

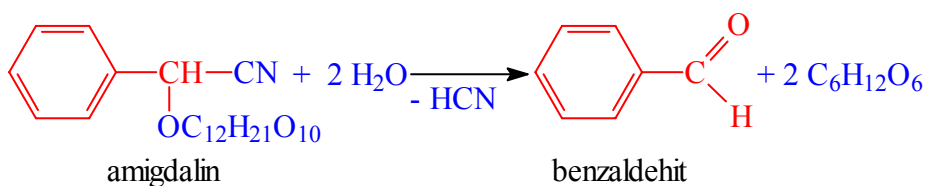
7.1. Giriş

Aromatik halkaya aldehit grubu (-CHO) veya keton grubu [-COR(Ar)] bağlı ise bu tür bileşiklere aromatik karbonil bileşikler ya da aromatik aldehit ve ketonlar denir. Aromatik karbonil bileşiklerinin elde ediliş ve özellikleri alifatik benzerlerine göre bazı farklar göstermekle beraber birçok ortak reaksiyon ve özelliğe de sahiptirler. Aromatik aldehitler, α -hidrojeni taşımadıkları için, alifatik aldehitlerin α -hidrojeninden ileri gelen reaksiyonları vermezler.

Aldehit grubu, bir aromatik hidrokarbonun yan zincirinde ise bu aldehitler aromatik olmamakla beraber aromatik aldehitlerle birlikte incelenirler. Bu tür aldehitler hem aldehit grubunun reaksiyonlarını hem de aromatik halka reaksiyonlarını verirler.

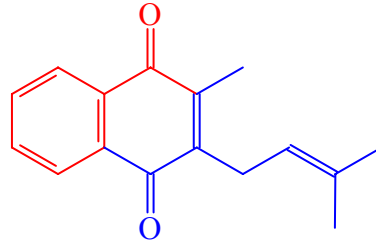
Aromatik aldehitlerin en basit üyesi olan benzaldehit, acıbadem kokulu bir bileşik olup birçok boyarmadde, ilaç, parfüm yapımında ve sentetik koku verici gıda katkı maddesi olarak kullanılır.

Benzaldehit, doğal olarak acı bademde, erik, ve şeftali gibi meyvelerin çekirdeklerinde siyanohidrinin bir glioksidi halinde bulunur. *Amigdalın* olarak adlandırılan bu siyanohidrinin glioksidi, *emülsin* enzimi katalizörlüğünde hidrolize uğrayarak benzaldehidi açığa çıkarır. Bu reaksiyonun yanürünü olarak açığa çıkan HCN, sağlık açısından tehlikeli bir bileşik olduğundan yukarıda adı geçen meyvelerin çekirdeklerini bir oturuşta fazla miktarda yememek gerekir.

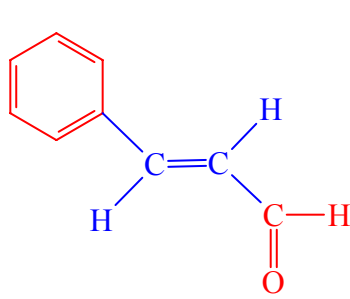
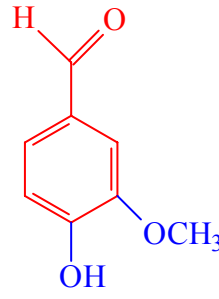


Benzaldehidin doğal amigdalinde bulunduğu gibi bir çok aromatik aldehit ve keton da canlı sistemlerde bulunur. Vitamin K, vanilyada bulunan

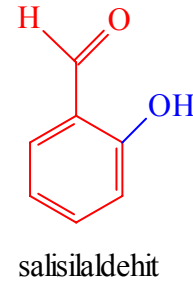
vanilin, tarçında bulunan *trans*-sinnamaldehit (tarçinaldehit), güz çiğdeminde bulunan salisilaldehit, saflolde bulunan güneş çiçeği kokulu piperonal, ahududu ketonu olarak bilinen 4-(4-hidroksifenil)-2-butanon ve erkek Trinidad kelebeği *Lycoea ceres ceres*'in kur yapmak için salgıladığı 4,6-dimetilpiridin-2-karbaldehit doğal aromatik karbonil bileşiklerine verilebilecek örneklerden bazılarıdır.



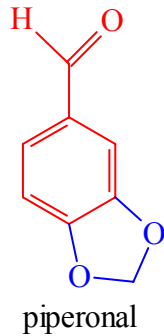
Vitamin K

*trans*-sinnamaldehit

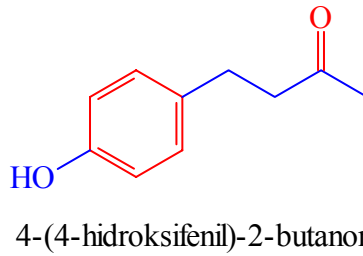
vanilin



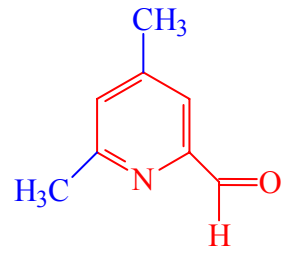
salisilaldehit



piperonal

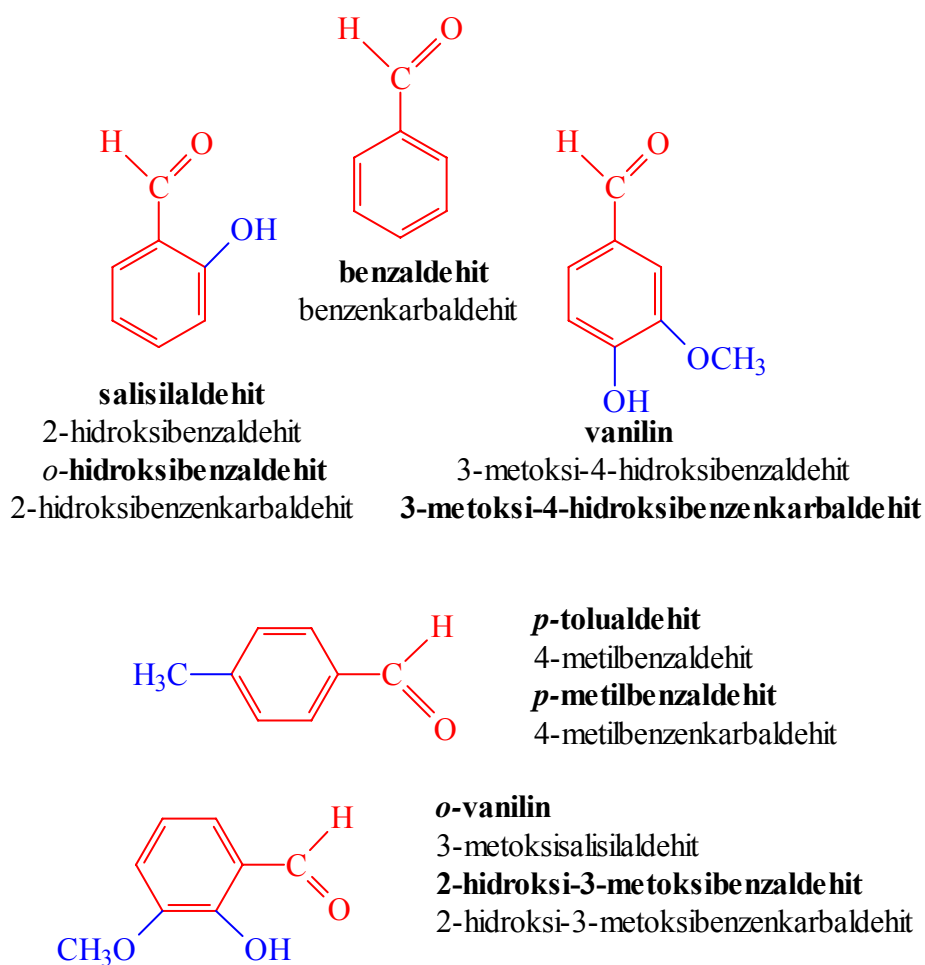


4-(4-hidroksifenil)-2-butanon

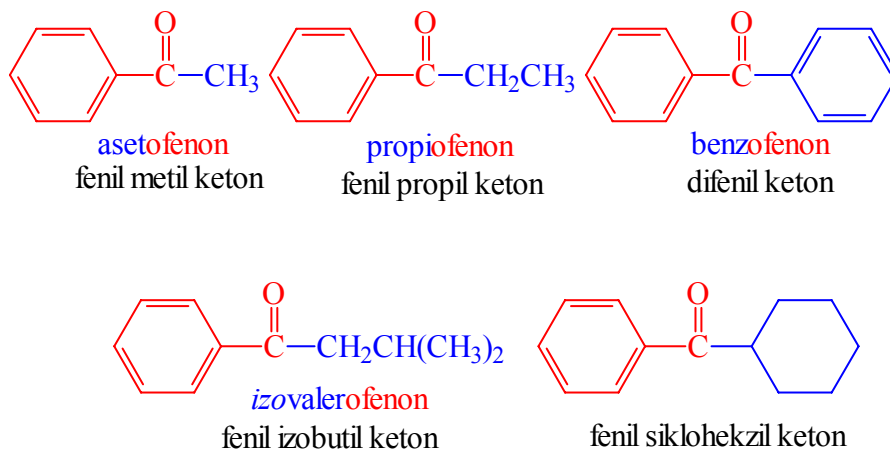


4,6-dimetilpiridin-2-karbaldehit

Aromatik aldehitler adlandırılırken en basit aromatik aldehit olan benzaldehit türevi olarak adlandırılabilirler gibi, halka sistemine bağlı olan -CHO grubu *karbaldehit* sonekiyle belirtilerek, benzen türevi olarak da adlandırılabilirler.



Bazı aromatik ketonlar adlandırılırken Tablo 7.1 de verilen ön eklere *-ofenon* son eki eklenerek adlandırılırlar. Ketonlar, karbonil grubuna bağlı grupların adlarından sonra *keton* kelimesi getirilerek de adlandırılabilirler.

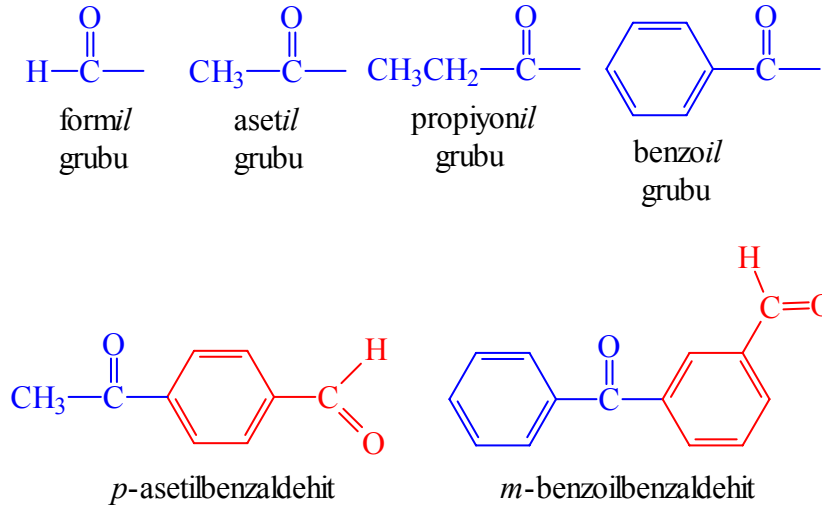


Tablo 7.1. Karbonil bileşiklerinin adlandırılmasında kullanılan bazı ön ekler

Ön ek	R- (RCHO, RCOOH bileşiklerinde)	Ön ek	R- (RCHO, RCOOH bileşiklerinde)
Form	H-	izobutir	(CH ₃) ₂ CH-
Aset	CH ₃ -	valer	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -
propiyon, propi	CH ₃ CH ₂ -	izovaler	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -
Butir	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	benz, benzo*	Ph-

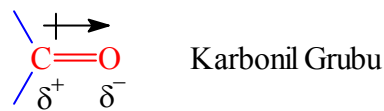
*karboksilli asitlerin adlandırılmasında kullanılır

Karbonil grubunun süstitüent grup olması halinde, bu süstitüent grupların adı Tablo 7.1 de verilen ön eklerden türetilir. Süstitüent olan karbonil grubu Tablo 7.1 deki ön eklere *-il* ilave edilerek oluşturulur.

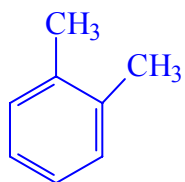


7.2. Aromatik Aldehit ve Ketonların Fiziksel Özellikleri

C=O grubunun polar olmasından dolayı aldehit ve ketonlar polar bileşiklerdir. Aldehit ve ketonlar, polaritelerinden dolayı, aynı molekül ağırlıklı hidrokarbonlardan daha yüksek sıcaklıkta kaynarlar. Fakat oksijene bağlı hidrojen taşımadıklarından moleküller arası hidrojen bağı yapamazlar. Bu yüzden aynı molekül ağırlıklı fenollerden daha düşük sıcaklıkta kaynarlar.



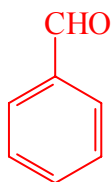
Karbonil grubu oksijeni aldehit ve ketonların su molekülleriyle kuvvetli hidrojen bağı oluşturmalarına imkân tanır. Bu yüzden, küçük moleküllu alifatik aldehitler su ile her oranda karışırken benzaldehit suda az çözünür, asetofenon ve benzofenon ise çözünmez.



o-ksilen

kn= 144.4 °C

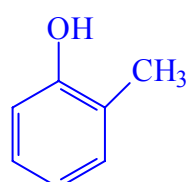
MA= 108



benzaldehit

kn= 179 °C

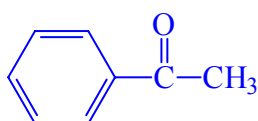
MA= 106



o-krezol

kn= 191 °C

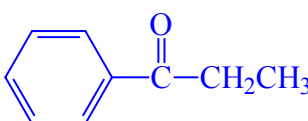
MA= 108



asetofenon

kn= 202 °C

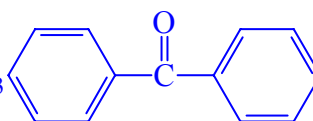
en= 20.5 °C



propiofenon

kn= 217.5 °C

en= 18.6 °C



benzofenon

kn= 305.9 °C

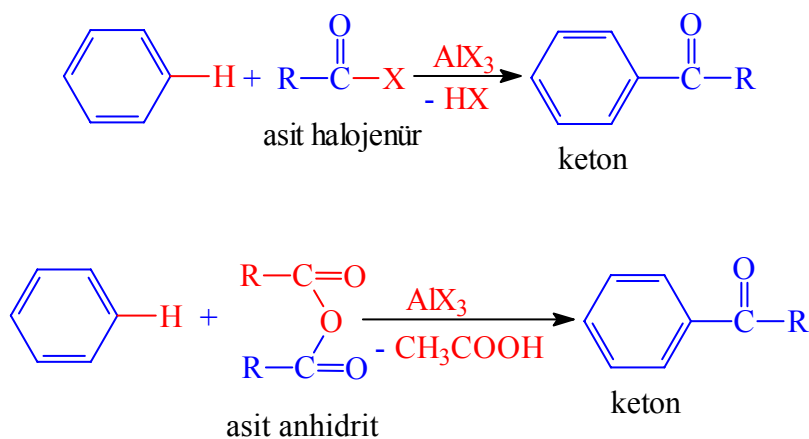
en= 48.1 °C

7.3. Aromatik Aldehit ve Ketonların Elde Edilişi

7.3.1. Açılme Reaksiyonlarıyla Karbonil Bileşiklerinin Sentezi

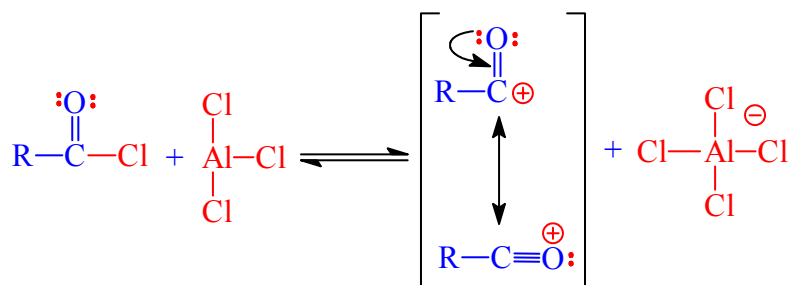
7.3.1.1. Friedel-Crafts Açılme Reaksiyonu

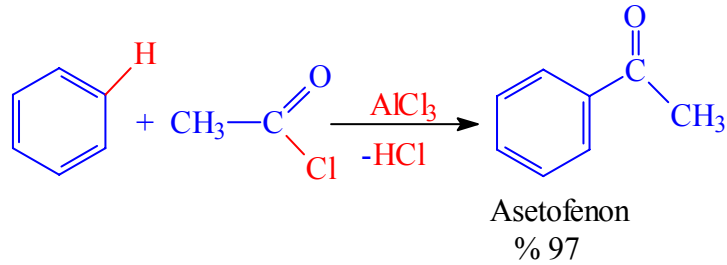
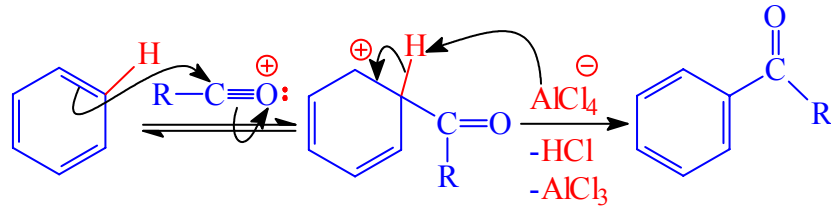
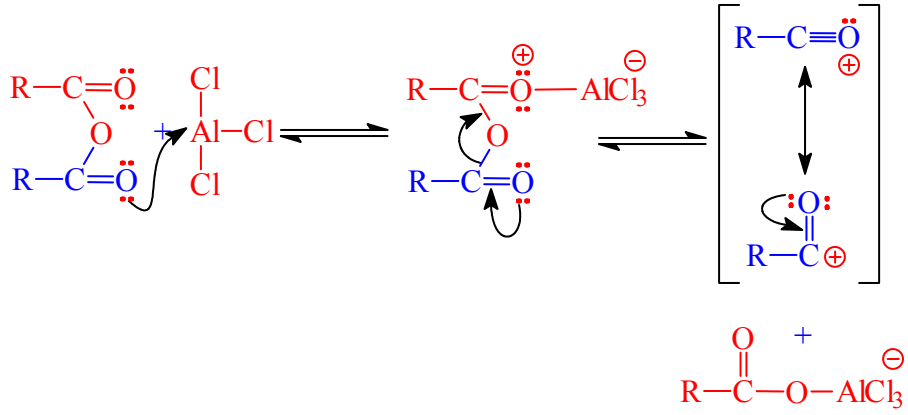
Aromatik ketonlar, alifatik ketonların elde ediliş yöntemleriyle örneğin, sekonder alkollerin yükseltgenmesi, karboksilli asit Ca^{++} tuzlarının ısıtılması ya da Grignard reaksiyonlarıyla elde edilebilir. Ancak aromatik ketonların elde edilişinde özel bir yöntem olan *Friedel-Crafts Yöntemi* daha çok uygulanan sentez yöntemidir. Bu yöntemde, aromatik hidrokarbon (veya türevi) susuz AlCl_3 katalizörlüğünde asit halojenür ya da asit anhidridiyle etkileştirilir.



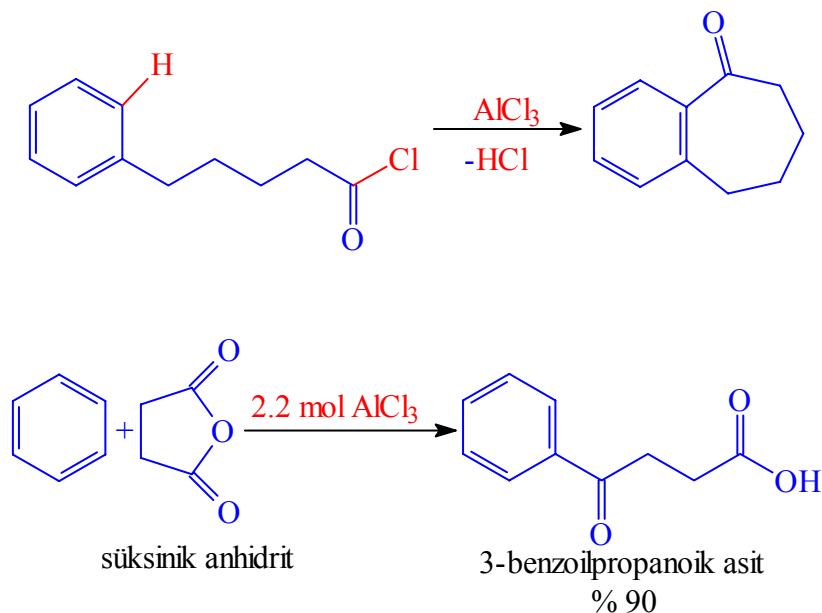
Friedel-Crafts Açılleme Reaksiyonuyla keton sentezinde asit halojenürü olarak genellikle asit klorürler, katalizör olarak da AlCl_3 kullanılır. Açılleme reaksiyonunda katalizör miktarı oldukça önemlidir. Çünkü AlCl_3 oluşan fenon ile oksonyum-tuz kompleksi yapabilir ve ortamda katalizör görevi görecektir AlCl_3 kalmayabilir. Bu yüzden, açılleme reaksiyonunda ortama eşdeğerinden biraz daha fazla AlCl_3 ilave etmek gerekir.

Reaksiyonda AlCl_3 açıl klorür ya da asit anhidridiyle etkileşerek açıl katyon oluşturur. Oluşan açıl katyona nükleofil olarak saldıran aromatik π -sistemi ve açıl katyonu halkaya bağlar. Eğer açılleme asit anhidridiyle yapılacaksa katalizörün miktarı öyle olmalı ki, hem oluşan fenon, hem de ayrılan karboksilli asit ile kompleks oluşturmaya yettiği gibi katalizör görevi görecektir kadar da artmalıdır.





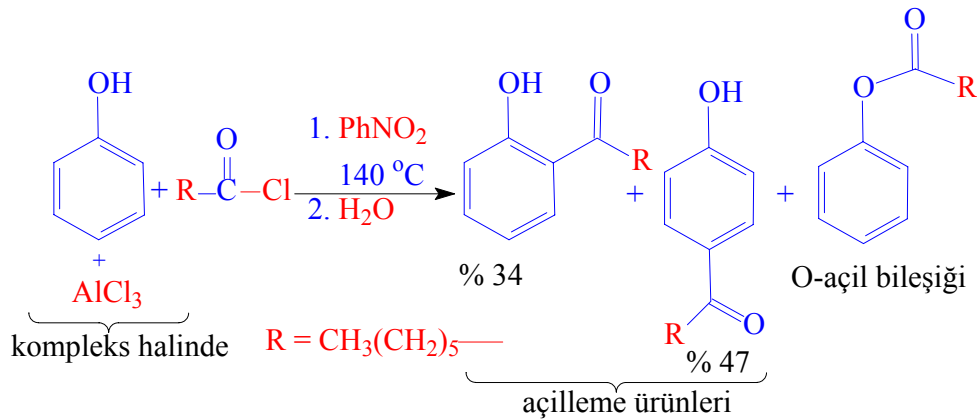
Açılme reaksiyonuyla halkalı bileşiklerin elde edilmesi de mümkündür. Altılı halkalar en kolay bu yöntemle elde edilir. Beş ve yedili halkaların sentezi de gerçekleştirilebilir fakat verim genellikle düşüktür.



Daha önceki bölümlerde izah edilen elektrofilik aromatik süstitüsyonlarda olduğu gibi, açıl katyonun aromatik halkaya katılmasıyla oluşan aril katyon aromatik özellik taşımayan yüksek enerjili bir araüründür. Reaksiyon ortamında bulunan $(\text{AlCl}_4)^-$ ya da $(\text{Cl}_3\text{Al}-\text{OOCCH}_3)^-$ açıl katyonun bulunduğu karbondaki protona baz olarak saldırır ve aromatik özelliğe sahip olan fenon meydana gelir.

Friedel-Crafts açılleme reaksiyonları, alkilleme reaksiyonlarına göre daha geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Reaksiyonda en çok kullanılan asit klorürler yanında, asit florürler, asit bromürler ve asit iyodürler de kullanılabilir. Kullanılan asit halojenürün aktifliği halojen atomuna bağlıdır. Daima doğru olmamakla birlikte, asit halojenürlerin aktiflikleri halojen atomunun ayrılma kolaylığına göre yani $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ şeklinde değişir. Açılleyici olarak kullanılan asit halojenürler ve asit anhidritler yanında ketenler ve karboksilli asitler de kullanılabilir. Reaksiyonda en çok kullanılan katalizör AlCl_3 olmakla birlikte alkilleme reaksiyonunda kullanılan katalizörler burada da kullanılabilir.

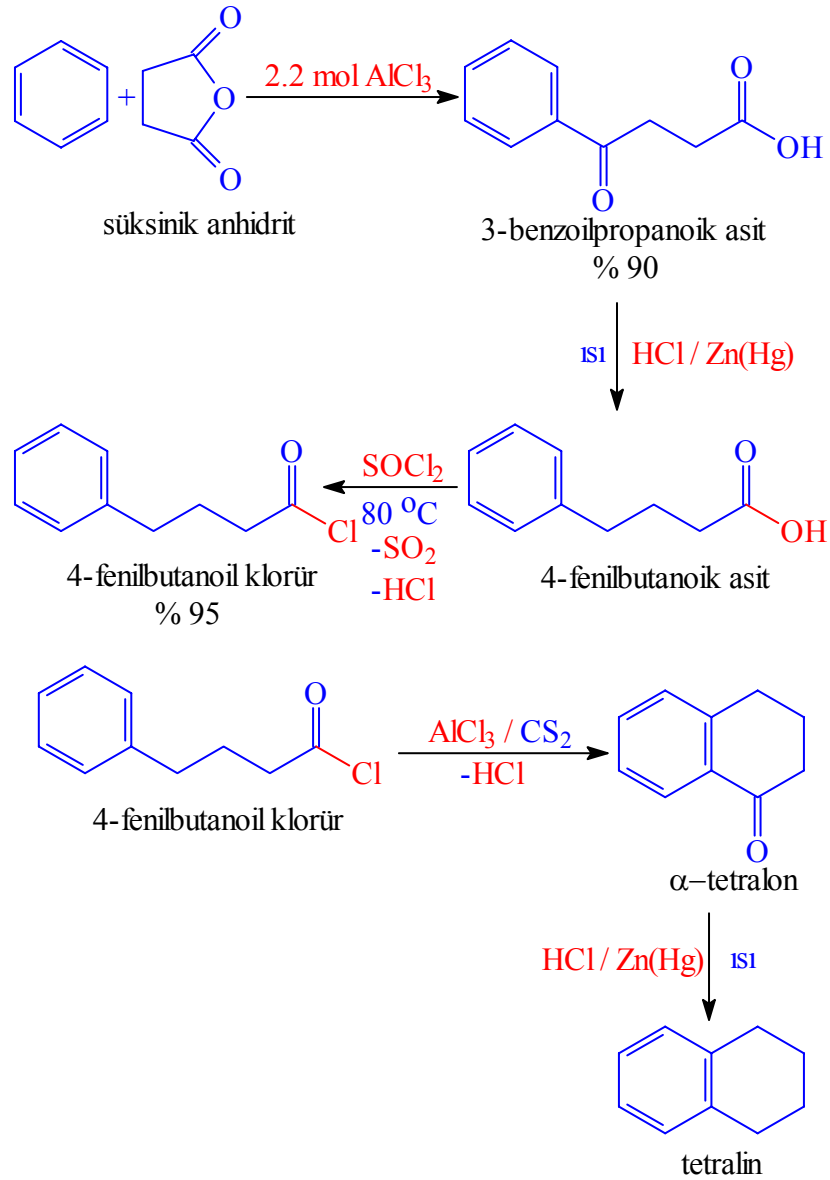
Benzen ve benzenden daha aktif aromatik halkaların verdiği Friedel-Crafts açılme reaksiyonunu halojenli benzenler de verir fakat bunların reaksiyonlarında verim düşüktür. Aromatik halkada -OH ve -NH₂ gruplarının bulunması bu bileşiklerin aromatik halkalarını çok aktif hale getirir fakat reaksiyondan O-açıl ve N-açıl bileşikleri ve AlCl₃---O (veya N) kompleksleri oluştuğundan bu bileşiklerin açılmesinden iyi sonuç alınmaz.

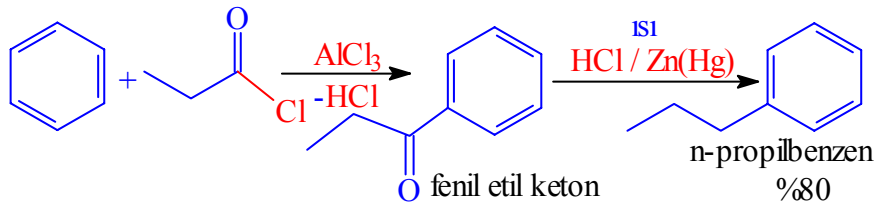


Aromatik halkaya bir grup bağlı ise açıl grubu *p*- konumuna bağlanmayı tercih eder. Çünkü hacimli açıl grubunun *o*- konumuna bağlanması sterik olarak engellenir.

Friedel-Crafts alkilleme reaksiyonlarında olduğu gibi, aktifliği azaltıcı gruplar taşıyan aromatik halkalar çoğunlukla Friedel-Crafts açılme reaksiyonlarını da vermezler. Açılme ile oluşan fenon, bağlı grubun elektron çekici özelliğinden dolayı tekrar açılmez. Bu durum, alkilleme reaksiyonlarında önemli problemlerinden biri olarak ortaya çıkan poli alkillenme probleminin çözümüne yardımcı olur. Hatırlanacağı gibi, alkilleme reaksiyonlarının bir diğer problemi de araürün olarak oluşan alkil katyonun en kararlı alkil katyonu oluşturmak üzere çevrilmeye uğramasıdır. Açılme reaksiyonunun araürünü olan açıl katyon çevrilmeye uğramadığından, Friedel-Crafts açılmesinde bu türden bir problemle karşılaşılmaz. Alkillemeye göre önemli avantajlara sahip olan açılme reaksiyonu, alkilleme amaçlı da kullanılabilir. Yani alkilleme ile elde edilemeyen uzun zincirli alkilaromatik bileşiklerin sentezi, aromatik

halkanın önce açılmesi sonra da oluşan fenonun indirgenmesiyle gerçekleştirilebilir.

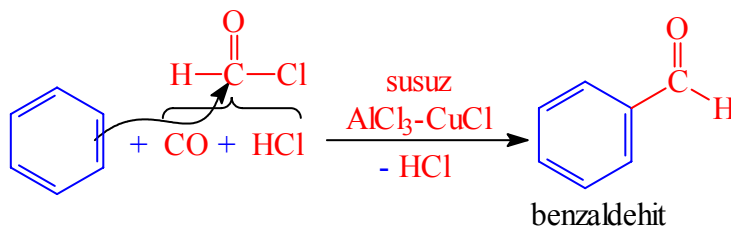
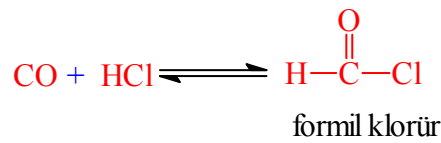
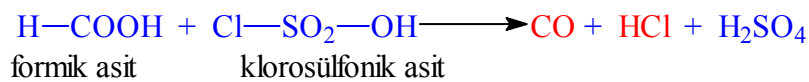




Fenolesterleri susuz AlCl_3 katalizörlüğünde ısıtıldığında, *Fries Çevrilmesi* olarak bilinen bir çevirme reaksiyonu ile *o*-hidroksi ketonlara dönüşür. Reaksiyonda AlCl_3 karbonil oksijeni üzerinden bir kompleks meydana getirir. Pozitifleşen karbonil karbonuna aromatik halka π -elektronları nükleofil olarak saldırır ve açıl grubu halkaya bağlanır. (Fries Çevrilmesi ile fenil asetatdan *o*-hidroksiasetofenon sentezleyiniz).

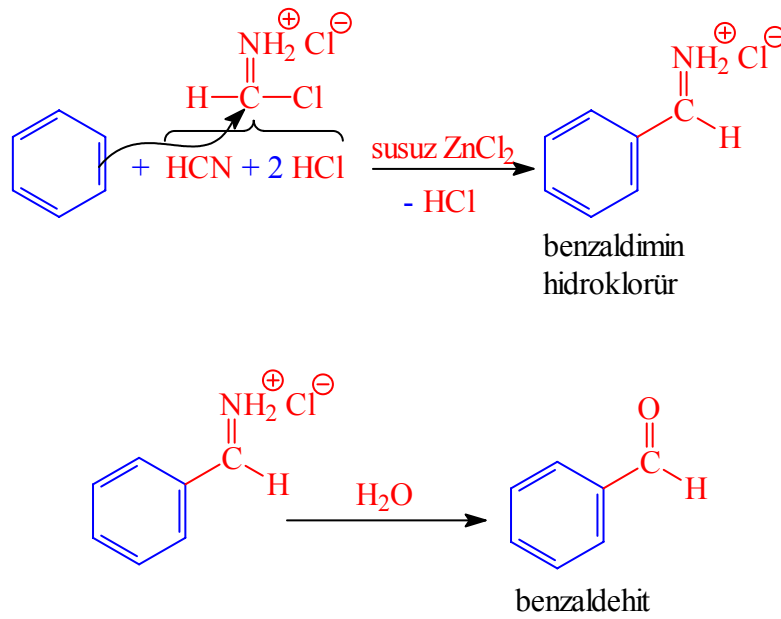
7.3.1.2. Gattermann-Koch Yöntemi

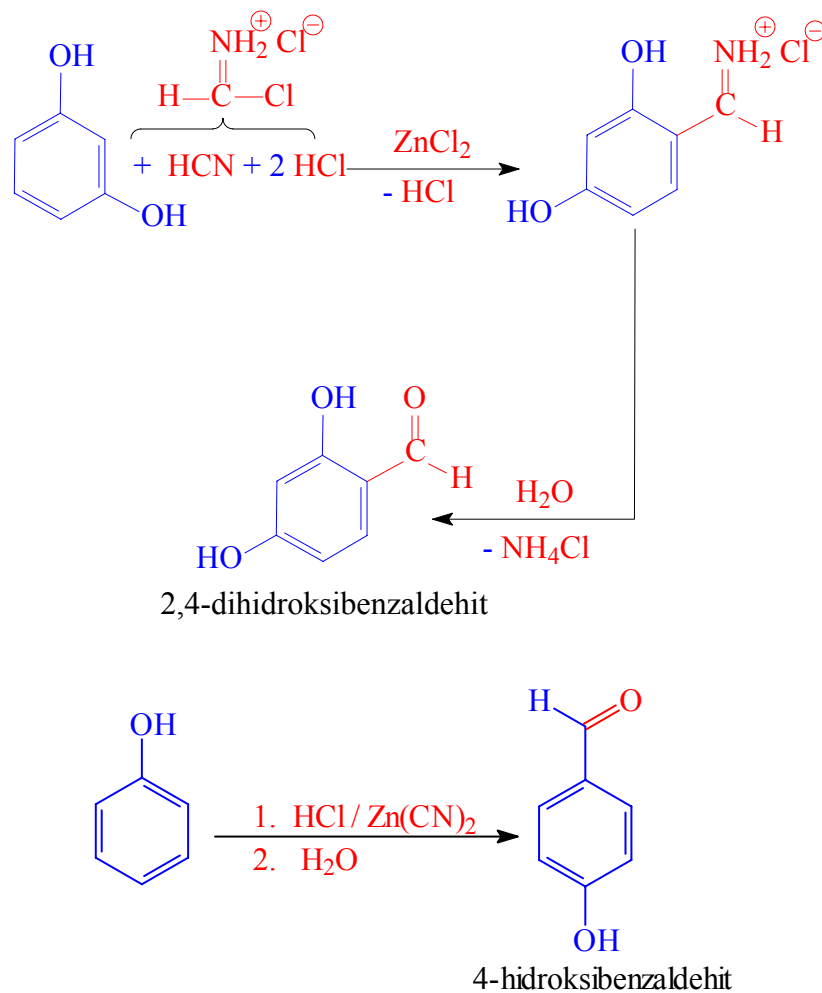
Friedel-Crafts açılme reaksiyonunun değişik bir şekli olan *Gattermann-Koch* reaksiyonunda aromatik bileşik $\text{AlCl}_3\text{-CuCl}$ katalizörlüğünde karbonmonoksit kuru hidroklorik asit karşımı ile reaksiyona sokulur. Reaksiyonda $[\text{CO} + \text{HCl}]$ karşımı formil klorür gibi davranır. $[\text{CO} + \text{HCl}]$ karşımı, reaksiyon ortamında klorosülfonik asit ile formik asidin reaksiyonundan elde edilir



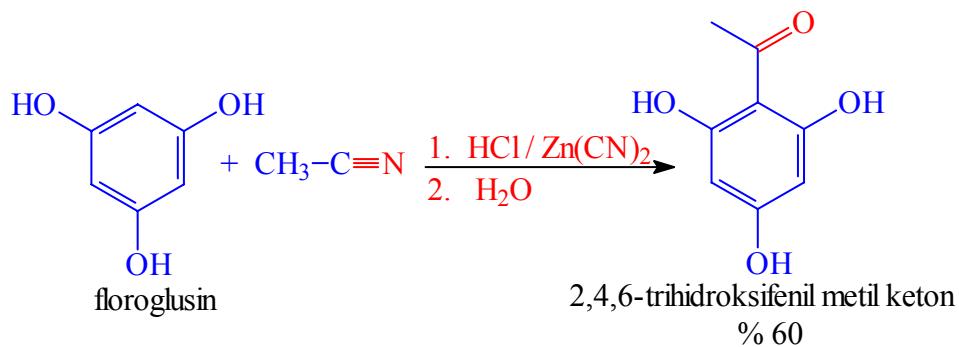
7.3.1.3. Gattermann Aldehit Sentezi

Önceleri başlıca fenol ve fenol eterleri gibi benzen ve alkilbenzenlerden daha reaktif bileşikler aldehytlere dönüştürmek için uygulanan bu reaksiyon da Friedel-Crafts tipi bir reaksiyondur. *Gattermann Aldehit Sentezinde*, susuz ZnCl_2 (veya AlCl_3) yanında, HCN ve HCl karışımı kullanılmakla beraber $\text{Zn}(\text{CN})_2 + \text{HCl}$ kullanılması da aynı sonucu verir. Reaksiyonda $\text{HCN} + \text{HCl}$ karışımı, formimit klorür (imidofomik asit klorürü) gibi davranarak benzaldimin hidroklorür meydana getirir. Oluşan aldimin hidroklorürün hidrolizinden benzaldehit elde edilir.





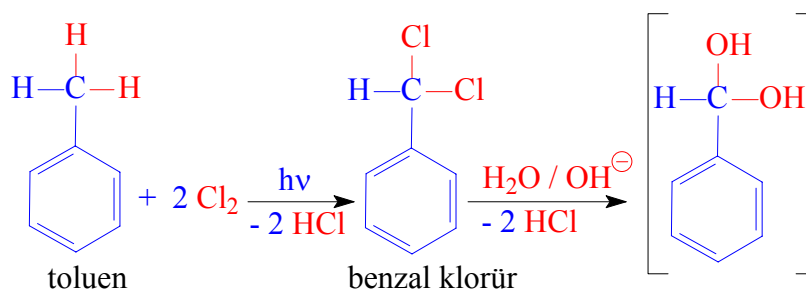
Gatterman reaksiyonunu kullanarak Friedel-Crafts reaksiyonu ile açılmesi mümkün olmayan bileşiklerin açılmesi için R-CN türü bileşikler kullanılabilir. Ortamda oluşan $\text{R}-\text{C}\equiv\text{NH}^+$ elektrofil olarak davranır.

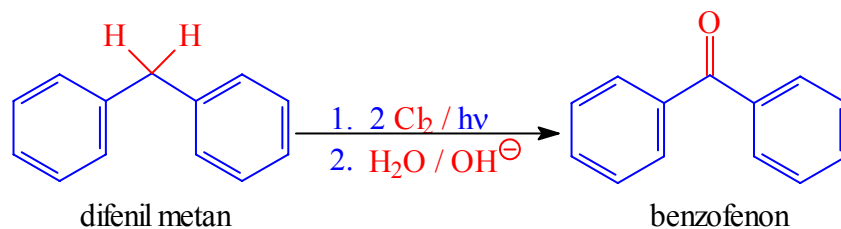
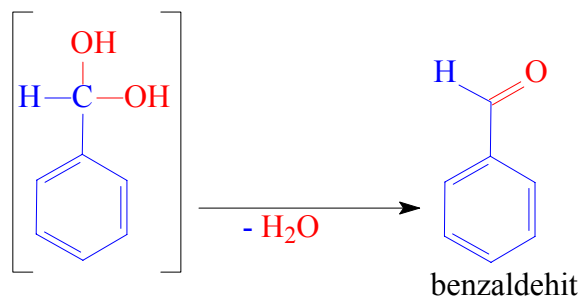


7.3.2. Yükseltgenme Reaksiyonlarıyla Karbonil Bileşiklerinin Sentezi

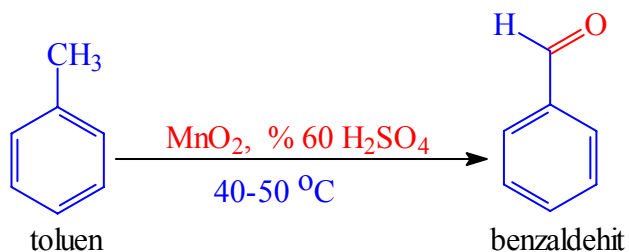
Yan zincir taşıyan aromatik bileşiklerde aromatik halka yükseltgenmeyi kolaylaştırır. Eğer aromatik halkaya bağlı $-\text{CH}_3$ veya $-\text{CH}_2\text{R}$ grupları varsa bu gruplar uygun reaktiflerle $-\text{CHO}$ veya $-\text{C}(=\text{O})\text{R}$ gruplarına dönüştürülebilir.

Toluen gün ışığında klorlanarak benzal klorür elde edilir. Benzal klorür bazık ortamda hidroliz edilirse benzaldehide dönüşür.

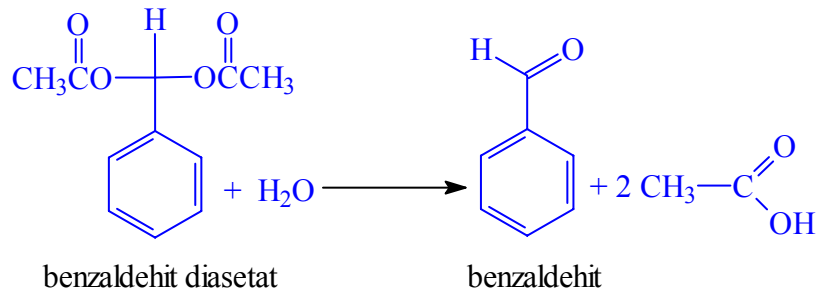
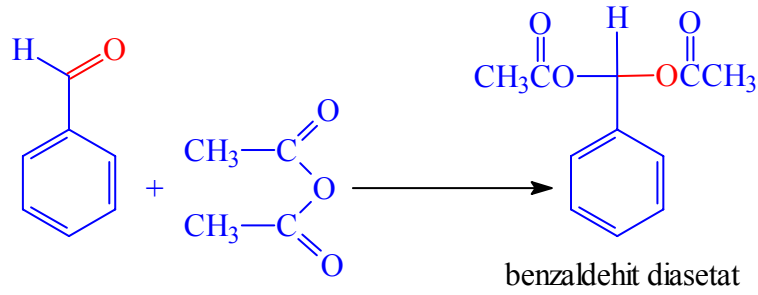
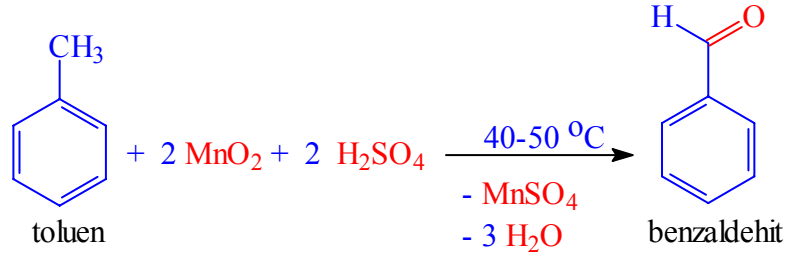




Toluen, %60'lık H_2SO_4 ve MnO_2 ile 40-50 °C de ısıtılırsa yükseltgenerek benzaldehide dönüşür. Yükseltgenmenin benzoik asit basamağına kadar gitmemesi için şartların iyi ayarlanması gerekir.

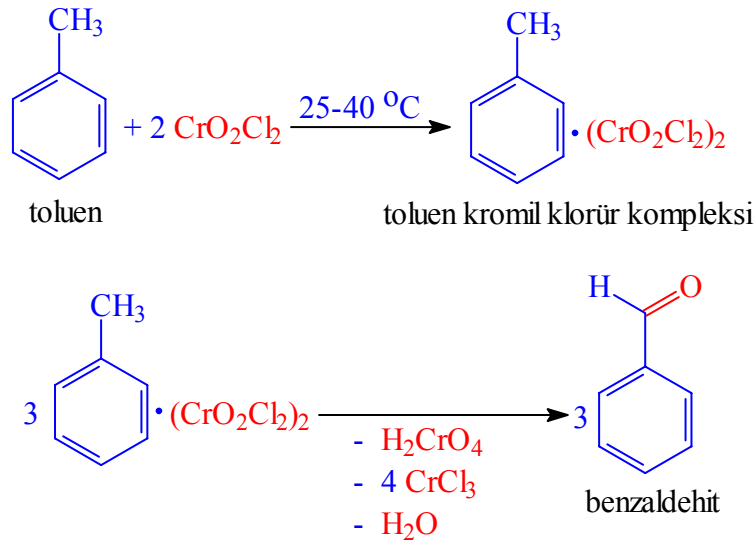


Yükseltgenme asetik anhidrit yanında yapılırsa, oluşan aldehit bir diasetat oluşturarak, daha fazla yükseltgenme önlenir. Diasetat hidroliz edilerek aldehit açığa çıkarılır.

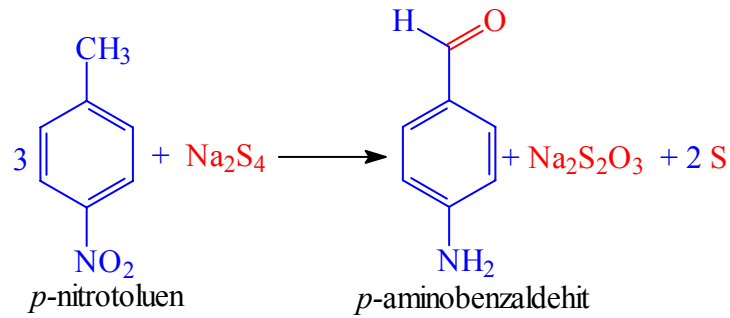


Aynı reaksiyon CrO₃ ve asetik anhidritle de yapılarak aynı netice elde edilebilir.

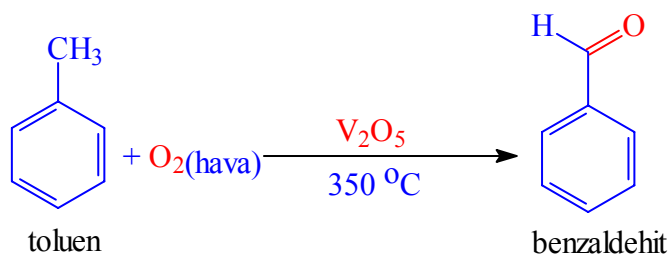
Toluen laboratuvar şartlarında kromil klorür ile (CrO₂Cl₂) 25-40 °C de kolaylıkla benzaldehide yükseltgenebilir. *Etard reaksiyonu* olarak bilinen bu reaksiyon bir kompleks üzerinden yürür ve bozunmayı önlemek için oluşan aldehit su buharı destilasyonu veya ekstraksiyonla karışımdan hemen ayrılmalıdır.



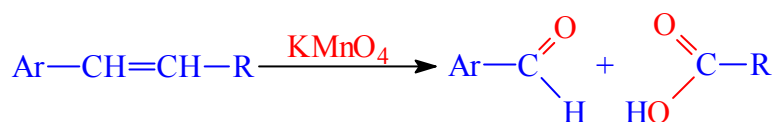
Benzer yükseltgenmelerle ilgili ilginç bir reaksiyon, *p*-nitrotoluenin sodyum polisülfür ile ısıtıldığında, *p*-aminobenzaldehit vermesidir. Bu reaksiyonda metil grubu aldehit grubuna yükseltgenirken, nitro grubu amino grubuna indirgenir.



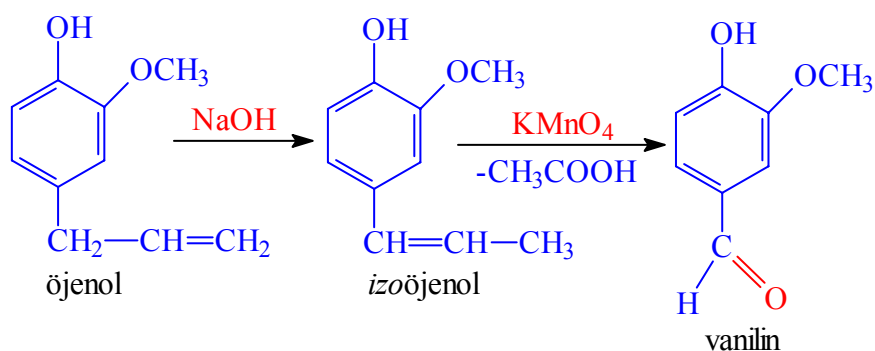
Benzaldehit endüstride, tolueinin vanadyum pentaoksit ve hava oksijeniyle yükseltgenmesinden elde edilir.



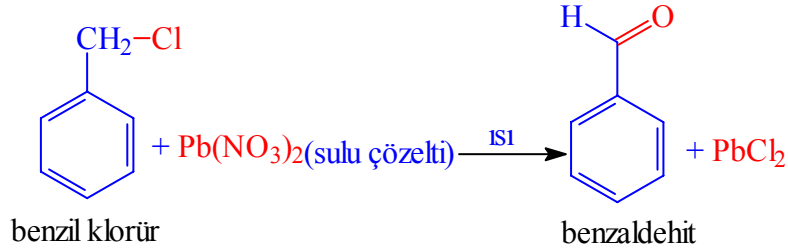
Eğer bir aromatik hidrokarbonda doymamış bir yan zincir varsa, bu bileşiğin permanganatla yapılan yükseltgenme reaksiyonundan bir aromatik aldehit ile bir alifatik asit meydana gelir. Aromatik aldehit alifatik aldehitlerden daha zor yükseltgendiğinden, bu ortamda alifatik aldehit aside yükseltgenirken aromatik aldehit yükseltgenmeden kalır.



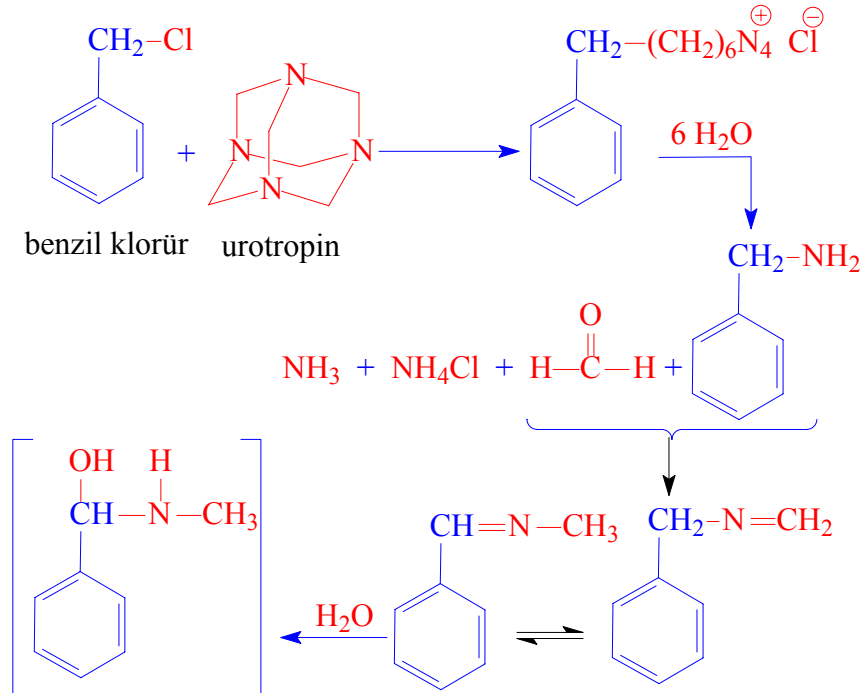
Vanilin, sentetik olarak bu reaksiyondan yararlanılarak büyük miktarlarda sentez edilir. Karanfil yağında bol miktarda bulunan öjenol sodyum hidroksitle etkileştirildiğinde izoöjenole dönüşür. İzoöjenolde çift bağ aromatik halkaya konjuge durumda olduğundan, bileşik KMnO₄ ile yükseltgendiğinde buradan parçalanarak aldehide dönüşür.

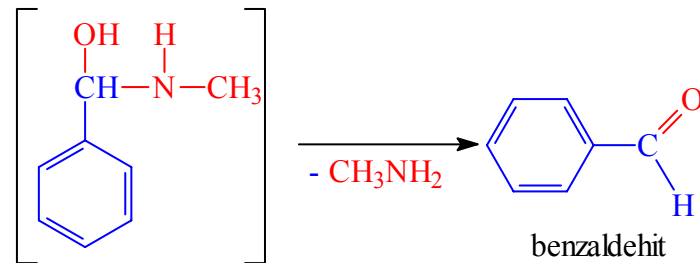


Yükselgenme reaksiyonunda toluen yerine benzil klorür de kullanılabilir. Benzil klorür, bakır(II)nitrat veya kurşun(II)nitrat ile yükseltgenirse yine benzaldehit elde edilir. Reaksiyonda yükseltgen olarak etkiyen metal katyonu değil nitrat iyonudur.

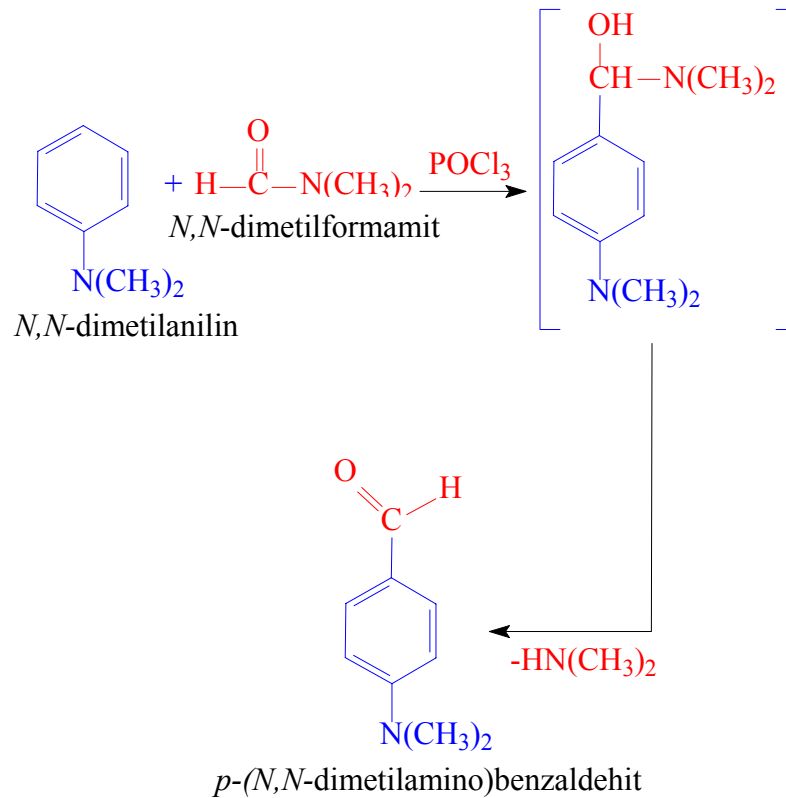


Benzil halojenür tipinden bileşiklerin sulu alkol içerisinde hekzametilentetramin (urotropin) ile kaynatılmasından bir aldehit elde edilir. *Sommelet reaksiyonu* olarak bilinen bu reaksiyonda, önce bir kuarterner ammonyum tuzu, sonra bundan amin oluşur. Aminin formaldehit ile reaksiyonundan aldimin, aldiminin hidrolizinden de aldehit oluşur.



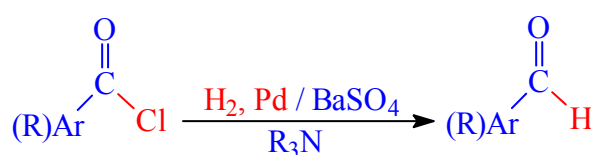


Yine aldehit-amonyak araürünü üzerinden yürüyen ve *formilasyon* reaksiyonu olarak adlandırılan reaksiyonla aktifleştirilmiş aromatik halkalara formil grubu bağlanabilir. Aromatik bileşik fosforoksiklorür yanında *N*-metilformamit veya *N,N*-dimetilformamit ile reaksiyona sokulduğunda aldehit elde edilir.

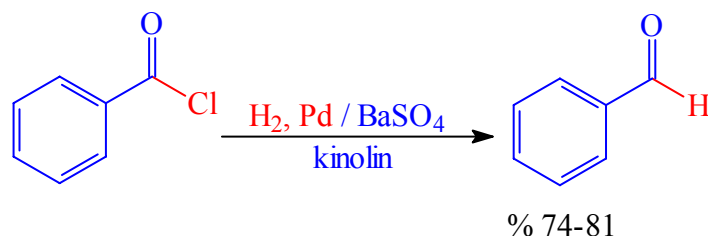


7.3.3. İndirgenme Reaksiyonlarıyla Karbonil Bileşiklerinin Sentezi

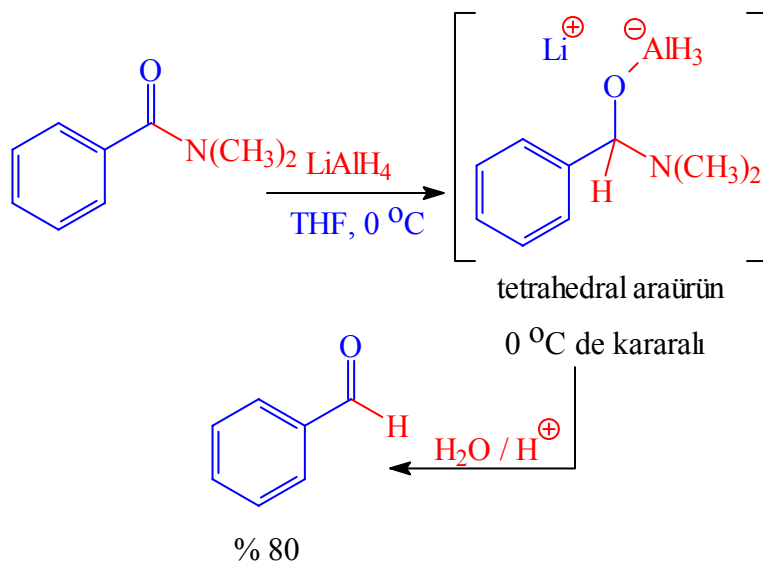
Reaksiyonda karbonil grubu etkilenmeden aldehit oluşturacak bir katalizör kullanılır. *Rosenmund reaksiyonu* olarak bilinen ve indirgemek üzere açıl halojenürlerin kullanıldığı reaksiyonda C-Cl bağı hidrojenlenerek aldehitler elde edilir.



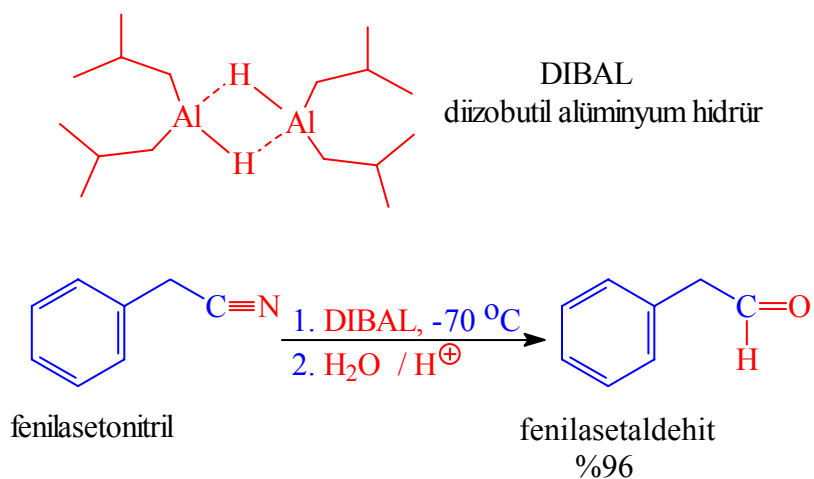
Rosenmund reaksiyonu karboksilli asitlerin aldehitlere indirgemesi için iyi bir yoldur. Reaksiyonda kullanılan tersiyer amin, açığa çıkan HCl in nötralizasyonu için ortama ilave edilir. BaSO₄ ın destek görevi gördüğü Pd/BaSO₄ katalizörü indirgenen maddeyi katalizör yüzeyinden hemen bıraktığı için daha ileri bir indirgenme meydana gelmez. Bu özelliklerinden dolayı Pd/C.BaSO₄ (ve CaCO₃) den daha iyi bir katalizördür.



Benzer şekilde amitler, nitriller ve esterler uygun şartlarda DIBAL (diizobutil alüminyum hidrür, *i*-Bu₂AlH) ve LiAlH₄ ile indirgenirse aldehitler elde edilebilir.

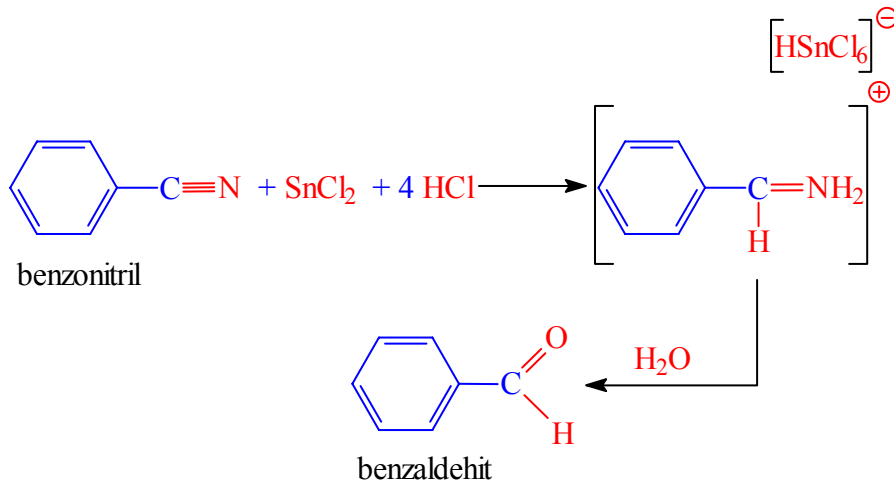


DIBAL boran gibi köprülü bir dimer yapıya sahiptir. LiAlH₄ gibi, DIBAL de -70 °C de kararlı tetrahedral araürün meydana getirerek indirgemeyi sağlar.



Nitriller, *Stephen indirgenmesi* olarak bilinen yöntemle de aldehitlere dönüştürülebilirler. Reaksiyon eterli ortamda nitrilin, kalay(II)

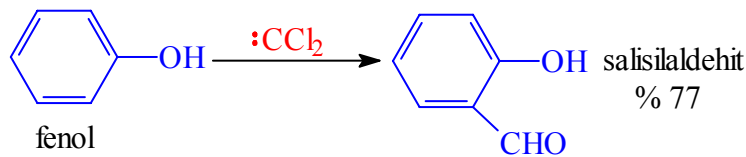
klorür ve hidroklorik asit ile etkileştirilmesi şeklinde gerçekleştirilir. İndirgenmede önce aldimin oluşur, oluşan aldiminin hidrolizi de aldehit verir.

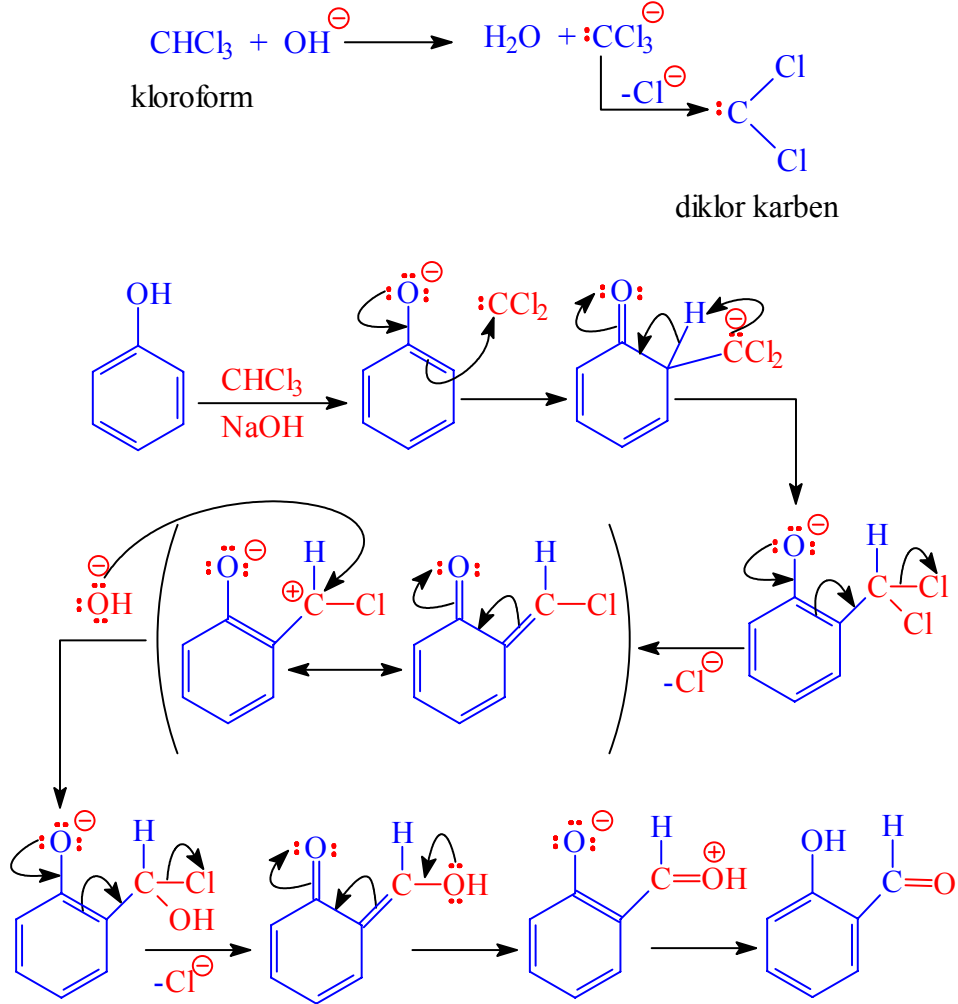


7.3.4. Reimer-Tieman Reaksiyonu

Kuvvetli bazik ortamda fenoller kloroform ile reaksiyon verirler ve aromatik halkanın hidroksil grubuna göre *orto* konumuna, ve eğer burası doluysa *para* konumuna bir formil grubu bağlanarak bir aldehit meydana gelir (Karbenler, benzen gibi elektron yoğunluğu düşük aromatik halkalara bağlanamaz).

Aşağıda verilen mekanizmadan da görülebileceği gibi, baz etkisiyle oluşan diklorkarben elektrofil özellik taşıdığından nükleofil olan aromatik halkanın π -elektronları tarafından halkaya katılır ve bir benziliden klorür oluşur. Bazik ortamda hızlı bir hidrolize uğrayan benziliden klorür ise aldehit verir.

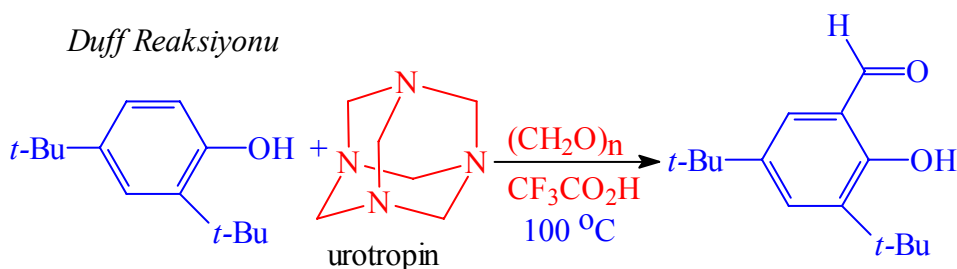
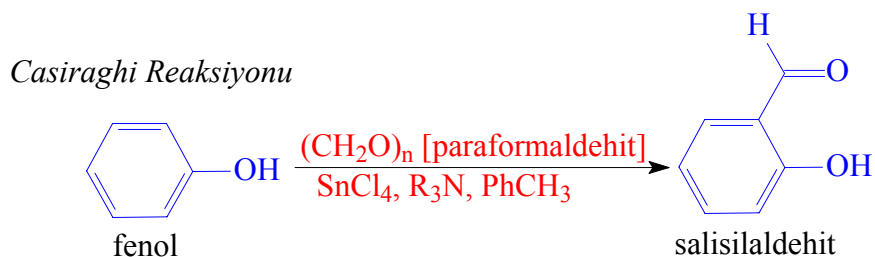




Fenol kadar reaktif başka aromatik ve heteroaromatik bileşikler de *Reimer-Tieman Reaksiyonunu* verirler.

1980 yılında *Giovanni Casiraghi*, fenolü SnCl_4 katalizörü yanında paraformaldehit ile reaksiyona sokarak yüksek verimle salisilaldehit elde etti. Reaksiyondan yüksek verimle *orto* izomer oluşması oldukça ilgi çekmiştir. Benzer bir reaksiyon 1930 lu yıllarda *Duff* tarafından geliştirilmiş

fakat bu reaksiyonun verimi yeterince yüksek değildir. Daha sonra yapılan çalışmalarla *Duff reaksiyonunun* verimini yükseltmek için CF_3COOH katalizör olarak kullanılmışsa da *Casiraghi reaksiyonun* bu tür sentezler için daha uygun olduğu görülmüştür.



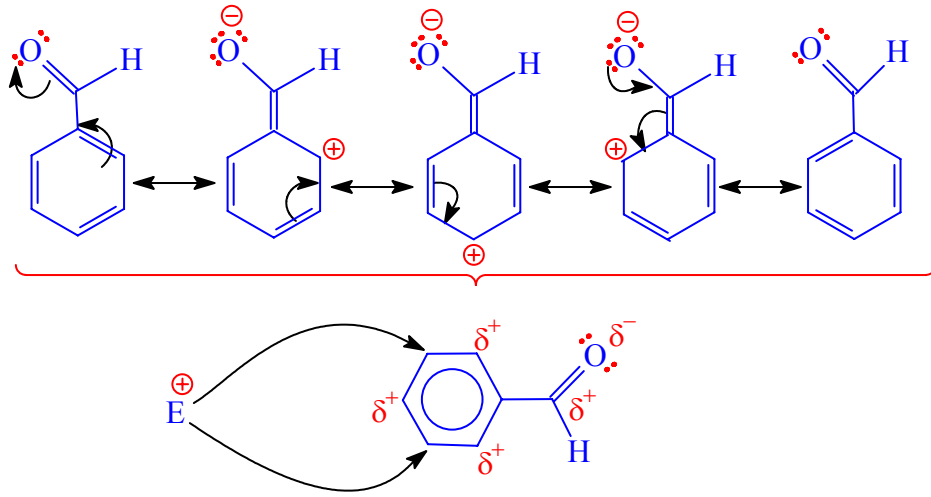
7.4. Aldehit ve Ketonların Reaksiyonları

Aromatik aldehitlerin reaksiyonları alifatik olanlardan çok farklı değildir. Alifatik aldehitlerde olduğu gibi, aromatik aldehitler de indirgenme, yükseltgenme, katılma ve kondenzasyon reaksiyonları verirler. Ancak karbonil grubunun aromatik halkayla rezonansından dolayı aktifliği azaldığından bazı reaksiyonlarda farklılıklar görülür. Ayrıca, aromatik aldehitlerde α -protonu olmadığından, alifatik aldehitlerin α -protonundan ileri gelen reaksiyonları vermezler.

Ketonlarda, karbonil grubuna bağlı bir alkil grubu bulunuyorsa, böyle bileşikler α -protonlarının oldukça aktif olması sebebiyle, yan zincir süstitüsüyonu ve α -protonuyla ilgili diğer reaksiyonları kolayca verirler.

Karbonil karbonu, oksijenin yüksek elektronegativitesi nedeniyle, elektron yoğunluğu düşük pozitif bir merkezdir. Aromatik karbonil aldehytlerin aktiflikleri alifatik aldehytlerden düşük olmakla birlikte, alifatik aldehytler gibi nükleofillerle reaksiyon verebilirler.

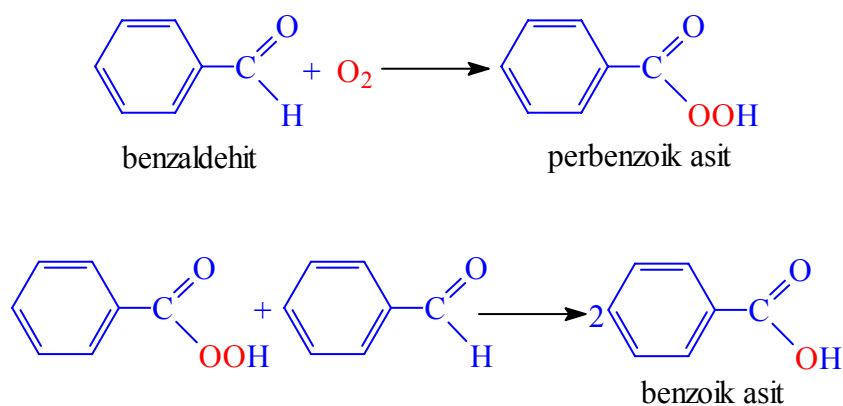
Karbonil grubu aromatik halkadan elektron çekerek rezonansa katıldığından, aromatik halkanın *orto* ve *para* konumları elektronca fakirleşmiş durumdadır. Bu sebeple elektrofiller *meta* konumuna saldırırlar yani, karbonil grubu *meta* yönlendiricisidir.



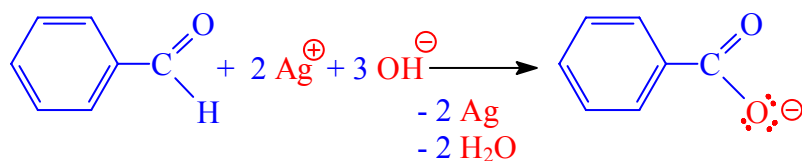
Nitrik asit ve brom gibi yükseltgen özelliğe sahip olan reaktiflerle etkileştirilen aldehytler sübstütüsyon reaksiyonlarını verirken aldehyt grubu da yükseltgenir. Örneğin, benzaldehidin düşük sıcaklıklarda nitrolanması sonucu, *m*-nitrobenzaldehyt oluşsa da genellikle *m*-nitrobenzoik asit meydana gelir. Bu tür reaksiyonlarda aldehyt grubunu korumak genellikle güç olduğundan, aromatik aldehytlerin sübstütüsyon reaksiyonlarından az faydalanılır. İstenilen bir aldehydi elde etmek için, önce halkaya istenilen sübstütüent, sonra yukarıda izah edilen reaksiyonlardan uygun olanıyla aldehyt grubu bağlanır.

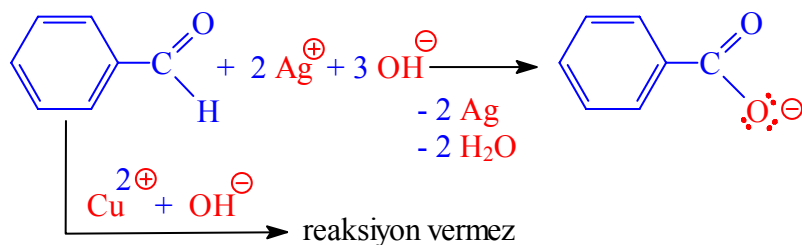
7.4.1. Aldehitlerin Yükseltgenmesi

Aromatik aldehitler havanın oksijeniyle karboksilli asitlere yükseltgenirler. Reaksiyon peroksi asitler üzerinden yürür, ışık ve metalik tuzlar tarafından katalizlenir. Örneğin, benzaldehidin otoksidasyonunda önce perbenzoik asit sonra benzoik asit meydana gelir. Hidrokinon gibi antioksidanlar ise reaksiyonu inhibe eder.



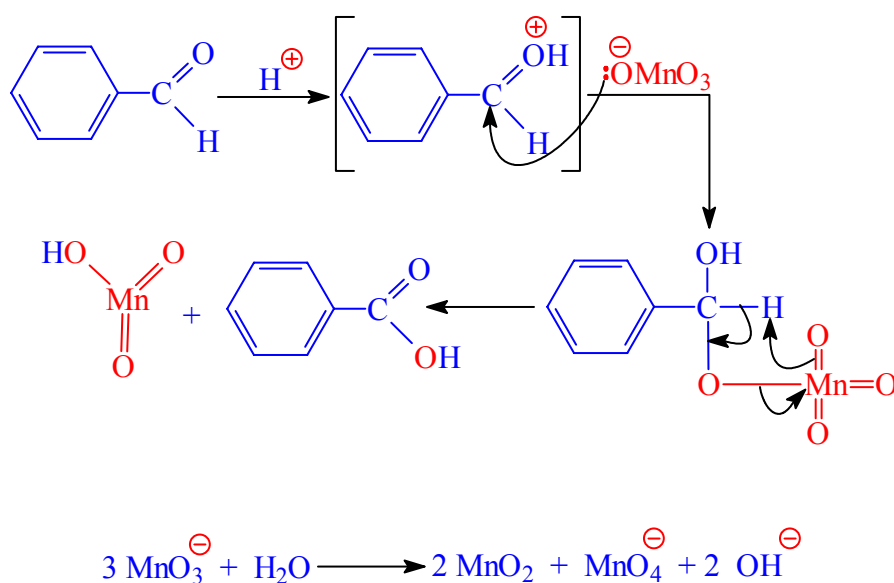
Aromatik aldehitlerin çözeltilerde yükseltgenmeleri alifatik aldehitlerden daha güçtür. Örneğin, *Fehling reaktifi* benzaldehidi yükseltgeyemez fakat, daha kuvvetli yükseltgen olan *Tollens reaktifi* sıcakta benzaldehidi benzoik aside yükseltir.



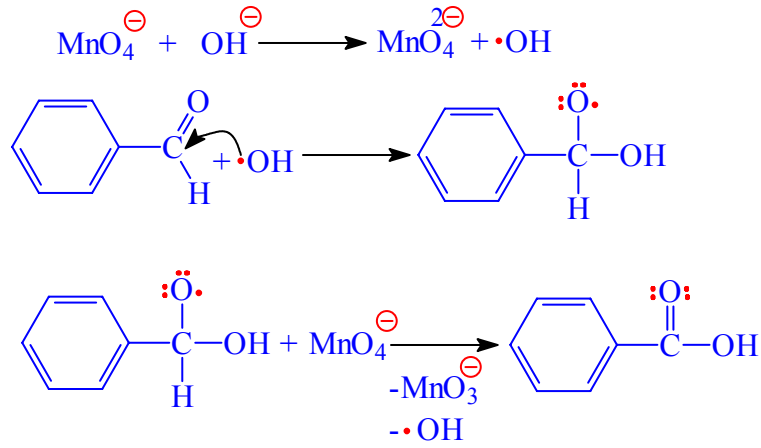


Benzaldehit kuvvetli yükseltgenlerle kolayca benzoik aside yükseltgenir. Benzaldehidin permanganat ile yükseltgenmesi çözeltinin nötral, asidik ve bazik oluşuna bağlı olarak farklı şekillerde yürür.

Nötral ve asidik çözeltelerde yapılan yükseltgemelerde, aldehidin konjuge asidi permanganat iyonu ile aldehit hidratın permanganat esteri oluşturur ki, bu da proton ve MnO_3^- kaybederek aside dönüşür. MnO_3^- iyonundan MnO_2 ve MnO_4^- meydana gelir.



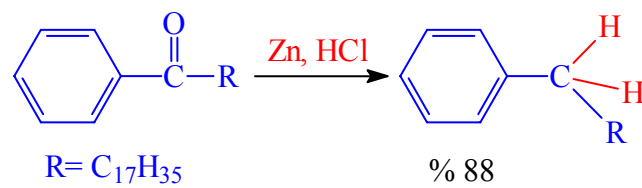
Bazık ortamdaki yükseltgenme reaksiyonu radikalik mekanizmayla yürür.



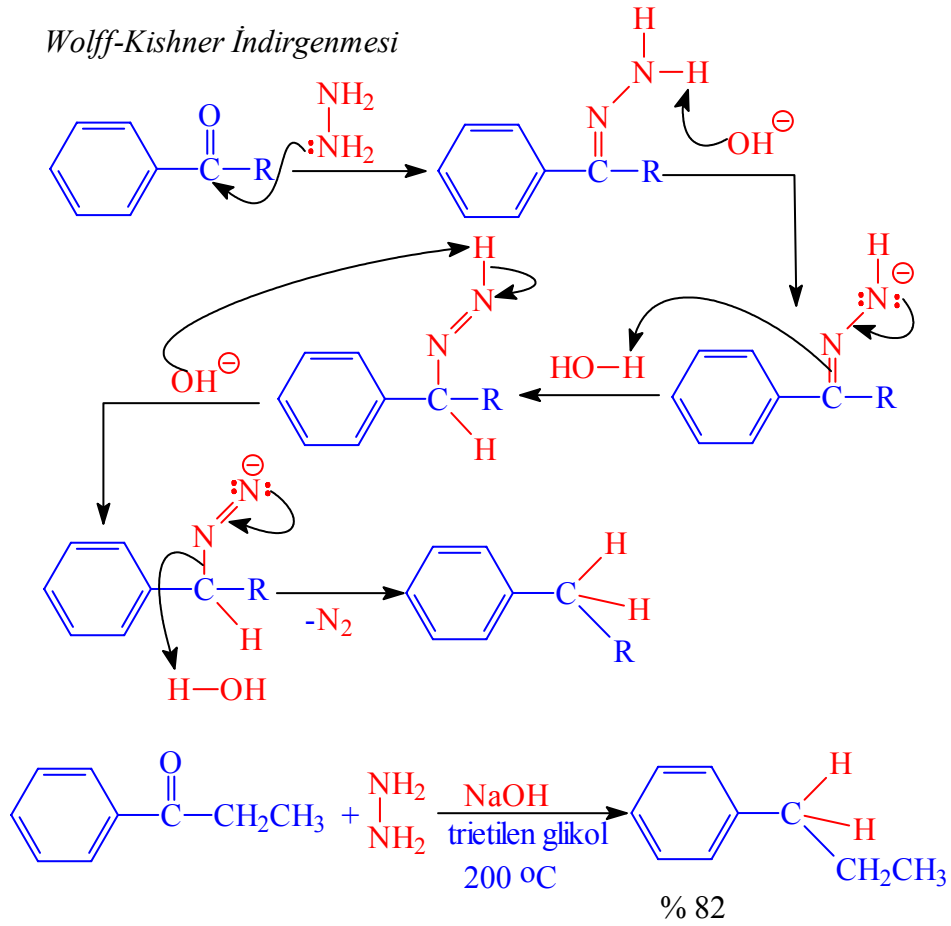
7.4.2. Aldehitlerin İndirgenmesi

Aromatik aldehitlerin indirgenmeleri alifatik aldehitlerin indirgenmesi gibidir. Örneğin, benzaldehit HCl beraberinde çinkoamalgam ile (*Clemmensen indirgenmesi*), hidrazin beraberinde potasyum hidroksit ile (*Wolff-Kishner indirgenmesi*) ve etanditiyol ile etkileştirdikten sonra Raney-nikeli ile etkileştirilerek (*Mozingo Reaksiyonu*) toluene, LiAlH_4 (*Meervein-Ponndorf-Varley indirgenmesi*) ile benzil alkole indirgenir.

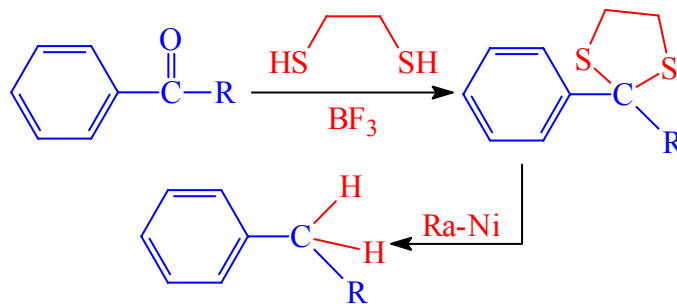
Clemmensen İndirgenmesi



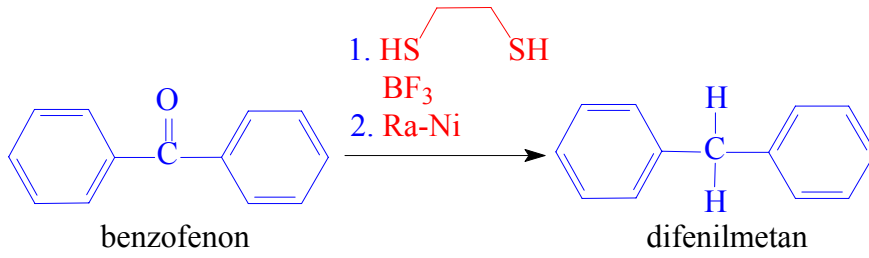
Wolff-Kishner İndirgenmesi



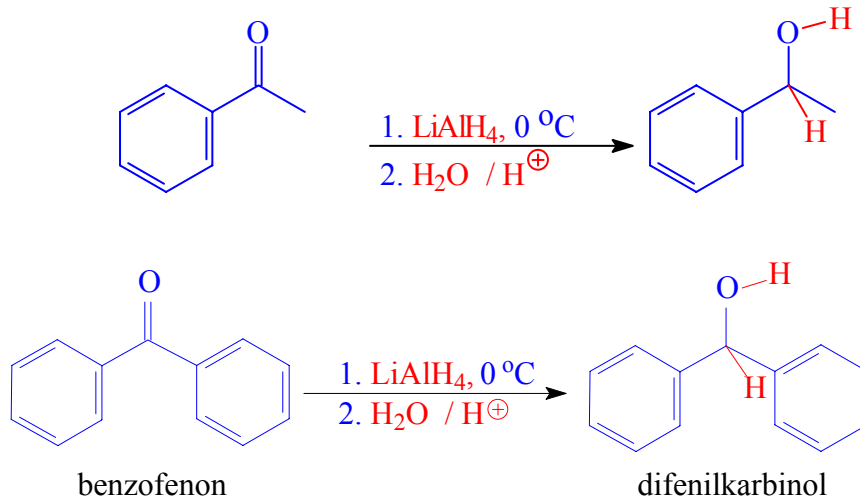
Mozingo İndirgenmesi



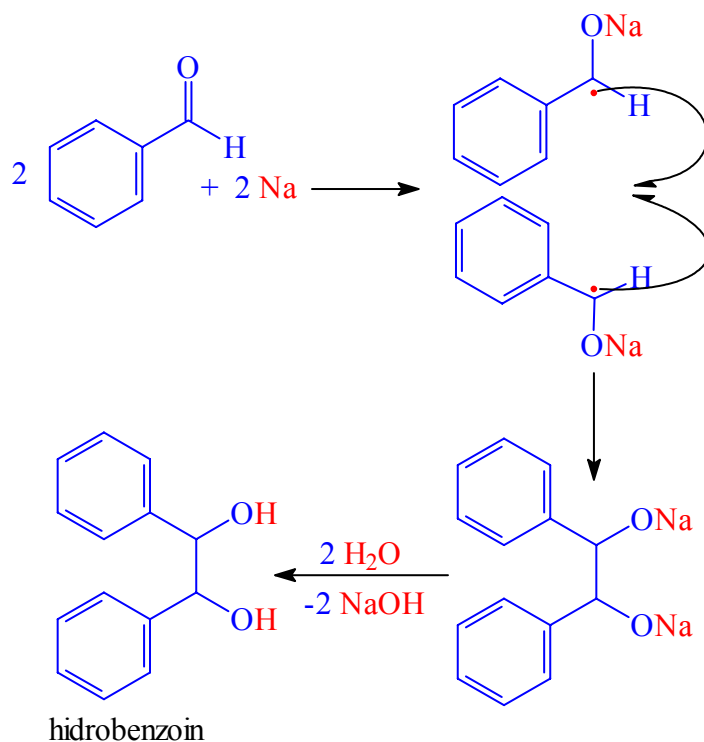
Mozingo indirgenmesinde tiyoketal oluşum basamağında katalizör olarak Lewis asitleri kullanılır. Eğer taze hazırlanmış Raney-Nikeli kullanılırsa, yapısında tiyoketali indirgemek için yeteri kadar hidrojen taşıdığından, ayrıca H_2 ye ihtiyaç duyulmaz.



Meervein-Ponndorf-Verley İndirgenmesi



Benzaldehidin inert bir çözücü içerisinde metalik sodyum ile yapılan indirgenmesi hidrobenzoin (difenil glikol) verir. Reaksiyon radikalik mekanizma üzerinden yürür ve radikallerin dimerleşmesi sonucu oluşan alkolat asit veya suyla hidrobenzoine dönüştürülür.

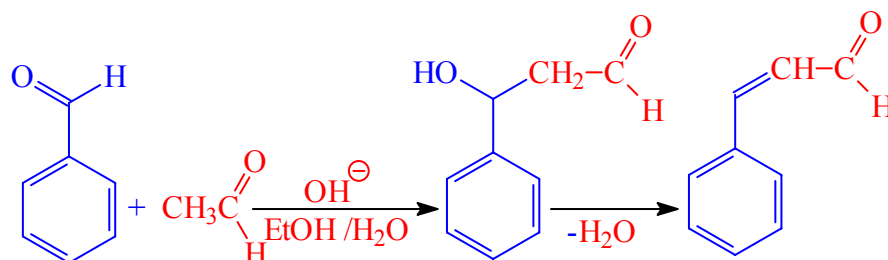


7.4.3. Karbonil Bileşiklerinin Kondenzasyon Reaksiyonları

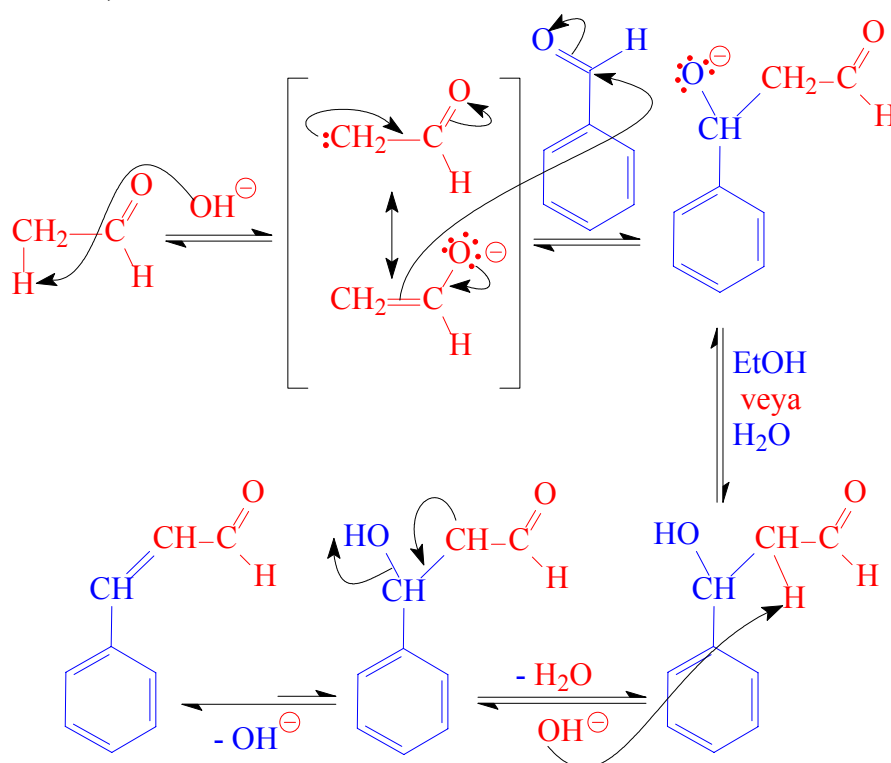
Benzaldehit ve diğer aromatik aldehitler bazik ortamda, aktif α -protonu taşıyan bileşiklerle kondenzasyon reaksiyonu verirler. Genellikle bu türden reaksiyonlara *Claisen-Schmidt reaksiyonları* denir ve aldol kondenzasyonu üzerinden yürürler.

7.4.3.1. Claisen-Schmidt Reaksiyonu

Bir aromatik aldehit ile bir alifatik aldehit ya da ketonun kuvvetli bazlar katalizörlüğünde α,β -doymamış karbonil bileşiği verdiği reaksiyonlara *Claisen-Schmidt reaksiyonları* denir. Organik sentezlerde oldukça sık kullanılan bu reaksiyonun mekanizması aşağıdaki gibidir.

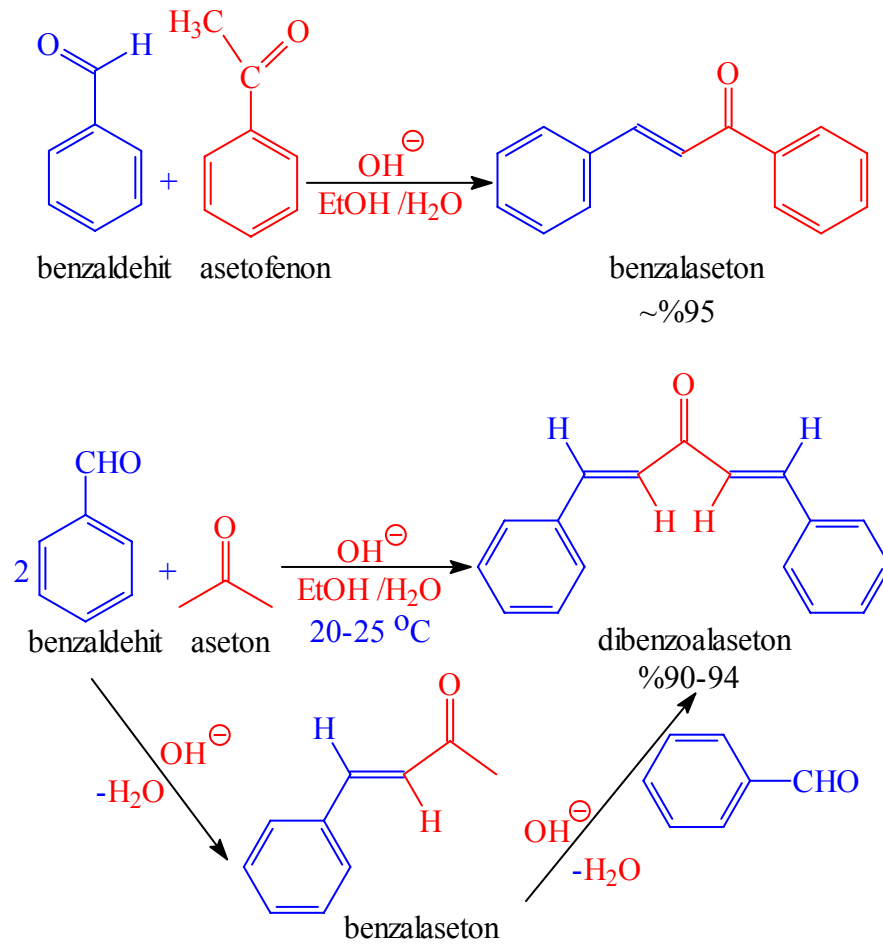


mekanizma;

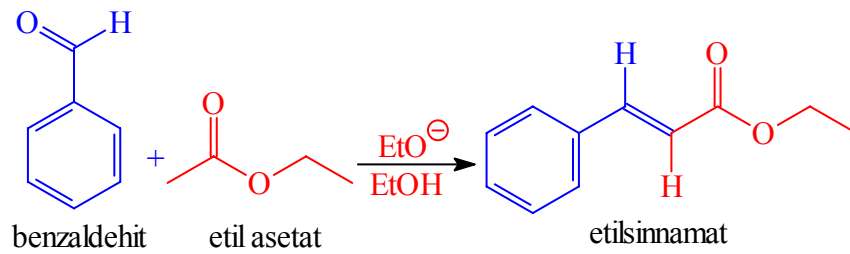
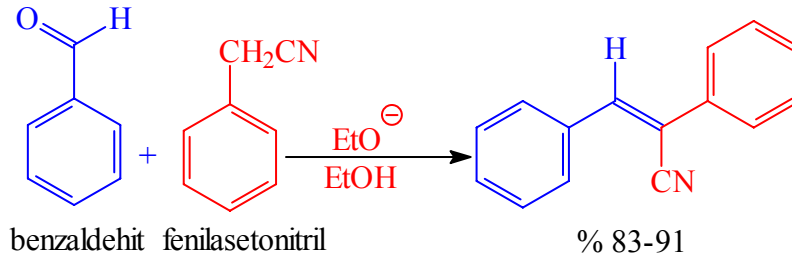


Aldol kondenzasyonu çift yönlü bir reaksiyondur. Reaksiyonda meydana gelen aldol hem asidik hem de bazik ortamda α,β -doymamış karbonil bileşiklerine dönüşebilir. H_2O kaybı da çift yönlüdür fakat oluşan ürünlerdeki konjugasyon nedeniyle denge α,β -doymamış karbonil bileşiği yönündedir. Eğer H_2O kaybıyla oluşan *enon* sistemi bir aromatik halkayla

konjuge durumda ise aldol katılması sonucu oluşan β -hidroksi karbonil bileşiği hemen H_2O kaybeder. Ortamın asidik ya da bazik olması durumu değiştirmez. H_2O kaybının kolay oluşu reaksiyonu tek yönlü hale dönüştürdüğünden aldol kondenzasyonunu çok zor veren bileşikler bile yüksek verimle Claisen-Schmidt reaksiyonunu verirler.

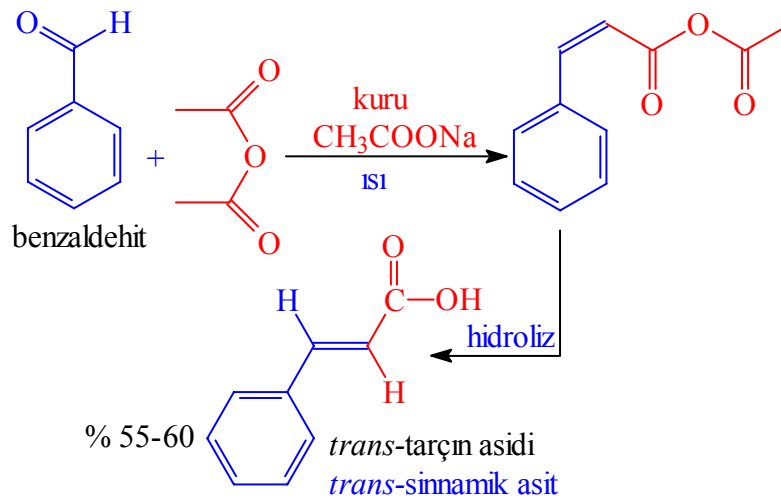


Claisen-Schmidt reaksiyonu aktif metilen bileşikleri tarafından da gerçekleştirilebilir. Fenilasetonitril ve etil asetat bazik ortamda benzaldehit ile etkileştirilirse α,β -doymamış bileşikler meydana gelir.

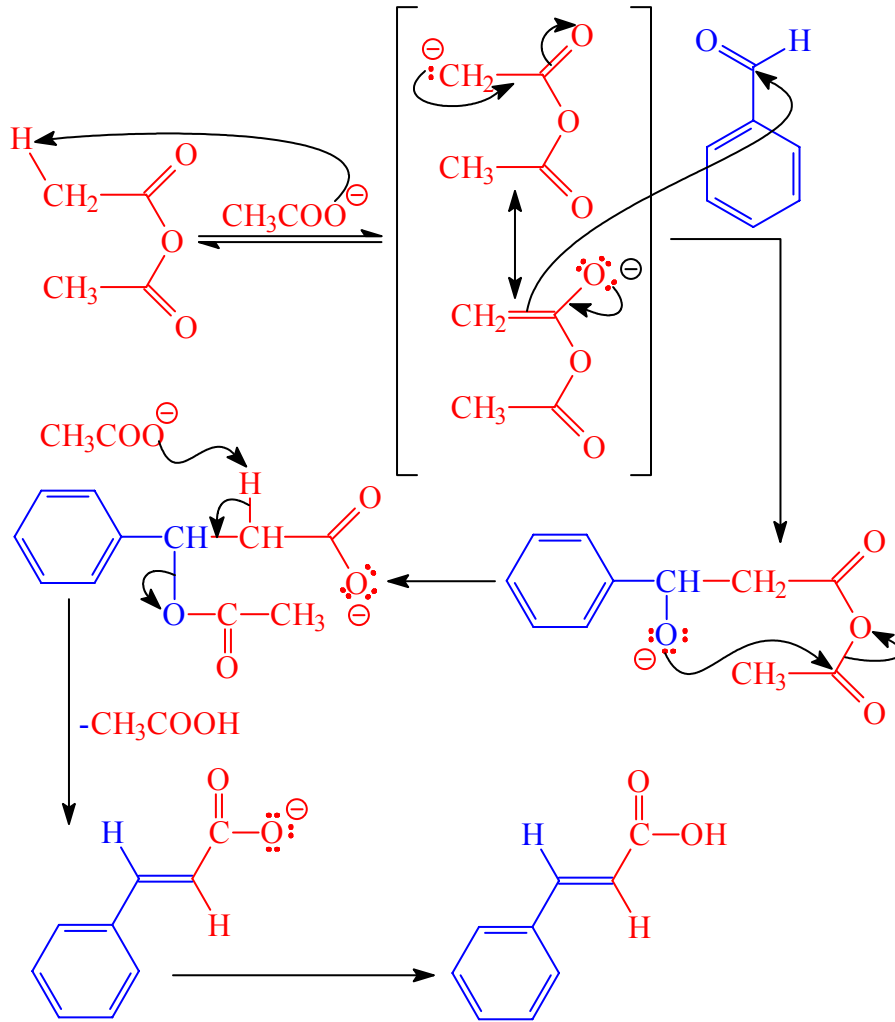


7.4.3.2. Perkin Kondenzasyonu

Bu reaksiyon özel bir *Claisen-Schmidt* reaksiyonudur. Reaksiyonda benzaldehit, asetikanhidritle kuru sodyum asetat yanında reaksiyona sokulduğunda tarçın asidi meydana gelir.

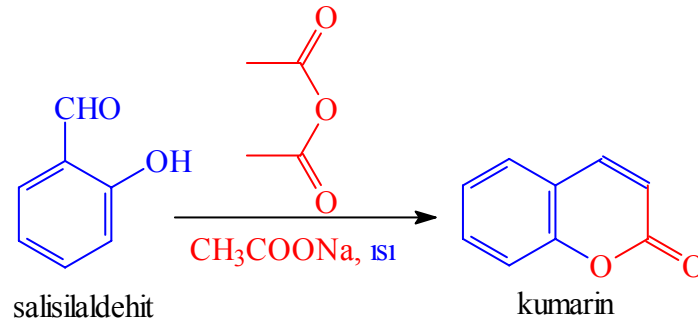


Asit anhidritlerin α -hidrojeni zayıf bir bazla bile koparılabilecek kadar asidiktir. Bir karboksilli asit tuzu ya da trialkilaminler (örneğin, trietilamin) asit anhidritlerin α -hidrojenini koparırlar ve bir karbanyon (enolat) meydana getirirler. Reaksiyondan oluşan iyonun karbonil grubuna 150-200 °C de katılmasıyla (baz zayıf olduğundan sıcaklık yüksektir) aldol kondenzasyonu üzerinden C=C bağı verecek şekilde yürür. Reaksiyonda kullanılacak anhidrit en az bir α -protonu taşımalıdır. Reaksiyonun mekanizması aşağıda gösterildiği gibidir.

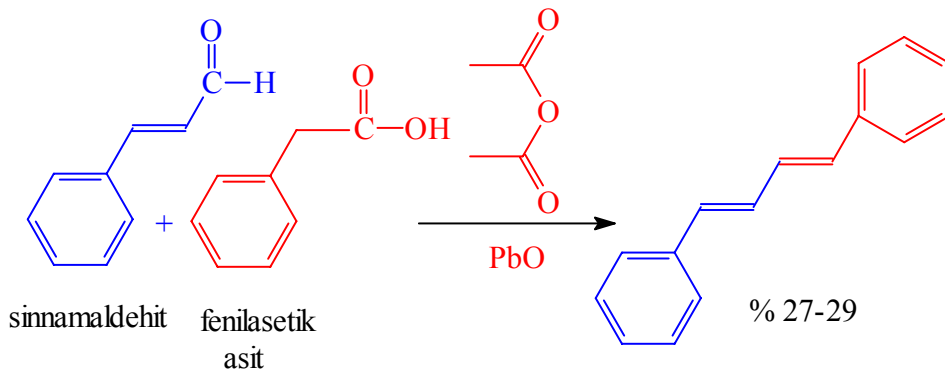


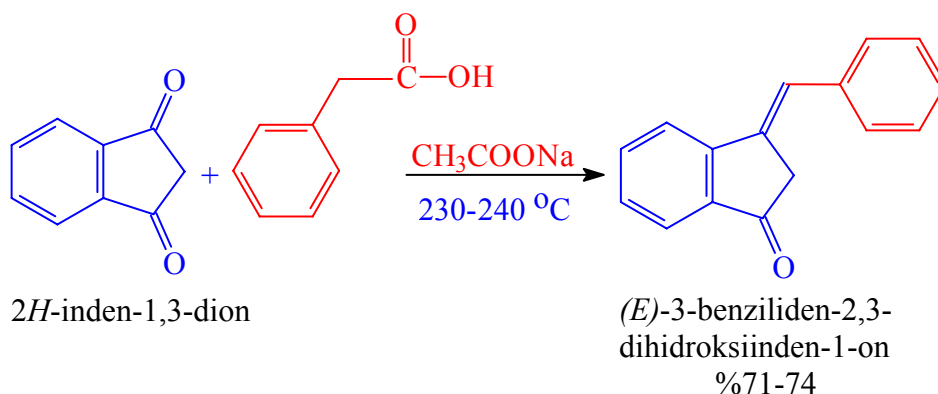
Perkin kondenzasyonunun verimi aromatik aldehyitlerin taşıdığı sübstüentlerle yakından ilgilidir. Bağlı gruplar karbonil grubunun reaktivitesini etkilediğinden reaksiyonun verimi halkadaki gruba göre değişir. Aromatik halka $-\text{NO}_2$ ve halojen gibi elektron çekici grupları taşıyorsa reaksiyonun verimi artarken, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$ ve $-\text{R}$ gibi elektron verici gruplar verimi azaltır.

Salisilaldehit, asetik anhidritle sodyum asetat beraberinde Perkin kondenzasyonuyla önce *o*-hidroksisinnamik aside dönüşür sonra, *o*-hidroksisinnamik asidin molekül içi esterleşmesi sonucu kumarin (*o*-hidroksisinnamik asidin laktonu) meydana gelir.



Perkin Kondenzasyonunun anaürünü α,β -doymamış asit olmakla beraber yan ürün olarak bir alken de meydana gelir. Reaksiyonun yüksek sıcaklıkta yapılması halinde ise alken anaürün olur.

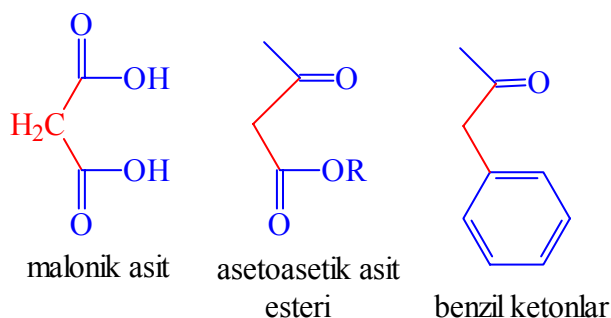


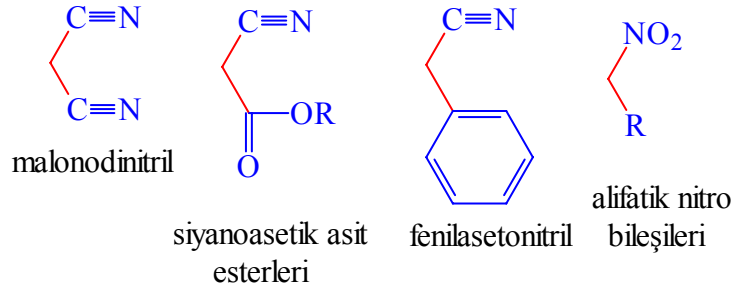


7.4.3.3. Knoevenagel Kondenzasyonu

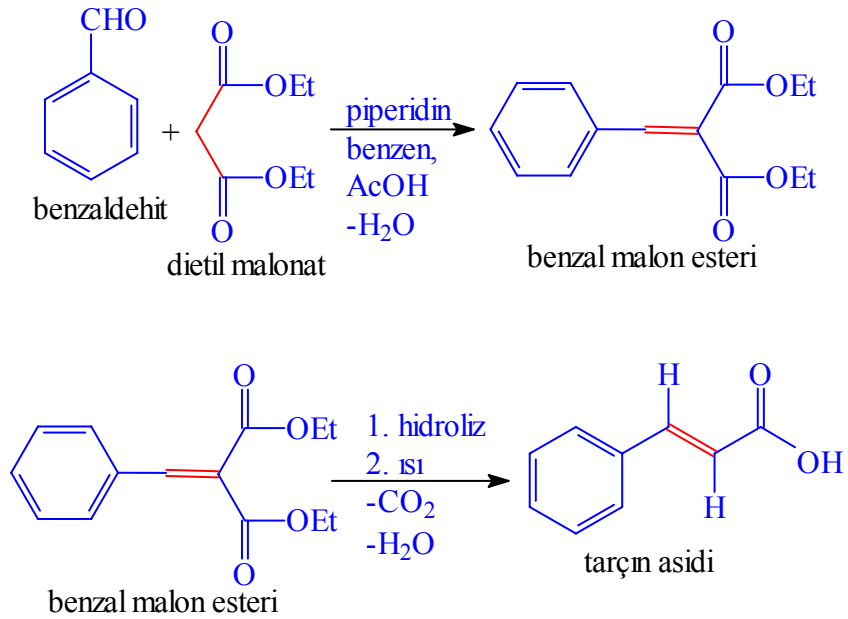
Gerek alifatik ve gerekse aromatik bütün aldehitler ve bazı aktif ketonlar (en aktif ketonlar aseton ve sikloheksanondur) bazik ortamda aktif metilen bileşikleri ile kondense olurlar. Reaksiyonda, genellikle, amonyak, primer ve sekonder aminler katalizör olarak kullanılırlar. Kondenzasyon sırasında, ortama asit ekleyerek, tamponlama yapmak reaksiyondan daha iyi bir sonuç almaya yardımcı olur.

Aktif metilen bileşiklerinde, metilen grubuna bağlı olan asit, ester, karbonil, nitril, nitro ve fenil grupları metilen hidrojenlerini zayıf bir bazla koparılabilecek kadar asidik yapar. Kondenzasyonda kullanılan aktif metilen bileşikleri aşağıda verilmiştir;

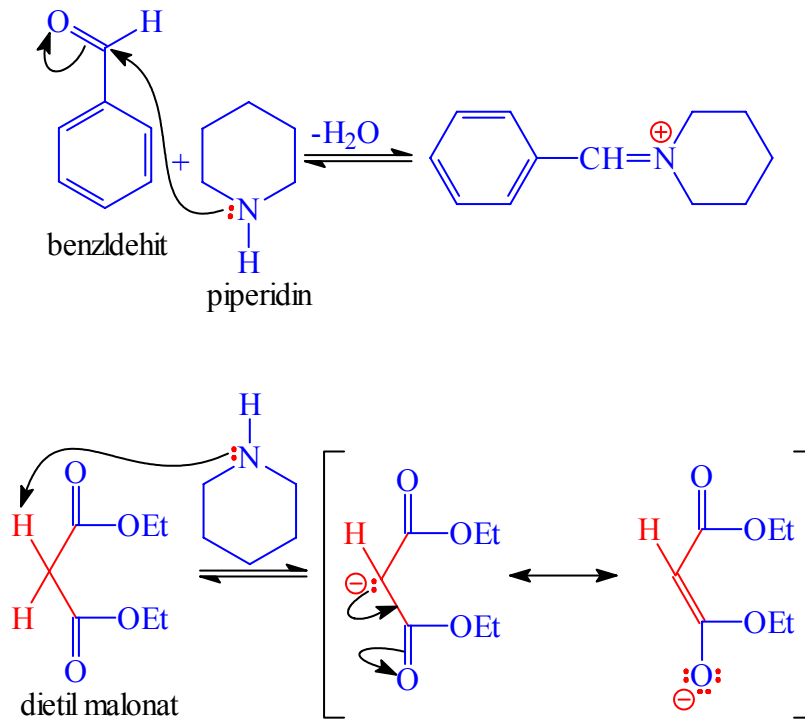


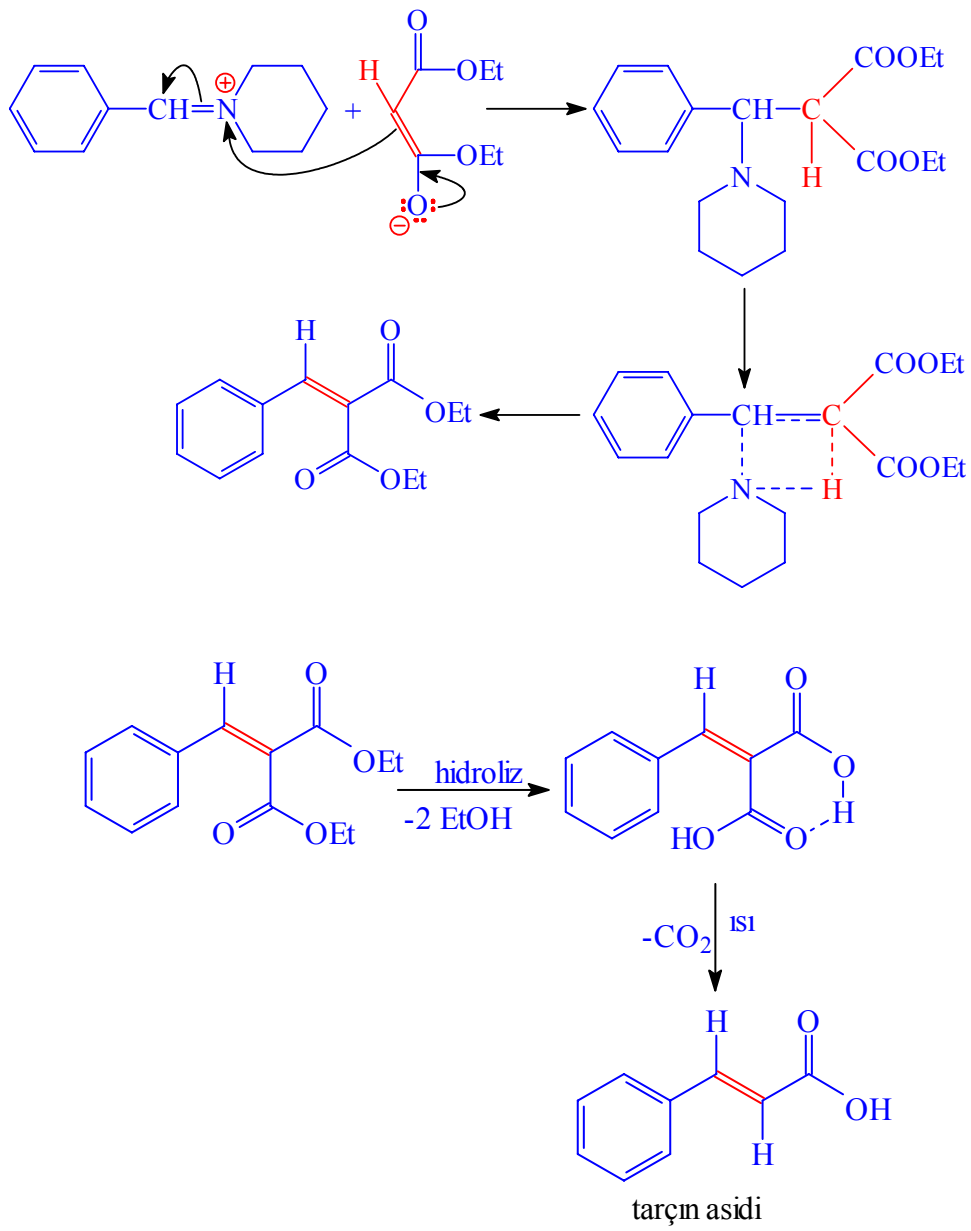


Reaksiyonlar genellikle benzen, toluen ya da ksilen içerisinde ve geri soğutucu altında kaynatılarak yapılır. Reaksiyon sırasında oluşan su sürekli olarak ortamdan uzaklaştırılır. Bu yöntemle, piperidin katalizörlüğünde benzaldehit ile dietilmalonatın etkileştirilmesiyle benzal malon esteri oluşur. Oluşan benzal malon esteri hidroliz edildikten sonra dekarboksilasyona uğratılırsa tarçın asidi elde edilir.



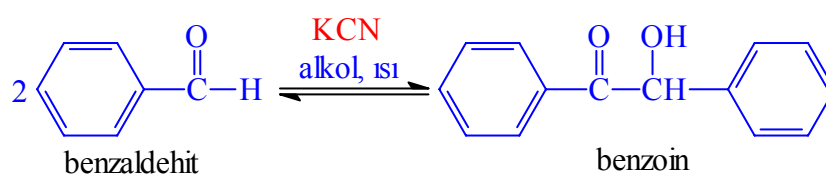
Reaksiyonda önce piperidin ve benzaldehitten iminyum iyonu oluşur. Piperidin'in etkisiyle dietil malonattan meydana gelen enolat iyonu nükleofil olarak iminyum iyonuna saldırır ve dörtlü geçiş hali üzerinden benzo dietil malonat meydana gelir. Benzo dietil malonat hidroliz edilince açığa çıkan benzo malonik asit bir 1,3-dikarbonil bileşiği olduğundan ısıtılırsa dekarboksilasyona uğrar ve tarçın asidini oluşturur.



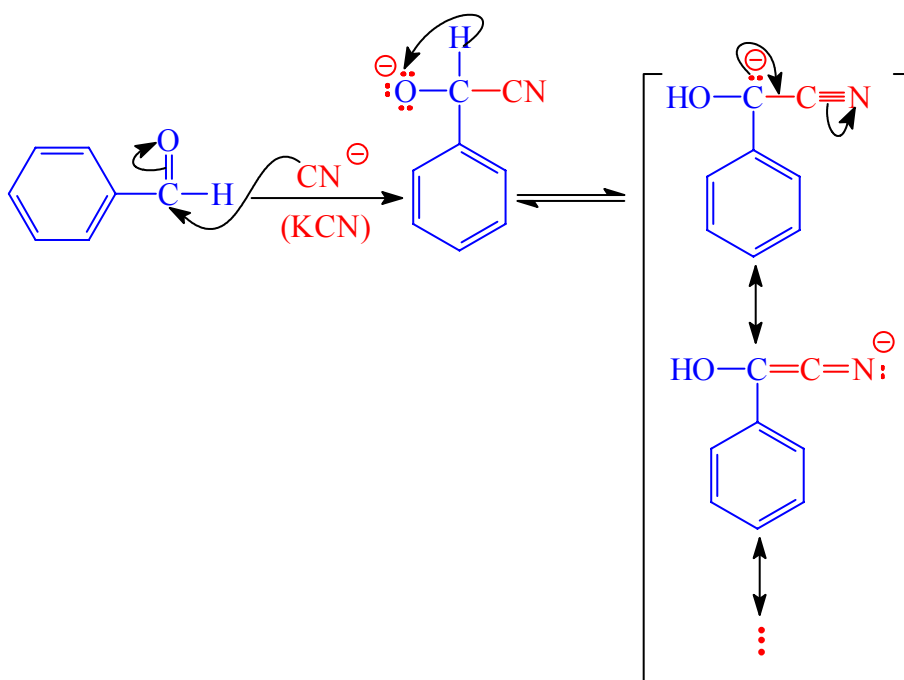


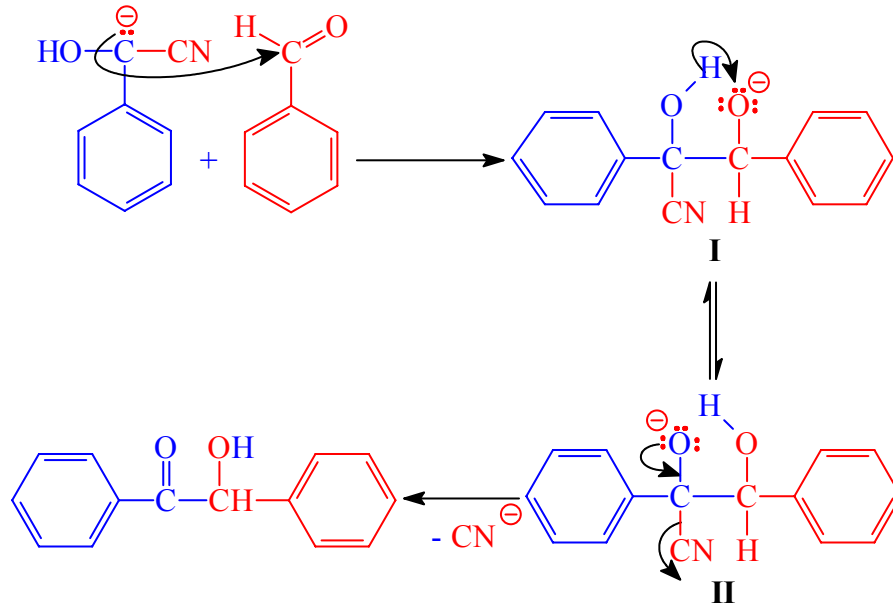
7.4.3.4. Benzoin Kondenzasyonu

Elektrofil özelliğe sahip olan karbonil karbonu, bir nükleofil olan siyanür iyonu (CN^-) ile reaksiyon verebilir. Siyanür iyonunun karbonil karbonuna katılmasıyla oluşan siyanohidrin, bir başka karbonil bileşiği ile reaksiyon vererek benzoini meydana getirir.



Reaksiyonda CN^- iyonu katalizör olarak görev yaptığından eşdeğer miktarda alınmasına gerek yoktur. Reaksiyonun mekanizması aşağıda gösterildiği gibidir.



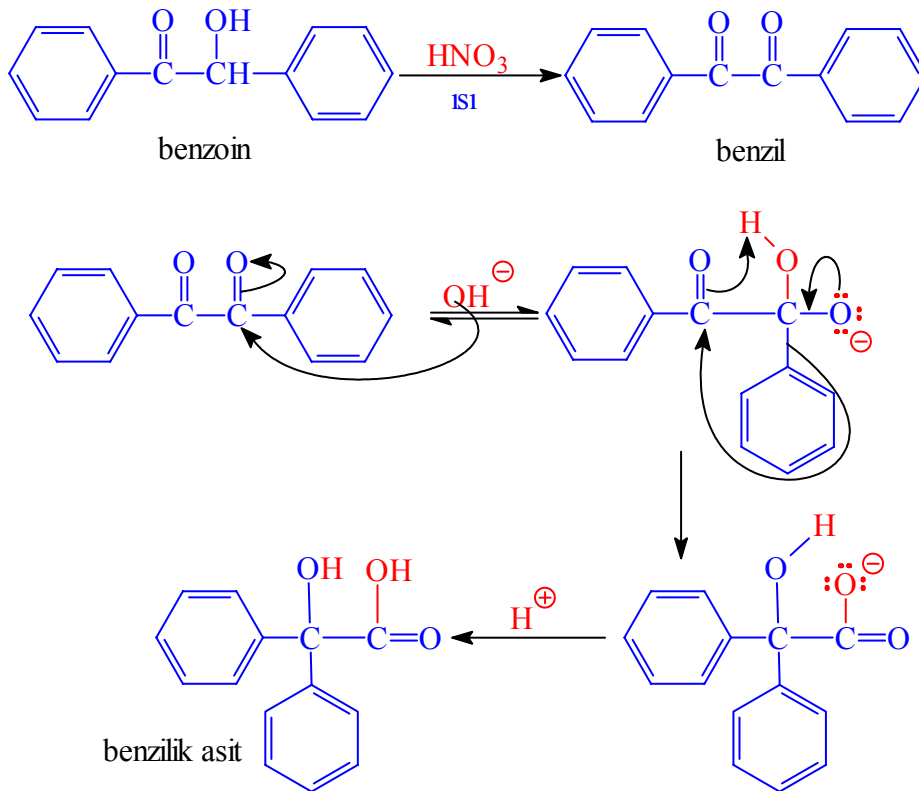


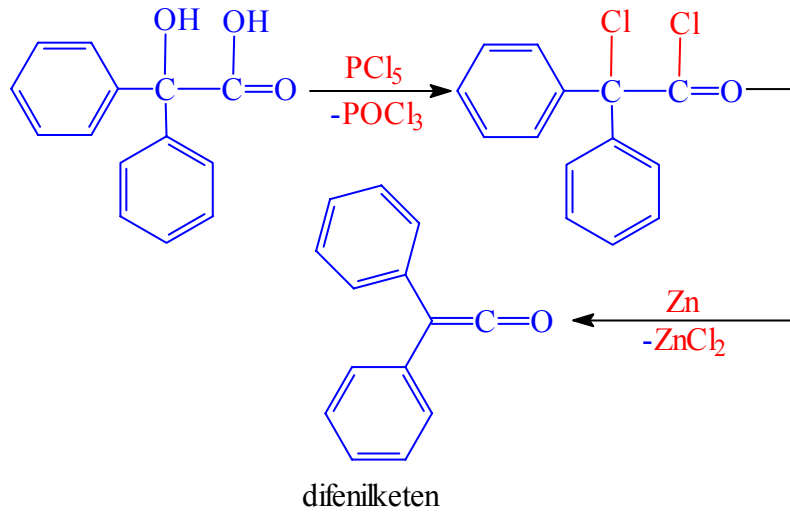
Reaksiyonun birinci adımında, siyanür iyonunun karbonil karbonuna saldırmasıyla meydana gelen alkolatta, fenil ve siyanür gruplarının etkisiyle, karbonil karbonuna bağlı proton H^+ şeklinde ayrılacak kadar asidik özellik kazandığından O^- üzerine göçer ve bir karbanyon oluşur. Oluşan karbanyon yük dağılımı sebebiyle alkolattan daha kararlıdır. Güçlü bir nükleofil olan karbanyon ortamda bol miktarda bulunan benzaldehit ile reaksiyona girer. Kararlı olmayan karbanyon katılma ürünü I bir proton göçüyle II ürününe dönüşür. Ancak yine de kararlı olmayan II iyonu CN^- kaybederek daha kararlı olan α -hidroksi ketona dönüşür. I ve II alkoksit iyonlarının kararlılıkları belki de farklı değildir fakat II iyonu CN^- kaybederek kararlı bir bileşik oluşturduğundan proton göçünün gerçekleşmiş olma ihtimali yüksektir. Ayrıca CN grubunun etkisiyle I iyonundaki OH protonunun asitliği II iyonundakinden daha yüksektir.

Benzoin kondenzasyonu CN^- iyonundan başka bir iyon ile katalizlenemez. CN^- iyonunun bu reaksiyonu katalizlemesinin üç nedeni vardır;

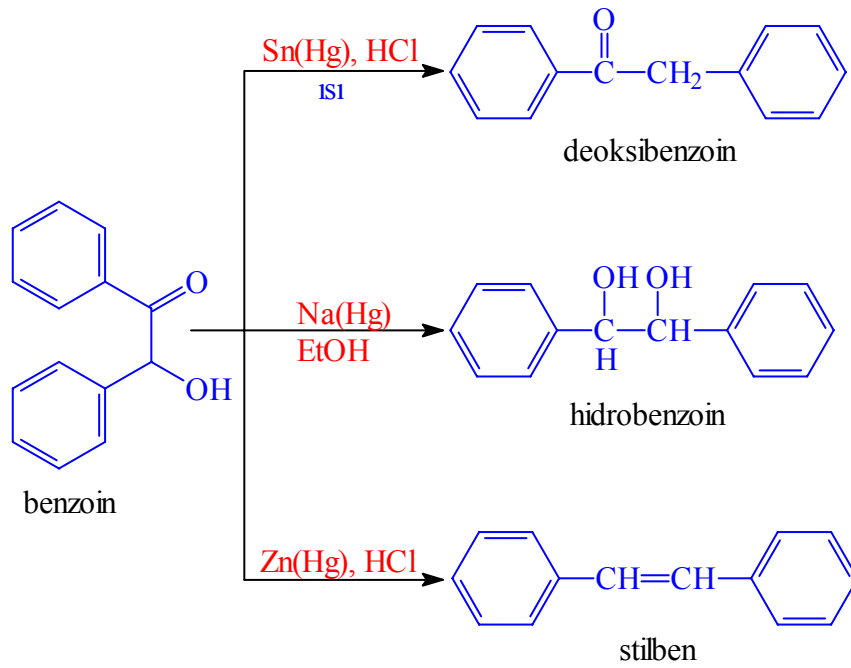
- i. -CN grubu güçlü bir elektron çekicidir. Bu sebeple ilk katılma ürününde aldehydik protonu asidikleştirerek oksijen üzerine göçmesini kolaylaştırır.
- ii. Protonun oksijen üzerine göçmesiyle oluşan karbanyon hem aromatik halka ile hem de -CN grubuyla rezonansa girdiğinden kısmen kararlı hale gelir.
- iii. CN⁻ iyonu karbonil grubuna hem tersinir hem de hızlı katılır.

Benzoinin değişik reaktiflerle etkileştirilmesi farklı ürünlere dönüşmesine sebep olur. Örneğin, yükseltgenecek olursa benzil olarak adlandırılan α-dikarbonil bileşiğine dönüşür. Benzilin en belirgin reaksiyonu ise bazik ortamda benzilik asit çevrilmesi vermesidir. Benzilik asidin PCl₅ ile reaksiyonundan difenilkloroasetil klorür ve bunun da çinko ile reaksiyonundan difenilketen elde edilir.

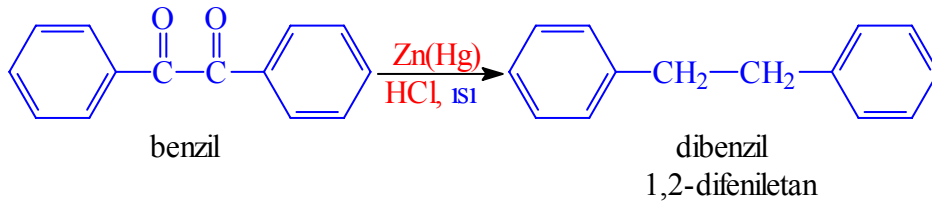




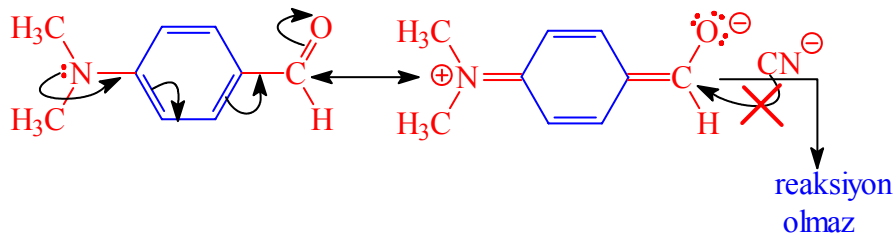
Farklı ortamlarda indirgenen benzoinden benzilfenil keton (deoksibenzoin), hidrobenzoin ve stilben elde edilir.



Benzil'e yükseltgenen benzoin Clemmensen indirgenmesiyle difeniletana dönüşür.

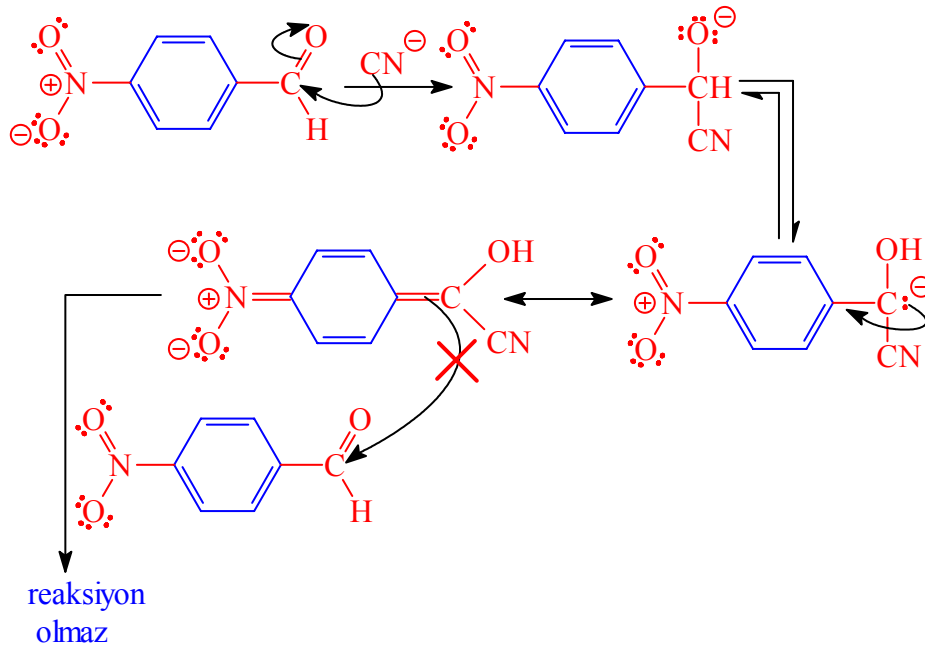


Benzoin kondenzasyonu benzaldehide has bir reaksiyon değildir. Aromatik halkada alkil ve alkoksi grupları taşıyan benzaldehit türevleri de bu reaksiyonu verir. Fakat *p*-(*N,N*-dimetilamino)benzaldehit ve *p*-nitrobenzaldehit bu reaksiyonu vermez. Farklı karakterlere sahip *N,N*-dimetilamino ve nitro gruplarının benzoin kondenzasyonunu engellemesi farklı sebeplere dayanır. Kuvvetli elektron verici bir grup olan *N,N*-dimetilamino grubu aromatik halkayla ve karbonil grubuyla rezonansa girer. *N,N*-dimetilamino grubunun bu rezonansı karbonil grubunun elektrofilik özelliğinin kaybolmasına sebep olur. CN^- iyonunun saldıracağı elektrofilik bir merkez olmadığından reaksiyonun birinci adımı gerçekleşmez ki bu da *p*-(*N,N*-dimetilamino)benzaldehydin Benzoin kondenzasyonu vermeyeceği anlamına gelir.

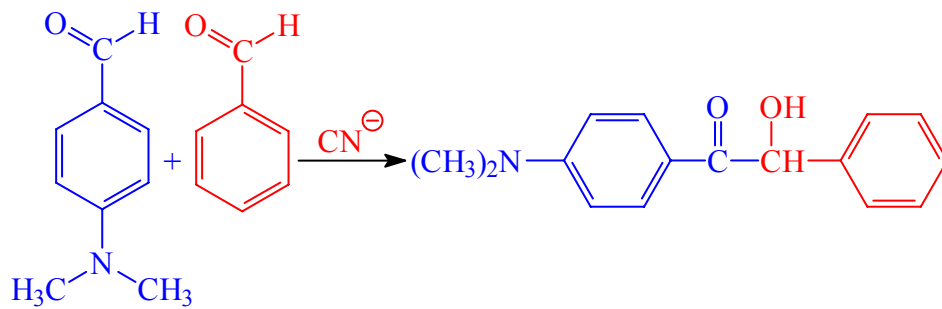


p-Nitrobenzaldehit, nitro grubunun mezomerik etkisiyle, benzaldehide göre daha aktif bir karbonil grubuna sahiptir. Fakat, CN^- iyonunun katılmasıyla oluşan karbanyon, nitro grubunun kuvvetli elektron çekici özelliğinden dolayı, aromatik halka ile kuvvetli bir rezonansa katılır ve nükleofilik özelliğini kaybeder. Nükleofilik özelliğini kaybeden katılma

ürünü bir başka *p*-nitrobenzaldehit ile reaksiyona giremediğinden Benzoin kondenzasyonu gerçekleşmez.

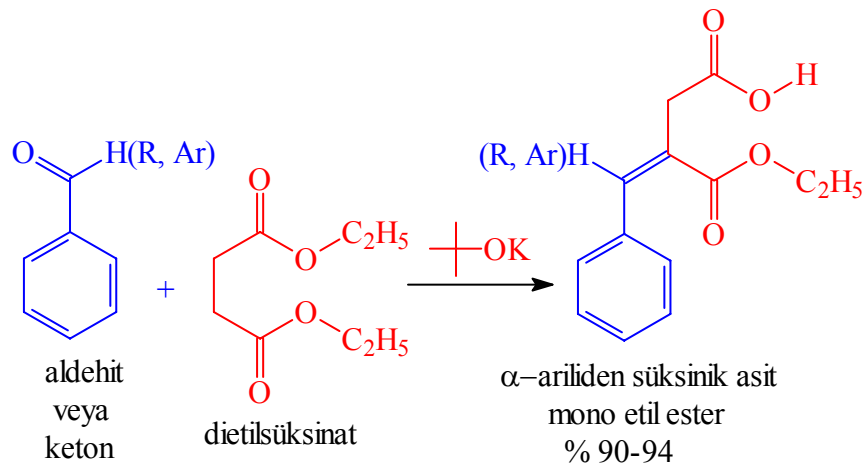


Kendi molekülleri arasında Benzoin kondenzasyonu vermeyen *p*-(*N,N*-dimetilamino)benzaldehit ve *p*-nitrobenzaldehit, başka aldehitlerin bulunduğu ortamda kondenzasyon ürünlerine dönüşebilir.

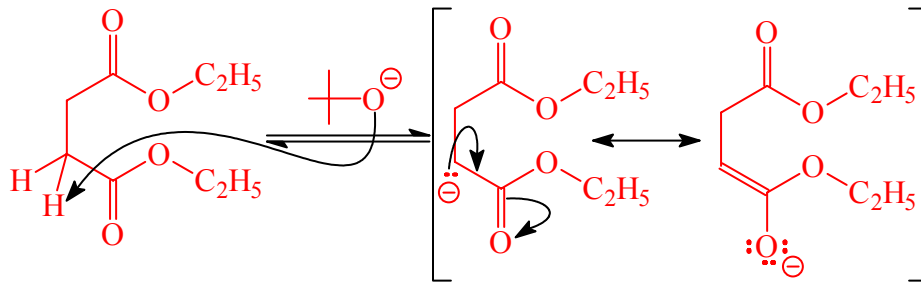


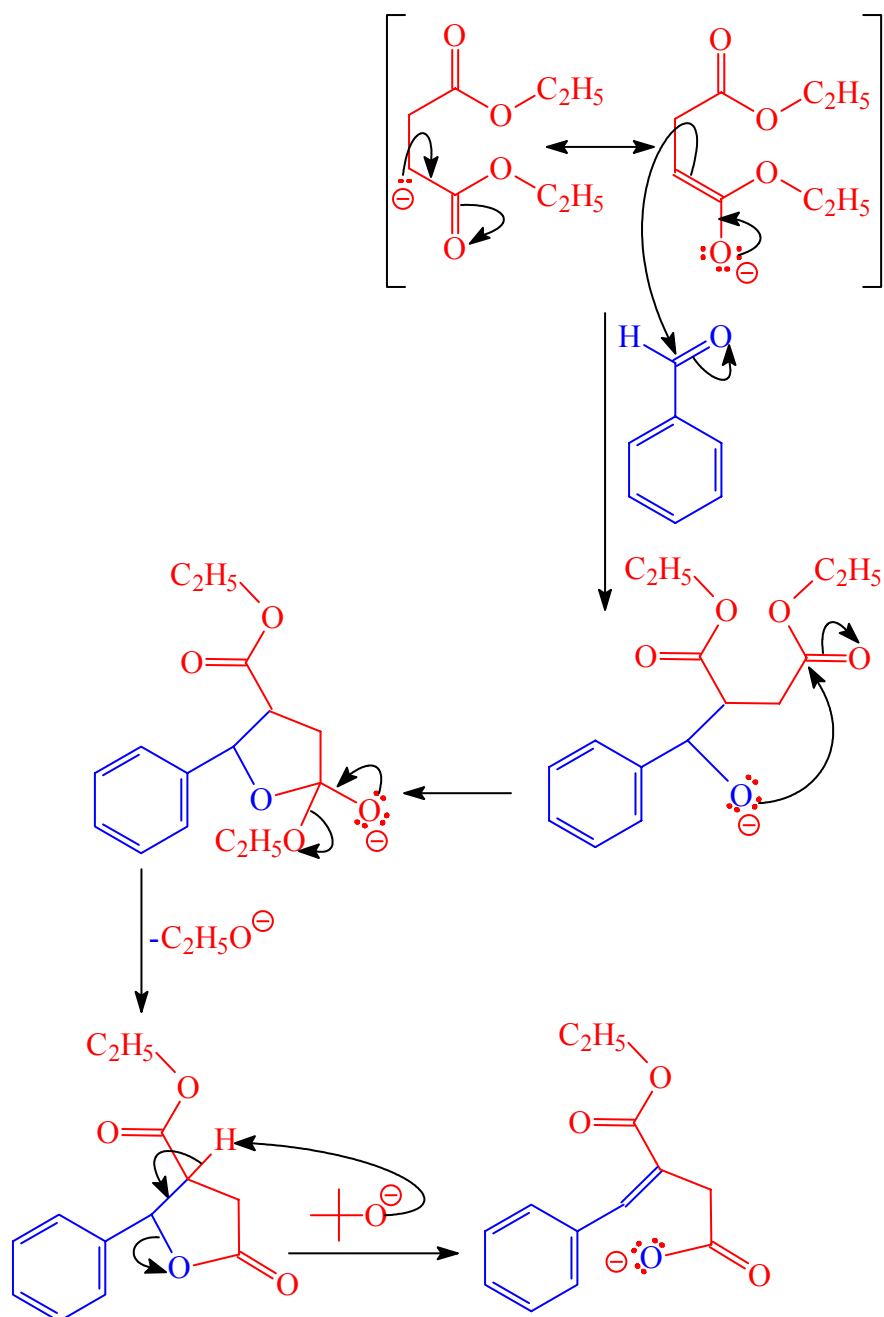
7.4.3.5. Stobbe Kondenzasyonu

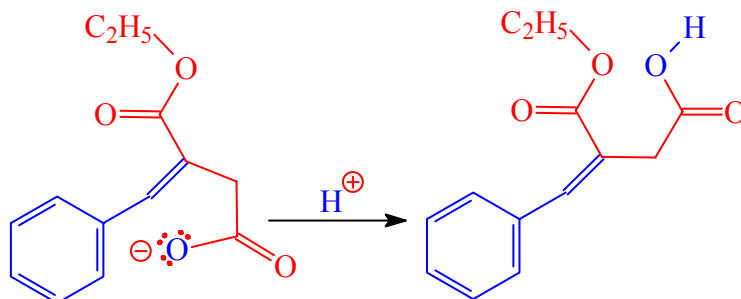
Aldehit ve ketonların, güçlü bazlar (NaH, Bu'OK...) beraberinde, dietilsüksinat ile α -alkiliden ya da α -ariliden süksinik asit mono esterlerini verdiği reaksiyonlar *Stobbe Kondenzasyonu* olarak bilinir. Reaksiyonda



güçlü bazların etkisiyle oluşan enolat iyonu aldol tipi bir katılma ile önce bir lakton oluşturur. Sonra, ortamda bulunan bazın etkisiyle, oluşan lakton halkası bozulur ve α -alkiliden ya da α -ariliden süksinik asit mono esterleri meydana gelir.

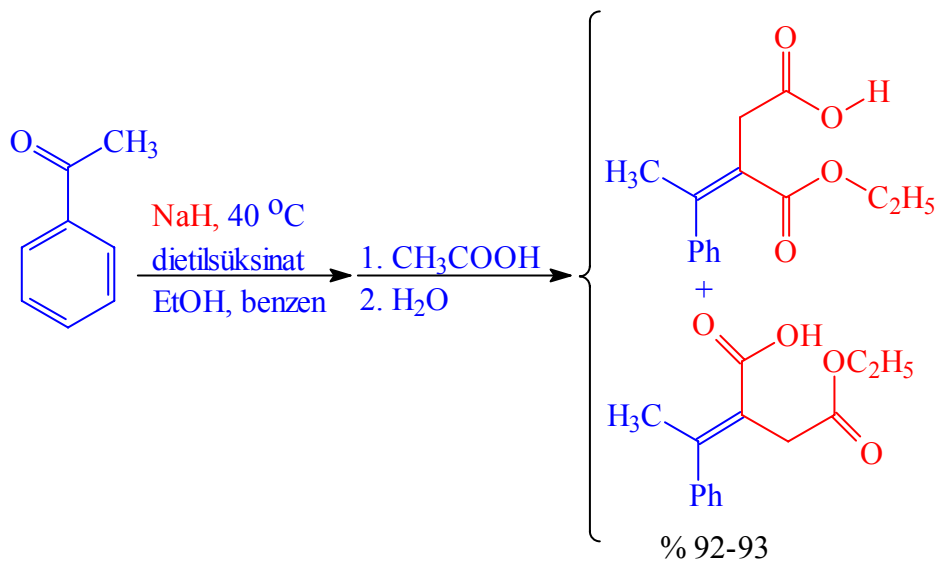


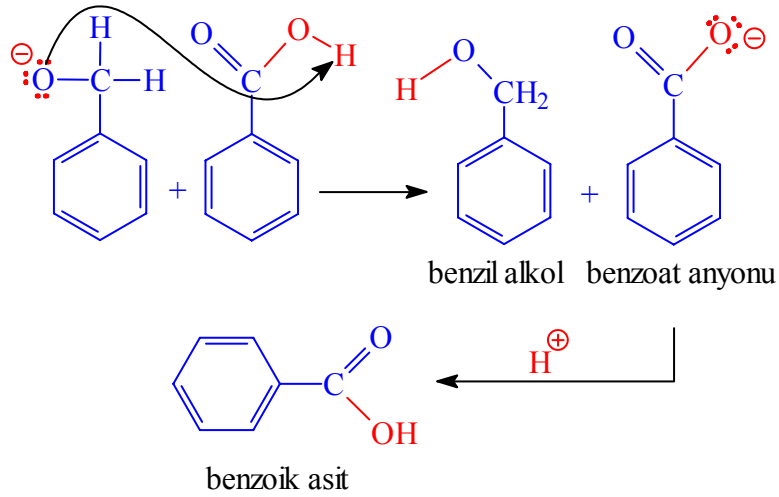




Reaksiyonda karboksilat iyonunun oluştuğu basamak tek yönlü olduğundan, bütün reaksiyon tek yönlü olarak düşünülebilir. Bu durum, diğer aldol tipi kondenzasyon reaksiyonlarını güç veren sterik engelli ketonların bile yüksek verimle Stobbe kondenzasyonunu vermesine yardımcı olur.

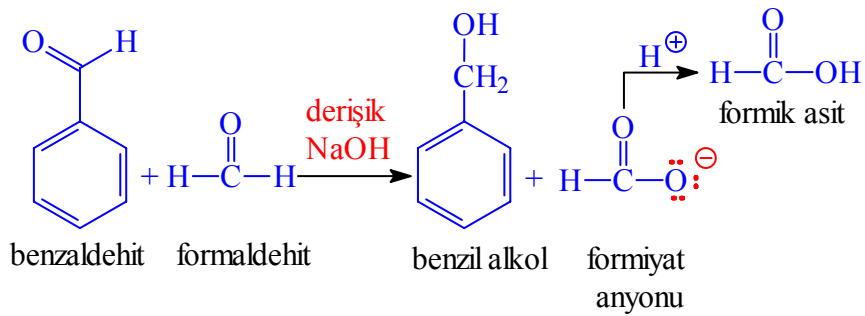
Eğer reaksiyonda aldehitler ya da simetrik olmayan ketonlar kullanılacak olursa ürün izomerler karışımı olur.





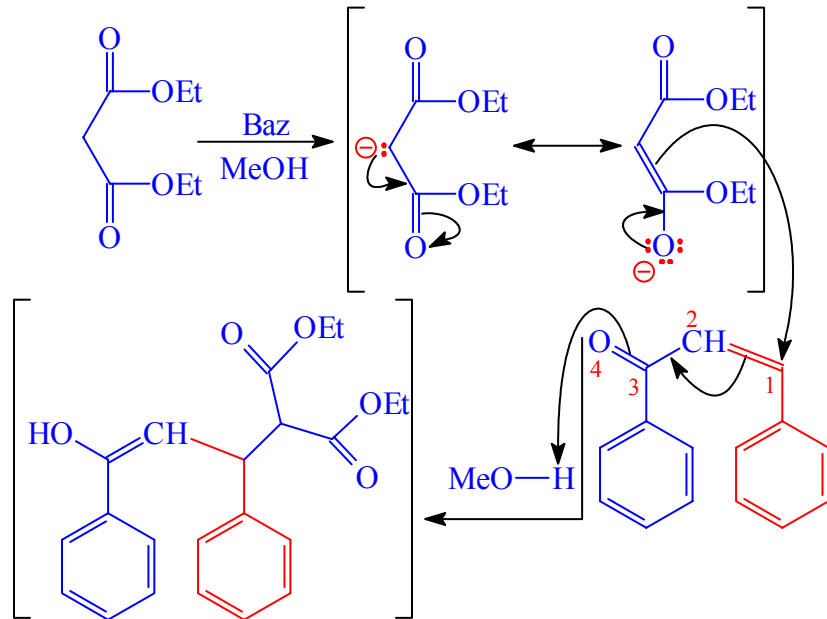
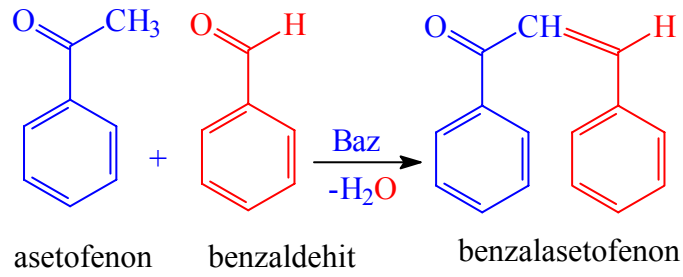
Canizzaro reaksiyonunun birinci basamağında OH^- iyonu nükleofil olarak karbonil grubuna saldırır ve katılma araürünü meydana getirir. Birinci basamakta oluşan araüründen reaksiyonun ikinci basamağında bir hidrür (H^-) iyonu ayrılır ve nükleofilik olarak ikinci bir aldehit molekülüne katılır. Hidrür göçü sonucu oluşan benzil oksit iyonu benzoat iyonundan daha bazik olduğundan benzoik asidin protonunu alarak benzil alkolü meydana getirir. Ortamda benzoat iyonu şeklinde bulunan diğer reaksiyon ürünü, reaksiyon karışımının asitlendirilmesiyle benzoik aside dönüştürülür.

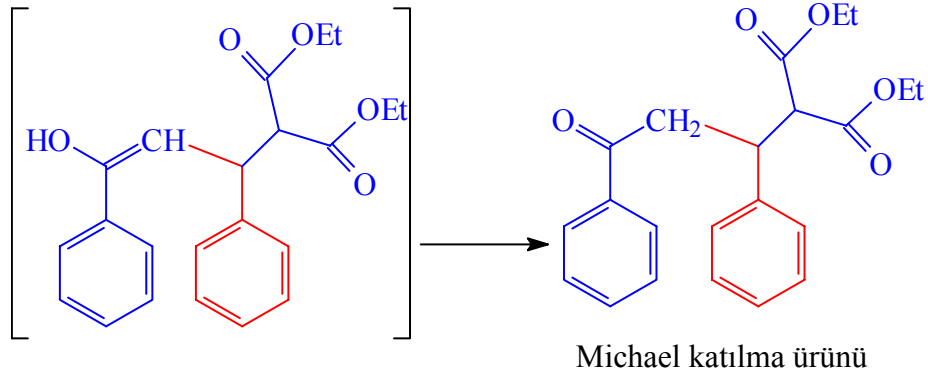
Canizzaro reaksiyonu α -hidrojeni taşımayan iki farklı aldehit arasında da gerçekleşebilir. Bu aldehitlerden birinin formaldehit olması halinde, aşağıda verilen reaksiyonda olduğu gibi, reaksiyon daima formaldehidin yükseltgenmesiyle sonuçlanır.



7.4.3.7. Michael Reaksiyonu

Enolat anyonlarının α,β -doymamış karbonil bileşiklerine katılmaları Michael katılmaları olarak bilinir. 1887 yılında Arthur Michael tarafından keşfedilen bu reaksiyon, özellikle enolat tipi karbanyonlar olmak üzere karbon nükleofillerin, α,β -doymamış ester veya karbonil bileşiklerine 1,4-katılma reaksiyonlarıdır. Yukarıda izah edildiği gibi, asetofenon, bazik ortamda benzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu vererek α,β -doymamış

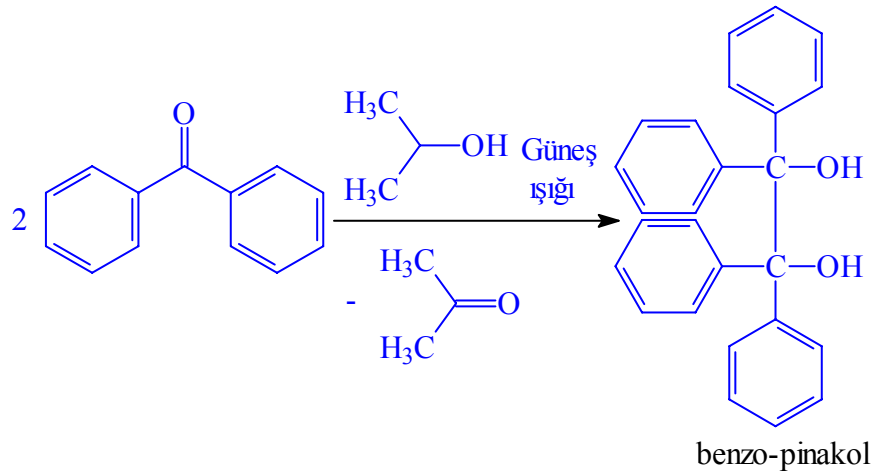


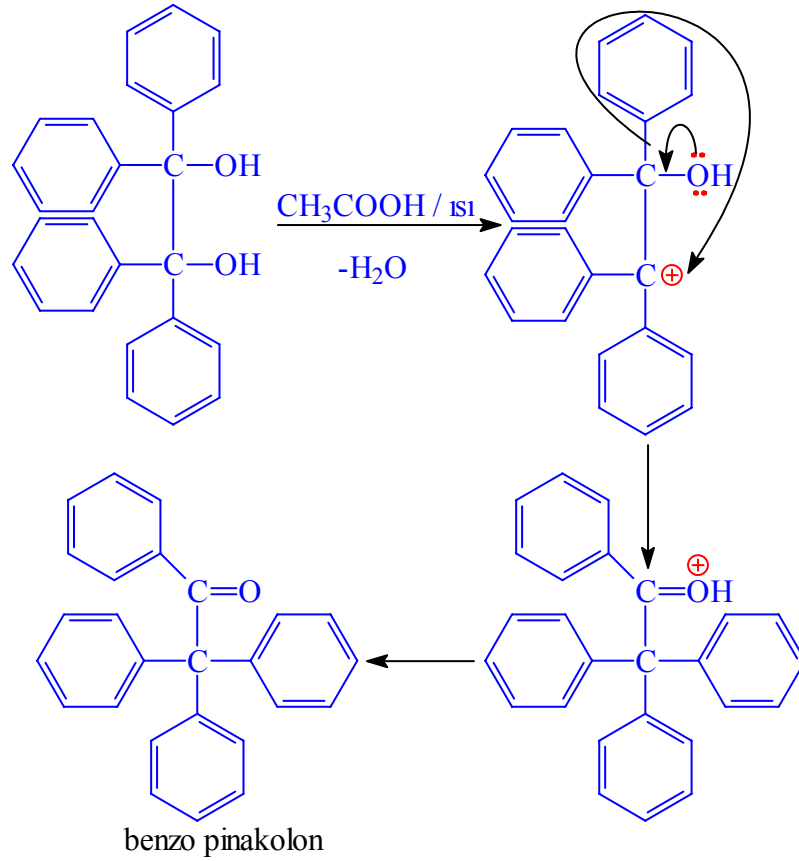


keton olan benzal asetofenonu meydana getirir. Bu bileşik malon esteriyile bazik ortamda bir katılma reaksiyonu verir ki bu katılma *Michael reaksiyonu* olarak adlandırılır.

7.4.3.8. Pinakol Reaksiyonu

Benzofenon izopropil alkollü ortamda, güneş ışığı etkisiyle dimer indirgenerek benzo-pinakole dönüşür. Benzo-pinakol asetik asitli ortamda su kaybeder ve *Pinakol Çevrilmesi* olarak bilinen bir çevrilmeye uğrar ve benzo-pinakolon meydana gelir.



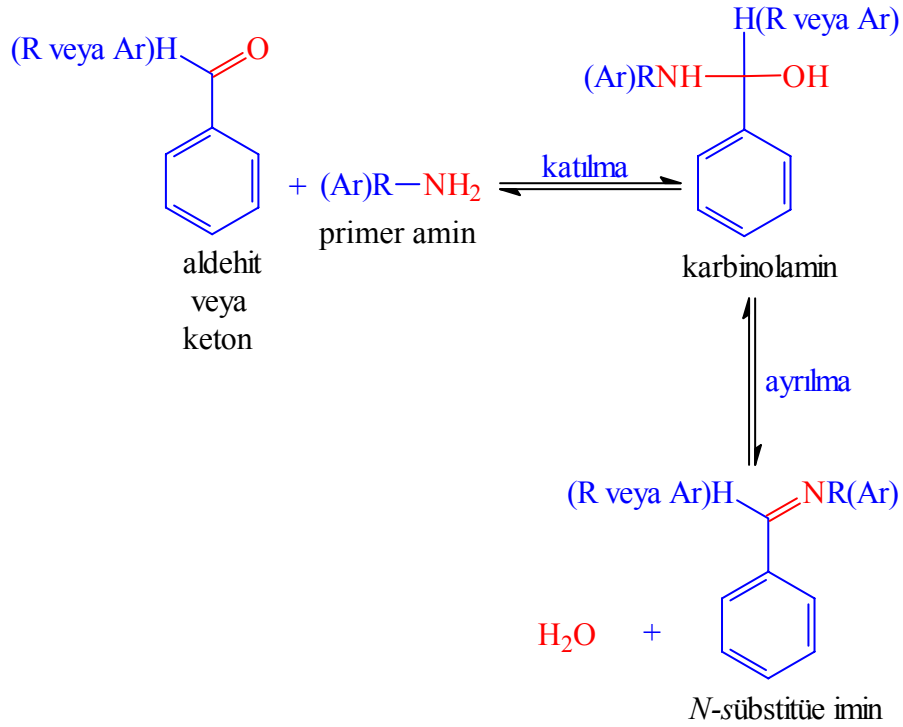


7.4.3.9. Primer Aminler ve Diğer Monosüstitüe Amonyak Türevleriyle Kondenzasyon

Primer aminlerin (RNH_2 veya ArNH_2) aldehit ve ketonlarla verdiği kondenzasyon reaksiyonları *katılma-ayrılma mekanizması* üzerinden yürür. Reaksiyonun birinci basamağında, amin karbonil grubuna katılarak *karbinolamin*[‡] olarak bilinen kararsız katılma ürünü oluşur. Karbinolamin meydana gelir gelmez dehidrasyona uğrayarak (β -eliminasyon= β -ayrılma) reaksiyon ürünü olan *N*-alkil veya *N*-aril süstitüe *iminleri* verir. Bir imin,

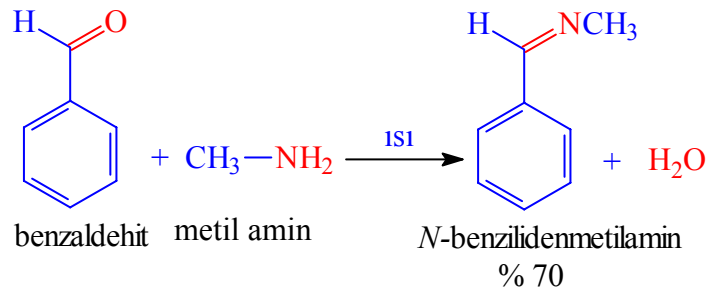
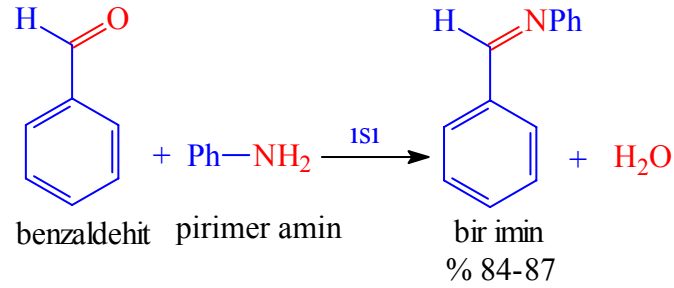
[‡] Karbinolamin, amin ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, veya $-\text{NR}_2$) ve hidroksit gruplarını aynı karbon atomunda taşıyan bileşiklerdir.

C=O grubunun C=NR ile değişmesiyle oluşan bir aldehit ya da ketonun azot analogudur. İminler bazen *azometinler* bazen de *Schiff bazları* ya da *Schiff'in bazları* olarak tanımlanırlar.

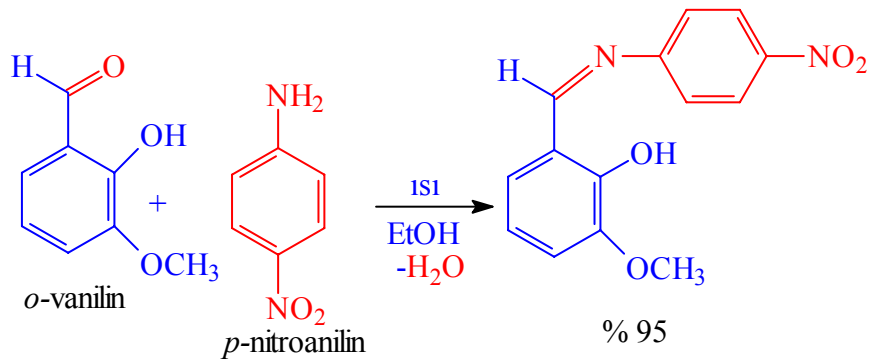


İmin oluşumu ve imin hidrolizi biyokimyasal süreçlerde sık rastlanan reaksiyonlar olması sebebiyle çok yaygın olarak incelenmiştir. Birçok biyolojik reaksiyon öncelikle karbonil grubunun enzime veya koenzime bağlanması ile başlar ve imin oluşturur.

İmin oluşumu tersinir olup genellikle asit, baz ya da ısı ile katalizlenir. Oluşan imin çökerse, reaksiyondan açığa çıkan su uzaklaştırılırsa ya da her ikisi aynı anda gerçekleşirse reaktifler tamamen ürünlere dönüştürülebilir.



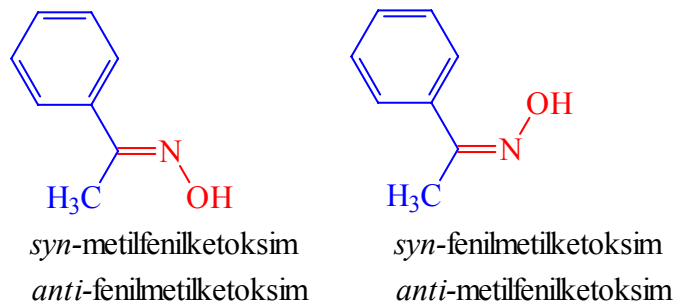
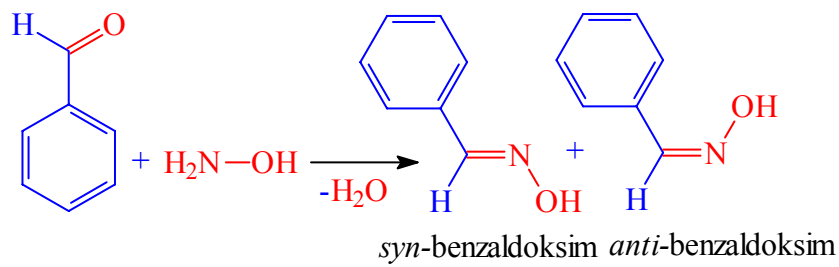
Aromatik halkada karbonil grubuna komşu bir OH grubu varsa reaksiyon daha hızlı ve daha yüksek verimle gerçekleşir.



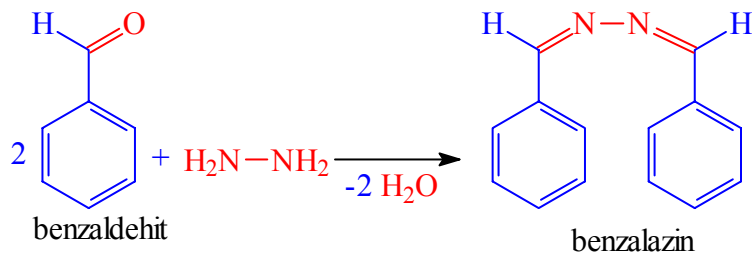
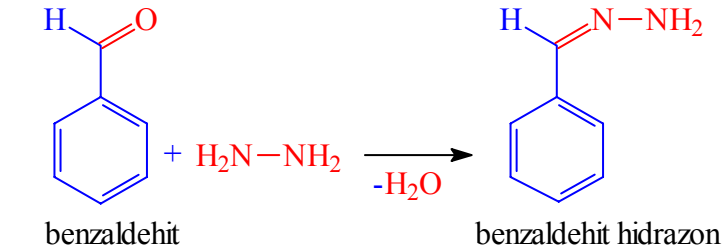
Karbonil bileşiklerinin Ar-NH₂ tipindeki amonyak türevleriyle verdiği imin bileşikleri genellikle kararlı bileşikler olup bunlardan çoğu kristallenen ve keskin erime noktalı bileşikler olduğundan aldehit ve

ketonların tanınmasında katı türev hazırlama amaçlı kullanılabilirler. Primer aminlerin yanı sıra, hidroksilamin (HO-NH_2), hidrazin ($\text{H}_2\text{N-NH}_2$), fenilhidrazin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH}_2$), *p*-nitrofenilhidrazin ($\text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-NH-NH}_2$), 2,4-dinitrofenilhidrazin [$2,4\text{-(O}_2\text{N)-C}_6\text{H}_3\text{-NH-NH}_2$] ve semikarbazit [$\text{H}_2\text{N-NH-C(=O)NH}_2$] bu amaçla en çok kullanılan diğer bileşiklerdir.

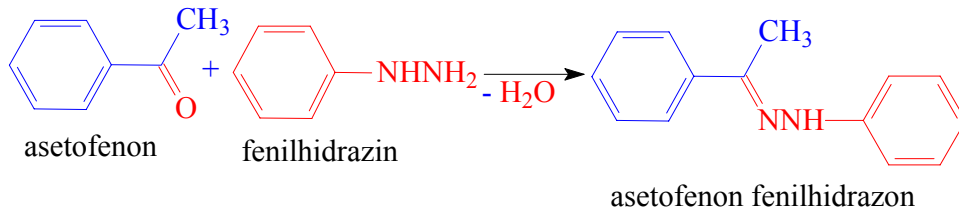
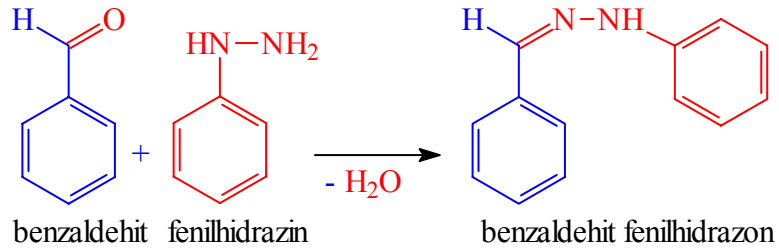
Karbonil bileşikleriyle hidroksilaminin reaksiyonundan oluşan ürün bir oksimdir. Kullanılan karbonil bileşiği aldehit ise oluşan ürün aldoksim, keton ise ketoksim olarak adlandırılır. Karbonil bileşiğinin aldehit ve asimetric keton olması halinde oluşan ürün iki farklı konfigürasyonda olabilir. Aldoksim ve ketoksimlerde alkenlerdeki *cis*- izomere karşılık gelen izomere *syn*- ve *trans*- izomere karşılık gelene ise *anti*- izomer denir. *Syn*- izomerde OH ve H (ya da R) grupları C=N çift bağının aynı tarafında yer alırlar.



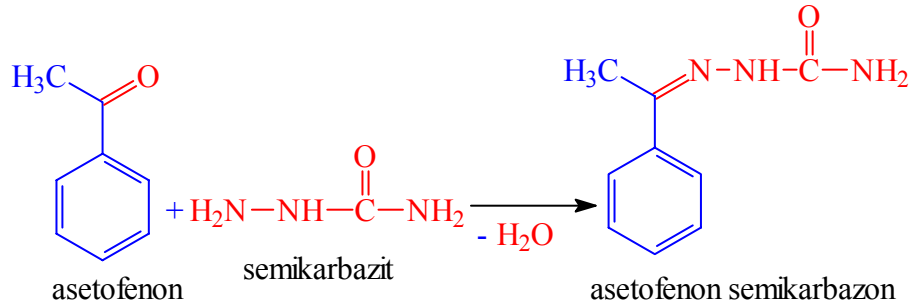
Karbonil bileşiği eşit mol oranında reaksiyona girerse hidrazonlar, iki mol karbonil bileşiği bir mol hidrazin ile reaksiyona girerse azinler meydana gelir.



Bir hidrazin türevi olan fenilhidrazin, aldehit ve ketonlarla hidrazine göre daha karakteristik reaksiyon ürünleri oluşturur. Reaksiyonda fenilhidrazin türevleri de kullanılır.



Semikarbazit ile reaksiyona sokulan karbonil bileşikleri semikarbazonları oluşturur.



Reaksiyonun kinetiği ikinci dereceden (hem karbonile hem de Ar-NH₂ ye göre birinci dereceden) bulunmuştur. Ancak reaksiyonun hızı ortamın pH'sına ve reaktifin türüne bağlı olarak değişir. Yani her reaktifin kendine has optimum bir pH'sı vardır. Örneğin, *p*-nitrofenilhidrazin için optimum pH yaklaşık 2 iken fenilhidrazin için yaklaşık 4, anilin için 6.5-7, hidrazin için yaklaşık 7.5 ve hidroksilamin için yaklaşık 8.5 dir.

Problemler

Problem 7.1 *p*-Metilbenzaldehit aşağıdaki reaktiflerle etkileştirilirse hangi ürünleri oluşturur?

- a) PhMgBr, sonra H⁺ b) LiAlH₄ / eter, sonra H⁺ c) Bazik KMnO₄, sonra H⁺ d) Sulu H₂Cr₂O₇ e) H₂NOH, pH=5

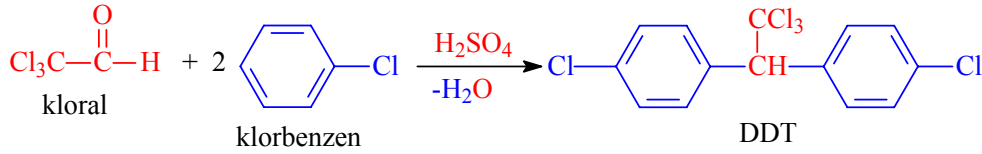
Problem 7.2 Asetofenon aşağıdaki reaktiflerle hangi ürünlere dönüşür?

- a) H⁺ b) Metanol ortamında NaBH₄, sonra H₂O c) CrO₃, piridin d) NaOH, pH=10, H₂O e) Aşırı metanol, eser miktarda H₂SO₄ f) Semikarbazit, eser miktarda asit g) CH₃MgI / eter, sonra H⁺ h) b ürünü + Na₂Cr₂O₇ / H₂SO₄ i) g ürünü + H₂SO₄ j) H₂, PtO₂ k) H₂C = PPh₃ l) Zn(Hg) / HCl m) pirolidin, eser miktarda asit

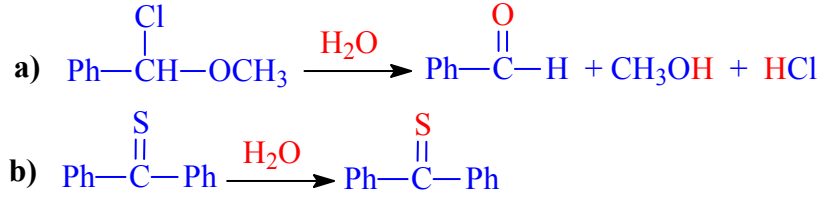
Problem 7.3 Sodyum bisülfıt aldehit ve bazı ketonlara tersinir olarak katılır ve bisülfıt katılma ürünü verir.

- a) Reaksiyonun mekanizmasını yazınız
 b) Ortama H^+ veya OH^- ilavesi dengeyi nasıl etkiler?

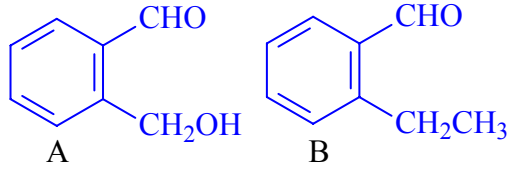
Problem 7.4 Protonlanmış aldehit ve ketonların bir elektrofil olan karbokatyon gibi davrandığını gösteren reaksiyonlardan biri DDT sentezidir. Aşağıda genel reaksiyonu verilen ve bir elektrofilik araomatik süstitüsyon reaksiyonu olan DDT sentezinin mekanizmasını gösteriniz.



Problem 7.5 Aşağıda verilen reaksiyonlara uygun mekanizmalar yazınız.



Problem 7.6 Neden A bileşiği B bileşiğinden çok daha yavaş Tollens testi verir?



Problem 7.7 Kapalı formülü C_8H_8O olan A bileşiği $Zn(Hg)$ ve HCl ile bir ksilen izomerine dönüşüyor. Oluşan ksilen Fe / Br_2 ile yalnız bir bromlama ürünü verdiği göre A'nın açık formülü nedir?

Problem 7.8 Kapalı formülü $C_{11}H_{12}O$ olan A bileşiği, Tollens reaktifiyle reaksiyon vermiyor. $LiAlH_4$ ile etkileştirilip asitlendirildiğinde enenatiyomer karışımı olan B bileşiğini veriyor. Optikçe aktif B bileşiği piridin içerisinde CrO_3 ile tekrar A bileşiğine dönüşüyor. A bazik ortamda hidrazin ile C bileşiğine, C bazik $KMnO_4$ ile ısıtılınca D bileşiğine dönüşüyor. Reaksiyonları yazarak A, B, C ve D bileşiklerinin açık formüllerini bulunuz.