Unit 7 : Alcohols, Phenols & Ethers

ऐल्कोहॉल, फ़ीनॉल एवं ईथर — Class 12 Chemistry (NCERT) · Bilingual Notes

Alcohol: –OH attached to an **aliphatic** carbon (CH_3OH). — ऐल्कोहॉल: –OH समूह ऐलिफैटिक कार्बन से जुड़ा।

Phenol: –OH attached directly to an **aromatic** ring carbon (C_6H_5OH). — फ़ीनॉल: –OH सीधे बेंज़ीन वलय से जुड़ा।

Ether: R–O–R / Ar–O–R (H of –OH replaced by alkyl/aryl), e.g. CH_3OCH_3. — ईथर: –OH का H, ऐल्किल/ऐरिल समूह से प्रतिस्थापित।

Uses: alcohols → **detergents**, phenols → **antiseptics**, ethers → **fragrances**. Sugar, cotton, paper all contain –OH.

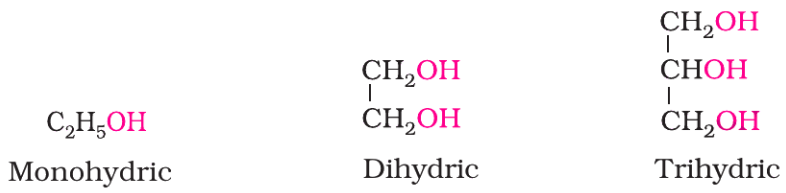
उपयोग: ऐल्कोहॉल से अपमार्जक, फ़ीनॉल से प्रतिरोधी (antiseptic), ईथर से सुगंध। शक्कर, कपास, कागज़ — सबमें –OH होता है।

Memory trick: "**A–D, P–A, E–F**" → **A**lcohol–**D**etergent, **P**henol–**A**ntiseptic, **E**ther–**F**ragrance.
याद रखें: "ऐल्कोहॉल धोए, फ़ीनॉल बचाए, ईथर महकाए।"

7.1 Classification (वर्गीकरण)

(a) By number of –OH groups / –OH समूहों की संख्या से

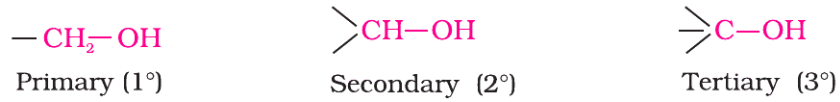
Mono-, di-, tri-, polyhydric. — एक, दो, तीन या अनेक –OH समूह।



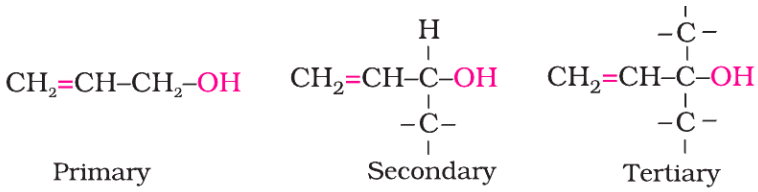
(b) Monohydric alcohols by hybridisation / संकरण के आधार पर

(i) C_{sp^3}–OH: –OH on an sp^3 carbon. — –OH, sp^3 कार्बन से जुड़ा।

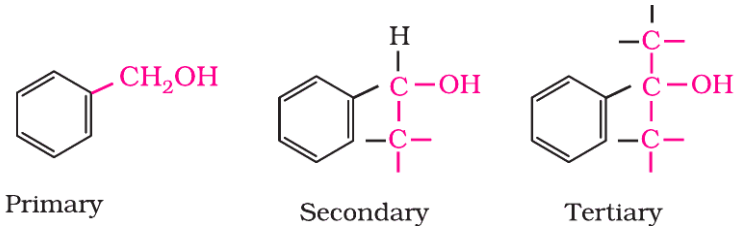
- **1°, 2°, 3° alcohols:** –OH on primary, secondary, tertiary carbon. — प्राथमिक, द्वितीयक, तृतीयक कार्बन पर –OH।



- **Allylic:** *–OH on sp^3 carbon **next to C=C**. — द्विबंध के ठीक बगल वाले sp^3 कार्बन पर –OH।*



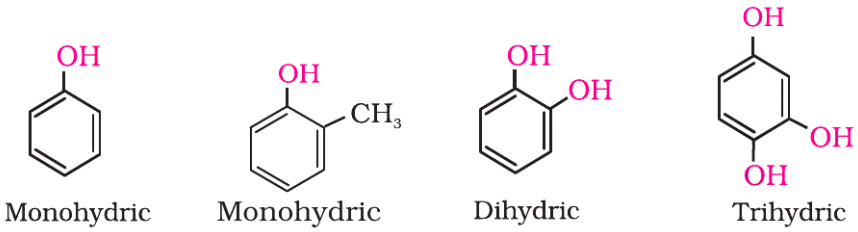
- **Benzylic:** *–OH on sp^3 carbon **next to benzene ring**. — बेंज़ीन वलय के बगल वाले sp^3 कार्बन पर –OH। Allylic & benzylic can be 1°, 2° or 3°.*



(ii) C_{sp^2}–OH (vinylic): *–OH on C=C carbon or aryl carbon, e.g. $CH_2=CH–OH$. — –OH सीधे द्विबंध वाले कार्बन पर (वाइनिलिक)।*

> **Trick: Allylic = "Ally" (friend) sits NEXT to the double bond, not ON it.** *Vinylic sits ON it.*
> *ऐलिलिक = दोस्त (ally) — द्विबंध के बगल में बैठता है; वाइनिलिक — द्विबंध पर ही बैठता है।*

(c) Phenols / फ़ीनॉल



(d) Ethers / ईथर

- **Simple / symmetrical:** *both groups same — $C_2H_5OC_2H_5$. — सरल/सममित: दोनों समूह समान।*
- **Mixed / unsymmetrical:** *groups different — $C_2H_5OCH_3$, $C_2H_5OC_6H_5$. — मिश्रित/असममित: समूह भिन्न।*

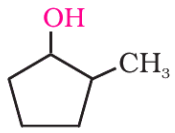
7.2 Nomenclature (नामकरण)

Alcohols (IUPAC): alkane → alkan**ol**. Number chain from end **nearest to –OH**. Polyhydric: keep 'e' + diol/triol (ethane-1,2-diol).

ऐल्केन के 'e' को 'ol' से बदलें; श्रृंखला को –OH के निकटतम सिरे से गिनें। बहु-हाइड्रिक में 'e' रहता है + डाइऑल/ट्राइऑल।

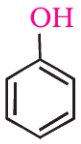
Compound	Common name	IUPAC name
CH_3OH	Methyl alcohol	Methanol
$CH_3CH_2CH_2OH$	n-Propyl alcohol	Propan-1-ol
$CH_3CH(OH)CH_3$	Isopropyl alcohol	Propan-2-ol
$CH_3(CH_2)_3OH$	n-Butyl alcohol	Butan-1-ol
$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$	sec-Butyl alcohol	Butan-2-ol
$(CH_3)_2CHCH_2OH$	Isobutyl alcohol	2-Methylpropan-1-ol
$(CH_3)_3COH$	tert-Butyl alcohol	2-Methylpropan-2-ol
$HOCH_2CH_2OH$	Ethylene glycol	Ethane-1,2-diol
$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$	Glycerol	Propane-1,2,3-triol

Cyclic: prefix **cyclo**, –OH carbon = C-1 (cyclohexanol, 2-methylcyclopentanol). — चक्रीय: 'साइक्लो' उपसर्ग, –OH वाला कार्बन C-1।

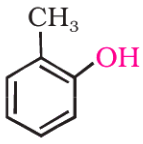


2-Methylcyclopentanol

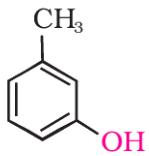
Phenols: o (1,2), m (1,3), p (1,4) used in common names. — सामान्य नामों में ऑर्थो, मेटा, पैरा।



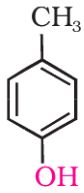
Phenol
Phenol



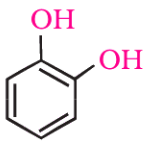
o-Cresol
2-Methylphenol



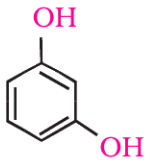
m-Cresol
3-Methylphenol



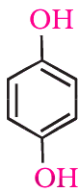
p-Cresol
4-Methylphen



Catechol
Benzene-1,2-diol



Resorcinol
Benzene-1,3-diol



Hydroquinone or quinol
Benzene-1,4-diol

Trick for diols: "**CRH – 1,2,3,4**" → **C**atechol (1,2) → **R**esorcinol (1,3) → **H**ydroquinone (1,4). Alphabetical = positional order!
C-R-H अक्षर-क्रम में हैं, और स्थिति भी उसी क्रम में बढ़ती है: 1,2 → 1,3 → 1,4।

Ethers: common name = alkyl groups in **alphabetical order** + ether (ethylmethyl ether). IUPAC: **alkoxy**alkane; **larger group = parent**.
ईथर: सामान्य नाम में ऐल्किल समूह वर्णानुक्रम में + ईथर; IUPAC में बड़ा समूह मूल हाइड्रोकार्बन, छोटा 'ऐल्कॉक्सी'।

Compound	Common name	IUPAC name
CH_3OCH_3	Dimethyl ether	Methoxymethane
$C_2H_5OC_2H_5$	Diethyl ether	Ethoxyethane
$CH_3OCH_2CH_2CH_3$	Methyl n-propyl ether	1-Methoxypropane
$C_6H_5OCH_3$	Methyl phenyl ether (**Anisole**)	Methoxybenzene
$C_6H_5OCH_2CH_3$	Ethyl phenyl ether (**Phenetole**)	Ethoxybenzene
$C_6H_5O(CH_2)_6CH_3$	Heptyl phenyl ether	1-Phenoxyheptane
$CH_3OCH(CH_3)_2$	Methyl isopropyl ether	2-Methoxypropane
$CH_3OCH_2CH_2OCH_3$	—	1,2-Dimethoxyethane

Example 7.1: (i) 4-Chloro-2,3-dimethylpentan-1-ol (ii) 2-Ethoxypropane (iii) 2,6-Dimethylphenol (iv) 1-Ethoxy-2-nitrocyclohexane

7.3 Structures of Functional Groups (क्रियात्मक समूहों की संरचना)

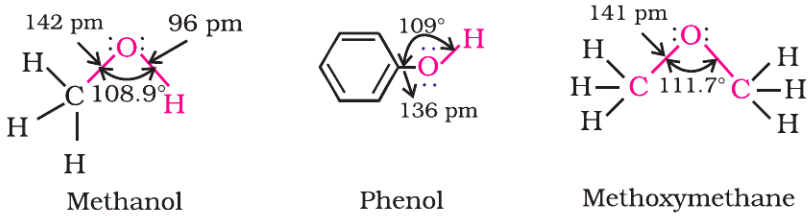


Fig. 7.1: Structures of methanol, phenol and methoxymethane

	Alcohol (CH_3OH)	Phenol	Ether (CH_3OCH_3)
C hybridisation	sp^3	sp^2	sp^3
Bond angle	**108.9°** (<109°28′) — lone-pair repulsion	109°	**111.7°** (>109°28′) — bulky R groups repel
C–O length	142 pm	**136 pm** (shorter)	141 pm

Phenol's C–O is shorter because of (i) **partial double bond** (resonance of O lone pair with ring) and (ii) **sp^2** carbon.

फ़ीनॉल में C–O बंध छोटा: (i) अनुनाद से आंशिक द्विबंध गुण, (ii) sp^2 कार्बन।

Trick: "**Alcohol अंदर सिकुड़ा (108.9°), Ether बाहर फैला (111.7°)**" — alcohol's lone pairs squeeze, ether's fat R groups push apart.

7.4.1 Preparation of Alcohols (ऐल्कोहॉल बनाने की विधियाँ)

1. From alkenes (i) Acid-catalysed hydration / अम्ल-उत्प्रेरित जलयोजन

Alkene + H_2O (H^+) → alcohol; unsymmetrical alkenes follow **Markovnikov's rule**.

ऐल्कीन + जल (अम्ल उत्प्रेरक) → ऐल्कोहॉल; असममित ऐल्कीन में मार्कोनीकॉफ़ नियम।

$$>C=C< + H_2O \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} >\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}<$$

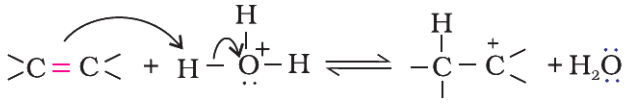
$$CH_3CH=CH_2 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Mechanism (3 steps): ① protonation → carbocation ② H_2O attacks carbocation ③ deprotonation.

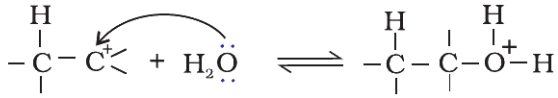
क्रियाविधि: ① प्रोटॉनीकरण से कार्बोधनायन ② जल का नाभिकस्नेही आक्रमण ③ प्रोटॉन का निष्कासन।

Step 1: Protonation of alkene to form carbocation by elec attack of H_3O^+.

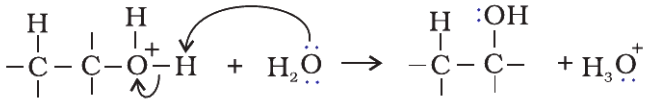
$$H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$$



Step 2: Nucleophilic attack of water on carbocation.



Step 3: Deprotonation to form an alcohol.



Markovnikov trick: "**Ameer aur ameer hota hai**" — H^+ goes to the carbon that already has **more H**; –OH goes to the more substituted carbon.
"अमीर और अमीर होता है" — H उसी कार्बन पर जाता है जिस पर पहले से अधिक H हों।

(ii) Hydroboration–oxidation / हाइड्रोबोरेशन–ऑक्सीकरण

$(BH_3)_2$ adds to alkene → trialkylborane → H_2O_2/OH^- → alcohol. Product looks like **anti-Markovnikov** addition of water; excellent yield. (H.C. Brown, Nobel 1979)
B उस कार्बन पर जुड़ता है जिस पर अधिक H हैं → परिणाम मार्कोनीकॉफ़-विरोधी; उत्पाद-लब्धि उत्तम।

hydroxide.

$$CH_3–CH=CH_2 + (H–BH_2)_2 \longrightarrow CH_3–\underset{H}{\underset{|}{CH}}–\underset{BH_2}{\underset{|}{CH_2}}$$

$$\xrightarrow{CH_3–CH=CH_2} (CH_3–CH_2–CH_2)_2BH \xrightarrow{CH_3–CH=CH_2} (CH_3–CH_2–CH_2)_3B$$

$$\xrightarrow[3H_2O_2,\ \bar{O}H]{H_2O} 3CH_3–CH_2–CH_2–OH + B(OH)_3$$

Propan-1-ol

Trick: "**Boron = Bhola, goes to the less crowded (more H) end → OH lands there**".
Propene → **propan-1-ol** (not 2-ol).
बोरॉन भीड़ से बचता है — कम प्रतिस्थापित सिरे पर जाता है, वहीं OH आता है।

2. From carbonyl compounds / कार्बोनिल यौगिकों से

(i) Reduction of aldehydes & ketones: H_2 + Pt/Pd/Ni, or $NaBH_4$ / $LiAlH_4$. Aldehyde → **1°**, ketone → **2°**.
ऐल्डिहाइड का अपचयन → प्राथमिक ऐल्कोहॉल; कीटोन → द्वितीयक ऐल्कोहॉल।

$$RCHO + H_2 \xrightarrow{Pd} RCH_2OH$$

$$RCOR' \xrightarrow{NaBH_4} R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-R'$$

(ii) Reduction of acids & esters: $RCOOH \rightarrow RCH_2OH$ by $LiAlH_4$ (expensive). Commercially: acid → ester → H_2/catalyst.

कार्बोक्सिलिक अम्ल $LiAlH_4$ से प्राथमिक ऐल्कोहॉल देते हैं; उद्योग में पहले एस्टर बनाकर उत्प्रेरकी हाइड्रोजनन।

$$RCOOH \xrightarrow[(ii)\ H_2O]{(i)\ LiAlH_4} RCH_2OH$$

$$RCOOH \xrightarrow[H^+]{R'OH} RCOOR' \xrightarrow[Catalyst]{H_2} RCH_2OH + R'OH$$

3. From Grignard reagents / ग्रिन्यार अभिकर्मक से

RMgX adds to C=O (nucleophilic addition) → adduct → hydrolysis → alcohol.

RMgX का कार्बोनिल पर नाभिकस्नेही योग → योगज → जल-अपघटन से ऐल्कोहॉल।

$$>C=O + \overset{\delta-}{R}\leftarrow\overset{\delta+}{Mg}-X \longrightarrow \left[>\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}-\bar{O}\,\overset{+}{Mg}-X\right] \quad \text{... (i)}$$

Adduct

$$\xrightarrow{H_2O} >\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}-OH + Mg(OH)X \quad \text{...(ii)}$$

$$HCHO + RMgX \rightarrow RCH_2OMgX \xrightarrow{H_2O} RCH_2OH + Mg(OH)X$$

$$RCHO + R'MgX \longrightarrow R-\underset{\displaystyle OMgX}{\underset{|}{\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{CH}}}} \xrightarrow{H_2O} R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{CH}}}} + Mg(OH)X$$

$$RCOR + R'MgX \longrightarrow R-\underset{\displaystyle OMgX}{\underset{|}{\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{C}}}}-R \xrightarrow{H_2O} R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{C}}}}-R + Mg(OH)X$$

Grignard trick — "Fa-Al-Ke = 1-2-3": Formaldehyde (HCHO) → 1°, other **Al**dehydes → 2°, **Ke**tones → 3°.

"फ़ाल्के 1-2-3" — फ़ॉर्मैल्डिहाइड से प्राथमिक, अन्य ऐल्डिहाइड से द्वितीयक, कीटोन से तृतीयक ऐल्कोहॉल।

Example 7.2: (a) Butanal + H_2 → **butan-1-ol** (b) Propene + dil. H_2SO_4 → **propan-2-ol** (c) Propanone + CH_3MgBr → **2-methylpropan-2-ol**

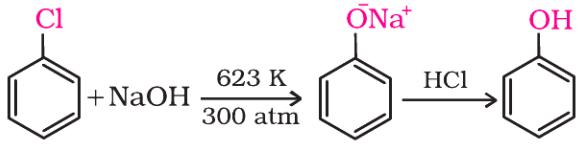
7.4.2 Preparation of Phenols (फ़ीनॉल बनाने की विधियाँ)

Phenol = **carbolic acid**; first isolated from **coal tar**. — फ़ीनॉल को कार्बोलिक अम्ल भी कहते हैं, पहले कोलतार से प्राप्त।

4 methods — "Har Subah Dahi Khao (Cumene)": Haloarene, Sulphonic acid, Diazonium salt, Cumene.
"हर सुबह दही खाओ" — हैलोऐरीन, सल्फ़ोनिक अम्ल, डाइऐज़ोनियम लवण, क्यूमीन।

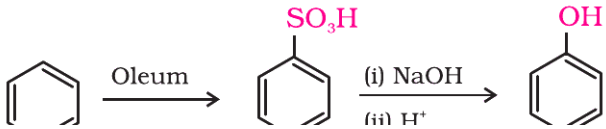
1. From haloarenes (Dow's process)

Chlorobenzene + NaOH at **623 K, 320 atm** → sodium phenoxide → HCl → phenol. — क्लोरोबेंज़ीन को NaOH के साथ उच्च ताप व दाब पर गलाकर।



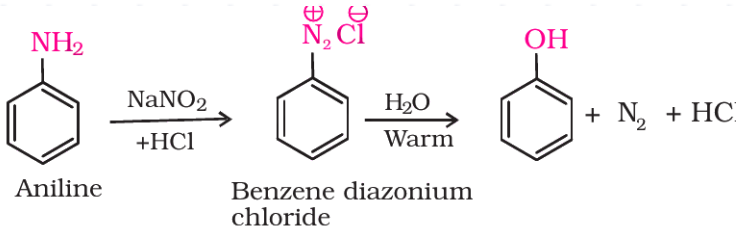
2. From benzenesulphonic acid

Benzene + oleum → $C_6H_5SO_3H$ → molten NaOH → phenoxide → H^+ → phenol. — ओलियम से सल्फ़ोनीकरण, फिर गलित NaOH, फिर अम्लीकरण।



3. From diazonium salts

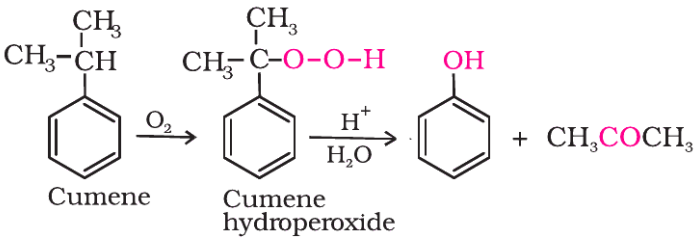
Aniline + $NaNO_2$/HCl at **273–278 K** → benzene diazonium chloride → warm with water → phenol + N_2. — ऐनिलीन से ठंडे में डाइऐज़ोनियम लवण, फिर जल के साथ गरम करने पर फ़ीनॉल।



4. From cumene (industrial, most phenol) / क्यूमीन से (औद्योगिक)

Cumene (isopropylbenzene) + O_2 (air) → cumene hydroperoxide → dil. acid → **phenol + acetone**.

क्यूमीन का वायु से ऑक्सीकरण → क्यूमीन हाइड्रोपरॉक्साइड → तनु अम्ल → फ़ीनॉल + ऐसीटोन (उपोत्पाद)।

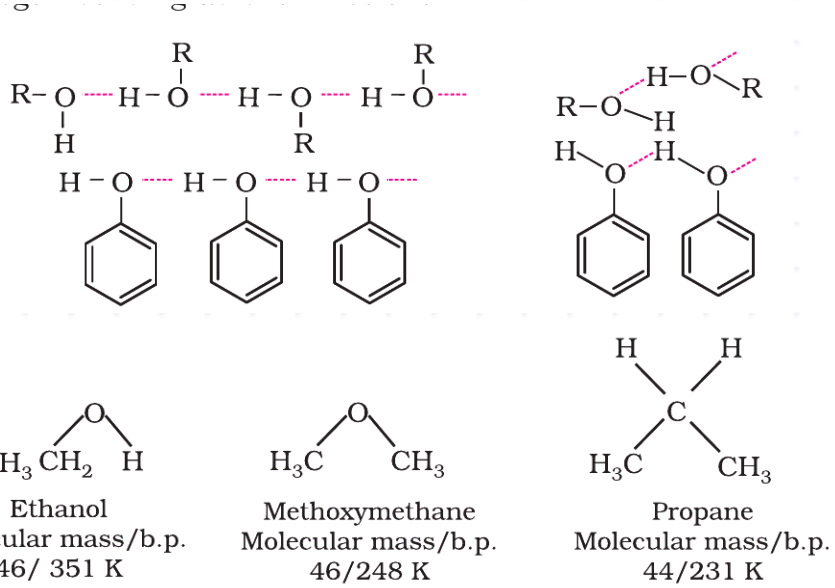


Trick: "**Cumene ke do bachche — Phenol aur Acetone**" (one aromatic, one 3-carbon ketone = the isopropyl part).
क्यूमीन के दो बच्चे — फ़ीनॉल और ऐसीटोन।

7.4.3 Physical Properties (भौतिक गुण)

Boiling points / क्वथनांक

- b.p. ↑ with ↑ carbon atoms (more van der Waals forces). — कार्बन बढ़ने पर क्वथनांक बढ़ता।
- b.p. ↓ with ↑ branching (less surface area). — शाखन बढ़ने पर क्वथनांक घटता।
- Alcohols/phenols have **high b.p.** due to **intermolecular H-bonding**. — अंतराअणुक हाइड्रोजन बंध के कारण उच्च क्वथनांक।



Ethanol
Molecular mass/b.p.
46/ 351 K

Methoxymethane
Molecular mass/b.p.
46/248 K

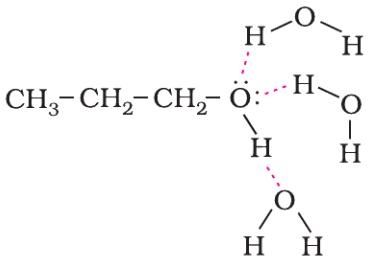
Propane
Molecular mass/b.p.
44/231 K

Ethanol (351 K) > methoxymethane (248 K) > propane (231 K) — similar mass. — समान अणु-द्रव्यमान पर भी ऐल्कोहॉल का क्वथनांक सबसे अधिक।

Solubility / विलेयता

Soluble due to **H-bonding with water**; decreases as alkyl (hydrophobic) part grows. Lower alcohols are miscible in all proportions.

जल के साथ H-बंध से विलेय; ऐल्किल (जलविरोधी) भाग बढ़ने पर विलेयता घटती है।

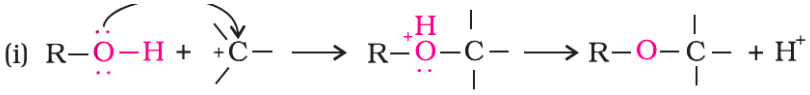


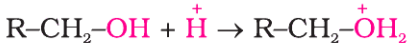
Example 7.3: (a) methanol < ethanol < propan-1-ol < butan-2-ol < butan-1-ol < pentan-1-ol
(b) n-butane < ethoxyethane < pentanal < pentan-1-ol

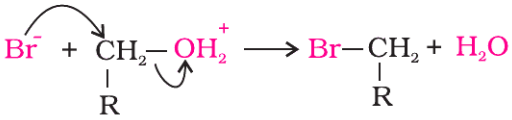
7.4.4 Chemical Reactions (रासायनिक अभिक्रियाएँ)

Alcohols act as **nucleophiles** (O–H breaks) and, when protonated, as **electrophiles** (C–O breaks).

ऐल्कोहॉल नाभिकस्नेही (O–H टूटता है) और प्रोटॉनित होकर इलेक्ट्रॉनस्नेही (C–O टूटता है) दोनों की तरह कार्य करते हैं।





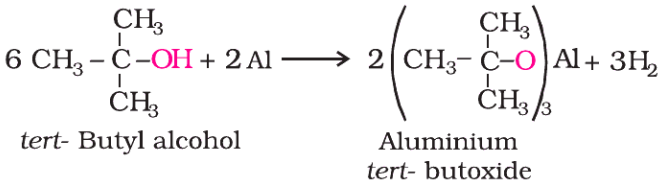


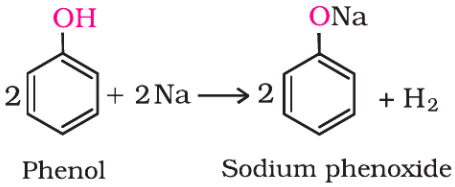
(a) Reactions involving O–H cleavage / O–H बंध विदलन

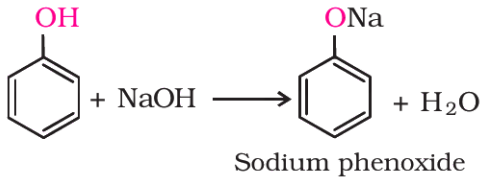
I. Acidity — reaction with metals (Na, K, Al) → alkoxide/phenoxide + H_2. Phenol also reacts with **NaOH**; alcohols don't.

सक्रिय धातुओं से H_2 निकलती है; फ़ीनॉल NaOH से भी अभिक्रिया करता है, ऐल्कोहॉल नहीं — अतः फ़ीनॉल अधिक अम्लीय।



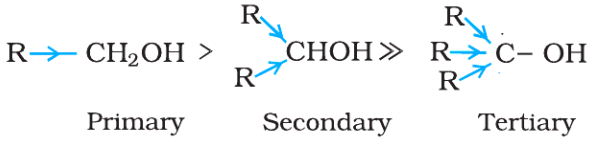






Acidity of alcohols: *polar O–H bond. Electron-releasing alkyl groups ↓ acidity →* ***1° > 2° > 3°****.*

ऐल्किल समूह इलेक्ट्रॉन देते हैं, O–H की ध्रुवता घटाते हैं → अम्लता: प्राथमिक > द्वितीयक > तृतीयक।

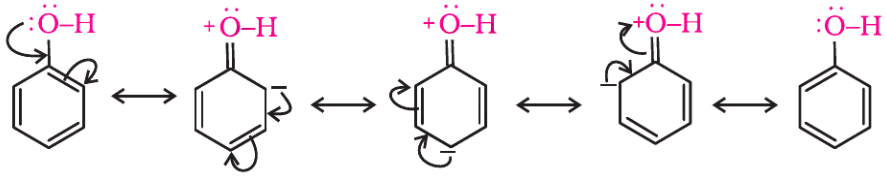


- *Alcohols are* ***weaker acids than water*** *($RO^- + H_2O \rightarrow ROH + OH^-$); alkoxide is a stronger base than OH^-. — ऐल्कोहॉल जल से भी दुर्बल अम्ल; एल्कॉक्साइड, OH^- से प्रबल क्षारक।*
- *Alcohols are also* ***Brönsted bases*** *(lone pairs on O). — O पर एकाकी युग्म के कारण ब्रॉन्स्टेड क्षारक भी।*

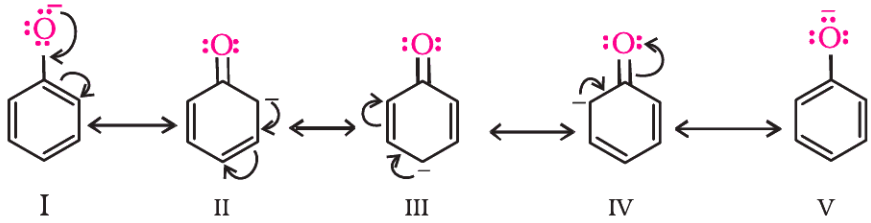
Acidity of phenols: *sp^2 carbon withdraws electrons +* ***phenoxide ion is resonance-stabilised*** *(charge delocalised), alkoxide is not.*

फ़ीनॉक्साइड आयन में ऋणावेश अनुनाद द्वारा वलय पर फैल जाता है, इसलिए वह स्थायी है; एल्कॉक्साइड में आवेश केवल O पर रहता है।

Phenol resonance *(charge separation → less stable):*



Phenoxide resonance *(no charge separation → more stable):*



- **EWG** ($-NO_2$) at o/p ↑ acidity; **EDG** ($-CH_3$) ↓ acidity (cresols weaker than phenol). — इलेक्ट्रॉन-आकर्षी समूह अम्लता बढ़ाते, इलेक्ट्रॉन-दाता घटाते।
- Higher pK_a ⇒ weaker acid. Phenol is ~**million times** more acidic than ethanol. — अधिक pK_a = दुर्बल अम्ल।

Compound	pK_a	Compound	pK_a
p-Nitrophenol	7.1	Phenol	10.0
o-Nitrophenol	7.2	m-Cresol	10.1
m-Nitrophenol	8.3	o-, p-Cresol	10.2
		Ethanol	15.9

Acidity trick — "Pani Wala Aalu" (P > W > A): Phenol > Water > Alcohol.
"Nitro badhaye, Methyl ghataye" — nitro raises acidity, methyl lowers it.
"पानी वाला आलू" — फ़ीनॉल > जल > ऐल्कोहॉल। नाइट्रो अम्लता बढ़ाए, मेथिल घटाए।

Example 7.4 (increasing acidity): propan-1-ol < 4-methylphenol < phenol < 3-nitrophenol < 3,5-dinitrophenol < 2,4,6-trinitrophenol

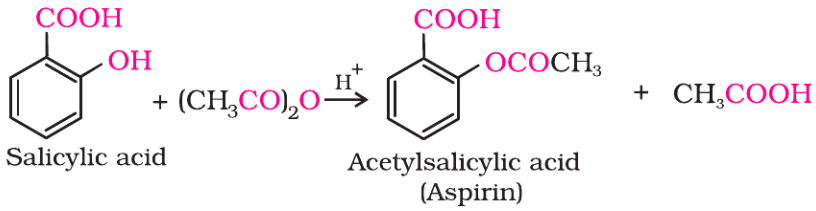
2. Esterification: ROH/ArOH + RCOOH (conc. H_2SO_4, reversible — remove water) / anhydride / acid chloride (**pyridine** neutralises HCl).
एस्टरीकरण: कार्बोक्सिलिक अम्ल, अम्ल ऐनहाइड्राइड या अम्ल क्लोराइड से एस्टर; अम्ल क्लोराइड के साथ पिरिडीन HCl को उदासीन करता है।

$$Ar/ROH + R'-COOH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} Ar/ROCOR' + H_2O$$

$$Ar/R-OH + (R'CO)_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} Ar/ROCOR' + R'COOH$$

$$R/ArOH + R'COCl \xrightarrow{\text{Pyridine}} R/ArOCOR' + HCl$$

Acetylation = introducing CH_3CO-. Salicylic acid → **aspirin** (analgesic, anti-inflammatory, antipyretic).
ऐसीटिलीकरण: CH_3CO- समूह जोड़ना; सैलिसिलिक अम्ल से ऐस्पिरिन बनती है।



Trick: "**Acid Chloride ke saath Pyridine — HCl ka Pyaasa**" (pyridine soaks up HCl).
पिरिडीन HCl को सोख लेता है, साम्य दाईं ओर।

(b) Reactions involving C–O cleavage (alcohols only) / C–O बंध विदलन

Phenols show C–O cleavage only with **zinc**. — फ़ीनॉल केवल Zn के साथ।

1. With HX: $ROH + HX \rightarrow RX + H_2O$. **Lucas test** (conc. HCl + $ZnCl_2$): alcohol soluble, halide gives **turbidity**.

ल्यूकस परीक्षण: तृतीयक — तुरंत धुंधलापन; प्राथमिक — कमरे के ताप पर धुंधलापन नहीं।

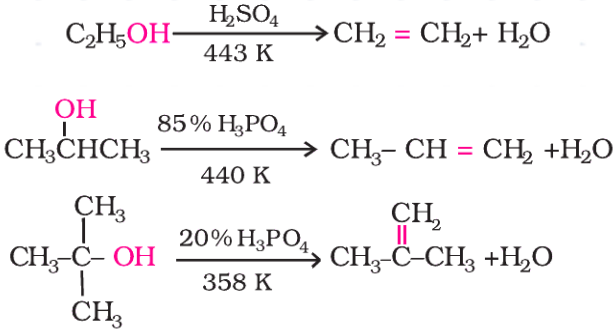
Alcohol	Lucas test result
3°	Turbidity **immediately** — तुरंत
2°	Turbidity after ~5 min — कुछ देर बाद
1°	**No turbidity** at room temp — नहीं

Lucas trick: "**Teen Turant, Do Der se, Ek Ekdum Nahi**".
"तीन तुरंत, दो देर से, एक एकदम नहीं।"

2. With PX_3: $3ROH + PBr_3 \rightarrow 3RBr + H_3PO_3$. — फ़ॉस्फ़ोरस ट्राइहैलाइड से ऐल्किल हैलाइड।

3. Dehydration → alkene: conc. H_2SO_4/H_3PO_4, anhyd. $ZnCl_2$ or alumina.

निर्जलीकरण: जल का अणु हटकर ऐल्कीन बनती है।



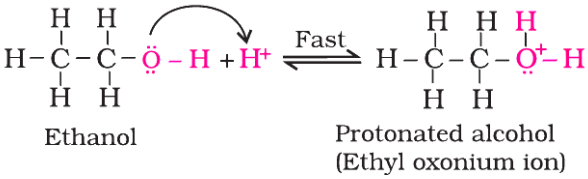
Ease: 3° > 2° > 1° (3° carbocation most stable) — 1°: conc. H_2SO_4, 443 K; 2°: 85% H_3PO_4, 440 K; 3°: 20% H_3PO_4, 358 K.

निर्जलीकरण की सुगमता: तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक — क्योंकि तृतीयक कार्बोधनायन सबसे स्थायी।

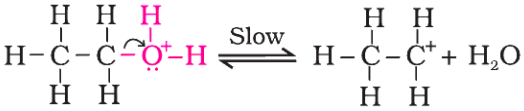
Mechanism (ethanol): ① protonated alcohol (fast) ② carbocation — **slowest, rate-determining step** ③ loss of H^+ → ethene.

चरण 2 (कार्बोधनायन बनना) सबसे धीमा — दर-निर्धारक चरण।

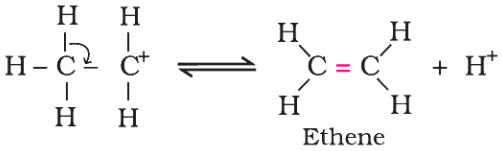
Step 1: protonation (fast) — प्रोटॉनीकरण



Step 2: carbocation formation (slow, RDS) — कार्बोधनायन (धीमा)



Step 3: loss of H^+ → ethene — प्रोटॉन निष्कासन

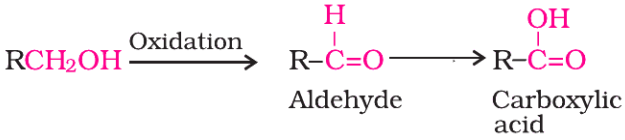


Trick: "**Teesra sabse Thaka hua — jaldi paani chhod deta hai**" — 3° loses water easiest; needs least acid & heat.

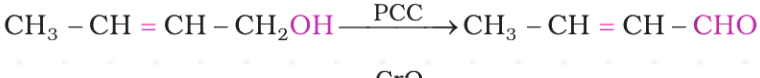
तृतीयक सबसे आसानी से जल छोड़ता है — कम अम्ल, कम ताप।

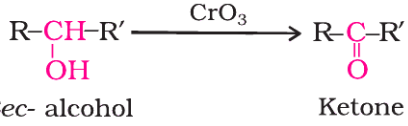
4. Oxidation (dehydrogenation): formation of C=O with cleavage of O–H and C–H.

ऑक्सीकरण: O–H और C–H टूटकर C=O बनता है (हाइड्रोजन का निष्कासन)।

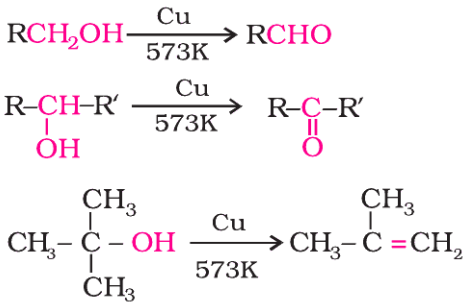


- Acidified $KMnO_4$: 1° → **carboxylic acid** directly. — प्रबल ऑक्सीकारक से सीधे अम्ल।
- CrO_3 (anhydrous) / **PCC**: 1° → **aldehyde** (stops there). — PCC से केवल ऐल्डिहाइड तक।
- 2° → **ketone** (CrO_3). 3° → **no oxidation** (strong conditions: C–C cleavage → mixture of acids). — द्वितीयक से कीटोन; तृतीयक का ऑक्सीकरण नहीं।





Heated Cu at 573 K: 1° → aldehyde, 2° → ketone, **3° → alkene** (dehydration).
573 K पर गरम Cu: प्राथमिक → ऐल्डिहाइड, द्वितीयक → कीटोन, तृतीयक → ऐल्कीन।



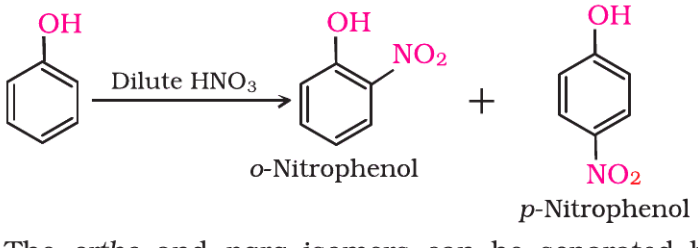
Oxidation trick: "**1 → A → A, 2 → K, 3 → Kuch Nahi**" (1° → Aldehyde → Acid, 2° → Ketone, 3° → nothing).
PCC = "Please Can't Continue" — stops at aldehyde.
"एक से ऐल्डिहाइड-अम्ल, दो से कीटोन, तीन से कुछ नहीं (Cu पर ऐल्कीन)।"

Methanol poisoning: methanol → methanal → methanoic acid → blindness/death. Treated with IV **dilute ethanol** (enzyme gets busy with ethanol; kidneys excrete methanol).
मेथेनॉल विषाक्तता का उपचार तनु एथेनॉल देकर — एंज़ाइम एथेनॉल में व्यस्त हो जाता है।

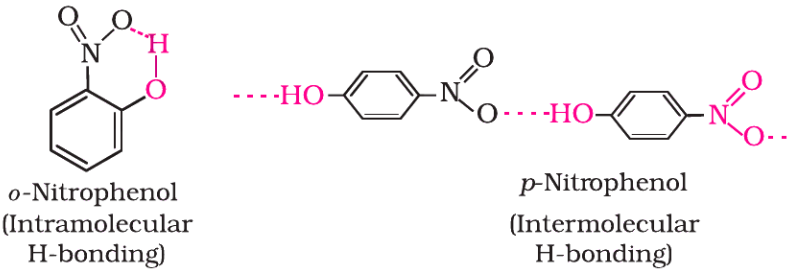
(c) Reactions of phenols only / केवल फ़ीनॉल की अभिक्रियाएँ

1. Electrophilic aromatic substitution: –OH **activates** ring and is **ortho/para directing** (resonance makes o/p electron-rich).
–OH समूह वलय को सक्रिय करता है और ऑर्थो/पैरा निर्देशक है।

(i) Nitration: dilute HNO_3, 298 K → o- + p-nitrophenol.



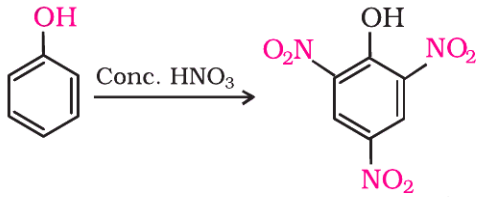
Separate by **steam distillation**: **o-nitrophenol is steam-volatile** (intramolecular H-bond); p-nitrophenol less volatile (intermolecular H-bond → association).
भाप आसवन से पृथक्करण: o-नाइट्रोफ़ीनॉल में अंतःअणुक H-बंध → वाष्पशील; p- में अंतराअणुक H-बंध → कम वाष्पशील।



Trick: "**Ortho apne aap mein busy (intra) → bhaap ke saath ud jaata hai**; Para doston se juda (inter) → ruk jaata hai."
"ऑर्थो अपने आप में व्यस्त → भाप के साथ उड़ जाता है; पैरा दोस्तों से जुड़ा → रुक जाता है।"

Conc. HNO_3 → **2,4,6-trinitrophenol (picric acid)** — poor yield; better: phenol + conc. H_2SO_4 → phenol-2,4-disulphonic acid → conc. HNO_3. Picric acid is a strong acid (3 $-NO_2$).

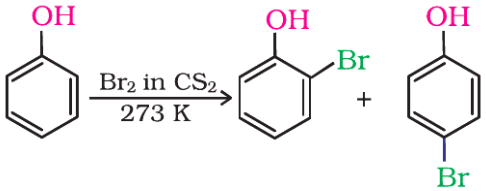
सान्द्र HNO_3 से पिक्रिक अम्ल (तीन $-NO_2$ के कारण प्रबल अम्ल)।



2,4,6-Trinitrophenol
(Picric acid)

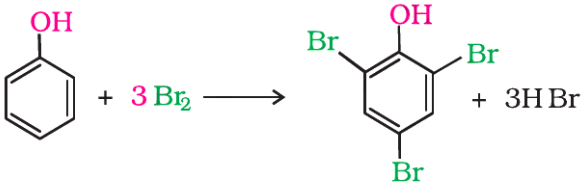
(ii) Halogenation: polarisation of Br_2 occurs even **without Lewis acid** (strong activation by $-OH$).

(a) Br_2 in $CS_2/CHCl_3$, 273 K → **monobromophenols** (p major, o minor).



Minor Major

(b) **Bromine water** → **2,4,6-tribromophenol** (white ppt).



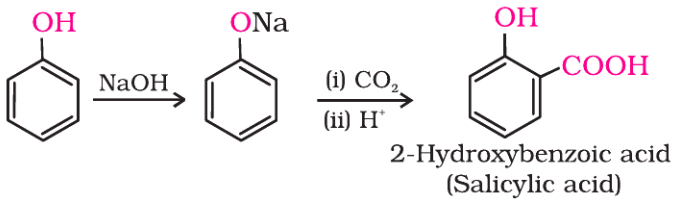
2,4,6-Tribromophenol

Trick: "**CS_2 = Calm Solvent → 1 Br; Bromine Water = Bahut zyada → 3 Br (white ppt)**".
कम ध्रुवी विलायक में एक Br, ब्रोमीन जल में तीनों स्थानों पर Br — सफ़ेद अवक्षेप।

Example 7.5: $-OH$ and $-CH_3$ together decide position; nitration of 3-methylphenol gives nitro at positions o/p to $-OH$.

2. Kolbe's reaction: sodium phenoxide (more reactive) + CO_2 (weak electrophile) → H^+ → **salicylic acid** (2-hydroxybenzoic acid).

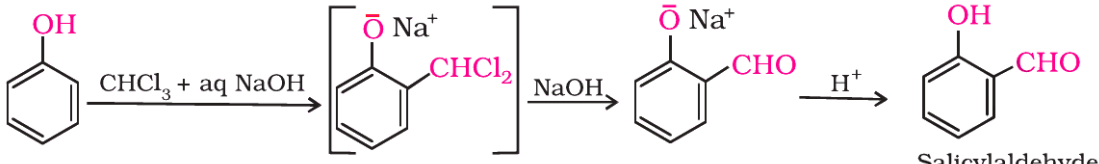
कोल्बे अभिक्रिया: सोडियम फ़ीनॉक्साइड + CO_2 → सैलिसिलिक अम्ल (ऑर्थो-स्थिति पर –COOH)।



2-Hydroxybenzoic acid
(Salicylic acid)

3. Reimer–Tiemann reaction: phenol + $CHCl_3$ + aq. NaOH → benzal chloride intermediate → hydrolysis → **salicylaldehyde** (–CHO at ortho).

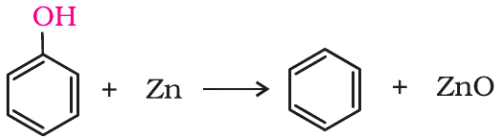
राइमर-टीमन अभिक्रिया: क्लोरोफ़ॉर्म व NaOH से ऑर्थो-स्थिति पर –CHO — सैलिसिलऐल्डिहाइड।



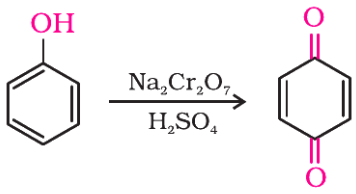
Intermediate
Salicylaldehyde

> **Kolbe vs Reimer trick:**
> "**Kolbe → CO_2 → COOH (acid)**" — K and C go together.
> "**Reimer → $CHCl_3$ → CHO (aldehyde)**" — CH stays CH ($CHCl_3$ → CHO).
> Both put the group at **ortho**; both use NaOH.
> कोल्बे = CO_2 से अम्ल; राइमर = क्लोरोफ़ॉर्म से ऐल्डिहाइड — दोनों ऑर्थो पर।

4. With zinc dust: phenol + Zn → **benzene** + ZnO. — ज़िंक चूर्ण के साथ गरम करने पर बेंज़ीन।



5. Oxidation: chromic acid ($Na_2Cr_2O_7/H_2SO_4$) → **benzoquinone** (conjugated diketone). In air, phenols slowly turn dark (quinones). — बेंज़ोक्विनोन; हवा में धीरे-धीरे गहरा रंग।



benzoquinone

> **Trick:** "**Zinc Zaps the OH**" (phenol → benzene). "**Chromic se Quinone, hawa se kaala**".
> ज़िंक OH हटा देता है; क्रोमिक अम्ल से क्विनोन।

7.5 Commercially Important Alcohols (व्यापारिक रूप से महत्वपूर्ण ऐल्कोहॉल)

Methanol (wood spirit) / मेथेनॉल (काष्ठ स्पिरिट)

Earlier: destructive distillation of wood. Now: $CO + 2H_2$ over **$ZnO–Cr_2O_3$**, 200–300 atm, 573–673 K. b.p. **337 K**, highly poisonous (blindness/death). Used as solvent, for making **formaldehyde**.

पहले लकड़ी के भंजक आसवन से; अब CO के उत्प्रेरकी हाइड्रोजनन से। अत्यंत विषैला — अंधापन/मृत्यु।

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[200\text{-}300\ atm\ ;\ 573\text{-}673\ K]{ZnO\text{-}Cr_2O_3} CH_3OH$$

Ethanol / एथेनॉल

By **fermentation** of sugars (molasses, sugarcane, grapes). Sucrose → glucose + fructose (**invertase**) → ethanol + CO_2 (**zymase**, from yeast). Anaerobic. Zymase stops above **14%** alcohol. Air → ethanoic acid (spoils taste). b.p. **351 K**.

किण्वन से — इन्वर्टेज़ एंज़ाइम शक्कर को ग्लूकोज़ + फ्रक्टोज़ में, फिर ज़ाइमेज़ (यीस्ट) एथेनॉल + CO_2 में बदलता है; वायु की अनुपस्थिति में।

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{Invertase} \underset{Glucose}{C_6H_{12}O_6} + \underset{Fructose}{C_6H_{12}O_6}$$

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{Zymase} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

In wine making, grapes are the source of sugars and yeast. As

Denaturation: commercial alcohol made unfit to drink by adding **$CuSO_4$** (colour) + **pyridine** (foul smell). Also made by hydration of ethene.

विकृतीकरण: $CuSO_4$ (रंग) और पिरिडीन (दुर्गंध) मिलाकर पीने योग्य नहीं रहने देते।

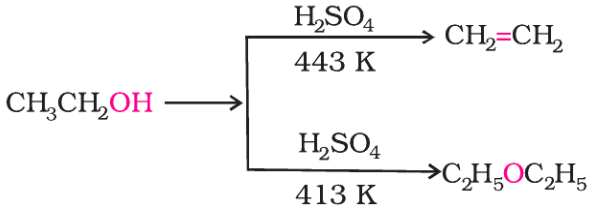
Trick: "**I before Z**" — Invertase first, then Zymase (alphabetical = reaction order). Zymase quits at 14% — "**Z = 14 tak hi**".
Denature = "Colour + Smell" → $CuSO_4$ + pyridine.
पहले इन्वर्टेज़ (I), फिर ज़ाइमेज़ (Z) — वर्णमाला के क्रम में।

7.6 Ethers (ईथर)

7.6.1 Preparation / बनाने की विधियाँ

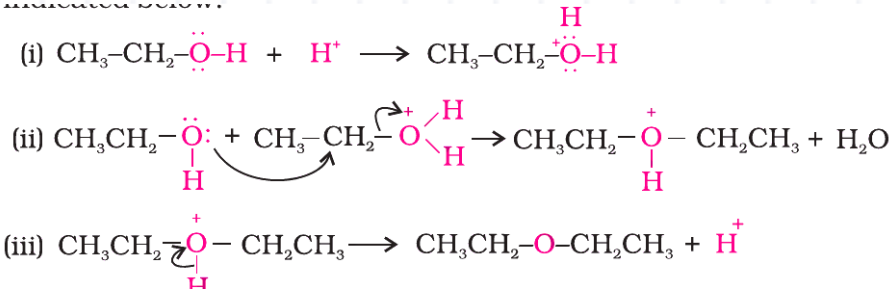
1. Dehydration of alcohols (protic acid): ethanol + H_2SO_4 at **413 K** → **ethoxyethane**; at **443 K** → **ethene**.

ऐल्कोहॉल का निर्जलीकरण: 413 K पर ईथर, 443 K पर ऐल्कीन।



Mechanism: **S_N2** — alcohol attacks protonated alcohol. Suitable only for **1° alkyl**, unhindered, low temperature. 2°/3° → alkenes (elimination wins). Not for unsymmetrical ethers (mixture forms).

S_N2 क्रियाविधि; केवल प्राथमिक ऐल्किल के लिए। द्वितीयक/तृतीयक में ऐल्कीन बनती है। मिश्रित ईथर के लिए अनुपयुक्त — कई उत्पादों का मिश्रण।

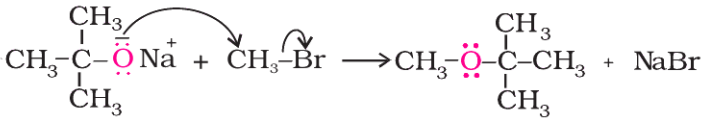


Temperature trick: "**4-1-3 → Ether (kam garmi, do dost jud gaye); 4-4-3 → Ethene (zyada garmi, paani bhaag gaya)**".

कम ताप (413 K) पर दो अणु जुड़कर ईथर; अधिक ताप (443 K) पर विलोपन से ऐल्कीन।

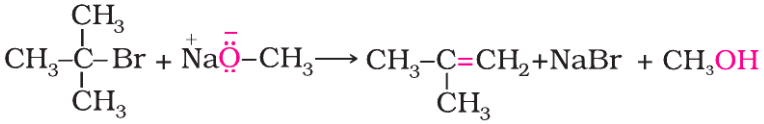
2. Williamson synthesis: $R-X + R'-O^-Na^+ \rightarrow R-O-R' + NaX$ (**S_N2**). Best lab method; symmetrical & unsymmetrical ethers.

विलियम्सन संश्लेषण: ऐल्किल हैलाइड + सोडियम एल्कॉक्साइड → ईथर; S_N2।



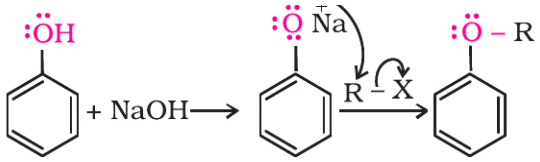
Alkyl halide must be **primary**. With 3° halide → **only alkene** (alkoxide is a strong base too). e.g. $CH_3ONa + (CH_3)_3CBr$ → 2-methylpropene.

हैलाइड प्राथमिक होना चाहिए; तृतीयक हैलाइड से केवल ऐल्कीन — क्योंकि एल्कॉक्साइड प्रबल क्षारक भी है।



2-Methylpropene

Phenols → ethers via **phenoxide** + alkyl halide. — फ़ीनॉक्साइड + ऐल्किल हैलाइड से ऐरिल ईथर।



Williamson trick: "**Bhaari (bulky) part Alkoxide mein, Halide hamesha Halka (1°)**".
For t-butyl ethyl ether: $(CH_3)_3CONa + CH_3CH_2Cl$ ✔.
For aryl ethers: **Ar must be in phenoxide** (aryl halides don't do S_N2) → $C_6H_5ONa + CH_3Br$ ✔.
भारी समूह एल्कॉक्साइड में, हैलाइड हमेशा हल्का (प्राथमिक)।

7.6.2 Physical properties / भौतिक गुण

- C–O polar → small net dipole; b.p. ≈ alkanes, **much lower than alcohols** (no H-bonding). — क्वथनांक ऐल्केन के समान, ऐल्कोहॉल से बहुत कम।
- n-Pentane 309.1 K, ethoxyethane 307.6 K, butan-1-ol 390 K.
- Miscibility like alcohols of same mass (ethoxyethane 7.5 g, butan-1-ol 9 g per 100 mL) — ether O forms H-bond with water. — ईथर का O जल से H-बंध बनाता है।

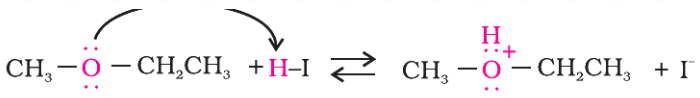
7.6.3 Chemical reactions / रासायनिक अभिक्रियाएँ

1. Cleavage of C–O by HX (least reactive group; drastic conditions, excess conc. HI/HBr, high T). Order: **HI > HBr > HCl**.

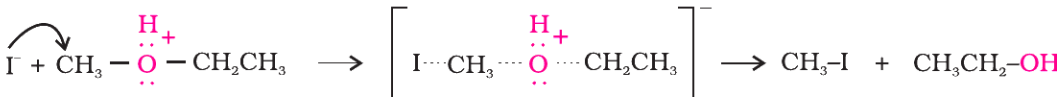
ईथर सबसे कम क्रियाशील; सान्द्र HI/HBr, उच्च ताप पर C–O टूटता है। क्रम: HI > HBr > HCl।

$R\text{–}O\text{–}R + HX \rightarrow RX + ROH$; $ROH + HX \rightarrow RX + H_2O$ (excess HX)

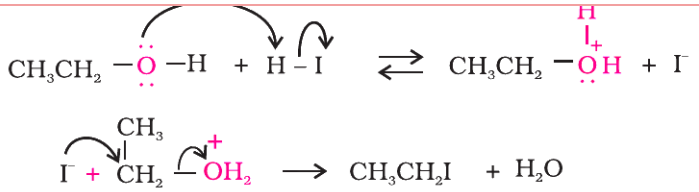
Mechanism ($CH_3OC_2H_5$ + HI): ① protonation of ether (oxonium ion)



② I^- attacks the **less substituted carbon** (S_N2) → $CH_3I + C_2H_5OH$

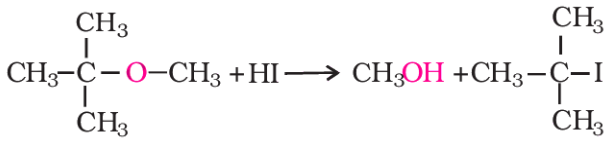


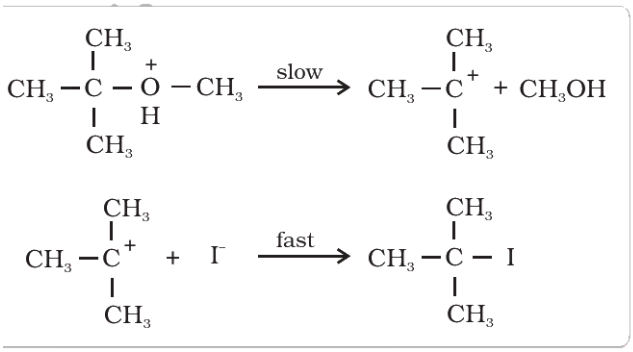
③ With excess HI at high T, ethanol → ethyl iodide.



If one group is 3°: S_N1 — stable 3° carbocation → **tertiary halide** + methanol.

यदि एक समूह तृतीयक हो — S_N1, तृतीयक कार्बोधनायन बनने से तृतीयक हैलाइड।





Alkyl aryl ethers (anisole): cleave at **alkyl–O** bond → **phenol + CH_3I** (aryl–O has partial double bond; sp^2 C can't do S_N).

ऐनिसोल + HI → फ़ीनॉल + मेथिल आयोडाइड; फ़ीनॉल आगे हैलाइड नहीं बनाता।



HI cleavage trick — "Chhota Iodide, Bada Alcohol" (1°/2° groups, S_N2): smaller alkyl → R–I.

"Teesra Tagda": 3° group → itself becomes the iodide (S_N1).

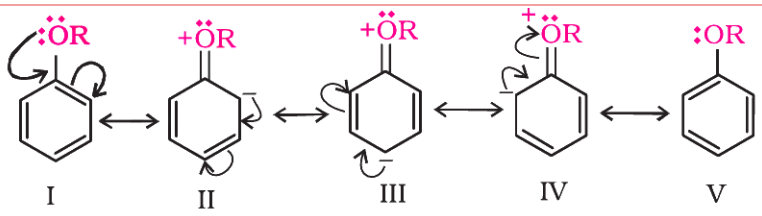
"Phenol kabhi Halide nahi banta": Ar–O–R → ArOH + RI.

छोटा समूह आयोडाइड बनता है, बड़ा ऐल्कोहॉल; तृतीयक हो तो वही आयोडाइड; फ़ीनॉल कभी हैलाइड नहीं।

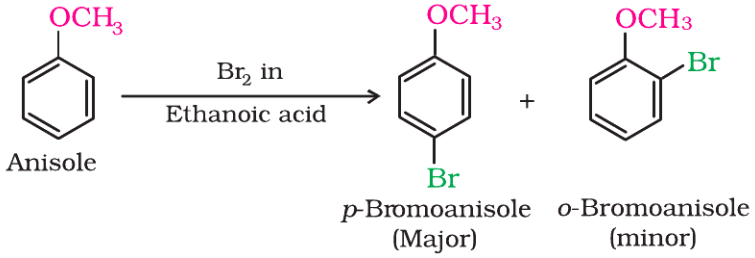
Example 7.7: (i) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OCH_2CH_3$ + HI → 2-methylbutan-1-ol + CH_3CH_2I
(ii) $CH_3CH_2CH_2OC(CH_3)_2CH_2CH_3$ → $CH_3CH_2CH_2OH$ + $(CH_3)_2C(I)CH_2CH_3$ (3° iodide)
(iii) $C_6H_5CH_2OC_6H_5$ → $C_6H_5CH_2I$ + C_6H_5OH

2. Electrophilic substitution (aromatic ethers): –OR is **o/p directing** and activating (like –OH).

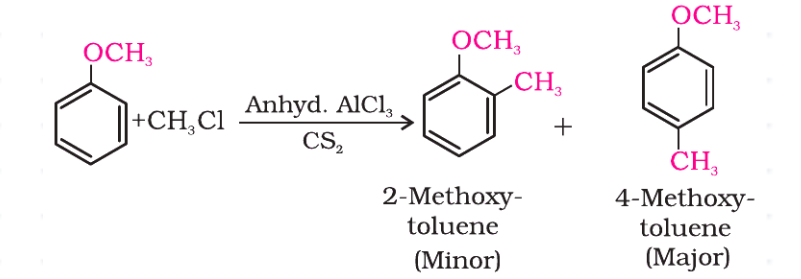
–OR समूह ऑर्थो/पैरा निर्देशक और सक्रियक — फ़ीनॉल की तरह।

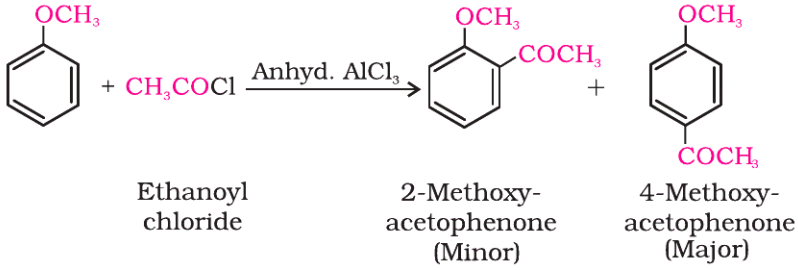


(i) Halogenation: anisole + Br_2 in **ethanoic acid** (no $FeBr_3$) → **p-bromoanisole ~90% (major)** + o (minor).

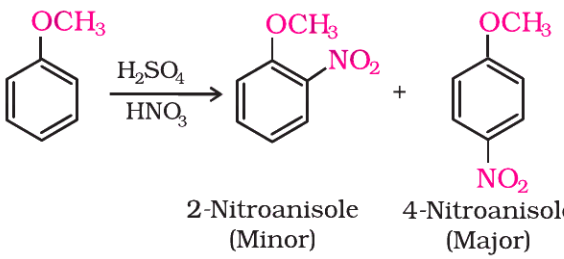


(ii) Friedel–Crafts: CH_3Cl / CH_3COCl + **anhyd. $AlCl_3$** → o (minor) + **p (major)**.





(iii) Nitration: conc. H_2SO_4 + HNO_3 → 2-nitroanisole (minor) + **4-nitroanisole (major)**.



Anisole trick: "**Anisole ka Pyaar Para se**" — in every substitution (Br, CH_3, $COCH_3$, NO_2), **para = major** (ortho is crowded by $-OCH_3$).
ऐनिसोल का प्यार पैरा से — हर अभिक्रिया में पैरा मुख्य उत्पाद।

Reaction Summary & Reagent Sheet (अभिक्रिया सारांश)

Reaction	Reagent / condition	Product
Hydration of alkene	H_2O / H^+	Alcohol (Markovnikov)
Hydroboration–oxidation	$(BH_3)_2$; H_2O_2/OH^-	Alcohol (anti-Markovnikov)
Aldehyde / ketone reduction	H_2/Pd, $NaBH_4$, $LiAlH_4$	1° / 2° alcohol
Acid reduction	$LiAlH_4$; H_2O	1° alcohol
Grignard + HCHO / RCHO / RCOR	RMgX; H_2O	1° / 2° / 3° alcohol
Dow's process	NaOH, 623 K, 320 atm; HCl	Phenol
Diazonium	$NaNO_2$+HCl 273–278 K; warm H_2O	Phenol + N_2
Cumene	O_2; H^+/H_2O	Phenol + acetone
Lucas test	conc. HCl + $ZnCl_2$	Turbidity: 3° > 2° > 1°
Oxidation 1°	PCC / CrO_3; $KMnO_4$	Aldehyde; acid
Cu, 573 K	1° / 2° / 3°	Aldehyde / ketone / alkene
Nitration of phenol	dil. HNO_3; conc. HNO_3	o + p nitrophenol; picric acid
Bromination of phenol	Br_2/CS_2; Br_2 water	o/p-bromophenol; 2,4,6-tribromophenol
Kolbe	NaOH, CO_2, H^+	Salicylic acid
Reimer–Tiemann	$CHCl_3$ + aq NaOH, H^+	Salicylaldehyde
Phenol + Zn dust	heat	Benzene
Phenol oxidation	$Na_2Cr_2O_7/H_2SO_4$	Benzoquinone
Ethanol + H_2SO_4	413 K / 443 K	Ethoxyethane / ethene
Williamson	RX (1°) + R'ONa	Ether
Ether cleavage	conc. HI, heat	RI + R'OH
Anisole + HI	heat	Phenol + CH_3I

Quick Revision / त्वरित दोहराव

- Acidity: **phenol > water > alcohol**; 1° > 2° > 3° alcohols. — फ़ीनॉल > जल > ऐल्कोहॉल।

- Dehydration & Lucas reactivity: **3° > 2° > 1°**. — तृतीयक सबसे तेज़।
- Bond angle: ether (111.7°) > tetrahedral > alcohol (108.9°). — ईथर में कोण अधिक।
- b.p.: alcohol >> ether ≈ alkane (H-bonding). — H-बंध से ऐल्कोहॉल का क्वथनांक अधिक।
- o-Nitrophenol steam-volatile (intramolecular H-bond). — अंतःअणुक H-बंध।
- –OH and –OR are activating, o/p directing. — सक्रियक, ऑर्थो/पैरा निर्देशक।
- Methanol = wood spirit, poisonous; ethanol by fermentation (invertase → zymase). — मेथेनॉल विषैला; एथेनॉल किण्वन से।
- Diethyl ether was an inhalation anaesthetic (replaced now — slow effect, unpleasant recovery). — पहले निश्चेतक के रूप में।

All the best! शुभकामनाएँ!