

T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİSİKLO[3.2.0]HEPT-2-EN-6-ON VE -HEPT-6-ON'UN BAZI
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ VE SPIROBİSİKLO[4.2.0]OKTA-2,3-
DİEN-7,2'-[1,3]DİOKSALAN'IN SENTEZİ

ESRA FINDIK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TOKAT - 2006

**BİSİKLO[3.2.0]HEPT-2-EN-6-ON VE –HEPT-6-ON’UN BAZI
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ VE SİROBİSİKLO[4.2.0]OKTA-2,3-
DİEN-7,2’-[1,3]DİOKSALAN’IN SENTEZİ**

ESRA FINDIK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman: Doç. Dr. Mustafa CEYLAN

TOKAT - 2006

T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİSİKLO[3.2.0]HEPT-2-EN-6-ON VE -HEPT-6-ON'UN BAZI REAKSİYONLARININ
İNCELENMESİ VE SİROBİSİKLO[4.2.0]OKTA-2,3-DİEN-7,2'-[1,3]DİOKSALAN'IN
SENTEZİ

ESRA FINDIK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 31/ 08 / 2006 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Unvanı, Adı ve Soyadı

Başkan : Doç. Dr. İbrahim DEMİRTAŞ
Üye : Doç. Dr. Mustafa CEYLAN
Üye : Yrd. Doç Dr. Erdal ŞENOCAK

ONAY :

Bu tez, 08 / 08 / 2006 tarih ve 822 sayılı Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen jüri üyelerince kabul edilmiştir.

...../...../200..

Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Metin YILDIRIM

ÖZET

**BİSİKLO[3.2.0]HEPT-2-EN-6-ON VE –HEPT-6-ON’UN BAZI
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ VE SİROBİSİKLO[4.2.0]OKTA-2,3-
DİEN-7,2’-[1,3]DİOKSALAN’IN SENTEZİ**

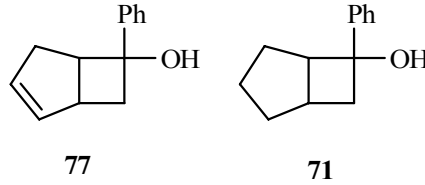
Esra FINDIK

Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi
2006, 78 sayfa

Danışman : Doç. Dr. Mustafa CEYLAN
Jüri : Doç. Dr. İbrahim DEMİRTAŞ
Jüri : Yrd. Doç. Dr. Erdal ŞENOCAK

Bu çalışmada, önce bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on’un (**69**) paladyum katalizörlüğündeki hidrojenasyonu ile bisiklo[3.2.0]heptan-6-on (**70**) sentezlendi. Keton **69** ve **70** ayrı ayrı fenil magnezyum bromür ile muamele edilerek 6-fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol (**77**) ve 6-fenilbisiklo[3.2.0]heptan-6-ol’a (**71**) dönüştürüldü.



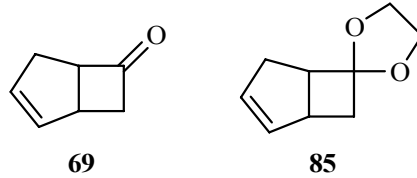
6-fenilbisiklo[3.2.0]heptan-6-ol'un (71) p-TsOH varlığındaki düzenlenmesi 6-fenilbisiklo[3.2.0]hept-6-en (72), 3-fenilsiklohept-3-enil 4-metilbenzensülfonat (73), bifenil (74), 2-fenilsiklohepta-1,3-dien (75), 3-fenilsiklohept-3-enol'ü (76) verdi.

6-fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol'un (77) p-TsOH varlığındaki düzenlenmesi ise 6-fenilbisiklo[3.2.0]hepta-2,6-dien (78) yerine bire bir oranda 1-fenilsiklohepta-1,3,5-trien (79) ve 2-fenilsiklohepta-1,3,5-trien'i (80) verdi.

1-fenilsiklohepta-1,3,5-trien (79) ve 2-fenilsiklohepta-1,3,5-trien (80) karışımı CrO₃-asetik asit ve ayrıca CrO₃-piridin ile yükseltgenme reaksiyonundan bifenil (74) ve bifenil-2-karboksialdehit'in (81) oluştuğu belirlendi.

Bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on (69) diklorkarben ile muamele edildi. Katılmanın alken çift bağına değil, karbonil grubuna olduğu, halka genişleme ürünleri 83 ve 84'ün izole edilmesiyle belirlendi.

Bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on (69) asit katalizörlüğünde etilen glikol ile muamele edilerek spiro[bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6,2'-[1,3]dioksolan]'a (85) dönüştürüldü. 85'e diklorkarben katılarak, katılma ürünü 3,3-diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan] (86) % 50 verimle sentezlendi.



3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan] (86) 200 °C ye kadar ısıtılmasına rağmen herhangi bir değişme olmadığı görüldü. Ayrıca 86 sulu ortamda Ag⁺ iyonu ile etkileştirildi. Reaksiyon sonucunda siklopropan halkasında bir düzenlenme olmadığı ketalin keton 82'ye hidroliz olduğu tespit edildi.

3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın difenilizobenzofuran (DBI) varlığında MeLi ile reaksiyonu, allen 91 ara ürününün DPBIF ile katılma ürünleri 92, 93, 94 ve 95'in oluşumuyla sonuçlandı.

Anahtar Kelimeler:

Bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on, bisiklo[3.2.0]heptan-6-on, 6-fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol, 6-fenilbisiklo[3.2.0]heptan-6-ol, diklorkarben, katılma reaksiyonu, düzenlenme reaksiyonu, Spirobisiklo[4.2.0]okta-2,3-dien-7,2'-[1,3]dioksolan.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF SOME REACTIONS OF BICYCLO[3.2.0]HEPT-2-EN-6-ONE AND -HEPT-6-ONE: SYNTHESIS OF SPIROBICYCLO[4.2.0]OCTANE-2,3-DIENE-7,2'-[1,3]DIOXOLANE

Esra FINDIK

Gaziosmanpaşa Universty
 Graduate School of Natural and Applied Science
 Department of Chemistry

Master Thesis

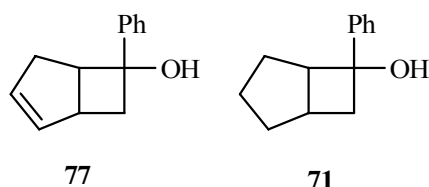
2006, 78 pages

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Mustafa CEYLAN

Jury : Assoc. Prof. Dr. İbrahim DEMİRTAŞ

Jury : Assistant Prof. Erdal ŞENOCAK

In this study, firstly, the bicyclo[3.2.0]heptan-6-one (**70**) was synthesized by hydrogenation of bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-one (**69**) in the presence Pd-C catalyst. Ketone **69** and **70** were converted to the corresponding alcohols 6-phenylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ol (**77**) and 6-phenylbicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**71**) by the treatment of phenylmagnesium bromide (PhMgBr).



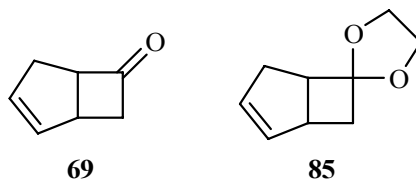
The rearrangement of 6-phenylbicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**71**) in the presence of *p*-TsOH resulted in the formation of five products: 6-phenylbicyclo[3.2.0]hept-6-ene (**72**), 3-phenylcyclohept-3-enyl 4-methylbenzenesulfonate (**73**), biphenyl (**74**), 2-phenylcyclohepta-1,3-diene (**75**), 3-phenylcyclohept-3-enol (**76**).

The rearrangement of 6-phenylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ol (**77**) in the presence of *p*-TsOH afforded the 1-phenylcyclohepta-1,3,5-triene (**79**) and the 2-phenylcyclohepta-1,3,5-triene (**80**) in a ratio of 1:1 instead of 6-phenylbicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diene (**78**).

The oxidation of mixture of the 1-phenylcyclohepta-1,3,5-triene (**69**) and the 2-phenylcyclohepta-1,3,5-triene (**80**) with CrO₃-acetic acid or CrO₃-pyridine yielded the biphenyl (**74**) and the biphenyl-2-carboxaldehyde (**81**).

Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-one (**69**) were reacted with dichlorocarbene. It was determined that the dichlorocarbene was added to carbonyl carbon instead of carbon carbon double bond.

Spiro[bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6,2'-[1,3]dioxolane] (**85**) was synthesized by treatment of bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-one (**69**) with ethylene glycol. Addition of dichlorocarbene to **85** afforded the 3,3-dichlorospiro[tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]octane-7,2'-[1,3]dioxolane] (**86**) in yield of 50 %.



Thermolysis of 3,3-dichlorospiro[tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]octane-7,2'-[1,3]dioxolane] (**86**) at 200 °C gave the starting material. In addition, the silver ion (Ag⁺) catalyzed solvolysis of 3,3-dichlorospiro[tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]octane-7,2'-[1,3]dioxolane] (**86**) gave the ketone **82** with hydrolysis of ketal instead of the expected rearrangement of cyclopropan ring.

The reaction of 3,3-dichlorospiro[tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]octane-7,2'-[1,3]dioxolane] (**86**) with MeLi in the presence of DPBIF was resulted in the formation of the adduct products **92**, **93**, **94** and **95** of DPBIF to intermediate **91**.

Key Words :

Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-one, bicyclo[3.2.0]heptan-6-one, 6-phenylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ol, 6-phenylbicyclo[3.2.0]heptan-6-ol, dichlorocarbene, addition reaction, rearrangement reaction, Spirobicyclo[4.2.0]octane-2,3-diene-7,2'-[1,3]dioxolane.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her safhasında gerek bilgi, fikir ve gerekse literatür temini konusunda her türlü desteği sağlayan, yol gösteren ve tez yazımında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam sayın Doç. Dr. Mustafa CEYLAN' a;

Tez çalışmam boyunca destek veren, yardımlarını esirgemeyen hocalarım Öğr. Gör. M. Burcu GÜRDERE ve Arş. Gör. Dr. Yakup BUDAK' a;

Yüksek lisans çalışmalarım süresince her konuda desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. Hayrettin GEZEĞEN, Arş. Gör. Kıymet BERKİL, Arş. Gör. Ayşegül ŞENOCAK, Arş. Gör. Ayşe ŞAHİN, Leyla AYDOĞAN ve Laborant Tuğba AYGÜN'e;

Bölümümüzün her türlü imkanlarından faydalanmamı sağlayan Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü yöneticilerine ve manevi desteklerini esirgemeyen tüm öğretim üyelerine, araştırma görevlileri ve tüm elemanlarına

Bu çalışmayı proje olarak destekleyen Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (Proje No: 2005/30) ve personeline,

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi bakımdan beni sonuna kadar destekleyen, moral veren, huzur kaynağım ve en değerli varlığım aileme;

Teşekkürlerimi sunarım.

Esra FINDIK
2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR	XIV
1. GİRİŞ VE LİTERATÜR ÖZETLERİ	1
1.1. ÇALIŞMANIN AMACI	12
2. MATERYAL YÖNTEMLER	14
2.1. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-6-en ' in (72) Sentezi	14
2.1.1 Bisiklo[3.2.0]heptan-6-on' un (70) Sentezi	14
2.1.2. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-6-ol'un (71) Sentezi	16
2.1.3. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-6-en ' in (72) Sentezi	18
2.2. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-2,6-dien' un (78) Sentezi	25
2.2.1. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol ' un (77) Sentezi	25
2.2.2. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol ' un (77) p-TsOH ile Reaksiyonu	27
2.2.3. 1-Fenilsiklohepta-1,3,5-trien (79) ve 2-fenilsiklohepta-1,3,5-trien (80) Karışımının CrO ₃ ile Reaksiyonu	30

2.3.	Bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on' un (69) Diklorkarben ile Reaksiyonu	36
2.4.	Spiro[bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6,2'-[1,3]dioksolan]'ın (85) Sentezi	38
2.4.1.	3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0 ^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (86) Sentezi	40
2.5.	3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0 ^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (86) Düzenlenme Reaksiyonlarının İncelenmesi	42
2.5.1.	3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0 ^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'un (86) Isı ile Reaksiyonu	42
2.5.2.	3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0 ^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'un (86) AgNO ₃ ve AgClO ₄ ile Reaksiyonu	42
2.5.3.	3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0 ^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'un (86) DBI varlığında MeLi ile Reaksiyonu	45
3.	DENEYSEL KISIM	50
3.1.	Saflaştırma	50
3.2.	Kromatografik Ayırmalar	50
3.2.1.	Kolon Kromatografisi	50
3.2.2.	İnce Tabaka Kromatografisi	50
3.3.	Spektrumlar	50

3.4. DENEYLER	51
3.4.1. Bisiklo[3.2.0]heptan-6-on' un (70) Sentezi	51
3.4.2. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-6-ol'un (71) Sentezi	52
3.4.3. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-6-en ' in (72) Sentezi	53
3.4.4. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol ' un (77) Sentezi	57
3.4.5. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol ' un (77) p-TsOH ile Reaksiyonu	58
3.4.6. 1-Fenilsiklohepta-1,3,5-trien (79) ve 2-fenilsiklohepta-1,3,5-trien (80) Karışımının CrO ₃ / Asetik Asit ile Reaksiyonu	59
3.4.7. 1-Fenilsiklohepta-1,3,5-trien (79) ve 2-fenilsiklohepta-1,3,5-trien (80) Karışımının CrO ₃ / Piridin ile Reaksiyonu	61
3.4.8. Bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on' un (69) Diklorkarben ile Reaksiyonu	61
3.4.9. Spiro[bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6,2'-[1,3]dioksolan]'ın (85) Sentezi	62
3.4.10. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0 ^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (86) Sentezi	63
3.4.11. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0 ^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'un (86) Isı ile Reaksiyonu	65
3.4.12. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0 ^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (86) AgNO ₃ ile Reaksiyonu	65

3.4.13. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0 ^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (86) AgClO ₄ ile Reaksiyonu	65
3.4.14. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0 ^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (86) 1,3-Difenilizobenzofuran varlığında MeLi ile Reaksiyonu	67
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	70
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	78

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Singlet ve Triplet karbenin yapısı	1
Şekil 2.1.1.	Bisiklo[3.2.0]heptan-6-on'un (70) 200 MHz ¹ H-NMR Spektrumu	14
Şekil 2.1.2.	Bisiklo[3.2.0]heptan-6-on'un (70) 50 MHz ¹³ C-NMR Spektrumu	15
Şekil 2.1.3.	6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-6-ol'un (71) 400 MHz ¹ H-NMR Spektrumu	16
Şekil 2.1.4.	6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-6-ol'un (71) 100 MHz ¹³ C-NMR Spektrumu	17
Şekil 2.1.5.	6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-6-en' in (72) 60 MHz ¹ H-NMR spektrumu	19
Şekil 2.1.6.	3-fenilsiklohept-3-enil 4-metilbenzensülfonat'ın (73) 400 MHz ¹ H-NMR Spektrumu	20
Şekil 2.1.7.	3-fenilsiklohept-3-enil 4-metilbenzensülfonat'ın (73) 100 MHz ¹³ C-NMR Spektrumu	21
Şekil 2.1.8.	Bifenil'in (74) 400 MHz ¹ H-NMR Spektrumu	22
Şekil 2.1.9.	Bifenil'in (74)100 MHz ¹³ C-NMR Spektrumu	23
Şekil 2.1.10.	3-Fenilsiklohept-3-enol'un (76) 400 MHz ¹ H-NMR Spektrumu	23
Şekil 2.1.11.	1-fenil-bisiklo[3.2.0]hepta-1-ol'un (76) 100 MHz ¹³ C-NMR Spektrumu	24
Şekil 2.2.1	6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol'un (77) 400 MHz ¹ H-NMR Spektrumu	26
Şekil 2.2.2	6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol'un (77) 100 MHz ¹³ C-NMR Spektrumu	26

Şekil 2.2.3. 1-fenilsiklohepta-1,3,5-trien (79) ve 2-fenilsiklohepta-1,3,5-trien'in (80) 60 MHz ¹ H-NMR spektrumu	28
Şekil 2.2.4. 1-fenilsiklohepta-1,3,5-trien'in (79) 400 MHz ¹ H-NMR Spektrumu	29
Şekil 2.2.5. 1-fenilsiklohepta-1,3,5-trien'in (79) 100 MHz ¹³ C-NMR spektrumu	30
Şekil 2.2.6. 81 , 81a , 81b Karışımının 400 MHz ¹ H-NMR Spektrumu	32
Şekil 2.2.7. 81 , 81a , 81b Karışımının 100 MHz ¹³ C-NMR Spektrumu	33
Şekil 2.2.8. Bifenil-2-karboksialdehit'in (81) 400 MHz ¹ H-NMR Spektrumu	34
Şekil 2.2.9. Bifenil-2-karboksialdehit' in (81) 100 MHz ¹³ C-NMR Spektrumu	35
Şekil 2.3.1. 83 ve 84 'ün 400 MHz ¹ H-NMR Spektrumu	37
Şekil 2.3.2. 83 ve 84 'ün 100 MHz ¹³ C-NMR Spektrumu	37
Şekil 2.4.1. Spiro[bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6,2'-[1,3]dioksalan]'ın (85) 400 MHz ¹ H-NMR Spektrumu	39
Şekil 2.4.2. Spiro[bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6,2'-[1,3]dioksalan]'ın (85) 100 MHz ¹³ C-NMR Spektrumu	39
Şekil 2.4.3. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0 ^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (86) 400 MHz ¹ H-NMR Spektrumu	40
Şekil 2.4.4. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0 ^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (86) 100 MHz ¹³ C-NMR Spektrumu	41

Şekil 2.5.1. 3,3-Diklorotrisiklo[4.2.0.0 ^{2,4}]oktan-7-on'un (82) 400 MHz ¹ H-NMR Spektrumu	43
Şekil 2.5.2. 3,3-Diklorotrisiklo[4.2.0.0 ^{2,4}]oktan-7-on'un (82) 100 MHz ¹³ C-NMR Spektrumu	44
Şekil 2.5.3. Endo izomer 93 'ün 400 MHz ¹ H-NMR Spektrumu	46
Şekil 2.5.4. Endo izomer 93 'ün 100 MHz ¹³ C-NMR Spektrumu	47
Şekil 2.5.5. 92 , 93 , 94 ve 95 'in 400 MHz ¹ H-NMR Spektrumu	48
Şekil 2.5.6. 92 , 93 , 94 ve 95 'in 100 MHz ¹³ C-NMR Spektrumu	48
Şekil 3.4.1. Bisiklo[3.2.0]heptan-6-on' un (70) IR Spektrumu	51
Şekil 3.4.2. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-6-ol'un (71) IR Spektrumu	53
Şekil 3.4.3. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-6-en ' in (72) IR Spektrumu	54
Şekil 3.4.4. 3-Fenilsiklohept-3-enil 4- metilbensülfonat' in (73) IR Spektrumu	55
Şekil 3.4.5. Bifenil'in (74) IR Spektrumu	56
Şekil 3.4.6. 3-Fenilsiklohept-3-en-ol'in (76) IR Spektrumu	57
Şekil 3.4.7. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol' un (77) IR Spektrumu	58
Şekil 3.4.8. 1-Fenilsiklohepta-1,3,5-trien' in (79) IR Spektrumu	59
Şekil 3.4.9. Bifenil-2-karboksialdehit'in (81) IR Spektrumu	60

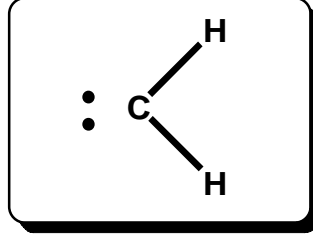
Şekil 3.4.10. 83 ve 84 'ün IR Spektrumu	62
Şekil 3.4.11. Spiro[bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6,2'-[1,3]dioksolan]'ın (85) IR Spektrumu	63
Şekil 3.4.12. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0 ^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (86) IR Spektrumu	64
Şekil 3.4.13. 3,3-Diklorotrisiklo[4.2.0.0 ^{2,4}]oktan-7-on (82) IR Spektrumu	66
Şekil 3.4.14. Endo izomer 93 'ün IR Spektrumu	68
Şekil 3.4.15. 92 , 93 , 94 ve 95 ' in IR Spektrumu	69

KISALTMALAR VE SİMGELER

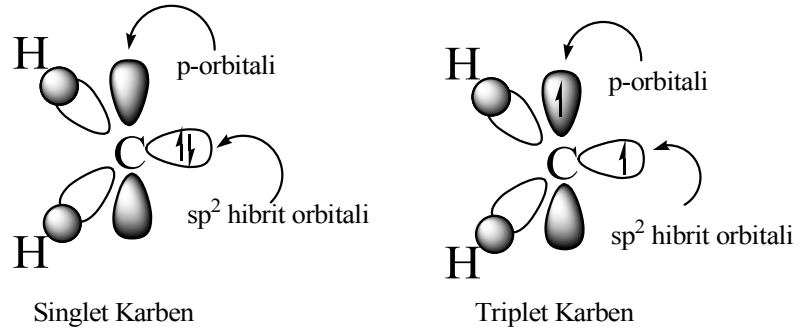
s	: Singlet
t	: Triplet
bs	: Geniş singlet
d	: Dublet
dd	: Dubletin dubleti
ddd	: dubletin dubletinin dubleti
dt	: Dubletin tripleti
m	: Multiplet
δ	: Kimyasal Kayma
<i>J</i>	: Etkileşme Sabiti
MeLi	: Metil Lityum
t-BuOK	: Potasyum Tersiyer Butoksit
ppm	: Milyonda bir kısım (NMR spektrumunda ölçü birimi)
THF	: Tetrahidrofur
DBI	: 1,3-Difenilbenzoizofuran
E.N.	: Erime Noktası
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
IR	: Infrared Spektrumu

1. GİRİŞ VE LİTERATÜR ÖZETİ

KARBEN



Karben, C atomunun H atomu ile yapmış olduğu en basit bileşiktir. Karben karbonu iki sigma bağı yapmış ve bünyesinde bağ yapmamış bir elektron çifti bulunduran, nötral bir ara üründür. Karbenler, oktet eksikliğinden dolayı çok yüksek enerjili ve oldukça aktiftirler. Karbenler bağ yapmamış elektronların konumuna göre iki ayrı yapıda bulunurlar (Şekil 1.1).

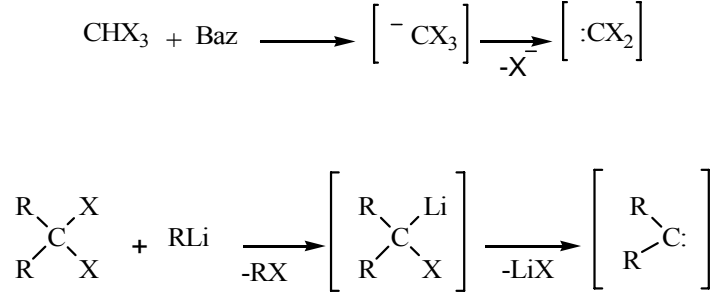


Şekil 1.1. Singlet ve Triplet karbenin yapısı

Singlet ve triplet karbenler vermiş oldukları reaksiyonlar açısından farklılık arz ederler. Singlet karbenlerin reaksiyonları stereospesifik (synchron bir mekanizma üzerinden yürüyen) iken, triplet karbenlerin reaksiyonları stereospesifik değildir.

Karbenler, genellikle trihalometan veya β -hidrojen atomu içermeyen alkil halojenürlerin, inert bir ortamda veya faz transferi varlığında sulu ortamda güçlü bazlar ile

HX ayrılması sonucu sentezlenirler. Karben sentezinde sıkça kullanılan yöntemlerden bir diğeri de geminal dihalojenürlerin alkil lityum (RLi) bazları ile etkileştirilmesidir (Şema 1.1).



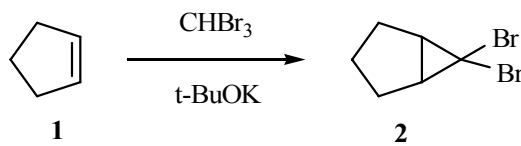
Şema 1.1. α -eliminasyonu yöntemi ile karben sentezi

Karbenler, katılma, insersiyon (araya girme), düzenlenme ve dimerleşme reaksiyonları verirler ve sentetik organik kimya açısından oldukça önemli ve çok yönlü ara ürünlerdir (Azizoğlu, 2004).

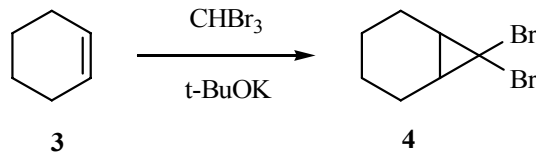
Karbenlerin en yaygın reaksiyonları, siklopropan türevleri oluşturmak üzere karbon-karbon çift bağları ile vermiş oldukları katılma reaksiyonlarıdır (Weber, 1992).

Alkenlere dihalokarben katılması sonucu oluşan geminal dihalosiklopropan türevleri yeniden karben oluşturmaya imkan tanımları ve ısı veya Ag^+ varlığında karbokasyon üzerinden kolayca düzenlenme reaksiyonları vermelerinden dolayı sentetik organik kimyada sıkça başlangıç bileşikleri olarak kullanılırlar.

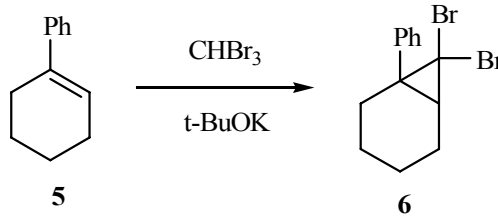
Moore ve Skell siklopentene (**1**) dibromkarben katarak, katılma ürünü **2**'i elde etmişlerdir (Moore ve Skell, 1958).



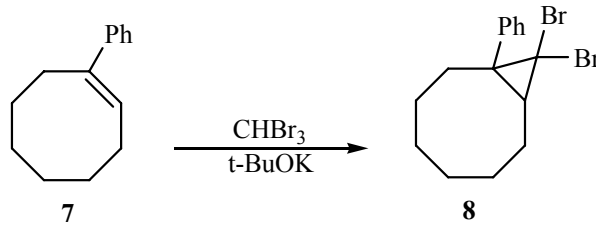
Aynı çalışma Seyfert ve grubu tarafından sikloheksene uygulanarak katılma ürünü **4**'ü sentezlemişler (Seyfert ve ark., 1975).



Budak, dibrom karbeni 1-Fenilsikloheksen (**5**)'e katarak katılma ürünü 7,7-dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan (**6**)'ı %84 verimle sentezlemiştir (Budak, 2005).

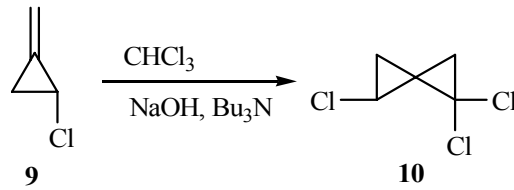


Yine benzer şekilde Büyükkıdan ve grubu 1-fenilsikloookten (**7**)'e dibromkarben katarak **8** bileşimini elde etmişlerdir (Büyükkıdan, 2003).

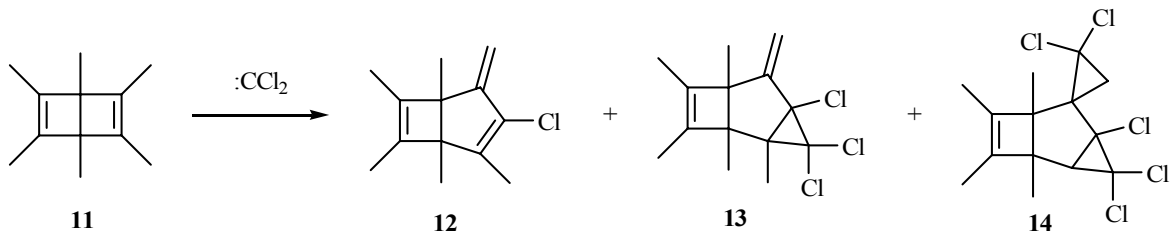


Karbon-karbon çift bağına karben katılmasıyla oldukça gerilimli siklopropan halkası oluşmaktadır. Beş ve daha fazla sayıda karbona sahip siklik alkenler ve açık zincirli alkenlere karben katılması ile oluşan siklopropan halkası kararlı iken üç ve dört karbonlu siklik alkenlere karben katılması ile oluşan siklopropan halkası, halka geriliminden dolayı oldukça kararsızdır ve kolayca düzenlenme ürünlerini verirler (Brinker, 1992).

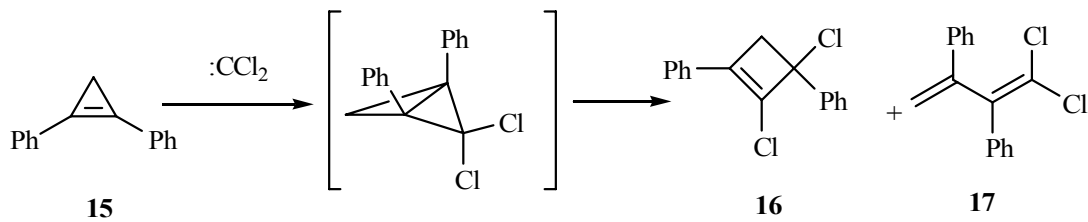
Lin ve grubu **9**'a diklorkarben katarak oldukça gerilimli olan spirobisiklopropan türevi olan **10**'u % 84 verimle izole etmeyi başarmışlardır (Lin, 1986).



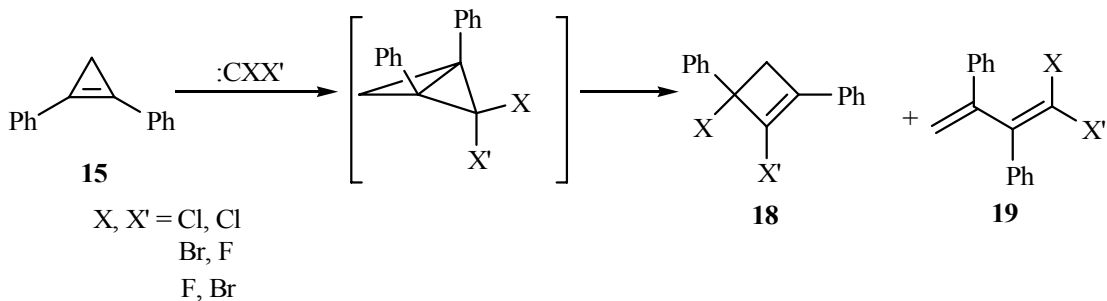
Hart, **11**'e diklorkarben katarak, karben katılma ve düzenlenme ürünleri **12**, **13** ve **14**'ü elde etmişlerdir (Hart, 1974).



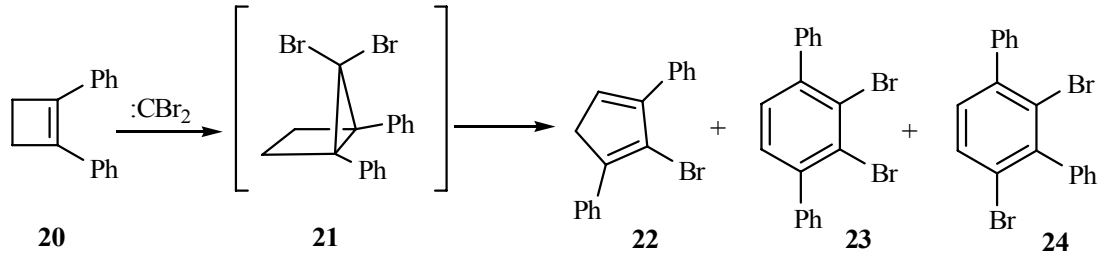
Weber, 1,2-difenilsiklopropen (**15**)'i diklorkarben ile etkileştirdiğinde oluşan kararsız ara ürünün katyoniksiklopropilallilik düzenlenmesi ile **16** ve **17** ürünlerini izole etmişlerdir (Weber, 1992).



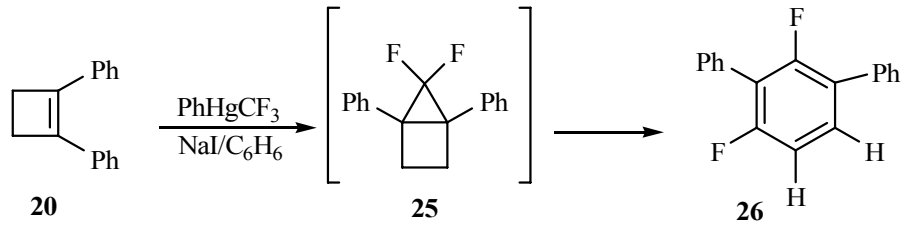
Brinker ve grubu ise 1,2-difenilsiklopropen (**15**)' e diklorkarbenin yanı sıra florobromo karben katarak düzenlenme ürünü **18** ve **19** elde etmişlerdir (Brinker, 1992).



Wagner ve grubu **20**'nin karben katılma ürünü **21** sentezlemeyi amaçlamış ancak oldukça gerilimli **21** araürünü yerine düzenlenme ürünleri **22**, **23** ve **24** elde etmişlerdir (Wagner, 2000).

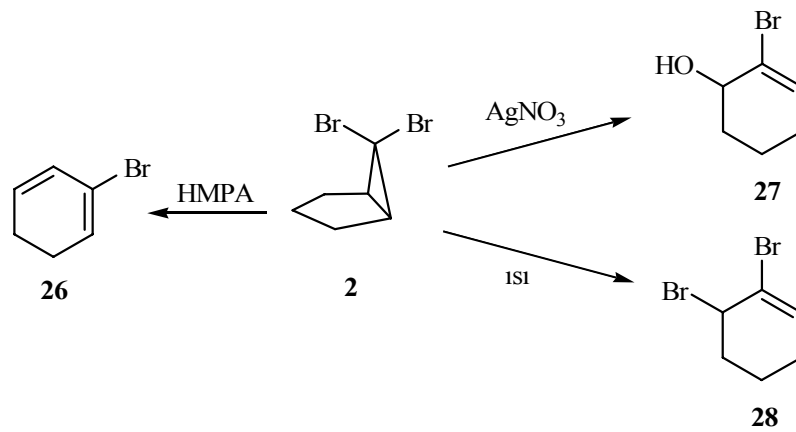


Benzer bir çalışma Lewis ve grubu tarafından yapılmıştır. Lewis ve grubu fenilciva tuzlarının ısıtılması ile elde ettikleri diflorokarbeni 1,2-difenilsiklobüten (**20**)' e katarak kararsız **25** ürünü üzerinden tek ürün olarak **26** sentezlemeyi başarmışlardır (Lewis, 1994).



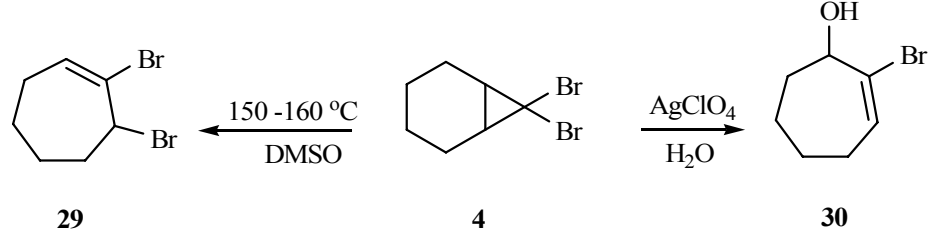
Dihalokarben katılma ürünleri ısı, baz ve Ag^+ tuzları ile etkileştirildiğinde kolayca düzenlenmeye uğrarlar.

Sonnenberg **2**'i ısı ile etkileştirdiğinde **28** ürününü, AgNO_3 ile muamele ettiğinde ise **27** ürününü sentezlemişlerdir (Sonnenberg, 1962). Ceylan **2**'i heksametil fosfortriamit (HMPA) içerisinde ısıtarak **26**'ı elde etmiştir (Ceylan, 1989).

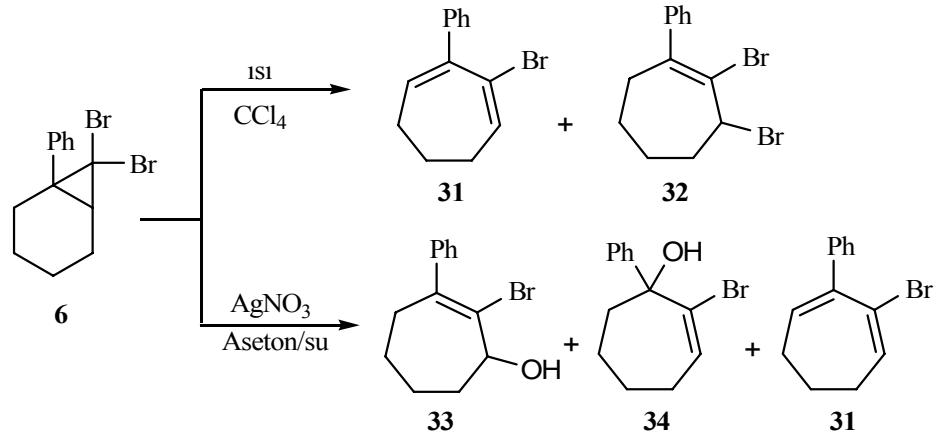


Şema 1.2. 6,6-dibromobisiklo[3.1.0]heksan'ın düzenlenme reaksiyonları

Ceylan ve Sütbeyaz, **4**'ün sulu ortamda AgClO_4 ile reaksiyonu sonucunda halka açılmasıyla oluşan karbokatyon üzerinden **30**'u sentezlemeyi başarmışlardır (Ceylan ve ark., 1993), Wessjohann ve Banwell, ise **4**'ü DMSO'da ısıtarak yine aynı ara ürün üzerinden **29** bileşiğini izole etmişlerdir (Wessjohann ve Banwell, 1997).

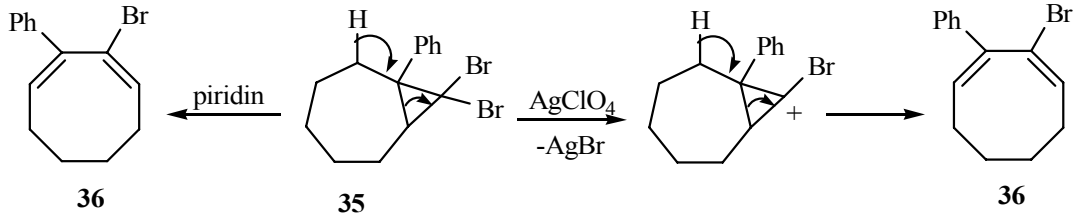


Budak, **6**'ı ısı ile muamele ederek 1,3-dien **31** ve **32**'i, AgNO_3 ile muamele ederek yine 1,3-dien **31** ve alil alkoller **33** ve **34**'ü izole etmiştir (Budak, 2005)(Şema 1.3.).



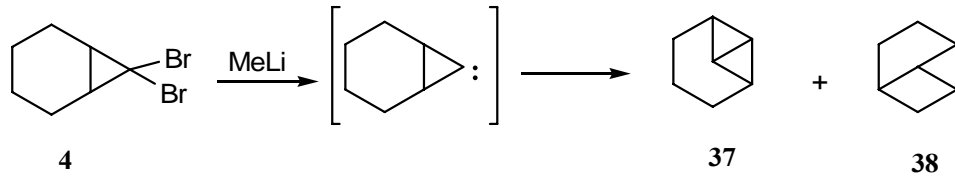
Şema 1.3. 7,7-dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan' ın Ag^+ ve ısı ile verdiği düzenlenme ürünleri

Büyükkıdan **35**'i AgClO_4 ile etkileştirerek oluşması beklenen alil alkol yerine eliminasyon ürünü **36**'ı elde etmiştir. **35**'i piridin ile muamele ettiklerinde yine aynı ürün **36**'nın oluştuğunu belirlemişlerdir (Büyükkıdan ve ark., 2003).

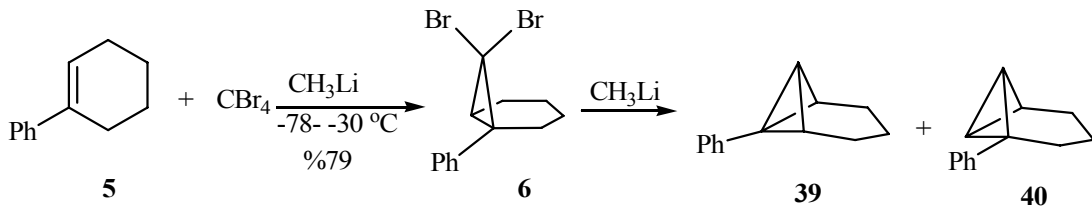


Karbenler, molekül içi insersiyon reaksiyonu vererek çok gerilimli olan siklobuten ve siklopropen ürünlerini oluştururlarken, moleküller arası insersiyon reaksiyonu ile alkollerden eterleri, hidrokarbonlardan bir üst zinciri oluştururlar.

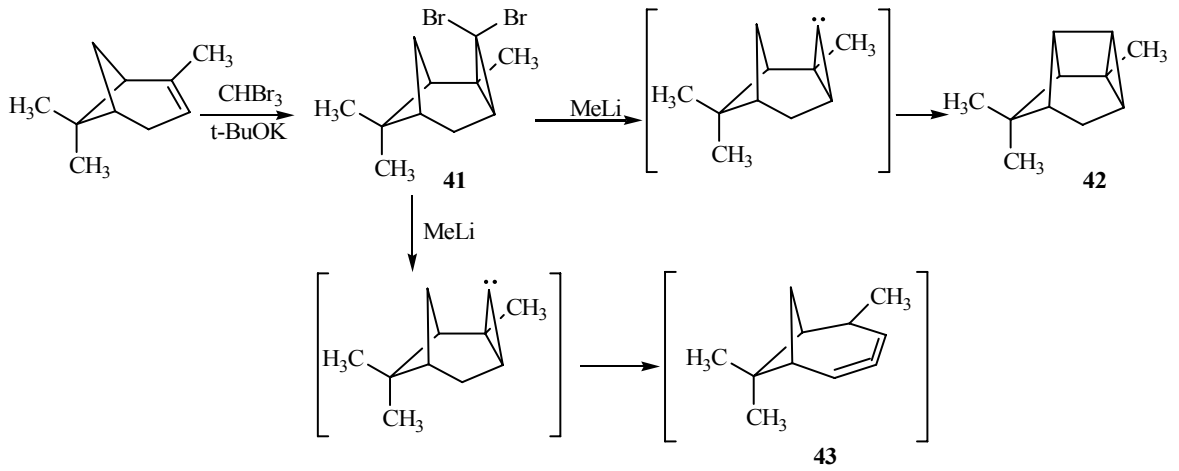
Moore ve grubu 4'ün metillityumla etkileşmesi sonucunda oluşturulan kararsız karben ara ürünün halka içi insersiyonu ile çok gerilimli olan 37 ve 38' i elde etmişlerdir (Moore, 1960).



Stangl ve arkadaşları tetrabromometan ve metillityum ile dibromkarben oluşturdukları karben katılma ürünü 6'ı sentezlemişlerdir. Oluşan katılma ürünü tekrar metillityum ile muamele edildiğinde gerilimli siklopropan halkasına sahip insersiyon ürünleri 39 ve 40 izole etmişlerdir (Stangl, 1992).



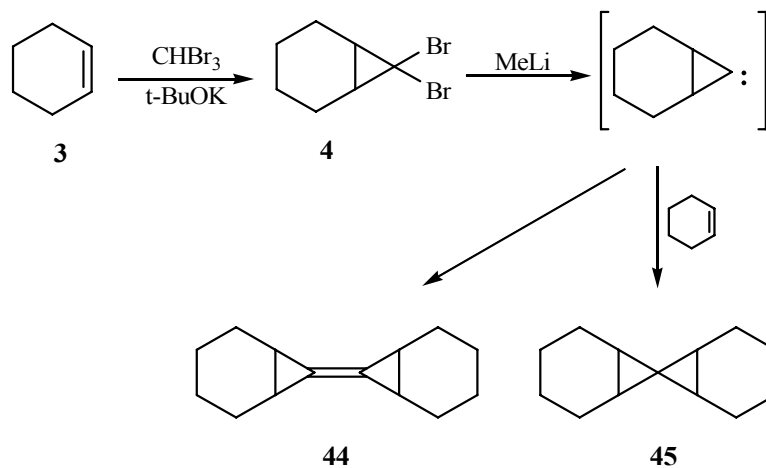
Azizoğlu, yine karben katılma ürünü 41'i MeLi ile etkileştirerek insersiyon ürünü 42'nin yanı sıra düzenlenme ürünü 43'ün de oluştuğunu belirlemişlerdir (Azizoğlu ve ark., 2004).



Şema 1.4. Allen 43'ün karbenoid yöntemi ile sentezi

Reaksiyonlarda karben oluşturulduğunda eğer ortamda karbenin etkileşebileceği herhangi bir nükleofil yoksa karbenler kendi aralarında etkileşerek dimerleşme ürünlerini verirler.

Solomon ve grubu, karben katılma ürünü 7,7-dibromobicyclo[4.1.0]heptane (4)'ü bazla muamele ederek dimerleşme ürünleri 44 ve 45'i sentezlemişlerdir (Solomon, 1969) (Şema 1.5.).



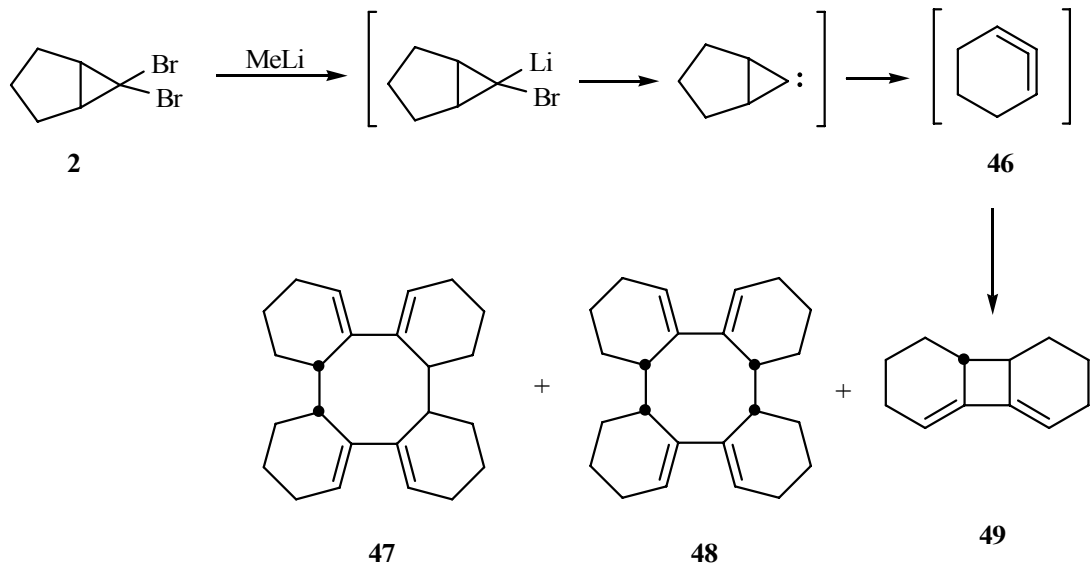
Şema 1.5. Dimer 44 ve 46'nın karbenoid yoluyla eldesi

Halkalı alkenlerin dihalokarbon katılma ürünleri alkallityumlar ile muamele edildiğinde dehalojenasyonla karbene dönüşürler. Oluşan karbenin düzenlenmesi sonucu ilgili allenleri verirler. Bu, gerilimli halkalı allenlerin sentezi için çok kullanışlı bir metottur.

Allen, bir karbon atomunun komşu karbon atomlarına çift bağlarla bağlı olduğu diendir. Bu türden çift bağlara ‘kumule çift bağlar’ adı verilir. Bu grubun en basit üyesi 1,2-propadien ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$) dir.

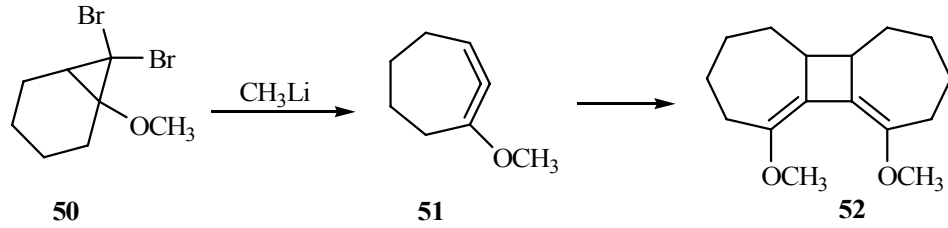
Asiklik allenler, lineer bir geometriye sahip olup, doğal olarak gerilimli değildirler. Gerilim; ideal bir bağlanma geometrisinden sapma anlamına gelir. Siklik allenlerdeki halka gerilimi lineer geometrinin yani $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ açısının deforme olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla beraber, siklik allenlerdeki gerilimin kaynağı yalnızca açı deformasyonu değildir. Siklik allenlerde halkalaşma, ortogonal olan süstitüentleri düz bir yapıya geçmeye zorlar ve bir bükülme gerilimi oluşur (Taşkesenligil, 1992).

Çeşitli allenler gem-dibromosiklopropanların organometalik lityum reaktifi ile etkileştirilmesi ile oluşturulabilir (Moore, 1960)

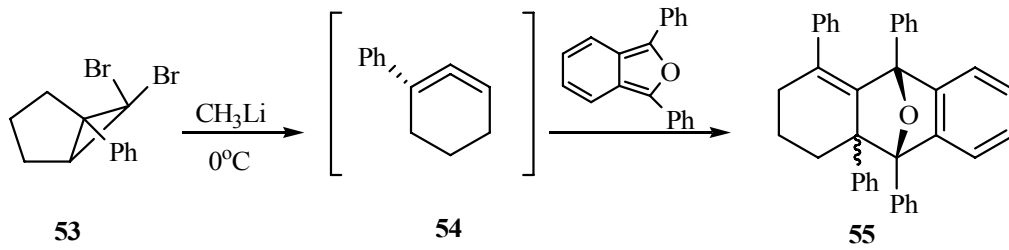


Şema 1.6. Allen 46'nın karbenoid yöntemi ile sentezi

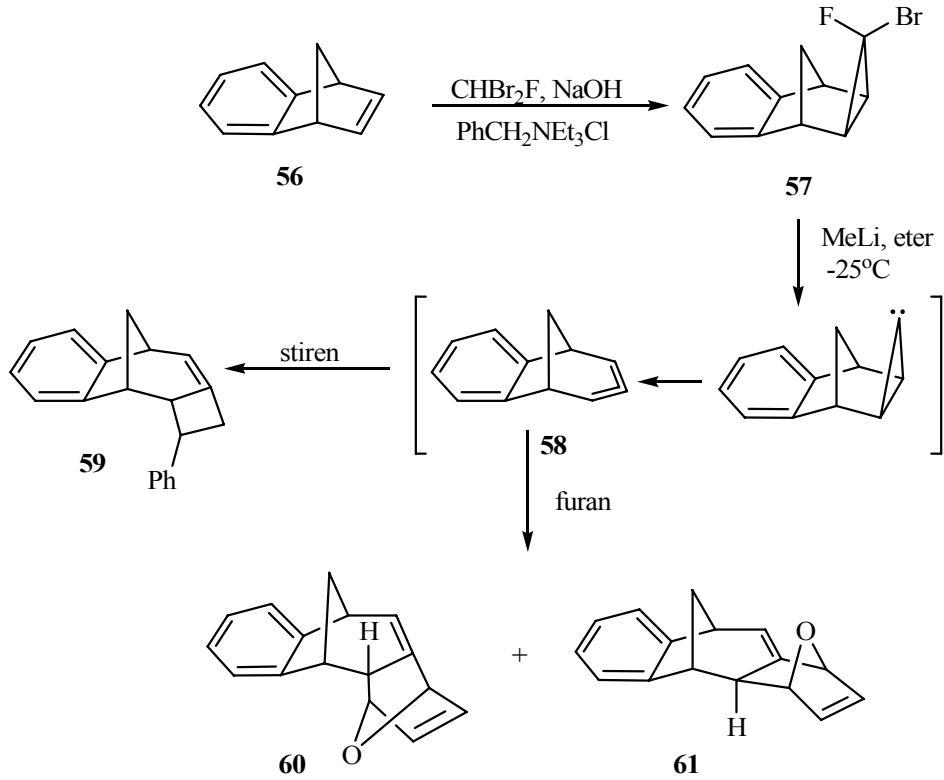
Taylor, dibromkarben katılma ürünü **50**'nin metillityum ile etkileştirerek oluşturduğu (**51**) alleninin dimerleşmesi ile **52** bileşiğini sentezlemiştir (Taylor ve ark., 1972).



Tolbert ve ark., gerilimli allen **54**'ü sentezlemek amacıyla yaptıkları çalışmada önce **53** bileşiğinden karben oluşturmuş ve bu karben ara ürününün düzenlenmesi sonucu oluşan allen **54**'ün, DPBIF ile verdiği katılma ürünü **55**'i izole etmişlerdir (Tolbert ve ark., 1990).

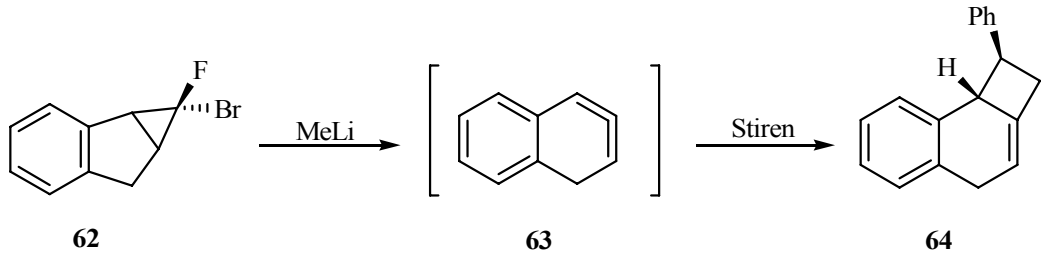


Özen ve Balcı, gerilimli bisiklik allen **57**'i sentezlemek için öncelikle **56** bileşiğinden karben oluşturmuş ve bu karben ara ürününün düzenlenmesi sonucu oluşan allen **58**'in, stiren ve furan ile verdiği katılma ürünleri **59**, **60** ve **61**'i izole etmişlerdir (Özen ve Balcı, 2002) (Şema 1.7.).

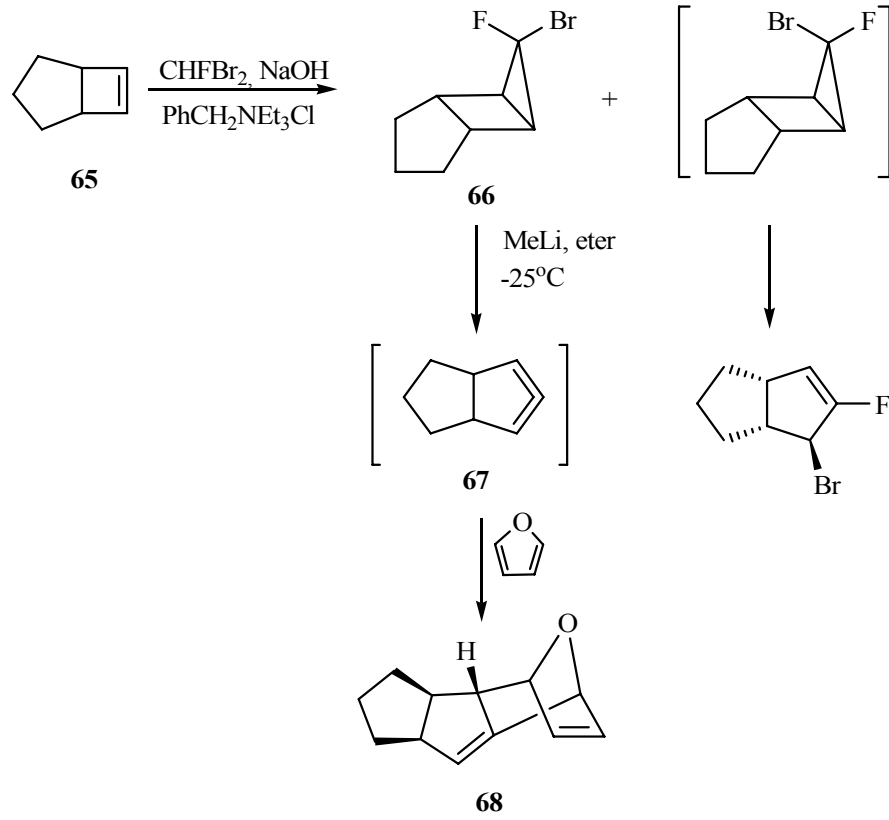


Şema 1.7. Allen 58'in stiren ve furan ile yakalama ürünleri

Christl, 62'i metillityum ile muamele ederek oluşturduğu gerilimli bisiklik allen 63'ün stiren ile verdiği katılma ürünü 64'ü sentezlemiştir (Christl, 2000).



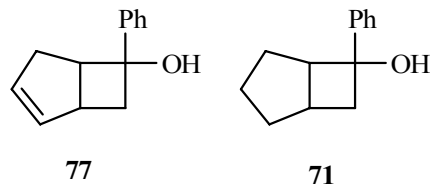
Algi, çıkış bileşiği olarak 3-brom-3-flortrisiklo[3.3.0.0.2,4]oktan (66)'ı kullanarak karbenoid yöntemi ile beş üyeli allen 67'nin üzerinden yakalanma ürünü 68'i izole etmiştir (Algi ve ark., 2002) (Şema 1.8.).



Şema 1.8. Allen **67**'nin furan ile yakalama ürünü

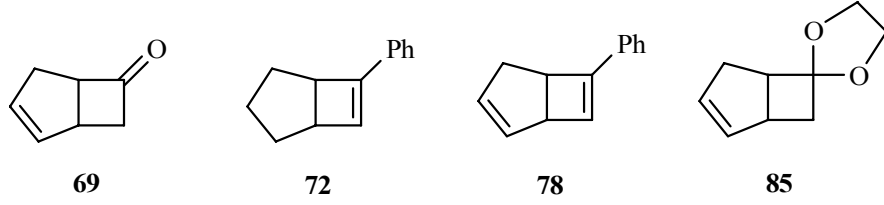
1.1. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmanın ilk aşamasında 6-fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol (**77**), 6-fenilbisiklo[3.2.0]heptan-6-ol'un (**71**) sentezi ve bunların asidik ortamda düzenlenme reaksiyonlarının incelenmesi amaçlandı.

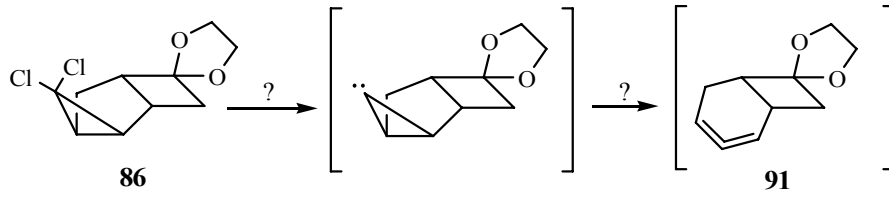


Çalışmanın ikinci aşamasında oldukça gerilimli bileşikler olan bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**69**), 6-fenilbisiklo[3.2.0]hept-6-en (**72**), 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-2,6-dien (**78**),

1,4-dioxaspiro[5.4.1.0^{7,11}]undecan-8-en'in (**85**) sentezi ve diklorkarben ile katılma reaksiyonlarının incelenmesi hedeflendi.



Çalışmanın üçüncü aşamasında karben katılma ürünü **86**'nın ısı, Ag^+ ve MeLi ile düzenlenme reaksiyonları incelenecektir.

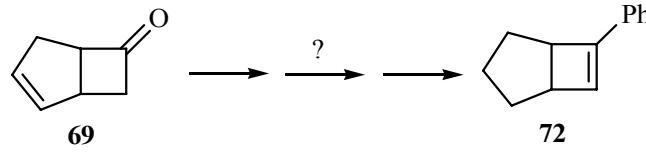


2. MATERTAL VE YÖNTEMLER

2.1. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-6-en (72)' in Sentezi

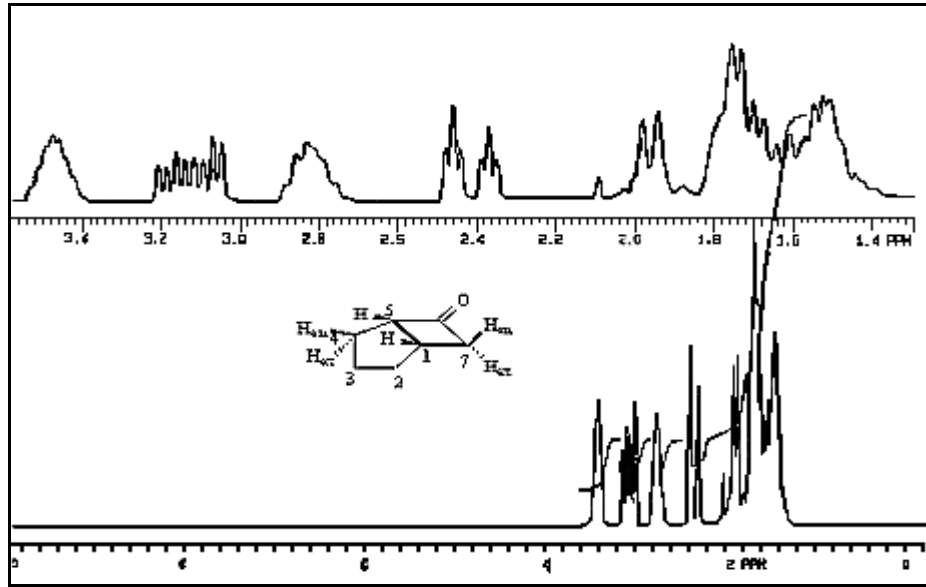
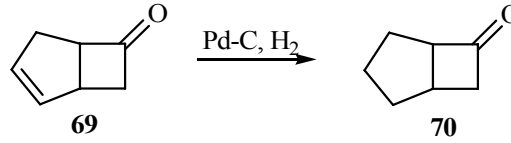
Çalışmamızın ilk bölümünde; siklobuten türevi olan 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-6-en (72)'in sentezi üzerine çalışıldı.

6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-6-en (72)'in sentezi için bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on (69) başlangıç maddesi olarak alındı.



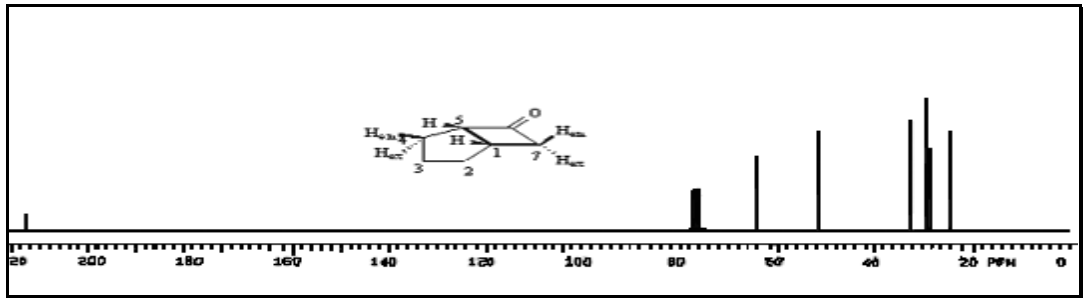
2.1.1 Bisiklo[3.2.0]heptan-6-on (70)'in Sentezi

Bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on (69)'un paladyum katalizörlüğündeki hidrojenasyonu ile bisiklo[3.2.0]heptan-6-on (70) %98 verimle sentezlendi.



Şekil 2.1.1. Bisiklo[3.2.0]heptan-6-on'un (70) 200 MHz ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)

Bisiklo[3.2.0]heptan-6-on'un (**70**) 200 MHz ^1H -NMR spektrumu (Şekil 2.1.1.) görülmektedir. $\delta = 3,46$ ppm'de gözlenen sinyal H_5 protonuna ait olup H_1 ve H_4 protonları ile ayrı ayrı etkileşerek multipler olarak rezonans olmuştur. H_1 protonu ise $\delta = 2,84$ ppm'de multipler olarak görülmektedir. H_7 protonlarından $\text{H}_{7\text{ex}}$ $\delta = 3,21-3,05$ ppm arasında $\text{H}_{7\text{en}}$ ile geminal, H_1 ile visinal ve H_5 ile uzak mesafe etkileşmesi ile ddd ($^1J_{7\text{en-ex}} = 17$, $^2J_{7\text{en-1}} = 9$, $^4J_{7\text{en-5}} = 3$ Hz) olarak rezonans olmaktadır. Dublet çizgilerinde görülen genişlik H_7 'nin H_2 protonları ile de uzak mesafe etkileşmesine uğradığını göstermektedir. $\text{H}_{7\text{en}}$ protonu ise $\delta = 2,48-2,35$ ppm arasında $\text{H}_{7\text{ex}}$ ile geminal etkileşerek dublet, H_1 ve H_5 ile de yaklaşık aynı etkileşerek dt ($^1J_{\text{ex-en}} = 17$, $^2J = 3,1$ Hz) olarak rezonans olmaktadır. Yine sinyallerdeki küçük yarımalar $\text{H}_{7\text{en}}$ 'un $\text{H}_{2\text{en}}$ ile uzak mesafe etkileştiğini göstermektedir. $\delta = 1,98-1,94$ ppm'deki geniş dublet görünümündeki multipler ise $\text{H}_{4\text{ex}}$ protonuna aittir. $\text{H}_{4\text{en}}$, H_2 ve H_3 protonları ise $\delta = 1,88-1,39$ ppm arasında multipler olarak rezonans olmaktadır.

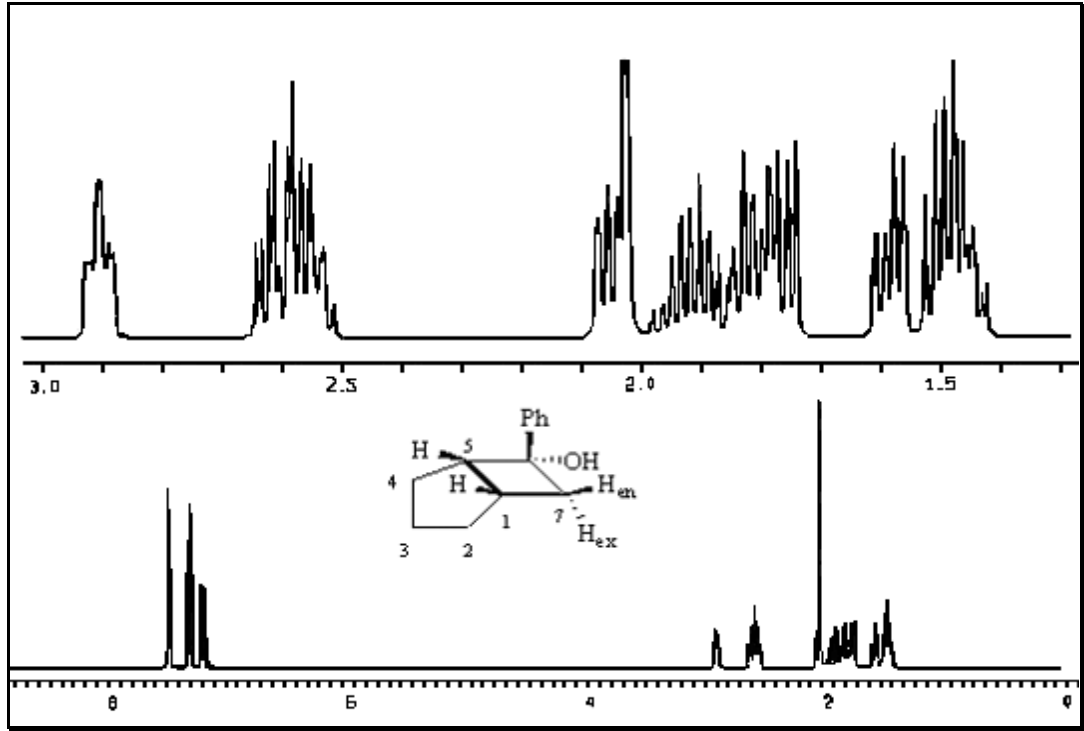
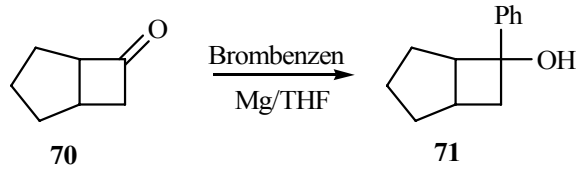


Şekil 2.1.2. Bisiklo[3.2.0]heptan-6-on'un (**70**) 50 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

Bisiklo[3.2.0]heptan-6-on'un (**70**) ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.1.2.) görülen yedi sinyal yapı ile uyum içerisinde olup karbonil piki $\delta = 214,91$ ppm de diğer karbon sinyalleri ise $\delta = 64,7, 51,5, 32,7, 29,8, 28,9$ ve $24,7$ ppm de görülmektedir.

2.1.2. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-6-ol'un (71) Sentezi

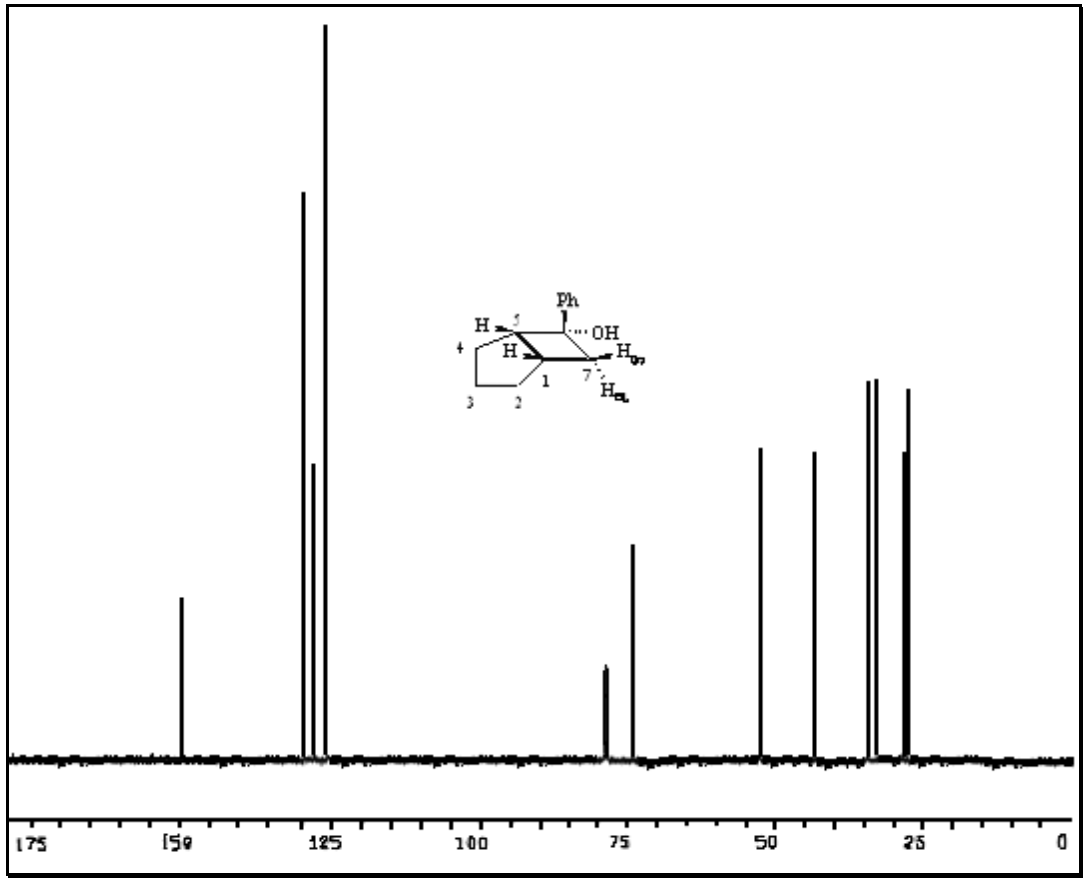
6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-6-ol'un (71), bisiklo[3.2.0]heptan-6-on (70) fenilmagnezyum bromür (PhMgBr) ile reaksiyonu sonucunda % 77 verimle gerçekleştirildi.



Şekil 2.1.3. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-6-ol'un (71) 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)

6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-6-ol (71)'un 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (Şekil 2.1.3.) görülmektedir. Spektrumda $\delta = 7.51, 7.34$ ve 7.23 ppm'de gözlenen üç ayrı sinyal grubu aromatik protonlara aittir. $\text{H}_{7\text{ex}}$ protonu komşu OH grubunun etkisinden dolayı $\delta = 2,93$

ppm’de triplet görünümünde multipler olarak rezonans olmaktadır. H_{7en} ve H_5 protonu $\delta = 2,65-2,58$ ppm arasında çakışık ve multipler olarak rezonans olmaktadır. H_1 protonu ise $\delta = 2,08-2,05$ ppm arasında geniş dd ($J = 12.00$ Hz $J = 6.6$ Hz) vererek rezonans olmuştur. $\delta = 2.05$ ppm’deki singlet OH protonuna aittir. Diğer altı metilenik protonlardan üçü $\delta = 1,96-1,77$ ppm diğer üçü de $\delta = 1,60-1,49$ ppm arasında multipler olarak rezonans olmaktadır.



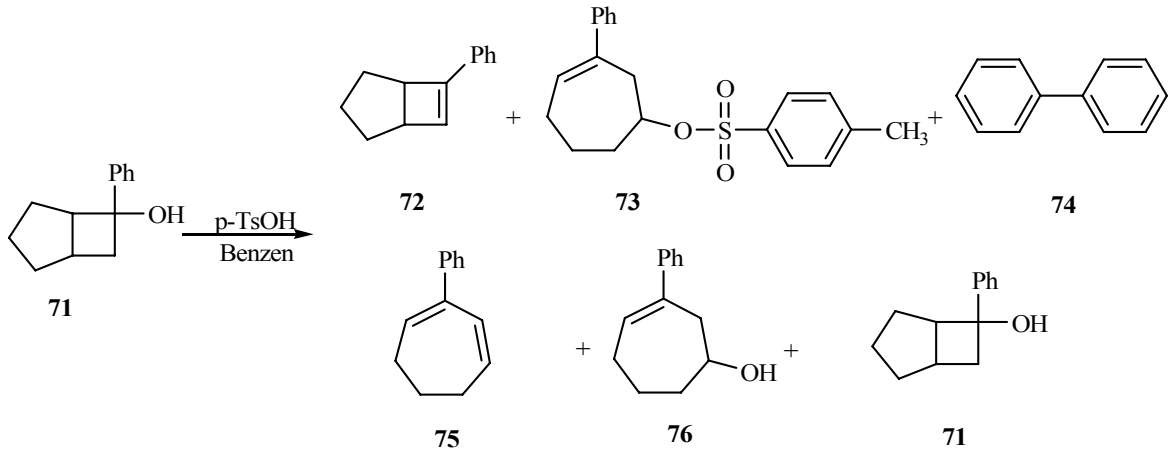
Şekil 2.1.4. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-6-ol’un (71) 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-6-ol’un (71) ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.1.4.) gözlenen on bir sinyal yapıyla uyum içerisinde. Beklenildiği gibi aromatik kuarterner karbon $\delta = 149.16$ ppm’de rezonans olurken orto karbonlar $\delta = 128.4$ ppm, para karbonlar $\delta = 126.6$ ppm, meta karbonlar $\delta = 124.4$ ppm’de sinyal vermektedirler. $\delta = 7.4$ ppm’deki sinyal OH grubunun bağlı olduğu karbona ait olup beklenildiği gibi aşağı alanda rezonans

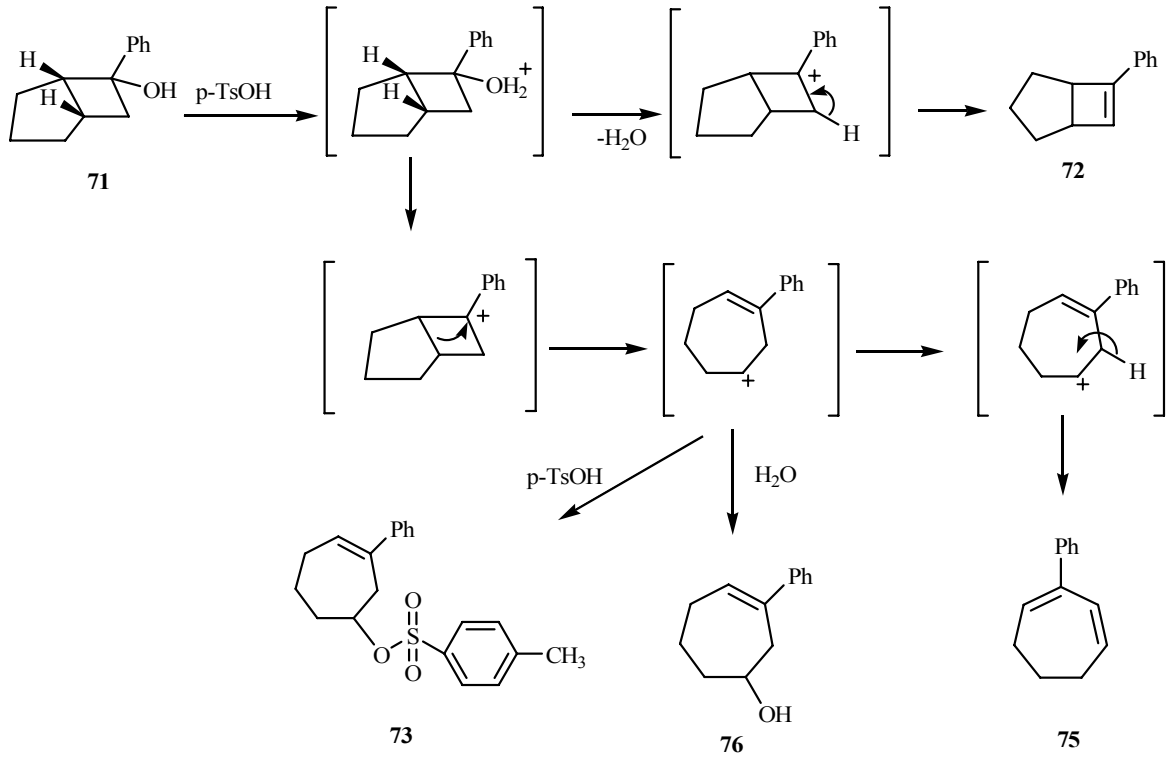
olmaktadır. Köprü karbonları sırası ile $\delta = 51.02$ ve $\delta = 41.7$ ppm de rezonans olmaktadır. Diğer metilenik karbonlar ise $\delta = 32.8, 31.32, 26.7$ ve 26.04 ppm de sinyal vermektedir.

2.1.2. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-6-en ' in (72) Sentezi

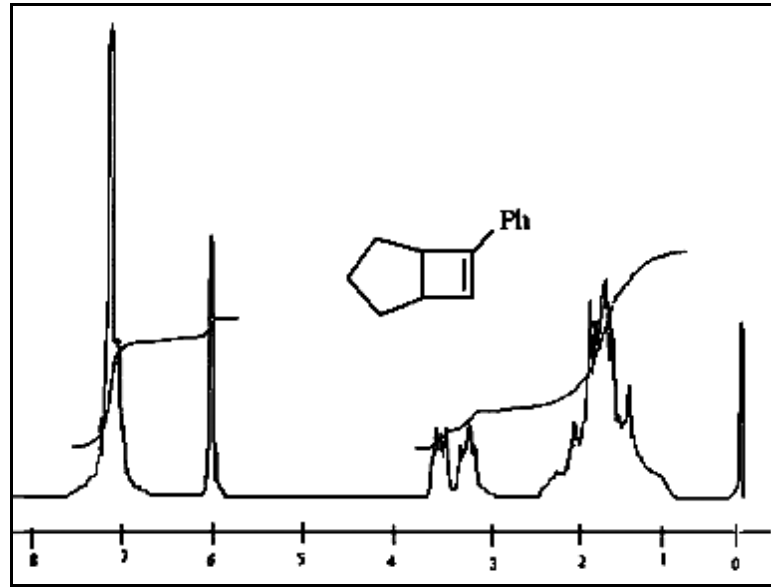
6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-6-ol (**71**) benzen içerisinde para-toluensülfonik asit (p-TsOH) ile geri soğutucu altında 4 saat reflüks edildi. Elde edilen ham ürün silikajel kolonda petrol eteri ile yürütülerek sırayla % 9 verimle 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-6-en (**72**), % 2 verimle 3-fenilsiklohept-3-enil 4-metilbensülfonat (**73**) (EN: 56 °C), % 3 verimle bifenil (**74**) (EN: 49 °C), % 7 verimle 2-fenilsiklohepta-1,3-dien (**75**), % 12 verimle 3-fenilsiklohept-3-enol (**76**) (EN: 63 °C) ve % 67 verimle 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-6-ol (**71**) (EN: 42 °C) izole edildi.



72, **73**, **75** ve **76**'ın oluşum mekanizmaları aşağıda verilmiştir.

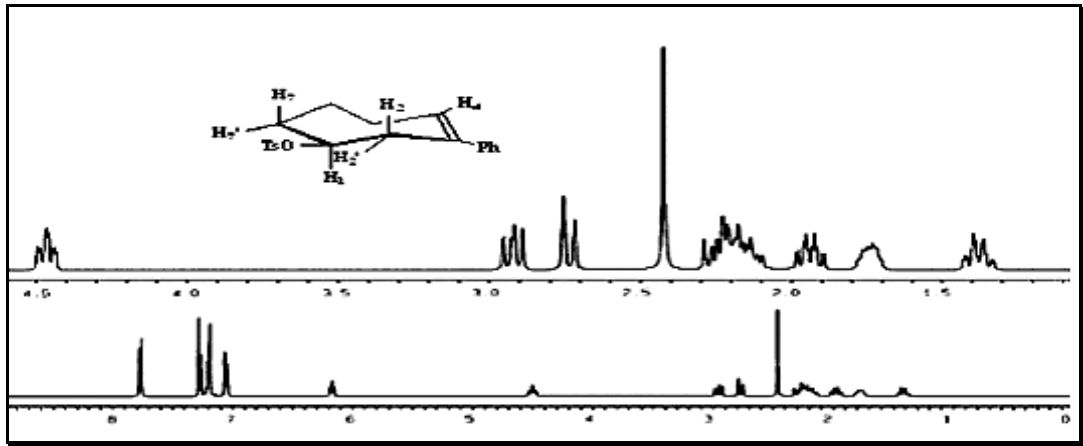


Şema 2.1. Asidik ortamda 71'in düzenlenme ürünleri



Şekil 2.1.5. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-6-en' in (72) 60 MHz ¹H-NMR spektrumu

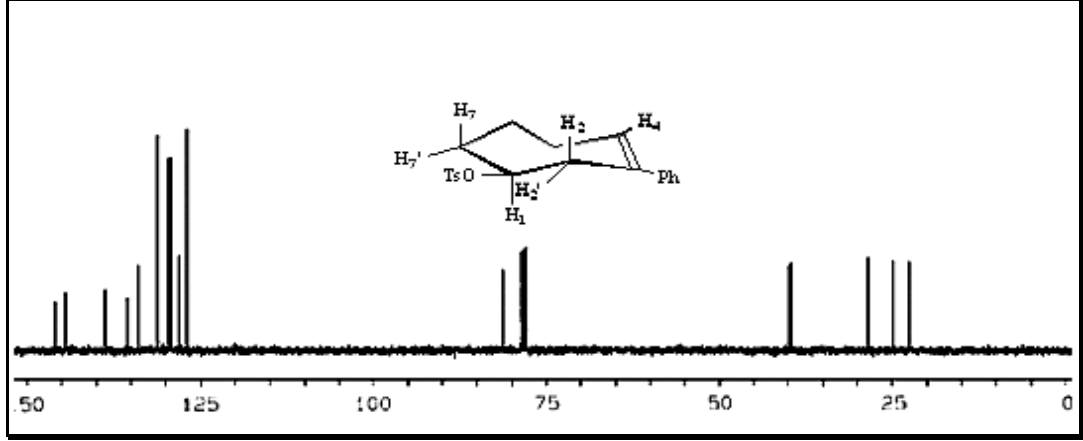
6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-6-en' in (72) 60 MHz lik ^1H -NMR spektrumu (Şekil 2.1.5.) da görülmektedir. Spektrumda $\delta = 7,17-6,99$ ppm de görülen sinyal grubu aromatik protonlara aittir. $\delta = 5,95$ ppm de olefinik proton multiplet olarak rezonans olmaktadır. İki köprü protonu ise $\delta = 3.33-3.31$ ve $2.99-2.97$ ppm de AB sistemi vermektedir. Diğer metilenik protonlar ise $\delta = 1.63-1.09$ ppm de rezonans olmaktadır.



Şekil 2.1.6. 3-fenilsiklohept-3-enil 4-metilbenzensülfonat'ın (73) 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)

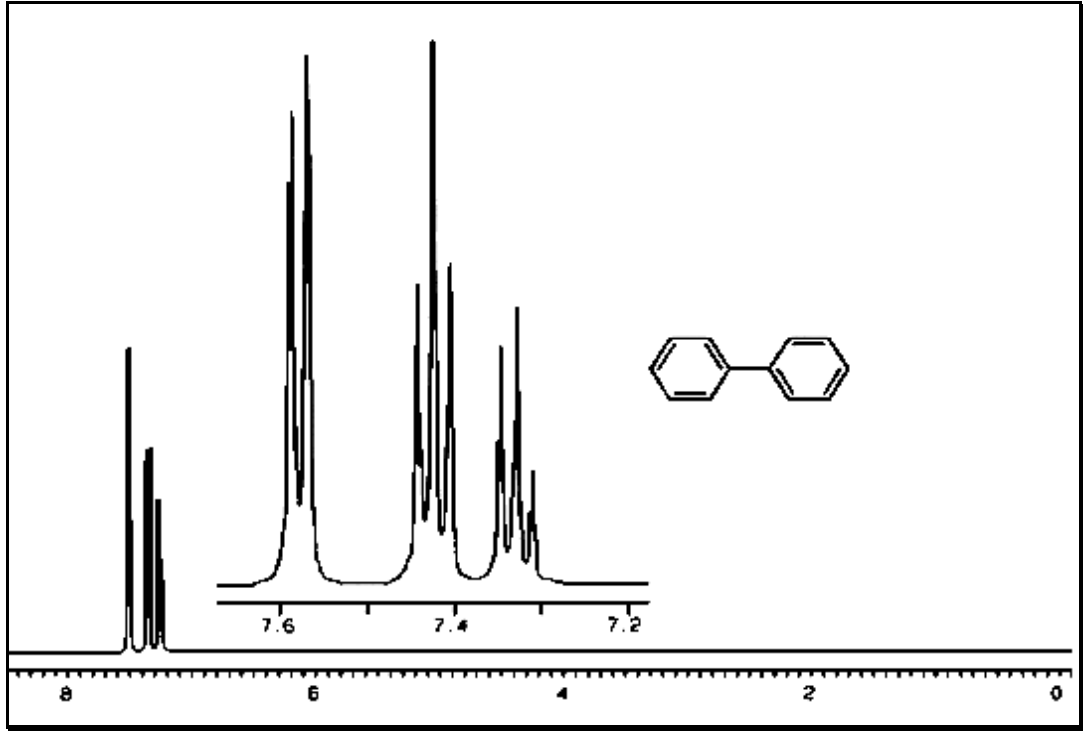
3-fenilsiklohept-3-enil 4-metilbenzensülfonat (73)'in 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (Şekil 2.1.6.) görülmektedir. Spektrumda $\delta = 7.74-7.26$ ppm' de tosil grubundaki aromatik protonların AA'XX' sistemi görülmektedir. Diğer aromatik protonlar ise $\delta = 7.17-7.03$ ppm de iki ayrı multiplet olarak rezonans olmaktadır. Olefinik proton $\delta = 6,14$ ppm' de komşu iki protonla aynı etkileşerek triplet ($J = 7.1$ Hz) vermektedir. Tosil grubunun bağlı olduğu H_1 protonu $\delta = 4.47$ ppm de triplet görünümünde multiplet olarak rezonans olmaktadır. H_2 protonları $\delta = 2.9-2.72$ ppm de AB sistemi vermektedir. Sistemin A kısmı H_2' protonuna ait olup H_2 ile etkileşerek dublet, H_1 ile tekrar etkileşerek dd ($^1J_{2'-2} = 13.90$; $^2J_{2'-1} = 11.6$ Hz) yarılmıştır. Sistemin B kısmı ise H_2 protonuna ait olup geniş dublet ($J = 14.5$ Hz) görünümündedir. H_2 ile H_1 'in etkileşme sabiti çok küçük olduğu için dublet çizgileri genişlemiştir. Yapılan teorik hesaplamalar bu durumu doğrulamaktadır. $\delta = 2.46$ ppm' de görülen singlet benzene bağlı metil protonlarına aittir. Allilik diğer CH_2 ve metilenik

protonlardan bir tanesi çakışık olarak $\delta = 2.13$ ppm' de multipler verirken metilenik üç proton ise ayrı ayrı $\delta = 1.89, 1.71$ ve 1.34 ppm de multipler olarak rezonans olmaktadır.



Şekil 2.1.7. 3-fenilsiklohept-3-enil 4-metilbenzensülfonat'ın (73) 100 MHz ¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃)

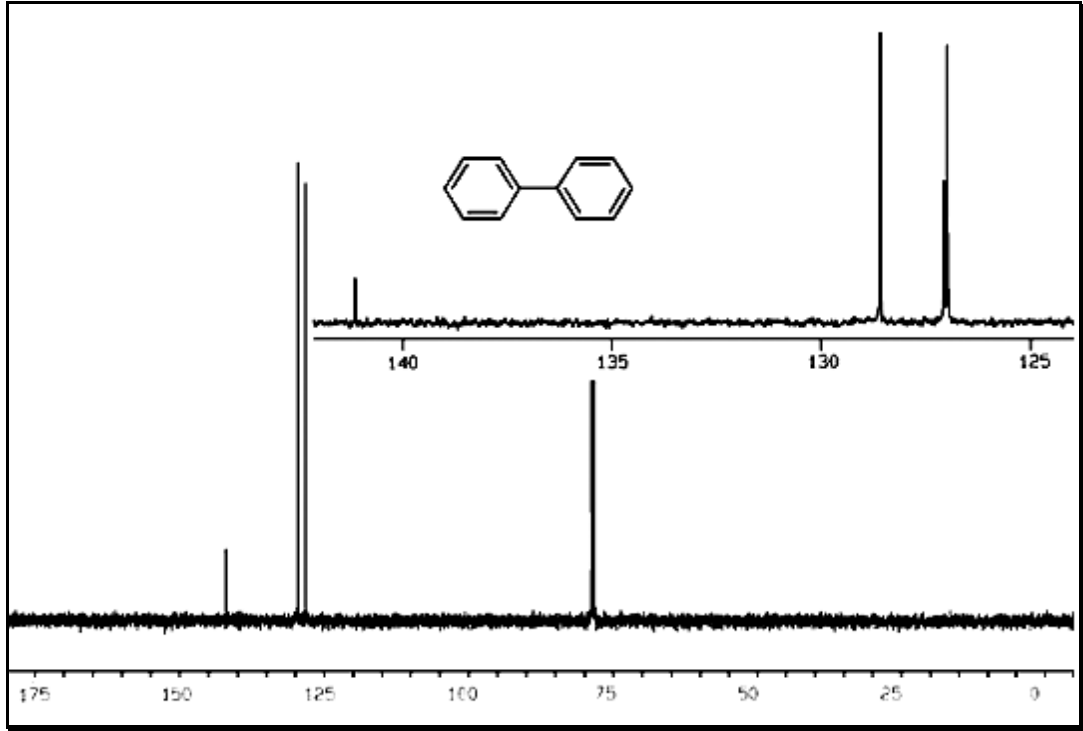
3-fenilsiklohept-3-enil 4-metilbenzensülfonat'ın (73) ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 2.1.7.) gözlenen 16 sinyal yapı ile uyum içerisinde. Spekturunda olefinik bölgede on sinyal gözlenmektedir. Beklenildiği üzere $\delta = 144.60, 143.11, 137.38, 134.21$ dört kuarterner sinyali görülmektedir. Diğer aromatik ve olefinik karbonlar ise $\delta = 132.59, 129.90, 128.23, 127.85, 126.80$ ve 125.61 de rezonans olmaktadır. $\delta = 80.13$ ppm de gözlenen sinyal ise oksijenin bağlı olduğu karbona ait olup karakteristik bir sinyaldir. Allilik karbonlar $\delta = 38.88$ ve 38.64 ppm de rezonans olurlarken diğer metilenik protonlar $\delta = 27.61, 24.03$ ve 21.74 ppm de sinyal vermektedir.



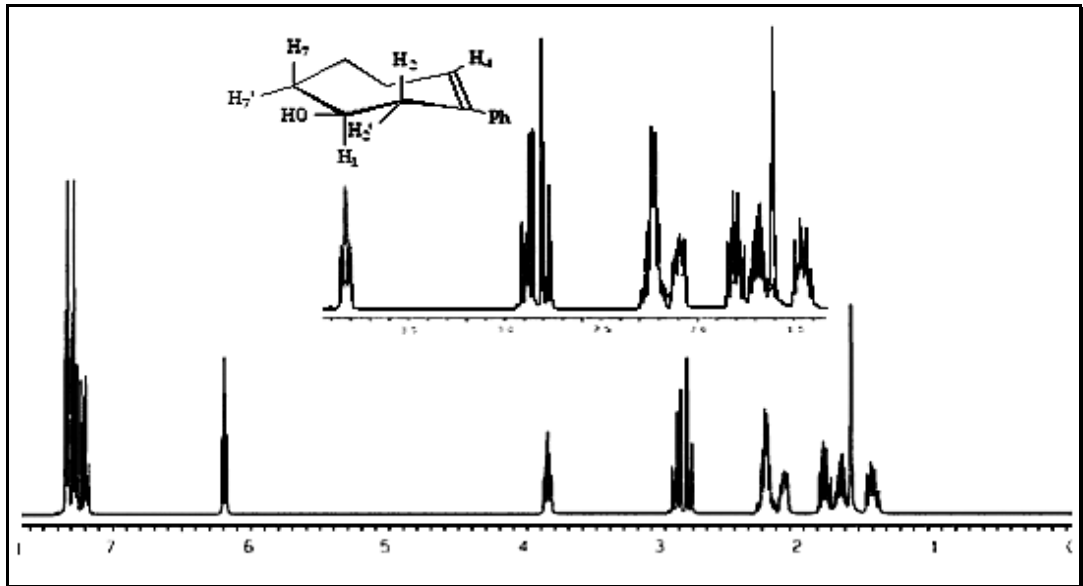
Şekil 2.1.8. Bifenil'in (74) 400 MHz ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)

Bifenil'in (74) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (Şekil 2.1.8.) görülmektedir. Spektrumda orto protonlar $\delta = 7.56$ ppm de, meta protonlar $\delta = 7.41$ ppm de para protonlar ise $\delta = 7.32$ ppm de üç ayrı multiplet olarak rezonans olmaktadır. İntegral değerleri de yapıyı doğrulamaktadır.

Bifenil'in (74) ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 2.1.9.) beklenildiği gibi 4 sinyal gözlenmektedir. Kuvarterner karbonlar $\delta = 141,26$ ppm de rezonans olurken, para karbon atomları $\delta = 127,27$ ppm de sinyal vermektedir. Diğer karbon atomları ise $\delta = 128.77$, 127.19 ppm de rezonans olmaktadır.

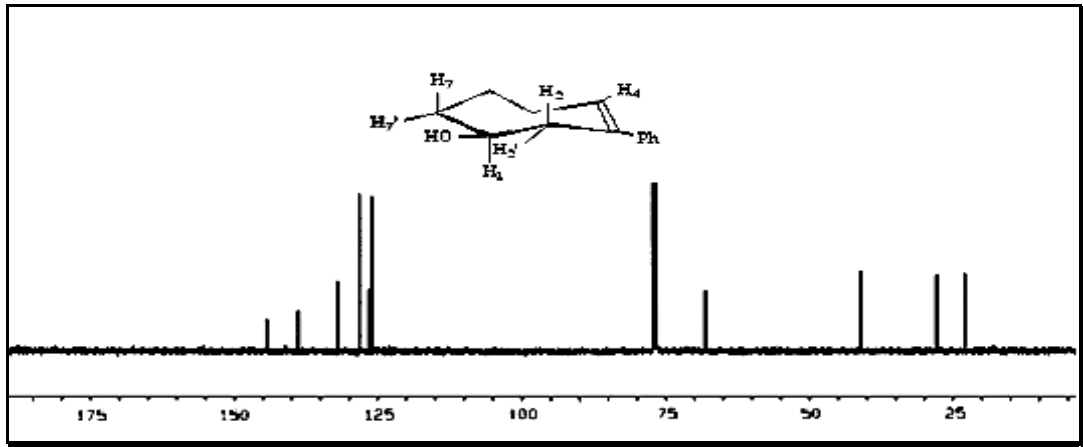


Şekil 2.1.9. Bifenil'in (74) 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)



Şekil 2.1.10. 3-Fenilsiklohept-3-enol'un (76) 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)

3-Fenilsiklohept-3-enol'un (76) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (Şekil 2.1.10.) görülmektedir. Spektrumda $\delta = 7.33$ - 7.15 ppm de fenil grubu protonları multipler olarak rezonans olmaktadır. $\delta = 6,1$ ppm de olefinik proton komşu iki protonla aynı etkileşerek triplet ($J = 6.93$ Hz) vermektedir. OH grubunun bağlı olduğu CH protonu $\delta = 3.82$ ppm de triplet görünümünde multipler olarak rezonans olmaktadır. H_2 protonları $\delta = 2.90$ ve 2.75 ppm de AB sistemi vermektedir. Sistemin A kısmı H_2' protonuna ait olup H_2 ile etkileşerek dublet, H_1 ile tekrar etkileşerek dubletin dubleti ($^1J_{\text{H}_2'-\text{H}_2} = 14.73$, $^2J_{\text{H}_2'-\text{H}_1} = 9.21$ Hz) şeklinde rezonans olmuştur. Sistemin B kısmı ise H_2 protonuna ait olup geniş dublet ($^1J_{\text{H}_2-\text{H}_2'} = 14.31$ Hz) görünümündedir. H_1 ve H_7 ile etkileşme sabiti çok küçük olduğu için dublet çizgileri genişlemiştir. $\delta = 2.21$ ppm de allilik CH_2 protonları multipler olarak rezonans olmaktadır. OH protonu ise $\delta = 1.60$ ppm de singlet vermektedir. Diğer metilenik protonlar ise ayrı ayrı $\delta = 2.09$, 1.82 , 1.69 ve 1.45 ppm de multipler olarak rezonans olmaktadır.



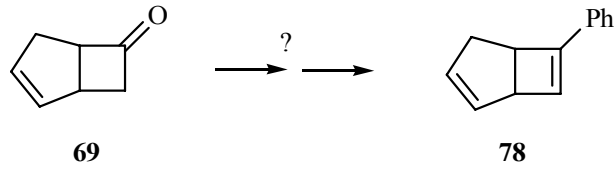
Şekil 2.1.11. 1-fenil-bisiklo[3.2.0]hepta-1-ol'un (76) 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

3-Fenilsiklohept-3-enol'un (76) ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.1.11.) gözlenen 11 sinyal yapı ile uyum içerisindedir. Spektrumda olefinik bölgede 6 sinyal gözlenmektedir. Beklenildiği üzere $\delta = 144.33$ ve 138.84 ppm de iki kuarterner sinyali görülmektedir. Diğer aromatik ve olefinik karbonlar ise $\delta = 131.98$, 128.24 , 126.62 ve 125.87 ppm de rezonans olmaktadır. $\delta = 68.44$ ppm de gözlenen sinyal ise OH grubunun bağlı olduğu

karbona ait olup karakteristik bir sinyaldir. Allilik karbonlar $\delta = 41.31$ ve 41.15 ppm de rezonans olurken diğ er metilenik karbonlar ise $\delta = 28.17$ ve 23.34 ppm de sinyal vermektedir.

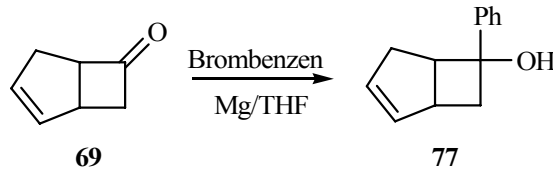
2.2. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-2,6-dien' un (78) Sentezi

6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-2,6-dien (78) bileş iği bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on'dan (69) çıkılarak sentezlenmeye çalışıldı.



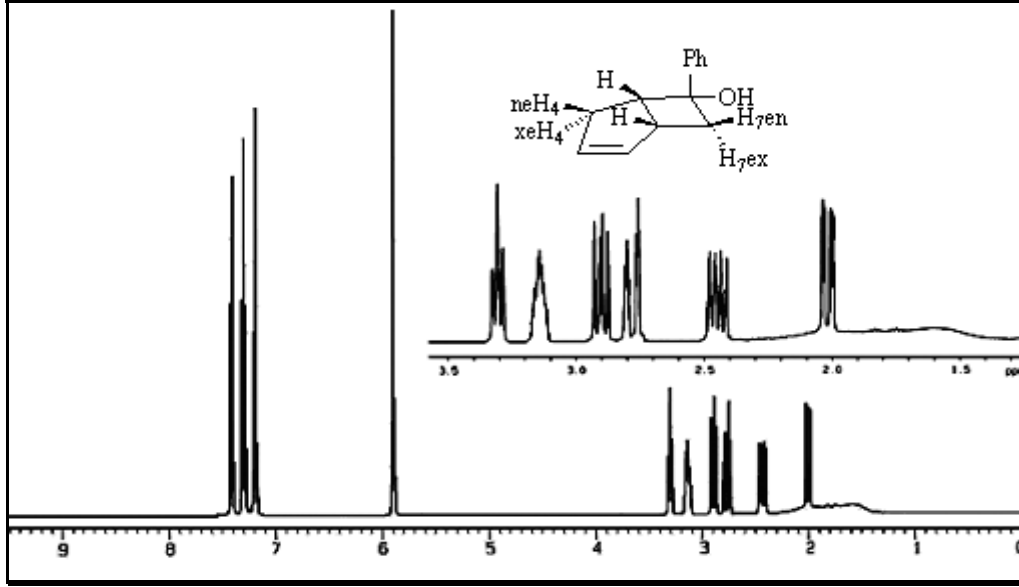
2.2.1 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol ' un (77) Sentezi

Bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on (69) fenilmagnezyum bromür (PhMgBr) ile reaksiyonu sonucunda, 6-fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol (77)'un sentezi % 93 verimle gerçekleştirildi.

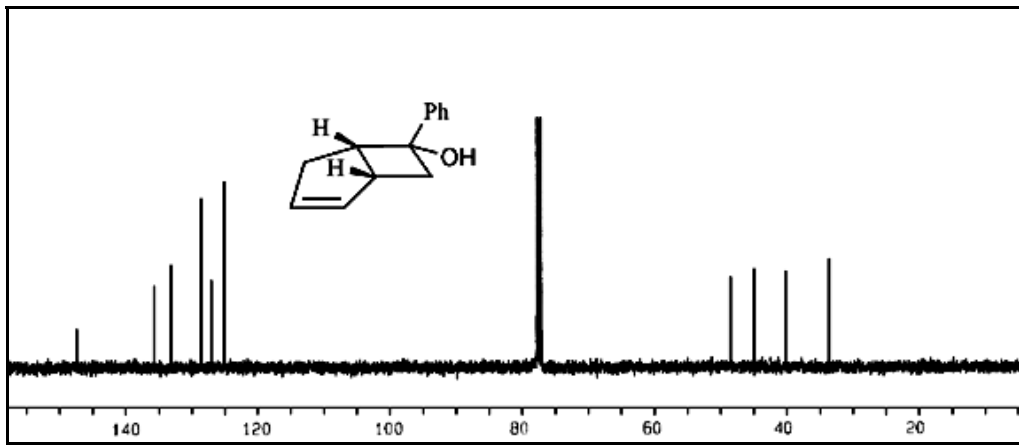


6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol ' un (77) 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil 2.2.1.) görülmektedir. Spektrumda $\delta = 7.42-7.15$ ppm de görülen sinyal grubu fenil grubu protonlarına aittir. $\delta = 5.92-5.88$ ppm arasında olefinik protonlar multipler olarak rezonans olmaktadır. H_7 protonlarından $\text{H}_{7\text{en}}$ $\delta = 3,31$ ppm de, $\text{H}_{7\text{ex}}$ ise $\delta = 3.14$ ppm de multipler olarak sinyal vermektedir. $\delta = 2.92-2.87$ ppm de $\text{H}_{4\text{en}}$ protonu $\text{H}_{4\text{ex}}$ ile geminal H_5 ile visinal etkileşerek dubletin dubleti ($J = 13.2, 8.5$ Hz) olarak rezonans olmaktadır. $\text{H}_{4\text{ex}}$ ise $\delta = 2.03-1.18$ ppm de $\text{H}_{4\text{en}}$ ile geminal H_5 ile visinal etkileşerek dubletin dubleti ($J = 13.11, 3.37$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Dublet çizgilerindeki küçük yarılımlar H_3

protonu ile olan etkileşmeyi göstermektedir. H₁ protonu $\delta = 2.81-2.75$ ppm de, H₅ protonu ise $\delta = 2.41-2.48$ ppm arasında multipler olarak rezonans olmaktadır.



Şekil 2.2.1 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol ' un (77) 400 MHz ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)

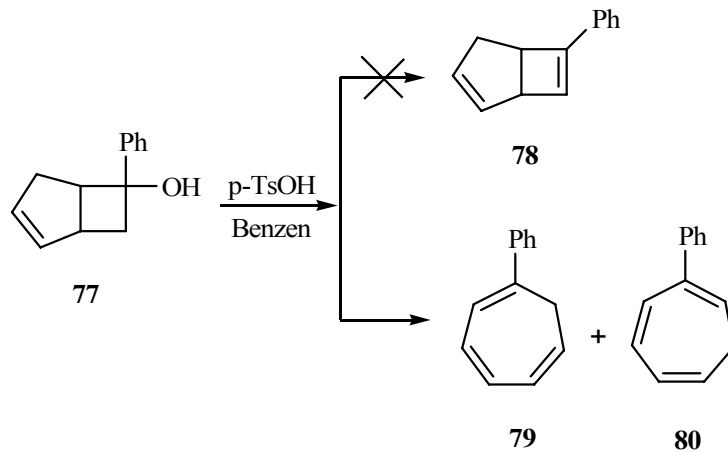


Şekil 2.2.2 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol ' un (77) 100 MHz ¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃)

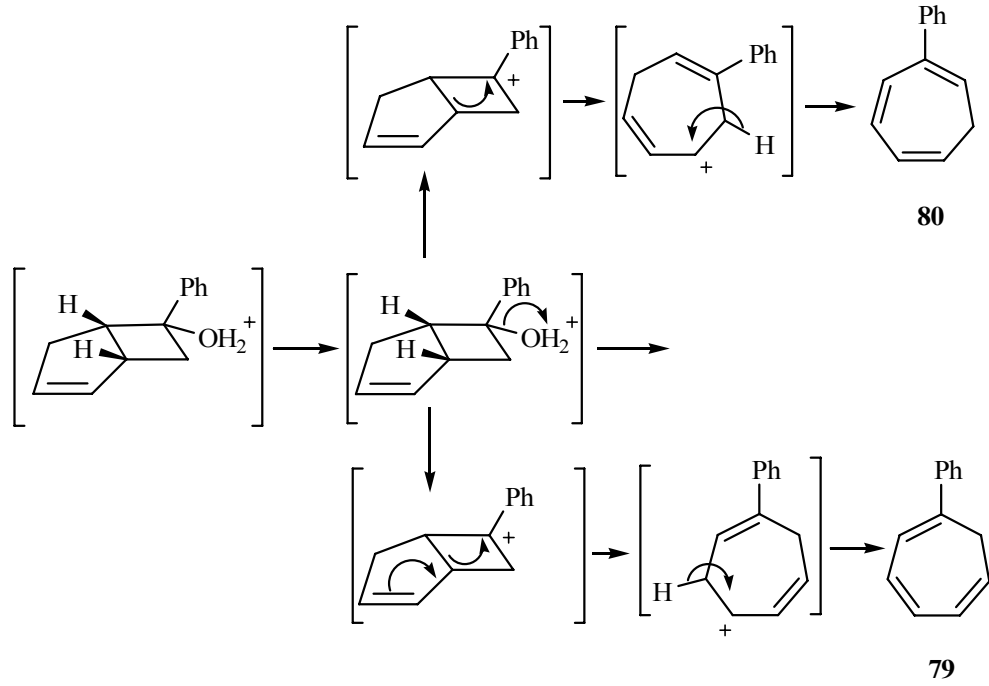
6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol ' un (77) ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.2.2.) gözlenen 11 sinyal yapı ile uyum içerisinde. Spekturunda olefinik bölgede 6 sinyal gözlenmektedir. Beklenildiği gibi aromatik kuvarterner karbon $\delta = 147.4$ ppm de rezonans olurken olefinik karbonlar $\delta = 135.6, 132.9$ ppm de sinyal vermektedir. Aromatik orto karbonlar $\delta = 128.3$ ppm, para karbon $\delta = 126.8$ ppm ve meta karbonlar $\delta = 124.8$ ppm de rezonans olmaktadır. $\delta = 87$ ppm deki sinyal OH grubunun bağlı olduğu karbona ait olup beklenildiği gibi aşağı alanda rezonans olmaktadır. Köprü karbonları sırası ile $\delta = 48, 44.5$ ppm de sinyal vermektedir. Diğer metilenik karbonlar ise $\delta = 39.6, 32.9$ ppm de rezonans olmaktadır.

2.2.2 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol ' un (77) p-TsOH ile Reaksiyonu

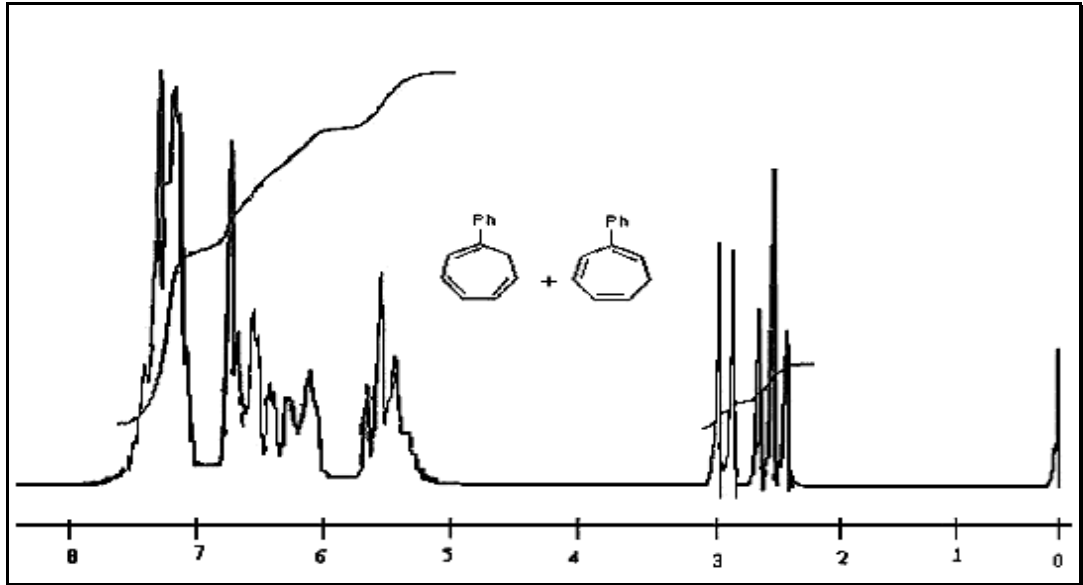
6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol (77) benzen içerisinde para-toluensülfonik asit (p-TsOH) ile geri soğutucu altında 4 saat reflüks edildi. Sentezlemeyi amaçladığımız alken (78) yerine 1-fenilsiklohepta-1,3,5-trien (79) ve 2-fenilsiklohepta-1,3,5-trien'in (80) oluştuğu spektroskopik analizler neticesinde belirlendi. Karışımın yaklaşık 1:1 oranında oluştuğu ^1H -NMR spektrumunun integral değerlerinden tespit edildi. Her iki ürünün polarlıkları yaklaşık aynı olduğu için kromatografik ve diğer ayırma teknikleri ile yapılan ayırma işlemleri olumlu sonuç vermedi.



79 ve 80'in oluşum mekanizmaları aşağıda verilmiştir.

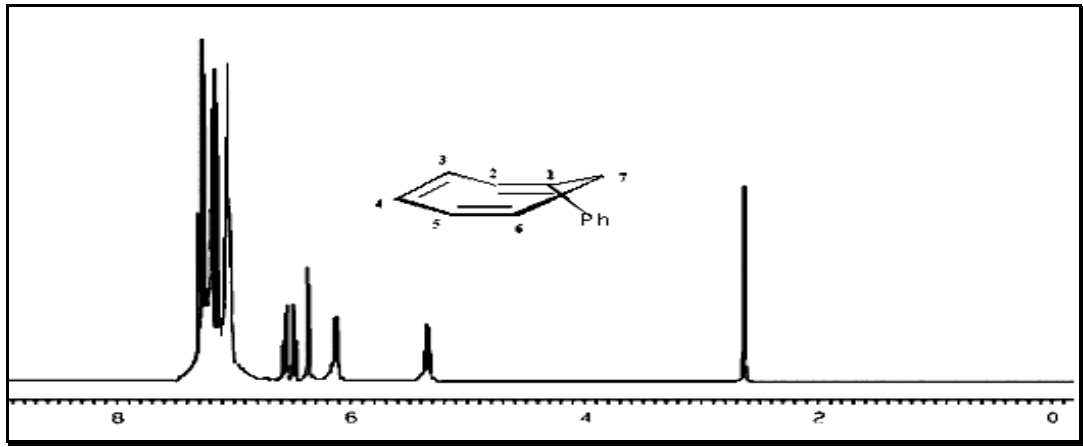


Ayrıca 2-fenilsiklohepta-1,3,5-trien (**80**)'in konsantre halde oda sıcaklığında kısa sürede bozunduğundan, karışımın ileri analizleri yapılamadı. 2-fenilsiklohepta-1,3,5-trien'in bozunmasından sonra saflaştırılan 1-fenilsiklohepta-1,3,5-trien (**79**)'in ileri analizleri yapıldı.



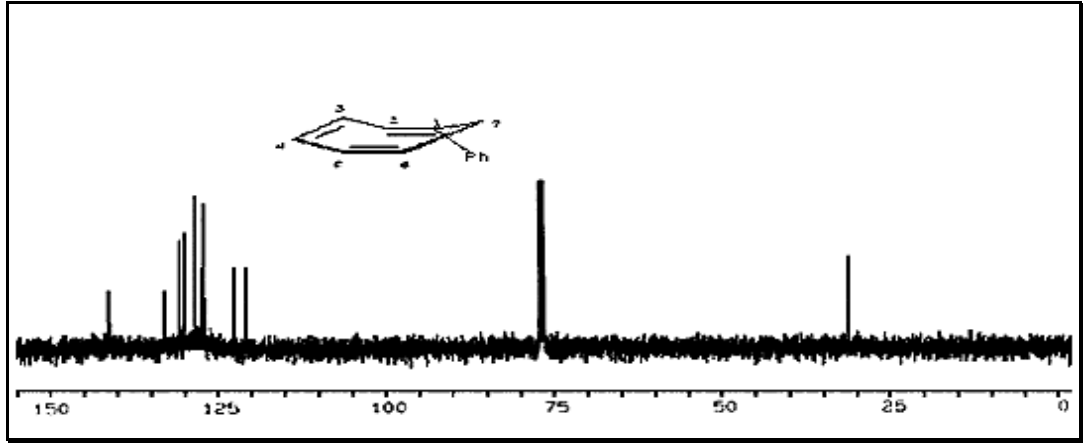
Şekil 2.2.3. 79 ve 80'in 60 MHz ¹H-NMR spektrumu (CCl₄)

1-fenilsiklohepta-1,3,5-trien (**79**) ve 2-fenilsiklohepta-1,3,5-trien (**80**)'in 60 MHz ^1H -NMR spektrumu (Şekil 2.2.1.) da görülmektedir. $\delta = 7.0$ - 7.6 ppm arasında aromatik halkaya ait protonlar multipler olarak rezonans olmaktadır. Olefinik protonlar ise $\delta = 6.9$ - 5.1 ppm arasında üç ayrı multipler olarak sinyal vermektedirler. 1-fenilsiklohepta-1,3,5-trien (**79**)'in CH_2 protonları $\delta = 2.9$ ppm de dublet verirken, 2-fenilsiklohepta-1,3,5-trien (**80**)'in CH_2 protonları komşu iki olefinik protonla etkileşerek triplet olarak rezonans olmaktadır.



Şekil 2.2.4. 1-fenilsiklohepta-1,3,5-trien'in (**79**) 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu

1-fenilsiklohepta-1,3,5-trien'in (**79**) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (Şekil 2.2.2.) görülmektedir. Spektrumda aromatik protonlar $\delta = 7.54$ ve 6.98 ppm de multipler vererek rezonans olmaktadır. $\delta = 6.64$ ve 6.55 ppm de gözlenen AB sistemi H_3 ve H_4 protonlarına aittir. Sistemin A kısmı H_3 protonuna ait olup H_2 ile etkileşerek dublet, H_4 ile tekrar etkileşerek dubletin dubleti ($J_{3-4} = 11.05$ $J_{3-2} = 5.93$ Hz) vermiştir. B kısmında da H_4 protonu H_3 ile dublet, H_5 ile de dubletin dubleti ($J_{4-3} = 11.04$ $J_{4-5} = 5.40$ Hz) olarak rezonans olmuştur. $\delta = 6.43$ ppm de ki dublet ($J_{2-3} = 5.9$ Hz) H_2 protonuna ait olup H_3 ile etkileşmektedir. $\delta = 6.21$ - 6.18 ppm arasında H_5 , H_4 ve H_6 protonları ile etkileşerek dd ($^1J_{5-6} = 9.22$, $^2J_{5-4} = 5.40$ Hz) vermektedir. H_6 ise $\delta = 5.42$ ppm de CH_2 ve H_5 ile ayrı ayrı etkileşerek dd ($^1J_{6-5} = 9.13$, $^2J_{6-\text{CH}_2} = 7.14$ Hz) şeklinde rezonans olmaktadır. Beklenildiği gibi CH_2 protonları $\delta = 2.7$ ppm de dublet ($J = 7.12$ Hz) olarak rezonans olmaktadır.

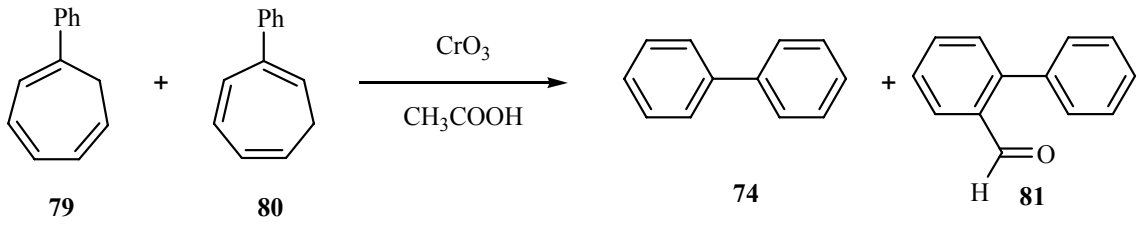


Şekil 2.2.5. 1-fenilsiklohepta-1,3,5-trien'in (79) 100 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

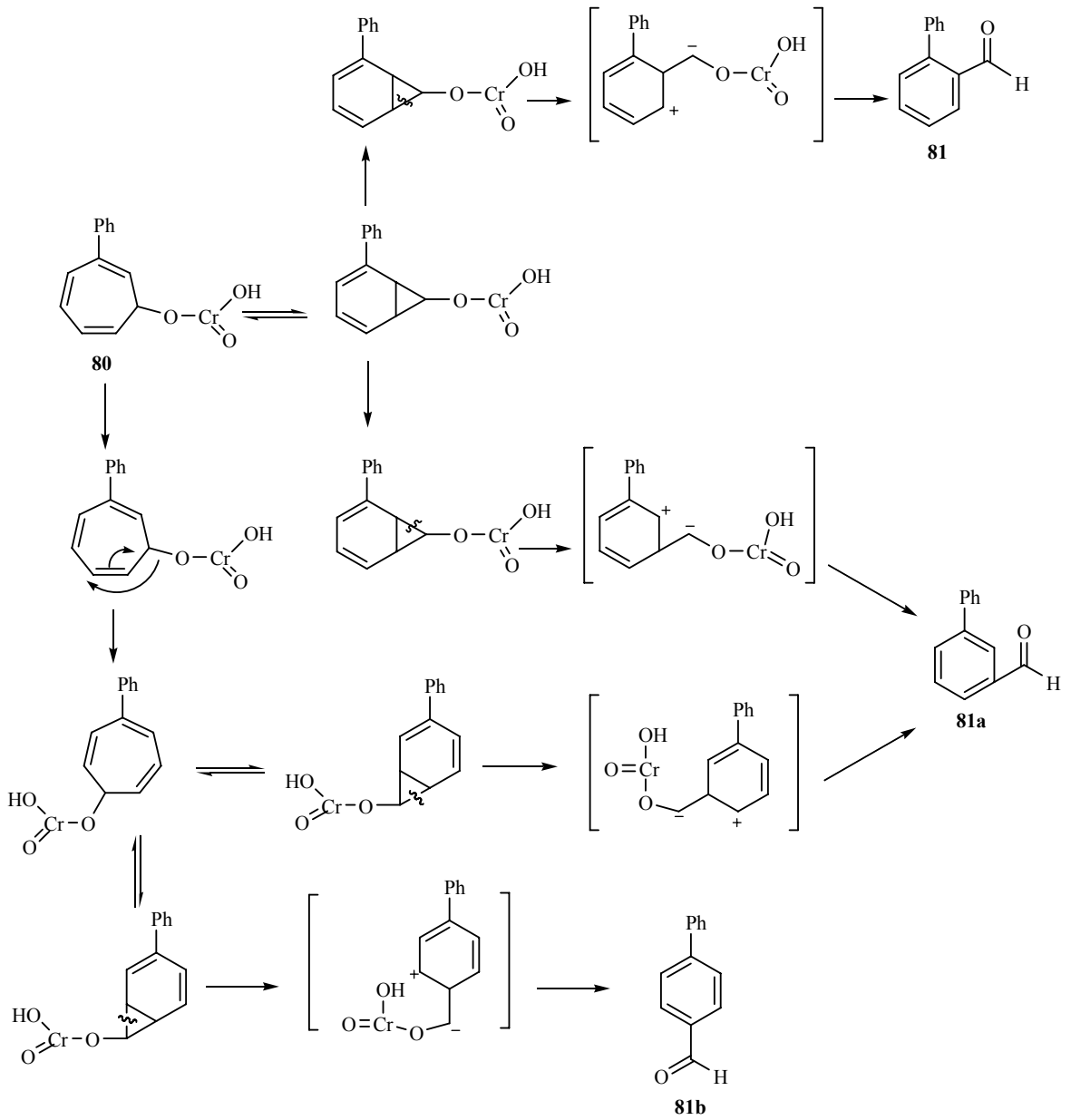
1-fenilsiklohepta-1,3,5-trien'in (79) ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 2.2.3.) 11 sinyal yapı ile uyum içerisindedir. Spektrumda fenil grubunun kuarterner karbonu $\delta = 141.24$ ppm de diğer kuarterner karbon ise $\delta = 133.13$ ppm de sinyal vermektedir. Çift bağ karbonları sırasıyla $\delta = 130.86$, 130.19 , 127.04 , 122.75 ve 121.08 ppm de rezonans olmaktadır. Diğer aromatik karbonlar ise $\delta = 128.79$, 127.43 ve 127.28 ppm de sinyal vermektedir. Metilenik karbon atomu $\delta = 31.66$ ppm de rezonans olmaktadır.

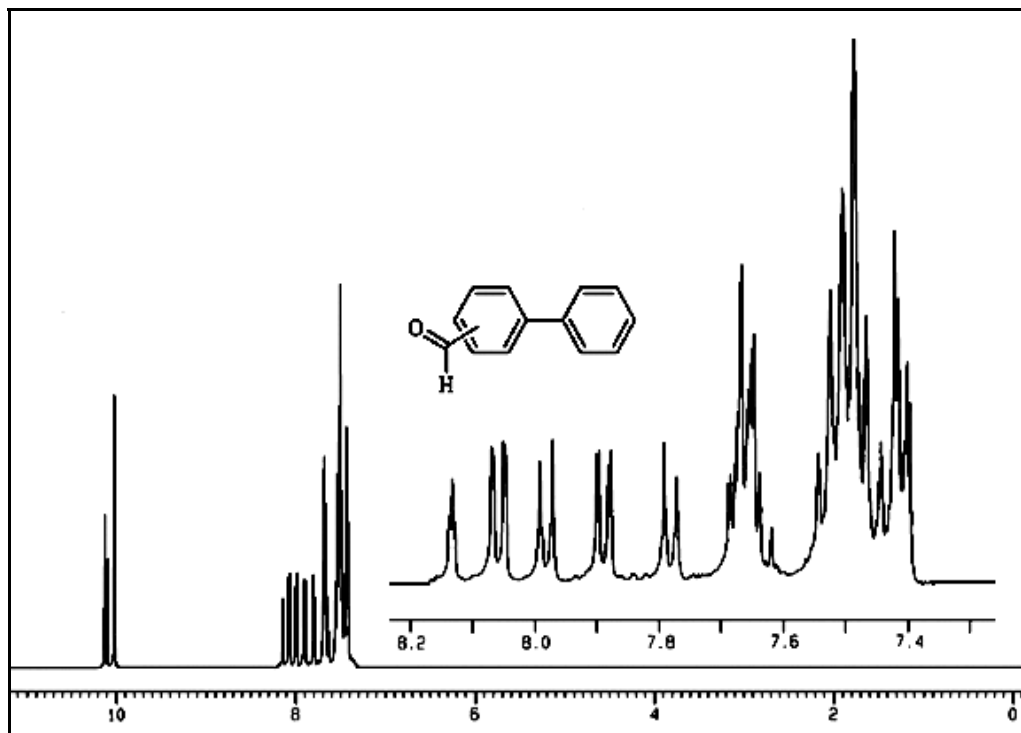
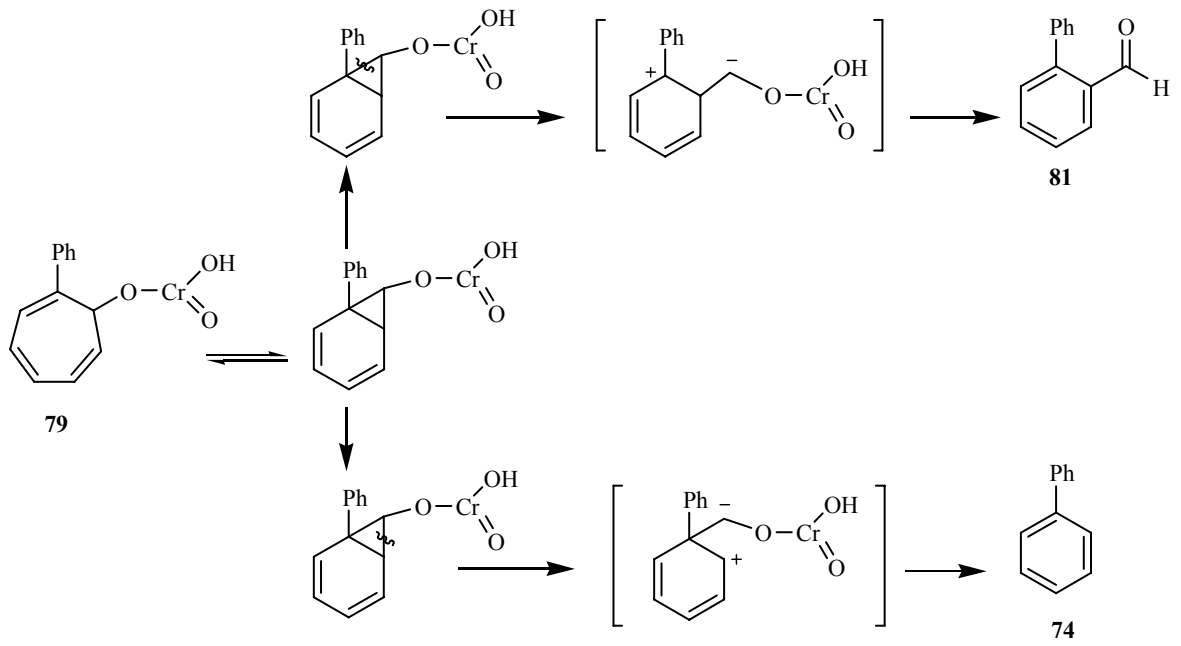
2.2.3 1-Fenilsiklohepta-1,3,5-trien (79) ve 2-fenilsiklohepta-1,3,5-trien (80) Karışımının CrO₃ ile Reaksiyonu

1-Fenilsiklohepta-1,3,5-trien (79) ve 2-fenilsiklohepta-1,3,5-trien'in (80) ürün karışımı CrO₃' ün asetik asitteki çözeltisiyle muamele edildi. Reaksiyon 10 °C' de başlatılıp oda sıcaklığında 19 saatte tamamlandı. Elde edilen ham ürün ince tabaka kromatografisin de petrol eteri / kloroform (9:1) ile yürütülerek saflaştırıldı. Önde yürüyen ürün Bifenil (74) % 25 verimle (E.N: 49 °C), ikinci ürün Bifenil-2-karboksialdehit (81) ise % 15 verimle elde edildi.



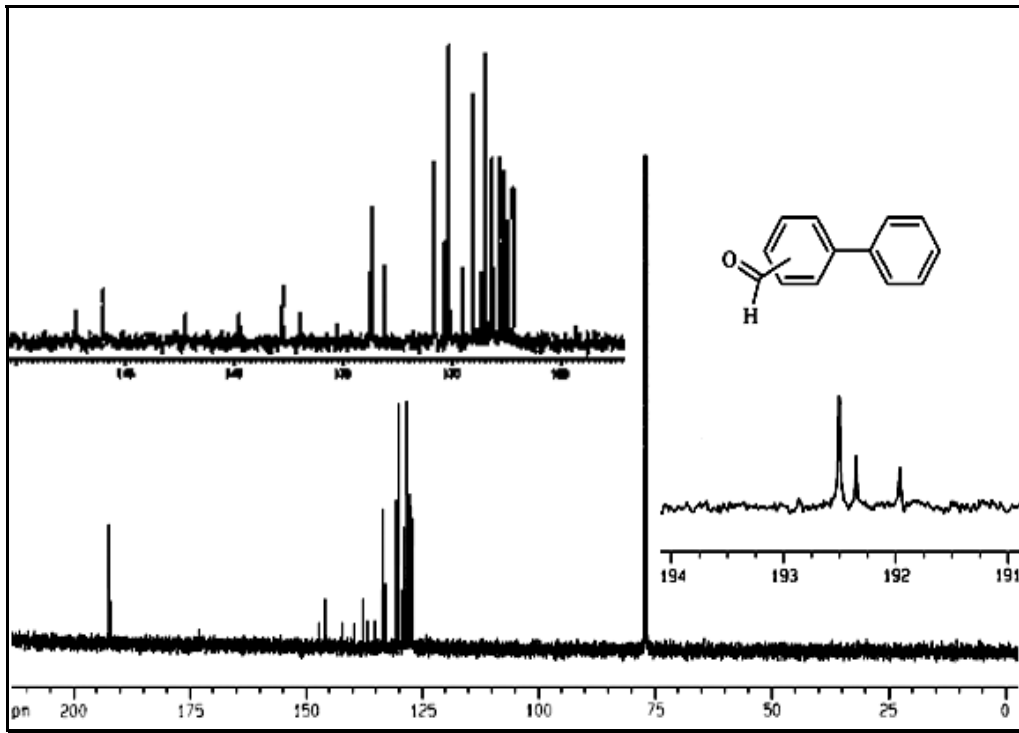
74 ve 81'in oluşum mekanizmaları aşağıda verilmiştir.





Şekil 2.2.6. 81, 81a, 81b Karışımının 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3)

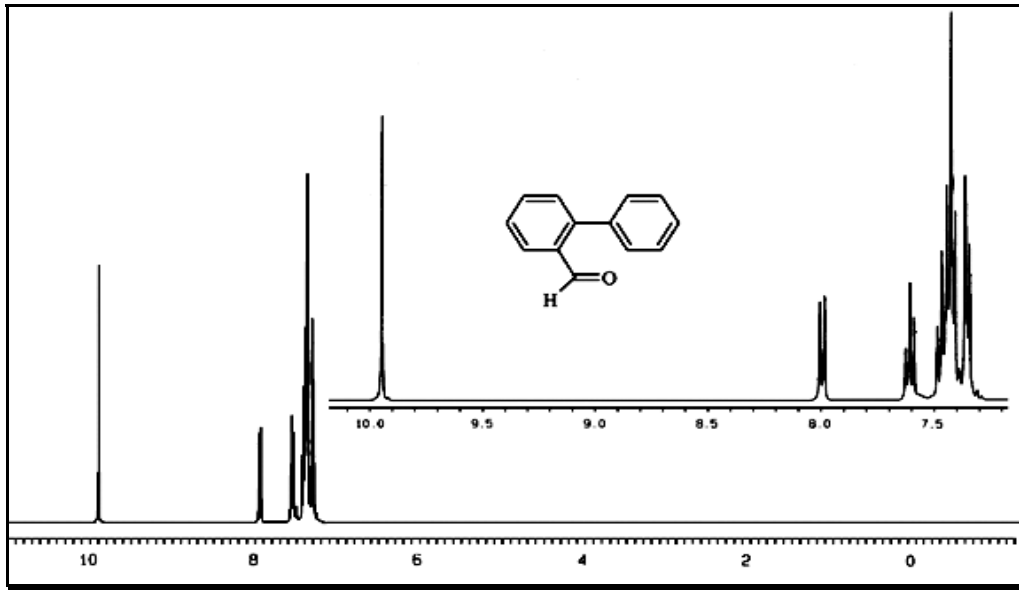
Bifenil-2-karboksialdehit (**81**), bifenil-3-karboksialdehit (**81a**) ve bifenil-4-karboksialdehit (**81b**) karışımının 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (Şekil 2.2.6.) görülmektedir. Spektrumda $\delta = 10,14$ ppm' deki singlet meta, $\delta = 10,09$ ppm'deki singlet ise para konumundaki aldehit protonlarına aittir. $\delta = 10,01$ ppm de gözlenen dublet orto konumunda bulunan aldehit protonuna ait olup H_4 veya H_6 ile uzak mesafe etkileşerek dublete ($J = 0,7$ Hz) yarılmıştır. $\delta = 8,13$ ppm de görülen sinyal bifenil-3-karboksialdehit'in H_2 protonuna aittir. Diğer aromatik protonlar $\delta = 8,07$ - $7,4$ ppm arasında multipler olarak rezonans olmaktadır.



Şekil 2.2.7. **81, 81a, 81b** Karışımının 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

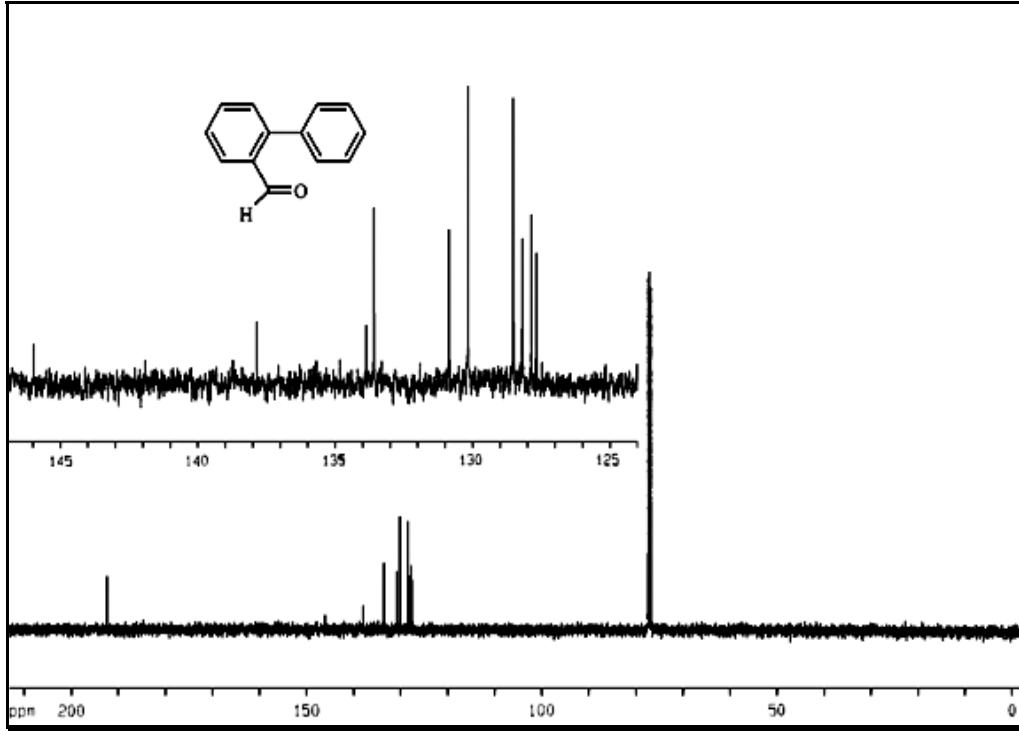
Bifenil-2-karboksialdehit (**81**), bifenil-3-karboksialdehit (**81a**) ve bifenil-4-karboksialdehit (**81b**) karışımının 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.2.5.) aldehit karbonları $\delta = 192,5$, $192,3$ ve $191,96$ ppm de rezonans olmaktadır. Bazı karbon atomları çakışık olmak üzere sırasıyla $\delta = 145,9$, $137,8$, $133,7$, $133,6$, $133,1$, $130,8$, $130,3$, $130,12$, $129,5$, $129,01$, $128,7$, $128,5$, $128,4$, $128,2$, $128,1$, $127,8$, $127,7$, $127,6$, $127,4$, $127,2$ ppm de sinyal vermektedir.

Aldehit karışımı silikajel kolonda % 50'lik petrol eteri/ kloroform ile yürütüldü. Kolondan bifenil-2-karboksialdehit saf, bifenil-3-karboksialdehit ve bifenil-4-karboksialdehit karışım olarak elde edildi.



Şekil 2.2.8. Bifenil-2-karboksialdehit'in (81) 400 MHz ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)

Bifenil-2-karboksialdehit'in (81) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (Şekil 2.2.4.) görülmektedir. Spektrumda $\delta = 9,92$ ppm de gözlenen dublet aldehit protonuna ait olup H₄ veya H₆ ile uzak mesafe etkileşerek dublete ($J = 0,7$ Hz) yarılmıştır. H₃, $\delta = 7,96$ ppm de H₄ ile orto, H₅ ile de meta etkileşerek dubletin dubleti olarak ($J = 0,7$; $J = 1,1$ Hz) rezonans olmaktadır. Diğer aromatik protonlardan altı tanesi $\delta = 7,59-7,38$ ppm de diğer ikisi ise $\delta = 7,33-7,30$ ppm de multipler olarak rezonans olmaktadır.

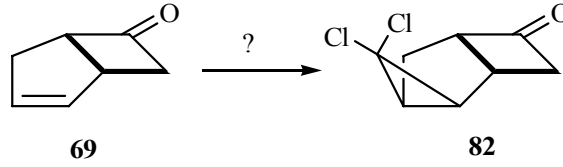


Şekil 2.2.9. Bifenil-2-karboksialdehit' in (81) 100 MHz ¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃)

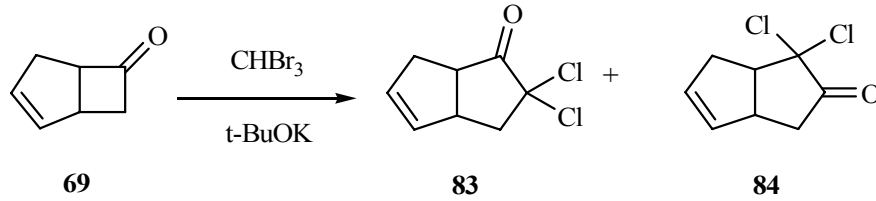
Bifenil-2-karboksialdehit'in (**81**) 100 MHz ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 2.2.5.) gözlenen on bir sinyal yapıyı doğrulamaktadır. Aldehit karbonu $\delta = 192.39$ ppm de rezonans olmaktadır. Aldehit karbonunun bağlı olduğu kuarterner karbon $\delta = 145.97$ ppm de diğer kuarterner karbonlar ise sırasıyla $\delta = 137.81$ ve 133.79 ppm de rezonans olmaktadır. Diğer aromatik karbonlar ise $\delta = 133.51$, 130.76 , 130.08 , 128.42 , 128.11 , 127.76 , 127.58 ppm de sinyal vermektedir.

2.3. Bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on' un (69) Diklorkarben ile Reaksiyonu

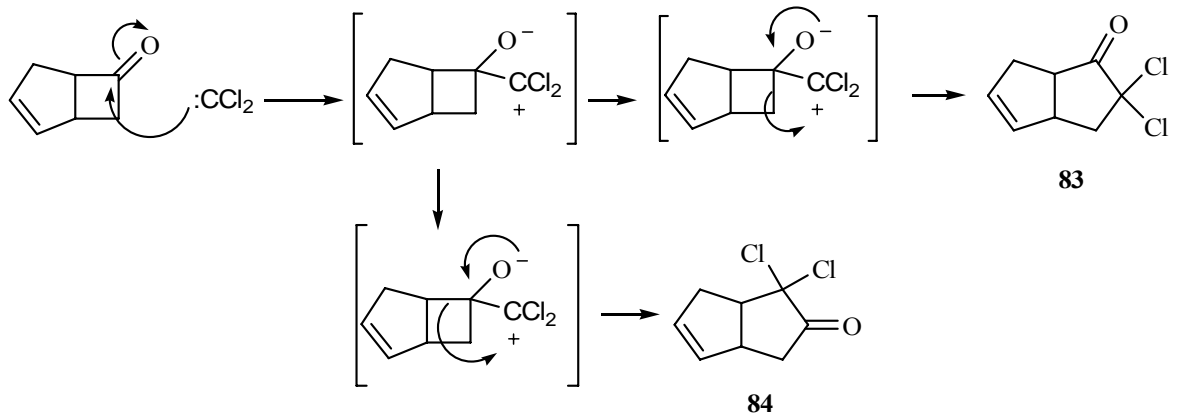
Çalışmanın bu aşamasında bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on'a (69) karben katılması üzerine çalışıldı.



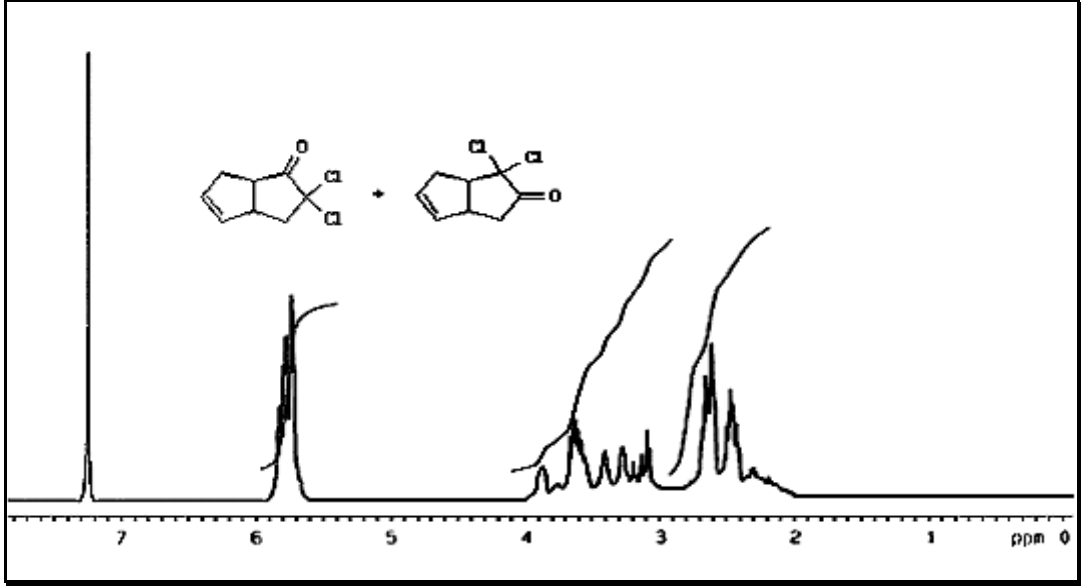
Bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on'a (69) diklorkarben katılma reaksiyonu 0 °C de başlatılıp oda sıcaklığında 17 saat karıştırılarak tamamlandı. Yapılan spektroskopik incelemeler de çift bağa katılma olmadığı görüldü. Elde edilen ürünün ^{13}C -NMR spektrumundan iki ayrı ürün 83 ve 84'ün oluştuğu belirlendi.



83 ve 84 ürünleri için mekanizma aşağıda verilmiştir.

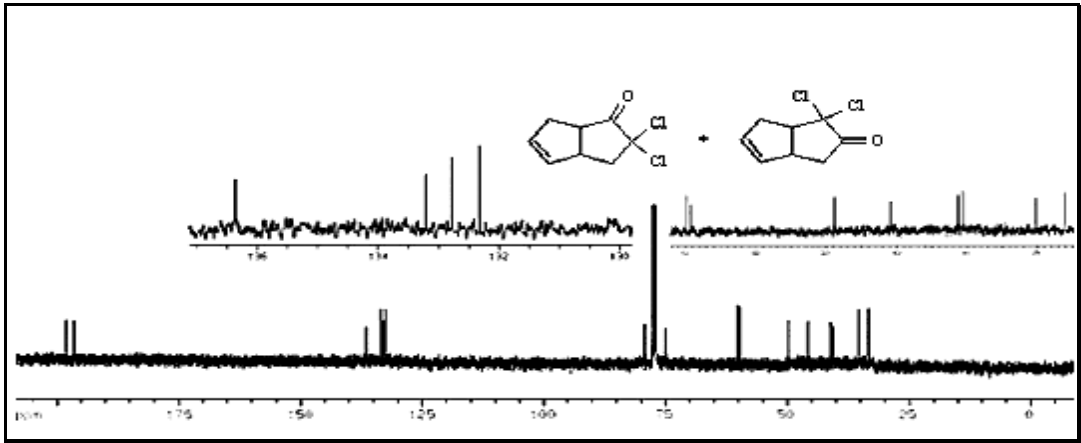


Şema 2.3. 83 ve 84'ün oluşum mekanizması



Şekil 2.3.1. 83 ve 84'ün 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)

3,3-dikloro-1,3a,4,6a-tetrahydropentalen-2(1H)-on (**83**) ve 2,2-dikloro-3,3a,6,6a-tetrahydropentalen-1(2H)-on (**84**) karışımının 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (Şekil 2.3.1.) görülmektedir. $\delta = 5.66$ - 5.78 ppm de gözlenen multiyet çift bağ protonlarına aittir. Allilik ve metilenik protonlar $\delta = 3.61$ - 2.36 ppm de multiyet olarak rezonans olmaktadır.

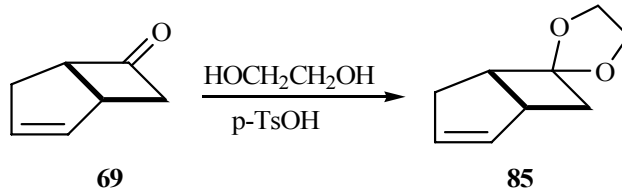


Şekil 2.3.2. 83 ve 84'ün 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

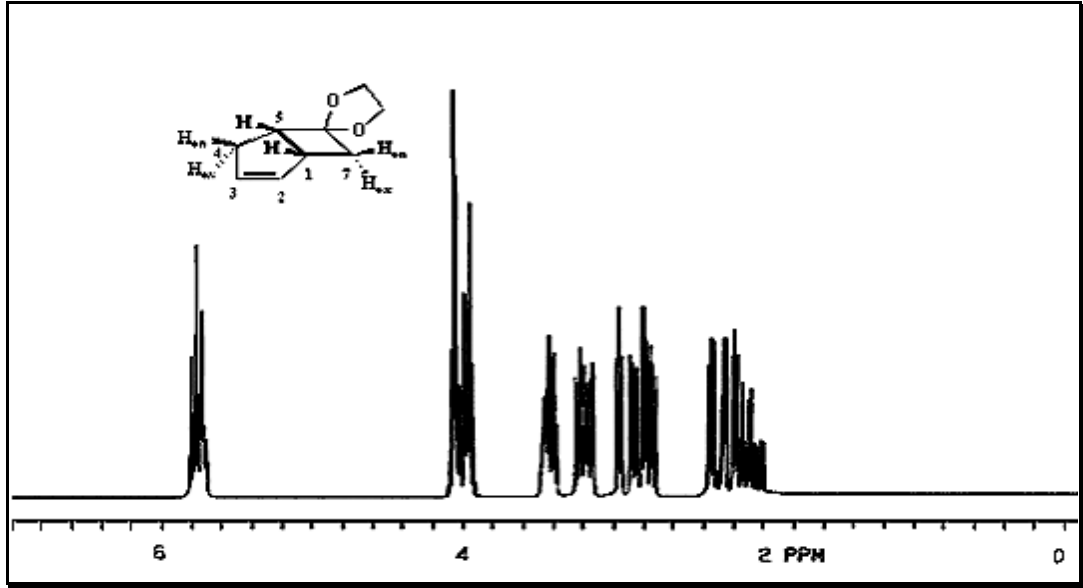
3,3-dikloro-1,3a,4,6a-tetrahidropentalen-2(1H)-on (**83**) ve 2,2-dikloro-3,3a,6,6a-tetrahidropentalen-1(2H)-on (**84**) karışımının 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 2.3.2.) görülmektedir. $\delta = 200.01$ ve 198.67 ppm deki sinyaller karbonil karbonlarına aittir. Olefinik karbonlar $\delta = 136.37, 133.21, 132.77, 132.31$ ppm de rezonans olmaktadır. Klor atomlarının bağlı olduğu kuarterner karbonlar $\delta = 78.99$ ve 74.62 ppm de sinyal vermektedir. Diğer karbonlar ise sırasıyla $\delta = 49.38$ (2C), $45.37, 40.39, 40.24$ (2C), 34.99 ve 32.98 ppm de rezonans olmaktadır.

2.4. Spiro[bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6,2'-[1,3]dioksalan]'ın (**85**) Sentezi

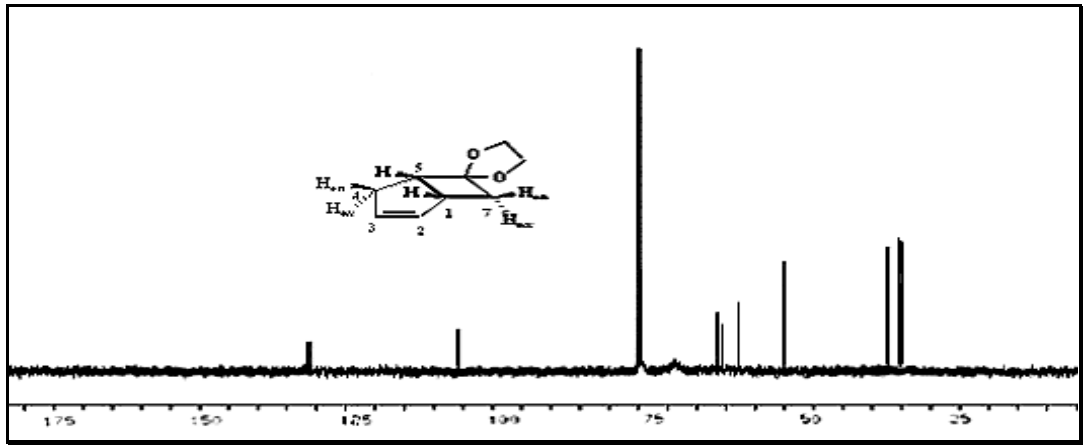
Bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on'un (**69**) çift bağa karben katabilmek amacıyla karbonil grubu korundu. Bunun için bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on'un (**69**) benzendeki çözeltisi asidik ortamda etilen glikol ile azeotropik destilasyon sistemi varlığında 4 saat reflüks edildi. Elde edilen ham ürün, bazik Al_2O_3 kolondan %2 lik dietil eter/petrol eteri ile saflaştırıldı. Spiro[bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6,2'-[1,3]dioksalan] (**85**) %92 verimle elde edildi.



Spiro[bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6,2'-[1,3]dioksalan] (**85**)'ın 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (Şekil 2.4.1.) da görülmektedir. $\delta = 5,74$ ppm de olefinik protonlar multiyet olarak rezonans olmaktadır. Ketal grubu protonları $\delta = 3,89$ ppm de multiyet vermektedir. $\delta = 2.9-3.3$ ppm de H_1 ve H_5 protonları multiyet olarak sinyal vermektedir. H_4 protonları ve $\text{H}_{7\text{ex}}$ $\delta = 2.3-2.8$ ppm de rezonans olurken $\text{H}_{7\text{en}}$ $\delta = 2.05$ ppm de rezonans olmaktadır.



Şekil 2.4.1. Spiro[bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6,2'-[1,3]dioksalan]'ın (85) 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)



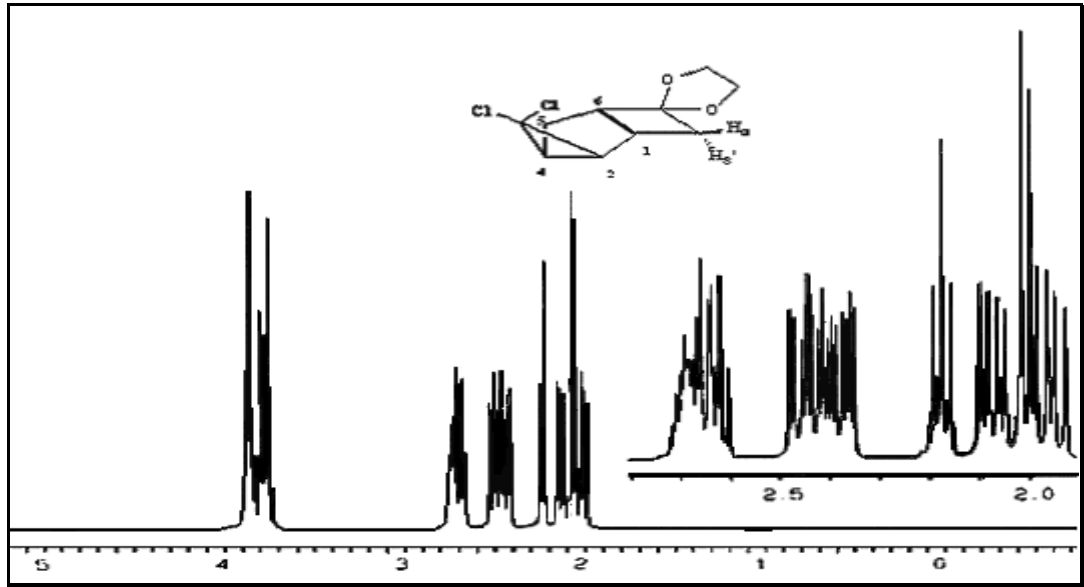
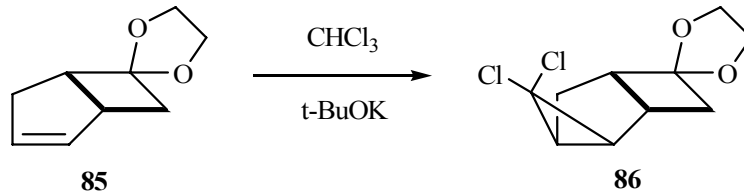
Şekil 2.4.2. Spiro[bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6,2'-[1,3]dioksalan]'ın (85) 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

Spiro[bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6,2'-[1,3]dioksalan] (85)' in ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.4.2.) de görülmektedir. Beklenildiği gibi olefinik karbonlar $\delta = 135.29, 129.50$ ppm de sinyal vermiştir. Ketal grubunun bağlı olduğu karbon atomu kuarterner $\delta = 104,29$ ppm de sinyal verirken ketal karbonları $\delta = 64.09, 63.89$ ppm de sinyal vermektedir. Allilik tersiyer karbon $\delta = 43.20$ ppm de metilenik karbon ise $\delta = 40.60$ ppm

de rezonans olurken diğer karbonlar sırasıyla $\delta = 38.39$ ve 34.11 ppm de sinyal vermektedirler.

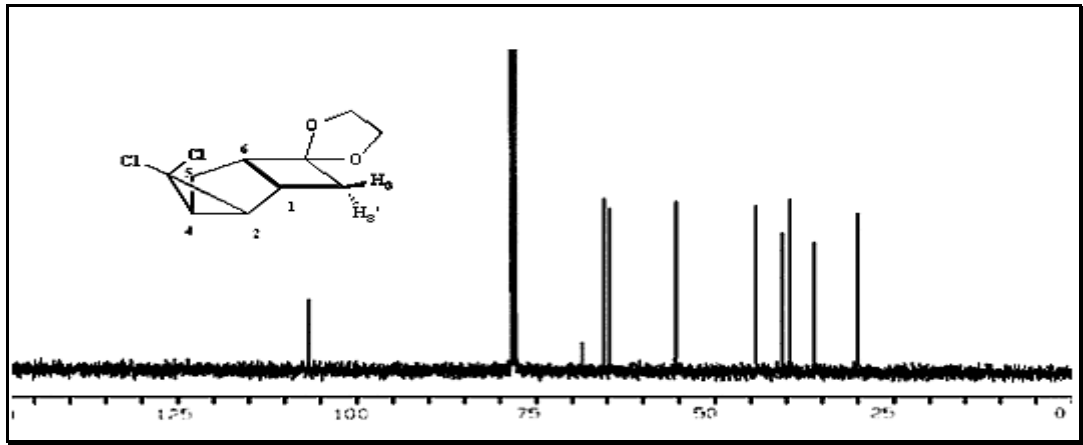
2.4.1. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (86) Sentezi

85'e diklorokarbon katılma reaksiyonu tuz buz banyosunda başlatılıp oda sıcaklığında 17 saat karıştırılarak tamamlandı. Spektroskopik ölçümlerde reaksiyonun tamamlanmadığı gözlemlendi. Aynı işlem iki kez tekrarlandığında reaksiyonun tamamlandığı belirlendi. Ham ürün bazik (Al_2O_3) kolonda %2 dietileter/petrol eteri ile yürütülerek saflaştırıldı. Çözücünün uzaklaştırılmasıyla **86** % 50 verimle izole edildi.



Şekil 2.4.3. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan] (**86**)'ın 400 MHz ¹H-NMR Spektrumu (CDCl_3)

3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (**86**) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (Şekil 2.4.3.) görülmektedir. Spektrumda $\delta = 3,85-3,67$ ppm de gözlenen multipllet ketal grubunda ki dört metilenik protona aittir. $\delta = 2,71-2,61$ ppm arasında H₆ ve H₈ protonu multipllet olarak rezonans olmaktadır. H₄ protonu; H₂, H₅, H_{5'} ile ayrı ayrı etkileşerek $\delta = 2,43$ ppm de dubletin dubletinin dubleti ($^2J_{4-2} = 13,39$ $^2J_{4-5} = 8,7$ $^2J_{4-5'} = 3,55$) vermektedir. $\delta = 2,37$ ppm de H₁ protonu, ddd (J = 14.02, 6.4, 3.36 Hz) olarak sinyal vermektedir. H₅ protonu $\delta = 2,18-2,04$ ppm arasında tripllet görünümünde multipllet olarak rezonans olmaktadır. H_{8'} protonu ise $\delta = 2,1-2,0$ arasında dubletin dubleti ($\delta = 13,6, 5,8$ Hz) olarak sinyal vermektedir. $\delta = 2,02-1,92$ ppm de H₂ ve H_{5'} protonları multipllet olarak rezonans olmuştur.



Şekil 2.4.4. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan] (**86**)'ın 100 MHz ¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃)

3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (**86**) ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil2.4.4.) gözlenen 10 sinyal yapı ile uyum içerisindedir. $\delta = 105,84$ ppm de oksijenlerin bağlandığı kuarterner karbonun, $\delta = 67,39$ ppm de ise klorların bağlı olduğu kuarterner karbonun sinyalleri görülmektedir. Ketal grubunun karbonları $\delta = 64,31$ ve $63,41$ ppm de rezonans olurken köprü karbon atomları $\delta = 53,80, 42,61$ ppm de sinyal vermektedir. Diğer metilenik karbonlar ise sırasıyla $\delta = 39,00, 37,87, 34,51, 28,31$ ppm de rezonans olmaktadır.

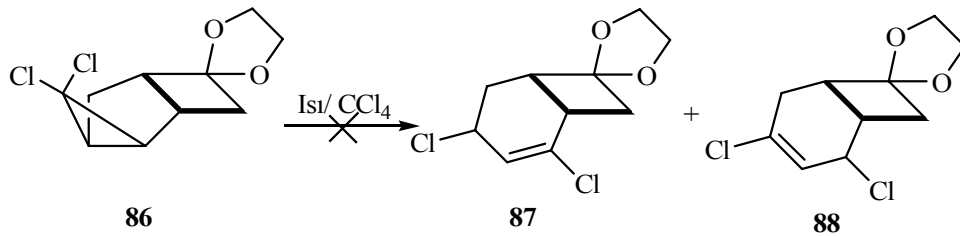
2.5. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (86)

Düzenlenme Reaksiyonlarının İncelenmesi

3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan] (86)'ın ısı, Ag⁺ iyonu ve MeLi ile düzenlenme reaksiyonları incelendi.

2.5.1. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'un (86) Isı ile Reaksiyonu

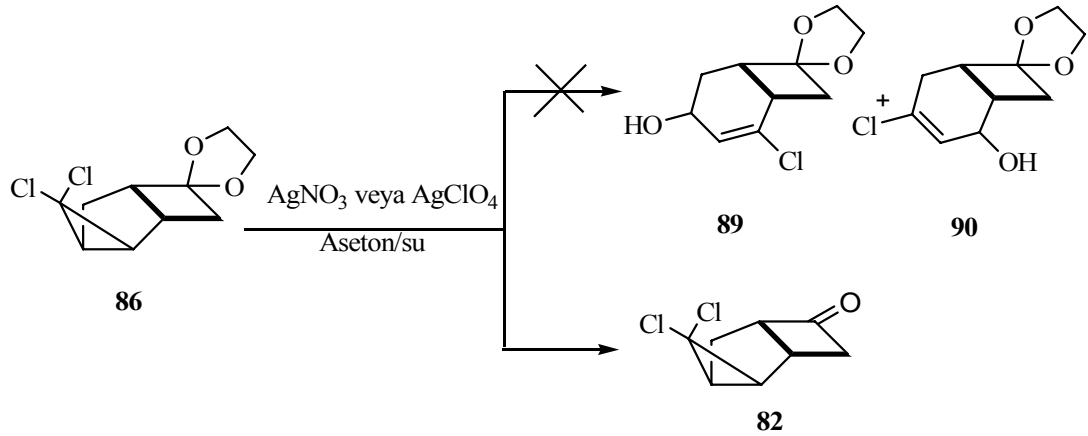
86'nın termoliz ile açılma reaksiyonu incelendi. Karben katılma ürününün karbon tetraklorür içerisindeki çözeltisi 110 °C de 18 saat ısıtıldı. Spektroskopik incelemeler sonunda karben katılma ürününün yapısında herhangi bir değişiklik olmadığı tespit edildi. Reaksiyon daha yüksek sıcaklıkta (200 °C) kapalı tüpte tekrarlandı, ancak herhangi bir değişim gözlenmedi.



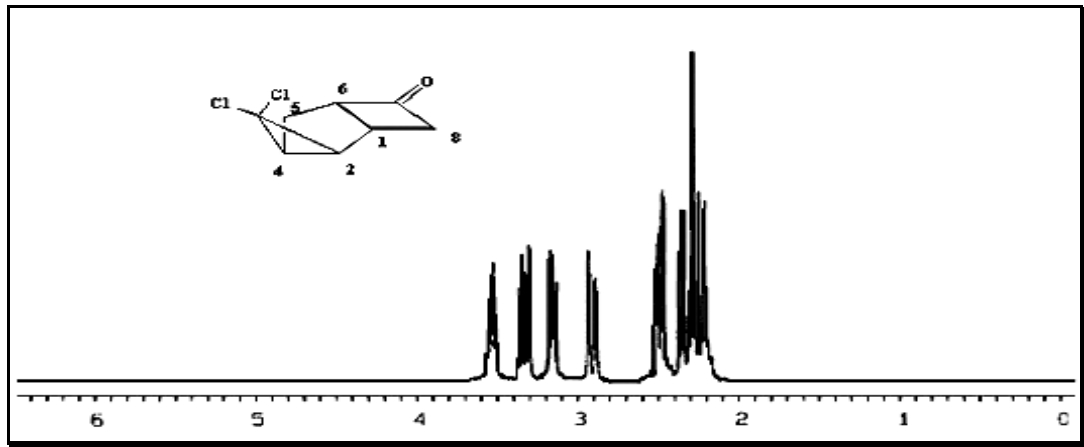
2.5.2. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'un (86) AgNO₃ ve AgClO₄ ile Reaksiyonu

3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan] 'un (86) ısı ile düzenlenme vermemesi üzerine Ag⁺ iyonları varlığında siklopropan halkası açılmaya çalışıldı. Bunun için 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (86) aseton-su içerisinde AgNO₃ ve AgClO₄ ile ayrı ayrı muamele edilerek, 89 ve 90'ın sentezi hedeflendi. Çözelti ilk önce oda sıcaklığında 3 saat manyetik olarak karıştırıldı. Ancak yapılan spektroskopik incelemeler yapıda herhangi bir değişimin olmadığını gösterdi. Reaksiyon 80 °C lik bir yağ banyosunda tekrarlandığında yapının korunduğunun

gözlenmesi üzerine sıcaklık 180 °C' ye çıkartıldı. Ancak **86**'nın katyonik düzenlenmesi ile oluşmasını beklediğimiz **89** ve **90**'ın oluşmadığı, ketalin hidrolizi ile **82**'nin oluştuğu belirlendi.



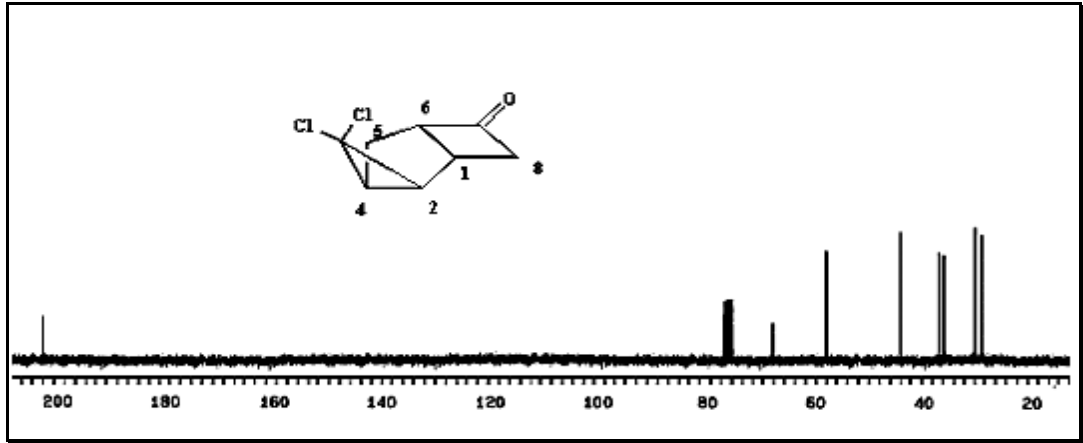
Şema 2.4. **86**'nın AgNO_3 ve AgClO_4 ile Düzenlenme Ürünleri



Şekil 2.5.1. 3,3-Diklorotrisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7-on'un (**82**) 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3)

3,3-Diklorotrisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7-on'un (**82**) 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil 2.5.1.) görülmektedir. $\delta = 3,41$ ppm de H₆, $\delta = 3,04$ ppm de ise H₁ protonu multiplet görünümünde rezonans olmuştur. H₈ protonlarından H_{8ex} $\delta = 3,25$ - $3,17$ ppm arasında H_{8en} ile geminal H₁ ile visinal ve H₆ ile de uzak mesafe etkileşerek dubletin dubletinin dubleti

($^1J_{H_{8ex-en}} = 18,05$ $^2J_{H_{8ex-1}} = 9,3$ $J = 4,18$ Hz) olarak rezonans olmuştur. H_{8en} protonu ise $\delta = 2,82-2,75$ ppm arasında H_{8ex} ile geminal etkileşerek dublet, H_1 ile visinal etkileşerek dubletin dubletine, H_6 ile uzak mesafe etkileşerek dubletin dubletinin dubletine ($^1J_{H_{8en-ex}} = 18,07$ $^2J_{H_{8en-1}} = 4,67$ $J = 3,2$ Hz) yarılmaktadır. H_5 protonları AB sistemi vermektedir. Sistemin A kısmı H_{5ex} protonuna ait olup $\delta = 2,42-2,39$ ppm arasında dubletin dubletinin dubleti şeklinde görülmektedir. H_{5en} ile dublet, H_4 ve H_6 ile de ayrı ayrı etkileşerek ddd ($^1J_{H_{5ex-en}} = 15,75$ $^2J_{H_{5ex-6}} = 6,3$ $^2J_{H_{5ex-4}} = 2,86$ Hz) vermektedir. Küçük yarılmalar H_{5ex} 'un H_2 ile de uzak mesafe etkileştiğini göstermektedir. Sistemin B kısmı $\delta = 2,18-2,01$ ppm arasında H_2 ve H_4 protonlarının sinyalleri ile çakışık olarak rezonans olmaktadır.

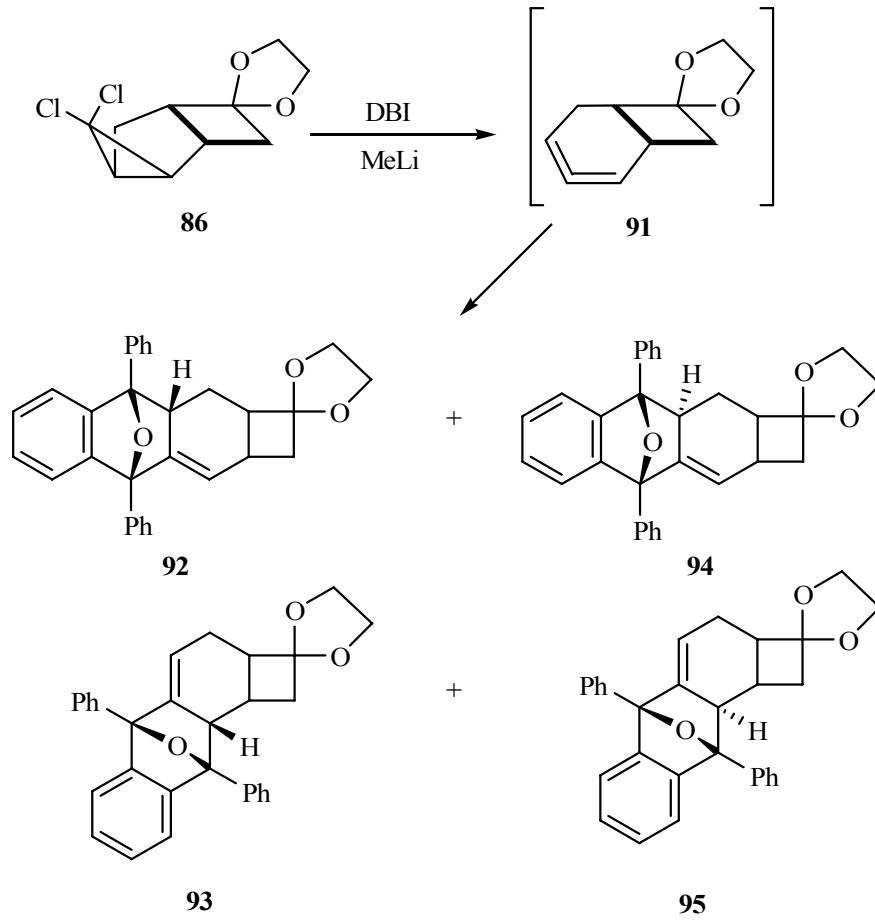


Şekil 2.5.2. 3,3-Diklorotrisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7-on'un (82) 100 MHz ¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃)

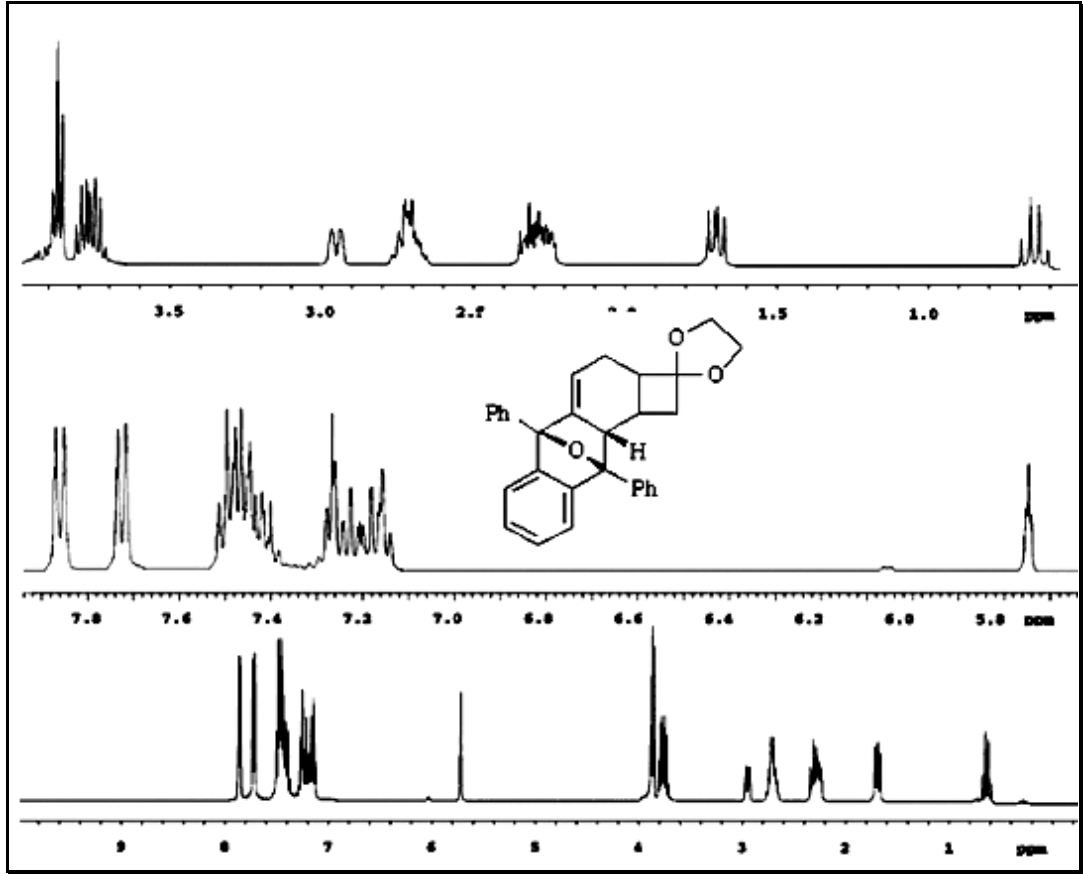
3,3-Diklorotrisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7-on'un (82) ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 2.5.2) da görülmektedir. Spektrumda görülen sekiz sinyal yapı ile uyum içerisinde olup karbonil piki $\delta = 204,83$ ppm de rezonans olmaktadır. Siklopropan halkasının kuvarterner karbonu ise $\delta = 66,51$ ppm de sinyal verirken diğer karbon sinyalleri $\delta = 58,36, 45,79, 36,25, 34,71, 29,77, 28,58$ ppm de sinyal vermektedir.

2.5.3. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'un (86) DBI varlığında MeLi ile Reaksiyonu

86 azot atmosferinde DBI'lı ortamda MeLi ile reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon tuz buz banyosunda başlatıldı daha sonra 4 saat oda sıcaklığında karıştırılarak tamamlandı. Elde edilen ham ürün kromatografik incelemelerden en az dört ürünün oluştuğu belirlendi. Ham ürün bazık (aktif III) Al₂O₃ kolondan % 3 lük dietil eter/petrol eteri ile yürütüldü. Kolondan, reaksiyona girmemiş DBI'nın fazlası ve çıkış saf olarak, oluşan katılma ürünleri ise karışım halinde ayrıldı. DBI katılma ürünlerinin toplam verimi % 90 olarak belirlendi. Daha sonra yapılan kromatografik (kolon, ince tabaka) saflaştırmalarda sadece izomerlerden biri saf olarak elde edildi. Diğer izomerler ise ikili yada üçlü karışımlar halinde ayrılabilirdi.



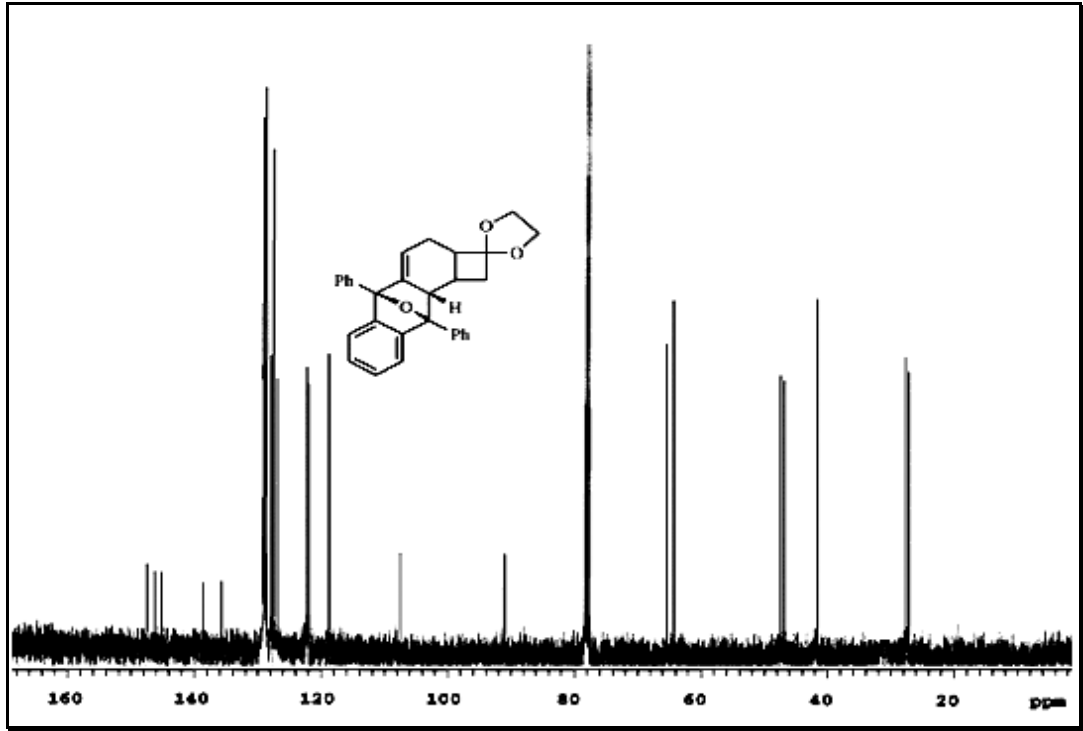
Saf olarak elde edilen izomerin endo izomer **93** olduğu belirlendi. Ürünün yapısı spektroskopik çalışmalar ve literatürden faydalanarak aydınlatıldı.



Şekil 2.5.3. Endo izomer 93'ün 400 MHz ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)

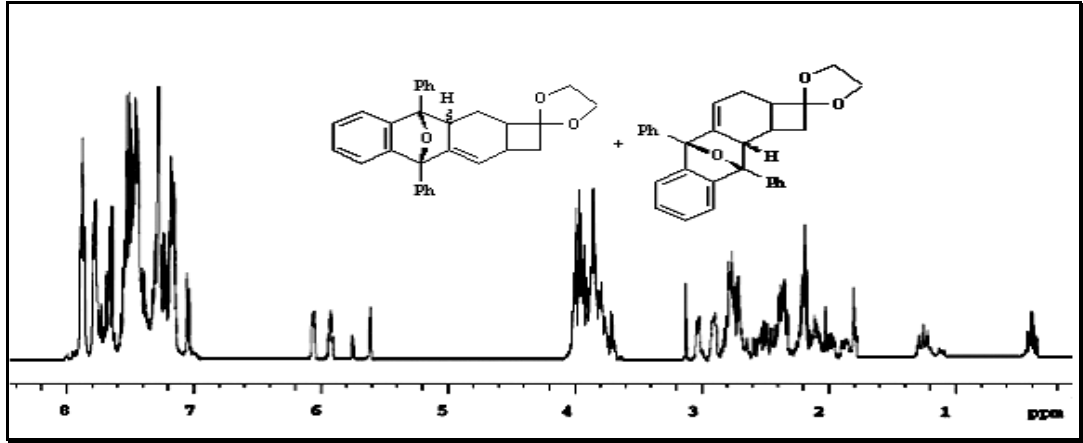
Endo izomer **93**'ün 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (Şekil 2.5.3) görülmektedir. Benzen protonları AA'BB' sistemi vermektedir. Sistemin A kısmı $\delta = 7.87-7.77$ ppm de B kısmı ise $\delta = 7.75-7.71$ ppm de rezonans olmaktadır. Fenil protonları $\delta = 7.52-7.13$ ppm de multiplet olarak sinyal vermektedir. Olefinik proton (H₄) $\delta = 5.71$ ppm de triplet (J = 2.38 Hz) olarak rezonans olmaktadır. Ketal grubu protonları $\delta = 3.88-3.71$ ppm de iki ayrı multiplet olarak sinyal vermektedir. H₂ protonu $\delta = 2.96-2.93$ ppm de geniş dublet görünümünde sinyal vermiştir. H₂ protonu H₁ köprü protonu ile etkileşerek dublet (J = 8.62 Hz) vermektedir. Sinyaldeki genişlik allilik etkileşmenin de olduğunu göstermektedir. $\delta = 2.76-2.64$ ppm de H₅ protonları, $\delta = 2.34-2.22$ ppm arasında ise H₈ protonları multiplet olarak

rezonans olmaktadır. Köprü protonlarından H_1 , $\delta = 1.72-1.67$ ppm de H_6 ile etkileşerek dublete H_2 ile de etkileşerek dubletin dubletine ($J = 12.08, 8.42$ Hz) yarılmaktadır. H_6 protonu ise $\delta = 0.59- 0.68$ ppm de H_1 ve H_5 protonlarıyla aynı etkileşerek kuvartet ($J = 12.08$) olarak rezonans olmaktadır.



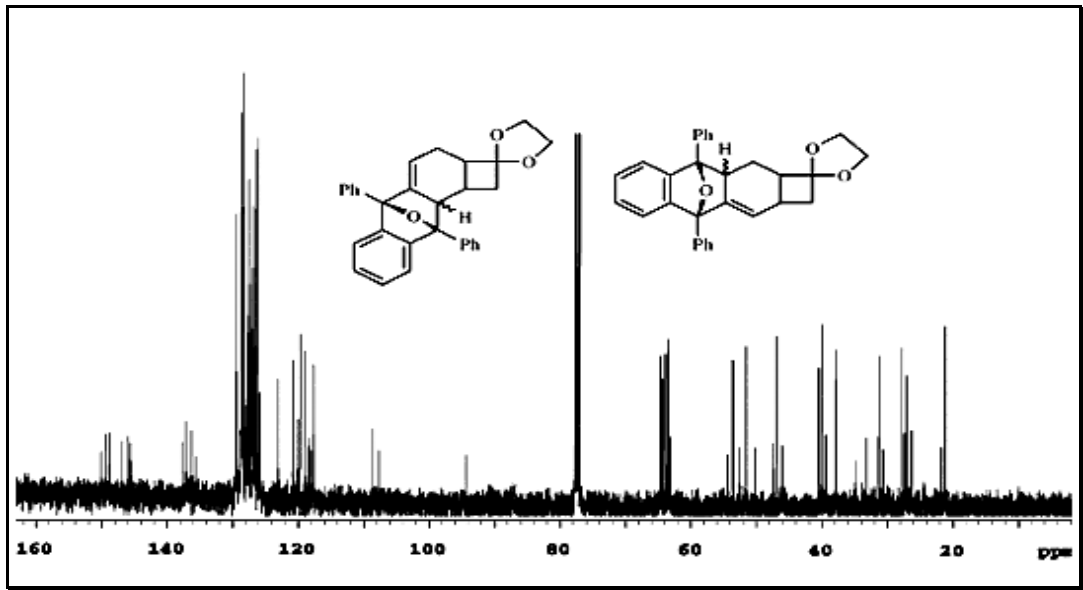
Şekil 2.5.4. endo izomer 93'ün 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

Endo izomer 93'ün ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.5.4) da görülmektedir. Spektrumda aromatik ve olefinik kuarternler karbonlar $\delta = 147.28, 145.941, 144.86, 138.20, 135.31$ ppm de rezonans olmaktadır. Diğer aromatik karbonlar $\delta = 128.74-121.58$ ppm arasında sinyal vermektedir. Ketal grubunun bağlı olduğu kuarternler karbon $\delta = 118.44$ ppm de ketal grubu karbonları ise $\delta = 64.65$ ve 63.45 ppm de rezonans olmaktadır. Fenil grubu ve oksijenin bağlı olduğu karbonlar $\delta = 107.00$ ve 90.32 ppm de sinyal vermektedir. Diğer alifatik karbonlar sırasıyla $\delta = 46.64, 45.93, 40.92, 26.71$ ve 26.39 ppm de rezonans olmaktadır.



Şekil 2.5.5. 92,93,94 ve 95'in 400 MHz ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)

Endo ve exo izomerler **92**, **93**, **94** ve **95**'in 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (Şekil 2.5.6.) görülmektedir. $\delta = 7.87-7.01$ ppm arasında gözlenen rezonans sinyalleri aromatik protonlara aittir. Dört endo ve exo izomerin olefinik protonları sırasıyla $\delta = 6.01$, 5.88, 5.71 ve 5.58 ppm de rezonans olmuştur. Ketal grubu protonları $\delta = 3.97-3.62$ ppm de multiplet olarak sinyal vermiştir. İzomere ait diğer protonlar $\delta = 3.06-0.2$ ppm arasında üst üste çakışık olarak rezonans vermektedir.



Şekil 2.5.6. 92, 93, 94 ve 95'in 100 MHz ¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃)

Endo ve exo izomerler **92**, **93**, **94** ve **95**'in ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.5.7) olefinik karbonlar sp^2 bölgesinde $\delta = 149.16\text{-}117.59$ ppm arasında rezonans olmaktadır. Sinyallerin bazıları üst üste çakıştıklarından bütün karbonlara ait rezonanslar gözlenmemektedir. $\delta = 108.62$ ppm de ketal grubunun bağlı olduğu, 98.84 ppm de ise oksijen ve fenil gruplarının bağlı olduğu karbonlar sinyal vermektedir. Yapılara ait sp^3 karbonları ise $\delta = 71.28\text{-}21.03$ ppm arasında rezonans olmaktadır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Saflaştırma

Deneylerde kullanılan çözücü ve kimyasal maddelerin saflaştırılma işlemleri literatürde açıklanan şekilde yapıldı.

3.2. Kromatografik Ayırmalar

3.2.1. Kolon Kromatografisi

Silikajel 60 (70-230 mesh, ASTM, Merck)

Alüminyum Oksit Aktif Bazik, III (150 mesh, 58 A°, Aldrich)

Alüminyum Oksit Nötral (150 mesh, 58 A°, Aldrich)

3.2.2. İnce Tabaka Kromatografisi

Silikajel 60 HF 254+366 (Preparatif) (Merck)

3.3 Spektrumlar

¹H-NMR Varian 400 MHz Spektrometre

Bruker 400 MHz Spektrometre

Varian 200 MHz Spektrometre

¹³C-NMR Varian 50 MHz Spektrometre

Bruker 100 MHz Spektrometre

IR Jasco 430 FT/IR Spektrometre

Erime Noktası Cihazı

Elektrotermal 1A-9100

3.4. DENEYLER

3.4.1. Bisiklo[3.2.0]heptan-6-on' un (70) Sentezi

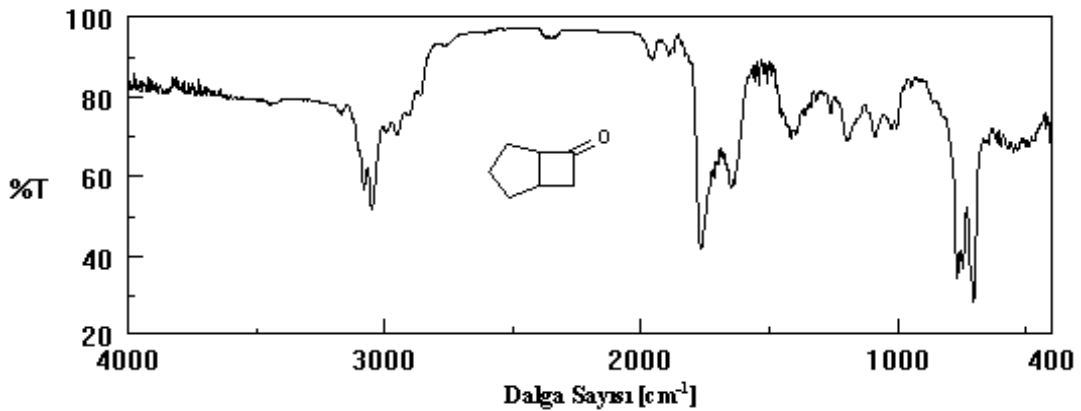
3 g (27 mmol) bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on (69) 100 ml' lik bir balonda 50 ml metanol de çözüldü. Manyetik olarak karıştırılan bu çözeltiye Pd-C katalizörü ilave edildi. Reaksiyon karışımı H₂ gazı geçirilerek oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Pd-C süzülerek uzaklaştırıldıktan sonra çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı ve 3,05 g (% 98 verim) bisiklo[3.2.0]heptan-6-on elde edildi.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 3.46 (m, 1H), 3.21-3.05 (ddd, J = 17, 9, 3 Hz, 1H), 2.84 (m, 1H), 2.48-2.35 (dt, J = 17, 3.1 Hz, 1H), 1.96 (m, 1H), 1.88-1.39 (m, 5H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 214.91, 64.74, 51.44, 32.68, 29.77, 28.87, 24.67.

IR Spektrumu (CCl₄)

3056-3027	[cm ⁻¹]	=C-H Gerilme titreşimi
2960	[cm ⁻¹]	C-H Gerilme titreşimi
1762	[cm ⁻¹]	C=O Gerilme titreşimi
1646-1635	[cm ⁻¹]	C=C Gerilme titreşimi
1413	[cm ⁻¹]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi



Şekil 3.4.1. Bisiklo[3.2.0]heptan-6-on' un (70) IR Spektrumu

3.4.2. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-6-ol'un (71) Sentezi

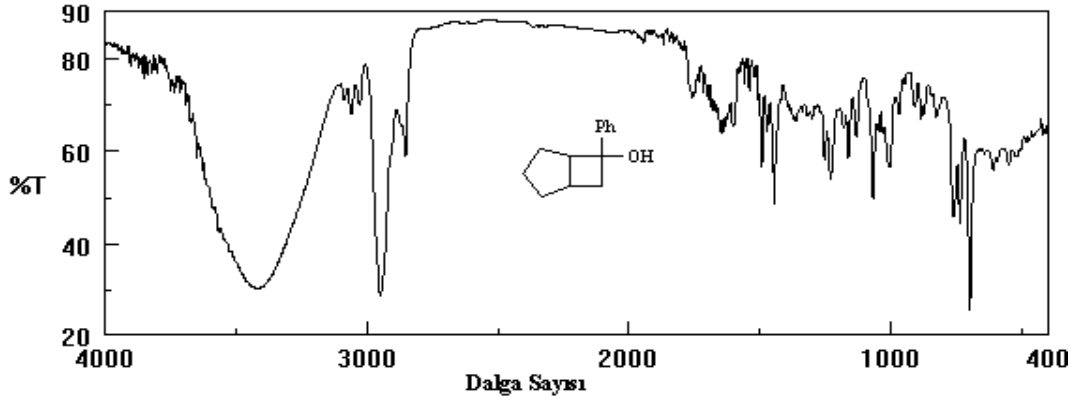
0,65 g (27 mmol) toz haline getirilmiş magnezyum 25 ml kuru THF'de 250 ml' lik iki boyunlu balon içerisinde süspanse edildi. Balonun boyunlarından birine geri soğutucu diğerine de damlatma hunisi takılarak kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Reflüks işlemi başladıktan sonra balona az miktarda iyot kristali ilave edildi. Daha sonra karışım üzerine, 5 ml kuru THF içerisindeki 5,1 g (32,4 mmol) brombenzen çözeltisi 1 saat içerisinde damlatıldı. Brombenzen ilavesi bittikten sonra karışım, 120 °C sabit sıcaklıktaki bir yağ banyosunda 3 saat reflüks edildi. Tuz-buz banyosunda 0 °C ye soğutulan balona, 5 ml kuru THF' deki 2 g (18 mmol) bisiklo[3.2.0]heptanon (70) damlatma hunisi ile 1 saat içerisinde damlatıldı. Karışım oda sıcaklığında 3 saat manyetik olarak karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon balonuna, gri bir çökelek oluşuncaya kadar yavaş yavaş su ilave edildi. Oluşan çökelek üzerindeki sıvı dikkatli bir şekilde alınıp dietileter (2x100 ml) ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. 6-fenilbisiklo[3.2.0]hepta-6-ol (71) %77 verimle sentezlendi (1,54 g).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.51 (m, 2H), 7.34 (m, 2H), 7.23 (m, 1H)
2.93 (m, 1H), 2.65-2.58 (m, 2H), 2.07 (dd, J = 12.00, 6.59 Hz, 1H), 2.05 (s, 1H), 1.96-
1.77 (m, 3H), 1.60-1.49 (m, 3H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 149.16, 128.38 (2C), 126.64, 124.41 (2C), 74,
51.02, 41.68, 32.84, 31.32, 26.74, 26.04.

IR Spektrumu (CCl₄)

3421	[cm ⁻¹]	O-H Gerilme titreşimi
3058-3027	[cm ⁻¹]	=C-H Gerilme titreşimi
2948-2852	[cm ⁻¹]	C-H Gerilme titreşimi
1646-1635	[cm ⁻¹]	C=C Gerilme titreşimi
1446	[cm ⁻¹]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi
1132-1068	[cm ⁻¹]	C-O Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.2. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hepta-6-ol'un (71) IR Spektrumu

3.4.3. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-6-en ' in (72) Sentezi

4,3 g (22,8 mmol) 6-fenilbisiklo[3.2.0]hepta-6-ol (71), 100 ml' lik bir balonda 50 ml benzen içerisinde çözüldü. Manyetik olarak karıştırılan bu çözeltiye, 50 mg paratoluensülfonik asit ilave edildi. Balon yağ banyosuna alınarak 3 saat geri soğutucu altında reflüks edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulmuş su ile (2x50 ml) yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün silikajel kolonda petrol eteri ile yürütülerek saflaştırıldı ve 0,315 g (% 9 verim) 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-6-en (72), 0,07 g (% 2 verim) 3-fenilsiklohept-3-enil 4- metilbensülfonat (73) (EN: 56 °C), 0,12 g (% 2 verim) bifenil (EN: 49 °C) (74), 0,245 g (% 7 verim) 2-fenilsiklohepta-1,3-dien (75), 0,52 g (%12 verim) 3-fenilsiklohept-3-enol (76) (EN: 63 °C), 2,88 g (% 67 verim) 6-fenilbisiklo[3.2.0]hepta-6-ol (EN: 42 °C) (71) izole edildi.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 7.17-6.99$ (m, 5H), 5.95 (bs, 1H), 3.33-3.30 (m, 1H), 2.99-2.7 (m, 1H), 1.63-1.09 (m, 6H).

IR Spektrumu (CCl_4)

3062	[cm^{-1}]	=C-H Gerilme titreşimi
2956-2871	[cm^{-1}]	C-H Gerilme titreşimi

1683-1637	[cm ⁻¹]	C=C Gerilme titreşimi
1448	[cm ⁻¹]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi



Şekil 3.4.3. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-6-en ' in (72) IR Spektrumu

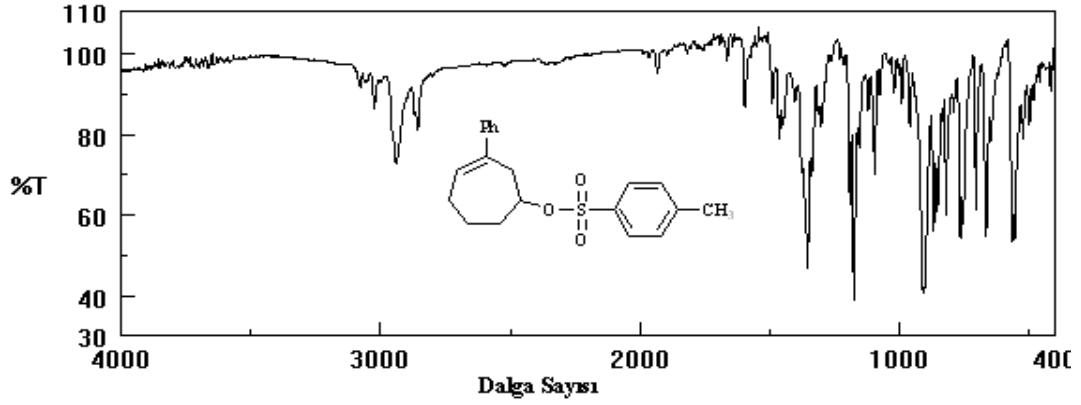
3-Fenilsiklohept-3-enil 4- metilbensensülfonat (73) için :

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.74-7.26 (m, 4H), 7.17-7.03 (m, 5H), 6.14 (m, 1H), 4.47 (m, 1H), 2.9 (dd, J = 13.90, 11.6 Hz, 1H), 2.72 (bd, J = 14,5 Hz, 1H), 2.46 (s, 3H), 2.13 (m, 2H), 1.89 (m, 1H), 1.71 (m, 1H), 1.34 (m, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 144.60, 143.11, 137.38, 134.21, 132.59, 129.90 (2C), 128.23 (2C), 127.85 (2C), 126.80, 125.61 (2C), 80.13, 38.88, 38.64, 27.61, 24.03, 21.74.

IR Spektrumu (CCl₄)

3077-3023	[cm ⁻¹]	=C-H	Gerilme titreşimi
2940-2856	[cm ⁻¹]	C-H	Gerilme titreşimi
1594	[cm ⁻¹]	C=C	Gerilme titreşimi
1174	[cm ⁻¹]	C-O	Gerilme titreşimi
1463-1452	[cm ⁻¹]	-CH ₂	Deformasyon titreşimi
1353	[cm ⁻¹]	S=(O) ₂	Gerilme titreşimi
902-788	[cm ⁻¹]	C-S	Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.4. 3-Fenilsiklohept-3-enil 4- metilbensülfonat' ın (73) IR Spektrumu

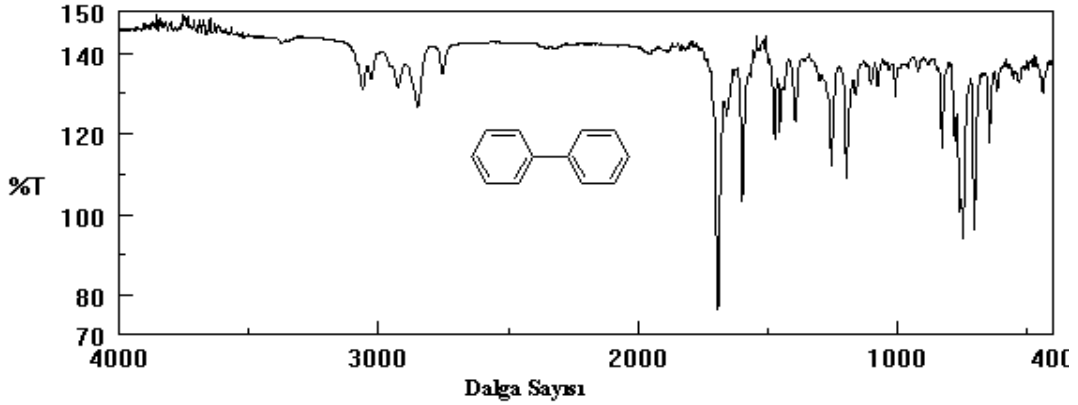
Bifenil (74) için :

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.56 (m, 4H), 7.41 (m, 4H), 7.32 (m, 2H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 141.26 (2C), 127.27 (2C), 128.77 (4C), 127.19 (4C).

IR Spektrumu (CCl₄)

3060-3031	[cm ⁻¹]	=C-H Gerilme titreşimi
2925-2854	[cm ⁻¹]	C-H Gerilme titreşimi
1479-1428	[cm ⁻¹]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi



Şekil 3.4.5. Bifenil (74)'in IR Spektrumu

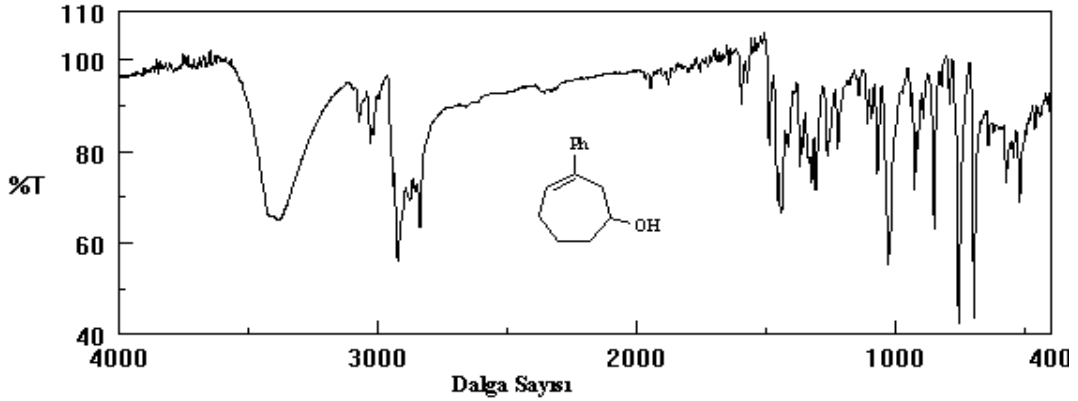
3-Fenilsiklohept-3-en-ol (76) için :

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : $\delta = 7.33-7.15$ (m, 5H), 6.1 (t, J = 6.93 Hz, 1H), 3.82 (m, 1H), 2.9 (dd, J = 14.73, 9.2 Hz, 1H), 2.75 (bd, J = 14.31 1H), 2.21 (m, 2H), 1.60 (s, 1H), 2.09 (m, 1H), 1.82 (m, 1H), 1.69 (m, 1H), 1.45 (m, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : $\delta = 144.33, 138.84, 131.98, 128.24$ (2C), 126.62, 125.87 (2C), 68.44, 41.31, 41.15, 28.17, 23.34.

IR Spektrumu (CCl₄)

3380	[cm ⁻¹]	O-H Gerilme titreşimi
3073-3027	[cm ⁻¹]	=C-H Gerilme titreşimi
2921-2836	[cm ⁻¹]	C-H Gerilme titreşimi
1596	[cm ⁻¹]	C=C Gerilme titreşimi
1457-1440	[cm ⁻¹]	- CH ₂ Deformasyon titreşimi
1029	[cm ⁻¹]	C-O Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.6. 3-Fenilsiklohept-3-en-ol (76)'ın IR Spektrumu

3.4.4. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol' un (77) Sentezi

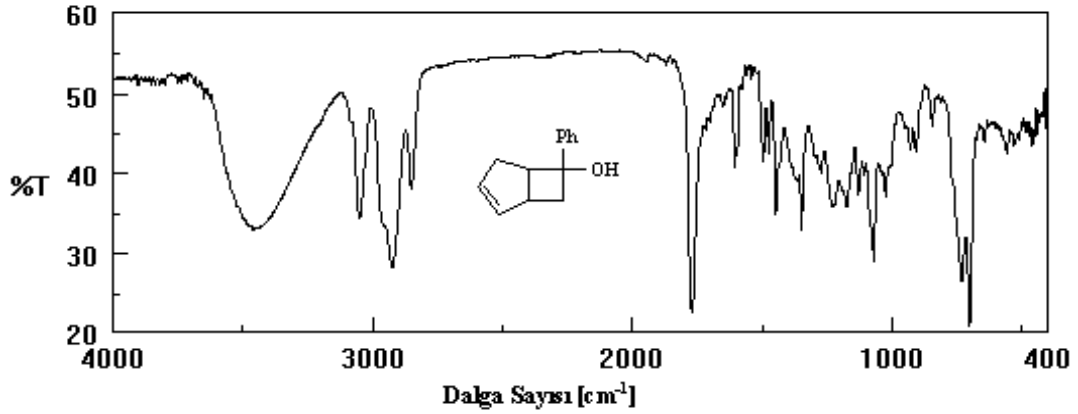
0,5 g (13 mmol) toz haline getirilmiş magnezyum 15 ml kuru THF'de 100 ml' lik iki boyunlu balon içerisinde süspanse edildi. Balonun boyunlarından birine geri soğutucu diğerine de damlatma hunisi takılarak kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Reflüks işlemi başladıktan sonra balona az miktarda iyot kristali ilave edildi. Daha sonra karışım üzerine, 5 ml kuru THF içerisindeki 3,14 g (20 mmol) brombenzen çözeltisi 1 saat içerisinde damlatıldı. Brombenzen ilavesi bittikten sonra karışım yağ banyosunda 3 saat reflüks edildi. Tuz-buz banyosunda 0 °C ye soğutulan reaksiyon karışımına 5 ml kuru THF' deki 1,5 g bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on (69) damlatma hunisi ile 1 saat içerisinde damlatıldı. Karışım oda sıcaklığında 3 saat manyetik olarak karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon balonuna, gri bir çökelek oluşuncaya kadar yavaş yavaş su ilave edildi. Oluşan çökelek üzerindeki sıvı dikkatli bir şekilde alınıp dietileter (2x100 ml) ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol (77) % 93 verimle sentezlendi (2,4 g).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.42-7.16 (m, 5H), 5.92-5.88 (m, 2H), 3.31 (m, 1H), 3.14 (m, 1H), 2.92-2.87 (dd, J = 13.2, 8.45 Hz, 1H), 2.75-2.81 (m, 1H), 2.41-2.48 (m, 1H), 1.18-2.03 (dd, J = 13.1, 3.37 Hz, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 147.4, 135.6, 132.9, 128.3, 126.8, 124.7, 87, 48, 44.5, 39.6, 32.9$.

IR Spektrumu (CCl_4)

3459	$[\text{cm}^{-1}]$	O-H Gerilme titreşimi
3048	$[\text{cm}^{-1}]$	=C-H Gerilme titreşimi
2921-2850	$[\text{cm}^{-1}]$	C-H Gerilme titreşimi
1604	$[\text{cm}^{-1}]$	C=C Gerilme titreşimi
1473-1446	$[\text{cm}^{-1}]$	-CH ₂ Deformasyon titreşimi
1070	$[\text{cm}^{-1}]$	C-O Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.7. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol' un (77) IR Spektrumu

3.4.5. 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol ' un (77) p-TsOH ile Reaksiyonu

2,4 g (13 mmol) 6-Fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol (77), 100 ml' lik bir balonda 50 ml benzende çözüldü. Manyetik olarak karıştırılan bu çözeltiye, 0,06 g paratoluensülfonik asit ilave edildi. Balon 140 °C deki bir yağ banyosuna alınarak 3 saat geri soğutucu altında reflüks edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutularak su (2x50 ml) ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. 1-Fenilsiklohepta-1,3,5-trien (79) ve 2-Fenilsiklohepta-1,3,5-trien (80) karışımı (1:1) % 72 verimle sentezlendi.

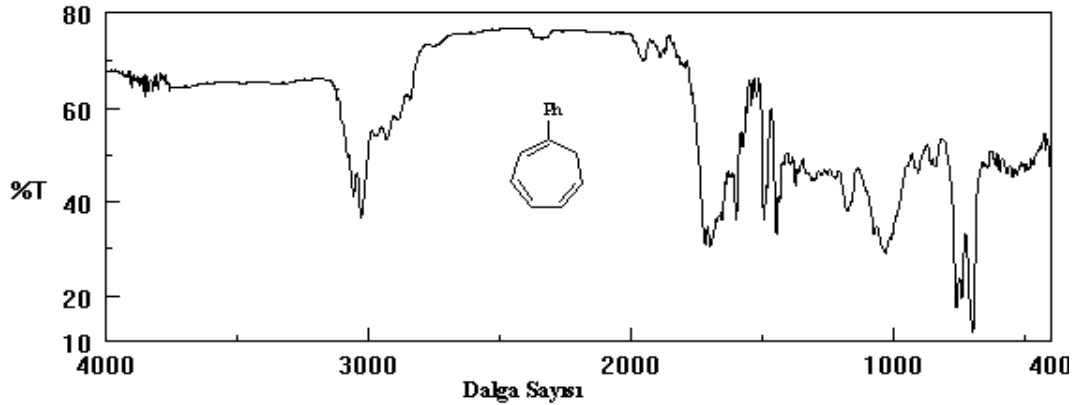
1-Fenilsiklohepta-1,3,5-trien (79) için :

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 7.54-7.37$ (m, 5H), 6.64 (dd, $J = 11.05, 5.93$ Hz, 1H), 6.55 (dd, $J = 11.04, 5.40$ Hz, 1H), 6.43 (d, $J = 5.89$ Hz, 1H), 6.18-6.21 (dd, $J = 9.22, 5.40$ Hz, 1H), 5.42 (dd, $J = 16.27, 7.14$ Hz, 1H), 2.7 (d, $J = 7.12$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100) MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 141.24, 133.13, 130.86, 130.19, 127.04, 122.75, 121.08, 128.79$ (2C), 127.43, 127.28 (2C), 31.66.

IR Spektrumu (CCl_4)

3027	$[\text{cm}^{-1}]$	=C-H Gerilme titreşimi
2931	$[\text{cm}^{-1}]$	C-H Gerilme titreşimi
1697	$[\text{cm}^{-1}]$	C=C Gerilme titreşimi
1446	$[\text{cm}^{-1}]$	-CH ₂ Deformasyon titreşimi



Şekil 3.4.8. 1-Fenilsiklohepta-1,3,5-trien' in (79) IR Spektrumu

3.4.6. 1-Fenilsiklohepta-1,3,5-trien (79) ve 2-fenilsiklohepta-1,3,5-trien (80)

Karışımının CrO_3 / Asetik Asit ile Reaksiyonu

0,3 g (1,78 mmol) **79** ve **80**, 100 ml' lik bir balonda, 10 °C de 3,6 ml asetik asitte çözüldü. Reaksiyon karışımına aynı sıcaklıkta 0,534 g (5,35 mmol) CrO_3 ' ün 0,6 ml su ve 3 ml asetik asit'teki çözeltisi basınç dengeli bir damlatma hunisi ile 1 saatte damla damla ilave

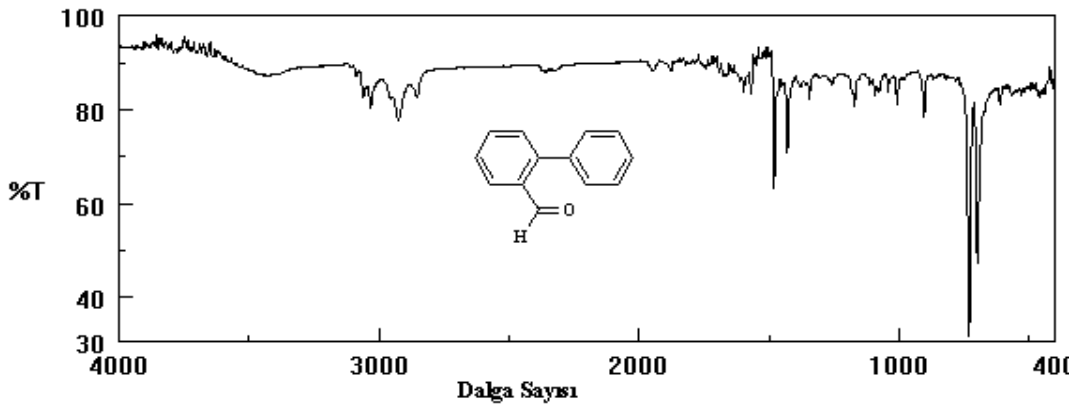
edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra 10 °C de 3 saat manyetik olarak karıştırıldı. Karıştırma işlemine 19 saat devam edildi. Reaksiyon karışımına 5 ml dietileter ilave edildiğinde gri renkli bir çökelek oluştuğu gözlemlendi. Oluşan çökelek adi süzgeç kağıdında süzülerek uzaklaştırıldı. Organik faza su ilave edilerek dietileter ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı. % 25 verimle bifenil (**74**) (E.N: 49 °C), % 15 verimle bifenil-2-karboksialdehit (**81**) sentezlendi.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 9.92 (d, J = 0.7 Hz, 1H), 7.96 (dd, J = 6.9, 1,1 Hz), 7.59-7.38 (m, 6H), 7.33-7.30 (m, 2H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 192.39, 145.97, 137.81, 133.79, 133.51, 133.51, 130.76 (2C), 130.08 (2C), 128.42, 128.11, 127.76, 127.58.

IR Spektrumu (CCl₄)

3060-3027	[cm ⁻¹]	=C-H Gerilme titreşimi
2923-2850	[cm ⁻¹]	C-H Gerilme titreşimi
1473-1454	[cm ⁻¹]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi
1691	[cm ⁻¹]	C=O Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.9. Bifenil-2-karboksialdehit'in (81) IR Spektrumu

3.4.7. 1-Fenilsiklohepta-1,3,5-trien (79) ve 2-fenilsiklohepta-1,3,5-trien (80)

Karışımının CrO₃ / Piridin ile Reaksiyonu

20 ml piridin ve 15 ml CH₂Cl₂ de çözülen 2.73 g (27 mmol) CrO₃, tuz-buz banyosunda 0 °C ye soğutuldu. Manyetik olarak karıştırılan bu çözeltiliye 0,7 g (4,2 mmol) **79** ve **80**'in 10 ml CH₂Cl₂ deki çözeltisi basınç dengeli bir damlatma hunisi ile damlatıldı. Damlatma bittikten sonra buz banyosunda iki saat manyetik olara karıştırılan çözeltili iki saat sonra buz banyosu alınarak 19 saat oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. 50 ml CH₂Cl₂ ilave edildi. Çözeltili 1 M (20 ml) HCl ile ve daha sonra su ile yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham ürün silikajel kolonda %5 lik kloroform -petrol eteri ile yürütülerek saflaştırıldı. % 38 verimle bifenil (**74**), %54 verimle bifenil-2-karboksialdehit (**81**) sentezlendi.

3.4.8. Bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on' un (69) Diklorokarbon ile Reaksiyonu

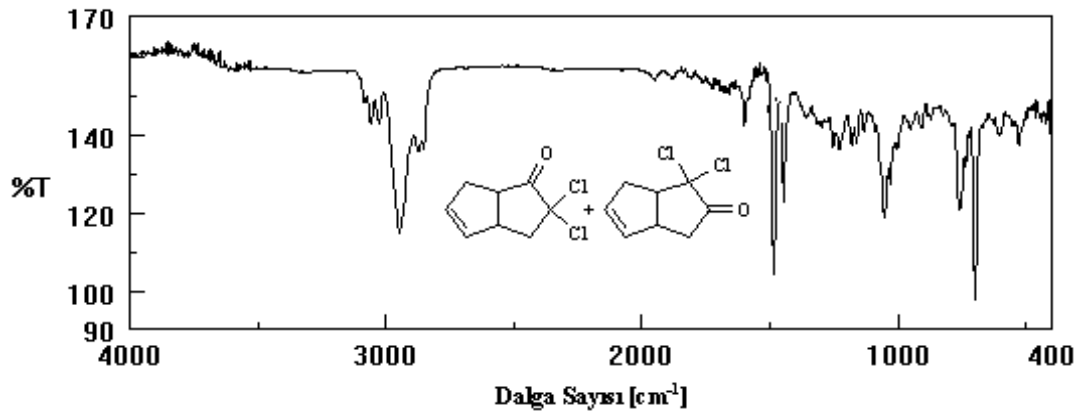
Tuz-buz banyosuna yerleştirilen 100 ml' lik balonda, 1,04 g (9,3 mmol) potasyum tersiyer bütoksit (t-BuOK) 'in mutlak petrol eterindeki (15 ml) süspansiyonu hazırlandı. 1 g (9,3 mmol) bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**69**) ilave edildi. Manyetik olarak karıştırılan bu çözeltiliye 0,75 ml (65 mmol) kloroformun 5 ml petrol eterindeki çözeltisi basınç dengeli bir damlatma hunisi ile 1 saatte damlatıldı. Reaksiyon karışımı 17 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım öğütülmüş buz üzerine aktarıldı. Emülsiyon kaybolana kadar (1saat) bekletildi ve dietiler (2x50 ml) ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Her iki ürünün (**83** ve **84**) polarlıkları yaklaşık aynı olduğu için kromatografik ve diğer ayırma teknikleriyle yapılan ayırma işlemleri olumlu sonuç vermedi.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 5.66-5.78 (m, 4H), 3.61- 2.36 (m, 6H), 1.48 (bs, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : 200.01, 198.67, 136.37, 133.21, 132.77, 132.3178.99, 74.62, 49.38, 45.37, 40.39, 40.24, 34.99, 32. 98.

IR Spektrumu (CCl_4)

3058-3025	$[\text{cm}^{-1}]$	=C-H Gerilme titreşimi
2946-2873	$[\text{cm}^{-1}]$	C-H Gerilme titreşimi
1446	$[\text{cm}^{-1}]$	-CH ₂ Deformasyon titreşimi
1639	$[\text{cm}^{-1}]$	C=O Gerilme titreşimi
757	$[\text{cm}^{-1}]$	C-Cl Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.10. 83 ve 84'ün IR Spektrumu

3.4.9. Spiro[bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6,2'-[1,3]dioksalan]'ın (85) Sentezi

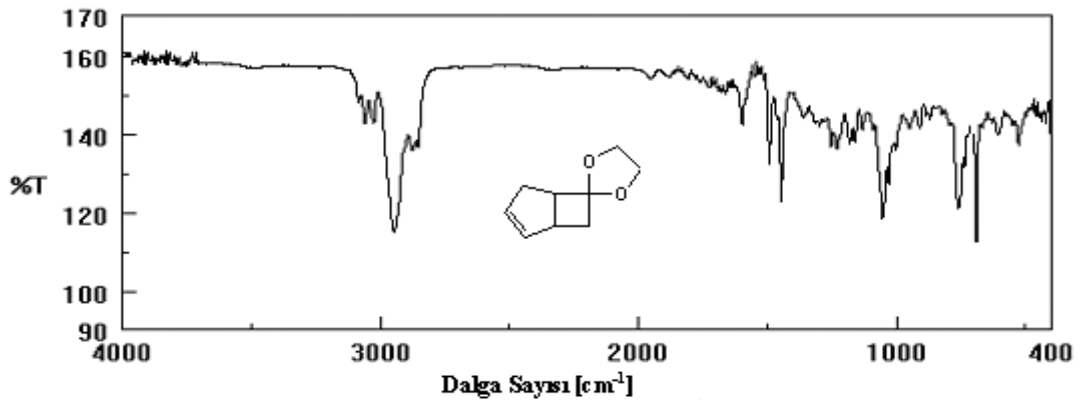
3 g (30 mmol) Bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on (69), 250 ml' lik bir balonda 100 ml benzende çözüldü, 11,16 g (180 mmol) etilen glikol ve p-TsOH ilave edildi. Reaksiyon karışımı Dean-Stark aparatında 5 saat reflüks edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirilip doymuş NaHCO_3 çözeltisi ve su ile yıkanıp MgSO_4 ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen ham ürün Al_2O_3 (bazık, aktif III) kolonda %2 lik dietil eter / petrol eteri yürütülerek saflaştırıldı. spiro[bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6,2'-[1,3]dioksalan]'un (85) %92 verimle elde edildi.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 5.74$ (m, 2H), 3.89 (m, 4H), 2.9-3.3 (m, 2H), 2.3-2.8 (m, 3H), 2.05 (m, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 135.29$, 129.50, 104.29, 64.09, 63.89, 43.20, 40.60, 38.39, 34.11

IR Spektrumu (CCl_4)

3052	[cm^{-1}]	=C-H Gerilme titreşimi
2935	[cm^{-1}]	C-H Gerilme titreşimi
1652-1558	[cm^{-1}]	C=C Gerilme titreşimi
1455	[cm^{-1}]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi
1079-1031	[cm^{-1}]	C-O Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.11. Spiro[bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6,2'-[1,3]dioksolan]'ın (85) IR Spektrumu

3.4.10. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (86) Sentezi

Tuz-buz banyosuna yerleştirilen 100 ml' lik balonda, 7,3 g (65 mmol) potasyum tersiyer bütoksit (t-BuOK) 'in mutlak petrol eterindeki (50 ml) süspansiyonu hazırlandı. 1 g (6,5 mmol) spiro[bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6,2'-[1,3]dioksolan] (85) ilave edildi. Manyetik olarak karıştırılan bu çözeltiliye 7,8 ml (65 mmol) kloroformun 15 ml petrol eterindeki çözeltisi basınç dengeli bir damlatma hunisi ile 1 saatte damlatıldı. 17 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım öğütülmüş buz üzerine aktarıldı. Emülsiyon kaybolana kadar (1saat) bekletildi ve petrol eteri (2x50 ml) ile ekstrakte edildi. Ham ürün Na_2SO_4 üzerinden

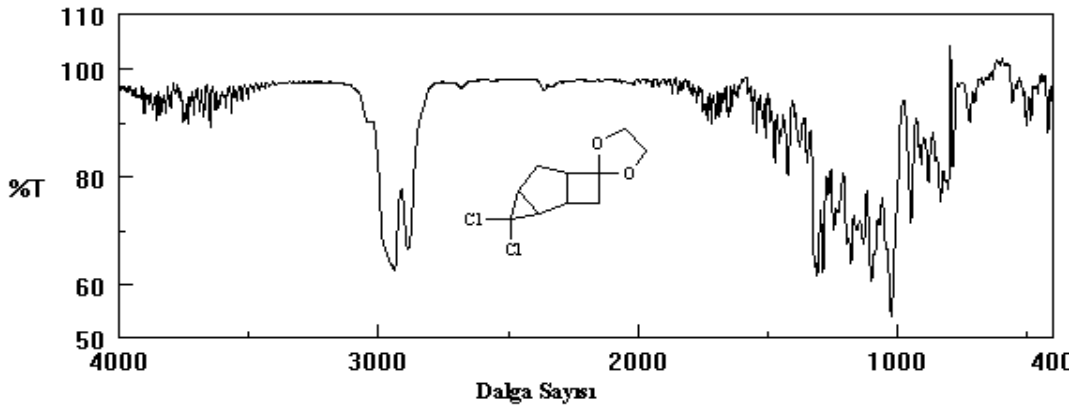
kurutulup çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün Al_2O_3 (20 g, aktif bazik III) kolonda petrol eteri/dietil eter (8:2) ile yürütülerek saflaştırıldı. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan (**86**) % 50 verimle sentezlendi.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 3.85\text{-}3.67$ (m, 4H), 2.67 (m, 1H), 2.61 (dd, J = 11.03, 7.2 Hz, 1H), 2.43 (ddd, J = 13.39, 8.7, 3.55, 1H), 2,37 (ddd, J = 14.02, 6.4, 3.36 Hz, 1H), 2.18 (dt, J = 6.8, 0.6 Hz, 1H), 2.04 (dd, J = 13.61, 5.6 Hz, 1H), 2.02 (m, 1H), 1.92 (m, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 105.84, 67.39, 64.31, 63.41, 53.80, 42.61, 39.00, 37.87, 34.51, 28.31$.

IR Spektrumu (CCl_4)

2937-2884	[cm^{-1}]	C-H Gerilme titreşimi
1448-1423	[cm^{-1}]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi
1020	[cm^{-1}]	C-O Gerilme titreşimi
789	[cm^{-1}]	C-Cl Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.12. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (**86**) IR Spektrumu

3.4.11. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'un (86) Isı ile Reaksiyonu

0,22 g (1 mmol) 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan] (86) 5ml CCl₄ de çözüldü. 110 °C lik bir yağ banyosunda 18 saat reflüks edildi. Daha sonra su ile yıkanıp organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı.

Spektroskopik incelemeler sonunda karben katılma ürününün yapısında herhangi bir değişiklik olmadığı tespit edildi. Reaksiyon daha yüksek sıcaklıkta (180 °C) kapalı tüpte tekrarlandı, ancak 86'ın yapısında herhangi bir değişim gözlenmedi.

3.4.12. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (86) AgNO₃ ile Reaksiyonu

0,4 g (1,7 mmol) 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan] (86) 50 ml' lik bir balona alınıp, 9 ml aseton 1 ml su karışımı ilave edilip 0,288 g (1,7 mmol) AgNO₃ eklendi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 180 °C lik bir yağ banyosunda 4 saat reflüks edildi. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulup, çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün dietil eterde çözülüp su ile (2x100 ml) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham ürün ince tabaka kromatografisinde % 50 petrol eteri/kloroform karışımı ile yürütülerek saflaştırıldı. 82 % 40 verimle sentezlendi.

3.4.13. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (86) AgClO₄ ile Reaksiyonu

0,15 g (0,64 mmol) 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan] (86) 50 ml' lik bir balona alınıp, 9 ml aseton 1 ml su karışımı ilave edilip 0,13 g (0,64 mmol) AgClO₄ eklendi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 180 °C lik bir yağ banyosunda 17 saat reflüks edildi. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulup, çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün dietil eterde çözülüp su ile (2x100 ml) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄

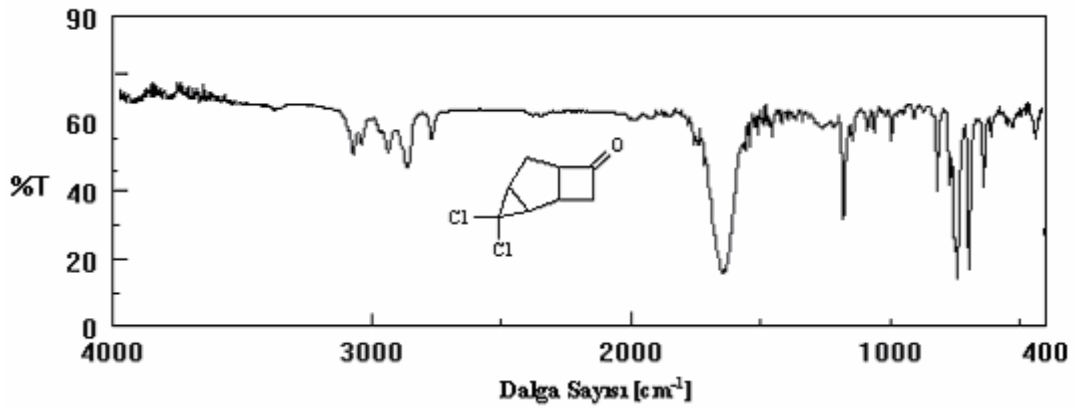
üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham ürün ince tabaka kromatografisinde % 50 petrol eteri/kloroform karışımı ile yürütülerek saflaştırıldı. **82** % 53 verimle sentezlendi.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 3.41$ (m, 1H), 3.04 (m, 1H), $3.25-3.17$ (ddd, J = 18.05, 9.3, 4.18 Hz, 1H), $2.82-2.75$ (ddd, JH = 18.07, 4.67, 3.2 Hz, 1H), $2.92-2.39$ (ddd, JH = 15.75, 6.3, 2.86 Hz, 1H), $2.18-2.01$ (m, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 204.83, 66.51, 58.36, 45.79, 36.25, 34.71, 29.77, 28.58$.

IR Spektrumu (CCl_4)

3058-3027	$[\text{cm}^{-1}]$	=C-H Gerilme titreşimi
2919-2852	$[\text{cm}^{-1}]$	C-H Gerilme titreşimi
1641	$[\text{cm}^{-1}]$	C=O Gerilme titreşimi
1452	$[\text{cm}^{-1}]$	-CH ₂ Deformasyon titreşimi



Şekil 3.4.13. 3,3-Diklorotrisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7-on (82) IR Spektrumu

3.4.14. 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan]'ın (86) 1,3-Difenilizobenzofuran varlığında MeLi ile Reaksiyonu

0,36 g (1,53 mmol) 3,3-Diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan] (**86**) 100 ml' lik bir balon içerisinde 2 ml THF ' de çözülerek. 0,42 g (1,53 mmol) DPIBF ilave edildi ve çözelti azot atmosferine alındı. Karışım tuz-buz banyosunda soğutulurak. 1,9 ml (1,53 mmol) metil lityum damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında manyetik olarak 4 saat karıştırıldı. Karışıma 5 ml su ilave edildi ve CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücünün uzaklaştırılmasıyla elde edilen ham ürün Al₂O₃ (100 g, aktif bazik, III) kolonda petrol eteri / dietil eter (85:15) ile yürütülerek ürünler saflaştırıldı. Kolondan sırasıyla reaksiyona girmeden kalan DBI'nın fazlası, yine reaksiyona girmeden kalan 3,3-diklorospiro[trisiklo[4.2.0.0^{2,4}]oktan-7,2'-[1,3]dioksolan] (**86**) daha sonra **92**, **93**, **94** ve **95** ürün karışımı, tek bir izomer ve son olarak DBI'nın bozunma ürünü elde edildi. Saf olarak elde edilen izomerin endo izomer **93** olduğu belirlendi. Ürünün yapısı spektroskopik çalışmalar ve literatürden faydalanılarak aydınlatıldı.

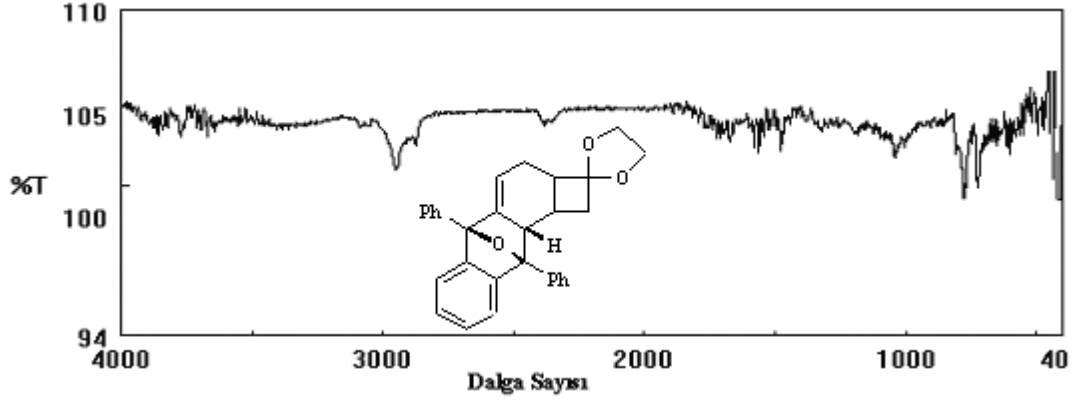
Endo izomer 93 için :

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.87-7.77 (m, 1H), 7.75-7.71 (dd, J = 7.2, 1.46 Hz, 1H), 7.52-7.13 (m, 12H), 5.71 (t, J = 2.38 Hz), 3.88-3.71 (m, 4H), 2.96-2.93 (d, J = 8.62 Hz, 1H), 2.76- 2.64 (m, 2H), 2.34-2.22 (m, 2H), 1.72-1.67 (dd, J = 12.08, 8.42 Hz, 2H), 0.59- 0.68 (k, J = 12.08, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 147.28, 145.941, 144.86, 138.20, 135.31, 128.74, 128.69, 128.59, 128.44, 128.34, 127.54, 127.13, 126.53, 121.81, 121.58, 118.44, 107.00, 90.32, 64.65, 63.48, 46.64, 45.93, 40.92, 26.71, 26.39.

IR Spektrumu (CCl₄)

3062-3029	[cm ⁻¹]	=C-H Gerilme titreşimi
2937-2883	[cm ⁻¹]	C-H Gerilme titreşimi
1455-1448	[cm ⁻¹]	- CH ₂ Deformasyon titreşimi
1016	[cm ⁻¹]	C-O Gerilme titreşimi



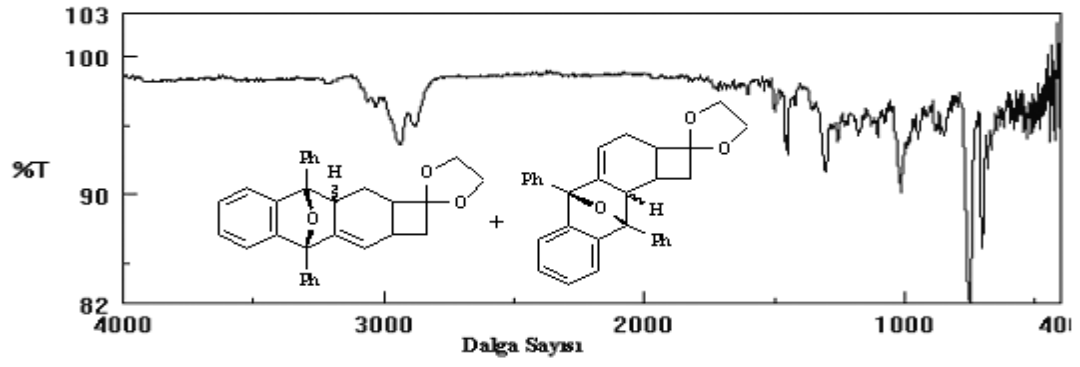
Şekil 3.4.14. Endo izomer 93'ün IR Spektrumu

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.87-7.01 (m, 56 H), 6.01 (m, 1H), 5.88 (m, 1H), 5.71 (bs, 1H), 5.58 (bs, 1H), 3.97-3.62 (m, 16 H), 3.06-0.2 (m, 24 H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 149.16-117.59 (20C), 108.62 (4C), 98.84 (8C), 71.28- 21.03 (28C).

IR Spektrumu (CCl₄)

3058-3031	[cm ⁻¹]	=C-H	Gerilme titreşimi
2927	[cm ⁻¹]	C-H	Gerilme titreşimi
1457	[cm ⁻¹]	-CH ₂	Deformasyon titreşimi
1020	[cm ⁻¹]	C-O	Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.15. 92, 93, 94 ve 95' in IR Spektrumu

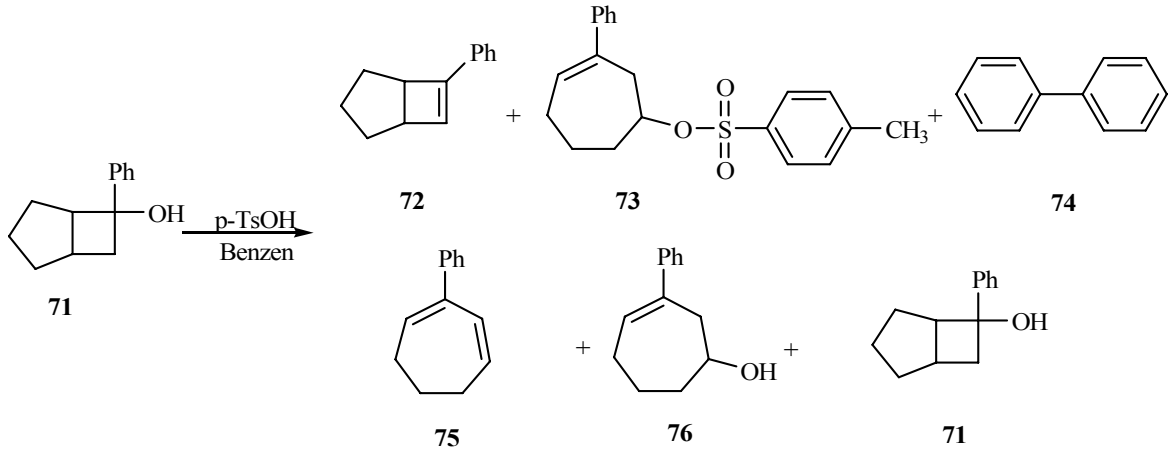
4. SONUÇ VE TARIŞMA

Dört ve beş üyeli karbosiklik bileşikler, prostaglandin ve diğer doğal ürünlerin sentezinde kullanılan önemli başlangıç bileşikleridir.

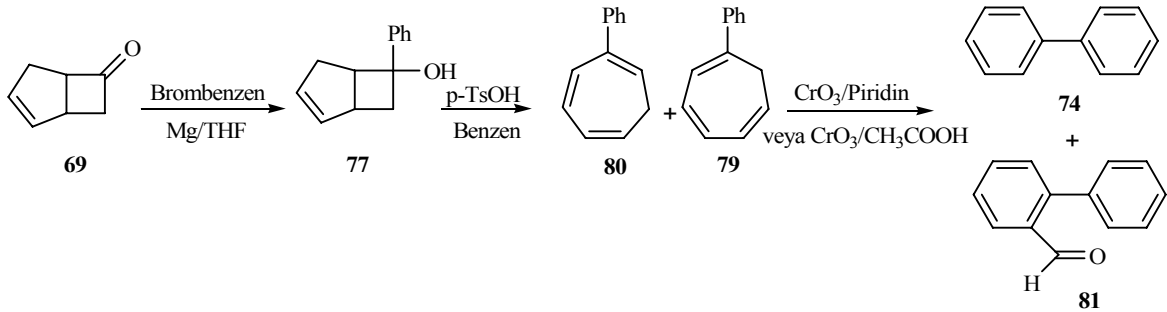
Bu çalışmanın ilk basamağında, 6-fenilbisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-ol (**77**) ve 6-fenilbisiklo[3.2.0]heptan-6-ol'un (**71**) sentezi ve düzenlenme reaksiyonları, ikinci basamağında ise bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**69**) ve 1,4-dioxaspiro[5.4.1.0^{7,11}]undecan-8-en (**85**)'in diklorkarben katılma ve katılma ürünlerinin düzenlenme reaksiyonları incelendi.

Bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-on'a (**69**) paladyum katalizörlüğünde hidrojen katılarak bisiklo[3.2.0]heptan-6-on'a (**70**) dönüştürüldü. Keton **70**'in fenil magnezyum bromür ile etkileştirilmesiyle alkol **71** % 77 verimle elde edildi. Alkol **71**'in benzen içerisindeki çözeltisine katalitik miktarda *p*-TsOH ilave edilerek 3 saat reflükse tabi tutuldu. Reaksiyon sonunda izole edilen 6-fenilbisiklo[3.2.0]hept-6-en (**72**), 3-fenilsiklohept-3-enil 4-metilbenzen-sülfonat (**73**), bifenil (**74**), 2-fenilsiklohepta-1,3-dien (**75**), 3-fenilsiklohept-3-enol (**76**) ürünlerinin yanı sıra % 67 oranında çıkışın kaldığı tespit edildi.

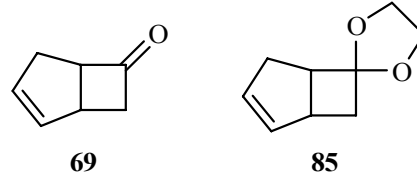
p-TsOH, düzenlenme esnasında oluşan ara ürünler ile katılma reaksiyonu vermiştir, ortamda düzenlenmeyi katalizleyecek asit kalmadığından alkol **71**'in tamamı düzenlenme reaksiyonu vermemiştir.



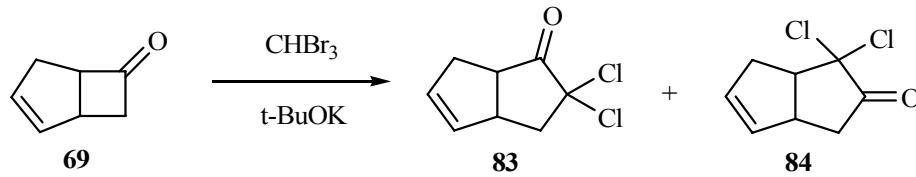
Alkol **77**, keton **69**'un fenil magnezyum bromür ile muamele edilmesi sonucu % 93 verimle sentezlendi. Alkol **77**'nin *p*-TsOH varlığındaki düzenlenmesinden oluşması beklenen dien **78**'in yerine trien **79** ve **80**'in oluştuğu belirlendi. Trien **79** ve **80**'in birbirlerinden ayrılması için yapılan bütün kromatografik çalışmalar sonuçsuz kaldı. Bunun üzerine bu bileşikler ilgili ketonlar elde edilerek saflaştırılması amaçlandı. Bunun için trien **79** ve **80** karışımı hem CrO₃-piridin hemde CrO₃-asetik asit ile muamele edildi. Her iki reaksiyonda da beklediğimiz keton türevleri yerine bifenil (**74**) ve bifenil-2-karboksialdehit (**81**) oluştuğu tespit edildi.



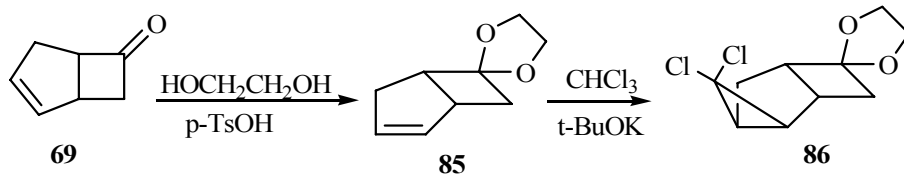
Çalışmanın ikinci basamağında **69** ve **85** 'in diklorkarben katılma ve katılma ürünlerinin düzenlenme reaksiyonları incelendi.



Keton **69**'un diklorkarben katılma reaksiyonu sonunda amaçladığımız gibi katılmanın alkene değil de karbonil grubuna olduğu spektroskopik analizler sonucunda belirlendi. Karbenin karbonil grubuna katılması ile halka genişleme ürünleri **83** ve **84** elde edildi.

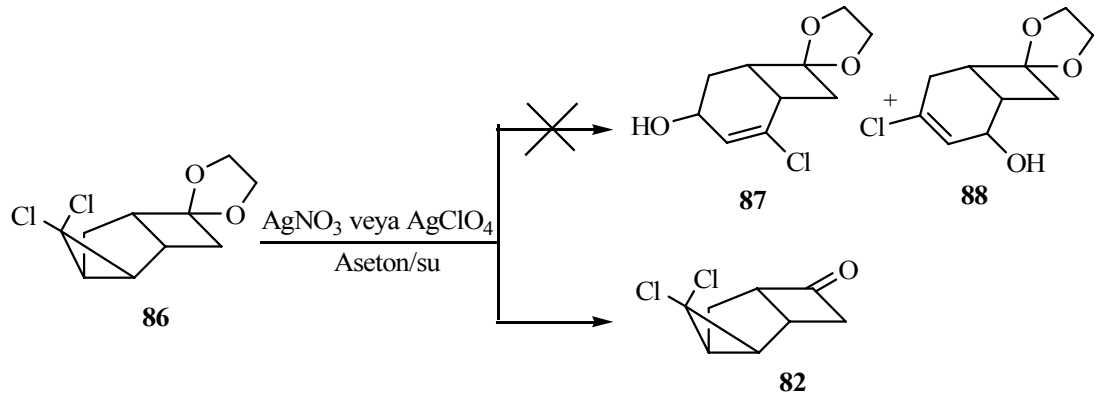


Diklorkarbenin çift bağına katılmaması üzerine karbonil grubu asidik ortamda etilen glikol ile ketale dönüştürülerek korundu. Ketal **85**'e diklorkarben katılma reaksiyonunda, çıkış ve diklorkarben çıkışı olan CHCl_3 oranı bire bir alındığında çok az katılma olduğu belirlendi. Oran bire dört olacak şekilde artırıldı ancak yine reaksiyonun tamamlanmadığı gözlemlendi. Bunun üzerine oran bire on katı artırıldı ve katılma ürünü **86** % 50 verimle sentezlendi. **85**'e karben katılmanın zor olması yapının oldukça gerilimli olmasına bağlandı.

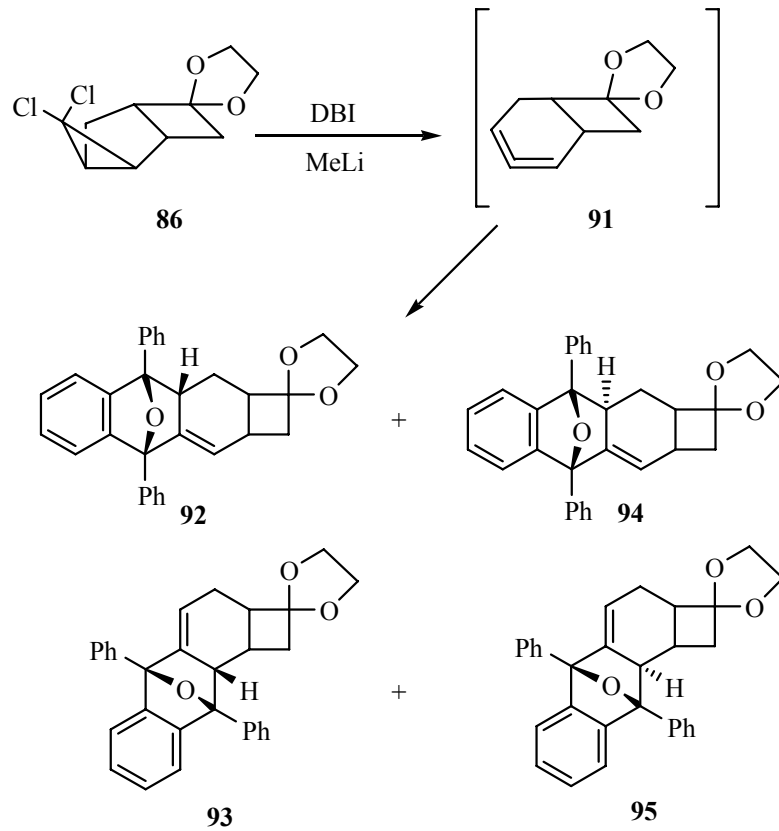


Katılma ürünü **86**'nın termoliz ile halka açılma reaksiyonu incelendi. Karben katılma ürününün karbon tetraklorür içerisindeki çözeltisi $110\text{ }^\circ\text{C}$ de 18 saat ısıtıldı. Spektroskopik incelemeler sonunda karben katılma ürününün yapısında herhangi bir değişiklik olmadığı tespit edildi. Reaksiyon daha yüksek sıcaklıkta ($180\text{ }^\circ\text{C}$) ve kapalı tüpte tekrarlandı, ancak herhangi bir değişim gözlenmedi.

Katılma ürünü **86**'nın ısı ile düzenlenme vermemesi üzerine Ag^+ iyonları varlığında siklopropan halkası açılmaya çalışıldı. Bunun için **86** aseton-su içerisinde AgNO_3 ve AgClO_4 ile ayrı ayrı muamele edildi. Reaksiyon ilk önce oda sıcaklığında yapıldı. Ancak yapılan spektroskopik incelemeler yapıda herhangi bir değişimin olmadığını gösterdi. Reaksiyon daha yüksek sıcaklıklarda ($180\text{ }^\circ\text{C}$) tekrarlandığında ise **86**'nın siklopropan halkasının katyonik düzenlenmesi ile oluşmasını beklediğimiz **87** ve **88**'in oluşmadığı, ketalin hidrolizi ile **82**'nin oluştuğu belirlendi. **82** sulu ortamda AgNO_3 ile % 40 verimle, AgClO_4 ile de % 53 verimle elde edildi.



Katılma ürünü **86** difenilizobenzofuran (DPIBF) varlığında MeLi ile reaksiyona sokuldu. Allen **91** ara ürününün DPIBF ile katılma ürünleri **92**, **93**, **94** ve **95**'in oluşumuyla sonuçlandı. Yapılan kromatografik saflaştırma işlemlerinden sonra bir izomer saf, diğer izomerler ise ikili veya üçlü karışımlar halinde elde edildi. Spektroskopik çalışmalar ve literatürden faydalanarak elde edilen saf izomerin endo izomer **93** olduğu belirlendi.



KAYNAKLAR

ABRAHAM, R. J., BEDFORD, G. R., CANTON, M., LEONARD, P., 2001. “Complete analysis of the ¹H-NMR spectra of bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-one and the 7,7-dimethyl,7,7-dichloro and 7-endo-chloro derivatives”. *Magn. Reson. Chem.* 39. 759-761.

ALGİ, F., ÖZEN, R., BALCI, M., 2002. “The first generation and trapping of a five-membered ring allene: 2-dehydro-3a,4,5,6,6a-pentahydropentalene” *Tetrahedron Letters*, 43. 3129-3131

ANGUS, R. O., JOHNSON, R. P., 1984. “Small-Ring Cyclic Cumulenes. The Structure and Energetics of Cyclic Butatrienes and the Synthesis of 1,2,3-Cyclononatriene” *J. Org. Chem*, 49. 2880-2883.

AZADI-ARDAKANI, M., WALLACE, W., T., “Stereocontrol via Electrocyclic Processes. Access to Functionalised Bicyclo[4.2.0]octanes by Ring-Expansion of Bicyclo[3.2.0]heptenes”.

AZİZOĞLU, A., ÖZEN, R., HÖKELEK, T., BALCI, M., 2004. “Incorporation of a Allene Unit into α -Pinene: Generation of the Cyclic Allene 2,7,7-Trimethylbicyclo[4.1.1]octa-2,3-diene and Its Dimerization”., *J. Org. Chem.*69.1202-1206.

BANWELL, M. G., COWDENLE, C. J., 1994. *Austr. J. Chem.* 47, 2235-54.

BILLUPS, W. E., LIN, L., 1986. “Uses of Adsorbed Reagents in the Synthesis of Reactive molecules via Elimination Reactions”. *Tetrahedron Vol*, 42. No. 6 pp. 1575 to 1579.

BRINKER, U.H., WEBER, J., WAGNER, R. A., 2000. “Addition of Dichloro- and Dibromocarbene to 1,2-Diphenylcyclobutene” *Chemistry Letters*. 29. CL-991013

BUDAK, Y., 2005. “1-Fenilsiklohepta-1,2-dien’in Sentezi ve Yakalanması Üzerine Çalışmalar” (Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü)., Tokat.

BÜYÜKKIDAN, B., BUDAK, İ. G., CEYLAN, M., 2003. “Reaction of cycloocten-1-ylbenzene with NBS. Synthesis of allylic alcohols and 1, 3-dienes”, *Acta Chim. Slov.*, 50 (3), 419-429.

CEYLAN, M., 1989. “5,5-Dibromo-bisiklo[2.1.0.^{1,4}]pentan ve 2-bromo-3- trimetilsilil siklohekzen’in Sentezi ve Reaksiyonları” (Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü)., Erzurum.

CHRISTL, M., BRAUN, M., 1989. “7-Arylbicyclo[4.2.0]oct-1-ene-Synthese durch [2+2]-Cycloadditionen von 1,2-Cyclohexadien sowie 1-Methyl-1,2-cyclohexadien und thermische Aquilibrierung der exo/endo-Isomeren”. In *Strain and Implications in Organic Chemistry*, pp. 121-131.

DAŞTAN, A., YILDIZ, Y. K., KAZAZ, C., BALCI, M., 2002. “A New Synthesis of Bromobenzotropones: Oxidation of 8-Bromo-5H-Benzo[*a*]cycloheptene”. *Turk J. Chem.* 26. 143-151.

HART, H., NITTA, M., 1974. “The Structures of Dichlorocarbene Adducts of Hexamethyldewarbenzene”. *Tetrahedron Letters* No. 24, pp. 2109-2112.

LEWIS, S. B., BORDEN, W. T., 1994. “Attempted Preparation of 5,5-Difluoro-1,4-diphenylbicyclo[2.1.0]pentane Serendipitous Synthesis of 1,3- Difluoro-2,4-diphenylbenzene”. *Tetrahedron Letters*, Vol. 35, No. 9, pp.

MOORE, W. M., WARD, H. R., 1960. *J. Org. Chem.*, 25, 2073.

MOORE, W. R., MOSER, W. R., 1970. “The Reaction of 6,6-Dibromobicyclo[3.1.0]hexane with Methylolithium, Evidence for the Generation of 1,2-Cyclohexadiene and 2,2'-Dicyclohexenylene”. *Journal of The American Chemical Society*, 5469-5474.

ÖZEN, R., BALCI, M., 2002. “Generation and trapping of a highly strained bicyclic allene: tricyclo[6.3.1.0^{2,7}]dodeca -2,4,6,9,10-pentaene”. *Tetrahedron Letters* 58. 3079-3083.

SKELL, P. S., SANDLER, S. R., 1958. *J.Am. Chem. Soc.* 80, 2024.

SEYFERT, D., LAMBERT, R. L., 1975. *J.Organomet Chem.* 94, 31.

SKATTEBØL, L., SOLOMON, S., 1969. *Org. Synt.* 49, 35.

SONNENBERG, J., WINSTEIN, S., 1962. “Rearrangement of 6,6-Dibromobicyclo[3.1.0]hexane”. *J. Org. Chem.*, 27. 748-751.

STANGL, R., JELINEK-FINK, H., CHRISTL, M., 1992. “Darstellung phenylsubstituierter Derivate des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptans und des 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2,3-methenonaphthalins”. *Chem. Ber.* 125. 479-484.

SÜTBEYAZ, Y., CEYLAN, M., SEÇEN, H., 1993. “A Novel Synthesis of Transient Cyclohexa-1,2-diene and Cyclohepta-1,2-diene via β -Halogenosilanes”. *J.Chem.Research* (M), 2189-2195.

TAŞKESENLİGİL, Y., 1992. “Benzobisiklo[3.2.1]oktan sistemlerinde allen ve aklın sentezi ve oluşum mekanizmalarının araştırılması (Doktora Tezi, Atatürk Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü)”. Erzurum.

TAYLOR, K. G., HOBBS, W. E., CLARK, M. S., CHANCY, J., 1972. “Carbanion Photochemistry: A New Photochemical Route to Strained Cyclic Allenes”. 60, 1202-1206.

TOLBERT, L. M., ISLAM, M. N., JOHNSON R. P., LOISELLE, P. M., 1990. “Carbanion Photochemistry: A New Photochemical Route to Strained Cyclic Allenes” . *J. Org. Chem.*, 64, 976-983.

WAGNER, R. A., WEBER, J., BRINKER, U. H., 2000. “Addition of Dichloro- and Dibromocarbene to 1,2-Diphenylcyclobutene”. *Tetrahedron Letters*, 246.

WEBER, J., XU, L., BRINKER, U. H., 1992. “First Formation of 1,1-Dihalo-1,3-butadienes from reactions of Dichloro- and Dibromocarbenes with Cyclopropenes via New Addition-Rearrangements” *Tetrahedron Letters*, Vol. 33, No. 32, pp. 4537-4540.

WESSJOHANN, L.A., LUDGER, A., MUHLBAUER, A. and SINKS, U., 1997. *Acta Chem. Scan.* 51, 1112-1115.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Tokat' ta doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Tokat' ta tamamladı. 2000 yılında Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümünü kazandı.2004 yılında mezun oldu. Aynı yıl Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Anabilim dalında yüksek lisans yapmaya başladı. Halen yüksek lisans eğitimi devam etmektedir.