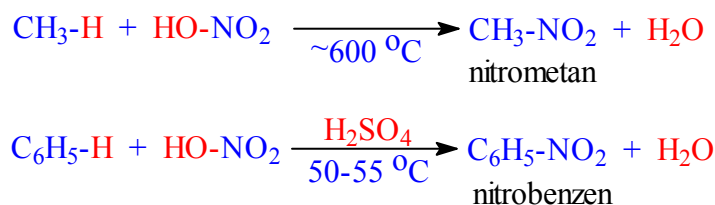
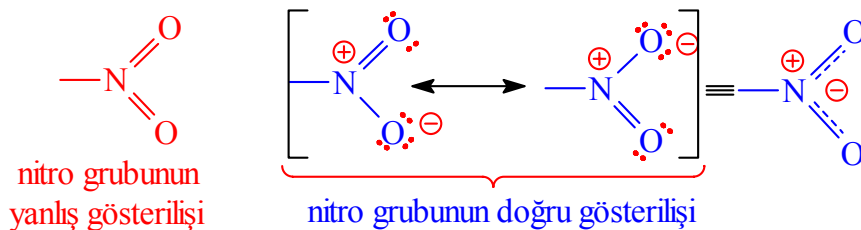


3.1. Giriş

Nitro grubunun doğrudan aromatik halkaya bağlı olduğu bileşiklere *aromatik nitro bileşikler*i denir. Alifatik nitro bileşikler son 60-70 yıldan beri endüstriyel olarak küçük ölçülerde üretilmelerine karşın, aromatik nitro bileşikler çok daha öncelerden beri bilinmektedirler ve boyarmaddeler, patlayıcı maddeler gibi alanlarda üretilip kullanılmaktadırlar. Burada, alifatik nitro bileşiklerinin aksine, aromatik nitro bileşiklerinin kolaylıkla elde edilebilmeleri etkin rol oynamıştır. Örneğin, nitrometan, $\text{CH}_3\text{-NO}_2$, yüksek sıcaklıkta metan ve nitrik asit buharlarının etkileştirilmesiyle elde edildiği halde, nitrobenzen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2$, benzenin nitrik asit ve sülfürik asit karışımı ile 50-55 °C'de nitrolanmasıyla elde edilir. Her iki reaksiyonunda başlangıç bileşiğinden bir protonun H_2O olarak ayrılması ve nitro grubunun bağlanması şeklinde gerçekleşmesine rağmen oldukça farklı sıcaklıklarda oluşmaları; metanın radikalik mekanizmayla, benzenin ise tipik bir elektrofilik aromatik süstitüsyon mekanizmasıyla reaksiyon vermesinden kaynaklanmaktadır.

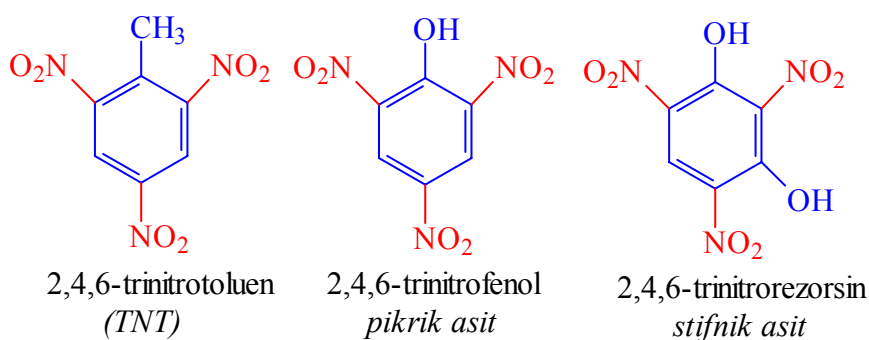


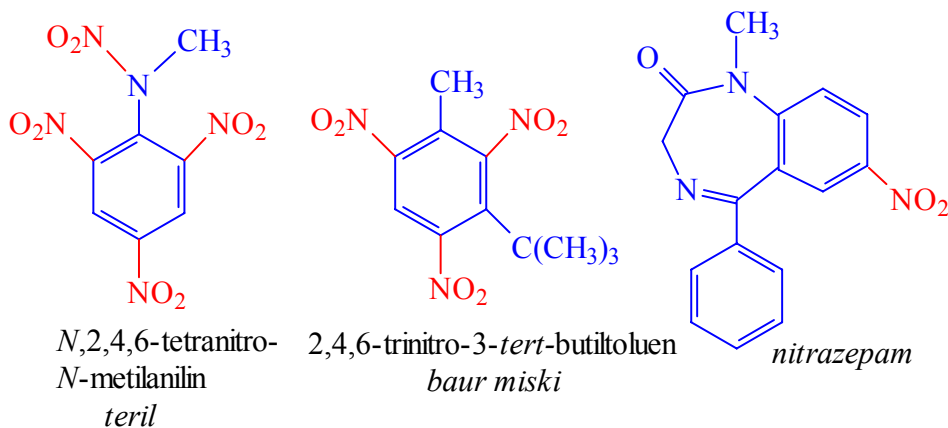
Nitro grubu zaman zaman yanlış yazılan gruplardan biridir. Bilindiği gibi ikinci periyot elementi olan azot beş bağ yapamaz. Bu sebeple, azot-oksijen bağlarından biri tek diğeri çift bağ olarak gösterilmelidir. Fakat bağların bu şekilde gösterilmesi azot-oksijen bağlarının farklı olduğu anlamına gelmez. Her iki azot-oksijen bağı rezonanstan dolayı aynı özelliklere sahiptir.



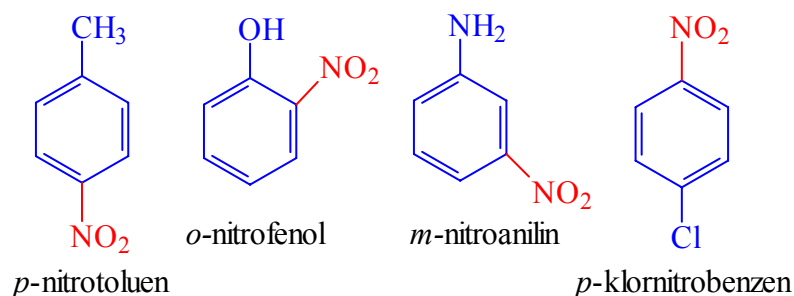
Bir molekülde birkaç nitro grubu varsa bu bileşik oldukça kararsız hatta patlayıcıdır. Üç nitro grubu taşıyan *trinitrotoluen (TNT)* en çok bilinen patlayıcılardan biridir. TNT'den başka pikrik asit, stıfnik asit ve teril gibi polinitro bileşikler de patlayıcıdır.

Bununla beraber fonksiyonel gruplar daima aynı davranışı göstermezler. Bir nitro grubu taşıyan ve *Mogadon* ticari ismiyle satılan *nitrazepam* uyku hâpı olarak kullanılır. Bazı polinitro bileşikler de güzel koku verici madde olarak kullanılırlar. Örneğin, *baur miski* sabun ve deterjanlara koku vermek için kullanılan bileşiklerden biridir.





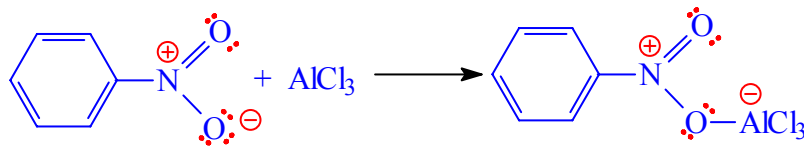
Aromatik nitro bileşikleri, türedikleri ana bileşik adının önüne *nitro* kelimesi ve nitro grubunun yeri ilave edilerek adlandırılırlar.



3.2. Aromatik Nitro Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri

Aromatik nitro bileşiklerinden yalnız birkaç mononitro hidrokarbon oda sıcaklığında sıvı olmakla birlikte genellikle renksiz veya sarı renkli katılardır. Polar bağlar içeren nitro grubundan dolayı yüksek dipol momente sahiptirler. En düşük kaynama noktasına sahip olan acı badem kokulu nitrobenzenin bile dipol momentı 3.97 D dır. Nitro grubu su ile hidrojen bağı yapmadığı için suda çözünmezler ve yoğunlukları suyun yoğunluğundan büyüktür. Suda çözünmemelerine rağmen kuru nitrobenzen nem çekici (higroskopik) bir maddedir ve kapasitesi az olmakla beraber havadan nem çeker. Nitro grubunun oksijeni proton bağlayabileceğinden

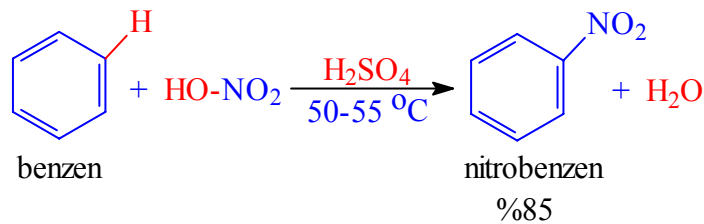
sülfürik asit gibi susuz güçlü asitlerde çözünür. Organik bileşiklerin bir çoğunu çözdükleri gibi çoğu anorganik tuzları özellikle ZnCl_2 ve AlCl_3 gibi Lewis asitlerini kompleks oluşturarak çözerler. Bu kompleksleşmeyle AlCl_3 'ü çözdüklerinden Friedel-Crafts reaksiyonlarında çözücü olarak kullanılırlar.



Nitro bileşiklerinden uçucu olanların keskin ve karakteristik kokuları vardır ve büyük çoğunlukla zehirlidirler. Gerek düşük konsantrasyondaki buhar ve gerekse çözeltileri halinde deri tarafından emilerek kandaki hemoglobini etkiler ve sürekli temas halinde ölüme kadar giden zehirlenmelere yol açabilirler.

3.3. Aromatik Nitro Bileşiklerinin Elde Edilmeleri

Aromatik nitro bileşikleri genel olarak aromatik hidrokarbon veya türevlerinin direkt nitrolanmasıyla elde edilirler. Nitrolama için genellikle derişik nitrik asit ve sülfürik asitlerin bir karışımı kullanılır. Benzen, sıcak derişik nitrik asitle yavaş bir şekilde etkileşerek nitrobenzen verir. Reaksiyonda derişik nitrik asit ve derişik sülfürik asit karışımı kullanılır ve karışım ısıtılrsa hız çok daha artar.

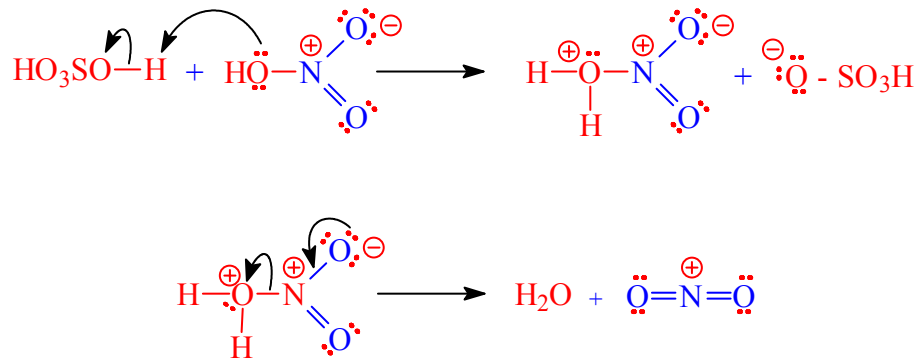


Reaksiyon, daha önceki bölümlerde genel özellikleri açıklanan elektrofilik aromatik süstitüsyon mekanizmasıyla yürür. Reaksiyonda

kullanılan derişik sülfürik asit, aşağıdaki mekanizmada gösterildiği gibi, elektrofilin derişimini artırarak reaksiyonun hızını artırır.

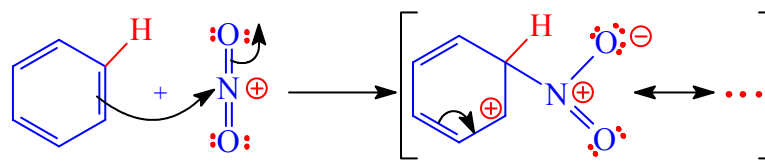
Reaksiyonun 1. basamağı elektrofilin oluşumunu içerir. Nitrolamada, elektrofil nitronyum iyonudur (NO_2^+). Bu iyon, asit katalizörlüğünde nitrik asitten H_2O nun uzaklaştırılmasıyla meydana gelir.

1. Basamak



İkinci basamakta benzen halkası π -elektronlarıyla karbokatyon araürün oluşturmak üzere elektrofile (NO_2^+) saldırır.

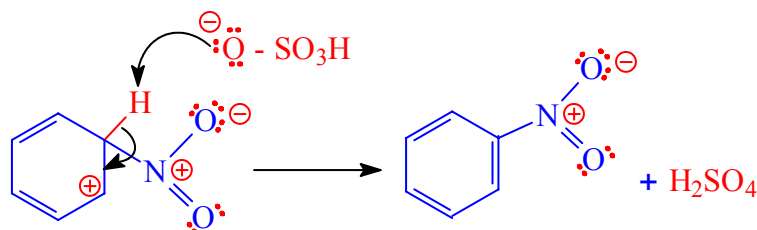
2. Basamak



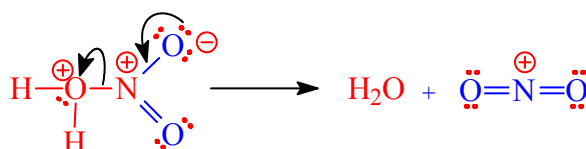
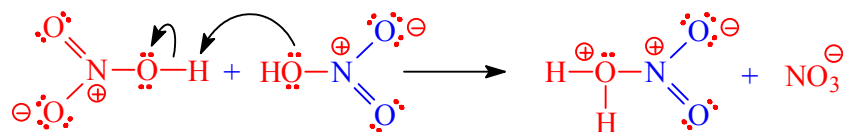
(elektron çiftlerini her iki oksijenin de alabileceğine dikkat ediniz)

Üçüncü basamak karbokatyondan bir proton ayrılması ve yeni bir aromatik bileşiğin oluşmasıyla sonuçlanır. Bu basamakta, bir baz görevi gören SO_3H^- iyonu protonu çıkararak aromatik bileşiğin oluşmasına yardımcı olur.

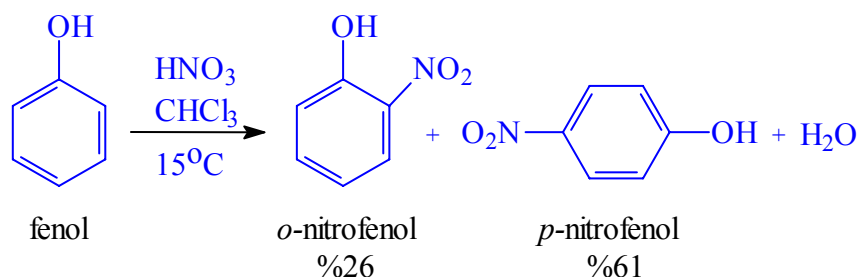
3. Basamak



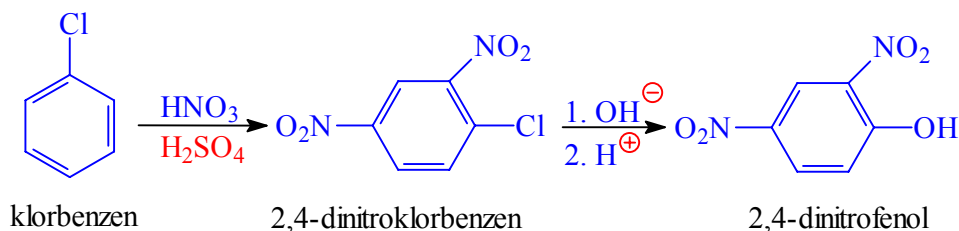
Fenoller ve aromatik halkayı kuvvetli aktifleştiren grupları taşıyan aromatik bileşiklerin nitrolanmasında yalnız nitrik asit kullanılabilir. Böyle bir reaksiyonda nitrik asidin kendi kendine iyonlaşarak az da olsa nitronyum iyonu verdiği ve mekanizmanın yukarıda yazılan mekanizmadan farklı olmadığı kabul edilmektedir. Nitronyum iyonu, iki mol nitrik asitten aşağıda verilen mekanizmayla açığa çıkar.



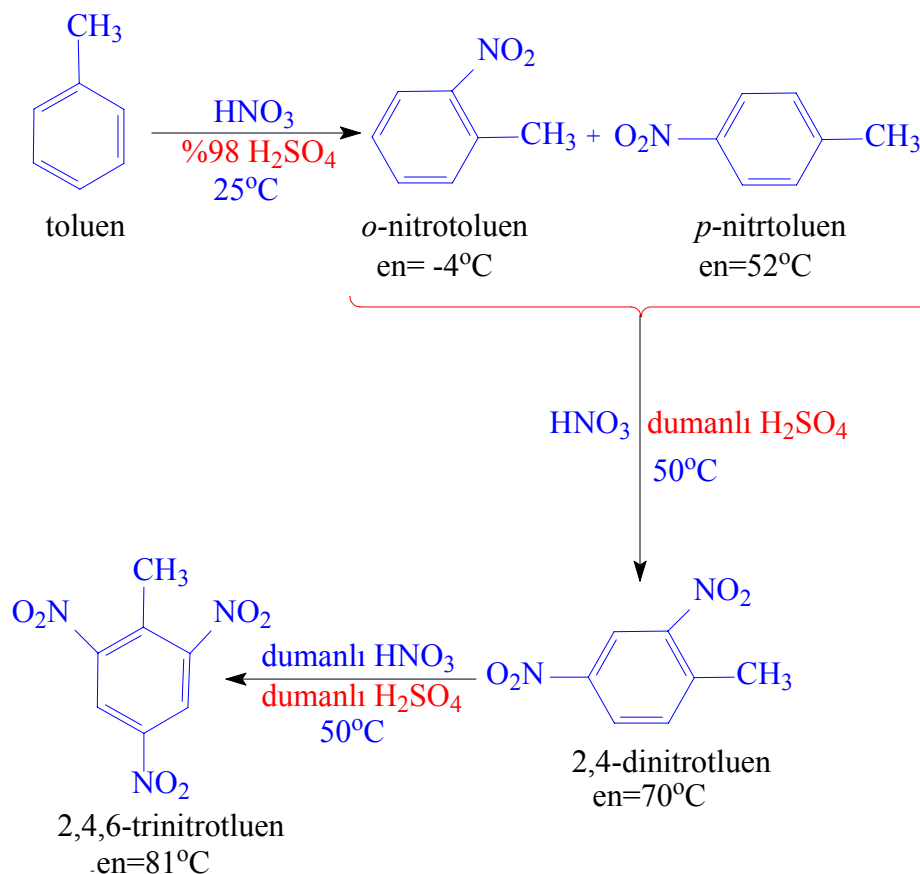
Elektronca zengin aromatik halkalar elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarını çok daha kolay verdiklerinden fenoller katalizöre ihtiyaç duyulmadan nitrolanabilirler. Fenolün ılımlı şartlarda nitrik asitle nitrolanması *orto* ve *para*-nitrofenolleri verir.



Fenol elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarına karşı çok aktif olduğundan ikinci ve üçüncü nitro grubunu da bağlayabilir. Bununla beraber fenolün polinitro türevlerinin doğrudan nitrolamayla sentezlenmesi istenmez çünkü, böyle bir nitrolama reaksiyonu için derişik nitrik asit kullanılması gerekir ki fenol böyle bir ortamda halka parçalanmasına varan yükseltgenme reaksiyonları da verdiğiinden reaksiyondan düşük verimle nitrolama ürünleri elde edilir. Bu tür bileşiklerin sentezi için nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarından faydalanılır. Örneğin 2,4-dinitrofönel sentezlemek için bir halojenobenzen önce iki kez nitrolanarak 2,4-dinitrohalojenobenzen elde edilir sonra bu bileşik nükleofilik aromatik süstitüsyonla fenol türevine dönüştürölür.

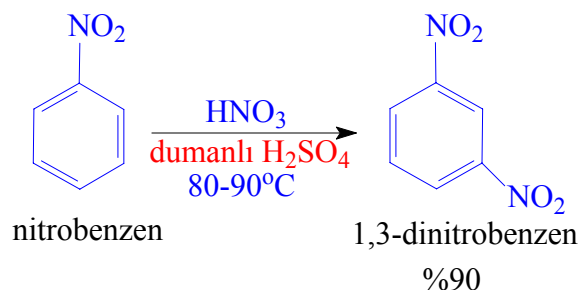


Aromatik Hidrokarbonlar Bölümünde açıklandığı gibi, metil grubu aromatik halkayı aktifleştirdiğinden toluen benzenden daha kolay nitrolanır. Oluşan *orto* ve *para*-nitrotoluenler, *o*-nitrotoluenin oda sıcaklığında sıvı, *p*-nitrotoluenin katı olması sebebiyle kolayca birbirlerinden ayrılabilirler. Daha ileri nitrolama reaksiyonları için *orto* ve *para* izomerlerin ayrılmasına gerek yoktur. 2,4-dinitrotoluende iki nitro grubu halkanın aktivitesini oldukça düşürdüğü için üçüncü nitrolama daha da kuvvetli şartlar gerektirir.

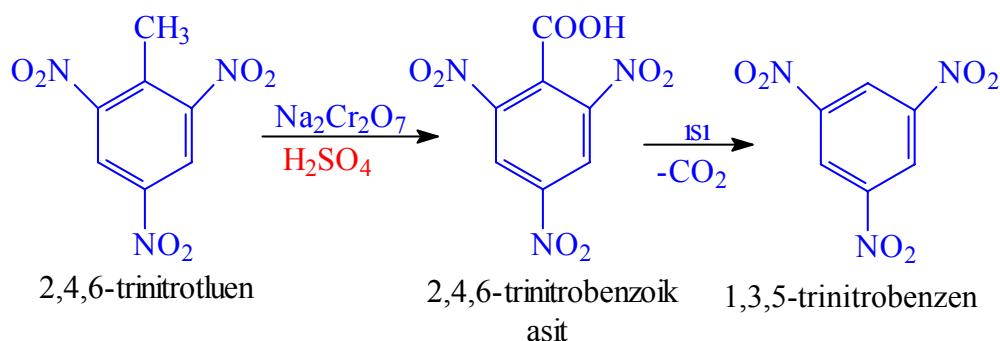


Fenolün nitrolanmasında olduğu gibi, metil grubunun halkayı aktifleştirmesinden dolayı derişik nitrik asit ortamında yükseltgendiğinden, toluenin doğrudan nitrolanmasıyla trinitrotoluen sentezi uygun bir yöntem değildir.

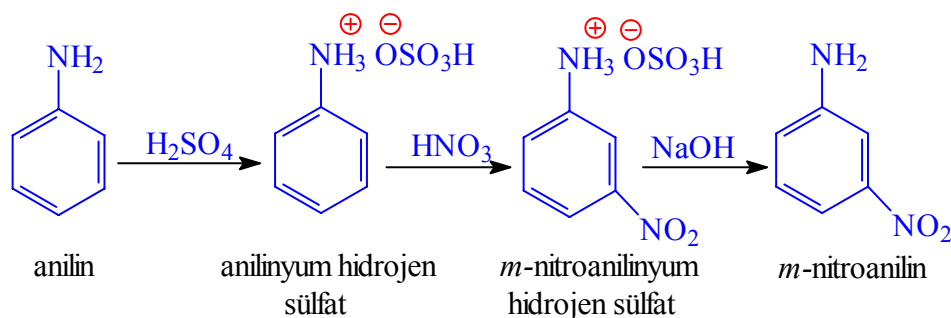
Benzenin nitrolanmasıyla %95 verimle elde edilen nitrobenzenin nitrolanması, nitro grubu halkanın aktifliğini düşürdüğü için benzenin nitrolanma şartlarından daha kuvvetli şartlar gerektirir. Reaksiyon 80-90 °C'de dumanlı sülfürik asit kullanılarak gerçekleştirilir. Üçüncü nitro grubunun bağlanması ise çok daha zor olduğundan dumanlı nitrik asit ve dumanlı sülfürik asit karışımı kullanmak gerekir.



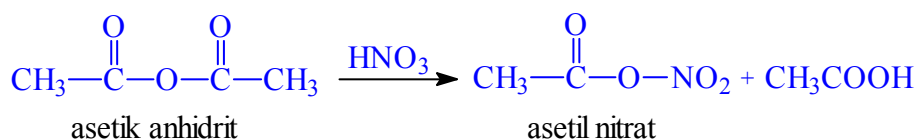
1,3,5-trinitrobenzen, daha kolay nitrolanan toluenden çıkılarak daha kolay bir yolla elde edilebilir. Toluenden elde edilen 2,4,6-trinitrotoluen asidik dikromat ile yükseltgenerek 2,4,6-trinitrobenzoik asit ve bu bileşiğin dekarboksilasyonu ile 1,3,5-trinitrobenzen elde edilebilir ki bu da 2,4,6-trinitrotoluenden daha güçlü bir patlayıcıdır.



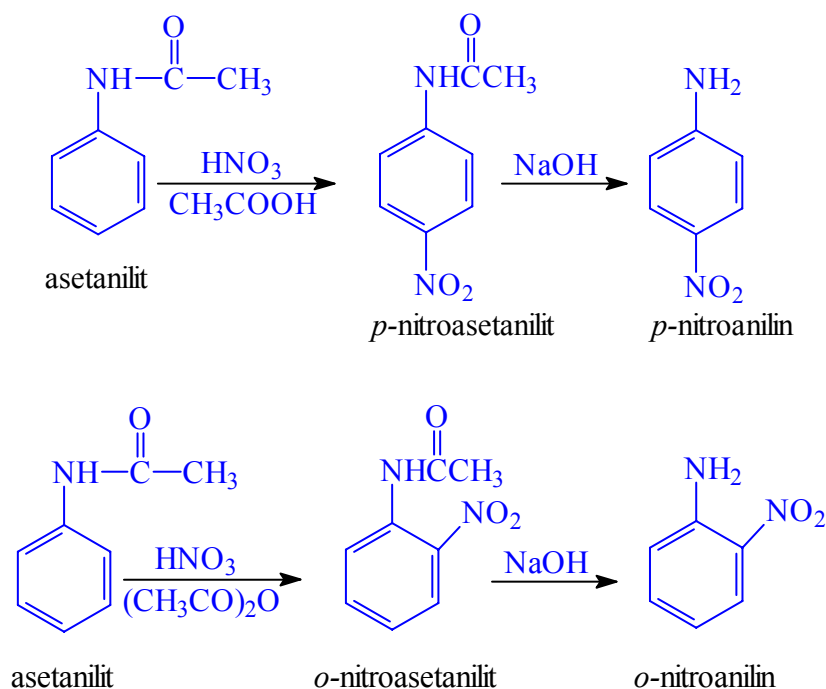
Yukarıda -OH grubu gibi aromatik halkayı kuvvetli aktive eden grupların aromatik halkanın nitrik asit ve sülfürik asit karışımında yükseltgenerek parçalanmasına yol açtığı ifade edilmişti. Bu durumda anilin nitrolanamaz mı sorusuna verilebilecek cevap aromatik halkanın yükseltgenmesi önlenirse anilin nitrolanabilir olmalıdır. Halkanın yükseltgenmesini önlemek için -NH₂ grubunun aktivitesi değiştirilmeli ya da düşürülmelidir. Anilin önce sülfürik asitle etkileştirilirse anilinyum hidrojen sülfat meydana gelir ki bu tuzda aromatik halkaya bağlı olan grup -NH₂ değil -NH₃⁺ dır. Bu grup halkayı kuvvetli deaktive eder ve ikinci sübstitüenti *meta* pozisyonuna yönlendirir. Anilinyum hidrojen sülfatın nitrolanmasından anaürün olarak *m*-nitroanilin az miktarda da diğer ürünler meydana gelir.



-NH₂ grubunun özelliği değiştirilerek yapılan nitrolama ile *m*-nitroanilin elde edilirken -NH₂ grubunun reaktivitesi düşürülerek *o*- ve *p*-nitroanilinler hazırlanabilir. Bu amaçla önce -NH₂ grubu asetillenir sonra nitrolama yapılır. —NH— $\overset{\text{O}}{\parallel}$ —CH₃ grubu aromatik halkayı -NH₂ grubu kadar aktifleştiremediğinden halkanın yükseltgenmesi önlenmiş olur. Asetikanhidrit veya asetil klorürle etkileştirilen anilin asetanilite dönüşür. Asetanilit, asetik asit içerisinde nitrik asitle nitrolanırsa büyük ölçüde *p*-nitroanilin meydana gelirken asetik anhidrit içerisindeki nitrolama hemen hemen yalnız *o*-nitroanilini verir. Asetik anhidrit ve nitrik asit kuvvetli bir nitrolayıcı olan asetilnitratı oluşturur.



Asetik anhidritin N₂O₅ ile reaksiyonundan da asetil nitrat elde edilir, fakat tehlikeli şekilde patlayıcıdır.



Kuvvetli asidik ortamda bozunabilen pirol ve furanın nitrolanması bazik ortamda gerçekleştirilebilir. Bu reaksiyonda nitrolama reaktifi olarak etil nitrat ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-NO}_2$) ve metil nitrat ($\text{CH}_3\text{-O-NO}_2$) gibi nitrik asit esterleri ve NO_2BF_4 ve NO_2PF_6 gibi nitrolayıcılar kullanılabilir.

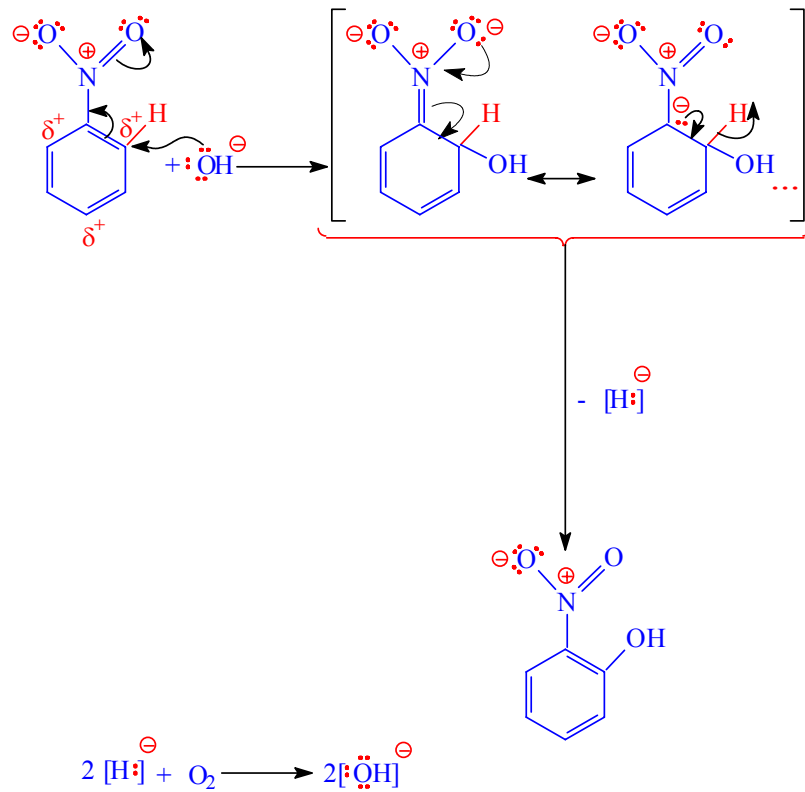
3.4. Aromatik Nitro Bileşiklerinin Reaksiyonları

3.4.1. Aromatik Nitro Bileşiklerinin Nükleofilik Aromatik Sübstitüsyon Reaksiyonları

Nitro grubu elektron çeken bir grup olarak aromatik halkanın aktivitesini düşürdüğünden nitrobenzen elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarını *meta* yerinde güçlükle verirken nükleofilik sübstitüsyon için durum bunun tam tersidir. Çünkü nitro grubunun etkisiyle nitrobenzenin *orto* ve *para*-konumlarında ortaya çıkan pozitif yük merkezlerine bir nükleofil kolaylıkla bağlanabilir. Nükleofilin nitro grubuna göre *orto* ve *para* pozisyonlarına bağlanmasıyla meydana gelen σ -kompleksi (karban-

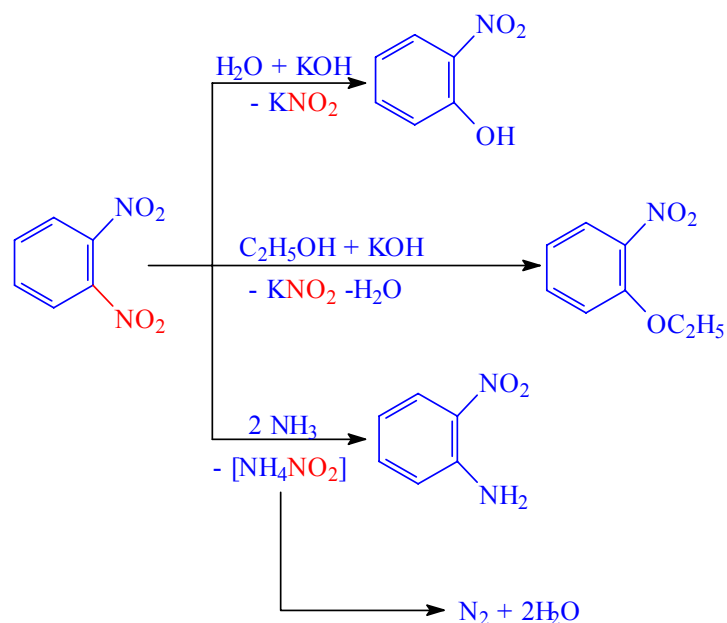
yon) bir hidrür kaybıyla tekrar aromatik özellik kazanır ve süstitüsyon gerçekleşir.

Nitrobenzenin oksijenli ortamda potasyum hidroksit ile ısıtılmasıyla *o*-nitrofenolün oluşumu nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarına bir örnektir. Oksijen, reaksiyonda açığa çıkan hidrürü hidroksit iyonuna dönüştürmek için gereklidir.

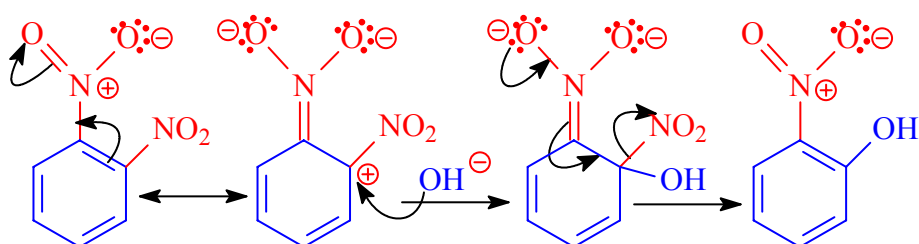


Orto ve *para* dinitroizomerler kimyasal davranış bakımından *meta* dinitrobenzeneden farklı hareket ederler. *Orto* ve *para* dinitrobenzenlerde nitro gruplarından biri diğerini aktifleştirir ve bu gruplardan biri nükleofilik olarak -OH, -OCH₃, -NH₂ veya -X (X=halojen) gibi gruplarla yer değiştirebilir. Örneğin, *o*-dinitrobenzen bazık ortamda süstitüsyona uğrayarak fenol, eter ve anilin türevlerine dönüşebilir. Aynı bileşiğin yüksek

sıcaklıkta halojenle etkileştirilmesi halinde nitro gruplarından biri halojenle de yer değiştirir. *p*-Dinitrobenzen de aynı reaksiyonu verir fakat, *m*-dinitrobenzen bu tür reaksiyonları vermez.

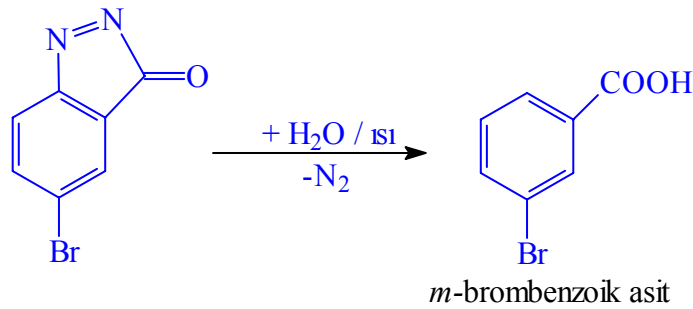
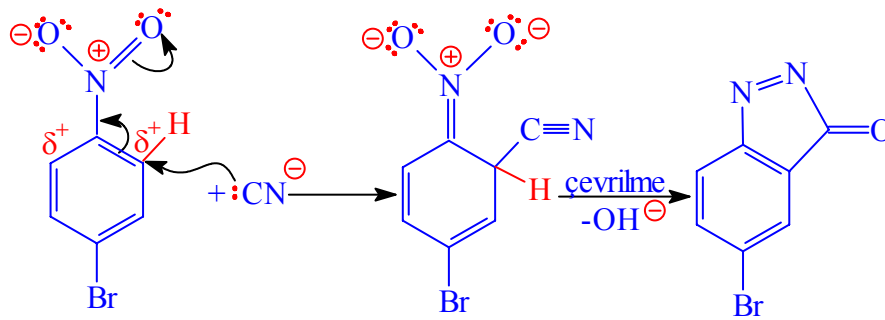


Bu reaksiyonların oluşmasının sebebi nitro gruplarının induktif etkisidir. Nitro grubuna göre *o*- ve *p*- durumunda bulunan karbon atomları

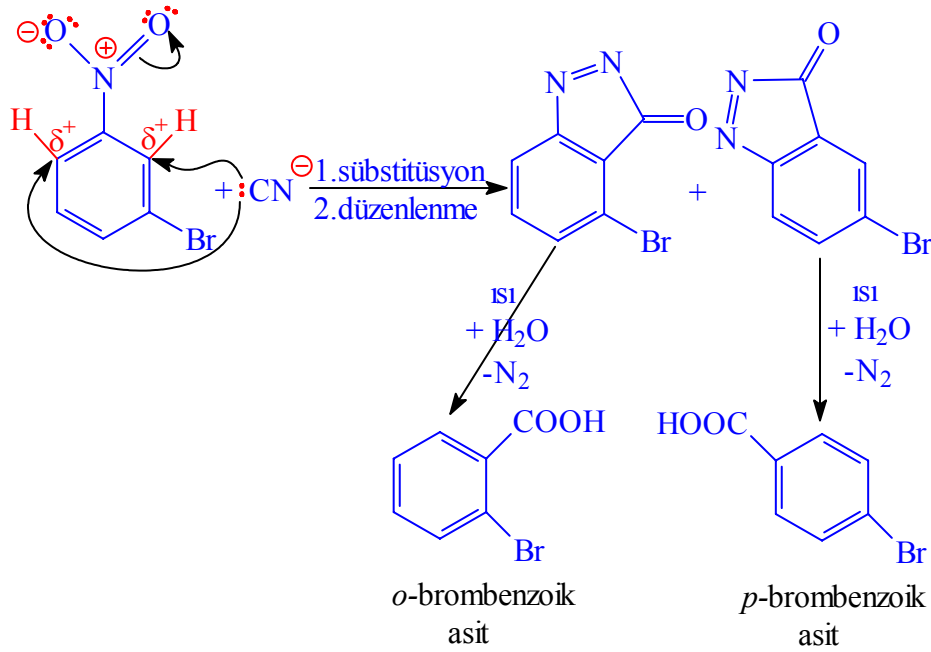


bu grup tarafından pozitifleştirilmiştir. Pozitifleşmiş bir karbon bir başka pozitif gruba (diğer nitro grubu) bağlı olduğu için bu grup, negatif bir süstitüentle kolayca yer değıştirebilir.

p-Bromnitrobenzenin siyanür iyonuyla verdiği nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünün düzenlenmesiyle *m*-brombenzoik asit meydana gelir. Reaksiyon *von Richter reaksiyonu* olarak bilinir ve alkollü ortamda potasyum siyanürün *p*-bromnitrobenzen ile 150 °C'de ısıtılmasıyla gerçekleşir.



m-Bromnitrobenzen ise bu reaksiyonda *o*-brombenzoik asit ve *p*-brombenzoik asitlerin bir karışımını verir.

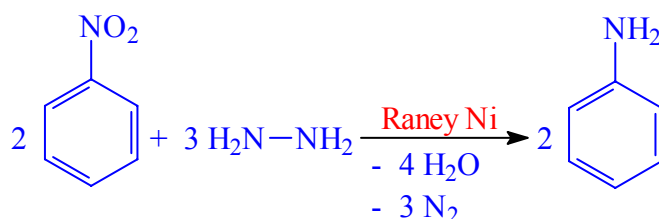
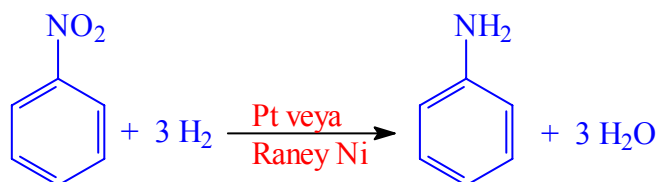


Problem 3.1. Benzenden başlayarak *von Richter reaksiyonu* üzerinden *m*-klorbenzoik asit sentezleyiniz.

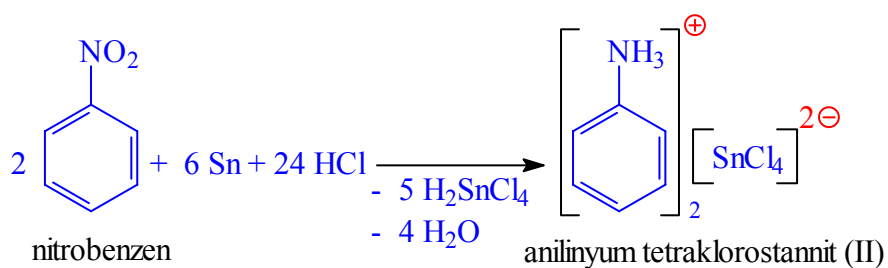
3.4.2. Aromatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi

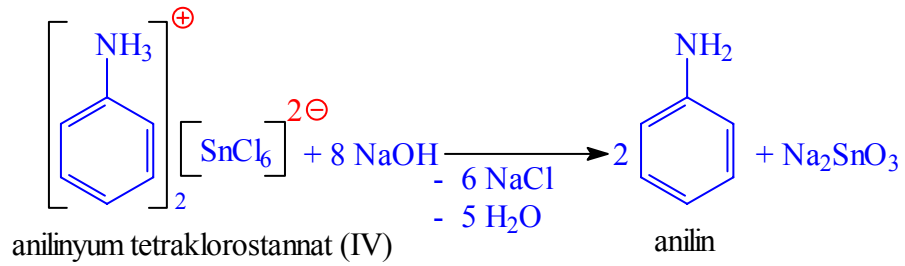
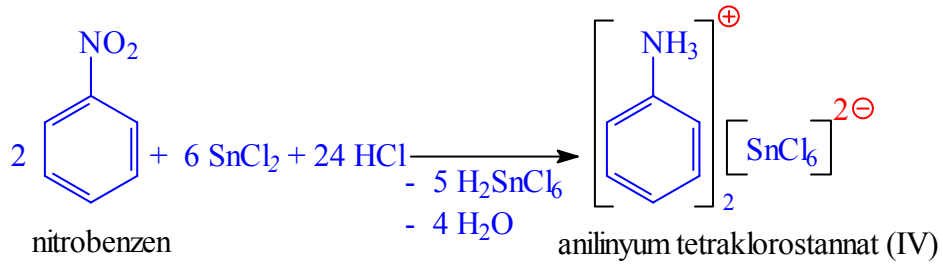
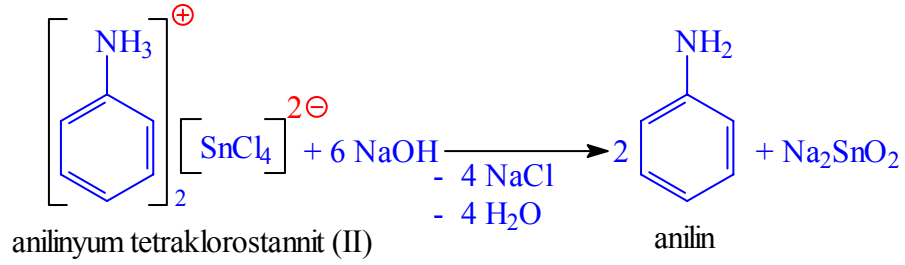
Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmelerinde son ürün daima primer aminler olmakla beraber ara basamaklarda oluşan bazı ürünler reaksiyon şartlarına bağlı olarak izole edilebilirler. Ara basamaklarda izole edilen ürünler de indirgenecek olursa yine primer aminler oluşur.

Nitro bileşiklerinin indirgenmesinde kullanılan yöntemlerden biri katalitik hidrojenasyondur. Bu yöntemle yapılan indirgeme reaksiyonlarında katalizör olarak platin veya Raney nikel kullanılır ve reaksiyon oda sıcaklığında ve normal basınçta gerçekleştirilir. Reaksiyonun büyük miktarda ısı açığa çıkarmasından dolayı büyük miktarlarda maddeyle kapalı sistemlerde çalışırken önlem alınması unutulmamalıdır. Reaksiyonda hidrojen kaynağı olarak hidrazin de kullanılabilir.

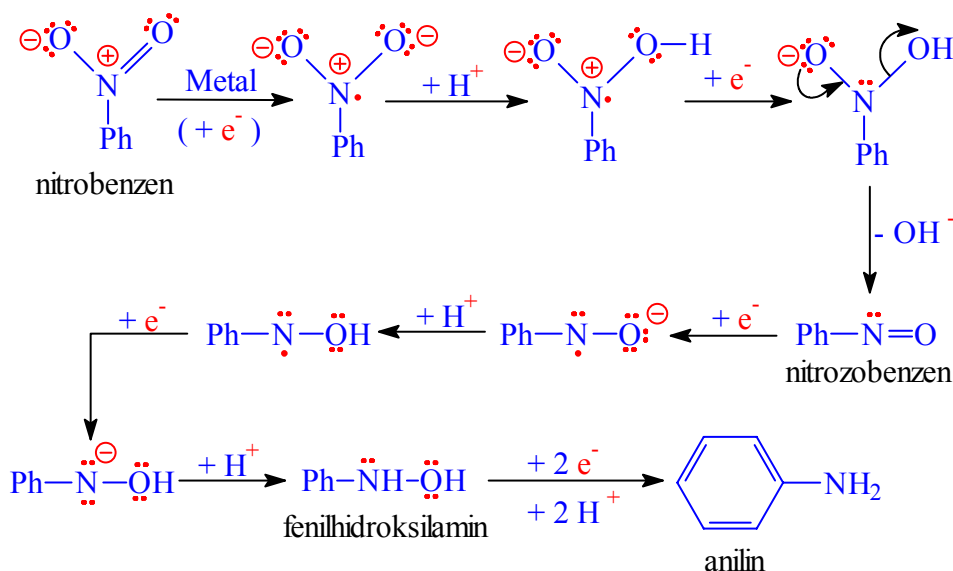


Nitro bileşiklerinin aminlere indirgenmesinde diğer yöntem metal-asit çiftiyle yapılan indirgenme reaksiyonlarıdır. Reaksiyon asidik çözeltilerde demir ve kalay gibi aktif metallerle veya kuvvetli indirgen tuzlar aracılığı ile yapılır. Kalay ve kalay(II)klorür ile yapılan indirgeme reaksiyonlarından ilk olarak arilaminyum klorostannit ve klorostannat oluşur ki bu bileşiklerin bir bazla etkileştirilmesi sonucu aromatik amin elde edilir. Aşağıda nitrobenzenin kalay ve kalay(II)klorürle yapılan indirgeme reaksiyonları örnek olarak verilmiştir.



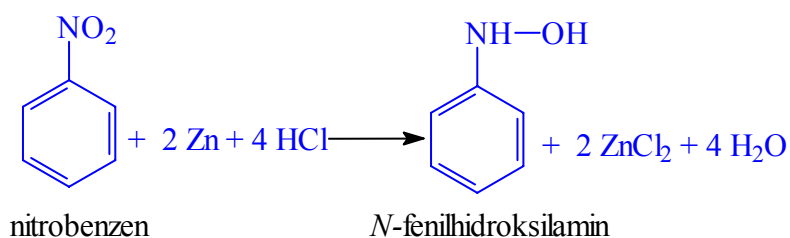


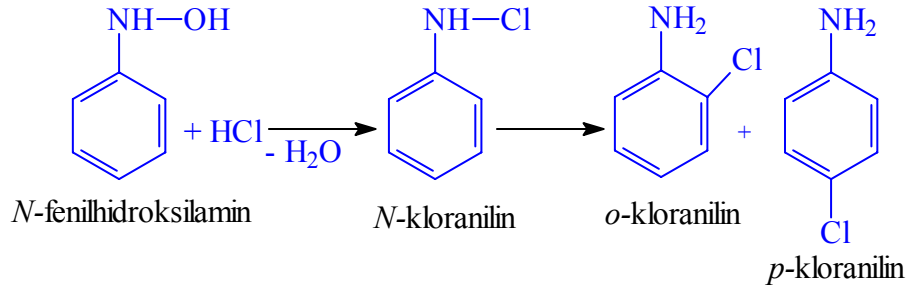
Nitrobenzenin metal-asit çiftiyle indirgenme mekanizması, aşağıda gösterildiği gibi, metalden elektron aktarımıyla meydana gelen anyonun proton bağlaması şeklinde yürür.



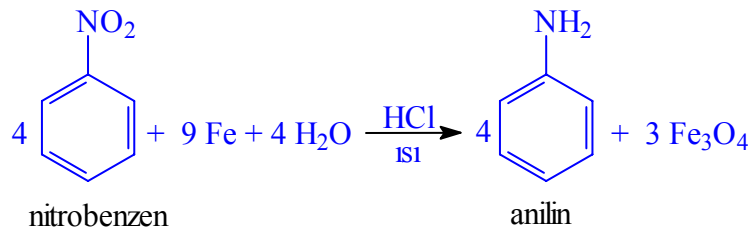
Ara basamaklarda oluşan nitrozobenzen ve fenilhidroksilamin kararlı bileşiklerdir, ancak asitli ortamda izole edilemezler, sadece anilin elde edilir.

Asidik ortamda çinko ile yapılan indirgeme reaksiyonunda başlıca ürün anilin olmakla beraber araürün olarak *N*-fenilhidroksilamin meydana gelmesi nedeniyle ve bir düzenlenme ile önemli miktarda *orto* ve *para*-kloranilinler de oluştuğundan bu yöntem iyi bir yol değildir.

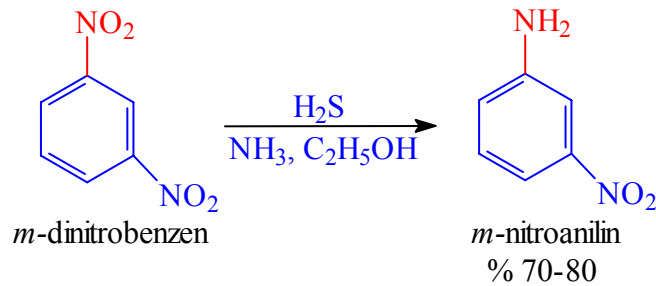




Teknikte nitrobenzen, hesaplanan miktarın 1/4 i kadar HCl yanında demir rendeleri ve su ile kaynatılarak aniline indirgenir. Reaksiyon yukarıda verilen metal-asit çifti indirgeme mekanizmasıyla yürür.

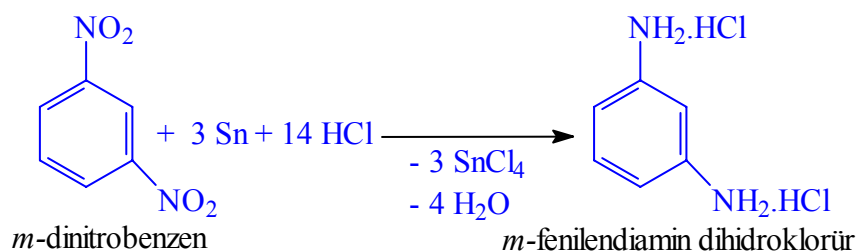


Aromatik halkada iki nitro grubu varsa bunlardan birini seçimli olarak indirgemek mümkündür. Bu bileşiklerde nitro gruplarından birini indirgemek için reaksiyon çoğu kez sulu amonyak (ya da alkol) içerisinde hidrojen sülfür ile yapılır [aynı amaçla (NH₄)₂S de kullanılabilir].

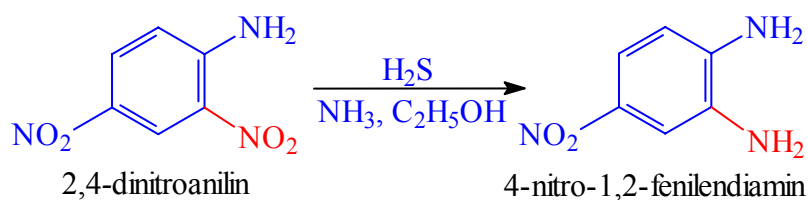
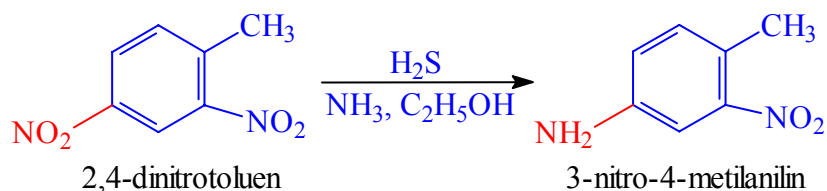


Reaksiyonda nitro grupları birbirlerinin indirgenme güçlerini arttırdığından, zayıf indirgenlerle bu nitro gruplarından birini indirgemek tek nitro grubunu indirgemekten daha kolay olur. Fakat indirgeme sonucu

oluşan amino grubu geriye kalan nitro grubunun indirgenmesini güçleştirdiğinden, ikinci nitro grubunun indirgenmesi daha güçlü şartlar altında olur.

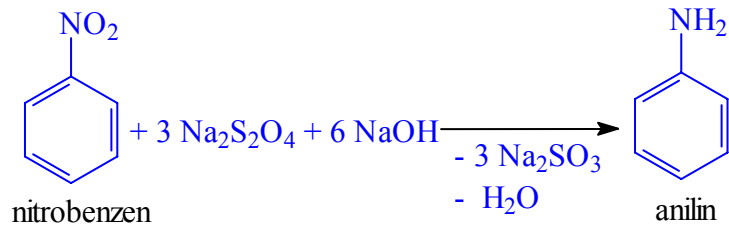
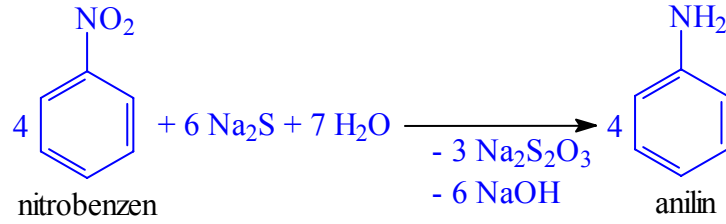


Aromatik halkada iki nitro grubundan başka grup da varsa hangi nitro grubunun indirgeneceğini tahmin etmek mümkün değildir. Örneğin 2,4-dinitrotoluen hidrojen sülfür ve amonyak ile etkileştirildiğinde 4-nitro grubu indirgenirken, aynı reaksiyon 2,4-dinitroanilin ile yapılmış 2-nitro grubu indirgenir.

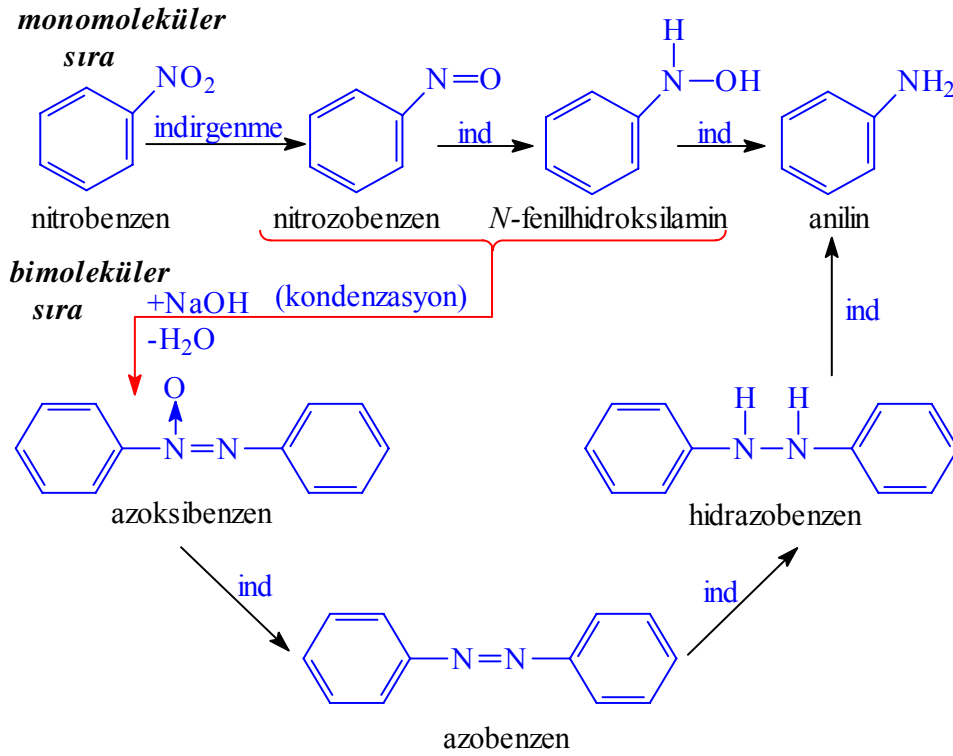


Problem 3.2. 3-nitro-4-izopropilanilini benzenden başlayarak uygun reaktiflerle sentezleyiniz.

Eğer asidik ortam yerine bazik ortamda indirgeme yapılırsa zayıf indirgenlerle (sodyum sülfür ve sodyum ditiyonit) bile nitrobenzen aniline indirgenebilir.

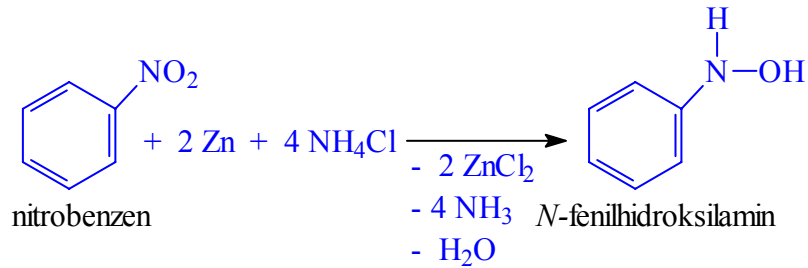


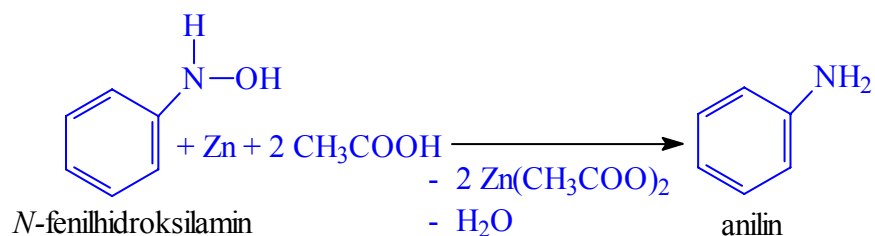
Nitro bileşiklerinin indirgenmesinde çözeltinin asitliği ve bazlığına ve de indirgenin niteliğine bağlı olarak çeşitli ürünler elde edilebilir. Asidik ortamdaki indirgeme reaksiyonlarından mono moleküler, bazik ortamda yapılan indirgemelerde ise bimoleküler indirgenme ürünleri oluşur. Nitrobenzenin monomoleküler ve bimoleküler indirgenme sırası aşağıdaki gibidir.



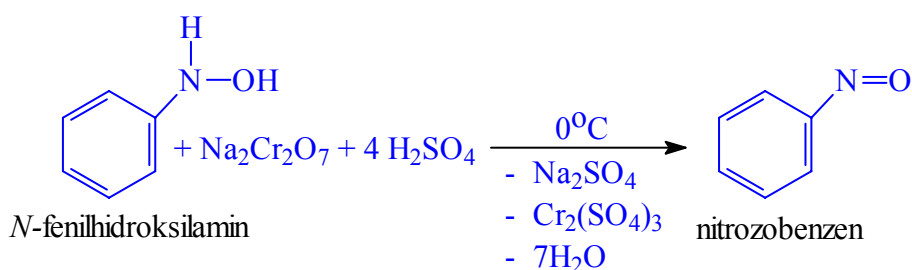
3.4.2.1. Asidik Ortamda İndirgeme

Nitrobenzenin amonyum klorürün kaynar çözeltisinde ($pH=4.5-5$) çinko tozu ile yapılan indirgenmesiyle *N*-fenilhidroksilamin meydana gelir. Nitrozobenzen bu ortamda çok kolay indirgendiğinden reaksiyon nitrozobenzen basamağında durmaz. İstenirse *N*-fenilhidroksilamin çinko ve asetik asit yanında aniline indirgenir.



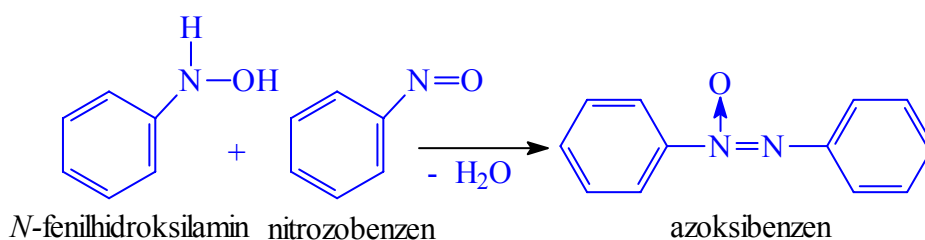


Nitrozobenzenin elde edilmesi için en uygun yol *N*-fenilhidroksilaminin asidik ortamda dikromatla yükseltgenmesidir.

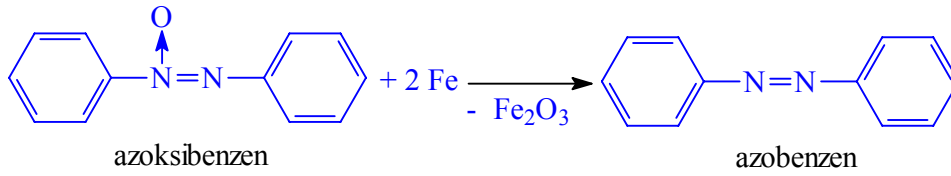


3.4.2.2. Bazık Ortamda İndirgeme

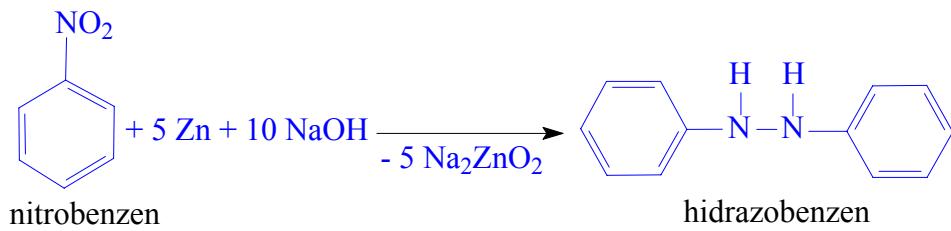
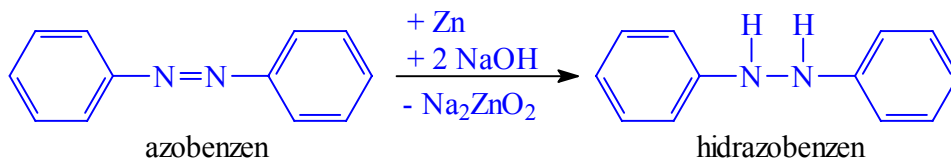
Nitrobenzenin bimoleküler indirgenme sırası, bazık çözeltide nitrozobenzen ile *N*-fenilhidroksilaminin kondenzasyonuyla başlar.



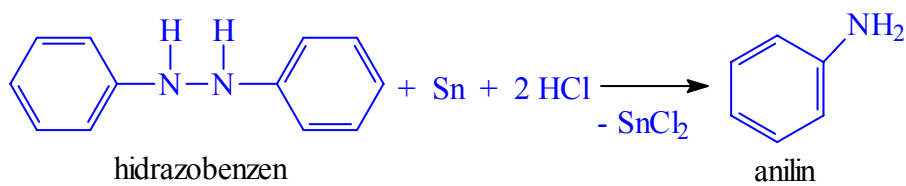
Azobenzen, azoksibenzenin demir rendeleriyle ısıtılarak indirgenmesinden elde edilir.



Hidrazobenzen, azobenzenin veya nitrobenzenin bazik ortamda çinko ile indirgenmesinden elde edilir.



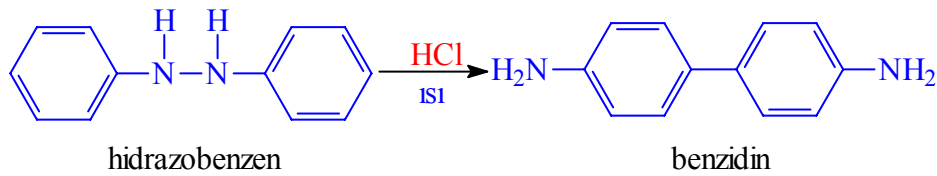
Hidrazobenzenin de kuvvetli bir indirgen ile etkileştirilmesi anilin verir.



Problem 3.3. 4,4'-dimetilhidrazobenzeni benzenden başlayarak uygun reaktiflerle sentezleyiniz.

3.5. Benzidin Çevrilmesi

Hidrazobenzen, yapı bakımından 1,2-difenilhidrazindir. Hidrazinin zayıf olan bazikliği fenil grupları tarafından daha da azaltıldığından, hidrazobenzen bazik özellik göstermez. Suda çözünmeyen bu bileşik sıcak seyreltik hidroklorik asit ile etkileştirildiğinde çevrilmeye uğrayarak *benzidin* adı verilen 4,4'-diaminobifenile dönüşür.



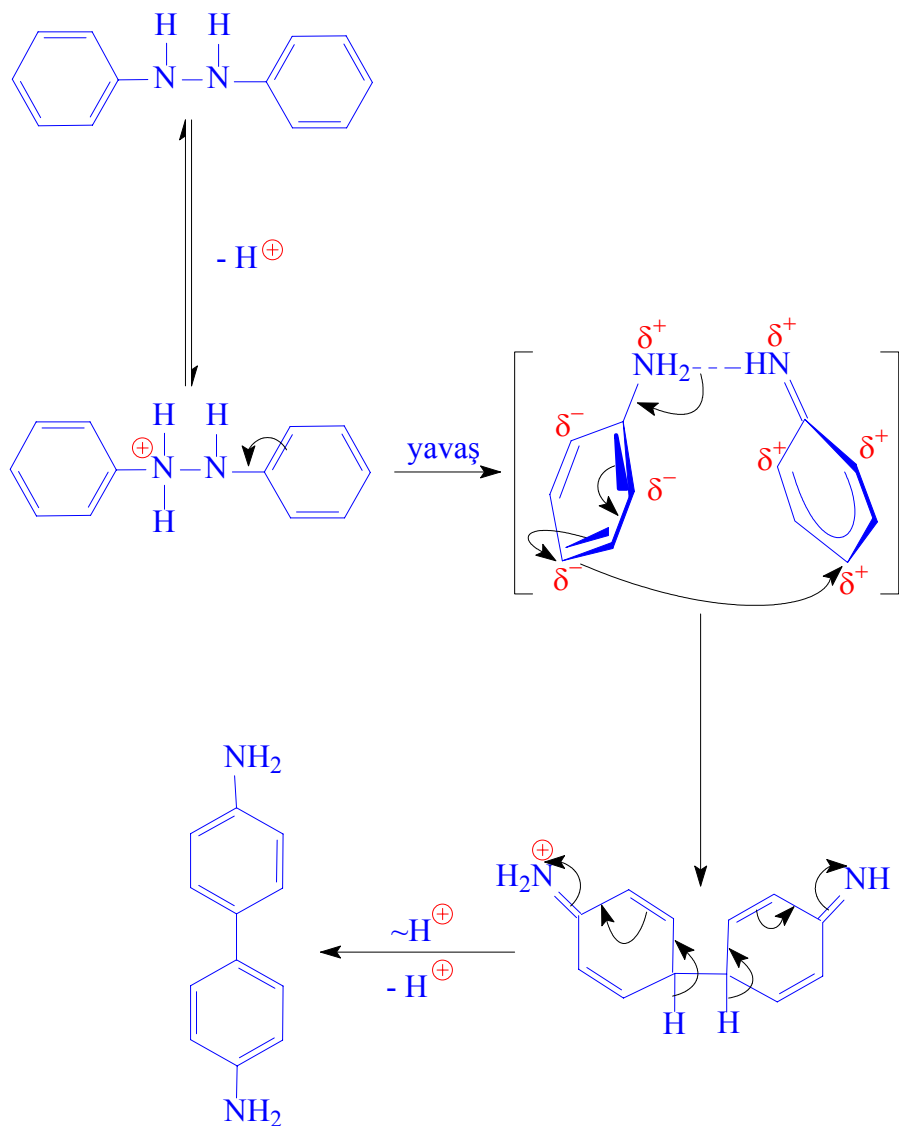
Asit katalizli benzidin çevrilmesi için iki mekanizma ileri sürülmüştür.

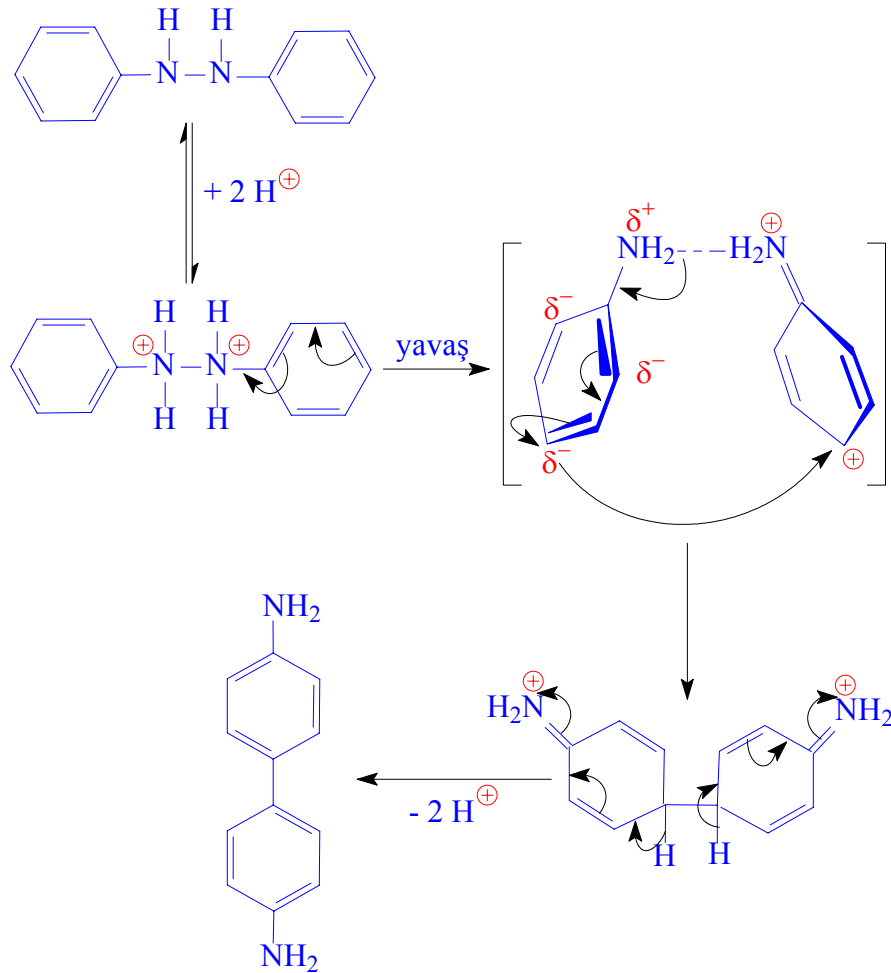
1. Mekanizma mono protonlanma üzerinden yürür. Bu mekanizmaya göre hidrazobenzenin -NH- gruplarından biri proton bağlayarak bir kation oluşturur. Bu sırada -NH₂⁺- grubunun bağ elektronlarını daha çok çekmesi sebebiyle -NH- grubu pozitifleşir. Her iki halka, rezonans sebebiyle negatif ve pozitifleşen *para* pozisyonlarından birbirlerine bağlanarak reaksiyon devam eder.

2. Mekanizma hidrazobenzenin her iki azot atomunun protonlanmasıyla oluşan dikasyon üzerinden yürür.

1. Mekanizmanın geçiş halinde, pozitif yük monoprotonlanmış hidrazinde delocalize olmuş durumdadır. 2. Mekanizmanın geçiş halinde ise pozitif yük, elektrostatik itme sonucu, diprotonlanmış hidrazinin *para*-konumundaki karbon ve azot atomlarında bulunur. Her iki geçiş hallerinde de N-N bağı koparken *para* pozisyonundaki negatif yüklü karbon diğer halkanın *para* pozisyonundaki pozitif yüklü karbona saldırır ve C-C bağı meydana gelir. Reaksiyon 1. mekanizmaya göre yürüdüğünde ürün olarak *orto*-benzidin meydana gelmesi mümkünken 2. mekanizma buna imkan

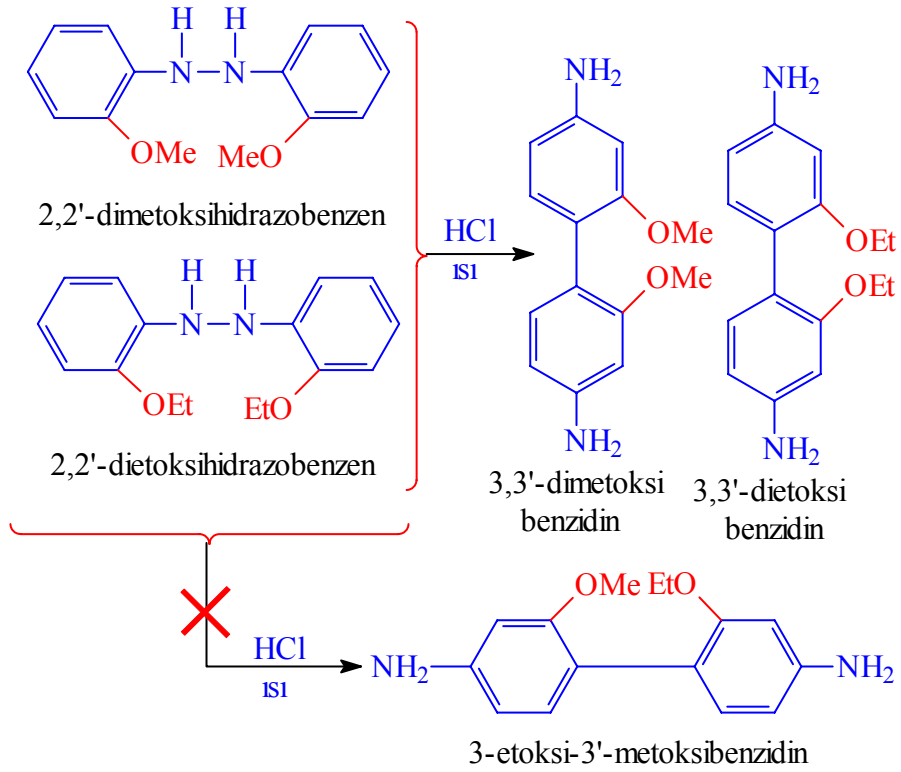
tanımaz. Benzidin çevrilmesinin daha çok 2. mekanizma üzerinden yürüdüğü söylenebilir.



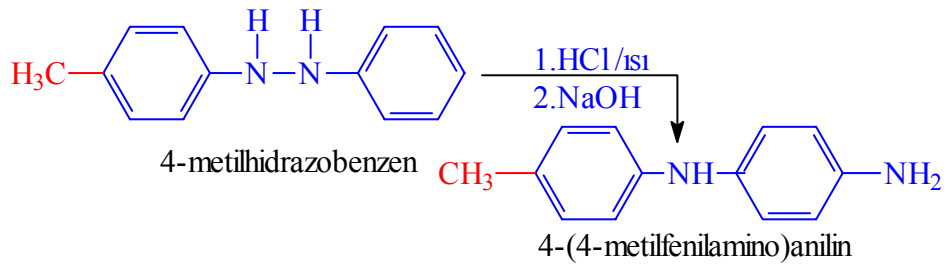


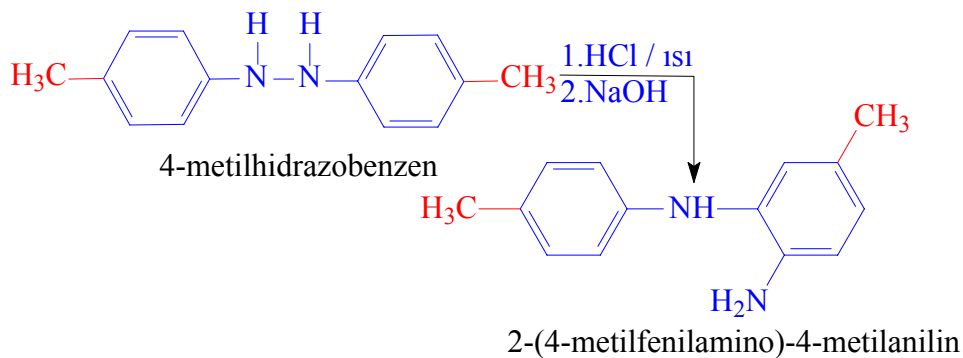
Problem 3.4. 4,4'-diamino-3,3'-dietilbifenil bileşimini benzenden başlayarak uygun reaktiflerle sentezleyiniz

Benzidin çevrilmesinin molekül içi olduğunu destekleyen deneyler de mevcuttur. Örneğin, 2,2'-dimetoksihidrazobenzen ve 2,2'-dietoksi hidrazobenzen aynı ortamda asitle etkileştirilerek benzidin çevrilmesine uğratıldığında yalnız 3,3'-dimetoksibenzidin ve 3,3'-dietoksibenzidin oluşurken 3-etoksi-3'-metoksibenzidin oluşmaz. Eğer reaksiyon moleküller arası çevrilmeyle yürüseydi muhakkak çevrilme ürünlerinden birinin 3-etoksi-3'-metoksibenzidin olması gerekirdi.



Eğer hidrazobenzenin halkalarından birinin veya ikisinin *para* pozisyonlarında süstitüent varsa çevrilme bir difenilamin oluşumuyla sonuçlanır. Bu tip reaksiyonlar *Semidin çevrilmesi* olarak adlandırılırlar.

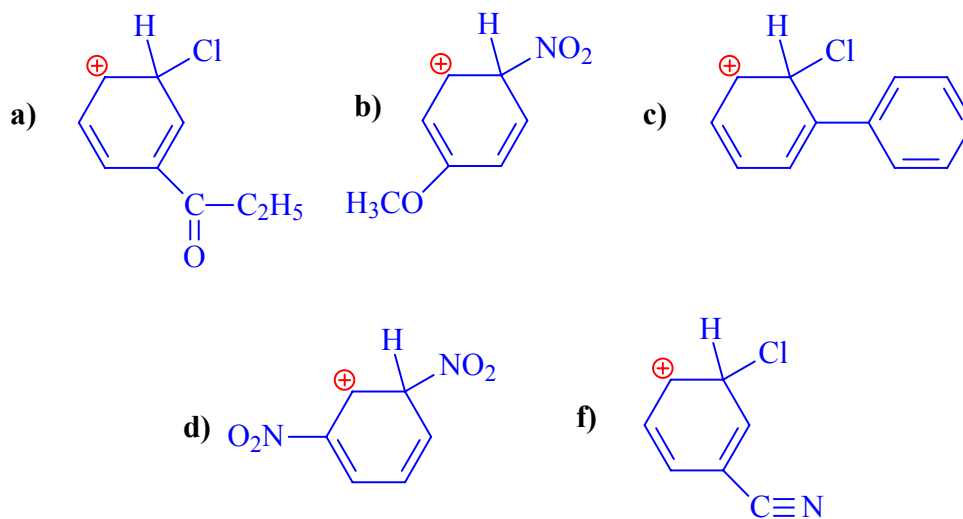




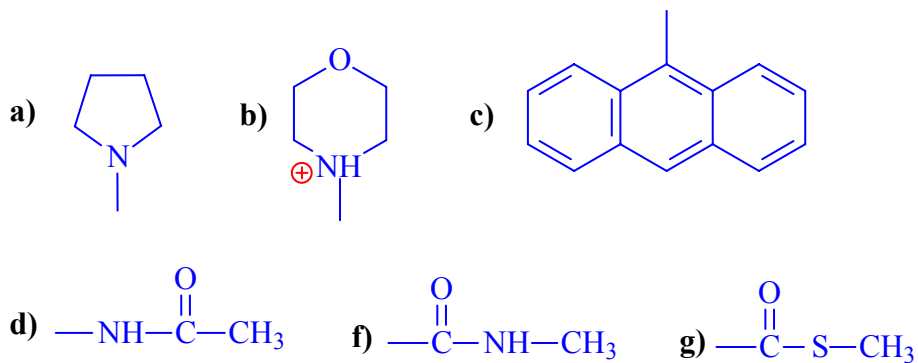
Problemler

Problem 3.5. 4-(4-izopropilamino)-3-izopropilanilin bileşiğini benzenden başlayarak uygun reaktiflerle sentezleyiniz

Problem 3.6. Aşağıda verilen araürünlerin rezonans yapılarını yazınız.



Problem 3. 7. Aşağıda verilen gruplar hangi tür yönlendiricidirler?



Problem 3. 8. Uygun reaktifler kullanarak 2,4-dinitroklorbenzenden 2,4-dinitrofrnilasetik asit sentezleyiniz.

Problem 3. 9. Benzen aşağıdaki reaktiflerle etkileştirilirse hangi bileşikler oluşur?

a) I: $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{AlCl}_3$
II: $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
III: der. $\text{KMnO}_4/\text{1s1}$
IV: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{NaOH}$

b) I: Sikloheksen/HF
II: $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
III: Zn/NaOH
IV: $\text{HCl}/\text{1s1}$

c) I: $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
II: $2\text{Zn}/4\text{HCl}$
III: Nitrozobenzen
IV: Fe

d) I: $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
II: H_2/Pt
III: $\text{CH}_3\text{C(=O)Cl}$
IV: $\text{HNO}_3/(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
V: $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$

Problem 3. 10. Benzeni uygun reaktiflerle etkileştirerek o-metoksianilin sentezleyiniz.