуда кенг қулланилади.



Реакцияни 1904 йилда инглиз кимёгари Джоселин Филд Торп (1872-1940) таклиф этган.

H. Baron, F. G. P. Remfry and J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* 85, 1726 (1904).

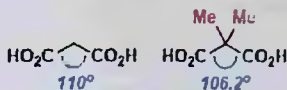
https://en.wikipedia.org/wiki/Thorpe_reaction

470. Торп-Ингольд эффекти. Thorpe-Ingold Effect, 1915. Торп-Ингольд эффекти, гем-диметил эффекти ёки бурчакнинг сиқилиши – кимёда кузатиладиган эффект бўлиб, катта ўлчамли ўриндошларнинг халқанинг ёпилишига ёки ички молекуляр реакцияларга олиб келиши эффектидир. Ушбу эффектни циклизация реакцияларини тадқиқ этиш доирасида биринчи бор Бисли, Торп ва Ингольд 1915 йилда аниқлашган. Шу вақтдан бошлаб бу эффект кимёнинг турли соҳаларига тарқалган.

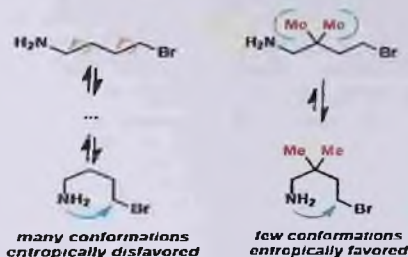
Торп-Ингольд эффектини тушунтиришда фойдаланиш учун иккита асосий омил мавжуд:

1. Сиқилган валент бурчаги: геминал алкил ўриндош бўлган ҳолатларда иккита ўзаро таъсирлашувчи гуруппалар орасидаги бурчак

109,5° дан (оддий тетраэдрик бурчак) кичик бўлиб қолади, бу эса циклизацияга олиб келади (айниқса кичик циклларга):



2. Пасайган конформацион эркинлик: геминал ўриндошлар юзага келтирган стерик итарилиш молекуланинг циклизацияга мойил булган конформацияга эга булиш эҳтимоллигини орттиради:



Эффект инглиз кимёгарлари Джоселин Филд Торп (1872-1940) ва Кристофер Кельк Ингольд (1893-1970) шарафига номланган

Beesley, R. M.; Ingold, C. K.; Thorpe, J. F. J. Chem. Soc. Trans. 1915, 107, 1080.

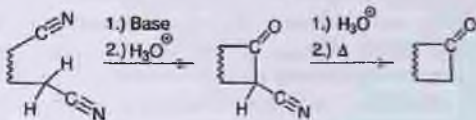
Jung, M. E.; Pizzi, G. Chem. Rev. 2005, 105, 1735.

Bachrach, S. M. J. Org. Chem. 2008, 73, 2466.

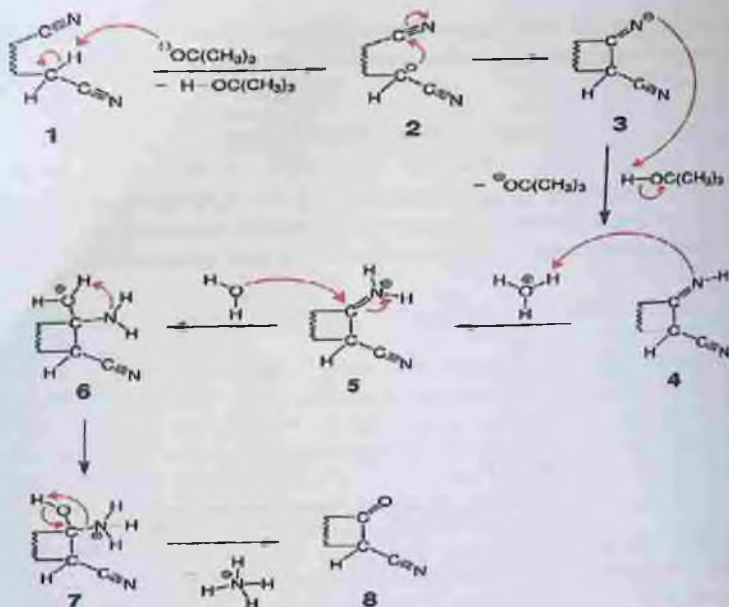
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2016/01/thorpe-ingold-effect.html>

471. Торп-Циглер реакцияси. Thorpe-Ziegler reaction, 1933.

Торп-Циглер реакцияси Торп реакциясининг ички молекуляр модификацияси бўлиб, дастлабки модда - динитрил, махсулот эса оралик енаминнинг кислотали гидролизидан сўнг ҳосил бўладиган циклик кетондир. Реакция Торп циклизацияси номи билан ҳам маълум:



Реакциянинг механизми. Реакциянинг тахмин қилинаётган механизмининг исботи сифатида оралик моддаларнинг УБ спектрлари келтирилади. Торп-Циглер реакциясида кетонитрил ҳосил бўлишининг механизми:

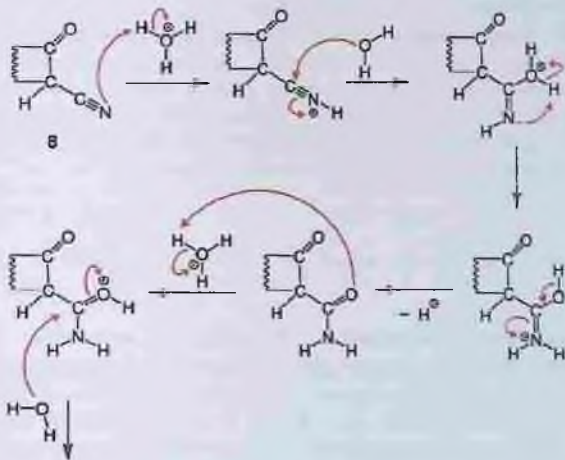


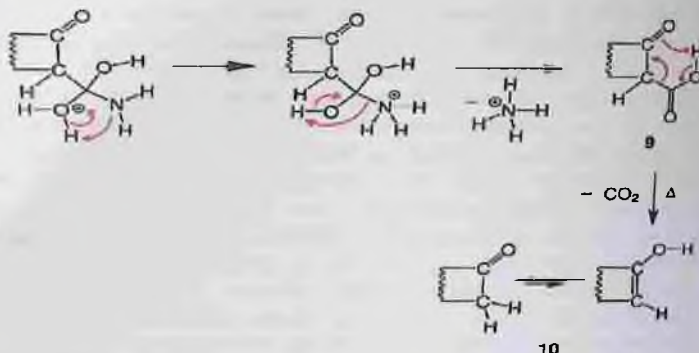
Молекула тузилишида келтирилган бурма чизик ўзгарувчан узунликка эга бўлган углерод занжирини билдиради. Ушбу занжирнинг ҳар бир учига нитрил группаси боғланган, шунинг учун бу - α,ω -динитрилдир (1). Агар бу молекулани стерик қийинлашган асос (бу ерда учламчи калий бутанолят) билан қайта ишланса, нитрил группаси боғланган углерод атомларидан бири депротонланади, бир вақтнинг ўзида учламчи бутанолят учламчи бутанолини ҳосил қилиб, таъсирлашади. Натижада динитрилнинг депротонланган шакли (2) ҳосил бўлади. Депротонланган углерод атоми ω -нитрил группасининг углерод атомига ҳужум қилади. Бу циклик анионнинг (3) ҳосил бўлишига олиб келади. Сунгра протоннинг ажралиши иминни (4) беради. Кислотанинг қўшилиши иминий ионининг (5) ҳосил бўлиши билан, азот атомининг яна протонланишига олиб келади. Сув молекуласи энди иминий ионининг углерод атомига бириккан бўлади, бу молекулада оксоний группасининг ҳосил бўлишига олиб келади. Бундан ташқари, қўш боғнинг жуфт электронларининг азот атомига силжиши аминогруппанинг (6) ҳосил бўлишига олиб келади. Аминогруппанинг азот атоми оксоний группасидаги водород атомига

хужум қилади. Натижада оксоний группаси гидроксил группасига, аминогруппа аммоний группасига (7) айланади. Аммоний группаси молекуладан ажралади ва гидроксил группасининг водород атомига хужум қилади, натижада α -хोलатида нитрил группасини сақлаган кетон (8) ҳосил бўлади. Реакция ушбу босқичда тўхтатилиши мумкин, натижада карбонил группага нисбатан α -хोलатида нитрил группасини сақлаган циклик кетон ҳосил бўлади. Кўпинча кетоннинг (8) α -хोलатидаги нитрил группасини узиш керак бўлади. бунинг учун нитрил группасини тегишли β -кетокарбон кислотасига (9) бир неча босқичда гидролизга учратиш зарур. β -Кетокарбон кислотаси (9) киздирилганда декарбоксилатлар, циклик кетоннинг (10) енол шаклини ҳосил қилиб, олти аъзоли оралиқ ҳолатга ўтади. 9-13 аъзоли циклларни ҳосил қилиш трансаннулар кучланишлар туфайли амалга ошиши қийин, ва демак унуми ҳам жуда паст бўлади.

Торп-Циглер реакциясини олиб боришда ҳар доим ута суюлтирилган эритмада Циглер-Реггли суюлтириш принципіга амал қилинади. Бу қўйилаётган ички молекулар реакцияга нисбатан молекулалараро реакциянинг содир бўлиш эҳтимолининг паст бўлишини кафолатлайди. Бундай ҳўлоса битта молекуланинг учлари бир-бирини топшини эҳтимоли молекулаларнинг концентрациясига боғлиқ эмаслиги фактига асосланган, шу билан бирга иккита молекуланинг бир-бирини топшини эҳтимоли суюлтирилганлик ортинин билан камайиб боради.

Торп-Циглер реакцияси бўйича циклик кетон (10) ҳосил бўлиши механизми:





Торп-Циглер реакцияси амалиётга тиамин синтезида қўлланиб жорий этилган. Реакция инглиз кимёгари Джоселин Филд Торп (1872-1940) ва немис кимёгари, Нобель мукофотининг лауреати (1963) Карл Вальдемар Циглер (1898-1973) тарафидан очилган.

Karl Ziegler. *Ann.* — 1933. — Bd. 94. — S. 504.

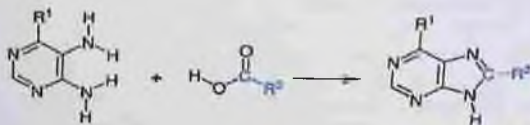
Ziegler, K.; Eberle, H.; Ohlinger, H. (1933). "Über vielgliedrige Ringsysteme. I. Die präparativ ergiebige Synthese der Polymethylenketone mit mehr als 6 Ringgliedern". *Justus Liebig's Annalen der Chemie (in German)*. 504 (1): 94–130.

https://en.wikipedia.org/wiki/Thorne_reaction

<https://de.wikipedia.org/wiki/Thorne-Ziegler-Reaktion>

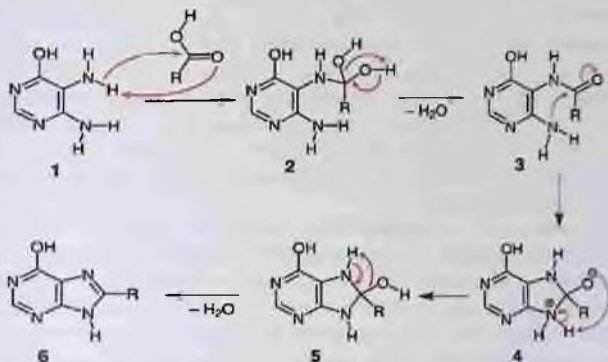
472. Траубе пурин синтези. Traube Purine Synthesis, 1900.

Мочевинанинг циансирка кислотаси билан конденсацияланиб, цианметилмочевинани ҳосил қилиши ва уни ишқор таъсирида 6-аминоурацилга изомерланиши (айланиши), унинг эса нитрозобирикма орқали 5,6-диаминоурацилга айланиши. Бу усул пурин қатори асосларини олиш имконини беради.



Реакциянинг механизми. Реакциянинг механизми 5,6-диаминопиримидин-4-ол ва чумоли кислотаси мисолида келтирилган. Дастлаб пиримидин ҳосиласига (1) чумоли кислотаси қўшилади, натижада бекарор диол (2) ҳосил бўлади. Ундан сув ажралиб чиқиши натижасида амид (3) ҳосил бўлади. Сўнгра ички молекуляр нуклефил ҳужум натижасида циклизация содир бўлиб, реакция актив оралик

модда (4) ҳосил бўлади. Протоннинг ички молекуляр [1,3] кучирилиши диолга (5) олиб келади. Ушбу диолдан сув ажралиб чиқиши пуриннинг ҳосиласига (6) олиб келади. Дастлабки модда сифатида жуда тоза пиримидин ишлатилиши ўта муҳим, чунки акс ҳолда керак бўлмаган қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлиши мумкин. Шундай шароитларда ҳам пурин ҳосилаларини олиш имконияти бўлади. Бу дастлабки модданинг фақат формиллашгача реакцияга киришиши, аммо циклизация содир бўлмаслиги билан боғлиқ.



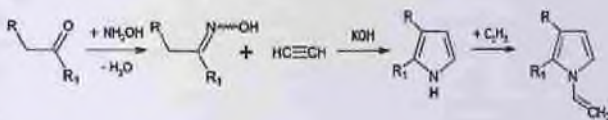
Реакция немис кимёғари Вильгельм Траубе (1866-1942) шарафига номланган.

W. Traube, Ber, 33, 1371, 3035 (1900).

https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Traube_purine_synthesis

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR398.htm>

473. Трофимов реакцияси. Trofimov reaction. Кучли асос иштирокида ацетиленнинг кетон оксимлари билан таъсирлашиши пиррол ҳалқасининг ҳосил бўлишига олиб келади:



Гетероциклизация 70-120°C да диметилсульфоксид муҳитида содир бўлади. Реакцияни рус кимёғари Борис Александрович Трофимов (1938) кашф этган.

http://ru.wikipedia.org/wiki/Именные_реакции_в_органической_химии

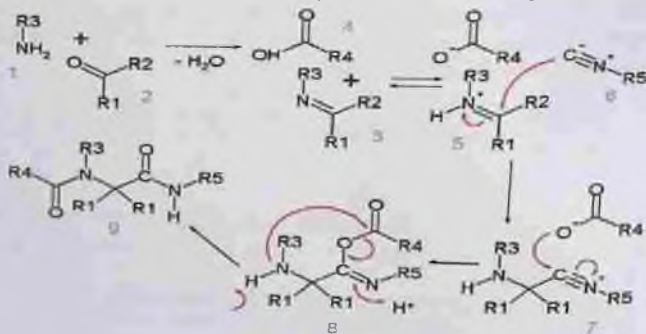
<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/yurovska/metodichka1.pdf>

474. Уги реакцияси. Ugi reaction, 1959. Уги реакцияси карбон кислота, амин, альдегид (кетон) ва изонитрил иштирокидаги бис-амид ҳосил бўлиши билан ўтувчи реакциядир.



Уги реакцияси экзотермик реакция бўлиб, одатда изоцианат қўшилгандан сўнг, бир неча минут давомида тугалланади. Реагентларнинг юқори концентрацияси (0,5–2,0 М) энг юқори унумларга олиб келади. Реакцияда қўлланиладиган ДМФА каби апротон эритувчилар яхши натижаларни беради. Бирок, метанол ва этанолнинг қўлланилиши ҳам муваффақиятли бўлган. Ушбу нокаталитик реакция учун атомлар бўйича юқори иқтисодийлик хос, чунки реакция давомида фақат сув молекуласи йўқотилади, қимёвий унум эса умуман юқоридир.

Реакциянинг механизми. Бўлиши мумкин бўлган механизмлардан бири қуйида келтирилган. Амин (1) ва кетон (2) бир эквивалент сувни йўқотиб иминни (3) ҳосил қилади. Карбон кислота (4) билан протон алмашилиш, иминий ионини (5) изонирилнинг (6) охириги углерод атоми билан нитрилий ионига (7) нуклеofil бириқиш учун активлаштиради. Ушбу оралик моддада карбон кислотанинг аниони (8) билан иккинчи нуклеofil бириқиш содир бўлади. Реакциянинг якуний босқичи R4 даги ацил группасини кислороддан азотга Мумм қайта гуруҳланиши бўйича қўчиришдан иборатдир. Реакциянинг барча босқичлари, барча реакция кетма-кетликларни бошқариб турган Мумм қайта гуруҳланишидан ташқари, қайтардир.



Ушбу реакцияга турдош бўлган Пассерини реакциясида (амин иштирок этмайди) изоцианид бевосита карбонил группа билан таъсирлашади, лекин реакциянинг бошқа аспектлари ўзгармаган. Уги реакцияси бўйича “каин” типига кирувчи купчилик анестетик дори препаратлари синтез қилинган, уларнинг орасида лидокаин ва бупивакаин ҳам бор.

Реакция асли эстониялик немис кимёгари Ивар Карл Уги (1930-2005) тарафидан 1959 йилда эълон қилинган ва унинг шарафига номланган.

I. Ugi, Angew. Chem. Int. Ed. 1, 8 (1962).

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions-403>

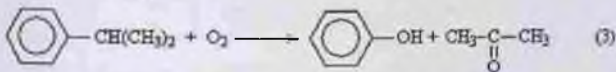
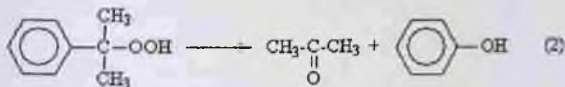
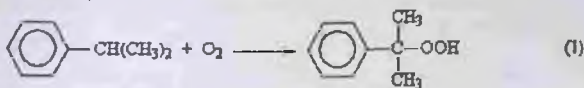
https://en.wikipedia.org/wiki/Ugi_reaction

475. Удрис-Сергеев реакцияси. Udris-Sergeev Reaction, 1942.

Изопропилбензолнинг ҳаво кислороди таъсирида кумол гидропероксидига айланиши, ва кетидан сульфат кислота таъсирида парчаланиб фенол ва ацетонни ҳосил қилиши реакцияси:



Фенол олишнинг кумол жараёни уч босқичдан иборат: бензолни кумолгача алкиллаш, кумолнинг кумол гидропероксидигача оксидланиши ва кумол гидропероксидининг фенол ва ацетонга парчаланиши:



Биринчи бор ушбу усул собиқ Иттифокда кимёгарлар Рудольф Юрьевич Удрис (1899-1949), Пётр Гаврилович Сергеев (1885-1957), Марк Семёнович Немцов (1900-1997) ва кимёгар-технолог Борис Дмитриевич Кружалов (1901-1961) тарафидан 1942 йилда ишлаб чиқилган эди. Бу вақтда улар қатагон қилинган бўлиб, махсус жиҳозланган лабораторияда тадқиқотлар олиб боришган. Ҳозирги вақтда бутун жаҳонда ишлаб чиқарилаётган фенолнинг ~95% кумол усулида синтез қилинади.

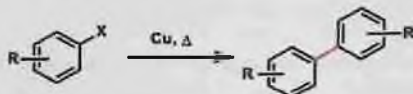
Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологий органических веществ и нефтепереработки. Учебник для вузов / СПб.: Химиздат. – 2005. – 912С.

<https://orgchem.ru/chem4/o26.htm>

<http://ironed.narod.ru/chemtech/lec-23.htm>

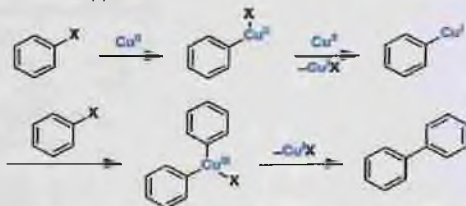
476. Ульман реакцияси. Ullmann Reaction, 1901.

Арилгалогенидларнинг ёки тиоцианатларнинг мис қуқуни таъсирида конденсацияга учратиб, диарилларни ҳосил қилиш. Реакция эркин радикал механизми бўйича кетиши тахмин қилинади.



Реакцион қобилият қуйидаги қатор бўйлаб камаяди: $\text{ArI} > \text{ArBr} > \text{ArCl}$. Галоген атомига нисбатан орто-ҳолатда жойлашган акцепторларнинг мавжудлиги реакцияни енгиллаштиради. Ҳаракатчан водород атоми бўлган ўриндошлар реакцияни ингибирлайди ва қўшимча жараёнларни келтириб чиқаради. Гетероциклик бирикмалар аналогик тарзда конденсацияланади.

Реакциянинг механизми тулиқ ўрганилмаган бўлса ҳам, битта электроннинг қучирилиши ва Cu (III) иштирок этган механизмда амал қилиши эҳтимолланади:



Реакцияни 1901 йилда немис кимёгари Фриц Ульман (1875-1939) ишлаб чиққан.

Ullmann, F.; Bielecki, J. Chem. Ber. 1901, 34, 2174.

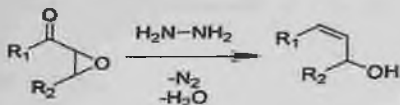
Ullmann, F. Ann. 1904, 332, 38.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/07/ullmann-coupling.html>

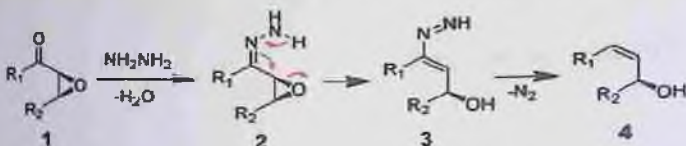
477. Уортон реакцияси. Wharton reaction, 1961. α,β -

Эпоксикетонларнинг гидразин таъсирида аллил спиртларигача қайтарилиши реакцияси. Ушбу реакция Кижнер-Вольф бўйича қайтарилишнинг кенгайтирилган ҳолидир. Реакциянинг умумий белгилари: 1) α,β -гүйинмаган кетонларни эпоксидлаш одатда ишқорий шароитларда водород пероксиди эритмасидан фойдаланган

ҳолда юкори унум билан ўтади; 2) эпоксикетонни сирка кислотасининг субстехиометрик миқдори иштирокида 2-3 эквивалент гидразингидрат билан қайта ишланади. Реакция ҳона температурасида, азот ажралиб чиқиши ва аллил спиртининг ҳосил бўлиши билан тез содир бўлади.



Реакциянинг механизми. Реакция кетоннинг (1) гидразин билан ўзаро реакцияга киришиши ва гидразон (2) ҳосил бўлиши билан бошланади. Гидразоннинг қайта гуруҳланиши оралик моддани (3) беради. Бу модда азот ажралиб чиқиши билан парчаланади ва кутилган маҳсулотга (4) олиб келади. Реакциянинг температураси, эритувчининг табиати ва оралик модданинг (3) структурасига қараб тўлиқ парчаланиш ионли ёки радикал йўл орқали ўтиши мумкин.



Wharton, P. S.; Bohlen, D. H. (1961). Communications- Hydrazine Reduction of α , β -Epoxy Ketones to Allylic Alcohols. *J. Org. Chem.* 26 (9): 3615.

Wharton, P. S. (1961). Communications- Stereospecific Synthesis of 6-Methyl-trans-5-cyclodecenone. *J. Org. Chem.* 26 (11): 4781.

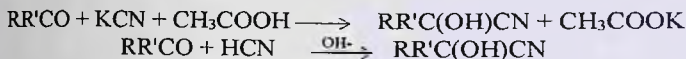
<https://synarchive.com/named-reactions/wharton-reaction>

<https://www.drugfuture.com/Organic/NamedReactions/ONR424.htm>

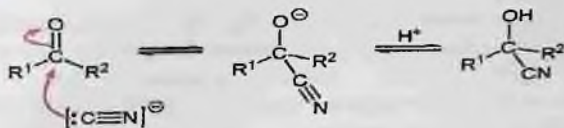
<https://de.wikipedia.org/wiki/Wharton-1-Definsynthese>

478. Урех циангидрин усули. Urech Cyanohydrin Method, 1872.

Кетон ва калий цианид аралашмасининг сувли эритмасига кислота таъсир эттириб циангидринларни олиш. Маҳсулот унуми дастлабки кетондаги ўриндошларнинг стерик (фазовий) эффекига боғлиқ. Динзопропилкетон билан реакция кетмайди.



Реакциянинг механизми. Реакция углеводлар кимёсида занжирни узайтириш усули каби қўлланилади.



Реакция немис кимёғари Фридрих Урех (1844-1904) шарафига номланган.

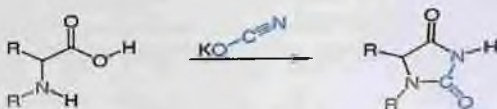
F. Urech, Ann. 164, 225 (1872).

Синтезы органических препаратов, Т.1-4. Пер. с англ. М., Издательство, 1949-1953, т.2, с.566.

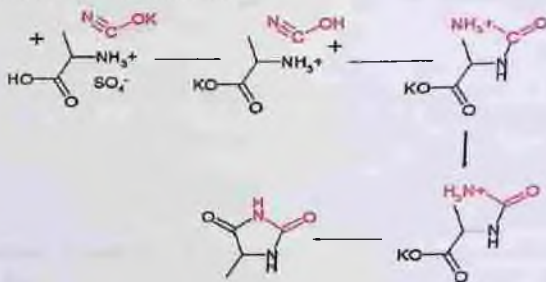
<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/onr405.htm>

479. Урех гидантоин синтези. Urech Hydantoin synthesis, 1873.

α -Аминокислоталарга кислотали муҳитда калий цианати таъсири эттириб гидантоинларни ҳосил қилиш реакцияси:



Реакциянинг механизми:



Реакцияни немис кимёғари Фридрих Урех 1873 йилда ишлаб чиққан.

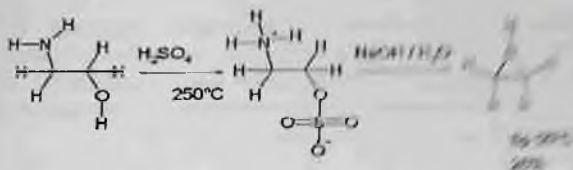
Urech, F. (1873). XXI. Ueber Lacturaminsäure und Lactylharnstoff. Liebigs Ann. 165: 99.

https://en.wikipedia.org/wiki/Urech_hydantoin_synthesis

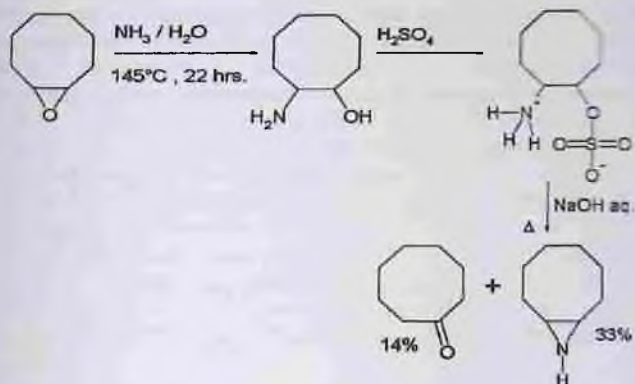
<https://www.organic-chemistry.org/synthesis/heterocycles/hydantoins.htm>

480. Уэнкер синтези. Wenker synthesis, 1935. β -

Аминоспиртларнинг сульфат кислотаси иштирокида азиридинларга айланиши реакцияси. Реакция санатда азиридин синтезида қўлланилади.



Реакциянинг механизми. Уэнкер буйича *этилен имини* олиб чиқиш икки босқичда ўтади. Биринчи босқичда *этилен имини* *этилен* температураларда (250°C) сульфат моноэфирини *этилен имини* сульфат кислотаси билан ўзаро таъсирлашади. *Этилен имини* депротонланиш босқичида бу туз натрий гидроксиди билан таъсирлашиб азиридинын хосил бўлишига олиб келади. *Этилен имини* таъсирида амин группаси протонини йўқотади. Ушбу реакциянинг бир мунча паст температураларда ($140\text{--}180^\circ\text{C}$) ўтказиладиган модификациясида оралик модданинг унуми юқорироқ бўлади.



Реакция америкалик кимёгар Генри Уэнкер шарафига номланган.

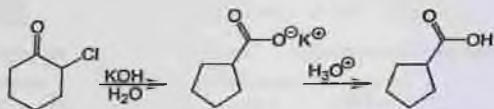
Wenker, Henry (1935). "The Preparation of Ethylene Imine from Monoethanolamine" *Journal of the American Chemical Society*. 57 (1): 2328–28.

https://en.wikipedia.org/wiki/Wenker_synthesis

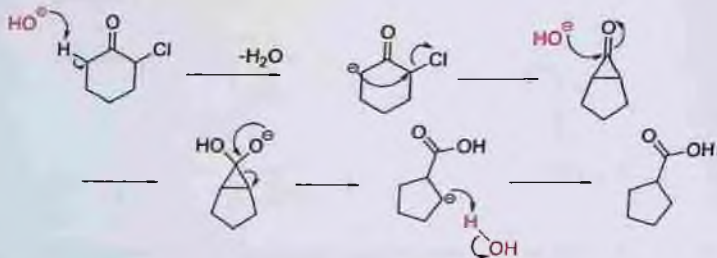
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/wenker-synthesis.shtml>

481. Фаворский қайта гурухланиши. Favorsky rearrangement, 1894. Асослар таъсирида α -галогенкетонларнинг карбон кислоталар ёки уларнинг хосилаларига қайта гурухланиши. Реакциянинг маҳсулоти асоснинг табиатига боғлиқ ишқорий метаноиднинг гидроксидлари ишлатилганда карбон кислоталар хосил бўлади.

алкоголятлар ишлатилганда – мураккаб эфирлар, аминлар ишлатилганда – карбон кислоталарнинг амидлари ҳосил бўлади. Реакция маҳсулотларининг унуми, турли манбаъларга кўра, 15 – 94% оралиғида бўлиши мумкин. Циклик галогенкетонлар билан реакция олиб борилганда циклнинг қисқариши кузатилади:



Реакциянинг механизми. Фаворский қайта гуруҳланишига структураси турлича ва галоген билан алмашиниш даражаси ҳар хил бўлган галогенкетонлар киришади, бунда α'- ва α,α'-ҳолатларда водород атомлари бўлган моногалогенкетонлар билан кетадиган реакцияда қайта гуруҳланиш галогенга нисбатан “симметрик” бўлади: изомер галогенкетонлар бир хил карбон кислотани ҳосил қилади. α-Ҳолатда водороди бўлган ёки α- ва α'-ҳолатларда водород атоми бўлмаган галогенкетонлар учун қайта гуруҳланиш асимметрикдир. Фаворский қайта гуруҳланишининг дастлабки босқичи галогенкетоннинг депротонланиши натижасида енолят-анионининг ҳосил бўлишидир.



Реакция рус кимёгари Алексей Евграфович Фаворский (1860-1945) шарафига номланган.

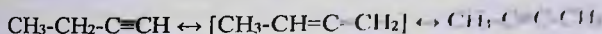
Favorskii, A. E. J. Russ. Phys. Chem. Soc. 1894, 26, 590.

Acids and the Stereochemistry of the Favorski [UNKI Rearrangement] // Journal of the American Chemical Society. — 2002-05-01. — Т. 82, 6-н. 16. — С. 4307–4315. —

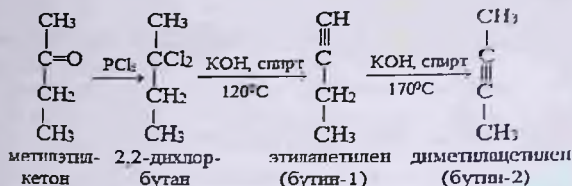
<https://himija-online.ru/imennye-reakcii/peregruppirovka-favorskogo.html>

482. Фаворский ацетилен-аллен қайта гуруҳланиши. Favorsky acetylene—allene rearrangement, 1887. Катализатор сифатида кучли асослар иштирок этганида алкинларнинг алленларга қайта

гурухланиши ва углерод занжирида қўш боғнинг мавжудлиги А.В. Фаворский томонидан 1887-йилда киши этиленга 2170°C да ампулада 2,2-дихлорбутанга KOH нинг спиртлиги эритмалари бўлиб бутин-1 ни олмоқчи бўлган. Аммо, бутин-1 ўрнига бутин-2 олини бўлган:

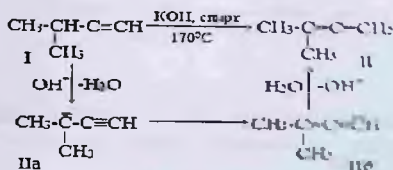


Реакция маҳсулотини мис (I) гидроксиди ёки кумуш гидроксиди билан қайта ишланганда мис ёки кумуш тузи ҳосил бўлиши кузатилмаган (алкин-1 учун хос бўлган сифат реакциялари). Олинган углеводород 85% сульфат кислота билан қайқатирилганда ўнги диметилацетилен каби намоён қилган:



Сунгра экзотермик реакция содир бўлиши натижаида гексаметилбензолнинг кристаллари ажралиб чиқади. Ушбу тажрибалар қайтарилганда дегидрохлорлаш реакциясининг асл маҳсулоти этилацетилен эканлиги, бироқ уни олтиш учун шикорий аралашманинг температураси 120°C дан ортиши мумкин эмаслиги аниқланган.

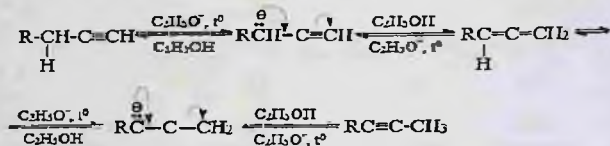
Кейинчалик Фаворский этилацетиленнинг металл ҳосилларини беришини, сульфат кислота таъсирида гексаметилбензолга айланмаслигини, бироқ, ўувчи калийнинг спиртли эритмаси таъсирида 170°C да диметилацетиленга осон изомерлашганини кўрсатган:



Бунда қайта гурухланиш ўз ичига аллен ҳосил бўлиши мумкин деган тахмин Фаворский тарафидан берилган. Ушбу тахминни тасдиқлаш учун алкин-2 ни ҳосил қилиш мумкин бўлмаган изопропилацетиленнинг (I) ҳосиллари ўрганилган. Бунда

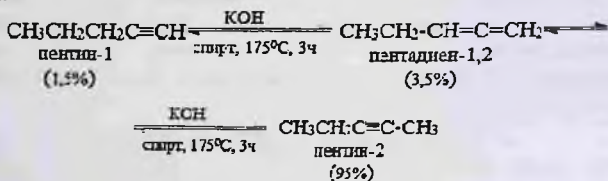
қайта гурухланишнинг содир бўлиши, ва натижада кутилаётган аллен, яъни 3-метилбутадиен-1,2 (II) ҳосил бўлиши аниқланган.

Реакциянинг механизми. Терминал алкинларнинг алленларга ва кетидан нотерминал алкинларга изомерланиши, протоннинг узилиши ва қўчирилиши билан боғлиқ кетма-кет босқичларни ўз ичига олган классик прототроп қайта гурухланишлар сирасига киритилади. Терминал алкин ва алленнинг депротонланиши натижасида ҳосил бўладиган анионлар типик мезомер анионлар бўлиб, уларда заряд C1 ва C3 углерод атомлари ўртасида тақсимланган бўлади. Ушбу мезомер анионларни спирт таъсирида протонлаш алкин ёки аллен ҳосил бўлишига олиб келади:



Прототроп қайта гурухланиши

Прототроп қайта гурухланишнинг барча босқичлари қайтар, ва маълум температурадаги мувозанат ҳолати унда иштирок этаётган изомерларнинг термодинамик барқарорлиги билан аниқланади. Нотерминал алкинлар (уч боғ молекуланing четларида эмас) терминал алкин ва алленларга нисбатан барқарорроқ. Шунинг учун мувозанат шароитида реакцияда нотерминал алкин устун туради, масалан:



Термодинамик назорат

Реакцияни 1887 йилда рус олими А.Е.Фаворский кашф этган.

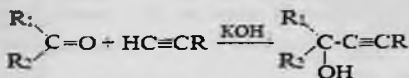
Г.Л.Миценко, К.В.Вацуро. Синтетические методы органической химии. Справочник / М.: Химия. — 1982. — С.53-54.

<https://himija-online.ru/imennye-reakcii/acetilen-allenovaya-peregripirovka-i-migratsiya-gruppy-vcetila.html>

<https://bigenc.ru/chemistry/text/4704876>

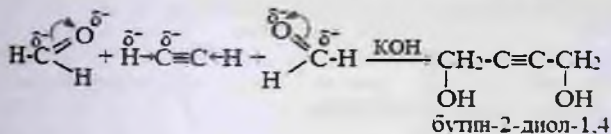
483. Фаворский реакцияси. Favorsky reaction, 1905. Терминал алкинларнинг карбонил гурппага бирикиши билан ўтадиган 1-

алмашинган пропаргил спиртларини синтез қилиш усули. Реакция А.Фаворский тарафидан 1905 йилда калий гидроксиди иштирокида фенилацетиленнинг кетонлар билан ўзаро таъсирини ўрганиш вақтида очилган. Фаворскийнинг ушбу реакцияси ацетилен спиртларининг ва α,β -тўйинмаган альдегид ва кетонларнинг (Мейер-Шустер қайта гуруҳланиши орқали) синтез усули сифатида қўлланилади:



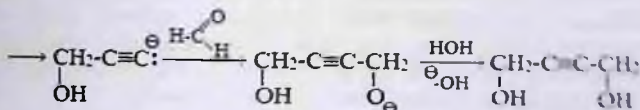
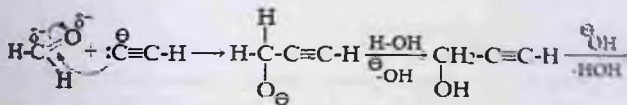
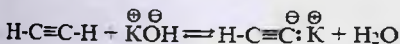
Ацетиленлар қаторида кўпинча мўл микдорда олинадиган алмашинмаган ацетилен ва вирилацетилен ишлатилади. Реакция алифатик, циклик, ёғли ароматик ва ароматик кетонларга, баъзан альдегидларга нисбатан қўлланилади.

Реакциянинг механизми. Реакция терминал алкиннинг ацетиленид-анионининг депротонланиши натижасида ҳосил бўлган карбонил группасига нуклеофил бирикиш механизми бўйича кетади:



Ad_{Nu} механизми:

Nu - $\text{:C}\equiv\text{CH}$ (ацетиленид-анион)



Favorsky, A.E. Action of potassium hydroxide on mixtures of ketones and phenylacetylene (англ.) // Zhurnal Russkago Fiziko-Khimicheskago Obshchestva : journal. — 1905. — Vol. 37. — P. 643—645.

Favorsky, A.E. Action de la potasse caustique sur les mélanges des cétones avec le phénylacétylène (фр.) // Bulletin de la Société Chimique de France (англ.)русск. : magazine. — 1907. — Vol. 2. — P. 1087—1088.

<https://himija-online.ru/imenno-reakcii-reakciya-favorskogo.html>

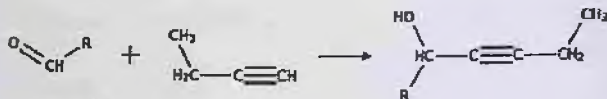
484. Фаворский реакцияси. Алкинларнинг спиртлар билан конденсацияланиши. Favorsky's reaction. Condensation of alkynes with alcohols, 1913. Ишкорлар иштирокида спиртларнинг алкинларга нуклеофил бирикиб алкенил эфирларини ҳосил қилиши:



A. E. Favorskii, J. Prakt. Chem. [2] 88, 658 (1913).

Ахрем А.А. и др. Успехи химии, 39,732 (1970).

485. Фаворский-Бабаян синтези. Favorsky-Babayan Synthesis, 1939. Ацетиленларнинг карбонил группаларга бирикиб ацетилен спиртларини ҳосил қилиши. Реакцияни алициклик кетонлар ва баъзи альдегидлар учун ҳам қўллаш мумкин. Ацетилен мўлроқ миқдорда олинганда реакция икки молекула кетон билан кетиб, ацетилен гликолларини ҳосил қилади. Реакцияни икки босқичда олиб бориш носимметрик гликоллаар синтез қилиш имконини беради.



Ацетилен урнига кальций карбид ишлатиш мумкин. А.К. Бабаян в 1939 йилда ацетилен γ-гликолларини синтез қилиш усулини таклиф этган.

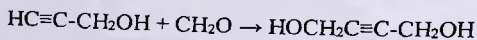
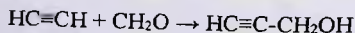
Favorskii, J. Russ. Phys. Chem. Soc. 37, 643(1905); Chem. Zentr. 1905, II, 1018.

Babayan B Akopyan R.Gyuli-Kevhyan, J. Gen. Chem (USSR)9, 1631(1939); С.А. 34, 2788 (1940).

Михайловский Д.И. Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 188.

https://en.wikipedia.org/wiki/File:Favorskii-Babayan_Synthesis.png

486. Фаворский - Реппе реакцияси, Реппе синтези. Favorsky - Reppe reaction, Reppe synthesis, 1925. Фаворский реакцияси асосида ацетиленнинг формальдегидга бирикиши саноат усули. Мис ацетилениди иштирокида, 100 атм босим остида ацетиленнинг формальдегидга бирикиши содир бўлиб, иккита муҳим маҳсулот - пропаргил спирти ва бутин-2-диол-1,4 ҳосил бўлади:



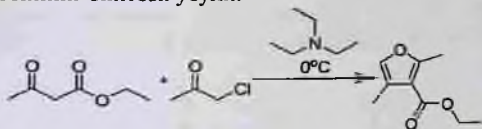
Реакция рус олими Алексей Евграфович Фаворский (1866-1945) ва немис кимёгари Вальтер Юлиус Реппе (1892-1969) шарафига номланган.

П. Сайкс, *Механизмы реакций в органической химии*, Изд.: «Химия», 1991.

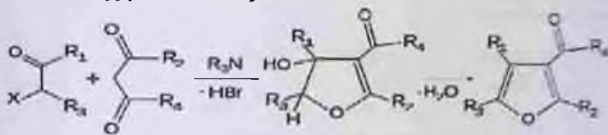
Ватро К.В., Миценко Г. Л. *Именные реакции в орг.химии* — М.: «Химия», 1976 - 524 с.
http://www.chemfak.sfedu.ru/images/files/Organic_Chemistry/alkines/alkines-3.htm

487. Фейст-Бенари синтези. Feist-Benary synthesis, 1902.

Асослар иштирокида α -галогенкетонлар ёки альдегидларнинг 1,3-дикарбонил бирикмалар билан конденсацияланиши натижасида фуран ядросининг синтези усули:



Реакциянинг механизми. Биринчи босқичда триэтиламмин ацетосирка эфирини депротонлайди. Сўнгга ҳосил бўлган енолят-анион галогенкетон карбонил группасининг углерод атомига ҳужум қилади, галогенкетон бирикади. Ҳосил бўлган интермедиат триэтиламин таъсирида депротонланади, сўнгга хлорнинг элиминланиши юз беради. Ёпилган ҳалқа триэтиламиннинг конъюгирланган кислотаси тарафидан протонланади, натижада ҳалқа йўқотиладиган группа – сув ҳосил бўлади ва ажралади. Триэтиламиннинг фураннинг α -ҳолатидан протонни бириктириб олади ва реакциянинг маҳсулоти – фуран ҳосил бўлади:



Реакция немис кимёгарлари Франц Фейст (1864-1941) ва Эрих Бенари (1881-1941) шарафига номланган.

F. Feist, Ber. 35, 1537, 1545 (1902);

E. Benary, Ber. 44, 489, 493 (1911).

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/128>

https://en.wikipedia.org/wiki/Feist%E2%80%93Benary_synthesis

488. Фентон реакцияси. Fenton Reaction, 1893. Фентон

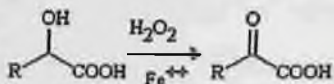
реакцияси – водород пероксидининг қўпчилиқ органик бирикмаларни парчалаш учун ишлатиладиган темир ионлари билан ўзаро реакцияси. Реакция, баъзи металлларнинг электроларини қўчиринди специфик

хусусиятларга эга бўлиш қobiliятини 1893 йилда кашф этган, Генри Фентон шарафига номланган. Темир (II) ионлари водород пероксиди таъсирида темир (III) ионларигача оксидланади:

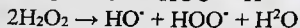
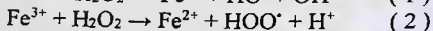
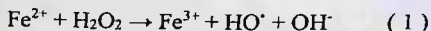


Агар бир вақтнинг ўзида темир (III) ионлари супероксид анион-радикал таъсирида темир (II) ионларигача қайтарилса, бундай реакция Габер-Вейс реакциясига (1930 йилда очилган) жавоб берар эди.

Масалан, α -оксикислоталар ва α -гликоллаар гидроксил группасининг Фентон реактиви (икки валентли темир тузлари) иштирокида водород пероксиди таъсирида карбонил группасигача оксидланиши:



Реакциянинг механизми. Реакция эркин-радикал механизмда кетади. Темир (II) водород пероксиди таъсирида темир (III) гача оксидланади, ва бунда гидроксил радикал ва гидроксид-ион ҳосил бўлади. Сунгра темир (III) темир (II) гача бошқа молекула водород пероксиди таъсирида, гидропероксил радикали ва протонни ҳосил қилиб қайтарилади. Реакциянинг якуний эффекти водород пероксидининг қўшимча маҳсулот сифатида сув билан иккита турли шаклдаги кислородли радикаллари ҳосил қилиб, диспропорцияланишидир:



(1 + 2, тулиқ реакция)

Бирламчи спиртлар бу реакция шароитларида оксидланмайди, углеводлар оксидланиб парчаланади. Учламчи спиртлар эса Фентон реактиви таъсирида димеризацияга учрайди. Реакцияни 1893 йилда инглиз кимёгари Генри Джон Хорстман Фентон (1854-1929) ишлаб чиққан.

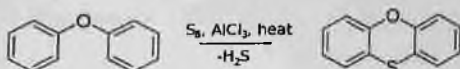
H. J. H. Fenton, *Proc. Chem. Soc.* 9, 1, 113 (1893).

Fenton H. J. H. *Oxidation of tartaric acid in presence of iron // Journal of the Chemical Society* 1894. — Vol. 65, no. 65. — P. 899—911.

Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза, Т.1-5. - М.: Мир. - 1970-1971. - т.3. - С.78

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/129>

489. Феррарио-Аккерман реакцияси. Ferrario-Ackermann Reaction, 1911. Дифенил эфири ва олтингургуртнинг ўзаро таъсири натижасида алюминий хлориди иштирокида феноксатинин олиш Реакцияни эфир, олтингургурт ва алюминий хлоридининг 1,3 : 1,0 : 0,5 нисбатиди олиб борилади. Реакцияни бошқа диарил эфирлар билан ҳам олиб борса бўлади.



Реакция М.Э. Феррарио ва немис саноатчи-кимёгари Фриц Аккерман шарафига номланган.

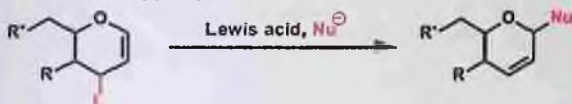
Ferrario M.E., Bull. Soc. Chim. France., 1911, 9, 536.

Ackermann F., Germ. Pat., 1911, 234743, Chem. Zbl., 1911, 2, 1768

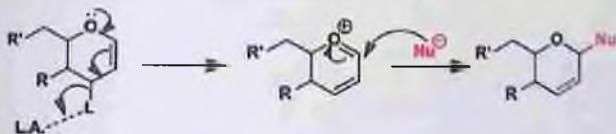
<http://www.pmf.ukm.edu.mk/PMP/Chemistry/reactions/ackerman.htm>

https://en.wikipedia.org/wiki/Ferrario-Ackermann_reaction

490. Феррье қайта гурухланиши. Ferrier rearrangement, 1979. 1,2-гликалларнинг 1-ҳолатига аллил алмадиниши орқали нуклеофил группаларни киритиш реакцияси. Ушбу реакция Феррье I тур реакцияси деб аталади, Феррье II тур реакцияси бу реакциядан озроқ фарқ қилади ва Петасис-Феррье реакцияси номи билан маълум (қаранг: Петасис-Феррье реакцияси).



Реакциянинг механизми. Реакция Льюис кислоталари таъсирида стимулланади ва оксокарбен заррачаларининг ҳосил бўлиши билан ўтади:

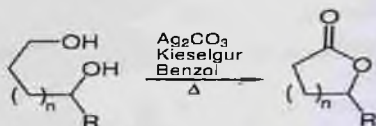


Реакция шотланд кимёгари Роберт Джон Феррье (1932-2013) шарафига номланган.

Ferrier, R.J. J. Chem. Soc., Perkin Trans I 1979, 1455.

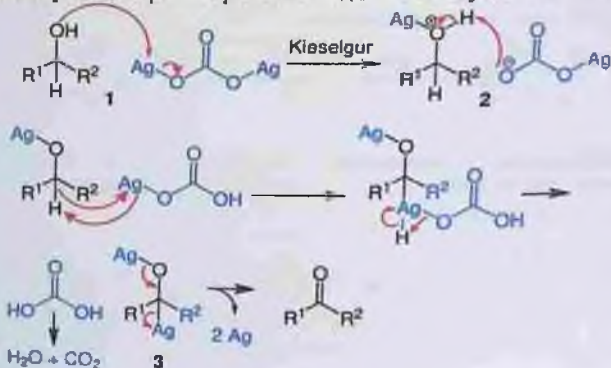
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015-04/ferrier-rearrangement.html>

491. Фетизон оксидланиши. **Fetizon-Oxidation, 1968.** Целитга (кизельгурга) ўрнатилган кумуш карбонати биринчи бор Фетизон ва Голфер тарафидан спиртларни юмшоқ оксидловчи реагенти сифатида таклиф этилган. Бу иммобилизацияланган реагентлардан фойдаланишнинг биринчи мисолларидан эди. Иммобилизацияланган реагентларнинг қатор потенциал афзалликлари мавжуд, уларнинг орасида энг муҳимлари: юқори реакция активлиги ва селективлиги, ва энг асосийси – уларни қўллаш ва қайта ишлашдаги оддийликдир, масалан:



Ушбу мисол бирламчи гидроксил группалари мавжуд бўлган 1,5-диолларнинг целитга ўрнатилган кумуш карбонати таъсирида лактонларгача селектив оксидланиши имкониятини кўрсатади.

Реакциянинг механизми. Фетизон реактиви билан спиртларни оксидлаш реакциясининг таклиф этилаётган механизми спирт кислороди ва α -водородининг целит юзасида икки атом кумуш (I) тутган спиртгача бир электронли оксидланишнинг ўз ичига олади.



Дастлаб спиртнинг (1) кумуш карбонатидаги кумуш ионларидан бирига нуклеофил ҳужум содир бўлади, бунда ҳужум қилаётган кислород атоми мусбат зарядга, бераётган кислород атоми манфий зарядга эга бўлиб қолади. Сўнгра мусбат зарядланган кислород атоми манфий зарядланган кислород атоми таъсирида депротонланади (2),

натижада иккала кислород атомлари нейтрал ҳолатга ўтади. Ушбу жараён кумуш атомга ҳужум ва кейинги депротонланиш билан яна қайтарилади. Ҳосил бўлган кумир кислотаси сув ва карбонат ангидридга парчаланади, бунда кумуш атомлари ажралади (3) ва охириги маҳсулот ҳосил бўлади.

Ушбу реакциянинг лимитловчи босқичи спиртнинг кумуш ионлари билан бошланғич ассоциациясидир. Натижада кумуш билан кучсиз боғ ҳосил қилувчи лигандларнинг мавжудлиги ҳам реакцияни кучли ингибирлаши мумкин. Шунинг учун ушбу реагентдан фойдаланганда кучсиз кутбланган эритувчиларни ҳам ишлатиш мумкин эмас, масалан этилацетат ёки метилэтилкетон каби, чунки улар реагент билан рақобатлашади. Реакция ва реагентни 1968 йилда француз кимёгари Марсель Фетизон (1926-2015) ишлаб чиққан.

Fetizon, M.; Golfier, M. C. R. Acad. Sci. Ser. 1968, C 267, 900-903.

Fetizon, M.; Golfier, M.; Louis, J.-M. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 1118-1119. Chem. 1973, 38, 2536.

<http://www.khimia.ru/Fetizon.htm>

492. Финкельштейн реакцияси. Finkelstein reaction, 1910.

Алкилхлоридлар ёки алкилбромидларнинг ишқорий ер металлариининг йодидлари ёки фторидлари билан ўзаро таъсирлашиб алкилийодидлар ёки алкилфторидларни синтез қилиш усули. Реакция 1910 йилда Ганс Финкельштейн тарафидан алкилийодидларни синтез қилиш усули сифатида таклиф этилган. Реакция бимолекуляр нуклеофил алмашилиш реакцияси S_N2 механизми бўйича ўтади ва мувозанатли реакция ҳисобланади:



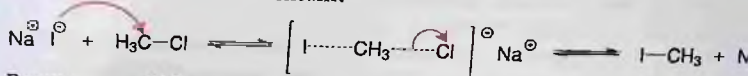
Финкельштейн реакциясининг классик вариантида алкилийодидлар унумини ошириш учун реакция натрий ёки калий йодидлари яхши эрийдиган аммо, ҳосил бўлаётган хлоридлар ёки бромидлар ёмон эрийдиган эритувчиларда олиб борилади. Масалан, алкилгалогенидларнинг натрий йодид билан сувсиз ацетондаги реакцияси:



реакцион қобилияти Финкельштейн реакциясида галогеннинг табиатига, ҳамда алкилгалогениднинг структурасига ҳам боғлиқ мувозанат нуклеофиллиги паст бўлган галогеннинг (хлор), нуклеофиллиги юқорирок бўлган галогенга (бром, йод) алмашилиш тарафига силжиган бўлади. Алкилгалогенидлар реакция қобилиятининг камайиши S_N2 реакциялари учун хос ва қўйидаги қатор бўйлаб камайиб боради:

“бирламчи < иккитламчи < учламчи алкилгалогенидлар < аллил ва бензилгалогенидлар < α-галогенкарбонил бирикмалар”.

Реакциянинг механизми:



Реакцияни 1910 йилда немис кимёгари Ганс Финкельштейн (1885-1938) ишлаб чиққан.

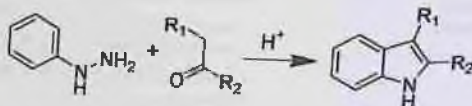
Finkelstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1910, 43, 1528.

Streitwieser, A. Solvolytic Displacement Reactions at Saturated Carbon Atoms (англ.) // Chem. Rev. Journal. — 1956. — Vol. 56, no. 4. — P. 571.

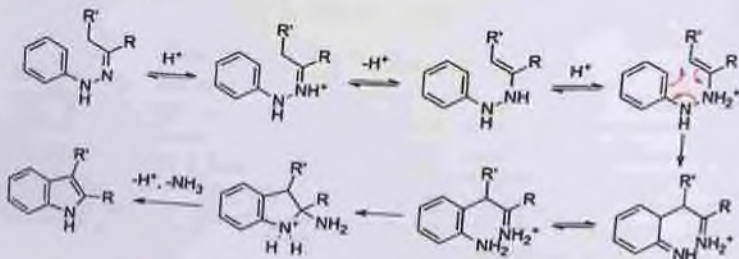
<https://synarchive.com/named-reactions/finkelstein-reaction>

493. Фишер индол синтези. Fischer indole synthesis, 1883.

Фишер буйича индоллар синтези арилгидразинлар ва альдегидлар ёки кетонларнинг узаро таъсирлашуви натижасида ҳосил бўлган арилгидразонларнинг кислоталар (протонли ёки Льюис кислоталари) иштирокида ўтадиган ички молекуляр конденсациясидир.



Реакциянинг механизми. Фенилгидразиннинг альдегид ёки кетоннинг карбонил группаси билан реакцияси натижасида фенилгидразон ҳосил бўлади, у кейинчалик тегишли енаминга (енгидразинга) изомерланади. Протонланишдан сўнг имин ҳосил бўлиши билан циклик 3,3-сигматроп қайта гуруҳланиш содир бўлади. Ҳосил бўлган имин циклик аминаоацеталь (аминал) ҳосил бўлишига олиб келади. Аминаоацетальдан кислотали гидролиз натижасида NH3 ажралиб чиқиши натижасида энергетик барқарор ароматик индол ҳосил бўлади.



Реакция немис хлориди, Фишер мукофитининг мувофиқи (1900)
Эмиль Фишер (1852-1919) таърифиди (1883) (аввалда очилган)

Fischer, Emil. Ueber die Ueberföhrung der Oxidationsstufen. Emil Fischer, Friedrich Jourdan. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. — 1883. — Bd. 16, H. 2. — S. 2241—2245.

Bucherer, H. T.; Seidl, F. J. Prakt. Chem. 1908, 77(2), 483.

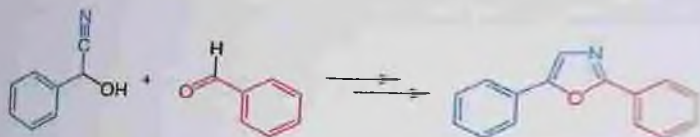
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Fischer-Indole-Synthesis>

<https://en.chem-station.com/Reaction/27074-ON-Fischer-Indole-Synthesis.html>

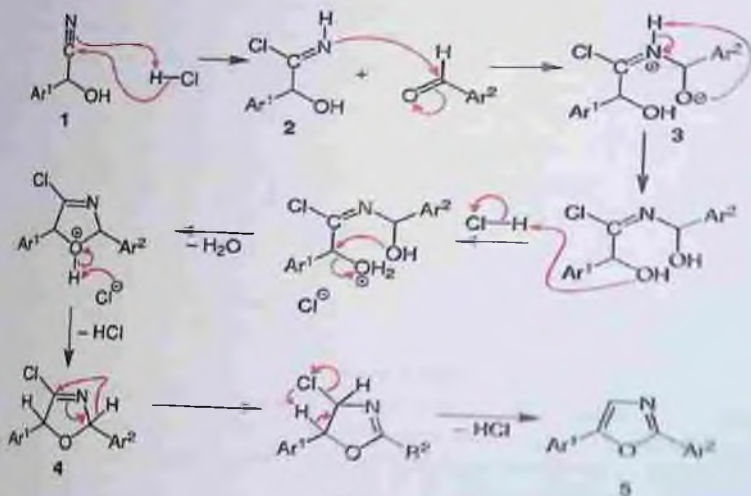
https://en.wikipedia.org/wiki/Fischer_indole_synthesis

494. Фишер оксазол синтези. Fischer oxazole synthesis, 1896.

Хлорид кислотаси иштирокида, абсолют эфирда, заримкида, микдордаги ароматик альдегид ва альдегид цианидрилиши конденсацияси:



Реакциянинг механизми. Фишер бўйича оксазол синтезининг механизми кам ўрганилган. Ушбу синтез дегидратация типидagi реакция бўлиб, юмшоқ шароитларда, амалга ошиши мумкин бўлмагандай кўринган гурупларнинг қайта гурухланиши билан ўтади.



Реакция реагентларнинг абсолют эфирда эриши ва эритма орқал газсимон водород хлорид ўтказилиши билан олиб борилади. Реакциянинг маҳсулоти булган 2,5-диалмашинган оксазо гидрохлорид холида чўкмага тушади ва реакцион аралашмага суқ кушилиши ёки спиртда қайнатилиши ёрдамида эркин асосга айлантирилади. Синтезнинг биринчи босқичида циангидриннинг (1) циан группасига водород хлориди таъсирида иминохлорид (2) ҳосил бўлади. Кенйинги босқичда азот атомидаги жуфт электронлар карбонил группаси углеродига ҳужум қилиши натижасида (3) модда ҳосил бўлади. Бу модда сув ажралиши ва кетидан протонланиши натижасида хлороксазолинга (4) айланади. Ундан водород хлоридининг ажралиши диарилоксазолга (5) олиб келади. Реакция немис кимёгари Эмиль Фишер (1852-1919) шарафига номланган.

E. Fischer, Ber. 29, 205 (1896).

R. H. Wiley, Chem. Rev. 37, 410 (1945);

J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, J. Chem. Soc. 1949, 1028;

J. W. Cornforth, Heterocyclic Compounds 5, 309 (1957);

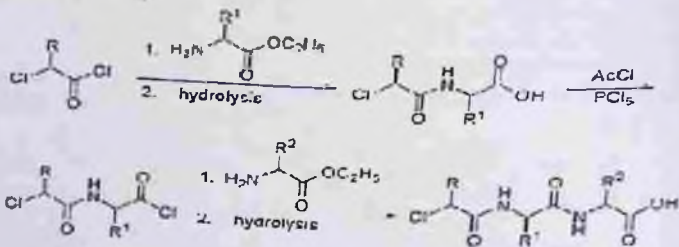
T. Onaka, Tetrahedron Letters 1971, 4391.

<http://www.chemistry.org.uk/namedreactions/134>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Fischer-Oxazolsynthese>

495. Фишер пептид синтези. Fischer Peptide Synthesis, 1905.

Аминокислоталар эфирларини α-хлор- ёки α-бромацилхлорид билан қайта ишлаш, кислотагача гидролизлаш ва янги хлорангидридга айлантириш, кетидан янги хлорангидриднинг иккинчи молекула аминокислотанинг мураккаб эфири билан конденсацияланиши ва шу тарзда х-зо. Охириги хлорид аммиак таъсирида аминокислотага айлантирилади.



(steps repeated)

Агар, α-галогенациламинокислотани аммонолиз босқичигача фосфор беш хлорид таъсирида хлорангидридга айлантириб, олинган маҳсулотни аминокислота ёки пептид билан реакцияси қайтарилса

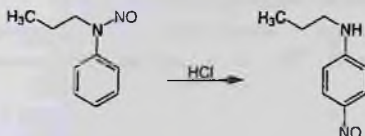
занжирни узайтириш жараёнини давом эттириш мумкин. Бу усул тарихий аҳамиятга эга. Реакция немис кимёгари, Нобель мукофотининг лауреати (1902) Эмиль Фишер (1852-1919) шарафига номланган.

E. Fischer, Ber. 36, 2982 (1903).

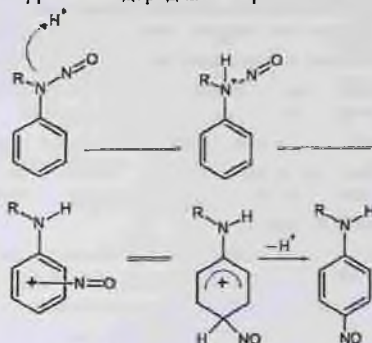
Шредер Э., Любке К. Пептиды, т.1, М., Мир, 1967, с.117.

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR135.htm>

496. Фишер-Хепп қайта гуруҳланиши. Fischer-Hepp rearrangement, 1886. Ароматик N-нитрозаминларнинг кислота таъсирида ароматик ҳалқанинг бошқа атомига NO-группасининг миграциясини ўз ичига олган қайта гуруҳланиш. Ушбу реакция иккиламчи нитрозоариламинларни олишнинг асосий усули ҳисобланади, шунинг учун юқори препаратив аҳамиятга эга.



Реакциянинг механизми. Қайта гуруҳланишнинг ички молекуляр механизми бир нечта босқичдан иборат. Дастлаб нитрозогруппанинг азот атоми кислота таъсирида протонланади. Сўнгра, ички молекуляр миграция натижасида NO⁺ катиони ароматик ҳалқага нисбатан пара-ҳолатда бўлган углерод атомига бирикади, мусбат заряд бутун ҳалқага тарқалади. Қайта гуруҳланиш энг яхши йўқотиладиган заррача – водороднинг ажралиши билан якунланади.



Баъзи маълумотларга қўра реакциянинг, юқорида келтирилган тавсифига мос келувчи, яна бир механизми мавжуд. Унга қўра N-

нитрозаминнинг денитрозолашиши $[H_2NO_2]^+$ ионининг ҳосил бўлиши билан ўтади. Бу ион галрген-анионлар билан нитрозилхлоридни ҳосил қилиш қобилятига эга. Ўз навбатида у иккиламчи ароматик аминларни пара-ҳолатга нитрозолаши мумкин, натижада реакциянинг кутилаётган маҳсулоти ҳосил бўлади. Реакция немис кимёгарлари Отто Филипп Фишер (1852-1932) ва Эдуард Хепп (1851-1917) шарафига номланган.

O. Fischer, E. Hepp, Ber. 19, 2991 (1886).

Химическая энциклопедия / Редакт.: Кнунянц И.Л. и др. — М.: Советская энциклопедия, 1996. — Т. 5. — 783 с.

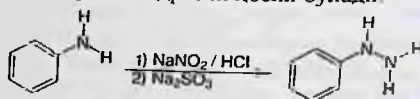
Дж. Дж. Ли. Именные реакции. Механизмы органических реакций. — М.: Бинлом. Лаборатория знаний, 2006. — 456 с.

<http://www.chemistrv.org.ua/namedreactions/132>

https://en.wikipedia.org/wiki/Fischer-Hepp_rearrangement

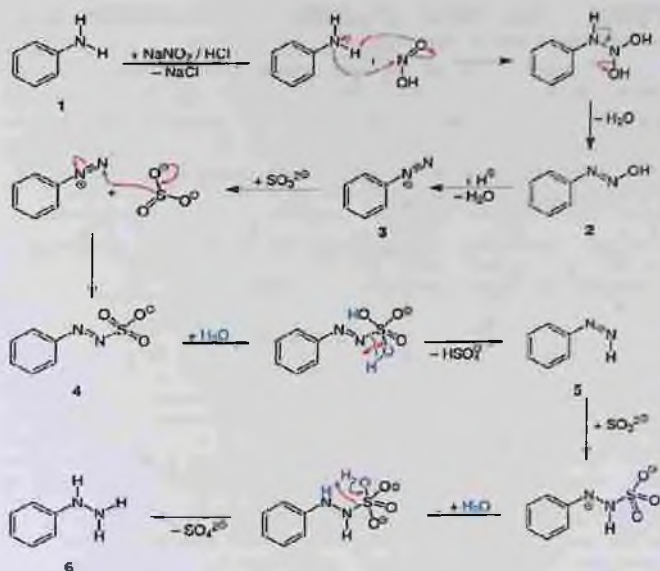
<https://de.wikipedia.org/wiki/Fischer-Hepp-Umlagerung>

497. Фишер фенилгидразин реакцияси. Fischer Phenylhydrazine Reaction, 1876. Диазоний тузларини нейтрал ёки ишқорий мухитда ишқорий металллар сульфитлари ёрдамида қайтариб, сўнг ҳосил бўлган арилгидразиндисульфоқислоталарнинг тузларини гидролизга учратиб, арилгидразинларни олиш. Масалан, анилинга хлорид кислотадаги натрий нитрити ва натрий сульфит таъсир эттирилганда фенилгидразин ҳосил бўлади:



Реакциянинг механизми. Дастлаб диазотлаш реакцияси содир бўлади, унда анилин (1) натрий нитрити ва хлорид кислотаси аралашмаси таъсирида, оралиқ диазогидроксид (2) босқичидан ўтиб, диазоний ионини (3) ҳосил қилади. Диазоний иони (3) сульфит-ион билан таъсирлашиб 2-фенилдиазолсульфонатни (4) ҳосил қилади. Реакцион аралашмага сув қўшилганда ва кетидан гидросульфат-ион ажралгандан сўнг фенилдиазол (5) ҳосил бўлади. Сульфит ионларининг сув билан таъсирлашиши натижасида (5) фенилгидразинга (6) айланади.

Ушбу реакция ёрдамида ароматик ҳалқасида турли ўриндошлар - F, NO₂, COOH, COOR - тутган арилгидразинларни олиш мумкин. Реакция немис кимёгари, Нобель мукофотининг лауреати (1902) Эмиль Фишер (1852-1919) шарафига номланган.

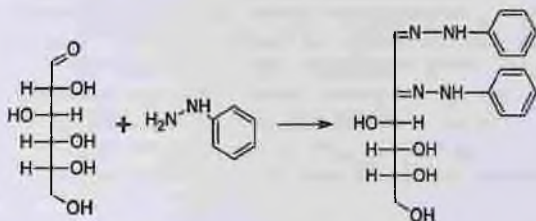


Fischer, E. (1876), Ueber aromatic hydrazine compounds. In: Reports of the German Chemical Society 9 (1), pp. 880-891,

<http://www.orgsyn.org/demo.aspx>

<https://second.wiki/wiki/fischer-phenylhydrazine-synthesis>

498. Фишер фенилгидразон ва озон реакцияси. Fischer Phenylhydrazone and Ozonone Reaction, 1875. Моносахаридларни мўл миқдорда арилгидразин билан қиздирганда озонларнинг ҳосил бўлиши.

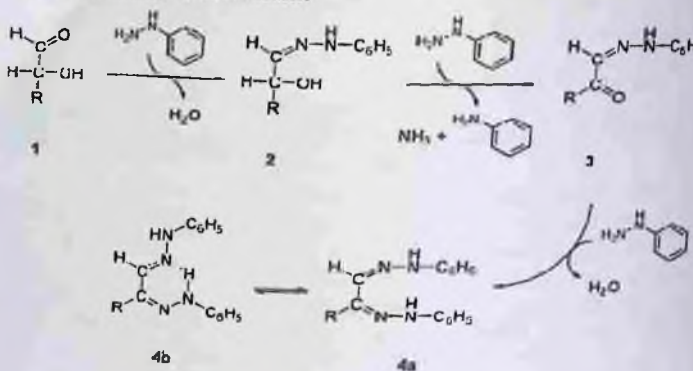


Арилгидразиннинг мўл миқдори оксидловчи таъсирга эга, бу эса моносахарид молекуласида янги СО группанинг ҳосил бўлишига олиб келади. Бунда гидразин қайтарилиб тегишли амин ва аммиакка

айланади. Ҳосил бўлган СО группа эса яна гидразин билан таъсирлашиб, озононни ҳосил қилади.

Озонларнинг ҳосил бўлиши реакциясини немис кими Эмиль Фишер (1852-1919) ишлаб чиққан ва бу реакция моносахаридларни аниқлаш тести сифатида фойдаланган. Реакция учун эркин карбонил группасининг мавжуд бўлиши зарур бўлади. Ҳамонинг учун, ушбу реакцияда фақат “қайтарувчи” углеводлар иштирок этмайди.

Реакциянинг механизми:



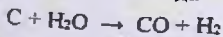
E. Fischer, Ber. 17, 579 (1875).

E. Fischer, Ber. 20, 82 (1887).

<https://en.wikipedia.org/wiki/Osazone>

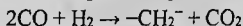
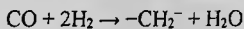
<http://www.chem.vale.edu/~chem220js/STUDENTS/Osazone/osazone.html>

499. Фишер-Тропш жараёни. Fischer-Tropsch Process, 1923. Углерод монооксидини босим остида каталитик гидрогенлаб (водород билан узаро таъсирга учратиб) алканларни олиш. Фишер-Тропш жараёни – углерод монооксиди ва водород катализатори иштирокида турли суюқ углеводородларга айланидиган кимёвий реакциядир. Бу реакцияда одатда темир ва кобальт тутган катализаторлар ишлатилади. Ушбу жараённинг принципиал аҳамияти – синтетик сурковчи мойлар ва синтетик ёнилғи сифатида ишлатиш мумкин бўлган синтетик углеводородларни олишдир. Фишер - Тропш жараёнининг биринчи босқичи қаттиқ углеводородлардан (одатда тошқўмрдан) “сув газ”ни ҳосил қилишдан иборат бўлган.



Бунинг учун қиздирилган тошқўмир қатламидан қайноқ сув буги утқазилган. Махсулот сифатида - “сув газ” – ис газы ва водород

аралашмаси ҳосил бўлган. Фишер - Тропш жараёни қуйидаги кимёвий реакциялар билан тавсифланади:



Углерод монооксиди ва водород аралашмаси “синтез газ”, “сингаз” ва “сув газ” терминлари билан номланади. Реакция натижасида олинган углеводородларни синтетик бензин олиш учун тозаланади. Бензинга нисбатан оғирроқ ёнилгиларни олиш катализатор тез ишдан чиқиши туфайли иқтисодий жиҳатдан самарасиз ҳисобланади. Ушбу жараён немис кимёгарлари Франц Йозеф Эмиль Фишер (1877-1947) ва Ганс Тропш (1889-1935) шарафига номланган.

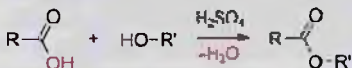
Arno de Klerk (2013). "Fischer-Tropsch Process". Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Weinheim: Wiley-VCH.

Крылова А. Ю., Куликова М. В., Липидус А. Л. Катализаторы синтеза Фишера-Тропша для процесса получения жидкого топлива из различного сырья // Химия тв. топт. 2014. № 4. С.18.

https://en.wikipedia.org/wiki/Fischer-Tropsch_process

<https://de.wikipedia.org/wiki/Fischer-Tropsch-Synthese>

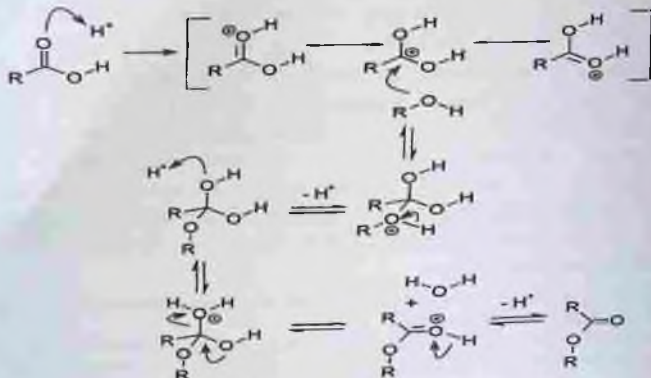
500. Фишер-Шпейер этерификация усули. Fischer-Speier Esterification Method, 1895. Минерал кислоталар иштирокида карбон кислоталарнинг спиртлар билан реакцияга киришиб мураккаб эфирларни ҳосил қилиши. Реакцияга алифатик ва ароматик кислоталар киришади. Реакцион марказлар ёнида жойлашган ўриндошлар реакцияга сезиларли фазовий таъсир ўтказadi.



Реакциянинг механизми. Реакциянинг механизми бир неча босқичдан ibopar:

- Кислотали катализатор протонини карбонил группасининг кислоридига қўчирилиши карбонил углеродининг электрофиллигини оширади
- Сўнгра карбонил углероди спиртнинг нуклеофил кислород атомининг ҳужумига учрайди
- Оксоний ионидан протоннинг иккинчи молекула спиртга қўчирилиши активлашган комплекснинг ҳосил бўлишига олиб келади
- Активлашган комплекснинг гидроксил группаларидан бирининг протонланиши янги оксоний ионини беради

- Ушбу иондан сувнинг ажралиши ва кетидан депротонланиши мураккаб эфир ҳосил бўлишига олиб келади.



Реакция немис кимёгарлари Эмиль Фишер (1852-1919) ва Артур Шпейер шарафига номланган.

E. Fischer and A. Speier, Ber. 28, 3252 (1895).

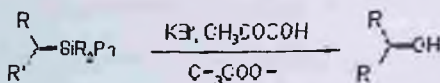
Синтезы органических препаратов, Т.1-4. М., Издательств, 1949-1953, т.1, с.536.

<https://en.archive.org/details/fischer-speier-esterification>

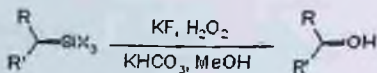
https://en.wikipedia.org/wiki/Fischer-Speier_esterification

501. Флеминг-Тамао-Кумада оксидланиши. Fleming-Tamao-Kumada Oxidation, 1983. Силил группаларининг гидроксил группаларигача оксидланиши бир вақтнинг ўзида Флеминг ва Тамао группаларида кашф этилган. Диметилфенилсилил группасининг оксидланиши ва ушбу ўзгаришнинг специфик механизми Флеминг группаси тарафидан тадқиқ этилган. Флеминг-Тамао-Кумада реакцияси қўпчилик реакцияларда инерт бўлган кремнийорганик бирикмаларни спиртларгача ўзгартиришнинг қулай усулидир.

Реакциянинг схемаси ва механизми:

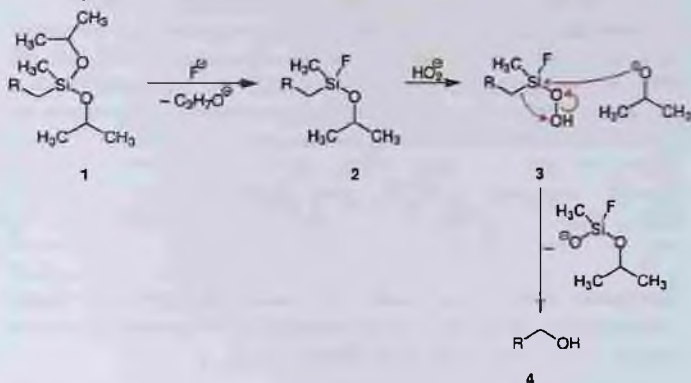


Флеминг (Тамао) оксидланиши



Тамао (Кумада) оксидланиши

Флеминг-Тамао оксидланишининг натижаси икки модификацияда ҳам дастлабки силаннинг конфигурациясидаги спирт ҳисобланади, яъни реакция конфигурациянинг сакланиши билан ўтади. Металлоорганик бирикма (1) фторид билан ўзаро таъсирлашиши натижасида изопропанолят ажралади ва (2) маҳсулот ҳосил бўлади. Металлоорганик бирикма (2) HO_2^- билан таъсирлашиб яна бир изопропанолятнинг ажралиб чиқиши билан (3) маҳсулотнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Гидроксил группанинг кучирилиши натижасида RCH_2 қолдиқ ажралиб чиқади ва натижада спирт (4) ҳосил бўлади:



Реакциянинг иккинчи босқичида зарур бўладиган HO_2^- изопропанолятнинг водород пероксиди билан реакцияси натижасида олиниши мумкин:



Реакция инглиз кимёгари Ян Флеминг (1935), япон кимёгарлари Кохей Тамао (1942) ва Мзкото Кумада (1920-2007) шарафига номланган.

K. Tamao, N. Ishida, M. Kumada, *Journal of Organic Chemistry* 1983, 48, 2120.

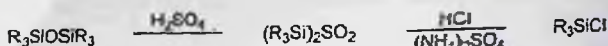
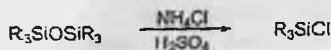
I. Fleming, R. Henning, H. Plaut, *Chemical Communications* 1984, 29-31.

K. Tamao, Yoshida, J.-I.; Itami, K. Product subclass 18: silyl peroxides. *Science of Synthesis* 2001, 4, 413-425.

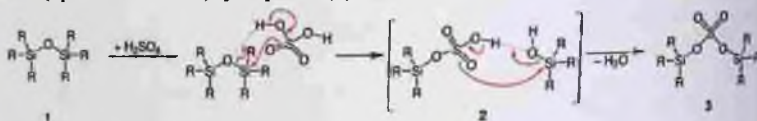
G. R. Jones, Y. Landais *Tetrahedron*, 52, 22, 1996, 7599-7662.

<http://www.khimia.ru/Flemming.html>

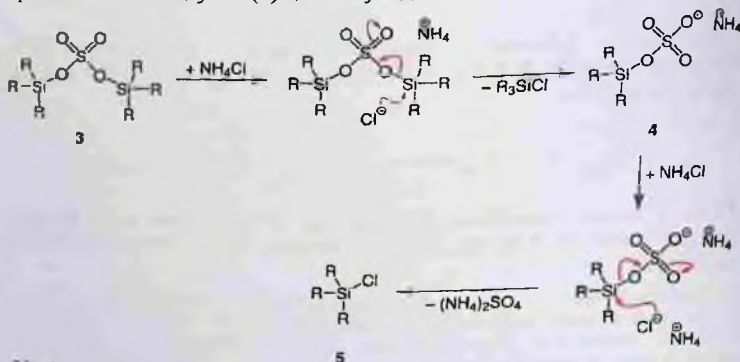
502. Флуд реакцияси. Flood Reaction, 1933. Аммоний хлорид иштирокида гексаалкилсилоксанларга концентранган сульфат кислотаси таъсирида триалкилсилилхлоридларнинг ҳосил бўлиши, ёки ҳосил бўлаётган оралик триалкилсилансульфатни аммоний сульфат иштирокида водород хлориди билан қайта ишланганда триалкилсилилхлоридларнинг ҳосил бўлиши:



Реакциянинг механизми. Адабиётларда келтирилган механизм аммоний хлориди мисолида кўрсатилган. Гексаалкилдисилоксан (1) сульфат кислотаси қўшилиши билан дастлаб бекарор оралик босқич (2) бўйича таъсирлашади. Кейин содир бўладиган дегидратация бис(триалкилсилил)сульфатга (3) олиб келади:



Бис(триалкилсилил)сульфатнинг (3) аммоний хлориди билан таъсирлашиши натижасида хлортриалкилсилан ажралиб чиқади ва оралик ионли маҳсулот (4) ҳосил бўлади.



Ушбу маҳсулотнинг аммоний хлорид билан ўзаро таъсирлашуви, аммоний сульфат ажралиб чиққанидан сўнг, галотриалкилсиланга (5) олиб келади.

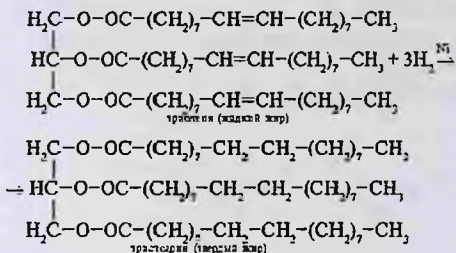
E. A. Flood, J. Am. Chem. Soc. 55, 1735 (1933).

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/140>

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR140.htm>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Flood-Reaktion>

503. Фокин реакцияси. Ёғларнинг гидрогенизацияси. Fokin reaction. Hydrogenation of fats, 1902. Биринчи бор (1906) платина куруми этилен боғини гидрогенлашда яхши катализатор эканлигини аниқлаган: реакция хона температурасида тез амалга ошади. Тўйинмаган бирикмаларнинг, хусусан ёғларнинг “водород сони”ни аниқлаш усулини ишлаб чиққан (1908), ва шу билан каталитик гидрогенизация кинетикасини ўрганишни бошлаб берган. Никель катализатори иштирокида ёғларнинг гидрогенизациясини ўрганган (1902). Ёғларнинг гидрогенизацияси бир-биридан мустақил равишда немис кимёгари В.Норман ва С.А.Фокин тарафидан 1902-1903 йилларда ишлаб чиқилган. Ёғларнинг гидрогенизацияси политўйинмаган ёғ кислоталарининг монотўйинмаган ёғ кислоталари ва тўлиқ тўйинган кислоталар (масалан, линол кислотасининг олеин ва 12-цис-октадиен кислотасигача, сўнгра стеарин кислотасигача) ҳосил бўлишини, цис-транс изомеризацияни (масалан, олеин кислотасининг транс-изомер элаидин кислотасига айланиши), қўш боғнинг миграцияси билан кетадиган реакцияларни (масалан, олеин кислотасидан изоолеин кислоталарининг ҳосил бўлиши) ва бошқа жараёнларни ўз ичига олади.



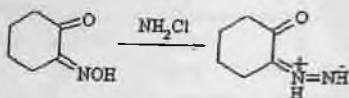
Реакция рус кимёгари ва технолог Сергей Алексеевич Фокин (1865–1917) шарафига номланган. Унинг тадқиқотларининг асосий йўналиши – тўйинмаган органик бирикмаларни, хусусан ёғларни каталитик гидрогенлаш масалаларига бағишланган эди.

Химия жиров. 3-е изд. М., 1992;

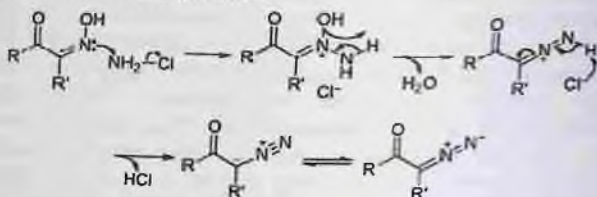
Стопский В. С., Ключкин В. В., Андреев Н. В. Химия жиров и продуктов переработки жирового сырья. М., 1992;

Жиры. Химический состав и экспертиза качества. М., 2005;

504. Форстер реакцияси. Forster Reaction, 1915. Циклик α-дикетонларнинг монооксимлари ва хлорамин асосида циклик диазокетонларни олиш. Реакция турли циклик диазокетонларни олиш имконини беради, масалан, диазокамфора, диазоинданон каби.



Реакциянинг механизми:

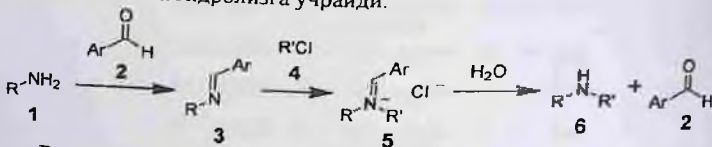


Реакцияни 1915 йилда инглиз кимёгари Мартин Онслоу Форстер (1872-1945) таклиф этган.

M. O. J. Forster, J. Chem. Soc. 107, 260 (1915).

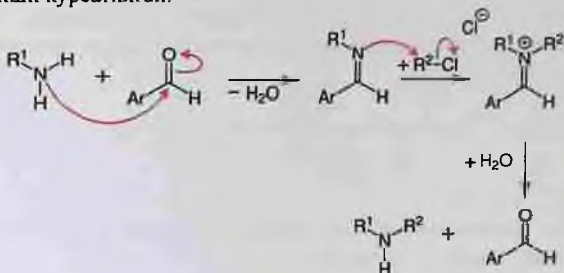
<https://onlinelibrary.wiley.com/>

505. Форстер-Декер усули. Forster-Decker method, 1899. Бирламчи аминларни (1) иккиламчи аминларга (6) айлантирувчи реакциялар сериясига Форстер-Декер усули дейилади. Реакциянинг биринчи босқичида ҳосил бўлган Шифф асоси (3) кетидан алкилланишга ва гидролизга учрайди:



Реакциянинг механизми. Реакциянинг биринчи босқичида, сув ажралиши билан, имин (Шифф асоси) ҳосил бўлади. Шифф асосининг алкилланиши алифатик ва ароматик иминлар таъсирида осон ўтади. Бундай алкилланишни тўйинмаган аминлардан (R_1 = алкенил) олинган иминлар таъсирида ҳам ўтказиш мумкин. Ароматик аминлардан (R_1 = арил) олинган иминлар қўшимча реакцияларга киришиши мумкин ва шунинг учун реакцияда ишлатилмайди. Алкил радикалининг ўлчами ошган сари амин

синтези шунчалик секин ўтади. Шунинг учун, метил радикали алкил радикали сифатида реакция учун энг мос радикал ҳисобланади. Қуйидаги механизмда бирламчи аминлардан иккиламчи аминларнинг олиниши кўрсатилган:



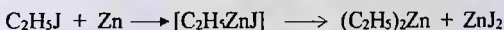
Forster, Martin Onslow (1899). "XCI. – Influence of substitution on specific rotation in the bornylamine series". *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 75: 934–935.
Decker, H.; Becker, P. *Ann.* 1913, 395, 362.

https://en.wikipedia.org/wiki/Forster%E2%80%93Decker_method

<https://synarchive.com/named-reactions/forster-decker-amine-synthesis>

506. Франкленд синтези. Frankland Synthesis, 1853.

Рухалкилгалогенидларни диспропорцияланиши натижасида диалкилруҳ олиш. Алкилгалогенидлар сифатида бирламчи ва иккиламчи йодидлар, йодид ва бромидларнинг аралашмаси ишлатилади. Рухни эса руҳ-мис жуфти билан алмаштириш мумкин.



Диэтилруҳ биринчи синтетик металлоорганик бирикма эди. Рух ва алкилйодид асосида диалкилруҳ олиш реакцияси Франкленд реакцияси деб номланади. Реакция инглиз кимёгари Эдуард Франкленд (1825-1899) шарафига номланган.

E. Frankland, *Ann.* 71, 213 (1849); 85, 3641 (1853).

Вейсэнд-Хильсберг. Методы эксперимента в органической химии. Пер. с нем. под ред. Н. Н. Суворова М. "Химия", 1968. 944 с., с.647.

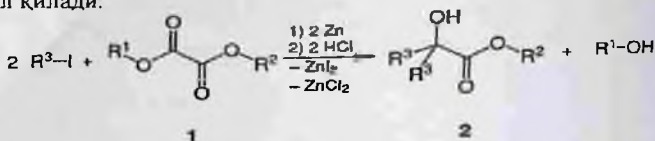
<https://onlinelibrary.wiley.com/>

https://www.drugfuture.com/Organic_Name_Reactions/topics/ONR_CD_XML/ONR146.htm

507. Франкленд-Дуппа реакцияси. Frankland-Duppa Reaction, 1863. Оксалат кислотасининг эфирларига алкилгалогенид ва руҳ аралашмаси таъсир эттириб, сўнг маҳсулотни гидролизлаб α-оксикарбон кислоталарни олиш. Рухни суюлтирилган HCl ёки йод билан активлаштириш мумкин. Алкилгалогенид ва руҳ аралашмаси ўрнига руҳорганик бирикмаларни ишлатиш мумкин. Ушбу усул

дастлабки эфир молекуласига иккита ҳар хил алкоксил группасини киритиш имконини беради.

Реакциянинг механизми. Франкленд-Дуппа реакциясида диалкилоксалат (1) галогеналканлар (масалан, йодалканлар) билан рух ёки рух амальгамаси ва хлорид кислотаси иштирокида ўзаро таъсирлашиб, 2-гидроксикарбон кислотасининг алкил эфирини (2) ҳосил қилади.



Реакция инглиз кимёгарлари Эдуард Франкленд (1825-1899) ва Б.Ф. Дуппа шарафига номланган.

E. Frankland, Ann. 126, 109 (1863).

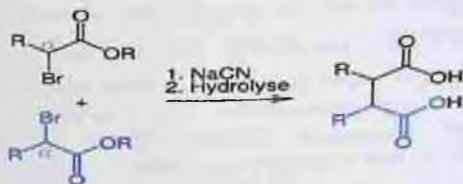
E. Frankland and B. F. Duppa, Ann. 135, 25 (1865).

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR144.html>

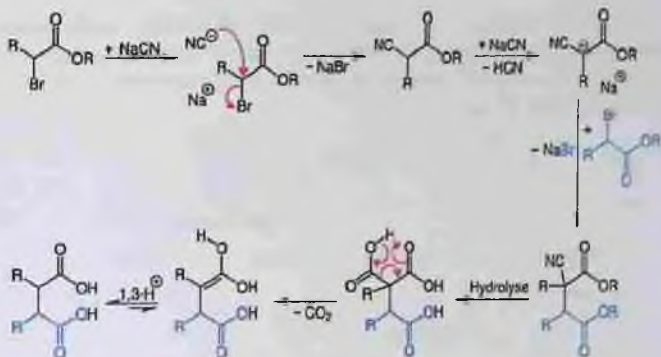
<https://de.wikipedia.org/wiki/Frankland-Duppa-Reaktion>

508. Франчимонт реакцияси. Franchimont reaction, 1872.

Карбон кислоталарнинг димерланиши реакцияси. α-Бромкарбонкислоталарнинг калий (натрий) цианиди билан қайта ишланиши ва кетидан гидролизга ҳамда декарбоксилланишга учраши натижасида 1,2-дикарбон кислоталар ҳосил бўлади:



Реакциянинг механизми. Дастлаб α-бромкарбон кислота, бром ионини ажратиб, натрий цианиди билан қайта ишланади, натижада оралик маҳсулот ҳосил бўлади. Сўнгра иккинчи α-бромкарбон кислотанинг алмашининг реакцияси содир бўлиши натижасида бром иони яна ажралади. 1,2-дикарбон кислотанинг гидролизини ва унинг кетидан декарбоксилланишидан сўнг 1,3-силжиш натижасида енол ҳосил бўлади:



Реакция голланд кимёгари Антуан Поль Никола Франчимонт (1844-1919) шарафига номланган.

P. N. Franchimont, Ber. 5, 1048 (1872).

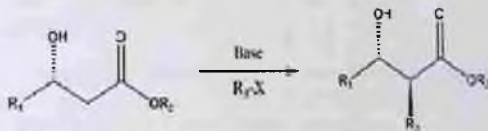
N. Zelinsky, Ber. 21, 3160 (1888);

H. Henecke, Chemie der Beta-Dicarbonylverbindungen (Berlin, 1950) p.176.

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/143>

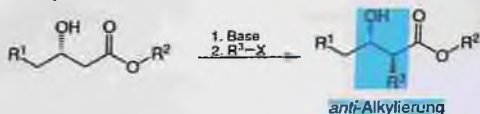
<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR143.htm>

509. Фратер-Зеебах алкиланиши. Frater-Seebach alkylation, 1979-1980. Хирал мураккаб β -гидроксизфирларнинг кучли асослар иштирокидаги диастереоселектив алкиланиши. Реакция биринчи бор швейцариялик кимёгар Георг Фратер (1941-2019) тарафидан 1979 йилда эълон қилинган, 1980 йилда немис кимёгари Дитер Зеебах (1937) олма кислотасининг эфири билан ўтувчи ўхшаш реакция ҳақида хабар берган.

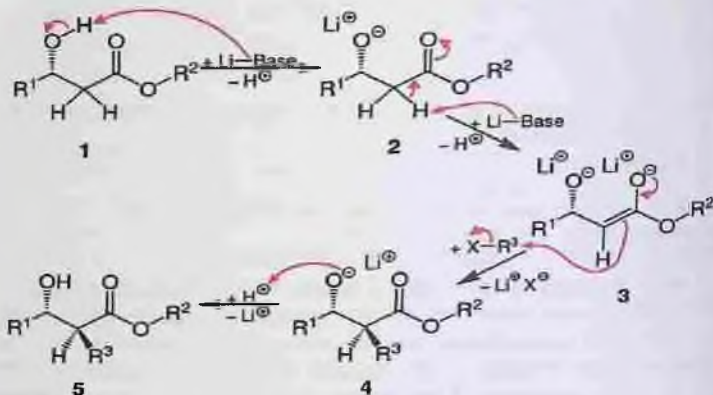


Реакциянинг механизми. Хирал β -гидроксизфирларни ҳам спиртдаги протонни йўқотиш, ҳам мураккаб эфирни енолизациялаш учун икки эквивалент кучли асос (литий диизопропиламид, LDA) ёки литий бис(триметилсилил)амид (LHMDS) билан қайта ишлаш мумкин. Реакциянинг биринчи босқичида β -гидроксизфирнинг (1) гидроксил группаси кучли литийли асос таъсирида депротонланади, натижада алколюятнинг мураккаб эфири (2) ҳосил бўлади. Кейинги босқичда α -ҳолатдаги нордон водород литийли асос таъсирида

узилади ва дианион (3) ҳосил бўлади. Реакцтон аралашмага галогеналканнинг қўшилиши алкоксидга анти (қарши) ҳолатнинг алкилланишига олиб келади, натижада алкогولاتнинг мураккаб эфири (4) ҳосил бўлади.



β-гидроксиэфир (5) протолиз натижасида ҳосил бўлади:



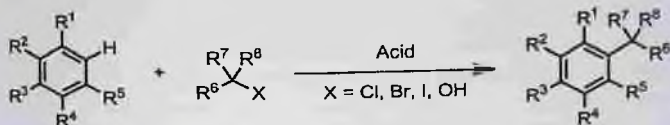
Fräter, G.; Müller, U.; Günther, W. (1984). "The stereoselective α -alkylation of chiral β -hydroxy esters and some applications thereof". *Tetrahedron*. 40 (8): 1269–1277.

Seebach, Dieter; Wasmuth, Daniel (1980). "Herstellung von erythro-2-Hydroxybernsteinsäure-Derivaten aus Apfelsäureester. Vorläufige Mitteilung". *Helvetica Chimica Acta (in German)*. 63 (1): 197–200.

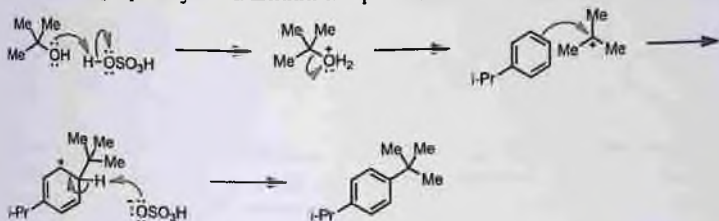
https://en.wikipedia.org/wiki/File:Outline_of_Frater-Seebach_alkylation.png

https://ru.aaz.wiki/wiki/Frater-Seebach_alkylation

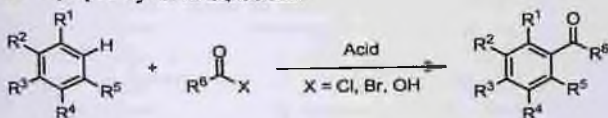
510. Фридель - Крафтс реакцияси. Friedel-Crafts reaction, 1877-1878. Ароматик бирикмаларни кислота табиатига эга бўлган катализаторлар, масалан, AlCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 , минерал кислоталар, оксидлар, катионалмашинувчи смолалар иштирокида алкиллаш ва ациллаш усули. Алкилловчи агентлар сифатида алкилгалогенидлар, олефинлар, спиртлар, мураккаб эфирлар; ацилловчи агентлар сифатида эса карбон кислоталар, уларнинг галогенангидридлари ва ангидридлари ишлатилади. Фридель-Крафтс бўйича алкиллаш:



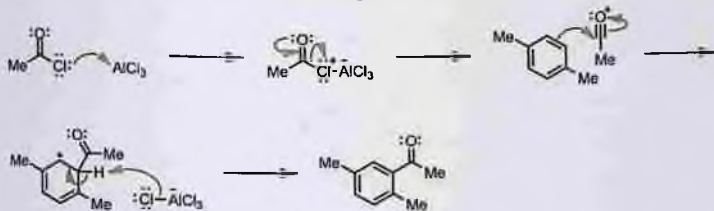
Фридель-Крафтс буйича алкиллаш реакциясининг механизми:



Фридель -Крафтс буйича ациллаш:



Фридель -Крафтс буйича ациллаш реакциясининг механизми:



Фридель - Крафтс реакцияси - ароматик ядрога типик электрофил ўрин олишдир, катализаторнинг вазифаси хужум қилувчи заррачани - алкил- ёки ацил катионини ҳосил қилиб беришдан иборат. Реакция француз кимёгари Шарль Фридель (1832-1899) ва америкалик кимёгар Джеймс Мейсон Крафтс (1839-1917) шарафига номланган.

C. Friedel, J. M. Crafts. - *Compt. Rend.* 84, 1392, 1450 (1877).

C. C. Price, *Org. React.* 3, 1 (1946).

G. A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, vol. 1-4 (Interscience, New York, 1963-1965).

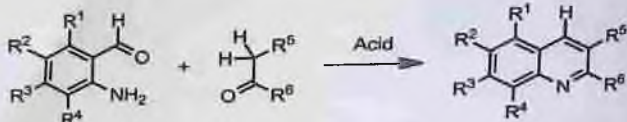
J. K. Groves, *Chem. Soc. Rev.* 1, 73 (1972).

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/1-47>

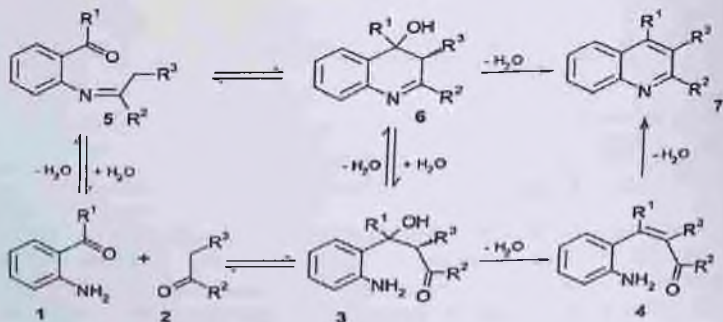
<https://synarchive.com/named-reactions/friedel-crafts-acylation>

<https://synarchive.com/named-reactions/friedel-crafts-acylation>

511. Фридлендер синтези. Friedländer synthesis, 1882. Ароматик о-аминокарбонил бирикмаларнинг молекуласида $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ группасини тутган моддалар билан конденсацияси натижасида хинолин ҳосилаларини олиш:



Реакциянинг механизми. Ушбу реакция учун иккита механизм таклиф этилган. Биринчи механизм бўйича 2-амин алмашинган карбонил бирикма (1) ва карбонил бирикма (2) реакция тезлигини чекловчи босқичда ўзаро таъсирлашиб, альдол аддуктини (3) ҳосил қилади. Ушбу оралиқ модда (3) элиминланиш реакцияси давомида сувни йўқотиб (4) карбонил моддасини ҳосил қилади, сўнгра имин ҳосил қилиши натижасида яна сувни йўқотиб хинолинга (7) айланади. Иккинчи механизм бўйича биринчи босқич – Шифф асосининг ҳосил бўлиши (5) га олиб келади, кетидан альдол реакцияси натижасида (6) ҳосил бўлади, ва сув ажралиб чиқиши билан (7) ҳосил бўлади.



Реакция немис кимёгари Пауль Фридлендер (1857-1923) шарафига номланган.

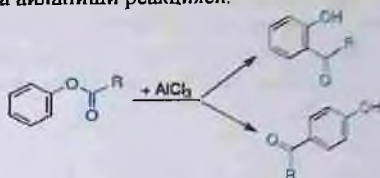
Friedländer, P. (1882). "Ueber o-Amidobenzaldehyd". *Chemische Berichte*. 15(2): 2572-75.
Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 4, М., 1955, с. 35; там же, т. 7, М., 1965, с. 171.

Fergstrom F., "Chem. Rev.", 1944, v. 35, p. 151.

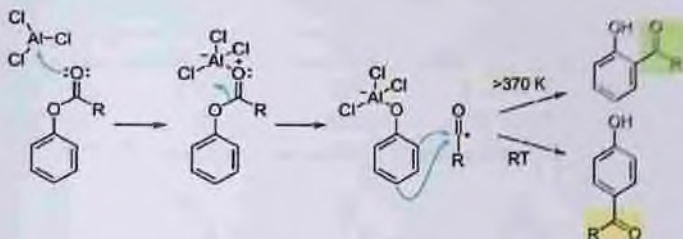
<https://xumuk.ru/encyklopedia/24913.html>

<https://synarchive.com/named-reactions/friedlaender-synthesis>

512. Фрис қайта гурухланиши. Fries rearrangement. 1908. Фенолларнинг мураккаб эфирларининг юкори температура ва катализатор сифатида Льюис кислоталари иштирокида 2- ва 4- ацилфенолларга айланиши реакцияси.



Реакциянинг механизми. Фрис қайта гурухланишининг механизми тўлиқ аниқланмаган. Реакциянинг бориши эритувчи ва субстратга боғлиқ эмас. Ҳозирда қабул қилинган механизм брасик карбокатион ҳосил бўлишини ўз ичига олади:



Қайта гурухланиш 1908 йилда немис кимёгари Карл Теофил Фрис (1875-1962) тарафидан очилган.

Fries, K.; Finck, G. (1908). "Über Homologe des Cumarons und ihre Abkömmlinge". *Chemische Berichte*. 41 (3): 4271–4284.

Fries, K.; Pfaffendorf, W. (1910). "Über ein Kondensationsprodukt des Cumarons und seine Umwandlung in Oxindirubin". *Chemische Berichte*. 43 (1): 212–219.

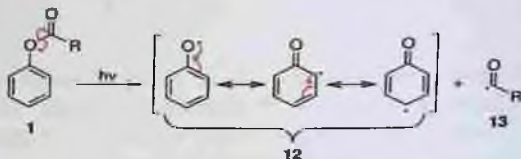
Р. Моррисон, Р. Бойд. *Органическая химия* / пер. с англ. В.М. Демьянович и В.А. Смирта; под ред. И.К. Коробичиной. — М.: Мир, 1974. — 1132 с.

https://en.wikipedia.org/wiki/Fries_rearrangement

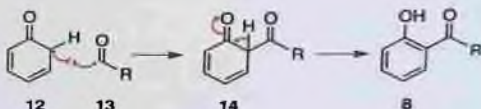
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/fries-rearrangement.htm>

513. Фрис фотореакцияси. Photo-Fries rearrangement. Фрис реакциясини катализаторсиз ҳам ўтказиш мумкин. Бунда қайта гурухланиш "Фрис фотореакцияси" деб номланади ва кўгўли эритувчиларда (масалан, метанолда) нурланиш остида олиб борилади. Тўлқин узунлиги 280—340 нм бўлган ёруғлик нури билан таъсир этилади.

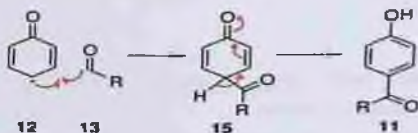
Реакциянинг механизми. Дастлаб нурланиш таъсирида $AgO-COR$ боғининг гомолитик узилиши содир бўлади. Маҳсулот сифатида бир жуфт синглет радикаллар ҳосил бўлади, улар эритувчи молекулалари ташкил этган “қафас”да қолади, шунинг учун ушбу механизмни ички молекуляр дейиш мумкин. Радикаллар охириги маҳсулотни ҳосил қилиб ўзаро таъсирлашишга ёки рекомбинацияланишга мажбур, маҳсулот орто- ёки пара-изомер бўлиши мумкин.



Биринчи босқич



Иккинчи босқич; орто-ҳолатга ҳужум



Иккинчи босқич; пара-ҳолатга ҳужум

Реакция немис кимёгари Карл Теофил Фрис (1875-1962) тарафидан очилган.

IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (2006-) "photo-Fries rearrangement".

Ballaś, Daniel (5 January 2007). "Photo-Fries Rearrangement and Related Photochemical [1,4]-Shifts ($j = 3, 5, 7$) of Carbonyl and Sulfonyl Groups". *Advances in Photochemistry*. 8: 109-159.

Введение в фотохимию органических соединений / под ред. Г.О. Беккера и А.В. Ельцова. — Л.: Химия. 1976. — 384 с.

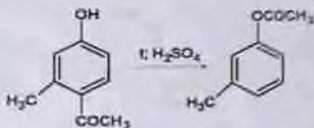
http://en.wikipedia.org/wiki/Fries_rearrangement

<http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/fries-rearrangement.shtml>

514. Фрис ретрореакцияси. Fries retro reaction. Орто-ҳолатда алкилгрупасини тутган п-оксикетонларни фосфат, сульфат ёки камфорасульфон кислоталари иштирокида қиздириш натижасида

улар Фрис ретрореакциясига киришади, яъни метил-этерлар мураккаб эфирларини яхши унум билан ҳосил қилади. Фрис ретрореакциясини ацилфенолларни олишда мавжуд бўлган феноний кийинчиликлар нуқтаи назаридан тушунтириш мумкин.

Фрис ретрореакциясига мисол:



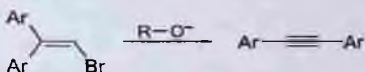
Реакция немис кимёгари Карл Теофил Фрис (1875-1962) шарафига номланган.

Адамс Р., Батман В., Джонсон Дж. и др. *Органические реакции. Сборник 1* / пер. с англ. М.А. Шлосберга. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1948.

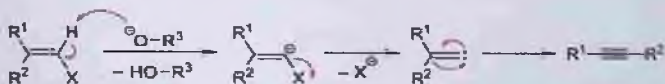
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File>

https://en.wikipedia.org/wiki/Fries_rearrangement

515. Фрич-Бутенберг-Вихель кайта гурухланиши. Fritsch-Buttenberg-Wiechell rearrangement (FBW), 1894. 1,1-Диарил-2-бром-алкенларнинг алкоксид каби кучли асослар таъсирида 1,2-диарил-алкинларга айланиши реакцияси. Ушбу кайта гурухланиш субстратларда алкил уриндошлари мавжуд бўлганда ҳам содир бўлади.



Реакциянинг механизми. Кучли асос винил водородини депротонлайди, сўнгра α-элиминланиш натижасида винил карбон ҳосил бўлади. 1,2-арилнинг миграцияси 1,2-диарилалкин маҳсулотини ҳосил қилади.



Реакция немис кимёгарлари Поль Эрнст Морниц Фрич (1850-1913), Вильгельм Пауль Буттенберг (1864-1946) ва Генрих Вихель шарафига номланган.

Paul Fritsch (1894). *Justus Liebig's Annalen der Chemie*. 270 (3), 319-322.

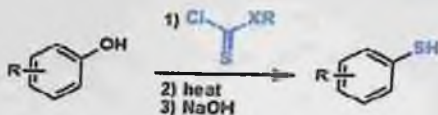
Buttenberg, W. P. (1894). *Justus Liebig's Annalen der Chemie*. 270 (3), 324-337.

Wiechell, H. (1894). *Justus Liebig's Annalen der Chemie*. 270 (3), 337-344.

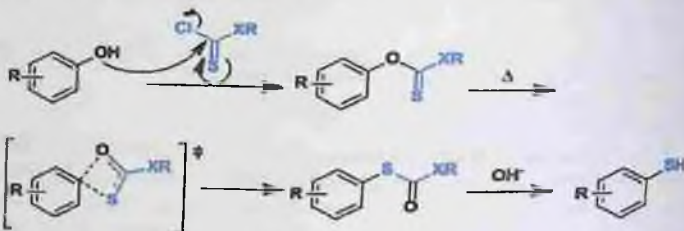
https://en.wikipedia.org/wiki/Fritsch-Buttenberg-Wiechell_rearrangement

<https://synarchive.com/named-reactions/fritsch-butenberg-wiechell-rearrangement/>

516. Фройденберг-Шёнберг тиофенол синтези. Freudenberg Schönberg Thiophenol Synthesis, 1927. Тегишли тиокарбамат ё тиокарбонатларнинг термик қайта гуруҳланиши ва кетидан гидролиз наижасида фенолларни тиофенолларга айлантириш мумкин:



Реакциянинг механизми:



Реакция немис кимёгарлари Карл Иоганн Фрейденберг (1886-1983) ва А. Шёнберг шарафига номланган.

Freudenberg, K. et al. Chem. Ber. 1927, 60, 232.

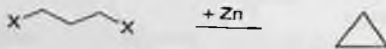
Schönberg, A. et al. Chem. Ber. 1930, 63, 178.

<https://en.chemi-station.com/reactions-2/2016/05/freudenberg-schonberg-thiophenol-synthesis.html>

517. Фройнд реакцияси. Freund Reaction, 1881. Очиқ занжирли дигалогеналканларга натрий (Фройнд реакцияси) ёки рух (Густавсон реакцияси) таъсир эттириш натижасида алициклик углеводородларни олиш:



Табиий газдан олинган пропанни хлорлаш натижасида олинган 1,3-дихлорпропан рух кукуни билан сувли спиртда каталитик микдордаги натрий йодид иштирокида циклизацияга учрайди:

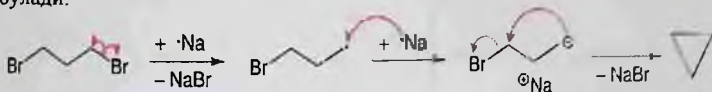


$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Фройнд реакциясининг шароитлари Вюрц реакциясининг шароитларига ўхшаш бўлсада, 1,3-дигалогенпропандан циклопропан

хосил бўлишини аксарият ҳолларда Густавсон вариациясини қўлдан келтириш билан ҳосил қилинади.

Реакциянинг механизми. 1,3-дигалогеналканларнинг натрий билан ички молекуляр алмашилиши натижасида циклопропан ҳосил бўлади:



1,3-Дихлор- ва 1,3-дийодпропан ҳам, 1,3-дибромпропан каби реакцияга киришади. Реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулотни таҳлил қила туриб, Фройнд уни триметилен деб атади, ва циклопропаннинг тузилишини тўғри аниқлади. Фройнд циклопропанни синтез қилгани билан машҳурдир. Реакция австриялик кимёгар Август Фройнд (1835–1892) шарафига номланган.

A. Freund, Monatsh. 3, 625 (1882);

G. Gustavson, J. Prakt. Chem. [2] 36, 300 (1887);

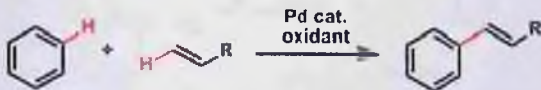
H. B. Hass et al., Ind. Eng. Chem. 28, 1178 (1936).

Фогель Е., Успехи химии, 1961, т.30, с.92.

<https://onlinelibrary.wiley.com>

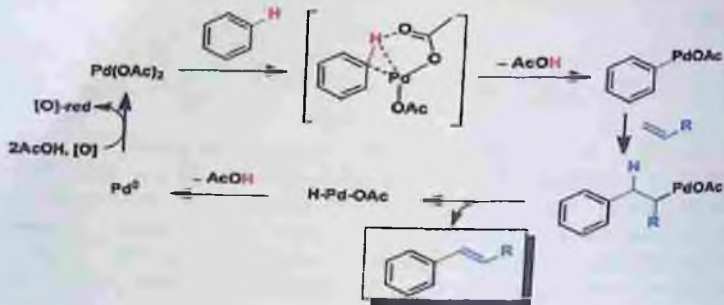
<https://www.drugfuture.com/Organic/NameReactions/ONRI46.htm>

518. Фудживара-Моритани реакцияси. Fujiwara–Moritani reaction, 1967. Палладийли катализаторлар иштирокида алмашинмаган ароматик ҳалқалар ва олефинларнинг тўғридан-тўғри бирикиши реакцияси. Реакция натижасида янги C-C боғи ҳосил бўлади. Ушбу реакция ўткинчи металллар иштирокида C-H боғининг активлаштирилиши билан ўтадиган реакциялардан биридир. Кимёвий ўзгаришлар нуқтаи назаридан бу реакция Мизороки-Хек оксидланишига (каранг) мос келади.



Реакциянинг механизми. Реакция Фридель-Крафтс жараёни бўйича ёки депротонланиш-металланиш мослашган жараёни бўйича палладий-арил катион комплексининг ҳосил бўлиши билан бошланади, бунда сирка кислотаси ажралиб чиқади. Сўнгра олефин палладий билан координацияланади ва 1,2-миграция орқали C-C боғини ҳосил қилади. β-гидриднинг ажралиши натижасида стирол типдаги маҳсулот ва палладий гидриди ҳосил бўлади. Палладий гидридининг ацетат таъсирида депротонланиши, яъни, H-Oас

жуфтининг қайтарувчан узилиши натижасида палладий (0) ҳосил бўлади. Ушбу палладий (0) оксидловчи, масалан, Cu (II) таъсирида яна қайтадан палладий (II) гача оксидланади ва яна бир бор каталитик циклдан ўтиши мумкин.



Реакцияни япон кимёгарлари Юзо Фудживара ва Ичиро Моритани 1967 йилда кашф этганлар.

Moritani, I.; Fujiwara, Y. *Tetrahedron Lett.* 1967, 8, 1119.

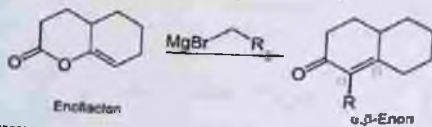
Fujiwara, Y.; Moritani, I.; Matsuda, M.; Teranishi, S. *Tetrahedron Lett.* 1968, 9, 633.

Fujiwara, Y.; Moritani, I.; Damo, S.; Asano, R.; Teranishi, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 7166.

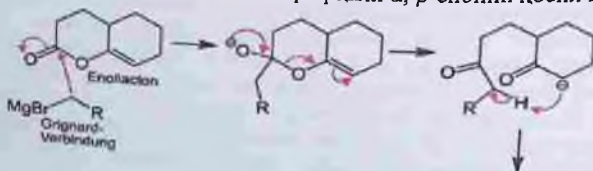
https://en.wikipedia.org/wiki/Fujiwara-Moritani_reaction

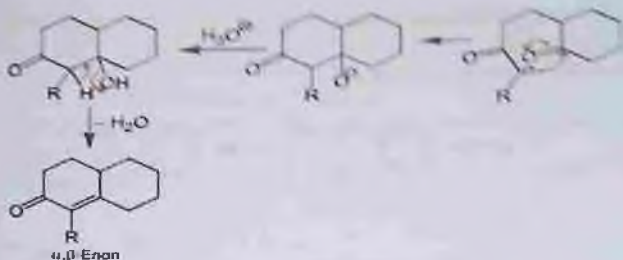
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015-04/fujiwara-moritani-reaction.html>

519. Фудзимото-Белло реакцияси. Fujimoto-Belleau reaction, 1951. Еноллактонлари ва бирламчи алкилгалогенидлардан ҳосил бўлган Гриньяр реактивларининг ўзаро таъсири натижасида циклик α -алмашинган α, β -туйинмаган кетонлар синтези.



Реакциянинг механизми. Таклиф этилган механизмда еноллактон турли оралик босқичлар орқали α, β -енонни ҳосил қилади.





Реакция америкалик япон кимёгари Джордж Ивао Фудзимото (1920) ва канадалик молекуляр-фармаколог Бернар Белло (1925-1989) шарафига номланган.

C. I. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1856 (1951);

B. Belleau, *ibid.* 5441.

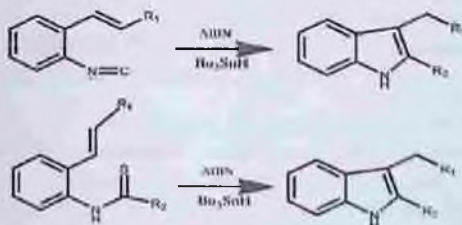
J. Weill-Raynal, *Synthesis* 1969, 49.

<http://www.chemistry.uq.edu.au/medreactions/15/>

<https://synthetix.com/med-reactions/fujimoto-belleau-reaction>

520. Фукуяма индол синтези. Fukuyama indole synthesis. 1984.

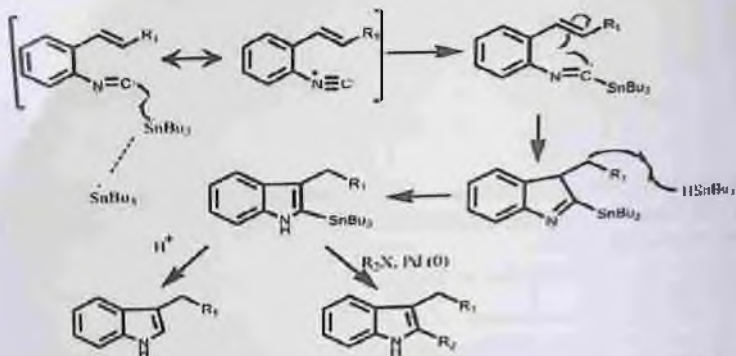
Фукуяма бўйича индол синтези қалай тутган катализаторлар иштирокида 2,3-диалтмашинган индоллар синтези бўйича универсал реакциядир. Реакцияда қўпинча қайтарувчи сифатида учбўтил қалай гидриди, радикаллар инициатори сифатида эса азобисизобутиронитрил (AIBN) ишлатилади. Радикал инициатори сифатида учэтилборан ҳам ишлатилиши мумкин.



Реакция орто-изоцианостирол ёки 2-алкенилтиоанилид ҳосил бўлиши билан бошланиши мумкин, қайд этилган шаклда модда ҳам ди-станноимидаил радикал орқали ўтаган радикал циклизация натижасида индолни ҳосил қилади. R группаси қатор эсос табиқатида эга бўлган ёки мураккаб эфир, ТНР оддий эфирлари ва β-кетонлар каби кислоталарга сезгир функционал группалардан иборат бўлади мумкин. Бундан ташқари, реакция стереоселектив ҳолда, ҳатто

кутилаётган маҳсулотни олиш учун ҳам дис-, ҳам транс-изомерларни ишлатиш мумкин.

Реакциянинг механизми:



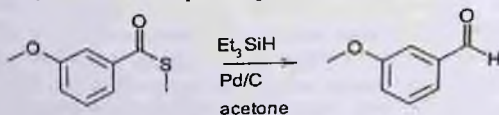
Реакциянинг механизми AIBN ёки уч этилборан ёрдамида учбутил қалай радикалининг ҳосил бўлиши билан бошланади (боскичма-боскич кетадиган механизмларнинг ҳеч бирида бу кўрсатилмаган). Радикал ҳужумидан сўнг о-изоциануглерод α -станноиминоил радикалини ҳосил қилади. Радикал циклизация натижасида беш аъзоли ҳалқа ҳосил бўлиб, кетидан қалайнинг янги радикали ҳам ҳосил бўлади. Реакциянинг якуний боскичи кутилаётган натижага боғлиқ. Ушбу реакция битта реактордаги синтез бўлиб, ўриндошлар табиатига кўра 50-98% унум билан ўтади.

Реакция япон кимёгари Тору Фукуяма (1948) шарафига номланган.

Fukuyama, T.; Chen, X.; Peng, G. (1994). "A Novel Tin-Mediated Indole Synthesis". *J. Am. Chem. Soc.* 116 (7): 3127–8

https://en.wikipedia.org/wiki/Fukuyama_indole_synthesis

521. Фукуяма қайтарилиши. Fukuyama Reduction, 1990. Тиозфирларни спиртларгача тўлиқ қайтармасдан, тўғридан-тўғри альдегидларгача айлантириш мумкин. Фукуяма реакцияси ёрдамида қайтарилиш жуда юмшоқ шароитларда содир бўлади.



Реакцияда иштирок этувчи моддалар турли функционал группаларга эга бўлиши мумкин, субстратнинг универсаллиги ҳам

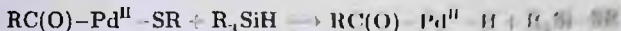
якори. Ушбу рақамлиқ амалиётни амалда қилишдан қўқиниб қолган бўлиши мумкин, чунки оқинилганлиги даражаси каришчи йилнинг қанчалик юқори бўлишига қараб даражаси аълогад. Халқимизда ҳам шундай бўлиши мумкин. Ушбу рақамлиқ амалиётни берувчи кам сонли вариантлардан бири шир.

Реакциянинг механизми. Реакциянинг *теоретик* катталик

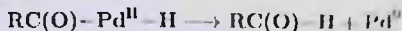
Оксидловчи қушнати:



Трансметалляцыя:



Қайтарилувчан ўзилиш:



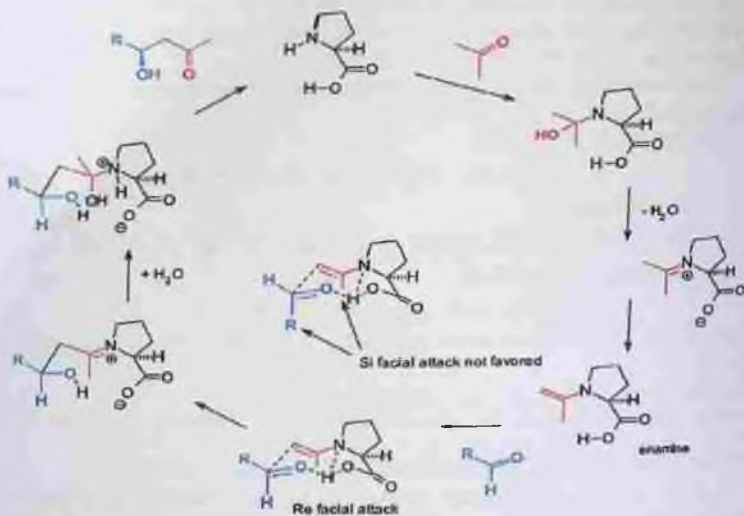
Реакцияни 1990 йилда япон кимёгари Тору Фукуяма (1948) янги
этан

Fukuyama, T. Lin, S.-C.; Li, L.J. *Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 7050.

Tokuyama, H.; Yokoshima, S.; Yamashita, T.; Lin, S.-C.; Li, L.; Fukuyama, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2002, 40, 1121.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/10/fukuyama-reduction.html>

Реакциянинг механизми:



Бу усул стероидлар ва бошқа энантиомер тоза молекулалар синтезида инструмент сифатида қўлланади. Келтирилаётган реакцияда курсатилганидек, табиатда учрайдиган хирал пролин альдол реакциясининг хирал катализаторидир. Молекулалараро реакциялар учун Barbas группаси тарафидан 2000 йилда таклиф этилган механизм енамин ҳосил бўлишига асосланган. Реакция *Hoffmann-La Roche* ва *Schering AG* компанияларининг тадқиқотчиси Золтан Джордж Хайос (1926) ва бошқалар шарафига номланган.

Z. G. Hajos, D. R. Parrish, German Patent DE 2102623 1971.

Hajos, Zoltan G. (1974). "Asymmetric synthesis of bicyclic intermediates of natural product chemistry". *The Journal of Organic Chemistry*. 39 (12): 1615–1621.

Eder, Ulrich (1971). "New Type of Asymmetric Cyclization to Optically Active Steroid CD Partial Structures". *Angewandte Chemie International Edition in English*. 10 (7): 496–497.

Zerong Wang in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, 31st Set, p. 1306, John Wiley and Sons Inc. 2009.

List, Benjamin (2000). "Proline-Catalyzed Direct Asymmetric Aldol Reactions". *Journal of the American Chemical Society*. 122 (10): 2395–2396.

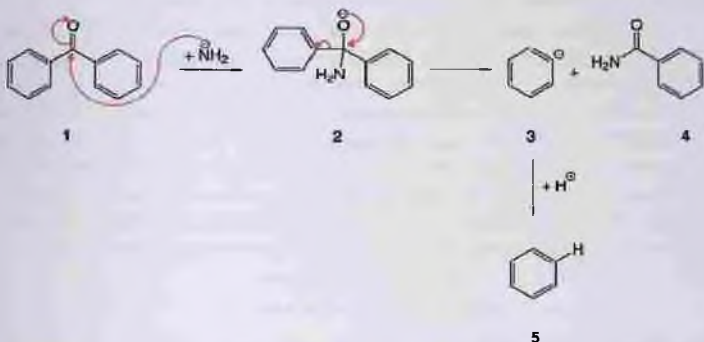
https://en.wikipedia.org/wiki/HajosParrishEderSauerWiechert_reaction

523. Халлер-Бауэр реакцияси. Haller–Bauer reaction, 1908. Енолизацияга учрамайдиган кетонларнинг алкан ва карбоксамидга парчаланиши реакцияси, шунинг учун Халлер-Бауэр парчаланиши ҳам дейилади. 1908 йилда Халлер ва Бауэр бензофенонга NaNH_2 ва

сув таъсир эттирилганда унинг бензол ва бензамидга парчаланишини кузатган эдилар.



Реакциянинг механизми тулиқ ўрганилмаган, бироқ, бензофеноннинг парчаланиши мисолида кўрсатиб берилиши мумкин. Натрий амидининг иони бензофенон (1) карбонил группасининг углеродига хужум қилиши натижасида тетраэдрик оралик маҳсулот (2) ҳосил бўлади. Кейинги босқичда оралик маҳсулотнинг парчаланиши натижасида ҳосил бўлган фенил-аниони ва бензамид (4) ҳосил бўлади. Фенил аниони (3) сув таъсирида нейтралланади ва реакциянинг яна бир маҳсулоти – бензол ҳосил бўлади. Реакция 1908 йилда француз кимёгари Альбен Халлер (1849-1925) ва Э.Бауэр тарафидан кашф этилган.



Haller, A.; Bauer, E. *Compt. Rend.* 1908, 147, 824–829.

Gilday, J. P.; Gallucci, J. C.; Paquette, L. A. *J. Org. Chem.* 1989, 54, 1399–1408.

https://link.springer.com/journal/10.1007/978-3-642-01053-8_118

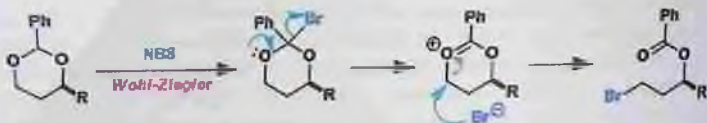
<https://second.wiki/wiki/haller-bauer-reaktion>

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR170.htm>

524. Ханессиян-Хуллар реакцияси. Hanessian-Hullar Reaction, 1966. Бензилиденацеталларни N-бромосукцинимид билан қайта ишланганда ҳалқанинг оксидловчи очилиши содир бўлади. Бром ҳосил бўлаётган маҳсулотнинг стерик кам қийинлашган тарафида жойлашиб қолади:



Реакциянинг механизми. Реакциянинг биринчи босқичи Воль-Циглер бўйича бромланишдан иборат:



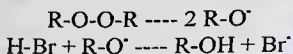
Реакция америкалик кимёгар Теодор Ли Хуллар (1935) тарафидан очилган.

Failla, D. L.; Hullar, T. L.; Siskin, S. B. *Chem. Commun.* 1966, 716.

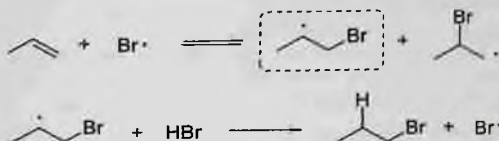
Hanessian, S. *Carbohydrate Res.* 1966, 2, 86.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2016-03/hanessian-hullar-reaction.html>

525. Хараш пероксид эффекти. Peroxide effect of Kharasch, 1932. Хараш эффекти (Караш эффекти, пероксид эффекти) – кислород ёки пероксидлар иштирокида алкенларга галогенводородларнинг бириктишидаги региоселективликнинг ўзгариши. 1933 йилда М.Хараш ва Ф.Майо тарафидан тавсифланган ушбу эффект Марковников қондасига формал мос келмайдиган аномал маҳсулотнинг ҳосил бўлишини билдиради. Бу эффект реакция механизмининг ўзгариши билан боғлиқ деб ҳисобланади, айнан бу ҳолатда реакция электрофил бириктиш сифатида эмас, балки радикал бириктиш тарзида ўтади.



Реакциянинг механизми. Галогенводородларнинг пероксид иштирокида алкенларга бириктиш радикал механизм бўйича ўтади. Пероксид катализаторининг парчаланиши натижасида ҳосил бўлган радикал R реакциянинг инициация босқичида галогенводороддан водород атомининг узилишга олиб келади, ушбу водород атоми реакциянинг иккинчи босқичида C=C қўшбоғига бирикади ва иккита изомер алкил радикаллари ҳосил қилади. Кўпроқ алмашинган, барқарор радикал устун бўлиб, кейинчалик галогенводород билан алкилгалогенид ва занжирли радикал реакциясини давом эттирувчи галоген атоми ҳосил қилиб таъсирлашади. Пероксид эффекти америкалик кимёгар Моррис Селиг Хараш (1895-1957) шарафига номланган.



Kharasch, M.; Jensen, E.; Urry, W. (1945). "Addition of Carbon Tetrachloride and Chloroform to Olefins". *Science*. 102 (2640): 128.

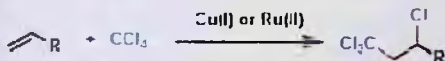
Kharasch, M. S.; Jensen, E. V.; Urry, W. H. (1947). "Reactions of Atoms and Free Radicals in Solution. X. The Addition of Polyhalomethanes to Olefins". *Journal of the American Chemical Society*. 69 (5): 1100.

Kharasch, M. S.; Urry, W. H.; Jensen, E. V. (1945). "Addition of Derivatives of Chlorinated Acetic Acids to Olefins". *Journal of the American Chemical Society*. 67 (9): 1626.

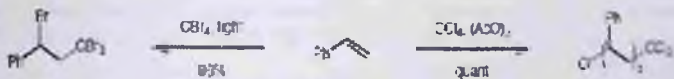
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/02/kharasch-addition.html>

https://en.wikipedia.org/wiki/Kharasch_addition

526. Хараш бирикishi. Kharasch Addition, 1945. Хараш бирикishi — полигалогенланган бирикмаларнинг алкенларга бирикishiдир. Ушбу реакция хақида Моррис Хараш 1940-йилларнинг бошларида хабар берган ва бугунги кунда бу реакция Хараш бирикishi ёки атом кўчирилиши билан ўтувчи радикал бирикish (ATRA - atom transfer radical addition) номлари билан маълум:



Тарихан ATRA реакциялари радикал инициаторлари иштирокida ва ёруғлик таъсирида олиб борилган. Хараш ўзининг янги радикал реакциясида бир нечта радикал электрофиллардан фойдалангани хақида хабар берган:



Fe, Ru, Co, Ni ва Cu каби ўткинчи металлларнинг комплекслари галогенни кўчириб ўтказишда айниқса самарали агентлар ҳисобланади. Реакцияда турли алкенлар ва алкилгалогенидлардан фойдаланиб, молкулалараро ёки ички молекуляр бирикishни олиб бориш мумкин. Атом кўчирилиши билан ўтувчи радикал циклизация (ATRC - atom transfer radical cyclization) ушбу реакциянинг айниқса эътиборга молик инструментиدير, чунки ундан фойдаланиш функционалланган ҳалқали системаларни синтез қилиш имконини

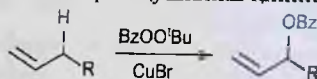
беради. Реакция америкалик кимёгар Моррис Селиг Хараш (1895-1957) шарафига номланган

Kharasch, M.; Jensen, E.; Urry, W. *Science* 1945, 102, 128.

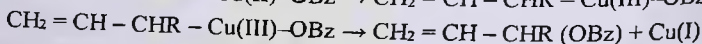
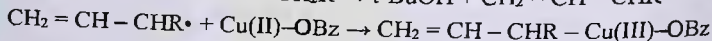
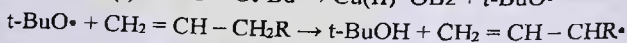
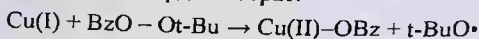
Kharasch, M. S.; Jensen, E. V.; Urry, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 1100. Kharasch, M. S.; Kuderna, B. M.; Urry, W. J. *Org. Chem.* 1948, 13, 895.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/02/kharasch-addition.html>

527. Хараш-Сосновский оксидланиши. Kharasch-Sosnovsky Oxidation, 1958. Аллил алкенларнинг мис катализатори ва пероксиэфир (масалан, учламчи бутилпероксибензоат) ёки пероксид иштирокида аллил спиртларигача оксидланиши реакцияси. Хирал лигандлар C-H боғини активлаштириш ҳисобига C-O боғини ҳосил қилиб, реакцияни асимметрик қилиш учун ишлатилиши мумкин. Бу муҳим аҳамиятга эга, чунки оралик ҳолат симметрик бўлгани учун, аллил группаларига асимметрик қўшилиш қийин ўтади.



Реакциянинг механизми оралик радикал маҳсулотларни ва оксидланиш даражаси I, II ва III бўлган мис бирикмаларини ўз ичига олади ва қуйидаги босқичлардан иборат:



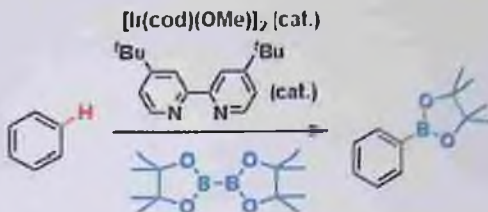
Cu (I) катализаторининг регенерацияси ва маҳсулотнинг ҳосил бўлишини ўз ичига олган мис (III) оралик маҳсулотининг қайтариловчи йўқотилишидан иборат бўлган реакциянинг якуний босқичи етти аъзоли оралик ҳолат орқали ўтади. Реакция америкалик кимёгар Моррис Селиг Хараш (1895-1957) ва Джордж Сосновский (1921-2018) шарафига номланган.

Kharasch, M. S.; Sosnovsky, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80 756.

Rawlinson, D. J.; Sosnovsky, G. *Synthesis* 1972, 1.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/02/kharasch-sosnovsky-oxidation.html>

528. Хартвиг-Мияура реакцияси. Hartwig-Miyaura C-H Borylation, 1992. Электрондонор бидентант лигандлар билан бириккан иридийли катализаторлар галогенланмаган ароматик ҳалқаларнинг C-H боғларини тўғридан-тўғри борлашга ёрдам беради.



Борорганик бирикмалар турли кимёвий реакцияларнинг реагенти сифатида шубҳасиз қимматлидир. С-Н боғини борлашнинг региоселективлиги ароматик ҳалқадаги ўриндошларнинг стерик хоссаларига жуда сезгир бўлади. Шу сабабли йўналтирилган орто-металлаш ва Фридель-Крафтс реакциясига ўхшаш реакциялардан фарқли равишда ушбу реакцияда мета-селектив функционализация содир бўлиши имконияти мавжуд. Реакция америкалик кимёгар Дэйв Хартвиг (1964) ва япон кимёгари Норио Мияура (1946) шарафига номланган.

Hartwig, J. F. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 1992.

Hartwig, J. F. *Acc. Chem. Res.* 2012, 45, 864.

Ros, A.; Fernandez, R.; Lassaletta, J. M. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 3229.

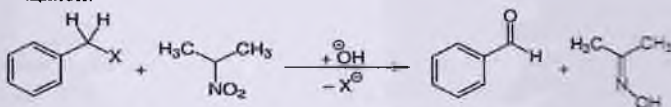
Shinokubo, H. *Proc. Jpn. Acad. Ser. B.* 2014, 90, 1.

Yang, J. *Org. Biomol. Chem.* 2015, 13, 1930.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015/10/hartwig-miyaura-c-h-borylation.html>

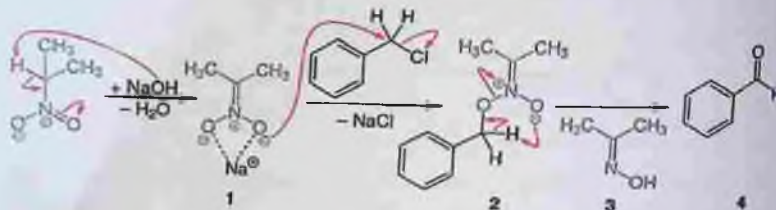
529. Хасс-Бендер оксидланиши. Hass-Bender oxidation. 1949

Оксидловчи сифатида 2-нитропропаннинг натрийли тузи иштирокда бензилгалогенидларнинг бензальдегидларгача оксидланиши реакцияси.



Реакциянинг механизми. Реакция жараёни 2-нитропропаннинг α-углеродида депротонланиши ва резонанс-барқарорлашган анион ҳосил бўлиши билан бошланади. Сўнггра бу модда бензилгалогенид учун S_N2 алмашилиш реакциясини бошлаб беради. Нитроэтил группасининг депротонланган углерод атоми нуклеофил атом бўлган нироальдол реакциясидан фарқли ўларок, ушбу реакцияда нитрогруппанинг кислород атоми бензил углеродига ҳужум қилади. Сўнггра о-бензил структураси бензальдегидни ва қўшимча маҳсулот сифатида диметил оксимни ҳосил қилиб перициклик реакцияга киришади. Ушбу реакция дастлаб бензил бирикмалари учун ишлаб

чикилган бўлсада, лекин, тегишли α,β -енонларни ва еналларни ҳосил бўлиши билан ўтувчи аллилгалогенидлари учун ҳам қўлланади.



Реакция америкалик кимёгарлар Генри Бон Хасс (1902-1987) ва Майрон Ли Бендер (1924-1988) шарафига номланган.

Haas, Henry B.; Bender, Myron L. (1949). "The Reaction of Benzyl Halides with the Sodium Salt of 2-Nitropropane. A General Synthesis of Substituted Benzaldehydes". *J. Am. Chem. Soc.* 71 (5): 1767-1769.

https://en.wikipedia.org/wiki/Hauser-Kraus_annulation

530. Хаузер-Краус аннуляцияси. Hauser-Kraus Annulation, 1977. Михаэль конденсацияси ва Дикман конденсацияси ёрдамида фталид-анионлари ва α,β -гүйинмаган карбонил бирикмаларидан нафталин гидрохинонларининг синтези Хаузер-Краус аннуляцияси номи билан маълум. Бу реакция қўпинча поликетид бирикмалар синтезида қўлланилади.



Техник жиҳатдан Хаузер циклизацияси сульфон группасидан фойдаланади, Краус циклизацияси эса циан группасидан фойдаланади. Иккинчи ҳолатда (циан группасидан фойдаланилганда) стерик тўсиқларнинг камлиги туфайли реакциянинг унуми юқори бўлади. Фталидлар ўрнига мураккаб о-метилбензоат эфирлари ишлатилганда реакция Стентон-Вайнреб циклизацияси деб номланган. Бунда реакция маҳсулотлари сифатида нафтоллар ҳосил бўлади.

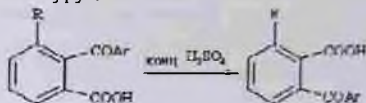
Hauser, F. M.; Rhee, R. J. *Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 4533.

Hauser, F. M.; Rhee, R. J. *Org. Chem.* 1978, 43, 178.

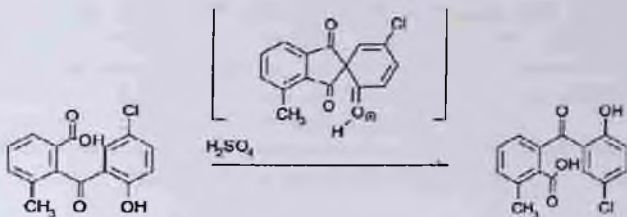
Kraus, G. A.; Sugimoto, H. *Tetrahedron Lett.* 1978, 19, 2263.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015/10/hauser-kraus-annulation.html>

531. Хаяши қайта гурухланиши. Hayashi Rearrangement, 1927. Концентрланган сульфат кислота таъсирида 3-алмашинган 2-ароилбензой кислоталарнинг 6-алмашинган 2-ароилбензой кислоталарга қайта гурухланиши.



Реакциянинг механизми. Бу реакция ацилий электрофил ионига оралиқ спиро-маҳсулот ҳужуми билан ўтади:

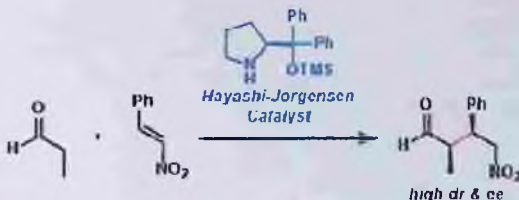


Реакцияни 1927 йилда япон кимёгари Мосуке Хаяши (1895-1990) очган.

Mosuke Hayashi (1927). "A new isomerism of halogenohydroxybenzoyltoluic acids". *Journal of the Chemical Society*: 2516.

https://en.wikipedia.org/wiki/Hayashi_rearrangement

532. Хаяши-Йоргенсен катализатори. Hayashi-Jørgensen Catalyst, 2005. Диарилпролинолнинг силл эфирлари бўлган органик катализаторлар альдегидларнинг турли асимметрик реакцияларини, актив енамин ва (ёки) оралиқ иминий маҳсулотларини ҳосил қилиб, енгиллаштиради. Ушбу катализаторлар одатда уларга прототип бўлган пролин катализаторларига нисбатан анча актив ва органик эритувчиларда яхши эрийди.

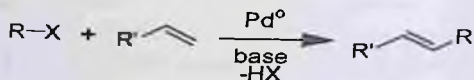


Ушбу катализаторлар бир-биридан мустақил равишда ва деярли бир вақтда Хаяши ва Йоргенсен тарафидан ишлаб чиқилган. Иминий ҳосил бўлиши билан ўтадиган реакцияларда қўлланадиган МакМиллан катализаторларига нисбатан, Хаяши-Йоргенсен катализаторлари енамин ҳосил бўлиши билан ўтадиган реакцияларда самаралироқдир. Реакция япон кимёгари Мосуке Хаяши (1895-1990) ва даниялик кимёгар Карл Анкер Йоргенсен (1955) шарафига номланган.

Marigo M.; Wabnitz T. C.; Fielenbach D.; Jorgensen K. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 794.

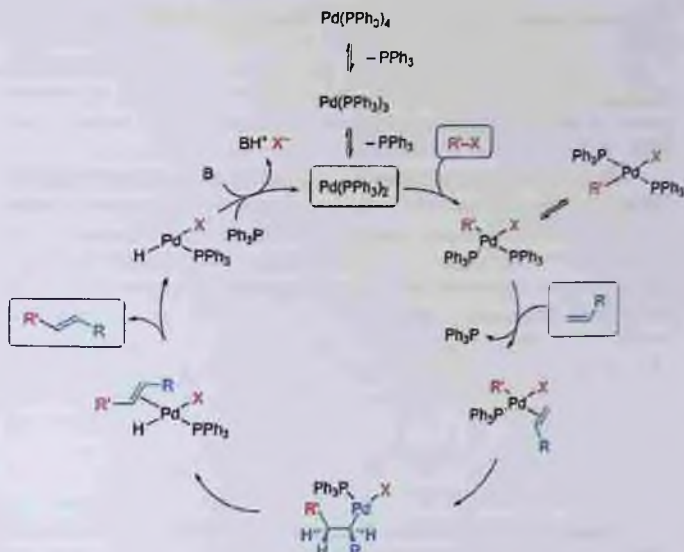
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015/11/hayashi-jorgensen-catalyst.html>

533. Хек реакцияси. Heck Reaction, 1968. Қўш боғида ҳеч бўлмаганда битта водороди бўлган алкенларнинг палладий комплекслари иштирокида алкил- ва арилгалогенидлар билан бирикиши ва алмашинган алкенларни олиш реакцияси. Бу реакция $Pd(0)/Pd(II)$ каталитик циклидан сўнг углерод-углерод боғи ҳосил бўлиши билан ўтувчи биринчи реакциядир, ваҳоланки, бошқа кросс-бирикиш реакцияларида ҳам $Pd(0)$ катализатори ишлатилган эди.



Реакциянинг механизми: Биринчи босқичда галогениднинг тўйинмаган палладий атомига оксидланувчи боғланиши натижасида алкил (арил) палладийли интермедиат ҳосил бўлади. Сўнгра, $C-Pd$ боғига алкеннинг координацияланиши ва бирикиши содир бўлади. Бунда палладийнинг оксидланиш даражаси 0 дан +2 гача ортади. Ниҳоят, реакциянинг учинчи босқичида β -элиминланишдан сўнг реакциянинг маҳсулоти ҳосил бўлади, ва асос таъсирида катализатор регенерацияланади.

Хек реакцияси Мизороки-Хек реакцияси деб ҳам аталади. Ҳутому Мизорокининг 1971 йилда эълон қилган оригинал реакциясида йодбензол ва стиrolнинг $120^\circ C$ (автоклав) температурада метанолда, калий ацетати ва палладий хлориди иштирокида ўзаро таъсирлашганда стильбен ҳосил бўлиши кўрсатилган. Бу иш Фудживаранинг (1967) ва Хекнинг (1969) аввалги ишларининг давоми эди.



Реакцияни америкалик кимёгар, Нобель мукофотининг лауреати (2010) Ричард Фредерик Хек (1931-2015) кашф этган.

Heck R. F. *Acylation, methylation, and carboxyalkylation of olefins by Group VIII metal derivatives* (англ.) // *J. Am. Chem. Soc.* — 1968. — Vol. 90, no. 20. — P. 5518—5526.

Heck R. F. *Mechanism of arylation and carbomethoxylation of olefins with organopalladium compounds* (англ.) // *J. Am. Chem. Soc.* — 1969. — Vol. 91, no. 24. — P. 6707—6714.

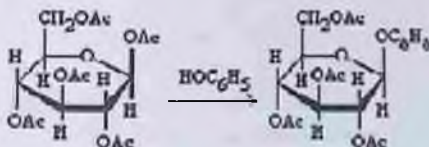
Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1971, 44, 581. (b) Heck, R. F.; Nolley, J. P., Jr. *J. Org. Chem.* 1972, 37, 2320.

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/178>

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/heck-reaction.shtm>

https://en.wikipedia.org/wiki/Heck_reaction

534. Хельферих усули. Heflerich Method, 1933. Рух хлориди иштирокида углеводларнинг тулиқ ацетатларини феноллар билан суюклантириш натижасида о-арилгликозидларни олиш. Реакцияга турли феноллар ва нафтоллар киришади:



Реакцияни немис кимёгари Бурхардт Хельферих (1887-1982) кашф этган.

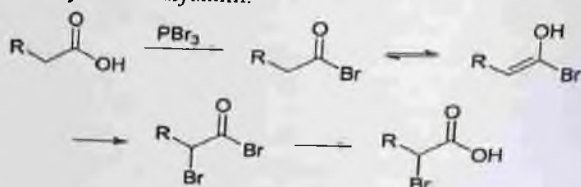
B. Helferich and E. Schmitz-Hillebrecht, Ber. 66, 378 (1933).

Кочетков Н.К. Химия углеводов, Химия. 1967, с.215.

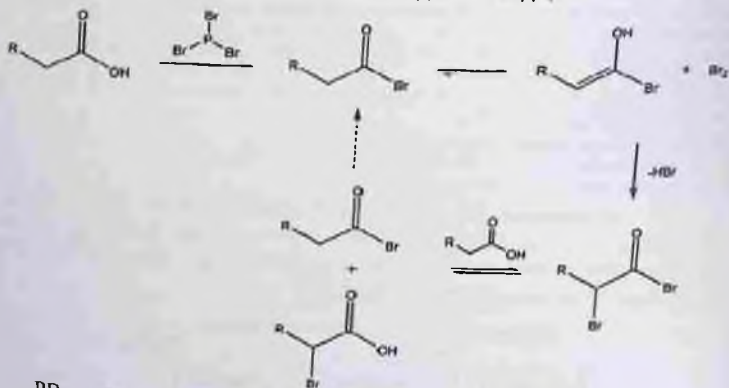
<https://www.drugfuture.com/organicchemistry/reactions/ONR179.htm>

https://en.wikipedia.org/wiki/Helferich_method

535. Хель-Фольгард-Зелинский галогенланиши. Hell-Volhard-Zelinsky Halogenation, 1887. Қизил фосфор иштирокида карбон кислоталарни галогенлар таъсирида α -галогенлаш. Галоген мул олинганда α -галогенкарбон кислоталарнинг галогенангидридлари ҳосил бўлади. Уларга сув ёки спирт таъсир эттириб кислота ёки эфир шаклига осон ўтказиш мумкин.



Реакциянинг механизми. Бошқа галогенланиш реакцияларидан фарқли равишда, ушбу реакция галоген таъсирини ўтади. Реакция каталитик миқдорда PBr_3 қўшилиши билан бошланади, ва сўнгра бир моляр эквивалент Br_2 қўшилиши билан давом этади.



PBr_3 таъсирида карбоксил группанинг гидроксيلي бромидга алмашинади, ва натижада карбон кислотанинг бромиди ҳосил бўлади.

Сунгра ацилбромид, енолга таутомеризацияланиши мумкин. Енол шакли Br_2 билан осон реакцияга киришиб, иккинчи марта α -ҳолатга бромланади. Нейтралдан кучсиз кислотали муҳитгача бўлган сувли эритмада α -бромацилбромиднинг гидролизи спонтан равишда α -бромкарбон кислотанинг ҳосил бўлиши билан нуклеофил ацил алмашиниш каби содир бўлади. Сувли эритма ишлатилиши керак бўлса, PBr_3 нинг тулиқ моляр эквивалентини ишлатиш зарур, чунки каталитик занжир узилиши мумкин. Агар нуклеофил эритувчининг озроқ миқдори мавжуд бўлса α -бромацилбромиднинг карбон кислота билан реакцияси натижасида α -бромкарбон кислота ҳосил бўлади ва оралик маҳсулот бўлган ацилбромид регенерацияланади. Амалиётда реакциянинг суи кинетикасини тезлаштириш учун кўпинча PBr_3 нинг моляр эквиваленти ишлатилади. Реакция немис кимёгарлари Карл Магнус фон Хель (1849–1926), Якоб Фольхард (1834–1910) ва рус кимёгари Николай Дмитриевич Зелинский (1861–1953) шарафига номланган.

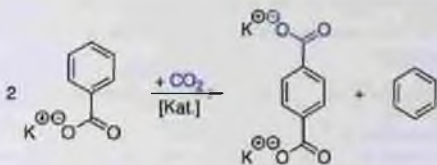
C. Hell, Ber. 14, 891 (1881); J. Volhard, Ann. 242, 141 (1887).

N. Zelinsky, Ber. 20, 2026 (1887).

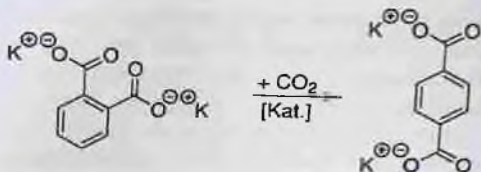
https://en.wikipedia.org/wiki/Hell%E2%80%93Volhard%E2%80%93Zelinsky_haloacetylation

<https://byjus.com/chemistry/hell-volhard-zelinsky-reaction-mechanism>

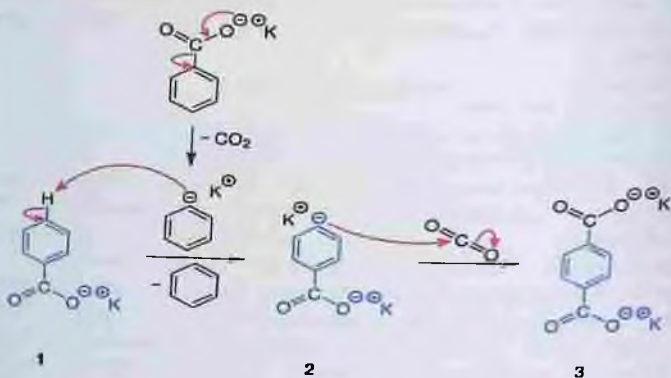
536. Хенкель реакцияси. Henkel Reaction, 1952. Ароматик кислоталар, 1,2-дикарбон кислоталар тузларининг CO_2 атмосферасида, катализатор иштирокида 1,4-дикарбон кислоталарнинг тузларини ҳосил қилиб термик изомерланиши Реакция шароитларида намлиқ, кислород ва кислоталар бўлмаслиги керак. Ароматик карбон кислотанинг ишқорий тузи (калий бензоат) CO_2 қўшилганда термокаталитик диспропорцияланиш натижасида 1,4-дикарбон кислота тузига (калий терефталатига) ва тегишли ароматик бирикмага – бензолга айланади:



Альтернатива тарзида, ароматик 1,2-дикарбон кислотанинг ишқорий тузи, бу ерда фталъ кислотаси, CO_2 қўшилганда ароматик 1,4-дикарбон кислотасининг, бу ерда терефталъ кислотасининг, ишқорий тузига айланиши мумкин:



Реакциянинг механизми. Дастлаб калий бензоати (1) CO_2 ни ажратиб, депротонланган бензолга айланади. Ушбу анион иккинчи молекула калий бензоатининг пара-ҳолатини депротонлайди. Бу калий бензоатининг (2) ва бензолнинг пара ҳолатларининг депротонланишига олиб келади. Калий бензоатининг аниони (2) сўнгра CO_2 билан ўзаро таъсирлашиб, калий терефталатининг (3) ҳосил бўлишига олиб келади.



Реакцияни 1952 йилда немис кимёгари, *Henkel & Cie. GmbH* компаниясининг ходими Бернхард Раеке очган. Терефталъ кислотасининг шу тарзда саноатда олиниши Б. Раеке тарафидан патентланган (1955).

B. Raecke Ger. pats. 936,036 (1952) and 958,920 (1952) to Henkel & Cie.

H. B. Watson, Chem. Revs. 7, 180 (1930).

C. S. Marvel, Org. Syntheses 21, 74 (1941).

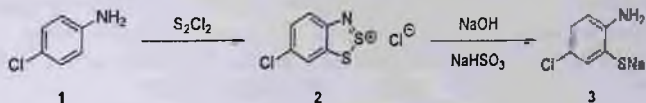
B. Raecke, Angew. Chem. 70, 1 (1958);

<https://en.wikipedia.org/wiki/Herz-Reaktion>

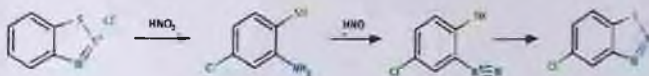
www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR181.htm

537. Херц реакцияси. Herz Reaction, 1922. 2-Аминотиофенолларни ароматик аминлардан синтез қилиш усули. Дитиодихлориднинг анилинлар (1) билан реакцияси натижасида

1,2,3-бензодитиазолий тузлари (2, Херц тузлари) ҳосил бўлиб, кетидан дитиазолий циклининг парчаланиши юз беради:



Реакцияга турли ароматик ва гетероароматик аминлар, ҳамда уларнинг N-ацил ҳосилалари (N-ацетил-2-нафтиламин, 3- ва 4-аминоизохинолинлар) киришади. Анилиннинг ўзи Херц реакцияси шароитларида аминогруппага нисбатан пара-холотга хлорланади, пара-алмашинган анилинлар эса ушбу шароитларда хлорланишга учрамайди. Херц тузларининг гидролизи шароитларига қараб турли маҳсулотлар ҳосил бўлиши мумкин. Масалан, Херц тузларига нитрат кислота таъсирида ароматик ҳалқанинг хлорланиши билан бирга тузларнинг 1,2,3-бензотиадиазолларга қайта гуруҳланиши кузатилади, реакция 1,2,3-бензодитиазолий циклининг очилиши ва кетидан аминогруппанинг диазотланиши ва диазоний группасининг тиол группасига ички молекуляр электрофил бирикиши билан ўтади:



Бирок, Херц тузлари гидролизининг асосий усули натрий гидроксиди ёки кучли ишқорий муҳитдаги натрий бисульфитининг таъсиридаги реакция бўлиб, унинг натижасида 2-аминотиофенолятлар ҳосил бўлади. Реакция немис кимёгари Ричард Херц (1867-1936) шарафига номланган.

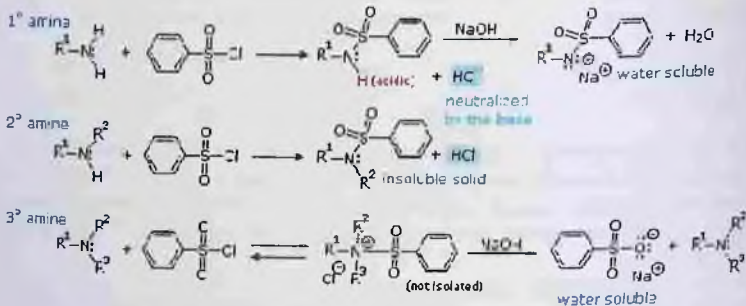
B. Herz. Chem. Zentr. 1922. - 4. - P. 948.

Huestis, Laurence D.; Marilyn L. Walsh, Nancy Hahn. The Herz Reaction. The Formation and Hydrolysis of Herz Compounds (англ.) // J. Org. Chem. - 1965. - Vol. 30, no. 8. - P. 2763-2766.

https://en.wikipedia.org/wiki/Herz_reaction

538. Хинсберг реакцияси, Хинсберг тести. Hinsberg reaction, Hinsberg test, 1890. Хинсберг реакцияси – бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларни аниқлаш тестидир. Ушбу тестда амин ишқор эритмасида (KOH ёки NaOH) Хинсберг реактиви (бензолсульфонилхлорид) билан чайқатилади, яъни субстратга таркибида натрий гидроксиди ва бензолсульфонилхлорид бўлган эритма қўшилади. Келтириляётган тенгламаларда кўрсатилганидек, бирламчи (1°) ва иккиламчи (2°) аминлар сульфонамид ҳосилаларини

бериб, HCl ни йўқотиб Хинсберг реактиви билан таъсирлашади. Учламчи аминлар (3°) эса ҳеч қандай маҳсулотларни ҳосил қилмайди. Бу учинчи реакция натижасида тўртламчи “оний” тузи ҳосил бўлиши мумкин, лекин у сувда жуда тез парчаланиб учламчи амин – дастлабки модданинг ажралишига олиб келади. Хинсберг тести NaOH ёки KOH нинг сувли эритмасида олиб борилади, бензонилсульфонилхлорид реagentи эримайдиган мой сифатида бўлади. Ушбу системанинг гетероген табиати туфайли бензонилсульфонилхлориднинг, аминлар системада мавжуд бўлмаганида, сульфонат тузигача гидролизланиши тезлиги жуда кам. Амин reagent фазасида эрийди ва тезда реакцияга киришади (агар амин бирламчи ёки иккиламчи бўлса), бунда ажралиб чиқаётган HCl ишқор эритмаси билан нейтралланади. Иккиламчи аминлардан ҳосил бўлган сульфонамид ҳосиласи одатда каттик моддadan иборат бўлади. Бирламчи аминлардан ҳосил бўлган сульфонамид ҳосиласи кислота табиатига эга ва ишқор эритмасида эрийди, сўнгра эритмага кислота қўшилганда бирламчи амин сульфонамиди сифатида чўкади.



Реакция немис кимёгари Оскар Генрих Даниэль Хинсберг (1857-1939) шарафига номланган.

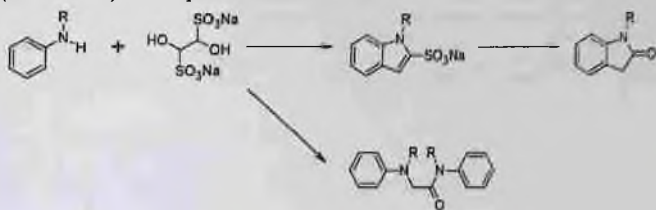
O. Hinsberg: Ueber die Bildung von Säureestern und Säureamiden bei Gegenwart von Wasser und Alkali, in: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1890, 23, 2962–2965.

O. Hinsberg, J. Kessler: Ueber die Trennung der primären und secundären Aminbasen, in: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1905, 38, 906–911.

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Organic_Chemistry\)/Amines/Reactivity_of_Amines/Amine_Reactions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Amines/Reactivity_of_Amines/Amine_Reactions)

539. Хинсберг оксиндол синтези. Hinsberg Oxindole Synthesis, 1908. 2-Оксигенланган индоллар тегишли иккиламчи ариламинлар ва глиоксальнинг бисульфит биланг ҳосил қилган аддуктидан синтез

қилинади. Реакцияни 1908 йилда немис кимёгари Оскар Хинсберг (1857-1939) таклиф этган.



Hinsberg, O. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1888, 21, 110; 1898, 31, 250; 1908, 41, 1367.

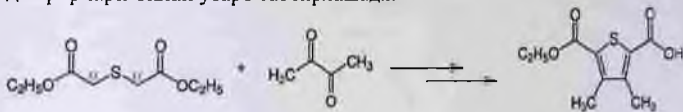
Hinsberg, O.; Rosenzweig, J. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1894, 27, 3253

Burton, H. J. Chem. Soc. 1932, 546.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2017-05/hinsberg-oxindole-synthesis.html>

https://www.drugfuture.com/Organic/Name_Reactions/topics/ONR/ClD/VML/one/187.htm

540. Хинсберг тиофен синтези, Хинсберг конденсацияси.
Hinsberg Thiophen Synthesis, Hinsberg condensation, 1910.
 Алмашинган тиофенлар синтези. Хинсберг тиофен синтезида дикетонлар асослар иштирокида тиоглутар кислотасининг диэфирлари билан ўзаро таъсирлашади.



Реакцияда тиоглутар кислотасининг диацетиллари иштирок этади. Альтернатива сифатида $RC(=O)-C(=O)-R$ формуласига жавоб берувчи бошқа дикетонлардан ҳам фойдаланса бўлади, бу ерда R исталган органик радикал бўлиши мумкин. Кучли нуклеофил асос сифатида эса учламчи калий бктоксид ишлатилади.

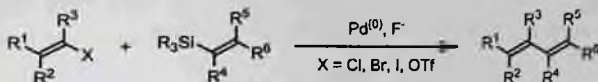
Реакциянинг механизми оралиқ махсулот сифатида лактон ҳосил бўлиши билан ўтади. Реакциянинг биринчи босқичида нуклеофил бўлмаган асос таъсирида иккита α -углерод атомларининг биридан CN -кислотали водород атомининг узилиши содир бўлади. Сўнгра карбанион (1) дикетоннинг карбонил группасидаги углерод атомига ҳужум қилади. Кислород атомининг карбонил группаси углерод атомига ички молекуляр ҳужуми натижасида ҳалқа ёп்தлади. Сўнгра алкоксиднинг ажралиб чиқиши оқибатида лактон (2) ҳосил бўлади. Парчаланган алкоголят лактонни депротонлайди, ва ҳалқа яна узилади. Реакциянинг асосли шароитлари туфайли яна бир протон узилади. Карбонил группаси углерод атомининг ички молекуляр ҳужуми натижасида ҳалқа қайтадан ёпилади. Реакцион аралашмага

[illegible]

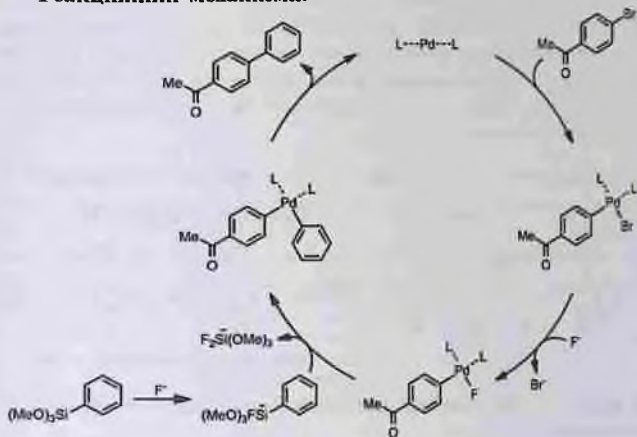
O. Hinsberg: Synthetische Versuche mit Thiodiglykolsäureester. In: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 43, Nr. 1, 1910, S. 901-906.

541. **Хияма бирикиши. Hiyama coupling, 1988.** Алкенил ёки арилгалогенидлар (кам ҳолларда трифлатлар) кремний органик бирикмалар билан, палладий катализатори иштирокида, янги C-C боғини ҳосил қилиб кросс-бирикиши реакцияси. Бошқа бирикиш реакцияларидан фарқи равишда, ушбу реакциянинг ўтиши учун органосиланларни фторидлар таъсирида активлаштириш зарур.

Реакция Сузуки ва Стилле бирикишига ўхшаш ва уларга муҳим қўшимча бўлиши мумкин.



Реакциянинг механизми:



Хияма бирикишини ўтказиш учун мажбурий шароит Si-C боғининг қутбланишидир. Силанларнинг активлаштирилиши улар билан таъсирлашувчи ва пентавалент кремний бирикмаларига олиб боровчи фторид ионлари (TASF, TBAF) ёрдамида амалга оширилади. Умуман, Хияма бирикишининг механизми палладий билан катализ қилинадиган бошқа бирикиш реакцияларига аналогик. Реакция япон кимёгари Тамедзиро Хияма (1946) шарафига номланган.

Y. Hatanaka, T. Hiyama *J. Org. Chem.*; 1988; 53(4); 918-920. doi:10.1021/jo00239a056

S. E. Denmark, M. H. Ober, *Aldrichimica Acta* 2003, 36(3), 75-85.

C. J. Handy, A. S. Manoso, W. T. McElroy, W. M. Segansh, P. DeShong, *Tetrahedron* 2005, 61(52), 12201-12225.

T. Hiyama, Y. Hatanaka, *Pure and Applied Chemistry* 1994, 66(7), 1471-8.

S. Rendler, M. Oestreich, *Synthesis* 2005, (11), 1727-1747.

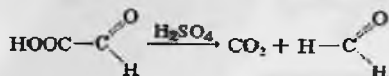
<http://www.khimia.ru/Hiyama.htm>

https://en.wikipedia.org/wiki/Hiyama_coupling

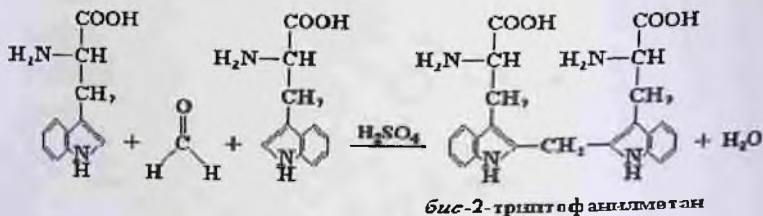
542. Хопкинс-Коул реакцияси. Hopkins-Cole reaction, 1901.

Адамкевич ва Хопкинс-Коул реакцияларида дастлабки модда глиоксил кислотаси ҳисобланади (Адамкевич реакциясида қўшимча

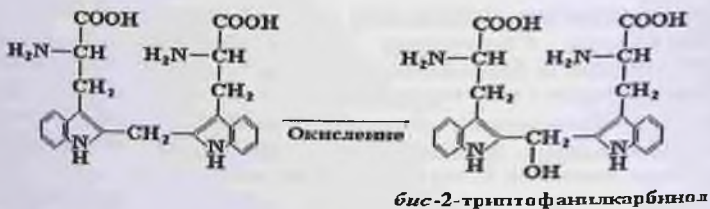
сифатида глиоксил кислотасини сақлаган концентрланган сирка кислотаси ишлатилади). Концентрланган сульфат кислотаси таъсирида глиоксил кислотаси декарбоксилланиб, триптофан билан реакцияга киришувчи формальдегидни ҳосил қилади:



Адамкевич, Хопкинс-Коул реакциялари ва формальдегид билан ўтадиган реакциялар триптофаннинг альдегидлар билан, хусусан формальдегид билан таъсирлашишига асосланган. Бу аминокислота формальдегид билан конденсацияланиб бис-2-триптофанилметан бирикмасини беради:



Бу маҳсулот қизил-бинафша рангли бис-2-триптофанилкарбинолга оқсидланади:



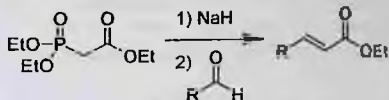
Реакцияни инглиз биокимёғари, Нобель мукофотининг лауреати (1929) Фредерик Гоулэнд Хопкинс (1861-1947) ва Сидней В.Коул (1877-1952) 1901 йилда кашф этганлар.

Hopkins, Frederick Gowland; Cole, Sydney W. (1901). "On the prooxid reaction of Adamkiewicz, with contributions to the chemistry of glyoxylic acid". *Proceedings of the Royal Society*. 68 (442-450): 21-33. 1901.

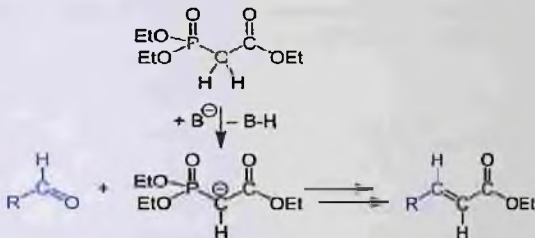
К.П.Петров. Методы биохимии растительных продуктов / Киев: Вища школа - 1978. - 224С., С.14-15.

https://en.wikipedia.org/wiki/HopkinsCole_reaction

543. Хорнер-Уодсворт-Эммонс реакцияси. Horner-Wadsworth-Emmons Reaction, HWE, 1958. Реакция Хорнер группасида очилган ва Эммонс группасида тадқиқ этилган. Кучли асослар иштирокида карбонил бирикмаларнинг (альдегидлар ва баъзи кетонлар) алкилфосфон кислоталарининг диалкил эфирлари билан ўзаро таъсирлашиши натижасида олефинларни олиш реакцияси. Реакция юқори селективлик билан алмашинган транс-акрил кислоталарини олиш имконини беради:



Реакциянинг механизми тўлиқ урганилган эмас. Механизм икки босқичдан иборат деб ҳисобланади: фосфонатдан анион ҳосил бўлиши, унинг карбонил бирикмага бирикиши, кетидан интермедиатнинг фосфетанга циклизацияси ва диалкилфосфонатнинг алкенга олиб келувчи якуний элиминланиши (Виттиг реакцияси каби):



Реакция немис кимёгари Леопольд Хорнер (1911-2005), америкалик кимёгарлар Уильям С. Уодсворт ва Уильям Д. Эммонс (1924-2001) шарафига номланган.

L. Horner, H. M. R. Hoffmann, H. G. Wippel. *Phosphororganische Verbindungen*, XII. *Phosphinoxyde als Olefinierungsreagenzien*. Ber. 1958, 91, 61-63

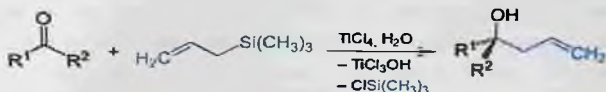
W. S. Wadsworth, W. D. Emmons. *The Utility of Phosphonate Carbanions in Olefin Synthesis*. J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 1733-1738.

<http://www.khimia.ru/HWE.htm>

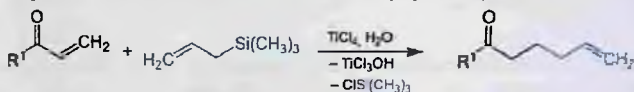
https://en.wikipedia.org/wiki/Horner-Wadsworth-Emmons_reaction

544. Хосоми-Сакураи аллиланиши. Hosomi-Sakurai Allylation, 1976. Аллилсиланлардан фойдаланган ҳолда аллиллаш реакцияси. Аллилсиланлар аллилстаннанларга нисбатан токсиклиги

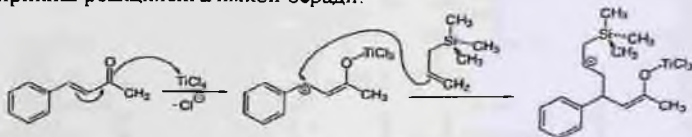
кам, Гриньяр аллил-реактивларига ва аллиллитийли реагентларга нисбатан анча барқарордир.



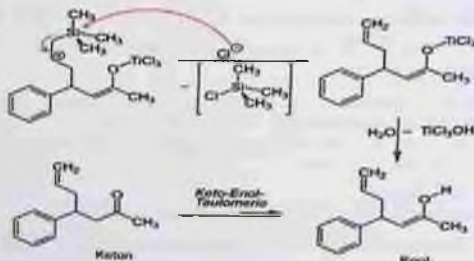
Реакцияни тезлатиш учун Льюис кислоталари ва фторидлар ишлатилади. Льюис кислотаси иштирокида ўтувчи Сакураи реакцияси, аллиллитий ва Гриньяр аллил-реактивлари иштирокида ўтувчи реакцияларга нисбатан γ-селектив. α,β-Ҳўйинмаган кетонларнинг аллилланиши 1,4-бирикиш усулида ўтади.



Реакциянинг механизми электрофил бирикишдан иборат. Карбокатионни β-ҳолатда барқарорлаштирувчи кремний эффекти асосида қуйидаги механизм таклиф этилган. Льюис кислотаси электрофилнинг реакцион активлигини қисман мусбат заряд ортиши ҳисобига оширади. Бу лимитловчи босқич бўлган нуклеофил бирикиш реакциясига имкон беради:



Кремнийнинг кислоталилиги паст бўлгани учун, аллилнинг қўшилиши ациклик оралиқ маҳсулот орқали ўтади, деб ҳисобланади:



Реакция япон кимёгарлари Акира Хосоми (1943-2018) ва Хидеки Сакураи (1931) шарафига номланган.

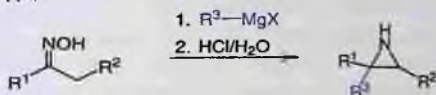
Hosomi, A.; Endo, M.; Sakurai, H. Chem. Lett. 1976, 941.

Hosomi, A.; Sakurai, H. Tetrahedron Lett. 1976, 17, 1295.

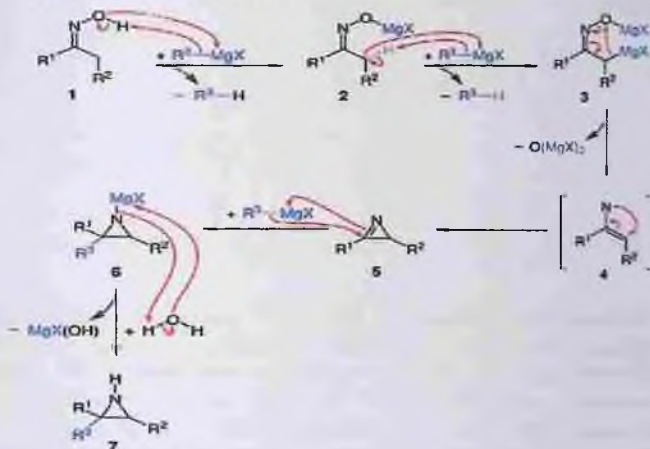
<http://www.khimia.ru/Sakurai.htm>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Hosomi-Sakurai-Reaktion>

545. Хох-Кемпбелл этиленимин синтези. Hoch-Campbell ethylenimine synthesis, 1934. Кетоксимларни мул микдорда Гриньяр реактиви билан қайта ишлаш, кетидан ҳосил бўлган металлоорганик комплексни гидролиз қилиш - этилениминлар номи билан ҳам маълум бўлган *азиридинлар* синтези Хох-Кэмпбелл реакцияси номи билан маълум. Металлоорганик комплекснинг гидролизланиши шароитларига қараб реакция маҳсулоти сифатида азиридинлар ўрнига α -аминоспиртлар ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Ушбу реакция винилнитрен оралик бирикмаси орқали ўтади ва бунда эритувчиларнинг роли муҳимдир. Реакция азиридинлар синтезида, айниқса тўлиқ алмашинган азиридинлар синтезида фойдали бўлган. Бунда оксим Гриньяр реактиви билан қайта ишланади.



Реакциянинг механизми:



Гриньяр бирикмасини оксимга (1) қўшилиши унинг депротонланишига ва (2) бирикманинг ҳосил бўлишига олиб келади. Гриньяр реактивининг

бошқа эквиваленти билан (3) бирикма ҳосил бўлади. $O(MgX)_2$ нинг узилиши бекарор нитренга (4) олиб келади, кейинчалик бу нитрен циклизация натижасида (5) бирикмани ҳосил қилади. Гриньяр бирикмасининг бошқа эквивалентини реакция аралашмага қўшилиши магний галогенидининг (6) азиридиныннинг ҳосил бўлишига олиб келади, кейинчалик ушбу азиридин гидролиз натижасида азиридинга (7) олиб келади. Реакция Джозеф Хох тарафидан биринчи бор 1934 йилда эълон қилинган, Кеннет Н. Кемпбелл тарафидан 1940-йилларнинг бошларида кенгайтирилган.

Joseph Hoch: *Action des organomagnésiens sur les cétoximes*. In: *Comptes rendus de l'Académie des sciences*. Nr. 198, 1934, S. 1865.

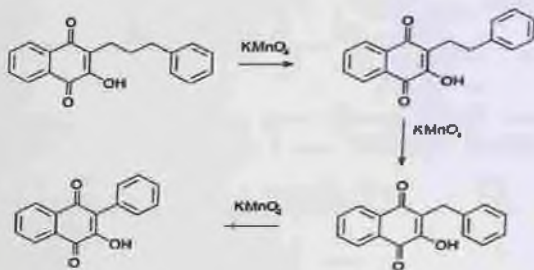
Kenneth N. Campbell; James F. McKenna (1939). "The action of Grignard reagents on oximes. I. The action of phenylmagnesium bromide on mixed ketoximes". *Journal of Organic Chemistry*. 4 (2): 198–205.

Kenneth N. Campbell; Barbara Knapp Campbell; Elmer Paul Chaput (1943). "The reaction of Grignard reagents with oximes. II. The action of aryl Grignard reagents with mixed ketoximes". *Journal of Organic Chemistry*. 8 (1): 99–102.

https://en.wikipedia.org/wiki/Hoch-Campbell_ethyleneimine_synthesis

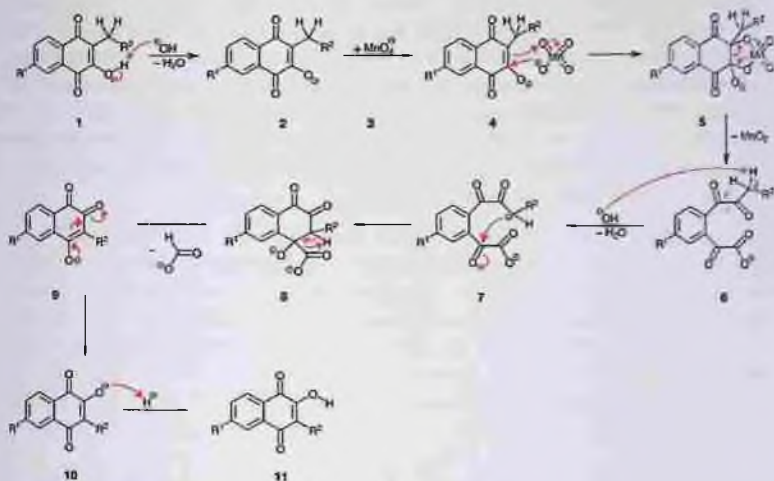
<https://de.wikipedia.org/wiki/Hoch-Campbell-Reaktion>

546. Хукер реакцияси. Hooker reaction, 1936. Хукер реакциясида маълум нафтохинонлардаги алкил занжири (ҳодиса биринчи бор лапахол бирикмасида кузатилган) калий перманганати билан ҳар оксидланганида битта метилен группаси CO тарзида қайтарилади:



Реакциянинг механизми. Механик равишда оксидланиш ҳалқанинг алкен группаси бўйича парчаланишига олиб келади, декарбоксилланиш ва кетидан ҳалқанинг ёпилишида CO нинг экструзиясига олиб келади. R_1 группаси қуйидаги механизмда молекуланинг ориентациясини аниқлаштиради ва гидроксил ҳамда пккил (алкенил) группалари фактик равишда жой алмашилишини кўрсатади. Дастлаб (1) молекуладаги гидроксил группа депротонланиб, анионни (2) ҳосил қилади ва унга перманганат иони

(3) яқинлаша бошлайди. 4, 5 ва 6 молекулалар перманганат иони R_2 ва гидроксил группасини сақлаган углерод атомини оксидлашини ва ўзи марганец (IV) оксидигача қайтарилаётганини кўрсатади. Кейинчалик гидроксил иони карбаниондан (7) R_2 радикалига ва карбонил группасига нисбатан α -ҳолатда бўлган протонни тортиб олиши мумкин. Сўнгра карбанион (7) карбонил группасининг углерод атомига нуклеофил ҳужум қилади, натижада олти аъзоли халқа (8) ёпилади. Формиат анионининг узилиши (9) молекулага олиб келади (10) молекуладаги электронларнинг силжиши ва кетидан кислота билан қайта ишлаш натижасида битта метилен группасига қисқарган ҳамда алкил (алкенил) ва гидроксил группалари ўрин алмашган реакция маҳсулоти (11) ҳосил бўлади.



Реакцияни инглиз кимёгари Сэмюэль Кокс Хукер (1864-1935) таклиф этган.

Samuel C. Hooker. On the Oxidation of 2-Hydroxy-1,4-naphthoquinone Derivatives with Alkaline Potassium Permanganate. - J. Am. Chem. Soc. 1936; 58(7); 1174-79.

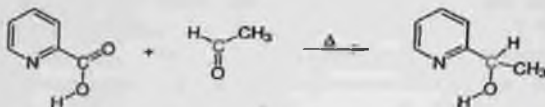
Samuel C. Hooker and Al Steyermark. On the Oxidation of 2-Hydroxy-1,4-naphthoquinone Derivatives with Alkaline Potassium Permanganate. Part II. Compounds with Unsaturated Side Chains. - J. Am. Chem. Soc. 1936; 58(7); pp 1179-81.

https://en.wikipedia.org/wiki/Hooker_reaction

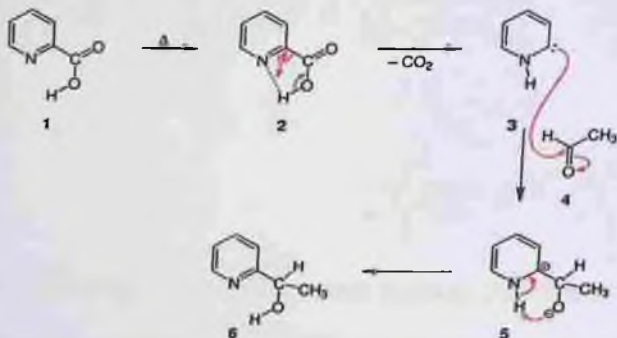
<https://de.wikipedia.org/wiki/Hooker-Oxidation>

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR196.htm>

547. Хэммик реакцияси. Hammick reaction, 1937. α -Пиколин кислотаси ва унга ўхшаш кислоталарнинг карбонил бирикмалари иштирокида термик декарбоксилланиши 2-пиридилкарбинолларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Қуйида пиколин кислотасининг ацетальдегид билан реакцияси натижасида 1-(пиридин-2-ил) этанол ҳосил бўлиши кўрсатилган:



Реакциянинг механизми. Пиколин кислотасида (1) водород боғи иссиқлик таъсирида азот атоми ва спирт гидроксил группасининг водород атоми ўртасида ҳосил бўлади. Сунгра пиколин кислотасидан, электронларнинг қайта гуруҳланиши натижасида, углерод диоксиди ажралади (2). Натижада пиридин карбений иони (3) ҳосил бўлиб, у кейинчалик ацетальдегиднинг карбонил группасига хужум қилади, ва алкоксид (5) ҳосил бўлади. Протонларнинг молекулалараро қайта гуруҳланиши кутилган маҳсулот 1-(пиридин-2-ил) этанолга (6) олиб келади:



Реакция инглиз кимёгари Далзиэль Хэммик (1887–1966) шарафига номланган.

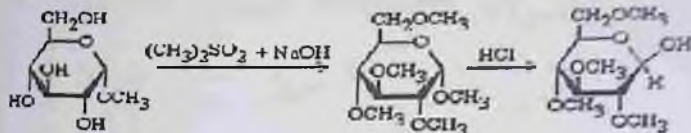
P. Dyson, D. L. Hammick: 362. *Experiments on the mechanism of decarboxylation. Part I. Decomposition of quinaldinic and isoquinaldinic acids in the presence of compounds containing carbonyl groups.* In: J. Chem. Soc., 1937, S. 1724.

D. L. Hammick, P. Dyson: 172. *The mechanism of decarboxylation. Part II. The production of cyanide-like ions from α -picolinic, quinaldinic, and isoquinaldinic acids.* In: J. Chem. Soc., 1939, S. 809.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Hammick-Reaktion>

548. Хэуорс метилланиши. Haworth Methylation, 1915.

Углеводларни ишкорнинг сувли эритмасида диметилсульфид ёки метиллаш. Моносахаридлар ва полисахаридларнинг кўпчилигини эрувчанлиги туфайли жараёни гомоген муҳитда олиб боради. Реакциянинг қулайлигини билдиради. Қисман метиллаш полисахаридларнинг сувда ёмон эриши сабабли метиллашни сульфат ацетон, диоксан, тетрагидрофуранда ҳам олиб борилади. Реакциянинг камчилиги – углеводларнинг ишкор ёки хаво кислороди таъсирида деструкцияга учрашидир.



Реакция инглиз кимёгари, Нобель мукофотининг лауреати (1937) Уолтер Норман Хэуорс (1883-1950) шарафига номланган.

W. N. Haworth, *J. Chem. Soc.* 107, 13 (1915).

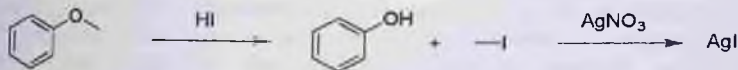
W. N. Haworth and H. Machemer, *J. Chem. Soc.* 1932, 2270.

Кочетков Н.К. химия углеводов, Химия, 1967, с. 159, 437.

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/omr175.htm>

549. Цейзель тести. Zeisel Determination, 1885. Цейзель тести

кимёвий модда таркибида мураккаб эфир ёки оддий эфир мавжудлигини текширувчи усулдир. Цейзель реакцияси метил эфирларининг водород йодид кислотаси таъсирида парчаланишидан иборат. Реакциядан метоксил группалар микдорини аниқлаш учун (ажралиб чиқаётган метил йодиддаги йод микдорига кўра) фойдаланилади. Эритмага AgNO_3 юбориб йод микдори аниқланади. Этоксигруппа ҳам аналогик тарзда аниқланади.



Реакция чех кимёгари Симон Цейзель (1854-1933) шарафига номланган.

S. Zeisel, *Monatsh.* 6, 989 (1885); 7, 406 (1886).

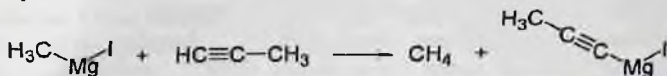
S. Zeisel and R. Fanto, *Z. Anal. Chem.* 42 549 (1903).

L. F. Fieser and M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry* pp. 309, 913 (New York, 1961).

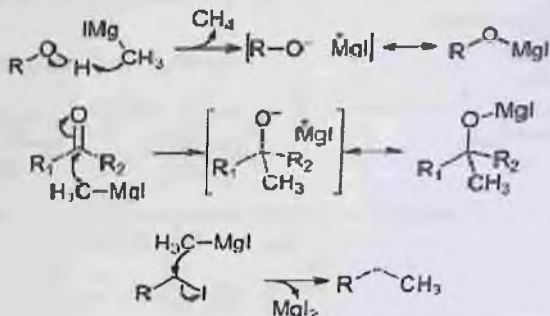
https://en.wikipedia.org/wiki/Zeisel_determination

550. Церевитинов реакцияси. Zerevitinov (Zerewitinoff) Determination, 1907. Ҳаракатчан водород атомини тутган

моддаларнинг метилмагниййодид билан метан ҳосил қилиб таъсирлашиши. Спиртлар, кислоталар, аминларда водород микдорини аниқлаш учун қўлланилади:



Реакциянинг механизми:



Реакция рус кимёгари Фёдор Васильевич Церевитинов (1874-1947) шарафига номланган.

Th. Zerevitinov, Ber. – 40. - 2023 (1907).

https://en.wikipedia.org/wiki/Zerevitinoff_determination

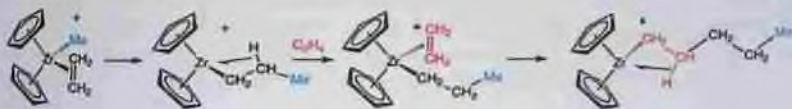
<https://onlinelibrary.wiley.com>

551. Циглер-Натта катализатори. Ziegler–Natta catalyst, 1955.

Ўткинчи металллар бирикмалари (масалан, TiCl_3) ва даврий системанинг I-III группалари металлорганик бирикмаларини, масалан, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, ўз таркибиди сақлаган комплекс катализаторларда кичик босим остида олефинларнинг полимерланиши (Циглер - Натта катализатори). Реакция $50-70^\circ\text{C}$ да кислородсизлантирилган олефинни бензин, петролей эфири ёки бирор бошқа инерт эритувчидаги комплекс катализатордан ўтказиб олиб борилади. Циглер-Натта катализаторлари терминал алкенлар (этилен ва қўш винил боғли алкенлар) полимеризациясида ишлатилади.

Циглер-Натта полимеризациясининг механизми. Циглер-Натта катализаторлари актив марказининг структураси фақат металлоцен катализаторлар учун яхши ўрганилган Идеаллаштирилган ва соддалаштирилган Cr_2ZrCl_2 металлоцен комплекси типик предкатализаторга мисол бўла олади. У алкенлар билан таъсирлашмайди. Дигалогенид MAO (метилалюмоксан) билан ўзаро

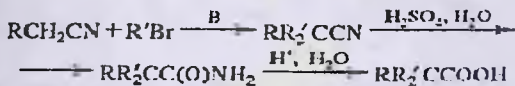
таъсирлашиб $\text{Cr}_2\text{Zr}^+\text{CH}_3$ металлоцен ионига айланади. Ушбу ион ўз навбатида MAO нинг баъзи ҳосилаларининг ион жуфтлари билан боғлангандир. Полимер молекуласи 1-алкен молекуласидаги $\text{C}=\text{C}$ боғларининг $\text{Zr}-\text{C}$ боғига киритилиши бўйича содир бўладиган кўп сонли реакциялар туфайли ўсади:



Реакция немис кимёгари, Нобель мукофотининг лауреати (1963) Карл Вальдемар Циглер (1898-1973) ва италийан кимёгари, Нобель мукофотининг лауреати (1963) Джулио Натта (1903-1979) шарафига номланган.

Giuliano Cecchin, Giampiero Morini, Fabrizio Piemontesi (2003). "Ziegler-Natta Catalysts". *Ziegler-Natta Catalysts. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley-VCH.*
https://en.wikipedia.org/wiki/Ziegler-Natta_catalyst

552. Циглер реакцияси. Ziegler Reaction, 1932. Алкилсирка кислоталари нитрилларини алкиллаш, ва ҳосил бўлган оралик нитрил ва амидларни гидролизга учратиб учалкилсирка кислоталарини олиш:

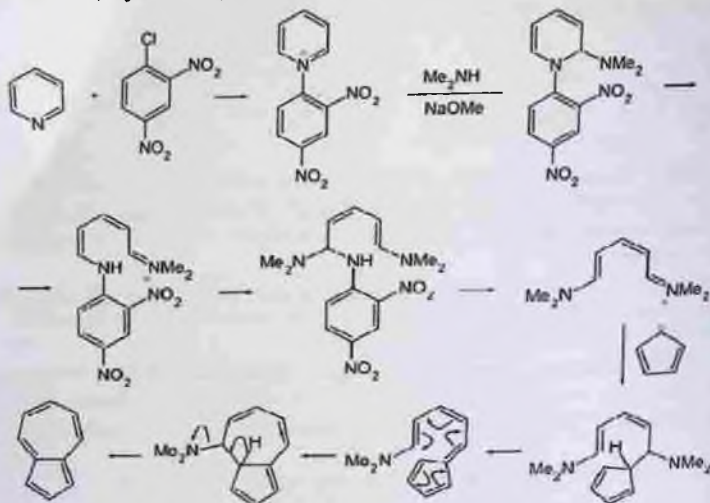


Асослар (B) сифатида LiNR_2 ёки NaNH_2 қўлланади, эритувчи сифатида эса одатда диэтилэфири, ТГФ, ДМФА, NH_3 ёки CH_2Cl_2 ишлатилади. Алкилловчи агентлар – бириямчи ёки иккиламчи алкилгалогенидлардир. Баъзи ҳолатларда алкиллаш фазааларо катализ шароитида олиб борилади. Реакциядан препаратив мақсадларда фойдаланилади. Реакция немис кимёгари Карл Циглер (1898-1973) тарафидан 1932 йилда очилган.

Вацуро К. В., Мищенко Г. Л., *Известные реакции в органической химии*, М., 1978, Муск. ж., *Органическая химия*, пер. с англ., т. 2, М., 1987, с. 206-209.
<https://ximuk.ru/encyklopedia/2/5162.html>

553. Циглер-Хафнер синтези. Ziegler-Hafner-Synthesis, 1953. Азулен синтези. Азуленнинг матлум синтезлари орасида Циглер-Хафнер синтези Цинке реакциясининг ривожлантирилиши бўлиб, бу универсал усуллардан биридир. Масалан, алмашишган азуленлар алмашишган циклопентадиенлар асосида олиниши мумкин. Циклопентадиенил аниони ва пиридиннинг активланган ҳосилалари

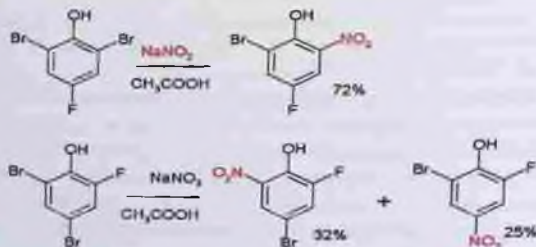
булган Кёниг тузига диметиламиннинг нуклеофил бирикиши маҳсулоти булган оралиқ маҳсулотнинг конденсация реакцияси натижасида азулен олиш мумкин. Немис кимёгари Клаус Хафнер (1927-2021) куп йиллар давомида ушбу усулни такомиллаштирган.



Karl Ziegler, Klaus Hafner: Eine rationelle Synthese des Azulens. In: Angewandte Chemie 67, 1955, S. 301–301.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Ziegler-Hafner-Synthese>

554. Цинке нитроланиши. Zincke Nitration, 1900. Нитрит кислота таъсирида полигалогенфеноллардаги орто- ёки пара-галоген атомининг нитрогруппага алмашиниши. Фтор ёки хлорнинг алмашиниши содир бўлмайди. Дибромидлардаги фақат битта бром алмашинади, бунда изомерлар аралашмаси ҳосил бўлади.



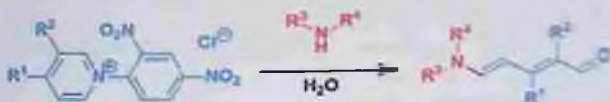
Реакцияни 1900 йилда немис кимёгари Теодор Цинке (1843-1928) очган.

T. Zincke, *J. Prakt. Chem.*, 61, 361 (1900).

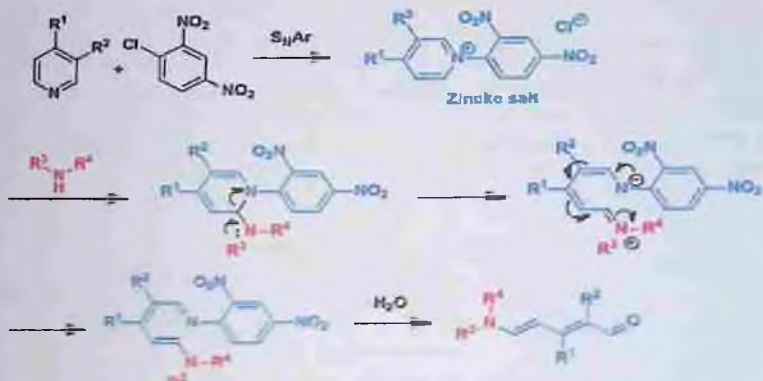
L. C. Raiford and W. Heyl, *Am. Chem. J.*, 43, 393 (1910); 44, 206 (1911).

https://en.wikipedia.org/wiki/Zincke_aldehyde

555. Цинке альдегиди. Zincke Aldehyde, 1904. 1-(2,4-динитрофенил) пиридиний-хлоридга (Цинке тузига) аминлар билан нуклеофил хужум қилинганда Цинке тузидан циклари очилиб, 5-аминопента-2,4-диенать (Цинке альдегиди) ҳосил бўлади:



Реакциянинг механизми:



Реакция немис кимёгари Теодор Цинке (1843-1928) шарҳи билан номланган.

Zincke, T. H.; Heuser, G.; Moller, W. *Liebigs Ann. Chem.* 1904, 333, 296.

Zincke, T. H.; Heuser, G.; Moller, W. *Liebigs Ann. Chem.* 1904, 330, 361.

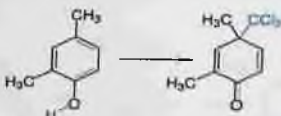
Zincke, T. H.; Weisspfenning, G. *Liebigs Ann. Chem.* 1913, 396, 103.

https://en.wikipedia.org/wiki/Zincke_aldehyde

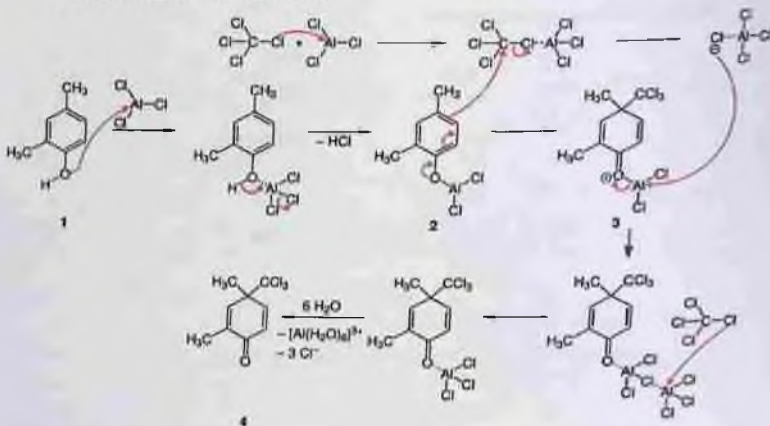
https://en.wikipedia.org/wiki/Zincke_aldehyde

556. Цинке-Зуль реакцияси. Zincke-Suhl Reaction, 1906. Алюминий хлориди иштирокида углерод тўрт хлориди таъсирида фенолларни гем-алмашинган циклогексациенонларга айланиши 1,1,1-

трихлорэтан CCl_4 га ўқшаш таъсир этади. Цинке-Зуль реакцияси Фридель-Крафтс бўйича алкиллашнинг хусусий ҳолидир. Классик Фридель-Крафтс реакциясидан фарқли равишда фенил ҳалқасининг қайтарилиши анча юқори энергияли маҳсулот ҳосил бўлишига олиб келади. Бу маҳсулотдан диенол ва бензол қайта гуруҳланишида дастлабки модда сифатида фойдаланиш мумкин. Ушбу реакцияга классик мисол сифатида п-крезолнинг циклогексадиенонга айланиши реакциясини келтириш мумкин (катализатор - алюминий хлориди, эритувчи тетрахлорметан):



Реакциянинг механизми:



Бу реакцияда алюминий хлориди катор функцияларни бажаради, дастлаб п-крезол билан реакцияга киришиб феноксиалюминийхлорид ва водород хлоридни ҳосил бўлишига олиб келади. Бундан ташқари, алюминий хлориди алюминий тетрахлориди молекуласини активлаштиради, активлашган алюминий тетрахлоридига феноксиалюминийхлорид нуклеофил ҳужум қилади. Кейинчалик маҳсулот яна алюминий хлориди ва алюминий тетрахлориди билан таъсирлашади ва комплекс бирикмани ҳосил қилади. Ниҳоят, комплекс бирикма сув билан қайта ишланганда охириги маҳсулот

ҳосил бўлади. Реакция немис кимёгари Теодор Цинке (1863-1928) ва Рютгер Зуль шарафига номланган.

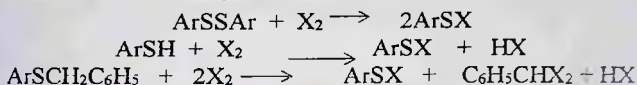
Th. Zincke and R. Suhl, Ber. 39, 4148 (1906).

M. S. Newman and L. L. Wood, Jr., J. Am. Chem. Soc. 81, 6450 (1959)

G. A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions 1 128 (New York, 1963).

https://en.wikipedia.org/wiki/Zincke%20%2880%29%20Suhl_reaction

557. Цинке дисульфид парчаланиши. Zincke Disulfide Cleavage, 1911. Дисульфидлар ёки тиолларга галогенлар таъсир эттириб сульфенилгалогенидларни олиш. Хлорлаш, бромлашга нисбатан осонроқ кетади. Ароматик халқада акцепторларнинг мавжудлиги реакцияни қийинлаштиради. Қўшимча жараён – алкил ёки арил қолдигининг хлорланишидир.

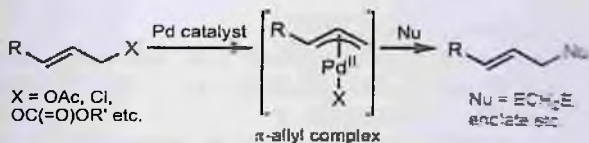


T. Zincke, Ber. 44, 769 (1911).

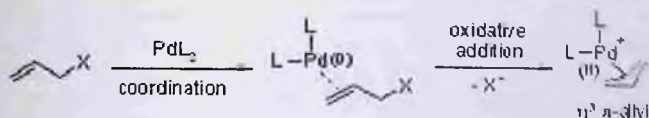
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470638859.conrr697>

<https://www.drugfuture.com/organicchemistryreactions/ONR444.htm>

558. Цудзи-Трост реакцияси. Tsuji-Trost Reaction, 1965, 1973. Актив метиленлар, енолятлар, аминлар ва феноллар каби нуклеофилларни палладий катализатори иштирокида аллилэтиленлар ва аллилбромидлар каби аллил бирикмалари билан ~~аллил~~ реакцияси:

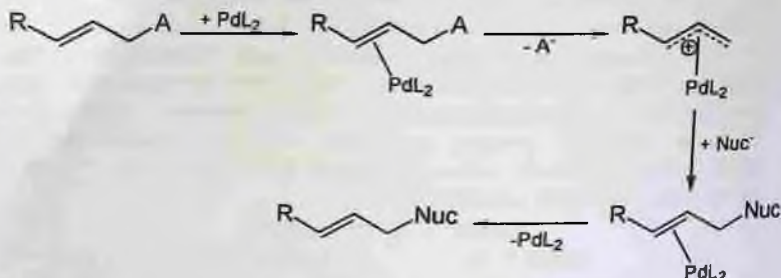


Реакциянинг механизми. Pd(0)-катализаторининг қўшимча билан бирикиши 2π -аллил комплексини беради. Нуклеофилнинг группанинг узилиши билан ўтадиган оксидланувчи бирикми 3π -аллил комплексига олиб келади. Ушбу босқич ионизация деб аталади.



Реакция нуклеофилнинг кучига қараб икки йўналишда кетиши мумкин. Юмшоқ нуклеофиллар (масалан, конъюгацияланган

кислоталардан олинган нуклеофиллар) одатда бевосита аллил фрагментига бирикади. Кучли нуклеофиллар дастлаб металл сақлаган марказларга ҳужум қилади, кетидан қайтарувчан элиминланиш натижасида аллиллаш маҳсулотига олиб келади:



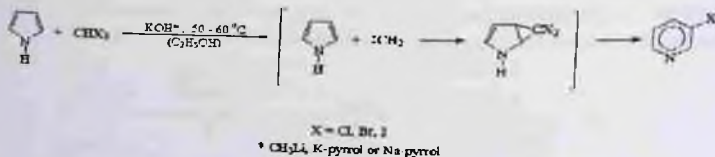
Ушбу икки хил механистик режим Цудзи-Трост асимметрик реакцияларининг вариантларига таъсир қилади. Реакция 1965 йилда япон кимёгари Дзиро Цудзи (1927-2022) тарафидан эълон қилинган, 1973 йилда америкалик кимёгар Барри Мартин Трост (1941) тарафидан фосфин лигандларини киритилишига мослаштирилган.

Jiro Tsuji, Hidetaka Takahashi, Masanobu Morikawa. *Organic syntheses by means of noble metal compounds XII. Reaction of π -allylpalladium chloride with nucleophiles* *Tetrahedron Letters*, Volume 6, Issue 49, 1965, P.4387-4388.

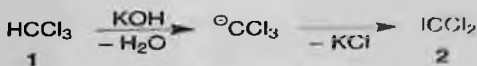
Trost, B. M.; Fullerton, T. J. "New synthetic reactions. Allylic alkylation." *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 292-294.

https://en.wikipedia.org/wiki/Tsuji-Trost_reaction

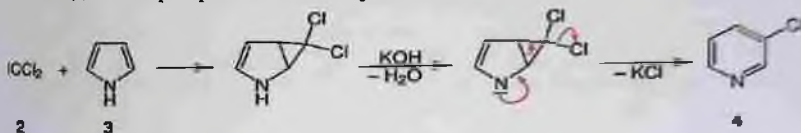
559. Чамичан-Денштедт қайта гурухланиши. Ciamician-Dennstedt rearrangement, 1881. Пирролларнинг дигалогенкарбенлар иштирокида пиридинга айланиш реакцияси. CHCl_3 ва NaOH нинг ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлаётган дихлоркарбен таъсирида пирролнинг циклопропанланиши содир бўлади ва сўнгра бўлиб ўтадиган қайта гурухланиш 3-хлор пиридинга олиб келади.



Реакциянинг механизми. Хлороформ (1) ишқорий эритмада, масалан, калий гидроксид эритмасида дихлоркарбен (2) билан, сув ва калий хлоридини ҳосил қилиб, ўзаро таъсирлашади:



Сунгра дихлоркарбен (2) пиррол (3) на боинка асос (калий гидроксиди) билан, сув ва калий хлоридини ажратиб, татсириллашати, натижада 3-хлорпиридин ҳосил бўлади:



Реакция итальян кимёгари Джакомо Луиджи Чамичан (1857-1922) ва немис кимёгари Макс Ойген Герман Денштедт (1852-1931) шарафига номланган.

Ciamician G. L., Dennstedt M., Ber., 1881, 14, 1153.

Vogel E., Angew. Chem., 1960, 72, 8.

Baltazzi E., Krinen L. I., Chem. Rev., 1963, 63, 525.

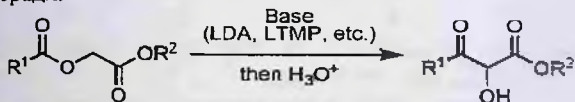
Rees C. W., Smithen C. E., J. Chem. Soc., 1964, 928, 938; Adv. in Heterocyclic Chem., 1964, 3, 66.

<http://www.pmf.ukim.edu.mk/PMF/Chemistry/reactions/ciamician-dennstedt.htm>

<https://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR75.htm>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Ciamician-Dennstedt-Umlagerung>

560. Чан қайта гуруҳланиши. Chan Rearrangement, 1984. α-Ацилоксиэфирларни кучли асос билан қайта ишлаш, α-гидрокси-β-кетозфирларни ҳосил бўлишига олиб келувчи қайта гуруҳланишни бошлаб беради:



Реакциянинг механизми. Ацилоксасетатнинг (1) метилези группаси (кўк рангда) шунчалик нордонки, уни кучли, асос нуклеофил бўлмаган асослар, масалан, литий динизопропиламиди (LDA) билан депротонлаш мумкин. Депротонлаш натижасида карбанион (2) ҳосил бўлади. Карбанионнинг қўшни ацил группасига нуклеофил ҳужуми оралик эпоксидга (3) олиб келади. Электронларнинг миграцияси халқанинг очилиши билан эпоксиддан алкоксидни (4) ҳосил қилади. Уни кислотали қайта ишлаш натижасида гидроксил группаси ва охириги маҳсулот 2-гидрокси-β-кетозфир (5) ҳосил бўлади. Ушбу реакция Дарцененнинг глицид эфери синтези билан боғлиқ.

ҳалқасига нуклеофил ҳужум қилади. Натижада ҳалқа деароматизацияга учраб спироинтермедиатни (2) ҳосил қилади. Сўнгра спироинтермедиат (2) рearоматизация натижасида диариламидни (3) ҳосил қилади. Реакция тахминан биринчи тартиб реакциясининг кинетикасига мос келади. Бу реакция N-ациланилини тайёрлашда, ҳамда бир нечта лаборатория синтезларида умумий қўлланилиши билан аҳамиятлидир. Ароматик иминэфирларнинг карбоксамидларга термик қайта гуруҳланиши ҳақида 1915 йилда Мумм хабар берган, 1920-1930 йилларда ушбу реакцияни Артур Уильям Чепман муфассал ўрганган.

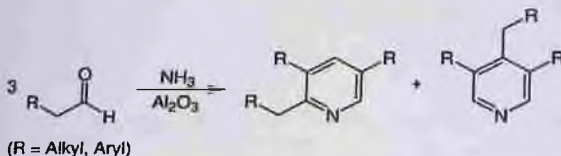
A.W. Chapman, J. Chem. Soc. 127, 1992 (1925); 1927, 174; 1929, 569.

<http://chemistry.org.ua/namedreactions/71>

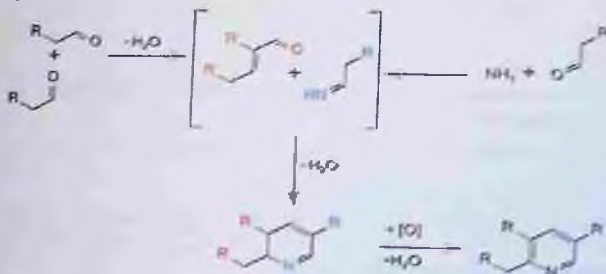
<https://rufo.me/dict/chemistry/encyclopedia>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Chapman-Umlagerung>

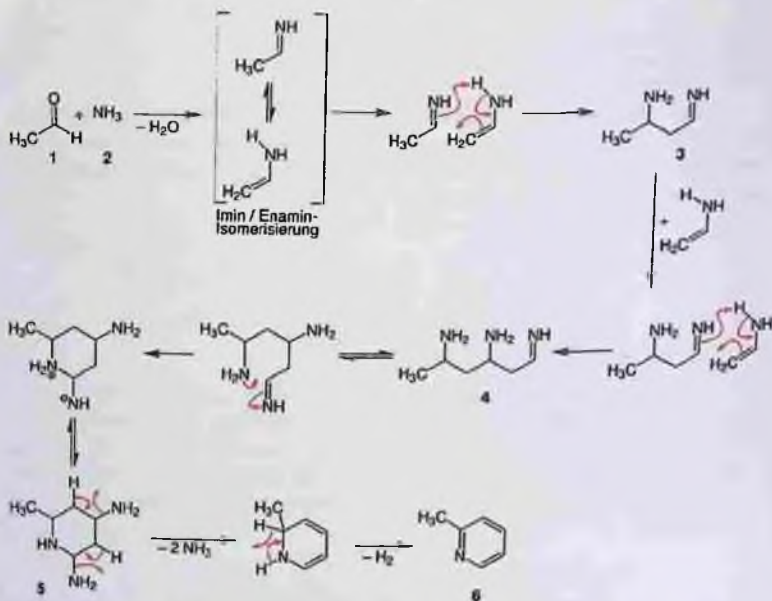
562. Чичибабин пиридин синтези. Chichibabin pyridine synthesis, 1906. Юкори босим остида аммиак ёки аминлар ва карбонил бирикмалардан пиридин олиш циклик конденсацияланиш реакцияси:



Реакциянинг асосий босқичлари имин ҳосил бўлиши, асос билан катализланувчи альдол конденсацияси, ҳалканинг ҳосил бўлиши ва Михаэль реакцияси каби таниш терминлар билан номланган. Реакция унумининг камлиги ва қўшимча маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши Чичибабин реакциясининг кенг қўлланмаслигининг сабабидир.



Реакциянинг механизми. Ацетальдегид (1) аммиак (2) билан реакцияга киришиши натижасида сув ва кетидан имин-енаминнинг изомерлариши (имин-енамин таутомерияси) натижасида ҳосил бўладиган виниламин ажралади ва натижада оралиқ маҳсулот (3) ҳосил бўлади. Виниламин билан қайтадаг ўтадиган реакция натижасида оралиқ маҳсулот (4) ҳосил бўлади. Сўнгра зарядларнинг бир хиллаштирилишига олиб келувчи электронларнинг қайта гурухланиши ҳалқанинг ёпилиши билан (5) интермедиатга олиб келади. Пиридиннинг ҳосиласи (2-пиколин) (6) аммиак ва водороднинг ажралиши билан ҳосил бўлади.



Реакция рус кимёгари Алексей Евгеньевич Чичибабин (1871-1945) шарафига номланган.

A. E. Chichibabin, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 37, 1229 (1906); *J. Prakt. Chem.* 107, 122 (1924).

Чичибабин А. Е., Зейде О. А. *ЖРФХО*, 46, 1216 (1914).

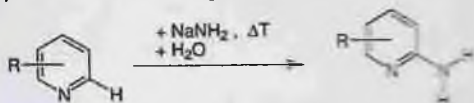
Пожарский А. Ф., Симонов А. М., Доронькин В. Н. *Успехи в изучении реакции Чичибабина*. // *Успехи химии*. — 1978. — Т. 47. — № 11. — С. 1933—1969.

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/72>

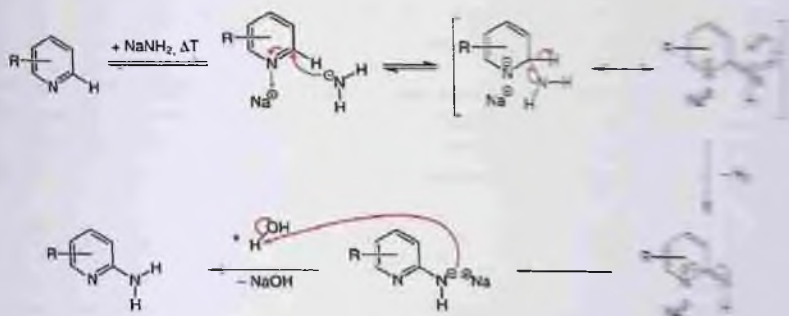
https://en.wikipedia.org/wiki/Chichibabin_pyridine_synthesis

563. Чичибабин реакцияси. Chichibabin Reaction. 1914

Пиридинларни натрий амиди таъсирида аминлаш. Реакцияни кенг доирадаги азот сақлаган гетероцикллар учун қўлланыш мумкин. Бензимидазоллар, изохинолинлар, акридинлар ва фенантрилинлар яхши аминланади. Хинолинлар, пиразинлар, пиридинлар ва тиазоллар - анча ёмон аминланади. Агар иккала 2-ҳолат банд бўлса аминогруппа 4-ҳолатга келиб бирикади.



Реакциянинг механизми:



Орто-, мета ёки пара ҳолати бўйича алмашинган 2-аминопиридин синтези мисолида келтирилган реакция бирикмиш - аминлашнинг механизми (АЕ механизми) бўйича ўтади. Биринчи босқичда аминнинг углерод атомига бирикади, бунда азот атоми манфий зарядли бўлади. Иккинчи босқичда гидрид-ион ажралиб чиқади ва кейинчалик аминогруппа таъсирида протонланади ва водород ҳосил бўлади. Ва ниҳоят, учинчи босқичда 2-аминопиридин анионидан сув таъсирида ажралиб чиқади. Суюқ аммиакда реакция гомоген фазада ва паст температурада (-33°C дан паст) ўтади. Реакцияни 1914 йилда рус кимёгари Алексей Евгеньевич Чичибабин (1871-1945) очган.

A.E. Chichibabin, O.A. Zeide, J. Russ. Phys. Chem. Soc. 46, 1216 (1914).

Органические реакции. Сб. 1-10. Пер. с англ. под ред. К. А. Кочеткова и Н. Ф. Ливенко. М., Издательство, 1948-1960, т.1, с.115.

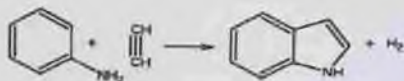
Пожарский А. Ф., Симонов А. М., Доронькин В. Н. Успехи в изучении реакции Чичибабина. // Успехи химии. — 1978. — Т. 47. — № 11. — С. 1933—1969.

https://en.wikipedia.org/wiki/Chichibabin_reaction

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/73>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Tschitschibabin-Reaktion>

564. Чичибабин индол синтези. Chichibabin indole synthesis, 1915. Индолни синтез қилишнинг энг оддий усули 1915 йилда А.Е.Чичибабин тарафидан очилган ацетиленнинг анилин билан конденсацияси реакциясидир:



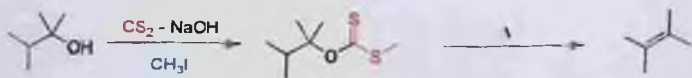
Бунда ацетилен ва анилин аралашмаси қиздирилган (700°C) трубкадан ўтказилади.

Б.Н.Степаненко. Курс органической химии. Учебник / М.: Медгиз. — 1961. — С.531.

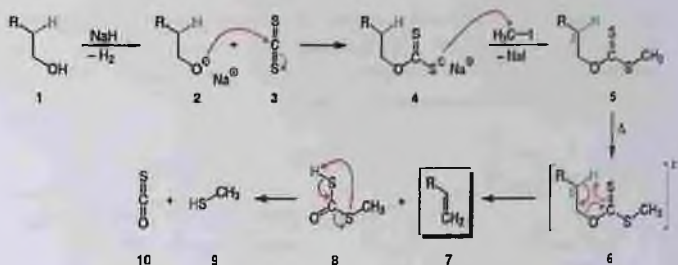
<https://studfile.net/preview/2891048/page/7>

<https://chem21.info/info/733652/>

565. Чугаев элиминланиши. Chugaev elimination, 1899. Чугаев реакцияси (ксантоген реакцияси) — спиртларнинг, уларнинг ксантогенатларини термик парчалаш орқали, дегидратацияси натижасида олефинларнинг ҳосил бўлиши.



Реакциянинг механизми. Реакциянинг биринчи босқичида кислород атомига нисбатан β-ҳолатда водороди бўлган спирт асос (масалан, NaH, NaOH, KOH ва ҳ-зо) таъсирида алкоголятга (2) айланади. Бу олтингургут сульфидидаги (3) углерод атомига электрофил ҳужумни бошлаб беради, натижада ксантогенат тузи (4) ҳосил бўлади. Ксантогенат тузи (4) метил йодид таъсирида метилланиб, ксантогенат эфирини (5) ҳосил қилади. Реакцион аралашмани 100–200°C гача қиздирганда олти аъзоли оралик ҳолат (6) орқали ўтувчи стереоспецифик син-элиминланиш (Ei -реакция) содир бўлади. Ушбу жараёнда ксантогенат эфирига β-С атомидан С-О боғининг фрагментацияси орқали водород атомининг қўчирилиши ва охирги маҳсулот — алкеннинг (7) ҳосил бўлиши содир бўлади. Қушимча маҳсулот — мураккаб дитионат эфири (8) кейинчалик метантиол (9) ва карбонилсульфидга (10) парчаланади.

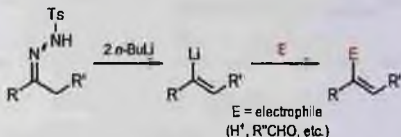


Реакциянинг катта ютуғи шундаки, реакцияни олиб бориш шароитларида углерод скелетининг изомеризацияси ва қўш боғнинг миграцияси кузатилмайди. Чугаев реакцияси препаратив мақсадларда, хусусан, терпенлар ва стероидлар кимёсида ишлатилади. Реакция рус кимёгари Лев Александрович Чугаев (1873-1922) шарафига номланган.

L. Tschugaeff (1900). "Ueber das Thujen, ein neues bicyclisches Terpen". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 33 (3): 3118–3126.

https://en.wikipedia.org/wiki/Chugaev_elimination

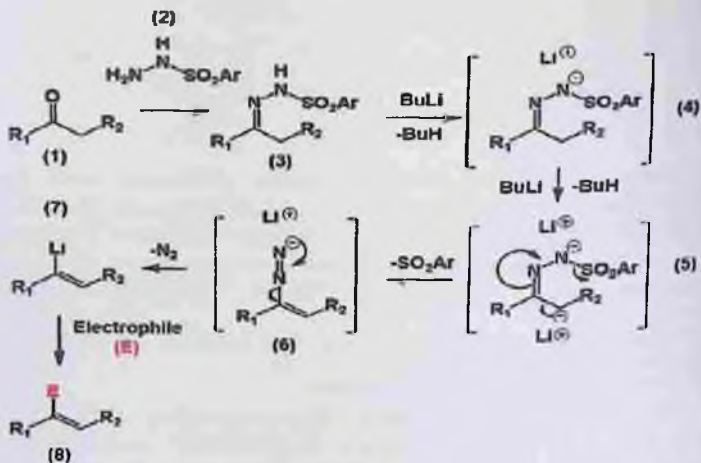
566. Шапиро реакцияси. Shapiro reaction, 1975. Шапиро реакцияси ёки тозилгидразоннинг парчаланиши - икки эквивалент литийорганик реагент иштирокида кетон ёки альдегидларнинг, оралик гидразон орқали, алкенга айланишидир.



Реакция Николау бўйича таксолнинг тулиқ синтезида қўлланилган. Ушбу реакция тозилгидразонларнинг асослар таъсирида парчаланишини ўз ичига олган Бэмфорд – Стивенс реакциясига ўхшаш.

Реакциянинг механизми. Шапиро реакциясининг бошланишида кетон ёки альдегид (1) п-толуолсульфонилгидразид (2) билан, гидразон - п- толуолсульфонилгидразон (ёки тозилгидразон) (3) ҳосил қилиб, таъсирлашади. н-Бутиллитий каби кучли асоснинг икки эквиваленти гидразондан (4) протонни олади, кетидан гидразондаги (5) кислоталилиги паст бўлган α-углерод протони карбанионни ҳосил қилади. Карбанион углерод-углерод қўш боғини ҳосил қилиб элиминланади ва тозил-анионини ажратиб, diazonий анионини (6)

ҳосил қилади. Диазоний аниони молекуляр азотни йўқотиши натижасида виниллитий бирикмалари (7) ҳосил бўлади, улар кейинчалик турли электрофиллар билан, жумладан сув ёки кислоталар билан таъсирлашиши мумкин.

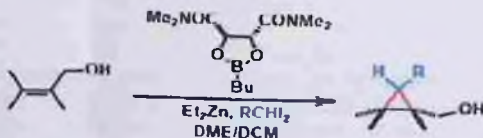


Реакция америкалик кимёгар Роберт Х. Шапиро (1935-2004) тарафидан 1967 йилда эълон қилинган.

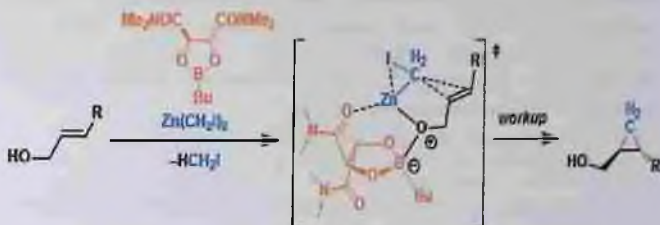
Shapiro, Robert H.; Heath, Marsha J. (1967). "Tosylhydrazones. V. Reaction of Tosylhydrazones with Alkylolithium Reagents. A New Olefin Synthesis". *J. Am. Chem. Soc.* 89 (22): 5734–5735.

https://en.wikipedia.org/wiki/Shapiro_reaction

567. Шаретт асимметрик циклопропанланиш реакцияси. Charett Asymmetric Cyclopropanation, 1994. Бор кислотасининг хирал эфири реагент сифатида ишлатилганда Симмонс-Смит циклопропанланишини асимметрик реакцияга айлантириш мумкин. Субстратлар таркибидаги аллил гидроксил группаси йўналтирувчи группа сифатида зарур бўлади.



Реакциянинг механизми:



Реакция канадалик кимёгар Андре Шаретт шарафига номланган.

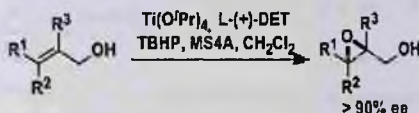
Charette, A. B.; Juteau, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 2651.

Charette, A. B.; Lemay, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997, 36, 1090.

Charette, A. B.; Juteau, H.; Lebel, H.; Molinaro, C. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 11943.

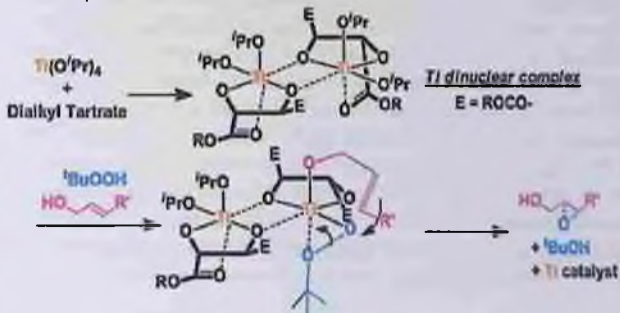
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2016-02/charette-asymmetric-cyclopropanation.html>

568. Шарплесс-Кацуки асимметрик эпексидланиши.
Sharpless-Katsuki Asymmetric Epoxidation (Sharpless AE), 1980.
 Каталитик $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, диэтилтарtrat (DET) ва учламчи-бутилгидропероксид (TBHP) иштирокида аллил спиртларини асимметрик эпексидлаш реакцияси Шарплесс-Кацуки реакцияси номи билан маълум.



Эпексид бирикмаларнинг конфигурацияси фақат DET лигандининг абсолют конфигурациясига боғлиқ.

Реакциянинг механизми:



Аналогик комплекснинг рентгенструктуравий анализи ва махсулотларнинг стереокимёвий анализи натижаларига асосан реакцияда титаннинг икки ядроли комплекси актив каталитик бирикма ҳисобланади. Реакция америкалик кимёгар, Нобел мукофотининг лауреати (2001) Барри Шарплесс (1941) ва япон кимёгари Т.Кацуки шарафига номланган.

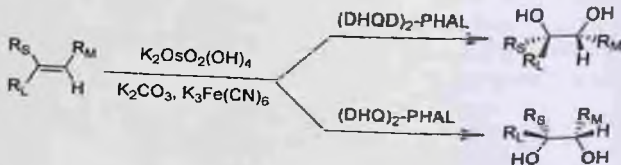
Katsuki, T.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 5974.

Hanson, R. M.; Sharpless, K. B. *J. Org. Chem.* 1986, 51, 1922.

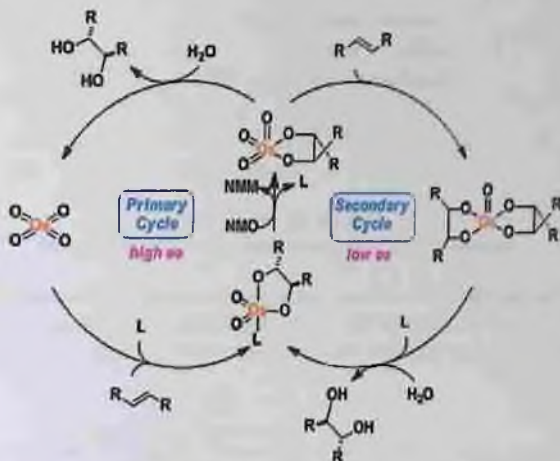
Katsuki, T.; Martin, V. S. *Org. React.* 1996, 48, 1.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014-04/sharpless-katsuki-asymmetric-epoxidation-sharpless-ae.html>

569. Шарплесс асимметрик дигидроксилланиши. Sharpless Asymmetric Dihydroxylation, 1996. Хинин хирал лиганди иштирокида алкеннинг осмий тетраоксиди билан вицинал диол ҳосил қилиб ўзаро таъсирлашуви Шарплесс асимметрик дигидроксилланиши реакцияси номи билан маълум. Реакция турли ўриндошларни сақлаган алкенлар учун қўлланилиши мумкин ва юкори стереоселективлиги билан характерланади.



Осмий тетраоксиди реакцияда катализатор сифатида иштирок этади ва иккиламчи оксидловчилар – калий феррицианиди ёки N-метилморфолиннинг N-оксиди ёрдамида регенерацияланади. Шу тарзда осмий тетраоксидининг ишлатилаётган миқдорини камайтириш мумкин, чунки у жуда захарли ва қиммат реагентдир. Туртта реактивнинг ($K_3Fe(CN)_6$, K_2CO_3 , $K_2OsO_2(OH)_4$ ва хирал лиганд) барчаси коммерция нуктаи назаридан тайёр «AD-mix» аралашмаларида мавжуд. Таркибида $(DHQ)_2\text{-PHAL}$ бўлган аралашма AD-mix- α , $(DHQD)_2\text{-PHAL}$ булган аралашма AD-mix- β деб аталади. Реакция натижасида олинган хирал гликоллар органик синтезда мухим аҳамиятга эга. Шарплесс тадқиқотлари туфайли қатор хирал аллил спиртларининг кенг сериясини синтез қилиш имкони юзага келди. Улардан глицидол ва метилглицидол - кардиологияда қўлланадиган дорилардан β -адреноблокаторлар синтезида оралик махсулотлар ҳисобланади.



Реакцияни 1996 йилда америкалик кимёгар Барри Шарплесс (1941) очган. 2001 йилда Барри Шарплесс “Хирал катализланувчи оксидланиш реакциялари соҳасидаги ишлари учун” Нобель мукофотида сазовор бўлган.

Hentges, S. G.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 4263.

Jacobsen, E. N.; Marko, I.; Mungall, W. S.; Schroder, G.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 1968.

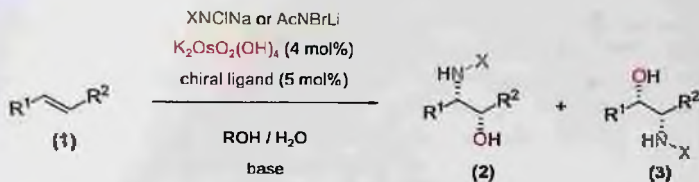
Morikawa, K.; Park, J.; Andersson, P. G.; Hashiyama, T.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8463.

Kolb, H.; VanNieuwenhze, M. S.; Sharpless, K. B. *Chem. Rev.* 1994, 94, 2483.

<https://synarchive.com/named-reactions/sharpless-asymmetric-dihydroxylation>

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/06/sharpless-asymmetric-dihydroxylation-sharpless-ad.html>

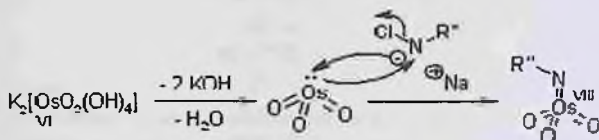
570. Шарплесс аминогидроксилланиши. Sharpless Aminohydroxylation (Sharpless Oxyamination), 1997. Шарплесс аминогидроксилланиши (Шарплесс оксаминланиши) давомнда алкен вицинал аминоспиртга айланади. Реакция, алкенлар вицинал диолларга айланиши реакцияси бўлган Шарплес дигидроксилланиши билан боғлиқ. Вицинал аминоспиртлар органик синтезда муҳим маҳсулотлар бўлиб, янги дори шаклларининг очилишида қайтарилиувчан фармакофорлар ҳисобланади. Шарплесс аминогидроксилланиши реакциясининг умумий схемаси: олефинни (1) азот манбаъи ва осмийли каталитик система билан қайта ишланади, натижада β-аминоспиртларнинг региоизомерлари (2,3) ҳосил бўлади:



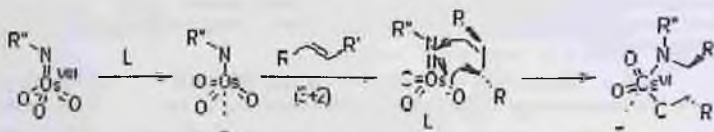
X = Ts, Ms, Cbz, Boc, TeoC, Ac

chiral ligand: (DHQD)₂PHAL, (DHQD)₂PHAL, (DHQD)₂AQN, (DHQD)₂AQN

Реакциянинг механизми. Катализатор дастлаб N-хлораминнинг депротонланган ҳосиласи таъсирида OsO₃ нинг оксидланиши оркали имидотриоксоосмий (VIII) заррачаларини ҳосил қилади:

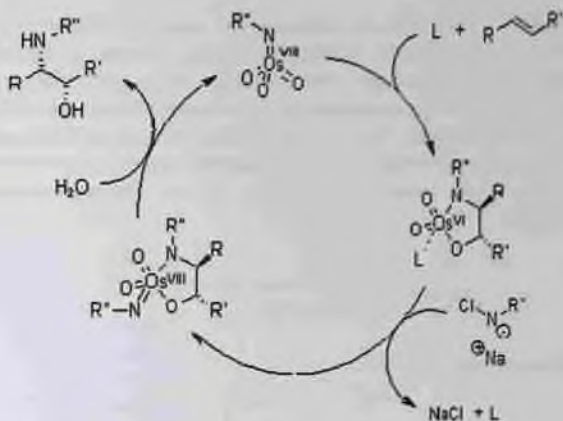


Os (IV) нинг турлари алкенга, эҳтимол (3+2) циклобирикиш оркали, син-спецификликни бағишлайди. Бошқа бўлиши мумкин бўлган механизм (2+2) циклобирикишни ва кетидан ҳалқанинг кенгайишини ўз ичига олиши мумкин, бу ерда боғ ҳосил бўлиши босқичини тадқиқ этиш талаб этилади. Лиганд реакция тезлигини оширади, региоселективликка таъсир этади ва энантиоселективликни келтириб чиқаради:



Осмий (VI) азагликоляти қайтадан N-хлорамид субстрати билан оксидланади ва гидролиздан сўнг маҳсулотга олиб келади, бу куйида келтириляётган каталитик циклда ўз аксини топган.

Қайтадан оксидланган металлоциклининг иккинчи циклобирикишга учраши осмий бис-азагликолятига олиб келади. Ушбу қўшимча реакция кўпинча энантиоселективликни пасайтиради. Реакцияни сувли муҳитда, анча суюлтирилган шароитларда олиб бориш гидролизни осонлаштиради.



Реакцияни 1997 йилда америкалик кимёгар Барри Шарплесс (1941) очган.

M. Bruncko, G. Schlinloff, K. B. Sharpless. *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1997. – 36. – 1483.

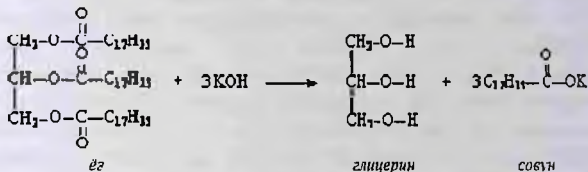
McLeod (*J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2002*, 1, 2733).

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/sharpless-aminohydroxylation.shtml>

<https://www.scripps.edu/sharpless/backup/research/aa.html>

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sharpless_asymmetric_aminohydroxylation.png

571. Шеврёль реакцияси. Chevreul reaction, 1811. Ёғларнинг ишқорий гидролизи натижасида глицерин ва юқори карбон кислоталарнинг тузлари ҳосил бўлиши реакцияси.



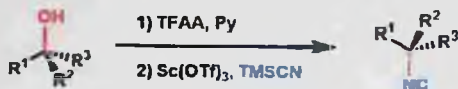
Ёғларнинг тузлилиши француз кимёгари Мишель Эжен Шеврёль (1786-1889) тарафидан 1811 йилда ёғни ишқорий муҳитда қиздириш натижасида аниқланган. Шеврёль ёғдан глицерин, стеарин кислотаси, пальмитин ва олеин кислоталарини, организм тўқималаридан эса холестеринни ажратиб олган.

<http://www.chemistryexplained.com/Ce-Co/Chevreur-Michel.html>

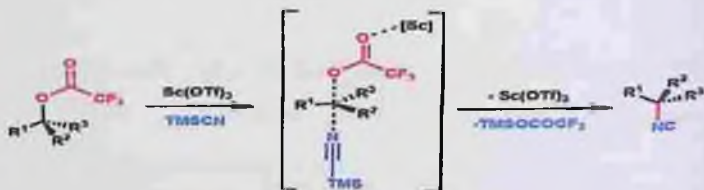
<https://himija-online.ru/imennye-reakcii/reakciya-shevrelya.html>

572. Шенви изонитрил синтези. Shenvi Isonitrile Synthesis, 2013. TMSCN иштирокида, стереохимия инверсияси билан, укламчи

спиртларнинг алмашилиши натижасида изонитрилларни олиш мумкин. Изонитрилларга аминларнинг эквиваленти деб қараш мумкин, бундан ташқари изонитриллар Уги ва Пассерини реакциялари каби қўп компонентли реакцияларда фойдали оралик маҳсулотлар ҳамдир. Шенви реакциясида кузатиладиган ушбу реакция қобилият бирламчи ва иккиламчи спиртларга тегишли бўлмасдан, фақат учламчи спиртларда намоён бўлиши диққатга сазовор факт:



Реакциянинг механизми:

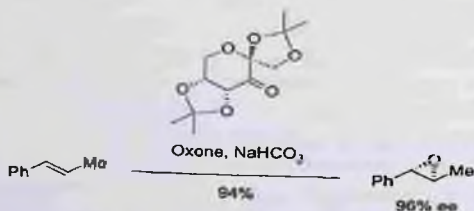


Реакция америкалик хинд кимёгари Райан Ашок Шенви шарафига номланган.

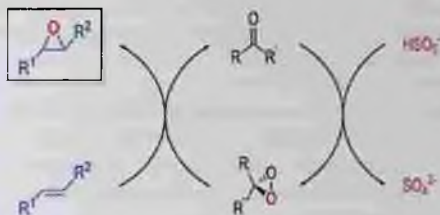
Pronin, S. V.; Reiher, C. A.; Shenvi, R. A. *Nature* 2013, 501, 195.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015/10/shenvi-isonitrile-synthesis.html>

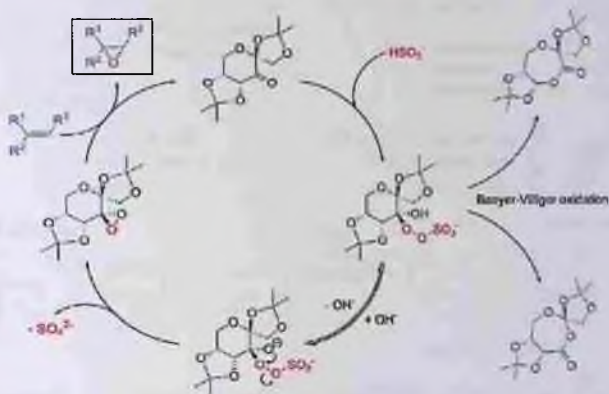
573. Ши асимметрик эпоксидланиши. Shi Asymmetric Epoxidation, 1996. Фруктоза ва оксондан (калий пероксомоносульфат) *in situ* олинган хирал диоксиран иштирокида алкенларни асимметрик эпоксидлаш реакцияси. Реакция асосли шароитларда, паст температураларда ўтади. Катализаторнинг сарфи нисбатан юқори (20-30 моль %) бўлишига қарамадан, реакцияни катта масштабларда ҳам ўтказиш мумкин.



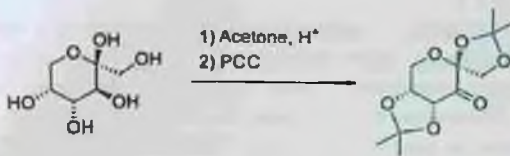
Реакция юқори энантиоселективлик билан утади. Ши эпексидланишининг афзалликларидан бири шундан иборатки, функционализацияланмаган транс-алкенлар эпексидларга айланиши мумкин. Фруктозанинг эпексидланган ҳосилалари (Ши органокатализаторлари) оксидловчи таъсирида (оксонлар таъсирида) хирал диоксиранларга айланади ва эпексидланиш натижасида сўнгра алкенларга айланади.



Реакциянинг механизми. Хирал диоксиран катализатори актив эпексидловчи агент сифатида ишлайди. Реакцияни асосли муҳитда олиб бориш муҳим, чунки кислотали муҳитда катализатор Байер-Виллигер реакцияси натижасида парчаланади.



Ши катализаторлари бевосита турли углеводлардан оддий синтез босқичлари орқали олиниши мумкин. Масалан, D-фруктоза кислота билан катализланувчи ацеталь ҳосил бўлиши ва кетидан РСС ёрдамида оксидланиш реакцияси натижасида Ши катализаторига айланади:



Реакцияни 1996 йилда хитой кимёгари Янь Ши эълон қилган.

Tu, Y.; Wang, Z.-X.; Shi, Y. J. *Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 9806.

Wang, Z.-X.; Tu, W.; Frohn, M.; Zhang, J.-R.; Shi, Y. J. *Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 11224.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2015/10/shi-asymmetric-epoxidation.html>

https://en.wikipedia.org/wiki/Shi_epoxidation

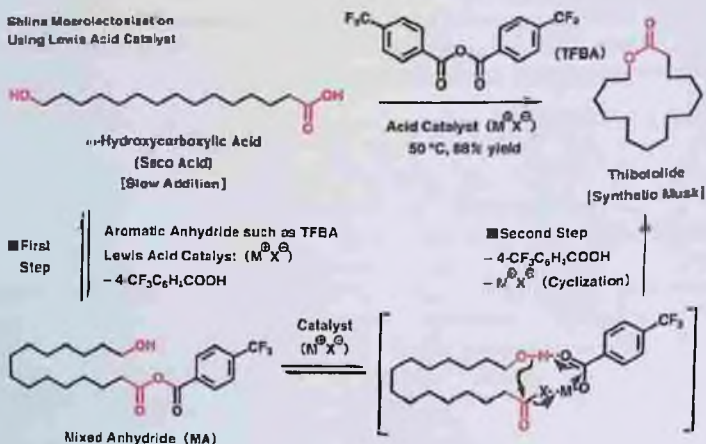
<https://de.wikipedia.org/wiki/Shi-Epoxidierung>

574. Шиина макролактонизацияси. Shiina macrolactonization,

1994. Дегидратацион конденсация агентлари сифатида ароматик карбон кислоталарнинг ангидридлари иштирокида циклик бирикмалар синтези Шиина макролактонизацияси (ёки Шиина лактонизацияси) номи билан маълум.

Реакциянинг механизми:

Shiina Macrolactonization
Using Lewis Acid Catalyst

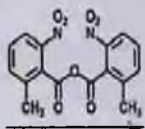
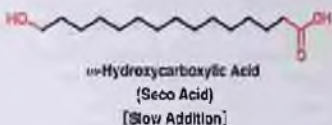


Гидроксикарбон кислоталарни (секокислоталарни), ароматик карбон кислота ангидриди ва катализатор сақлаган системага секин кўшиб бориш, тегишли лактонлар (циклик мураккаб эфирлар) ҳосил бўлишига олиб келади. Шиина кислотали макролактонизациясида Льюиснинг кислотали катализаторлари ишлатилади, нуклеофил

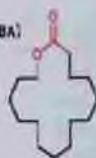
катализаторлар эса Шиина асосли макролактонизациясида ишлатилади.

Шиина кислотали реакциясида 4-учфторметилбензой ангидриди (TFBA) асосан дегидратацион конденсацияловчи агент сифатида ишлайди. Дастлаб Льюис кислотаси TFBA ни активлаштиради, сунгра секоикислотанинг карбоксил группаси активлашган TFBA билан, аралаш ангидридни (МА) ҳосил қилиб, бир марта таъсирлашади. Сунгра, МА даги секоикислота карбонил группаси танловчан активлаштирилади ва секоикислота гидроксил группаси тарафидан ички молекуляр нуклеофил алмашилишига учрайди. Бир вақтнинг ўзида МА дан олинган ароматик карбон кислотанинг қолдиқ тузи депротонловчи агент сифатида таъсир қилиб, циклизацияни тезлаштиради ва лактон ҳосил бўлишига олиб келади. Реакцияни мувозанатлаштириш учун ҳар бир TFBA ўзининг дастлабки материали, яъни гидроксикарбон кислотадан бир молекула сув атомларини олади, сунг реакция якунида икки молекула 4-учфторметилбензой кислотасига айланади. Льюис кислотаси асосидаги катализатор реакциянинг охирида ҳосил бўлгани учун, реакциянинг кетиши учун дастлабки материалга нисбатан катализаторнинг оз миқдори керак бўлади.

Shiina Macrolactonization
Using Nucleophilic Catalyst



Catalyst (Nu:)
Amine (NR₃)
room temp, 95% yield



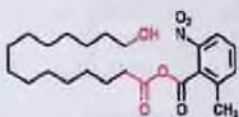
Thibetolide
[Synthetic Musk]

First
Step

Aromatic Anhydride such as MNBA (ArCO₂O)
DMAP, DMAPO, PPY, etc. (Nu:)
- ArCOOH-NR₃ (Benzoate Salt Formation)

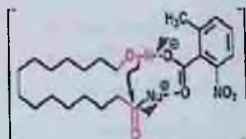
- ArCOOH-NR₃
(Salt Formation)

Second Step
- Nu: (Cyclization)



Mixed Anhydride (MA)

Catalyst
(Nu:)

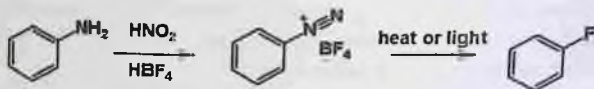


Реакцияни мувозанатлаштириш учун ҳар бир TFBA ўзининг дастлабки материали, яъни гидроксикарбон кислотада бир молекула сув атомларини олади, сўнг реакция якунида икки молекула 4-фторметилбензой кислотасига айланади. Льюис кислотаси асосидаги катализатор реакциянинг охирида ҳосил бўлгани учун, реакциянинг кетиши учун дастлабки материалга нисбатан катализаторнинг оз микдори керак бўлади. Реакция 1994 йилда япон кимёгари Исаму Шиина тарафидан эълон қилинган.

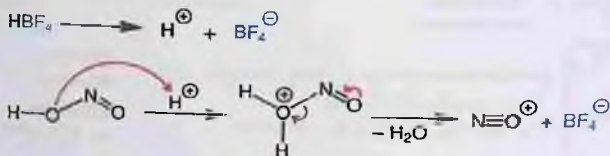
Shiina, I.; Mukaiyama, T. (1994). "A Novel Method for the Preparation of Macrolides from ω -Hydroxycarboxylic Acids". *Chem. Lett.* 23 (4): 677–680.

https://en.wikipedia.org/wiki/Shiina_macrolactonization

575. Шиман реакцияси (Бальц-Шиман реакцияси). Schiemann reaction (Balz–Schiemann reaction), 1927. Оралиқ маҳсулот сифатида ҳосил бўладиган диазоний тетрафторборат таъсирида бирламчи ароматик аминнинг арилфторидга айланиши реакцияси. Ушбу реакция фторбензол ва унга турдош бирикмаларни, 4-фторбензой кислотасини ҳам қўшган ҳолда, олишнинг анъанавий усулидир:



Реакциянинг механизми. Дастлаб тетрафторбор кислотаси инерт эритувчида тетрафторборат-аниони ва протонни ҳосил қилиб диссоциацияланади. Нитрат кислотанинг гидроксил группаси протонланади. Ҳосил бўлган оксоний ионидан сув ажралганидан сўнг, нитрозил катиони ҳосил бўлади. Тетрафторборат-аниони эритмада қолади.



Реакция немис кимёгарлари Гюнтер Бальц (1902-1988) ва Гюнтер Роберт Артур Шиман (1899-1967) шарафига номланган.

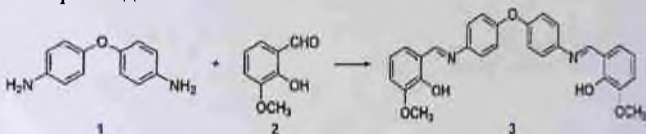
Flood, D. T.: *Fluorobenzene* In: *Organic Syntheses*. 13, 1933, S. 46, Coll. Vol. 2, 1943, S. 195.

Günther Balz, Günther Schiemann: *In Über aromatische Fluorverbindungen, I.: Ein neues Verfahren zu ihrer Darstellung*. *Chemische Berichte* 1927, 5, 1186–1190.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Balz-Schiemann-Reaktion>

576. Шифф асослари. Schiff Bases, 1864. Шифф асослари, азометинлар - N-алмашинган иминлар, $R_1R_2C=NR_3$ умумий формулага эга бўлган органик бирикмалар бўлиб, улар таркибидаги азот арил ёки алкил группалари билан боғлангандир (водород билан эмас). Анилин ва унинг ҳосилалари ва карбонил бирикмалар асосида синтез қилинадиган Шифф асослари, яъни N-фенилиминларга анилллар дейилади. Ушбу бирикмаларни биринчи синтез қилган Хуго Йозеф Шифф (1834-1915) шарафига бу бирикмалар *Шифф асослари* деб номланган.

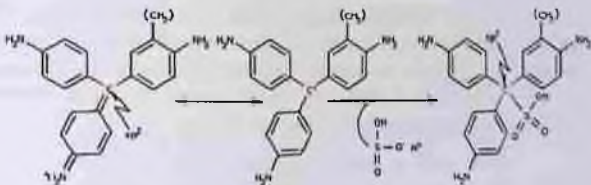
Шифф асослари ароматик аминлар (1) ва карбонил бирикмалардан (2) синтез қилиниши мумкин. Реакция аминнинг альдегид группаси углерод атомига, беқарор 1,1-аминоспиртни ҳосил бўлиши ва кетидан унинг имингача (3) дегидратацияланишини ўз ичига олган, бириктириш билан ўтади. Шифф асосларини олиш бўйича типик реакцияда 4,4'-диаминодифенил эфири о-ванилин билан таъсирлашади:



Schiff, Hugo (1864). "Mittheilungen aus dem Universitäts-laboratorium in Pisa: 2. Eine neue Reihe organischer Basen" [Communications from the university laboratory in Pisa: 2. A new series of organic bases]. Annalen der Chemie und Pharmacie (in German). 131: 118–119.

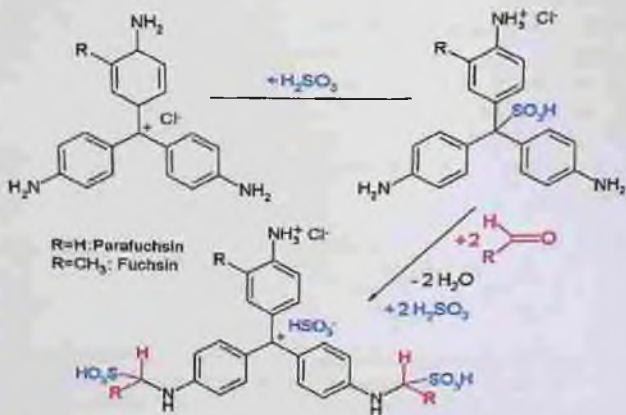
https://en.wikipedia.org/wiki/Schiff_base

577. Шифф реактиви, Шифф тести. Schiff reagent, 1866. Шифф реактиви, фуксинсульфит кислотаси – органик бирикмаларда альдегид группасини аниқлашда ишлатиладиган реактив бўлиб, немис кимёгари Хуго Йозеф Шифф (1834-1915) тарафидан кашф этилган.



Шифф реактивини тайёрлашнинг барча усуллари фуксинга сульфит кислотаси қўшилишига асосланган бўлиб, фақат унинг олиниши билан фарқ қилади.

Шифф тести. Фуксин сульфит кислотасининг характерли хоссаси унинг альдегидлар билан ўзаро таъсирлашиши натижасида ёрқин бинафша рангли маҳсулотнинг ҳосил бўлишидир. Реакция жуда сезгир, масалан, реакция натижасида 1 мкг гача формальдегидни аниклаш мумкин. Шу билан бирга ароматик гидроксильдегидлар, глиоксаль, α,β -гүйинмаган альдегидлар рангли маҳсулотни ҳосил қилмайди. Шифф тести бўйича формальдегиддан ташқари, барча альдегидлар билан ўзаро таъсир натижасида олинган маҳсулотларга кучли кислоталар таъсир эттирилганда улар рангсизланади.



Губен-Вейль, Методы органической химии, пер. с нем., 4 изд., т. 2. Методы анализа, М., 1963. с. 431-32

Идентификация органических соединений, пер. с англ., М., 1983, с. 195-96,

Мазор Л., Методы органического анализа, пер. с англ., М., 1986, с. 122-24.

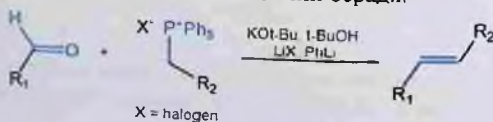
https://en.wikipedia.org/wiki/Schiff_test

<https://www.chemistrylearner.com/schiff-reagent.html>

https://de.wikipedia.org/wiki/Schiffsche_Probe

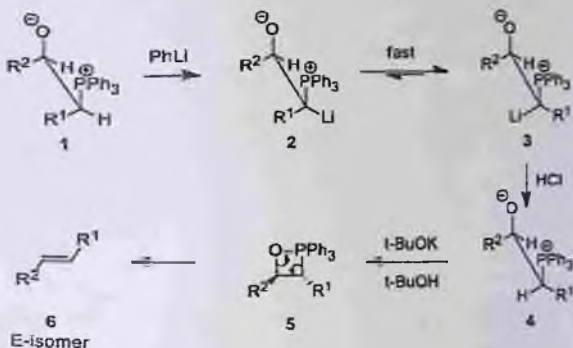
578. Шлоссер модификацияси. Schlosser Modification, 1966.

Виттиг реакциясининг Шлоссер модификацияси илид қўшилиши босқичида ва кейинги депротонланиш/протонланиш босқичларида литий тузларидан мул миқдорда фойдаланиш ҳисобига селектив тарзда Е-алкенлар ҳосил қилиш имконини беради.



Виттиг реакцияси алкенлар олишнинг муҳим усулларида биридир, бироқ уни олиб боришнинг одатдаги шароитларида алкилаллашнинг фосфор илдлари ишлатилганда фақат Z-алкенлар ҳосил бўлиб, E-алкенлар фақат оз миқдордаги қўшимча маҳсулот сифатида ҳосил бўлар эди. 1966 йилда Шлоссер ва Кристман, асос сифатида ва паст фениллитийнинг қўшимча миқдорлари иштирокида, кетидан HCl ва ёки t-BuOK/t-BuOH (1:1) билан қайта ишланганда, Виттиг реакциясининг селективлигини ўзгартириш мумкинлигини аниқладилар.

Реакциянинг механизми. Паст температурада Виттиг реакцияси бўйича ҳосил бўлаётган эритро-бетаинни (1) фениллитийнинг қўшимча эквиваленти билан қайта ишланади, натижада эритро-бетаин-литийли аддукт (2) ҳосил бўлади. Ушбу аддукт тезда анча барқарор бўлган трео-бетаин-литийли аддуктга (3) қайта гуруҳланади. Литийланган трео-аддуктни (3) HCl ва ёки t-BuOK/t-BuOH (1:1) билан қайта ишланганда трео-бетаин (4) олинади. Трео-бетаин циклик интермедиатни (5) ҳосил қилиб алкенга (6) парчаланadi:



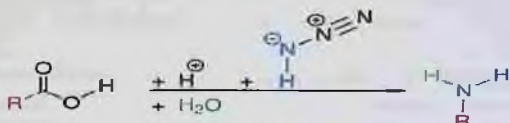
HCl ўрнига бошқа электрофиллар (масалан, I₂ ёки алкилгалогенидлар) ишлатилганда аллақандай E-алкенларни олиш мумкин. Реакция немис кимёгари Манфред Шлоссер (1934-2013) шарафига номланган. M. Schlosser, K. F. Christmann. *Trans-Selective Olefin Syntheses*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1966, 5, 126.

<http://organicchemistrylab.com/name-reactions/wittig-reaction/schlosser-modification.html>
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/schlosser-modification.shtml>

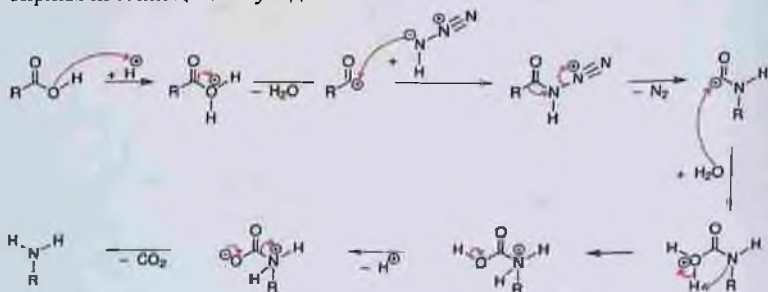
579. Шмидт реакцияси. Schmidt Reaction, 1924. Шмидт реакцияси ёрдамида карбон кислоталарни бирламчи аминларга, кетонларни эса карбон кислоталар амидларига парчалаш мумкин.

Реакция немис кимёғари Карл Фридрих Шмидт (1887-1971) шарафига номланган.

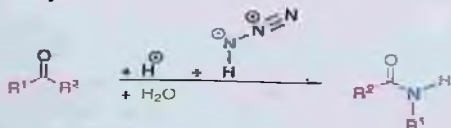
Реакциянинг карбон кислоталар учун механизми. Карбон кислоталар кучли минерал кислоталар (асосан сульфат кислотаси), HN_3 кислотаси билан таъсирлашиб, кетидан гидролиз натижасида бирламчи аминларни ҳосил қилади:



Реакцияда дастлаб карбон кислотанинг гидроксил группаси кучли кислота (сульфат кислотаси) қўшилиши билан протонланади, бунинг натижасида сув ажралиб, резонанс барқарор ацилий-ион ҳосил бўлади. Сўнгра ацилий-ионига HN_3 кислотаси нуклеофил ҳужум қилади. Азотнинг ажралиши ва 1,2-алкил силжиши (R радикалининг қайта гуруҳланиши) натижасида карбений иони ҳосил бўлади. Ва ниҳоят, гидролиз, протон ва CO_2 нинг ажралиши натижасида бирламчи амин ҳосил бўлади:

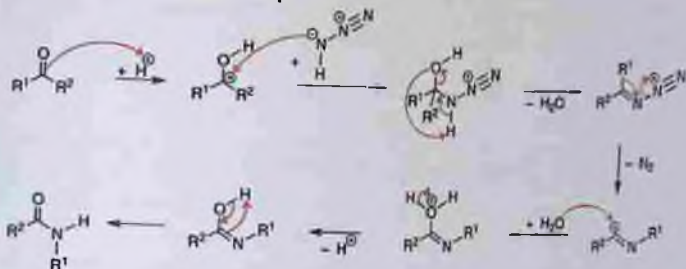


Реакциянинг кетонлар учун механизми. Кетонлар кучли минерал кислоталар (сульфат кислотаси) ёки HN_3 кислотаси билан ўзаро таъсирлашиб ва гидролиз натижасида карбон кислоталарнинг амидлари ҳосил бўлади:



Ушбу реакцияда дастлаб кетон группаси кучли кислота таъсирида протонланади. Сўнгра HN_3 кислотаси карбений ионига нуклеофил

хужум қилади, натижада сув ажралиб чиқади. Реакциянинг кейинги босқичида азот ажралиб чиқади ва R_1 радикал қайта гурухланади. Карбений ионининг гидролизланиши ва кетидан депротонланиши ва таутомеризация натижасида карбон кислотасининг амиди ҳосил бўлади. Реакция Курциус реакциясига ёки Бекман қайта гурухланишига ўхшашдир.



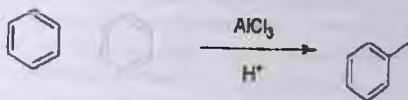
K. F. Schmidt, Ber. 57, 704 (1924).

Rodd, Chemistry of Carbon Compounds, 2nd ed, IB, p.118 (New York, 1965).

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/358>

https://en.wikipedia.org/wiki/Schmidt_reaction

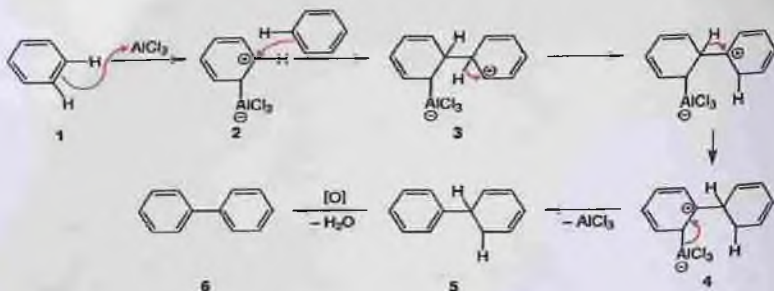
580. Шолль реакцияси. Scholl reaction, 1910. Льюис кислотаси ва протонли кислота иштирокида иккита арен бирикманинг бирикиши реакцияси Шолль реакцияси номи билан маълум:



Реакциянинг механизми. Реакциянинг тулик механизми аниқ эмас, бироқ реакция арений иони иштирокида ўтиши мумкин. Электрофил ароматик алмашиниш реакцияларидаги каби, метоксил группасига ўхшаш активлаштирувчи группалар, реакция унумини ва селективлигини оширади.

Шолль реакциясининг механизми бензола ва алюминий хлорид ($AlCl_3$) ишлатилган ҳолат учун қўрсатилган. Льюис асоси сифатида бензол (1) Льюис кислотаси бўлган алюминий хлоридга хужум қилади, натижада деароматизацияланган ионли оралик маҳсулот (2) ҳосил бўлади. Ушбу оралик маҳсулот бошқа бензол молекуласининг хужумига учрайди. Янгидан ҳосил бўлган оралик маҳсулот иккита гидрид силжиш натижасида оралик маҳсулотни (4) ҳосил бўлишига олиб келади. Алюминий хлориди ажралгандан сўнг барқарор 1,2-

дигидро-1,1'-бифенил (5) ҳосил бўлади. Реароматизацияланган охириги маҳсулот бифенил (6) ҳаво кислороди ёки бошқа окисловчи таъсирида ҳосил бўлади. Шолль реакцияси полициклик ароматик углеводородлар ва нанотрубкалар синтезида қўлланилади.



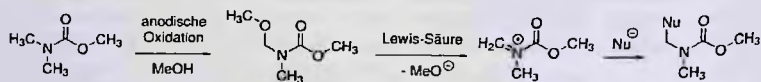
Реакция швейцариялик кимёгар Роланд Генрих Шолль (1865-1945) шарафига номланган.

Scholl, R. and Mansfeld, J. (1910), *meso-Benzdianthron (Helianthron), meso-Naphthodianthron, und ein neuer Weg zum Flavanthron*. Ber. Dtsch. Chem. Ges., 43: 1734-1746.

Scholl, R., Seer, Chr. and Weitzenböck, R. (1910), *Perylen, ein hoch kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoff C20H12*. Ber. Dtsch. Chem. Ges., 43: 2202-2209.

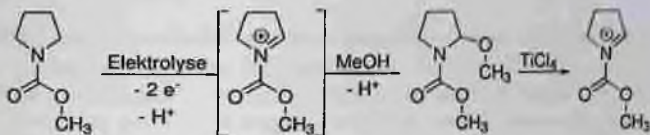
https://en.wikipedia.org/wiki/Scholl_reaction

581. Шоно оксидланиши. Shono Oxidation, 1975. Амидлар ёки карбаматларнинг спиртли эритувчиларда N,O-ацеталларни ҳосил қилиб электрокимёвий оксидланиши. Ушбу электрокимёвий реакция аминларнинг α -ҳолатини активлаштириш ва функционаллаштиришнинг фойдали усулини таъминлаб беради:

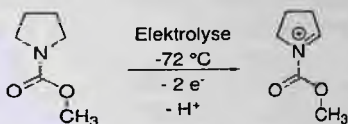


Шоно биринчи бўлиб карбаматларнинг анодди оксидланишини тавсифлаган. Бунда метанол бириктириш учун компонент, ҳамда эритувчи сифатида ҳам ишлатилган. Льюис кислотаси (қўпинча $TiCl_4$) таъсирида метоксил аниони узилиб, иминий катиони ҳосил бўлади. Янги боғ нуклеофил билан реакция натижасида ҳосил бўлади.

Реакциянинг механизми. Реакция ўтишининг икки йўли мавжуд. 1-йўл: Электрокимёвий анодди оксидланиш N-ацелиминий оралик маҳсулотининг ҳосил бўлишига олиб келади, ва бу модда спиртда тутилиб қолади.



2-йўл. Реакцияни спиртсиз эритувчиларда ва паст температураларда олиб борилганда N-ацилиминий ионлари бирикиб, турли нуклеофиллар билан реакцияга киришиши мумкин:



Органик электрохимёвий реакциялар орасида Шоно оксидланиши энг яхши ўрганилган ва мураккаб моддалар синтезида қўлланиладиган реакциядир. Реакция япон кимёгари Тацуя Шоно (1929) шарафига номланган.

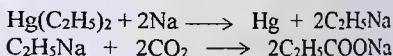
Shono, T.; Hamaguichi, H.; Matsumura, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 4264.

Shono, T.; Matsumura, Y.; Tsubata, K. *Tetrahedron Lett.* 1981, 22, 3249.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2018/12/shono-oxidation.html>

<https://en.m.wikipedia.org/wiki/File:ShonoOxidation.png>

582. Шоригин-Ванклин реакцияси. Shorygin-Wanklyn Reaction, 1908. Альдегид ва кетонларга натрийалкиллар таъсир эттириб, ҳосил бўлган маҳсулотни гидролизга учратиб, спиртларни олиш. Карбон кислоталардан бирикиш натижасида кислота тузлари ҳосил бўлади. Натрий алкилларни симбоорганик бирикмаларга натрий таъсир эттириб олинади:



Реакция рус кимёгари Павел Полиектович Шорыгин (1881-1930) ва инглиз кимёгари Джеймс Альфред Ванклин (1834-1906) шарафига номланган.

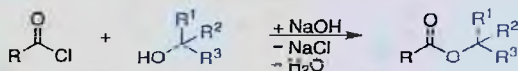
P. Schorigin, *Ber.* 40, 3111 (1907); 41, 2711, 2717, 2723 (1908).

P. Schorigin, "Beitrag zur Kenntnis der Kondensationen, welche durch Natrium bewirkt werden" *Chem. Berichte* 1907, vol. 40, 3111.

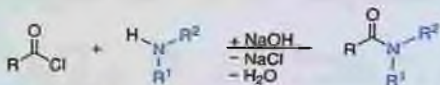
https://en.wikipedia.org/wiki/Organosodium_chemistry

583. Шоттен-Бауман реакцияси. Schotten-Baumann Reaction, 1884. Спиртлар ва аминларни кислота хлорангидридлари билан ациллаб амидлар ёки мураккаб эфирларни олиш реакцияси. Реакция унуми 60-90%. Осон гидролизланувчи хлорангидридлар (ABCX^{Cl})

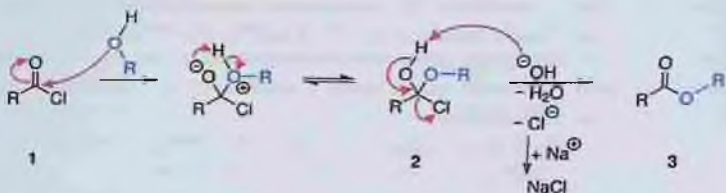
билан ациллаш инерт эритувчиларда ва совутиш билан олиб борилади. Шоттен-Бауман ацилланишида водород хлориднинг акцептори сифатида карбонат, гидрокарбонат ва натрий ёки калий ацетати, магний гидроксиди ва бошқа ноорганик асослар ишлатилади. Реакциянинг классик вариантыда ароматик ва алифатик карбон кислоталарнинг нисбатан секин гидролизланувчи хлорангидридлари ишлатилади. Карбон кислотанинг галогениди спирт билан таъсирлашиб мураккаб эфирни ҳосил қилади (R = алкил, арил; $R^1, R^2, R^3 = H$, алкил, арил, гетероарил):



Альтернатив тарзда карбон кислотанинг галогенидини бирламчи ёки иккиламчи амин билан реакцияси натижасида амидга айлантириш мумкин (R = алкил, арил; $R^1, R^2 = H$, алкил, арил, гетероарил):



Реакциянинг механизми карбон кислотанинг бирламчи спирт билан ўзаро таъсирлашуви мисолига асосланган. Қолган бошқа вариантлар учун реакция аналогик тарзда ўтади:



Бирламчи спирт карбон кислота хлоридига (1) бирикади. Кейин содир бўладиган протоннинг кўчирилишидан сўнг гемиацеталь (2) ҳосил бўлади. Гидроксил группасининг депротонланиши ва хлорид ионининг ажралиши эфирнинг (3) ҳосил бўлишига олиб келади. Реакция немис кимёгарлари Карл Шоттен (1853-1910) ва Ойген Альберт Георг Бауманн (1846-1896) шарафига номланган.

C. Schotten, Ber. 17, 2544 (1884).

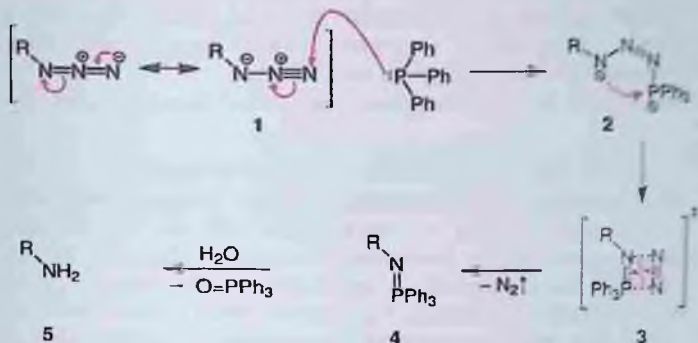
E. Baumann, Ber. 19, 3218 (1886).

https://en.wikipedia.org/wiki/Schotten-Baumann_reaction

584. Штаудингер реакцияси. Staudinger Reaction, 1919. Штаудингер реакциясида азид бирикмалари фосфинлар билан ўзаро

таъсирлашуви натижасида бирламчи аминларга гидролизланадиган иминофосфоран заррачаларини ҳосил қилади. Иминофосфоранлар турли реакцияларда, масалан, Виттиг аза-реакциясида универсал оралик маҳсулот бўлиб, карбонил бирикмалар билан иминлар ҳосил қилиб таъсирлашади. Штаудингер реакцияси, гидрогенилашни олиб бориш мумкин бўлмаган ҳолларда фойдалидир.

Реакциянинг механизми тўлиқ ўрганилмаган. Реакция трифенилфосфиннинг азидга (1) нуклеофил ҳужумидан бошланади. Ҳосил бўлаётган фосфазид (2) циклизацияга учраб, турли таъсир структурани (3) ҳосил қилади. Ушбу структура (3) молекулар ҳажми йўқотиб, фосфазенни (4) ҳосил қилади. Фосфазенни сув билан қайта ишлаш натижасида амин (5) ҳосил бўлади ва трифенилфосфин оқибди ажралиб чиқади:



Реакция немис кимёгари, Нобель мукофотининг лауреати (1953) Герман Штаудингер (1881-1965) шарафига номланган.

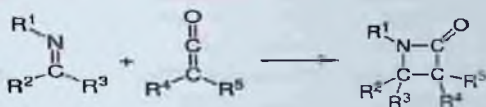
Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta* 1919, 2, 635.

Gololobov, Y. G.; Zhmurova, I. N.; Kasukhin, L. F. *Tetrahedron* 1981, 37, 437.

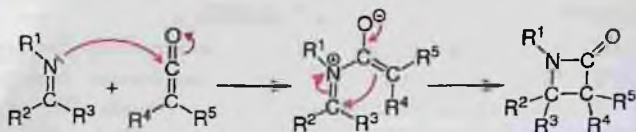
<https://en.chem-station.com/reactions-2-2014-05/staudinger-reaction.html>

585. Штаудингер синтези. Staudinger synthesis, 1907.

Штаудингер кетен-имин циклобирикиши ҳам дейилади. Иминларнинг кетенларга [2+2]-циклобирикиши β-лактамлarning ҳосил бўлишига олиб келади:



Реакциянинг механизми. Кетен ва имин ҳам электрофил, ҳам нуклеофил сифатида таъсир қила олувчи молекулалардир. Реакциянинг биринчи босқичида имин кетенга нуклеофил сифатида бирикади. Сунгра содир бўладиган циклобирикиш β -лактамга олиб келади:



Реакцияни немис кимёгари Герман Штаудингер 1907 йилда очган. 1940 йилларнинг ўрталаридан бошлаб реакция қизиқиш уйғотди, чунки пенициллиннинг структураси таркибида β -лактам ҳалқаси бор эди. Биринчи сунъий пенициллиннинг β -лактам ҳалқаси Штаудингер реакцияси бўйича синтез қилинган. Шунинг учун ушбу синтез органик кимёда муҳим инструмент ҳисобланади.

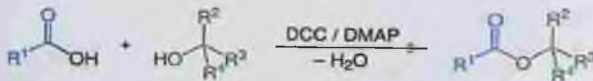
H. Staudinger (1907). "Zur Kenntniss der Ketene. Diphenylketen". *Justus Liebigs Ann. Chem.* 356 (1-2): 51-123.

https://en.wikipedia.org/wiki/Staudinger_synthesis

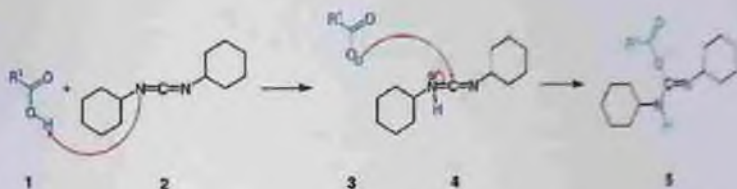
<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/staudinger-synthesis.shtml>

586. Штеглих этерификацияси. Steglich esterification, 1978.

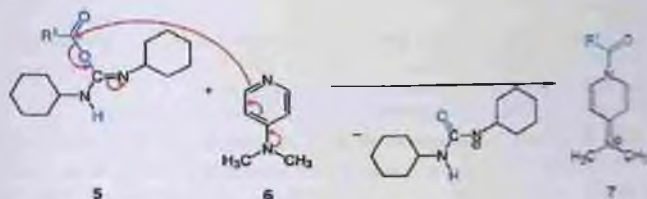
Штеглих этерификацияси — стерик талабчан ва кислоталарга чидамсиз субстратларни ўзгартириш имконини берувчи юмшоқ реакциядир. Ушбу реакция учламчи-бутил эфирларини ҳосил қилишнинг қулай усулларида бири ҳисобланади, чунки, учламчи бути эфирлари Фишер реакцияси шароитларида карбокатион ва изобутен ҳосил қилишга мойил бўлади.



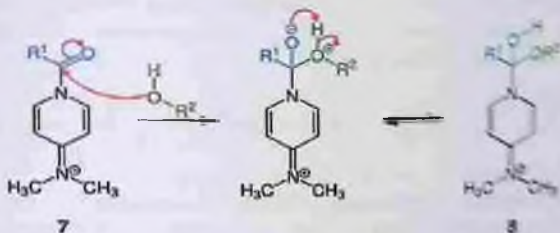
Реакциянинг механизми бирламчи спирт мисолида келтирилган. Карбон кислотанинг (1) карбоксил группаси дициклокарбоксидимиднинг (2) C=N қўш боғига бирикиши натижасида О-ацилизомочевина (5) ҳосил бўлади. Оралиқ босқичда дициклокарбоксидимиднинг протонланиши натижасида карбоксилат анион (3) ва оралиқ маҳсулот (4) ҳосил бўлади. Реакцияда дициклокарбоксидимиддан фойдаланиш реакция тезлигини оширади, чунки О-ацилизомочевинанинг реакция қобилияти карбон кислотанинг реакция қобилиятидан юқори:



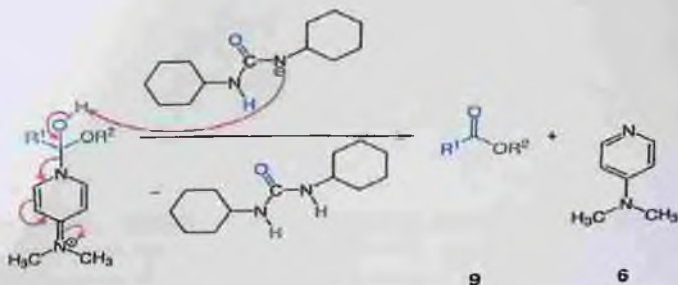
Реакциянинг унумини ошириш учун 4-диметиламинопиридиндан (ДМАП) фойдаланилади. ДМАП спиртга нисбатан нуклеофиллиги юқорирок бўлгани учун О-ацелизомочевина (5) билан реакциядан эътиборан N-ацилпиридиний (7) ионини ҳосил қилиб таъсирлашади:



Сунгра спирт реакциядан актив оралик маҳсулот N-ацилпиридиний (7) иони билан таъсирлашади. Мувозанатли реакция натижасида протоннинг кучирилиши содир бўлади:



Реакциянинг якуний босқичида депротонлашдан N,N-дициклогексил мочевино протони (8) бирикмага қўшиб қўйиб, натижада тегишли мураккаб эфир (9) ва қўшимча модда оралиқ (2) ҳосил бўлади. Этерификация натижасида акрально циклокарбон N,N-дициклокарбосидимидга қўшилиб N,N-дициклогексил мочевино ҳосил қилади:



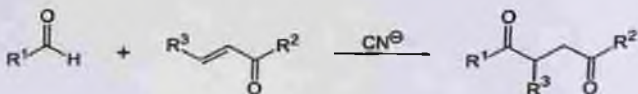
Реакция немис кимёғари Вольфганг Штеглих (1933) шарафига номланган.

Bernhard Neises, Wolfgang Steglich. *Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids* / *Angewandte Chemie*. – 1978. – V.17. – №4. – P.522-524.

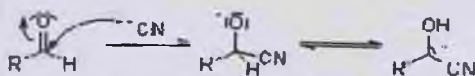
<https://synarchive.com/named-reactions/steglich-esterification>

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/steglich-esterification.shtml>

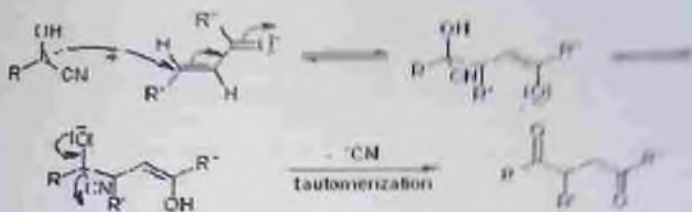
587. Штеттер реакцияси. Stetter Reaction, 1973. Альдегиднинг α,β -тўйинмаган бирикмага, цианид ёки тиазолий тузи билан катализ қилинувчи, 1,4-бирикиши (конъюгацияланган бирикш) реакцияси. Ушбу реакция бензоин конденсацияси бўлган 1,2-бирикиш билан рақобатлашади. Бироқ, бензоин конденсацияси қайтар, ва Штеттер реакцияси натижасида бир мунча барқарор моддалар ҳосил бўлгани учун, асосий маҳсулот 1,4-бирикиш натижасида олинади. Олиниши мумкин бўлган баъзи моддалар: 1,4-дикетонлар, 4-кетокарбон кислоталар ва тегишли нитриллар.



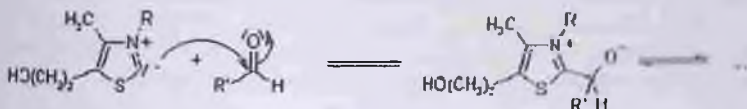
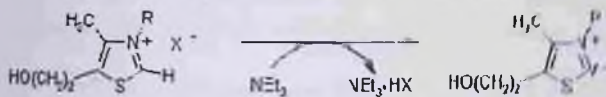
Реакциянинг механизми. Штеттер реакции “умполунг” кимёсининг мисоли бўла олади (умполунг - органик кимёда функционал гуруппанинг инверсияси туфайли қутбланганлигининг ўзгариши), яъни альдегид реакция шароитларида электрофилдан нуклеофилга айланади. Бунга катализаторни – цианидни ёки тиазолий тузини активлаштириш орқали эришиш мумкин.



Ушбу, *in situ* ҳосил бўлган нуклеофил тўйинмаган бирикма билан таъсирлашади:



Тиазоль тузларнинг депротонланганини нитриласиди имидларга айлантириш мумкин. Штеттер реакциясини самарали катализлаштириш қобиляти бўйича ушбу имидлар циаанид-аддуктларига ўзини



Реакция немис кимёгари Герман Йозеф Мария Штеттер (1917-1993) шарафига номланган.

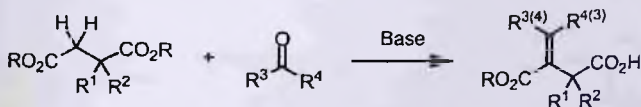
Stetter, M. Schreckenberger. *A New Method for Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1973, 12, 81.

H. Stetter. *Catalyzed Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds—A New Synthetic Approach*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1976, 15, 639–647.

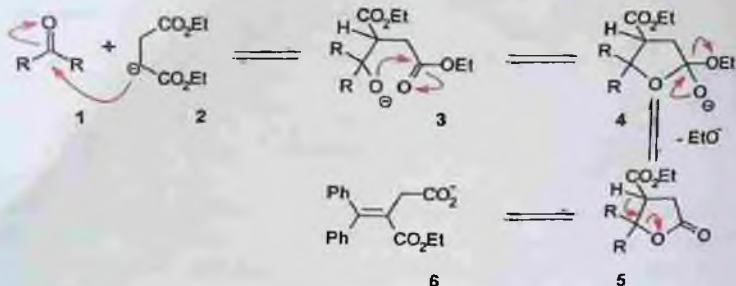
https://en.wikipedia.org/wiki/Stetter_reaction

588. Штоббе конденсацияси. Stobbe Condensation, 1899.

Карбонил бирикмаларнинг қахрабо кислотаси диэтил эфери билан конденсацияланиши:



Реакциянинг механизми муруккаб эфир группасининг ҳосил бўлишини ҳам, карбон кислотаси группасининг ҳосил бўлишини ҳам оралик лактон (5) ҳосил бўлишига асосланиб тушунтиради:



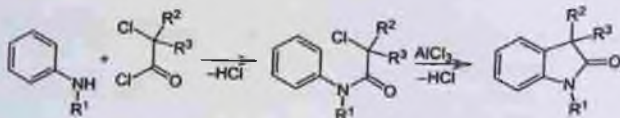
Реакция немис кимёғари Ганс Штоббе ((1860-1938) шарафига номланган.

Stobbe, H. (1899). "Condensation des Benzophenons mit Bernsteinsäureester". *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 308 (1-2): 89-114.

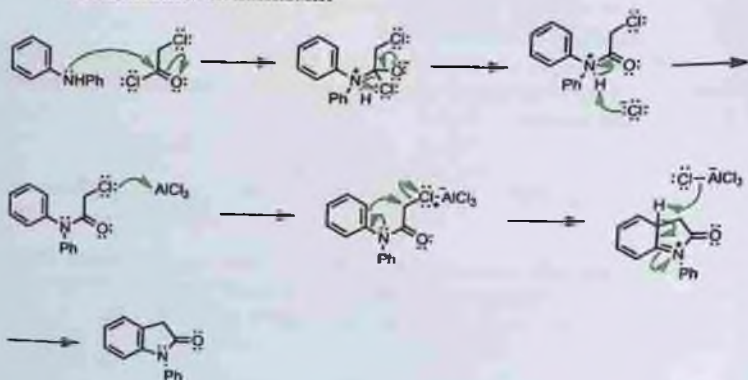
<https://synarchive.com/named-reactions/stobbe-condensation>

https://en.wikipedia.org/wiki/Claisen-Stobbe_condensation

589. Штолле синтези. Stollé Synthesis, 1913. Анилин ва α -хлоркарбон кислоталар хлорангидридларининг кислота билан катализ қилинувчи таъсирлашуви натижасида оксиндоллар синтези:



Реакциянинг механизми:



Оксиндоллар синтезида ариламиноклар (масалан, анилин) α -галогенланган карбон кислоталарнинг хлорангидридлари билан α -оксалилхлорид билан реакцияга кирилади. Реакция натижасида ҳосил бўлган α -галогенланган ариламид алюминий хлорид таъсирида циклизацияга учрайди. Бунда содир бўладиган реакция Фридел-Крафтс бўйича ички молекуляр алкиллаш ёки ациллашга мос келади. Реакцияни немис кимёгари Роберт Штолле (1869-1938) 1913 йили очган.

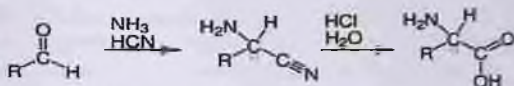
Stollé, R. (1913). "Über eine neue Methode zur Darstellung N-substituierter Pyridine (Vorläufige Mitteilung)". Ber. (in German). 46 (3): 3915-3916.

Stollé, R. (1914). "Über Phenyl-oxindol". Ber. (in German). 47 (2): 2120-2122.

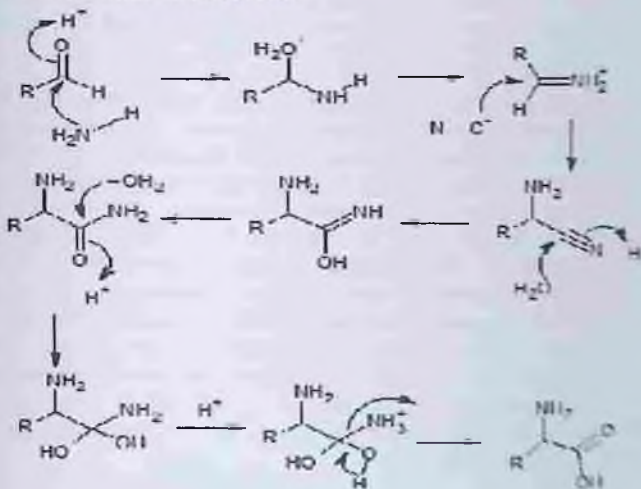
<https://synarchive.com/named-reactions/stolle-synthesis>

https://en.wikipedia.org/wiki/Stoll%C3%A9_synthesis

590. Штреккер синтези. Strecker Synthesis, 1850. Альдегид ва кетонларга аммиак ва цианид кислота аралашмаси билан таъсир этиб, ҳосил бўлган аминонитрилларни гидролизлаб аминокислоталарни олиш усули Штреккер синтези номи билан маълум.



Реакциянинг механизми:



Реакциянинг бошланишида карбонил группасининг углерод атомига аммиак молекуласи ҳужум қилади, натижада протонланган гидроксил группасини тутган беқарор оралик маҳсулот ҳосил бўлади. Ушбу маҳсулот сув молекуласини йўқотиб иминий ионига айланади. Ўз навбатида, иминий ионига цианид-ион ҳужум қилади, натижада аминонитрил ҳосил бўлади. Хлорид кислотасида аминонитрил гидролиз реакциясига киришади. Сув молекуласи углерод-азот уч боғига ҳужум қилиши натижасида, таутомер силжиш орқали амидга айланадиган беқарор спирт ҳосил бўлади. Амид ўз навбатида сув молекуласининг ҳужумига учраб диолни ҳосил қилади. Шундан сўнг, амин группаси протонланиб ионга айланади, ушбу ион қайта гуруҳланиш натижасида аммиак молекуласини йўқотади ва охириги маҳсулот сифатида аминокислота ҳосил бўлади.

Ушбу усул немис кимёгари Адольф Штреккер (1822-1871) тарафидан 1850 йилда таклиф этилган, кейинчалик 1906 йилда Н.Д. Зелинский ва Г.Л. Стадников тарафидан такомиллаштирилган, яъни реагент сифатида реакцияда қиздирилганда керакли аммиак ва цианид кислотасини ҳосил қилиб бера олувчи калий цианиди ва аммоний хлорид аралашмаси ишлатилган. Штреккер реакцияси саноатда метантиол ва акролеин асосида метионин синтез қилиш учун қўлланади.

Strecker A. Justus Liebig's Ann. Chem. 1850, 75, 27.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/strecker-synthesis.shtml>

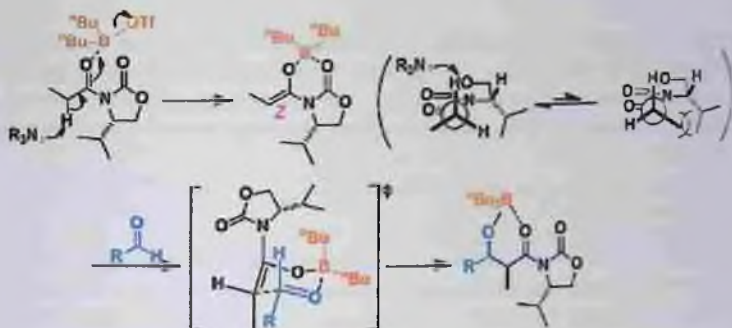
https://en.wikipedia.org/wiki/Strecker_amino_acid_synthesis

<https://de.wikipedia.org/wiki/Strecker-Synthese>

591. Эванс альдоль реакцияси. Evans Aldol Reaction, 1979.

Хирал ёрдамчи оксазолидинонни сақловчи нуклеофилларнинг альдегидлар билан стереоселектив альдол реакцияси. Энг маълум хирал ёрдамчи моддалар фенилаланин ва валиннинг ҳосилаларидир. Реакция стехиометрик хирал манбаъ бўлишини, уни тайёрлаш ва йўқотиш бўйича босқичлар ишлаб чиқилган бўлишини талаб қилади.

Реакциянинг механизми. Бор трифлати билан активлаштирилган имид, триэтиламин таъсирида α -ҳолатда депротонланиб Z-енолятни ҳосил қилади. Енолят альдегид билан олти аъзоли оралик ҳолат орқали, син-маҳсулот ҳосил қилиш учун, реакцияга киришади (Эванс-син). Хирал ёрдамчи компонент, карбонил группалари ўртасидаги диполь итарилишни минималлаштириш учун механизмда қавс ичида келтирилган шаклни эгаллайди, деб ҳисобланади:



Реакция америкалик кимёгар Дэвид Альберт Эванс (1941) шарафига номланган.

Evans, D. A.; Vogel, E.; Nelson, J. V. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 6120.

Evans, D. A.; Bartoli, J.; Shih, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 2127.

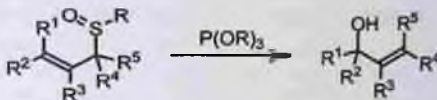
Evans, D. A. *Aldrichimica Acta* 1982, 15, 23.

Kim, B. M. et al. *Comp. Org. Syn.* 1991, 2, 239.

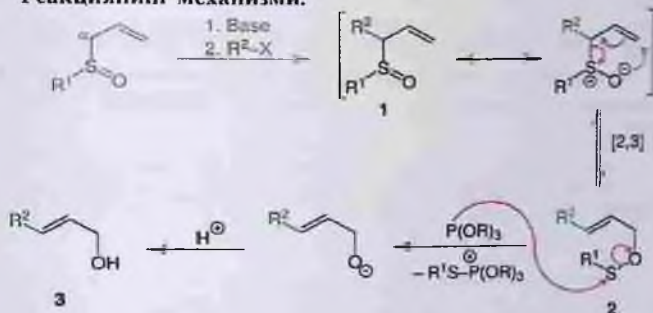
Evans, D. A. et al. *Actualité Chimique*, 2003, 35.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2014/04/evans-aldol-reaction.html>

592. Эванс-Мислоу қайта гурухланиши. Evans-Mislow **Rearrangement**, 1970. Реакция 2,3-сигматроп қайта гурухланиши орқали аллил сульфоксидларидан аллил спиртларини ҳосил қилиш имконини беради:



Реакциянинг механизми.



Дастлаб аллил сульфоксиди (1) қиздириш натижасида сульфен эфирига (2) айланади. Сульфенат эфирини тиофил ёрдами парчалаш мумкин, натижада аллил спирти (3) ҳосил бўлади. Реакция америкалик кимёгарлар Дэвид Альберт Эванс (1941) ва Курт Мартин Мислоу (1923-2017) шарафига номланган.

P. Bickart et al., J. Am. Chem. Soc. 90, 4869 (1968);

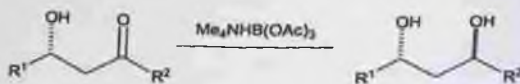
D. A. Evans et al., ibid. 93, 4956 (1971).

<http://www.chemistry.org.ua/namedreactions/263>

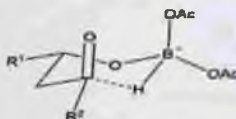
<https://synarchive.com/named-reactions/evans-mislow-rearrangement>

593. Эванс-Саксена қайтарилиши. Evans-Saksena reduction.

1987. Эванс-Саксена қайтарилиши, триацетоксиборгидрид тетраметиламмоний $\text{Me}_4\text{NBH}(\text{OAc})_3$ реагенти иштирокида, β -гидроксикетонларнинг тегишли анти-диалкоголларгача диастереоселектив қайтарилиши реакциясидир.

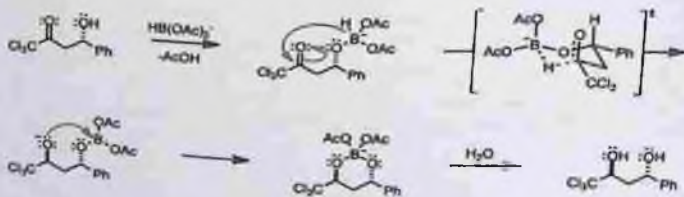


Реакциянинг механизми. Реакция олти аъзоли ҳалқа оралик ҳолати орқали ўтади деб ҳисобланади. Қайтарувчи бўлган триацетоксиборгидрид тетраметиламмонийдан гидриднинг узатилиши қайтарилиш жараёнини хелатловчи β -спиртнинг қарама-қарши тарафидан содир бўлишига мажбурлайди, ва шу билан жараённинг диастереоселектив эканлигини кўрсатади.



Қузатилаётган диастереоселективликни кўрсатиб берувчи оралик ҳолат

Эванс-Саксена қайтарилиши бир нечта моддалар синтезида, жумладан, бриостатинлар – макролид лактонлар синтезида қўлланилган.



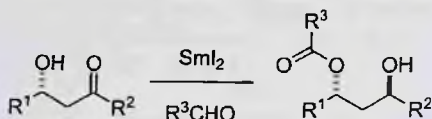
Реакция биринчи бор покистонлик кимёгар Анил Кумар Саксена тарафидан 1983 йилда эълон қилинган ва 1987 йилда Дэвид Эванс тарафидан тадқиқ этилган.

Anil K.Saksena, PietroMangiaracina. *Tetrahedron Letters*. - Volume 24, Issue 3, 1983, Pages 273-276 1983, Pages 273-276

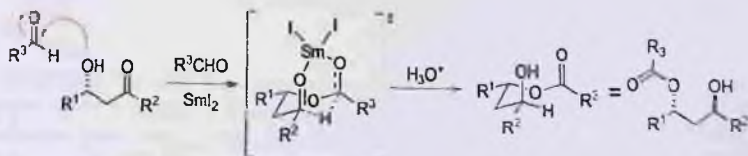
<https://synarchive.com/named-reactions/evans-saksena-reduction>

https://en.wikipedia.org/wiki/Evans%E2%80%B9Saksena_reduction

594. Эванс-Тишченко қайтарилиши. Evans-Tishchenko Reaction, 1990. β-гидроксикетонларнинг тегишли 1,3-антидиолмоноэфирларгача диастереоселектив қайтарилиши реакцияси. Реакцияда Льюис кислоталари, кўпинча самарий йодиди ва альдегид иштирок этади. Биринчи бор ушбу реакция ҳақида Дэвид Эванс ва Амир Хувайдо 1906 йилда очилган Тишченко реакциясининг ривожланиши сифатида, хабар берганлар. Альдол-Тишченко реакцияси 1,3-диолларнинг моноэфирлари асосида маҳсулот олишнинг яна бир потенциал йўлидир.



Реакциянинг механизми эркин спирт гидроксил группаси тарафидан альдегидга бўлган ҳужумни ўз ичига олади. Сунгра Льюис кислотаси олти аъзоли циклик оралик маҳсулотни ҳосил қилиб, иккита кислород атоми ўртасида хелат ҳосил қилади. Аввал альдегиднинг формил водороди бўлган гидрид ички молекуляр етказиб берилади, ва шу билан кузатилаётган антидиастереоселективликни кўрсатади, натижада 1,3-антидиол моноэфир ҳосил бўлади. Таклиф этилган механизм изотоп-нишонлаш йўли билан ҳам тасдиқланган ва айнан формил водородининг миграциясини кўрсатади:



Реакция америкалик кимёгар Дэвид Альберт Эванс (1941) ва рус кимёгари Вячеслав Евгеньевич Тишченко (1861-1941) шарафига номланган.

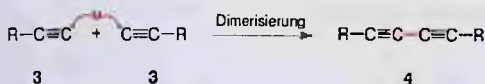
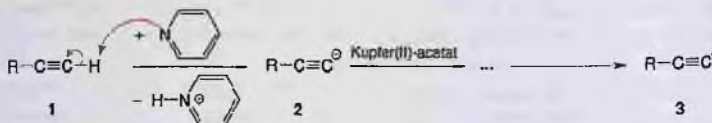
Evans, David A.; Hoveyda, Amir H. (1990). "Samarium-catalyzed intramolecular Tishchenko reduction of β -hydroxy ketones. A stereoselective approach to the synthesis of differentiated anti 1,3-diol monoesters". *Journal of the American Chemical Society*. 112 (17): 6447–6449.
<https://synarchive.com/named-reactions/evans-tishchenko-reaction>
https://en.wikipedia.org/wiki/Evans%E2%80%93Tishchenko_reaction

595. Эгlington реакцияси. Eglinton Reaction, 1959. Уч боғи занжир четида бўлган алкинларнинг оксидловчи бирикиши реакцияси симметрик ёки циклик бис-ацетиленларни, пиридиндаги мис (II) тузининг стехиометрик микдори иштирокида, синтез қилиш имконини беради:



1869 йилда Глейзер оксидловчи сифатида мис (I) тузларидан фойдаланиб симметрик диинлар синтезини кашф этган эди. Бунда ҳосил бўладиган портловчи мис (I) фенилацетилидини оксидлашни олиб боришдан аввал ажратиб олиш керак бўлар эди. Эгlington пиридинда эриган мис (II) тузларининг, маслан мис (II) ацетатнинг, стехиометрик микдорини қўллаб, ушбу реакцияни такомиллаштирди, ва шу йўл билан мис ацетиленидларининг ажратиб олиш заруратининг олдини олди. Реакцияда органик радикал R – арил, алкил, арилалкил бўлиши мумкин.

Реакциянинг механизми. Реакция механизми етарлича ўрганилмаган ва қисман тушунтирилиши мумкин.



Биринчи босқич этин ҳосиласининг (1) депротонланишидан иборат, чунки, ацетилен протонлари кислотали характерга эга ва шунинг учун пиридин асоси таъсирида осонгина узилади. Натижада ацетиленид анион (2) ҳосил бўлади. Сўнгра мис (II) ацетати билан реакция натижасида мис комплекси ҳосил бўлади, деб тахмин қилинади. Якунловчи босқичда иккита (3) радикалларининг димеризацияси рўй

беради, ва бунинг натижасида симметрик бисацетилен (4) ҳосил бўлади. Эглинтон реакцияси ёрдамида аннуленлар синтезида “қурувчи” блоклар бўлган қуп сонли янги тўйинмаган макроциклик бирикмаларни синтез қилиш мумкин.

Реакция инглиз кимёгари Джеффри Эглинтон (1927-2016) шарафига номланган.

G. Eglinton and A. R. Galbraith, J. Chem. Soc., 889 (1959).

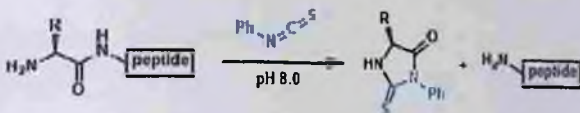
Eglinton, G.; Galbraith, A. R.; Chem. Ind. 1956, 737.

<https://synarchive.com/named-reactions/eglington-reaction>

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/eglington-reaction.htm>

<https://second.wiki/wiki/eglington-reaction>

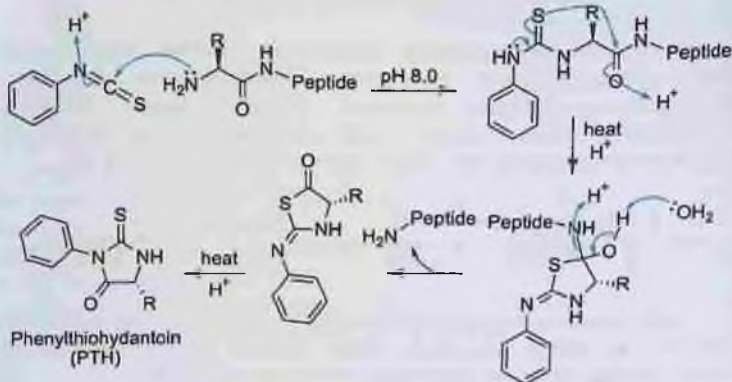
596. Эдман деградацияси. Edman Degradation, 1950. Эдман бўйича деградациялаш (парчалаш) пептидларнинг бирламчи структурасини аниқлаш усулидир. Фенилизоцианат N-охирги аминокислота қолдиғи билан ўзаро таъсирлашади, ва фақат шу қолдиқ фенилтиогидантоин ҳолида пептид занжиридан узилади:



Ушбу муолажа-реакция қайтарилади ва узилган аминокислоталар бирин-кетин таҳлил қилинади. Ушбу усулни 30-50 аминокислота қолдиқларидан тузилган пептидлар учун қўллаш мумкин.

Реакциянинг механизми. Фенилизотиоцианат зарядланмаган N-охирги амин группаси билан кучсиз ишқорий шаронгта таъсирлашиб циклик фенилтиокарбамоил ҳосиласини беради. Сўнгра охирги аминокислотанинг ушбу ҳосиласи кислотали шаронгта тиазолиноннинг ҳосиласи каби парчланади. Кейин тиазолинон аминокислотасини органик эритувчилар билан селектив экстракция қилиб олинади ва хроматография ёки электрофорез усули билан идентификация қилиниши мумкин бўлган аминокислотанинг анча барқарор бўлган ҳосиласи - фенилтиогидантоиннинг (ФТГ) ҳосил бўлишига олиб келиши учун кислота билан қайта ишланади. Сўнгра кейинги аминокислотани аниқлаш учун ушбу муолажани яна қайтариш мумкин. Ушбу усулнинг асосий камчилиги шу тарзда секвенланаётган (“кесилаётган”) пептидлар таркибиде 50-60 тадан ортиқ (амалда эса 30 дан кам) аминокислоталарининг қолдиқлари бўлиши мумкин. Пептид узунлиги циклик дериватизациянинг ҳар доим ҳам тугалланмаслиги билан чекланганлигидадир. Дериватизация муаммоси реакцияни давом эттиришдан аввал катта пептидларни бир

нечта майда пептидларга бўлиш билан ҳал этилади. Ушбу усулни қўллаб, ҳар бир аминокислота учун 99% дан зиёд самарани таъминлаб берувчи замонавий секвенаторлар ёрдамида 30 тагача аминокислоталарни аниқлаш имкони бор. Эдман усулининг афзаллиги шундаки, секвенлаш жараёни учун 10-100 пикомоль пептид ишлатилади. Эдман деградацияси 1967 йилда Эдман ва Беггс тарафидан жараёни тезлаштириш мақсадида автоматлаштирилган ва 1973 йилга келиб бутун жаҳонда 100 та автоматик секвенаторлардан фойдаланилган эди.



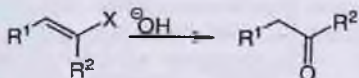
Реакция швед биокимёғари Пер Виктор Эдман (1916-1977) шарафига номланган.

Edman, P.; Hogfeldt, E.; Sillen, L. G.; Kinell, P.-O. *Acta Chem. Scand.* 1950, 4, 283.

Edman P.; Begg G. *Eur. J. Biochem.* 1967, 1, 80.

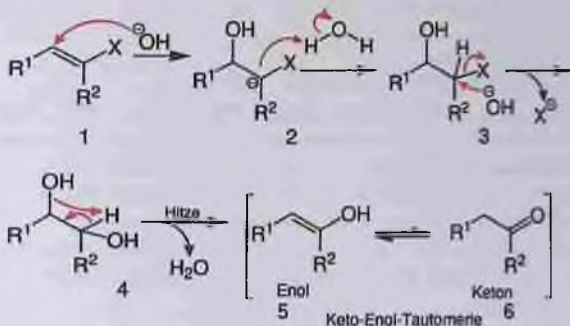
<https://en.chem-station.com/reactions-2/2016/02/edman-degradation.html>

597. Эльтеков гидролизи. Eltekoff Hydrolyse, 1873. Винил галогенидларнинг сувли ишқорли эритмаларда карбонил бирикмаларни (альдегид ва кетонларни) ҳосил қилиб гидролизланиши реакцияси.



Реакциянинг механизми. Дастлаб гидроксил ионининг (1) алкен молекуласидаги галогенга нисбатан β-ҳолатда жойлашган углерод атомига нуклеофил ҳужуми содир бўлади. Натижада, манфий зарядланиб қолган α-ҳолатдаги углерод атоми сув молекуласидаги (2)

водородга нуклеофил хужум қилади. Сувнинг депротонланиши яна гидроксил ионини ҳосил қилади, бу ион ҳосил бўлаётган галогенли спиртнинг (3) α -ҳолатидаги углерод атомига нуклеофил хужум қилади ва натижада галоген анион сифатида узилади. Реакцион аралашма қиздирилганда ҳосил бўлган гликольдаги (4) электрон жуфти қайта тақсимланиб, гидроксил группалардан бири протонни бириктириб олиб, сув ҳолида ажралиб чиқади. Кето-енол таутомерия натижасида охириги маҳсулотлар сифатида енол (5) ҳам, кетон (6) ҳам ҳосил бўлади.

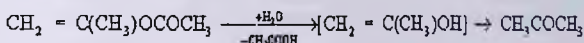
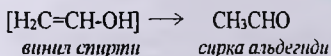


Реакция 1873 йилда рус кимёгари Александр Павлович Эльтеков (1846-1894) тарафидан эълон қилинган ва унинг шарафига номланган.

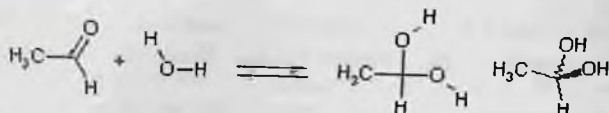
Zerong Wang: *Eltekov Hydrolysis. In: Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents. Wiley, 2010, ISBN 978-0-470-63885-9, S. 986-988.*

<https://de.wikipedia.org/wiki/Eltekov-Hydrolyse>

598. Эльтеков қондаси, Эльтеков қайта гуруҳланиши. Eltekov rule, Eltekov rearrangement, 1877. Гидроксил группаси углерод-углерод қўш боғни ҳосил қилган атомларнинг бирида жойлашган бирикмалар (еноллар) бекарор бўлиб, тегишли карбонил бирикмаларга – альдегид ёки кетонларга изомерланади:



Эльтеков қондаси 1877 йилда рус кимёгари 1877 Александр Павлович Эльтеков (1846-1894) тарафидан эълон қилинган ва унга боғлиқ бўлмаган ҳолда 1880 йилда немис кимёгари Эмиль Эрленмейер (1825-1909) тарафидан ҳам эълон қилинган.



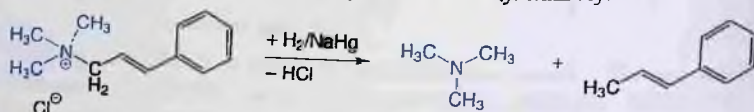
Кейинчалик Эльтеков қондасининг фақат оддий еноллар учун тўғри эканлиги кўрсатилди. Кўп ҳолатларда (масалан, ацетосирка эфирлари учун) изомеризация охиригача якунланмайди ва енол ҳамда карбонил шакллар ўртасида мувозанат юзага келади (кетон-енол таутомерияси). Баъзи фтор тутган кетонларнинг енол шакллари ҳам барқарордир, масалан, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{OH}$.

<https://www.booksite.ru/fulltext>

<https://dic.academic.ru/dic.nsf/bs>

https://chemport.ru/data/chemipedia/article_4538.html

599. Эмде деградацияси. Emde degradation, 1909. Гофман деградациясининг модификацияси. Тўртламчи аммоний катионларининг натрий амальгамаси таъсирида учламчи аминларгача қайтарилиши. Қайтарувчан парчаланиш катализатори сифатида натрий амальгамасидан ташқари, палладий ёки платина ҳам ишлатилиши мумкин. Ушбу усулни Гофман буйича деградацияга учрамайдиган циклик бирикмаларга нисбатан қўллаш мумкин:



Реакцияни 1909 йилда немис кимёгари Герман Эмде (1880-1935) очган.

Emde, Hermann (1909), "Spaltung quarterer Ammoniumsalze durch naszierenden Wasserstoff". Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42 (2): 2590-2594.

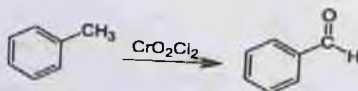
H. Emde, Ber. 42, 2590 (1909); Ann. 391, 88 (1912).

<http://www.chemistry.org.ua/named/reactions/118>

https://en.wikipedia.org/wiki/Emde_degradation

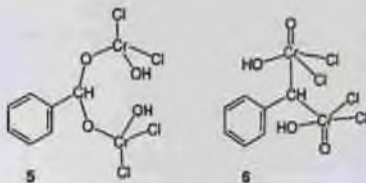
<https://de.wikipedia.org/wiki/Emde-Abbau>

600. Этар реакцияси. Etard reaction, 1877. Метилалмашинган ароматик бирикмалар метил группасининг хромилхлорид таъсирида оксидланиши реакцияси Этар реакцияси номи билан маълум:



Реакцияни инерт эритувчида (углерод сульфид, метиленхлорид), ароматик бирикманинг эритмасига хромил хлорид эритмасини икки баробар мул миқдорда қўшиб олиб борилади, бунда икки эквивалент хромил хлорид тутган “Этар комплекси” деб аталадиган жигар ранг чўкма тушиши кузатилади. Этар комплекси сув таъсирида парчаланганда альдегид ҳосил бўлади. Баъзи ҳолатларда реакциянинг унуми 80% дан ошади, бироқ, ўриндошларнинг табиати ва реакция шароитларига кўра реакциянинг унуми турлича бўлиши ҳам мумкин. Баъзи ҳолатларда бошқа органик бирикмаларни (алкилароматик бирикмалар, алкенлар ва бошқалар) хромил хлорид билан оксидланиши реакциялари ҳам Этар реакцияси деб аталади. Ушбу усул 1877 йилда француз кимёгари Александр Леон Этар (1852-1910) тарафидан таклиф этилган, у цимолни тегишли альдегидгача, алмашинган толуолларни бензальдегидларгача оксидлашда шу реакциядан фойдаланган.

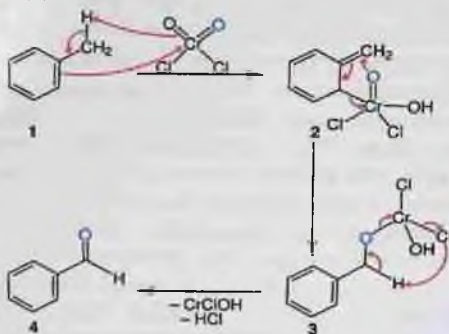
Реакциянинг механизми ва Этар комплексларининг тузилиши тўлиқ аниқланмаган. Кинетик маълумотлар шуни кўрсатадики, реакция метиларен ва хромил хлорид бўйича биринчи тартибли реакциялар сирасига киритилади, демак, реакциянинг тезлигини белгилловчи босқич бир молекула хромил хлориднинг метиларенга жуда секин бирикиши ва кетидан иккинчи молекуланинг тез бирикиши натижасида Этар комплексининг ҳосил бўлишидан иборат. Метилбензоллар учун оралиқ модда сифатида дастлаб метил бўйича – тўрт валентли ва олти валентли хром сақлаган икки алмашинган бирикмалар таклиф этилган эди:



Этарнинг ўзи иккала хром атоми ҳам комплексларда тўрт валентли деб, ва бу комплекслар гидролиз натижасида бензальдегидни ҳосил қилувчи бензальдегид диацеталларидан иборат деб ҳисоблаган.

Реакциянинг биринчи босқичида толуол (1) хром (VI) оксидининг дихлориди билан реакцияга киришади. Натижада Этар комплекси (2) ҳосил бўлади. Ушбу комплекс [2+3] сигматроп қайта гуруҳланиш натижасида (3) оралиқ маҳсулотга айланади. Бунда карбон кислотагача оксидланишнинг олдини олиш учун қайтарилиш

шароитлари зарур. Кейинги ўтадиган қайта гурухланиш бензальдегидга (4) олиб келади.



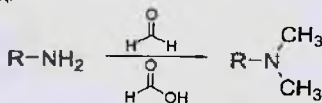
Etard, A. Sur la synthèse des cétones aromatiques; essence de cummin // Comptes-rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences. — 1880. — T. 90. — C. 534.

Etard, A. Recherches sur le rôle oxydant de l'acide chlorochromique (фр.) // Annales de Chimie et de Physique. — 1881. — T. 22. — C. 218—286.

<https://guil.me/dict/chemistry/encyclopedia>

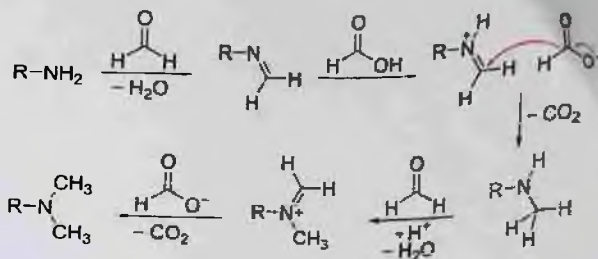
https://en.wikipedia.org/wiki/%C3%89Etard_reaction

601. Эшвайлер-Кларк реакцияси. Eschweiler-Clarke Reaction, 1905. Бирламчи ёки иккиламчи аминларни формальдегид ва чумоли кислотаси таъсирида метиллаш реакцияси. Ушбу реакция иккиламчи аминларни чумоли кислотаси иштирокида формальдегид билан қайта ишлаб, учламчи метиламинларни олиш имконини беради. Формиат аниони имин тузини ёки иминий тузини қайтариш учун гидрид донори сифатида таъсир қилади, шунинг учун бутун жараён қайтарувчи аминлашдан иборатдир. Тўртламчи аминларнинг ҳосил бўлиши имкони йўқ.



Реакциянинг механизми. Аминнинг дастлабки метилланиши формальдегид билан имин ҳосил қилишдан бошланади. Чумоли кислотаси гидрид манбаъи сифатида амал қилади ва иминни икки ламчи амингача қайтаради. Реакциянинг ҳаракатлантирувчи кучи карбонат ангидриднинг ҳосил бўлишидадир. Учламчи амин ҳам аналогик ҳосил бўлади, бироқ иминий тузининг ҳосил бўлишидаги қийинчилик туфайли бу жараён секин ўтади. Реакциянинг механизмидан кўриниб турибдики, тўртламчи аммоний тузлари ҳеч

качон ҳосил бўлмайди, чунки учламчи амин учун бошқа имин еки иминий ионини ҳосил қилиш имкони мавжуд эмас. Ушбу шароитларда хирал аминлар рацемизацияга учрамайди.



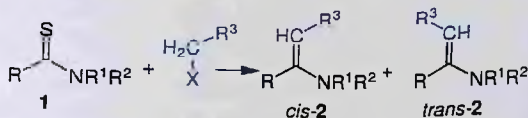
Реакция немис кимёгари Вильгельм Эшвайлер (1860–1936) ва инглиз кимёгари Ганс Тэчер Кларк (1887–1972) шарафига номланган.

Clarke H. [a. o.], "J. Amer. Chem. Soc.", 1933, v. 55, p. 4571; Pine S. [a. o.], "J. Org. Chem.", 1971, v. 36, № 6, p. 829-32.

<http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/eschweiler-clark-reaction.htm>

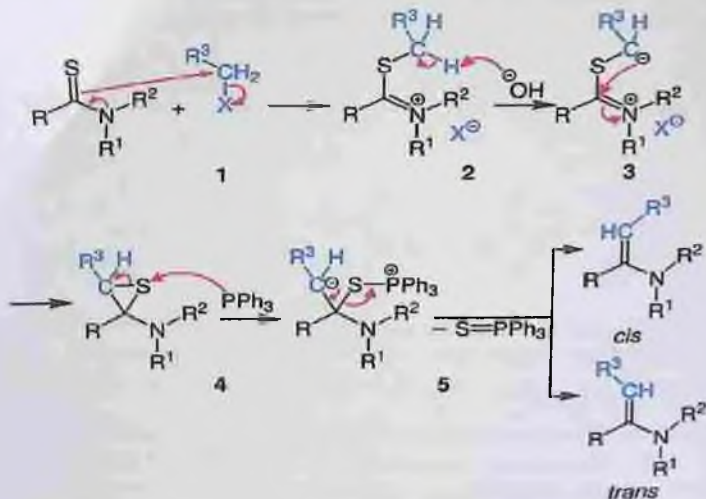
602. Эшенмозер бирикиши. Eschenmoser Coupling, 1967.

Эшенмозер бирикиши тιοамидларнинг S-алкилланишидан бошланади ва енамин маҳсулотларига (винилогик аминлар, амидлар, уретанлар ва ҳ-зо) олиб келади.



Реакциянинг механизми охиригача аниқ эмас. Дастлаб электрофил агент (1) қўшилиши натижасида галоген билан боғланган ва шунинг учун қисман мусбат зарядланган углерод атомига ҳужум бошланади. Айни вақтда азот атомидаги бўлинмаган электрон жуфтининг қайта тақсимланиши натижасида азот ва углерод атомлари ўртасида қўшбоғ ҳосил бўлади ва азот атоми мусбат зарядланиб қолади. Сўнгра боғланган реагент гидроксид иолни (2) таъсирида депротонланиши мумкин. Бунда манфий зарядланган углерод атомининг эркин электрон жуфти (3) даги марказий углерод атомига ҳужум қилади. Натижада электрон жуфти азот атомига қайти келади ва азот атоми яна нейтрал ҳолатга эга бўлади. Трифенил фосфинни (4) десульфурация учун қўшилади. Трифенил фосфинни (4)

олтингугурт атоми билан боғланиб, уни углерод атомидан ажратади ва трифенилфосфинсульфид (5) шаклида ажралиб чиқади.



Реакция швейцариялик кимёгар Альберт Якоб Эшенмозер (1926) шарафига номланган.

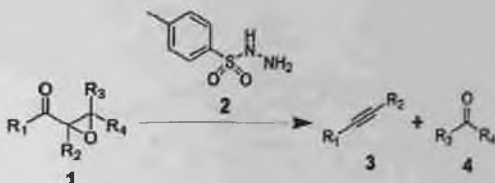
Fischli, A.; Eschenmoser, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1967, 6, 866.

Roth, M.; Dubs, P.; Gotschi, E.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* 1971, 54, 710.

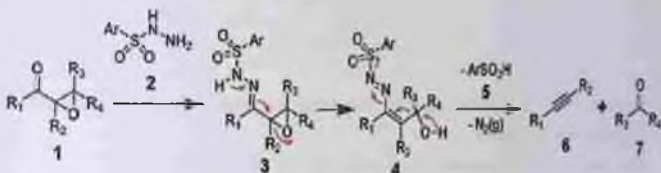
Shiosaki, K. *Comp. Org. Syn.* 1991, 2, 865.

<https://en.chem-station.com/reactions-2/2016/09/eschenmoser-coupling.html>

603. Эшенмозер фрагментацияси. Eschenmoser Fragmentation, 1967. α,β -Эпоксид кетонларнинг (1) арилсульфонилгидразинлар (2) билан реакцияси натижасида алкинлар (3) ва карбонил бирикмаларнинг (4) олиниши. Реакция Альберт Эшенмозер шарафига номланган бўлиб, бу реакцияни у Гюнтер Олофф группаси билан ҳамкорликда ишлаб чиққан. Реакция мускон ва у билан боғлиқ макроциклик мускусларни синтез қилиш ва ишлаб чиқаришда қўлланилган. Ушбу реакция Эшенмозер-Олофф ёки Эшенмозер-Танабе фрагментацияси номи билан ҳам билан ҳам маълум. Масато Танабе ҳам 1967 йилда мустақил равишда шу реакцияга бағишланган мақола эълон қилган эди. *p*-Толуолсульфонилгидразиддан фойдаланган ҳолда фрагментациянинг умумий схемаси қуйидагича:



Реакциянинг механизми. Эшенмосер фрагментацияси α,β -эпоксикетоннинг (1) арилсульфонилгидразин (2) билан конденсацияланишидан ва оралиқ гидразон (3) ҳосил бўлишидан бошланади. Фрагментацияни иницирлаш учун ушбу гидразон эпоксиднинг кислороди бўйича протонланиши ёки сульфонамиднинг азоти бўйича депротонланиши мумкин, ва шу тарзда фрагментация кислота ёки асос иштирокида катализланади. Бироқ, энг кўп тарқалган реакция шароитлари дихлорметандаги сирка кислотаси билан қайта ишлашдан иборат. Протоннинг кўчирилиши оралиқ моддага (4) олиб келади, бу модда алкингача (6) ва тегишли карбонил бирикмагача (7) бўлган асосий фрагментацияга учрайди. Реакциянинг ҳаракатлантирувчи кучи юқори даражада барқарор молекуляр азотнинг ҳосил бўлишидир:

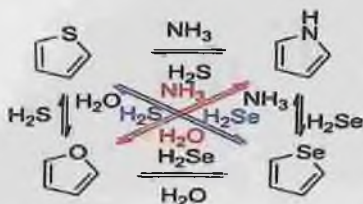


Eschenmoser, Albert; Felix, Dorothee; Ohloff, Gunther (1967). "Eine neuartige Fragmentierung cyclischer α,β -ungesättigter Carbonylsysteme; Synthese von Exaltol und rac-Muscon aus Cyclododecanon Vorläufige Mitteilung". *Helv. Chim. Acta* (in German). 50 (2): 708–713.

https://en.wikipedia.org/wiki/Eschenmoser_fragmentation

<https://synarchive.com/named-reactions/eschenmoser-fragmentation>

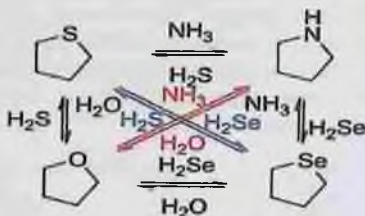
604. Юрьев реакцияси. Yuriev reaction, 1936. Битта гетероатом тутган беш аъзоли гетероциклик бирикмаларнинг ўзаро бир-бирига айланиши. Юрьев тифен, пиррол, фуран ва селенофеннинг Al_2O_3 катализаторида қиздирилганда водородли реагентлар таъсирида бир-бирига айланиши хусусиятини аниқлаган:



Ҳар қандай беш аъзоли гетероциклик бирикмаларнинг ўз гетероатомларини ўзаро алмаштириш хусусияти куйидаги қатор бўйича амалга ошади:



Бундай реакция юқорида келтирилган гетероциклларнинг тетрагидроаналоглари учун, яъни тетрагидрофуран, тиолан, пирролидин ва селенолан учун ҳам тўғридир:

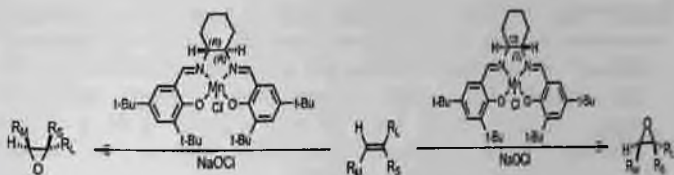


Реакция рус кимёгари Юрий Константинович Юрьев (1896-1965) шарафига номланган.

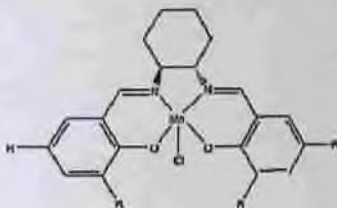
Ю.К. Юрьев. Превращение фурана в пиррол и тиофул, ЖОХ, 1936.

<https://himija-online.ru/uchebnye-reakcii/reakciya-yureva.htm>

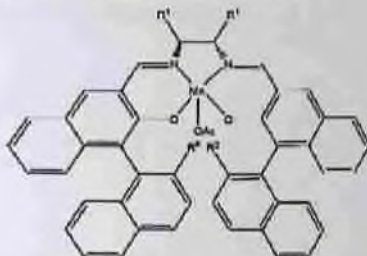
605. Якобсен эпексидланиши, Якобсен-Кацуки эпексидланиши. Jacobsen epoxidation, Jacobsen-Katsuki Epoxidation, 1994. Якобсен эпексидланиши реакцияси хирал Mn-сален катализатори (сален комплекси – этилендиаминнинг *N,N'*-бис-салицилден комплекси - сален деб аталади) ва стехиометрик оксидловчи иштирокида турли цис-алмашинган олефинлардан эпексидларнинг энантиоселектив ҳосил бўлишига имкон беради. Шарплесс эпексидланиши реакциясига нисбатан, Якобсен эпексидланиши кенг диапазондаги субстратлардан фойдаланишга имкон беради: яхши субстратлар сифатида конъюгацияланган цис-олефинларларни (R: Ag, алкенил, алкинил; R': Me, алкил) ёки битта ҳажмдор ўриндошли алкилалмашинган цис-олефинларни кўрсатиш мумкин:



Мп (III) нинг сален комплекслари асосидаги Якобсен катализатори эпоксидлаш катализаторларидан (улар 75 дан ортик мавжуд) биридир. Коммерция жихатидан топилиши мумкин булган Якобсен катализатори “1994 йил реагенти” номини олган. Ушбу катализатор ёрдамида ахирал олефинларни хирал эпоксидларга айлантириш мумкин.



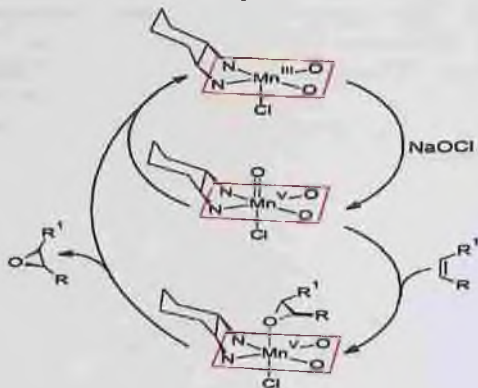
Якобсен катализатори



Кацуки катализатори

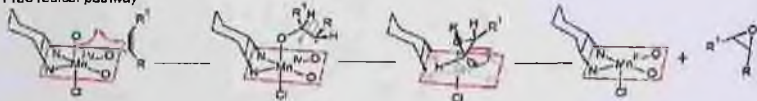
Реакциянинг механизми тўлиқ ўрганилмаган, бироқ, марганец (V) тутган моддалар (цитохром P450 нинг феррил оралиқ маҳсулоти каби), реакция хусусияти юқори оралиқ маҳсулот бўлиб, Мп (III) - сален комплексининг оксидланиши натижасида ҳосил бўлади. Реакциянинг ўтишида 3 та асосий йўл мавжуд. Мувофиқлаштирилган йўл механизми уларнинг орасида кўпроқ қабул қилинган механизм ҳисобланади. Мп (V) комплекси ҳосил бўлганидан сўнг катализатор

активлашади, ва демак, алкенлар билан ўзаро таъсирлашиш натижасида эпоксид ҳосил қилиши мумкин. Алкен катализатор юзасининг тепасидан келади ва кислород атоми иккита углерод атоми билан боғланиб қолади, ҳамда марганец билан боғини ҳам ҳали йўқотмаган бўлади. Сўнгра Mn – O боғи узилиб эпоксид ҳосил бўлади. Mn (III)-сален комплекси регенерацияланади, ва сўнг яна Mn (V) комплексиغاча оксидланиши мумкин.

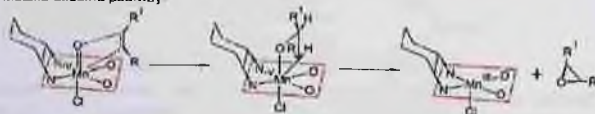


Конъюгацияланган диенлар субстрат сифатида ишлатилганда радикал интермедиат ҳосил бўлиши аралаш эпоксидларнинг ҳосил бўлишини тушунтириб беради:

Free radical pathway



Metallo-oxetane pathway



Реакция америкалик кимёгар Эрик Нильс Якобсен (1961) ва япон кимёгари Цутому Кацуки (1946-2014) шарафига номланган.

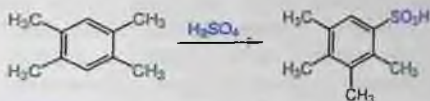
E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng. Highly enantioselective epoxidation catalysts derived from 1,2-diaminocyclohexane, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 7063-7064.

B. D. Brandes, E. N. Jacobsen, J. Highly enantioselective epoxidation catalysts derived from 1,2-diaminocyclohexane *Org. Chem.*, 1994, 59, 4378-4380.

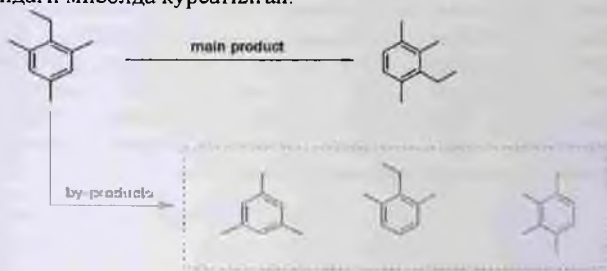
https://en.wikipedia.org/wiki/File:Mechanism_of_the_Jacobsen_catalytic_epoxidation.png

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/jacobsen-katsuki-epoxidation.shtm>

606. Якобсен қайта гурухланиши, Якобсен реакцияси. **Jacobsen rearrangement, Jacobsen reaction, 1886.** Бензол ҳалқасида камида 4 та алкил ва галоид ўриндошларни сақлаган ароматик бирикмаларнинг сульфолаш реакцияси давомида қайта гурухланишга учраши реакцияси. Бу реакцияга йод сақлаган ароматик бирикмалар айниқса осон киришади.



Реакциянинг механизми тулиқ ўрганилмаган, бироқ, маълумотлар шуни кўрсатадики, қайта гурухланиш молекулалараро содир бўлади ва миграцияланаётган группа сульфон кислотасига эмас, балки полиалкилбензолга кўчирилади (сульфоланиш миграциядан сўнг содир бўлади). Молекулалараро реакциянинг механизми қисман қўшимча маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши билан қуйидаги мисолда кўрсатилган:



Бундан ташқари, реакцияда фақат камида тўртта ўриндошлари бўлган (алкил ва/ёки галоген группалари) бензол ҳалқалари иштирок этади. Сулфогруппанинг осон йўқотилиши Якобсен қайта гурухланишини полиалкилбензолларнинг қайта гурухланиши каби қараб чиқиш имконини беради. Қайта гурухланишнинг бундай турини 1881 йилда биринчи марта австриялик кимёгар Йозеф Герциг (1853-1924) полигалоген бензолсульфон кислоталар учун тавсифлаган эди, бироқ, немис кимёгари Оскар Якобсен (1840-1889) 1886 йилда

полиалкилбензолларнинг қайта гурухланишини эълон қилгани учун, реакция унинг номи билан аталган.

Oscar Jacobsen (1886) "Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Duroil und über das dritte Tetramethylbenzol", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 19 : 1209–17.

Препаративная органическая химия / М.: Госхимиздат. – 1959. – С.251.

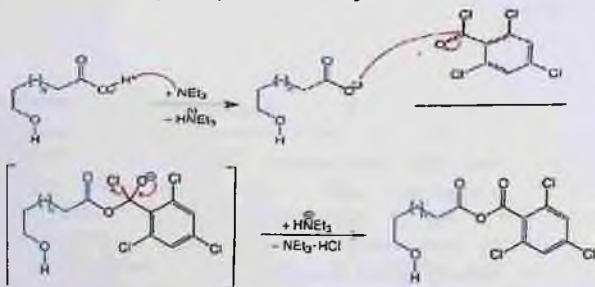
<https://chem21.info/info/30280/>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Jacobsen-Reaktion>

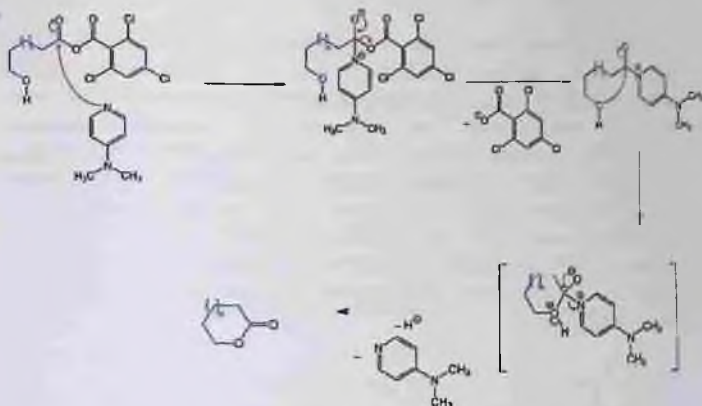
607. Ямагучи макролактонизацияси. Yamaguchi macrolactonization, 1989. Ямагучи ишлаб чиққан усул бўйича, гидроксикарбон кислоталар ("секоокислоталар") 2,4,6-трихлорбензоилхлорид иштирокида реакция қобилятлиқ карбон кислоталарнинг ангидридларига айланади, бунда ички молекуляр этерификация кучли суолтириш шароитларида DMAP таъсирида тезлашади. Ушбу реакция ҳосил бўлаётган халқанинг ўлчамига боғлиқ равишда қўпична қайнаш температурасида олиб борилади.



Реакциянинг механизми. Кислота ангидридлари, бензоил группасининг орто-алмашингани туфайли ҳосил бўлаётган стерик тўсиқлар мавжудлиги сабабли, региоселектив таъсир қилади. Кислота группаси триэтиламин таъсирида депротонланади. Сўнгра активлашган ω-гидроксикарбон кислота нуклеофил алмашиниш реакцияси доирасида 2,4,6 - учхлорбензой кислотанинг хлорангидридига хужум қилади. Реакция натижасида тетраэдрик оралик ҳолат орқали аралаш ангидрид ҳосил бўлади ва триэтиламиннинг гидрохлориди ҳосил бўлади.



Ангидриднинг стерик эркин карбонил группасига ДМАП нинг бирикиши 2,4,6-учхлорбензой кислотасининг қўшимча маҳсулот сифатида ажралиб чиқишига олиб келади. Аддуктнинг гидроксил группаси дастлабки модда карбоксил группасининг мусбат зарядланган углерод атомига нуклеофил ҳужум қилади. Катализатор сифатида ишлатилаётган DMAP нинг ажралиши билан лактон ҳалқаси ёпилади.



Ямагучи реакциясининг шароитлари субстратларнинг кенг спектри билан мос келади ва бугунги кунларда ҳам бу реакция қўлланилади. Реакция япон кимёгари Масару Ямагучи шарафига номланган.

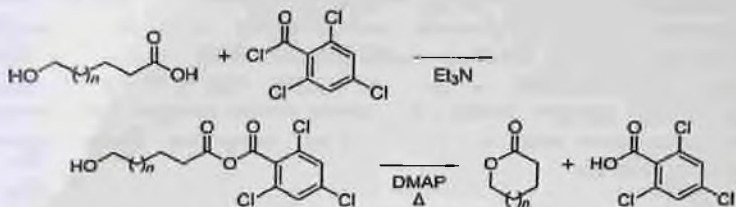
Inanaga, J.; Hirata, K.; Saeki, H.; Katsuki, T.; Yamaguchi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1979, 52, 1989.

Kavanami, Y.; Dainobu, Y.; Inanaga, J.; Katsuki, T.; Yamaguchi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1981, 54, 943.

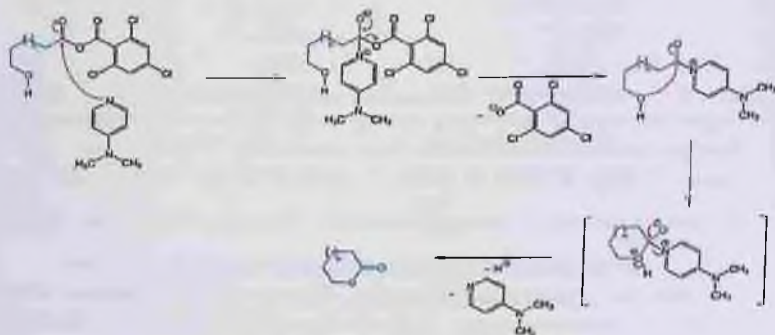
<https://en.chem-station.com/reactions-2/201408/yamaguchi-macrolactonization.html>

608. Ямагучи этерификацияси. Yamaguchi Esterification, 1979.

Ямагучи этерификацияси 2,4,6-трихлорбензоилхлорид – Ямагучи реактиви иштирокида юкори функционал мураккаб эфирларни юмшоқ шароитларда синтез қилиш имконини беради. 2,4,6-трихлорбензоилхлорид ва карбон кислотанинг ўзаро таъсири натижасида аралаш ангидрид ҳосил бўлгандан сўнг, учувчан моддалар йукотилади ва кетидан аралаш ангидриднинг стехиометрик миқдордаги DMAP (4-диметиламинопиридин) иштироки да спирт билан реакцияси натижасида кутилаётган мураккаб эфир ҳосил бўлади:



Реакциянинг механизми. Алифатик карбон кислота Ямагучи реактивининг карбонил углеродига бирикиб, аралаш ангидридни ҳосил қилади. DMAP ацил группасини кўчирувчи реагент бўлиб, ацил фазовий қийинчилиги энг кам бўлган карбонил сайтида региоселектив таъсир қилади. Ацил ҳосиласи юқори электрофил агент бўлиб, спирт тарафидан хужумга учрагандан сўнг реакциянинг маҳсулоти бўлган эфирга олиб келади. DMAP нуклеофиллиги спиртга нисбатан кучли. Янги ҳосил бўлган оралик маҳсулот стерик қийинлашмаган, ацил группаси қутбланган бўлгани учун DMAP яхши йўқотилувчи группага айланади, натижада спирт билан реакция жуда тез содир бўлади.



Реакция япон кимёгари Масару Ямагучи шарафига номланган.

Inanaga, J.; Hirata, K.; Saeki, H.; Katsuki, T.; Yamaguchi, M. "A Rapid Esterification by Means of Mixed Anhydride and Its Application to Large-ring Lactonization". *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1979, 52, 1989–1993.

Kawanami, Y.; Dainobu, Y.; Inanaga, J.; Katsuki, T.; Yamaguchi, M. "Synthesis of Thiol Esters by Carboxylic Trichlorobenzoic Anhydrides". *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1981, 54, 943–944.

<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/yamaguchi-esterification.shtml>

https://en.wikipedia.org/wiki/Yamaguchi_esterification

<https://synarchive.com/named-reactions/yamaguchi-esterification>

ИНГЛИЗ, НЕМИС ТИЛЛАРИДА БЕРИЛГАН СЎЗ, ИБОРА, ТЕРМИНЛАР ВА ШАРТЛИ ҚИСҚАРТИРИШЛАР ИЗОХИ

A

Acid – кислота

Acid catalyst - кислотали катализатор

Acidic proton – кислотали протон

Acylation – ациллаш

Acyl transfer – ацилнинг кўчирилиши

Addition - қўшиш

ADMET - Acyclic Diolefin Metathesis, cross metathesis, ўриндошларни қайта тақсимлаш билан ўтувчи метатезис

AFO - Algar-Flynn-Oyamada

AIBN – азобисизобутиронитрил

Air – ҳаво

Akiyama-Terada catalyst – Акияма-Терада катализатори

Alcohol – спирт

Aldehyde – альдегид

Aldol condensation – альдол конденсацияси

Alkali – ишқор

Alkylation – алкиллаш

π -Allyl complex – π -аллил комплекси

Allyl cyanate – аллил цианат

Aminosulfonic acid colored – аминосульфон кислотаси рангли

Anodic oxidation – аноддаги оксидланиш

Apolar solvents – қутбсиз эритувчилар

Aq. – сувли

Autooxidation – автооксидланиш

Azoxybenzene - азоксибензол

B

Base – асос, ишқор

Benzene – бензол

BINAP - (2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl), 2,2'-бис(дифенилфосфино) -1,1'-бинафтил

BINOL - 1,1'-Bi-2-naphthol, [1,1'-Binaphthalene]-2,2'-diol. 1,1'-Би-2-нафтол [1,1'-бинафталин] -2,2'-диоол

Blue - кўк

BODIPY - формуласи $C_9H_7BN_2F_2$ бўлган кимёвий бирикмаларнинг умумий техник номи

Bromoamide - брозамид

by product – қўшимча маҳсулот

C

- Carbamic acid – карбамин кислотаси
Carbopalladation of norbornene – норборненнинг карбопалладийланиши
Catalyst – катализатор
CBS – Corey-Bakshi-Shibata, Кори-Бакши-Шибата
Celite (R) – целит, катализатор
CHD - 1,4-Cyclohexadiene, 1,4-Циклогексадиен
Chlorochromic acid – хлорохром кислотаси
Chlorosulfonium salt – хлорсульфоний тузи
Collmans reagent – Коллман реагенти
Colored coordination complex – рангли координацион комплекс
Condensation – конденсация
mCPBA - meta-chloroperoxybenzoic acid, мета- хлорпероксибензой кислотаси
cyclic ketone – циклик кетон
Cyclization – циклизация
Cycloaddition – циклобирикиш

D

- DABCO - 1,4-диазабицикло [2.2.2] октан
DAIPEN -
DCM – дихлорметан
DCC – N,N'-дициклогексилкарбодиимид, N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide
DEAD - diethyl azodicarboxylate, диэтилазодикарбоксилат
Decaline - декалин
Decarboxylation – декарбоксиллаш
Decomplexation – декомплексация, комплекснинг парчаланиши
Deep bluw – тўқ кўк ранг
Dehydration - дегидратация
Dehydrogenation - дегидрогенланиш
Deprotection - химоянинг ечилиши
Deprotonation – депротонланиш
DET - N,N-diethyltryptamine, N,N -диэтилтриптамин
DG – dodecyl gallate, додецил галлат
(DHQD)₂PHAL - hydroquinidine 1,4-phthalazinediyl diether, гидрохинидин 1,4-фталазиндиил диэфири
(DHQ)₂PHAL - hydroquinine 1,4-phthalazinediyl diether, гидрохинин 1,4-фталазиндиил диэфири
DIAD – diisopropyl azodicarboxylate, диизопропилазодикарбоксилат
Diazene retro-ene – диазен ретро-ен
Diazoketone - диазокетон
Diene – диен

Dienophile – диенофил
 Dihydroisoquinoline - дигидроизохинолин
 Dimerisierung (нем)- димеризация
 Dinuclear complex – икки ядроли комплекс
 Dioxane - диоксан
 Direct atom/group transfer – атом/группанинг тўғридан-тўғри кучирилиши
 DMAB - para-dimethylaminobenzaldehyde, пара-диметиламинобензальдегид
 DMAP - 4-dimethylaminopyridine, 4-диметиламинопиридин
 DMAPO - 4-(dimethylamino)pyridine N-oxide, 4-диметиламинопиридин N-оксид
 DME – диметил эфери
 DMF – диметилформамид
 DMSO – диметилсульфоксид
 DPPF - 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene, 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен
 Dust – кукун

E

EDG - electron donating group, электрондонор группа
 Electrocyclic cleavage – электроциклик парчаланиш
 Electrolysis - электролиз
 Electrophile - электрофил
 Elimination, elim. – элиминланиш
 Enamine-imine tautomerization – енамин-имин таутомеризацияси
 Enolization – енолизация
 Ene reaction – ен реакцияси
 Essigsäure (нем) – сирка кислотаси
 Ester-enolate – эфир еноляти
 Ether - эфир
 EWG - электроноакцептор группалар CO₂R, CN, NO₂ ва бошқ.
 E/Z-изомеризация - E,Z-номенклатура, абсолют стереокирмевий тавсифли
 беради ва факат алкенларга тааллуқли
 Eq., Equiv. – эквивалент
 Equatorial - экваториал

F

Fast - тез
 Few conformations entropically favored – бир нечта конформациялар
 энтропия жиҳатидан фойдали
 FG – functional group, функционал группа

G

Glacial – муз
 Glacial acetic acid – муз сирка кислотаси

Н

H shift – Н силжиши

Hard nucleophiles – оғир нуклеофиллар

Heat, heating – қиздириш

High dilution – кўп суюлтирилган

High dr & ee – юқори тезлик

High ee, high enantiomeric excess – энантиомерларнинг мул ҳосил булиши

Hitze (нем) – иситмоқ, қиздирмоқ

β -hydride elimination – β -гидрид элиминланиши

Hydrolysis – гидролиз

HMPA – Hexamethylphosphoramide, гексаметилфосфорамид

hr, hrs – соат

Hydrazine – гидразин

Hydroxycarboxylic acid – гидрокарбон кислота

4-Hydroxyazobenzene – 4-гидроксизобензол

I

Iminophospholane – иминофосфолан

Indophenol blue dye – индофенол кўки бўёғи

in situ – ичида

insoluble solid – эримайдиган чўкма

intramolecular – ички молекуляр

isocyanate – изоцианат

Isocyanogroup – изоциан группаси

Iteration – итерация, қайтарилиш

K

Kat – катализатор

Keto-enol tautomerization – кето-енол таутомеризацияси

Ketoester – кетозфир

Ketone – кетон

KHMDS – potassium bis(trimethylsilyl)amide, калий бис(триметилсилил)амид

Knochel-Hauser base – Кнохель-Хаузер асоси

KOAc – Potassium acetate, калий ацетат

Kupfer (нем) – мис

L

L – лиганд

LA – Льюис кислотаси

Lactone – лактон

LDA – литий диизопропиламид

Leaving group – йўқотилувчи группа

Lewis acid – Льюис кислотаси

Lewis base – Льюис асоси

LHMDS, LiHMDS – Lithium bis(trimethylsilyl)amide, литий бис (триметилсилил) амид

Light - ёруғлик

Low ee, low enantiomeric excess – энантиомерларнинг кам ҳосил бўлиши

Low-valent – паст валентли

LR - Lawesson's Reagent, Лавессон реагенти

LTMP - Lithium tetramethylpiperidide, литий тетраметилпиперидиди

M

MA – mixed anhydride, аралаш ангидрид

Main product – асосий маҳсулот

MAO – Methylaluminumoxane, Метилалюмоксан, алюмоорганик бирикмалар аралашмаси:

$[Al(CH_3)O]_n$

Major – кўп миқдорда

Many conformations entropically disfavored – кўпчилик конформациялар энтропия жиҳатидан фойдасиз

Metal salt – металл тузи

Mineral oil – минерал мой

Minor – кам миқдорда

Mitsunobu inversion – Мицунобу инверсияси (ўзгариши)

Mixed anhydride - аралаш ангидрид

Mixed anhydride formation – аралаш ангидрид ҳосил бўлиши

Mixture of stereoisomers – стереоизомерлар аралашмаси

MNBA - 2-Methyl-6-nitrobenzoic anhydride, 2-метил-6-нитробензой ангидриди

Molozonide - молозонид

MPV - Meerwein-Ponndorf-Verley, Меервейн-Понндорф-Верлей

N

NBS - N-бромсукцинимид

NCS – N-Chlorosuccinimide, N-Хлорсукцинимид

Neutralized by the base – асос ёрдамида нейтралланади

NMM – N-methylmorpholine, N-метилморфолин

NMO – N-methylmorpholine N-oxide, N-метилморфолин N-оксид

NMP – N-methyl-2-pyrrolidone, N- метил-2-пирролидон

Norbomene extrusion – норборнен экструзияси (ажралиши)

Not isolated – ажратиб олинмади

Nucleophilic addition – нуклеофил қўшилиш

Nucleophilic attack – нуклеофил ҳужум

Nu - нуклеофил

O

Oder (нем) – ёки

Only – фақат

Oxalic acid - оксалат кислотаси
 Oxalyl chloride – оксалил хлорид
 Oxidant - оксидловчи
 Oxidative addition – оксидланувчан қўшилиш
 Oxidative addition to palladacycle – палладийли циклга оксидловчан қўшилиш
 Oxone® - monopersulfate compounds, potassium peroxymonosulfate.
 Моноперсульфат бирикмалар, калий пероксимоносульфат

Р

Palladacycle formation – палладийли циклининг ҳосил бўлиши
 Path - йўл
 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ – Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium,
 Трис(дибензилиденацетон)дипалладий
 PCC – Pyridinium chlorochromate, пиридиний хлорхромат
 Peptide – пептид
 Peroxyacid – перокислота
 Peroxide – пероксид
 Phenylthiohydantoin - фенилтиогидантоин
 Phenethylamid - фенэтиламид
 Phosphazide – фосфазид
 ROCO – ўзига хос структурага эга бўлган оксиллар оиласи “ROCO”
 Polar solvents – қутбли эритувчилар
 PPY – Polypyrrole, Полипиррол
 Primary cycle – биринчи цикл
 PTH – phenylthiohydantoin, фенилтиогидантоин
 pyr. – пиридин
 Pyridinium chlorochromate – пиридиний хлорхромат

Р

Raney nickel – Реней никели
 RCM - ring closing metathesis, циклизация метатезиси
 Reagt. – қайта гуруҳланиш
 Reduction – қайтарилиш
 Reductive elimination, red.elim. – қайтарилувчан элиминланиш
 Reductive elimination from palladacycle – палладийли циклдан қайтарилувчан элиминланиш
 Re facial attack – ясси структурага Re ҳужум
 Reflux –
 Reissert compound – Рейсерт бирикмаси
 Ring closure – ҳалқанинг ёпилиши
 ROMP - ring opening metathesis polymerisation, циклининг очилиши ва полимеризация
 RT – room temperature, хона температураси

Q

Quench - совутиш

S

Salt formation - туз ҳосил бўлиши

Saturated or unsaturated hydrocarbon chain - тўйинган ёки тўйинмаган углеводород занжир

Sawage - таппаб қаборишти

Scatter tube - тарқатки трубка

Serum sample - сыворотка қутулмаси

Serum tube - сыворотка трубка

SET - Single Electron Transfer

Settling - Сеттлинг (сепарация) қонитишдан иборат, қонитиш учун қулайлигини, тарқабди CH_2 ва $COOH$ гурӯҳларини қонитиш дастлабки бирикма

Shift base - Шифф асоси

Shifts reagent colorless - Шифф реагенти рангсиз

Si facial attack not favored - асоси структурага si ҳужум маъқулланган

Sigmatropic rearrangement - сигматроп қайта гуруҳланиш

Silyl - силит

Six membered chair-like transition state - олти аъзоли креслосимон ҳолат

Schlosser modification - Шлоссер модификацияси

Slow addition - секин қўлиш

Soft nucleophiles - енгил нуклеофиллар

Solvent - эратувчи

Stable - барқарор

Staudinger ligation - Штаудингер боғланиши

Staudinger ozonide - Штаудингер озониди

Step - босқич

Steps repeated - босқичлар қайтарилади

Sugar - қанд, углевод

Syn N_2 elimination - син N_2 элиминланиши

Syn periplanar leaving group - син перипланар йўқотиловчи гурӯппа

Synthetic musk -синтетик мушк (мускус)

T

Taut - таутомерланиш

Tautomerize - таутомеризация

TBAF - tetrabutylammonium fluoride ($(C_4H_9)_4N^+F^-$) ушшари бутилтетрафтороборат

Termination - қутқилиш

Tert-butyl chloride - ушшари бутилхлорид

TFA - trifluoroacetic acid, ушшарира фторанган

TFAA - trifluoroacetic anhydride, учфторсирка кислотасининг ангидриди
TFBA - 4-(trifluoromethyl)benzoic anhydride, 4-(учфторметил)бензой ангидриди

TFP - Tri(2-furyl)phosphine, уч(2-фурил)фосфин

THF - тетрагидрофуран

Thiophile - тиофил

TMEDA - tetramethylethylenediamine, тетраметилэтилендиамин

Toluene - толуол

Toluene reflux - толуолнинг конденсацияланиши

TosMIC - тозилметилизоцианид

Tos, Ts - тозил

Trans-cis isomerization - транс-цис измеризация

Trans-configuration - транс конфигурация

Transition state - оралиқ ҳолат

Transmetalation - трансметаллаш

TS - Transition state, оралиқ (ўтиш) ҳолати

U

Unimolecular sulfinic acid elimination - мономолекуляр сульфин кислотасининг ажралиши

Unstable - беқарор

V

Very unstable - жуда беқарор

Violet - бинафша, сиёҳранг

vL-3CR - Van Leusen Three-Component Reaction, Ван Лойзен уч компонентли реакцияси

W

Wallah rear. - Валлах қайта гуруҳланиши

Water soluble - сувда эрувчан

Weinreb amide Вайнреб амиди

Without solvent - эритувчисиз

wkup., wake up - қўзғалган ҳолат

Work up - ишламоқ, таъсир қилмоқ

WR - Woollins' Reagent, Вуллинз реагенти

X

Xylene reflux - ксиленнинг конденсацияланиши

Y

Yield - унум

Z

Zincke salt - Цинке тузи

Zwitterion - цвиттерион

ШАРТЛИ ҚИСКАРТИРИЛГАН БЕЛГИЛАР ВА КИМӨВИЙ МОДДАЛАР НОМИ

$\tilde{\epsilon}$ - электрон

Δ - энергия

ΔE - системанинг ички энергиясининг ўзгариши, ккал/моль

ΔT - охириги ва бошланғич температуралар фарқи

δ^+ - қисман мусбат заряд

δ^- - қисман манфий заряд

$h\nu$ - энергия кванти

P - босим

pK - кислотанинг диссоциацияланиш константаси (кислоталилик константаси)

T - температура

UV - ультрабинафша нур, УБ

A

$AcCl$ - acetyl chloride, ацетилхлорид

$AcOH$ - acetic acid, сирка кислотаси

Ac_2O - acetic anhydride, сирка ангидриди

Ad_N - нуклеофил бирикмиш реакцияси

Alk - алкил

$(alkyl)_3Sn-Sn(alkyl)_3$ - bis(trialkylstannum), бис(триалкилстаннум)

$AlMe_2Cl$ - dimethylaluminium chloride, диметилалюминий хлорид

$AlMe_3$ - trimethylaluminium, триметилалюминий

Ar - арил

ArN_2 - diazonium compounds or diazonium salts, диазоний бирикмалари ёки диазоний тузлари

$ArN=NAr$ - arylazo compound, арил азобиркма

$ArSH$ - thiophenol, тиофенол

B

B : ёки $:B$ - асос

BH^+ - Брёнстед кислотаси

$BH_3 SMe_2$ - borane dimethylsulfide, боран диметилсульфиди

$BF_3 OEt_2$ - Boron trifluoride etherate, boron trifluoride diethyl etherate,

трифторид бор эфирати, трифторид бор диэтилэфирати

tBu - tert-butyl, учламчи бутил

$BuLi$ - butyllithium, бутиллитий

$tBuNH_2$ - учламчи бутиламинид

$tBuO^-$ - tert-butoxide, учламчи бутоксид

Bu_2BOMe - dibutyl boron methoxide, дибутилборметоксид

$tBuOCl$ - tert-Butyl hypochlorite, учламчи бутил гипохлорити

$tBuOH$ - tert-Butyl alcohol, учламчи бутил спирти, учламчи бутанол

Bu₃SnH – tributylstannane, трибутилстаннан
 BzO – benzoyl group, бензоил группаси
 BzOO-tBu – tertiary butyl peroxybenzoate, учламчи бутилпероксибензоат

C

C_{акт} – активлаштирилган кумир
 4-CF₃C₆H₄COOH – trifluoromethyl benzoic acid, трифторметилбензой кислотаси
 Co(Acac)₂ – cobalt (II) acetylacetonate, кобальт (II) ацетилацетонат
 Co₂(CO)₈ – dicobalt octacarbonyl, дикобальт октакарбонил
 Cr₂Ti (II) – bis(cyclopentadienyl)titanium, titanocene, бис(циклопентадиенил) титан, титаноцен
 Cr₂TiCl₂ – bis(cyclopentadienyl)titanium (IV) dichloride, бис(циклопентадиенил) титан (IV) дихлорид, титаноцен дихлориди
 Cr₂TiMe₂ – titanocene dimethyl, диметилтитаноцен
 Cr₂TiCH₂AlMe₂ – титаноценметилендиметилалюминий
 Cr₂Ti[P(OEt)₃]₂ – бис(триэтоксифосфит) титаноцен – қимматбаҳо тош формуласи
 CrO₂Cl₂ – chromyl chloride, хромилхлорид
 CuOAc – copper (I) acetate, мис (I) ацетат
 Cu(OAc)₂ – copper (II) acetate, мис (II) ацетат
 CuTC – copper(I) thiophene-2-carboxylate, мис (I) тиофен-2-карбоксилати

E

Et – ethyl, этил
 Et₃N (NEt₃) – triethylamine, триэтиламин
 EtO – ethylene oxide, этиленоксид
 Et₂O – diethyl ether, диэтил эфири
 EtO₂CN=NCO₂Et – diethyl azodicarboxylate, DEAD, диэтилазодикарбоксилат, ДЭАД
 EtOH – ethanol, этанол
 Et₃SiH – triethylsilane, триэтилсилан

F

F₂Si(OMe)₃ – trimethoxydifluorosilane, триметоксидифторсилан

H

Hal – halogen, галоген
 HCO₂Et – ethyl formate, этилформнат
 HNMe₂ – dimethylamine, диметиламин
 H₂N-NHTs – tosylhydrazine, тозилгидразин
 HOAc – acetic acid, сирка кислотаси

I

$\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})_2$ - (1,5-cyclooctadiene)(methoxy)iridium(I) dimer, (1,5-циклооктадиен)(метокси)иридий (I) димер

K

KOAc - potassium acetate, калий ацетат

$\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ - potassium tetrahydroxodioxosmate (VI), калий тетрагидроксодиоксоосмат(VI)

KOtBu - potassium tert-butoxide, калий учламчи бутоксид

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - potassium persulfate, калий персульфат

M

MCl_3 - chloride of a metal, металл хлориди

Me - methyl, метил

Me_3Al - trimethylaluminium, триметилалюминий

MeCN - methyl cyanide, acetonitrile, метилцианид, ацетонитрил

MeLi - methyllithium, метиллитий

MeMgCl - methylmagnesium chloride, метилмагнийхлорид

Me_2CuLi - dimethyl lithium, copper (diorganocopper) reagent, Gilman reagent,

диметил литий, мис (диорганомис) реагенти, Гилман реагенти

$\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ - dimethylamine hydrochloride, диметиламингидрохлорид

$\text{Me}_3\text{Sn-SnMe}_3$ - bis (trimethylstannum), бис (триметилстаннум)

MeOH - methanol, метанол

MeONa - sodium methoxide, метоксид натрия

Me_2S - dimethyl sulfide, диметилсульфид

Me_3SiCl - trimethylsilyl chloride, триметилсилил хлорид

$\text{Mg}(\text{OH})\text{X}$ - magnesium hydroxyhalide, магнийгидроксигалогенид

$\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ - molybdenum-oxy-di-tetrahydrofuran-trichloride, молибден окси-ди-тетрагидрофуран-трихлорид

N

Na or Li in liq. NH_3 - суяк аммиакдаги Na ёки Li

NH_4OAc - ammonium acetate, аммоний ацетат

NaOAc - sodium acetate, натрий ацетат

NaOMe - sodium methoxide, натрийметоксид

NaOEt - sodium ethoxide, натрий этоксид

$\text{Ni}(\text{dmpe})\text{Cl}_2$ - nickel complex of 1,2-bis(dimethylphosphino)ethane, 1,2-бис (диметилфосфино)этаннинг никель комплекси

$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ - dichlorobis(triphenylphosphine) nickel(II), Дихлорбис (трифенилфосфин) никель (II)

$\text{o-NO}_2\text{PhSeCN}$ - o-nitrophenyl selenocyanate, о-нитрофенилселеноцианат

O

OTf – triflate, trifluoromethanesulfonate, трифлат, трифторметансульфонат
 OMs – мезилат
 OTs – тозилат

P

Pb(OAc)₄ – lead (IV) acetate or lead tetraacetate, кургошин (IV) ацетат ёки кургошин тетраацетат

Pd₂(dba)₃ – tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0), трис(добензилиденацетон)дипалладий (0)

PdCl₂(dppf) – (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene)palladium(II) dichloride, (1,1'-Бис (дифенилфосфино) ферроцен) палладий (II) дихлорид

Pd(OAc)₂ – palladium (II) acetate, палладий (II) ацетат

Pd(Ph₃P)₄ – tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), палладий (0) тетракис (трифенилфосфини)

PBu₃ – tributylphosphine, трибутилфосфин

PhCHO – benzaldehyde, бензальдегид

PhCO₂Ag – silver salt of benzoic acid, кумуш бензоати

PhI(OAc)₂ – (diacetoxyiodo)benzene, (диацетоксийод) бензол

PhNO₂ – nitrobenzene, нитробензол

Ph₃P, PPh₃ – triphenylphosphine, трифенилфосфин

(Ph₃P)₂PdCl₂ – bis(triphenylphosphine)palladium chloride, палладий хлориди бис (трифенилфосфини)

Ph₃PO – triphenylphosphine oxide, трифенилфосфин оксиди

PhMgX – phenylmagnesium halide, фенилмагнийгалогенид

PhNHNH₂ – phenylhydrazine, фенилгидразин

PhSiH₃ – phenylsilane, фенилсилан

iPr₂NEt – N,N-diisopropylethylamine, N,N-диизопропилэтиламин

P₂I₄ – diphosphorus tetraiodide, дифосфор тетраидид

P₄S₇ – tetraphosphorus heptasulphide, тетрафосфор гептасульфиди

P₄S₁₀ – tetraphosphorus decasulfide, тетрафосфор декасульфиди

Py⁺ SO₃ – Sulfur trioxide pyridine complex, олтингургут уч оксидининг пиридинли комплекси

R

R – радикал

Rh₂(O₂CCF₃)₄ – rhodium (II) trifluoroacetate dimer, tetraakis(trifluoroacetate)dirhodium (II), диродий (II)

Rh₂(OAc)₄ – Dirhodium tetraacetate, диродий тетраацетати

RMe₂SiBr – R-диметилбромсилан

R₃SiCl – trialkylchlorosilane, триалкилхлорсилан

R₃SiOSiR₃ – organosiloxane, органосилоксан

RMgX – Grignard reagent, Гриньяр реактиви

$\text{Ru}(\text{OAc})_2$ (S) [BINAP] – diacetato [(S)-(-)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]ruthenium (II), диацетато [(S) - (-) - 2,2'-бис (дифенилфосфино) - 1,1'-бинафтил] рутений (II)

$\text{RuCl}_2[(\text{R})\text{-BINAP}](\text{dmf})_n$ – Нойори катализатори

S

S_8 – octasulfur, октаолтингугурт

S_E – electrophilic substitution reaction, электрофил алмашиниш реакцияси

$\text{Sn}(\text{alkyl})_3$ – trialkyl stannum, триалкилстаннум

T

$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ – titanium isopropoxide, титан изопропоксид

$\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ – 2,2,6,6-тетраметилпиперидинил магний-литий хлорид

Кнохель-Хаузер асоси

TMSCN – trimethylsilyl cyanide, триметилсилилцианид

TMSOAc – trimethylsilyl acetate, триметилсилилацетат

Tos, Ts – toluenesulfonyl (tosyl) group, толуолсульфонил (тозил) группа

Tos-NC – toluenesulfonylmethyl isocyanide, толуолсульфонилметил изоцианид

TsN_3 – tosyl azide, тозилазид

TsNH_2 – p-toluenesulfonamide, п-толуолсульфонамид

TsOH – p-toluenesulfonic acid, tosylic acid, п - толуолсульфон кислота, тозил кислотаси

TsCl – 4-toluenesulfonyl chloride, 4-толуолсульфонилхлорид

Z

ZnBrOEt – zinc bromoethoxide, рухбромэтоксид

МУНДАРИЖА

№	Реакциянинг номланиши	Бет
	Сўз боши	
1	Абрамов реакцияси. Abramov reaction.	3
2	Адамкевич реакцияси (Адамкевич-Хопкинс тести, триптофанин очиш реакцияси). Adamkiewicz reaction (Adamkiewicz-Hopkins' test).	6
3	Адкинс-Питерсон реакцияси. Adkins-Peterson Reaction	7
4	Акабори реакциялари. Akabori Amino Acid Reactions	8
5	Акияма-Терада катализатори. Akiyama-Terada Catalyst	8
6	Алгар-Флинн-Оямада реакцияси. Algar-Flynn-Oyamada Reaction	9
7	Аллан-Робинсон реакцияси. Allan-Robinson Reaction	10
8	Амадори қайта ғуруҳланиши. Amadori Rearrangement	11
9	Анджели-Римини реакцияси. Angeli-Rimini reaction	12
10	Андрусов оксидланиши (Андрусов жараёни). Andrussov Oxidation (Andrussow process)	13
11	Анри (Генри) реакцияси, нитроальдол реакцияси. Henry reaction. Nitroaldol reaction	13
12	Аппель реакцияси. Appel reaction	15
13	Арбузов реакцияси (Михаэлис-Арбузов реакцияси, Арбузов қайта ғуруҳланиши), Michaelis-Arbuzov Reaction	17
14	Аренс-ван Дорп синтези. Arens-van Dorp Synthesis	18
15	Аридт-Эйстерт синтези. Arndt-Eistert Synthesis	20
16	Ауверс синтези. Aiiwers Synthesis	21
17	Ахматович реакцияси (Ахматович қайта ғуруҳланиши). Achmatowicz reaction (Achmatowicz rearrangement)	22
18	Бајер-Дрюсен индиго синтези. Baeyer-Drewsen Indigo Synthesis	22
19	Бајер-Виллигер оксидланиши. Baeyer-Villiger Oxidation	23
20	Бакеланд (Бакелит) жараёни. Bakeland (Bakelite) Process	25
21	Бамбергер қайта ғуруҳланиши. Bamberger rearrangement	26
22	Барбье реакцияси. Barbier Reaction	26
23	Барбье-Виланд дегралацияси. Barbier-Wieland degradation	28
24	Барджеллини реакцияси. Bargellini reaction	29
25	Бартоли индол синтези. Bartoli Indole Synthesis	30
26	Бартон декарбоксилланиши. Barton decarboxylation	32
27	Бартон реакцияси. Barton reaction	33
28	Бартон-МакКомби дезоксигенланиши. Barton-McCombie deoxygenation	34
29	Бартон-Зард реакцияси. Barton-Zard Reaction	35
30	Баудисх реакцияси. Baudisch Reaction	36
31	Бейкер-Венкатамаран қайта ғуруҳланиши. Baker-Venkataraman Rearrangement	37
32	Бейлис-Хиллман реакцияси (Мори́та-Бейлис-Хиллман реакцияси). Baylis-Hillman Reaction (Morita-Baylis-Hillman Reaction)	39

33	Бекман кайта ғурухланиши. Beckmann Rearrangement	40
34	Беловсов-Жаботинский реакцияси. Belousov-Zhabotinsky reaction	41
35	Бенкесер кайтарилиши. Benkeser reduction	42
36	Бергман азлактон пептид синтези. Bergmann azlactone peptide synthesis	43
37	Бергман деградацияси. Bergmann Degradation	43
38	Бергман-Зервас карбобензокси усули. Bergmann-Zervas Carboxy Method	45
39	Бергман циклизацияси, Бергман циклоароматизацияси. Bergman cyclization, Bergman Cycloaromatization	45
40	Берджесс реагенти. Burgess reagent	47
41	Бернтсен акридин синтези. Bernthsen Acridine Synthesis	48
42	Бертло реагенти. Berthelot's reagent	49
43	Бертло реакцияси. Berthelot reaction	50
44	Бертло - Зелинский реакцияси. Berthelot-Zelinsky reaction	50
45	Бетти реакцияси. Betti Reaction	50
46	Бешамп реакцияси. Bechamp Reaction	51
47	Бешамп кайтарилиши. Bechamp Reduction	52
48	Беннеман циклизацияси. Bonnemann cyclization	53
49	Бёрч (Бёрч-Хюккель) кайтарилиши. Birch (Birch-Hückel) reduction	54
50	Биджинелли реакцияси. Biginelli Reaction	55
51	Бিশлер индол синтези, Бисхлер-Мёлау реакцияси. Bischler Indole Synthesis, Bischler-Möhlau indole synthesis	55
52	Бисхлер-Напиральский реакцияси. Bischler-Napieralski Reaction	56
53	Блан реакцияси. Blanc Reaction	58
54	Блан реакцияси (Блан қондаси). Blanc Reaction (Blanc Rule)	59
55	Блэз-Мер реакцияси. Блэз кетон синтези. Blaise-Maire reaction, Blaise Ketone Synthesis	59
56	Блэз реакцияси. Blaise Reaction	60
57	Блум-Итта азиридин синтези. Blum-Ittah Aziridine Synthesis	60
58	Боджер пиридин синтези. Boger pyridine synthesis	61
59	Боджерт-Кук синтези. Bogert-Cook Synthesis	62
60	Бодру реакцияси. Bodroux Reaction	63
61	Бодру-Чичибабин альдегид синтези. Bodroux-Chichibabin Aldehyde Synthesis	64
62	Бойер-Шмидт-Обе кайта ғурухланиши. Boyer-Schmidt-Aube Rearrangement	65
63	Бойленд-Симс оксидланиши. Boyland-Sims oxidation	66
64	Больман-Рац пиридин синтези. Bohlmann-Rahtz Pyridine Synthesis	67
65	Бон-Шмидт реакцияси. Bohn-Schmidt Reaction	68
66	Бородин-Хунсдикер реакцияси. Borodin-Hunsdiecker reaction	70
67	Борше-Дрексель циклизацияси. Borsche-Drechsel Cyclization	71
68	Бовлтон-Катрицки кайта ғурухланиши. Boulton-Katritzky Rearrangement	72

69	Браун амид дегрдацисн. von Braun amide degradation	73
70	Браун цианоген бромид реакцисн. von Braun Cyanogen Bromide Reaction	74
71	Бриггс-Раушер реакцисн. Briggs-Rauscher reaction	75
72	Брук кайта гурухланиши. Brook rearrangement	75
73	Буво альдегид синтези. Bouveault Aldchide Synthesis	76
74	Буво-Блан кайтарилниши. Bouveault-Blanc Reduction	77
75	Буво-Блан кайтарилниши (аццлонн конденсацисн). Bouveault-Blanc reduction	78
76	Бурд олефин синтези. Boord Olefin Synthesis	79
77	Бутлеров реакцисн. Butlerov reaction	80
78	Бухвальд-Хартвиг реакцисн. Buchvald-Hartwig reaction	81
79	Бухерер карбазол синтези. Bucherer Carbazole Synthesis	82
80	Бухерер реакцисн. Бухерер-Лепетит реакцисн. Bucherer Reaction. Bucherer-Lepetit Reaction	83
81	Бухерер-Бергс реакцисн. Bucherer-Bergs reaction	84
82	Бэблер оксидланиши. Бэблер-Добен оксидланиши. Babler Oxidation. Babler-Dauben Oxidation	85
83	Бэмфорд-Стивенс реакцисн. Бэмфорд-Стивенс-Шапиро реакцисн. Bamford-Stevens Reaction. Bamford-Stevens-Shapiro Reaction	86
84	Бюхнер - Курштус - Шлоттербек реакцисн. Buchner-Curtius-Schlotterbeck Reaction	88
85	Бюхнер ароматик халканинг кенгайниши реакцисн. Buchner Ring Expansion	90
86	Вагнер реакцисн. Wagner reaction	91
87	Вагнер-Мерсвейн кайта гурухланиши. Wagner-Meerwein rearrangement	92
88	Вагнер-Яурегг реакцисн. Wagner-Jauregg Reaction	93
89	Вайнреб-Нам кетон синтези. Weinreb-Nahn Ketone Synthesis	94
90	Вакер оксидланиши. Вакер жарағни. Wacker Oxidation, Wacker process	95
91	Валлах кайта гурухланиши. Wallach Rearrangement	96
92	Ван Лейзен реакцисн. Van Leusen Reaction	97
93	Ван Лейзен оксазол синтези. Van Leusen Oxazole Synthesis	98
94	Ван Лейзен имидазол синтези. Ван Лейзен уч компонентли реакцисн. Van Leusen Imidazole Synthesis. Van Leusen Three-Component Reaction	99
95	Ван Слайк усули. Van Slyke determination	101
96	Весерман дегрдацисн. Weerman Degradation	101
97	Вёлер синтези. Wohler Synthesis	102
98	Венкер синтези. Wenker Synthesis	103
99	Вестфален-Леттрс кайта гурухланиши. Westphalen-Lettré rearrangement	103
100	Вильгеродт кайта гурухланиши. Willgerodt rearrangement	104
101	Вильгеродт-Киндлер реакцисн. Willgerodt-Kindler Reaction	105
102	Вильсмейер-Хаак формилланиши. Vilsmecier-Haack Formylation	106
103	Вильямсон синтези. Williamson Synthesis	107

104	Виттиг реакциси. Wittig Reaction	104
105	Виттиг 2,3-қайта ғурухланиши. Wittig 2,3-Rearrangement	105
106	Виттиг 1,2-қайта ғурухланиши. Wittig 1,2-Rearrangement	106
107	Виттиг-Сторк реакциси. Виттиг-Сторк олифинланиши. Wittig-Stork reaction, Wittig-Stork olefination	107
108	Войт реакциси. Voigt reaction	108
109	Воль деградацияси. Wohl Degradation	109
110	Воль-Ауз реакциси. Wohl-Aue reaction	110
111	Воль-Циглер реакциси. Wohl-Ziegler Reaction	111
112	Вольф қайта ғурухланиши. Wolff-rearrangement	112
113	Вольф-Кижнер қайтарилиши. Wolff-Kishner Reduction	113
114	Вольфенштейн-Бётерс реакциси. Wolfenstein-Boters Reaction	114
115	Вольхард-Эрдманн циклизацияси. Volhard-Erdmann cyclization	115
116	Вудворд цис-гидроксилланиши. Woodward cis-Hydroxylation	116
117	Вуллинз реагенти. Woollins' Reagent	117
118	Вюрц реакциси. Wurtz Reaction	118
119	Вюрц-Фиттиг реакциси. Wurtz-Fittig Reaction	119
120	Габриэль синтези. Gabriel Synthesis	120
121	Габриель-Колман қайта ғурухланиши. Gabriel-Colman rearrangement	121
122	Галлахер-Холландер деградацияси. Gallagher-Hollander degradation	122
123	Ганч пиридин синтези. Hantzsch pyridine synthesis	123
124	Ганч пиррол синтези. Hantzsch pyrrole synthesis	124
125	Ганч тиазол синтези. Hantzsch Thiazole Synthesis	125
126	Гарриес озонлизи. Harries Ozonolysis	126
127	Гассман индол синтези. Gassman indole synthesis	127
128	Гаттерман альдегид синтези. Gattermann Aldehyde Synthesis	128
129	Гаттерман-Адамс реакциси. Gatterman-Adams reaction	129
130	Гаттерман - Кох реакциси. Gattermann-Koch Reaction	130
131	Гаттерман-Скита синтези. Gattermann-Skita Synthesis	131
132	Гевальд реакциси. Gewalt Reaction	132
133	Гелль-Фольгард-Зелинский реакциси. Hell-Volhard-Zelinsky Reaction	133
134	Гемстедбергер-Книттель индол синтези. Hemetsberger-Knittel indole synthesis	134
135	Гиббс фталъ ангидриди жараёни. Gibbs Phthalic Anhydride Formation	135
136	Гизе радикал қушилиши. Giese Radical Addition	136
137	Глейзер бирикиси. Глейзер-Хей бирикиси. Glaser Coupling, Glaser-Hay Coupling	137
138	Глейзер-Эгlington реакциси. Glaser-Eglinton Reaction	138
139	Гольдшмидт жараёни. Goldschmidt Process	139
140	Гомберг-Бахман-Хей реакциси. Gombere-Bachmann-Hay Reaction	140
141	Гомберг эркин радикал реакциси. Gomberg Free Radical Reaction	141
142	Гофман элиминланиши. Hofmann elimination	142

143	Гофман қайта ғурухланиши. Hofmann rearrangement	147
144	Гофман-Марциус қайта ғурухланиши. Hofmann-Martius rearrangement	148
145	Гофман-Леффлер-Фрейтаг реакцияси. Hofmann-Löffler-Freytag-Reaction	149
146	Габбс катализатори. Олефинлар метатезиси. Grubbs catalyst. Olefin Metathesis	150
147	Гресс-Ульман синтези. Gracbe-Ullmann Synthesis	151
148	Грико элиминланиши. Grieco Elimination	153
149	Грико уч компонентли конденсацияси. Grieco three-component condensation	154
150	Гриньяр реакцияси. Grignard Reaction	155
151	Грисбаум ко-озонлизис. Griesbaum Co-ozonolysis	156
152	Гриесс реакцияси. Griess reaction	157
153	Гриесс тести. Griess test	158
154	Гроб фрагментацияси. Grob fragmentation	159
155	Грундманн альдегид синтези. Grundmann Aldelyde Synthesis	159
156	Гварески-Торп синтези. Guareschi-Thorpe synthesis	160
157	Губен-Гёш реакцияси. Houben-Hoesch Reaction	162
158	Губен-Фишер синтези. Houben-Fischer Synthesis	163
159	Гулд-Джейкобс реакцияси. Gould-Jacobs reaction	164
160	Густавсон реакцияси. Gustavson reaction	165
161	Данишевский диени. Danishevsky's diene	166
162	Данхайзер бензаниуляция реакцияси. Danheiser benzanulation	166
163	Данхайзер аннуляцияси. Данхайзер TMS-циклопентен аннуляцияси. Danheiser annulation. Danheiser TMS-cyclopentene annulation	168
164	Дарзен конденсацияси. Дарзен-Кляйзен реакцияси. Darzens Condensation. Darzens-Claisen Reaction	169
165	Дарзен галогениланиши. Darzens halogenation	170
166	Дарзен-Неницеску туйинмаган кетонлар синтези. Darzen-Nenitzescu Synthesis of Unsaturated Ketones	170
167	Дарзен тетралин синтези. Darzen tetralin Synthesis	171
168	Датт-Уормолл реакцияси. Dutt-Wormall reaction	171
169	Дауд-Беквиг халканинг кенгайиши реакцияси. Dowd-Beckwith ring-expansion reaction	172
170	Дафф реакцияси. Duff Reaction	173
171	Дейкин реакцияси. Dakin reaction	175
172	Дейкин-Уэст реакцияси. Dakin-West Reaction	176
173	Де Кимпе азиридин синтези. De Kimpe Aziridine Synthesis	177
174	Делепин реакцияси. Delepine Reaction	178
175	Де Майо реакцияси. de Mayo Reaction	179
176	Демьянов қайта ғурухланиши. Demjanov Rearrangement	180
177	Десс-Мартин оксидланиши. Dcss-Martin Oxidation	182
178	Дебнер модификацияси. Doebner Modification	184

179	Дёбнер-Миллер реакциси. Doebner-Miller Reaction	185
180	Дёринг-ЛаФламм аллен синтези. Doering-LaFlamme allene synthesis	187
181	Дёц реакциси. Вульф-Дёц реакциси. Dotz reaction. Wulff-Dotz reaction	188
182	Джепп-Клингеманн реакциси. Japp-Klingemann Reaction	189
183	Джепп-Мэйтланд конденсацияси. Japp-Maitland condensation	191
184	Джонсон-Кори-Чайковский реакциси. Johnson-Corey-Chavkovsky reaction	192
185	Дикман конденсацияси. Dieckmann Condensation	194
186	Дильс-Альдер реакциси. Diels-Alder Reaction	195
187	Димрот қайта ғурухланиши. Dimroth Rearrangement	197
188	Дорнов-Вихлер реакциси. Domow-Wiehler Reaction	198
189	Дэвис оксидланиши. Davis Oxidation	199
190	Дюбуа аминланиши. Du Bois Amination	199
191	Дюма реакциси. Duuma reaction	201
192	Жулия-Литгоу реакциси. Julia-Lythgoe reaction	201
193	Жулия-Кочински реакциси. Julia-Kocienski Reaction	203
194	Зайцев қондаси. Saytzeff Rule	205
195	Зандмейер реакциси. Sandmeyer Reaction	206
196	Зелинский-Казанский реакциси. Zelinskiv-Kazanskiv reaction	208
197	Зелинский қайтмас катализи. Zelinskiv irreversible catalysis	208
198	Зелинский реакциси. Бертло-Зелинский реакциси. Zelinskiv reaction. Berthelot-Zelinskiv reaction	209
199	Зелинский-Стадников реакциси. Zelinskiv-Stadnikov reaction	209
200	Земмлер-Вольф реакциси. Semmler-Wolff Reaction	210
201	Зинин реакциси. Zinin Reaction	211
202	Иодич реакциси. Iodich reaction	211
203	Инг-Манске реакциси. Ing-Manske reaction	212
204	Иствуд олефинланиши. Eastwood Olefination	212
205	Итикава аллилцианат қайта ғурухланиши. Ichikawa Allylcyvanate Rearrangement	213
206	Кабачник-Филдс реакциси. Kabachnik-Fields reaction	214
207	Кадю-Ходкевич бирикниши. Cadot-Chodkiewicz coupling	215
208	Канниццаро реакциси. Cannizzaro Reaction	216
209	Карр-Прайс реакциси. Carr-Price reaction	217
210	Кастро-Стивенс бирикниши. Castro-Stephens coupling	218
211	Кателлани реакциси. Catellani Reaction	219
212	Кауфмманн реакциси. Кауфмманн олефинланиши. Kauffmann reaction. Kauffmann olefination	220
213	Кёнигс-Кнорр синтези. Koenigs-Knorr Synthesis	221
214	Кижнер-Вольф қайтарылиши. Kishner-Wolff Reduction	222
215	Килиани-Фишер синтези. Kiliani-Fischer-Synthesis	223
216	Кинугаса реакциси. Kinugasa Reaction	224

217	Кирхгоф реакцияси. Kirchoff reaction	226
218	Кита-Трост этерификацияси. Kita-Trost esterification	226
219	Клаусон-Каас пиррол синтези. Clauson-Kaas Pyrrole Synthesis	227
220	Клемменсен қайтарилуши. Clemmensen Reduction	228
221	Кляйзен конденсацияси. Claisen Condensation	229
222	Кляйзен-Тишченко реакцияси. Claisen-Tishchenko Reaction	230
223	Кляйзен қайта ғурухланиши. Claisen Rearrangement	231
224	Кляйзен ароматик қайта ғурухланиши. Claisen Aromatic rearrangement	232
225	Эшенмосер-Кляйзен қайта ғурухланиши. Eschenmoser-Claisen rearrangement	233
226	Джонсон-Кляйзен қайта ғурухланиши. Johnson-Claisen rearrangement	233
227	Айрленд-Кляйзен қайта ғурухланиши. Ireland-Claisen rearrangement	235
228	Беллус-Кляйзен қайта ғурухланиши. Bellus-Claisen rearrangement	236
229	Кляйзен фотохимиявий қайта ғурухланишининг. Photo-Claisen rearrangement	237
230	Кляйзен пропаргил қайта ғурухланиши, Соси-Марбе қайта ғурухланиши. The propargyl Claisen rearrangement, Saucy-Marbet Rearrangement	237
231	Аза-Кляйзен қайта ғурухланиши. Aza-Claisen rearrangement	238
232	Хромнинг оксидланиши. Chromium oxidation	239
233	Чен-Мэпп реакцияси (3,3-фосфоримидат қайта ғурухланиши ёки Штаудингер-Кляйзен реакцияси). Chen-Mapp reaction. (Rearrangement of 3,3-phosphorimide or Staudinger-Klaisen reaction)	239
234	Оверман қайта ғурухланиши. Overman rearrangement	240
235	Кляйзен цвиттерион қайта ғурухланиши. Zwitterionic Claisen rearrangement	241
236	Тиокарбонатлар ва иминоэфирларнинг қайта ғурухланиши. Thiocarbonates and imino ethers rearrangement	241
237	Тио-Кляйзен қайта ғурухланиши. Thio-Claisen rearrangement	242
238	Кляйзен амина-қайта ғурухланиши. Claisen amino rearrangement	242
239	Кнёвенагель конденсацияси. Knoevenagel Condensation	243
240	Кнорр пиррол синтези. Knorr Pyrrole Synthesis	244
241	Кнорр хинолин синтези. Knorr Quinoline Synthesis	245
242	Кнорр пирозол синтези. Knorr Pyrazole Synthesis	246
243	Кнохель-Хаузер асоси. Knochel-Hauser Base	247
244	Кноп-Эстерлин аминокислота синтези. Knoop-Oesterlin Amino Acid Synthesis	248
245	Коллман реагенти. Collman's Reagent	248
246	Кольбе электролиз. Kolbe electrolysis	249
247	Кольбе - Шмитт реакцияси. Кольбе жараёни. Kolbe-Schmitt Reaction, Kolbe process	250
248	Комб хинолин синтези. Combes Quinoline Synthesis	251
249	Кониа "ен" реакцияси. Conia-Enc Reaction	252

250	Коновалов реакцияси. Konovalov Reaction	231
251	Конрад-Лимпах синтези. Conrad-Limpach synthesis	234
252	Кори-Чайковский-Джонсон реакцияси. Кори-Чайковский-Джонсон реакцияси. Corey-Chaykovsky-Johnson reaction. Corey-Chaykovsky reaction	244
253	Кори-Винтер олефинланиши. Corey-Winter Olefination	250
254	Кори-Гилман-Ганем оксидланиши. Corey-Gilman-Ganem Oxidation	250
255	Кори-Фукс реакцияси. Рамирес-Кори-Фукс реакцияси. Corey-Fuchs Reaction. Ramires-Corey-Fuchs Reaction	259
256	Кори-Ким оксидланиши. Corey-Kim oxidation	260
257	Кори-Зеебах реакцияси. Corey-Seebach Reaction	261
258	Кори-Бахши-Шибата реакцияси. Кори-Ицуро кайтарилиши. Corey-Bakshi-Shibata Reaction. Corey-Itsuno reduction	262
259	Кори-Саттс реагенти. Пиридиний хлорхромат (PCC). Corey-Suggs Reagent. Pyridinium Chlorochromate	264
260	Корнблум оксидланиши. Cornblum Oxidation	264
261	Корнфорт қайта гурuhlаниши. Cornforth rearrangement	265
262	Костанецкий ацилланиши. Костанецкий-Робинсон реакцияси. Kostanecki acylation. Kostanecki-Robinson Reaction	266
263	Коуп қайта гурuhlаниши. Cope rearrangement	267
264	Коуп окси-қайта гурuhlаниши. Oxy-Cope rearrangement	267
265	Коуп элиминланиши. Cope elimination	268
266	Кох-Хаф реакцияси. Koch-Haaf reaction	270
267	Краббе аллен синтези. Crabbe Allene Synthesis	271
268	Крапчо декрбоксилланиши. Krachko decarboxylation	272
269	Крафт деградацияси. Krafft Degradation	272
270	Кренке альдегид синтези. Krohnke Aldehyde Synthesis	273
271	Кренке пиридин синтези. Krohnke pyridine synthesis	273
272	Криге оксидланиши. Criegee oxidation	274
273	Криге олефинларнинг шис-гидроксилааниши реакцияси. Гофманн-Криге реакцияси. Criegee cis-hydroxylation of olefins. Hofmann-Criegee reaction	275
274	Криге қайта гурuhlаниши. Criegee rearrangement	276
275	Криге озонлизи механизми. Ozonolysis mechanism Criegee	276
276	Кулинкович реакцияси. Kulinkovich reaction	277
277	Кулинкович - де Мейер реакцияси. Kulinkovich - de Meijere Reaction	278
278	Кулинкович-Шимоняк реакцияси. Kulinkovich-Szymoniak Reaction	278
279	Кумада-Такао-Корриу бирикати. Кумата реакцияси. Kumada-Takao-Corriu coupling. Kumada Reaction	279
280	Кун-Винтергайтн реакцияси. Kuhn-Winterstein Reaction	280
281	Куршус қайта гурuhlаниши. Curtius Rearrangement	281
282	Кучеров реакцияси. Kucherov Reaction	282
283	Кэмпс хинолин синтези. Кэмпс циклизицияси. Camps quinoline synthesis. Camps cyclization	283
284	Кэррол қайта гурuhlаниши. Carroll rearrangement	283

285	Лебедев жараёни. Lebedev Process	284
286	Лейкарт тиофенол реакцияси. Leuckart thiophenol reaction	285
287	Лейкарт - Валлах реакцияси. Leuckart-Wallach Reaction	286
288	Лейнгрүбер-Батчо индол синтези. Leingruber-Batcho Indole Synthesis	287
289	Лейрок индол синтези. Larock Indole Synthesis	288
290	Лемье – Джонсон оксидланиши. Lemieux–Johnson oxidation	290
291	Леттс нитрил синтези. Letts Nitrile Synthesis	291
292	Либен йодоформ реакцияси, галоформ реакцияси. Lieben Iodoform Reaction. Haloform Reaction	292
293	Либерман нитрозо-реакцияси. Libermann's nitroso reaction	293
294	Либескинд-Срогл бирикishi. Liebeskind–Srogl coupling	294
295	Лист-Барбас альдол реакцияси. List-Barbas Aldol Reaction	296
296	Лобри де Брюн - ван Экенштейн трансформацияси. Lobry de Bruyn-van Ekenstein Transformation	297
297	Лоссен қайта ғурухланиши. Lossen Rearrangement	298
298	Лоуэссон реагенти. Lawesson's reagent	299
299	Лукас реагенти. Lucas' reagent	300
300	Лүше қайтарилши. Luche reduction	301
301	Львов–Шешуков реакцияси. L'vov–Sheshukov reaction	302
302	Маделунг синтези. Madelung synthesis	302
303	Майерс аллен синтези. Myers allene synthesis	303
304	Майлас олефинларнинг гидроксилланиши. Milas Hydroxylation of Olefins	304
305	Майо реакцияси. DeMayo reaction	305
306	Майяр реакцияси. Maillard reaction	306
307	МакМурри реакцияси. McMurry Reaction	307
308	Макфадьен-Стивенс реакцияси. McFadyen-Stevens Reaction	307
309	Малапрад реакцияси. Malaprade Reaction	308
310	Манних реакцияси. Mannich Reaction	309
311	Марковников қонди. Markownikoff Rule	311
312	Марко-Лам дезоксигенацияси. Marko–Lam deoxygenation	312
313	Мартин сульфурани билан дегидратациялаш. Martin's sulfurane Dehydration	312
314	Масамүнз-Бергман реакцияси. Masamune-Bergman Reaction	313
315	Маттесон реакцияси. Matteson Reaction	314
316	Месервейн реакцияси. Meerwein Arylation	315
317	Месервейн-Понндорф-Верлей реакцияси. Meerwein-Ponndorf-Verley Reaction	316
318	Месервейн реагенти. Meerwein's reagent	317
319	Мейер тести. Victor Meyer Test	317
320	Мейер-Шюстер қайта ғурухланиши. Meyer-Schuster Rearrangement	318
321	Мейерс синтези. Meyers synthesis	319
322	Мейзенгеймер қайта ғурухланиши. Meisenheimer Rearrangement	320

323	Меншуткин реакцияси. Menshutkin reaction	320
324	Меррифилд қаттиқ фазада пептид синтези. Merrifield Solid-Phase Peptide Synthesis	321
325	Миллон реагенти. Millon's reagent	322
326	Минисци реакцияси. Minisci Reaction	323
327	Миньонак реакцияси. Mignonac Reaction	323
328	Митчерлих реакцияси. Mitscherlich reaction	324
329	Михаэль конденсацияси. Michael condensation	324
330	Михаэлис-Арбузов реакцияси. Michaelis-Arbuzov Reaction	325
331	Мицунобу реакцияси. Mitsunobu reaction	326
332	Мисшер дегградацияси. Miescher Degradation	328
333	Мияура-Исияма-Хартвиг реакцияси. Miyaura-Ishiyama-Hartwig Borylation	329
334	Морган -Уоллс реакцияси. Morgan-Walls-Reaktion	330
335	Морган-Эльсон реакцияси. Morgan-Elson-reaction	331
336	Морита-Бейлис-Хиллман реакцияси. Morita-Baylis-Hillman Reaction	332
337	Мукайма альдол реакцияси. Mukaiyama-Aldolreaction	333
338	Мукайма-Михаэль реакцияси. Mukaiyama-Michael-Reaktion	335
339	Мукайма гидратацияси. Mukaiyama hydration	336
340	Мумм қайта ғуруҳланиши. Mumm rearrangement	338
341	Муро-Миньонак реакцияси. Moureau-Mignonac Reaction	338
342	Муро-Миньонак имин синтези. Moureau-Mignonac Imin-Synthese	338
343	Назаров реакцияси. Nazarov reaction	339
344	Наметкин қайта ғуруҳланиши. Nametkin rearrangement	340
345	Нарасака-Прасад қайтарилиши. Narasaka-Prasad reduction	341
346	Настюков реакцияси (формалит реакцияси). Nastyukov reaction	342
347	Небер қайта ғуруҳланиши. Neher rearrangement	343
348	Негиши кросс-бирикиши. Negishi Crosscoupling	343
349	Ненитцеску индол синтези. Nenitzescu indole synthesis	345
350	Неф реакцияси. Nef Reaction	346
351	Неф синтези. Nef Synthesis	347
352	Николас реакцияси. Nicholas reaction	347
353	Ниренштейн реакцияси. Nierenstein reaction	348
354	Нозаки-Хияма-Киши реакцияси. Nozaki-Hiyama-Kishi reaction	349
355	Нойори асимметрик гидрогенланиши. Noyori Asymmetric Hydrogenation	350
356	Норриш реакцияси. Norrish reaction	352
357	Норриш-Янг реакцияси. Norrish-Yang Reaction	353
358	Ньюман-Кварт қайта ғуруҳланиши. Newman-Kwart Rearrangement	353
359	Оверман қайта ғуруҳланиши. Overman Rearrangement	354
360	Олбрайт-Голдман оксидланиши. Albright-Goldman Oxidation	355
361	Олин-Расшиг жараёни. Olin-Raschig process	356

362	Оппенавэр окисланиши. Oppenauer Oxidation	357
363	Ортон қайта ғурухланиши. Orton rearrangement	358
364	Остромисленский реакцияси. Ostromyslenskii Reaction	360
365	Пааль-Кнорр синтези. Paal-Knorr Synthesis	360
366	Парих-Деринг окисланиши. Parikh - Doering oxidation	361
367	Пассерини реакцияси. Passerini Reaction	362
368	Патерно-Бюхи реакцияси. Paterno-Buchi Reaction	364
369	Паули реакцияси. Pauly reaction	365
370	Пелүз синтези. Pelouze Synthesis	366
371	Перкин реакцияси. Perkin Reaction	366
372	Перкин алициклик синтези. Perkin Alicyclic Synthesis	367
373	Перкин қайта ғурухланиши. Perkin rearrangement	367
374	Перков реакцияси. Perkow Reaction	368
375	Петасис-Феррье қайта ғурухланиши. Petasis-Ferrier Rearrangement	368
376	Петерсон реакцияси. Петерсон олефинланиши. Peterson reaction. Peterson olefination	369
377	Петренко-Критченко пиперидон синтези. Petrenko-Kritschenko Piperidone Synthesis	371
378	Пехман конденсацияси. Pechmann condensation	372
379	Пехман пирозол синтези. Pechmann pyrazole synthesis	373
380	Пикте-Гамс изохинолин синтези. Pictet-Gams isoquinoline synthesis	374
381	Пикте-Гүберт реакцияси. Pictet-Hubert reaction	374
382	Пикте-Шпенглер реакцияси. Pictet-Spengler reaction	375
383	Пилоти-Робинсон синтези. Pilotv-Robinson synthesis	376
384	Пиннер орто-эфирлар үсүлү. Pinner Method for Ortho Esters	377
385	Пинник (Краус) окисланиши. Pinuick (Kraus) Oxidation	378
386	Пиотровский реакцияси (биурет реакцияси). Pyotrovski reaction (biuret reaction)	379
387	Поваров реакцияси. Povarov Reaction	380
388	Полоновский фрагментацияси. Polonovski Fragmentation	381
389	Померанц-Фриш изохинолин синтези. Pomeranz-Fritsch Isoquinoline Synthesis	382
390	Прато реакцияси. Prato Reaction	383
391	Прево реакцияси. Prevost reaction	383
392	Прилежаев реакцияси. Prileschajew Reaction	384
393	Принс (Кривниц-Принс) реакцияси. Prins Reaction	385
394	Пфай-Платтнер азүлен синтези. Pfau-Plattner Azulene Synthesis	387
395	Пфизнер-Моффатт окисланиши. Pfitzner-Moffatt oxidation	388
396	Пуммерер реакцияси. Pummerer Reaction	389
397	Пурди (Ирвин-Пурди) метилланиши. Purdie (Irvine-Purdie) Methylation	390
398	Пшорр реакцияси. Пшорр синтези. Pschorr Reaction. Pschorr Synthesis	391
399	Радищевский синтези. Radzishhevsky's Synthesis	392

400	Радзисhevский реакцияси. Radzishewsky's reaction	393
401	Райли оксидланиши. Riley Oxidations	394
402	Райли – Хикинботом қайта ғуруҳланиши. Riley-Hickinbottom Rearrangement	395
403	Рамберг-Бакланд қайта ғуруҳланиши. Ramberg Backlund Rearrangement	396
404	Рашиг фенол жараёни. Рашиг-Хукер жараёни Raschig Phenol Process. Raschig-Hooker process	397
405	Рашиг гидразин синтези. Raschig Hydrazin Synthese	397
406	Раухут-Курье реакцияси. Raubut-Curtier Reaction	398
407	Рафф-Фентон дeгpадацияси. Ruff-Fenton Degradation	399
408	Ревердин реакцияси. Reverdin Reaction	399
409	Регитц диазо трансфери. Regitz Diazo Transfer	400
410	Реймер-Тимманн реакцияси. Reimer-Tiemann reaction	401
411	Рейссерт реакцияси. Reissert reaction	402
412	Рейссерт индол синтези. Reissert indole synthesis	403
413	Реппе реакциялари. Reppe Reactions	403
414	Реформатский реакцияси. Reformatskiy Reaction	404
415	Рид реакцияси. Reed Reaction	405
416	Риен хинолин синтези. Richm Quinoline Synthesis	406
417	Римшнайдер тиокарбамат синтези. Riemschneider thiocarbamate synthesis	409
418	Риттер реакцияси. Ritter reaction	410
419	Рихе реакцияси. Riche reaction	411
420	Рихтер реакцияси. Richter Reaction	411
421	Робинсон аннуляцияси (циклизацияси). Robinson annulation	413
422	Робинсон – Габриэль синтези. Robinson-Gabriel synthesis	414
423	Робинсон-Шопф реакцияси. Robinson-Schopf Reaction	415
424	Родионов реакцияси. Rodionov reaction	416
425	Розенмунд - фон-Браун синтези. Rosenmund-von Braun Synthesis	416
426	Розенмунд - Зайцев реакцияси. Rosenmund- Saytzeff Reaction	417
427	Роскамп реакцияси. Roskamp reaction	418
428	Ротемунд-Линдси порфирин синтези. Rothemund-Lindsev Porphyrin Synthesis	419
429	Руботтом оксидланиши. Rubottom oxidation	421
430	Ружичка реакцияси. Ruzicka Reaction	422
431	Рузманин реакцияси. Ruhemann reaction	423
432	Сабатье-Сендеренс реакцияси. Sabatier- Senderens reaction	423
433	Савич реакцияси. Savich reaction	424
434	Сакагучи тести. Sakaguchi test	424
435	Саретт оксидланиши. Sarett oxidation	425
436	Саэгуса-Ито оксидланиши. Saegusa-Ito Oxidation	426
437	Свартс реакцияси. Swarts Reaction	428
438	Сверн реакцияси. Swern Oxidation	429

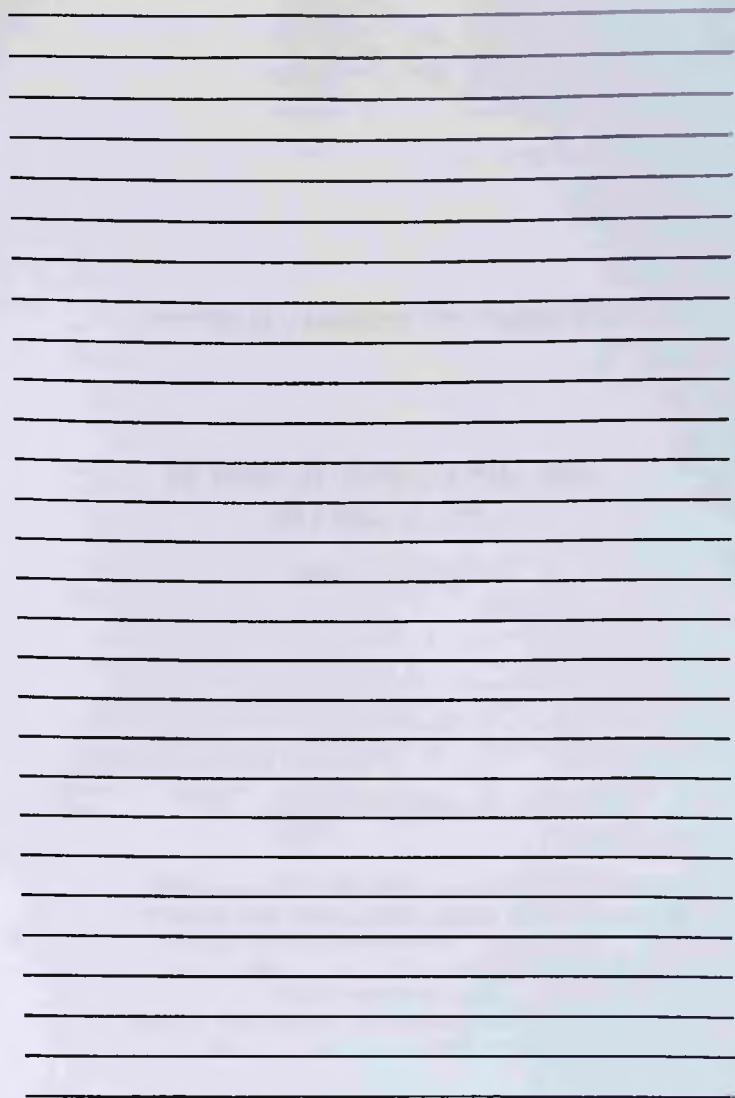
439	Селиванов тести. Seliwanoff test	430
440	Симмонс-Смит реакцияси. Simmons-Smith reaction	430
441	Симонини реакцияси. Simonini Reaction	432
442	Симонис реакцияси. Simonis reaction	432
443	Скрауп синтези. Skraup synthesis	433
444	Смайлс қайта ғурухланиши. Smiles rearrangement	434
445	Соммле реакцияси. Sommelet Reaction	435
446	Соммле-Хаузер реакцияси. Sommelet-Hauser reaction	436
447	Соногашира бирикиши. Sonogashira coupling	437
448	Стивен альдегид синтези. Stephen Aldehyde Synthesis	438
449	Стивенс қайта ғурухланиши. Stevens rearrangement	439
450	Стиглиц қайта ғурухланиши. Stieglitz rearrangement	440
451	Стилл-Дженнари олефинланиши. Still-Gennari olefination	441
452	Стилле бирикиши. Stille Coupling	441
453	Стилле-Келли реакцияси. Stille-Kelly Reaction	443
454	Сторк реакцияси. Stork reaction	444
455	Сугасава реакцияси. Sugawara Reaction	446
456	Сугасава индол синтези. Sugawara-Indol-Synthese	447
457	Сүзүки-Мияура реакцияси. Suzuki-Miyaura reaction	448
458	Такаи реакцияси. Takai reaction	449
459	Такаи-Ломбардо реакцияси. Такаи-Ломбардо олефинланиши. Takai-Lombardo reaction. Takai-Lombardo olefination	450
460	Такаи-Утимото реакцияси. Такаи-Утимото олефинланиши. Takai-Utimoto reaction. Takai-Utimoto olefination	450
461	Такэда олефинланиши. Takeda Olefination	451
462	Твитчелл жараёни. Twitchell Process	452
463	Тейббе реагенти. Tebbe reagent	452
464	Тейббе-Петасис олефинланиши. Tebbe-Petasis olefination	453
465	Тиманн қайта ғурухланиши. Tiemann rearrangement	454
466	Тирер сульфоланиш жараёни. Tyer Sulfonation Process	455
467	Тиффено-Демьянов қайта ғурухланиши. Tiffeneau-Desmazov Rearrangement	456
468	Толленс тести. альдегидлар учун кумуш күзгү реакцияси. Tollens' test. Silver Mirror Test for Aldehydes	457
469	Торп реакцияси. Thorpe Reactions	458
470	Торп-Ингольд эффекти. Thorpe-Ingold Effect	458
471	Торп-Циглер реакцияси. Thorpe-Ziegler reaction	459
472	Траубе пурин синтези. Traube Purine Synthesis	462
473	Трофимов реакцияси. Trofimov reaction	463
474	Ути реакцияси. Ugi reaction	464
475	Удрис-Сергеев реакцияси. Udris-Sergeev Reaction	465
476	Ульман реакцияси. Ullmann Reaction	466

477	Уортон реакцияси. Wharton reaction	466
478	Урех циангидрин усули. Urech Cyanohydrin Method	467
479	Урех гидантонин синтези. Urech Hydantoin synthesis	468
480	Уэнкер синтези. Wenker synthesis	468
481	Фаворский қайта ғурухланиши. Favorsky rearrangement	469
482	Фаворский ацетилен-аллен қайта ғурухланиши. Favorsky acetylene—allene rearrangement	470
483	Фаворский реакцияси. Favorsky reaction	472
484	Фаворский реакцияси. Алкинларнинг спиртлар билан конденсацияланиши. Favorsky's reaction. Condensation of alkynes with alcohols	474
485	Фаворский-Бабаян синтези. Favorsky-Babayan Synthesis	474
486	Фаворский - Реппе реакцияси, Реппе синтези. Favorsky - Reppe reaction. Reppe synthesis	474
487	Фейст-Бенари синтези. Feist-Benary synthesis	473
488	Фентон реакцияси. Fenton Reaction	475
489	Феррарио-Аккерман реакцияси. Ferrario-Ackermann Reaction	477
490	Феррье қайта ғурухланиши. Ferrier rearrangement	477
491	Фетизон реагенти. Fetizon's reagent	478
492	Финкельштейн реакцияси. Finkelstein reaction	479
493	Фишер индол синтези. Fischer indole synthesis	481
494	Фишер оксазол синтези. Fischer oxazole synthesis	481
495	Фишер пептид синтези. Fischer Peptide Synthesis	482
496	Фишер-Хепп қайта ғурухланиши. Fischer-Hepp rearrangement	483
497	Фишер фенилгидразин реакцияси. Fischer Phenylhydrazine Reaction	484
498	Фишер фенилгидразон ва озон реакцияси. Fischer Phenylhydrazone and Ozon Reaction	485
499	Фишер-Тропш жараяни. Fischer-Tropsch Process	486
500	Фишер-Шпейер этерификация усули. Fischer-Speier Esterification Method	487
501	Флеминг-Тамао-Кумада оксидланиши. Flemming-Tamao-Kumada Oxidation	488
502	Флод реакцияси. Flood Reaction	490
503	Фокин реакцияси. Ёғларнинг гидрогенизацияси. Fokin reaction. Hydrogenation of fats	490
504	Форстер реакцияси. Forster Reaction	492
505	Форстер-Декер усули. Forster-Decker method	492
506	Франкленд синтези. Frankland Synthesis	493
507	Франкленд-Дуппа реакцияси. Frankland-Duppa Reaction	493
508	Франчимонт реакцияси. Franchimont reaction	494
509	Фратер-Зесбах алкиланиши. Frater-Seebach alkylation	495
510	Фридель - Крафтс реакцияси. Friedel-Crafts reaction	496
511	Фридлендер синтези. Friedländer synthesis	498

512	Фрис кайта гурухланиши. Fries rearrangement	499
513	Фрис фотораскнниси. Photo-Fries rearrangement	499
514	Фрис ретрореакцияси. Fries retro reaction	500
515	Фрич-Бутенберг-Вихель кайта гурухланиши. Fritsch-Buttenberg-Wiechell rearrangement	501
516	Фройденберг-Шёнберг тиофенол синтези. Freudenberg-Schonberg Thiophenol Synthesis	502
517	Фройнд реакцияси. Freund Reaction	502
518	Фудживара-Моритани реакцияси. Fujiwara-Moritani reaction	503
519	Фуџимото-Белло реакцияси. Fujimoto-Belleau reaction	504
520	Фукуяма индол синтези. Fukuyama indole synthesis	505
521	Фукуяма кайтарилиши. Fukuyama Reduction	506
522	Хайос – Парриш – Эдер – Зауэр – Вихерт реакцияси. Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert reaction	507
523	Халлер-Бавэр реакцияси. Haller-Bauer reaction	508
524	Ханесснан-Хуллар реакцияси. Hanessian-Hullar Reaction	509
525	Хараш пероксид эффекти. Peroxide effect of Kharash	510
526	Хараш бирикиши. Kharasch Addition	511
527	Хараш-Сосновский оксидланиши. Kharasch-Sosnovsky Oxidation	512
528	Хартвиг-Мияура реакцияси. Hartwig-Miyaura C-H Borvlation	512
529	Хасс-Бендер оксидланиши. Hass-Bender oxidation	513
530	Хаузер-Краус аннуляцияси. Hauser-Kraus Annulation	514
531	Хаяши кайта гурухланиши. Hayashi Rearrangement	515
532	Хаяши-Йоргенсен катализатори. Hayashi-Jorgensen Catalvst	515
533	Хек реакцияси. Heck Reaction	516
534	Хельферих усули. Helferich Method	517
535	Хель-Фольгард-Зелинский галогенланиши. Hell-Vollhard-Zelinsky Halogenation	518
536	Хенкель реакцияси. Henkel Reaction	519
537	Херц реакцияси. Herz Reaction	520
538	Хинсберг реакцияси. Хинсберг тести. Hinsberg reaction. Hinsberg test	521
539	Хинсберг оксидол синтези. Hinsberg Oxindole Synthesis	522
540	Хинсберг тиофен синтези. Хинсберг конденсацияси. Hinsberg Thiophen Syntthesis. Hinsberg condensation	523
541	Хияма бирикиши. Miyama coupling	524
542	Хопкинс-Коул реакцияси. Hopkins-Cole reaction	525
543	Хорнер-Уодсворт-Эммонс реакцияси. Homer-Wadsworth-Emmons Reaction	527
544	Хосоми-Сакураи алкиланиши. Hosomi-Sakurai Alkylation	527
545	Хох-Кемпбелл этиленимин синтези. Hoch-Campbell ethylenimine synthesis	529
546	Хукер реакцияси. Hooker reaction	530

547	Хэммик реакцияси. Hamrick reaction	512
548	Хэуорс метилланиши. Haworth Methylation	513
549	Цейзель тестн. Zeisel Determination	513
550	Церевитинов реакцияси. Zerevitinov (Zerewitinoff) Determination	513
551	Циглер-Натта катализатори. Ziegler-Natta catalyst	514
552	Циглер реакцияси. Ziegler reaction	535
553	Циглер-Хафнер синтези. Ziegler-Hafner-Synthesis	535
554	Цинке нитроланиши. Zincke Nitration	536
555	Цинке альдегиди. Zincke Aldehyde	537
556	Цинке-Зуль реакцияси. Zincke-Suhl Reaction	537
557	Цинке дисульфид парчаланиши. Zincke Disulfide Cleavage	539
558	Цудзи-Трост реакцияси. Tsuji-Trost Reaction	539
559	Чампичан-Денштедт қайта ғурухланиши. Ciamician-Dennstedt rearrangement	540
560	Чая қайта ғурухланиши. Chan Rearrangement	541
561	Чепмен қайта ғурухланиши. Chapman rearrangement	542
562	Чичибабин пиридин синтези. Chichibabin pyridine synthesis	543
563	Чичибабин реакцияси. Chichibabin Reaction	545
564	Чичибабин индол синтези. Chichibabin indole synthesis	546
565	Чугаев элиминланиши. Chugaev elimination	546
566	Шапиро реакцияси. Shapiro reaction	547
567	Шаретт асимметрик циклопропанланиш реакцияси. Charette Asymmetric Cyclopropanation	548
568	Шарплесс-Катсуки асимметрик эпоксидланиши. Sharpless-Katsuki Asymmetric Epoxidation	549
569	Шарплесс асимметрик дигидроксилланиши. Sharpless Asymmetric Dihydroxylation	550
570	Шарплесс аминотидроксилланиши. Sharpless Aminohydroxylation	551
571	Шеврёль реакцияси. Chevreul reaction	553
572	Шенви изонитрил синтези. Shenvi Isonitrile Synthesis	553
573	Ши асимметрик эпоксидланиши. Shi Asymmetric Epoxidation	554
574	Ширина макролактонизацияси. Shiina macrolactonization	556
575	Шиман реакцияси (Бальц-Шиман реакцияси). Schieman reaction	558
576	Шифф асослари. Schiff Bases	559
577	Шифф реактиви. Schiff reagent	559
578	Шлоссер модификацияси. Schlosser Modification	560
579	Шмидт реакцияси. Schmidt Reaction	561
580	Шолль реакцияси. Scholl reaction	563
581	Шоно оксидланиши. Shono Oxidation	564
582	Шоригин-Ванклин реакцияси. Shorygin-Wanklyn Reaction	565
583	Шоттен-Бауман реакцияси. Schotten-Baumann Reaction	565
584	Штаудингер реакцияси. Staudinger Reaction	566

585	Штаудингер синтези. Staudinger synthesis	567
586	Штеглих этерификацияси. Steglich esterification	568
587	Штеттер реакцияси. Stetter Reaction	570
588	Штоббе конденсацияси. Stobbe Condensation	571
589	Штолле синтези. Stollé Synthesis	572
590	Штреккер синтези. Strecker Synthesis	573
591	Эванс альдоль реакцияси. Evans Aldol Reaction	574
592	Эванс-Мислов қайта ғұрухланиши. Evans-Mislow Rearrangement	575
593	Эванс-Саксена қайтарилуши. Evans-Saksena reduction	576
594	Эванс-Тишченко қайтарилуши. Evans-Tishchenko Reaction	577
595	Эглингтон реакцияси. Eglington Reaction	578
596	Эдман деградацияси. Edman Degradation	579
597	Эльтеков гидролиз. Eltekov-Hydrolyse	580
598	Эльтеков қондаси. Эльтсков қайта ғұрухланиши. Eltekov rule. Eltekov rearrangement	581
599	Эмде деградацияси. Emde degradation	582
600	Этар реакцияси. Etard reaction	582
601	Эшвайлер-Кларк реакцияси. Eschweiler-Clarke Reaction	584
602	Эшенмозер бириктили. Eschenmoser Coupling	585
603	Эшенмозер фрагментацияси. Eschenmoser Fragmentation	586
604	Юрьев реакцияси. Yuriev reaction	587
605	Якобсен эпоксидланиши. Якобсен-Кацuki эпоксидланиши. Jacobsen epoxidation. Jacobsen-Katsuki Epoxidation	588
606	Якобсен қайта ғұрухланиши. Jacobsen rearrangement	591
607	Ямагучи макролактонизацияси. Yamaguchi macrolactonization	592
608	Ямагучи этерификацияси. Yamaguchi Esterification	593
Инглиз. немис тилларида берилган суз, ибора, терминлар ва шартли қискартиришлар тоху		595
Шартли қискартирилган белгилар ва кимевий моддалар номи		603
Мундарижа		608



ГУЛАНДОМ НУТМАНОВНА ДАЛИМОВА

**ОРГАНИК КИМЁДА НОМЛИ
РЕАКЦИЯЛАР
(маълумотнома)**

Мухаррир З.Н.Буранов

Босишга рухсат этилди 19.04.2022 й. Бичими 60X84 ¹/₁₆.
Босма табағи 39,0. Шартли босма табағи 39,0. Адади 20 нусха.

Буюртма № 274. Баҳоси келишилган нархда.

“Университет” нашриёти. Тошкент, Талабалар шаҳарчаси,
ЎзМУ маъмурий биноси.

Ўзбекистон Миллий университети босмахонасида босилди.
Тошкент, Талабалар шаҳарчаси, ЎзМУ.