

**YENİ BİR YÖNTEMLE AROMATİK
BİLEŞİKLERİN İNDİRGENMESİ VE
SİKLOPROPANLI BİSİKLIK SİSTEMLERDE
DÜZENLENMELER**

Melek GÖKMEN KARAKAYA

**Doktora Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Prof. Dr. Abdullah MENZEK
2006
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**YENİ BİR YÖNTEMLE AROMATİK BİLEŞİKLERİN İNDİRGENMESİ
VE
SİKLOPROPANLI BİSİKLIK SİSTEMLERDE DÜZENLENMELER**

Melek GÖKMEN KARAKAYA

KİMYA ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2006**

Her Hakkı saklıdır.

ÖZET

Doktora Tezi

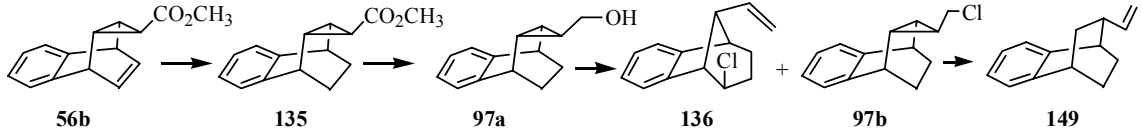
YENİ BİR YÖNTEMLE AROMATİK BİLEŞİKLERİN İNDİRGENMES VE SİKLOPROPANLI BİSİKLIK SİSTEMLERDE DÜZENLENMELER

Melek GÖKMEN KARAKAYA

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Abdullah MENZEK

Toluen, kumen, anisol, naftalin gibi aromatik bileşiklerin ılıman şartlarda indirgenme reaksiyonları incelendi. Aromatik ve sübstitüe aromatik bileşiklerin çözeltileri, gaz NH₃ varlığında Bu^tOH ve Li ile ilgili 1,4-dien bileşiklerine indirgendi. Bu indirgemenin diğerlerine göre bazı avantajları vardır. Ayrıca, benzilik pozisyonda sırayla alkol, aldehit ve keton içeren benzil alkol, benzaldehit ve benzofenon bileşikleri de indirgendi. İndirgeme reaksiyonlarında önce bu fonksiyonel grupların indirgendiği anlaşıldı.



Bilinen ekso-7-karbometoksi-2,5-benzo-trisiklo[4.1.0]hepta-3-enin (Menzek ve Balcı 1993) (**56b**) sırayla katalitik hidrojenasyon ve LiAlH₄ ile indirgeme reaksiyonlarından 1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-ekso-tetrasiklo[6.3.0^{2.7}.0^{9.11}]trideka-2,4,6-trien-10-metanol (**97a**) elde edildi. Benzhomobarelen türevi olan alkol **97a**'nın CHCl₃ içinde SOCl₂ ile reaksiyonu, birbirinin izomeri olan düzenlenmemiş ürün **97b**'yi ve düzenlenmiş klorür **136**'yı verdi. Bu izomerlerden düzenlenmiş klorür **136** ana üründür. Klorür **136**'nın indirgeme reaksiyonu ve X-rayi de dahil olmak üzere spektroskopik verilerine göre, onun mutlak yapısı belirlendi. Ayrıca, düzenlenmemiş klorür **97b**'nin n-Bu₃SnH ile reaksiyonu yapıldı ve bu reaksiyondan düzenlenmiş alken **149** tek ürün olarak elde edildi. Klor **136**'nın oluşumunda, siklopropan halkasının açılması ve onu [2.2.2] sisteminin [3.2.1] sistemine dönüşmesini içeren peş peşe bir düzenlenme varken, alken **149**'un oluşumunda sadece siklopropan halkasının açılmasını içeren bir düzenlenme vardır.

2006, 97 sayfa

Anahtar Kelimeler : İndirgeme, lityum, alkol, aren, siklopropan, moleküler düzenlenmeler, benzhomobarelen, benzonorbornadien.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

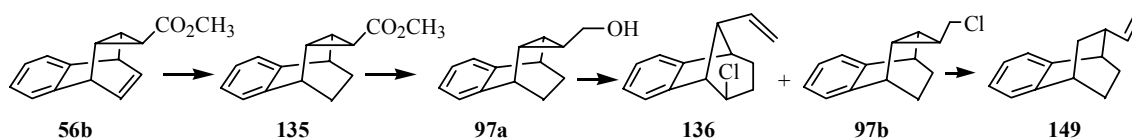
REDUCTION OF AROMATIC COMPOUNDS BY A NEW METHOD AND REARRANGEMENTS IN BICYCLIC SYSTEMS WITH CYCLOPROPANE

Melek GÖKMEN KARAKAYA

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Abdullah MENZEK

Reduction reactions of aromatic compounds such as toluene, cumene, anisole and naphthalene were investigated at the mild conditions. Solutions of aromatic and substituted aromatic compounds were reduced to the their corresponding compounds in the presence of gas NH_3 , HOBu^t and Li. This reduction has some advantages. However, compounds such as benzyl alcohol, benzaldehyde and benzophenone whose benzylic positions are alcohol, aldehyde and ketone were reduced at the same conditions. It was understood that their functional groups were firstly reduced in the reactions.



1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-exo-tetracyclo[6.3.0^{2.7}.0^{9.11}]trideca-2,4,6-triene-10-methanol (**97a**) was obtained from reactions of known exo-7-carbomethoxy-2,5-benzotricyclo[4.1.0]hepta-3-ene (Menzek ve Balcı 1993) (**56b**) with catalytic hydrogenation and LiAlH_4 , respectively. Reaction of benzhomobarralene derivative alcohol **97a** (in CHCl_3) with SOCl_2 gave unrearranged chloride **97b** and rearranged chloride **136**. From these isomers, rearranged chloride **136** is major product. According to reduction reaction and spectroscopic data also including X-ray of chloride **136**, its absolute structure was determined. However, reaction of chloride **97b** with $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ was realized and rearranged alkene **149** was obtained from this reaction as one product. There is a rearrangement which includes opening of cyclopropane ring in the formation of alkene **149** while there are sequential rearrangements which include opening of cyclopropane ring and then transformation of system [2.2.2] to system [3.2.1] in the formation of chloride **136**.

Keywords : Reduction, lithium, alcohols, arenes, cyclopropanes, rearrangements, benzhomobarrelene, benzonorbornadiene.

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma “Aromatik Bileşiklerin İndirgenmesi için Ilıman Şartların Araştırılması” adlı (104T354) nolu TÜBİTAK projesidir. Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Sayın Prof. Dr. Abdullah MENZEK yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarında ve tez yazımı esnasında bana her türlü desteği ve kolaylığı sağlayan derin bilgi, düşünce ve tecrübelerinden faydalandığım, kendisi ile çalışmaktan gurur duyduğum değerli hocam Sayın Prof. Dr. Abdullah MENZEK’ e,

Çalışmalarımın sürekliliğini sağlayan Üniversitemiz Rektörü Sayın Prof. Dr. Yaşar SÜTBELAZ’a ve Rektör Yardımcımız Sayın Prof. Dr. Nihat AKBULUT’a,

Deneylerin bir kısmını ortak çalıştığımız Sayın Doç. Dr. Aliye ALTUNDAŞ ve Sayın Dr. Demet GÜLTEKİN’ e, Sayın Bilim Uzmanı Kimyager A. Afşin KAYA’ya

Bazı bileşiklerin sentezinde ve bir çok konuda bilgi ve tecrübesinden yardımını gördüğüm Sayın Doç. Dr. Ferhan TÜMER’e, moleküllerin NMR spektrumlarını alan Sayın Doç. Dr. Cavit KAZAZ ve Arş. Gör. Barış ANIL’a, Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Hasan SEÇEN’e, IR spektrumlarının alan Sayın Yrd. Doç. Dr. Duygu İkinci ve Sayın Arş. Gör. Kani ZİLBELAZ’a, kimyasal maddelerin depo sorumlusu Sayın Fatih AKIN’a

Çalışmalarım esnasında gördüğüm destek ve teşvikten dolayı eşim Mustafa KARAKAYA’ya, kızım Zehra KARAKAYA’ya, annem Cennet GÖKMEN’e ve babam Mustafa GÖKMEN’e,

Tüm kimya bölümü çalışanlarına en içten teşekkürlerimi sunarım.

Melek GÖKMEN KARAKAYA

Aralık 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
TABLolar DİZİNİ.....	xi
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. YENİ BİR YÖNTEMLE AROMATİK BİLEŞİKLERİN İNDİRGENMESİ...1	
1.1.1. Birch İndirgemesinin Önemi ve Tarihsel Gelişimi.....1	
1.1.2. Genel Reaksiyon.....1	
1.1.3. Ara Ürünün Yapısı.....4	
1.1.4. Yer Seçilik : 1,3 veya 1,4 İndirgenme Ürünü.....7	
1.1.5. Reaksiyon Şartları.....9	
1.2. SİKLOPROPANLI BİSİKLIK SİSTEMLERDE DÜZENLENMELER.....13	
1.2.1. Benzhomobarelen Sistemlerinde Düzenlenmeler.....13	
1.2.2. Benzonorbornadien Sistemlerinde Düzenlenmeler.....20	
1.3. AMAÇ.....24	
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25

2.1.	YENİ BİR YÖNTEMLE AROMATİK BİLEŞİKLERİN İNDİRGENMESİ.....	25
2.1.1.	Benzenin 1,4-sikloheksadiene İndirgenmesi.....	25
2.1.1.1.	Prosedür I'e Göre Benzenin İndirgenmesi.....	25
2.1.1.2.	Prosedür II'ye Göre Benzenin İndirgenmesi.....	25
2.1.2.	Benzen Türevlerinin İndirgenmesi.....	26
2.1.3.	Benzonorborenadienin İndirgenmesi.....	28
2.1.4.	Naftalin ve Türevlerinin İndirgenmesi.....	28
2.1.4.1.	Naftalinin İndirgenmesi.....	29
2.1.4.2.	Naftalin Türevlerinin İndirgenmesi.....	30
2.1.4.2.1.	5,8-Dimetoksinaftalinin İndirgenmesi.....	30
2.1.4.2.2.	1,2,3,4-Tetrahidronaftalinin İndirgenmesi.....	30
2.1.4.2.3.	1-Naftoik Asitin İndirgenmesi.....	31
2.1.5.	Antrasenin İndirgenmesi.....	31
2.1.6.	İndolün İndirgenmesi.....	31
2.1.7.	SHT'nin (Siklohepta-1,3,5-trien) İndirgenme Çalışmaları.....	32
2.1.8.	Benzilik Pozisyonda Oksijenin Olduğu Benzen Türevlerinin İndirgenmesi.....	32
2.1.8.1.	Benzil Alkol ve Benzaldehit İndirgenmeleri.....	33
2.1.8.2.	Benzofenonun İndirgenmesi.....	33
2.2.	SİKLOPROPANLI BİSİKLIK SİSTEMLERDE DÜZENLENMELER.....	39
2.2.1.	Ekso-7-karbometoksi-2,5-benzo-trisiklo[4.1.0]hepta-3-enin Sentezi.....	40
2.2.2.	1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-ekso-metil tetrasiklo[6.3.0 ^{2.7} .0 ^{9.11}] trideka-2,4,6-trien-10-karboksilatın (135) Sentezi.....	39
2.2.3.	1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-ekso-tetrasiklo[6.3.0 ^{2.7} .0 ^{9.11}]trideka-2,4,6-trien-10-metanolün (97a) Sentesi.....	42
2.2.4.	1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-ekso-tetrasiklo[6.3.0 ^{2.7} .0 ^{9.11}]trideka-2,4,6-trien-10-metanolün (97a) SOCl ₂ ile Reaksiyonu.....	44
2.2.5.	1R(S), 8S(R), 9R(S), 11S(R)-anti-12-viniltrisiklo[6.3.1.0 ^{2.7}]dodeka-2,4,6-trienin (137) Sentezi.....	50
2.2.5.1.	Önemi.....	50
2.2.5.2.	Klorür 136 'nın Na / Bu ^t OH ile İndirgenmesi.....	50
2.2.5.3.	Klorür 136 'nın X-ray Spektrumu.....	54

2.2.6.	Klorür 97b ve 136 'nın Oluşum Mekanizması.....	56
2.2.7.	1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-anti-9-viniltrisiklo[6.2.2]dodeka-2,4,6-trienin (149) Sentezi	57
2.2.8.	2-vinil benzonorbornadienin (98) Sentez Çalışmaları.....	62
2.2.8.1.	Epoksit 92 'nin Sentezi ve Vinilmağnezyum Klorür ile Reaksiyonu.....	62
2.2.8.2.	2-İsopropil-1,4-dihidro-1,4-methano-naftalinin (151) Sentezi.....	63
2.2.9.	1-Tetrasiklo[6.3.2.0 ^{2,7} .0 ^{9,11}]trideka-2,4,6,12-tetraen-10-ylethan-1-onun (152) Sentezi.....	66
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	69
3.1.	Saflaştırma.....	69
3.2.	Kromatoğrafik Ayırmalar.....	69
3.3.	Spektrumlar.....	69
3.4.	Deneyler.....	69
3.4.1.	Benzenin 1,4-sikloheksadiene İndirgenmesi.....	69
3.4.2.	Toluenin İndirgenmesi.....	71
3.4.3.	o-Ksilenin İndirgenmesi.....	72
3.4.4.	Kümenin İndirgenmesi.....	72
3.4.5.	Anisolün İndirgenmesi.....	72
3.4.6.	Benzoik Asitin İndirgenmesi.....	73
3.4.7.	Benzonorbornadienin İndirgenmesi.....	73
3.4.8.	1,2,3,4-Tetrahidro-1,4-metano-naftalinin İndirgenmesi.....	74
3.4.9.	Naftalinin İndirgenmesi.....	74
3.4.10.	5,8-Dimetoksinaftalinin İndirgenmesi.....	75
3.4.11.	1,2,3,4-tetrahidronaftalinin İndirgenmesi.....	75
3.4.12.	1-Naftoik Asitin İndirgenmesi.....	76
3.4.13.	Antrasenin İndirgenmesi.....	76
3.4.14.	İndolün İndirgenmesi.....	77
3.4.15.	SHT'nin (Siklohepta-1,3,5-trien) İndirgenmesi.....	77
3.4.16.	Benzil Alkolün İndirgenmesi.....	78
3.4.17.	Benzaldehitin İndirgenmesi.....	78
3.4.18.	Benzofenonun İndirgenmesi.....	78

3.4.19.	Ekso-7-karbometoksi-2,5-benzo-trisiklo[4.1.0]hepta-3-en 56b 'nin Sentezi...	80
3.4.20.	1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-ekso-metil tetrasiklo[6.3.0 ^{2,7} .0 ^{9,11}] trideka-2,4,6-trien-10-karboksilatın (135) Sentezi.....	80
3.4.21.	1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-ekso-metil tetrasiklo[6.3.0 ^{2,7} .0 ^{9,11}] trideka-2,4,6-trien-10-karboksilatın (135) LiAlH ₄ ile İndirgenmesi.....	81
3.4.22.	1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-Ekso-tetrasiklo[6.3.0 ^{2,7} .0 ^{9,11}]trideka-2,4,6-trien-10-metanolün (97a) SOCl ₂ ile Reaksiyonu.....	81
3.4.23.	1R(S),8(S),9R(S),12S(R)-9-Kloro-12-viniltrisiklo[6.3.1.0 ^{2,7}]dodeka-2,4,6-trien in (136) Na / Bu ^t OH ile İndirgenmesi.....	83
3.4.24.	97b 'nin n-Bu ₃ SnH ile İndirgenmesi.....	84
3.4.25.	10-Oksatetrasiklo[6.3.1.0 ^{2,7} .0 ^{9,11}] dodeka-2,4,6-trienin (92) Sentezi.....	84
3.4.26.	Epoksit 92 'nin Vinilmağnezyum Klorür ile Reaksiyonu.....	85
3.4.27.	2-İsopropil-1,4-dihidro-1,4-metano-naftalin 151 'nin Sentezi.....	86
3.4.28.	Ekso-7-siyano-2,5-benzo-trisiklo[4.1.0]hepta-3-enin (56a) Literatüre Göre Sentezi ve Saflaştırılması.....	87
3.4.29.	1-Tetrasiklo[6.3.2.0 ^{2,7} .0 ^{9,11}]trideka-2,4,6,12-tetraen-10-ylethan-1-onun (152) Sentezi.....	87
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ	89
4.1.	YENİ BİR YÖNTEMLE AROMATİK BİLEŞİKLERİN İNDİRGENMESİ.	89
4.2.	SİKLOPROPANLI BİSİKLIK SİSTEMLERDE DÜZENLENMELER.....	90
NAKLAR.....		94
ÖZGEÇMİŞ.....		98

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	128 'in 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3 - CCl_4).....	35
Şekil 2.2.	129 'un 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3 - CCl_4).....	36
Şekil 2.3.	130 'un 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3 - CCl_4).....	37
Şekil 2.4.	135 'in 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3 - CCl_4).....	40
Şekil 2.5.	135 'in 200 MHz ^1H -NMR ve çift rezonans spektrumları (CDCl_3 - CCl_4).....	41
Şekil 2.6.	Alkol 97a 'nın 200 MHz ^1H -NMR, çift rezonans ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3 - CCl_4).....	43
Şekil 2.7.	Klorür 97b 'nin 200 MHz ^1H -NMR ve çift rezonans spektrumları (CDCl_3 - CCl_4).....	45
Şekil 2.8.	Klorür 97b 'nin 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3 - CCl_4).....	46
Şekil 2.9.	Klorür 136 'nın 200 MHz ^1H -NMR, NOE ve APT spektrumları (CDCl_3 - CCl_4).....	48
Şekil 2.10.	Klorür 136 'nın 200 MHz ^1H -NMR COSY spektrumları (CDCl_3 - CCl_4).....	49
Şekil 2.11.	Klorür 136 'nın HETCOR (200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR) spektrumu (CDCl_3 - CCl_4).....	50
Şekil 2.12.	137 'nin 200 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 - CCl_4)	51

Şekil 2.13. 137 'nin 200 MHz ^1H -NMR, çift rezonans ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl ₃ -CCl ₄).....	52
Şekil 2.14. 137 'nin 200 MHz ^1H -NMR, çift Rezonans spektrumları (CDCl ₃ -CCl ₄).....	53
Şekil 2.15. Klorür 136 'nın molekül yapısı.....	55
Şekil 2.16. 149 'un 200 MHz ^1H -NMR ve çift rezonans spektrumları (CDCl ₃ -CCl ₄)....	59
Şekil 2.17. 149 'un 200 MHz ^1H -NMR ve çift rezonans spektrumları (CDCl ₃ -CCl ₄)....	60
Şekil 2.18. 149 'un 50 MHz ^{13}C -NMR APT spektrumları (CDCl ₃ -CCl ₄).....	61
Şekil 2.19. 151 'in 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl ₃ -CCl ₄).....	64
Şekil 2.20. 151 'in 200 MHz ^1H -NMR ve çift rezonans spektrumları (CDCl ₃ -CCl ₄)..	65
Şekil 2.21. Keton 152 'nin 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu.....	67
Şekil 3.1. Benzenin prosedür I 'e göre indirgeme deneyinde, reaksiyon başlangıcından 4 saat sonra çekilen deney düzeneğinin fotoğrafı.....	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Klorür 136 ($C_{14}H_{15}Cl$) için bağ uzunlukları ($\text{\AA}$).....	55
Çizelge 2.2. Klorür 136 ($C_{14}H_{15}Cl$) için bağ açıları($^{\circ}$).....	56

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1	İndirgenme Reaksiyonunda Normal ve İnvers Nötrleştirme Ürünü Oranları.....	6
Tablo 2.1.	Prosedür I' e göre indirgeme reaksiyonlarında reaktif, ürün, verim, dönüşüm ve süre.....	27
Tablo 2.2.	Benzofenonun (126) farklı ekivalentlerde lityum ve Bu ^t OH ile İndirgenmesinin ürün dağılımı üzerine etkisi.....	34

SİMGELER DİZİNİ

^{13}C -NMR	= Karbon13-Nükleer Manyetik Rezonans Spektrumu
^1H -NMR	= Hidrojen1-Nükleer Manyetik Rezonans Spektrumu
Ac	= Asetil ($\text{CH}_3\text{CO}-$)
AIBN	= Azoizobutironitril
APT	= Attached proton Test
Bu^tOH	= Tersiyer Bütanol
COSY	= İki boyutlu Homonükleer Korrelasyon Spektroskopisi
d	= Dublet
dd	= Dubletin Dubleti
ddd	= Dubleti Dubletin Dubleti
dt	= Dubletin Triplet
eter	= Dietil Eter
g	= Geniş (Broad)
gd	= Geniş Dublet
gdd	= Geniş Dubletin Dubleti
gm	= Geniş Multiplet
gs	= Geniş Singlet
gt	= Geniş Triplet
HETCOR	= İki boyutlu Heteronükleer Korrelasyon Spektroskopisi
HOAc	= Asetik Asit
HTos	= p-Toluensülfonik Asit
KO^tBu	= Potasyum Tersiyer Bütoksit
m	= multiplet
MsCl	= Mezitilklorür
NEt_3	= Trietilamin
NOE	= Nükleer Overhauser Effect

PCC	= Piridinyum Klorokromat
ppm	= Milyonda Bir Kısım (NMR spektrumlarında ölçü birimi)
SOCl ₂	= Tiyoniklorür
t	= Triplet
TBAF	= Tetrabutil amonyum florid
THF	= Tetrahidrofuran
TLC	= İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
tt	= Tripletin Triplet

1. GİRİŞ

Bu çalışma yeni bir yöntemle aromatik bileşiklerin indirgenmesi ve siklopropanlı bisiklik sistemlerde düzenlenmeler olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır.

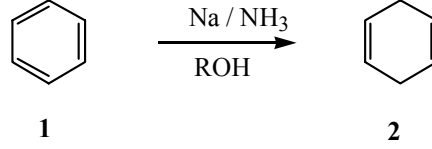
1.1. YENİ BİR YÖNTEMLE AROMATİK BİLEŞİKLERİN İNDİRGENMESİ

1.1.1. Birch İndirgemesinin Önemi ve Tarihsel Gelişimi

Aromatik bileşiklerin indirgenme reaksiyonları örneğin Birch indirgemesi gibi reaksiyonlar sentetik organik kimyada çok önemli reaksiyonlardır. Bu yüzden bu reaksiyonları bir çok kimyager incelemiştir. (Wooster ve Godfrey 1937, Birch 1944, Plieninger ve Ege 1958, Krapcho ve Bothner-By 1959, Birch ve Nasipuri 1959, Kuehne ve Lambert 1959, Streitwieser ve Suzuki 1961, Wilds ve Nelson 1953, Szwarc 1974, Birch *et al.* 1981, Menzek *et al.* 2003). Bu reaksiyonlarda oluşan ara ürünler veya indirgenme ürünleri diğer moleküllere geçiş için çıkış maddesi olarak kullanılabilir (Cook ve Hill 1940, Rabideau ve Burkholder 1978). Sıvı amonyakta alkali metallerin çözeltisiyle aromatik bileşiklerin indirgenmesi Wooster ve Godfrey (1937) tarafından keşfedilmiştir. Wooster ve Godfrey tarafından toluenin sıvı amonyakta sodyum ve daha sonra su ilavesi ile reaksiyonunu yapılmıştır. Bu çalışma ‘Yüksek Doymamış Sıvı Ürün’ olarak rapor edilmiş ve ürünler aydınlatılmamıştır. Bu reaksiyon ile ilgili gerçek gelişmeler Birch’ün (1944) çalışmalarıyla devam etmiştir. Bu indirgeme reaksiyonu daha sonraları Birch Redüksiyonu olarak isimlendirilmiştir. Buna rağmen bazı durumlarda basitçe metal-amonyak indirgenmesi olarak da adlandırılabilir. Birch tarafından Wooster ve Godfrey’in yaptığı çalışmalar doğrulanmış ve metoksialkil ve alkilbenzen indirgenerek genişletilmiştir. Wilds ve Nelson (1953) reaksiyon ortamında alkol bulunurken metal ilavesi yerine alkolü metalden sonra eklemenin daha avantajlı olduğunu keşfetmiştir. Menzek ve arkadaşları (2003) güvenli bir şekilde oda sıcaklığında aromatik bileşikleri kolaylıkla indirgemıştır.

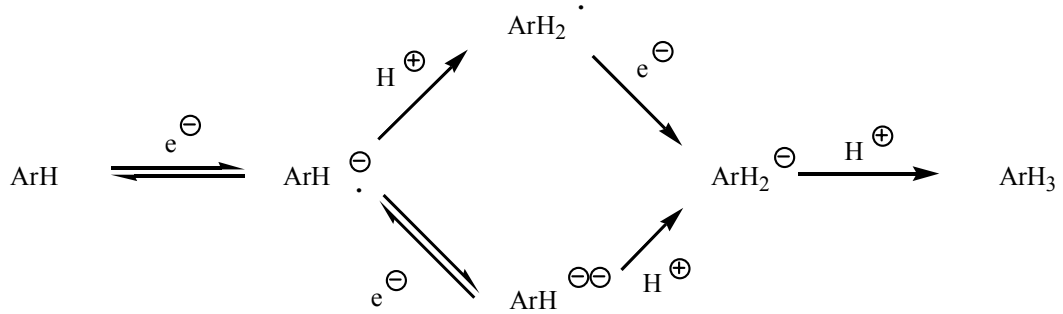
1.1.2. Genel Reaksiyon

Birch indirgeme reaksiyonları için en temel reaksiyon aşağıdaki denklem olarak verilebilir.



Şema 1

Erimiş metaller ile bir çok indirgenme reaksiyonlarında ilk kademe elektronun katılmasıdır. Genel reaksiyon aromatik halkaya teker teker veya bir çift elektron katılmasını içerir.



Şema 2

Monosiklik benzen türevleri likit amonyakta kolaylıkla anyon oluşturmazlar. Reaksiyonunu sağa kaydırabilmek için alkol gibi bir proton kaynağının bulunması gerekir. Polisiklik aromatik sistemler proton kaynağı bulunmaksızın kolaylıkla ilgili radikal anyonlarına veya dianyonlarına dönüşebilirler. Bu tür örneklerde amonyağın kendisi proton kaynağı ($\text{pK}_a = \sim 34$) olarak görev alır.

Ürünün yapısı Moleküler Orbital Teorisi'ne (Streitwieser 1961, Streitwieser ve Suzuki 1961) göre teorik olarak tahmin edilebilir. Gelen proton ara iyonunda yüksek elektron yoğunluğunun bulunduğu pozisyonndan bağlanır. Diğer hidrokarbonlar için orbitallerin tek tek veya çift çift dolu olmasının önemli olmadığı düşünülür.

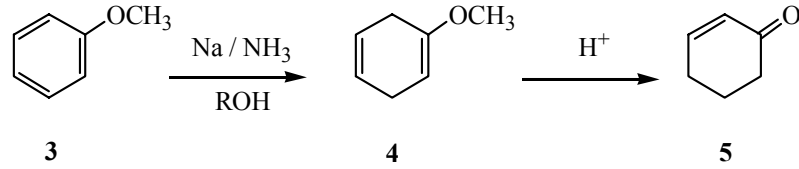
Kalitatif tahminler muhtemel ara iyonların izafi kararlılıklarına bağlıdır.

Sekonder anyon tersiyer anyondan, benzil anyon alil anyondan ve alil anyon da

alifatik anyondan daha karardır. Bu korelasyon deneysel bulgular ile uyum içindedir (Harvey 1970). Bu yüzden ürün oluşumu termodinamik kontrolden daha ziyade kinetik kontrollüdür. Benzenin indirgenmesi sonucu daha karardlı konjuge 1,2-dihidro benzen yerine daha az karardlı 1,4-dihidro benzen oluşmaktadır.

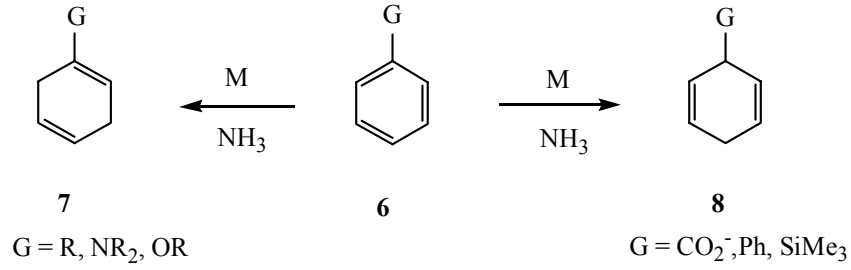
Teorik olarak çözünürlük, sterik faktörler gibi diğer faktörler ihmal edilmesine rağmen bazen izomerizasyon, disproporsiyon, dimerizasyon gibi ikincil reaksiyonlar ortaya çıkmıştır.

Ergimiş metallerle yapılan indirgenme reaksiyonlarında ilk olarak indirgenme ürünü Birch tarafından belirlenmiştir. Birch, anisölü (3) indirgemiş. Demetilasyonla % 10 oranında fenölün oluştuğu ürün karışımını elde etmiştir. Bu ürün karışımının sıcak seyreltik asit ile muamelesi ile α β -doymamış keton elde edilmiş ve dolayısıyla indirgenmenin olduğu ispatlanmıştır (Birch 1944).

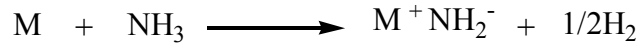


Şema 3

İndirgenme bölgesi sübstitüent grubun oluşacak radikal anyonu karardlı kılışına bağlıdır. Sübstitüent etkisi önerilen mekanizma ile uyum içindedir. Elektron verici grup (R, OR, NR₂) içeren aromatik bileşik daha zor şartlarda indirgenir ve sübstitüe grubun bağlı olduğu karbondan indirgenme gerçekleşmez. Elektron çekiçi grup (CO₂⁻, Ph, SiMe₃) içeren aromatik bileşik daha kolay şartlarda indirgenir ve sübstitüe grubun bağlı olduğu karbondan indirgenme gerçekleşir. Benzoik asit % 89-95 oranında 1,4-dihidro benzoik asite etanol içeren sıvı amonyakta sodyum ile kolaylıkla indirgenir (Plieninger ve Ege 1958, Kuehne ve Lambert 1959, Kuehne ve Lambert 1973). Benzamit tert-butil alkol varlığında sıvı amonyakta sodyum ile indirgenir (Kuehne ve Lambert 1959, Org. Synth. 1973).



Şema 4

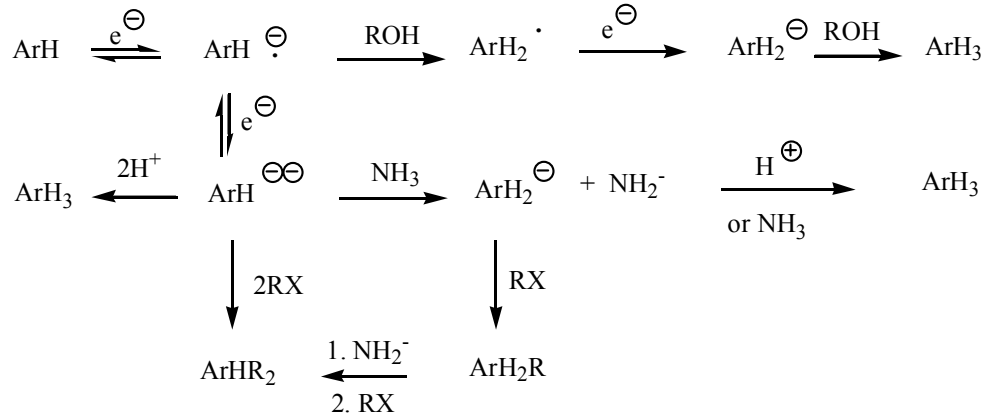


1.1.3. Ara Ürünün Yapısı

Ara ürünün di anyon mu yoksa mono anyon mu olduğunu belirlemek için uygun reaksiyon şartları seçilmelidir.

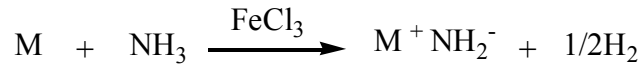
Antrasenin metal-amonyak çözeltisinde redüktif alkillenmesi sonucu dialkillenmiş ürünün eldesi ara ürünün di anyon olabileceğini düşündürmüştür (Harvey 1970).

Rabideau antrasenin sodyum–amonyak çözeltisini hazırlayıp daha sonra NH_4Cl ile nötralleştirmiş ve 9,10-dihidroantrasen elde etmiştir. Bu sonuç metal katılmasını göstermiştir. Rabideau ve Burkholder (1978) iki veya daha fazla halkalı aromatik bileşiklerin di anyonlarının daha kararlı olacağını düşünerek antrasenin davranışını incelemişlerdir. Bütün olabilecek indirgenme yollarını Şema 5’de göstermişlerdir. En üstteki yol klasik Birch indirgemesi reaksiyonudur ve dengeyi sağa kaydırabilmek için alkol kullanılmaktadır. Benzen ve bir çok türevi için bu durum geçerlidir. Fakat daha kararlı (iki veya daha çok halkalı) bileşiklerin radikal anyonları $\text{ArH}^\cdot$ ikinci bir elektronu kabul ederek $\text{ArH}^=$ dianyonunu oluşturabilir. Amonyakta kararlı olabilen dianyonlar dialkillenmiş ürün oluştururlar. Bununla birlikte mono alkilasyondan da dialkilasyon elde edilebilir. Şöyle ki; amitle monoalkilasyon ürününden proton koparılır sonra ikinci bir alkilasyonla dialkillenmiş ürün oluşabilir. Bu yüzden alkil grubunun sayısı oluşan ara ürünü belirlemek için iyi bir yol değildir.

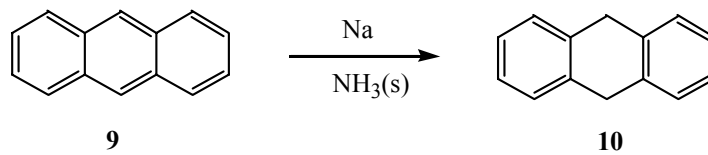


Şema 5

Rabideau ve Burkholder (1978) antrasenin sodyum amonyak çözeltisini asitle muamele ederek 9,10-dihidroantrasen elde etmişlerdir. Bu ürünün elde edilışinde radikal anyona metalin katılarak dianyonun oluştuğu ve bunun da NH₃ ile mono anyona dönüştüğu kabul edilmiştir. Aynı reaksiyon FeCl₃ (metal ile amonyağın reaksiyonunu katalizler ve metalin uzaklaştırılmasını sağlar) kullanılarak tekrarlanmıştır.

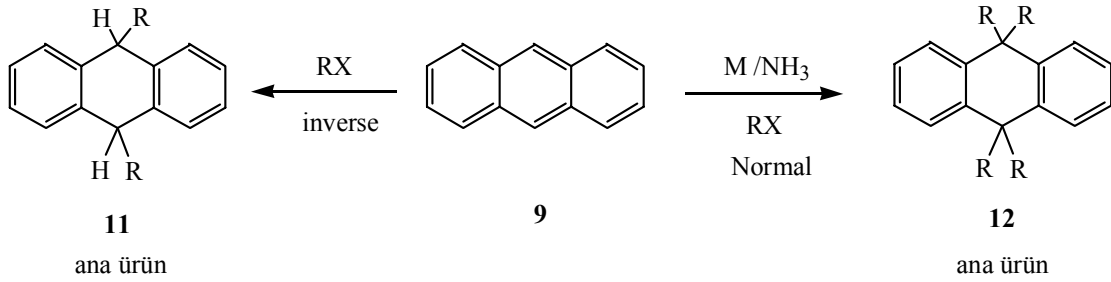


Ayrıca Rabideau ve Burkholder (1978) sadece monoanyon oluşsaydı hızlı bir alkilasyon olup daha sonra ikinci bir alkilasyon ile dialkilasyonun oluşacağını düşünmüşler. Bu amaç ile antrasen-metal-amonyak-THF çözeltisini, aşırı alkil halojenür çözeltisiyle invers olarak nötrleştirmişlerdir. Normal prosedür, antresen gibi hidrokarbon-metal-amonyak-çözücü karşımına nötrleştiricinin (asit çözeltisi veya alkil halojenür çözeltisi gibi) eklenmesidir. İnvers prosedür ise, bunun tersidir yani nötrleştirici üzerine antresen gibi hidrokarbon-metal-amonyak-çözücü karşımının dökülmesidir.



Şema 6

Antresen ile bir çok reaksiyon yapılmış ve oldukça ilgi çekici sonuçlar elde edilmiştir. Normal nötrleştirme önemli miktarda dialkilasyon verirken, inverse prosedür de monoalkilasyon vermiştir.



Şema 7

Tablo 1.1. İndirgenme Reaksiyonunda Normal ve İnvers Nötrleştirme Ürünü Oranları

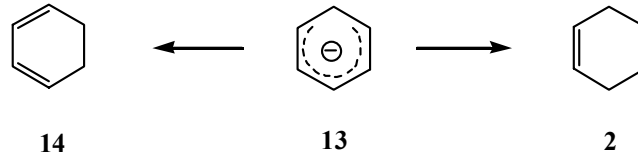
Substrat	Metal	Temp °C	RX	Nötrleştirme	-% Oran-	
					ArH ₂ R	ArHR ₂
Antrasen	Li	-33	EtBr	Normal	40	60
Antrasen	Li	-33	EtBr	İnverse	97	3
Antrasen	Na	-33	EtBr	Normal	----	80
Antrasen	Na	-33	EtBr	İnverse	82	18

Buradaki sonuçlar çok çarpıcıdır. Normal nötrleştirme işlemi büyük bir oranda dialkillenmiş ürün verirken invers nötrleştirme işlemi büyük oranda mono alkillenmiş ürün vermiştir.

İnvers prosedürde dialkillenmiş ürünün büyük oranda azalması invers prosedürde, reaksiyon karışımına önce ilave edilen NaNH₂'nin dialkilasyona sebep olduğunu gösterir. Bu nedenle küçük bir miktar dialkilasyonun oluşu dianyonun oluşumunu gerektirmez. Diğer ilginç bir durum lityum kullanıldığında dialkilasyon azalmıştır. Bunun nedeni muhtemelen lityumun sodyuma göre düşük çözünürlüğü, sonraki deprotonasyonu daha az etkili kılar.

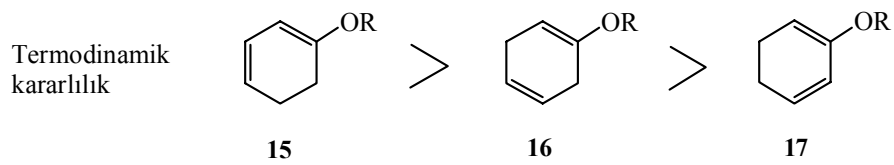
1.1.4. Yer seçilik : 1,3 veya 1,4 İndirgenme Ürünü

Bu reaksiyonların yer seçiciliği araştırmacılar için ilginç bulunmuş ve daha kararlı konjuge ürün yerine daha az kararlı non-konjuge ürünün oluşmasından dolayı kinetik veya termodinamik kontrollü ürünün tipik bir örneği olarak düşünülmüştür.



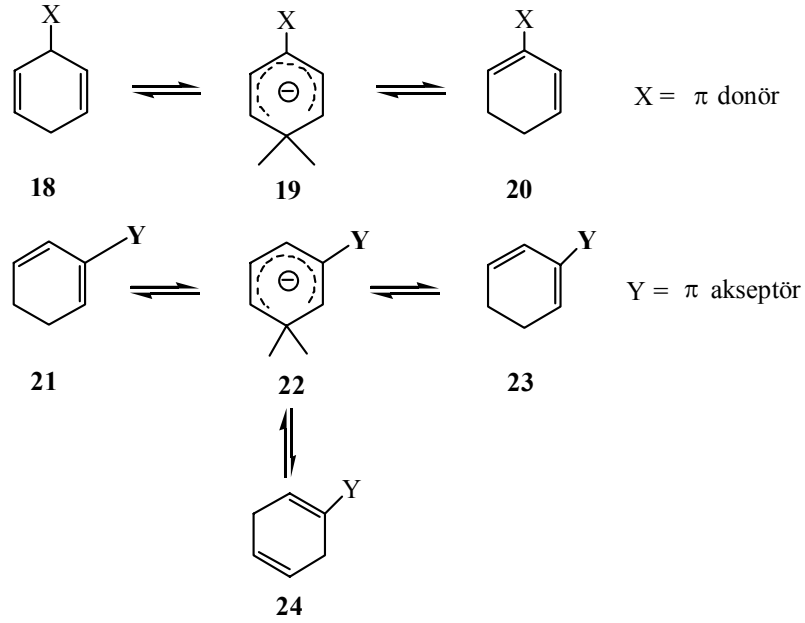
Şema 8

Hidrojenasyon ısısı 1,3 sikloheksadien için -53.64 ± 0.29 kcal/mol iken 1,4 sikloheksadien -53.90 ± 0.33 kcal/mol olmasından dolayı konjuge üründen kaçınılmış olduğu düşünülmüştür (Turner *et al.* 1973). Bununla birlikte baz katalize dengede konjuge bileşik -0.41 kcal/mol (110°C) daha kararlıdır (Bates *et al.* 1963). Birch ve grubu konjuge ve non-konjuge izomerlerin izafi enerjilerini substitüentin belirlediğini düşünmüşlerdir. STO-3G hesaplamaları sabit bir şekilde 1-süstitüe-1,3-sikloheksadienin en kararlı bileşik olduğunu CH_3 , CN , NO_2 , F , OH , NH_2 süstitüentleri için göstermiştir (Birch *et al.* 1981). Termodinamik kararlılık ile uyum içindedir.



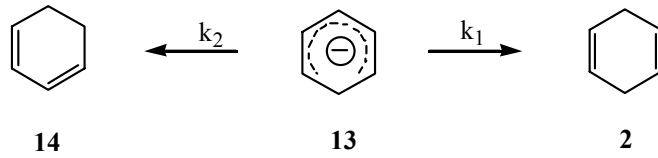
Şema 9

Birch ve grubu (1981) süstitüe sikloheksadienlerin dönüşümü için bir şema hazırlamış ve bu hesaplamaların denge koşullarında Birch indirgenme ürünlerinin tahmin edilebileceğini önermişlerdir.



Şema 10

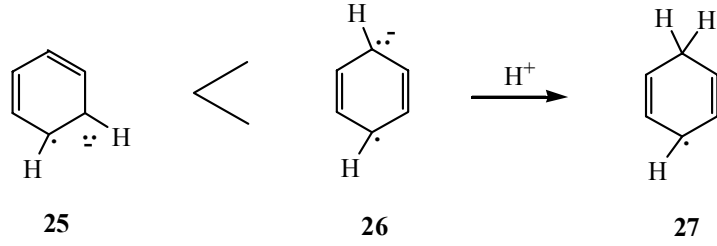
Burada hesaplanan Birch indirgenme ürünleri denge şartları için geçerlidir. Ancak Birch reaksiyonlarında böyle bir denge söz konusu değildir.



Şema 11

Bu ürünler k_1/k_2 oranı ile ilgilidir (Rabideau 1989). Sonuç ürün başlangıç radikal anyon veya dianyonun ve son anyonun protonlanma bölgesine bağlıdır. Gelen proton ara iyonda yüksek elektron yoğunluğunun bulunduğu pozisyona bağlanır (Dewar ve Dougherty 1975).

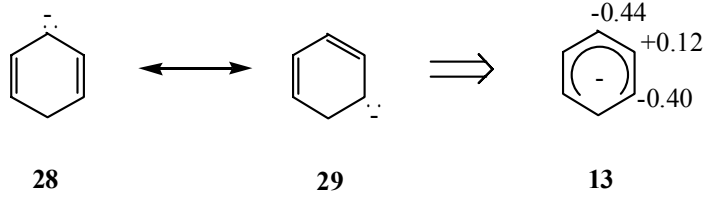
Hückel Moleküler Orbital Teorisi'ne göre 1 ve 3 pozisyonları konjugasyon ile eşit yüke sahiptir ve ana ürünün 2 : 1 oranında konjuge ürün olmalıdır. Ancak Pople Metodu yüksek yük yoğunluğunun 3 pozisyonunda olduğunu gösterir. Bir molekül üzerinde aynı yükler birbirini iteceğinden dolayı, molekülün mümkün olduğu en uzak bölgelerinde delokalize olurlar (Hine 1977).



Kararlılık

Şema 12

Daha kararlı anyon **26**'ya proton bağlanarak ilgili radikali **27**'yi oluşturur. En az hareket prensibine göre (Principle of least motion) (Hine 1977) de sonuç ürün tahmin edilebilir.



Şema 13

Burada 3 pozisyonundaki protonasyon nükleer pozisyonunda en az enerji değişikliği gösterir. Bundan dolayı ikinci proton 3 pozisyonuna bağlanarak 1,4-indirgenmiş ürün elde edilecektir.

1.1.5. Reaksiyon Şartları

Safsızlıklar reaksiyon gidişatını çok etkilediğinden dolayı kullanılan reaktifler oldukça saf olmalıdır. Oksijen reaksiyon seyrini etkileyeceğinden ve metal ile amonyak arasındaki reaksiyonu katalizleyeceğinden dolayı reaksiyon inert atmosferde gerçekleştirilmelidir (helyum daha çok tercih edilir). Reaksiyonda lityum kolaylıkla lityum nitrür oluşturduğu için genellikle sodyum kullanılır (Eastham ve Larkin 1959).

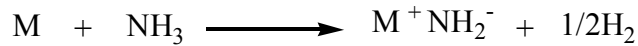
Krapcho ve Bothner-By (1959) benzen ve süstitüe benzenlerin metal amonyak alkol indirgenme reaksiyonlarını incelemişler ve aşağıdaki reaksiyon hız eşitliğini belirlenmişlerdir.

$$-d(\text{ArH})/dt = k(\text{ArH})(\text{M})(\text{ROH})$$

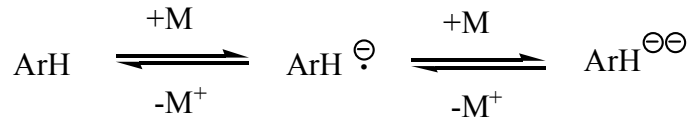
M = Metal k : sabit

Fakat bu indirgeme reaksiyonlarında kullanılan alkolün asitliği düştükçe $\text{Bu}^t\text{OH} > \text{EtOH} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_4\text{Cl}$ (en düşük asidik özelliğine göre) alkollerin metallerle yarışmasından dolayı daha iyi indirgenme ürünü elde edilir.

Yükseltgenme ve iyonlaşma potansiyeli düşüşü $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ (en düşük yükseltgenme ve iyonlaşma potansiyeline göre) şeklindedir. Bu yüzden bu seride indirgenme gücü $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ şeklinde artar (Szwarc 1974). Burada katyonun solvasyon ısısı önemlidir. -50°C de sıvı amonyakta indirgenme potansiyelleri şeklindedir : Li : -2.99 ; Na : -2.59 , K : -2.73 V (Wilds ve Nelson 1953). Krapcho ve Bothner-By (1959) lityumun en reaktif (62.5) ve potasyumun (0.23) sodyuma (1.0) göre daha az reaktif olduğunu keşfetmişlerdir. Lityum en reaktif metal olmasının yanı sıra amonyakta en yüksek çözünürlüğe sahiptir ve safsızlıklara karşı en az hassastır. Katalitik miktarda demir (çelik amonyak tüpünden gelen) amonyak ile alkali metalin reaksiyonunu katalizler ve ayrıca alkol ile metalin reaksiyonunu hızlandırır.

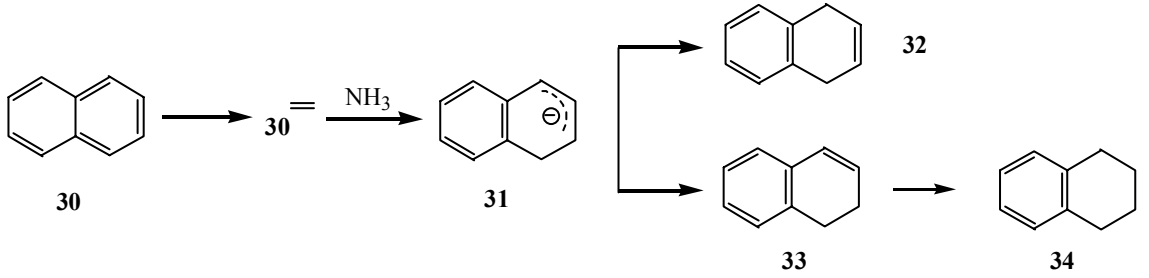


Demir; sodyum ve potasyumun alkol ile reaksiyonunu lityuma göre daha da hızlandırır (Dryden *et al.* 1961).



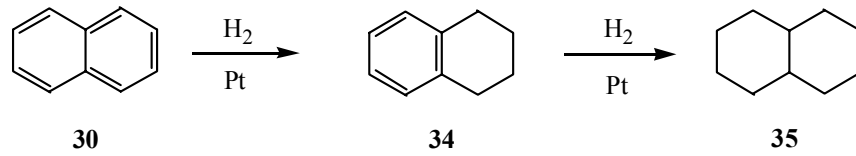
Bazı aromatik bileşikler indirgeme şartlarına göre değişik indirgenme ürünleri verebilir. Bunlardan biri olan naftalin (**30**) reaksiyon şartlarına göre farklı ürünlere indirgenir. Rabideau ve Burkholder naftalinin Birch indirgeme reaksiyonunu yapmışlar ve indirgenme ürünlerinin uygulanan şartlara bağlı olduğunu bulmuşlar. -78°C de sodyum kullanılarak ve daha sonra NH_4Cl ile hızlı nötralleştirme prosedürü ile % 96-97 oranında **32**, % 1-2 oranında **33** ve % 2 oranında **34** elde etmişlerdir. (Rabideau ve

Burkholder 1978). Lityum ile -78°C de veya sodyum ile -33°C de % 80 oranında **32** elde edilirken **34**'ün oranı artmaktadır. Yüksek sıcaklıkta lityum veya sodyum ile monoanyon **31** yavaşça protonlanarak **32** ve **33**'ü 98 : 2 oranında verir. Bununla birlikte bu şartlarda **32** dönüşümlü iken **33** dönüşümsüz olarak oluşur. **33** metal amonyak varlığında kolaylıkla **34**'e indirgenir ve **34** gibi görünür (Rabideau ve Huser 1983).



Şema 14

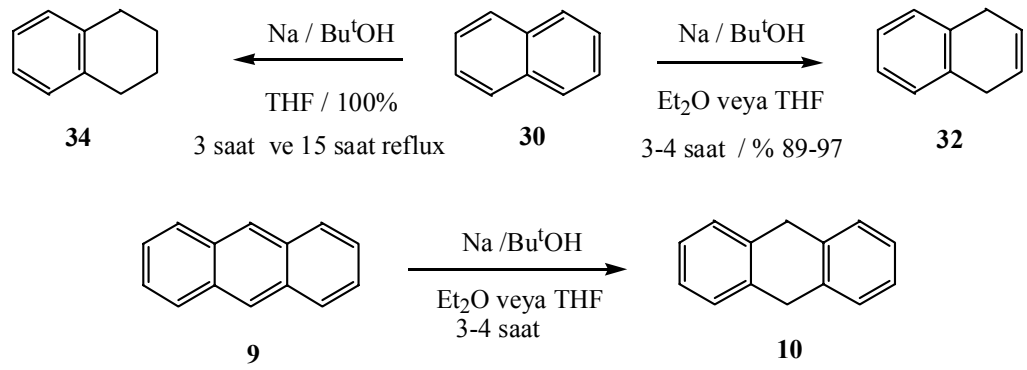
Naftalin 1,2,3,4-tetrahidronaftaline (tetralin) (**34**) veya cis- ve trans dekahidronaftaline (dekalin) (**35**) katalitik hidrojenasyonla dönüştürülür (House 1972). Bu reaksiyonlardan da görüleceği gibi, katalitik hidrojenasyonla aromatik bileşikler indirgenmediği zaman Birch indirgenmesinde olduğu gibi yarı doymuş halkalara rastlanmaz.



Şema 15

Naftalinin sodyum ve etanol ile yüksek sıcaklıktaki ($60-145^{\circ}\text{C}$) indirgeme reaksiyonu 1,4-dihidronaftalini (**32**) vermektedir (Cook ve Hill 1940).

Aynı şekilde antrasen şartlara bağlı olarak farklı ürünlere indirgenmiştir. Antrasen aşırı bir şekilde sodyum ve etanol kullanarak yüksek sıcaklıkta (50°C) 9,10-dihidroantrasene (**10**) indirgenmiştir (Bass 1973).



Şema 16

Naftalin ve antresenin çözeltileri sodyumla ve tersiyer bütanolle oda sıcaklığında sırayla 1,4-dihidronaftaline (32) ve 9,10-dihidroantresene (10) iyi verimlerle indirgenmiştir (Menzek *et al.* 2003).

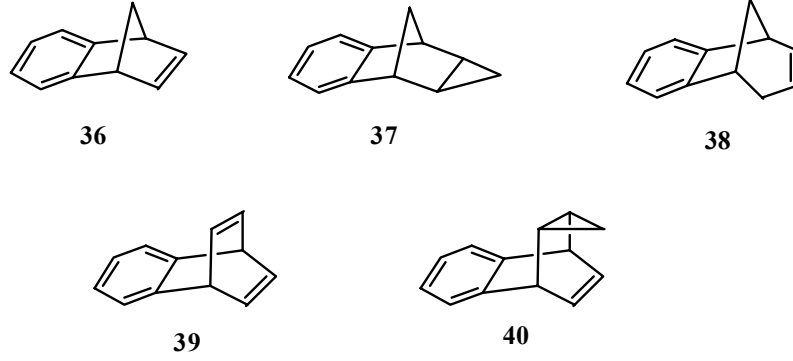
Menzek ve arkadaşlarının geliştirdiği yöntemde reaksiyon şartları (düşük veya yüksek sıcaklık yerine oda sıcaklığı, daha saf ürün, daha yüksek reaksiyon verimi, sodyumun aşırısı yerine ekivalent miktarı) daha ılımlıdır. Bu yüzden bu yöntemi daha avantajlı ve üstün konuma çıkarmaktadır.

Özetlersek 1) Reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık oda sıcaklığıdır. Halbuki diğerlerine bu sıcaklık yüksektir. 2) Oluşan ürünlerin izolasyonları daha kolay, reaksiyonlar daha güvenlidir. Çözelti olarak eter kullanıldığında oluşacak Bu^tONa (sodyum tersiyer bütoksit) ve reaksiyona girmemiş sodyum süzülerek ayrılabilir. Gerekirse nötrleşme ve work-up yapılabilir. Ayrıca, EtOH'dan daha az asidik olan Bu^tOH kullanıldığından Bu^tONa'nın oluşum hızı daha düşüktür ve reaksiyonlar daha az eksotermiktir. Bir patlama veya yangın çıkma ihtimali oldukça düşüktür. 3) Deney yapan kişiler deney boyunca deney düzeneğinin başında beklemek zorunda değildir. Dolayısıyla araştırmacı için de bir zaman tasarrufudur.

1.2. SİKLOPROPANLI BİSİKLIK SİSTEMLERDE DÜZENLENMELER

Benzonorbornadien (36) ve benzobarelen (39) birer bisiklik sistemlerdir. Hem benzonorbornadiene hemde benzobarelene birer siklopropan halkası kenetlendiği

zaman, **37** ve **40** nolu yapılar meydana gelir. **37** ve **38** nolu yapılar için benzohomonorbornadien adı ve **40** no'lu yapı içinde benzohomobarelen adı kullanılır. Aşağıda bu sistemler veya yapılar hakkında literatürden bilgi aktarılacaktır.

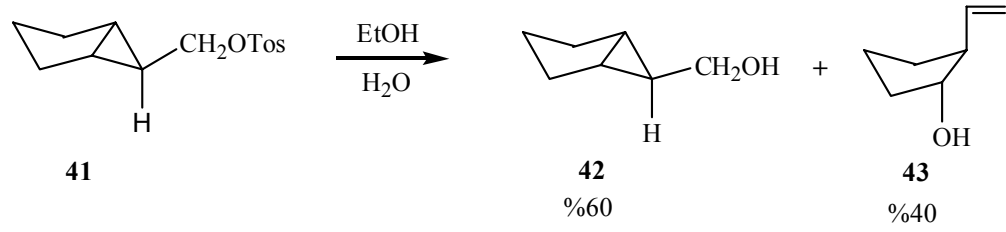


Şema 17

1.2.1. Benzhomobarelen Sistemlerinde Düzenlenmeler

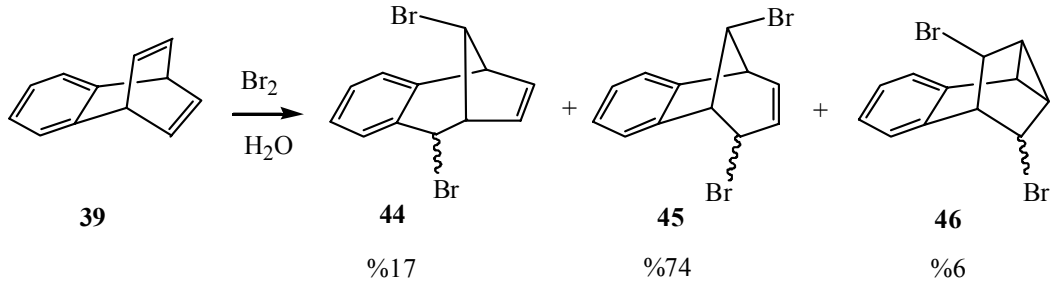
Gerilimli sistemler düzenlenme ürünü oluşturmaya eğilimlidirler. Siklopropan, benzobarrelen, benzhomobarralen ve benzhomonorbornadien gerilimli sistemlerdir. Benzhomobarralen hem siklopropan hemde benzobaralen yapısı içerir ve ilginç düzenlenme ürünleri verir. Alkil klorür eldesi için önemli iki metot alkollerin tanyonil klorür ve hidroklorik asit gibi asitlerle reaksiyonudur. Alkil klorürlerin düzenlenmiş ürün olarak eldesi reaksiyon şartlarına ve kullanılan reaktiflere bağlıdır.

Siklopropan düzenlenmelerine güzel bir örnek toluen-4-sülfonik asit bisiklo[3.1.0]heks-6-ilmetil esterinin (**41**) solvolizi verilebilir. **41** düzenlenmiş **43** ve düzenlenmemiş **42** olmak üzere iki farklı ürün vermiştir (Wiberg ve Ashe 1967).



Şema 18

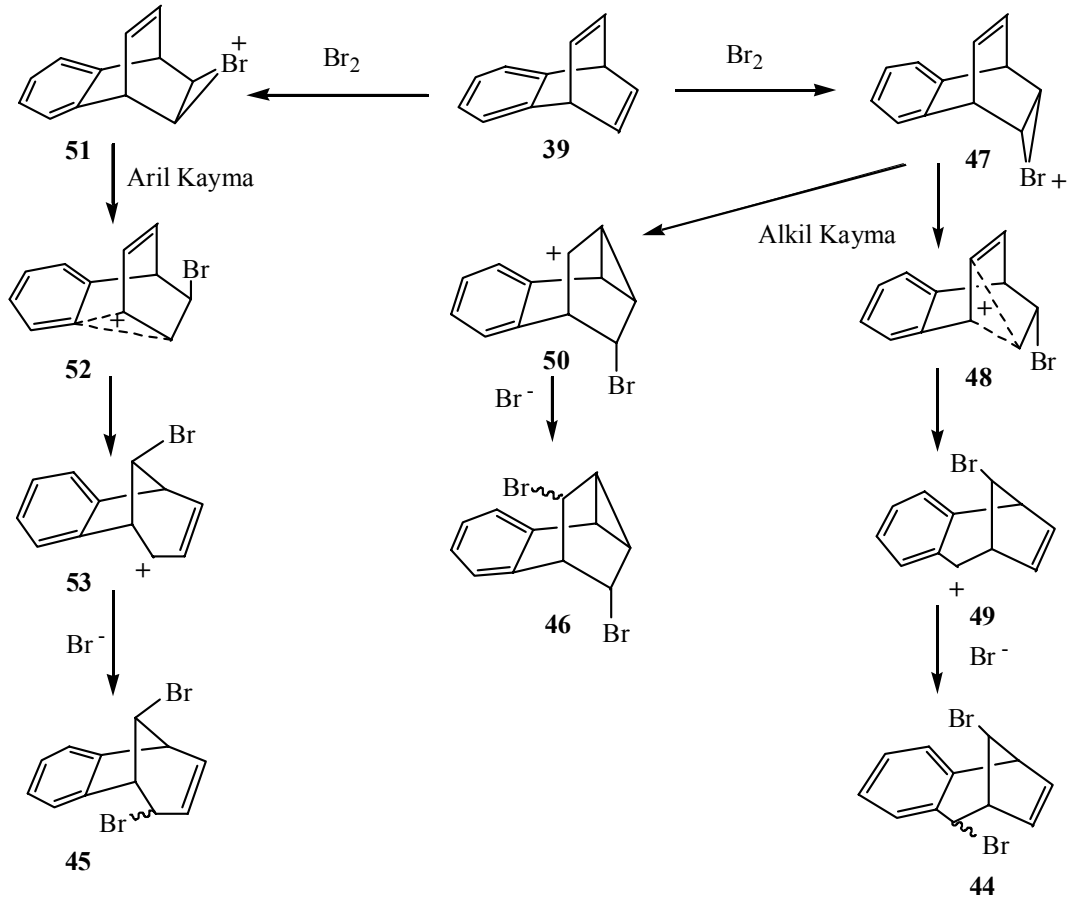
Benzene kenetlenmiş bisiklo[2.2.2] sistemi yapısında olan benzobaralenin (**39**) 1 mol bromla olan reaksiyonu Balcı ve grubu tarafından incelenmiştir (Daştan *et al.* 1994). Benzobaralenin 10°C de brominasyonu düzenlenmiş (**44**, **45**, **46**) ürünler vermiştir.



Şema 19

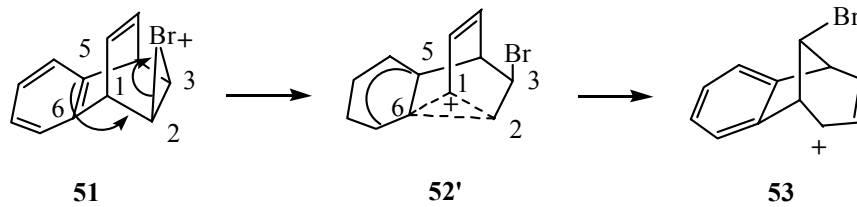
Reaksiyon ürünleri aril ve alkil kayma ürünlerini de kapsayan tamamen iskelet düzenlenme ürünleridir. Şema 19 da görüleceği gibi aril kayma ürünleri ana ürünlerdir.

Reaksiyonun oluşum mekanizması Şema 20'deki gibi açıklanmıştır. Brom benzobaralenin C-2 ve C-3 bağlarına ekso- ve endo- olmak üzere iki farklı yönden yaklaşıp etkileşebilir ve bunlar birbirleriyle yarışmalıdır. Yukarıdaki reaksiyon ürünleri de dikkate alındığında ekso daha çok tercih edilir. Eğer ekso yönden yaklaşma sterik açıdan uygun değilse, endo yön tercih edilir. Bromun ekso yönden yaklaşmasıyla **51**, endo yönden yaklaşmasıyla **47** bromonyum ara ürünleri oluşur. Her iki ara üründen sırayla **52** ve **48** nonklasik ara ürünler oluşur. **52** ve **48**'den de sırayla aril kaymayla alilik **53** ve alkil kaymasıyla benzilik **49** karbokatyonlar oluşur. Daha sonra bromür iyonu ile etkileşmeden ilgili ürünler **45** ve **44** elde edilir.



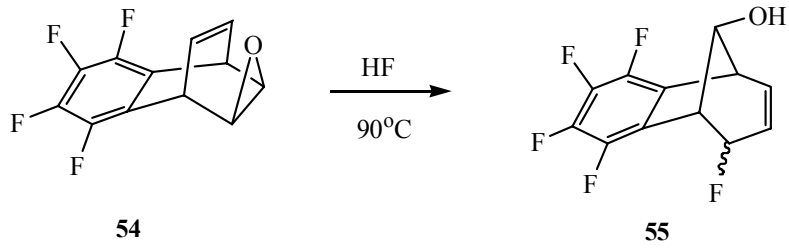
Şema 20

Nonklasik karbokatyonun oluşumunu, benzen halkasındaki π bağ elektronlarının kullanıldığı, π yoluyla oluşan non-klasik karbokatyon olarak düşünmek mümkündür. Burada **52'** yapısında benzen halkasının yeniden aromatikliğini kazanması için, C-2 ve C-6 bağının heterolitik parçalanması gerekir ve aril kaymasıyla alilik **53** meydana gelebilir.



Şema 21

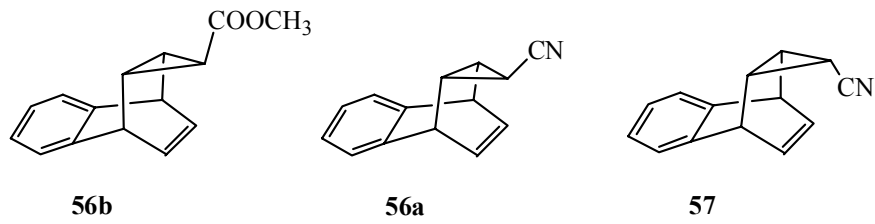
Benzobaralen ile epoksinin birbirine kenetlenmiş olduğu tetraflorabenzobarralenoksit **54'**ün HF ile 90 veya 60°C de reaksiyonu düzenlenmiş ürün **55'**i vermiştir (Barkhash 1984).



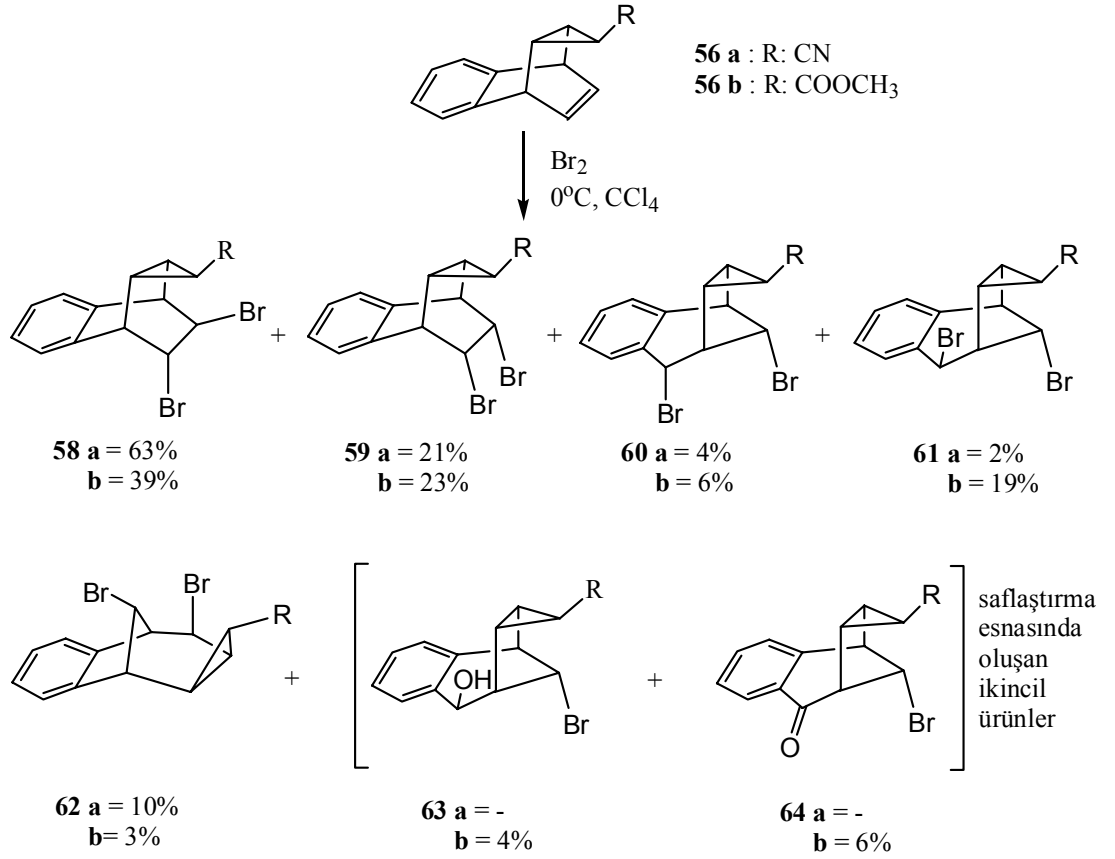
Şema 22

Benzendiazonyum-2-karboksilathidroklorürden (Paquette 1989, Paquette *et al.* 1990) oluşturulan benzin ile karboksimetil sikloheptatrienin dikloretandaki reaksiyonu ekso-7-karbometoksi-2,5-benzo-trisiklo[4.1.0]hepta-3-en **56b**'yi vermektedir. Aynı şekilde benzin ile siyano sikloheptatrienin reaksiyonundan 62 : 48 oranlarında **57** ve **56a** katılma ürünleri sentezlenmektedir (Menzek ve Balcı 1993).

Benzhomobarrelen türevi bileşikler 7-karbometoksi ve siyanosikloheptatrienlerin benzinle olan reaksiyonlarından elde edilmiştir (Menzek ve Balcı 1993). **56a**, **56b** ve **57** bileşikleri, benzobaralen ile siklopropan türevi yapılarının birbirlerine kenetlendiği yapıları içermektedir (Şema 23).



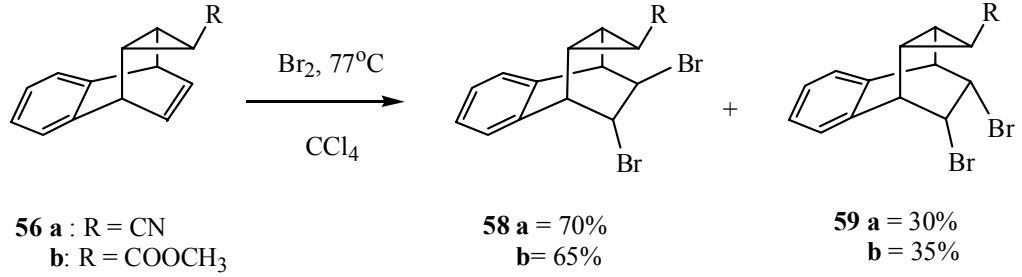
Şema 23



Şema 24

Benzhomobarrelen türevi **56a** ve **56b**'nin düşük sıcaklıkta brominasyonu düzenlenmiş ve düzenlenmemiş ürünler verir. Bazı düzenlenme ürünlerinde siklopropan halkası korunmuştur. Düzenlenmiş ve düzenlenmemiş ürün dağılımında siklopropil grubunun etkisini görmek için 0°C de ve 77°C de brominasyon reaksiyonu çalışılmıştır (Menzek *et al.* 1997). **56b**'nin 0°C de karbontetraklorürde brominasyonu 5 farklı ürün vermektedir. Kolonda saflaştırma esnasında 2 farklı ürün daha oluşmaktadır.

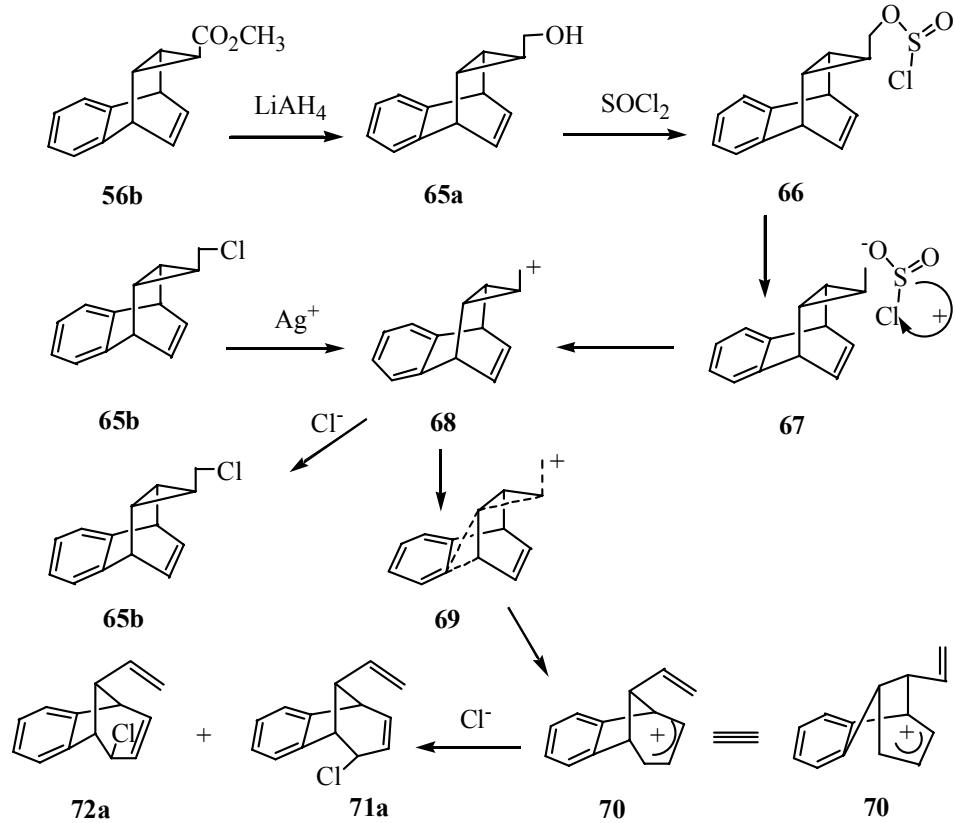
56a ve **56b**'nin 77°C de karbontetraklorürde brominasyonu iskelet düzenlenmesinin gerçekleşmediği 2 farklı ürünü verir. Burada bu dibromürlerin radikal mekanizma ile oluştuğu varsayılır.



Şema 25

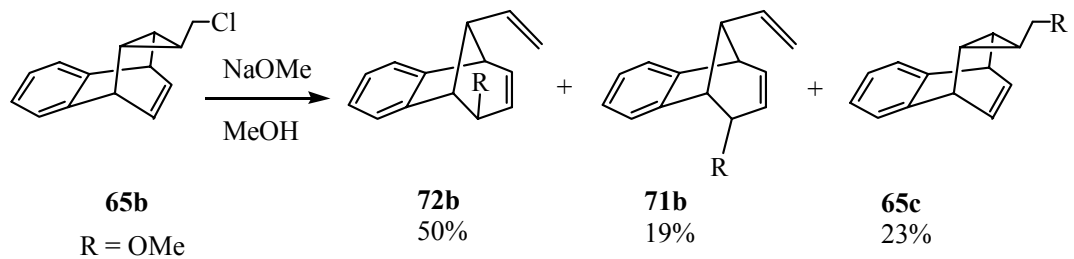
Benzobaralen, **56a** ve **56b** yapılarında düzenlenme bromun çift bağlara katılmasıyla oluşan bromonyum iyonu üzerinden başlatılmıştır. Tetraflorabenzobarralenoksitte ise protonun epoksit oksijenine bağlanmasıyla oluşan iyon üzerinden düzenlenme başlatılmıştır. **56a** ve **56b** yapılarında siklopropan üzerinden bir düzenlenmeyi gerçekleştirmek üzere de bir çalışma yapılmıştır. Bu amaçla benzhomobaralen türevi **56b**'nin LiAlH₄ ile indirgenmesi ile benzhomobaralen türevi **65a** elde edilir. Elde edilen **65a**'dan peş peşe düzenlenmeyle [2.2.2] iskelet yapısından köprüde vinil grubunun bulunduğu [3.2.1] iskelet yapısında ürünler elde edilmiştir (Menzek 2000). Benzhomobaralen türevlerinde [2.2.2] iskelet yapısı siklopropil karbinol yapısı ile kenetlenmiş haldedir. Buradaki ardışık düzenlenme siklopropan halkasının açılması ve barralen iskelet düzenlenmesidir.

Reaksiyonun oluşum mekanizması şu şekilde açıklanmıştır. **65a**'nın SOCl₂ ile reaksiyonuyla **66** ve **67** üzerinden **68** ara ürünü oluşur. **65b**'nin AgNO₃ ile reaksiyonuyla da **68**'e geçilir. İyon çiftlerinin yeniden birleştiği **65b**, oluşan karbokatyona direkt nükleofilin bağlanması ile elde edilir. **67** yapısı bir iyon çiftidir. Alkoller SOCl₂ ile iyon çifti oluşturur (March 1992, Lee ve Finlayson 1961). Klasik bir karbokasyon olarak gösterilebilen **68**, nonklasik karbokasyon olarak gösterilebilecek **69** üzerinden kararlı alilik karbokasyon **70**'e dönüşür. Ortamda bulunan klorür nükleofillerinin **70**'e bağlanması sonucu **71a** ve **72a** bileşikler oluşur.

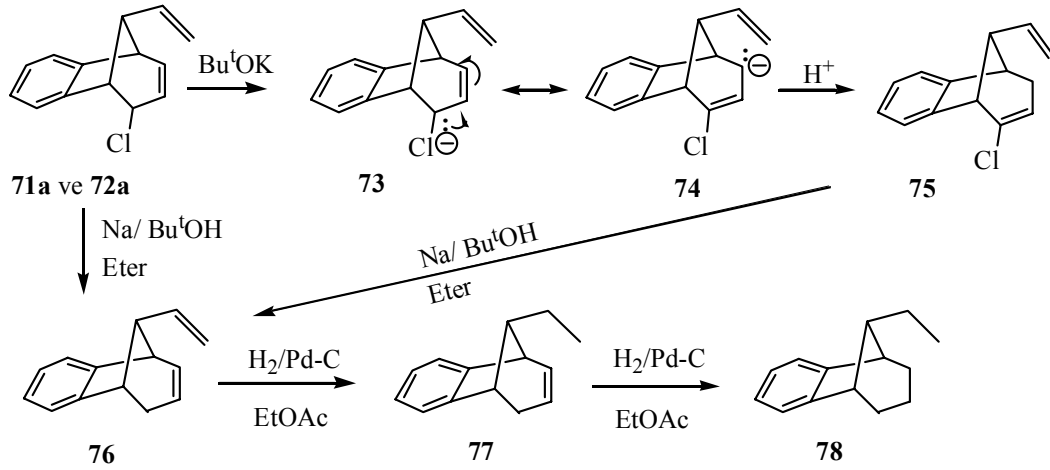


56b'nin LiAlH_4 ile reaksiyonuyla **65a** (Menzek 2000) ve **65a**'nın SOCl_2 ile reaksiyonuyla anti, ekso-10-klorometil-tetrasiklo[6.3.2.0^{2,7}.0^{9,11}]tetradeka-2,4,6,12-tetraen **71a**, **72a** ve **65b** sentezlenir (Menzek 2000).

Benzhomobaralen türevi **65b**'nin AgNO_3 katalizörlüğünde MeONa/MeOH ile reaksiyonu düzenlenmemiş **65c**, düzenlenmiş **71b** ve **72b** ürünlerini vermiştir. Buradaki düzenlenmede izlenen yolda **65a**'da ki yoldur.

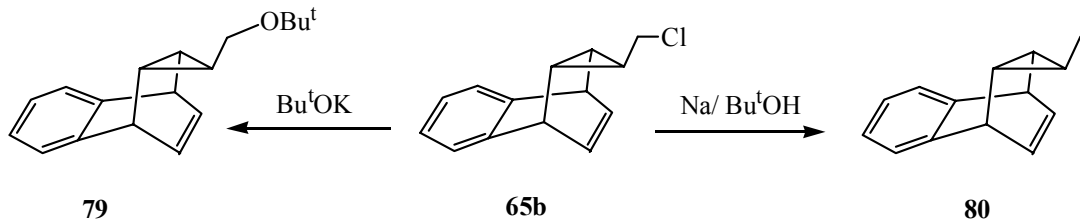


71a ve **72a**'nın Bu^tOK ile reaksiyonu çalışılmış ve **75** elde edilmiştir. **71a**, **72a** ve **75**'in ayrı ayrı redüktif dehalojenasyonu da çalışılmış, hepside aynı ürün **76**'yı vermiştir. **76**'nın katalitik hidrojenasyonu ise önce ekso siklik çift bağın indirgenmesiyle **77**'yi, daha sonra da endo siklik çift bağ indirgenmesiyle **78**'i vermiştir.



Şema 28

Benzhomobarelen türevi **65b**'nin ayrı ayrı Bu^tOK ve Na/ Bu^tOH ile reaksiyonları da incelenmiştir. **65b**'nin Bu^tOK ile reaksiyonu bir süstitüsyon ürünü **79**'u, Na/ Bu^tOH ile reaksiyonu ise indirgeme ürünü **80**'i vermiştir.

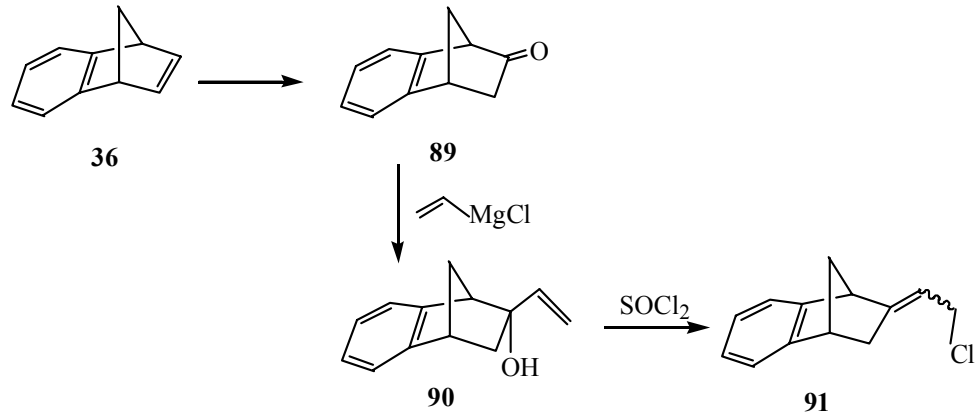


Şema 29

1.2.2. Benzonorbornadien Sistemlerinde Düzenlenmeler

ürünleri (**85**) elde edilmiştir. Düzenlenme ürünü **87**'nin Bu^tOH ile reaksiyonundan 7-vinilbenzonorbornadien (**88**) elde edilmiştir (Menzek ve Gökmen 2003). Bu vinilbenzonorbornadien türevi (**88**) di- π -metan ve düzenlenme reaksiyonu gibi bir çok reaksiyonu verebilecek bir moleküldür.

Başka vinilbenzonorbornadien türevi sentezlemek üzere de çalışmalar yapılmıştır. Balcı ve grubu (Tümer 1999) benzonorbornadiendenden (**36**) çıkarak **89**'u sentezlemişlerdir. (Mich *et al.* 1968, Corey ve Suggs 1975). Bu keton **89**'un vinilmağnezyumklorür ($\text{CH}_2=\text{CHMgCl}$) ile reaksiyonu sonucu elde edilen alkol **90**'ın SOCl_2 ile reaksiyonu düzenlenme ürünü **91**'in oluşumu ile sonuçlanmıştır.

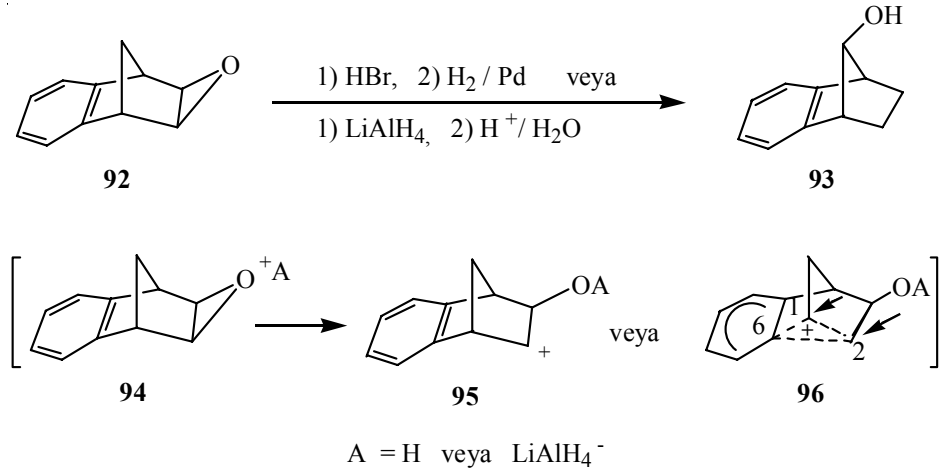


Şema 32

Benzhomonorbornadien ve epoksinin birbirine kenetlendiği yapı benzonorbornadienoksit **92**'dir. Benzonorbornadienoksitten (**92**) iki farklı (a ve b) yolla benzonorbornenol **93** elde edilir (Bartlett ve Giddings 1960). Bu reaksiyonlarda önce epoksit halkası açılır sonra benzonorbornanen halkasında iskelet düzenlenmesi olmak üzere ardışık bir düzenlenme meydana gelir.

Epoksitlerin LiAlH_4 ile yapılan reaksiyonlarında hidrür, epoksit halkasına $\text{S}_\text{N}2$ yoluyla katılır. Aynı katılma bu epoksite de olsaydı OH'ın köprüde olduğu anti 7-benzonorbornenol değil de ekso 2-benzonorbornenol oluşması gerekirdi. Aynı durum HBr ile olan reaksiyonunda da (2-hidroksi-3-bromobenzonorbornenin oluşumu) beklenirdi. Ancak aşağıda görüleceği gibi nükleofiller (H^+ ve LiAlH_4 de Li tarafından)

epoksitteki oksijenin eşleşmemiş elektronlarıyla etkileşerek **94** yapısını oluşturur. Oluşan bu **94** yapısı, klasik karbokasyon **95** veya nonklasik karbokasyon **96** üzerinden ilgili alkol **93**'e dönüşür. Deney sonuçları klasik karbokasyondan ziyade nonklasik karbokasyonun oluşumunu desteklemektedir. Sonuç olarak epoksit **92**'den peş peşe düzenlenme ile **93**'e geçilmiştir.



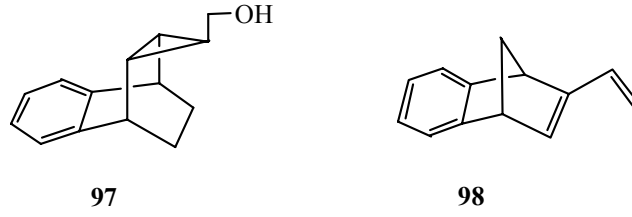
Şema 33

1.3. AMAÇ

İki halkalı aromatik bileşik naftalin ve üç halkalı aromatik bileşik antresen ılıman şartlarda sırayla 1,4-dihidronaftalin ve 9,10-dihidroantresene indirgenmiştir (Menzek *et al.* 2003). Yukarıda (1.1.de) açıklandığı gibi bu iki aromatik bileşik, oldukça avantajlı bir şekilde indirgenmiştir. Benzen ve türevleri de benzer bir yolla indirgenebilirse oldukça önemli olacaktır. Çünkü aromatik bir bileşik denince ilk akla gelen benzendir. Başta benzen ve onun monosüstitüe türevleri olmak üzere, benzen ve türevlerinin ılıman şartlarda indirgenmesi amaçlandı.

b) Benzhomonorbornadien türevleri olan **56a** ve **56b** bileşiklerinde hem izole çift bağlardan hemde siklopropan halkalarından başlamak üzere moleküllerde peş peşe

iskelet düzenlenmesi gözlenmiştir (Menzek *et al.* 1997, Menzek 2000). Acaba bu yapılarda izole çift bağın etkisi nedir? Bu çift bağın etkisini incelemek amacıyla yapıda çift bağın olmadığı dihidrobenzhomonorbornadien türevi **97**'yi sentezlemek ve ondaki düzenlenmeyi araştırmak amaçlandı.



Şema 34

Ayrıca, 2 pozisyonunda vinil grubunun bulunduğu 2-vinilbenzonorbornadienin de (**98**) sentezi amaçlandı.

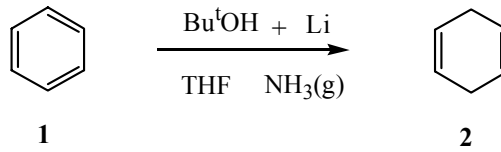
2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. YENİ BİR YÖNTEMLE AROMATİK BİLEŞİKLERİN İNDİRGENMESİ

2.1.1. Benzenin 1,4-Sikloheksadiene İndirgenmesi

Benzen iki prosedür halinde 1,4-sikloheksadiene indirgendi. Bu indirigeme Menzek, Altundaş ve Gültekin tarafından gerçekleştirildi. Ancak, tarafımızdan aşağıda da belirtileceği gibi **prosedür 1**'e göre yapılan bir çok denemede özellikle amonyağın daha iyi kullanılması da geliştirildi (Altundaş *et al.* 2005).

2.1.1.1. Prosedür I'e Göre Benzenin İndirgenmesi

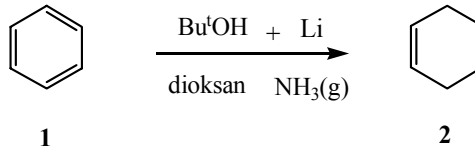


Şema 35

İki boyunlu bir balonda tersiyer butil alkol ve kuru benzenin THF'deki çözeltisi NH₃(g) atmosferinde (yaklaşık 1 atmosfer) karıştırılmaya başlandı. Dışarıdan buz ile sıfır dereceye soğutuldu. Bu karışıma yeni kesilmiş lityumlar ilave edilerek 5 saat karıştırıldı. Reaksiyon boyunca banyonun sıcaklığın oda sıcaklığına kadar gelmesine müsaade edildi. (Yani banyoya sıcaklığı konusunda herhangi bir müdahale yapılmadı.) Reaksiyon sonunda reaksiyon karışımı tekrar soğutuldu. Ortamda bulunan reaksiyona girmemiş lityumu ortadan kaldırmak için soğuk su yavaş yavaş ve dikkatlice reaksiyon kabına eklendi. Oluşan karışım daha sonra soğuk seyreltik asitle nötrleştirildi. Organik faz ayrılarak kurutuldu. 1,4-sikloheksadien saf olarak elde edildi. Ürün ve reaksiyon dönüşümü sırayla % 84 ve % 100 olarak elde edildi.

2.1.1.2. Prosedür II'ye Göre Benzenin İndirgenmesi

Boyunlarının birine yoğunlaştırıcı (geri soğutucu) diğerine $\text{NH}_3(\text{g})$ balonu takılı iki boyunlu dibi yuvarlak bir balona dioksan çözeltisi koyuldu ve sıfır dereceye soğutuldu. Sırayla yeni kesilmiş lityum, kuru benzen ve Bu^tOH 'ın dioksandaki çözeltisi ilave edildi. Yaklaşık 23 saat karıştırıldı. Reaksiyon sırasında balonda bulunan amonyağa göre balona tekrar amonyak doldurulabilir. Reaksiyon kabındaki lityumları yok etmek için karışıma yavaş ve dikkatli bir şekilde soğuk su ilave edildi. Bu prosedürde de banyo sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesine müsaade edildi. Organik faz ayrılarak doygun NH_4Cl çözeltisi ile ve su ile yıkandı. Kurutuldu. 1,4-Sikloheksadien saf olarak elde edildi. Ürün ve dönüşüm sırasıyla % 80-90 ve % 100'dür.



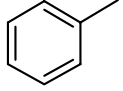
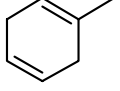
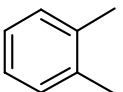
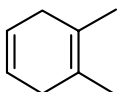
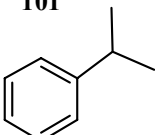
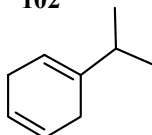
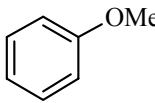
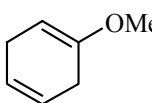
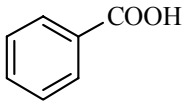
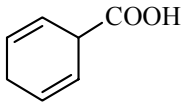
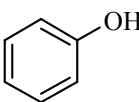
Şema 36

İkinci prosedür sürekli olarak gaz amonyağın bulunmadığı herhangi bir laboratuarda da kullanılabilir. Yukarıdan da görüleceği gibi birinci prosedür daha avantajlıdır.

2.1.2. Benzen Türevlerinin İndirgenmesi

Prosedür 1'e göre tolüen, ksilen, kümen, anisol, benzoik asit ve fenolün indirgenmeleri denendi. Reaksiyon şartları ve süreleri Tablo 2.1.'de görülmektedir. Tablo 2.1.'de görüleceği gibi tolüen, kümen, ksilen ve anisol birer benzen türevi olup bu moleküllerde ki benzene bağlı gruplar elektron verici gruplardır. Bu bileşiklerin indirgenme ürünlerinde süstitüe gruplar çift bağa bağlıdır. Süstitüe gruplar benzen halkasına elektron sağladığı için benzene göre indirgenmeleri daha güçtür ve reaksiyon süresi benzene göre daha uzundur. Fenole bağlı OH grubu da elektron verici bir gruptur. Ancak fenol reaksiyon ortamında fenoksit anyonuna dönüştüğü için benzen halkasının elektron yoğunluğu çok daha fazladır. Bundan dolayı fenolün bu reaksiyon ortamında indirgenemediği kanaatine varıldı. Benzoik asitte asit grubu elektron çekici bir gruptur. Benzoik asitin indirgenme ürününde asit grubu çift bağlara bağlı değildir.

Tablo 2.1. Prosedür I'e göre indirgeme reaksiyonlarında reaktif, ürün, verim, dönüşüm ve süre

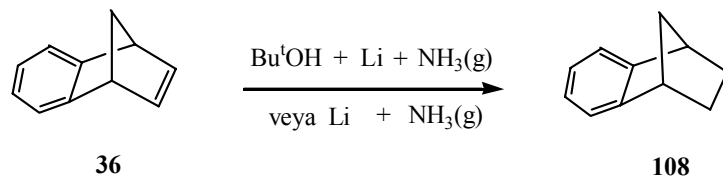
Reaktant	ürün	Verim	Dönüşüm	Süre
 99	 100	87	100	7
 101	 102	79	100	24
 103	 104	70	80	20
 3	 4	85	100	24
 105	 106	76	83	8
 107	Reaksiyon olmadı			

Bilindiği gibi halkaya bağlı elektron çekici gruplar indirgenme esnasında oluşacak radikal anyonları kararlı, elektron verici gruplar ise kararsız kılar (Rapideu 1989). Benzoik asitte asit grubu elektron çekici bir gruptur ve oluşacak radikal anyonu kararlı kılacağından benzene göre daha kolay indirgenecektir. Literatürde bilinen yöntemde de (Kuehne ve Lambert 1973) olduğu gibi benzoik asidin indirgenmesinde ayrıca bir proton kaynağı kullanılmadı. Bu şekilde benzen ve türevlerini konjuge olmayan indirgenme ürünlerine indirgemede elde ettiğimiz veya kullandığımız prosedürün belirli avantajları vardır. Bunlar; 1) Sıcaklık oda sıcaklığıdır. Halbuki diğerlerine bu sıcaklık

düşüktür. 2) Oluşan ürünlerin izolasyonları daha kolay, ve reaksiyonlar daha güvenlidir. İndirgemelerde çözelti olarak THF (tetrahidrofuran) kullanıldı. Reaksiyonlar bittikten sonra, reaksiyona girmemiş lityum ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra karışıma su eklendi. Sulu karışımda 1,4-sikloheksadien ve 1-metil-1,4-sikloheksadien gibi polar olmayan indirgeme ürünleri organik fazı oluşturur. Başta çözücü (THF) olmak üzere diğerleri sulu faza geçerler. Benzoik asidin indirgeme ürünü gibi suda çözünebilen ürünler ise sulu fazdan ekstraksiyonla alınabilir. Ayrıca, Bu^tOH en az asidik alkol ve Li da Na ve K dan daha az reaktiftir. Dolayısıyla lityumun Bu^tOH ve su gibi proton kaynaklarıyla reaksiyonları daha az ekzotermiktir. Bir patlama veya yangın çıkma ihtimali oldukça düşüktür. 3) Deney yapan kişilerin deney boyunca deney düzeneğinin başında beklemeleri zorunlu değildir. Dolayısıyla araştırmacı için de bir zaman tasarrufudur.

2.1.3. Benzonorbornadienin İndirgenmesi

Benzonorbornadien de (36) bir benzen türevi olarak kabul edilebilir. Bu molekülde izole bir çift bağda bulunmaktadır. **Prosedür 1**'e göre yapılan indirgemede elde edilen indirgeme ürününde yalnızca izole çift bağın indirgendiği ürün (benzonorbornen, 108) gözlemlendi. Benzonorbornadien alkolün kullanılmadığı ortamda da aynı ürünü verdi.



Şema 37

Bilindiği gibi Birch indirgemelerinde genellikle benzen dahil aromatik halkalar konjuge olmayan ürünlerine indirgenirken izole çift bağlar indirgenmez. Benzonorbornadien de izole çift bağın indirgenmesinin, bu çift bağın gerilimli olmasından kaynaklandığı kabul edildi.

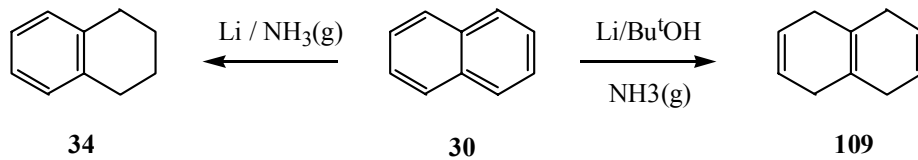
2.1.4. Naftalin ve Türevlerinin İndirgenmesi

Naftalin (**30**) ve antrasen (**9**) oda sıcaklığında tersiyer butil alkol ve sodyumda çözelti içerisinde ilgili 1,4 dihidro naftaline (**32**) ve 9,10-dihidroantrasene (**10**) indirgenmiştir (Menzek *et al.* 2003). Naftalinin gaz amonyak ve lityum da indirgenmesini denemek amacıyla naftalin ve türevlerinin lityum varlığında indirgenmeleri denendi.

2.1.4.1. Naftalinin İndirgenmesi

Son zamanlarda Menzek ve arkadaşları (2003) tarafından yapılan naftalinin indirgenmesine benzer bir deneme tarafımızdan yapıldı. Ancak bu denemede sodyum yerine lityum alındı. Reaksiyon şartları ve ürünün oluşumu hemen hemen buna benzerdi. Proton kaynağı olarak tersiyer butil alkol kullanmaksızın amonyak atmosferinde lityum ile indirgeme yapıldı. İndirgeme ürünü olarak tetralin elde edildi. Bu şekildeki tetralinin (**34**) eldesi Menzek ve arkadaşları (2003) tarafından daha önce elde edilen yöntemle göre daha avantajlıdır. Çünkü bu yöntemde yüksek sıcaklık (THF'nin refluk sıcaklığı) ve tersiyer butil alkol yoktur. Ayrıca daha güvenlidir. Çünkü lityumun reaksiyonu sodyuma göre daha az tehlikelidir. Tetralinde (**34**) **Prosedür 1**'e göre indirgenerek **112** elde edildi

Naftalin (**30**) **Prosedür 1**'e göre değişik alkol ve lityum ekivalentlerinde (ekivalentler üçden fazla olmak şartıyla) denemeleri yapıldı. Bazı denemelerde 1,4-dihidronaftalin, izotetralin ve bazen de sakızımsı birer ürün elde edildi. Fakat bunların şartları tam olarak belirlenemedi.



Şema 38

Bir ileri indirgenmiş ürün elde edilebilir mi diye izotetralin aynı şartlarda tekrar indirgemeye bırakıldı. Fakat bir değişiklik gözlenmedi.

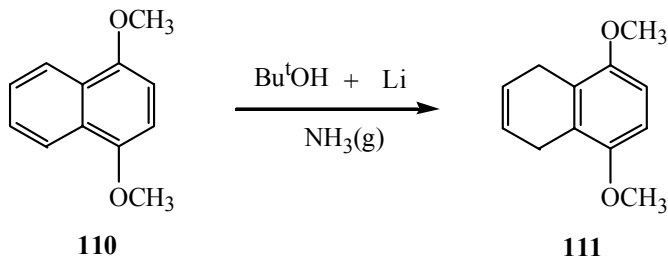
2.1.4.2. Naftalin Türevlerinin İndirgenmesi

Naftalinde elektron verici grupların bulunduğu 1,4-dimetoksi naftalin ile elektron çekici grubun bulunduğu 1-naftoik asitin indirgenmesi denendi.

1,4-dimetoksi naftalin ve 1-naftoik asit **Prosedür 1**'e göre sırayla 1,4-dihidro-5,8-dimetoksi naftalin ve 1,4-dihidro-1-naftoik asite indirgendi. 1-naftoik asitin indirgenmesinde benzoik asitin indirgenmesinde olduğu gibi proton kaynağı olarak Bu^tOH kullanılmadı. Bu naftalin türevlerindeki indirgemede de elektronca fakir olan halkalar tercihli olarak indirgenmektedir.

2.1.4.2.1. 5,8-Dimetoksinaftalinin İndirgenmesi

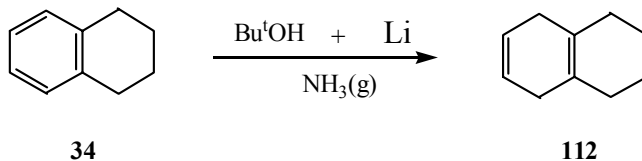
5,8-dimetoksinaftalin **110**'un NH₃(g) atmosferinde lityum ile indirgendiği gözlenirken oda sıcaklığında sodyum ile indirgenmediği gözlemlendi.



Şema 39

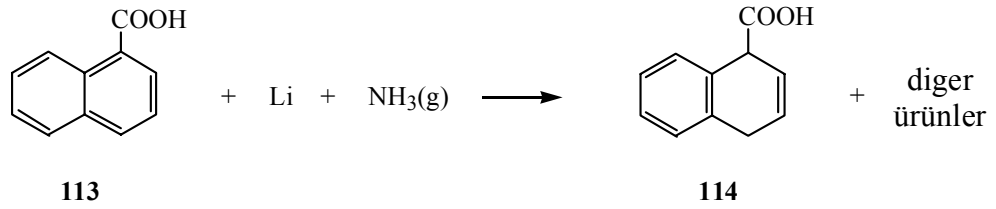
2.1.4.2.2. 1,2,3,4-Tetrahidronaftalinin İndirgenmesi

Tetralin (**34**) **Prosedür I**'e göre 47 saatte % 72 verimle heksahidronaftalin **112**'ye indirgendi.



Şema 40

2.1.4.2.3. 1-Naftoik Asitin İndirgenmesi

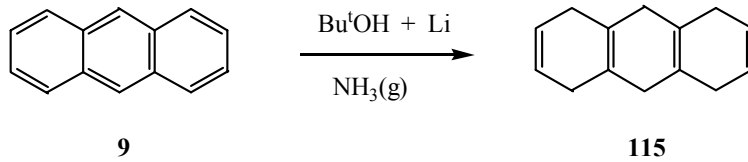


Şema 41

1-Naftoik asitin (**113**) **Prosedür I**'e göre ilgili 1,4-dihidro-1-naftoik aside (**114**) ve diğer ürünlere indirgendiği gözlemlendi. Burada diğer ürün karışımının izole çift bağın konjuge haline gelen dihidronaftoik asit ile bunun indirgenmesi sonucunda oluşan tetralin türevi naftoik asit olabileceği düşünüldü.

2.1.5. Antrasenin İndirgenmesi

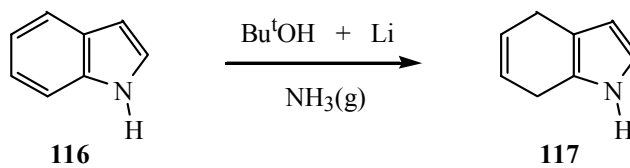
Prosedür 1'e göre antrasen 1,4,5,8,9,10-hekzahidro-antrasene indirgendir.



Şema 42

2.1.6. İndolün İndirgenmesi

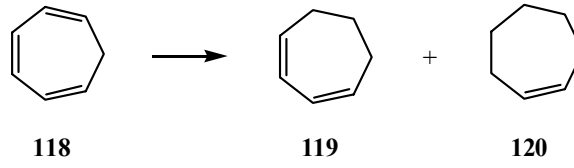
İndol (**116**) benzen ve pirrolün birbirine kenetlendiği bir yapıdır. İndol **Prosedür 1**'e göre indirgendir ve indirgeme ürünü **117** elde edildi. İndolde benzen halkası pirrole göre elektronca daha fakirdir. Bu indirgemedede benzen halkası tercih edilmiştir.



Şema 43

2.1.7. SHT'nin (Siklohepta-1,3,5-trien) İndirgenme Çalışmaları

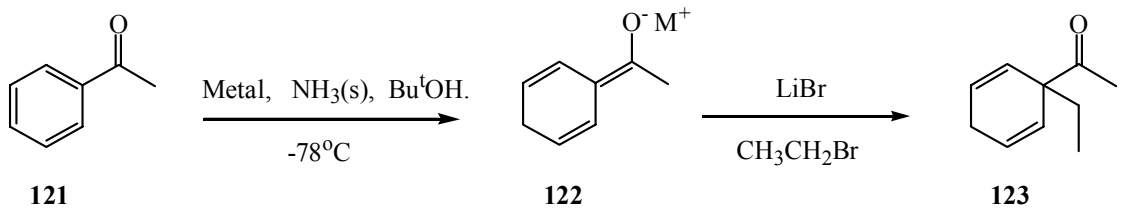
Sikloheptatrienin **Prosedür 1**'e göre, süre ve ekivalentler değiştirilmek suretiyle indirgenme çalışmaları yapıldı. Ancak reaksiyon ürünleri olarak sikloheptenin ana veya tek ürün olduğu ürün ve ürün karışımı elde edildi. Yan ürün olarak 1,3-sikloheptadienin oluştuğu gözlemlendi.



Şema 44

2.1.8. Benzilik Pozisyonda Oksijenin Olduğu Benzen Türevlerinin İndirgenmesi

Lüteratürde (Narisada ve Watanabe 1973) benzilik pozisyonunda keton grubunun bulunduğu asetofenon (**121**) molekülü sıvı amonyakta indirgenmiştir. İndirgenme ürünü olarak fonksiyonel grubun indirgenmediği, fonksiyonel grubun indirgenmiş karbona bağlı olduğu ve alkilasyonun fonksiyonel grubun bağlı olduğu karbondan geçtiği bir molekül elde edilmiştir.

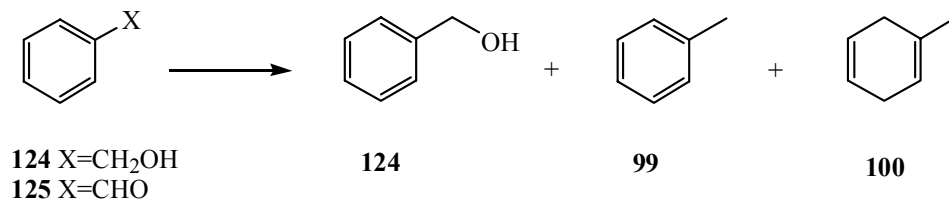


Şema 45

Benzilik pozisyonda HO- grubunun olduğu benzil alkol, HCO- grubunun bulunduğu benzaldehit ve ketonun bulunduğu benzofenon moleküllerinin indirgenmesi denendi. Bu moleküllerdeki benzilik pozisyonundaki oksijenli grupların, indirgemelerde nasıl davranacağını incelemek için indirgeme reaksiyonları yapıldı.

2.1.8.1. Benzil Alkol ve Benzaldehit İndirgenmeleri

Benzil alkol (**124**) ve benzaldehitin (**125**) indirgenmeleri **Prosedür 1**'e göre yapıldı. Reaktiflerin ekivalentlerine bağlı olarak aşağıdaki indirgenme ürünleri elde edildi.



Şema 46

Hem benzil alkolün hem de benzaldehitin indirgemelerinden oluşan 1-metil-1,4-sikloheksadienin (**100**) toluen üzerinden oluştuğu kabul edildi (şema 46).

2.1.8.2. Benzofenonun İndirgenmesi

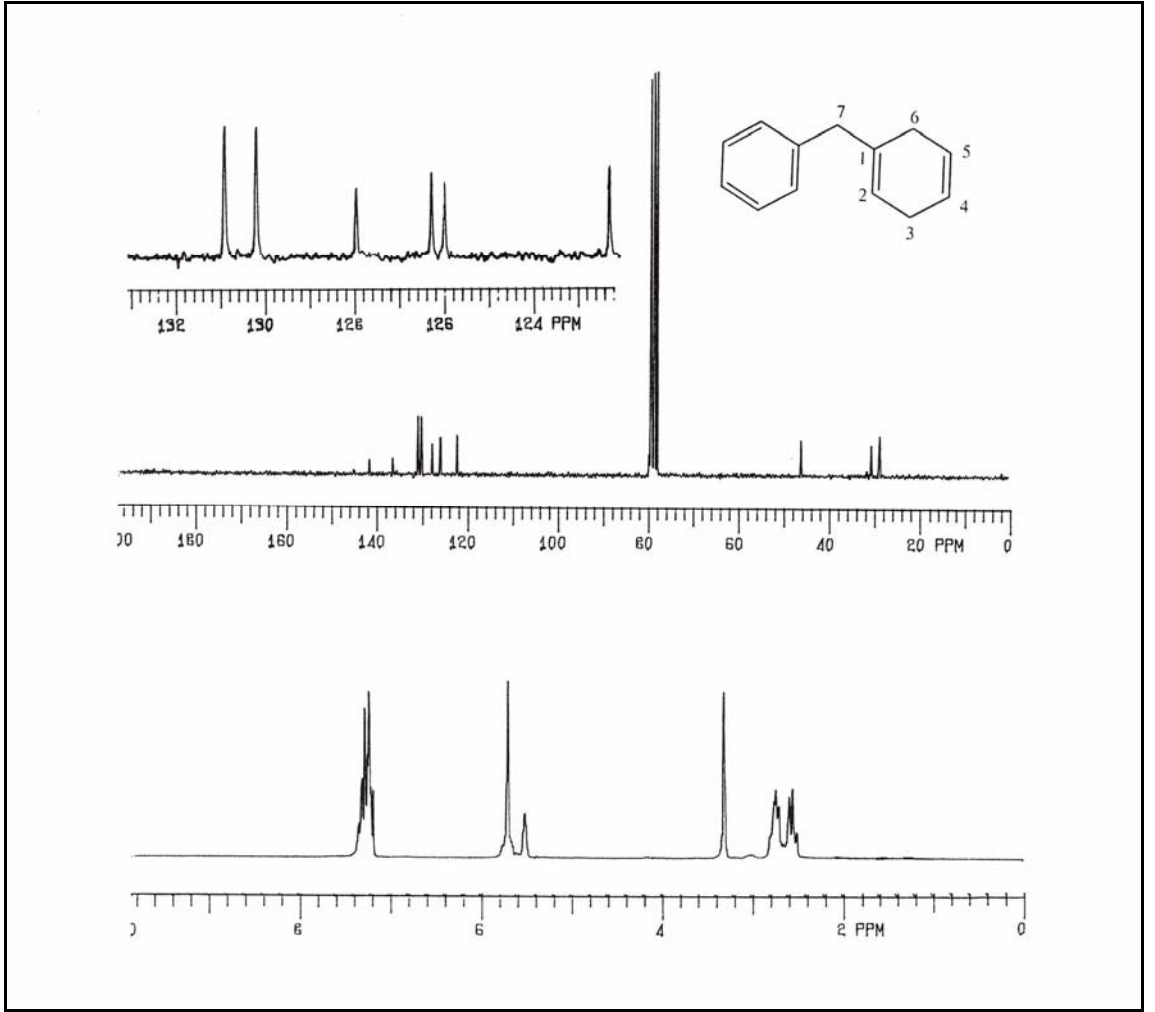
Benzofenonun farklı ekivalentlerde tersiyer butil alkol ve lityum alınarak ve süre değiştirilerek çeşitli şartlarda indirgenmesi denendi. Dört farklı indirgenme ürünü elde edildi.

Tablo 2.2.'den de görüleceği gibi lityum ve tersiyer butil alkol oranı arttıkça indirgenme oranı da artmaktadır. Benzofenonun (**126**) indirgenmesinden oluşan ürün karışımları kromatografik metotlarla ayrıldı.

Siklohekza-1,4-dienilmetil-benzenin (**128**) ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları şekil 2.1. de gösterilmiştir.

128'in ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm) spektrumunda 7.30-7.19 ppm de aromatik protonlar multiyet, 5.70 ppm de olefinik protonlar H₄ ve H₅ geniş singlet, 5.60 ppm de olefinik proton H₂ geniş singlet, 3.30 ppm de alifatik protonlar H₇ geniş singlet, 2.73-2.50 ppm de H₃ ve H₆ alifatik protonlar multiyet olarak rezonans olmaktadır.

Moleküldeki on çift bağ karbonu olefinik bölgede (141.72-122.30 ppm aralığında) on pik verirken alifatik karbonlar da alifatik bölgede üç pik vermektedir. Bu değerler ileri sürülen yapı ile uyum içerisindedir.



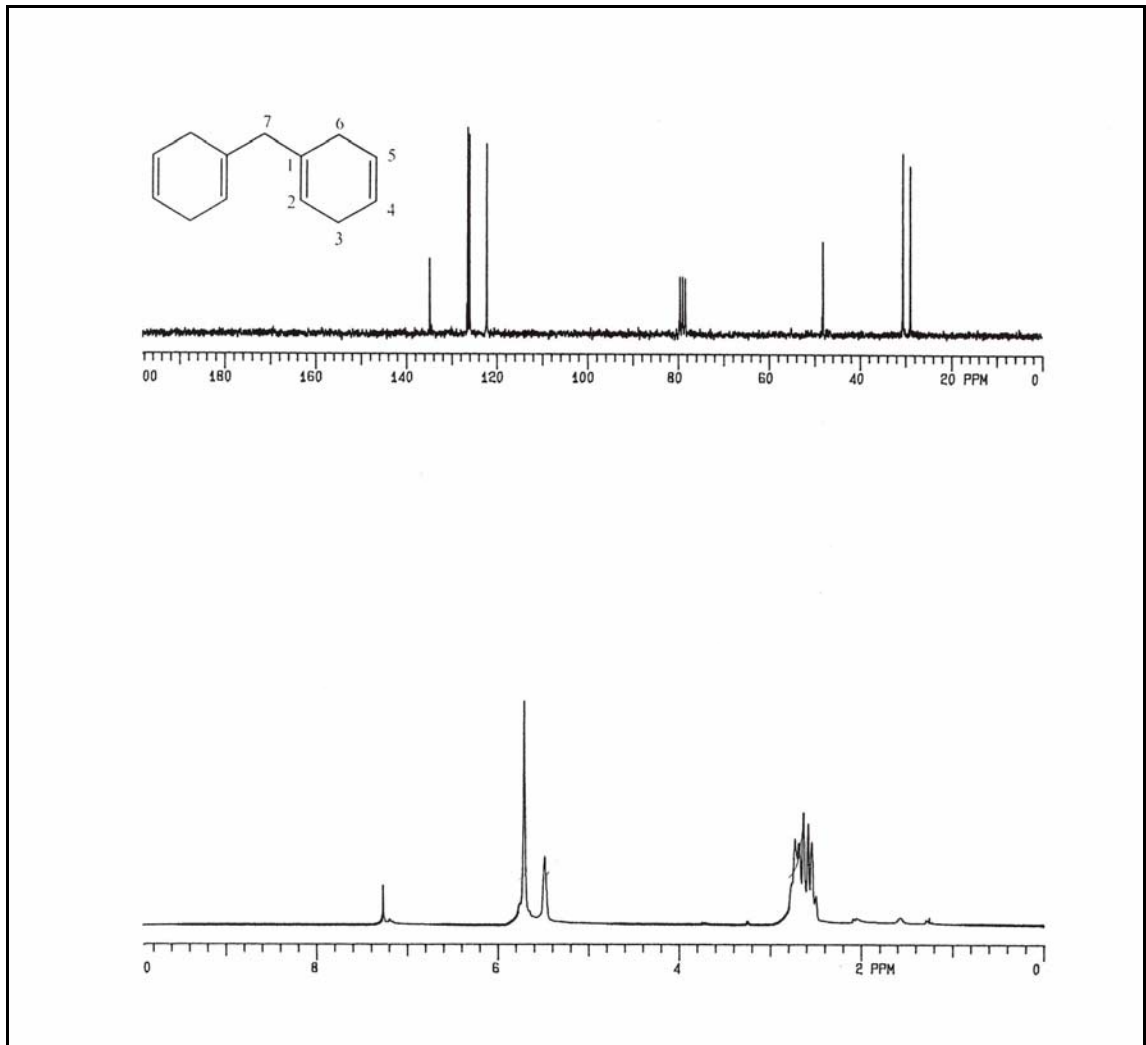
Şekil 2.1. 128'in 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3 - CCl_4)

129'un ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları şekil 2.2 de gösterilmiştir.

129'un ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm) spektrumunda 5.70 ppm de olefinik protonlardan H_4 ve H_5 geniş singlet, 5.48 ppm de diğer olefinik proton H_2 geniş singlet,

2.72-2.54 ppm de ise alifatik protonlar H₃, H₆ ve H₇ multiplet olarak rezonans olmaktadır.

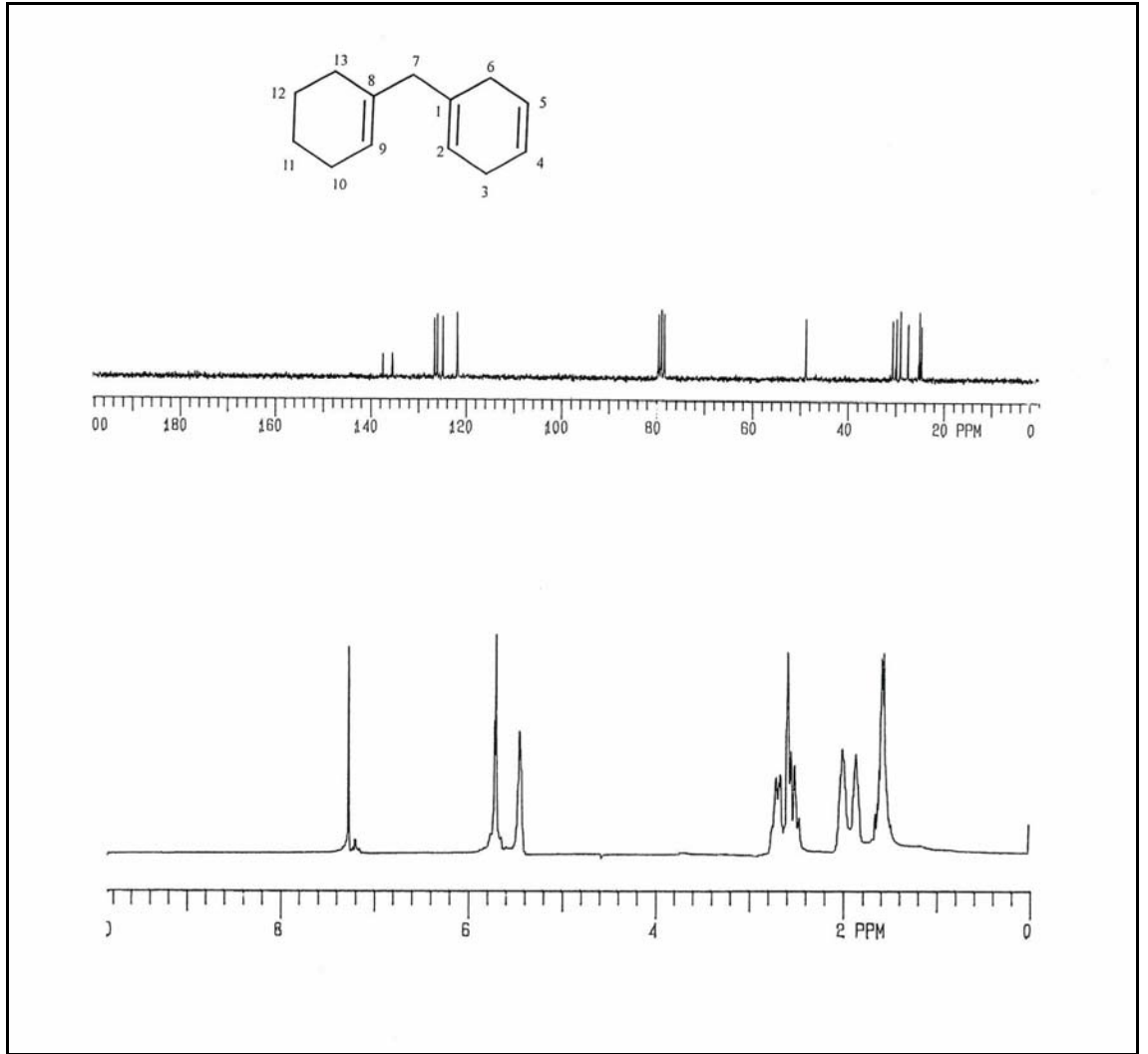
Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda olefinik bölgede biri kuarternere ait olmak üzere üç pik, alifatik bölgede de üç pik gözlenmektedir. Bileşiğin NMR spektrumlarına göre onun simetrik yapıda olduğu anlaşılmaktadır ve ileri sürülen yapıyla uyum içerisinde.



Şekil 2.2. 129'un 200 MHz ¹H-NMR ve 50 MHz ¹³C-NMR spektrumları (CDCl₃-CCl₄)

130'un ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları şekil 2.3. de gösterilmiştir.

130'un ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm) spektrumunda 5.71 ppm de olefinik protonlardan H_4 ve H_5 geniş singlet, 5.45 ppm de diğ er olefinik protonlar H_2 ve H_9 geniş singlet, 2.72-2.51 ppm de alifatik protonlardan H_3 , H_6 ve H_7 multiplet, 2.00-1.87 ppm de alifatik protonlar H_{10} , H_{13} multiplet, 1.67-1.52 ppm de alifatik protonlar H_{11} , H_{12} multiplet olarak rezonans olmaktadır.



Şekil 2.3. **130**'un 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3 - CCl_4)

130'un ^{13}C -NMR spektrumunda iki adeti kuarterner karbona ait olmak üzere altı adet pik olefinik bölgede ve yedi adet pik alifatik bölgede bulunmaktadır. Bile iğ in NMR

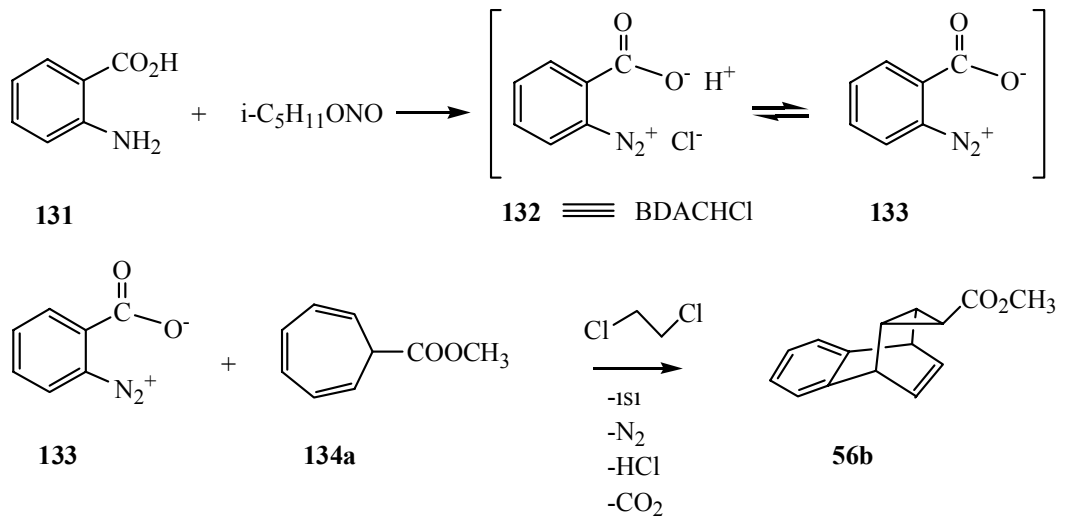
spektrumlarına göre üç çift bağ vardır. Bu bağlardan ikisi bir halkada biride diğer halkadadır. Dolayısıyla bir halka aşırı indirgenmiştir. Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda olefinik bölgede bulunan iki kuarterner karbona ait pikin bulunması en son indirgemedede daha az süstitüeli çift bağın indirgendiği anlaşılmaktadır. Muhtemelen indirgemedede önce izomerleşmeyle konjuge dien oluşmakta ve daha sonra da indirgeme gerçekleşmektedir.

Difenil metan bilindiğinden (satıldığından) dolayı spektrumu verilmemiştir. Benzofenonun indirgenmesinde keton veya hidroksil grubunun bulunduğu aromatik halka yada indirgenmiş halka(lar) içeren ürünlere rastlanamamıştır. Dolayısıyla bu reaksiyonlarda öncelikle fonksiyonel grupların indirgendiği anlaşılmıştır.

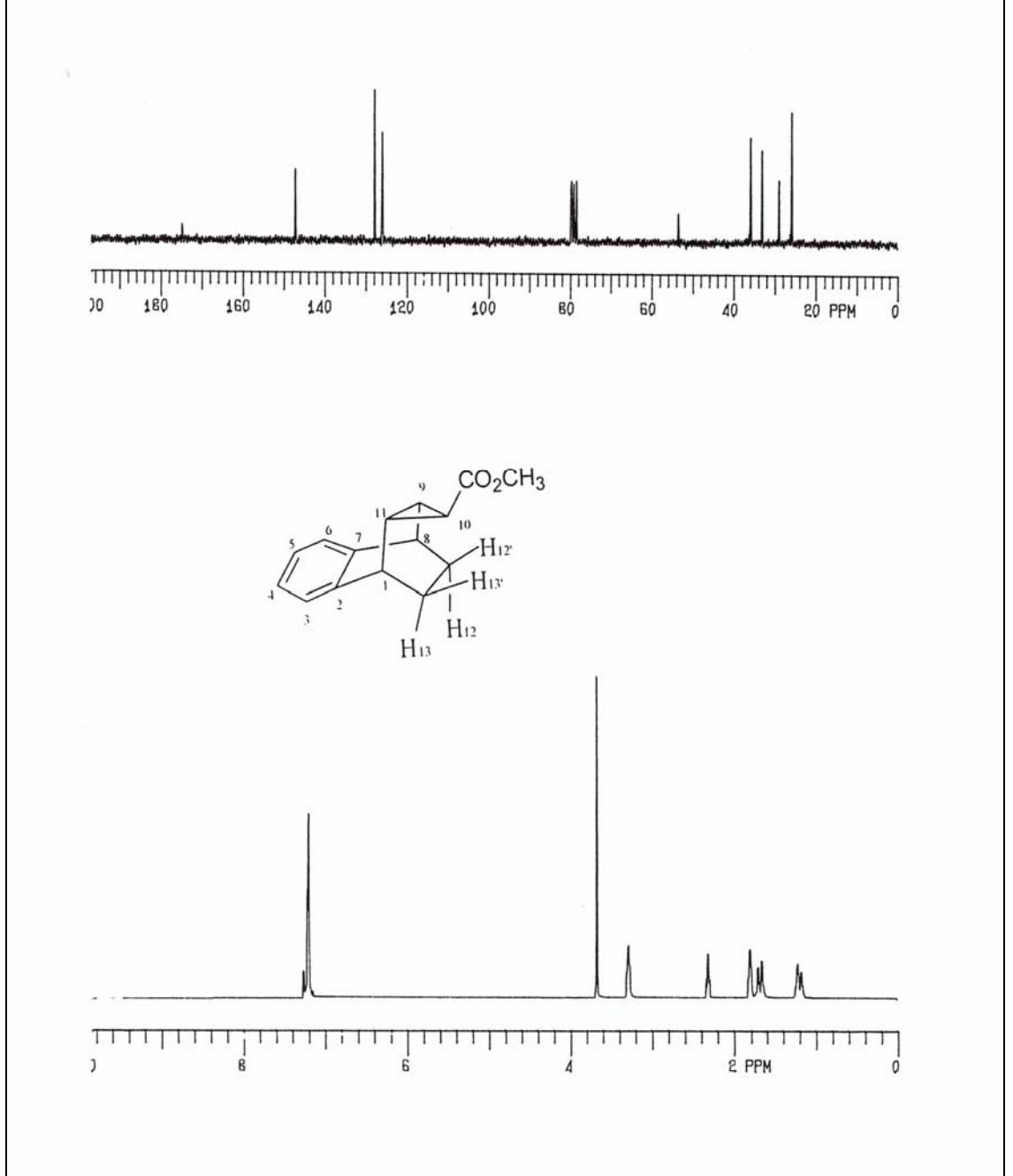
2.2. SİKLOPROPANLI BİSİKLIK SİSTEMLERDE DÜZENLENMELER

2.2.1. Ekso-7-karbometoksi-2,5-benzo-trisiklo[4.1.0]hepta-3-enin Sentezi

Hoffmann (1970) ve Günther (1970) sikloheptatrien-norkaradien (CHT-NOR) dengesi üzerine yaptıkları çalışmalarda sikloheptatrienin C-7 pozisyonundaki süstitüentin elektron çekici grup (CN, COOR, CHO) ise dengeyi NOR tarafına; elektron verici grup ise (OR, NH₂) dengeyi sikloheptatrien tarafına kaydırıldığını göstermiştir. Menzek ve Balcı (1993) sikloheptatrien-norkaradien (CHT-NOR) dengesini incelemeleri sırasında moleküler düzenlemeler için de oldukça ilginç bir molekül **56b**'yi sentezlemişlerdir. Menzek (2000) **56b**'deki moleküler düzenlenmeleri incelemek amacıyla karboksil grubunu indirgeyerek **65a**'yı elde etmiş ve SOCl₂ ile reaksiyonunu yaparak düzenlenme ürünleri **71a** ve **72a**'yı ve düzenlenmeye uğramamış ürün **65b**'yi elde etmiştir. Tarafımızdan ürünler üzerine izole çift bağın etkisini incelemek amacıyla **56b** sentezlendi. İzomil nitritin antranilik asit ile asidik ortamda reaksiyonundan benzendiazonyum karboksilat hidroklorür (BDACHCl) tuzu elde edildi. Oluşan (BDACHCl) tuz ile 1,2-diklor etan içerisinde 7-karboksimetilsikloheptatrienin (**134a**) reaksiyonundan ekso-7-karbometoksi-2,5-benzo-trisiklo[4.1.0]hepta-3-en (**56b**) elde edildi (Menzek ve Balcı 1993, Balcı *et al.* 1994, Menzek 2000).

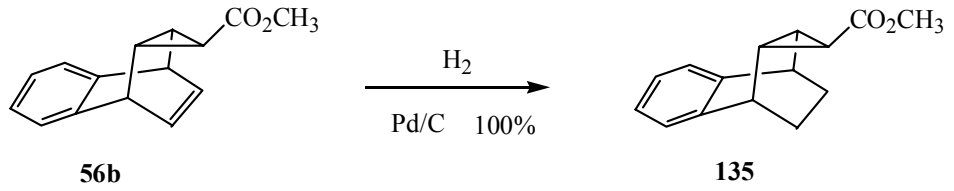


2.2.2. 1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-ekso-metil tetrasiklo[6.3.0^{2.7}.0^{9.11}] trideka-2,4,6-trien-10-karboksilatın (135) Sentezi

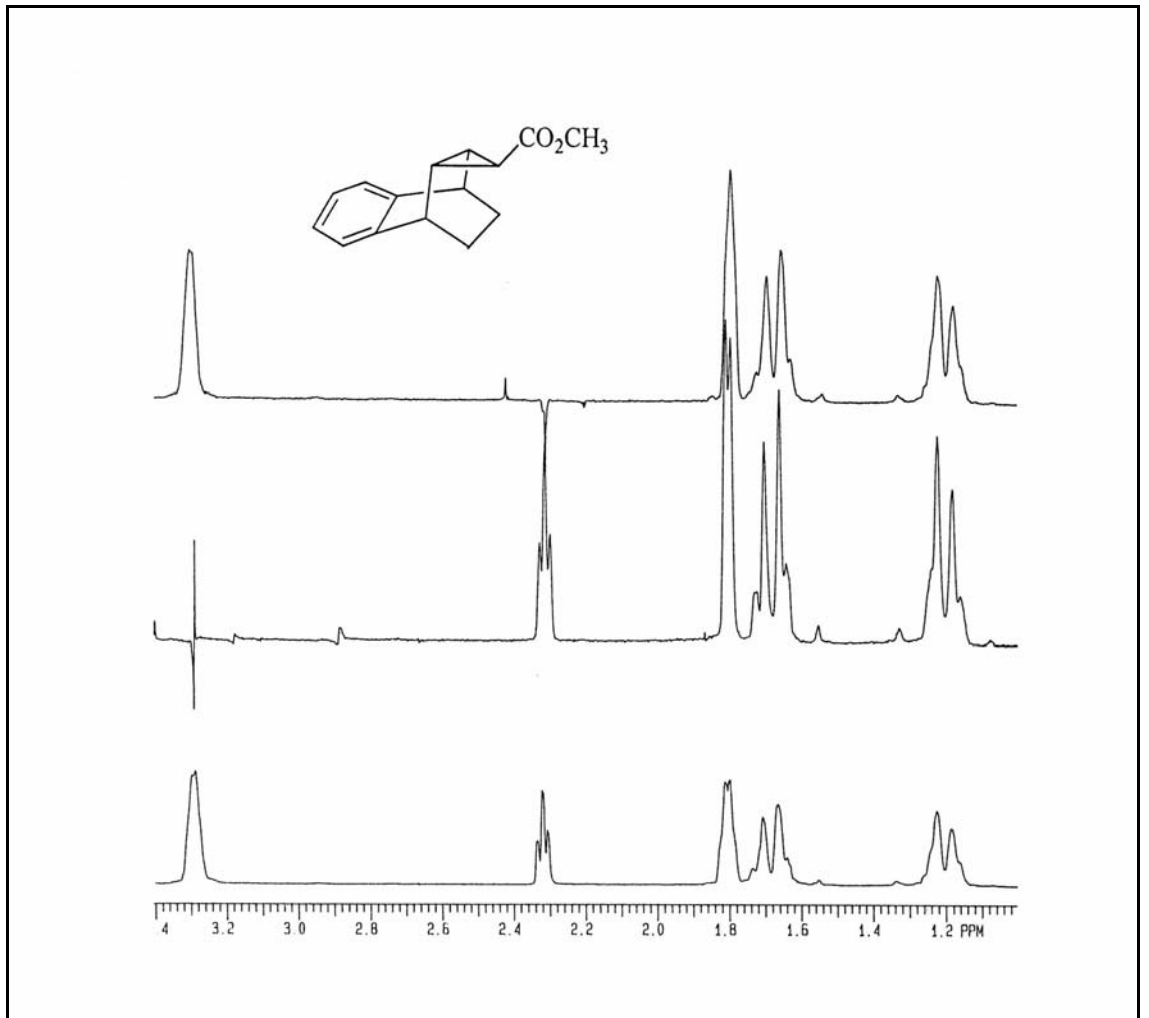


Şekil 2.4. 135'in 200 MHz ¹H-NMR ve 50 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃-CCl₄)

56b'nin etilasetatdaki çözeltisi Pd/C eştiğinde katalitik hidrajenasyonla indirgendi. Tek ürün olarak 1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-ekso-metil tetrasiklo[6.3.0^{2.7}.0^{9.11}] trideka-2,4,6-trien-10-karboksilat **135** elde edildi.



Şema 48



Şekil 2.5. **135**'in 200 MHz ¹H-NMR ve Çift rezonans spektrumları (CDCl₃-CCl₄)

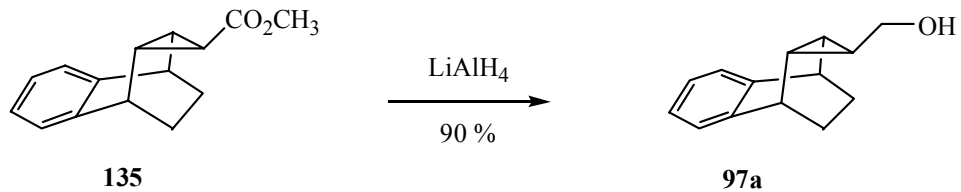
1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-ekso-metil tetrasiklo[6.3.0^{2.7}.0^{9.11}]trideka-2,4,6-trien-10-karboksilatın (**135**) ¹H-NMR spektrumu şekil 2.4. de görülmektedir. Aromatik protonlar 7.21 ppm de singlet, metoksi protonları 3.68 ppm de singlet, köprübaşı protonları 3.29 ppm de multipler, siklopropan uç protonu 2.32 (*J*=2.57 Hz) ppm de triplet, siklopropan protonları 1.81 ppm de multipler, iki metilenik protonlar 1.72-1.64 ppm ler arasında AA'BB' sisteminin AA' kısmı, geniş dublet olarak rezonans olmaktadır. Diğer iki metilenik protonda 1.2 ppm civarında AA'BB' sisteminin BB' kısmını geniş dublet olarak vermektedir.

Şekil 2.5. de görüleceği gibi 3.29 ppm deki pik ısıtıldığında 2.32 deki pik hariç alifatik bölgedeki diğer piklerde değişimler gözlenirken 2.32 deki pik ısıtıldığında yalnızca 1.82 ppm deki pikte değişiklik gözlenmektedir. Bu verilerde ileri sürülen yapıyı desteklemektedir

¹³C-NMR Spektrumunda karbonil grubu (CO) 174.93 ppm de, kuarterner karbonlar 147.29 ppm de, aromatik karbonlar 127.97 ve 126.01 ppm lerde, (OCH₃) karbonu 53.06 ppm de ve 4 alifatik karbon alifatik bölgede rezonans olmaktadır.

2.2.3. 1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-ekso-tetrasiklo[6.3.0^{2.7}.0^{9.11}]trideka-2,4,6-trien-10-metanolün (**97a**) Sentesi

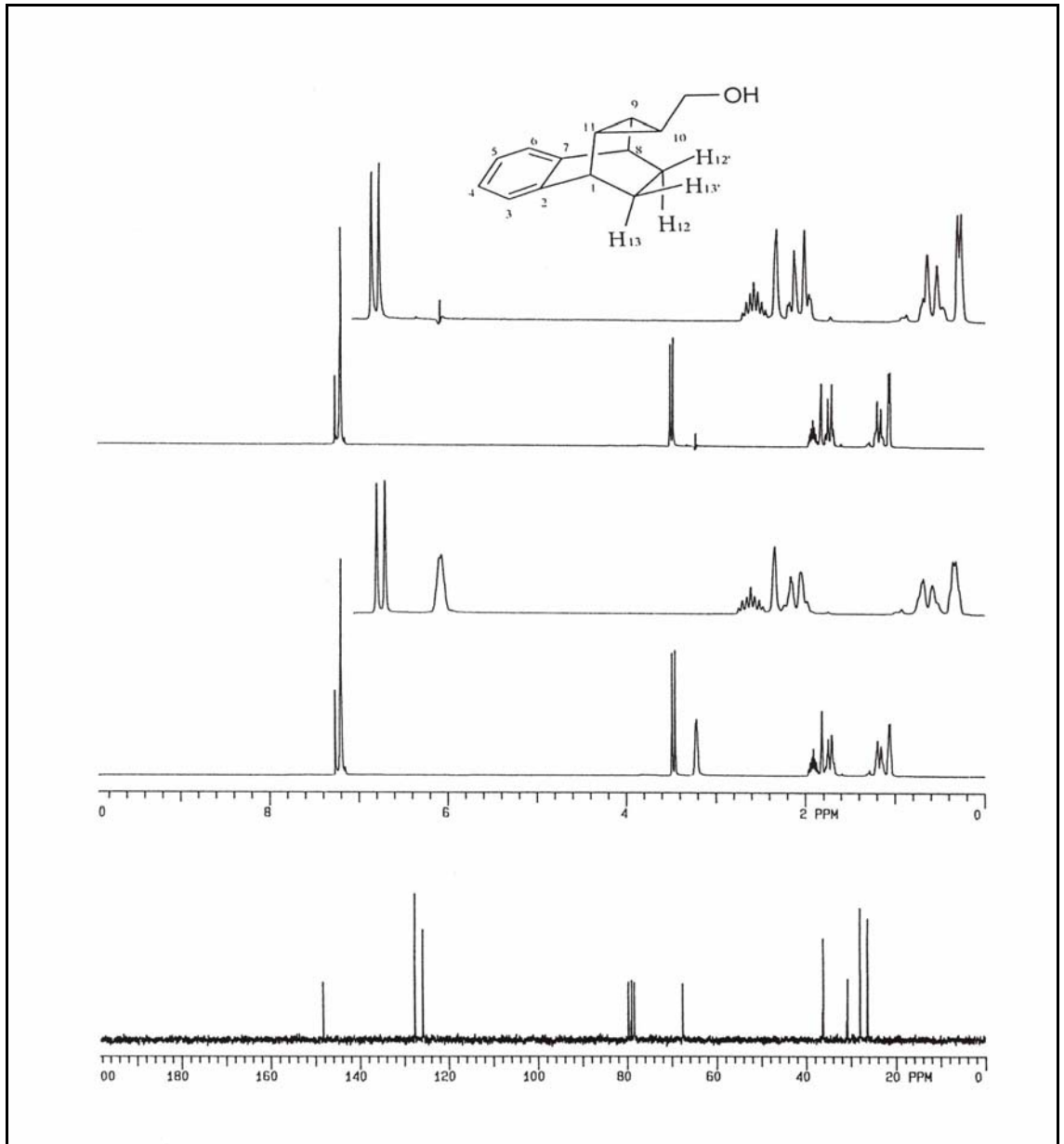
Manyetik olarak karıştırılan **135**'in tetrahidrofuran içerisindeki çözeltisi lityum alüminyum hidrür ile indirgendi. Alkol **97a** renksiz viskoz sıvı olarak elde edildi.



Şema 49

1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-ekso-tetrasiklo[6.3.0^{2.7}.0^{9.11}]trideka-2,4,6-trien-10-metanolün (**97a**) ¹H-NMR spektrumları Şekil 2.6. de görülmektedir. Aromatik protonlar

7.20 ppm de singlet, hidroksilin bağı olduğu metilenik protonlar 3.49 ($J= 6.39$ Hz) ppm de dublet, köprü başı protonları 3.22 ppm de multipler, CH_2OH 'ın bağı olduğu siklopropan protonu 1.91 ($J=6.39, 3.04$ Hz) ppm de tripletin tripleti, hidroksi protonu 1.82 ppm de geniş singlet ve etano köprüsüne ait protonlar bir AA'BB' sistemi vermektedir.



Şekil 2.6. Alkol **97a**'nın 200 MHz ^1H -NMR, ışınlandırılmış ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları ($\text{CDCl}_3\text{-CCl}_4$)

Sistemin AA' kısmı 1.77-1.68 ppm ler arasında ve BB' kısmı, 1.28-1.13 ppm ler arasında geniş dubletler olarak rezonans olmaktadır. Diğer siklopropan protonları 1.06 ppm de multipler olarak rezonans olmaktadır.

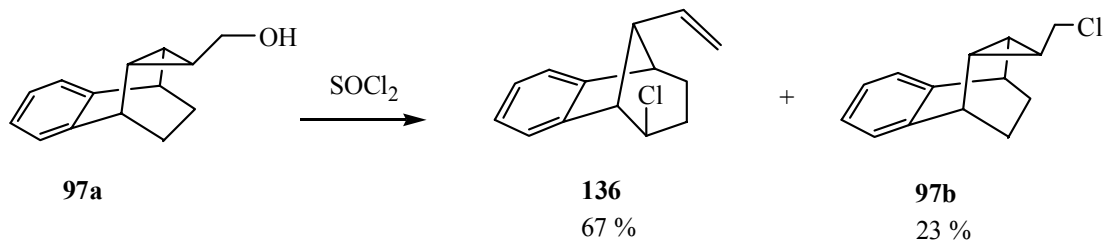
Ayrıca 3.22 ppm deki pik çift rezonans yapıldığı zaman AA'BB' sistemi olarak görünen piklerle 1.06 daki pikte (multipler dublete dönüştüğü) değişme gözlenmektedir. Dolayısıyla çift rezonans yapılan pikin köprü başı protonlarına (1 ve 8 nolu karbonlara bağlı protonlarına), AA'BB'sistemi olarak görünen piklerin metilenik protonlarına, 1.06 daki pikinde siklopropan protonlarına ait olduğu anlaşılmaktadır.

¹³C-NMR spektrumunda aromatik karbonlardan kuarterner karbonlar 148.33 ppm de, diğer aromatik karbonlar 127.68 ve 125.82 ppm lerde, (CH₂OH) karbonu 67.57 ppm de ve 4 alifatik karbon alifatik bölgede rezonans olmaktadır. Spektroskopik veriler ileri sürülen yapı ile uyum içindedir.

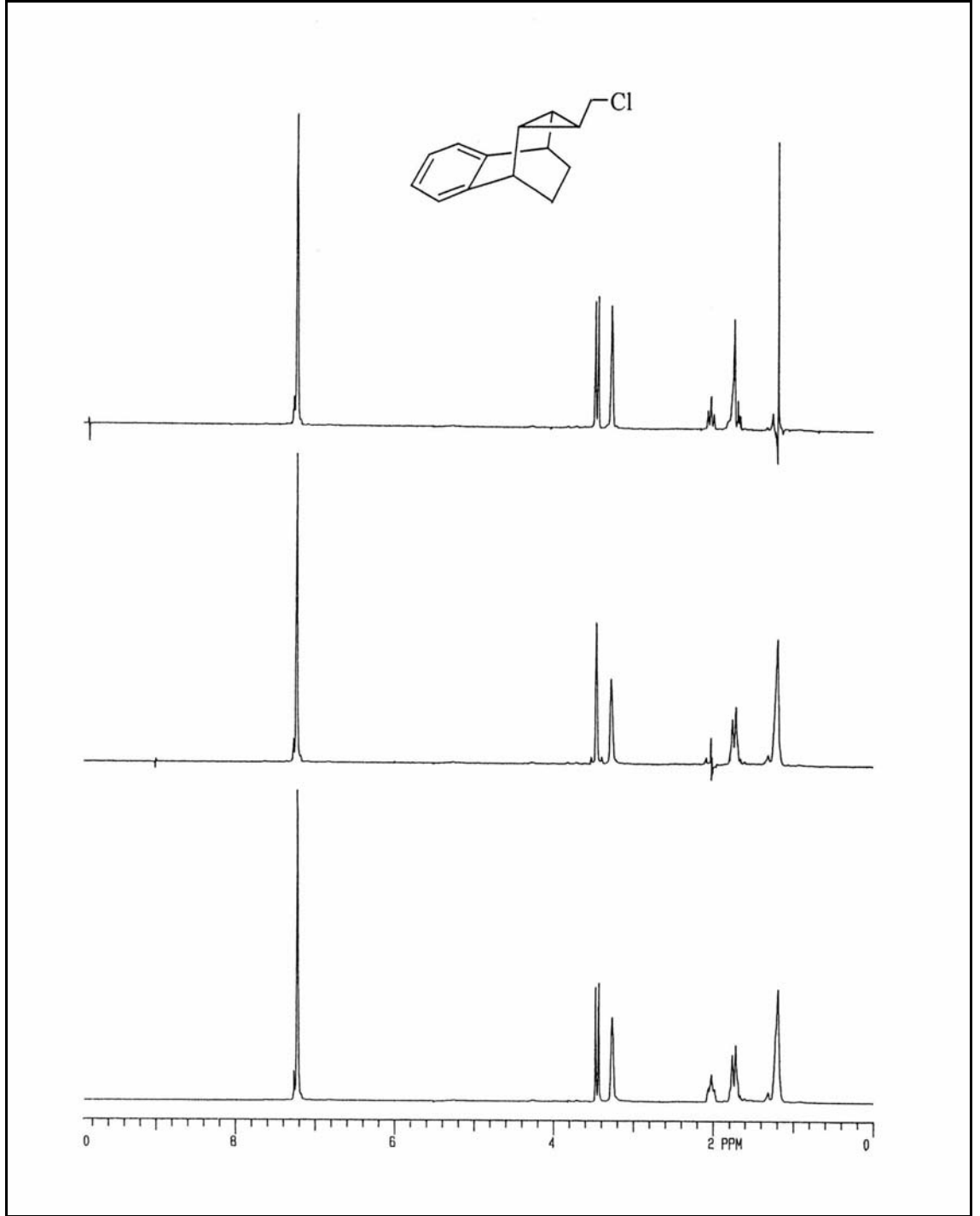
2.2.4. 1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-ekso-tetrasiklo[6.3.0^{2.7}.0^{9,11}]trideka-2,4,6-trien-10-metanol (97a) ile SOCl₂'nin reaksiyonu

Alkol **97a**'nın oda sıcaklığında SOCl₂ reaksiyonu yapıldı. Reaksiyon ürünü kolonda hekzan ile elüe edildi. Bu işlemler sırasında iki ürün izole edildi.

Şekil 2.7. ve Şekil 2.9. da bu iki klorürün NMR spektrumlarından görüleceği gibi bu ürünlerden biri simetrik diğeri ise simetrik olmayan yapıya sahiptir. Simetrik olmayan ürün düzenlenmiş klorür iken simetrik olan ürün düzenlenmemiş üründür.



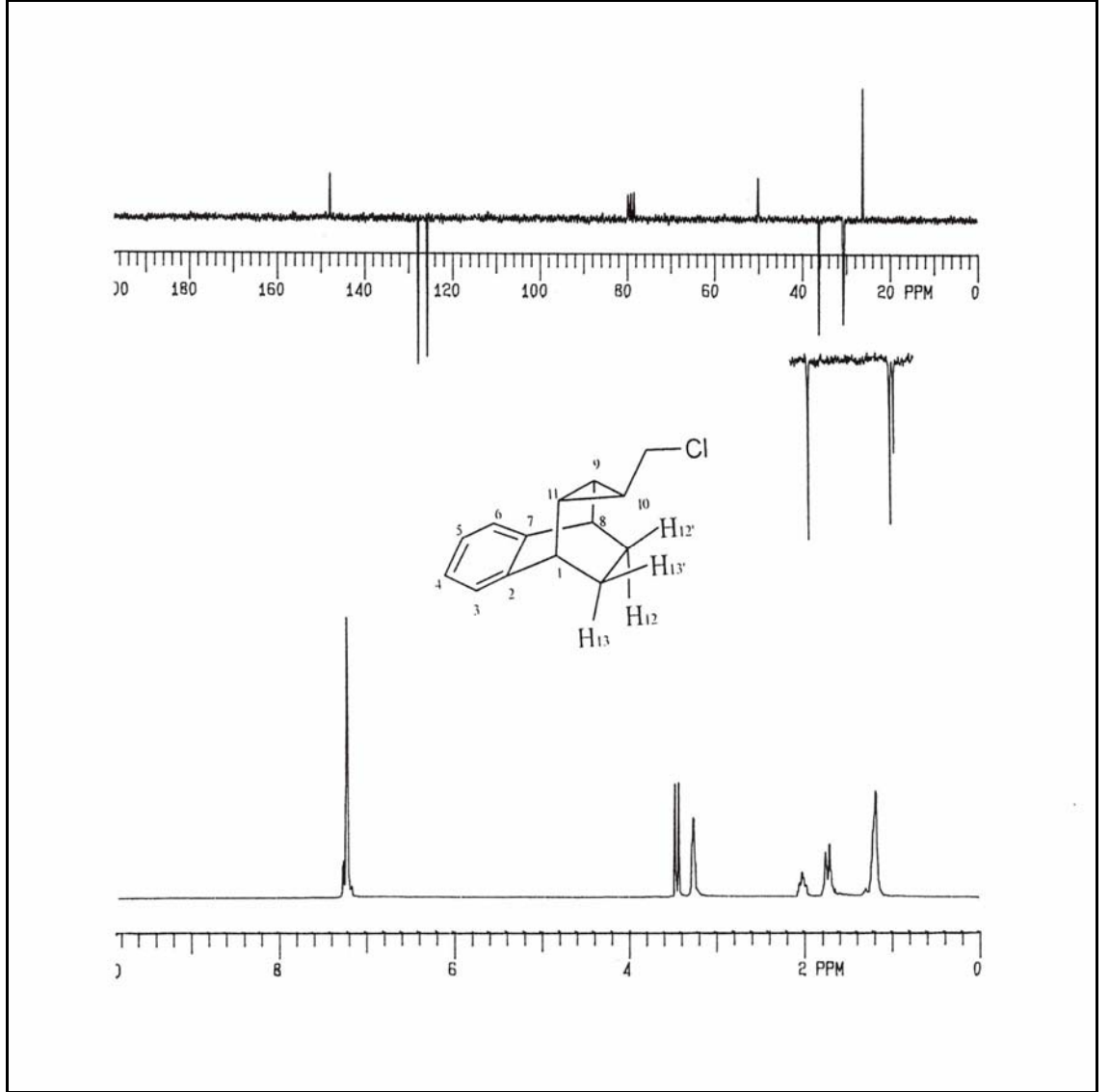
Şema 50



Şekil 2.7. Klorür **97b**'nin 200 MHz ¹H-NMR ve çift rezonans spektrumları (CDCl₃-CCl₄)

Düzenlenmemiş klorür **97b**'nin ¹H-NMR ve ışınlandırılmış spektrumu Şekil 2.7. de görülmektedir. Bu spektrumda aromatik protonlar 7.22 ppm de geniş singlet olarak rezonans olmaktadır. 2.05-1.98 ppm arasında ki multiplet çift rezonans yapıldığında 3.45 ppm deki pik (dubletten singlete) ve 1.31-1.19 ppm

arasındaki multipler (pik kalınlığı hafif azalırken) değişirken, 1.31-1.19 ppm arasındaki multipler çift rezonans yapıldığında 2.05-1.95 ppm arasındaki (multipler triplete) ve 3.26 ppm'deki pik (kalınlığında az miktarda azalma) değişmektedir.



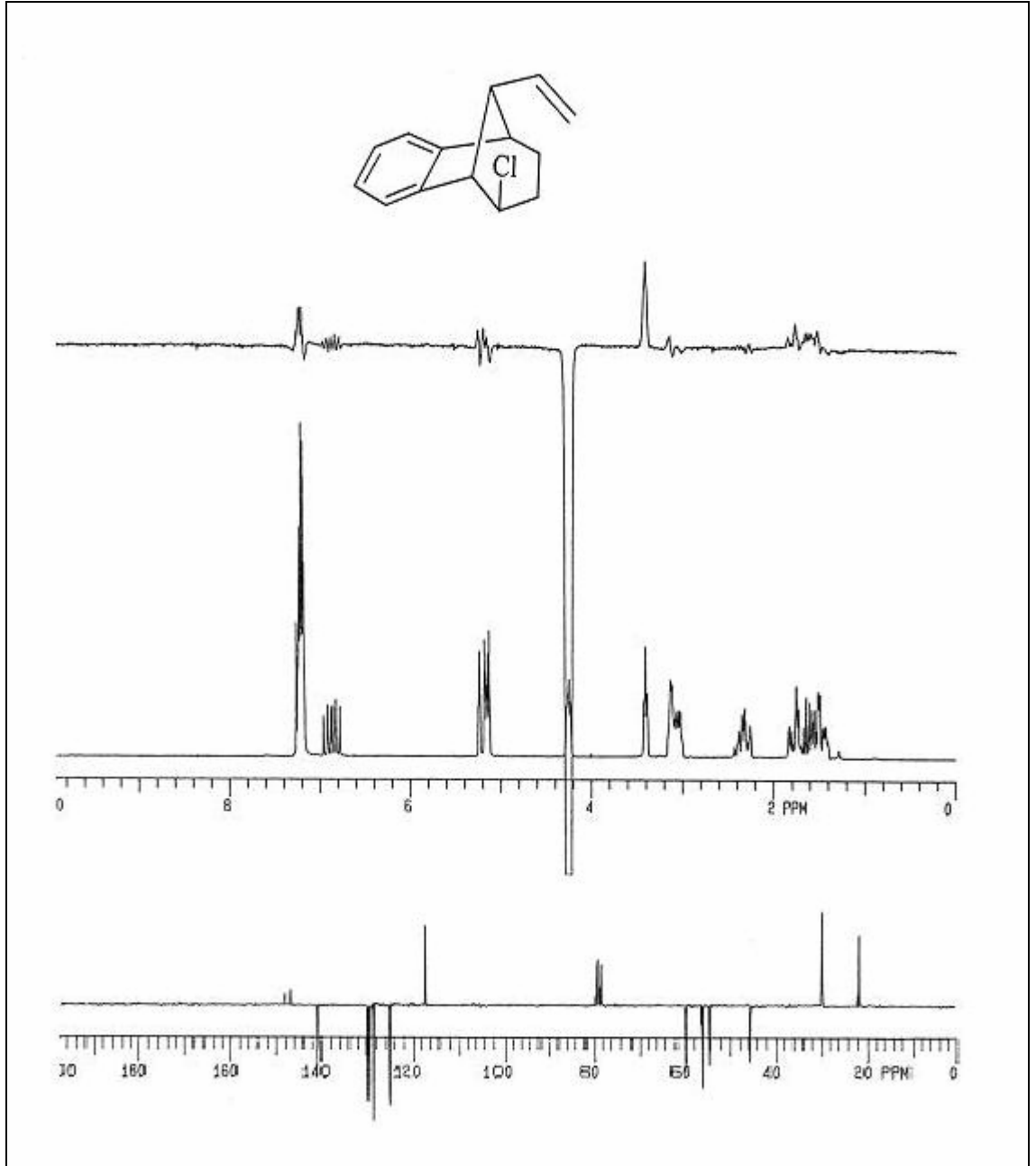
Şekil 2.8. Klorür **97b**'nin 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları ($\text{CDCl}_3\text{-CCl}_4$)

Dolayısıyla klorün bağlı olduğu metilenik protonlar 3.45 ppm'de dublet, köprü başı protonları 3.26 ppm'de multipler ve siklopropan uç protonu 2.05-1.98 ppm'de multipler vermektedir. Etano köprüsüne ait metilenik protonların ikisi 1.76-1.69 ppm'de geniş dublet olarak rezonans olurken, diğer iki metilenik protonlar ve siklopropan protonları 1.31-1.19 ppm'de çıkışarak multipler vermiştir.

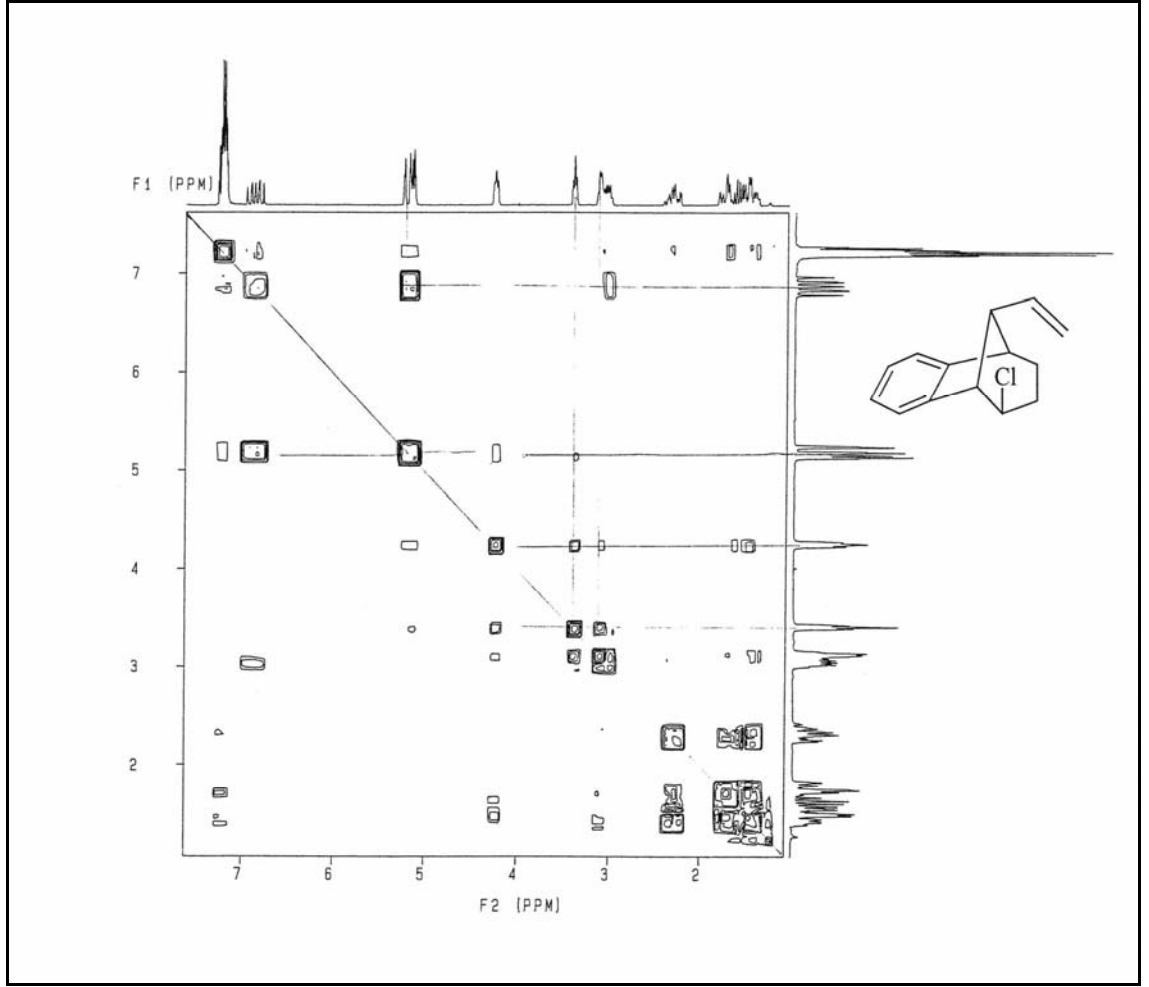
Düzenlenmemiş klorür **97b**'nin ^{13}C -NMR Spektrumunda 147.97 ppm de aromatik kuarterner karbonlar, 127.81 ve 125.91 ppm lerde diğer aromatik karbonlar, 50.21 ppm de klorun bağlı olduğu karbon (CH_2Cl) rezonans olmaktadır. Diğer dört alifatik karbon ise alifatik bölgede rezonans olmaktadır.

Düzenlenmiş klorür **136**'nın ^1H -NMR Spektrumu Şekil 2.9. da görülmektedir. 4.25 ppm deki pik NOE yapıldığında 3.41 ppm deki pikte ve çok azda 7.27-7.16 ve 1.82-1.40 ppm aralıklarındaki pik gruplarında bir artış gözlenmektedir. NOE yapılan 4.25 ppm deki multiplet klorun bağlı olduğu karbondaki protona, 3.41 ppm deki pik de CHCl ye komşu karbondaki köprü protona aittir. Aromatik protonlar 7.27-7.16 ppm ler arasında multiplet, olefinik protonlardan köprüye yakın olanı 6.87 ($J= 8.65, 16.93, 10.26$ Hz) ppm de dubletin dubletin dubleti, terminal olefinik protonlar ise 6.96-6.78 ppm ler arasında multiplet vermiştir. ClCH protonu 4.25 ppm de multiplet, köprübaşı protonu 3.41 ppm de (CH-CHCl) multiplet, köprü protonu 3.12 ppm de multiplet, diğer köprübaşı protonu 3.04 ppm de multiplet, metilenik proton 3.00-2.24 ppm de multiplet, metilenik protonlar 1.82-1.40 ppm ler arasında multiplet olarak rezonans olmaktadır.

Klorür **136**'nın APT ^{13}C -NMR spektrumu şekil 2.9. da görülmektedir. İki kuarterner aromatik karbon 148.34 ve 147.03 ppm de pozitif olarak rezonans olmaktadır. Alifatik bölgedeki altı karbondan ikisi metilenik karbon 29.92 ve 21.92 ppm de pozitif sinyal vermektedir. Ayrıca klorür **136**'nın şekil 2.10 de COSY spektrumu görülmektedir. Bu spektrumdan belirtilen protonların birbirlerine komşu ve etkileşen protonlar olduğu görülmektedir.

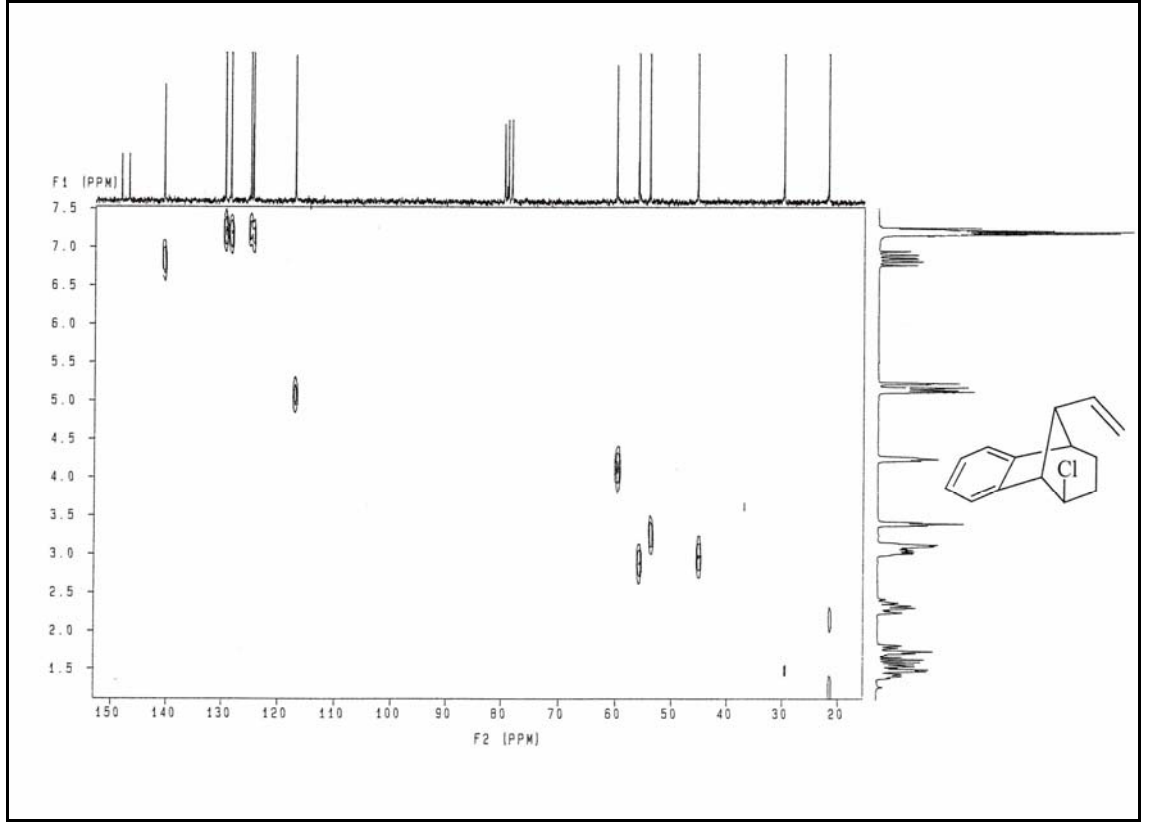


Şekil 2.9. Klorür **136**'nın 200 MHz ^1H -NMR ve NOE ve APT spektrumları (CDCl_3 - CCl_4)



Şekil 2.10. Klorür **136**'nın 200 MHz ^1H -NMR COSY spektrumu ($\text{CDCl}_3\text{-CCl}_4$)

Klorür **136**'nın HETCOR spektrumu Şekil 2.11. de görülmektedir. Aromatik CH karbonları sırayla 129.67, 128.68, 125.12, 124.75 ppm lerde, olefinik CH 140.72 ppm de, metilenik CH 117.24 ppm de, CHCl 60.04 ppm de, köprü başı ve köprü protonları 56.17, 54.13, 45.53 ppm lerde, metilenik karbonların ise 29.92 (CH_2), 21.92 (CH_2) ppm lerde rezonans olmaktadır.



Şekil 2.11. Klorür **136**'nın HETCOR (200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR) spektrumu ($\text{CDCl}_3\text{-CCl}_4$)

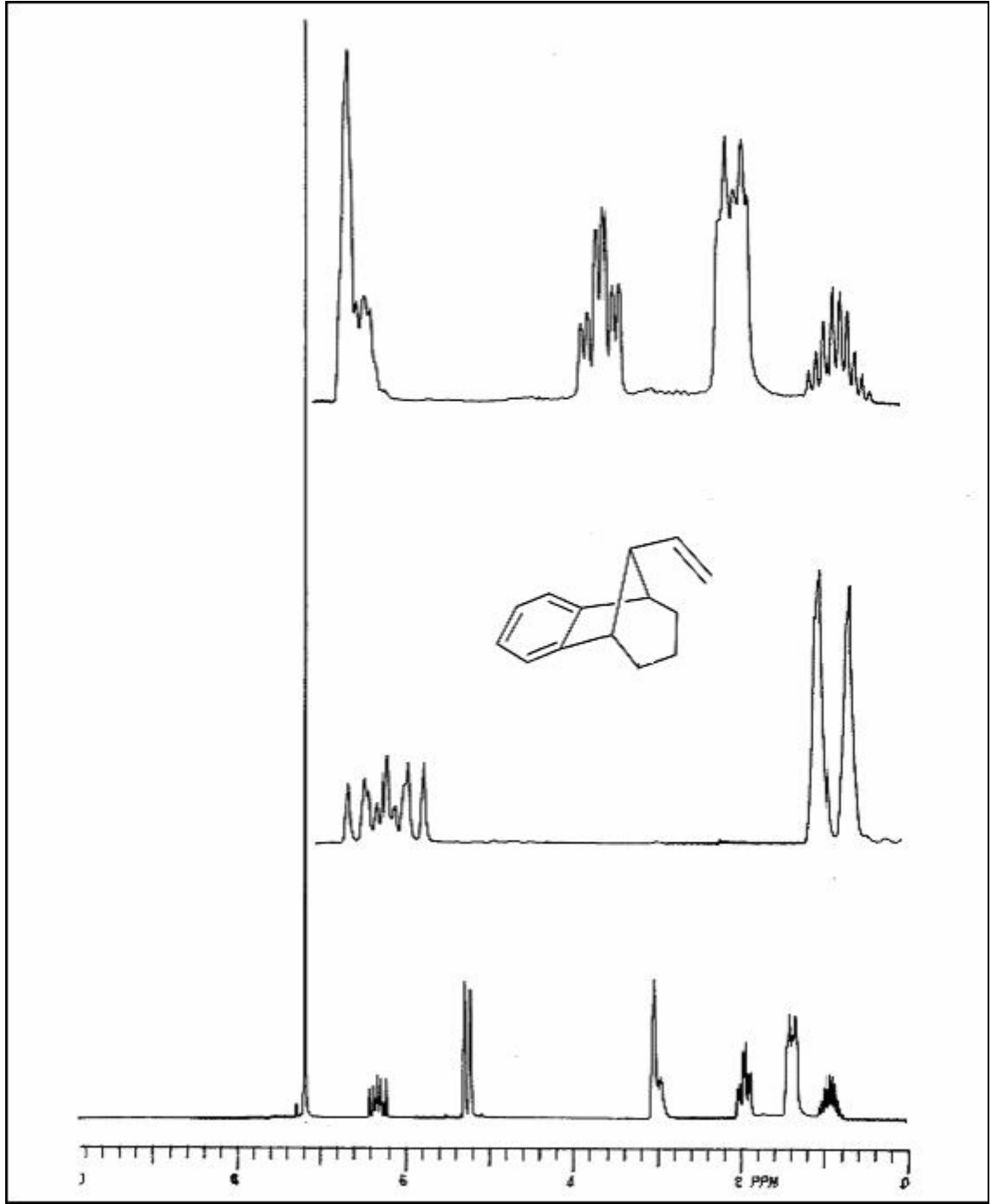
2.2.5. 1R(S), 8S(R), 9R(S), 11S(R)-anti-12-viniltrisiklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6-trienin (**137**) Sentezi :

2.2.5.1. Önemi :

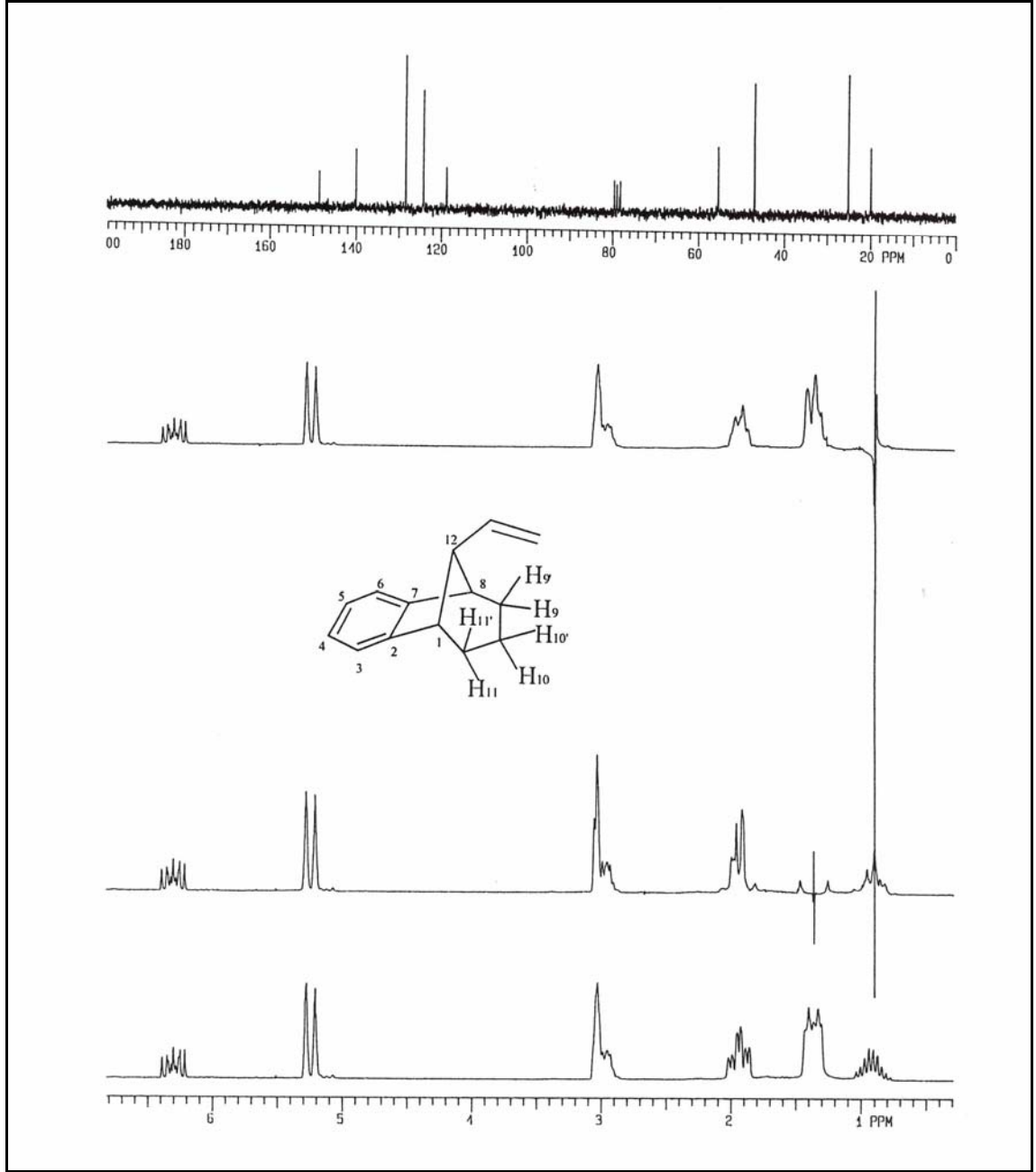
Düzenlenme ürününün yapısından emin olmak için molekülde bulunan halojen, Na/ Bu^tOH 'lü ortamda indirgenirse, simetrik bir alken elde edilecektir. Dolayısıyla aşağıdaki alken yapıldı ve elde edilen alkenin simetrik olduğu belirlendi.

2.2.5.2. Klorür **136**'nın Na / Bu^tOH ile indirgenmesi

Ekso-klorür **136**'nın yapısını desteklemek için; bu moleküldeki Cl atomu Na/Bu¹OH ile eter içerisinde indirgenmeye tabii tutuldu. Reaksiyon sonucunda renksiz sıvı olan olefin **137** % 63 verimle elde edildi.



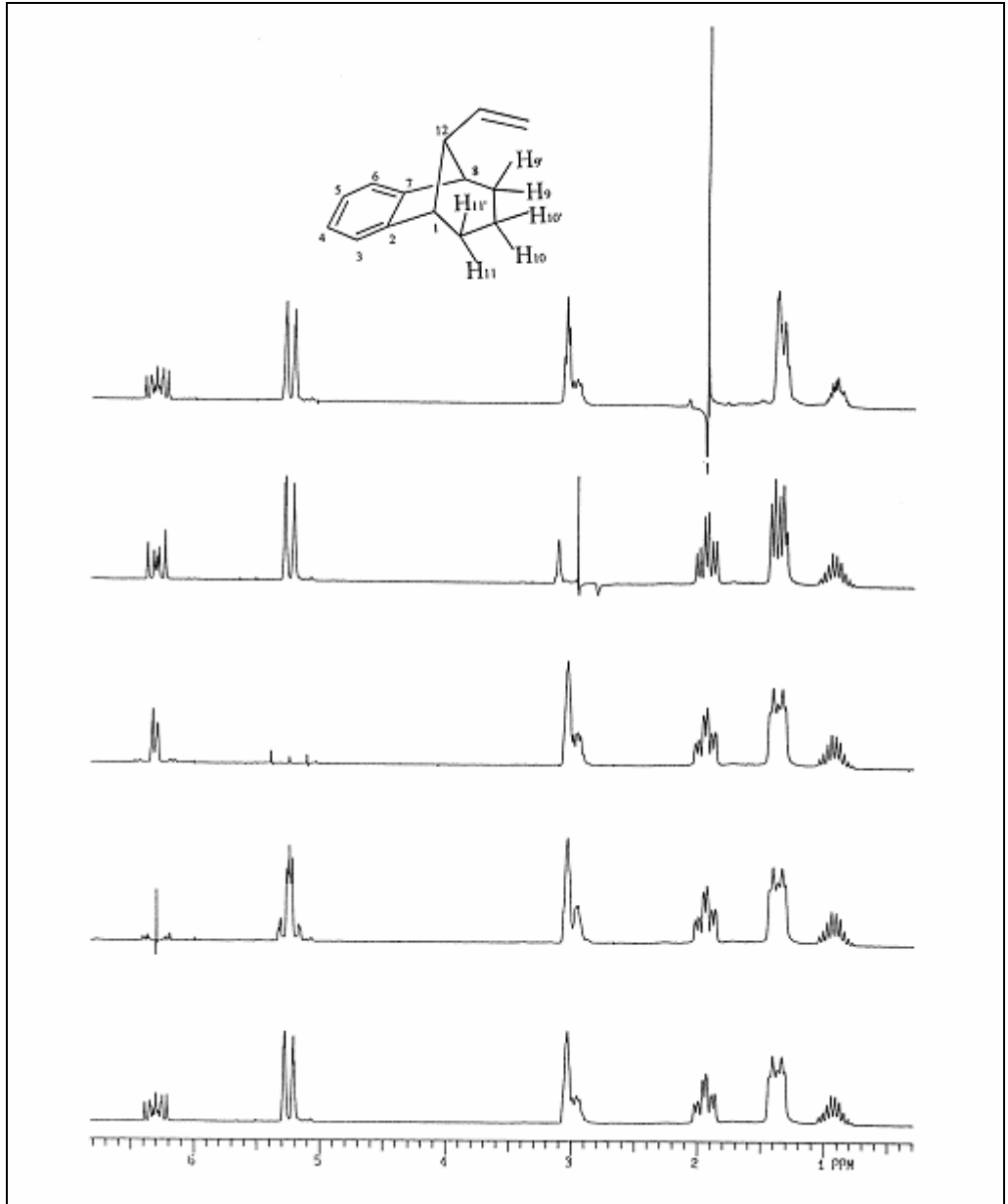
Şekil 2.12. **137**'nin 200 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃-CCl₄)



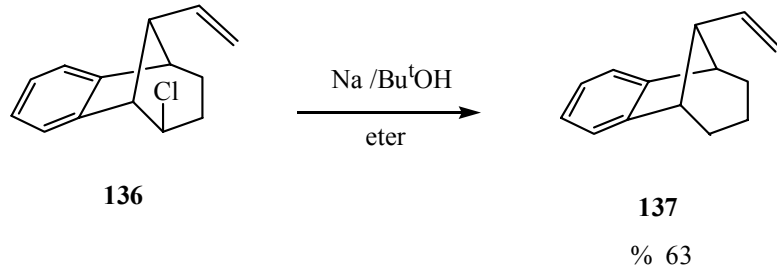
Şekil 2.13. **137**'nin 200 MHz ^1H -NMR, ışınlandırılmış ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları ($\text{CDCl}_3\text{-CCl}_4$)

Olefin **137**'nin ^1H -NMR (200 MHz) ve Çift Rezonans spektrumları şekil 2.12., 2.13. ve 2.14. de ^{13}C -NMR (50 MHz) şekil 2.13. de görülmektedir. Bu NMR verilerinden de görüleceği gibi molekülde bir simetri mevcuttur. 2.02 ile 0.84 ppm arasında bulunan üç pik grubu ayrı ayrı çift rezonans yapıldığında bu pik gruplarında değişme

olurken 2.02-1.86 ile 1.43-1.30 ppm lerde çift rezonans yapıldığında 3.00 ppm civarındaki pik gruplarında az miktarda değişme gözlenmektedir. 6.3 ppm civarındaki pik grubunda da çift rezonans yapıldığında 5.25 ve 3.00 ppm civarındaki pik gruplarında değişimler gözlenmektedir. Bu değişimler dikkate alındığında molekülde bulunan protonlar ileride belirtildiği gibi pik verdiği kabul edildi.



Şekil 2.14. 137'nin 200 MHz ^1H -NMR, Çift Rezonans spektrumları ($\text{CDCl}_3\text{-CCl}_4$)



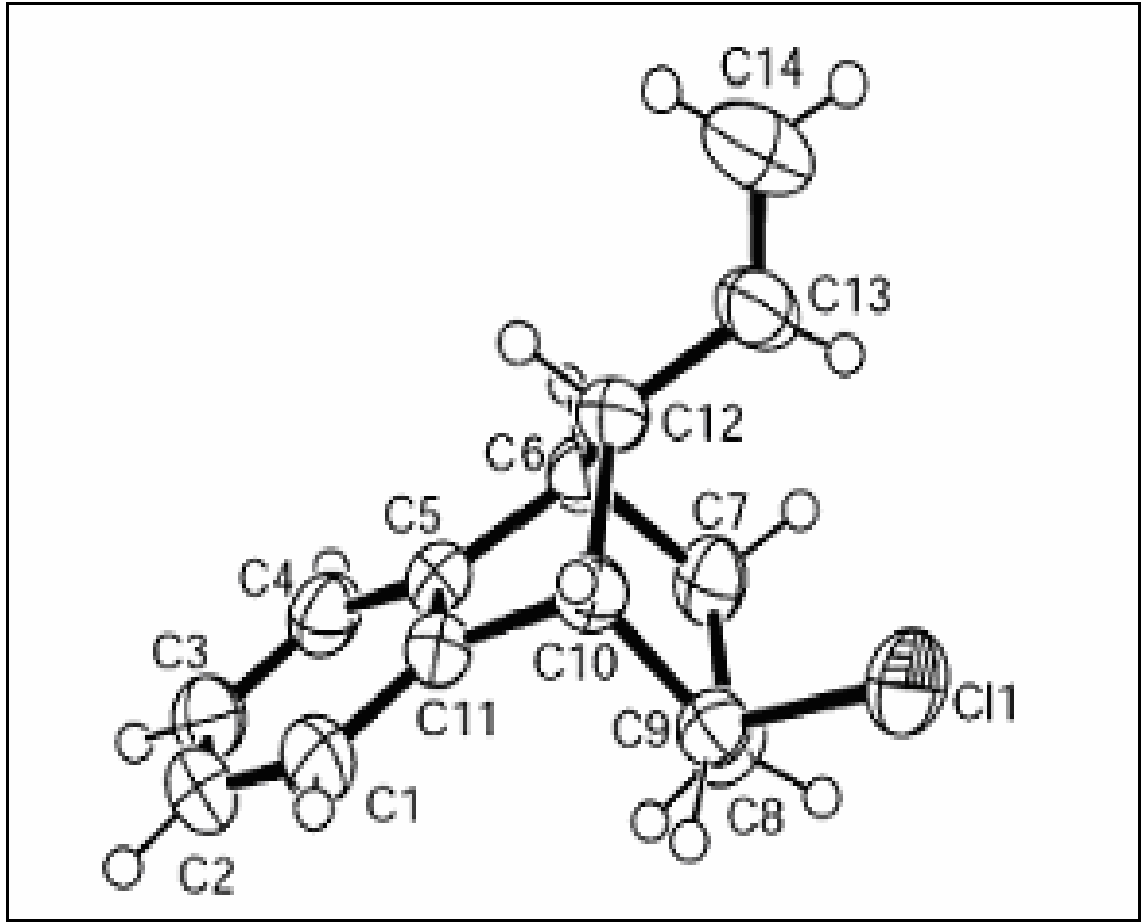
Şema 51

^1H -NMR spektrumunda aromatik protonlar 7.16 ppm de geniş singlet olarak, olefinik proton 6.39-6.21 ppm ler arasında multiplet, olefinik protonlar 5.27-5.20 ppm ler arasında multiplet, köprü başı ve köprü protonları 3.03-2.93 ppm ler arasında multiplet, metilenik proton 2.02-1.86 ppm ler arasında multiplet, metilenik protonlar 1.43-1.30 ppm ler arasında multiplet, metilenik proton 1.04-0.84 ppm ler arasında multiplet olarak rezonans olmaktadır.

^{13}C -NMR spektrumunda aromatik kuarternar karbon 148.93 ppm de, diğer aromatik karbonlar 140.25 ve 128.36 ppm lerde, olefinik karbonlar 124.29 ve 118.69 ppm ler de ve 4 alifatik karbon alifatik bölgede rezonans olmaktadır. Olefin **137**'nin NMR değerleri ileri sürülen yapı ile uyum içindedir. Oluşan **137**'nin yapısı da klorür **136**'nın yapısını desteklemektedir.

2.2.5.3. Klorür 136'nın X-ray Spektrumu

Klorür **136**'nin NMR değerlerinden ve reaksiyonlarından bir iskelet düzenlenmesinin olduğu anlaşılmaktadır. Ancak molekülde bulunan klorürün konfigürasyonunu kesin olarak açıklamak için onun X-ray analizi yapıldı (Öztürk *et al.* 2002). Şekil 2.15 den de görüleceği gibi klorür **136**'nin konfigürasyonu ekso dur.



Şekil 2.15. Klorür **136**'nın molekül yapısı

Çizelge 2.1.

Klorür **136** ($C_{14}H_{15}Cl$) için bağ uzunlukları ($Å$) (tahmin edilen standart sapma)

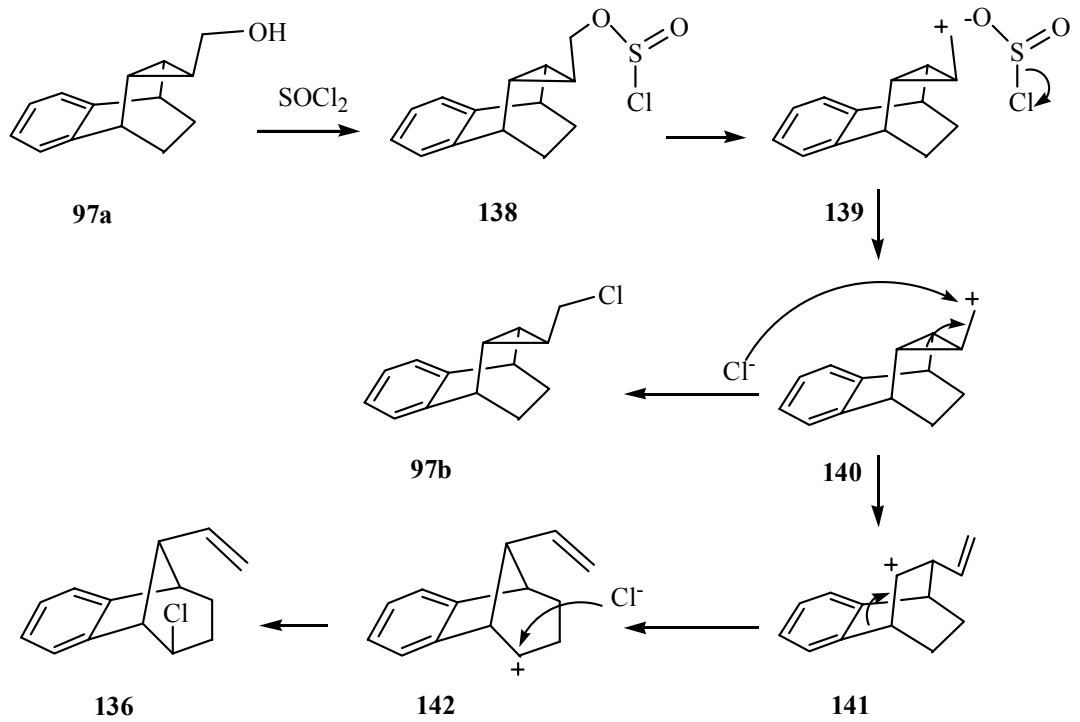
C11-C9	1.822(2)	C6-C12	1.549(3)
C1-C2	1.388(4)	C7-C8	1.530(3)
C1-C11	1.388(3)	C8-C9	1.524(3)
C1-C3	1.379(4)	C9-C10	1.528(3)
C3-C4	1.392(4)	C10-C11	1.522(3)
C4-C5	1.386(3)	C10-C12	1.557(3)
C5-C6	1.509(2)	C12-C13	1.497(3)
C5-C11	1.396(3)	C13-C14	1.297(5)
C6-C7	1.536(3)		

Çizelge 2.2. Klorür **136** (C₁₄H₁₅Cl) için bağ açıları (°) (tahmin edilen standart sapma)

C2-C1-C11	118.2(2)	C11-C9 -C10	111.2(1)
C1-C2-C3	121.2(2)	C8 -C9 -C10	113.4(2)
C2-C3-C4	120.7(3)	C9 -C10 -C11	105.9(2)
C3-C4-C5	118.6(2)	C9 -C10 -C12	113.7(2)
C4-C5-C6	130.7(2)	C11-C10 -C12	99.0(2)
C4-C5-C11	120.4(2)	C1 -C11 -C5	120.9(2)
C6-C5-C11	108.9(2)	C1 -C11 -C10	130.5(2)
C5-C6-C7	110.8(2)	C5 -C11 -C10	108.6(2)
C5-C6-C12	99.9(1)	C6 -C12 -C10	99.5(2)
C7-C6-C12	109.6(2)	C6-C12 -C13	116.8(2)
C6-C7-C8	111.6(2)	C10 -C12 -C13	120.2(2)
C7-C8-C9	114.4(2)	C12 -C13 -C14	123.5(3)
C11-C9-C8	110.7(2)		

2.2.6. Klorür **97b** ve **136**'nın Oluşum Mekanizması

Aşağıdaki reaksiyon mekanizması **136** ve **97b**'nin oluşumunu açıklamak için önerilmiştir. Tiyonil klorür ile **97a**'nın reaksiyonunda ara ürünler **138**, **139**, **140** oluşur. Alkil halojenür vermek için alkolle tiyonil klorürün reaksiyonundan oluşan alkil klorosülfid iki basamaklı reaksiyon verir. Birinci basamak S_N1 mekanizmasının birinci basamağı ile aynıdır -iki iyon çiftine ayrılmak- (Lee ve Finlayson 1961, March 1992). ClSOO⁻ dan ayrılan Cl⁻ ara ürün **140**'a, **136** ve **97b**'yi vermek için iki farklı yolla bağlanır. **136**'nın oluşumu için önce siklopropan halkası açılır. Daha sonra dihidrobenzobaralen iskeleti düzenlenir ve Cl⁻ bağlanır. **97b**'nin oluşumu için ara ürün **140**'a Cl⁻ direk bağlanır.



Şema 52

2.2.7. 1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-anti-9-viniltrisiklo[6.2.2]dodeka-2,4,6-trienin (149)

Sentezi

Alkol **97a**'nın SOCl_2 ile reaksiyonundan klorür **136** ve **97b** elde edildi. Daha önce de belirtildiği gibi **136** düzenlenmiş ve **97b** düzenlenmemiş üründür. Klorür **136**'nın oluşumunda hem siklopropan hem de iskelet düzenlenmesi peş peşe olmuştur. Yani [2.2.2.] iskelet yapısından [3.2.1] iskelet yapısına geçilmiştir. Bu yapılarda yalnızca siklopropanın düzenlendiği fakat iskelet yapısının düzenlenmediği yapıları elde etmeyi amaçladık. Reaksiyon mekanizmasından görüleceği gibi klorür **136**'nın oluşumunda gözlenen düzenlenme iyoniktir.

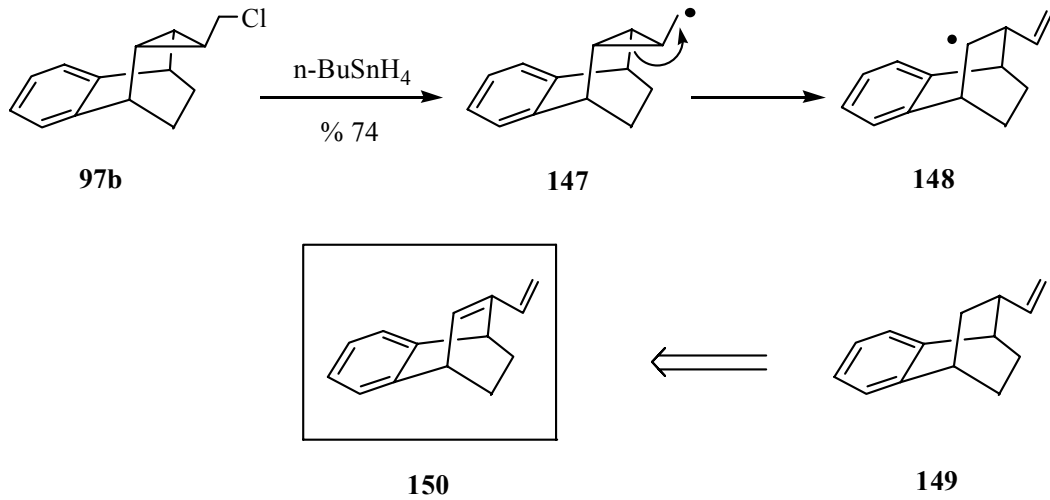
Literatürde siklopropana komşu karbondaki karbokatyon veya radikal olduğu zaman siklopropanın açılmasıyla alilik yapılar oluşur (Boche ve Wolborsky 1990).



Şema 53

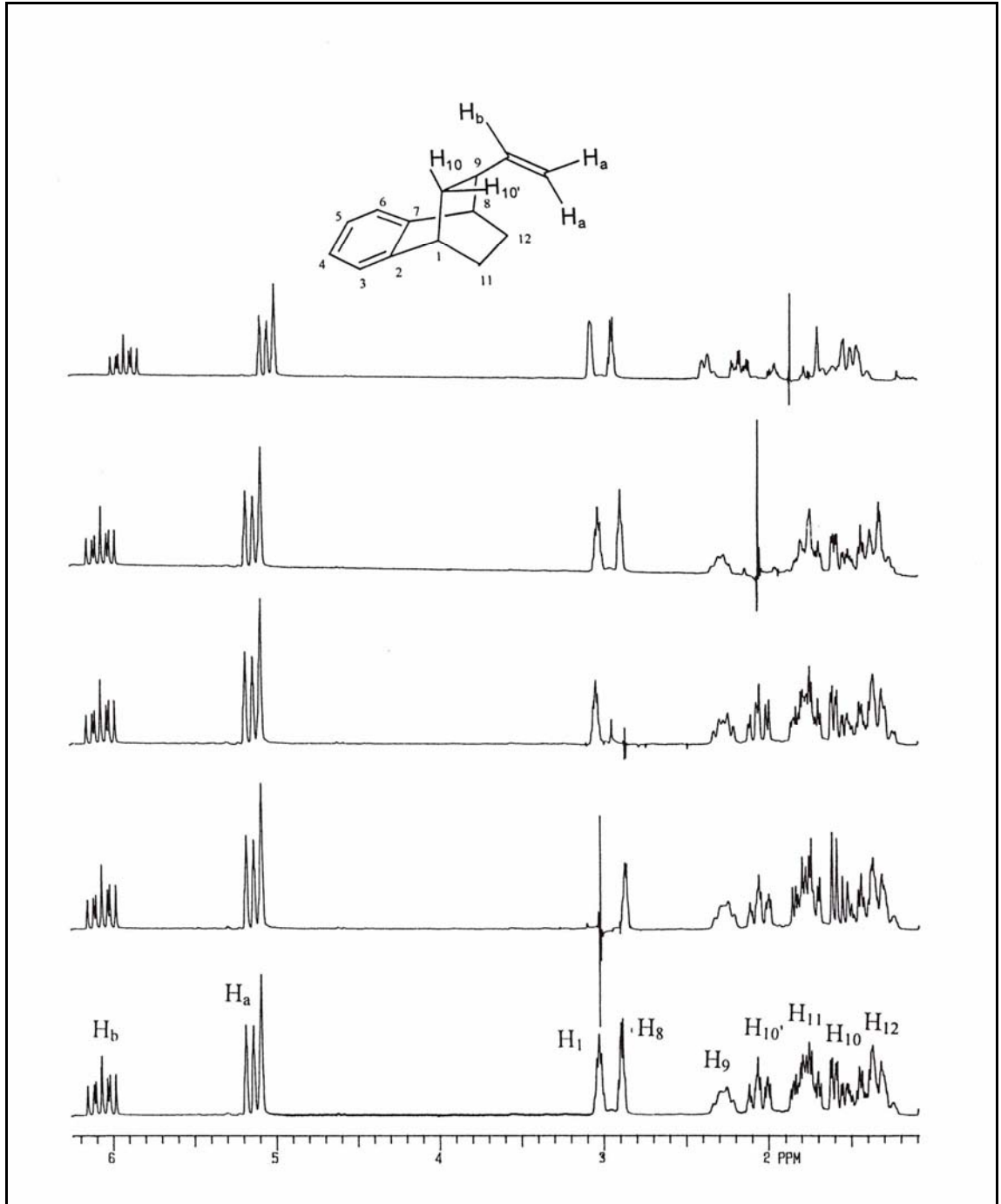
Radikallerin düzenlenmesi karbokatyonlarla karşılaştırıldığında karbokatyonlara göre oldukça kararsızdır. Bundan dolayı klorür **97b** $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonucunda % 74 oranında siklopropan halkasının açılmasıyla oluşan olefin **149** elde edildi.

Klorür **97b** önce **147** radikaline dönüşür ve **147** radikalinin düzenlenmesi **148** radikalini verir. **148** radikali de hidrojen radikali almak suretiyle olefin **149**'u oluşturur. Olefin **149**'dan da vinil bağlı benzodihidrobaralen **150** sentezlenebilir.



Şema 54

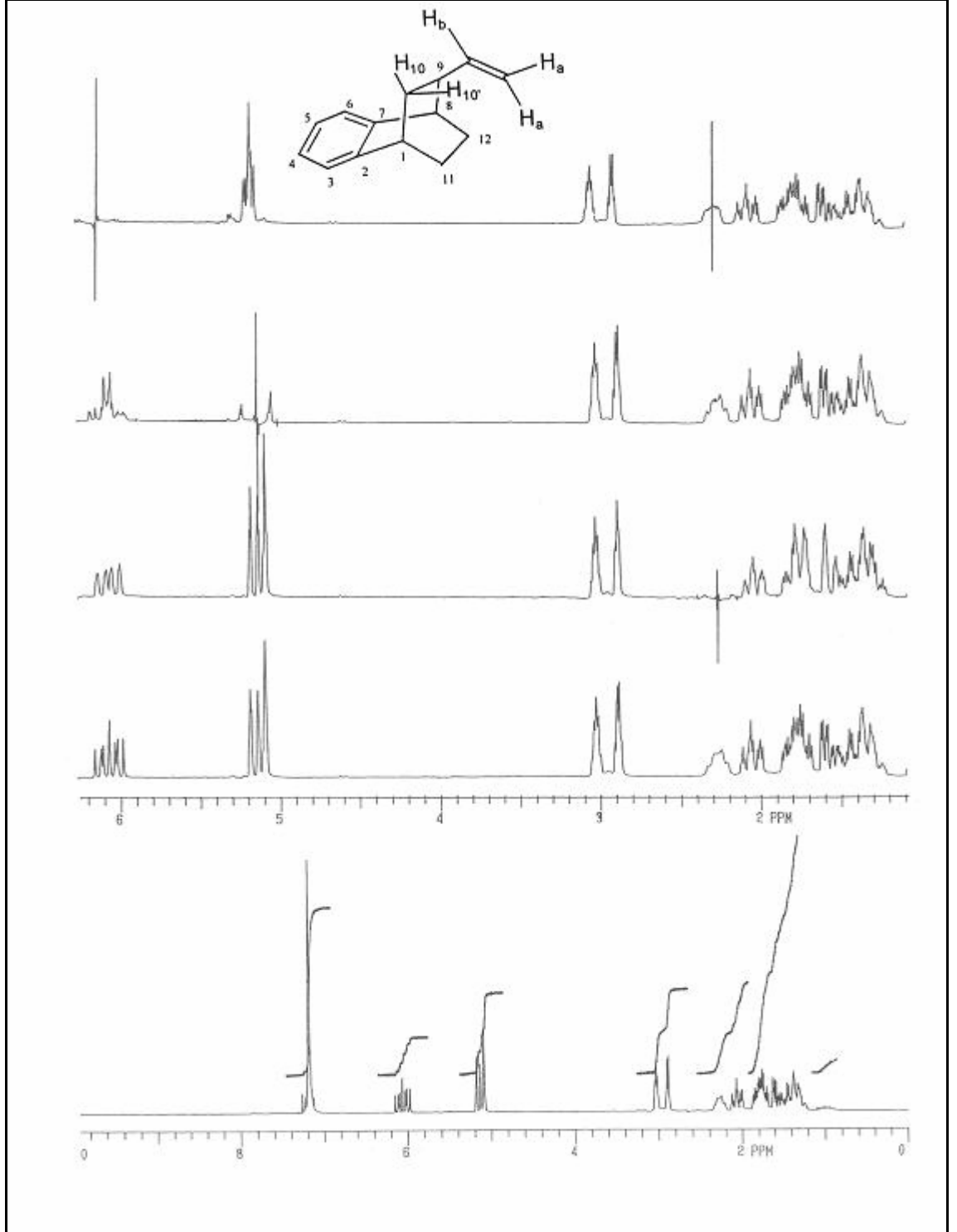
Dihidrobzenhomobaralen türevi **97b**'nin $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ ile reaksiyonu sadece tetrahidrobaralen **149**'u verir. **149**'un oluşum mekanizması $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ 'ün alkil halojenürlerle reaksiyonu radikalik oluşundan dolayı radikaliktir. İlk önce ara ürün **147** oluşur. Siklopropan halkasının açılmasıyla **148**'e ve proton yakalamasıyla **149**'a dönüşür. Bu reaksiyonda benzobaralen iskelet yapısı düzenlenmemiştir. **149** siklo katılmalar için önemli olabilecek bileşik **150** için öncül olabilir.



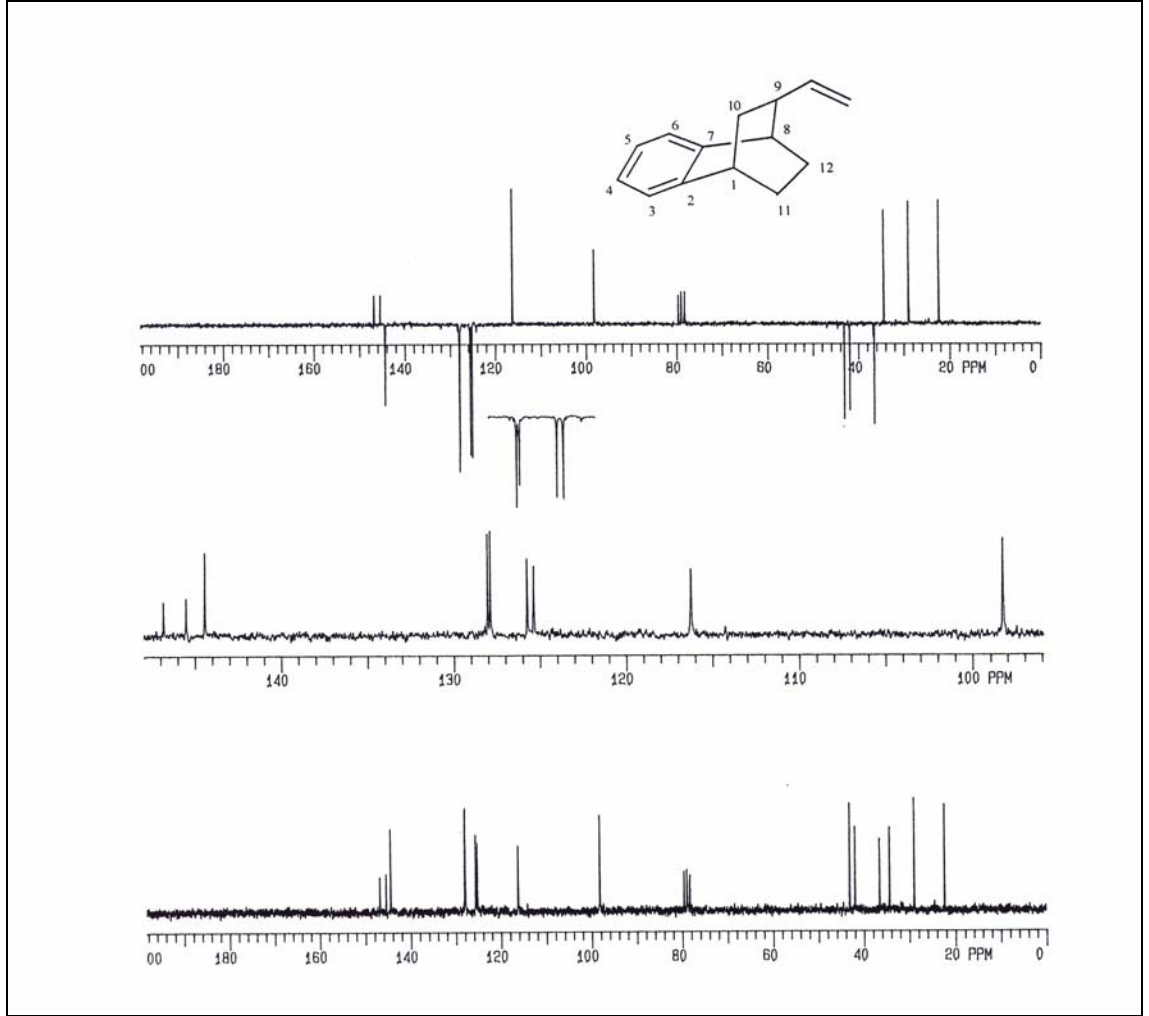
Şekil 2.16. **149**'un 200 MHz ^1H -NMR ve çift rezonans spektrumları ($\text{CDCl}_3\text{-CCl}_4$)

Olefin **149**'un ^1H -NMR (200 MHz) ve ^{13}C -NMR (50 MHz) spektrumları şekil 2.16., 2.17. ve 2.18. de verilmektedir. Olefinik bölgedeki pikler ile 3.11-2.96 ppm deki pik

grubu çift rezonans yapıldığı zaman olefinik bölgedeki pikler değişmektedir. (Özellikle 6.07 ppm deki ddd i dd ne dönüşmektedir.)



Şekil 2.17. 149'un 200 MHz ^1H -NMR ve çift rezonans spektrumları ($\text{CDCl}_3\text{-CCl}_4$)



Şekil 2.18. **149**'un 50 MHz ^{13}C -NMR APT spektrumları ($\text{CDCl}_3\text{-CCl}_4$)

149'un ^1H -NMR Spektrumunda 7.36-7.12 ppm de aromatik protonlar multiyet olarak rezonans olmaktadır. 3 ppm civarındaki 2 multiyet piki ayrı ayrı ışınladığı zaman, olefinik bölgelerdeki piklerde herhangi bir değişme yokken, alifatik bölgedeki piklerde değişme gözlenmektedir. 2.31-2.25 ppm ler arasındaki pik grubu ışınladığı zaman, 6 ppm civarındaki pik ile 3 ppm civarındaki piklerden daha yukarı alandaki piklerde değişmeler olmaktadır. Bu değişmeler dikkate alındığında 3 ppm civarındaki pikler köprü başlarına, 2,31-2,25 ppm aralığındaki pik grubu köprü CH protonuna ait olmalıdır. Ayrıca, 2,91-2,83 ppm aralığındaki pik grubunun etkileştiği pikler, onun komşu olefinik CH (6 ppm civarı) ve CH'a bağlı köprübaşı (2,91-2,83 ppm) protonlarına ait olmalıdır. Dolayısıyla, **149** molekülündeki protonlara (aromatikler hariç)

ait pikler ve onların yerleri aşağıdaki gibi verildi.

Protonlardan 6.07 ppm de ($J=7.25, 16.87, 10.09$ Hz) olefinik proton, dubletin dubletin dubleti, 5.14 ppm de ($J= 16.82$ Hz) olefinik, trans, terminal, geniş dublet, 5.11 ppm de ($J= 7.25$ Hz) olefinik, cis, terminal, geniş dublet, 3.97-3.17 ppm ler arası $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$ multipler köprübaşı, 3.11-2.96 ppm ler arası köprübaşı CH-CH-CH_2 , multipler, 2.31-2.25 ppm ler arası köprü $\text{CH-CH}(\text{CH}_2)\text{-CH}$, multipler, 2.23-2.21 ppm ler arası metilenik, multipler, 2.49-1.49 ppm ler arası metilenik 2H multipler, 1.46-1.19 ppm ler arası metilenik, multipler olarak rezonans olmaktadır.

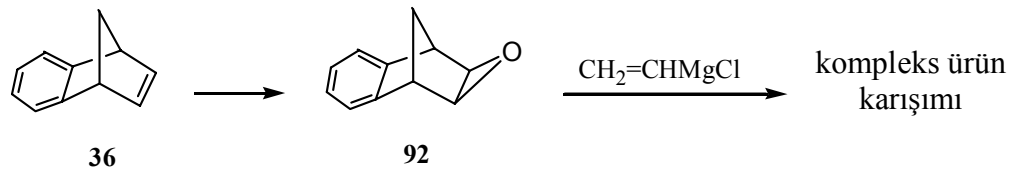
^{13}C -NMR spektrumu bir APT spektrumudur. Bu spektrumda C, CH ve CH_2 karbonları dikkate alındığında, aromatik kuvarterner karbonlar 146.78, 145.19 ppm ler de, diğer aromatik karbonlar 144.39 (CH), 128.00 (CH), 127.82 (CH), 125.69 (CH) ppm lerde, olefinik karbonlar 125.32 (CH), 116.18 (CH_2) ppm lerde, alifatik karbonlar 43.15 (CH), 42.03 (CH), 36.65 (CH), 31.42 (CH_2), 28.90 (CH_2), 22.31 (CH_2) ppm lerde rezonans olmaktadır. Olefin **149**'a ait NMR verileri ileri sürülen yapıyla uyum içersindedir.

Benzhomobaralen türevi olan alkolün sentezi ve reaksiyonlarının incelenmesi yayınlanmıştır (Menzek ve Gökmen 2002).

2.2.8. 2-Vinil Benzonorbornadienin (98) Sentez Çalışmaları

2.2.8.1. Epoksit 92'nin Sentezi ve Vinilmağnezyum Klorür ile Reaksiyonu

Benzonorbornadienden (**36**) çıkarak literatürde (Bartlett ve Giddings 1960) verdiği gibi 10-oksatetrasiklo[6.3.1.0^{2,7}.0^{9,11}] dodeka-2,4,6-trien (**92**) sentezlendi.



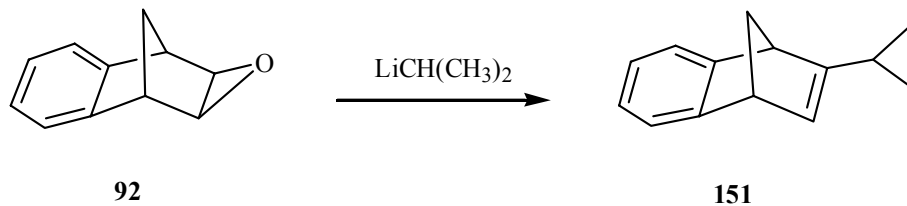
Şema 55

Epoksit **92**'nin kuru THF'deki çözeltisine değişik zaman ve sıcaklıklarda vinilmağnezyum klorür ($\text{CH}_2=\text{CHMgCl}$) çözeltisi eklendi. Reaksiyon karışımının nötralleştirilmesinden sonra work-up ile elde edilen organik faz da yapılan ayırma işlemi sonucunda yalnızca 1,2,3,4-tetrahydro-1,4-metano-naftalin-9-ol (**93**) az miktarda elde edildi.

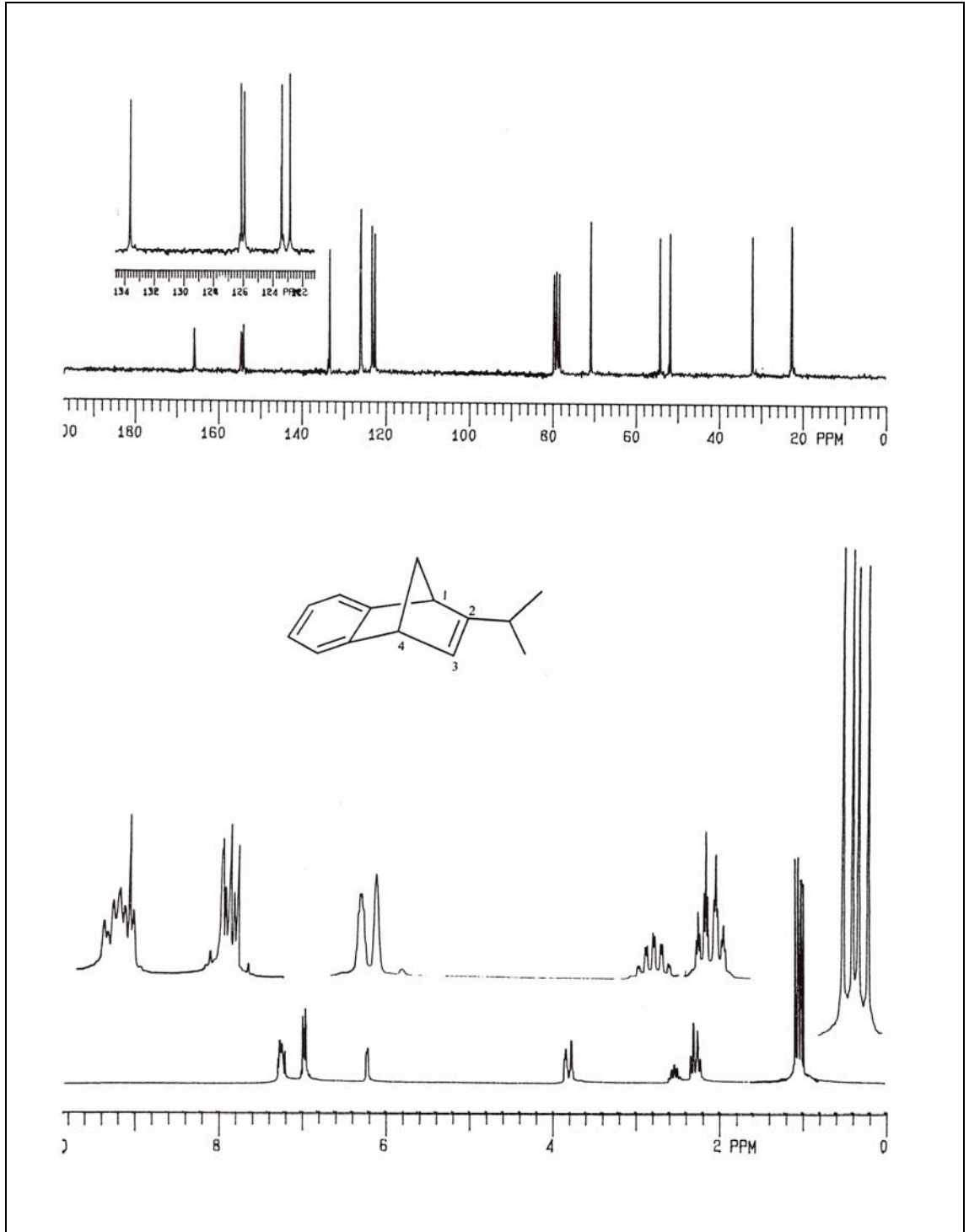
2.2.8.2. 2-İsopropil-1,4-dihidro-1,4-metano-naftalinin (**151**) Sentezi

10-Oksatetrasiklo[6.3.1.0^{2,7}.0^{9,11}]dodeka-2,4,6-trienin (**92**) THF'deki çözeltisi; isopropil klorür, lityum ve hekzandan oluşan kaynayan reaksiyon çözeltisine ilave edilerek 2-İsopropil-1,4-dihidro-1,4-metano-naftalin (**151**) % 41 verimle elde edildi. 1,2-Epoksitlere aril veya aril lityum bileşikleri katılarak onların davranışları bölümümüzde de araştırılmaktadır (Talaz 2006).

151'in ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spekturumları Şekil 2.19. ve 2.20. de görülmektedir. 6.21 ppm de ki olefinik protona ait geniş singlet çift rezonans yapıldığında 2.53 ppm deki multiplet pentete dönüşürken, 2.53 ppm deki multiplet de çift rezonans yapıldığında 6.21 ppm deki geniş singlet değişmektedir. Ayrıca her iki çift rezonansa da 2.32 ve 2.23 deki AB sistemlerinde değişmeler olmaktadır. **151**'in ^{13}C -NMR Spektrumu Şekil 2.19. da görülmektedir. Çift bağ karbonlarından kuarterner karbonlar (C) 165.81, 154.72 ve 154.17 ppm lerde, diğerleri 133.58, 126.08, 125.87, 123.40 ppm'ler de ve 122.81 ppm de ve 6 alifatik karbon alifatik bölgede rezonans olmaktadır. **151**'in çift rezonans ve ^{13}C -NMR spektrumlarından iki izopropil benzonorbornadien yapısında olduğu anlaşılmaktadır.



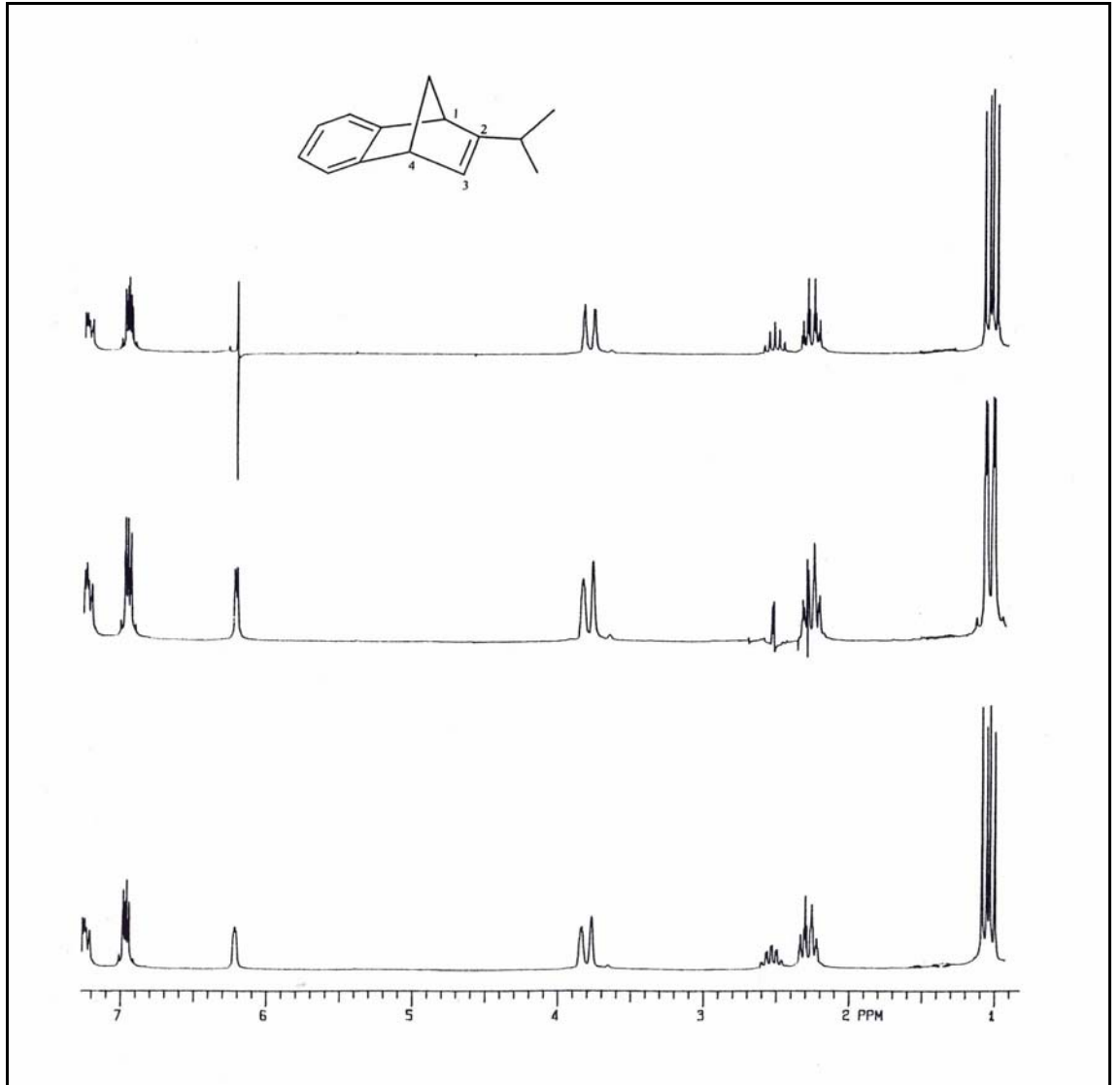
Şema 56



Şekil 2.19. 151'in 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3 - CCl_4)

Moleküldeki protonlardan aromatik protonlar 7.29-7.21 ppm de ve 6.98-6.94 ppm ler

de multiplet, olefinik proton 6.21 ppm de geniş singlet, köprübaşı protonu 3.83 ppm de multiplet, diğer köprübaşı protonu 3.77 ppm de geniş singlet, alilik tersiyer proton 2.53 ppm de multiplet verirken köprüprotonları ise AB sistemi oluşturur. Bu sistemin A kısmı 2.32 ppm de tiripletin tripleti, köprü AB sistemini B kısmı 2.23 ppm de tiripletin tripleti, metil protonları da 1.12 ppm de dublet, metil protonları 1.06 ppm de dublet olarak rezonans olmaktadır. Metil protonlarının iki ayrı yerde dublet vermesi bu protonların diastrotop olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bu metil protonlarından sadece birisi bir başka grupla yer değiştirdiği zaman, diasterotopik bir karışım meydana gelecektir (Balcı 2004).



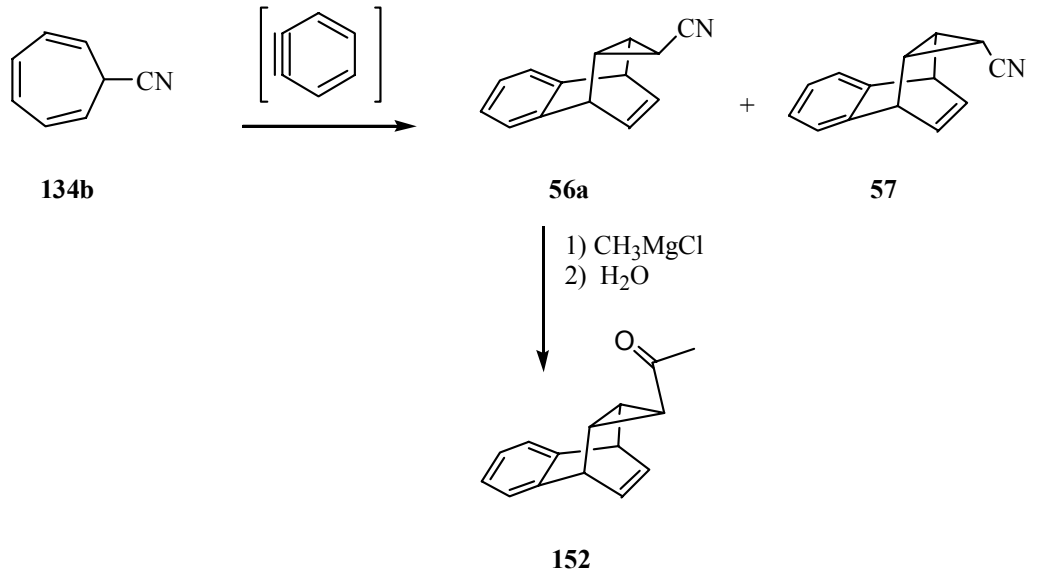
Şekil 2.20. 151'in 200 MHz ^1H -NMR ve ışınlandırılmış spektrumları ($\text{CDCl}_3\text{-CCl}_4$)

Spektroskopik veriler ileri sürülen yapı ile uyum içindedir.

2-izopropenilbenzonorbornadiene geçmek için bromlama sonra eliminasyon veya NBS ile bromlama sonrası eliminasyon gibi yöntemler kullanılmaya çalışıldı. Ama, (özellikle brominasyon aşamasında) başarılı olunamadı.

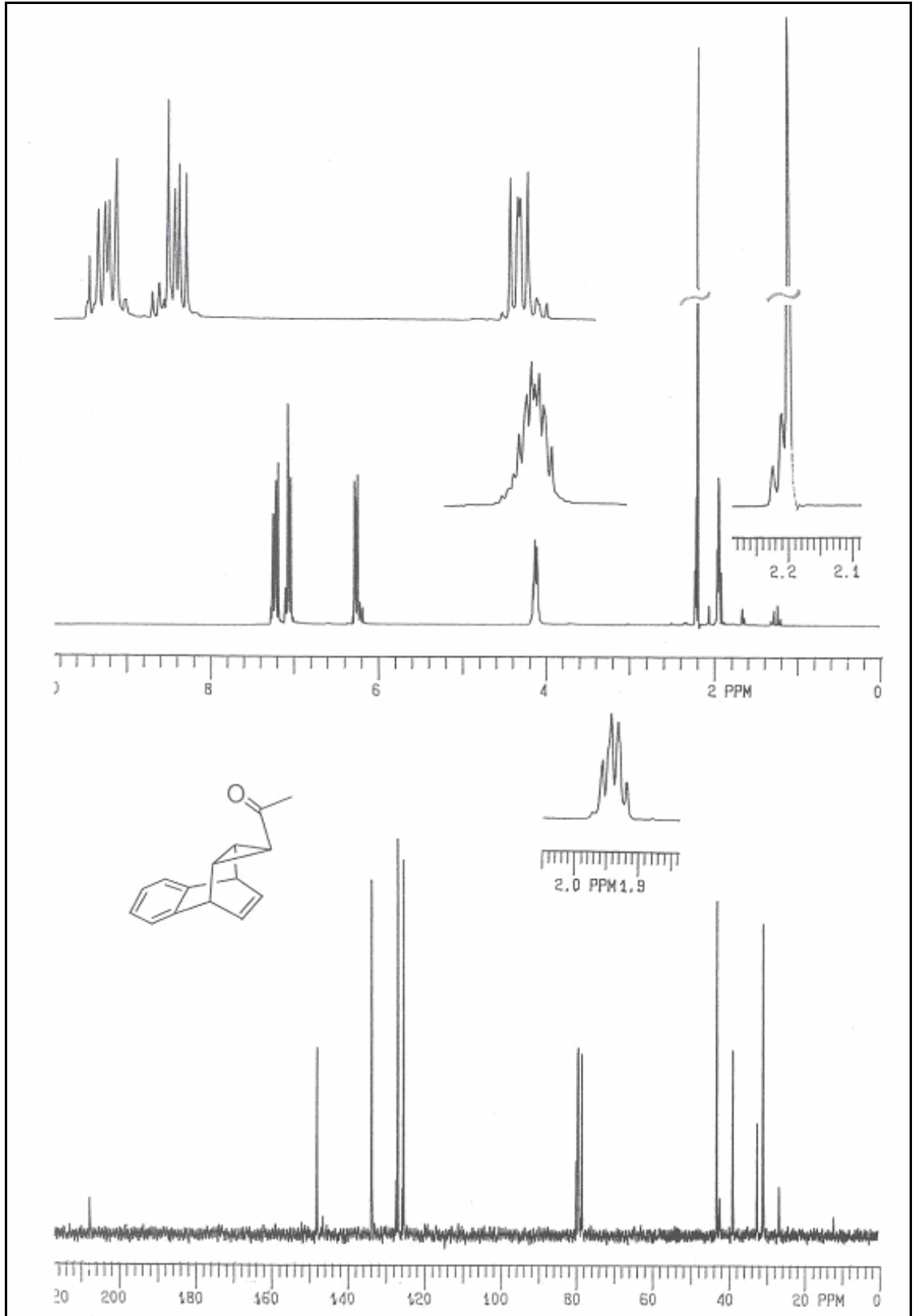
2.2.9. 1-Tetrasiklo[6.3.2.0^{2,7}.0^{9,11}]trideka-2,4,6,12-tetraen-10-yetan-1-onun (152) Sentezi

Siyan **56b** bileşiği literatürde (Menzek ve Balcı 1993, Balcı *et al.* 1994) verildiği gibi sentezlendi. Oda sıcaklığında azot atmosferinde metilmağnezyum klorür (CH₃MgCl) ile reaksiyonu yapıldı. % 95 verimle **152** elde edildi.



Şema 57

Keton **152**'nin NMR spektrumunda Şekil 2.21. de görülmektedir.



Şekil 2.21. Keton **152**'nin 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3\text{-CCl}_4$)

Aromatik protonlar bir AA'BB' sistemi oluşturur ve bu sistemin 7.24-7.20 ppm ler arasında AA' kısmını ve aromatik protonlar 7.08-7.04 ppm ler arasında AA'BB' sisteminin BB' kısmını verirler. Olefinik protonlar 6.26 ppm de multiplet, köprü başı protonlar 4.12 ppm multiplet, metil protonları 2.20 ppm de singlet, siklopropan protonları 2.21 ppm de triplet ve 1.94 ppm de multiplet olarak rezonans olmaktadır.

¹³C-NMR spekturumunda karbonil karbonu (CO) 207.41 ppm de, kuarterner karbonlar (C) 147.91 ppm de, aromatik CH karbonları ve olefinik karbonlar 133.70, 126.88 ve 125.30 ppm lerde ve 4 alifatik karbon da alifatik bölgede rezonans olmaktadır. Spektroskopik veriler ileri sürülen yapı ile uyum içindedir. Molekül simetriktrir. Spektrumlardan görüleceği gibi madde de çok az da safsızlık vardır.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. Saflaştırma

Deneylerde kullanılan tüm çözücüler ve kimyasal maddelerin saflaştırma işlemleri literatürde açıklanan şekilde yapıldı (Perrin ve Armarego 1993)

3.2. Kromatoğrafik Ayırmalar

Silikajel 60 (70-230 mesh ASTM) kolon kromatoğrafisi için

Silikajel (Art. 741-kieselgel. 60 HF₂₅₄₋₃₆₆) ince tabaka kromatoğrafisi için

3.3. Spektrumlar

¹H-NMR: Varian 60 MHz spektrometre

¹H-NMR: Varian 200 MHz spektrometre

¹³C-NMR: Varian 50 MHz spektrometre

¹H-NMR: Varian 400 MHz spektrometre

¹³C-NMR: Varian 100 MHz spektrometre

IR Mattson 1000 FTIR spektrometre

Kütle spektrometre [VG ZabSpec, double focusing, magnetic sector (100.000 resolution)

Max.range 1000 for EI, 10000 for HRMS]

3.4. Deneyler

3.4.1. Benzenin 1,4-sikloheksadiene İndirgenmesi

Prosedür I

İki boyunlu 500 mL lik bir balona Bu^tOH (72 g, 0.963 mol, 2.85 ekivalent) ve kuru benzen (1) (27.3 g, 0.35 mol, 1 ekivalent) THF (120 mL) çözülüp manyetik olarak karıştırılıp refluk edilecek şekilde koyuldu. Reaksiyon balonu NH₃(g) bağlanarak

yaklaşık 1 atmosfer (atm) basınç sağlandı. Reaksiyon karışımı dışarıdan buz banyosu ile soğutuldu ve yeni kesilmiş lityum (7.35 g, 1.05 g-atom, 3 ekivalent.) 3-5 dakikada ilave edildi. Reaksiyon banyo sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesine müsaade edildi. Lityum ilavesi bittikten sonra 5 saat bu şekilde karıştırıldı. Reaksiyon karışımında üstteki kahve rengi alttaki gri olmak üzere iki faz gözlemlendi. Bu karışım tekrar buz banyosu ile soğutuldu. Soğuk su yavaş ve dikkatli bir şekilde reaksiyon kabına lityumlar tükenene kadar ilave edildi. Lityumların tükendiği rengin beyaza dönmesinden anlaşılabılır. Reaksiyon karışımı 2N soğuk HCl ile asitlendirilmiş buz ve su karışımına (250 g) dökülür. Organik faz sırayla soğuk su (100 mL), NaHCO₃ (% 5, 50 mL) ve tekrar soğuk su (75 mL) ile yıkandı. CaCl₂ üzerinden kurutuldu. İndirgenme ürünü 1,4-sikloheksadien (**2**), ürün ve reaksiyon dönüşümü % 84 ve % 100 olarak elde edildi. Benzenin **prosedür I**'e göre indirgeme deneyinde, reaksiyon başlangıcından 4 saat sonra çekilen deney düzeneğinin fotoğrafı şekil 3.1. de görülmektedir.



Şekil 3.1. Benzenin **prosedür I**'e göre indirgeme deneyinde, reaksiyon başlangıcından 4 saat sonra çekilen deney düzeneğinin fotoğrafı.

Prosedür II

Bu prosedür sürekli olarak $\text{NH}_3(\text{g})$ bulunmadığı herhangi bir laboratuarda da kullanılabilir.

İki boyunlu 500 mL'lik dibi yuvarlak bir balonun boyunlarından birine yoğunlaştırıcı diğerine $\text{NH}_3(\text{g})$ balonu takıldı. Reaksiyon balonuna dioksan (100 mL) koyuldu. Reaksiyon balonuna takılmış $\text{NH}_3(\text{g})$ balonu ile (1 atm) reaksiyon balonu yıkandı. 15-20 dakika $\text{NH}_3(\text{g})$ atmosferinde karıştırıldıktan sonra yeni kesilmiş lityum (8.0 g, 1.152 g-atom, 3 ekivalent) 5 dakikada eklendi. 15-20 dakika karıştırıldıktan sonra kuru benzen (**1**) (30 g, 385 mmol, 1 ekivalent) ilave edildi. Bu şekilde 30 dakika karıştırıldıktan sonra buz banyosunda soğutuldu. Bu^tOH 'ın (85 g, 1.152 g-atom, 3 ekivalent) dioksandaki (10 mL) çözeltisi damlatma hunisi ile yavaşça ilave edildi. Bu arada $\text{NH}_3(\text{g})$ balonu kapatılabilir. Reaksiyon ısı kontrol edildi. $\text{NH}_3(\text{g})$ balonu gerekirse tekrar doldurulur ve reaksiyon balonuna bağlanır. Bu^tOH 'ın ilavesinden sonra 2 saat daha karıştırıldı. Soğuk banyo terk edildi. Bu şekilde 20 saat daha karıştırıldı. Buz banyosunda soğutuldu. Lityumlar tükenene kadar su ve buz karışımı ilave edildi. Kahve rengin beyaz-gri renge dönüşmesi lityumların tükendiğini gösterir. Doygun NH_4Cl çözeltisi (100 mL) ilave edildi. Organik tabaka doymuş NH_4Cl çözeltisi ile (2x30 mL) ve su ile (2x30 mL) yıkandı. 1,4-sikloheksadien (**2**) CaCl_2 üzerinden kurutuldu. Ürün ve dönüşüm sırasıyla % 80-90 ve % 100'dür.

3.4.2. Toluenin İndirgenmesi

Toluen (**99**) (27.3 g, 0.3 mol) ve Bu^tOH (63 g, 0.85 mol) iki boyunlu 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda taze destile THF'de (100 mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile soğutuldu. $\text{NH}_3(\text{g})$ atmosferi sağlandı. Lityum (6.3 g, 0.9 mol) küçük parçalar halinde ilave edildi. Buz banyosu bir saat sonra terk edildi. Bu şekilde 7 saat karıştırıldıktan sonra dışarıdan buz ile tekrar soğutuldu. Damla damla su ilavesi ile nötrleştirildi. Seyreltik HCl ile turnusol kağıdı maviden kırmızıya dönene kadar asitlendirildi. Organik faz sıra ile NaHCO_3 ve su ile yıkandı. Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. 1-metil-1,4-sikloheksadien (**100**) (24.2 g, 0.261 mol) % 87 verimle elde edildi.

3.4.3. o-Ksilenin İndirgenmesi

o-Ksilen (**101**) (21.2 g, 0.2 mol) ve Bu^tOH (44.47 g, 0.6 mol) iki boyunlu 250 mL lik dibi yuvarlak bir balonda taze destile THF'de (80 mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile soğutuldu. NH₃(g) atmosferi sağlandı. Lityum (5.6 g, 0.8 mol) küçük parçalar halinde ilave edildi. Buz banyosu bir saat sonra terk edildi. Bu şekilde 24 saat karıştırıldıktan sonra dışardan buz ile soğutuldu. Damla damla su ilavesi ile nötrleştirildi. Seyreltik HCl ile turnusol kağıdı maviden kırmızıya dönene kadar asitlendirildi. Organik faz ayrılarak su ile yıkandı. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Ürün 1,4-dimetil-siklohekza-1,4-dien (**102**) (17.06 g, 0.158 mol) saf olarak % 79 verimle elde edildi. .

3.4.4. Kümenin İndirgenmesi

Kümen (**103**) (16.4 g, 0.24 mol) ve Bu^tOH (60 g, 0.81 mol) iki boyunlu 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda taze destile THF'de (100 mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile soğutuldu. NH₃(g) atmosferi sağlandı. Lityum (6.3 g, 0.9 mol) küçük parçalar halinde ilave edildi. Buz banyosu bir saat sonra terk edildi. Bu şekilde 20 saat karıştırıldıktan sonra dışardan buz ile soğutuldu. Damla damla su ilavesi ile nötrleştirildi. Seyreltik HCl ile turnusol kağıdı maviden kırmızıya dönene kadar asitlendirildi. Eter (3x75) ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılarak su ile yıkandı. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Ürün karışımı 1-izopropil-siklohekza-1,4-dien (**104**) ve kümen sırayla 80 : 20 olarak elde edildi.

3.4.5. Anisolün İndirgenmesi

Anisol (**3**) (16.2 g, 0.15 mol) ve Bu^tOH (33.3 g, 0.45 mol) iki boyunlu 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda taze destile THF'de (60 mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile soğutuldu. NH₃(g) atmosferi sağlandı. Lityum (3.5 g, 0.5 mol) küçük parçalar halinde ilave edildi. Buz banyosu bir saat sonra terk edildi. Bu şekilde 24 saat karıştırıldıktan sonra dışardan buz ile soğutuldu. Damla damla su ilavesi ile nötrleştirildi. Eter (3x75 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılarak su ile yıkandı. Na₂SO₄ üzerinden

kurutuldu. Ürün 1-metoksi-siklohekza-1,4-dien (**4**) (14 g, 0.126 mol) saf olarak % 85 verimle elde edildi.

3.4.6. Benzoik Asitin İndirgenmesi

NH₃(g) atmosferi sağlanan iki boyunlu 250 mL'lik iki boyunlu balonda benzoik asit (**105**) (4 g, 32.78 mmol) THF'de (50 mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile soğutuldu. Lityum (1.15 g, 164.29 mmol) küçük parçalar halinde ilave edildi. Buz banyosu bir saat sonra terk edildi. Bu şekilde 8 saat karıştırıldıktan sonra dışarıdan buz ile tekrar soğutuldu. Damla damla su ilavesi ile nötrleştirildi. Seyreltik HCl ile turnusol kağıdı maviden kırmızıya dönene kadar asitlendirildi. Kloroform ile ekstrakte edildi. Su ile yıkandı. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Benzoik asit ve 1,4-dihidrobenzoikasit (**106**) (3.75 g) sırayla % 17 ve % 83 olarak elde edildi.

3.4.7. Benzonorbornadienin İndirgenmesi

Benzonorbornadien (**36**) (1,4-dihidro-1,4-metano-naftalin) (7.1g, 0.05 mol) ve Bu^tOH (9.265 g, 0.125 mol) iki boyunlu 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda taze destile THF'de (60 mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile soğutuldu. Yukarıdaki reaksiyonlarda olduğu gibi NH₃(g) atmosferi sağlandı. Lityum (0.98 g, 0.140 mol) küçük parçalar halinde ilave edildi. Buz banyosu bir saat sonra terk edildi. Bu şekilde 5 saat karıştırıldıktan sonra diğer işlemler naftalinin indirgenmesinde olduğu gibi yapıldı. 1,2,3,4-Tetrahidro-1,4-metano-naftalin (**108**) (5.4 g, 0.0375 mol) % 75 verimle elde edildi.

Yukarıdakinden farklı olarak benzonorbornadien Bu^tOH olmadan indirgendi. Benzonorbornadien (1.0 g, 0.007 mol) iki boyunlu 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda taze destile THF'de (40 mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile soğutuldu. NH₃(g) atmosferi sağlandı. Lityum (0.138 g, 0.020 mol) küçük parçalar halinde ilave edildi. Buz banyosu bir saat sonra terk edildi. Bu şekilde 5 saat karıştırıldıktan sonra diğer işlemler naftalinin indirgenmesinde olduğu gibi yapıldı. 1,2,3,4-Tetrahidro-1,4-metano-naftalin (**108**) (0.74 g, 0.005 mol) % 73 verimle elde edildi.

3.4.8. 1,2,3,4-Tetrahidro-1,4-metano-naftalinin İndirgenmesi

1,2,3,4-Tetrahidro-1,4-metano-naftalin (**108**) (6.0 g, 0.042 mol) ve Bu^tOH (7.782 g, 0.105 mol) iki boyunlu 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda taze destile THF'de (60 mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile soğutuldu. Yukarıdaki reaksiyonlarda olduğu gibi NH₃(g) atmosferi sağlandı. Lityum (0.823 g, 0.118 mol) küçük parçalar halinde ilave edildi. Buz banyosu bir saat sonra terk edildi. Bu şekilde 7 saat karıştırıldıktan sonra diğer işlemler naftalinin indirgenmesinde olduğu gibi yapıldı. İndirgenmenin gerçekleşmediği anlaşıldı.

3.4.9. Naftalinin İndirgenmesi

Naftalinin farklı ekivalentlerde reaktifler alınarak ve süre değiştirilerek çeşitli şartlarda indirgenmesi denendi. Tert-butil alkolün kullanılıp kullanılmamasına bağlı olarak iki farklı indirgenme ürünü elde edildi.

a) Naftalin (1 g, 0.0078 mol) iki boyunlu 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda taze destile THF'de (60 mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile soğutuldu. NH₃(g) atmosferi sağlandı. Lityum (323 mg, 0.046 mol) küçük parçalar halinde ilave edildi. Buz banyosu bir saat sonra terk edildi. Bu şekilde 23 saat karıştırıldıktan sonra dışarıdan buz ile tekrar soğutuldu. Damla damla su ilavesi ile nötrleştirildi. Seyreltik HCl ile turnusol kağıdı maviden kırmızıya dönene kadar asitlendirildi. Metilenklorür ile ekstrakte edildi. Organik faz sıra ile NaHCO₃ ve su ile yıkandı. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. 1,2,3,4-Tetrahidronaftalin (**34**) (0.940 g, 0.0071 mol) % 92 verimle elde edildi.

b) Naftalin (6.4 g, 0.05 mol) ve Bu^tOH (25.9 g, 0.35 mol) iki boyunlu 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda taze destile THF'de (80 mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile soğutuldu. NH₃(g) atmosferi sağlandı. Lityum (2.8 g, 0.40 mol) küçük parçalar halinde ilave edildi. Buz banyosu bir saat sonra terk edildi. Bu şekilde 12 saat karıştırıldıktan sonra dışarıdan buz ile tekrar soğutuldu. Damla damla su ilavesi ile nötrleştirildi. Soğuk seyreltik HCl ile turnusol kağıdı maviden kırmızıya dönene kadar asitlendirildi.

Kloroform ile ekstrakte edildi. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. İzotetralin (**109**) (5.9 g, 0.0447 mol) % 90 verimle elde edildi. Bir ileri indirgenmiş ürün elde edilebilir mi diye izotetralin aynı şartlarda tekrar indirgemeye bırakıldı. Fakat bir değişiklik gözlenmedi.

3.4.10. 5,8-Dimetoksinaftalinin İndirgenmesi

a) 5,8-Dimetoksinaftalin (**110**) (300 mg, 1.596 mmol) ve Bu^tOH (709 mg, 9.57 mmol) iki boyunlu 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda taze destile THF'de (40 mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile soğutuldu. NH₃(g) atmosferi sağlandı. Lityum (89.36 mg, 12.8 mmol) küçük parçalar halinde ilave edildi. Buz banyosu bir saat sonra terk edildi. Bu şekilde 26 saat karıştırıldıktan sonra dışarıdan buz ile tekrar soğutuldu. Damla damla su ilavesi ile nötrleştirildi. Eter ile ekstrakte edildi. Organik faz su ile yıkandı. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. 5,8-Dimetoksi-1,4-dihidronaftalin (**111**) (245 mg, 1.29 mmol) % 81 verimle elde edildi.

b) 100 mL'lik balonda 5,8-dimetoksinaftalin (**110**) (500 mg, 2.66 mmol) ve Bu^tOH (592 mg, 7.98 mmol) sodyum üzerinden destile eterde (40 mL) çözüldü. Oda sıcaklığında sodyum (131 mg, 18.7 mmol) küçük parçalar halinde ilave edildi. Bu şekilde 72 saat karıştırıldıktan sonra reksiyondan arta kalan sodyum süzülerek uzaklaştırıldı. Eter ile ekstrakte edildi. Organik faz su ile yıkandı. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. İndirgenmenin gerçekleşmediği anlaşıldı.

3.4.11. 1,2,3,4-Tetrahidronaftalinin İndirgenmesi

1,2,3,4-Tetrahidronaftalin (**34**) (2 g, 0.015 mol) ve Bu^tOH (5.53 g, 0.075 mol) iki boyunlu 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda taze destile THF'de (60 mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile soğutuldu. NH₃(g) atmosferi sağlandı. Lityum (0.63 g, 0.09 mol) küçük parçalar halinde ilave edildi. Buz banyosu bir saat sonra terk edildi. Bu şekilde 47 saat karıştırıldıktan sonra dışarıdan buz ile tekrar soğutuldu. Damla damla su ilavesi ile nötrleştirildi. Seyreltik HCl ile turnusol kağıdı maviden kırmızıya dönene kadar

asitlendirildi. Metilen klorür ile ekstrakte edildi. Organik faz sıra ile NaHCO_3 çözeltisi (5:95; NaHCO_3 : H_2O) ve su ile yıkandı. Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücüsü evaparatörde uzaklaştırıldı. 1,2,3,4,5,8- Hekzahidronaftalin (**112**) (1.470 g, 0.011 mol) % 72 verimle elde edildi.

3.4.12. 1-Naftoik Asitin İndirgenmesi

$\text{NH}_3(\text{g})$ atmosferi sağlanan 250 mL'lik iki boyunlu balonda 1-naftoik asit (**113**) (2.3 g, 0.014 mol) THF'de (50 mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile soğutuldu. Lityum (0.52 g, 0.075 mol) küçük parçalar halinde ilave edildi. Buz banyosu bir saat sonra terk edildi. Bu şekilde 6.5 saat karıştırıldıktan sonra dışarıdan buz ile tekrar soğutuldu. Damla damla su ilavesi ile nötrleştirildi. Seyreltik HCl ile turnusol kağıdı maviden kırmızıya dönene kadar asitlendirildi. Metilenklorür ile ekstrakte edildi. Organik faz NaCl ile doyurulmuş su ile yıkandı. Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücüsü evaparatörde uzaklaştırıldı. 1,4-dihidro-1-naftoik asit (**114**) % 63 verimle (1.4 g, 0.009 mol) olarak elde edildi.

3.4.13. Antrasenin İndirgenmesi

Antrasen (**9**) (1.0 g, 5.612 mmol) ve Bu^tOH (4.575 g, 61.7 mmol) iki boyunlu 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda taze destile THF'de (50 mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile soğutuldu. $\text{NH}_3(\text{g})$ atmosferi sağlandı. Lityum (0.472 g, 67.344 mmol) küçük parçalar halinde ilave edildi. Buz banyosu bir saat sonra terk edildi. Bu şekilde 10 saat karıştırıldıktan sonra dışarıdan buz ile tekrar soğutuldu. Damla damla su ilavesi ile nötrleştirildi. Kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz su ile yıkandı. Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücüsü evaparatörde uzaklaştırıldı. (0.985 g, 5.4 mmol) % 96 verimle 1,4,5,8,9,10-hekzahidro-antrasen (**115**) elde edildi.

3.4.14. İndolün İndirgenmesi

İndol (**116**) (2,0 g, 0.017mol) ve Bu^tOH (2.534 g, 0.034 mol) iki boyunlu 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda taze destile THF'de (60 mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile

soğutuldu. $\text{NH}_3(\text{g})$ atmosferi sağlandı. Lityum (0.359 g, 0.051 mol) küçük parçalar halinde ilave edildi. Buz banyosu bir saat sonra terk edildi. Bu şekilde 20 saat karıştırıldıktan sonra dışarıdan buz ile tekrar soğutuldu. Su ilavesi ile nötrleştirildi. Eter ile ekstrakte edildi. Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. 4,7-dihidro-1H-indol (**117**) (0.993 g, 0.008 mol) % 50 verimle elde edildi.

3.4.15. SHT'nin (Siklohepta-1,3,5-trien) İndirgenmesi

İki boyunlu 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balona taze destile THF koyuldu ve dışarıdan buz ile soğutuldu. Lityum (3.5 g, 0.5 mol) küçük parçalar halinde ilave edildi. $\text{NH}_3(\text{g})$ atmosferi sağlandı. 4 saat 0°C de bu şekilde karıştırıldı. 4 saatin sonunda SHT (**118**) (18.4 g, 0.2 mol) yavaş yavaş ilave edildi. İlave esnasında aşırı derecede gaz çıkışı gözlemlendi. Buz banyosu ilavenin bitiminden bir saat sonra terk edildi. Bu şekilde 18 saat karıştırıldıktan sonra dışarıdan tekrar soğutulularak Bu^tOH (37 g, 0.5 mol) ilave edildi. 2 saat bu şekilde karıştırıldıktan sonra su ile nötrleştirildi. Seyreltik HCl ile turnusol kağıdı maviden kırmızıya dönene kadar asitlendirildi. Organik faz sıra ile NaHCO_3 ve su ile yıkandı. Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Siklohepta-1,3-dien (**119**), siklohepten (**120**) ve safsızlık içeren ham ürün karışımı (8.040 g) elde edildi.

SHT (18.4 g, 0.2 mol) iki boyunlu 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda taze destile THF'de (60 mL) çözüldü. $\text{NH}_3(\text{g})$ atmosferi sağlandı. Sodyum (13.8 g, 0.6 mol) küçük parçalar halinde ilave edildi. 20 saatin sonunda balon dışarıdan buz ile soğutuldu ve Bu^tOH (45 g, 0.6 mol) ilave edildi. Reaksiyondan arta kalan sodyum süzülerek uzaklaştırıldı. Seyreltik HCl ile turnusol kağıdı maviden kırmızıya dönene kadar asitlendirildi. Organik faz sıra ile NaHCO_3 ve su ile yıkandı. Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Siklohepta-1,3-dien, siklohepten ve safsızlık içeren ham ürün karışımı (8.585 g) elde edildi. Ürün karışımı saflaştırılamadı.

3.4.16. Benzil Alkolün İndirgenmesi

Benzil alkol (**124**) (5.0 g, 46 mmol), tersiyer butanol (27.45 g, 370 mmol) ve metalik Li (3.24 g, 460 mmol) alınarak THF'de (200 mL) çözüldü. 20 saat reaksiyona devam

edildi. Metalik lityum uzaklaştırıldıktan sonra, seyreltik HCl asit çözeltiyle karışımın pH sı 5 yapıldı. Organik faz alınarak suyla (2 x 50 ml) yıkandıktan sonra Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. 2,5 g 1-metil-1,4-sikloheksadien (**100**) tek madde olarak elde edildi. Geri kalan sulu fazlar birleştirildi. Tuzla (NaCl) doyurulduktan sonra etil asetatla work-up yapıldı. Organik faz kurutulup çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra 800 mg karışım madde elde edildi. Karışımda benzil alkol (**124**) ve yapısı belirlenemeyen maddenin olduğu gözlemlendi.

3.4.17. Benzaldehitin İndirgenmesi

Benzaldehit (**125**) (2.0 g, 18.84 mmol) 100 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda taze destile THF'de (80 mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile soğutuldu. Lityum (659.56 mg, 94.22 mmol) küçük parçalar halinde ilave edildi. Bu şekilde 24 saat karıştırıldıktan sonra dışardan buz ile soğutuldu. Süzüntü damla damla su ilavesi ile nötrleştirildi. Kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılarak su ile yıkandı. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Benzil alkol, toluen, 1,4-dihidro toluenden oluşan bir ürün karışımı (1,10 g) elde edildi.

3.4.18. Benzofenonun İndirgenmesi

a) Benzofenon (**126**) (2.0 g, 10.989 mmol, 1ekivalent) ve Bu^tOH (12.217 g, 164.8 mmol, 15 ekivalent) iki boyunlu 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda taze destile THF'de (80 mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile soğutuldu. NH₃(g) atmosferi sağlandı. Lityum (1.308 g, 186.8 mmol, 17 ekivalent) küçük parçalar halinde ilave edildi. Bu şekilde 24 saat karıştırıldıktan sonra dışardan buz ile soğutuldu. Damla damla su ilavesi ile nötrleştirildi. Kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılarak su ile yıkandı. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Ham ürün 1.636 mg olarak elde edildi. Ham ürün **129** : **130** : 59 : 41 oranlarında elde edildi. Bu şartlarda yapılan indirgemedede sadece ketonun alkole indirgendiği ürüne rastlanmadı.

b) Benzofenon (2.0 g, 10.989 mmol, 1ekivalent)) ve Bu^tOH (5.702 g, 76.923 mmol, 7 ekivalent) iki boyunlu 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda taze destile THF'de (80

mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile soğutuldu. $\text{NH}_3(\text{g})$ atmosferi sağlandı. Lityum (615.4 mg, 87.912 mmol, 8 ekivalent) küçük parçalar halinde ilave edildi. Bu şekilde 24 saat karıştırıldıktan sonra dışardan buz ile soğutuldu. Damla damla su ilavesi ile nötrleştirildi. Kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılarak su ile yıkandı. Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Ham ürün 1.550 mg olarak elde edildi. Ham ürün **127** : **128** : **129** : 24 : 62 : 14 oranlarında elde edildi.

c) Benzofenon (2.0 g, 10.989 mmol, 1ekivalent) ve Bu^tOH (2.444 g, 32.967 mmol, 3 ekivalent) iki boyunlu 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda taze destile THF'de (80 mL) çözüldü. Balon dışarıdan buz ile soğutuldu. $\text{NH}_3(\text{g})$ atmosferi sağlandı. Lityum (267.2 mg, 38.462 mmol, 3.5 ekivalent) küçük parçalar halinde ilave edildi. Bu şekilde 24 saat karıştırıldıktan sonra dışardan buz ile soğutuldu. Damla damla su ilavesi ile nötrleştirildi. Kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılarak su ile yıkandı. Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Ham ürün 2.145 mg olarak elde edildi. Ham ürün 70 : 10 : 20 oranlarında **126** : **127** : **128** elde edildi.

128'in ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum verileri şöyledir.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.30-7.19 (m, aromatik, 5H), 5.70 (gs, olefinik, H_4 ve H_5 , 2H), 5.60 (gs, olefinik, H_2 , 1H), 3.30 (gs, alifatik, H_7 , 2H), 2.73-2.50 (m, alifatik H_3 ve H_6 , 4H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , ppm) δ =141.72 (C), 136.48 (C), 130.96(CH), 130.64 (CH), 130.27 (CH), 128.03 (CH), 126.33(CH), 126.05(CH), 122.30(CH), 46.26, 30.79, 28.91.

IR (CHCl_3 , cm^{-1}) : 3051, 2897, 2871, 2820, 2382, 1661, 1610, 1507, 1455, 1429, 1095, 1043, 966.

129'un ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrum verileri şöyledir.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 5.70 (gs, olefinik, H_4 ve H_5 , 2H), 5.48 (gs, olefinik H_2 , 1H), 2.72-2.54 (m, alifatik, H_3 , H_6 ve H_7 , 5H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm) δ=134.78 (CH), 126.51 (CH), 126.05(CH), 122.23 (CH), 48.24, 30.59, 28.91.

130'un ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrum verileri şöyledir.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ 5.71 (gs, olefinik, 2H, H₄ ve H₅), 5.45 (gs, olefinik, H₂ ve H₉, 2H), 2.72-2.51 (m, alifatik H₃, H₆ ve H₇, 6H), 2.00-1.87 (m, alifatik H₁₀, H₁₃, 4H), 1.67-1.52 (m, alifatik, H₁₁, H₁₂, 4H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm) δ=137.52 (CH), 135.37 (CH), 126.60 (CH), 126.09 (CH), 124.87 (CH), 121.76 (CH), 48.75, 30.61, 29.84, 28.91, 27.36, 25.04, 24.54.

3.4.19. Ekso-7-karbometoksi-2,5-benzo-trisiklo[4.1.0]hepta-3-en 56b'nin Sentezi

Literatürde (Menzek ve Balcı 1993) belirtildiği gibi (**56b**) sentezlendi. Benzendiazonyum-2-karboksilat hidroklorüre (**132**) (14.2 g, 77 mmol) siklohepta-2,4,6-trienkarboksilik asitin (**134a**) (2.89 g, 19.2 mmol) etilen diklorürdeki (180 mL) çözeltisine ilave edildi. Oluşan bu çözelti azot atmosferinde 2 gün refluks edildi. Renksiz karışım koyu renge döndü. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesine müsaade edildi. Çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisiyle silikajel yardımıyla (50 g) 1:9 : eter:hekzan ile elue edilerek ekso-7-karbometoksi-2,5-benzo-trisiklo[4.1.0]hepta-3-en (**56b**) % 44 verimle elde edildi ve eter/kloroformda kristallendirildi.

3.4.20. 1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-ekso-metil tetrasiklo[6.3.0^{2.7}.0^{9.11}] trideka-2,4,6-trien-10-karboksilatın (135) Sentezi

İki boyunlu 250 mL'lik bir balona katalitik Pd / C (60 mg, % 5) **56b**'nin (1.2 g, 5.3 mmol) etil asetatındaki (100 mL) çözeltisi konuldu. Manyetik olarak karıştırılmaya başlandı. Boyunlardan birisine taksim borusunun yardımı ile musluklu hidrojen gazı bağlandı ve diğerine kapak kapatıldı. Karışım manyetik olarak karıştırılırken vakum ile gazsız bırakıldı ve hidrojen gazı verildi. Çözelti 7 saat hidrojen atmosferinde

karıştırıldıktan sonra katalizörden ayırmak için dekante edildi ve çözücüsü evapore edildi. İndirgeme ürünü **135** kantitatif olarak elde edildi ve eter içinde renksiz kristal olarak kristellendirildi. (73-75⁰C)

1R (S),8S(R),9R(S),11S(R)-ekso-metil tetrasiklo[6.3.0^{2.7}.0^{9.11}] trideka-2,4,6-trien-10-karboksilatın (**135**) ¹H-NMR spektrum verileri :

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.21 (s, aromatik, 4H), 3.68 (s, metoksi, 3H), 3.29 (m, köprü başı, 2H), 2.32 (t, *J*=2.57 Hz, siklopropan, 1H), 1.81 (m, siklopropan, 2H), 1.72-1.64 (gd, *J*= 8.43 Hz, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, metilenik, 2H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm) δ 174.93 (CO), 147.29 (C), 127.97 (CH), 126.01 (CH), 53.06 (OCH₃), 36.08, 33.13, 29.12, 26.05

IR (CHCl₃, cm⁻¹) : 3045, 2926, 2781, 1710, 1450, 1398, 1300, 1212, 1132, 1052, 998, 930, 852, 742

3.4.21. 1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-ekso-metil tetrasiklo[6.3.0^{2.7}.0^{9.11}] trideka-2,4,6-trien-10-karboksilatın (135**) LiAlH₄ ile İndirgenmesi**

Manyetik olarak karıştırılan **135**'in (684 mg, 3 mmol) taze destile THF (30 mL) içerisindeki çözeltisine LiAlH₄ (100 mg, 2.8 mmol) 0⁰C'de 15 dakika içerisinde ilave edildi. Aynı derecede 1 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına gelmesine müsaade edildi ve 5 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Dışarıdan tuz buz ile tekrar 0⁰C'ye soğutuldu. Su ve metanol (1:1) ilavesi ile hidroliz edildi. Karışımdan inorganik tuzlar uzaklaştırıldı. Çözücü evapore edildi. İndirgeme ürünü 0⁰C'ye soğutuldu. CHCl₃ (50 mL) ilave edildi. NH₄Cl çözeltisi (% 5, 20 mL) ve su (20 mL) ile yıkandı. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücüsü uçuruldu. Alkol **97a** (540 mg, % 90) renksiz viskoz sıvı olarak elde edildi.

1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-ekso-tetrasiklo[6.3.0^{2.7}.0^{9.11}] trideka-2,4,6-trien-10-metanol (**97a**): ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.20 (s, aromatik, 4H), 3.49 (d, *J*= 6.39 Hz, CH₂OH protonları, 2H), 3.22 (m, köprü başı, 2H), 1.91 (tt, *J*=6.39, 3.04 Hz, siklopropan, 1H), 1.82 (gs, hidroksi, 1H), 1.77-1.68 (gd, *J*=8.33 Hz, AA'BB' Sisteminin AA' kısmı metilenik, 2H), 1.28-1.13 (gd, *J*= 8.33Hz, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, metilenik, 2H), 1.06 (m, siklopropan, 2H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm) δ=148.33 (C), 127.68 (CH), 125.82 (CH), 67.57 (CH₂OH), 36.26, 30.86, 27.95, 26.27

IR (CHCl₃, cm⁻¹): (sıvı film) 3284, 2996, 2918, 2867, 1452, 1418, 1192, 1151, 1077, 1011, 951, 762, 744, 523 cm⁻¹.

3.4.22. 1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-Ekso-tetrasiklo[6.3.0^{2.7}.0^{9.11}]trideka-2,4,6-trien-10-metanolün (**97a**) SOCl₂ ile Reaksiyonu

Alkol **97a**'nın (950 mg, 4.75 (950 / 200) mmol) CHCl₃ (40 mL) içindeki çözeltisi oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmaya başlandı. SOCl₂ (5 mL) eklendi, gaz çıkışı gözlemlendi. 3 saat karıştırıldıktan sonra SOCl₂'nin aşırısı ve çözücü evapore edildi. Reaksiyon ürünü kolonda (silikajel, 45gr) hekzan ile elüe edildi (Düzenlenmiş ve düzenlenmemiş olmak üzere iki ürün karışımının oluştuğu anlaşıldı).

Düzenlenmemiş ürün 97b : 1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-Ekso, anti-10-(klorometil) tetrasiklo[6.3.0^{2.7}.0^{9.11}] trideka-2,4,6-trien, ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.22 (gs, aromatik, 4H), 3.45 (d, *J*=7.52 Hz, CH₂ Cl, 2H), 3.26 (m, köprü başı, 2H), 2.05-1.98 (m, siklopropan, 1H), 1.76 (gd, *J*=8.80 Hz, AB-sisteminin A kısmı metilenik, 2H), 1.69 gd, *J*=8.80 Hz, AB-sisteminin B kısmı metilenik, 2H), 1.31-1.19 (m, metilenik ve siklopropan, 4H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm) δ=147.97 (C), 127.81 (CH), 125.91 (CH), 50.21 (CH₂Cl), 36.27, 30.78, 30.52, 26.20

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 3029, 2952, 2876, 1497, 1319, 1268, 1191, 1140, 1063, 1012, 757, 706, 527.

Düzenlenmiş ürün 136 : 1R(S),8(S),9R(S),12S(R)-9-Kloro-12-viniltrisiklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6-trien, ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) : δ 7.27-7.16 (m, aromatik, 4H), 6.87 (ddd, *J*= 8.65, 16.93, 10.26 Hz, olefinik, 1H), 6.96-6.78 (m, olefinik, 2H), 4.25 (m, ClCH₂, 1H), 3.41 (m, köprübaşı, CH-CHCl, 1H), 3.12 (m, köprü, 1H), 3.04 (m, köprübaşı, 1H), 3.00-2.24 (m, metilenik, 1H), 1.82-1.40 (m, metilenik, 3H).

¹³C-NMR (50MHz, APT, CDCl₃) δ=148.34(C), 147.03 (C), 140.72 (CH), 129.67(CH), 128.68(CH), 125.12(CH), 124.75(CH), 117.24(CH₂), 60.04(CH), 56.17(CH), 54.13(CH), 45.53 (CH), 29.92 (CH₂), 21.92 (CH₂) M⁺: 218 (23), 183 (87), 167 (21), 155 (58), 141 (67), 129 (100), 115 (19), 102 (5), 89 (7), 63 (6).

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 3015, 2970, 2842, 1866, 1793, 1655, 1469, 1416, 1316, 1230, 1185, 1146, 1109, 1041, 977, 921, 869, 800, 743, 675, 662, 597, 489, 471,

3.4.23. 1R(S),8(S),9R(S),12S(R)-9-Kloro-12-viniltrisiklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6-trienin (136) Na / Bu^tOH ile İndirgenmesi

Ekso-klorür **136** (507 mg, 2.32 mmol) ve Bu^tOH (tert-butanol) (3 mL) eter (15 mL) içinde çözüldü. Sonra aşırı metalik sodyum (1.7 g, 74 mmol) 10 dakika içinde parça parça ilave edildi ve oda sıcaklığında 22 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyona girmeyen sodyum ve Bu^tOH süzüldü. Eter (100 mL) eklendi. Eter fazına (100 mL) su eklendi ve organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2x30 mL) iki defa ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirildi. Su (20 mL) ile yıkandı. CaCl₂ üzerinden kurutuldu ve çözücüsü evapore edildi. Ürün **137** renksiz sıvı (137 mg, % 63) olarak elde edildi.

1R(S), 8S(R), 9R(S), 11S(R)-anti-12-vinyltrisiklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6-trien (**137**): ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.16 (gs, aromatik, 4H), 6.39-6.21 (m, olefinik, 1H), 5.27-5.20 (m, olefinik, 2H), 3.03-2.93 (m, köprü başı ve köprü, 3H), 2.02-1.86 (m, metilenik, 1H), 1.43-1.30 (m, metilenik, 4H), 1.04-0.84 (m, metilenik, 1H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , ppm) δ =148.93 (C), 140.25 (CH), 128.36 (CH), 124.29 (CH), 118.69 (CH_2), 55.44 (CH), 47.01 (CH), 25.16 (CH_2), 19.99 (CH_2)

IR (KBr, cm^{-1}) : 3080, 3029, 2953, 2876, 1651, 1472, 1446, 1344, 1242, 1165, 1163, 1012, 936, 885

3.4.24. 97b'nin $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ ile İndirgenmesi

97b (136 mg, 0.62 mmol) ve $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ 'ün (235 mg, 0.81 mmol) sikloheksandaki (200 mL) çözeltisi 10 dakika refluks edildi. Karıştırılan çözeltiye azoizobutironitril (AIBN) (20 mg) hızlı bir şekilde ilave edildi. 3 saat bu şekilde refluks olduktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Hekzan ile ekstrakte edildi. Ürün 1R(S),8S(R),9R(S),11S(R)-anti-9-viniltrisiklo[6.2.2]dodeka-2,4,6-trien (**149**) (84 mg, % 74, sıvı) saf olarak elde edildi. Bulunan C, 91.20; H, 8.78; olması gereken % C, 91.25; H, 8.75)

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.36-7.12 (m, aromatik, 4H), 6.07 (ddd, J =7.25, 16.87, 10.09 Hz, olefinik, 1H), 5.14 (bd, J = 16.82 Hz, olefinik, trans, terminal, 1H), 5.11 (bd, J = 7.25 Hz, olefinik, cis, terminal, 1H), 3.97-3.17 (m, köprübaşı $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$, 1H), 3.11-2.96 (m, köprübaşı CH-CH-CH_2 , 1H), 2.31-2.25 (m, köprü $\text{CH-CH(CH}_2\text{)-CH}$, 1H), 2.23-2.21 (m, metilenik, 1H), 2.49-1.4 (m, metilenik, 2H), 1.46-1.19 (m, metilenik, 3H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , ppm) δ 146.78 (C), 145.19 (C), 144.39 (CH), 128.00 (CH), 127.82 (CH), 125.69 (CH), 125.32 (CH), 116.18 (CH_2), 43.15 (CH), 42.03 (CH), 36.65 (CH), 31.42 (CH_2), 28.90 (CH_2), 22.31 (CH_2).

IR (CHCl_3 , cm^{-1}) : 3083, 3012, 2942, 2858, 1639, 1490, 1465, 1214, 1002, 906, 790.

3.4.25. 10-Oksatetrasiklo[6.3.1.0^{2,7}.0^{9,11}] dodeka-2,4,6-trienin (**92**) Sentezi

Benzonorbornadienden (**36**) çıkarak literatürde (Bartlett ve Giddings 1960) verildiği gibi 10-oksatetrasiklo[6.3.1.0^{2,7}.0^{9,11}] dodeka-2,4,6-trien (**92**) sentezlendi.

Benzonorbornadien (1 g, 7.04 mmol) eter de (150 mL) çözüldü. Manyetik olarak karıştırılabilecek şekilde buzdolabına yerleştirildi. Aynı bir kapta m-klor perbenzoik asit (% 70 lik 10.9 g, 44.3 mmol) eter de (50 mL) çözülerek Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Soğutularak buzdolabında karışmakta olan reaksiyon çözeltisine ilave edildi. 7 gün sonra sodyum hidroksit çözeltisi (% 20 lik 100 mLx3) ve su (100 mL) ile yıkandı. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Epoksit (**92**) (920 mg) saf olarak elde edildi.

3.4.26. Epoksit **92**'nin Vinilmağnezyum Klorür ile Reaksiyonu

Bu deneme iki farklı şekilde yapıldı. Bunlar **a** ve **b** olmak üzere aşağıdadır.

a) Plastik kapak ile kapalı 50 mL'lik balon içerisinde manyetik olarak karıştırılan **92**'nin (130 mg, 0,891 mmol) taze destile THF (30 mL) içerisindeki çözeltisinden azot gazı akışı sağlandı. Balon muhteviyatı dışarıdan sıvı azot ile soğutuldu. Enjektör yardımıyla vinilmağnezyum klorür (CH₂=CHMgCl) (309.2 mg, 3.562 mmol) 10 dakika içerisinde ilave edildi. İlaveden sonra 1 saat bu şekilde karıştırıldı. Dışarıdan sıvı azot ile soğutulan balon muhteviyatı 2 saat içinde tuz buz ısisına geldi ve tuz buz da karıştırılmaya devam edildi. Buz eklemeyen kendi halinde oda sıcaklığına geldikten sonra 14 saat karıştırıldı. Dışarıdan sıvı azot ile soğutuldu. Plastik kapak açıldı. Doygun NH₄Cl çözeltisi damla damla ilave edildi (dikkatli bir şekilde). Ürün karışımı eter ile work-up yapıldı. Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücüsü çekildi. 1:9 etilasetat:hekzan ile TLC yapıldı. **92**'nin bandından ayrı dört bant gözlemlendi. Fakat miktarlarının az oluşu itibariyle analiz edilemedi.

b) 10-oksatetrasiklo[6.3.1.0^{2,7}.0^{9,11}]dodeka-2,4,6-trien (**92**) (172 mg, 1.18 mmol) alındı. THF'de çözüldü. Sıvı azot ile reaksiyon balonu dışarıdan soğutuldu. Azot atmosferinde (1 mL, 1.414 mmol, 1.7 M) vinilmağnezyum klorürün (CH₂=CHMgCl) THF içindeki çözeltisi enjektör ile 5 dakikada ilave edildi. İlave bittikten sonra dışarıdan soğutmak için sıvı azot ilave edilmedi. 1saat kendi halinde karıştırıldı ve sıvı azot banyosu terk

edilerek oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakıldı. İlk önceleri CH_3MgCl 'ün kırmızı rengi ilave edilir edilmez kaybolurken daha sonraları kalıcı oldu. Bir gün sonra dışarıdan sıvı azot ile soğutuldu plastik kapak açılarak doygun NH_4Cl çözeltisi damla damla ilave edildi. CHCl_3 ile ekstrakte edildi. Na_2SO_4 ile kurutuldu .

NMR'de istenilen ürünlerin piklerine rastlanmadı ve reaksiyonun olmadığı anlaşıldı. Aynı reaksiyon süre 48 dakika tutularak tekrar denendi. Elde edilen 182 mg reaksiyon ürün karışımı 10: 90 EtOAc : Hekzan ile TLC yapıldı ve bu kromatografik ayırmadan 2. bant 1,2,3,4-Tetrahidro-1,4-metano-naftalin-9-ol (**93**) (54 mg) ve 3. bant epoksit (**92**) olarak analiz edildi.

3.4.27. 2-İsopropil-1,4-dihidro-1,4-metano-naftalin **151**'in Sentezi

500 mL'lik iki boyunlu balonda geri soğutucu altında lityum (6.0 g 0.865 mol) küçük parçalar halinde hekzan içerisinde azot atmosferinde refluks edilmeye başlatıldı. Lityum yüzeyindeki oksit temizlenip renksiz hale gelene kadar yaklaşık 3-4 saat refluks edildi. İso-propil klorür (26.5 mL, 0.288 mol) basınç dengeli damlatma hunisi ile damla damla 1-1.5 saatte ilave edildi. Bu şekilde 4 saat daha refluks edildi. 10-oksatetrasiklo[6.3.1.0^{2,7}.0^{9,11}]dodeka-2,4,6-trien (**92**) (2.0 g, 0.0126 mol) THF de çözülerek 30 dakika içerisinde ilave edildi. Bu şekilde 6 saat refluks edildi. Oda sıcaklığına gelmesine müsaade edilerek 10 saat daha bu şekilde karıştırıldı. Alüminyum süzgeçten parçalar halindeki lityum süzülerek uzaklaştırıldı. Süzüntü su ile nötrleştirilerek hekzan ile ekstrakte edildi. Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Hekzan ile silikajelden (5 g) süzüldü. Çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. 2-İsopropil-1,4-dihidro-1,4-metano-naftalin (**151**) (950 mg, 5.163 mmol) % 41 verimle elde edildi.

^1H -NMR (200MHz- CDCl_3 -ppm) δ 7.29-7.21 (m, aromatik, 2H), 6.98-6.94 (m, aromatik, 2H), 6.21 (gs, olefinik, 1H), 3.83 (m, köprübası, 1H), 3.77 (gs, köprübası, 1H), 2.53 (m, allilik, 1H), 2.32 (tt, $J = 6.96, 1.64$ Hz, köprü AB sistemini A kısmı, 1H), 2.23 (tt, $J = 6.96, 1.60$ Hz, köprü AB sistemini B kısmı, 1H), 1.12 (d, $J = 6.80$ Hz, metil, 3H), 1.06 (d, $J = 6.80$ Hz, metil, 3H).

¹³C-NMR (50MHz, CDCl₃-ppm-Decoupled) : δ 165.81 (C), 154.72 (C), 154.17 (C), 133.58 (CH), 126.08 (CH), 125.87 (CH), 123.40 (CH), 122.81 (CH), 70.88, 54.36, 51.94, 32.17, 22.80, 22.61.

3.4.28. Ekso-7-siyano-2,5-benzo-trisiklo[4.1.0]hepta-3-enin (56a) Literatüre Göre Sentezi ve Saflaştırılması

Ekso-7-siyano-2,5-benzo-trisiklo[4.1.0]hepta-3-en (**56a**) ve Endo-7-siyano-2,5-benzo-trisiklo[4.1.0]hepta-3-en (**57**)

Siklohepta-1,3,5-trien'den siklohepta-2,4,6-trien-1-karbonitril (**134b**) (Doering ve Knox 1957) sentezlendikten sonra 7-siyano-SHT'nin (3.0 g, 25.6 mmol) etilen diklorür (160 mL) içindeki çözeltisi benzendiazonyum-2-karboksilat hidroklorür (**132**) (15.2 g, 82.4 mmol) üzerine eklendi. Oluşan bu çözelti azot atmosferinde 2 gün reflaks edildi. Renksiz çözelti koyulaştı. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesine müsaade edildi. Çözücüsü evapore edildi. Kolon kromatografisiyle silika gelden (50 g) eter:hekzan : 1:9 ile elüe edildi. İlk fraksiyon ekso ürün (1.088 g, % 22), ikinci fraksiyon endo ürün (722 mg, % 16) olarak saflaştırıldı. Her iki ürün de eter/ kloroform da kristallendirildi. (Menzek ve Balcı 1993)

3.4.29. 1-Tetrasiklo[6.3.2.0^{2,7}.0^{9,11}]trideka-2,4,6,12-tetraen-10-yetan-1-onun (**152**) Sentezi

56b (2.0 g, 10,930 mmol) taze destile THF'de çözüldü. Oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmaya başlandı. Plastik kapak kapatıldı. Azot atmosferinde metilmağnezyum klorür (CH₃MgCl) (1.062 g, 14,208 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra kapak açıldı. Sıvı azot ile dışarıdan soğutuldu. Doygun NH₄Cl çözeltisi ilave edildi. CHCl₃ ile work-up yapıldı. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. % 95 verimle (2.210 g) **152** elde edildi.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ=7.24-7.20 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, aromatik, 2H), 7.08-7.04 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, aromatik, 2H), 6.26 (m,

olefinik, 2H), 4.12 (m, köprü başı, 2H), 2.20 (s, metil protonları, 3H), 2.21 (t, $J= 2.93$ Hz, siklopropan, 1H), 1.94 (m, diğer siklopropan, 2H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta=207.41$ (CO), 147.91 (C), 133.70 (CH), 126.88 (CH), 125.30 (CH), 43.27, 39.08, 32.57, 30.88.

IR (KBr, cm^{-1}) : 3056, 3021, 2979, 2236, 1701, 1466, 1393, 1354, 1297, 1220, 1170, 1104, 1042, 969.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Daha önce de belirtildiği gibi tez, yeni bir yöntemle aromatik bileşiklerin indirgenmesi ve siklopropanlı bisiklik sistemlerde düzenlenmeler olmak üzere iki kısımdan meydana gelmektedir.

4.1. YENİ BİR YÖNTEMLE AROMATİK BİLEŞİKLERİN İNDİRGENMESİ

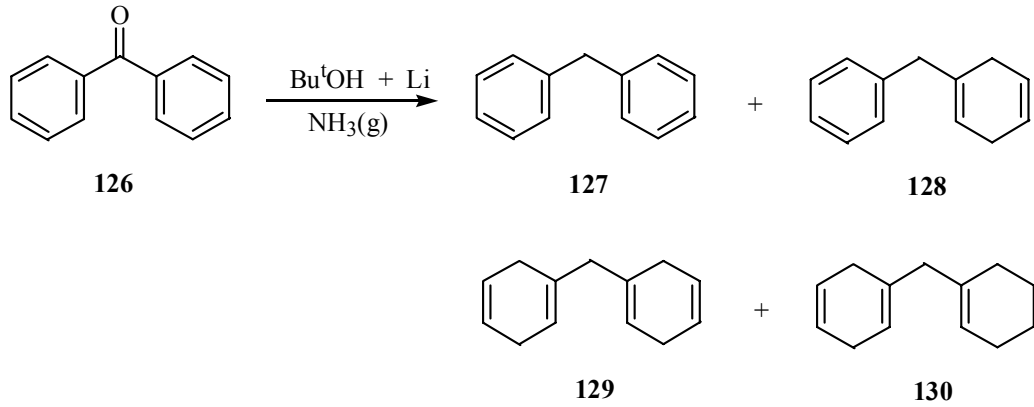
Menzek ve arkadaşları naftalinin ve antrasenin indirgemesini oda sıcaklığında gerçekleştirdikten (Menzek *et al.* 2003) sonra benzeni de amonyak atmosferinde lityum ve Bu¹OH ile aynı sıcaklıkta indirgedi. Burada gaz amonyağın iyi (optimum) bir şekilde kullanılması önemlidir. Dolayısıyla, bu gaz amonyağın reaksiyon ortamında kullanılması tarafımızdan daha da geliştirildi.

Aynı reaksiyon ortamında benzen türevleri olarak toluen, orto-ksilen, kümen, anisol, benzoik asit de (Tablo 2.1.'den de görülebileceği gibi) ilgili 1,4-dienlerine indirgendi (Altundaş *et al.* 2005). Ayrıca, naftalin, antrasen benzonorbornadien gibi aromatik bileşiklerin de benzer ortamlarda indirgemeleri gerçekleştirildi. Bu indirgeme reaksiyonlarında çözücü olarak THF kullanıldı. THF suda çözündüğünden dolayı suyla ortamdan uzaklaştırılması ve ürünlerin saflaştırılması da kolaydır. Ayrıca, bu reaksiyonlarda verim (yaklaşık % 70-89) ve dönüşüm (% 80-100) de iyidir.

Aromatik bileşiklere bağlı gruplar, aromatik halkaların elektron yoğunluklarını değiştirdiklerinden dolayı hem reaksiyon şartlarını hem de oluşan indirgeme ürünlerinin yapılarını etkiler. Elektron sağlayıcı gruplu aromatik bileşikler daha zor ve yavaş indirgenir ve indirgeme ürünlerinde süstitüe gruplar çift bağlı karbonlara bağlı olarak bulunur. Elektron çekici gruplu aromatik bileşikler hem kolay ve hızlı indirgenir hem de indirgeme ürünlerinde süstitüe gruplar çift bağlı karbonlara bağlı değildir. Aromatik halkaya bağlı olan bu grupların etkilerini biz de indirgeme denemelerimizde gözledik. Örneğin; fenolu bu ortamda indirgeyemedik. Fenol bu ortamda da fenoksit anyonuna dönüştüğünden benzen halkasının elektron yoğunluğunu oldukça arttırmıştır. Bundan

dolayı fenol indirgenememiştir. Benzoik asit bu ortamda da bir proton kaynağı kullanılmaksızın 1,4-dihidrobzenzoik aside indirgendi.

Uygulanan bu prosedürlerin (özellikle **Prosedür I**'in) diğer indirgeme prosedürleriyle karşılaştırıldığında oldukça avantajlı bir prosedür olduğu söylenebilir. Avantajlar şöyle sıralanabilir. **1)** Bu indirgenme reaksiyonları oda sıcaklığında yapılabilir. Düşük (en az -33°C) veya yüksek sıcaklık gerekli değildir. **2)** Çevre dostudur. Çevreye bırakılan atık NH₃ sıvılaştırılmadığı için son derece azdır. **3)** Neme karşı lityum, sodyum ve potasyuma göre daha az duyarlı olduğu için nem kontrolü daha kolaydır ve reaksiyonun bitiminde su ile nötrleştirilebilir. Dolayısıyla, yangın ve patlama gibi kazalar için daha emniyetlidir. **4)** NH₃'ün sıvılaştırıldığı indirgeme reaksiyonlarında NH₃'ün gaz faza geçmesi veya ortamdan uzaklaştırılması için beklenen sürede izomerizasyon, reoksidasyon gibi yan reaksiyonlar gerçekleşebilir. **5)** Bu prosedür ile NH₃ sıvılaştırılmadığı için reaksiyonun kendisinin veya sıcaklığının kontrolü için araştırmacının sürekli ve dikkatli bir şekilde reaksiyonu gözlemesi gerekmemektedir. Dolayısıyla araştırmacı için fazla zaman ve enerji kaybı yoktur. Bu avantajların yanında, reaksiyon sürelerinin biraz uzun olması ve bu sürede olabilecek her hangi bir kaza için kazaya geç müdahale riskinin olması da dezavantaj olarak görülebilir.



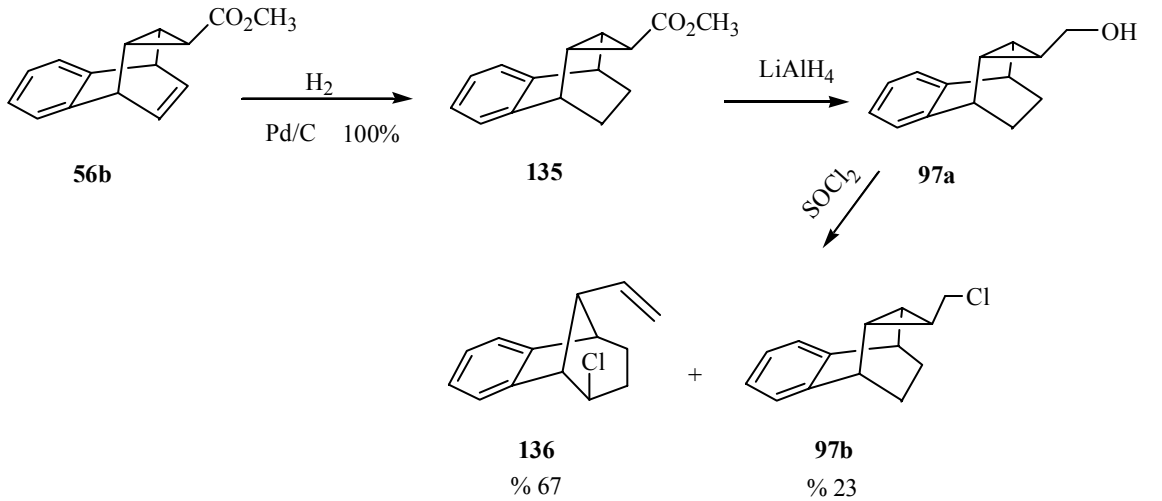
Şema 58

Benzen halkasına bağlı gruplardan, benzilik pozisyonunda bulunan hidroksil, aldehit ve keton gibi grupların bulunduğu benzil alkol, benzaldehit ve benzofenonun **Prosedür I**'e göre indirgemeleri yapıldı. Bu reaksiyonlarda reaktantların ekivalentleri ve reaksiyon

süreleri değiştirildi. İndirgeme reaksiyonlarında oluşan ürünlerin, reaktantların ekivalentlerine ve reaksiyon sürelerine bağlı olduğu gözlemlendi. Benzofenonun indirgenmesiyle ilgili reaksiyon denklemi şema 58’de gösterilmiştir. Bu reaksiyonlarda alkol, aldehit ve keton gruplarının korunduğu herhangi bir indirgeme ürününe rastlanamadı. Dolayısıyla, bu indirgeme reaksiyonlarında öncelikle bu fonksiyonel grupların indirgendiği sonucuna varıldı.

4.2. SİKLOPROPANLI BİSİKLIK SİSTEMLERDE DÜZENLENMELER

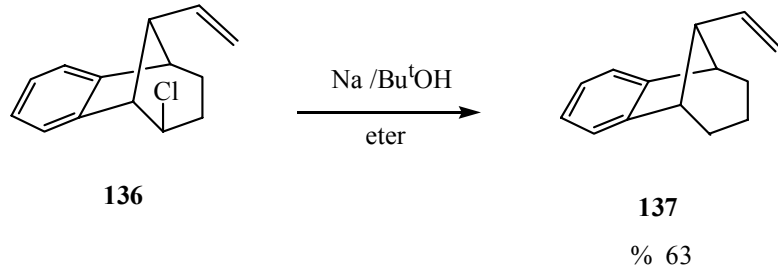
Benzhomobaralen türevi **56b** literatürde (Menzek ve Balcı 1993) verildiği gibi sentezlendi. Bu bileşik, Pd/C varlığında katalitik hidrojenasyon ve daha sonra LiAlH₄ ile indirgenerek alkol **97a** elde edildi. Alkol **97a**’nın tiyonil klorürle reaksiyonundan klorürler **97b** ve **136** elde edildi. Bu klorürlerin NMR bilgilerinden reaksiyonda ana ürün olarak oluşan **136**’nın düzenlenmiş ürün olduğu, **97b**’nin ise düzenlenmemiş ürün olduğu anlaşıldı. Düzenlenmemiş klorür **97b**’nin simetrik bir yapıya sahip olduğu ve bir iskelet düzenlenmesinin olmadığı kolayca anlaşıldı.



Şema 59

Klorür **136**'nın NMR spektrumlarında bir siklopropan halkası mevcut değildi ve yapının asimetrik olduğu anlaşıldı. Düzenlenmiş ürün **136**'nın oluşumu, siklopropan halkasının açılmasıyla başlayıp [2.2.2] sisteminin [3.2.1] sistemine dönüşmesiyle oluşmalıydı.

Klorür **136**'nın yapısı, özellikle Cl'ün konfigürasyonu önemlidir. Düzenlenmiş ürün **136**'nın yapısını aydınlatmak ve ileri sürülen yapısından emin olmak için klorürün indirgenmesi düşünüldü. Çünkü indirgenme ürünü simetrik olacaktı. Bu amaçla molekülde bulunan klor Na / Bu^tOH'lü ortamda indirgendi ve simetrik alken **137** elde edildi. Oluşan alkenin yapısı, klorür **136**'nın yapısıyla uyum içindedir. Ancak klorür **136**'daki klorün mutlak konfigürasyonunu belirlemek kolay değildi. Dolayısıyla, klorür **136**'nın X-ray analizi yapıldı ve moleküldeki klorün mutlak konfigürasyonu belirlendi (Öztürk *et al.* 2002).

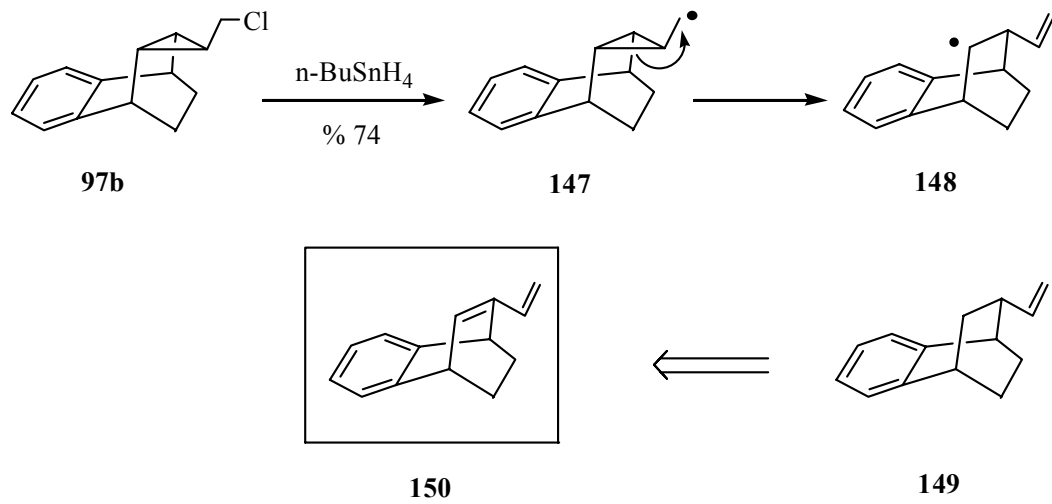


Şema 60

Alkol **97a**'nın bir doymamış türevi olan alkol **65a**'nın tiyonil klorürle reaksiyonundan benzer düzenlenmeyle iki tane düzenlenmiş ürün (Menzek 2000) elde edilirken, **97a**'dan yalnızca bir düzenlenme ürünü elde edilmektedir (Menzek ve Gökmen 2002). Bu durum izole çift bağdan kaynaklanabilir. Çünkü, **65a**'nın reaksiyonunda ara ürün olarak bir alil katyonundan söz edilebilir. Bu katyon **97a**'nın kinden daha kararlı olacaktır.

97b'nin n-Bu₃SnH ile reaksiyonu yapıldı ve düzenlenmiş **149**, tek ürün olarak elde edildi. Bu bileşik, radikalik ortamda oluşan bir reaksiyon ürünüdür. Çünkü alkil halojenürlerin n-Bu₃SnH ile reaksiyonu radikaliktir. Önce ara ürün **147** ve daha sonra siklopropan halkasının açılmasıyla **148** ve **148**'in ortamdan hidrojen almasıyla **149**

oluşur. Olefin **149** siklokatılma reaksiyonu verebilecek **150** dien bileşiği için bir çıkış bileşiği olabilir. Radikaller, karbokatyonlara göre çok daha az düzenlenirler. Klorür **97b**'nin reaksiyonunda **147**'deki primer radikalın düzenlenmesiyle siklopropan halkası açılarak sekonder bir radikal **148** oluşmuş ve bu radikalden de bir iskelet düzenlenmesiyle **149**'a geçilmemiştir (Menzek ve Gökmen 2002).



Şema 61

Klor **136**'nın oluşumunda, siklopropan halkasının açılımı ve onu [2.2.2] sisteminin [3.2.1] sistemine dönüşmesini içeren peş peşe bir düzenlenme varken, alken **149**'un oluşumunda sadece bir siklopropan halkasının açılmasını içeren bir düzenlenme vardır.

Benzonorbornadienden çıkarak benzonorbornadien oksit (**92**) üzerinden 2-vinilbenzonorbornadien veya bunun türevini sentezleme çalışmaları yapıldı, ancak başarılı olunamadı.

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Antalya’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antalya’da tamamladı. 1993 yılında öğrenime başladığı Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1997 yılında ikincilikle mezun oldu. Ekim 1997-Eylül 2000 yılları arasında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.

Mart 1998-Şubat 1999 tarihleri arası Horasan Mollaahmet Köyünde öğretmen olarak görev yaptı. Şubat 1999-Mayıs 2006 tarihleri arası Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi Kadrosu ile Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde görev yaptı. Şu an Refik Saydam Hıfzısıhha Merkez Başkanlığı’nda Çevre Sağlığı Hava Kalitesi Kontrol ve Araştırma Laboratuarında Bilim Uzmanı Kimyager olarak görev yapmaktadır.

Evli ve bir çocuk annesidir.