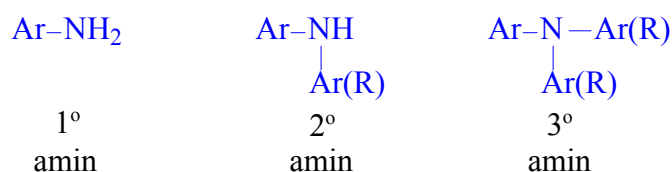


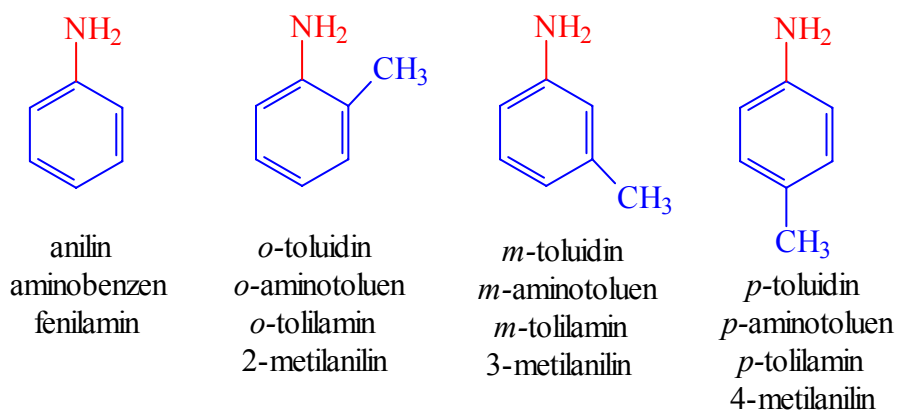
4.1. Giriş

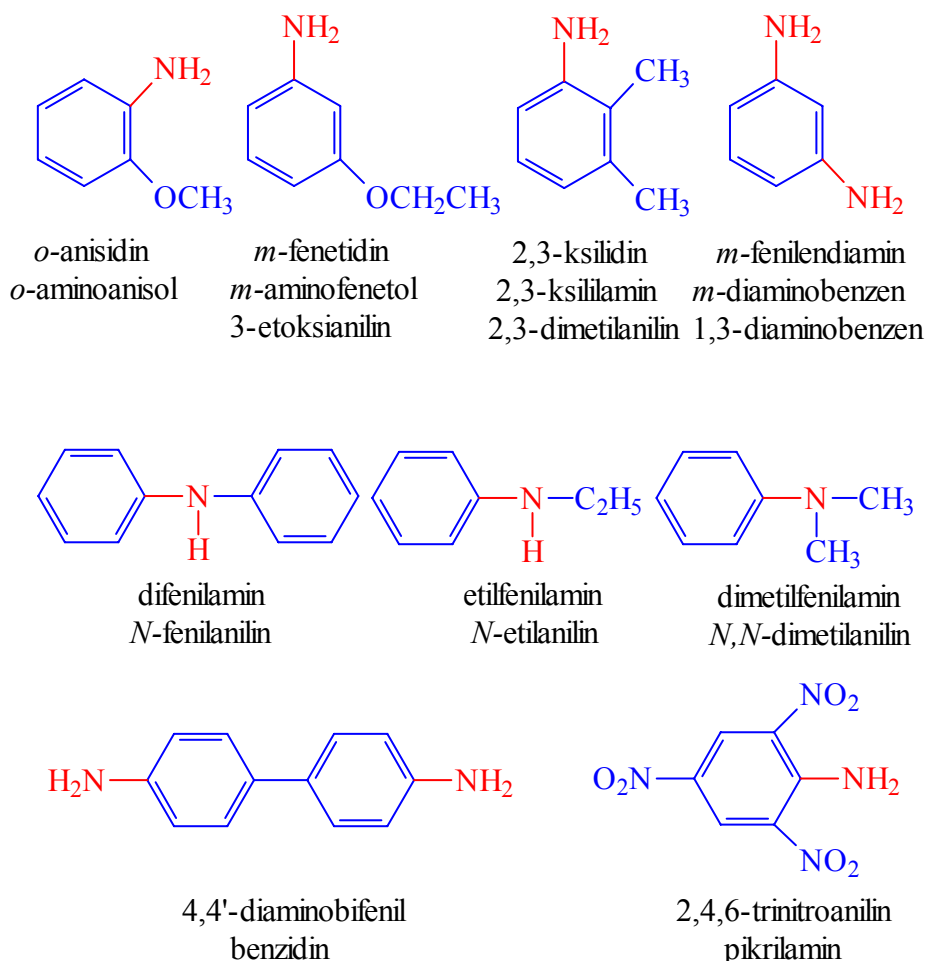
Amino grubunun doğrudan aromatik halkaya bağlı olduğu bileşiklere *aromatik aminler* denir. Bu bileşikler de alifatik aminler gibi *primer*, *sekonder* ve *tersiyer* olabilirler. Sekonder ve tersiyer aromatik aminlerde azot atomuna bağlı gruplardan biri aril olmak üzere diğer gruplar alkil ya da aril olabilir.



Primer aminler, genellikle aromatik hidrokarbonların amino türevleri veya arillendirilmiş amonyak olarak adlandırılırsa da yaygın adları daha çok kullanılır. Anilin türevi olarak adlandırma en yaygın kullanılan adlandırmadır.

Moleküllerinde birden fazla amino grubu içerenler ya hidrokarbon türevleri olarak, ya da hidrokarbon veya aril adının sonuna *diamin* getirilerek adlandırılırlar.



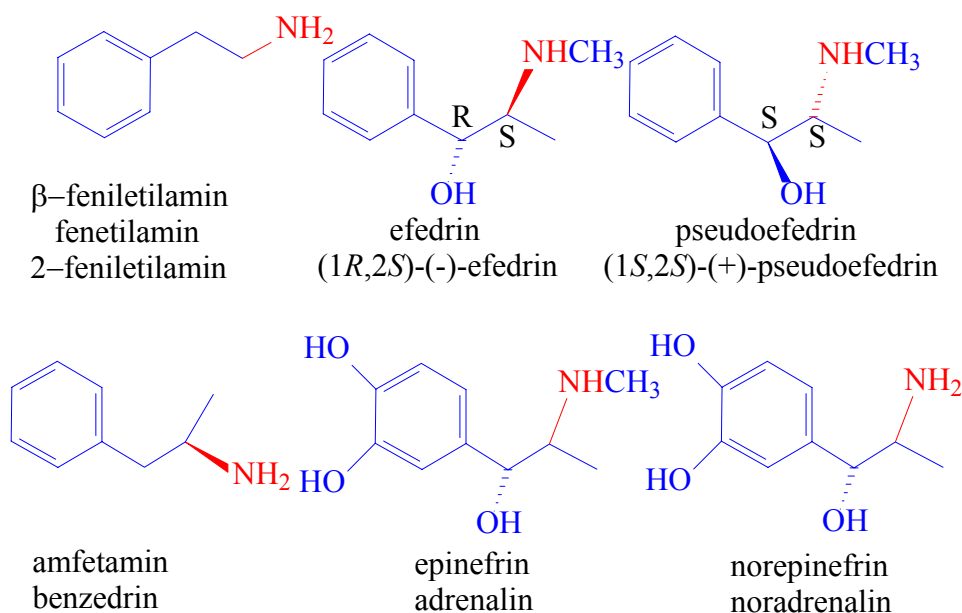


Problem 4.1. Adları verilen bileşiklerin formüllerini yazınız.

- a)** 4-etil-2,6-dinitroanilin **b)** 3,4-difloranilin
c) *N*-etil-*N*-metil-4-propilanilin
d) *N*-izopropilanilin **e)** *N,N*-dimetil-4-nitroanilin

Aromatik halkada ya da yan zincirde amino grubu taşıyan bazı bileşikler fizyolojik etkileri nedeniyle tıp bakımından önemli bileşiklerdir. Bu bileşiklerin en basit temsilcisi β -feniletılamin (fenetılamin) dir. Diğer bileşikler de fenetılamin türevi olarak kabul edildiklerinden bu grup bileşikler *fenetılaminler* olarak adlandırılırlar.

Bu bileşiklerden en çok bilinenler *efedrin*, *amfetamin* (benzedrin), *epinefrin* (adrenalin), *meskalin* ve *kloramfenikol* (kloromisetin) dir.



Bu bileşiklerin ortak yönü yan zincirinin β -konumunda bir amino veya alkil amino grubu taşımalarıdır. Bileşiklerin tümünde sempatik sinir sistemini uyarma, kalbi kuvvetlendirme ve kan basıncını artırma gibi ortak fizyolojik özellikler vardır. Bazıları bitkilerde, bazıları hayvansal organizmalarda bulunur ve çeşitli kimyasal reaksiyonlarla sentezlenebilirler.

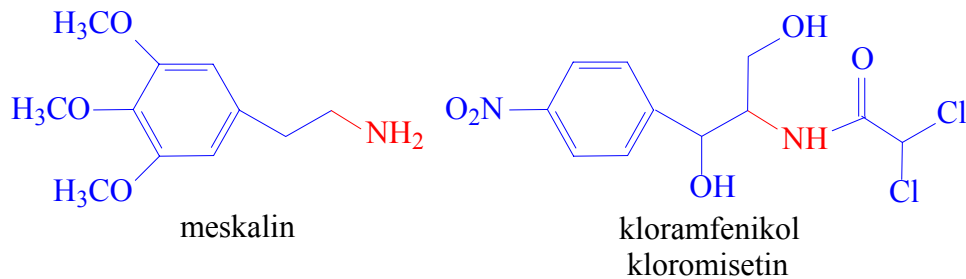
İnsan vücudunun, sempatik sinir sisteminin iki doğal uyarısı (savaşmak ya da kaçmak) *norepinefrin* (amino grubunda metil taşımayan epinefrin) ve *epinefrin* (adrenalin) dir. Norepinefrin ve epinefrin gibi sempatik alıcılara (reseptör) etki eden bütün β -feniletilaminler *sempatomimetik aminler* olarak da adlandırılırlar. Çünkü bunların etkileri bir dereceye kadar norepinefrin ve epinefrinin fizyolojik etkilerine benzer (“mimic” = taklitçi). Epinefrin veya adrenalin, böbrek üstü bezinin kana salgıladığı bir hormondur. Kan basıncını arttırdığı gibi, karaciğerdeki glikojenin glukoza hidrolizini de katalizler. Doğal ürün optikçe aktiftir ve polarize ışığı sola çeviren epinefrin ilk sentez edilen hormondur.

Milattan çok önce, *efedrin* Çinde *ma-huang* (*aphedra vulgaris*) bitkisinden ekstrakte ediliyor ve ilaç olarak kullanılıyormuş. Bugün burun damlalarında geniz açıcı olarak ve soğuk algınlığı ilacı olarak kullanılmaktadır. Efedrin şişmiş geniz zarlarının büzülmesine ve geniz salgılarının azalmasına yardımcı olur. Aşırı miktarda alınırsa sinirlilik ve uykusuzluğa sebep olur.

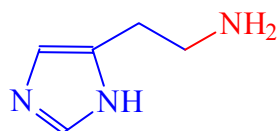
Amfetamin sinirlilik ve uykusuzluğa neden olan sentetik bir uyarıcıdır. İştah kesici de olduğundan, bazı aşırı şişmanlık hallerinde doktor tarafından iştah azaltıcı olarak verilir. Diğer bir çok semptomimetik aminler gibi, amfetamin de bir kiral karbon taşır ve bir çift enantiyomeri vardır. Bu enantiyomerlerden daha etkin olanı sağa çeviren enantiyomer olup *deksedrin* olarak adlandırılır.

*Peyot kaktüsü*nden izole edilen ve sanrıya (renkli ve sisli hayaller görme=halüsinasyon) neden olan *meskalin*, Meksikada ve Amerikada Kuzeybatı Kızılderililerinin dini ayinlerde yüzlerce yıldır kullanılmaktadır.

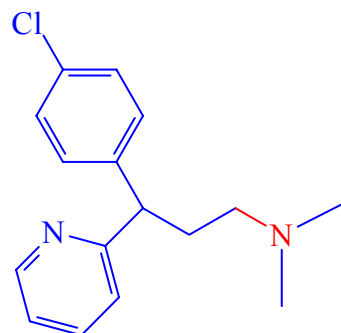
Kloramfenikol, sentez edilen ilk antibiyotiktir ve bazı bakteri ve virüs cinsleri üzerine etkilidir. Özellikle tifüs tedavisinde kullanılır



Başka bir zehirli amin olan histamin vücudun bütün dokularında proteinlere bağlanmış olarak bulunur. Histaminin serbest kalması allerjik reaksiyonlara ve soğuk algınlığına sebep olur. Klorfeniramin bir antihistamindir ve soğuk algınlığı tedavisinde ilaç bileşeni olarak kullanılır.



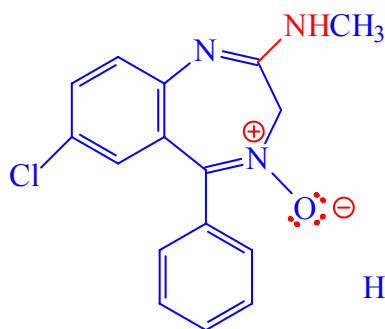
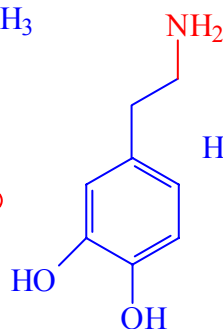
histamin



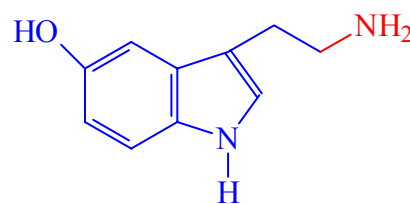
klorfeniramin

Klördiazepoksit yedili bir halka içeren ilginç bir bileşiktir ve en çok kullanılan yatıştırıcılardan biridir.

Dopamin ve seratonin beyindeki önemli sinir ileticileridir. Beyinde dopamin düzeyindeki anormallikler, Parkinson hastalığı dahil, pek çok hastalığa neden olur. Dopamin, hareketlerin, duyguların ve motivasyonun kontrolünde ve düzenlenmesinde başlıca rol oynar. Seratoninin mental olaylarda oldukça önemli bir rolü olduğu, zihinsel aktiviteleri artırdığı sanılmaktadır. Şizofreni gibi zihinsel bozuklukların seratonin metabolizmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir.

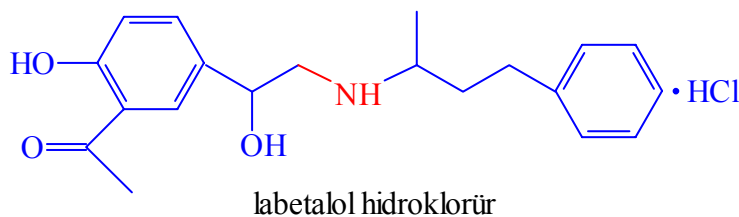
klördiazepoksit
librium

dopamin

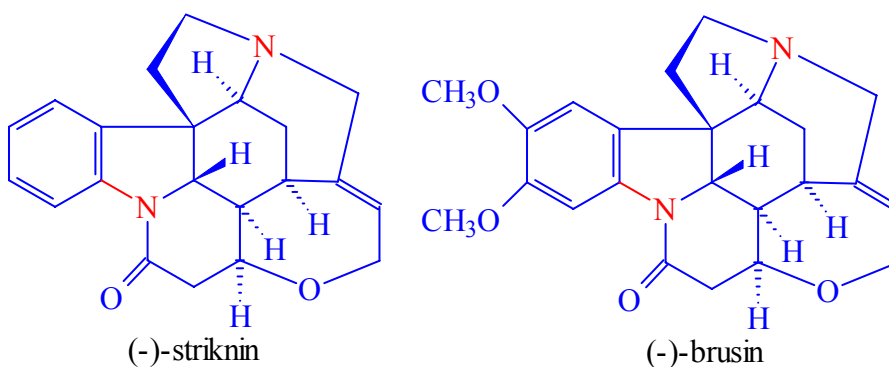


seratonin

Labetalol adıyla satılan labetalol hidroklorür kan basıncını ve hipertansiyonu kontrol eden bir ilaç olarak kullanılır. Molekülün bir fenetilamin türevi olduğuna dikkat ediniz

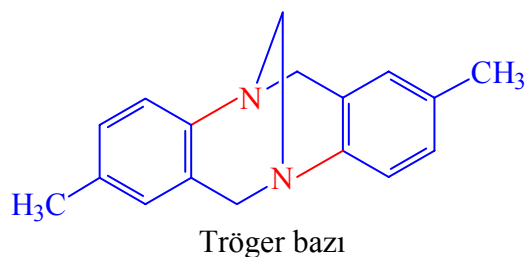


Kiral aminlerin tek enantiyomerleri genellikle bitkilerde bulunur. Bazı özelliklerinden dolayı bu aminlerin bazıları, rasemik karboksilli asitlerin ayrılmasında kullanılırlar. Asyada yetişen, *strychnos nuxvomica* ağacının tohumlarından izole edilen *strychnin* {(1*R*, 11*R*, 18*S*, 20*S*, 21*S*, 22*S*)-12-oksa-8,17-diazaheptasiklo[15.5.0^{1,8}.0^{2,7}.0^{15,20}]tetrakoza-2,4,6,14-tetraen-9-on} böyle aminlere bir örnektir. Strychnin merkezi sinir sistemi için oldukça zehirli bir uyarıcıdır. Laboratuvarlarda enantiyomerlerin ayrılmasında kullanılmasının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır. Enantiyomerlerin ayrılmasında kullanılan bir diğer bileşik de *brusin*dir.



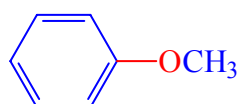
Kiral karbon atomları olduğu gibi kiral azot atomları da mevcuttur. Bir amin azotu üç farklı grup taşıyorsa ve iki ayna görüntüsü arasındaki dönüşümler engellenmiş ise, bu durumda bileşiğin bir çift enantiyomeri

izole edilebilir. *Tröger bazı* bu tür bileşiklere örnektir. İki azot atomu arasında yer alan metilen köprüsü, ayna görüntüleri arasındaki dönüşümleri engellediği için Tröger bazının bir çift enantiyomeri vardır.



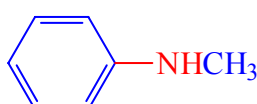
4.2. Aromatik Aminlerin Fiziksel Özellikleri

Primer ve sekonder aminler kendi molekülleri arasında hidrojen bağı oluşturabilen bileşiklerdir. N...HN hidrojen bağı, O...HO hidrojen bağından daha zayıftır, çünkü azot atomu oksijen atomundan daha düşük elektronegatifliğe sahip bir atomdur ve N-H bağı daha az polardır. Bu zayıf hidrojen bağları, aminlerin hidrojen bağı yapmayan bileşiklere göre daha yüksek sıcaklıkta kaynamalarına sebep olur fakat, daha kuvvetli hidrojen bağı yapan OH gruplu bileşiklerden daha düşük sıcaklıkta kaynarlar.



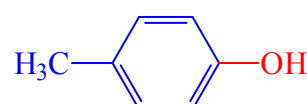
anisol

kn (°C): 155



N-metilanilin

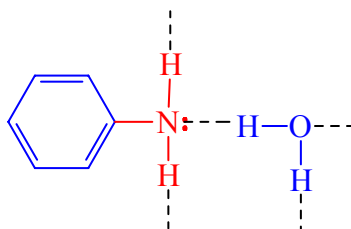
196



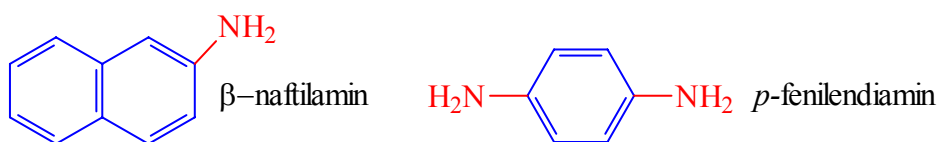
p-metilfenol

202

Hidrojen bağı yapma özelliğine sahip olsalar da hidrofobik aril grubu taşıdıkları için aromatik aminlerin sudaki çözünürlükleri yüksek değildir. En küçük aromatik amin olan anilinin sudaki çözünürlüğü 3.7 g/100 ml dir. Aril grubunun büyümesiyle çözünürlük daha da azalır.

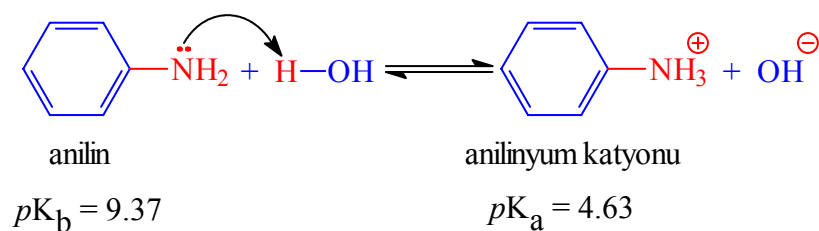


Aromatik aminler, alifatik aminler kadar kötü kokulu değildirler. Bununla birlikte, anilin ve diğer aril aminler çok zehirlidir ve cilde nüfuz edebildiklerinden özellikle tehlikelidirler. β -naftilamin (2-naftilamin) gibi bazı aril aminler ise kanserojen, fenilendiaminler ise mutagenetiktir.



4.3. Aromatik Aminlerin Bazlığı

Aromatik aminler, amonyak gibi, elektron çiftlerini elektron eksikliği olan atom, iyon ya da moleküllere verebilirler. Sulu çözeltilerde zayıf bir baz olarak davranırlar ve tersinir bir asit-baz reaksiyonuyla sudan bir proton alırlar.

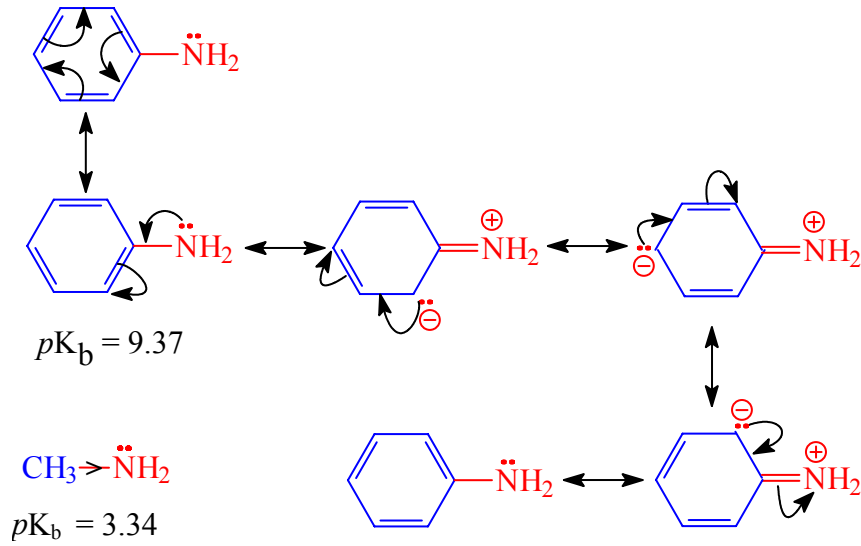


Anilin ve diğer aromatik aminlerin bazlık kuvvetleri zayıf baz olan alifatik aminlerin bazlık kuvvetlerinden çok daha küçüktür[‡].

Molekül yapılarını dikkate alarak aromatik aminlerin alifatik aminlerden neden daha zayıf baz oldukları açıklanabilir. Aminlerin bazlığından sorumlu olan amin azotu üzerindeki ortaklanmamış elektronlardır. Amin azotu üzerindeki elektron yoğunluğu ne kadar yüksekse bu elektronlarla proton bağlama yetenekleri, dolayısıyla bazlıkları o kadar büyük olacaktır. Amin azotu üzerindeki elektronlar bağlı gruplarla rezonansa girerse elektron yoğunluğu azalacağından bazlık düşer. Eğer bağlı gruplar amin azotu üzerindeki elektron yoğunluğunu artırıcı bir etkiye sahipse bazlık yükselir. Alkil aminlerde azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğu yüksektir. Çünkü alifatik aminlerde elektronlar hem azot atomu üzerinde lokalize durumdadır hem de alkil grupları induktif olarak elektron iterek elektron yoğunluğunu arttırmaktadır. Aşağıda anilin için gösterilen rezonans yapılarından anlaşılabilceği gibi, aril aminlerde azot atomu üzerindeki elektronlar aromatik halkanın π -sistemiyle rezonans halindedir. Elektron vererek rezonansa katılma azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu azalttığından bazlık düşer. Ayrıca $-NH_2$ grubunun bağlı olduğu karbon atomu sp^2 hibritleşmesi yaptığından alifatik aminlerdeki sp^3 hibritleşmesi yapan alkil karbonuna göre daha çok elektron çeker ki bu da bazlığın daha da düşmesine sebep olur.

Anilinde rezonansın varlığı C-N bağındaki kısalmadan da anlaşılabilir. Alifatik aminlerdeki C-N bağ uzunluğu 1.47 Å iken anilindeki 1.40 Å dur. Bağdaki bu kısalmaya azot atomunun bağlı olduğu karbonun sp^2 hibritleşmesinin katkısı olmakla beraber daha önemli etki azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronların halkanın π -sistemine sunulmasıyla gerçekleşen rezonanstır. Bu rezonans C-N bağına kısmi bir çift bağ karakteri kazandırır.

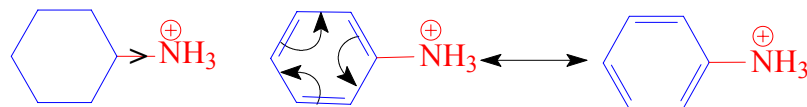
[‡] Amonyak (NH_3), metilamin (CH_3NH_2) ve anilinin ($C_6H_5NH_2$) pK_b değerleri sırasıyla 4.75, 3.34 ve 9.38 dir. Bazı kaynaklarda bazlıkların karşılaştırılması için aminin pK_b değeri yerine konjuge asidinin pK_a değerleri verilir. Bu tür sabitlerle karşılaştırma yaparken, basit bir bağıntı olan $pK_b = 14 - pK_a$ eşitliği dikkate alınmalı ve bir amin ne kadar kuvvetli baz ise onun konjuge asidinin o kadar zayıf ve pK_a değerinin de o kadar büyük olacağı sonucu çıkarılmalıdır



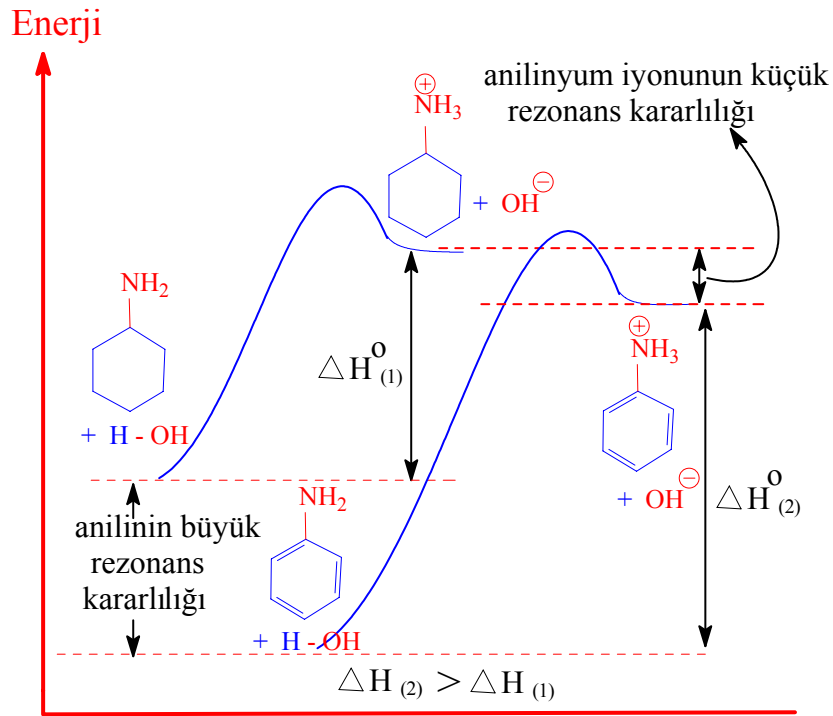
Aminlerin bazlık kuvvetleri farklı bir yaklaşımla da karşılaştırılabilir;

1. Eğer serbest amin, katyonundan daha kararlıysa, amin zayıf bazdır.
2. Eğer katyon serbest aminden daha kararlıysa, amin kuvvetli bazdır.

Azot atomuna alkil grubu gibi elektron verici bir grup bağlıysa, proton bağlayarak amonyum iyonuna dönüşen aminde azot atomu üzerindeki pozitif yük alkil grubunun indüktif etkisiyle azaltılacağından katyonun kararlılığı artar, buna bağlı olarak bazlık kuvveti de artar. Aromatik aminlerde, örneğin anilinde $-NH_2$ grubunun proton bağlamasıyla meydana gelen anilinyum iyonunun aromatik halkayla rezonansa girmesi mümkün değildir (azot beş bağ yapamaz). Yani, daha çok rezonans sınır



yapısına sahip olan anilin anilinyum katyonuna göre daha karardır. Anilinyum iyonunun rezonans kararl olmaması, molekülün anilin yapısında kalma eğilimini artırır ki bunun sonucu olarak bazlık düşer. Şekil 4.1 de sikloheksilamin ve anilinin protonlanması ile oluşan katyonların enerjilerinin kabaca karşılaştırılması gösterilmiştir. Anilinyum katyonunun oluşması daha büyük enerji gerektirdiğinden bazlık daha düşüktür.



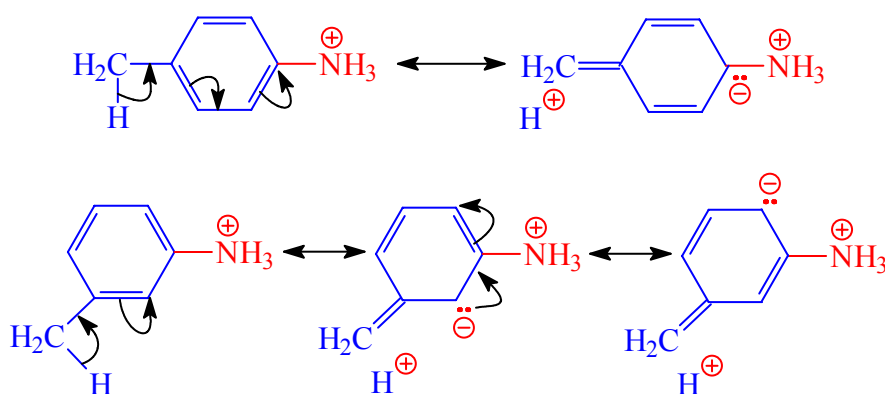
Şekil 4.1. Sikloheksilamin ve anilinin su ile reaksiyonlarında entalpi değişimi

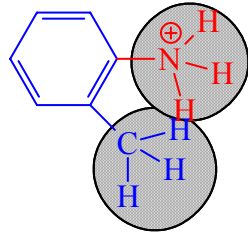
Anilin türevlerinde, bazı gruplar Şekil 4.1 de gösterilen $\Delta H^\circ_{(2)}$ değerini küçültürken bazıları bu değer büyümeye sebep olur. $\Delta H^\circ_{(2)}$ değerini küçülten grupları taşıyan anilin türevleri anilinden daha kuvvetli baz özelliği gösterirken, $\Delta H^\circ_{(2)}$ değerinin büyümeye sebep olan grupları taşıyan anilin türevleri aniline göre daha zayıf baz karaktere sahiptirler. Tablo 4.1 de bazı süstituentlerin bazlık üzerine etkileri verilmiştir.

Toluidinlerin bazlık kuvvetleri incelenirse *meta* ve *para*-toluidinlerin pK_b değerlerinin anilinin pK_b değerinden daha küçük olduğu diğer bir ifadeyle daha kuvvetli baz oldukları görülebilir. Bir alkil grubu olan metil grubu elektron verici bir grup olduğundan NH_2 grubunun proton bağlamasıyla oluşan kationun kararlılığını artırarak ΔH° değerinin küçülmesine ve bazlık kuvvetinin artmasına yardımcı olur. Metil grubunun *para* konumunda olması halinde halkaya sunduğu elektronlar doğrudan $-NH_3^+$ grubunun bağlı olduğu karbona gittiğinden kationu daha kolay kararlı kılar ve bazlık daha çok artar. Metil grubu *orto* konumunda bulunduğu anda ise sterik etkisi elektronik etkisinden daha baskın olduğundan anilinyum kationunun kararlılığını azaltır ve bazlık beklenenin aksine düşer.

Tablo 4.1. Bazı anilin türevlerinin bazlık kuvvetleri.

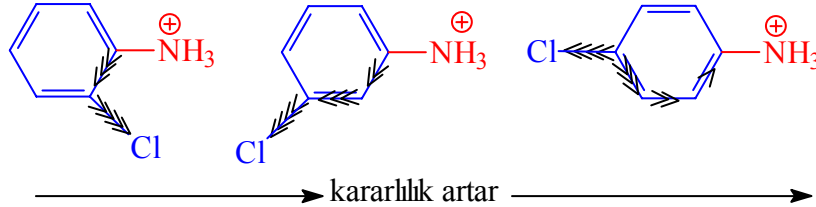
Bileşik	pK_b	Bileşik	pK_b
Anilin	9.37	<i>o</i> -Nitroanilin	14.28
<i>o</i> -Toluidin	9.62	<i>m</i> -Nitroanilin	11.15
<i>m</i> -Toluidin	9.33	<i>p</i> -Nitroanilin	13.02
<i>p</i> -Toluidin	8.93	<i>o</i> -Metoksianilin	9.51
<i>o</i> -Kloranilin	11.38	<i>m</i> -Metoksianilin	9.80
<i>m</i> -Kloranilin	10.68	<i>p</i> -Metoksianilin	8.71
<i>p</i> -Kloranilin	10.19	<i>o</i> -Hidroksianilin	9.28
<i>N</i> -Metilanilin	9.60	<i>m</i> -Hidroksianilin	9.83
<i>N, N</i> -Dimetilanilin	9.62	<i>p</i> -Hidroksianilin	8.50





sterik engel anilinyum katyonunun kararlılığını azaltır, *o*-toluidinin bazlığı aniline göre düşer

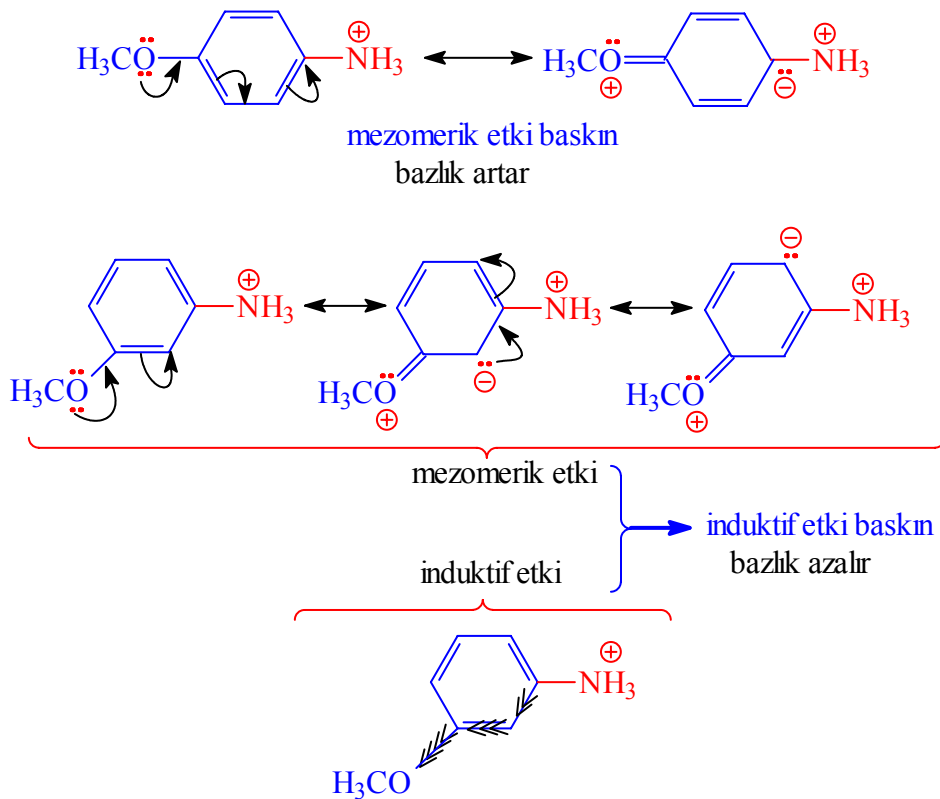
Kloranilinlerin bazlık kuvvetleri, klorun amino grubundan uzaklaşmasıyla artar. Bilindiği gibi, halojenler indüktif olarak halkadan elektron çekerler. İndüktif etki sonsuz olmayıp üçüncü dördüncü bağdan sonra etkisi kaybolduğundan -NH_3^+ grubunun bağlı olduğu karbondan uzaklaştıkça klorun etkisi azalır, buna paralel olarak anilinyum iyonunun kararlılığı artar ve bazlık artar. Diğer halojenler gibi, klor da aromatik halkayı deaktive ettiğinden, kloranilinlerin bazlığı anilinin bazlığından düşüktür.



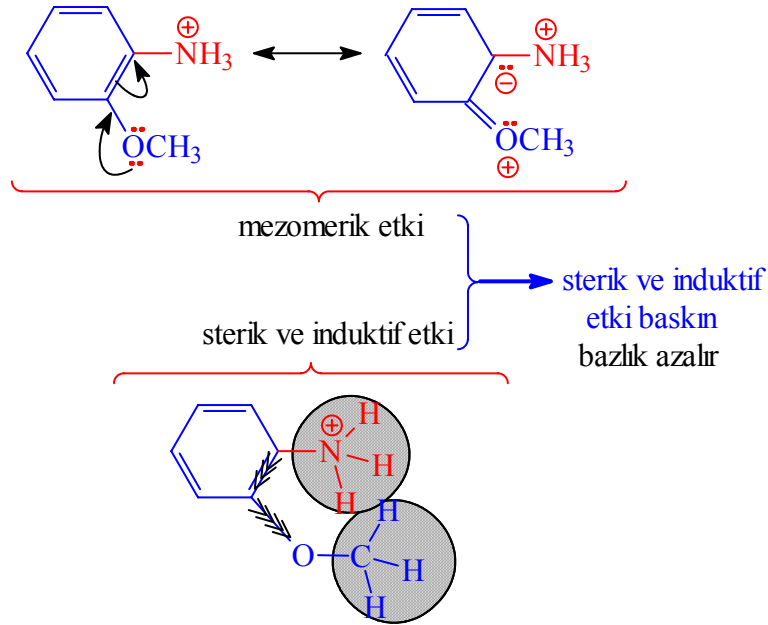
Nitro grubu gerek indüktif gerekse mezomerik etkiyle çok kuvvetli elektron çeken bir grup olduğundan, nitroanilinlerin bazlığı oldukça düşüktür. Mezomerik etkinin *orto* ve *para* konumlarında daha etkin olmasından dolayı *o*- ve *p*-nitroanilinlerin bazlığı *m*-nitroaniline göre daha çok düşer.

Metoksianilinlerden yalnız *para* izomerin bazlığı anilinin bazlığından yüksektir. Mezomerik olarak halkaya elektron vererek halkanın aktivitesini artıran metoksi grubunun bazlığı artırması beklenir. Yalnız *para* konumunda bulunan metoksi grubu aniline göre bazlığı arttırmıştır. Metoksi

grubunu halkaya bağlayan oksijen atomu elektronegatif atomlardan biridir. Bu sebeple, mezomerik olarak halkaya elektron verirken aynı zamanda induktif olarak halkadan elektron çeker. *Meta* konumunda bulunan metoksi grubu mezomerik olarak, kendine göre, daha çok *orto* ve *para* konumlarını



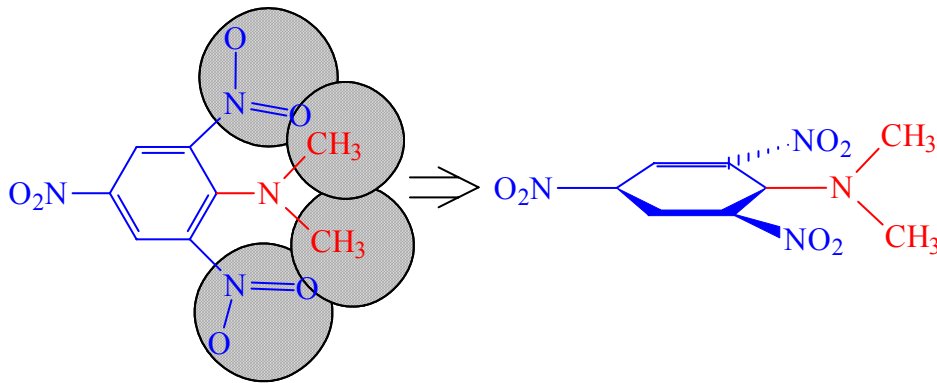
elektronca zenginleştirir, fakat NH_3^+ grubu bu konumlarda yer almadığından anilinyum katyonunun kararlılığına önemli bir katkı sağlayamaz. NH_3^+ grubundan fazla uzakta bulunmayan metoksi grubunun induktif etkisi anilinyum katyonunun kararlılığının azalmasına ve bazlığın düşmesine sebep olur. *o*-Metoksianilinde ise metoksi grubunun induktif etkisine ilave olarak sterik etkisi de ortaya çıkar. Sterik etki metoksi grubunun mezomerik etkisini göstermesini engellediğinden bazlığın artmasına katkı sağlayamaz hatta sterik ve induktif etkilerin daha baskın olmasından dolayı bazlık az da olsa azalır.



Hidroksianilinlerdeki bazlık kuvveti hemen hemen metoksianilinlerde olduğu gibidir. Yalnız, *o*-hidroksianilinde sterik etki *o*-metoksianilindeki sterik etkiden daha az olduğu için, mezomerik etki biraz daha etkin hale gelir ve bazlık az da olsa artar.

N-metilanilin ve *N,N*-dimetilanilinde, metil grubu elektron verici bir grup olduğundan, her metil grubunun bazlığı biraz daha arttırması beklenir fakat, beklenenin aksine her metil grubu bazlığın biraz daha azalmasına sebep olmuştur. Burada metil gruplarının azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu artırma etkisi mevcut olmakla beraber, moleküle her metil grubu katılışyla daha büyük bir molekül olduğundan anilinyum katyonunun çözücü molekülleri tarafından sarılması (solvasyon) güçleşir. Solvasyon iyon kararlılığında önemli bir faktördür. Büyük moleküllerin çözücü molekülleri tarafından sarılıp kararlı hale getirilmesi daha zor olduğundan oluşumları da zorlaşır ve artması beklenen bazlık kuvveti düşer.

Yukarıda verilen örneklerde sterik etkiden dolayı bazı grupların bulundukları konumlara bağlı olarak etkilerinin farklı olduğu ifade edildi. Sterik etkinin küçümsenmeyecek derecede önemli olduğunu görmek için 2,4,6-trinitroanilin ve *N,N*-dimetil-2,4,6-trinitroanilin bazlıklarının incelenmesi ilginç olacaktır. *N,N*-dimetil-2,4,6-trinitroanilin 2,4,6-trinitroanilinden 40 bin kat daha kuvvetli bazdır. İki bileşik arasında azot atomuna bağlı iki metil grubu farklıdır. İki metil grubunun bazlık üzerine bu derece etkili olmadığını amonyak ve dimetilaminin bazlıklarını karşılaştırarak görmek mümkündür. Amonyak ve dimetilamin için pK_b değerleri sırasıyla 4.76 ve 3.23 dür. pK_b değerlerinden görülebileceği gibi, metil gruplarının etkisiyle bazlık 40 bin kat artmaz. *N,N*-dimetil-2,4,6-trinitroanilin 2,4,6-trinitroanilinden çok daha bazik oluşunun sebebi azot atomu üzerinde bulunan metil gruplarının sterik etkisidir. Aşağıdaki şekilden de görülebileceği gibi, azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmış



elektronların aromatik halkayla rezonansa girebilmesi için bu elektronların aromatik halkanın π -sistemiyle paralel duruma gelmesi gerekir. Bunun mümkün olması için nitro ve metil grupları aynı düzlemde yer almalıdır fakat sterik engel buna izin vermez. Aromatik halkayla rezonansa girmeyen ortaklanmış elektronlar *N,N*-dimetil-2,4,6-trinitroanilinde bazlığın beklenenden daha fazla artmasına sebep olur.

4.4. Aromatik Aminlerin Elde Edilişi

Alifatik aminlerin elde edilışinde olduğu gibi, alkil halojenürlerin NH_3 , 1° amin veya 2° aminlerle verdiği nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları ile aromatik aminler sentezlenemez. Bir aril halojenür kullanarak Gabriel ftalimit yöntemi ve Hinsberg reaksiyonlarıyla da elde edilemeleri mümkün değildir. Çünkü, halojenler aromatik halkaya laboratuvar şartlarında nükleofillerle yer değiştiremeyecek kadar sağlam bağlanmışlardır. Bununla birlikte, azot atomu üzerinde alkil grubu taşıyan sekonder ve tersiyer aromatik aminler bu yollarla sentezlenebilirler.

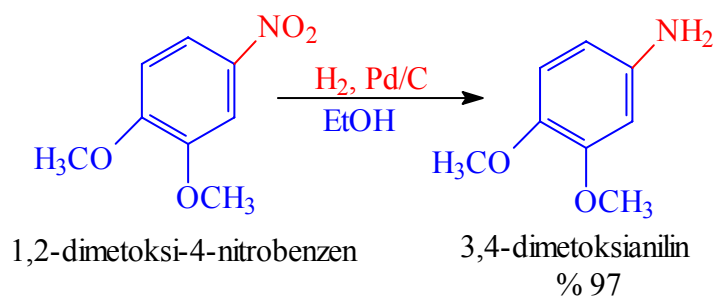
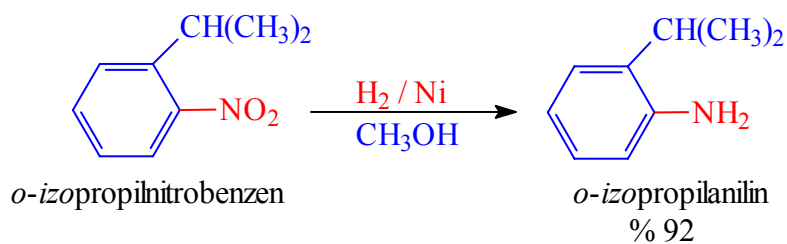
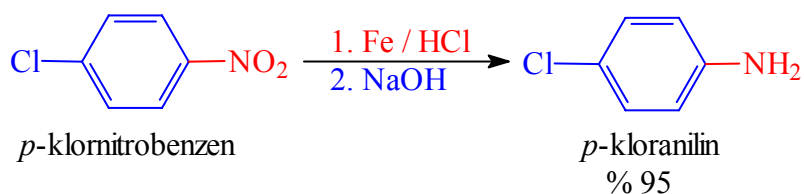
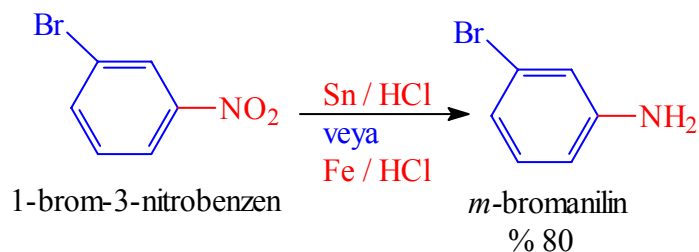
Aromatik aminlerin elde edilışinde en çok kullanılan iki yöntem vardır. Bunlardan ilki aromatik nitro bileşiklerinin ve nitro bileşiklerinin kısmi indirgenme ürünleri olan nitrozo, hidroksilamino, azoksi, azo ve hidrazo bileşiklerinin uygun reaktiflerle indirgenmeleri yöntemidir (aromatik nitro bileşikleri bölümünde incelendi).

Diğer yöntem ise, halojene göre *orto* ve *para* konumlarında nitro grubu ve benzeri güçlü elektron çekici grupları taşıyan aril halojenürlerin amonyakla etkileştirilmesidir (nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonları bölümünde incelendi).

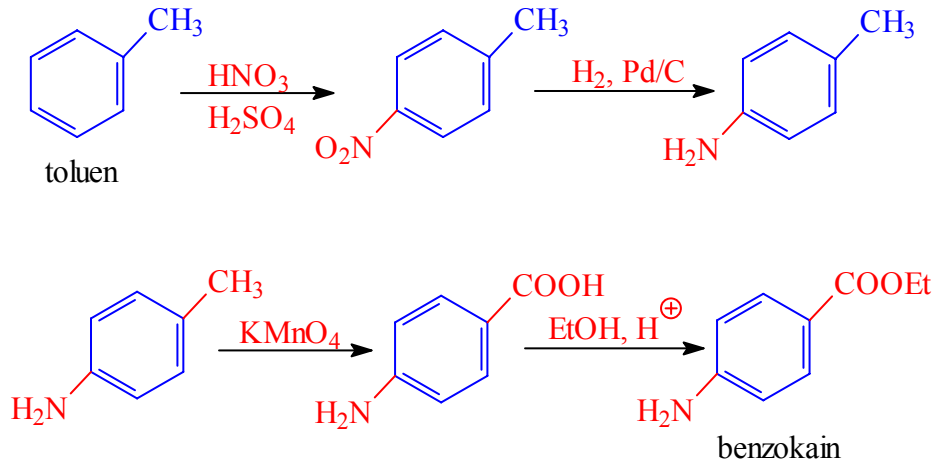
Aşağıda bu iki yöntem ve diğer sentez yöntemleriyle ilgili örnekler verilmiştir.

4.4.1. Aromatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesiyle Aromatik Aminlerin Sentezi

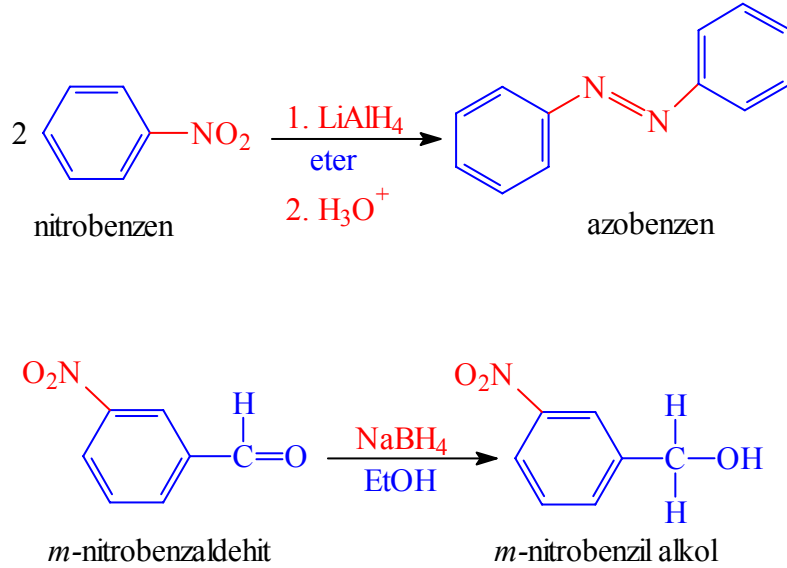
Primer aromatik aminler hemen hemen daima nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle elde edilir. Aromatik nitro bileşikleri bölümünden hatırlanabileceği gibi, en çok kullanılan indirgeme reaktifleri, $\text{Sn} + \text{HCl}$; $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$; $\text{Fe} + \text{HCl}$; $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4(\text{az})$; $\text{Zn} + \text{CH}_3\text{COOH}$ ve katalitik hidrojenasyondur.



Benzokain, çoğu merhemlerde bulunan lokal anestetik bir bileşiktir. Bu bileşik toluenden çıkılarak nitrotoluen üzerinden aşağıda verilen bir seri reaksiyonla sentezlenir.

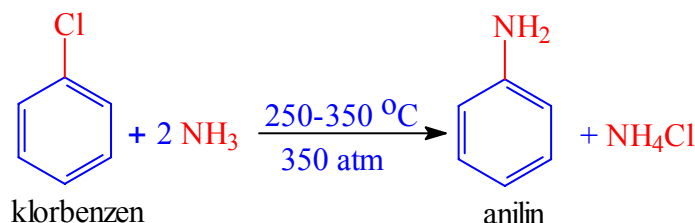
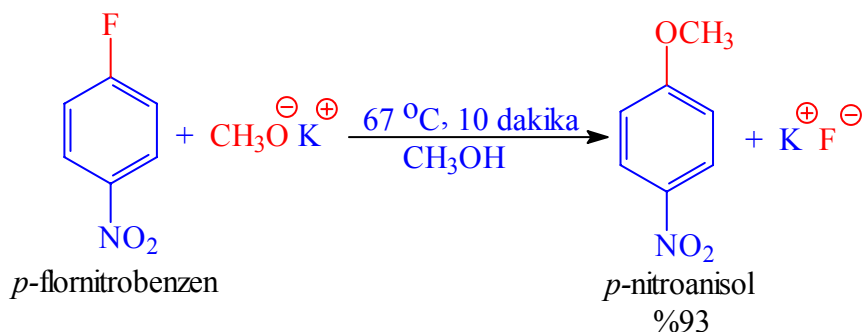


İndirgeme reaksiyonlarında sıkça kullanılan LiAlH_4 ve NaBH_4 reaktifleri nitro bileşiklerini aminlere indirmek için kullanılmaz. Çünkü bu bileşiklerden LiAlH_4 nitro bileşiğini azo bileşiğine dönüştürürken NaBH_4 nitro grubuna etki etmez.



4.4.2. Aril Halojenürlerden Aromatik Aminlerin Sentezi

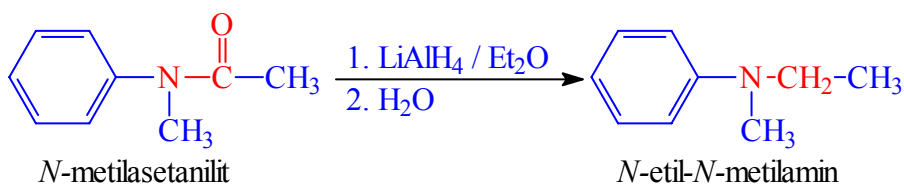
Bu reaksiyonlar aril halojenürler bölümünde ayrıntılarıyla incelendiği için burada yalnız birkaç örnek verilecektir. Elektron çekici süstituent taşımayan aril halojenürler yüksek sıcaklık ve basınç altında amonyak ve sodyum amitle etkileştirilirse benzin mekanizmasıyla anilin elde edilir. Eğer aril halojenür, halojene göre *orto* ve *para* konumlarında kuvvetli elektron çekici gruplar taşıyorsa daha ılımlı şartlarda bile amonyak ile anilin türevleri elde edilebilir. Bu reaksiyon S_NAr mekanizmasıyla yürür.



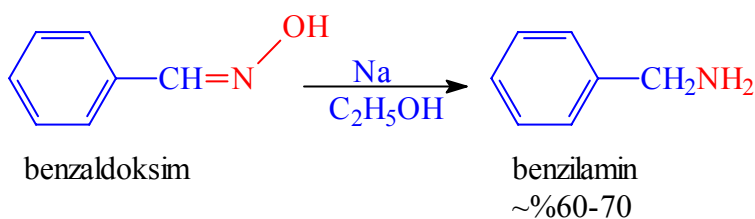
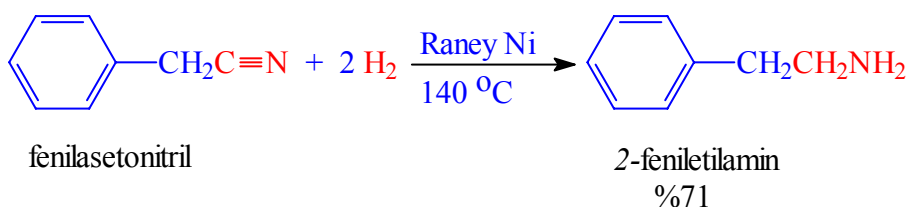
4.4.3. Bazı Doymamış Azot Bileşiklerinin İndirgenmesiyle Aromatik Aminlerin Sentezi

Amitlerin, nitrillerin, izonitrillerin ve oksimlerin uygun şartlarda indirgenmesiyle aminler elde edilir.

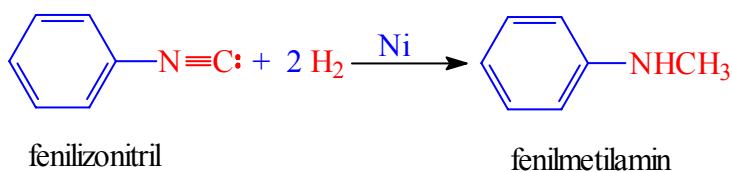
Amitler, N-süstitüe amitler ve N,N-disüstitüe amitlerin LiAlH₄ ile indirgenmesinden, sırasıyla 1°, 2° ve 3° aminler oluşur.



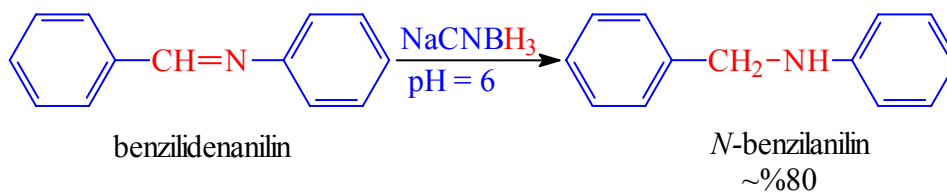
Genellikle, nitriller Raney-Ni katalizörlüğünde indirgenirken oksimler alkol içerisinde metalik sodyumla aminlere dönüştürülür.



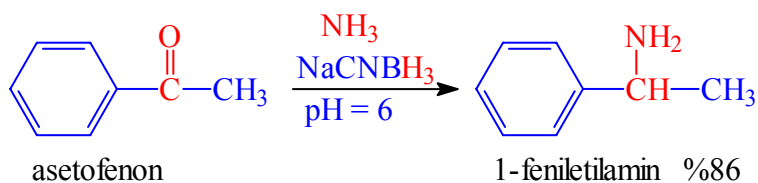
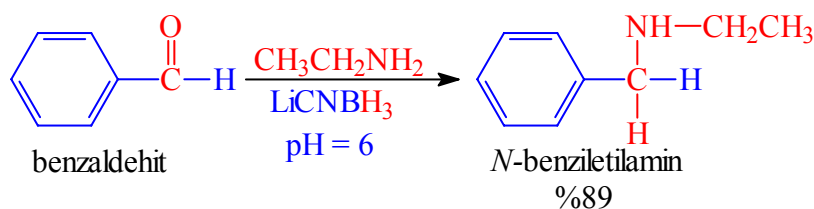
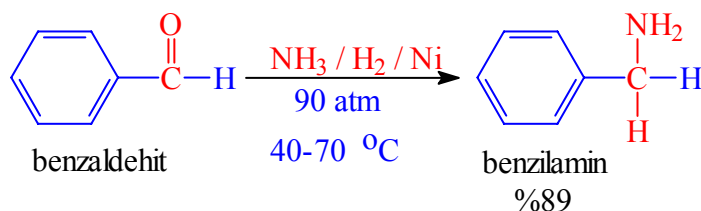
İzonitriler de katalitik hidrojenasyonla indirgenir ve sekonder aminleri oluştururlar.

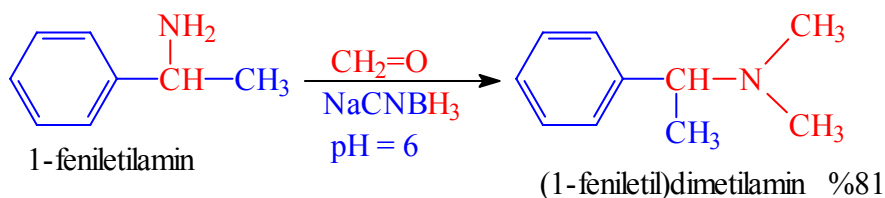


Schiff bazlarından aldiminler indirgenirse sekonder aminler ketiminler indirgenirse tersiyer aminler elde edilir. Reaksiyonda sodyum siyanoborhidrür, NaCNBH₃, kullanılacak olursa iyi bir verimle indirgenme reaksiyonu gerçekleştirilebilir.

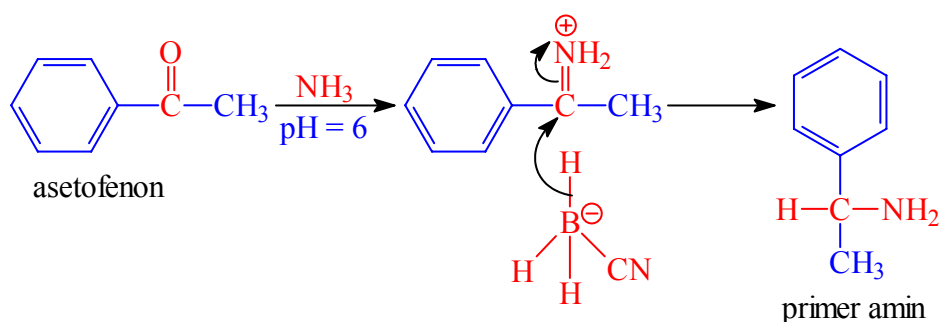


Karbonil bileşikleri, indirgeyerek aminleme reaksiyonuyla doğrudan aminlere dönüştürülebilirler. Reaksiyon ortamında önce bir imin meydana gelir, sonra oluşan imin yukarıda verilen reaksiyonda olduğu gibi NaCNBH_3 ile indirgenir.

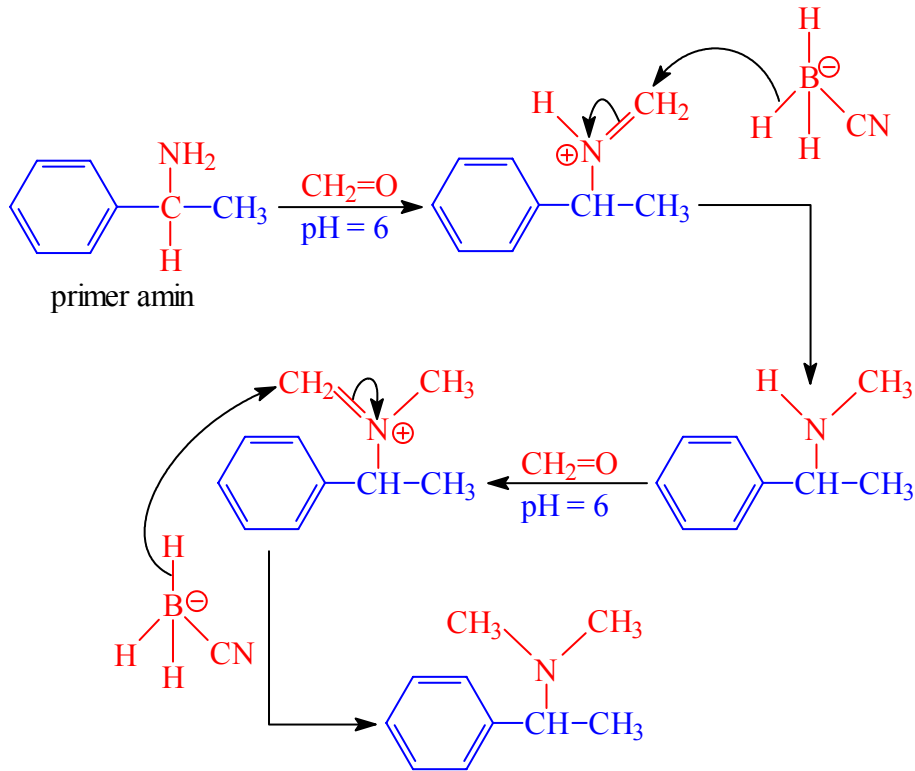




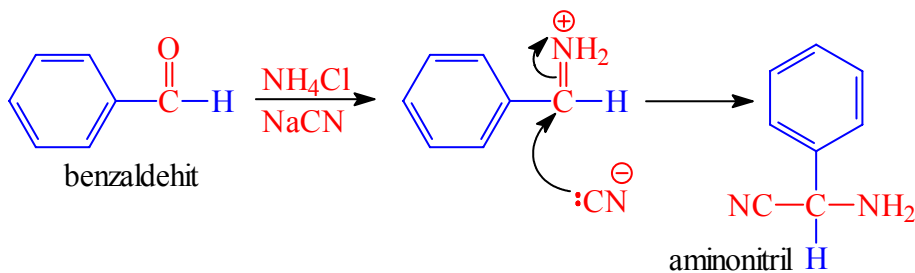
Reaksiyonun ilk adımında karbonil bileşiği ve amonyak bir dengeye kadar imin oluştururlar. Oluşan imin $\text{pH}=6$ da protonlanarak iminyum iyonuna dönüşür. İminyum iyonu siyanoborhidrür tarafından hızlıca indirgenerek amin oluşur. Amonyak kaynağı olarak amonyum klorür ya da amonyum asetat kullanılır.

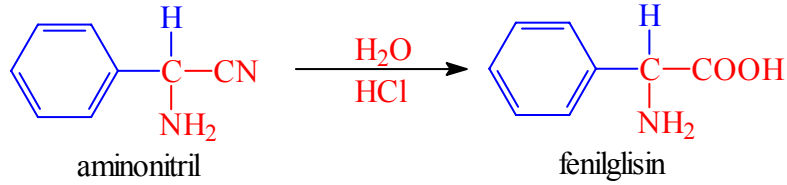


Reaksiyonun ikinci adımında, ortama ilave edilen formaldehit ile oluşan iminyum iyonu tekrar indirgenerek sekonder amin oluşur. Formaldehit çok reaktif olduğundan sekonder amin ile tekrar iminyum iyonu oluşturur ve tersiyer amin meydana gelir.



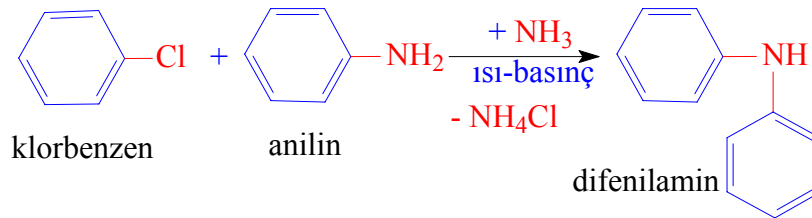
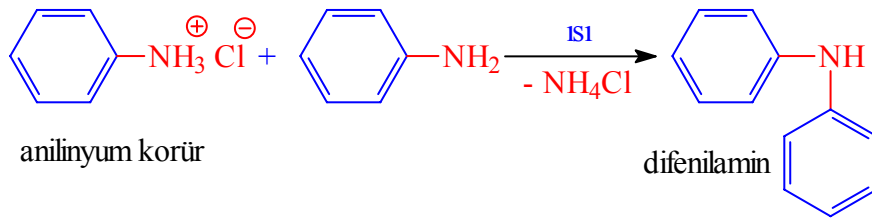
İminyum iyonuna başka nükleofillerin saldırısıyla yeni organik bileşiklerin hazırlanması da mümkündür. Amino asitler incelenirken biraz daha detaylı ele alınacak olan amino asitlerin *Strecker sentezi*, bir iminyum iyonunun siyanür iyonu ile reaksiyonu üzerinden yürür. Reaksiyondan oluşan aminonitrilin hidrolizi ise amino asit verir.



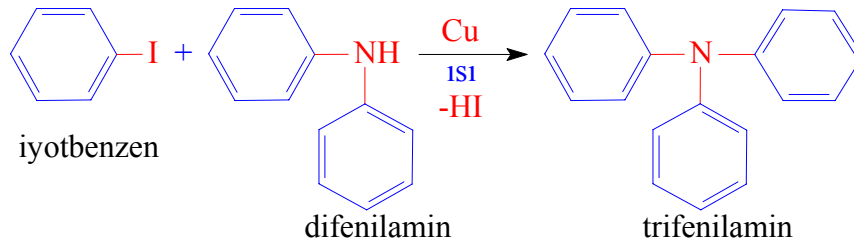


4.4.4. Difenil ve Trifenil Aminlerin Sentezi

Difenilamin, anilin ve anilinyum klorür karışımının ısıtılmasıyla elde edilir. Teknikte ise klorbenzen, anilin ve amonyak karışımının basınç altında ısıtılmasıyla elde edilir.

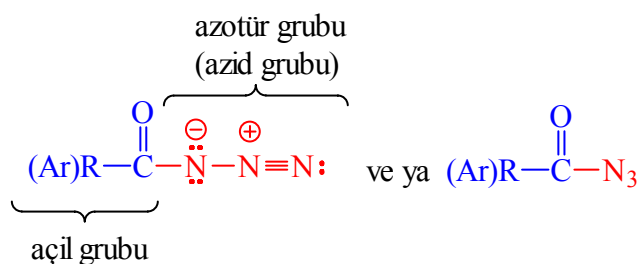


Trifenilamin sentezi için difenilaminin bakır katalizörlüğünde iyot benzenle reaksiyonundan yararlanılır.

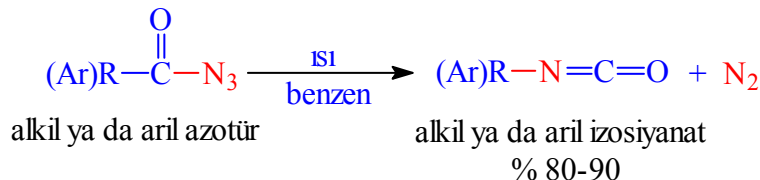


4.4.5. Curtius ve Hofmann Çevrilmeleriyle Primer Aminlerin Sentezi

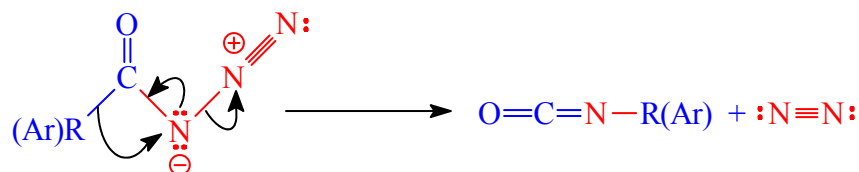
Aşağıda genel formülleri verilen açıl azotürler* (ve ya açıl azidler) alifatik aminlerde olduğu gibi, aromatik aminlerin sentezi için de çok kullanışlı çıkış maddeleridir.



Açıl azotürler benzen ya da toluen gibi inert bir çözücünde ısıtıldığında, N_2 kaybıyla genel formülleri $(\text{Ar})\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ olan izosiyanatlara dönüşürler.

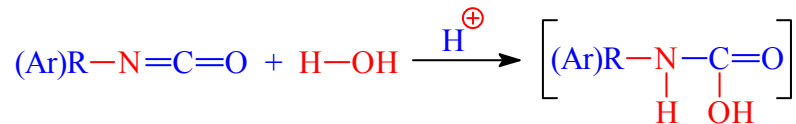


Bu reaksiyon *Curtius Düzenlenmesi* olarak adlandırılır ve aşağıda gösterilen mekanizmayla yürür.



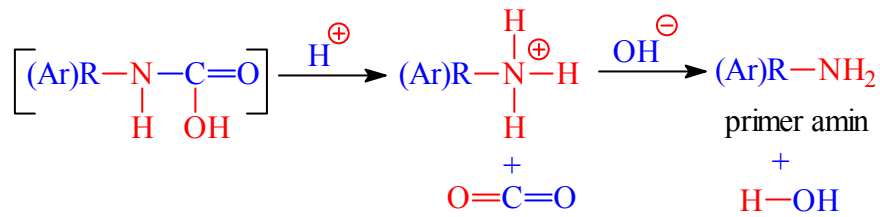
* Açıl azotürler genellikle, bir karboksilli asidin H_2SO_4 yanında azotür asidiyle (HN_3) veya açıl halojenürlerin sodyum azotürle (NaN_3) ya da karboksilli asit esterlerinin önce hidrazin ile sonra oluşan hidrazidin nitroz asitle (HNO_2) etkileştirilmesiyle elde edilirler.

Curtius düzenlenmesi sonucu oluşan izosiyanat asit veya bazla ısıtılarak amine dönüştürülebilir. Hidrasyonun ilk adımında su, C=N çift bağına katılarak izosiyanatı karbamik aside dönüştürür.

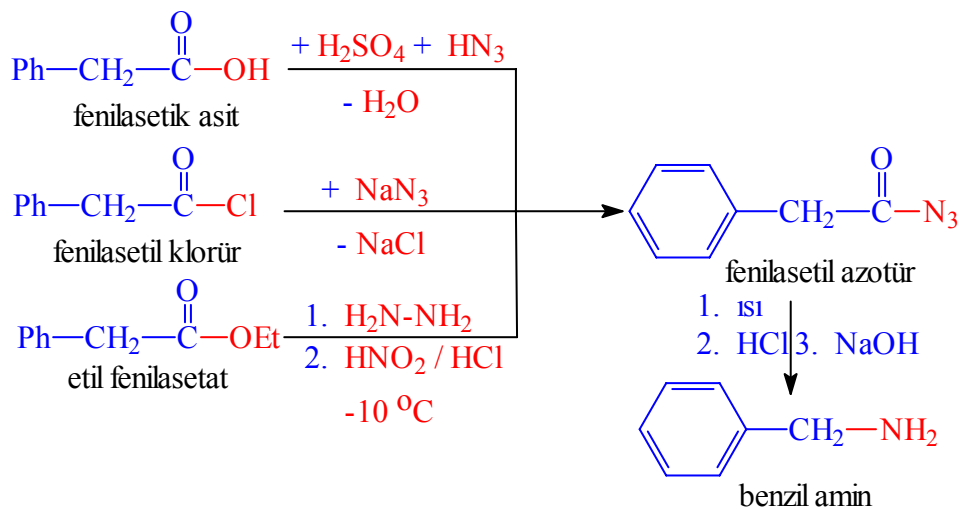


alkil ya da aril karbamik asit

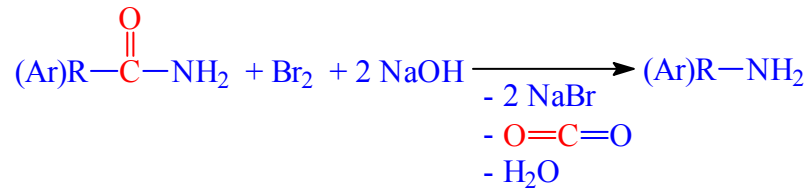
Kararsız olan karbamik asitler oluşur oluşmaz dekarboksilasyona uğrayarak primer aminlere dönüşürler. Ortamın asidik oluşu sebebiyle protonlanan amini serbest hale dönüştürmek için bir baz ile nötralleştirmek gerekir.



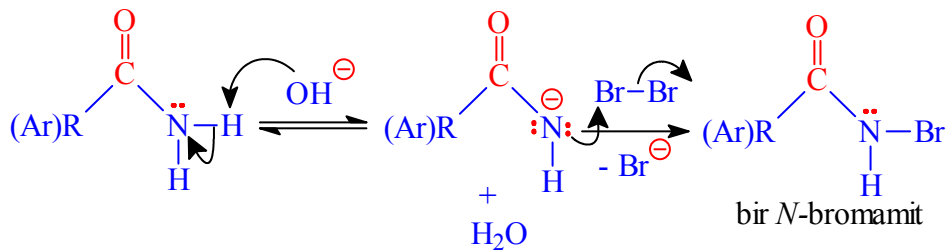
Bu yöntemle farklı çıkış maddeleri kullanarak benzil amin sentezlenebilir.



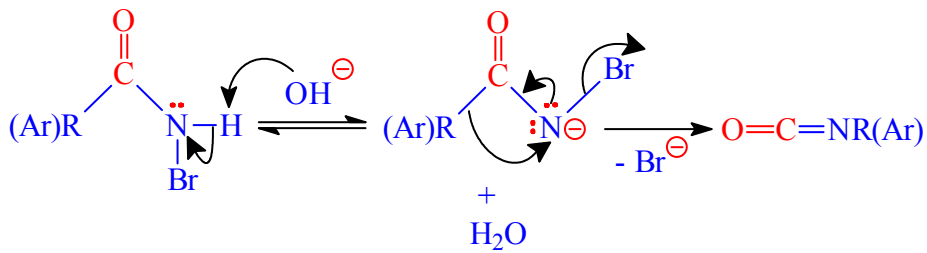
Primer amitler, NaOH çözeltisi içerisinde Cl_2 ya da Br_2 ile reaksiyona girerek, *Hofmann Çevrilmesi* ya da *Hofmann Hipobromür Reaksiyonu* olarak bilinen bir reaksiyonla primer aminlere dönüşür.



Reaksiyonun mekanizması incelendiğinde, birinci adımda bir N-H iyonlaşmasıyla oluşan anyonun bromlandığı görülür.

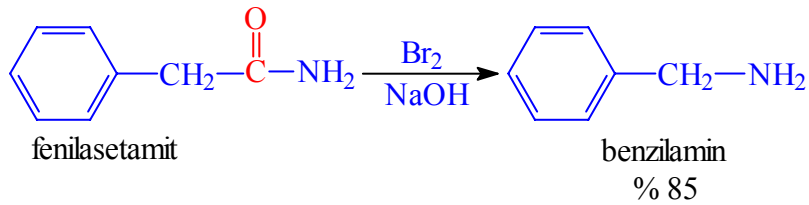
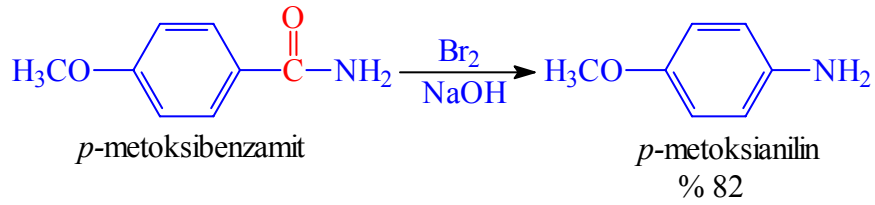
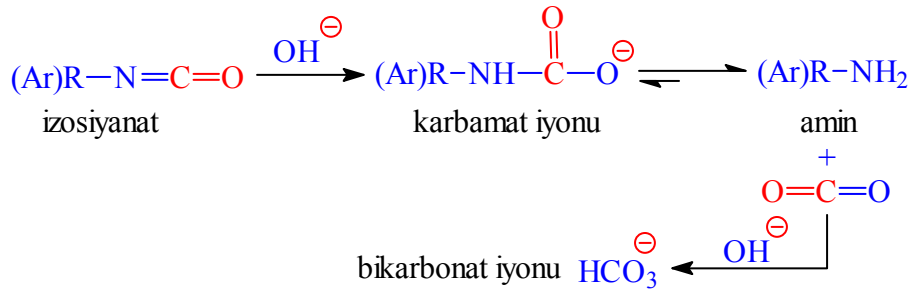


Primer amidin bromlanmasıyla oluşan N-bromamit, primer amitten daha asidik proton taşıdığından, kolayca proton kaybederek anyona dönüşür. Oluşan N-brom anyonun düzenlenmesiyle de izosiyanat meydana gelir.



Hofmann Çevrilmesi sulu bazik ortamda gerçekleştirildiğinden bu ortamdan izosiyanat izole edilemez (Curtius Çevrilmesi ılımlı ve nötral şartlarda yapıldığında istenirse bu ortamdan izosiyanat izole edilebilir).

Oluşan izosiyanat, oluşur oluşmaz karbamat iyonuna hidrate olur ve kuvvetli bazik reaksiyon şartlarında dekarboksilasyona uğrayarak amin meydana gelir.



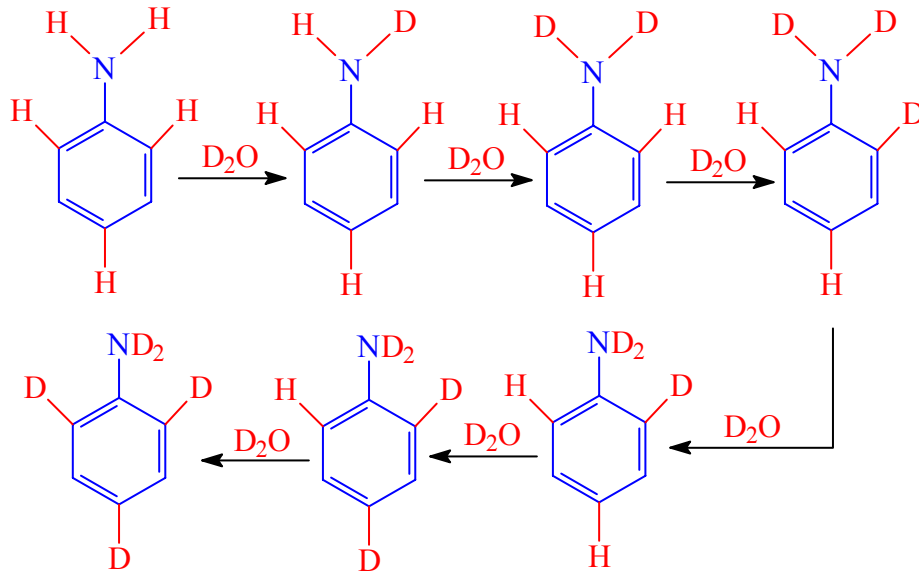
4.5. Aromatik Aminlerin Reaksiyonları

Aromatik aminlerin reaksiyonları aromatik halkaya ve amino grubuna ilişkin reaksiyonlar olmak üzere iki grup altında toplanabilir.

4.5.1. Aminlerin Aromatik Halkadaki Reaksiyonları

4.5.1.1. Hidrojen-Döteryum Değişimi

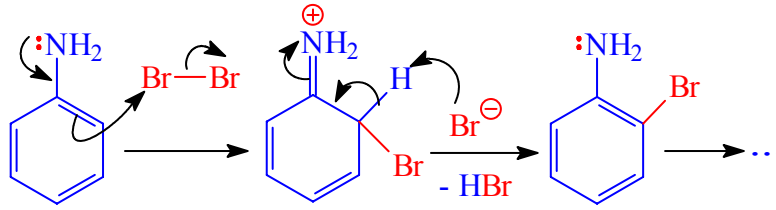
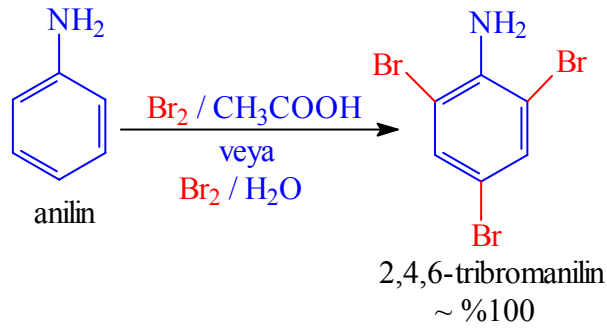
Benzendeki hidrojen atomları yerine, ancak susuz ortamda kuvvetli bir döteroasit (D_2SO_4) aracılığı ile döteryum geçebilir. Fakat amino grubu çok kuvvetli aktifleştirici bir grup olduğu için, anilinin *orto* ve *para* yerlerindeki hidrojen atomları yerine sulu çözeltide bile döteryum geçebilir. Amino grubunun hidrojenleri yerine döteryum geçmesi, doğal olarak, daha kolaydır. Reaksiyon asitlerle katalize edilir. Halkaya her bir döteryum atomunun girişi bir araürün katyonu üzerinden gerçekleşir.



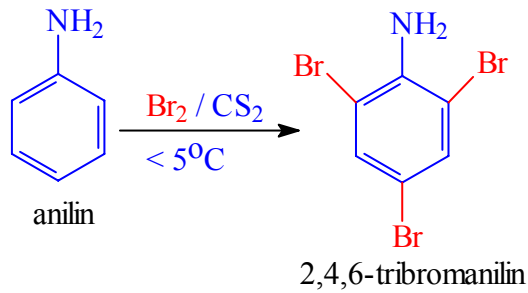
4.5.1.2. Halojenleme Reaksiyonları

Anilin, elektrofillere karşı fenollerden, fenil eterlerden hatta fenoksit iyonundan bile daha reaktiftir. Azot atomu oksijenden daha az elektronegatif olduğundan, ortaklanmamış elektron çiftleriyle aromatik halkanın π sistemiyle çok daha kuvvetli bir rezonansa katılarak halkayı elektrofillere karşı aktifleştirir. Anilinin brom ile reaksiyonu çok hızlı bir şekilde

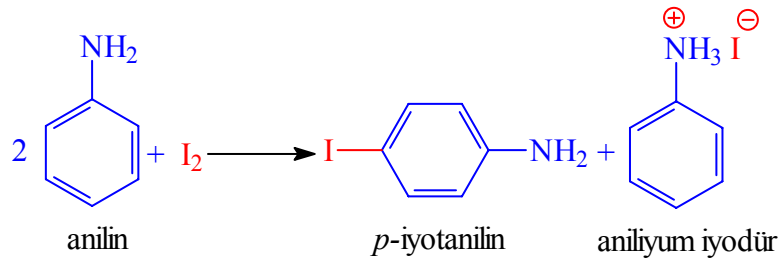
gerçekleşir ve yaklaşık %100 verimle 2,4,6-tribromanilin meydana gelir. Aromatik halka π elektronlarıyla elektrofil bromu bağladıktan sonra, tipik elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarında olduğu gibi, bromür iyonunun protonla HBr şeklinde ayrılmasıyla halka tekrar aromatik özellik kazanır.



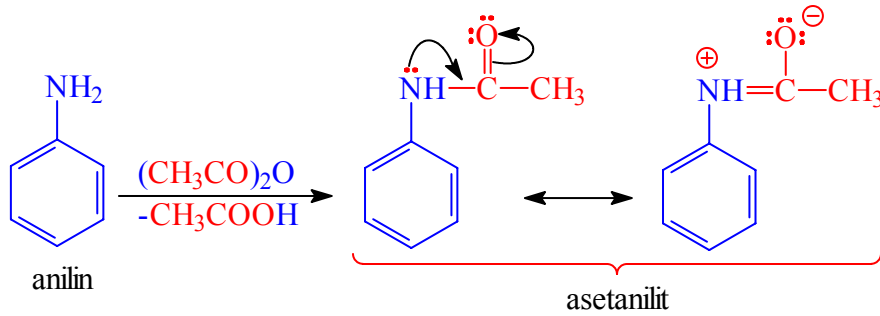
Amino grubunun kuvvetli aktifleştirici etkisiyle polar ortamlarda meydana gelen trihalojenoanilin, CS_2 gibi apolar çözücülerde bile meydana gelir.

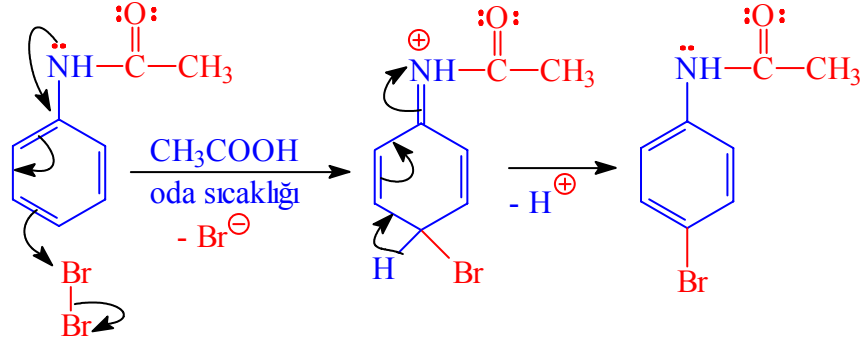


En az reaktif olan iyot bile anilin ile kolayca reaksiyon verebilir.

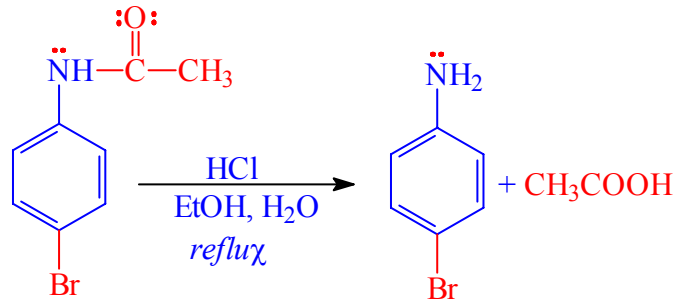


Aromatik halkanın aktifliğinin yüksek oluşundan dolayı trihalojenleme ürünleri elde edildiğine göre eğer halka aktivitesi düşürülürse monohalojenleme ürünü elde edilebilir. Bu amaçla anilin önce asetik anhidrit ya da asetil klorürle muamele edilerek asetanilite dönüştürülür. Asetanilitte azot atomu üzerinde yer alan ortaklanmamış elektronlar karbonil grubuyla da rezonansa girdiğinden bu elektronların aromatik halkaya sunulması zorlaşır ve halkanın aktivitesi düşer. 0 °C de anilinden tribromanilin elde edilirken, aktifliğin azalmasından dolayı asetanilit oda sıcaklığında monobromaniline dönüşür.





Halojenleme reaksiyonu tamamlandıktan sonra halojenli asetanilit hidroliz edilerek halojenlenmiş anilin elde edilir.

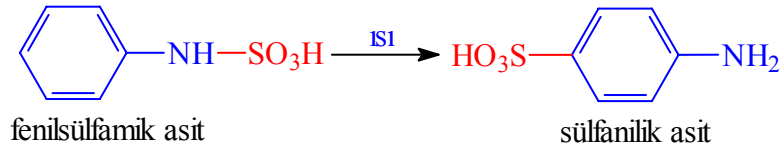
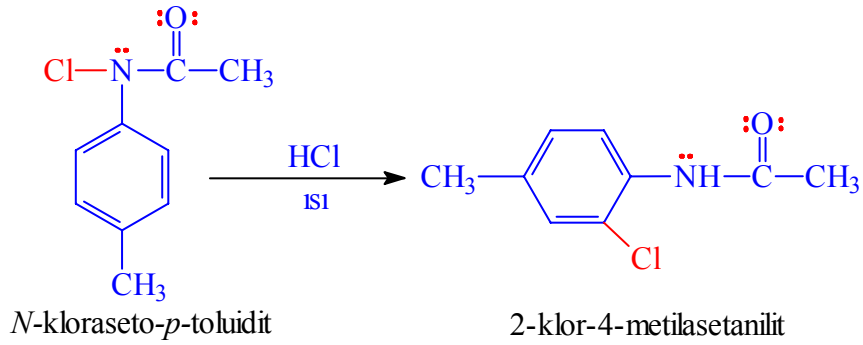
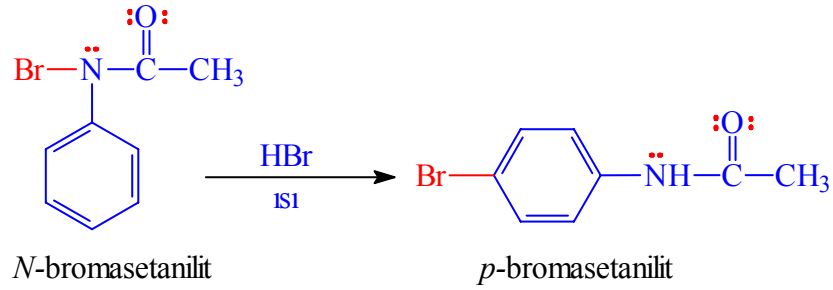


$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ grubu *orto-para* yönlendirici olmasına rağmen reaksiyondan büyük oranda *para* izomer meydana gelir. *Orto* izomerin meydana gelme oranının düşük olmasının sebebi asetil grubunun *orto* konumunu sterik olarak engellemesidir.

Asetanilitin nitrolanması da benzer şekilde asetanilit üzerinden yapılır ve hidroliz ile başlıca *p*-nitroanilin ve daha az miktarda da *o*-nitroanilin elde edilir.

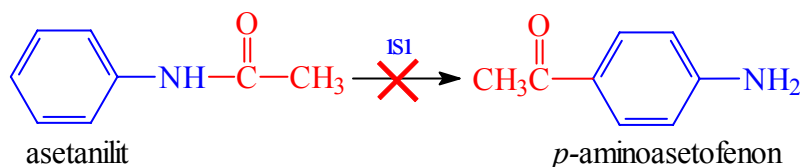
4.5.1.3. Azot Atomu Üzerindeki Grupların Aromatik Halkaya Göçmesi

Aromatik aminlerde gözlenen ilginç bir reaksiyon da, azot atomu üzerinde bulunan bir süstitüentin aromatik halkaya göçmesi şeklinde meydana gelen reaksiyondur. Bu çevrilmelerde azot atomu üzerinde bulunan grup, eğer imkan varsa halkanın *para* konumuna, eğer burası işgal edilmiş ise *orto* konumuna göçer.



Bu çevrilmelerde üzerinde durulması gereken bazı noktalar şunlardır; Çevrilmelerin hepsi birer süstitüsyon reaksiyonu olup reaksiyonlarda zayıf bir bazdan daha kuvvetli bir baz (anilin asetanilitten

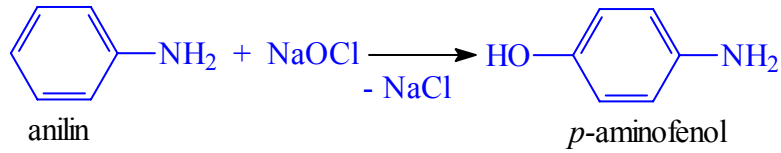
çok daha kuvvetli bir bazdır) meydana gelir. Bu sebeple çevrilmeler asitlerle katalizlenirler. Ayrıca, benzen halkasıyla direkt süstitüsyon yapan Br_2 , Cl_2 , HNO_3 ... gibi reaktiflerin hepsi yükseltgendir. Bu çevrilmelerde göçen gruplar ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{Br}$, $-\text{Cl}$,...) X ile gösterilirse bunlardan türeyen HOX tipindeki bileşiklerde yükseltgendirler. Genelleme yapılacak olursa, halkaya direkt olarak bağlanan grup çevrilme reaksiyonu ile de bağlanabilmektedir. Dolayısıyla, *HOX bileşiğinin yükseltgen olup olmadığına bakılarak çevrilmenin olup olmayacağı önceden söylenebilir*. Örneğin, CH_3COOH bileşiği yükseltgen olmadığından asetanilitten *p*-aminoasetofenon elde edilemez.



4.5.1.4. Aminlerin Yükseltgenmesi

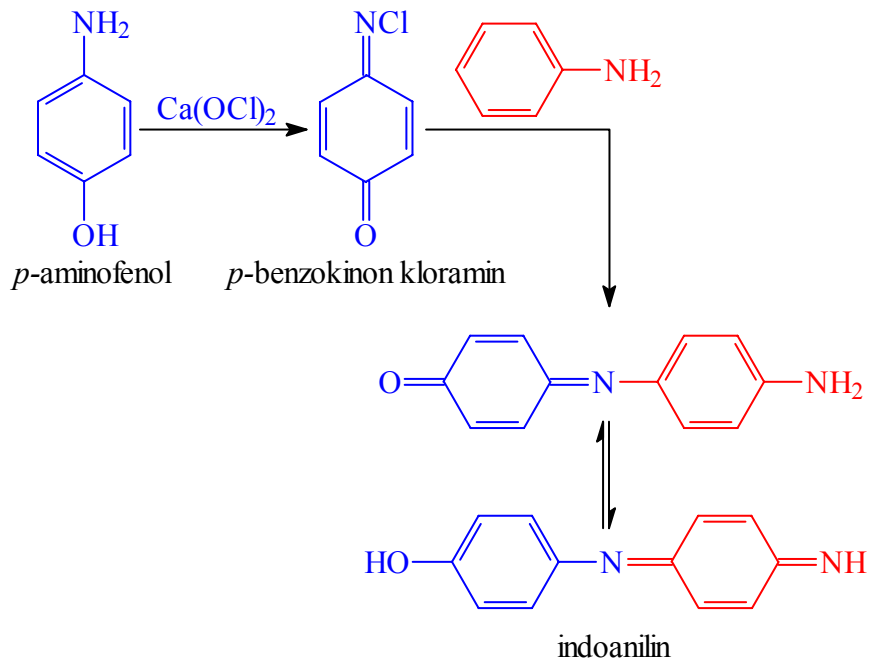
Aromatik aminler, hava oksijeni dahil, çeşitli yükseltgenlerle çok kolay yükseltgenir. Anilinın yükseltgenme ürünleri arasında, yükseltgene bağlı olarak, azobenzen, azoksibenzen, *N*-fenilhidroksilamin, nitrozobenzen hatta nitrobenzen bulunduğu belirlenmiştir. Bu bileşikler azot atomundaki yükseltgenme sonucu oluşan bileşiklerdir.

Yükseltgenme amino grubu ile sınırlı değildir. Amino grubunun kuvvetli elektron verici özelliğinden dolayı halka elektronca zengin ve yükseltgenmeye yatkın hale geldiğinden, yalnız amino grubu değil aromatik halka da yükseltgenebilir. Eğer aromatik halkada bir amino grubu varsa halka üzerinde bulunabilecek diğer gruplar yükseltgenmez. Çünkü böyle durumlarda önce halka yükseltgenir. Bazı reaksiyonlarda elektronca zengin *orto* ve *para* konumlarına $-\text{OH}$ gruplarının girmesiyle sonuçlanan yükseltgenme reaksiyonları da mevcuttur. Örneğin, anilin NaOCl ile etkileştirilirse azobenzen ve başka ürünler yanında *p*-aminofenol de meydana gelir.



Aşağıda gösterildiği gibi, böyle hidroksi aminler çok kolay kinonlara yükseltgenir ve reaksiyon ortamında kinonların daha ileri yükseltgenme ve kondenzasyon ürünlerinin oluşması mümkün hale gelir.

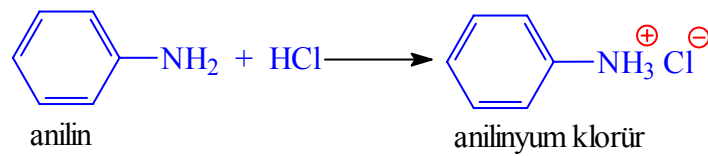
Aynı nedenle, fenilendiaminler çok kuvvetli indirgendir ve havada kolaylıkla yükseltgenerek koyu kahverenkli ve siyah yükseltgenme ürünlerine dönüşürler. Bu özelliklerinden dolayı, *p*-fenilendiamin çözeltisi hidrojen peroksitle birlikte saç boyası olarak kullanılmış ise de zehirli olduğundan bu uygulamadan vazgeçilmiştir. Fakat bu bileşik indirgen olarak fotoğraf banyolarında büyük ölçüde kullanılır.



4.5.2. Amino Grubunun Verdiği Reaksiyonlar

4.5.2.1. Tuz Oluşumu

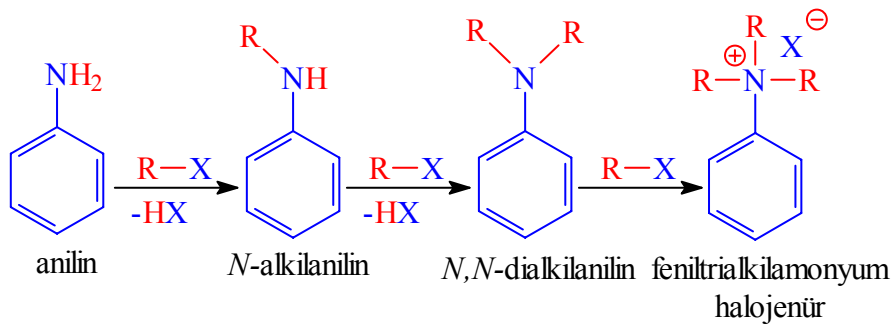
Yukarıda belirtildiği gibi, alifatik aminlerden çok daha zayıf baz olsalar da aromatik aminler de bazik bileşiklerdir ve bu nedenle asitlerle tuz oluştururlar.



Fenil gruplarının elektron çekici etkisi nedeniyle difenilamin çok zayıf bir bazdır ($pK_b=13.2$), trifenilamin ise hiç baz özelliği göstermez.

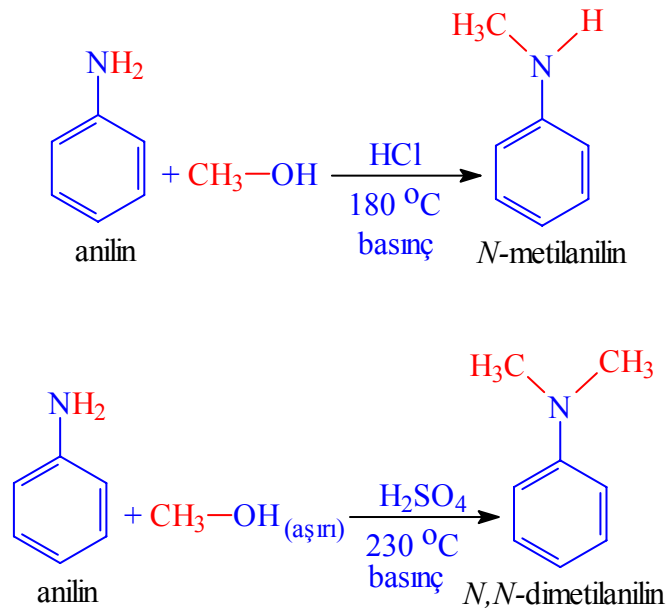
4.5.2.2. N-Alkilleme ve N-Açilleme Reaksiyonları

Anilin, alkil halojenürlerle N üzerinde alkillenebilir. Bu reaksiyonlarda N-alkilanilin, N,N-dialkilanilin ve feniltrialkilyum tuzları (kuarterner tuz) meydana gelir.



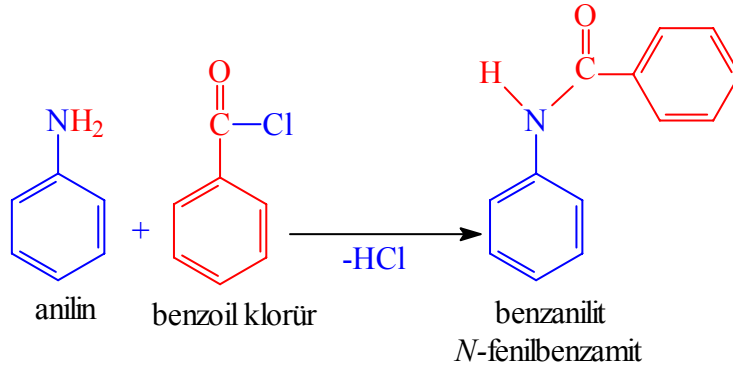
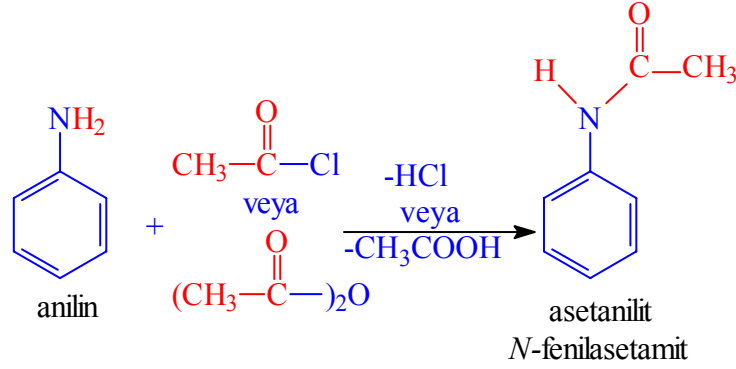
N-metilanilin ve N,N-dimetilanilin endüstri bakımından önemli bileşiklerdir. Anilin metiliyodür veya dimetilsülfat gibi metilleme araçlarıyla reaksiyona sokulursa, metilanilin veya dimetilanilin karışımı meydana gelir (metilleme aracı aşırı kullanılırsa bir kuarterner amonyum

tuzu olan fenildimetilamonyum tuzu meydana gelir). Oluşan karışımı meydana getiren maddelerin kaynama noktaları birbirlerine yakın olduğundan ayrılmaları oldukça güçtür. Endüstride *N*-metilanilin yapmak için, anilin eşdeğer miktarda metanol ve HCl ile birlikte bir otoklavda 30 atm basınç altında 180 °C ye, *N,N*-dimetilanilin yapmak için ise anilin aşırı miktarda metanol ve H₂SO₄ ile birlikte bir otoklavda 230 °C ye kadar ısıtılır. Her iki reaksiyonda da reaksiyona girmemiş anilin ve biraz diğer yan ürünler de bulunur, sonra bunlar kimyasal yöntemlerle uzaklaştırılırlar.

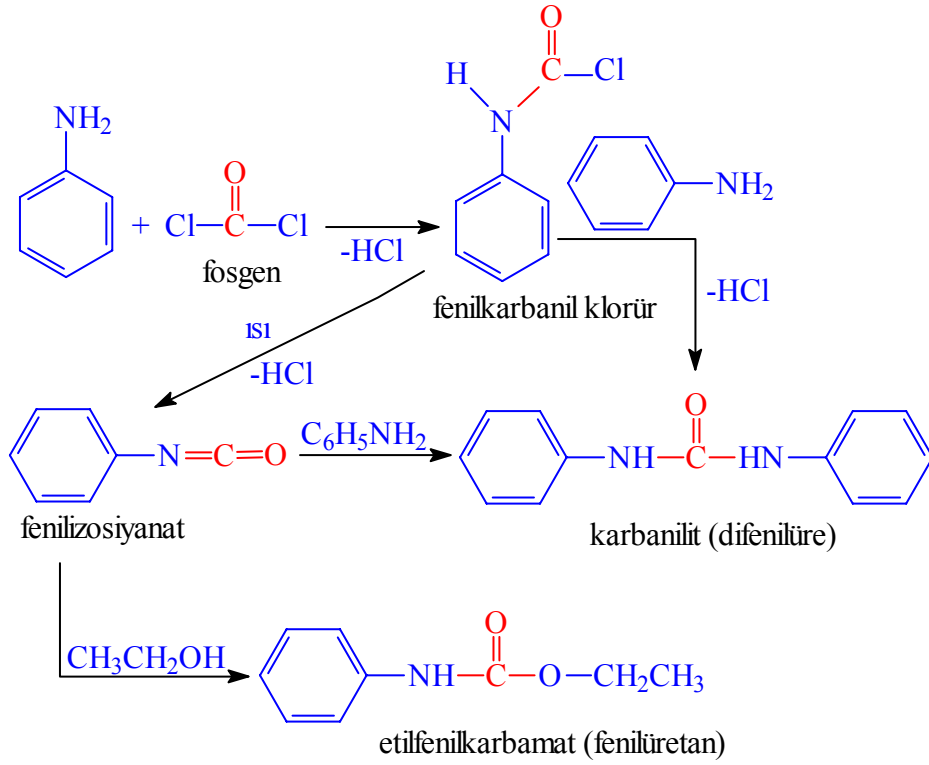


Primer ve sekonder aminler, asit halojenürleri ve asit anhidritleri aracılığı ile açillendirilebilirler. Örneğin, asetil klorür ve asetik anhidrit ile etkileştirilen anilinden asetanilit*, benzoil klorür ile etkileştirilen anilinden benzanilit oluşturur.

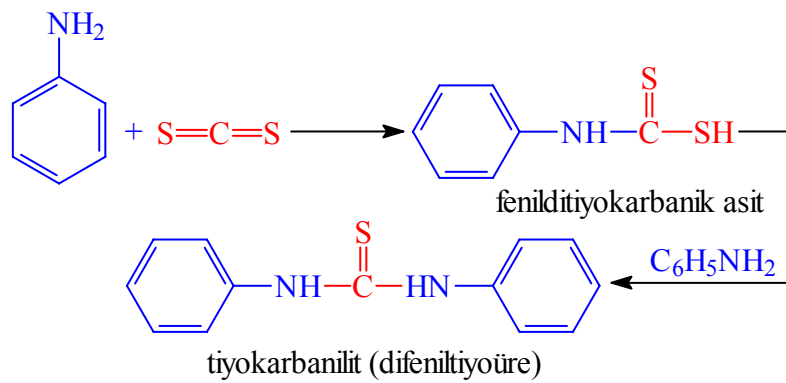
* Açillenmiş aminlere anilit adı verilir



Anilin ve fosgen eşdeğer miktarda reaksiyona sokulursa, yukarıda verilen açılma reaksiyonunda olduğu gibi, HCl ayrılmasıyla fenilkarbanil-klorür, bu bileşikle ikinci bir mol anilinin reaksiyonundan ise karbanilit meydana gelir. Fenilkarbanil klorür ısıtılacak olursa fenilizosiyanat meydana gelir ki bu bileşik primer, sekonder aminler ve alkoller için belirteç olarak kullanılır. Fenilizosiyanat aminlerle karbanilit, alkollerle fenilkarbamat verir (karbamatlara ürethanlar da denir ve ürethanlar poliüretan köpüklerin başlangıç maddesidir).

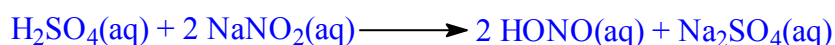
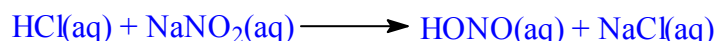


Anilin CS_2 ile ditiyokarbonik asit, ditiyokarbonik asit ise tekrar anilinle reaksiyona sokulursa tiyokarbonilite dönüşür.



4.5.2.3. Nitröz Asitle Reaksiyonları

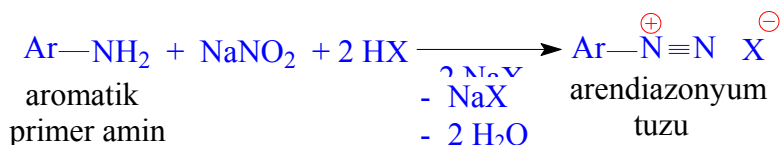
Nitröz asit (HONO) zayıf ve kararsız bir asittir. Genellikle, reaksiyon ortamında, sodyum nitrit (NaNO_2) ile kuvvetli bir asidin sulu çözeltisinin etkileştirilmesinden elde edilir.



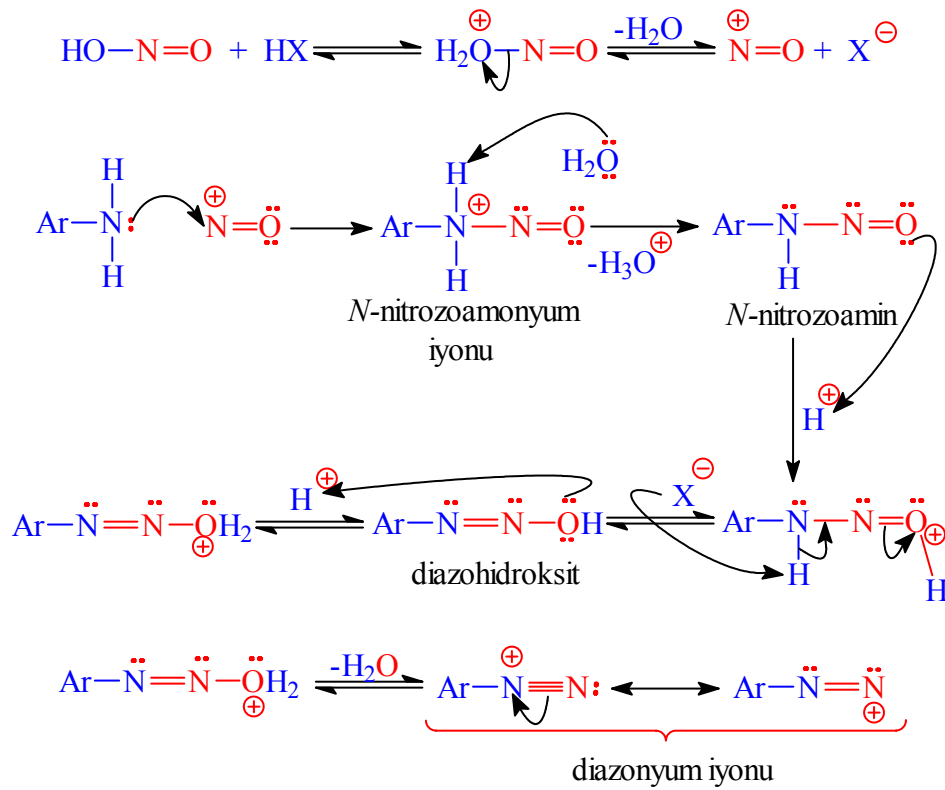
Nitröz asit her tür aminle reaksiyon verir. Reaksiyon ürünü, aminin primer, sekonder ya da tersiyer olmasına bağlı olduğu kadar, alifatik ya da aromatik olmasına da bağlıdır.

Alifatik primer aminler nitröz asit ile, *diazolama* olarak adlandırılan bir reaksiyon verirler. Oluşan ürün çok kararsız *alifatik diazonyum tuzlarıdır*. Alifatik diazonyum tuzları düşük sıcaklıklarda bile hemen bozunurlar ve azot gazı çıkışıyla karbokatyona dönüşürler. Sentetik açıdan bir önemi olmayan bu reaksiyonda karbokasyonlar proton kaybederek alkenleri, su ile tepkimeye girerek alkoller ve X^- ile reaksiyona girerek alkil halojenürleri verirler.

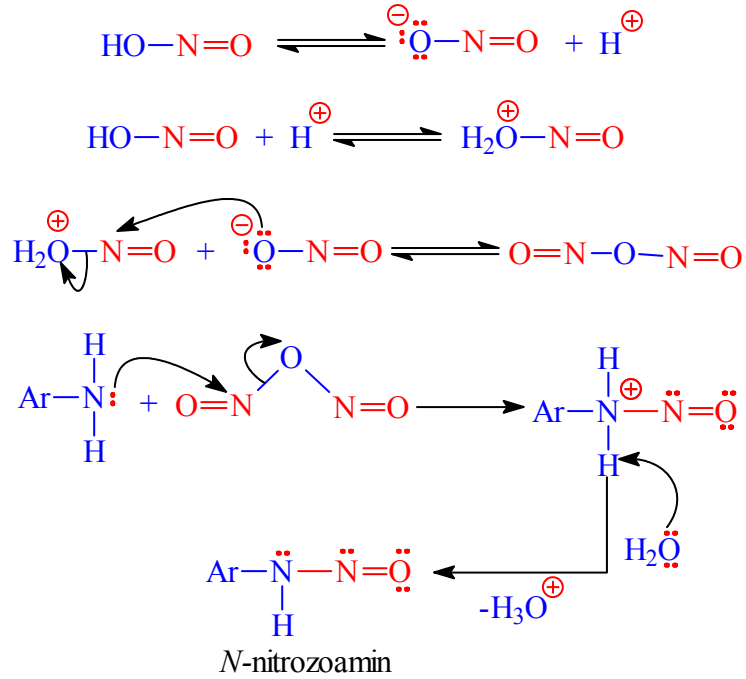
Aromatik primer aminlerin nitröz asitle verdiği reaksiyonlar çok önemlidir. Çünkü, arilaminler nitröz asitle reaksiyona girerek *arendiazonyum tuzlarını* verirler. Arendiazonyum tuzları da çok kararlı olmamakla birlikte, alifatik diazonyum tuzlarına göre çok daha kararlıdır. Reaksiyon karışımının sıcaklığı 5°C nin altında tutulduğunda, çözelti içerisinde belirli bir süre kararlı kalabilirler. Aromatik diazonyum tuzları, hazırlandıktan sonra hemen kullanılmak şartı ile, birçok organik bileşiğin sentezine imkan tanır.



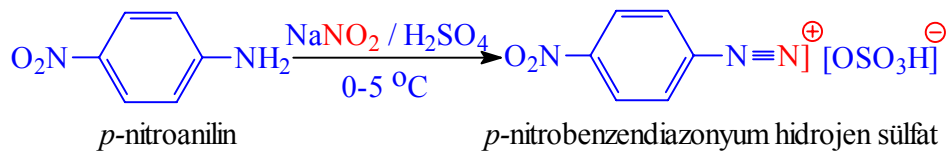
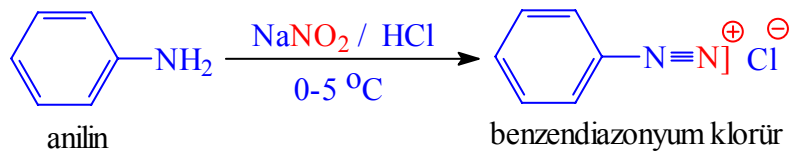
Bir primer aminin diazolanması bir dizi reaksiyonla gerçekleşir. Nitroz asit, kuvvetli bir asit etkisiyle ^+NO iyonuna dönüşür. Elektrofil ^+NO iyonu, nükleofil olan primer amin azotuyla reaksiyona girerek araürün olarak kararsız *N*-nitrozoamonyum iyonuna, *N*-nitrozoamonyum iyonunu da proton kaybederek *N*-nitrozoamine dönüşür. *N*-nitrozoamin diazohidroksit ile tautomerik bir denge oluşturur. Diazohidroksit asidik ortamda protonlanarak kolayca su kaybeder ve diazonyum iyonu meydana gelir.



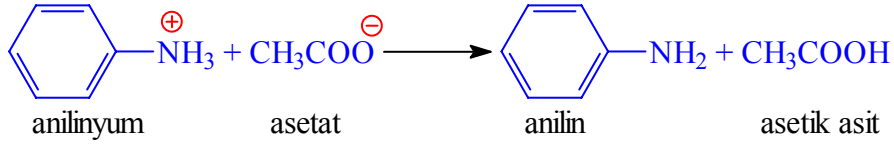
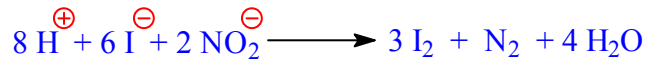
Bazı kaynaklar nitrozoaminin oluşumunda $^+\text{N}=\text{O}$ iyonunun değil N_2O_3 bileşiğinin etkin olduğunu kabul eder. Bu kabule göre N_2O_3 bileşiği NO_2^- ve $\text{H}_2\text{O}^+-\text{N}=\text{O}$ iyonlarının reaksiyonundan meydana gelir.



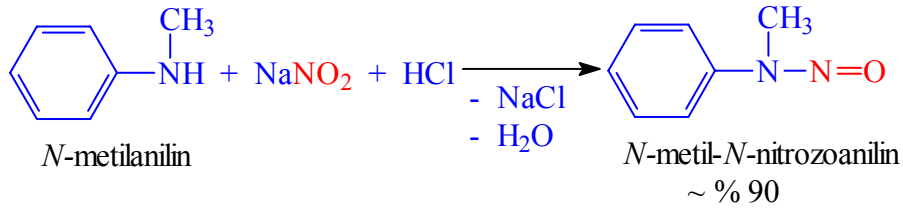
Aşağıda anilin ve *p*-nitroanilin ile hazırlanan diazonyum tuzlarının adlarından anlaşılacağı gibi, diazonyum katyonları, türedikleri hidrokarbon adına *-diazonyum* sonunun katılmasıyla adlandırılır.



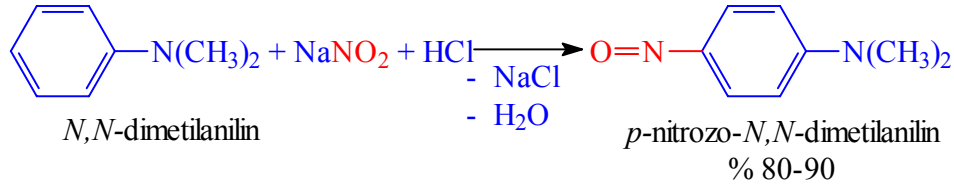
Reaksiyonda kullanılan nitritin yeterli olup olmadığını anlamak için, reaksiyon sonucu elde edilen çözeltiden alınan bir örneğin KI çözeltisinden I_2 açığa çıkarıp çıkarmadığına bakılır. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ortamda amin tuzunun kalıp kalmadığına bakılarak anlaşılabilir. Reaksiyon karışımından alınan bir örneğe sodyum asetat çözeltisi damlatıldığında bir bulanıklık olması reaksiyonun tamamlanmadığını ve ortamda amin tuzunun kaldığını gösterir.



Sekonder aminlerin nitroz asitle reaksiyonundan *N*-nitrozoaminler oluşur. *N*-nitrozoaminler genellikle sarı yağmsı maddelerdir.



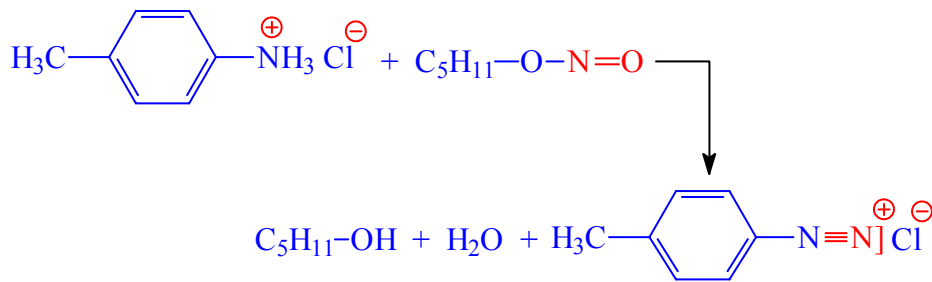
Tersiyer aromatik aminler kuvvetli aktifleştirici R_2N- grubu içerdikleri için nitroz asitle bir halka süstitüsüyonu verirler. Bir nitrozolandırma reaksiyonu olan bu reaksiyonda, başlıca, bir tersiyer aromatik aminin *p*-nitrozo türevi meydana gelir (*para* konumu dolu ise reaksiyon *orto* konumunda meydana gelir). Nitrozonyum iyonu zayıf bir elektrofil olduğundan ancak $-NR_2$ ve $-OH$ gibi kuvvetli aktifleştirici gruplar içeren aromatik halkaların nitrozolandırılması mümkündür.



4.6. Diazonyum Tuzları ve Reaksiyonları

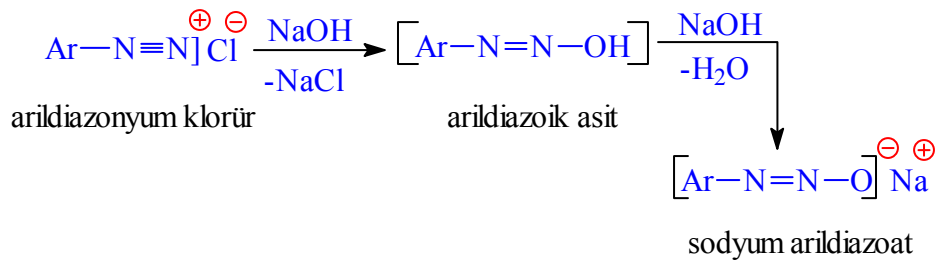
Diazo bileşikleri *azo* bileşikleriyle karıştırılmamalıdır. Önceki bölümlerde sözü edilen azobenzen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$, gibi bileşiklerde birbirine bağlı iki azot atomundan herbiri ayrı bir karbon atomuna bağlanmıştır. Bunların isimlerindeki *azo* öneki de azot atomundan gelir. Diazo bileşikleri denilen bileşiklerde ise birbirine bağlı iki azot atomundan yalnız biri karbon atomuna bağlanmıştır.

Diazonyum tuzları suda kolay çözünürler ve elektriksel iletkenlik ölçümleri bunların suda büyük oranda iyonlaştıklarını göstermiştir. Katı halde kararlı olan bazı diazonyum tuzları mevcut olmakla beraber, genellikle, çözeltileri halinde elde edilip kullanılırlar, katı halde şiddetle patlayıcıdırlar. Eğer katı halde elde edilmeleri istenirse, diazolama reaktifi olarak amil nitrit, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-O-N=O}$, kullanılır ve amin hidrojen klorür içeren etilalkolde çözülerek diazolandırılır. Reaksiyon karışımı eterle seyreltildiğinde çöken diazonyum tuzu süzülerek ayrılır (Bu diazolandırma işlemi sulu asitte çözünmeyen anilin türevlerine de uygulanabilir).

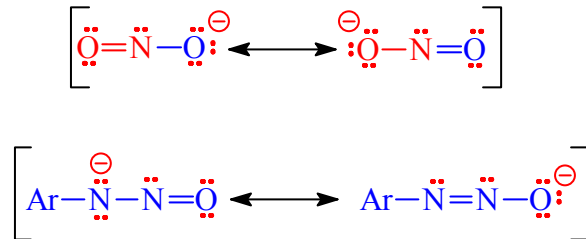


Bir diazonyum tuzu NaOH veya Ag_2O ile etkileştirilirse diazo grubunu anyonunda taşıyan bir tuz oluşur. Bu şekilde oluşan sodyum tuzunun sulu çözeltisinin zayıf bazik özellik göstermesi, bu tuzun asidinin

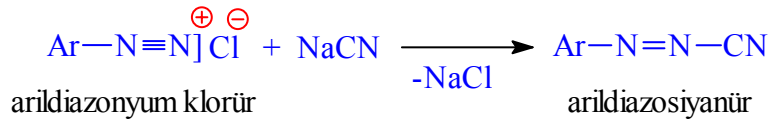
oldukça kuvvetli olduğunun bir kanıtıdır. Bu nedenle bu asitlere *arildiazoik asit* ve tuzlarına da *arildiazoatlar* denir. Serbest diazoik asitler izole edilememişlerdir. Yaklaşık nitröz asit kadar kuvvetli olan bu asitlerin sodyum hidroksit ile reaksiyonunun önce bir diazoik asit oluşması ve sonra bunun tuz oluşturarak kararlı hale geçtiği kabul edilmektedir. Diazoat çözeltisi asitlendirilecek olursa yeniden diazonyum tuzu oluşur.



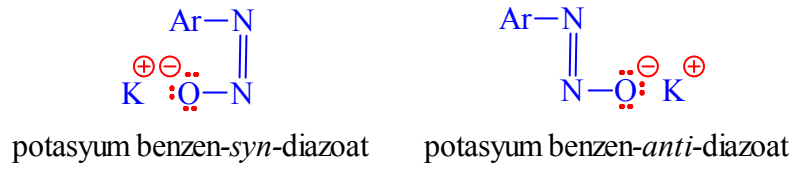
Nitröz asit ve arildiazoik asitlerin kuvvetleri, anyonlarının rezonansla kararlı hale gelmelerinin bir sonucudur.



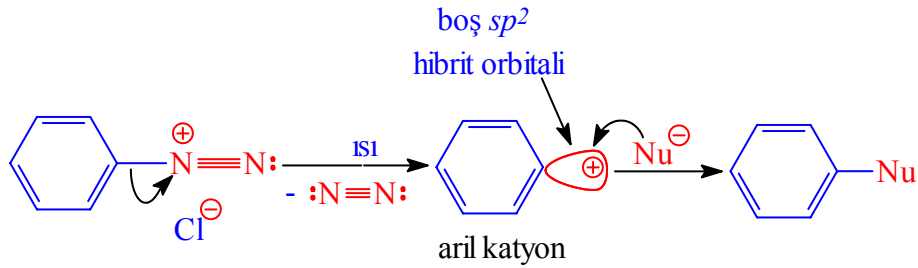
Sodyum siyanür de diazonyum tuzu ile sodyum hidroksit gibi reaksiyon vererek diazosiyanürleri oluşturur. Diazosiyanürler kovalent yapıli bileşikler olup -CN grubu azot atomuna kovalent bağla bağlanmıştır. Bu bileşikler elektrolit değildir ve bir çok organik çözücude çözünürler.



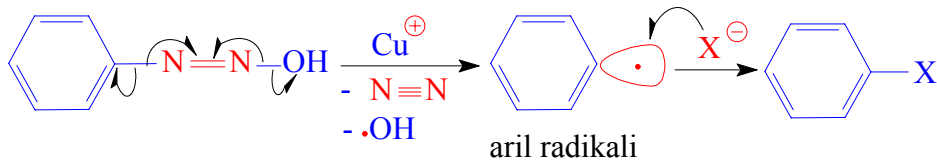
Diazoatlarda ve diazosiyanürlerde N=N çift bağı nedeniyle bir geometrik izomeri ortaya çıkar. Örneğin, potasyum benzen-*syn*-diazoat ve potasyum benzen-*anti*-diazoat çok farklı özelliklere sahip olan iki farklı bileşiktir.



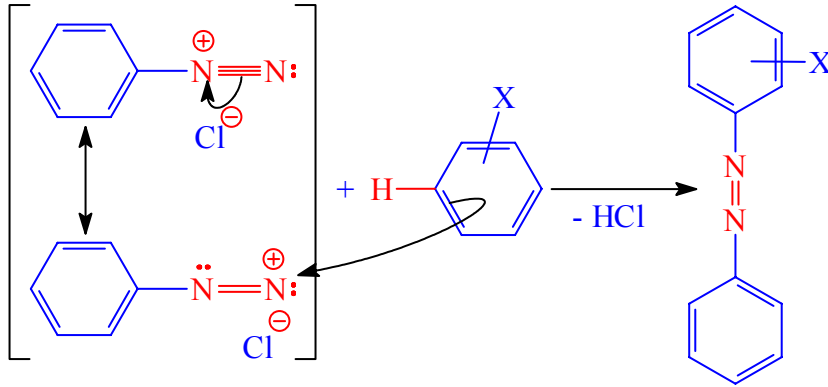
Diazonyum tuzlarının reaksiyonlarının çeşitli oluşları farklı mekanizmalarla yürümelerinden ileri gelir. Asidik çözeltilerde azot çıkışı ile gerçekleşen reaksiyonlar, ara ürün olan aril karbonyum iyonunun S_N1 reaksiyonu olarak genelleştirilebilir.



Cu^+ iyonlarının katalitik etkisi ile yürüyen reaksiyonlarla, nötral veya bazik çözeltilerde olan reaksiyonlar radikalik mekanizmayla gerçekleşir.



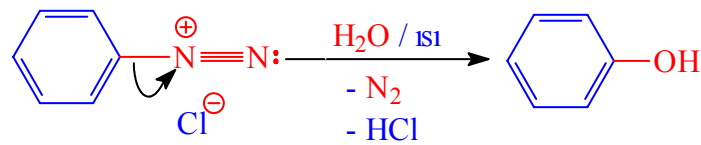
Azot gazı çıkışı olmayan reaksiyonlarda ise diazonyum katyonu bir elektrofilik sübstitüsyonla renkli bileşiklere dönüşür.



4.6.1. Diazonyum Tuzlarının Azot Gazı Çıkışıyla Yürüyen Reaksiyonları

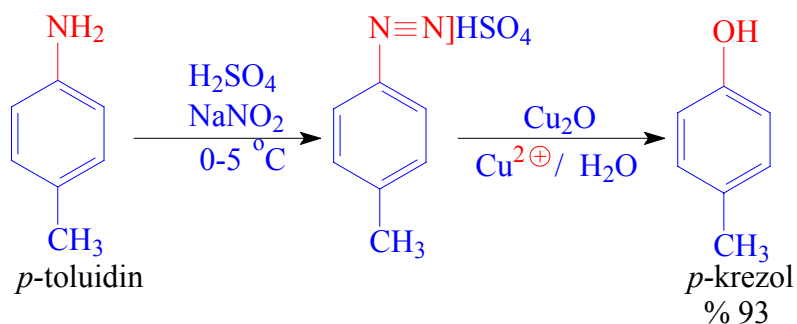
4.6.1.1. Aromatik Halkaya Hidroksit, Alkoksit ve Hidrojen Bağlanması

Bir diazonyum tuzunun yeterince asidik çözeltisi yaklaşık 50 °C ye kadar ısıtılırsa, azot gazı çıkışı ile, karşılık gelen fenol oluşur ve reaksiyon karışımından su buharı destilasyonu ile uzaklaştırılabilir. Reaksiyon S_N1 mekanizmasına göre yürür. Asidin az olması halinde, oluşan fenol reaksiyona girmemiş diazonyum tuzu ile kenetlenme reaksiyonu verebilir.

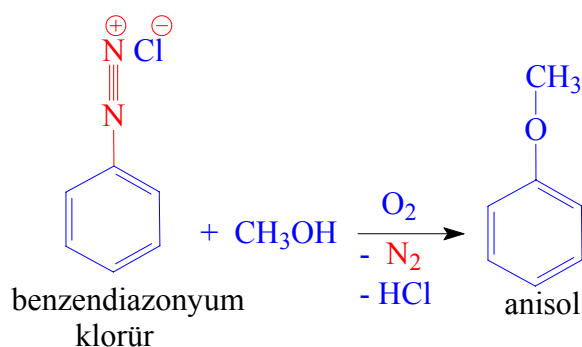


Diazonyum grubuna göre halkanın para konumunda nitro grubu gibi elektron çekici bir süstitüent varsa, reaksiyonun birinci adımında oluşan aril katyonun kararlılığını azalttığı için, hız düşer.

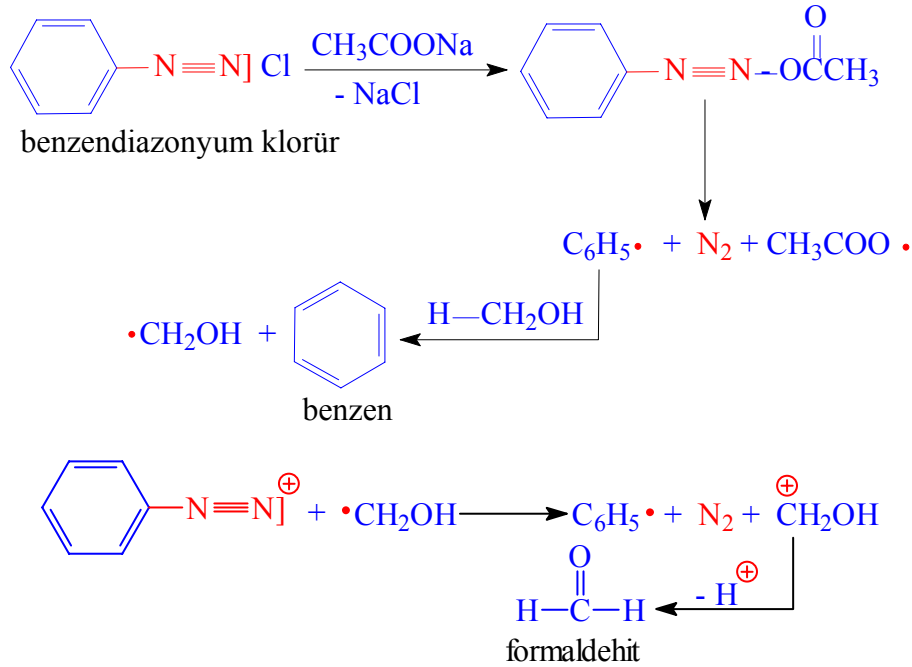
Aşırı miktarda bakır(II)nitrat içeren seyreltik diazonyum çözeltisine bakır(I)oksit ilave edildiğinde diazonyum grubu yerine OH grubu geçer. Bu yöntem yukarıda verilen yönteme göre daha basit ve daha güvenilirdir.



Diazonyum tuzunun bozunması sulu ortam yerine alkollü ortamda yapılacak olursa, reaksiyon şartlarına bağlı olarak, eter oluşabileceği gibi $-\text{N}\equiv\text{N}$ grubu yerine proton geçerek deaminasyon reaksiyonu gerçekleşebilir. Benzendiazonyum klorür çözeltisi serbest radikal reaksiyonunu önleyen hava varlığında metanol ile etkileştirilirse, reaksiyondan başlıca fenilmetil eter (anisol) meydana gelir.

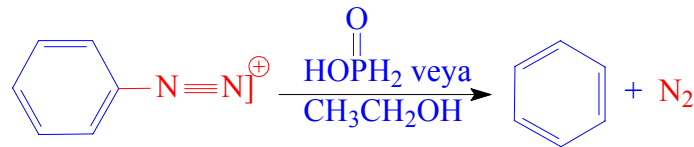


Benzendiazonyum klorürün sodyum asetatla tamponlanmış çözeltisi, oksijensiz ortamda metanolle reaksiyona sokulursa serbest radikal mekanizması üzerinden yürüyen bir zincir reaksiyonu sonucu $-\text{N}\equiv\text{N}$ grubu yerine hidrojen geçer ve anaürün olarak benzen meydana gelir.



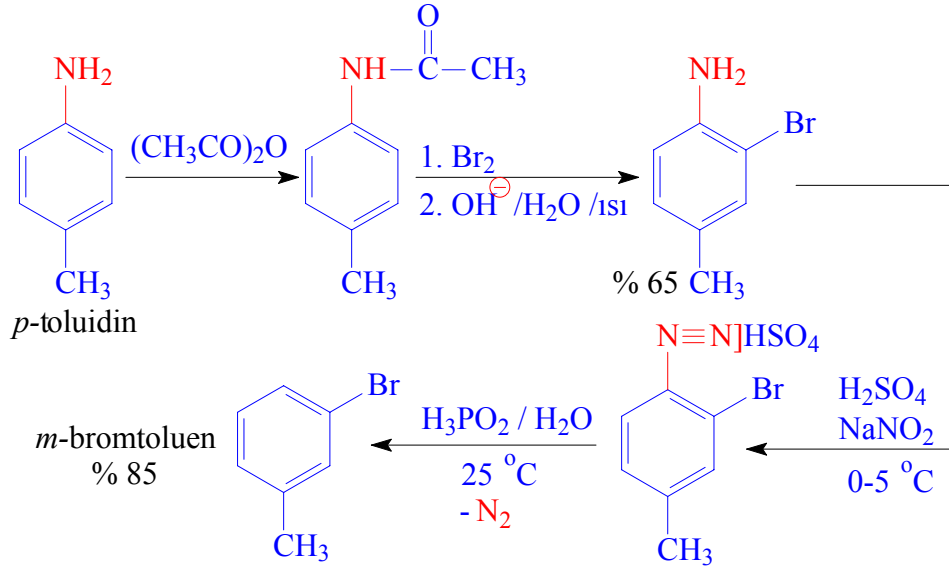
Reaksiyon sonuç olarak diazonyum tuzunun benzene indirgenmesi ve metanolün formaldehite yükseltgenmesidir. Metanoldeki C-H bağı O-H bağından daha zayıf olduğu için fenil radikali metil grubundan proton koparır.

Bu indirgeme reaksiyonu için daha genel ve güvenilir bir indirgen olarak, Cu^+ , Fe^{2+} veya Mn^{2+} iyonları yanında hipofosfit asidi de kullanılır. İndirgen olarak bazik ortamda formaldehitte kullanılır.



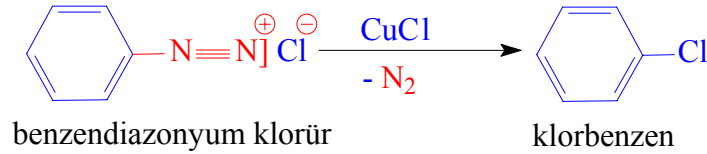
Azo grubunun yerine hidrojen geçirilmesi molekülden amino grubunun uzaklaştırılması olarak da ifade edilebilir. Bu tür reaksiyonlar normal elektrofilik süstitüsyonlarla elde edilemeyen bileşiklerin sentezinde

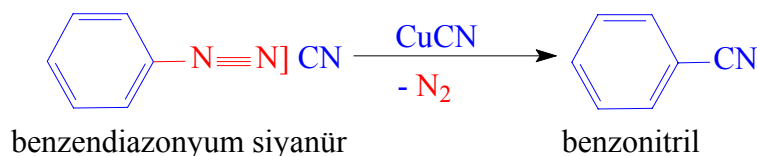
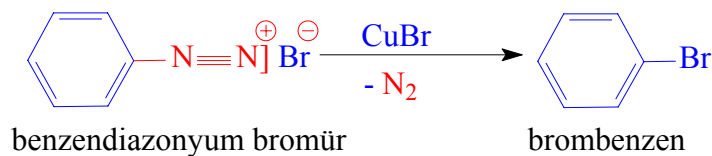
kullanılır. *m*-Bromtoluen sentezlenmek istenirse, halkadaki her iki grubun yönlendirme etkisi *orto* ve *para* olduğundan sentez dolaylı yollardan gerçekleştirilmelidir.



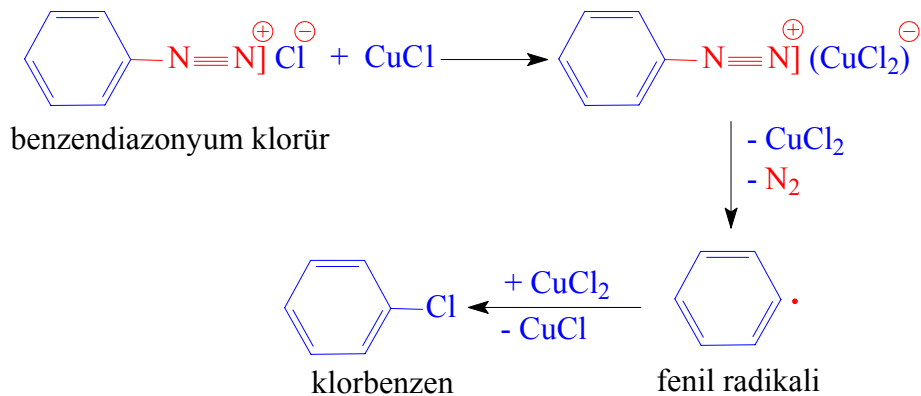
4.6.1.2. Aromatik Halkaya Halojenür ve Siyanür Bağlanması: Sandmeyer Reaksiyonu

Bir diazonyum tuzu çözeltisine bakır(I)klorür, bakır(I)bromür veya bakır(I)siyanür çözeltisi ilave edilirse bir çift tuz çökmesi olur. Bu çökelek ısıtılırsa çift tuz bozunur, azot gazı çıkar ve aril klorür, aril bromür veya aril siyanür oluşur.



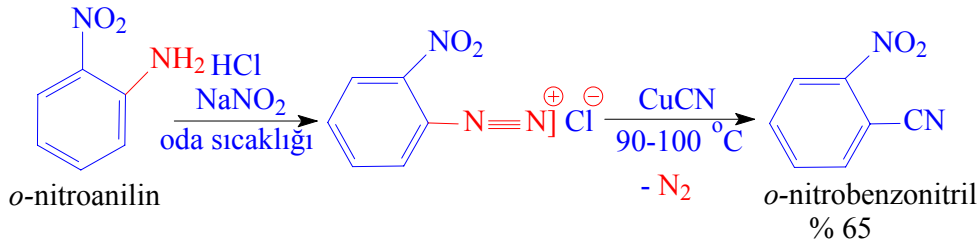
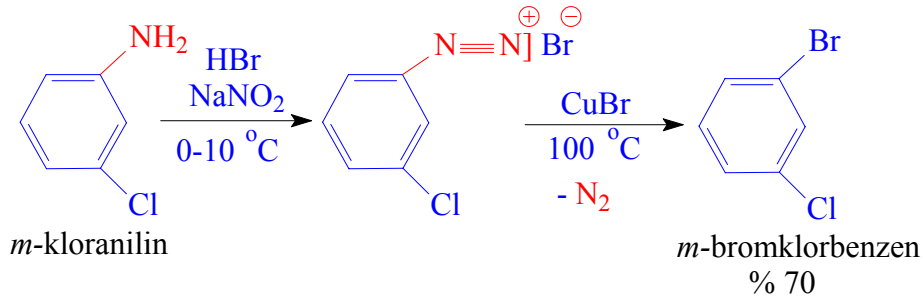
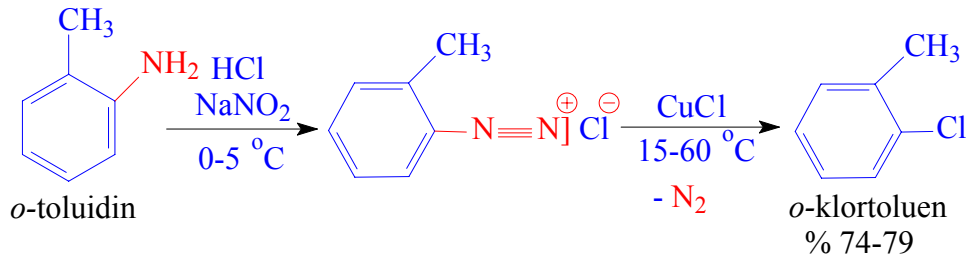


Bu reaksiyon *Sandmeyer reaksiyonu* olarak bilinir ve ortamda bakır(I)halojenür veya siyanürün bulunmasını gerektirir. Reaksiyon radikalik mekanizma üzerinden yürür. Reaksiyonda, serbest aril radikali bakır(I)iyonunun elektron aktararak bakır(II) iyonuna dönüşmesiyle meydana geldiği, sonra bakır(II) iyonunun tekrar bakır(I) iyonuna indirgendiği kabul edilir. Reaksiyon mekanizmasının anlaşılabilmesi için aril radikalleri araürün olarak gösterilse de Cu^+ iyonu bulunan bir ortamda aril radikallerinin serbest olarak bulunamayacağı konusunda önemli kanıtlar olduğu unutulmamalıdır. Reaksiyonun diazonyum tuzunun bakır(II)klorürle oluşturduğu kompleks içinde gerçekleştiği düşünülmelidir.

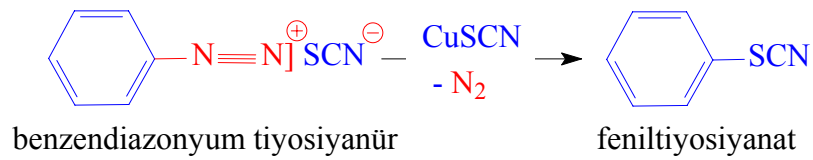


o-Toluidin, *m*-kloranilin ve *o*-nitroanilin'in Sandmeyer reaksiyonu ile karşılık gelen türevlerine dönüştürülmesi için uygun şartlar ve reaksiyondan

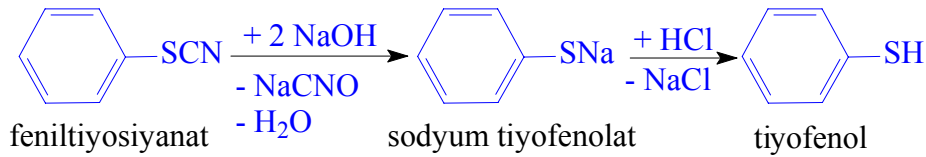
elde edilen ürünlerin verimlerine işaret eden birkaç örnek aşağıda verilmiştir.



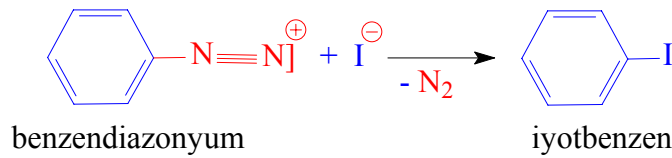
Diazonyum tuzları bakır(I)tiyosiyanat yanında benzer bir reaksiyon vererek aril tiyosiyanatları oluşturur.



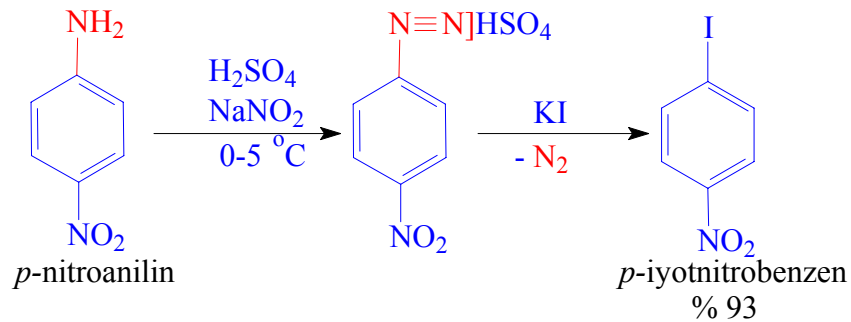
Bu reaksiyon aminlerden tiyofenollerin elde edilmelerinde önemli bir reaksiyondur.



Diazonyum grubu iyot ile de yer değiştirebilir. Bunun için diazonyum tuzu çözeltisine potasyum iyodür ilave edip ısıtmak yeterli olur, reaksiyonda katalizöre ihtiyaç yoktur.



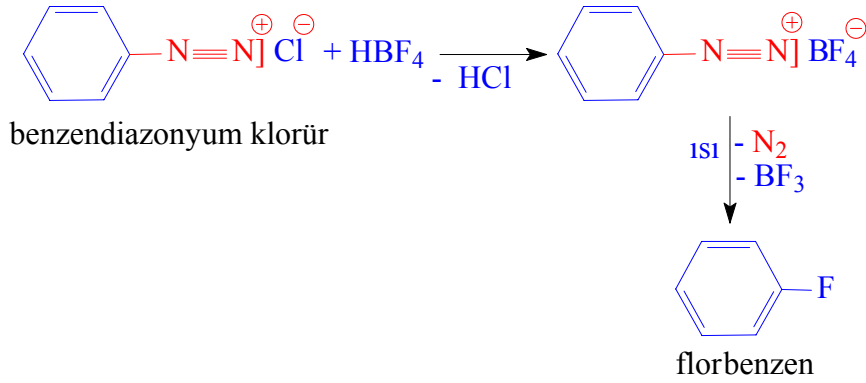
p-Nitroanilin diazolandırıldıktan sonra KI ile etkileştirilirse %81 verimle *p*-iyotnitrobenzene dönüşür.



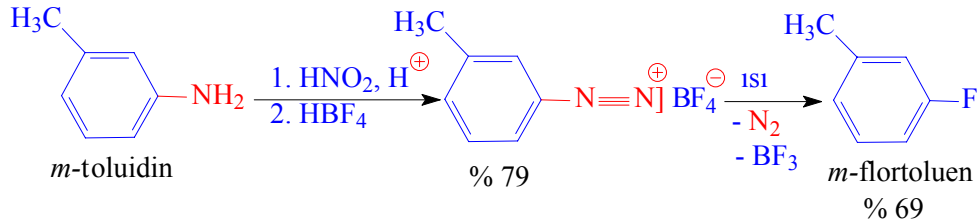
4.6.1.3. Aromatik Halkaya –F ve –NO₂ Bağlanması

Diazonyum tuzları florür ile hem direkt hem de katalizör yanında reaksiyona girmez. Aromatik halkaya flor bağlamak için başka bir reaksiyondan yararlanılır. Diazonyum tuzları genellikle kararsız oldukları halde diazonyumtetrafloroboratlar karalıdır ve şoklara karşı pek duyarlı

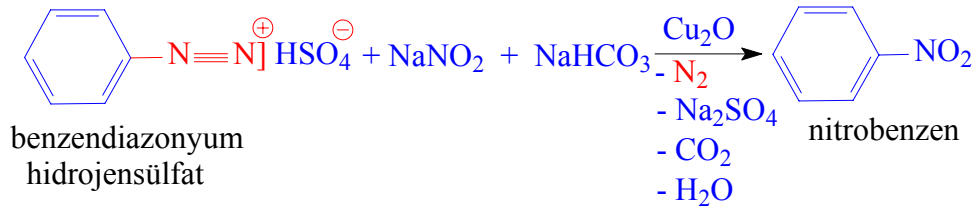
değildirler. Bir aminin diazolandırılmış çözeltisine floroborik asit ilave edilecek olursa diazonyumtetrafloroborat çöker. Çöken diazonyumtetrafloroborat tuzu süzülüp yıkandıktan sonra güvenle kurutulabilir. Kuru diazonyumtetrafloroborat tuzunun ısıtılmasıyla arilflorürler ele geçer.



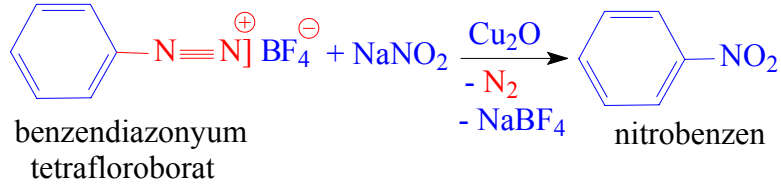
Bu reaksiyon *Schieman reaksiyonu* olarak adlandırılır. Schieman reaksiyonu uygulanarak *m*-toluidin %79 verimle *m*-toluendiazonyumtetrafloroborat tuzuna ve bu tuzun ısıtılmasıyla da %69 verimle *m*-flortoluene dönüştürülür.



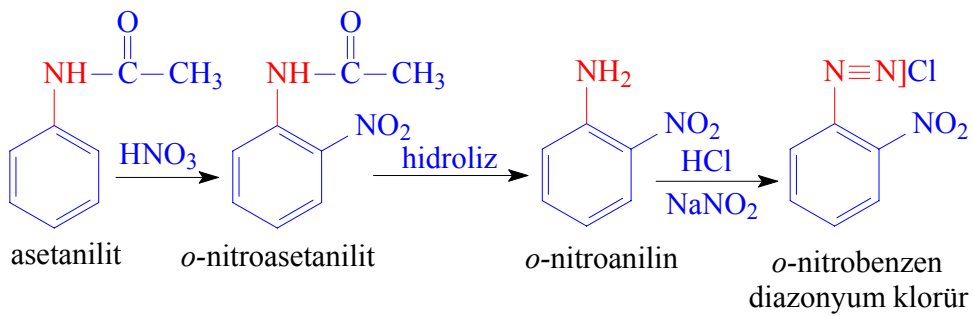
Diazonium grubu yerine nitro grubu da geçirilebilir. Bu amaçla diazonium tuzu çözeltisi, bir miktar bakır(II)sülfat veya bakır(I)oksit yanında sodyum nitrit ve sodyum karbonat içeren soğuk bir karışım içerisine kuvvetli bir şekilde karıştırılarak dökülür. Reaksiyonda azot çıkışı gözlenir ve nitro bileşiği meydana gelir.

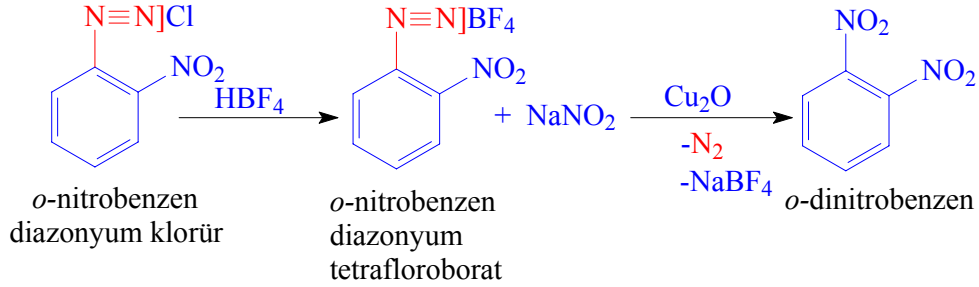


Diazonyumtetrafloroboratların bakır(I)oksit yanında sodyumnitrit ile etkileştirilmesiyle de diazonyum tuzları nitroaril türevlerine dönüştürülebilirler.



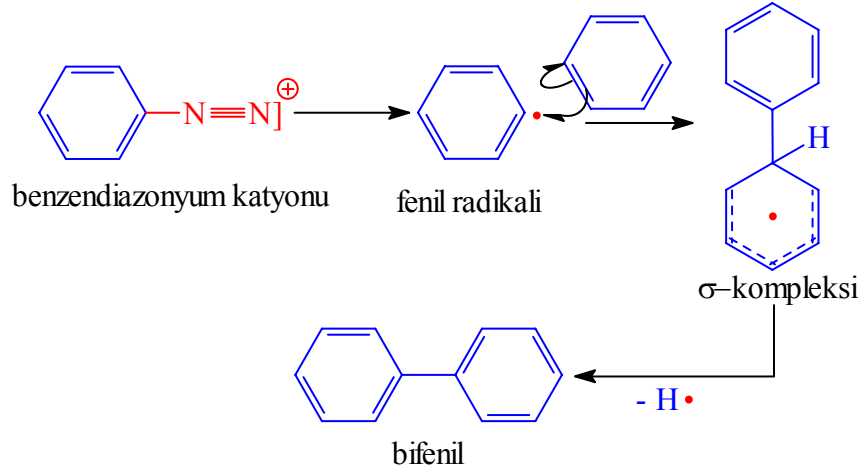
Bu reaksiyondan normal nitrolama reaksiyonlarıyla elde edilemeyen nitro bileşiklerinin sentezlenmelerinde yararlanılır. Örneğin, *o*-dinitrobenzen sentezlemek için benzenin nitrolanması reaksiyonları kullanılamaz. Fakat aset anilitin nitrolaması reaksiyonunda az miktarda meydana gelen *o*-nitroasetanilit *o*-dinitrobenzene dönüştürülebilir.





4.6.1.4. Aromatik Halkaya Aril Grubunun Bağlanması

Diazo grubunun uygun şartlarda bozunmasıyla reaksiyon ortamında meydana getirilen aril radikalleri, reaksiyon karışımına ilave edilen bir başka aromatik bileşikle radikalik olarak reaksiyona girer ve biaril bileşiklerini meydana getirir. Reaksiyon radikalik σ -kompleksi araürünü üzerinden ürüne dönüştür.



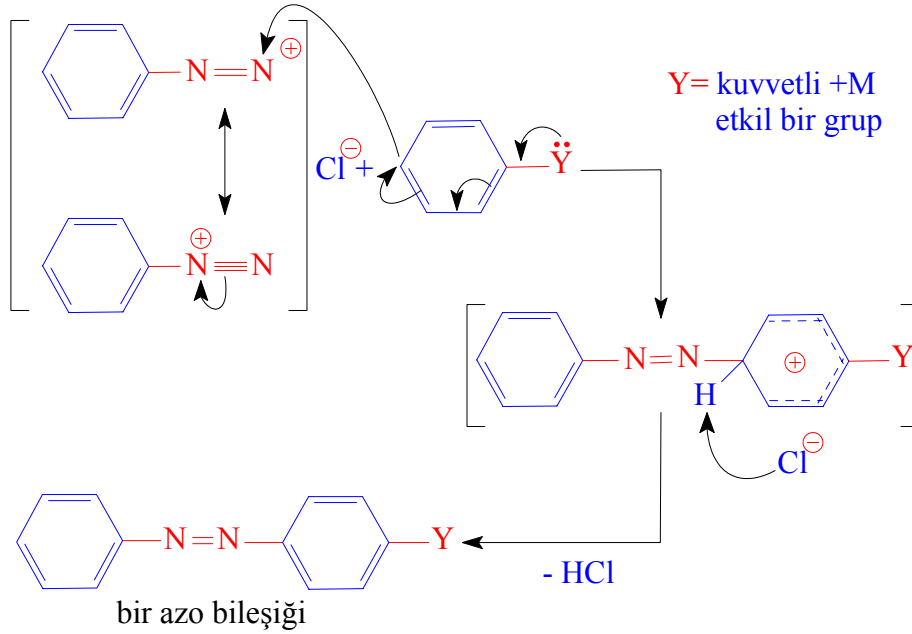
Reaksiyon bir diazonium tuzu çözeltisinin aromatik hidrokarbon ile karıştırılıp 5-10 °C ye kadar soğutulduktan sonra sodyum hidroksit ile bazik hale getirilmesiyle gerçekleştirilir. *Gomberg reaksiyonu* olarak adlandırılan bu reaksiyondan %10-45 verimle biaril bileşikleri elde edilebilir.

4.6.2. Azot Çıkışı Olmayan Reaksiyonlar

Diazonyum tuzlarının azot gazı çıkışı olmadan yürüyen, kenetlenme reaksiyonları ve hidrazin türevlerine indirgenme reaksiyonları olmak üzere iki tip reaksiyonu vardır.

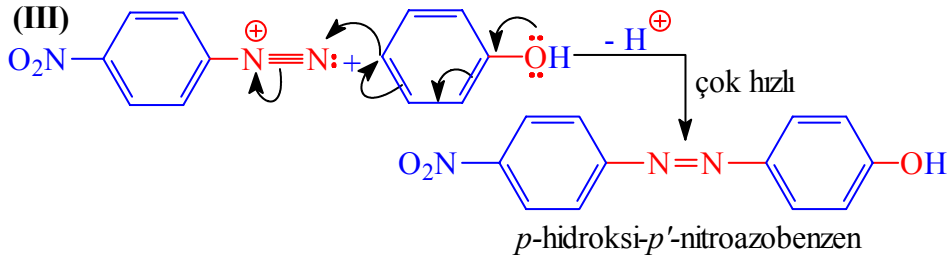
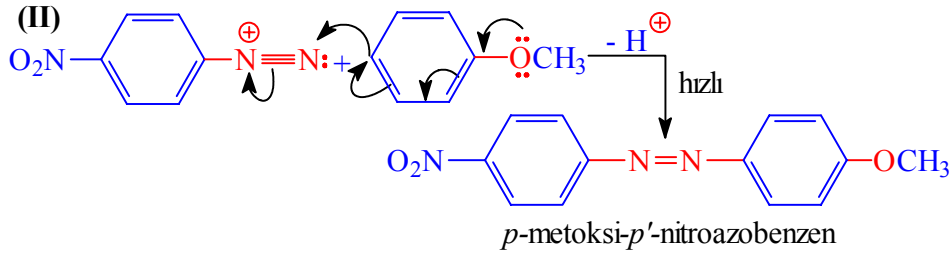
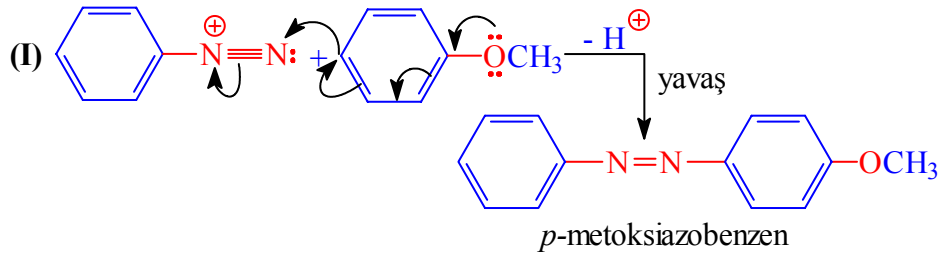
4.6.2.1. Kenetlenme Reaksiyonları

Arildiazonyum iyonları zayıf elektrofiller olduğundan ancak -OH ve -NR₂ grupları gibi kuvvetli elektron verici grupları taşıyan elektronca oldukça zengin aromatik halkalarla reaksiyon verebilirler. Elektronca zengin halkadaki uygun protonlardan birinin yerine diazonyum iyonunun geçmesiyle gerçekleşen bir elektrofilik aromatik süstitüsyon olan reaksiyon çoğu zaman *diazo kenetlenme reaksiyonu* olarak adlandırılır ve reaksiyon ürünleri olarak *azo bileşikleri* meydana gelir.

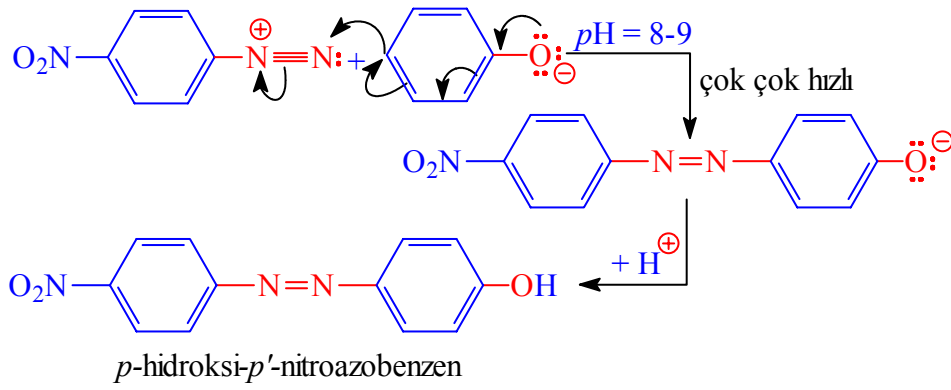


Bu reaksiyonda diazonyum tuzu primer bileşen, kenetlenme bileşeni sekonder bileşen olarak adlandırılır. Reaksiyonda diazonyum tuzunun

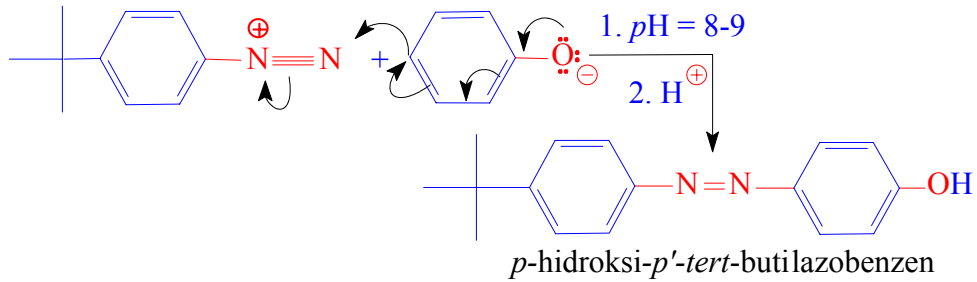
pozitifliğini ve kenetlenme bileşeninde aromatik halkanın elektron yoğunluğunu arttıran herhangi bir etken kenetlenme reaksiyonunu kolaylaştırır. Yani, kuvvetli elektron çekici nitro grubunun aromatik halkada yer alması halinde diazonyum katyonunda pozitiflik artacağından, *p*-nitrobenzendiazyum katyonunun *kenetleme gücü* benzendiazyum katyonunun *kenetleme gücünden* daha büyüktür. Sekonder bileşende ise kenetlenme yeteneği elektron verici grubun gücüyle artar. Kuvvetli elektron verici bir grup olan -OH grubu yerine -OCH₃ grubu geçirilirse sekonder bileşenin kenetlenme yeteneği azalmış olur. Çünkü, -OH grubunda elektronegatifliği 2.1 olan H yerine elektronegatifliği 2.5 olan C atomu geçmesiyle (-OCH₃) oksijen atomundaki ortaklanılmamış elektronların aromatik halkaya sunulması güçleşmiştir. Buna göre aşağıda verilen reaksiyonların hızları III > II > I şeklinde sıralanır.

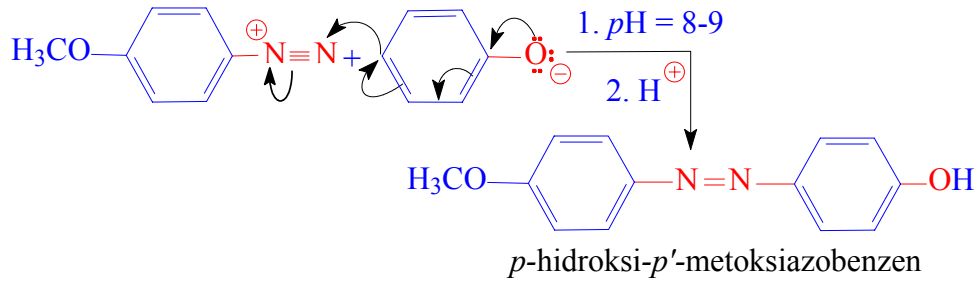


Arildiazonyum katyonları ile fenoller arasındaki kenetlenme reaksiyonlarının en hızlı gerçekleştiği ortam hafif bazik ortamlardır. Bu ortamda fenolün büyük bir kısmı fenolat iyonu halinde bulunduğu için aromatik halkanın kenetlenme yeteneği yükselir. Fakat, çözelti çok bazik ise ($pH > 10$) diazonyum tuzunun kendisi diazoat iyonuna dönüşeceğinden kenetleme gücü düşer.

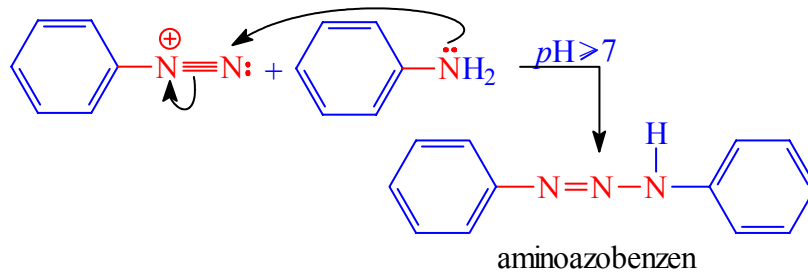


Aşağıda bazı süstitüe anilin türevlerinin fenole kenetlenmesiyle hazırlanan azo bileşiklerine bazı örnekler verilmiştir.

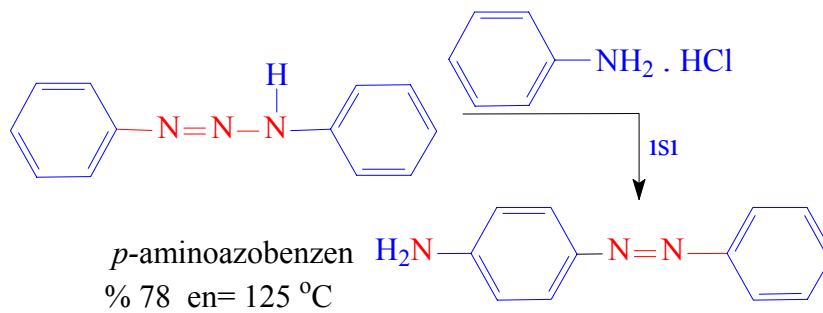




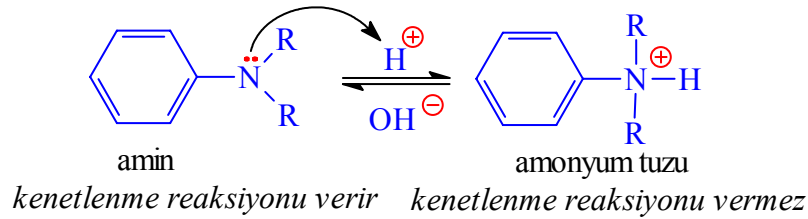
Aromatik aminler nötral ya da bazik çözeltilerde diazonyum tuzlarıyla etkileştirilecek olursa kenetlenme aromatik halkada değil, elektrofilin tercih edeceği en kuvvetli nükleofilik merkez olan amin azotu üzerinde gerçekleşir.



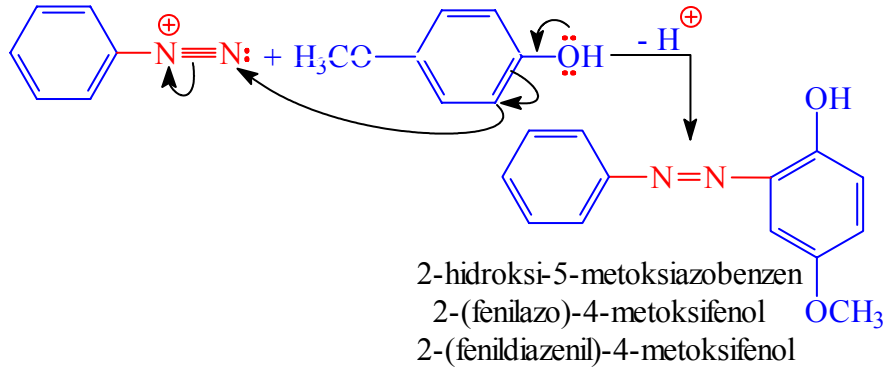
Bazik ortamda meydana gelen diazoaminoazobileşikler, katalizör olarak kullanılan aminin tuzu yanında ısıtılırlarsa bir çevrilmeye uğrayarak azo bileşiklerine dönüşürler.



Arildiazonyum katyonları ile aminler arasındaki kenetlenme reaksiyonlarının en hızlı yürüdüğü ortam hafif asidik ($pH=5-7$) ortamlardır. Bu şartlarda diazonyum katyonunun konsantrasyonu en yüksektir ve aynı zamanda, aminin etkin olmayan arilamonyum tuzuna çevrilmiş kısmı en yüksek orandadır. Eğer çözeltinin pH 'sı 5'den küçük olursa kenetlenme hızı düşer.



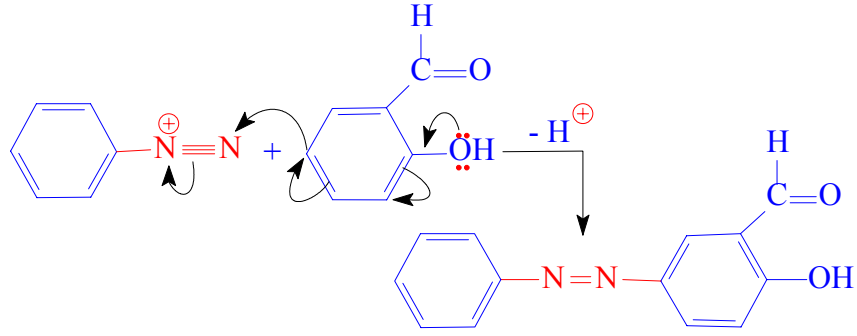
Fenol ve anilin türevlerinde kenetlenme *para* konumu boş ise hemen hemen tamamen *para* konumunda meydana gelir. Eğer *para* konumu doluysa kenetlenme *orto* konumunda gerçekleşir. Sekonder bileşenin hem *orto* hem de *para* yerleri doluysa genellikle kenetlenme gerçekleşmez.



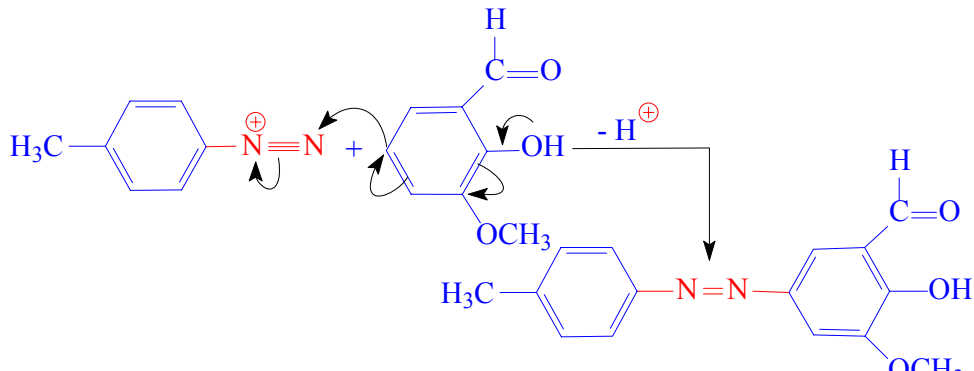
Halojen ve nitro gruplarının halka aktivitesini azaltan gruplar olması nedeniyle, arilhalojenürler ve nitrobenzen kenetlenme reaksiyonu vermezler.

OH grubunu taşıyan aromatik halkalarda elektron çekici gruplar bulunsun bile bu bileşikler kenetlenme reaksiyonu verirler. Bu tür bileşiklere

örnek olarak salisilaldehit ve *o*-vanilin (3-metoksisalisilaldehit) bileşiklerinin bazı kenetlenme ürünleri aşağıda verilmiştir.



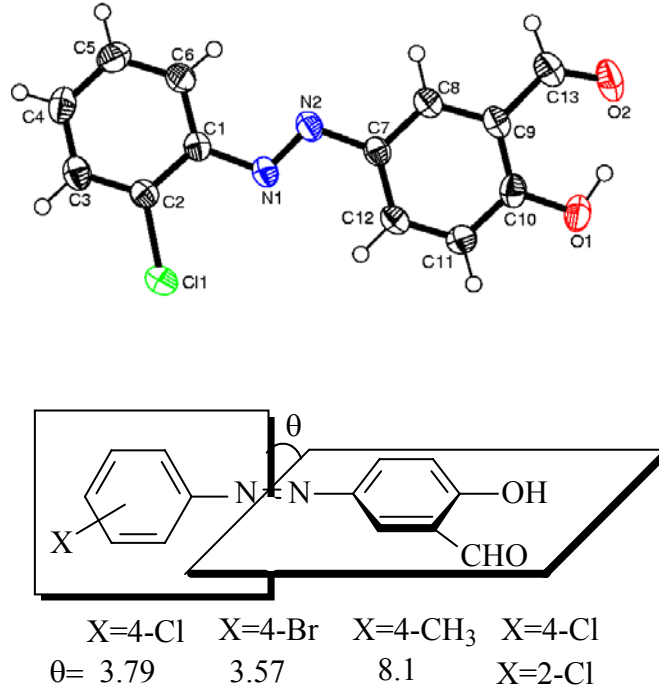
5-fenildiazenilsalisilaldehit
% 96 en:128-130 °C



3-metoksi-5-(4-metilfenildiazenil)-
salisilaldehit
% 83 en:134-136 °C

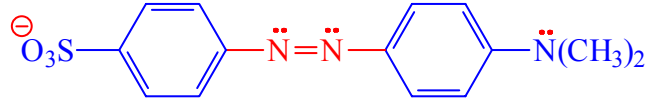
Salisilaldehit ve *o*-vaniline (3-metoksisalisilaldehit) anilin ve sübstüie anilinlerin kenetlenmesiyle elde edilen diazo bileşiklerinin X-ışınları difraksiyon yöntemiyle incelenen yapıları, azo grubuna bağlı fenil halkalarının trans olduklarını göstermiştir. Yine bu araştırmalara göre, azo grubuna bağlı aromatik halkaları içerisine alan düzlemler arası açı (dihedral açı), diazonyum tuzunun *orto* konumları dolu değilse 0-25° olup aromatik halkalar yaklaşık aynı düzlemde yer alırlar. Şekil 4.2 5-(2- klorfenildiazenil)

salisilaldehit bileşiğinin yapısını ve dihedral açıları göstermektedir.

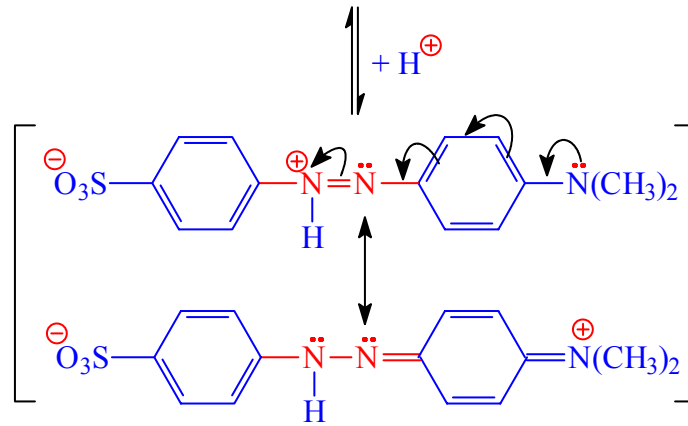


Şekil 4.2. 5-(2-klorfenildiazenil)salisilaldehit bileşiğinin moleküler yapısı

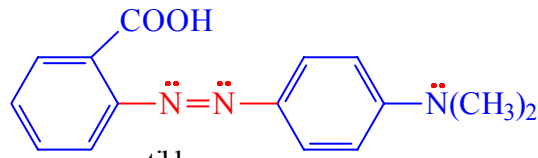
Azo bileşikleri genellikle parlak renkli bileşiklerdir. Çünkü iki aromatik halka azo grubuyla birbirine bağlanmış ve yukarıda da belirtildiği gibi bu halkalar yaklaşık aynı düzlemde olduğundan konjugasyon artmıştır. π -elektronlarının delokalizasyonu arttığı için, ışığın absorplanması görünür bölgede meydana gelir. Azo bileşikleri, parlak renklerinden dolayı ve nispeten ucuz çıkış maddelerinden elde edilebildiklerinden dolayı, *boya* ve *boyarmadde* olarak kullanılmaktadırlar. Azo boyarmaddeleri çoğu kez, boyarmaddenin suda çözünbilmesi için $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ gibi grupları ve pamuk, yün, naylon gibi liflere tutunabilmesi için $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ gibi grupları yapısında taşır. Çok çeşitli kullanım alanları olan azo bileşiklerinden bazıları aşağıda gösterilmiştir.



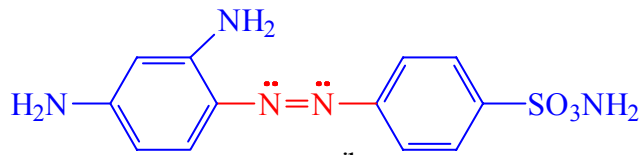
metil oranj (sarı)
indikatör



protonlanmış metil oranj (kırmızı)
 $pK_a=3.5$

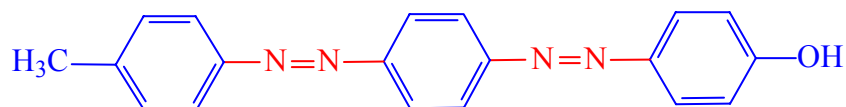


metil kırmızısı
indikatör



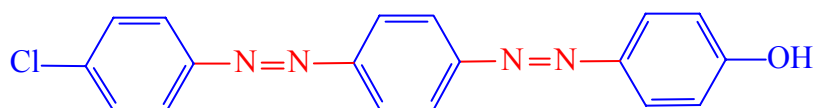
prontosil
coccus bakterilerinin sebep
olduğu hastalıkların tedavisinde
kullanılır

Moleküldeki azo gruplarının sayısı birden fazla olabilir. İki azo grubu taşıyan azo bileşiklerine *bisazo bileşikler*i, üç azo grubu taşıyanlara *trisazo bileşikler*i denir.



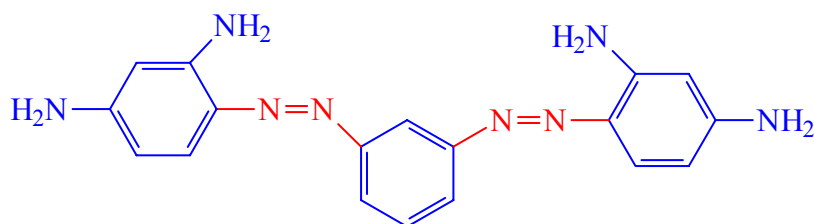
p-[p-(p-metilfenilazo)fenilazo]fenol

% 75 en= 148-151 °C



p-[p-(p-klorfenilazo)fenilazo]fenol

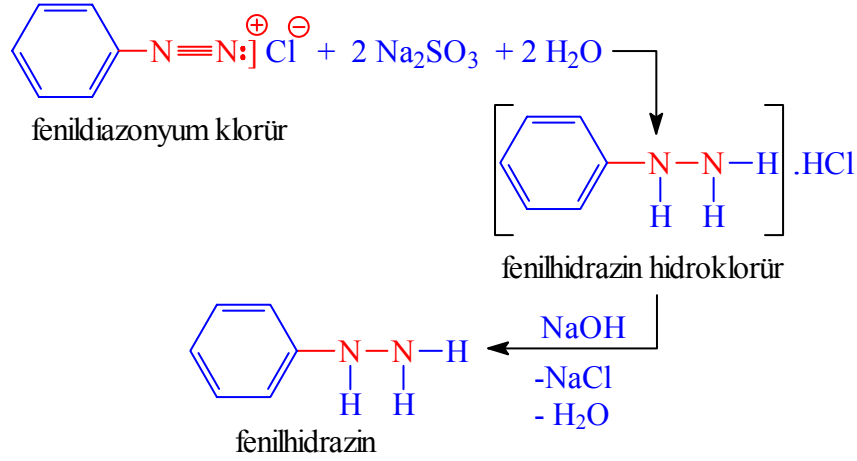
% 48 en= 166-169 °C



Bismark esmeri

4.6.2.2. Hidrazin Türevlerine İndirgenme

Diazonyum tuzları çinko+asetik asit, sodyum sülfid, sodyum ditiyonit ve kalay(II)klorür gibi ılımlı reaktiflerle indirgenirse arilhidrazinler elde edilir. Örneğin, benzendiazonyum klorürün sodyum sülfid ile indirgenmesinden fenilhidrazin hidroklorür oluşur. Oluşan fenilhidrazin hidroklorür bir bazla etkileştirildiğinde önemli bir karbonil reaktifi olan serbest fenil hidrazin elde edilir. Reaksiyonda diazonyum katyonundaki $-N\equiv N]^+$ grubunun $-NH-NH_2$ grubuna indirgenmesi olarak düşünülebilir.



Problemler

Problem 4.2. Aşağıda verilen bileşikleri asit ya da bazdaki çözünürlükleri ve gaz çıkışı gibi basit kimyasal testler uygulayarak nasıl ayırtedersiniz?

- | | |
|---------------------------------------|-----------------------------|
| a) I: <i>N</i> -metilhekzanamit | b) I: <i>p</i> -metilanilin |
| II: 1-oktanamit | II: benzilamin |
| III: <i>N,N</i> -dimetil-1-hekzanamit | III: <i>p</i> -krezol |
| | IV: anisol |

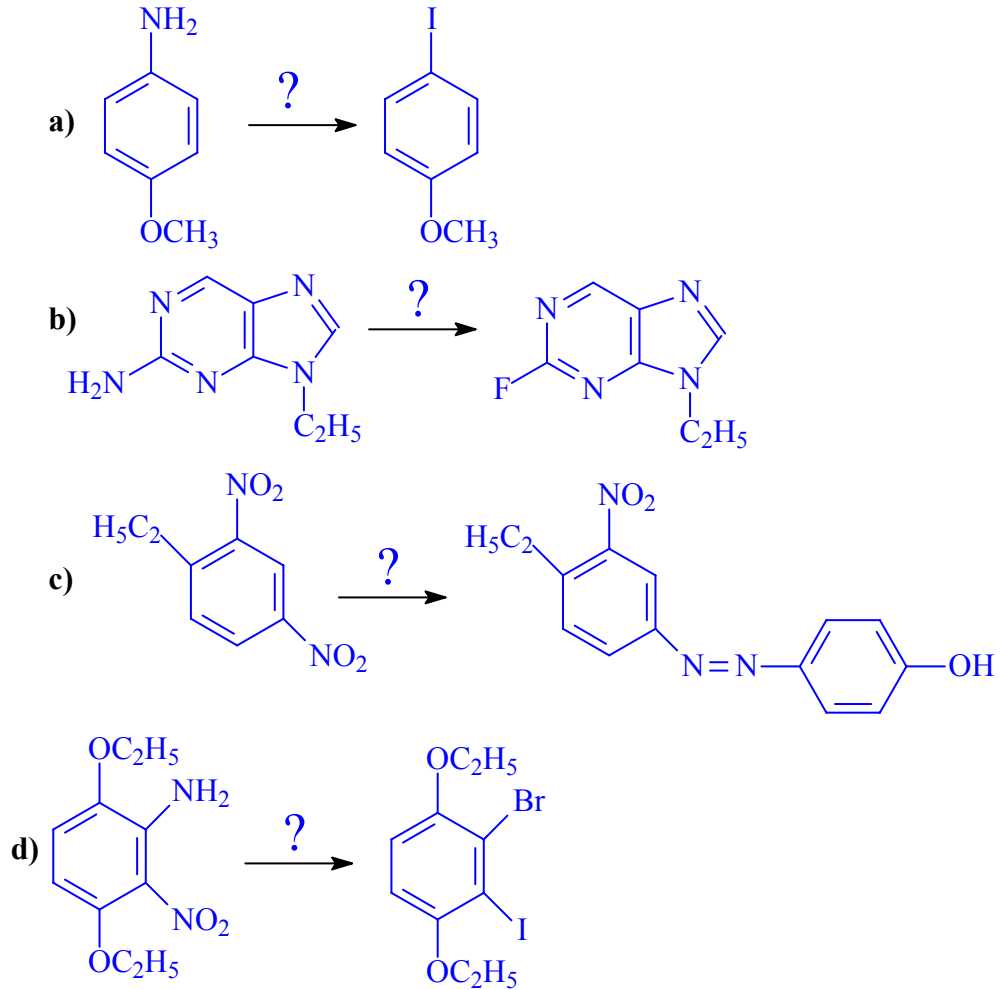
Problem 4.3. Herbisit olarak kullanılan *trifluralinnin* (*N,N*-dietil-2,4,6-trinitroanilin) bazlığı mı yoksa *N,N*-dietilanilin bazlığı mı daha büyüktür? Açıklayınız.

Problem 4.4. Aşağıda verilen reaksiyonların yazıldığı gibi gerçekleşmemesini nasıl izah edersiniz?

- a) anilin + asetilklorür \longrightarrow *p*-asetilanilin
- b) *N,N*-dimetilanilin + HNO₃ \longrightarrow *p*-nitro-*N,N*-dimetilanilin
- c) *p*-nitrobenzaldehit + LiAlH₄ \longrightarrow *p*-nitrobenzil alkol

Problem 4.5. *p*-Nitroanilinden çıkarak 1,2,3-triklorbenzen sentezleyiniz.

Problem 4.6. Aşağıdaki dönüşümleri nasıl gerçekleştirirsiniz?



Problem 4.7. *p*-Aminofenol 1 mol asetik anhidrit ile etkileştirilerek seyreltik NaOH ile nötrleştirilince kapalı formülü $C_8H_9NO_2$ olan A (asetaminofen) bileşiği oluşuyor. A bileşiğinin 1 mol NaOH ile reaksiyona sokulmasından sonra eter içerisinde etil iyodür ile etkileştirilmesi B bileşiğini verdiğine göre A ve B bileşiğinin açık formülü nedir?

Problem 4.8. N-metilanilin aşağıdaki reaktiflerle etkileştirilince hangi ürünler oluşur.

- a) Br_2 b) benzoil klorür c) aşırı benzil klorür, sonra OH^- -d) *p*-toluen-sülfonik asit e) NaNO_2 , HCl , 0°C f) aşırı CH_3I /ısı, sonra Ag_2O g) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$, NaBH_3CN , CH_3OH , CH_3COOH , sonra KOH

Problem 4.9. Anilin ve *p*-aminobenzonitrilden hangisi daha kuvvetli bazdır? Açıklayınız.

Problem 4.10. A, B ve C şişelerinde kapalı formülleri $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ olana sıvı aminler bulunmaktadır. Aminleri tanımlamak için yapılan deneylerden elde edilen veriler şöyledir; 0°C de HCl li ortamda NaNO_2 ile etkileştirildiklerinde A ve B den gaz çıkışı gözleniyor fakat C den herhangi bir gaz çıkışı olmuyor. A optikçe inaktif fakat (+)-tartarik asitle etkileştirildiğinde farklı fiziksel özelliklere sahip olan iki izomerik tuz oluşuyor. C nin pK_b değeri ölçüldüğünde 8.9 olduğu görülüyor. Ayrıca C nin H_2O_2 ile reaksiyonu neticesinde amino grubu nitro grubuna dönüşürken, derişik KMnO_4 çözeltisiyle etkileştirilmesi sonucu *p*-aminobenzoik asit meydana geliyor. B ve A nın derişik KMnO_4 çözeltisiyle etkileştirilmesi ise sırasıyla tereftalik asit ve benzoik asit oluşturuyor. A, B ve C nin açık formüllerini bulunuz.

Problem 4.11. Spektroskopik verileri kullanarak kapalı formülü $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$ olan bileşiğin açık formülünü bulunuz. **IR(cm^{-1}):** 3360,3280 (dublet), 1611 de karbonil absorpsiyonu yok. **NMR(δ):** 1 (2H, geniş s), 2.45 (triplet, 2H, $J=6.9\text{Hz}$), 2.95 (2H, t, $J=6.9\text{Hz}$), 3.8 (3H, s), 6.8 (2H, d, $J=8.7\text{Hz}$), 7.1 (2H, d, $J=8.7\text{Hz}$),

Problem 4.12. N-metilanilin aşağıdaki reaktiflerle etkileştirilince hangi ürünler oluşur.

- a) Seyreltik HBr b) NaNO_2 , HCl , 0°C c) *b* ürünü + CuBr d) *b* + H_3PO_2

Problem 4.13. 3-Metilbenzoik asitten metil *m*-tolilkarbamat sentezleyiniz.