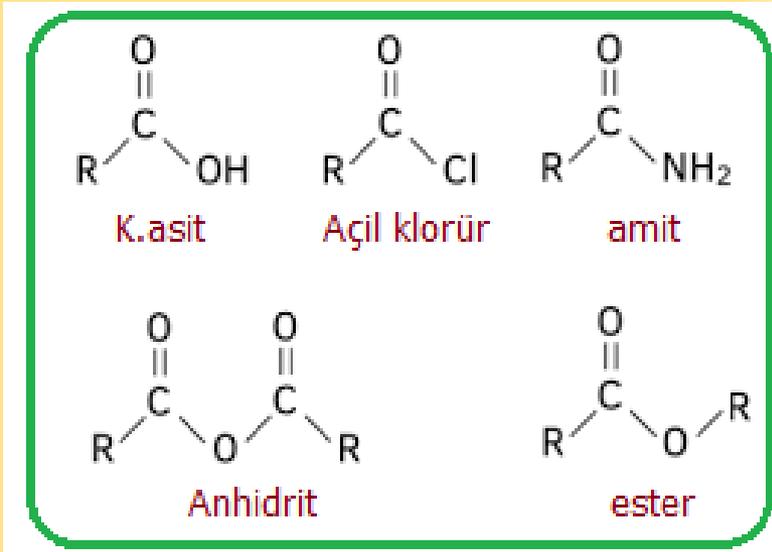
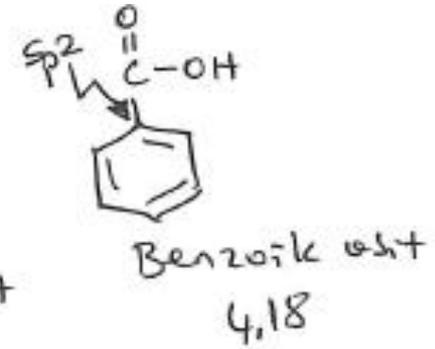
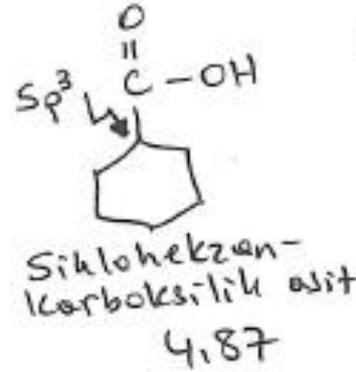
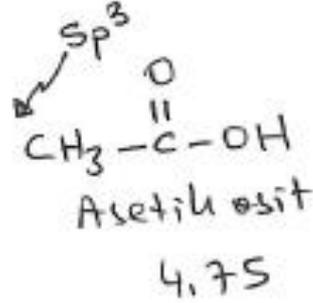
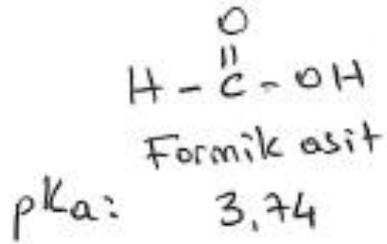


# KİM0214 ORGANİK KİMYA II

## BÖLÜM 3: KARBOKSİLİK ASİTLER VE TÜREVLERİ





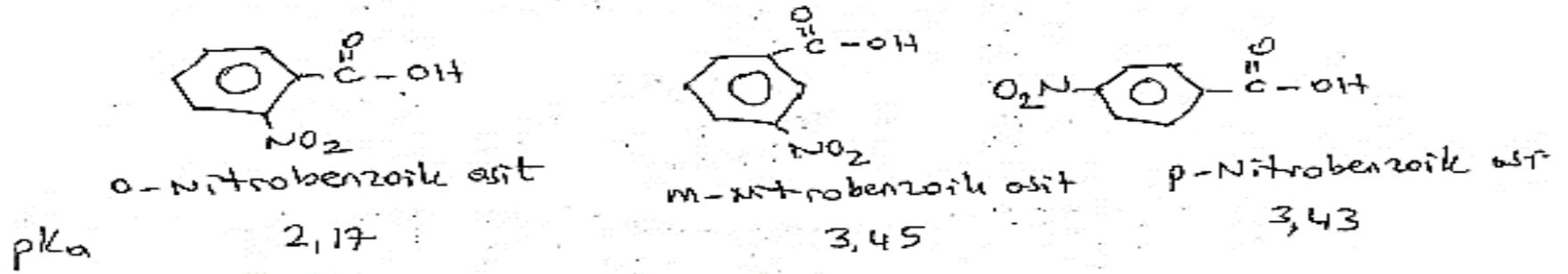


Aromatik halkaya bağlı gruplar da asitliği etkiler. Örneğin, metil grubu gibi indüktif olarak elektron sağlama (+İ etkisi) etkisine sahip bir grubun aromatik halkaya bağlı olması durumunda, benzoik asitin asitliğinde az da olsa bir azalma olur (bkz. Çizelge 2.1.3.C). Metil grubunun elektron salması, aromatik halkanın karboksil grubuna bağlı karbonun elektron yoğunluğunu (kısmen de olsa) artırır. Bu da hidrojenin ayrılmasını zorlaştırır ve hidrojen ayrıldıktan sonra oluğacak karboksilat iyonunun kararlılığını azaltır.

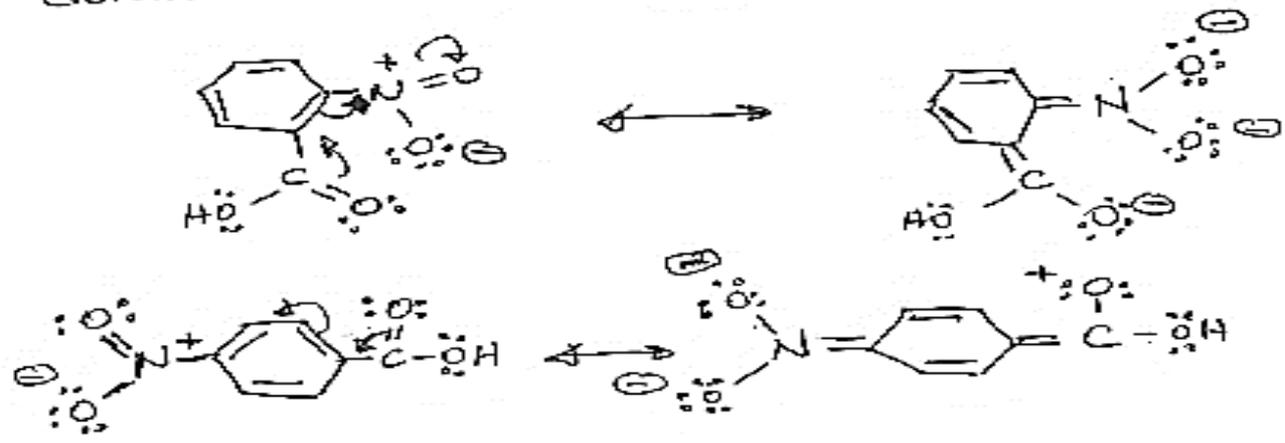
## Çizelge 2.1.3.C Bazı Aromatik Karboksilik Asitlerin $K_a$ ve $pK_a$ Değerleri

| Yaygın Adı  | IUPAC Adı                         | $K_a$                | $pK_a$ |
|---|-----------------------------------|----------------------|--------|
| Benzoik asit  | Benzenkarboksilik Asit            | $6,6 \times 10^{-5}$ | 4,18   |
| <i>o</i> -Nitrobenzoik asit                             | 2-Nitrobenzenkarboksilik asit     | $6,7 \times 10^{-3}$ | 2,17   |
| <i>p</i> -Nitrobenzoik asit                             | 4-Nitrobenzenkarboksilik asit     | $3,6 \times 10^{-4}$ | 3,43   |
| <i>m</i> -Nitrobenzoik asit                             | 3-Nitrobenzenkarboksilik asit     | $3,2 \times 10^{-4}$ | 3,45   |
| <i>m</i> -Dinitrobenzoik asit                           | 3,5-Dinitrobenzenkarboksilik asit | $1,4 \times 10^{-3}$ | 2,85   |
| <i>p</i> -Klorobenzoik asit                             | 4-Klorobenzenkarboksilik asit     | $1,1 \times 10^{-4}$ | 3,98   |
| <i>o</i> -Klorobenzoik asit                             | 2-Klorobenzenkarboksilik asit     | $1,3 \times 10^{-3}$ | 3,96   |
| <i>m</i> -Klorobenzoik asit                             | 3-Klorobenzenkarboksilik asit     | $1,6 \times 10^{-4}$ | 3,80   |
| <i>p</i> -Metilbenzoik asit<br>( <i>p</i> -Toluik asit) | 4-Metilbenzenkarboksilik asit     | $4,3 \times 10^{-5}$ | 4,19   |
| <i>m</i> -Metilbenzoik asit<br>( <i>m</i> -Toluik asit) | 3-Metilbenzenkarboksilik asit     | $5,4 \times 10^{-5}$ | 4,27   |
| <i>o</i> -Metilbenzoik asit<br>( <i>o</i> -Toluik asit) | 2-Metilbenzenkarboksilik asit     | $1,3 \times 10^{-4}$ | 3,89   |
| <i>p</i> -Metoksibenzoik asit                           | 4-Metoksibenzenkarboksilik asit   | $3,3 \times 10^{-5}$ | 4,48   |
| <i>m</i> -Metoksibenzoik asit                           | 3-Metoksibenzenkarboksilik asit   | $8,2 \times 10^{-5}$ | 4,09   |
| <i>o</i> -Metoksibenzoik asit                           | 2-Metoksibenzenkarboksilik asit   | $8,2 \times 10^{-5}$ | 4,09   |
| <i>p</i> -Hidroksibenzoik asit                          | 4-Hidroksibenzenkarboksilik asit  | $2,6 \times 10^{-5}$ | 4,59   |
| <i>m</i> -Hidroksibenzoik asit                          | 3-Hidroksibenzenkarboksilik asit  | $8,3 \times 10^{-5}$ | 4,08   |
| <i>o</i> -Hidroksibenzoik asit                          | 2-Hidroksibenzenkarboksilik asit  | $1,1 \times 10^{-3}$ | 2,96   |
| <i>p</i> -Aminobenzoik asit                             | 4-Aminobenzenkarboksilik asit     | $1,4 \times 10^{-5}$ | 4,85   |
| <i>m</i> -Aminobenzoik asit                             | 3-Aminobenzenkarboksilik asit     | $1,9 \times 10^{-5}$ | 4,72   |
| <i>o</i> -Aminobenzoik asit<br>(Antranilik asit)        | 2-Aminobenzenkarboksilik asit     | $1,6 \times 10^{-5}$ | 4,80   |

Aromatik halkada, nitro (-NO<sub>2</sub>) grubu gibi hem indüktif hem de rezonans ile elektron çekebilen (-I ; -R etkisi) bir grubun bağlı olması durumunda ise, bu kez aromatik karboksilli asidin asitlik kuvvetinde önemli bir artış görülür.



Nitro grubunun -R etkisi, özellikle bu grubun karboksil grubuna göre orto- ya da para- konumlarında bulunması durumunda çok daha etkilidir.

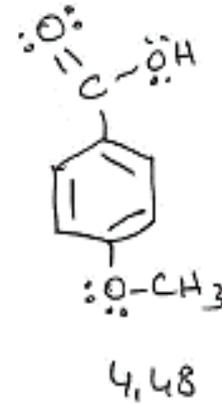
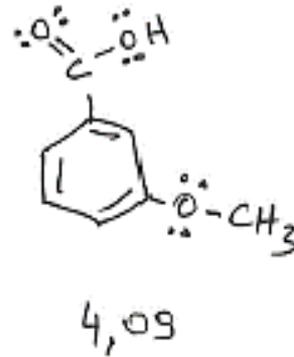
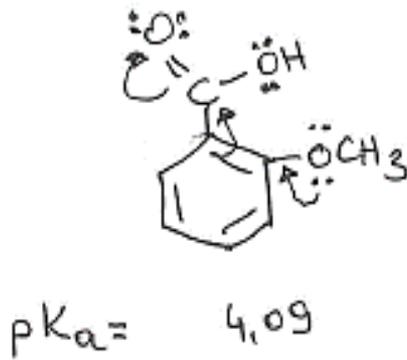


Aromatik karboksilli asitlerde, halke de  $-OH$ ,  $-OR$  ya da klor atomu gibi, indüktif etkiyle elektron çeken ancak rezonansla elektron saçılan ( $-I$ ;  $+R$ ) grupların bulunması durumunda, asitlik kuvvetlerinde değişiklik görülür.

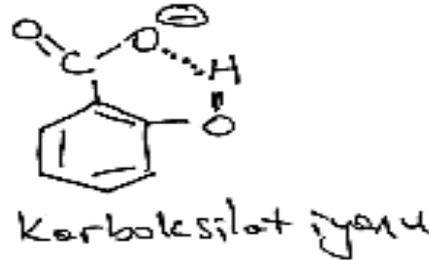
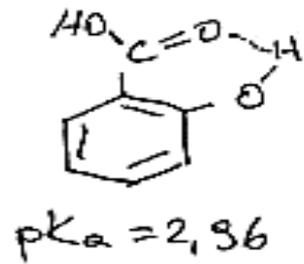
Değişik aromatik karboksilli asitlerin asitlik kuvvetleri değerlendirilirken, indüktif etkinin (karboksil grubuna göre) orto-rezonans etkinin ise, orto- ve para-konumlarından daha etkili olduğu ve halojenler dışında diğer gruplarda rezonans etkinin indüktif etkiye baskın olduğu göz önüne alınmalıdır. Örneğin; orto-, meta- ve para-metoksibenzoik asitler incelendiğinde;

-asidik gücü en az olan, p-metoksibenzoik asittir. Çünkü metoksi grubu karboksil grubuna en uzaktır yani  $-I$  etkisi en az; para konumunda olduğu için karboksil grubuna  $+R$  etkisi fazladır.

- asidik gücü en fazla olan; m-metoksibenzoik asit olmalıdır.  
 Çünkü, metoksi grubu karboksil grubuna çok uzak değildir,  
 yani -i etkisi az da olsa var; meta konumunda olduğundan  
 karboksil grubuna +R etkisi azdır.

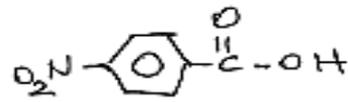


Hidroksibenzoik asitlerde de benzer düşünce geçerli olmasına karşın, orto-konumundaki hidroksil grubunun hidrojen karboksil grubunun oksijeni ile yaptığı güçlü hidrojen bağının etkisi (intra-moleküler; molekül içi) karşılıklı bir şekilde öne çıkar. Bu hidrojen bağının etkisi, karboksil grubunun elektron yoğunluğunu azaltır, bu da o-hidroksibenzoik asidin, m- ve p-hidroksibenzoik asitlerden daha asitlik olmasına yol açar.



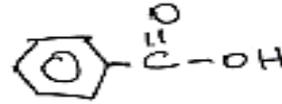
Özetle, benzen halkası karboksilat grubunun rezonansına katılmadığından, halka üzerindeki substitüentler asitlik üzerine genellikle indüktif olarak etki eder. Buna göre  $-\text{NO}_2$  grubu gibi elektron çekici gruplar meta ya da para konumunda bulunursa, benzoik asidin asitliği artar. Aynı

konumlarında elektron salıcı gruplar asitlik kuvvetini azaltır.



pKa

3,4



4,2



4,4

← Artan asitlik kuvveti

Bütün orto konumdaki sübstitüentler, ister elektron salıcı ister elektron çekici olsun benzoik asitin asitlik gücünü arttırır. Bunun sebebi, sterik ve elektronik etkilerden ileri geldiği sanılan ve orto etkisi denilen etkidir.



o-sübstitüentler asitlik kuvvetini arttırır.

Problem:

1. Aşağıdaki karboksilli asit çiftlerinden hangisi daha kuvvetlidir?
- a) Benzoik asit ya da p-benzoik asit      b) Benzoik asit ya da m-bromobenzoik asit
- c) m-Bromobenzoik asit ya da 3,5-dibromobenzoik asit

## 2.1.3.4 . Karboksilik Asitlerden Karboksilat Tuzlarının oluşması

Karboksilli asitler bazlarla reaksiyona girerek tuzları oluşturur. Organik tuzlar da anorganik tuzların özelliklerini taşır. Bunlar da tıpkı NaCl ve KNO<sub>3</sub> gibi, suda çözünür, kokusuzdur ve erime noktaları yüksektir (genellikle erimezler bozunurlar).



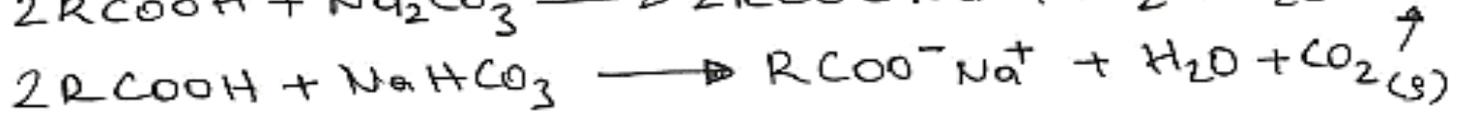
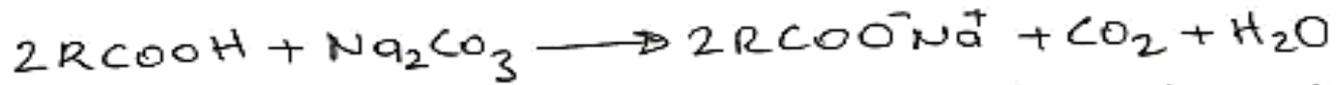
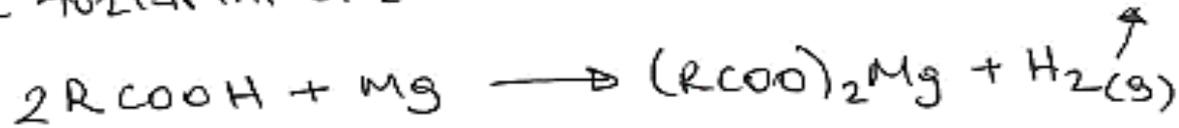
Karboksilli asitler, NaOH ve KOH gibi güçlü bazlarla da reaksiyon verir.



uzun zincirli karboksilik asitlerin sodyum ve potasyum tuzları sabun özelliği gösterir. (Esterler incelenirken değinilecektir).



Karboksilli asitler, metalik mg ile etkileştirildiğinde hidrojen gazı, sodyum karbonat ya da sodyum hidrojenkarbonat ile karbondioksit gazı sıyrıp çıkarak metal karboksilat tuzlarını oluşturur.



Karboksilik asitlerin metal tuzları seyreltik mineral asit çözeltileriyle etkileştirildiğinde, yeniden karboksilli asitler oluşur.



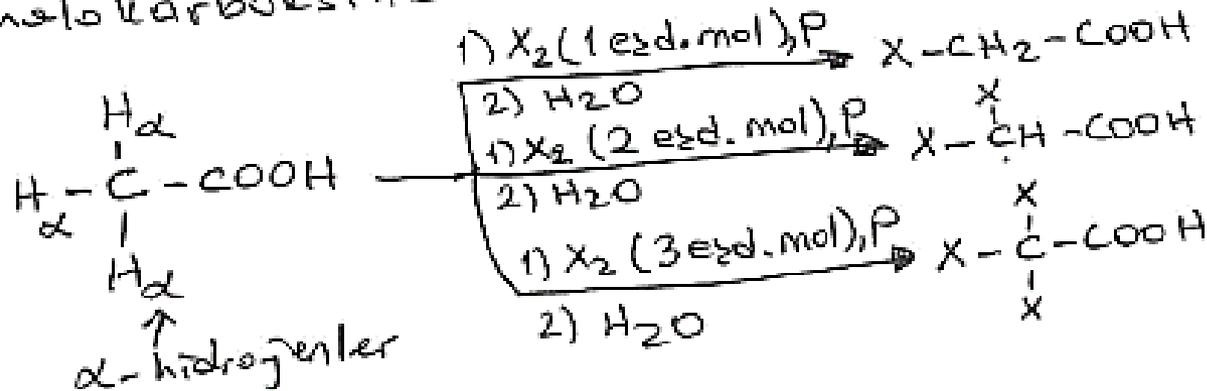
Karboksilat iyonu zayıf bir baz olup nükleofil olarak etki edebilir.



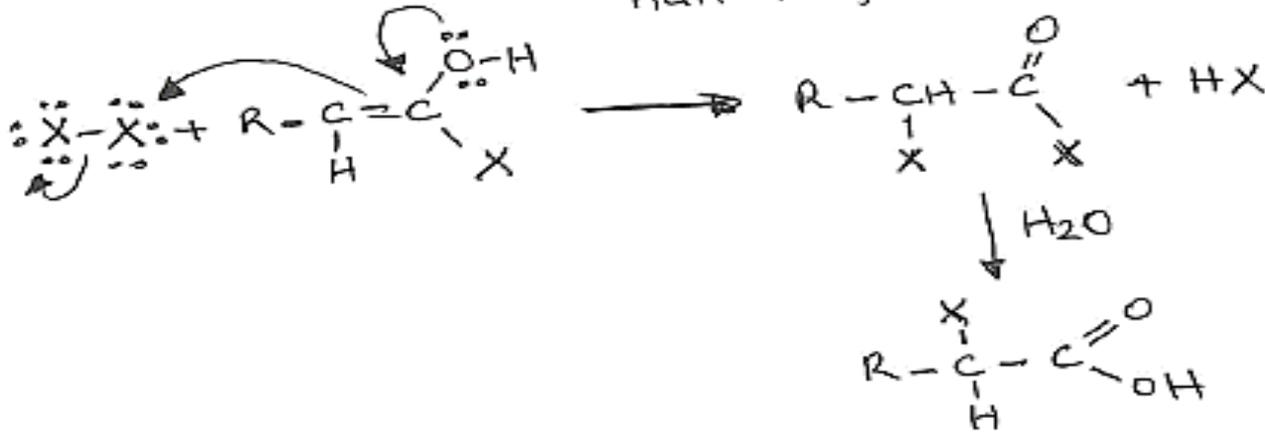
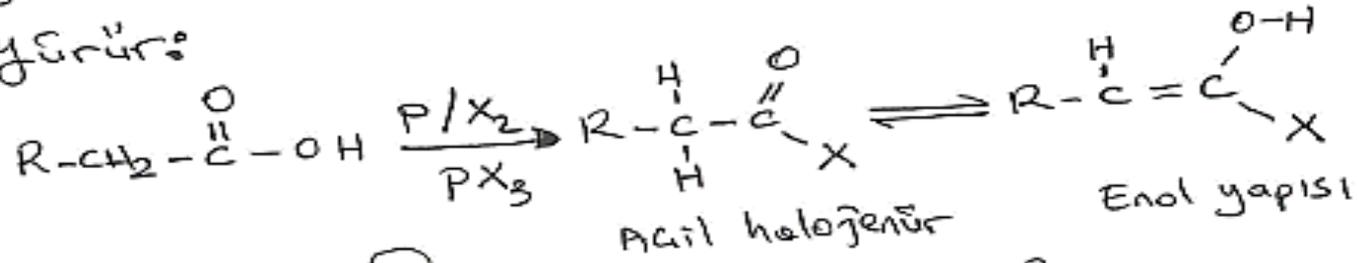
## 2.1.3.D. Karboksilli Asitlerde $\alpha$ -Halojenleme Reaksiyonları

### Hell-Volhard-Zelinski Reaksiyonu

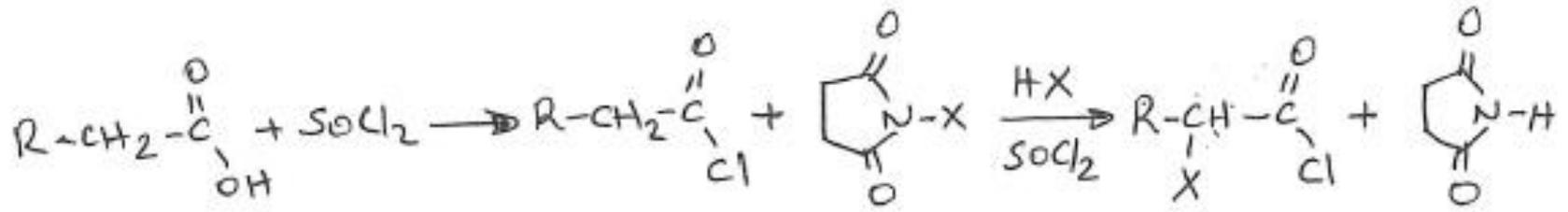
Bu yöntemde, alifatik karboksilli asitler katalitik miktarda kırmızı fosfor yanında klor (ya da brom) ile reaksiyona sokulursa  $\alpha$ -kloro (ya da  $\alpha$ -bromo) karboksilli asitler elde edilir. Reaksiyonda kullanılan halojenlerin eşdeğer mol sayısına göre  $\alpha$ ,  $\alpha$ -dihalo ya da  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -tri-halokarboksilik asitler elde edilebilir.



Reaksiyon, önce asit halojenür oluşumu, ardından asit halojenürün enolleşmesi ve enol üzerinden  $\alpha$ -halojenlenme ile yürür:

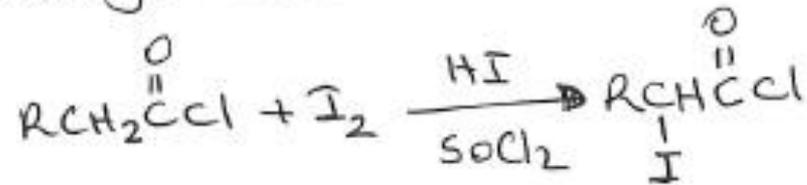


$\alpha$ -Halojenleme için daha uygun bir yöntem D.N. Harpp (Mc Gill Üniversitesi) tarafından geliştirilmiştir. Karboksilli asitlerin  $SOCl_2$  ile reaksiyonu sonucu kolayca oluşan asit klorürlerin uygun N-halo süksinimid ve eser miktarda HX ile etkileştirilmesi,  $\alpha$ -kloro ve  $\alpha$ -bromo asit klorürleri verir.



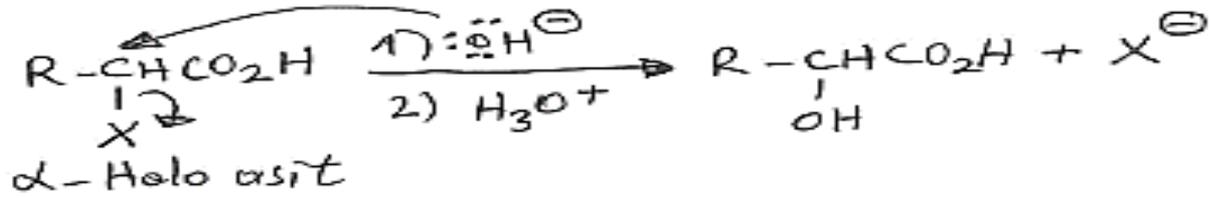
(X=Cl veya Br)

$\alpha$ -iyodo asit klorürler, benzer reaksiyonda moleküler iyodun kullanılmasıyla elde edilebilir.

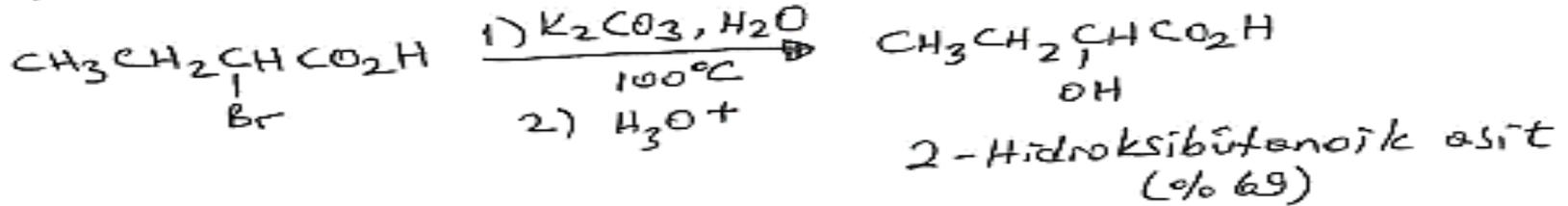


$\alpha$ -Halo asitler, değişik nükleofillerle reaksiyon verme yetkinlikleri oldukça fazla olduğundan, önemli sentetik ara ürünlerdir.

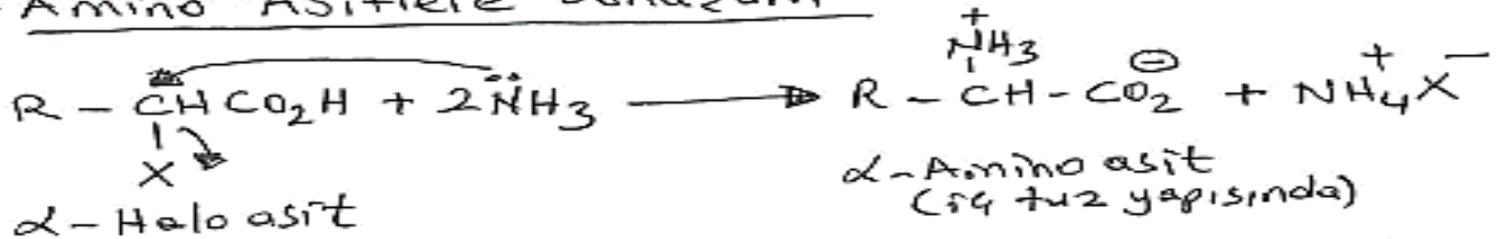
## $\alpha$ -Hidroksi Asitlere Dönüşüm



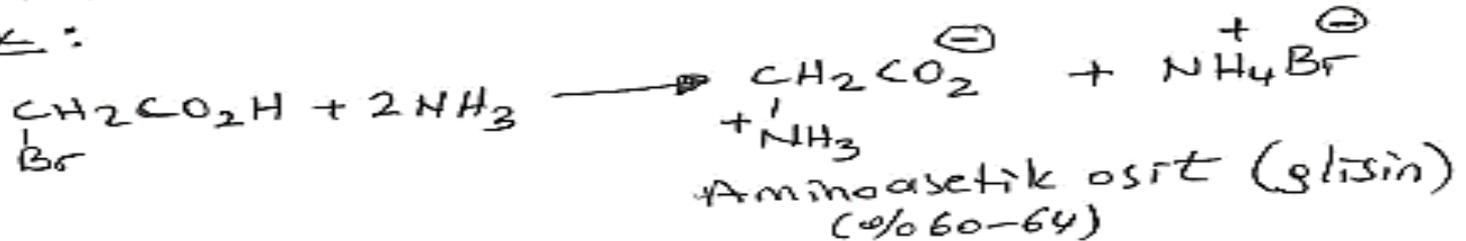
Örnek:



## $\alpha$ -Amino Asitlere Dönüşüm

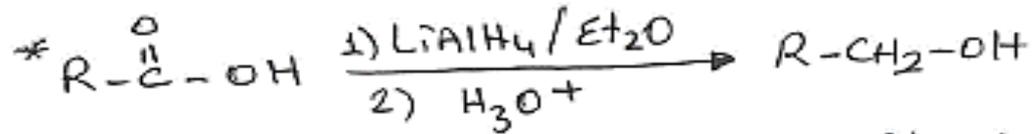


Örnek:



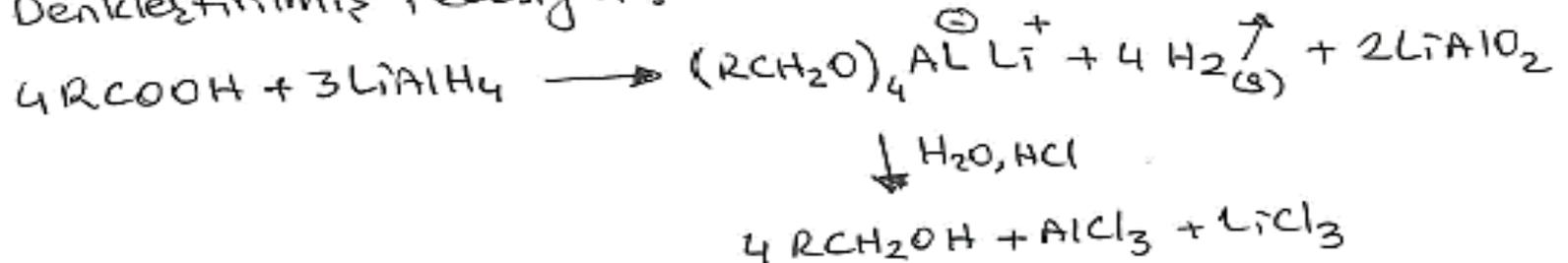
### 2.1.3.E. Karboksilli asitlerin alkollere indirgenmesi

Alifatik karboksilik asitlerin, katolitik hidrojenleme yada alkol ikerisinde sodyum ile alkollere indirgenmesi genelde cok zordur. Bununla birlikte karboksilli asitlerin, birincil alkollere indirgenmesi tityum alüminyum hidrür,  $\text{LiAlH}_4$  ile gerçekleştirilebilir. Bu amaçla,  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  ve  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$  gibi hidrürler de kullanılabilir.



Karboksilli asitler  $\text{BH}_3$  yada  $\text{R}_2\text{BH}$  ile de hızlı bir şekilde birincil alkollere indirgenebilir.

\* Denkleştirilmiş reaksiyon:



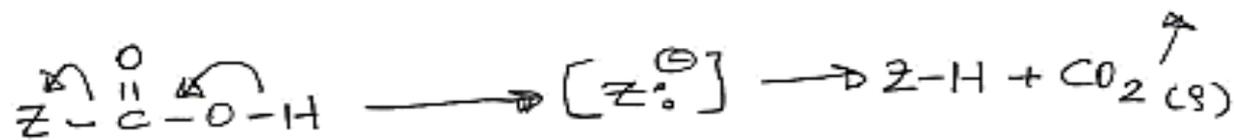
## 2.4.3.D. Karboksilli Asitlerin Karbondioksit Çıkarma (Dekarboksilasyon) Reaksiyonları

Bir molekülden bir ya da daha fazla karbondioksit molekülünün çıkarılması işlemi "Dekarboksilasyon" olarak tanımlanır.

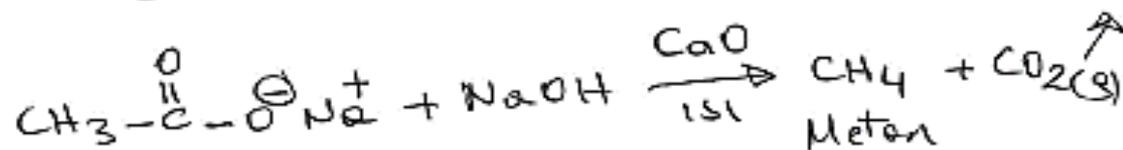


Karbondioksit çıkarma kolaylığı/zorluğu, oluşacak karbanyonun kararlılığı ile ilişkilidir. Basit alifatik karboksilli asitlerden karbondioksitin uzaklaştırılması, oluşacak karbanyonun ( $\text{R}:^{-}$ ) çok kararsız olması sebebiyle oldukça güçtür ve zorlayıcı koşulların uygulanması gerekir.

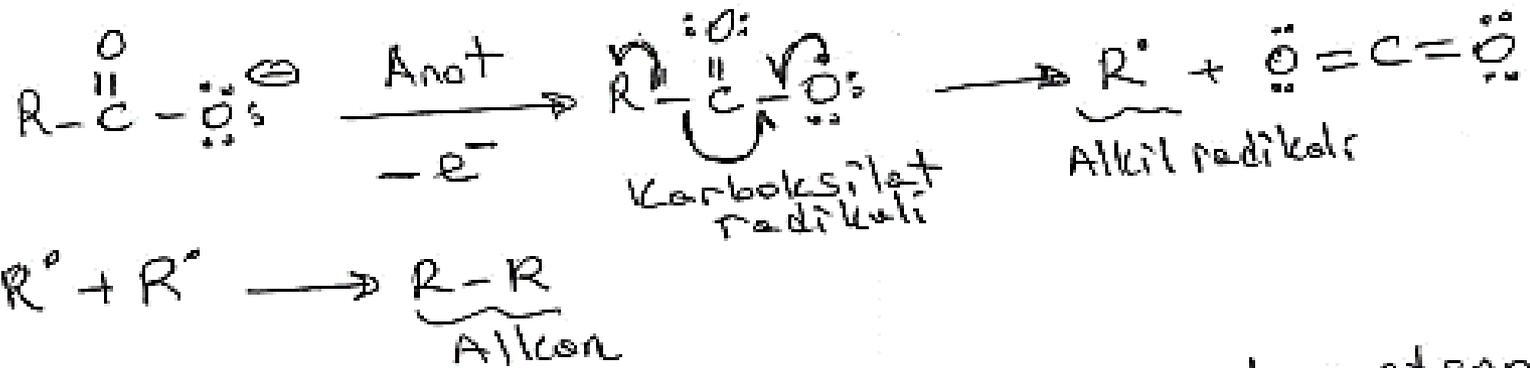
Ancak, karboksil grubuna elektronegatif grupların ya da oluşacak karbanyonun elektron yoğunluğunu düşürebilerek grupların bağlı olması, bu reaksiyonların daha kolay yürümesini sağlar.



Bazı karboksilli asitlerin sodyum tuzları kalsiyum oksit yanında, sodyum hidroksit ile ısıtılırsa dekarboksilasyon sonucu, karga gelen hidrokarbonlar oluşur.

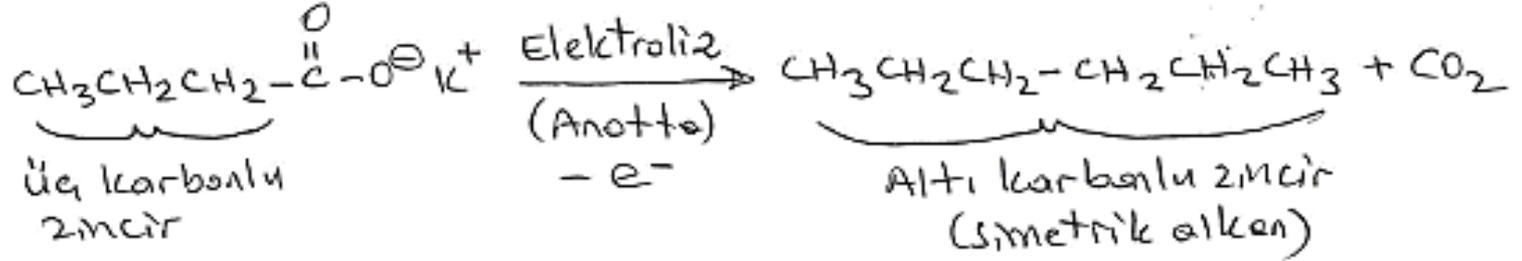


Bazı alifatik monokarboksilik asitler, elektrokimyasal bir yöntem ile de [Kolbe Sentezi (elektrolizi)] dekarboksilyasyona uğratabilir.

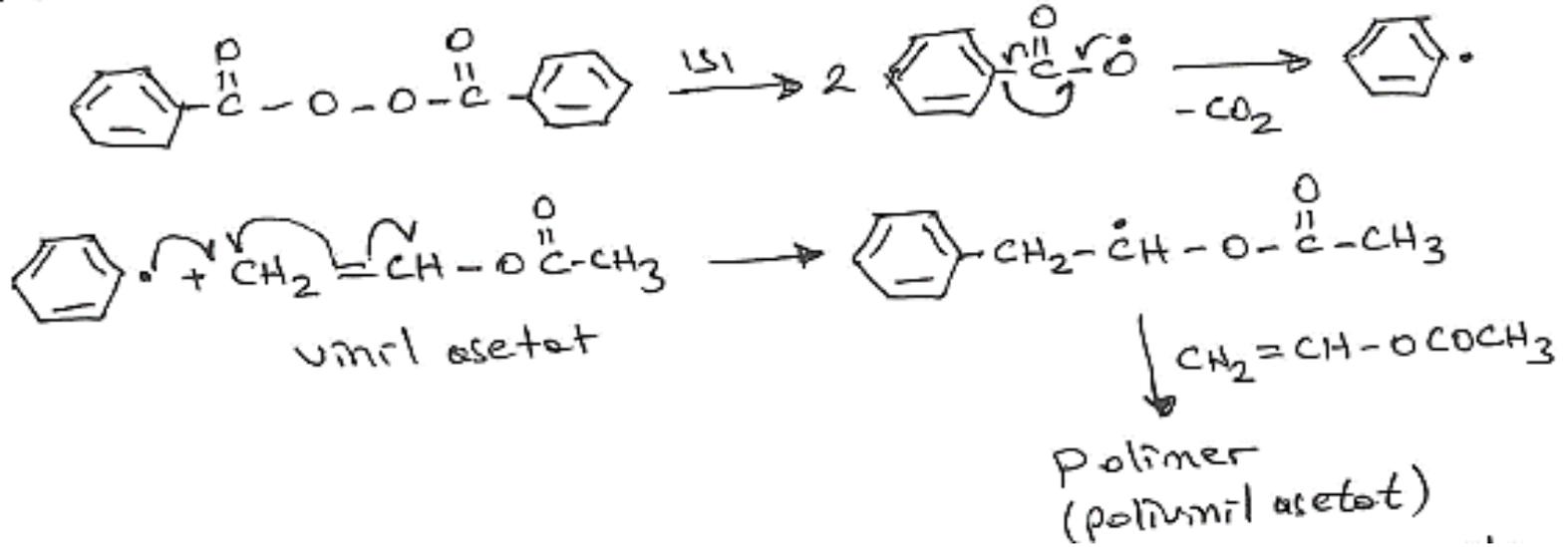


Asit önce, karboksilata dönüştürülür, sulu metanol içinde elektroliz edilir ve radikaller elde edilir. Karboksilat radikalinin, karbondioksit kaybetmesiyle oluşan alkil radikalleri kenetlenerek simetrik alkanları oluşturur.

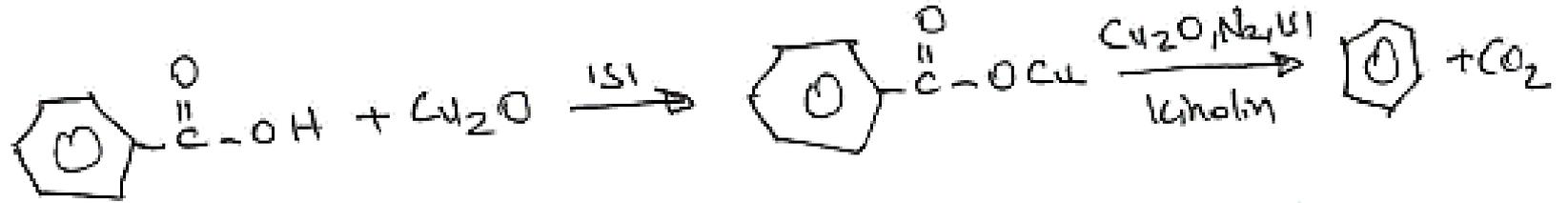
Örnek:



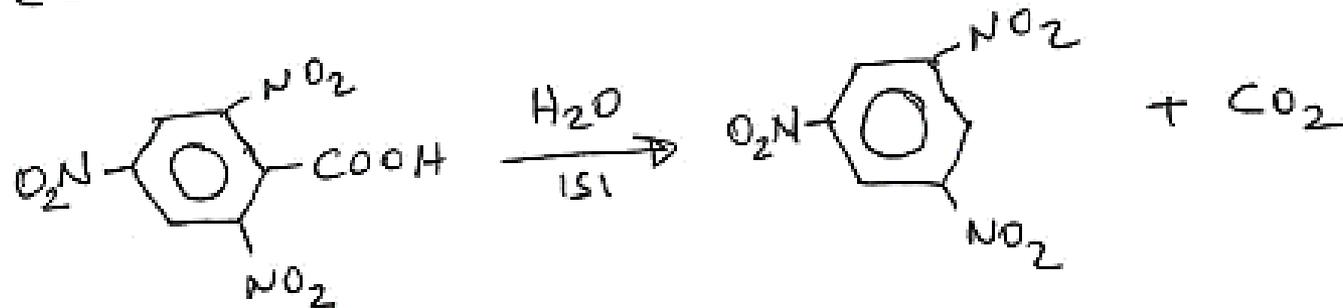
Radikolik polimerleşme reaksiyonlarında başlatıcı olarak kullanılan diacil peroksitler de, radikolik olarak karbondioksit kaybedebilir. oluşan karbon radikali de polimerleşmeyi başlatır.



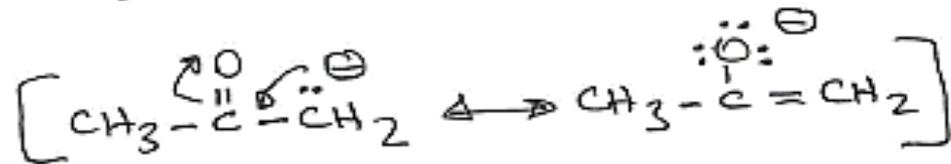
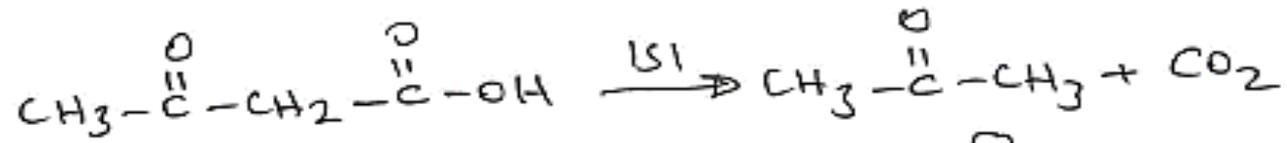
Aromatik monokarboksilli asitler, azot gibi bir gaz ile oluşturulmuş atmosferde, kmolin varlığında  $Cu_2O$  ile ısıtıldığında karbondioksit kaybeder.



Bazı substitüe aromatik karboksilli asitler ise, hiçbir kimyasal madde ilavesi yapılmaksızın yalnızca ısıtma ile dekarboksilasyona uğratılabilir.

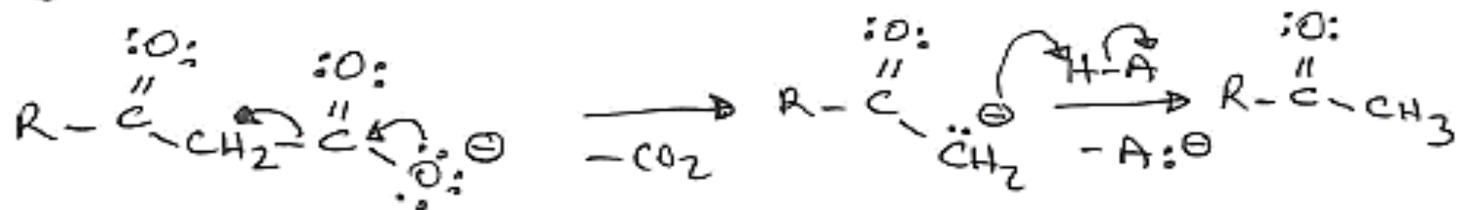


Dekarboksilasyon reaksiyonları karboksil grubuna, olacak karbonyonu kararlı katabilecek bir grup bağlı olduğunda daha kolay meydana gelir.



Reaksiyonlar, asidik ya da bazik ortamda farklı mekanizmalar üzerinden gerçekleşir.

a) Karboksilat anyonlarından karbondioksit maddesinin ayrılması.





## 2.2. KARBOKSİLLİ ASİT TÜREVLERİ

Karboksilli asit türevlerinin en yaygın ve önemli olanları, acil halojenürler, anhidritler, esterler ve amitlerdir. Ancak, amitler üzerinden de sentezlenebilen nitriller (hatta ketenler\*) de karboksilli asit türevleri olarak bilinir.

Acil klorürler, anhidritler ve esterlerin kaynama noktaları ile benzer kütleli aldehit ve ketonların kaynama noktası birbirine yakındır. Ancak, özellikle sübstitüe olmamış amitlerin kaynama noktası moleküller arası hidrojen bağı oluşturabildiklerinden çok daha yüksektir. (Gizelge 2-2)

Karboksilli asit türevleri, yaygın organik çözeltilerde görünürken, sübstitüe olmamış ya da N-sübstitüe amitler su molekülleri ile de hidrojen bağı oluşturabildiklerinden, diğer karboksilli asit türevlerinden daha fazla suda görünür.

uçucu esterlerin kendilerine has hoş kokusu vardır. Bunda doyağı, parfümeri, gıda ve ilaç gibi birçok endüstri dallarında kullanım alanı bulur

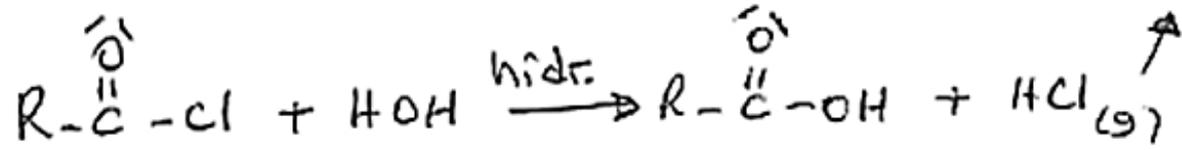
Küçük moleküllü asit klorürler ve asit anhidritler su ile çok hızlı hidroliz olur. Örneğin,

---

$R-C(=O)-R'$  genel formülüne sahip bileşiklere "keten" denir.

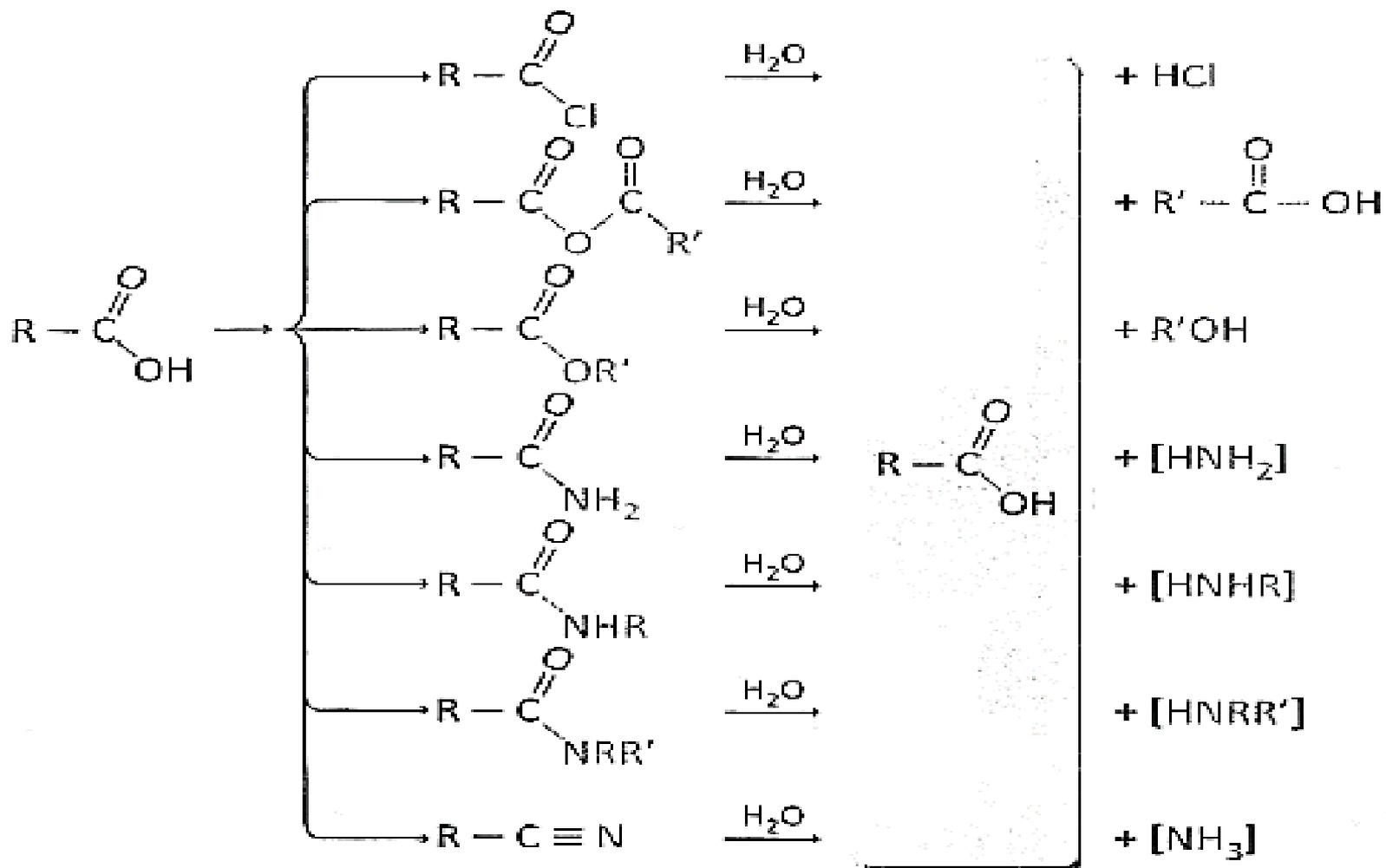
En küçük üyesi olan  $H_2C=C=O$  bileşiği "etenon" adıyla bilinir.

Ketenler, asit halojenürlerin ayrılma ( $HCl$  kaybı) reaksiyonları ile elde edilir ve siklokatılma reaksiyonlarında geniş bir uygulama alanı bulur

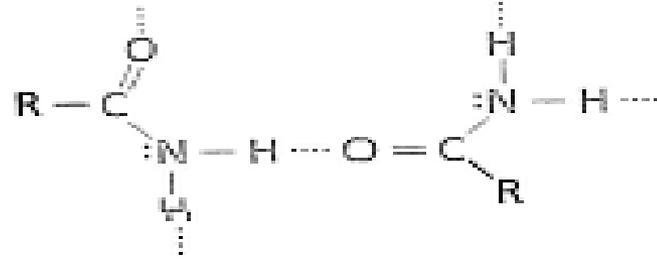


Şekil 2.1'de karboksilli asit türevlerinin arık yapıları ve karboksilli asit vermele üzere sulu ortamdaki hidroliz reaksiyonları; Çizelge 2.2'de ise erime ve kaynama noktaları görülmektedir.

Karboksilik asitlerin türevlerinin (nitriller de dahil) ortak özellikleri; hidroliz edildiklerinde *başlangıç* karboksilik asitlerini vermeleridir.



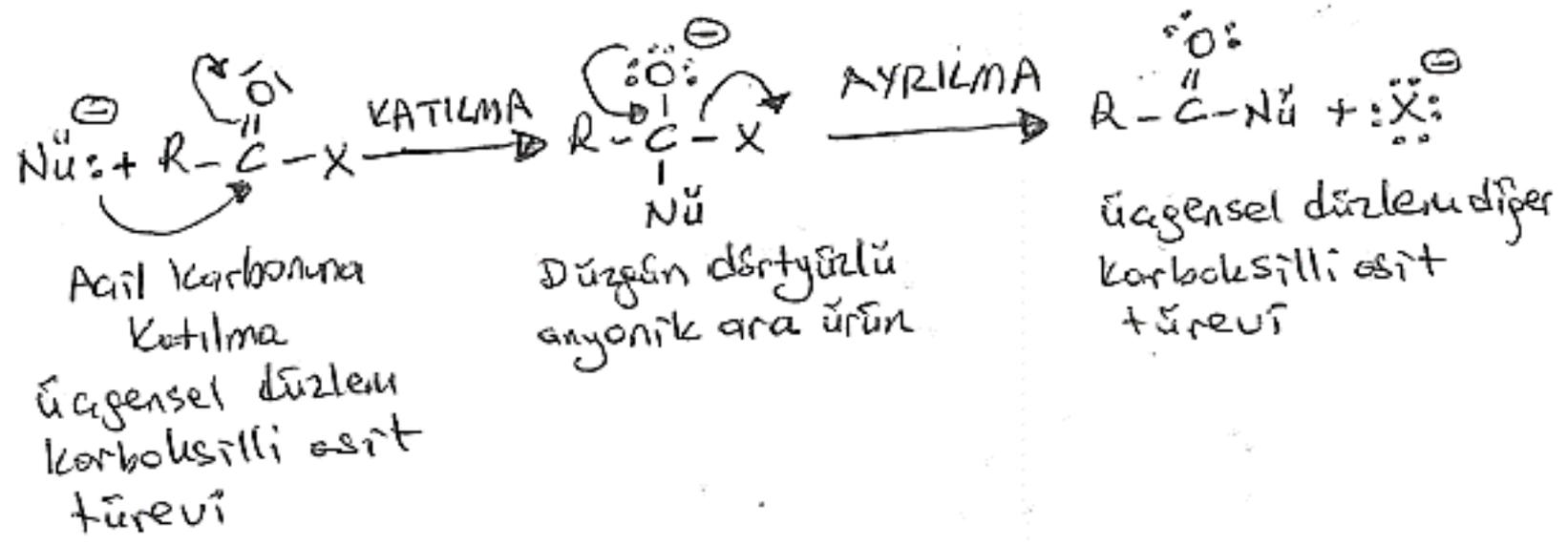
Şekil 2.1. Karboksilli asit türevlerinin sulu ortamındaki hidroliz reaksiyonları



## GİZELGE 2.2. Bazı Karboksilik Asit Türevlerinin Erime ve Kaynama Noktaları

| Molekül Yapısı   | Yaygın Adı               | IUPAC Adı              | e.n. (°C) | k.n. (°C) |
|--|--------------------------|------------------------|-----------|-----------|
| CH <sub>3</sub> COCl   | Asetil klorür            | Etanoil klorür         | -112      | 51        |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCl   | Propiyonil klorür        | Propanoil klorür       | -94       | 80        |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCl                               | <i>n</i> -Bütiril klorür | Bütanoil klorür        | -89       | 102       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl   | Benzoil klorür           | Benzenkarbonil klorür  | -1        | 197       |
| (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O  | Asetik anhidrit          | Etanoik anhidrit       | -73       | 140       |
| HCONH <sub>2</sub>   | Formamit                 | Metanamit              | 3         | 200       |
| CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>  | Asetamit                 | Etanamit               | 82        | 221       |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>                                  | Propiyonamit             | Propanamit             | 79        | 213       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CONH <sub>2</sub>                                    | Benzamit                 | Benzenkarboksamit      | 130       | 290       |
| CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>   | Metil asetat             | Metil etanoat          | -98       | 57,5      |
| CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                   | Etil asetat              | Etil etanoat           | -84       | 77        |
| CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | <i>n</i> -Bütül asetat   | Bütül etanoat          | -77       | 126       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                   | Etil benzoat             | Etil benzenkarboksilat | -35       | 213       |

Karboksilli asit türeülerinin molekül yapılarında yer alan karbonil grupları, bağılı grupların hem elektron çekici özellikte olmaları, hem de kolay ayrılabilecek zayıflıkta bazı özellikleri göstermelerinden dolayı, nükleofilik ataklara açıktır. Bu tür reaksiyonlar, "asit karbonunda yer değiştirme (katılma-ayrılma)" şeklinde adlandırılır.



Molekülde karbonil grubuna bağlı grubun rezonans ile elektron verme özelliği azaldıkça ve indüktif olarak elektron çekme etkisi arttıkça acil karbonunun elektrofilik özelliği artar ve nükleofillere karşı daha duyarlı hale gelir.

Sonuç olarak, karboksilli asit türevlerinin acil yer değiştirme reaksiyonlarında etkinlik aşağıdaki gibidir:

Acil halojenür > Asit anhidrit > Ester > amir

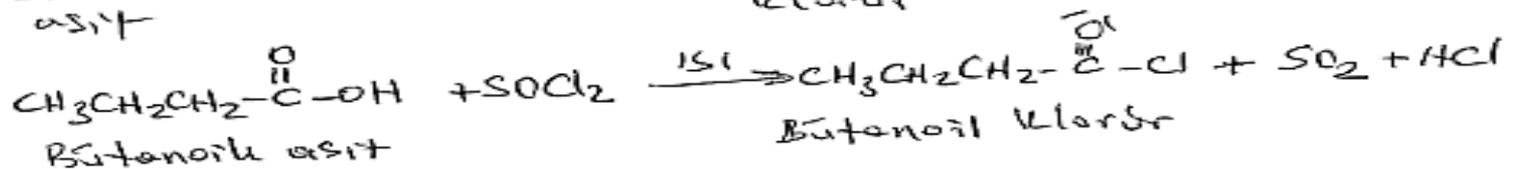
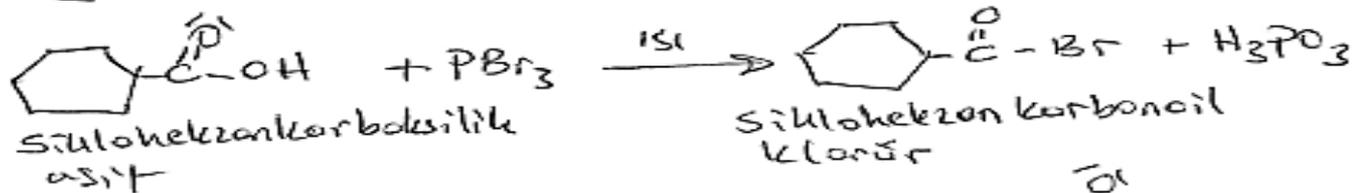
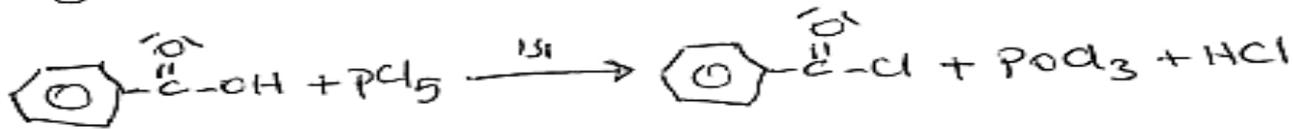
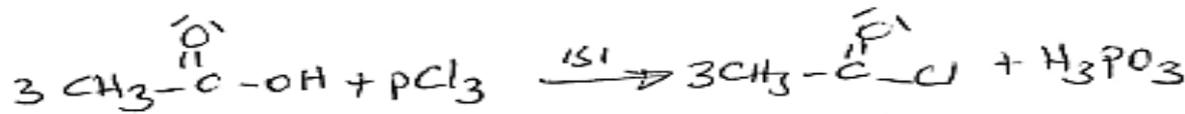
### 2.2.1. Acil Klorürler

Karboksilli asit halojenürleri, genellikle acil halojenürler olarak adlandırılır. Bunlar doğal olarak bulunmazlar (laboratuvarda karboksilli asitlerden kolaylıkla sentezlenebilir). Çok etkindirler ve diğer karboksilli asit türevlerinin ve pek çok organik bileşiğin elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılır.

## 2.2.1.1. Asit klorürlerin Sentezi

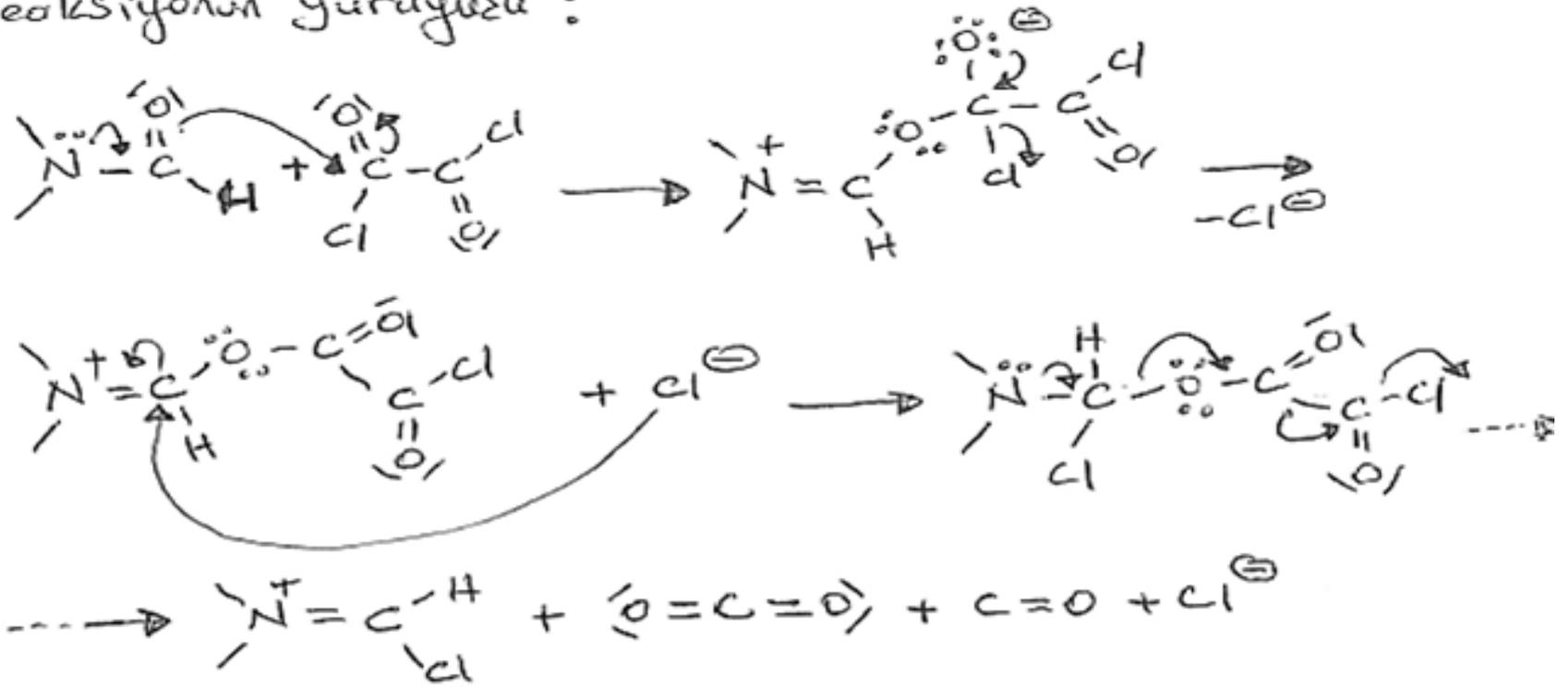
En küçük üyesi olan asetik (etanoil) klorür, endüstriyel olarak asetik anhidritin, HCl ile reaksiyonu ile elde edilir. Laboratuvar da ise, karşı gelen karboksilli asitlerin doğrudan fosfor triklorür ( $\text{PCl}_3$ ), fosfor pentaklorür ( $\text{PCl}_5$ ) ya da tyonil klorür ( $\text{SOCl}_2$ ) ile reaksiyonu sonucu elde edilir.

\* Sülfüröz diklorürün endüstriyel üretimi, Kimyasal Silahlar Sözleşmesi kapsamında kontrol altında tutulmaktadır. Son derece tehlikeli bir sıvıdır. Bu madde ayrıca litiyum - tyonil klorür pillerinin de bileşenidir.

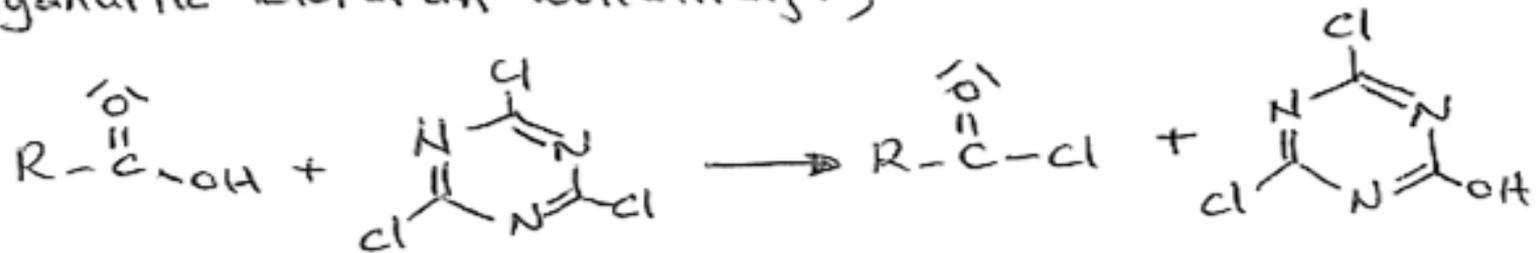




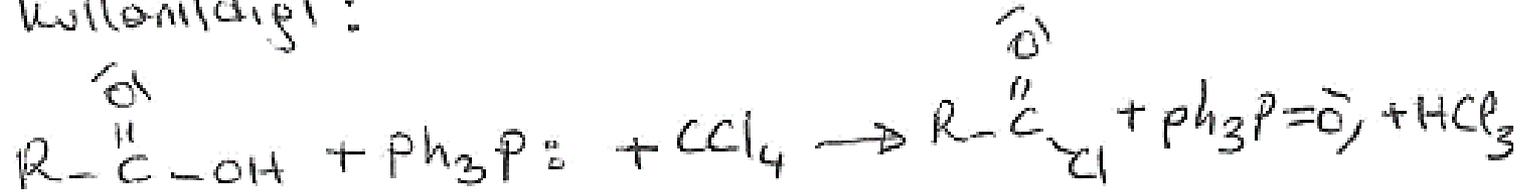
Reaksiyonun yürüyüşü :



Siyanürik klorürün kullanıldığı ;



ya da trifenilfosfin ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) ile karbon tetraklorürün bir-  
lihte kullanıldığı :



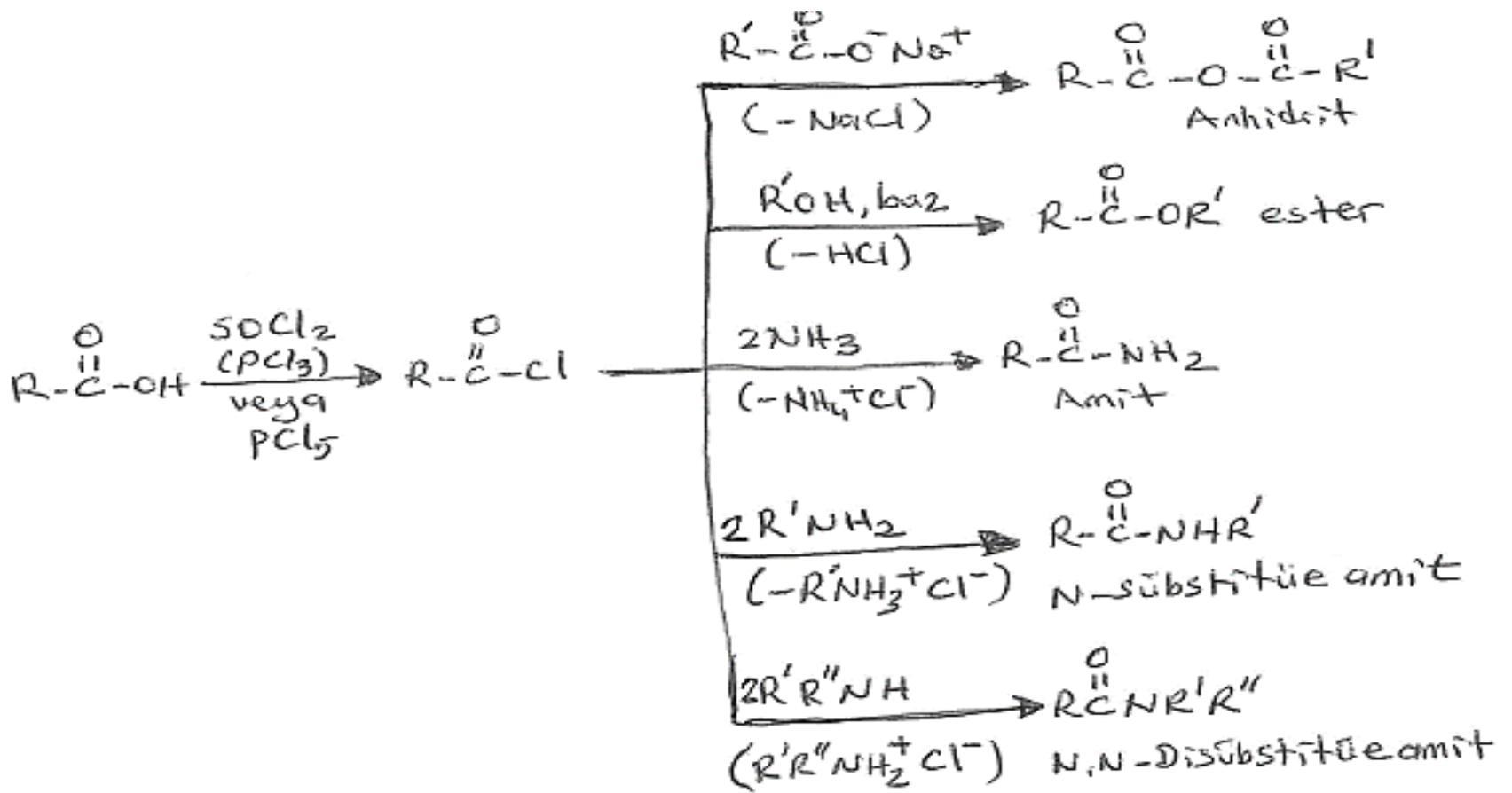
reaksiyonlar yardımıyla da elde edilebilir.

Acil halojenürlerin küküklü üyeleri çok keskin ve bati  
kokulu sıvılardır. Buharlarının solunum yollarını tahriş  
edici, cilt ve gözlere zarar veren etki vardır. Acil  
klorürlerin bu olumsuz etkileri, hava ya da temas ettirir  
yüzeydeki nem ile hızlı bir şekilde etkilenecek (hidroliz)  
hidrojen klorür sülfür dioksit ve kükürlü gazlardan kaynaklanır.

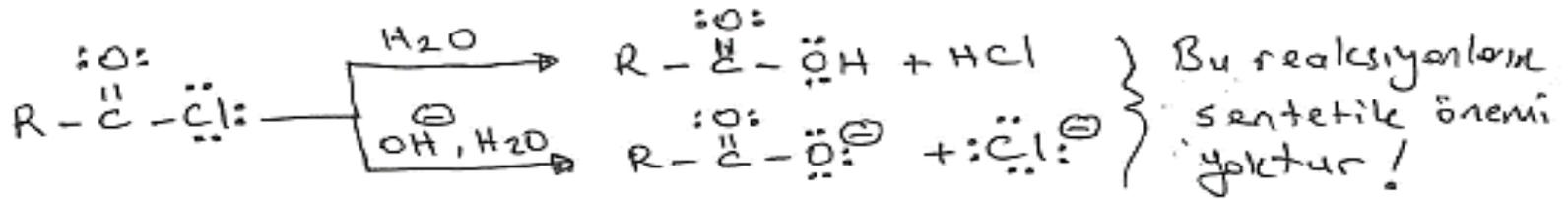
Acil klorürlerin kaynama noktaları, molekülleri arasında hidrojen bağları oluşturmamaları için, karşılık gelen karboksilli asitlerinden daha düşüktür, (bkz. çizelge 2.2).

### 2.2.1.2. Acil klorürlerin reaksiyonları

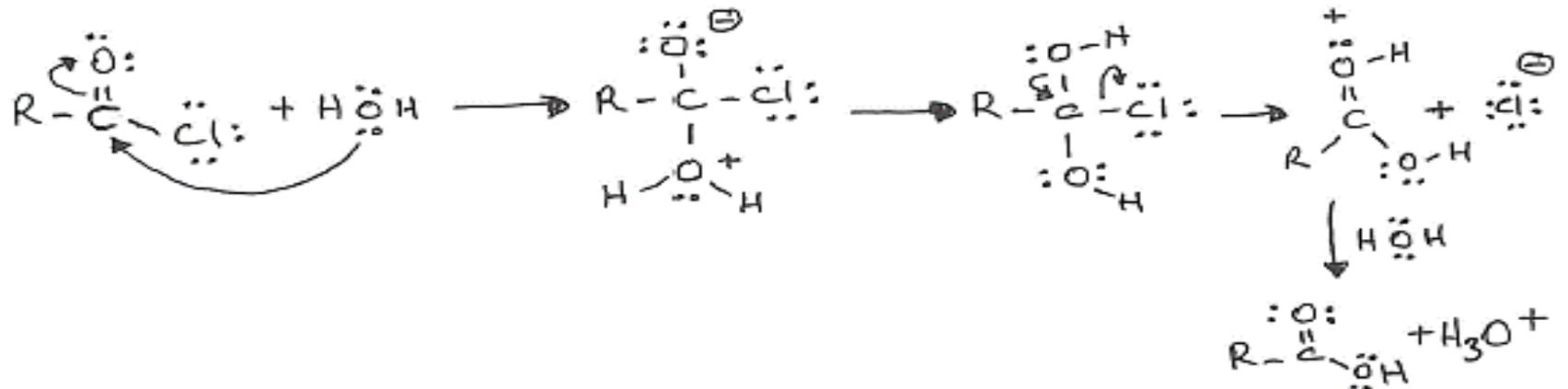
Acil klorürler, acil türevleri içinde en etkin olanıdır. Bundan dolayı daha az etkin olan türevlere kolayca dönüştürülebilir. Çoğu zaman, ahidrit, ester veya amitler asitlerden başlanarak önce acil klorürlerin elde edilmesi ve elde edilen acil klorürlerin istenilen asit türevine dönüştürülmesi yoluyla sentezlenir. Sentez şeması aşağıda verilmiştir:



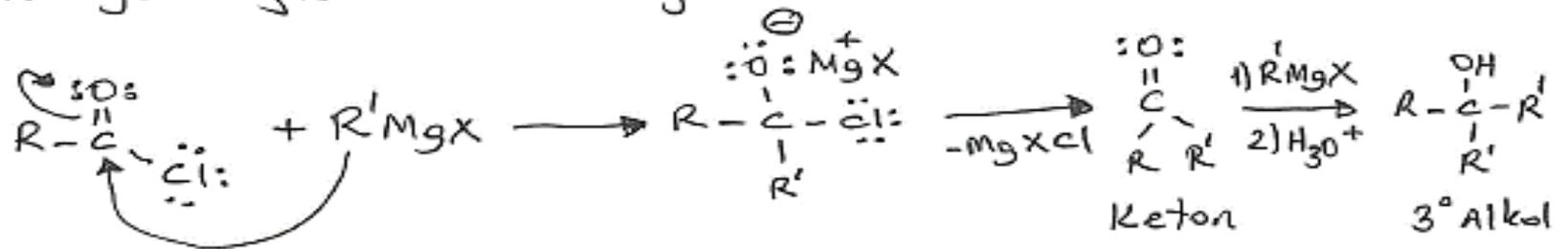
Azıl klorürler, su ve sulu baz ile de reaksiyona girerler, fakat bu reaksiyonlar istenmez çünkü tekrar başlangıç bileşiğine geri dönüşürler (karboksilli asit veya tuzlarına).



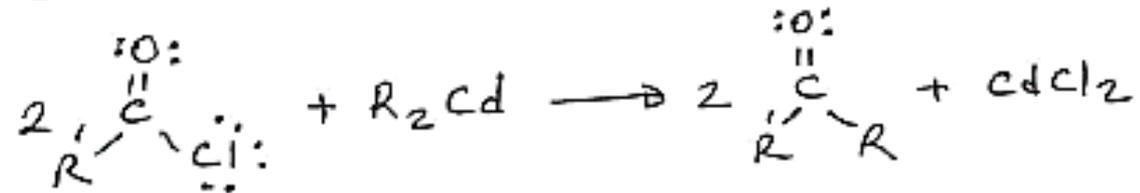
Yukarıdaki hidroliz reaksiyonlarının yürüyüşü :



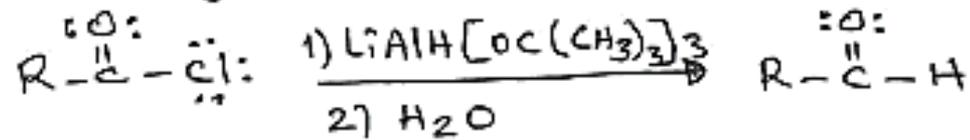
Asil klorürler, pek çok karbon nükleofilleriyle de asil karbonunda yer değiştirme reaksiyonları verir :



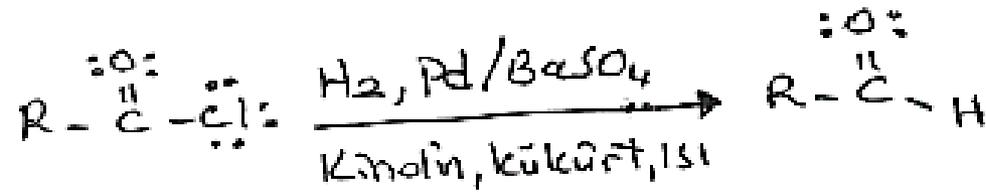
Organokadmilyum bileşikleri ve Gilman reaktifleriyle (lityum diorganobakır bileşikleri) ketonlara dönüştürülebilir:



Yine, daha önceki bölümde görüldüğü gibi acil klorürler, hacimli ve sınırlı hidrür vericisi olan diizobütillüminyum hidrür (DIBAL-H) veya lityum tri-ter-bütoksilüminyum hidrür ile indirgenerek aldehytlere çevrilebilir (bkz. Bölüm 1).

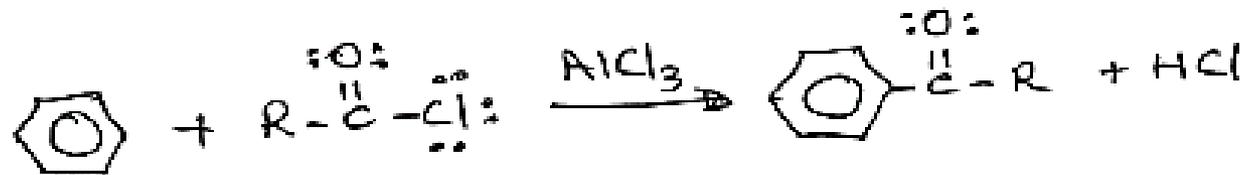


Acil klorürler ayrıca  $\text{BaSO}_4$  ile zehirlenmiş (etkinliği azaltılmış) palladyum (Pd) katalizörü ile kimolun ve kükürtlü ortamda, hidrojen gazı ile de aldehitlere indirgenebilir (Rosenmund indirgenmesi).



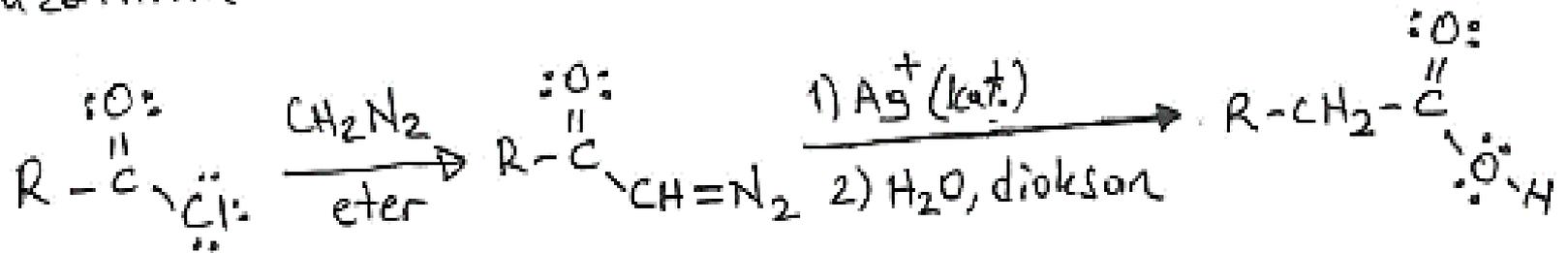
### 2.2.1.2. A. Acil klorürlerin Friedel-Crafts Ağıllemesi

Daha önceki bölümde, acil klorürlerin  $\text{AlCl}_3$  katalizör-  
lüğünde, aromatik yer değiştirme reaksiyonlarına girerek  
aromatik ketonların elde edilmesini görmüştük:



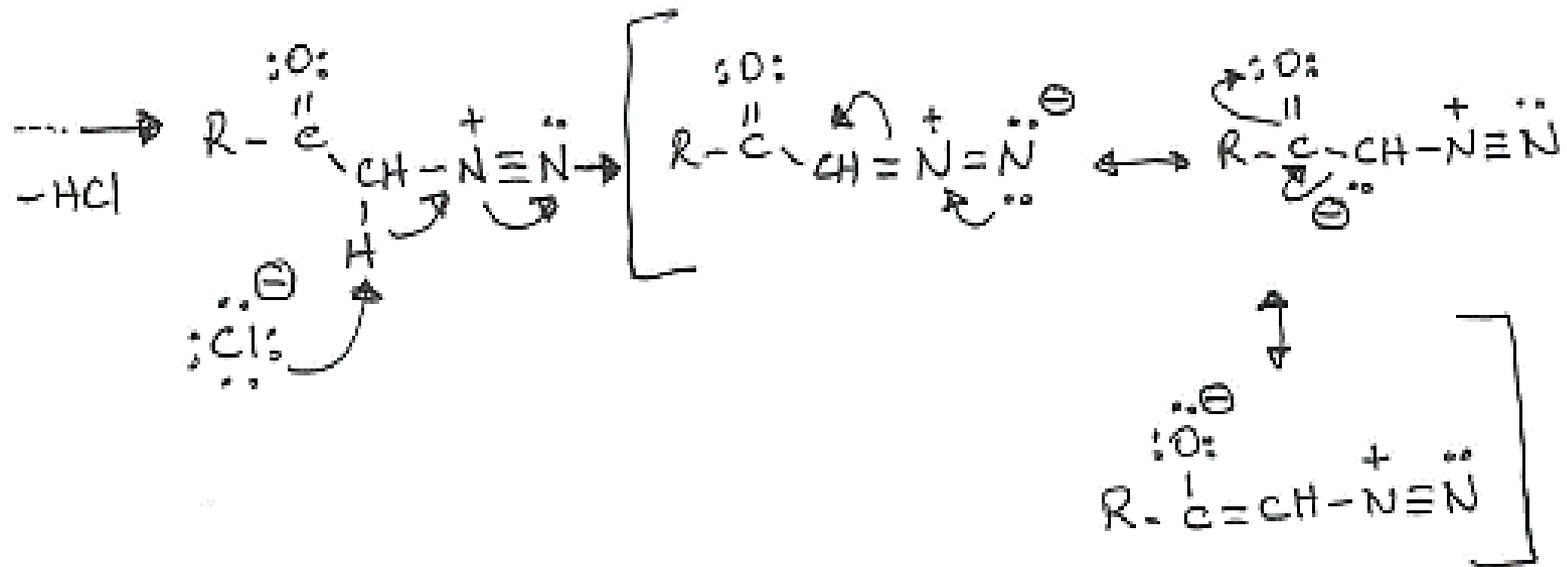
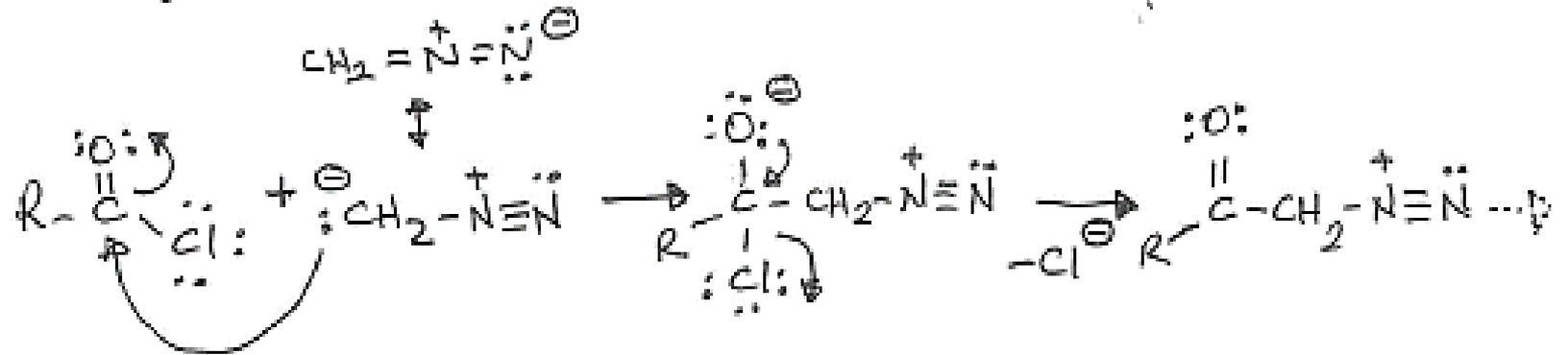
## 2.2.1.2. B. Arndt - Eistert Reaksiyonu

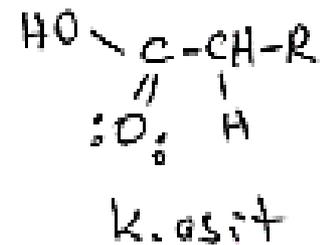
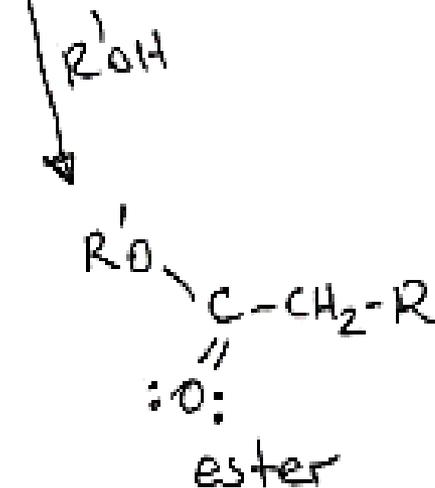
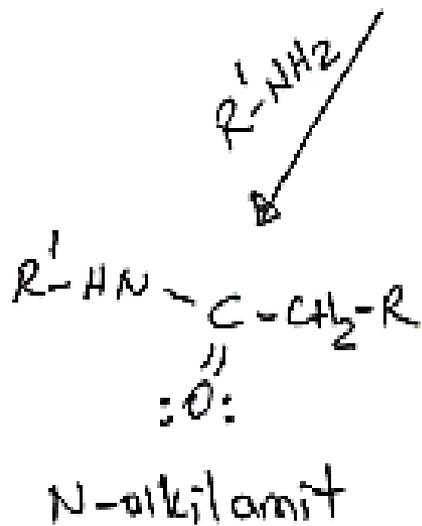
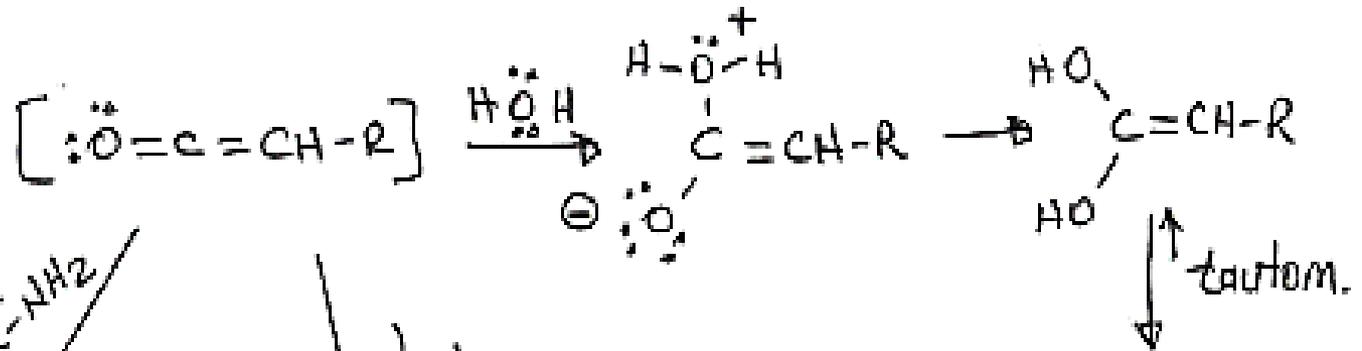
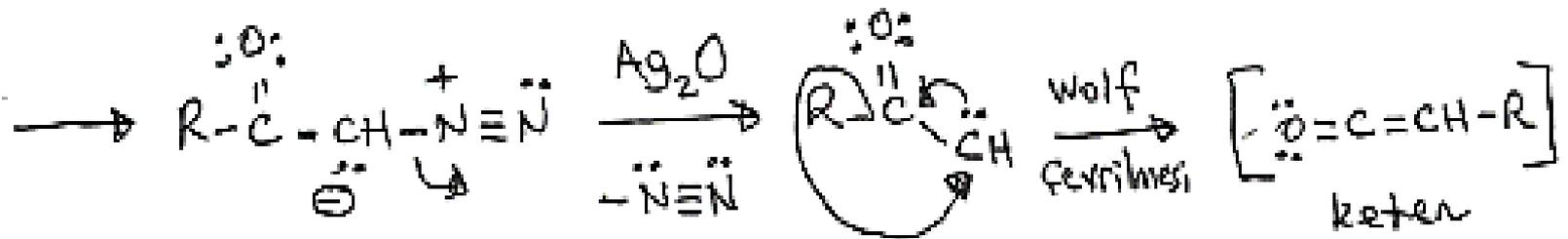
Acil klorürlerin bu reaksiyonu, diazometanın acil yer değiştirmesi ile başlar, Wolf çevrilmesi olur ve bu çevrilme ürününün hidroliziyle karbon zinciri bir karbon uzatılmış karboksilik asitler elde edilir.



Reaksiyonun yürüyüşü aşağıda verildiği gibidir. Hidroliz basamağı alkolize dönüştürüldüğünde ürün ester, amonolize dönüştürüldüğünde ise ürün amittir.

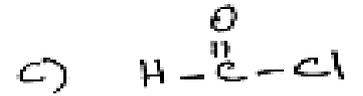
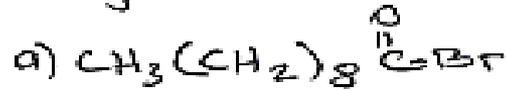
Reaksiyonun yürüyüşü:



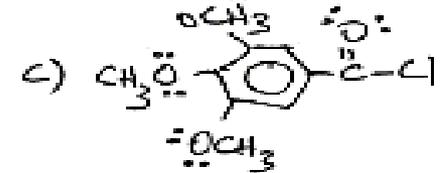
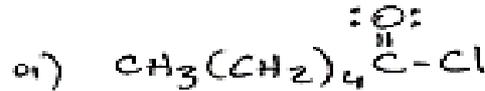


## Problemler:

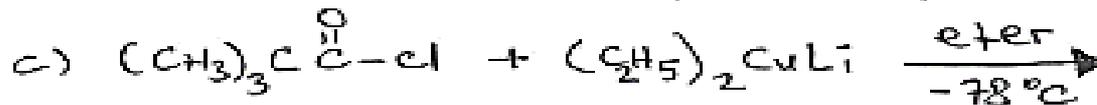
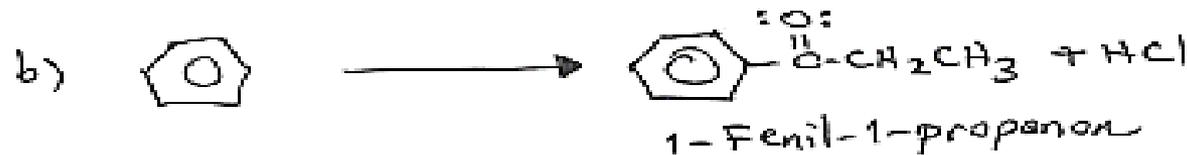
1. Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız.



2. Aşağıdaki asit klorürlerinin her birinin elde ettiği bir eşitlik yazınız.



3. Aşağıdaki dönüşümleri yapınız.



## 2.2.2. Karboksilli Asit Anhidritleri

Karboksilli asit anhidritler, diasil oksitler,  $(RCO)_2O$ , olarak da düşünülebilir. örneğin, asetik anhidrit, diasetil oksit,  $(CH_3CO)_2O$ , olarak da tanımlanır.

Karbon zincirinde 13 karbondan daha az karbon bulunan, halkalı olmayan alifatik karboksilli asit anhidritleri renksiz sıvı haldedir. Benzoik anhidrit ve diğer aromatik anhidritler katı halde bulunur.

Asit anhidritlerinin kaynama noktası, molekülleri arasında hidrojen bağı oluşturmamalarına rağmen karşı gelen karboksilli asitlerinden daha yüksektir.

(Anhidritlerin mol kütlesi, karşı gelen karboksilli asitlerin mol kütlesinden yaklaşık iki kat daha fazladır!)  
(Bkz. Gizele 2.3).