

2-,3- VE 4- HİDROKSİBENZOİK ASİTLERDEN
BAZI AKİL 2-,3- ve 4- ALKOKSİBENZOATLARIN
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İNCİ DURUCASU

DOKTORA TEZİ

ERZURUM-1982

Her Hakkı Saklıdır

4.2
2-,3- ve 4-HİDROKSİBENZOİK ASİTLERDEN,
BAZI ALKİL 2-,3- ve 4-ALKOKSİBENZOATLARIN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bağış Tarihi: 22/11/1983

Muh. Kurumlar
bağışdır.

İnci DURUCASU
Kimya Araştırma Görevlisi

DOKTORA TEZİ

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ KİMYA BÖLÜMÜ

0009240

Atatürk Üniversitesi
Kütüphanesi
Dmb. No: 52947

ERZURUM - 1982

T E Ş E K K O R

Bu çalışma Haziran 1979 - Mayıs 1982 tarihleri arasında Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümünde, bölümümüz öğretim üyelerinden Sayın Doç.Dr.Hüseyin Çaldemir'in yöneticiliğinde yapılmıştır.

Çalışmalarım süresince destek ve yardımlarını gördüğüm Sayın Hocam Doç.Dr.Hüseyin Çaldemir'e ve yine yardımlarını esirgemeyen bölümümüz değerli elemanlarına teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İnci Durucasu

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa No.</u>
GİRİŞ	1
1.1. Araştırmanın Amacı	1
1.2. Kaynak Özeti	1
ARAÇ, GEREÇ ve YÖNTEMLER	3
2.1. Araç ve Gereçler	3
2.2. Kullanılan Yöntemler	4
DENEYLER	10
3.1. 2-,3-,4-Hidroksi Benzoik Asitlerin Tetradecil, Hekzadesil ve Oktadesil Esterlerinin Elde Edil- meleri	10
3.2. Tetradecil, Hekzadesil ve Oktadesil 2-,3-,4-Metok- si ve Etoksibenzoatların Elde Edilmeleri ve Özel- likleri	12
SONUÇ ve TARTIŞMA	28
ÖZET	37
SUMMARY	38
KAYNAKLAR	39
EK-I. IR SPEKTRUMLARI (Şekil 1-18)	42
EK-II. NMR SPEKTRUMLARI (Şekil 19-36)	51

K I S A L T M A L A R

DMF	:	N,N-Dimetilformamid
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
E.N.	:	Erime noktası
m	:	Multiplet
M.A.	:	Molekül ağırlığı
q	:	Kuartet
R	:	Tetradecil, hekzadesil, oktadesil
R'	:	Metil, etil
s	:	Singlet
sm	:	Singlet şeklinde görülen multiplet
t	:	Triplet
THF	:	Tetrahidrofuran
TsOH	:	p-Toluensülfonik asit
X	:	Brom, iyod

G İ R İ Ş

1.1.ARAŞTIRMANIN AMACI

Yapılan kaynak araştırmalarından,2-,3-ve 4-Hidroksibenzoik asitlerin bazı yağ alkolleriyle oluşturdıkları esterlerin O-alkil türevlerinin senteziyle ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle,2-,3-ve 4-hidroksibenzoik asitlerin tetradesil, hekzadesil ve oktadesil esterlerinin O-metil ve O-etil türevlerinin sentezinin, bu alandaki boşluğu doldurmak bakımından faydalı olacağı umulmuştur.

1.2.KAYNAK ÖZETİ

Fenollerin, alkil halojenürlerle etkileştirilmesiyle, alkil-fenil eterlerin sentezi için ilk çalışmaları BARTZ ve MILLER yapmışlardır¹. Bu araştırmacılar, fenolü, susuz K_2CO_3 beraberinde asetonlu ortamda metilallil klorür ile geri soğutucu altında 24saat ısıtarak fenil metilallil eteri elde etmişlerdir. VAUGHN, VOGT ve NIEUWLAND ise, düşük sıcaklıkta, sıvı NH_3 içinde fenol ve $NaNH_2$ 'in etkileştirilmesiyle oluşan sodyum fenolatın amil bromür ile tepkimesinden amil fenil eteri elde etmişlerdir². Daha sonraları BASS ve VAN DUZEE, benzil 4-hidroksibenzoatın ve izoamilsalisilatın alkali metal tuzlarını, benzil halojenür ile etkileştirerek, bu bileşiklerin benzil eterlerini oluşturmuşlardır³. HIERS ve HAGER, sulu ortamda fenol ve NaOH karışımına, soğukta, arasına dimetil sülfat ilâve ederek etkileştirmiş, daha sonra tepkime karışımını ısıtarak fenil metil eteri sentez etmişlerdir⁴. LAUER ve LABRIOLA etil p-hidroksibenzoatı asetonda çözmüş, susuz K_2CO_3 beraberinde geranil bromür ile geri soğutucu altında ısıtıp etkileştirmekle etil p-geraniloksibenzoatı oluşturmuşlardır⁵. OLSON ve araştırma arkadaşları sulu ortamda

fenol ve NaOH karışımını ısıtırken, zaman zaman n-propil bromür ilâve ederek fenil n-propil eteri elde etmişlerdir⁶. BRIEGER ve HACHEY, fenolu DMF de çözmüş, susuz K_2CO_3 beraberinde, metil iyodürün aşırısı ile geri soğutucu altında 20 saat ısıtmış, böylece fenil metil eteri sentez etmişlerdir⁷.

Bunlardan başka, MEERWEIN ve araştırma arkadaşları, fenolden alkil fenil eterleri sentez etmek için trialkiloksonyum tuzlarını kullanmışlardır⁸. Bu amaçla, fenolu, trietiloksonyum floroborat ile 3 gün süreyle soğukta karıştırmış, daha sonra karışım sulu NaOH çözeltisi eklemiş ve yağ halindeki etil fenil eteri karışımın ayırmışlardır. SMITH, alkil fenil eterlerin eldesinde alkil ortokarbonat bileşiklerini kullanmıştır⁹. Bunun için, fenolu etil ortokarbonat ile yavaş yavaş ısıtmış, daha sonra elde ettiği tepkime karışımından, etil fenil eteri düşük basınçta fraksiyonlu destilasyonla ayırmıştır. NEEMAN ve araştırma arkadaşları ise, diazometan vasıtasıyla, fenollerden fenil metil eterleri sentez etmişlerdir¹⁰. Bu amaçla, p-hidroksibifenilin, floroborik asit bulunduran metilenklorürdeki karışımına, 9 dakikalık bir süre içinde, diazometanın yine metilenklorürdeki çözeltisini ilâve etmişlerdir. Etkileşme sonucunda, polimetilenin yanında, p-metoksibifenili elde etmişlerdir. VOWINKEL, p-krezol, metil alkol ve disikloheksilkarbodiimidi, kapalı bir tüp içinde, 100-110°C de, 24 saat süreyle ısıtarak, p-krezil metil eteri oluşturmuştur¹¹. Hidroksi benzoik asitlerin yağ alkolleriyle esterlerinin O-alkillenmesi ile alkil 2-,3-,4-alkoksibenzoat bileşiklerinin sentezine dair herhangi bir bilgiye kaynaklarda rastlanmamıştır.

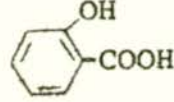
B Ü L Ü M - 2

ARAÇ, GEREÇ ve YÖNTEMLER

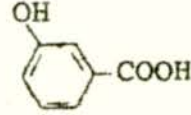
2.1.ARAÇ ve GEREÇLER

Bu çalışma için kullanılan asit, alkol ve alkil halojenürler şunlardır:

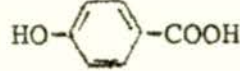
1. 2-Hidroksibenzoik asit



2. 3-Hidroksibenzoik asit



3. 4-Hidroksibenzoik asit



(A) 1-Tetradekanol (Miristil alkol): $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_2-\text{OH}$

(B) 1-Hekzadekanol (Palmitil alkol): $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\text{OH}$

(C) 1-Oktadekanol (Stearil alkol): $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_2-\text{OH}$

(a) Metil iyodür: CH_3-I

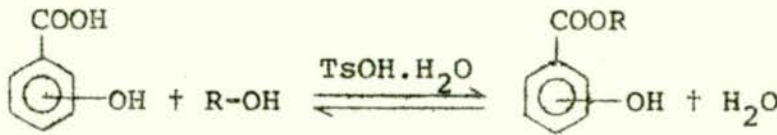
(b) Etil bromür: $\text{C}_2\text{H}_5-\text{Br}$

Bu çalışmada kullanılan yukarıdaki bileşiklerle, çözücüler dışında kullanılmış bütün bileşikler istenilen saflıktadır. Aseton susuz CaSO_4 üzerinden destillenerek, eter ise susuz CaCl_2 üzerinden destillenerek kullanılmışlardır¹². Diğer bütün çözücülerde kullanılmadan önce destillenmişlerdir.

2.2.KULLANILAN YÖNTEMLER

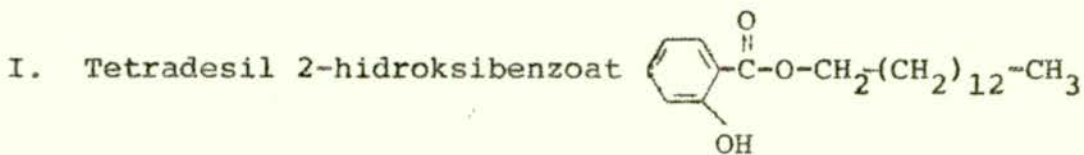
Bu çalışmada önce 2-,3- ve 4-hidroksibenzoik asitlerin tetradesil, hekzadesil ve oktadesil esterleri elde edilmiştir¹¹.

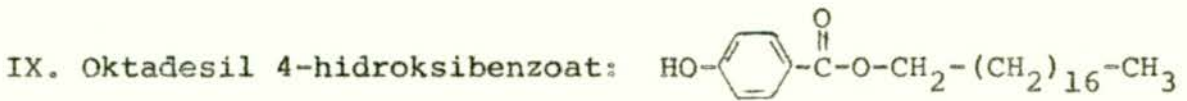
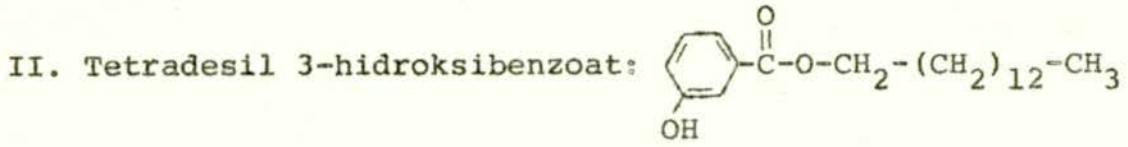
2-,3- ve 4-hidroksibenzoik asitlerin hekzadesil ve oktadesil esterleri daha önce Schotten-Baumann yöntemi ile UYAR tarafından sentez edilmiştir¹³. Bu esterler ile 2-,3- ve 4-hidroksibenzoik asitlerin tetradesil esterleri bu çalışmada azeotropik destilasyon esterleştirme yöntemi ile elde edilmiştir¹⁴. Bu yöntemle göre hidroksibenzoik asitler, Dean-Stark cihazında p-toluensülfonik asit katalizör- lüğünde, ksilenli ortamda 170-180°C de geri soğutucu altında 5 saat kadar ısıtılmışlardır^{15,16}. Burada ksilen hem çözücü, hemde tepki- mede oluşan suyu ortamdan uzaklaştırıcı olarak görev yapmış ve aşı- ğıdaki tepkimenin sağ tarafa kayması sağlanmıştır^{14,15,17}.



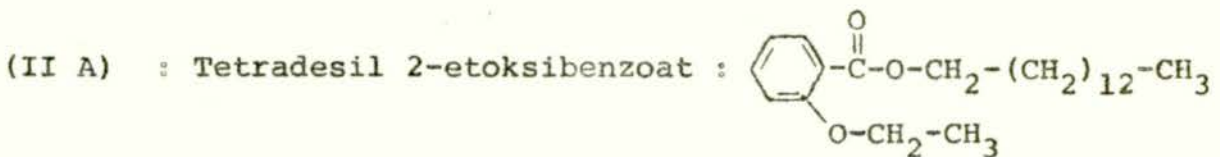
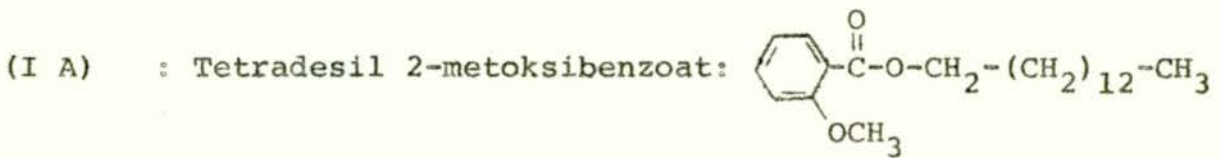
Elde edilen 2-hidroksibenzoik asitlerin esterleri metanol-aseton (80:20) karışımında kristallendirilerek, 3- ve 4-hidroksi- benzoik asidin esterleri ise petrol eterinde kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

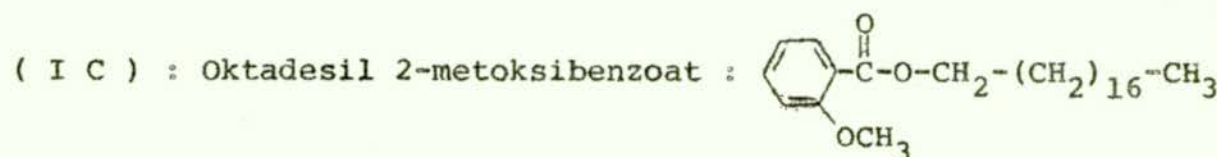
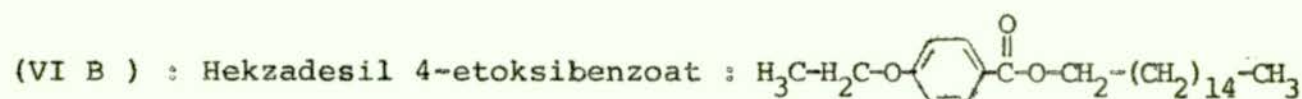
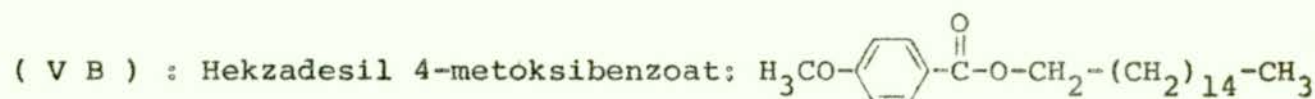
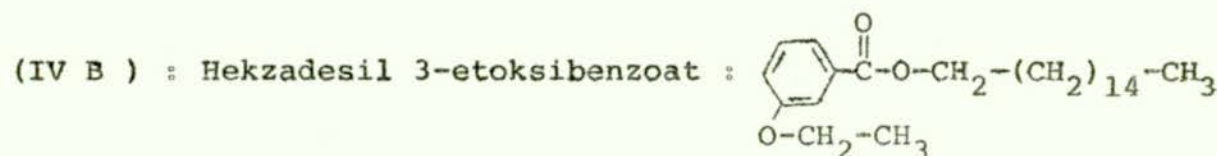
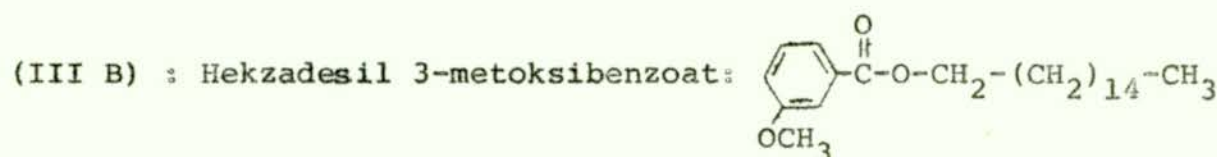
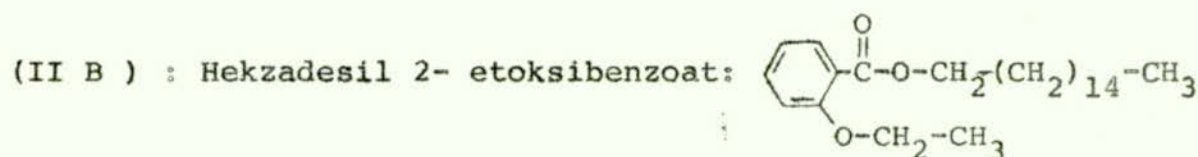
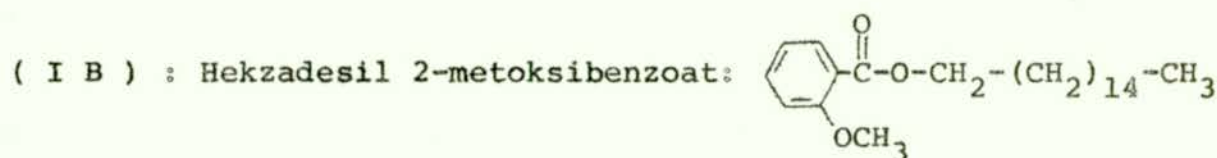
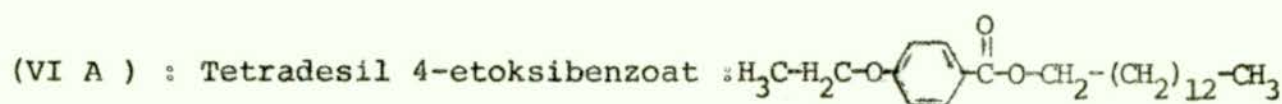
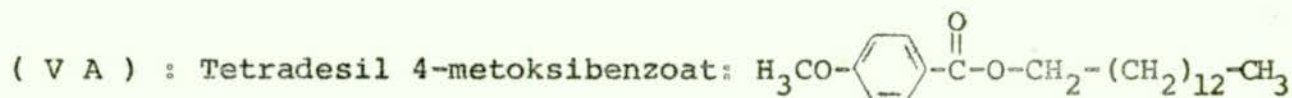
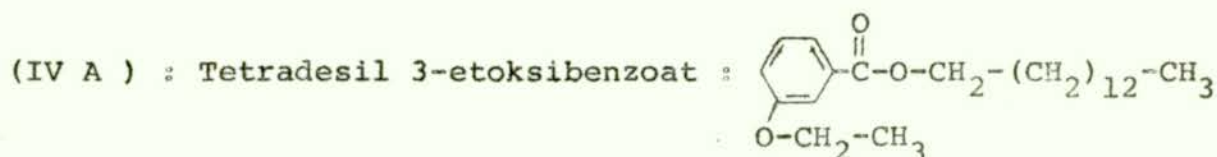
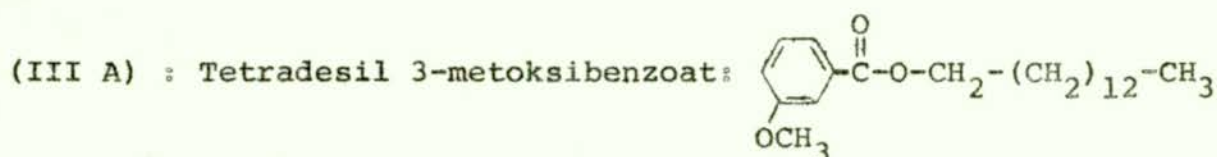
Böylece, bu çalışmanın daha sonraki basamağında kullanıl- mak üzere, şu esterler elde edilmiştir:

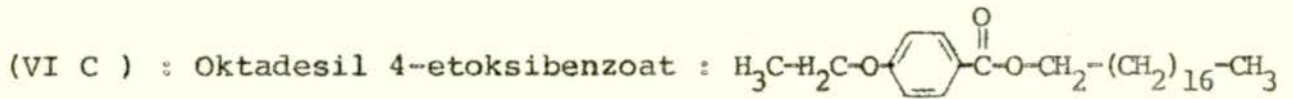
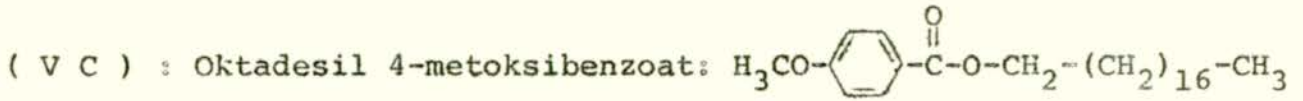
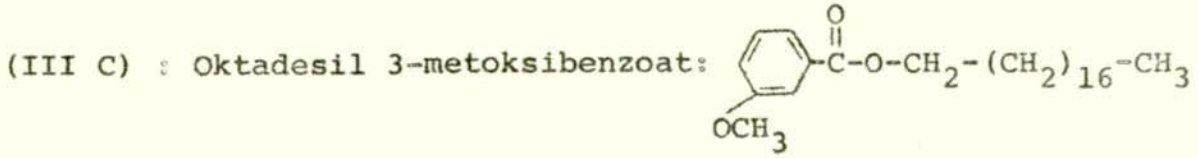




Daha sonra bu hidroksibenzoik asit esterlerinden, aşağıda gösterilen, alkil 2-, 3-, 4-alkoksibenzoatların elde edilmesi istenmiştir.







Yukarıda yapı formülleri verilen alkil alkoksibenzoat bileşiklerini elde etmek için 2-,3- ve 4-hidroksibenzoik asit esterleri fenolik grup üzerinden eterleştirilmiştir. Eterleştirmede WILLIAMSON eter sentezleme yöntemi uygulanmıştır¹⁸. Bu yöntem gere hidroksi benzoik asit esterleri asetonlu ortamda, susuz K_2CO_3 beraberinde metil iyodür yada etil bromür ile geri soğutucu altında ısıtılmış ve etkileşme sonucu alkil 2-,3-,4-alkoksibenzoat bileşiklerinin şu tepkime ile oluşması sağlanmıştır¹⁹.



Böylece oluşan alkil 2-,3- ve 4-alkoksibenzoatlardan, tetradesil 2-metoksibenzoat, tetradesil 3-etoksibenzoat ve tetradesil 4-etoksibenzoat metanolden kristallendirilerek saflaştırılmışlardır. Oktadesil 3-metoksibenzoat, oktadesil 4-metoksibenzoat ve

oktadesil 4-etoksibenzoatı saflaştırmak için kolon kromatografisi yöntemi kullanılmıştır. Bunun için kolon dolgu maddesi olarak silikagel (Kieselgel 40:0,063-0,20 mm) ve yürütücü olarak da oktadesil 3-metoksibenzoat için kloroform, oktadesil 4-metoksibenzoat için benzen, oktadesil 4-etoksibenzoat içinde hekzan-eter (85:15) karışımı kullanılmıştır. Diğer bütün bileşikler ise, ince tabaka kromatografisi ile saflaştırılmışlardır. Bu amaçla silikagel (Kieselgel Type 60 PF_{254 + 366}) den 0,30 mm kalınlığında ve 20x20 cm ebadında ince tabakalar hazırlanmış, bileşiklerin kloroformdaki çözeltisi bu ince tabakalara uygulandıktan sonra, uygun yürütücülerle ayrılmaları sağlanmıştır.

Kolon ve ince tabaka kromatografisi ile ayrılan fraksiyonlardan hangilerinin elde edilmek istenen bileşiğe ait olduğu IR ve NMR spektroskopisi ile teşhis edilmiştir. Kromatografik yöntemlerle elde edilen ürünler daha sonra metanolden kristallendirilmiştir. Sıvı olarak oluşan tetradesil 2-etoksibenzoat, ince tabaka kromatografisi ile ayrıldıktan sonra, kloroform ile ekstrakte edilip düşük basınç destilasyonu ile çözücüsünden kurtarılmıştır.

Saf alkil 2-,3- ve 4-alkoksibenzoat ların erime noktaları, "BUCHI-Tottoli" markalı Erime Noktası Tayin Cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Sıvı olan tetradesil 2-etoksibenzoat ile tetradesil 3-metoksibenzoatın erime noktalarını tayin etmek için ise içine CCl₄ doldurulmuş bir balona bu bileşikleri ihtiva eden kapiler borular yerleştirilmiştir. Kapiler borular içindeki sıvı bileşiklerin önce bu balonun bir buz banyosu içinde bekletilmesi ile donması sağlanmış, daha sonra balonun oda sıcaklığında bekletilmesiyle erimeye başlayan bileşiklerin erime noktaları tayin edilmiştir²⁰.

Alkil 2-,3-,4-alkoksibenzoat ların molekül ağırlıkları ise,

çözücü olarak kamfor kullanılarak, Rast yöntemiyle tayin edilmiştir²¹.

Elde edilen bileşiklerin karbon ve hidrojen analizleri "HERAEUS-Mikro Standart" markalı elementel analiz cihazında yakma yöntemiyle tayin edilmiştir²². Tüm bu tayinlerde, 0,1 mg duyarlılıkta "Mettler H 20" markalı elektrikli terazi kullanılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen alkil 2-,3-,4-alkoksibenzoat ların IR spektrumları "Perkin-Elmer 377 Grating Infrared Spectrophotometer" aletiyle alınmıştır. Sıvı olan tetradesil 2-etoksibenzoatın IR spektrumu NaCl diski kullanılarak, düzgün bir sıvı film elde edildikten sonra, alınmıştır. Katı olarak elde edilen alkil alkoksibenzoatların IR spektrumları ise NaCl hücresi içinde sözü edilen bileşiklerin, spektroskopik CCl_4 deki çözeltisi kullanılarak alınmıştır. Bu spektrumların alınmasında, NaCl hücresi içinde spektroskopik CCl_4 referansı kullanılmıştır.

Bütün alkil 2-,3-,4-alkoksibenzoat ların NMR spektrumları bu bileşiklerin spektroskopik CCl_4 içinde çözeltileri hazırlandıktan sonra, "Varian Anaspect EM-360 NMR Spectrometer" aleti ile alınmıştır.

B Ö L Ü M - 3

D E N E Y L E R

3.1. 2-,3- ve 4-HİDROKSİBENZOİK ASİTLERİN TETRADESİL, HEKZA- DESİL ve OKTADESİL ESTERLERİNİN ELDE EDİLMELERİ

3.1.1. TETRADESİL 2-HİDROKSİBENZOAT (I) : 8,29 g (0,06 mol)

2-hidroksibenzoik asit, 15,42 g (0,072 mol) tetradekanol, 60 ml destile ksilol ve 0,88 g (0,005 mol) p-toluensulfonik asit, birkaç kaynama taşı Dean-Stark cihazının 500 ml lik dibi yuvarlak iki ağızlı balonuna kondu. Balonun geniş ağzına Dean-Stark cihazının su toplayıcısı, diğer ağzına da bir termometre takıldı. Dean-Stark su toplayıcısının üstüne, bir geri soğutucu yerleştirildi. Geri soğutucunun üst ucunada CaCl_2 bulunduran bir kurutma tüpü takıldı. Karışım yağ banyosunda beş saat süreyle ısıtıldı. Tepkimede oluşan su $135-140^\circ\text{C}$ de azeotropik olarak destillenerek ortamdan uzaklaşıp, Dean-Stark su tutucusunun altında toplandı. Balon yağ banyosundan alındı. Koyu kahve renkli reaksiyon karışımına, henüz ılıkken kendi hacmi kadar petrol eteri eklendi. Kristallenmesi için bir gece kendi haline bırakıldı. Kristallenen ham ester buchner hunisinden su trompu yardımıyla süzüldü. Süzülen ham ürün 50 ml petrol eteri (K.N. $40-60^\circ\text{C}$) ile üç kez yıkandı. Kurutulan ham ester 200 ml %5 lik NaHCO_3 çözeltisiyle birkaç kez çalkalandı. Buchner hunisinden süzülen ester 50 ml su ile birkaç kez yıkandı. Ham kristaller iyice bastırılarak havada kurumaya terk edildi. Elde edilen 18,6 g ham ürün aseton-metil alkol (20:80) karışımında kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen kristal halindeki ürün 0,30 mm kalınlığında $\text{PF}_{254+366}$ silikagel ile hazırlanmış ince tabakalara uygulanarak benzen ile yürütüldüğünde yeterli derecede saf olduğu görüldü.

Ürün: 11,0 g

Verim: %59,1

E.N.: 44-46°C

3.1.2. *TETRADESİL 3-HİDROKSİBENZOAT (II)*: 8,29 g (0,06 mol) 3-hidroksibenzoik asit, 15,42 g (0,072 mol) tetradekanol kullanılarak (I) esterinin elde ediliş yöntemiyle 19,07 g ham ürün elde edildi. Ham ester petrol eterinde kristallendirildi.

Ürün: 16,01 g

Verim: %84

E.N.: 58-60°C

3.1.3. *TETRADESİL 4-HİDROKSİBENZOAT (III)*: (I) esterinin elde edilmesinde uygulanan yöntemle çalışıldı. 8,29 g (0,06 mol) 4-hidroksibenzoik asit ve 15,42 g (0,072 mol) tetradekanol kullanılarak 11,34 g ham ürün elde edildi. Sonra petrol eterinde kristallendirildi.

Ürün: 8,52 g

Verim: %75,1

E.N.: 66-68°C

3.1.4. *HEKZADESİL 2-HİDROKSİBENZOAT (IV)*: 8,29 g (0,06 mol) 2-hidroksibenzoik asit, 17,46 g (0,072 mol) hegzadekanol (I) esterinin eldesinde uygulanan yöntemle etkileştirildi. 20,27 g ham ürün elde edildi. Aseton-metil alkol (20:80) karışımında kristallendirilerek saflaştırıldı.

Ürün: 11,21 g

Verim: %55,4

E.N.: 50-52°C

3.1.5. *HEKZADESİL 3-HİDROKSİBENZOAT (V)*: 8,29 g (0,06 mol) 3-hidroksibenzoik asit, 17,46 g (0,072 mol) hegzadekanol (I) esterinin eldesinde uygulanan yöntem ile etkileştirilerek 20,81 g ham ester elde edildi. Petrol eterinde kristallendirildi.

Ürün: 14,79 g

Verim: %71

E.N.: 68-70°C

3.1.6. *HEKZADESİL 4-HİDROKSİBENZOAT (VI)*: 8,29 g (0,06 mol) 4-hidroksibenzoik asit, 17,46 g (0,072 mol) hegzadekanol ile (I) esterinin eldesinde uygulanan yöntemle etkileştirildi. 15,73 g ham

ester elde edildi. Petrol eterinde kristallendirildi.

Ürün: 11,70 g Verim: %74,1 E.N.: 72-74°C

3.1.7. OKTADESİL 2-HİDROKSİBENZOAT (VII): 8,29 g (0,06 mol)

2-hidroksibenzoik asit, 19,48 g (0,072 mol) oktadekanol (I) esterinin eldesinde uygulanan yöntemle etkileştirildi. 22,27 g ham ürün elde edildi. Sonra aseton-metil alkol (20:80) karışımında kristallendirildi.

Ürün: 17,38 g Verim: %78 E.N.: 55-57°C

3.1.8. OKTADESİL 3-HİDROKSİBENZOAT (VIII): (I) esterinin

eldesinde uygulanan yöntemle çalışıldı. 8,29 g (0,06 mol) 3-hidroksibenzoik asit, 19,48 g (0,072 mol) oktadekanol ile etkileştirildi. 15,23 g ham ürün elde edildi. Sonra petrol eterinde kristallendirildi.

Ürün: 12,21 g Verim: %80,2 E.N.: 74-75°C

3.1.9. OKTADESİL 4-HİDROKSİBENZOAT (IX): (I) esterinin el-

desinde uygulanan yöntemle 8,29 g (0,06 mol) 4-hidroksibenzoik asit, 19,48 g (0,072 mol) oktadekanol kullanılarak 21,34 g ham ürün elde edildi. Petrol eterinde kristallendirildi.

Ürün: 11,62 g Verim: %54,5 E.N.: 75-77°C

3.2. TETRADESİL, HEKZADESİL ve OKTADESİL 2-,3- ve 4-METOKSİ ve ETOKSİBENZOATLARIN ELDE EDİLMELERİ ve ÖZELLİKLERİ

3.2.1. TETRADESİL 2-METOKSİBENZOAT (IA): 3,35 g (0,01 mol)

tetradecil 2-hidroksibenzoat, 1,52 g (0,011 mol) K_2CO_3 , 250 ml lik dibi yuvarlak bir balona kondu. Üzerine 6 ml kuru aseton ve 0,69 ml (0,011 mol) metil iyodür ilâve edildi. Balon bir yağ banyosuna yerleştirildi. Üzerine bir geri soğutucu ve geri soğutucuya içinde

CaCl_2 bulunduran bir kurutma tüpü takıldı. Balondaki karışım $70-80^\circ\text{C}$ de magnetik olarak karıştırılarak ısıtıldı. Tepkime balonu ara sıra yağ banyosundan çıkartılıp soğutuldu. Uygun zaman aralıkları ile tepkime karışımından alınan örnekler $\text{PF}_{254} + 366$ silikagel ile hazırlanmış 0,30 mm lik ince tabakalara uygulandı. Kloroform-hekzan (60:40) karışımında yürütülerek eterleşme tepkimesinin gelişmesi kontrol edildi. Bu şekilde kontrol sürdürülerek, yaklaşık 56 saat sonunda esterin tamamen tetradesil 2-metoksibenzoata dönüştüğü görüldü. Tepkime süresince, tepkime ortamına birkaç defa bir iki damla metil iyodür geri soğutucunun üzerinden ilâve edildi. Sonra balon yağ banyosundan çıkartılıp soğutuldu, süzüldü. Süzülen çözeltinin asetonu düşük basınç destilasyonu ile uzaklaştırıldı. Balonda ham tetradesil 2-metoksibenzoatı bulunduran açık sarı renkli katı bir madde kaldı.

Balondaki ham ürüne, 5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ın 50 ml sudaki çözeltisi eklendi ve üç kez 50 ml eterle ekstrakte edildi. Birleştirilen eter ekstraktı iki kez 50 ml su ile yıkandı. Ayrılan eter fazı 3 g susuz Na_2SO_4 ile birkaç saat kurutuldu. Daha sonra süzülen çözeltiden eter uçuruldu ve 2,86 g ham ürün elde edildi. Ham ürün 150 ml lik bir erleninde metanolde çözüldü. Erlen buz banyosu içine daldırılarak bileşiğin kristallenmesi için iki saat kadar beklendi. Bu şekilde elde edilen saf ürün kristalleri buchner hunisinden su trompu yardımıyla süzüldü. Kristaller havada kurutuldu, sonra tekrar metanolde çözümlenerek, erlen buz banyosu içinde bekletildi. Böylece birkez daha kristallendirilen ürün, tekrar süzülüp kurutuldu. Sonuçta 1,52 g beyaz, katı, saf ürün elde edildi. Elde edilen ürünün saflığı, ürünün kloroformdaki çözeltisi hazırlanıp, $\text{PF}_{254} + 366$ silikagel ile hazırlanmış 0,30 mm lik ince tabakalara uygulanıp benzen ile yürü-

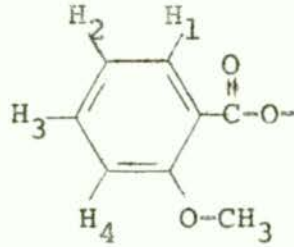
tümlerek kontrol edildi.

Ürün: 1,52 g

Verim: %53,1

E.N.: 26-27°C

IR(CCl₄) absorpsiyon band frekansları: 2920 (C-H), 2852 (C-H), 1721 (C=O) cm⁻¹, NMR (60 MHz) kimyasal kayma değerleri, ppm. olarak $\delta = 0,82$ (t, 3, -CH₃), $\delta = 1,19$ [sm, 24, -(CH₂)₁₂-], $\delta = 3,82$ (s, 3, -O-CH₃); $\delta = 4,18$ (t, 2, -O-CH₂-); $\delta = 6,70-7,10$ (m, 2, H₂, H₄), $\delta = 7,10-7,50$ (m, 1, H₃), $\delta = 7,50-7,80$ (m, 1, H₁)



Tetradesil 2-metoksibenzoat (C₂₂H₃₆O₃) için elementel analiz sonuçları:

Element	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	75,81	75,93
H	10,41	10,20

Hesaplanan M.A.: 348,51

Bulunan M.A.: 348,01

3.2.2. TETRADESİL 2-ETOKSİBENZOAT (II A): 3,35 g (0,01 mol) tetradesil 2-hidroksibenzoat, 1,52 g (0,011 mol) K₂CO₃, 250 ml lik dibi yuvarlak balona konuldu. Üzerine 6 ml, kuru aseton ve 0,82 ml (0,011 mol) etil bromür eklendi. Balon (I A) bileşiğinin eldesinde olduğu gibi geri soğutucu altında magnetik olarak karıştırılarak yaklaşık 72 saat süreyle 70-80°C de ısıtıldı. 72 saat sonunda tepkime karışımından alınan örnek, PF₂₅₄ + 366 silikagel ile hazırlanmış 0,30 mm lik ince tabakalara uygulanarak kloroform-hekzan (60:40) karışımı ile yürütüldü. Tepkime karışımında esterin oldukça azalmış

olduğu görüldü. Balon yağ banyosundan alınarak soğutuldu. Aseton düşük basınçta destillenerek uzaklaştırıldı. Ham ürüne 75 ml su eklendi. Üç kez 50 ml eterle ekstrakte edildi. Ayrılan eterli ekstraktlar birleştirilerek 3 g susuz Na_2SO_4 ile birkaç saat kurutuldu. Daha sonra süzülen çözeltiden eter düşük basınçta destillenerek uzaklaştırıldı. 2,53 g ham ürün elde edildi.

Bu üründen alınan 2 g $\text{PF}_{254} + 366$ silikagel ile 0,7 mm kalınlığında hazırlanmış 20x20 lik ince tabakalara uygulanıp kloroform-hekzan (60:40) karışımı ile yürütülerek ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı. Böylece 0,93 g sarı renkli bir sıvı olan tetradesil 2-etoksibenzoat elde edildi.

Ürün: 0,93 g Verim: %46,4 E.N.: 16-17°C

IR (CCl_4) absorpsiyon band frekansları: 2920 (C-H), 2853 (C-H), 1727 (C=O) cm^{-1} , NMR (60 MHz) (CCl_4) kimyasal kayma değerleri ppm. olarak: $\delta = 0,84$ (t, 3, - CH_3), $\delta = 1,22$ [sm, 24, -(CH_2)₁₂-], $\delta = 3,66-4,23$ [m, 4, (q, 2, -O- CH_2 -); (t, 2, - $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ -O- CH_2 -)] $\delta = 6,57-6,97$ (m, 2, H_2, H_4); $\delta = 6,97-7,39$ (m, 1, H_3); $\delta = 7,39-7,62$ (m, 1, H_1).

Tetradesil 2-etoksibenzoat ($\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_3$) için elementel analiz sonuçları

Element	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	76,20	76,68
H	10,57	10,47

Hesaplanan M.A.: 362,53

Bulunan M.A.: 362,05

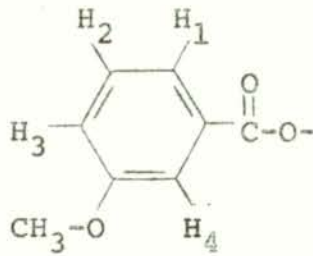
3.2.3. TETRADESİL 3-METOKSİBENZOAT (III A): (I A) bileşiğinin elde edildiği yöntemle çalışıldı. 3,35 g (0,01 mol) tetradesil 3-hidroksibenzoat, K_2CO_3 beraberinde, asetonlu ortamda metil iyodürün aşırısında magnetik olarak karıştırıldı. Tepkime karışımından

alınan örnekler $PF_{254+366}$ silikagel ile hazırlanmış 0,30 mm lik levhalara uygulanıp kloroform-hekzan (60:40) karışımı ile yürütüldü. 18 saat sonunda bütün ester in etere dönüştüğü görüldü.

(I A) bileşiğinin elde edilmesinde işlemler aynen uygulanarak 2,72 g ham ürün elde edildi. Bu ham üründen alınan 2 g madde kloroform-hekzan (60:40) karışımı yürütücü olarak ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı. İnce tabakadan elde edilen ürün bir erlen içinde metanolde çözüldü. Erlen buz banyosunda bekletilerek bileşiğin kristallenmesi sağlandı. Sonuçta 1,52 g beyaz, katı, saf ürün elde edildi.

Ürün: 1,52 g Verim: %76,2 E.N.: 24-25°C

IR absorpsiyon band frekansları: 2920 (C-H), 2852 (C-H), 1722 (C=O) cm^{-1} , NMR (60 MHz) kimyasal kayma değerleri ppm. olarak $\delta = 0,87$ (t, 3, -CH₃); $\delta = 1,21$ [sm, 24, -(CH₂)₁₂-]; $\delta = 3,83$ (s, 3, -O-CH₃), $\delta = 4,22$ (t, 2, -O-CH₂-); $\delta = 6,87-7,35$ (m, 2, H₂, H₃); $\delta = 7,35-7,67$ (m, 2, H₁, H₄).



Tetradesil 3-metoksibenzoat (C₂₂H₃₆O₃) için elementel analiz sonuçları:

Element	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	75,81	75,49
H	10,41	10,32
Hesaplanan M.A.: 348,51		Bulunan M.A.: 347,88

3.2.4. *TETRADESİL 3-ETOKSİBENZOAT (IV A)*: (II A) bileşiğinin elde edildiği yöntemle çalışıldı. Kloroform-hekzan (60:40) karışımı yürütücü olarak kullanılarak, ince tabaka kromatografisi ile yapılan kontroller sonunda tepkimenin 28 saatte tamamlandığı görüldü. 3,35 g (0,01 mol) tetradecil 3-hidroksibenzoatdan 2,54 g ham ürün elde edildi. Bu ürün metanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. 1,76 g katı, saf, beyaz madde elde edildi.

Ürün: 1,76 g Verim: %69,2 E.N.: 32-33°C

IR absorpsiyon band frekansları: 2921 (C-H), 2852 (C-H), 1721 (C=O) cm^{-1} ; NMR (60 MHz) kimyasal kayma değerleri ppm. olarak; $\delta = 0,85$ (t, 3, -CH₃); $\delta = 1,22$ [sm, 24, -(CH₂)₁₂-]; $\delta = 3,72-4,33$ [m, 4, (q, 2, -O-CH₂-); (t, 2, -C(=O)-O-CH₂-)]; $\delta = 6,66-7,32$ (m, 2, H₂, H₃); $\delta = 7,32-7,64$ (m, 2, H₁, H₄).

Tetradecil 3-etoksibenzoat (C₂₃H₃₈O₃) için elementel analiz sonuçları:

<u>Element</u>	<u>Hesaplanan (%)</u>	<u>Bulunan (%)</u>
C	76,20	75,76
H	10,57	10,63

Hesaplanan M.A.: 362,53 Bulunan M.A.: 361,90

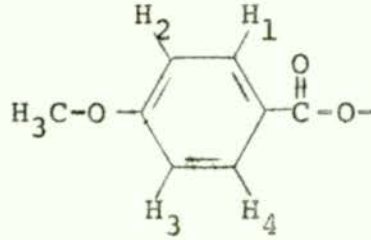
3.2.5. *TETRADESİL 4-METOKSİBENZOAT (V A)*: (I A) bileşiğinin elde edildiği yöntemle çalışılarak 3,35 g (0,01 mol) tetradecil 4-hidroksibenzoatdan 3,03 g ham ürün elde edildi. Tepkimenin 14 saatte tamamlandığı ince tabaka kromatografisi ile yapılan kontroller ile anlaşıldı. Ham üründen 2 g alınarak kloroform-hekzan (80:20) karışımı yürütücü olarak kullanılıp ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı. İnce tabakadan alınan ürün metanolde kristallendirildi. Sonuçta 1,44 g beyaz, katı, saf ürün elde edildi.

Ürün: 1,44 g

Verim: %72

E.N.: 44-46°C

IR absorpsiyon band frekansları: 2920 (C-H), 2852 (C-H), 1716 (C=O) cm^{-1} ; NMR (60 MHz) kimyasal kayma değerleri ppm. olarak; $\delta = 0,83$ (t, 3, $-\text{CH}_3$); $\delta = 1,21$ [sm, 24, $-(\text{CH}_2)_{12}-$]; $\delta = 3,81$ (s, 3, $-\text{O}-\text{CH}_3$); $\delta = 4,17$ (t, 2, $-\text{O}-\text{CH}_2-$); $\delta = 6,68-7,91$ (m, 4, aromatik H); $J_{12} = J_{34} \sim 8\text{Hz}$.



Tetradesil 4-metoksibenzoat ($\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_3$) için elementel analiz sonuçları:

Element	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	75,81	75,43
H	10,41	10,45

Hesaplanan M.A.: 348,51

Bulunan M.A.: 347,89

3.2.6. TETRADESİL 4-ETOKSİBENZOAT (VI A): (II A) bileşiğinin eldesinde uygulanan yöntemle çalışıldı. 20 saat sonunda esterin tamamen ürüne dönüştüğü görüldü. 3,35 g (0,01 mol) tetradesil 4-hidroksibenzoatdan 3,12 g ham ürün elde edildi. Bu ham üründen alınan 2 g metanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. 1,63 g beyaz, katı, saf ürün elde edildi.

Ürün: 1,63

Verim: %81

E.N.: 42-44°C

IR (CCl_4) absorpsiyon band frekansları: 2920 (C-H), 2850 (C-H), 1713 (C=O) cm^{-1} ; NMR (60 MHz) kimyasal kayma değerleri ppm. olarak; $\delta = 0,85$ (t, 3, $-\text{CH}_3$); $\delta = 1,21$ [sm, 24, $-(\text{CH}_2)_{12}-$]; $\delta = 3,65-4,24$

$[m, 4, (q, 2, -O-CH_2-); (t, 2, -\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-CH_2-)]$; $\delta = 6,35-7,66$ (m, 4, aromatik H)
 $J_{12} = J_{34} \sim 8$ Hz.

Tetradecil 4-etoksibenzoat ($C_{23}H_{38}O_3$) için elementel analiz sonuçları:

Element	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	76,19	76,26
H	10,57	10,46

Hesaplanan M.A.: 362,53

Bulunan M.A.: 361,80

3.2.7. HEKZADESİL 2-METOKSİBENZOAT (I B): (I A) bileşiğini elde etmede uygulanan yöntemle çalışıldı. Tepkimeye yaklaşık 56 saat devam edildi. Bu süre sonunda esterin büyük oranda ürüne dönüştüğü görüldü. 3,63 g (0,01 mol) hekzadesil 2-hidroksibenzoatdan 3,20 g ham ürün elde edildi. Bu üründen 2 g alınarak kloroform-hekzan (80:20) karışımı yürütücü olarak kullanılıp ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı. İnce tabakadan alınan ürün metanolde kristallendirildi. Sonuçta 0,96 g beyaz, katı, saf ürün elde edildi.

Ürün: 0,96 g

Verim: %48

E.N.: 35-36°C

IR absorpsiyon band frekansları: 2918 (C-H), 2850 (C-H), 1727 (C=O) cm^{-1} ; NMR (60 MHz) kimyasal kayma değerleri ppm. olarak $\delta = 0,87$ (t, 3, -CH₃); $\delta = 1,27$ [sm, 28, -(CH₂)₁₄-]; $\delta = 3,77$ (s, 3, -O-CH₃); $\delta = 4,16$ (t, 2, -O-CH₂-), $\delta = 6,59-7,06$ (m, 2, H₂, H₄); $\delta = 7,06-7,46$ (m, 1, H₃); $\delta = 7,46-7,79$ (m, 1, H₁)

Hekzadesil 2-metoksibenzoat ($C_{24}H_{40}O_3$) için elementel analiz sonuçları

Element	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	76,55	76,69
H	10,71	10,55

Hesaplanan M.A.: 376,56

Bulunan M.A.: 376,26

3.2.8. HEKZADESİL 2-ETOKSİBENZOAT (II B): (II A) bileşiğini elde etmede uygulanan yöntemle çalışıldı. Tepkimeye yaklaşık 72 saat devam edildi. 3,63 g (0,01 mol) hekzadesil 2-hidroksibenzoatdan 3,00 g ham ürün elde edildi. Bu ham üründen alınan 2 g benzen yürütücü olarak kullanılarak ince tabaka kromatografisiyle saflaştırıldı. İnce tabakadan alınan ürün, daha sonra metanolde ve buz ile soğutularak kristallendirildi. 0,72 g beyaz, katı, saf madde elde edildi.

Ürün: 0,72 g Verim: %35,8 E.N.: 29-31°C

IR absorpsiyon band frekansları: 2918 (C-H), 2848 (C-H); 1726 (C=O) cm^{-1} ; NMR (60 MHz) kimyasal kayma değerleri ppm. olarak $\delta = 0,87$ (t, 3, -CH₃); $\delta = 1,23$ [sm, 28, -(CH₂)₁₄]; $\delta = 3,76-4,27$ [m, 4, (q, 2, -O-CH₂-); (t, 2, -C(=O)-O-CH₂-)]; $\delta = 6,66-7,06$ (m, 2, H₂, H₄); $\delta = 7,06-7,50$ (m, 1, H₃); $\delta = 7,50-7,70$ (m, 1, H₁)

Hekzadesil 2-etoksibenzoat (C₂₅H₄₂O₃) için elementel analiz sonuçları:

Element	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	76,87	76,67
H	10,84	10,58

Hesaplanan M.A.: 390,59

Bulunan M.A.: 390,20

3.2.9. HEKZADESİL 3-METOKSİBENZOAT (III B): (I A) bileşiğinin eldesinde olduğu gibi çalışılarak 3,63 g (0,01 mol) hekzadesil 3-hidroksibenzoatdan 1,62 g ham ürün elde edildi. Reaksiyon 22 saatte tamamlandı. Ham ürün kloroform-hekzan (80:20) karışımında yürütülerek ince tabaka kromatografisiyle saflaştırıldı. Daha sonra metanol yardımıyla ve buz banyosu içinde bekletilerek kristallendirildi. 0,85 g katı halde, beyaz, saf ürün elde edildi.

Ürün: 0,85 g

Verim: %52,5

E.N.: 32-33°C

IR absorpsiyon band frekansları: 2920 (C-H), 2849 (C-H),

1719 (C=O) cm^{-1} ; NMR (60 MHz) kimyasal kayma değerleri ppm. olarak $\delta = 0,87$ (t, 3, -CH₃); $\delta = 1,24$ [sm, 28, -(CH₂)₁₄-]; $\delta = 3,85$ (s, 3, -O-CH₃); $\delta = 4,17$ (t, 2, -O-CH₂-); $\delta = 6,75-7,27$ (m, 2, H₂, H₃) $\delta = 7,27-7,60$ (m, 2, H₁, H₄).

Hekzadesil 3-metoksibenzoat (C₂₄H₄₀O₃) için elementel analiz sonuçları:

Element	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	76,55	76,16
H	10,71	10,35

Hesaplanan M.A.: 376,56

Bulunan M.A.: 376,16

3.2.10. HEKZADESİL 3-ETOKSİBENZOAT (IV B) (II A) bileşiği-

nin eldesindeki gibi çalışılarak 3,63 g (0,01 mol) hekzadesil 3-hidroksibenzoattan 3,47 g ham ürün elde edildi. Tepkimeye 30 saat devam edildi. Bu süre sonunda tüm esterin tamamen ürüne dönüştüğü görüldü. Ham üründen 2 g alınarak kloroform-hekzan (60:40) karışımı yürütücü olarak kullanılıp ince tabaka kromatografisiyle saflaştırıldı. İnce tabakadan alınan ürün metanolde kristallendirildi. Böylece 1,46 g katı halde, beyaz, saf ürün elde edildi.

Ürün: 1,46 g

Verim: %73,2

E.N.: 40-41°C

IR absorpsiyon band frekansları: 2922 (C-H), 2852 (C-H),

1720 (C=O) cm^{-1} ; NMR (60 MHz) kimyasal kayma değerleri ppm. olarak $\delta = 0,85$ (t, 3, -CH₃); $\delta = 1,25$ [sm, 28, -(CH₂)₁₄-]; $\delta = 3,73-4,35$ [m, 4, (q, 2, -O-CH₂-); (t, 2, -C(=O)-O-CH₂-)]; $\delta = 6,78-7,30$ (m, 2, H₂, H₃); $\delta = 7,30-7,64$ (m, 2, H₁, H₄).

Hekzadesil 3-etoksibenzoat ($C_{25}H_{42}O_3$) için elementel analiz

sonuçları:

<u>Element</u>	<u>Hesaplanan (%)</u>	<u>Bulunan (%)</u>
C	76,87	76,28
H	10,84	10,55

Hesaplanan M.A.: 390,59

Bulunan M.A.: 389,81

3.2.11. HEKZADESİL 4-METOKSİBENZOAT (V B): (I A) bileşiğinin eldesinde olduğu gibi çalışılarak 3,63 g (0,01 mol) hekzadesil 4-hidroksibenzoatdan 2,50 g ham ürün elde edildi. Tepkime 16 saatte tamamlandı. Ham üründen 2 g alınarak hekzan-eter (80:20) karışımı yürütücü olarak kullanılıp ince tabaka kromatografisiyle saflaştırıldı. İnce tabakadan alınan ürün metanolde kristallendirildi. 1,40 g beyaz, katı, saf ürün elde edildi.

Ürün: 1,40 g

Verim: %69

E.N.: 53-54°C

IR absorpsiyon band frekansları: 2918 (C-H), 2850 (C-H), 1716 (C=O) cm^{-1} ; NMR (60 MHz) kimyasal kayma değerleri ppm. olarak $\delta = 0,81$ (t, 3, -CH₃); $\delta = 1,21$ [sm, 28, -(CH₂)₁₄]; $\delta = 3,72$ (s, 3, -O-CH₃); $\delta = 4,09$ (t, 2, -O-CH₂-); $\delta = 6,59-7,91$ (m, 4, aromatik H); $J_{12} = J_{34} \sim 8,5$ Hz.

Hekzadesil 4-metoksibenzoat ($C_{24}H_{40}O_3$) için elementel analiz

sonuçları:

<u>Element</u>	<u>Hesaplanan (%)</u>	<u>Bulunan (%)</u>
C	76,55	76,69
H	10,71	11,04

Hesaplanan M.A.: 376,56

Bulunan M.A.: 376,08

3.2.12. HEKZADESİL 4-ETOKSİBENZOAT (VI B): (II A) bileşiğinin eldesinde olduğu gibi çalışılarak 3,63 g (0,01 mol) hekzadesil

4-hidroksibenzoatdan 2,95 g ham ürün elde edildi. Tepkimeye 22 saat devam edildi. Ham üründen 2 g alınarak ince tabakalara uygulandı. Yürütücü olarak kloroform-hekzan (80:20) karışımı kullanıldı. İnce tabakalarda ayrılan bileşik metanolde kristallendirildi. Sonuçta 1,76 g beyaz, katı, saf ürün elde edildi.

Ürün: 1,76 g

Verim: %51

E.N.: 48-49°C

IR absorpsiyon band frekansları: 2918 (C-H), 2850 (C-H), 1712 (C=O) cm^{-1} ; NMR (60 MHz) kimyasal kayma değerleri ppm. olarak $\delta = 0,83$ (t, 3, -CH₃); $\delta = 1,22$ [sm, 28, -(CH₂)₁₄]; $\delta = 3,70-4,32$ [m, 4, (q, 2, -O-CH₂-); (t, 2, -^OC-O-CH₂-)]; $\delta = 6,56-7,97$ (m, 4, aromatik H); $J_{12} = J_{34} \sim 8,4$ Hz.

Hekzadesil 4-etoksibenzoat (C₂₅H₄₂O₃) için elementel analiz sonuçları:

Element	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	76,87	77,13
H	10,34	10,85

Hesaplanan M.A.: 390,59

Bulunan M.A.: 390,20

3.2.13. OKTADESİL 2-METOKSİBENZOAT (I C): (I A) bileşiğinin eldesinde olduğu gibi çalışıldı. Tepkimeye 56 saat devam edildiğinde esterin büyük oranda ürüne dönüştüğü görüldü. 3,91 g (0,01 mol) oktadesil 2-hidroksibenzoat ile çalışılarak 3,16 g ham ürün elde edildi. Bu üründen 2 g alınıp kloroform-hekzan (60:40) karışımı yürütücü olarak kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı. Metanolde kristallendirildi. 0,84 g katı halde, beyaz, saf madde elde edildi.

Ürün: 3,16 g

Verim: %42

E.N.: 45-47°C

IR absorpsiyon band frekansları: 2917 (C-H), 2853 (C-H), 1726 (C=O) cm^{-1} ; NMR (60 MHz) kimyasal kayma değerleri ppm. olarak $\delta = 0,83$ (t, 3, -CH₃); $\delta = 1,23$ [sm, 32, -(CH₂)₁₆]; $\delta = 3,72$ (s, 3, -O-CH₃); $\delta = 4,04$ (t, 2, -O-CH₂-); $\delta = 6,41-6,84$ (m, 2, H₂, H₄); $\delta = 6,84-7,21$ (m, 1, H₃); $\delta = 7,21-7,51$ (m, 1, H₁).

Oktadesil 2-metoksibenzoat (C₂₆H₄₄O₃) için elementel analiz sonuçları:

Element	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	77,18	76,67
H	10,96	10,22

Hesaplanan M.A.: 404,61

Bulunan M.A.: 404,21

3.2.14. OKTADESİL 2-ETOKSİBENZOAT (II C): (II A) bileşiğinin eldesinde olduğu gibi çalışıldı. Tepkimeye 72 saat devam edildi. 3,91 g (0,01 mol) oktadesil 2-hidroksibenzoat ile çalışılarak 3,73 g ürün elde edildi. Bu üründen alınan 2 g kloroform-hekzan (50:50) karışımı yürütücü olarak kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı. Elde edilen saf ürün metanolde kristallendirildi. Sonuçta 0,64 g saf, beyaz katı ürün elde edildi.

Ürün: 0,64 g

Verim: %32

E.N.: 35-36°C

IR absorpsiyon band frekansları: 2920 (C-H), 2850 (C-H), 1728 (C=O) cm^{-1} ; NMR (60 MHz) kimyasal kayma değerleri ppm. olarak $\delta = 0,82$ (t, 3, -CH₃); $\delta = 1,22$ [sm, 32, -(CH₂)₁₆]; $\delta = 3,68-4,25$ [m, 4, (q, 2, -O-CH₂-); (t, 2, -C(=O)-O-CH₂-)]; $\delta = 6,47-6,86$ (m, 2, H₂, H₄); $\delta = 6,86-7,30$ (m, 1, H₃); $\delta = 7,30-7,50$ (m, 1, H₁).

Oktadesil 2-etoksibenzoat (C₂₇H₄₆O₃) için elementel analiz sonuçları:

<u>Element</u>	<u>Hesaplanan (%)</u>	<u>Bulunan (%)</u>
C	77,46	76,92
H	11,08	10,93

Hesaplanan M.A.: 418,64

Bulunan M.A.: 418,11

3.2.15. OKTADESİL 3-METOKSİBENZOAT (III C): (I A) bileşiğinin elde edildiği yöntemle çalışıldı. Tepkimeye 24 saat devam edildi. 0,01 mol ester ile çalışılarak, 3,40 g ham ürün elde edildi. Bu üründen alınan 2 g silikagel (Kieselgel 40: 0,063-0,20 mm) kolonundan CHCl_3 ile geçirilerek saflaştırıldı. Buradan elde edilen ürün daha sonra metanolde kristallendirildi. Sonuçta 1,41 g beyaz, katı, saf ürün elde edildi.

Ürün: 1,41 g

Verim: %70

E.N.: 41-42°C

IR absorpsiyon band frekansları: 2908 (C-H), 2854 (C-H), 1720 (C=O) cm^{-1} ; NMR (60 MHz) kimyasal kayma değerleri ppm. olarak $\delta = 0,88$ (t, 3, - CH_3); $\delta = 1,29$ [sm, 32, -(CH_2)₁₆]; $\delta = 3,80$ (s, 3, -O- CH_3); $\delta = 4,26$ (t, 2, -O- CH_2 -); $\delta = 6,82-7,30$ (m, 2, H_2, H_3); $\delta = 7,30-7,72$ (m, 2, H_1, H_4).

Oktadesil 3-metoksibenzoat ($\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_3$) için elementel analiz sonuçları:

<u>Element</u>	<u>Hesaplanan (%)</u>	<u>Bulunan (%)</u>
C	77,18	76,80
H	10,96	10,64

Hesaplanan M.A.: 404,61

Bulunan M.A.: 403,90

3.2.16. OKTADESİL 3-ETOKSİBENZOAT (IV C): (II A) bileşiğinin elde edildiği yöntemle çalışıldı. Tepkime 32 saat sonra tamamlandı. 3,91 g (0,01 mol) oktadesil 3-hidroksibenzoatdan 3,43 g ham

ürün elde edildi. Ham üründen alınan 2 g kloroform-hekzan (60:40) karışımı yürütücü olarak kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı. Böylece elde edilen ürün metanolde kristallendirildi. Sonuçta 1,3 g beyaz, katı, saf ürün elde edildi.

Ürün: 1,3 g

Verim: %65

E.N.: 45-46°C

IR absorpsiyon band frekansları: 2924 (C-H), 2853 (C-H), 1720 (C=O) cm^{-1} ; NMR (60 MHz) kimyasal kayma değerleri ppm. olarak $\delta = 0,87$ (t, 3, -CH₃); $\delta = 1,24$ [sm, 32, -(CH₂)₁₆]; $\delta = 3,72-4,34$ [m, 4, (q, 2, -O-CH₂-); (t, 2, -C(=O)-O-CH₂-)]; $\delta = 6,74-7,22$ (m, 2, H₂, H₃); $\delta = 7,22-7,57$ (m, 2, H₁, H₄).

Oktadesil 3-etoksibenzoat (C₂₇H₄₆O₃) için elementel analiz sonuçları:

Element	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	77,46	77,15
H	11,08	11,05
Hesaplanan M.A.: 418,64		Bulunan M.A.: 418,04

3.2.17. OKTADESİL 4-METOKSİBENZOAT (V C): (I A) bileşiğini elde etmede uygulanan yöntemle çalışıldı. Tepkime 12 saat sonra tamamlandı. 3,91 g (0,01 mol) oktadesil 4-hidroksibenzoatdan 2,85 g ham oktadesil 4-metoksibenzoat elde edildi. Bu üründen alınan 2 g silikagel kolonundan benzen ile geçirilerek saflaştırıldı. Kolondan alınan ürün metanolde kristallendirildi. Sonuçta 1,42 g saf, katı, beyaz ürün elde edildi.

Ürün: 1,42 g

Verim: %50

E.N.: 55-56°C

IR absorpsiyon band frekansları: 2920 (C-H), 2853 (C-H), 1715 (C=O) cm^{-1} ; NMR (60 MHz) kimyasal kayma değerleri ppm. olarak

$\delta = 0,86$ (t, 3, -CH₃); $\delta = 1,26$ [sm, 32, -(CH₂)₁₆-]; $\delta = 3,78$ (s, 3, -O-CH₃);
 $\delta = 4,18$ (t, 2, -O-CH₂-); $\delta = 6,68-8,14$ (m, 4, aromatik H); $J_{12} = J_{34} \sim 9$ Hz.

Oktadesil 4-metoksibenzoat (C₂₆H₄₄O₃) için elementel analiz sonuçları:

Element	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	77,18	77,03
H	10,96	11,05

Hesaplanan M.A.: 404,61

Bulunan M.A.: 404,42

3.2.18. OKTADESİL 4-ETOKSİBENZOAT (VI C): (II A) bileşiğini elde etmede uygulanan yöntemle çalışılarak 3,91 g (0,01 mol) oktadesil 4-hidroksibenzoatdan 3,35 g ham ürün elde edildi. Bu üründen alınan 2 g silikagel kolonundan hekzan-eter (85:15) karışımıyla geçirilerek saflaştırıldı. Buradan elde edilen ürün metanolde kristallendirildi. Sonuçta 1,23 g beyaz, katı, saf ürün elde edildi.

Ürün: 1,23 g

Verim: %61,4

E.N.: 52-53°C

IR absorpsiyon band frekansları: 2919 (C-H), 2848 (C-H), 1716 (C=O) cm⁻¹; NMR (60 MHz) kimyasal kayma değerleri ppm. olarak $\delta = 0,82$ (t, 3, -CH₃); $\delta = 1,21$ [sm, 32, -(CH₂)₁₆-]; $\delta = 3,70-4,30$ [m, 4, (q, 2, -O-CH₂-); (t, 2, -C(=O)-O-CH₂-)]; $\delta = 6,56-7,97$ (m, 4, aromatik H); $J_{12} = J_{34} \sim 8,2$ Hz.

Oktadesil 4-etoksibenzoat (C₂₇H₄₆O₃) için elementel analiz sonuçları:

Element	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	77,46	77,01
H	11,08	11,13

Hesaplanan M.A.: 418,64

Bulunan M.A.: 417,87

B Ö L Ü M - 4

S O N U Ç v e T A R T I Ş M A

2-,3- ve 4-Hidroksibenzoik asitlerin tetradecil, hegzadesil ve oktadesil esterlerinin O-metil ve O-etil türevlerinin elde edilmesinden önce, bu asitlerin tetradecil, hegzadesil ve oktadesil esterleri elde edilmiştir. Hekzadesil ve oktadesil 2-,3- ve 4-Hidroksibenzoatlar daha önce UYAR tarafından Schotten-Baumann yöntemi ile elde edilmiştir¹⁰. Bu çalışmada ise, elde edilen esterlerin hepsi için, Dean-Stark cihazı kullanılarak, azeotropik destilasyonla esterleştirme yönteminden faydalanılmıştır. Daha sonra, bu bileşiklerin, fenolik hidroksil gruplarının Williamson eter sentezi yöntemi ile O-metillenmesi ve O-etillenmesi ile 18 tane yeni bileşik elde edilmiştir.

Alkil fenil eterlerin sentezinde, en çok kullanılan yöntemler başlıca iki bölümde toplanabilir. Yöntemlerden birisi fenolun, diğeri ise fenolden türeyen fenoksit iyonunun alkillenmesini içerir²³. Fenolun sulu NaOH li ortamda, dialkil sulfatla etkileştirilmesi, hem fenoksit iyonunun oluşmasını ve hemde sulu çözelti içinde fenoksit iyonunun alkillenmesini sağlar⁴. Bu yolla eterler genellikle çok yüksek verimlerle elde edilir. Ancak O-alkillemede başlangıç maddesi olarak kullanılan esterler bazik koşullarda hidroliz olacağından bu yöntem kullanılmadı¹⁷. Alkilleme reaktifi olarak diğer bazı bilinen alkil halojenürlerin kullanılmasında, işlemin organik çözücüler içinde yapılması gerekmektedir²³. Fenoksit iyonu, benzen, toluen, dioksan gibi çözücülerde, sodyum amit, sodyum hidrür ve sodyum gibi bazların fenolle etkileşmesiyle oluşur, sonra aynı çözücü içinde uygun alkil halojenür ile alkilleme gerçekleşir.

O-alkillenmiş ürünler yanında C-alkillenmiş yan ürünlerin oluşmasını önlemek için uygun bir çözücü bulmak gerekirse de, bu yöntemde oldukça elverişlidir^{24,25}.

Fenollerin DMF içinde K_2CO_3 beraberinde, dialkil sulfatlarla veya alkil tosilatlarla etkileştirilmesinden de, alkil fenil eterler yüksek verimlerle elde edilmektedir²⁶.

Williamson eter sentezleme yöntemiyle, alkil fenil eterler %40 dan %80 e kadar değişen verimlerle elde edilmektedir. Bu yöntemde çözücü olarak asetonun, özellikle dimetilsülfoksidin kullanılması, oksijen alkilasyon ürünü olan fenolik eterlerin oldukça yüksek verimlerle eldesini sağlamaktadır²⁷.

Fenoksit iyonunun oluşmasını gerekmeden, fenollerin fenolik eterlere dönüşmesini sağlayan diğer bazı yöntemler vardır. Bunların içinde diazometanla doğrudan alkillenmeyle, metil eterlerin sentezi en çok kullanılanıdır¹⁰. Fakat bu yöntemin tehlikeli bazı özellikleri vardır²⁸. Keza O-alkilleme aracı olarak trialkiloksonyum tuzları, alkil ortokarbonat esterleri kullanılabildiği gibi^{8,9}, fenolun disikloheksilkarbodiimit ortamında alkollerle etkileştirilmesinden de alkil aril eterler elde edilebilmektedir¹¹.

Bu çalışmada, oksijen alkilasyonu ile alkil 2-,3- ve 4-alkoksi benzoatların sentezi alkil halojenürler vasıtasıyla yapılmıştır. Çözücü olarak kullanılan aseton, kısmen dipolar ve aprotik özelliği nedeniyle oksijen alkilasyonunun verimini arttırmaktadır²⁷. Fenoksit iyonu konsantrasyonunun düşükçe olduğu, O-alkilleme tepkimelerinde asetonlu ortamda, potasyum fenoksidin O-alkillenmesi, sodyum fenoksidinkinden daha hızlı olmaktadır²⁹. Bu amaçla K_2CO_3 kullanılmıştır.

2-,3-,4-Hidroksibenzoik asit esterlerinin O-etilleme tepki-

meleri, O-metilleme tepkimelerinden daha uzun sürmektedir. Bu durum etil grubunda, metil grubuna göre sterik engellemenin olması ve metilleme tepkimelerinde kullanılan metil iyodürdeki iyodürün, etillemede kullanılan etil bromürdeki bromürden daha iyi "ayrılan grup" olması ile açıklanabilir³⁰.

Elde edilen alkil o-alkoksibenzoat bileşiklerinde verim, alkil p- ve m-alkoksibenzoat bileşiklerine göre daha düşüktür. Alkil o-etoksibenzoat bileşiklerindeki verim ise, alkil o-metoksibenzoat bileşiklerinden daha düşüktür.

Bu çalışmada elde edilen alkil 2-,3-,4-alkoksibenzoat bileşiklerinin verimleri cetvel 3.1. de verilmiştir.

Cetvel 3.1. Alkil 2-,3-,4-alkoksibenzoatların verimleri

Bileşiğin adı	% Verim	Bileşiğin adı	% Verim
Tetradecil 2-metoksibenzoat	53,1	Tetradecil 2-etoksibenzoat	46,4
Tetradecil 3-metoksibenzoat	76,2	Tetradecil 3-etoksibenzoat	69,2
Tetradecil 4-metoksibenzoat	72	Tetradecil 4-etoksibenzoat	81
Hekzadesil 2-metoksibenzoat	48	Hekzadesil 2-etoksibenzoat	35,8
Hekzadesil 3-metoksibenzoat	52,5	Hekzadesil 3-etoksibenzoat	73,2
Hekzadesil 4-metoksibenzoat	69	Hekzadesil 4-etoksibenzoat	51
Oktadesil 2-metoksibenzoat	42	Oktadesil 2-etoksibenzoat	32
Oktadesil 3-metoksibenzoat	70	Oktadesil 3-etoksibenzoat	65
Oktadesil 4-metoksibenzoat	50	Oktadesil 4-etoksibenzoat	61,4

Elde edilmiş olan alkil 2-,3-,4-alkoksibenzoatlar, eter, CHCl_3 , CCl_4 , aseton, petrol eteri, n-hekzan ve THF da tamamen çözünürler. DMSO de metoksi bileşikleri çözünür ise de, etoksi bileşik-

leri çözünmez. Hekzadesil 2-etoksibenzoat, hekzadesil 3-metoksibenzoat, tetradecil 2-metoksibenzoat, tetradecil 3-metoksibenzoat hariç, elde edilen diğer bütün bileşikler metanolde kristallenmektedir. Bu bileşikler ise, metanolde soğukta kristallenmektedir.

Alkil 2-,3-,4-etoksibenzoat bileşiklerinin erime noktaları o-bileşiklerinden p-bileşiklerine doğru gidildikçe ve ester grubundaki alkil zinciri büyüdükçe yükselmektedir. Alkil 2-,3-,4-metoksibenzoat bileşiklerinin erime noktaları ise ester grubundaki alkil zinciri büyüdükçe artmaktadır. Yalnız aynı ester grubunu taşıyan alkil 2-,3-,4-metoksibenzoatlarda p-bileşiklerinin erime noktaları o-bileşiklerinden, o-bileşiklerinin erime noktaları ise m-bileşiklerinden daha büyüktür.

Bu çalışmada elde edilen alkil 2-,3-,4-alkoksibenzoatların erime noktaları cetvel 3.2.de verilmiştir.

Cetvel 3.2. Alkil 2-,3-,4-alkoksibenzoatların erime noktaları

Bileşiğin adı	E.N. (°C)	Bileşiğin adı	E.N. (°C)
Tetradecil 2-metoksibenzoat	26-27	Tetradecil 2-etoksibenzoat	16-17
Tetradecil 3-metoksibenzoat	24-25	Tetradecil 3-etoksibenzoat	32-33
Tetradecil 4-metoksibenzoat	44-46	Tetradecil 4-etoksibenzoat	42-44
Hekzadesil 2-metoksibenzoat	35-36	Hekzadesil 2-etoksibenzoat	29-31
Hekzadesil 3-metoksibenzoat	32-33	Hekzadesil 3-etoksibenzoat	40-41
Hekzadesil 4-metoksibenzoat	53-54	Hekzadesil 4-etoksibenzoat	48-49
Oktadesil 2-metoksibenzoat	45-47	Oktadesil 2-etoksibenzoat	35-36
Oktadesil 3-metoksibenzoat	41-42	Oktadesil 3-etoksibenzoat	45-46
Oktadesil 4-metoksibenzoat	55-56	Oktadesil 4-etoksibenzoat	52-53

Alkil 2-,3-,4-alkoksibenzoatların IR spektrumlarının incelenmesinde; parmakizi bölgesi dışında kalan bölgede başlıca

3100-2850 cm^{-1} ve 1710-1730 cm^{-1} arasında iki band grubu gözlenmektedir (Ek-I, şekil 1-18). Bu bölgede 3100-3000 cm^{-1} arasında aromatik C-H, 2850-2925 cm^{-1} arasında ise alifatik C-H gerilme titreşimleri bulunmaktadır. Bu banddaki yarılma C-H titreşimlerinin simetrik ve asimetrik olmasından ileri gelmektedir. Yarılma sonucu oluşan ikincil bandlardan, büyük frekanslı olanı asimetrik C-H, diğeri ise simetrik C-H titreşim bandıdır^{31,32,33,34}.

1710-1730 cm^{-1} arasında çıkan ikinci belirgin band, C=O gerilme bandıdır^{31,32,33,34}. o-Alkoksibenzoat bileşiklerinde bu bandda görülen yarılmanın veya band genişlemesinin konformasyon izomerlerinden ileri geldiği sanılmaktadır^{34,35} (Ek-I, şekil:1,2,7,8,13,14).

Aromatik halkaya bağlı alkoksi grubunun gerilme band frekansları kaynaklarda 1310-1210 cm^{-1} aralığında asimetrik ve 1050-1010 cm^{-1} aralığında simetrik gerilme titreşimleri olarak verilmektedir^{31,32,33,34,35}. Alkil 2-,3-,4-alkoksibenzoatların IR spektrumlarında bu bölgelerde belirgin olarak bu bandlar gözlenmektedir. Fakat aynı bölgede, molekülün ester kısmına ($\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{-O-C-}$) ait asimetrik ve simetrik iki gerilme titreşimi de vardır^{31,32,33,34}. Ayrıca aromatik C=C gerilme titreşimleri, -CH_3 grubu için asimetrik ve simetrik eğilme titreşimleri ve $\text{-CH}_2\text{-}$ grupları için eğilme titreşimleri de bu bölgede bulunabilmektedir^{33,34,35}.

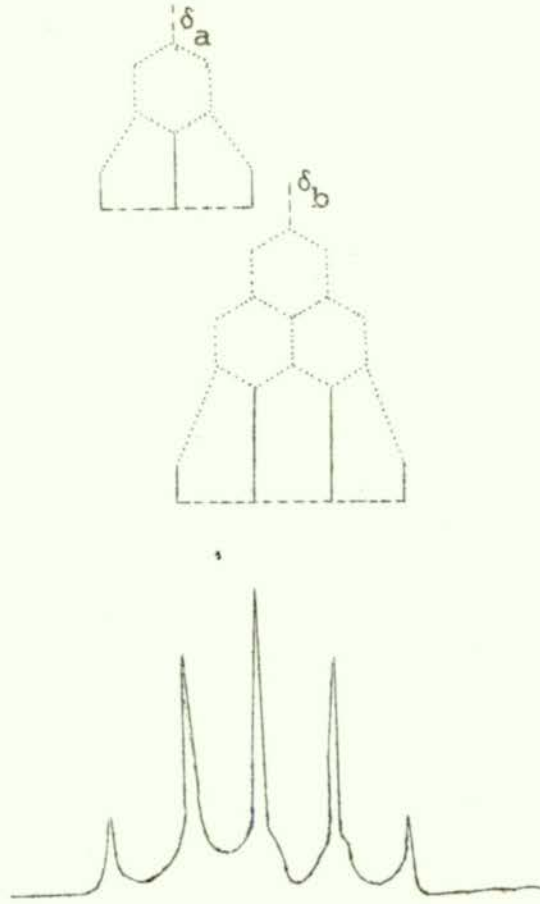
Alkil 2-,3-,4-alkoksibenzoatların NMR spektrumları incelendiğinde; (Ek-II, şekil 19-36) ester grubunun alkil zincirinin ucundaki -CH_3 hidrojenlerinin komşu iki hidrojenle etkileşerek 0,8-0,9 ppm. aralarında bir triplet verdikleri görülmektedir. 1,20-1,30 ppm. arasında, aslında birçok multiplerin üstüste gelmesinden dolayı geniş bir singlet (broad singlet) olarak gözüken $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ pikleri çıkmaktadır. Alkil 2-,3-,4-etoksibenzoatlarda, etoksi grubundaki -CH_3

hidrojenleri, komşu $-O-CH_2-$ hidrojenleri ile etkileşerek bir triplet oluşturmakla ve bu triplet oksijenin indüktif etkisi ile $-(CH_2)_n-$ hidrojenlerinden biraz daha aşağı alana kaymaktadır. 1,3 ppm. civarında oluşan bu tripletler, $-(CH_2)_n-$ hidrojenlerinin multipliği ile karışmaktadır^{36,37,38,39}.

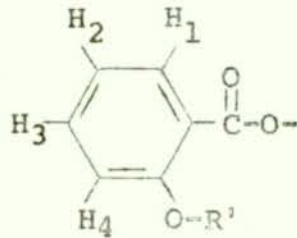
Alkil 2-,3-,4-metoksibenzoatlarda; 3,7-3,9 ppm. aralığında metoksi grubunun hidrojenleri keskin bir singlet oluşturmaktadır. Bu bileşiklerde karbonil grubuna bağlı $-O-CH_2-$ hidrojenleri ise, karbonil grubunun indüktif etkisi ile metoksi grubu hidrojenlerinden biraz daha aşağı alana kaymakta ve komşu iki hidrojenle etkileşerek 4,0-4,3 ppm. aralığında bir triplet vermektedirler^{36,37,38}.

Alkil 2-,3-,4-etoksibenzoatlarda; $\delta = 3,65-4,35$ ppm. aralığında bir multipliği gözlenmektedir^{36,39}. Bu multipliği etoksi grubundaki $-O-CH_2-$ hidrojenlerinin, komşu üç hidrojenle etkileşerek oluşturdıkları kuartet ile ester grubundaki $-O-CH_2-$ hidrojenlerinin, komşu iki hidrojenle etkileşerek oluşturdıkları tripletin birarada bulunmasından ileri gelmektedir. Alkil 2-,3-,4-etoksibenzoatlarda karbonil grubuna bağlı $-O-CH_2-$ hidrojenlerine H_a , etoksi grubundaki $-O-CH_2-$ hidrojenlerine H_b dersek, karbonil grubunun indüktif etkisi ile H_a hidrojenlerinin oluşturduğu triplet, H_b hidrojenlerinin oluşturduğu kuartetden daha aşağı alanda bulunmaktadır^{36,37,38}.

Alkil 2-,3-,4-etoksibenzoatların NMR spektrumları incelendiğinde, H_a hidrojenlerinin kimyasal kaymasının, H_b hidrojenlerinin kimyasal kaymasından 0,14-0,20 ppm. daha aşağı alanda bulunduğu görülmektedir. Buda kaynaklarda verilen değerlerle uyum sağlamaktadır^{36,37}.



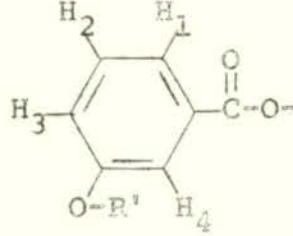
Alkil 2-alkoksibenzoatlarda, aromatik hidrojenler bir ABCD düzeni oluşturduğundan $\delta = 6,41-7,80$ ppm. aralığında üç ayrı multiplet verirler³⁸. Bunlardan $\delta = 7,21-7,80$ ppm. aralığında gözlenen multiplet, karbonil grubuna o- durumunda olan ve bu nedenle en fazla etkilenen H_1 hidrojenine aittir.



$\delta = 6,84-7,50$ ppm. aralığında multiplet ise H_3 hidrojenine aittir. Karbonil grubu mezometrik etkiyle H_3 hidrojeninde elektron yoğunluğunu azaltmaktadır. H_1 ve H_3 hidrojenlerinin kimyasal kayması üzerine, karbonil grubu alkoksi grubundan daha etkili olmaktadır. H_2 , H_4 hidrojenleri karbonil ve alkoksi gruplarının etkisiyle daha

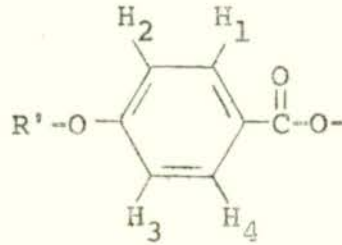
fazla perdelenmekte ve $\delta = 6,41-7,10$ ppm. aralığında bir multiplet oluşturmaktadır.

Alkil 3-alkoksibenzoatlarda, aromatik hidrojenler ABCD düzeni oluşturarak, $\delta = 6,66-7,72$ ppm. aralığında iki ayrı multiplet verirler³⁸.



$\delta = 7,22-7,72$ ppm. aralığındaki multiplet karbonil grubuna o- durumunda olan ve bu grubun indüktif, mezomerik etkisiyle daha az perdelenen H_1 ve H_4 hidrojenlerine aittir. $\delta = 6,66-7,35$ ppm. aralığındaki ikinci multiplet H_2 , H_3 hidrojenlerine aittir. Alkoks grubunun mezomerik etkisiyle H_3 hidrojeni daha fazla perdeleniğinden, H_3 hidrojeni H_2 hidrojeninden daha yukarı alana kaymaktadır⁴⁰.

Alkil 4-alkoksibenzoatlarda, aromatik hidrojenlerin kimyasal kaymaları farklı olduğundan, (simetrik) $AA'XX'$ düzeni oluştururlar^{36,37,38}.



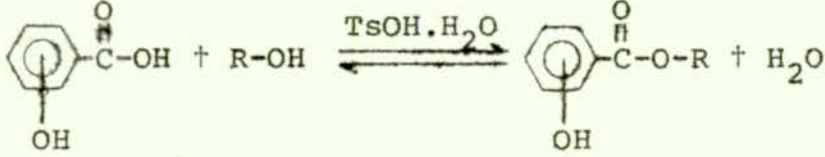
Spektrum basit olarak, $\delta = 6,35-8,14$ ppm. aralığında iki ayrı dublet görünümündedir. Bunlardan aşağı alanda gözlenen pik grupları karbonil grubuna o- durumunda olan hidrojenlere, yukarı alanda gözlenen pik grupları ise alkoks grubuna o- durumunda olan hidrojenlere aittir. H_1 ile H_2 ve H_3 ile H_4 hidrojenleri arasındaki etkileşme sabitleri yaklaşık olarak verilmiş olup, 8-9 Hz. aralığında de-

şismektedir^{36,37}. Gözlenen tüm bu kimyasal kayma ve etkileşme sabiti değerleri kaynaklarda verilenlerle tam bir uygunluk göstermektedir³⁷.

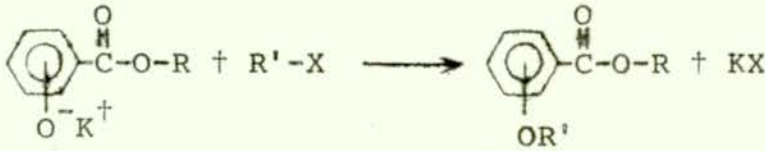
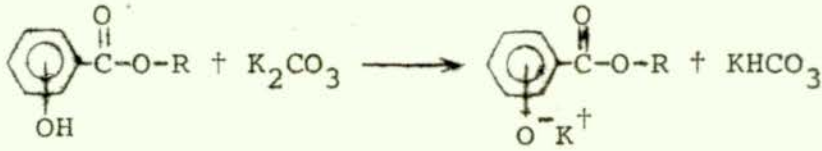
Sonuç olarak, IR absorpsiyon band frekansları, NMR kimyasal kayma değerleri, molekül ağırlığı tayini ve elementel analizlerden bulunan değerler, elde edilen bileşiklerin sentez edilmek istenen alkil 2-,3- ve 4-alkoksibenzoatlar olduğunu göstermektedir.

Ö Z E T

Bu çalışmada, önce 2-,3- ve 4-hidroksibenzoik asitler, tetradekanol, hekzadekanol ve oktadekanol ile ksilenli ortamda, p-toluensulfonik asit katalizörlüğünde, azeotropik destilasyon yöntemine göre etkileştirildi. 2-,3- ve 4-hidroksibenzoik asitlerin tetradesil, hekzadesil ve oktadesil esterleri sentez edildi. Burada genel reaksiyon denklemi şudur;



Daha sonra sentez edilen bu esterler, asetonlu ortamda, K_2CO_3 beraberliğinde, metil iyodür ve etil bromür ile Williamson yöntemine göre etkileştirildi. O-alkilleme tepkimelerinin sonucu olarak istenen ürünler aşağıdaki denklemlere göre elde edildi.

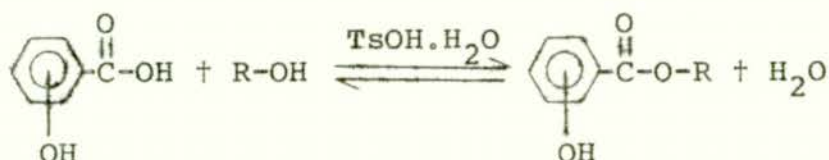


Elde edilen alkil 2-,3-,4-alkoksibenzoatlar kristallendirme, kolon veya ince tabaka kromatografisiyle saflaştırıldı.

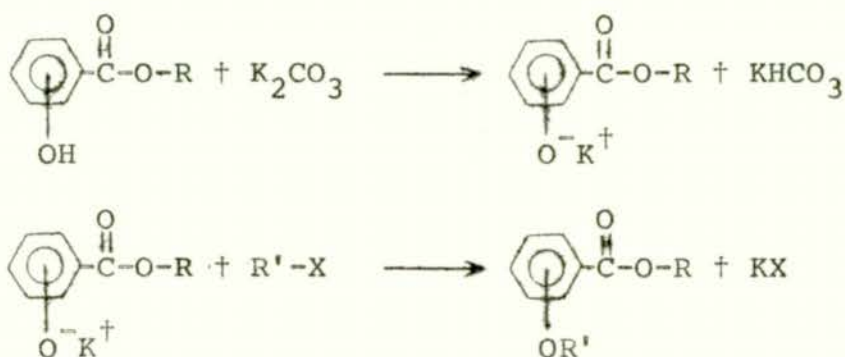
Saf alkil 2-,3-,4-alkoksibenzoatların erime noktaları ve molekül ağırlıkları tayin edildi. Elementel analizleri yapıldı. IR ve NMR spektrumları analiz edilerek bileşiklerin kimyasal yapıları belirlendi. Yapılan tayinler, elementel analiz sonuçları ve alınan spektrumlarla bu çalışmada 18 tane yeni bileşik elde edildiği sonucuna varıldı.

S U M M A R Y

In this work, firstly, the 2-,3- and 4-Hydroxybenzoic acids were reacted with the tetradecyl, hexadecyl and octadecyl alcohols by means of azeotropic distillation in which xylene is used as solvent and p-toluenesulphonic acid as catalyst. Tetradecyl, hexadecyl and octadecyl esters of the above mentioned acids have been synthesized. Here, the general reaction equation is.



Later, these esters were refluxed with excess of alkyl halides, using anhydrous potassium carbonate as base and acetone as solvent according to Williamson synthesis. As the result of O-alkylations, the desired products have been obtained according to the following equations.



These products have been purified by crystallization, column or thin-layer chromatography, (TLC)

Melting points and molecular weights of these purified products have been determined. Elemental analysis were also performed. The molecular structures were established by means of IR and NMR data. As result of this work, 18 new compounds have been synthesized.

K A Y N A K L A R

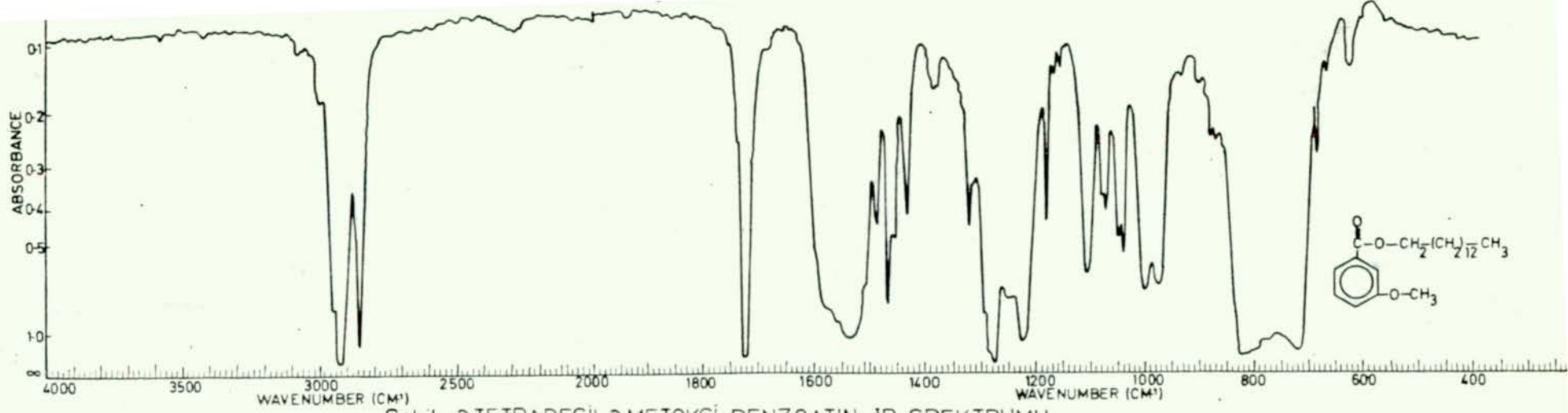
- 1- BARTZ, Q.R., MILLER, R.F.; J.Am.Chem.Soc., 57, 371, (1935)
- 2- VAUGHN, T.H., VOGT, R.R., NIEUWLAND, J.A.; J.Am.Chem.Soc. 57, 510, (1935)
- 3- BASS, S.L., VAN DUZEE, E.M.; Dow Chemical Co.U.S. 2, 154, 598, Apr.18 (1939)
- 4- HIERS, G.S., HAGER, F.D.; "Org.Syn.Coll.Vol.1., 58,(1941)
- 5- LAUER, W.M., LABRIOLA, R.,; J.Am.Chem.Soc., 67, 1254,(1945)
- 6- OLSON, W.T., HIPSHER, H.F., BUESS, C.M.; J.Am.Chem.Soc., 69, 2451, (1947)
- 7- BRIEGER, G., HACHEY, D., NESTRICK, T.; J.Chem.Eng.Data, 13, 581, (1968)
- 8- MEERWEIN, V.H., HINZ, G., HOFMANN, P.; J.prakt.Chem., 147, 257, (1937)
- 9- SMITH, B., Acta Chem.Scand., 10, 1006, (1956)
- 10- NEEMAN, M., CASERIO, M.C., ROBERTS, J.D.; Tetrahedron. 6,36,(1959)
- 11- VOWINKEL, E.; Angew.Chem.Int.Ed.Eng. 2, 218,(1963)
- 12- VOGEL, A.I.; Practical Organic Chemistry, Third Edition.London, 1956, 792
- 13- UYAR, T.; Hidroksi Benzoik Asitlerin Bazı Yağ Alkolleriyle Meydana Getirdiği Esterlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi. Atatürk Univ. Fen Fak. Erzurum, 1971 (Doktora Tezi)
- 14- VAN DER KERK, G.J.M., VERBEEK, J.H.; Rec.trav.chim.Pays-Bas, 70, 277,(1951)
- 15- FIESER, L., FIESER, M.; Reagents for Organic Synthesis John Wiley, New York, 1967, 1172
- 16- ERDİK, E. Denel Organik Kimya, Ankara, 1978, 47
- 17- ALLINGER, N.L., et al.; Organic Chemistry,Worth Publishers Inc. New York, 1971, 528-529, 533-535
- 18- ALLINGER, N.L., et al.; Organic Chemistry, Worth Publishers Inc. New York, 1971, 437-438

- 19- ALLEN, C.F.H., GATES, J.M.; Org. Syn.Coll.Vol. 3. 140, (1955)
- 20- ÖZKAN, R.; Mono-Halojen Benzoik Asitlerin Bazı Yağ Alkolleriyle Meydana Getirdiği Esterlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Atatürk Üni. T.B. ve Y.D.Y.Okulu, Erzurum, 1976 (Doktora Tezi)
- 21- BERKEM, A.R.; Modern Fizikokimya, İst.Üni. Yayınları, 1972, 295
- 22- MARMOR, S.; Laboratory Guide For Organic Chemistry, D.C. Heath and Co., Boston, 1964, 149-154
- 23- McKILLOP, A., FIAUD, J.C.; Tetrahedron 30, 1379, (1974)
- 24- WENKERT, E., YOUSSEFYEH, R.D., LEWIS, R.G.; J.Am.Chem.Soc., 82, 4675, (1960)
- 25- KORNBLUM, N., SELTZER, R., HABERFIELD, P.; J.Am.Chem.Soc., 85, 1148, (1963)
- 26- PAILER, M., BERGTHALLER, P., Monatsh.Chem.99, 103, (1968)
- 27- PEARSON, D.E., BUEHLER, C.A., Survey of Organic Synthesis, Wiley.Interscience, New York, 1970, 285-302
- 28- ERDİK, E.; Denel Organik Kimya, Ankara, 1978, 578
- 29- BERGE, A., UGELSTAD, J.; Acta Chem.Scand. 19, 742, (1965)
- 30- MARCH, J.; Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure, McGraw Hill, New York, 1968, 281, 289
- 31- WILLIAMS, D.H., FLEMING, I.; Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, McGraw Hill Book, London, 1966, 60-61, 72, 70
- 32- SILVERSTEIN, R.M., and OTHERS.; Spectrometric Identification of Organic Compounds, New York, 1974, 85, 89, 102-104, 94
- 33- CONLEY, R.T.; Infrared Spectroscopy, Allyn and Inc., Boston, 1970, 102-110, 145-148, 124
- 34- AVRAM, M., MATEESCU, G.H.; Infrared Spectroscopy, Wiley. Interscience, London-New York, 1970, 203, 129-130, 282, 423-424
- 35- COLTHUP, N.B and OTHERS.; Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York, 1964, 242-243, 240, 270

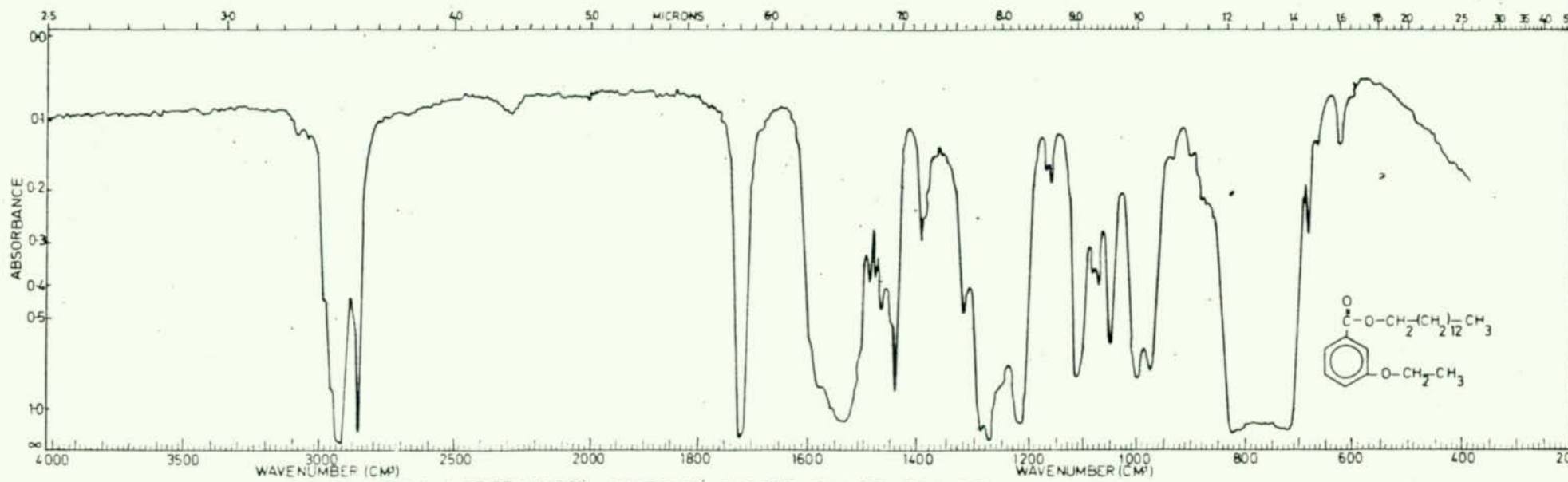
- 36- SILVERSTEIN, R.M., and OTHERS.; Spectrometric Identification of Organic Compounds. New York, 1974, 212-213, 184, 184-185
- 37- WILLIAMS, D.H., FLEMING, I.; Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. McGraw Hill Book, London, 1966, 126-128, 86, 120-122
- 38- GUNTHER, H.; NMR-Spektroskopie, 1973, 27, 64, 103, 184-185
- 39- COOPER, J.M.; Spectroscopic Techniques for Organic Chemists, 1980, 67, 79
- 40- TÜZÜN, C.; Aromatik Bileşikler, Ankara Üni. Fen Fak.Yayınları, Ankara, 1975, 33

EK-I

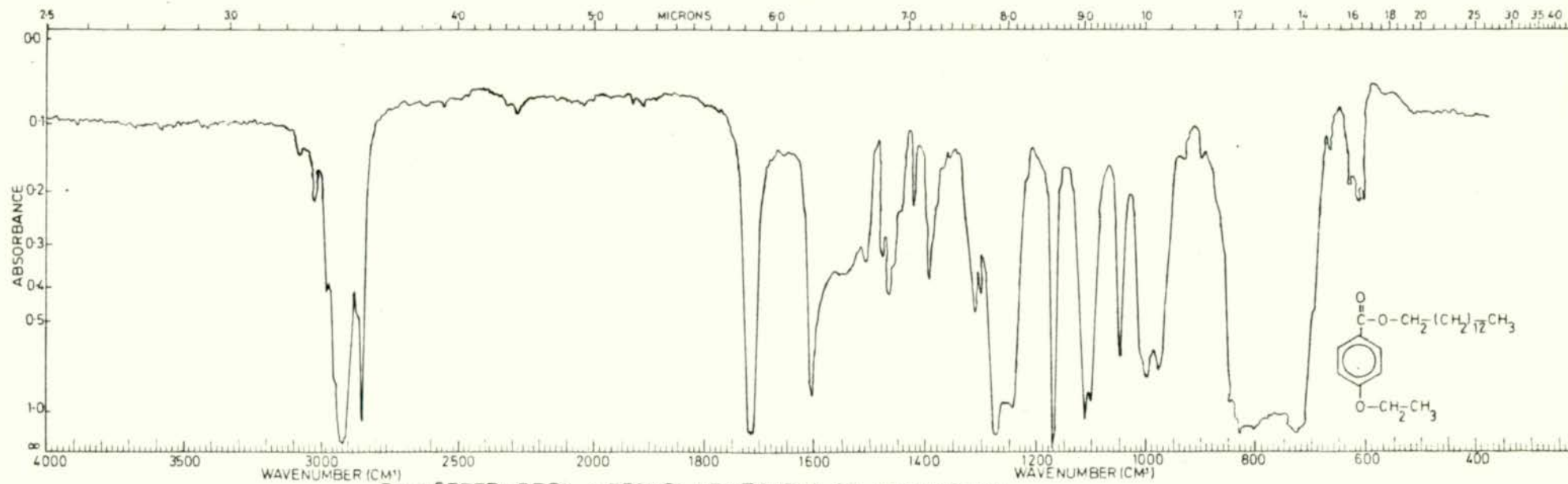
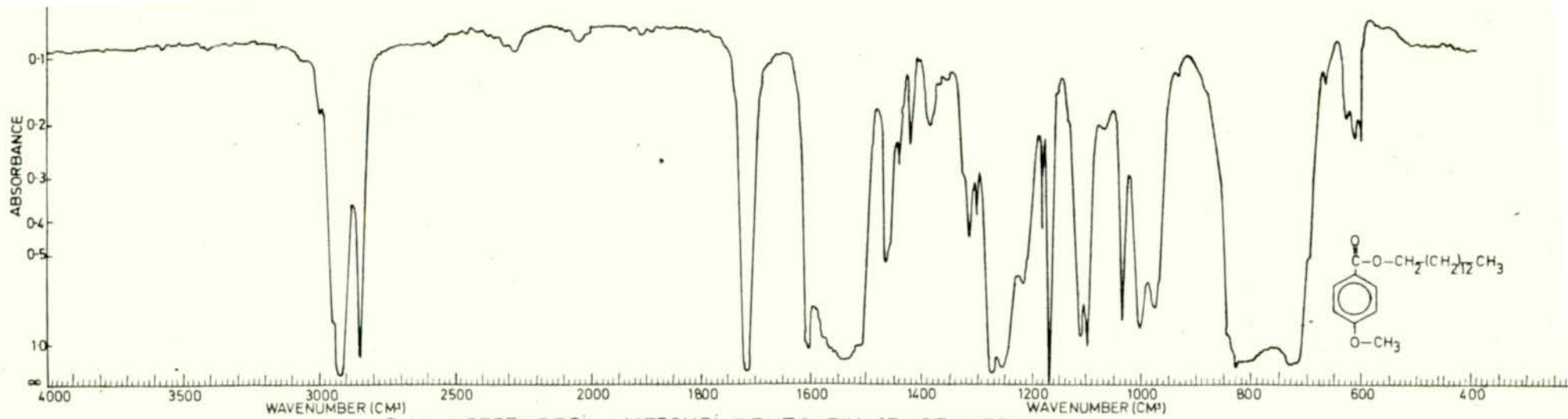
ELDE EDİLEN ALKİL 2-,3- ve 4-ALKOKSİBENZOATLARIN
IR SPEKTRUMLARI

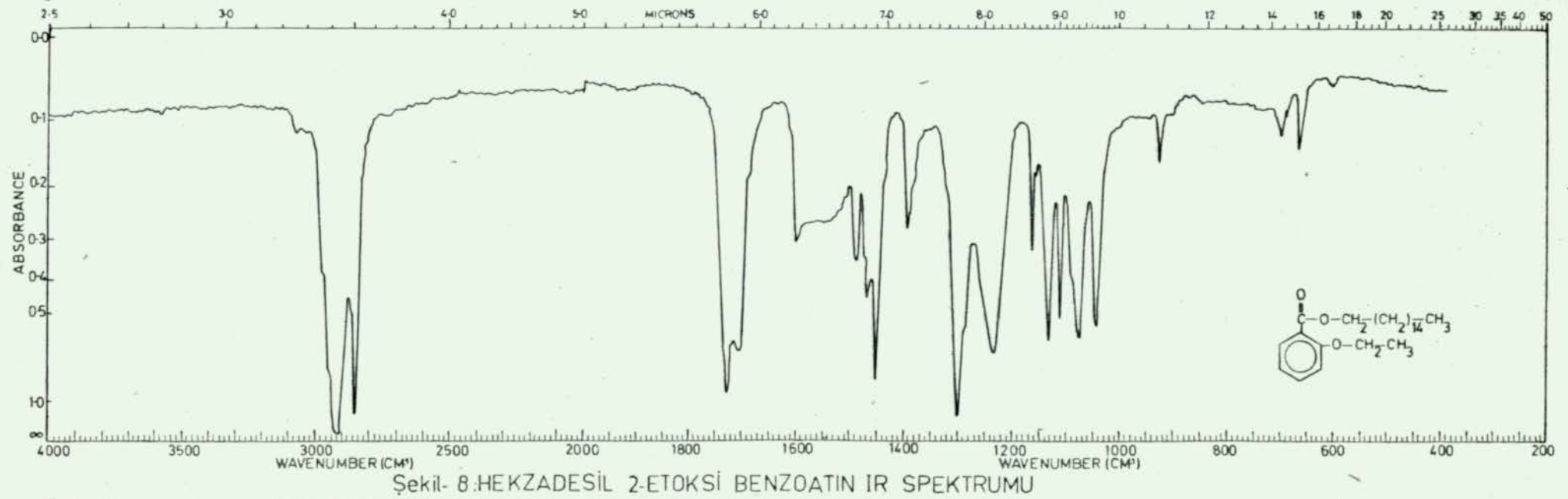
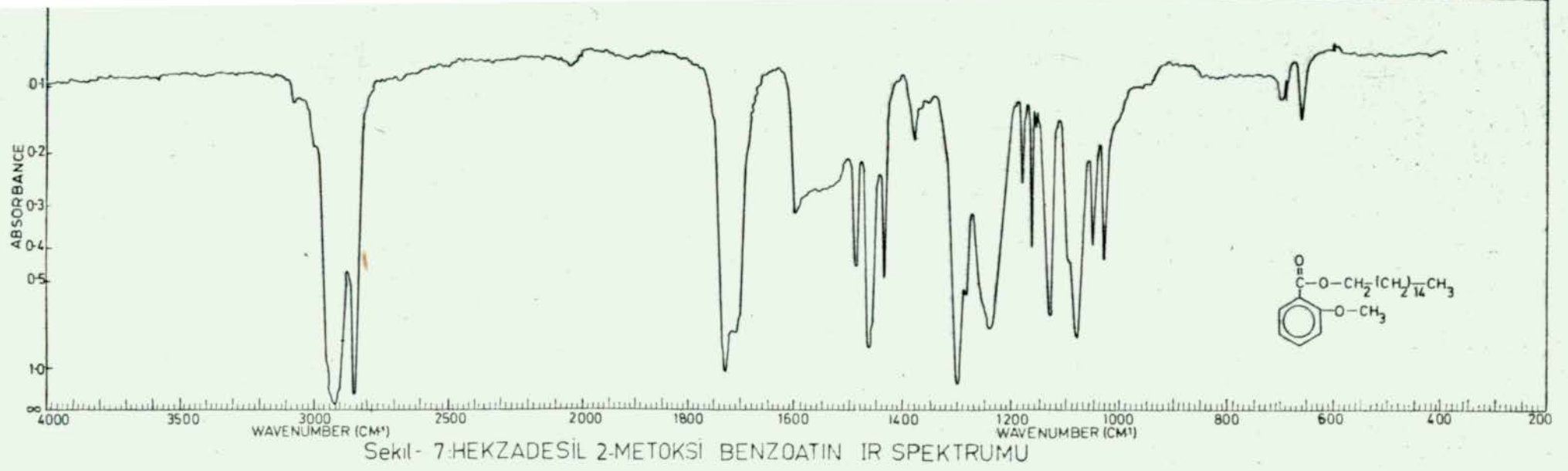


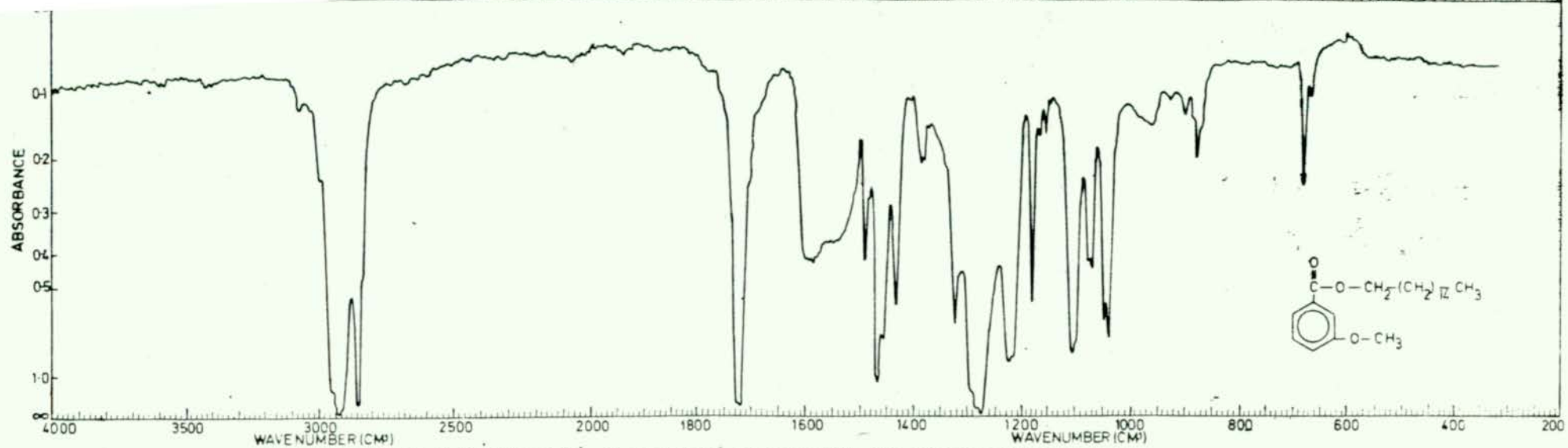
Şekil- 3:TETRADESİL 3-METOKSİ BENZOATIN IR SPEKTRUMU



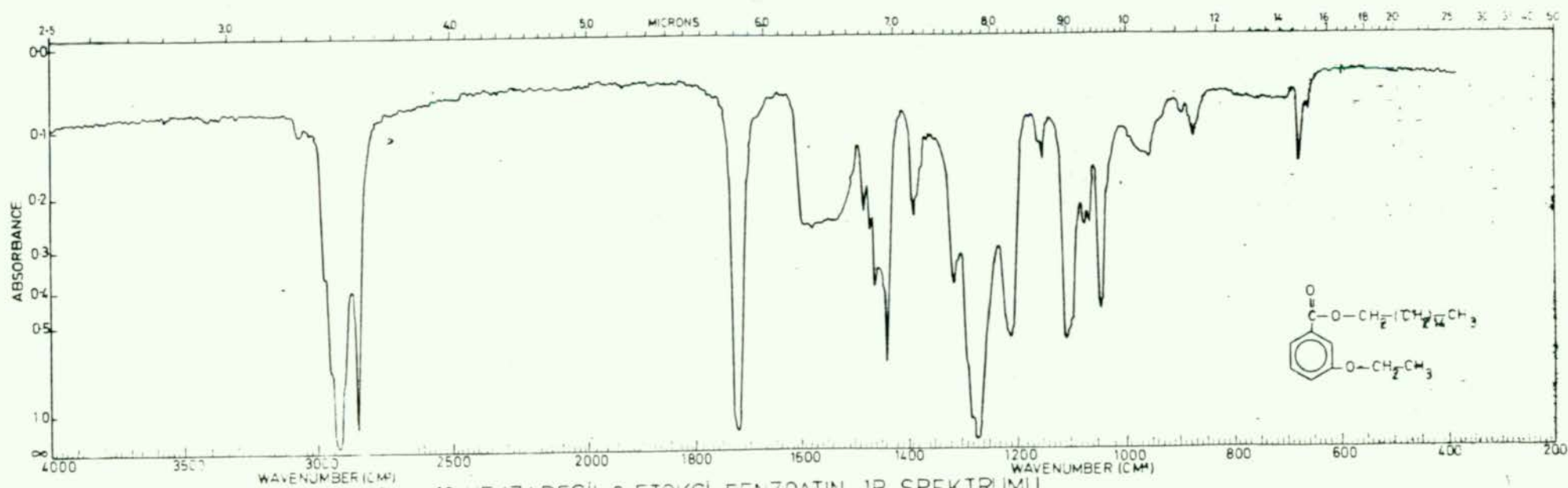
Şekil- 4:TETRADESİL 3-ETOKSİ BENZOATIN IR SPEKTRUMU



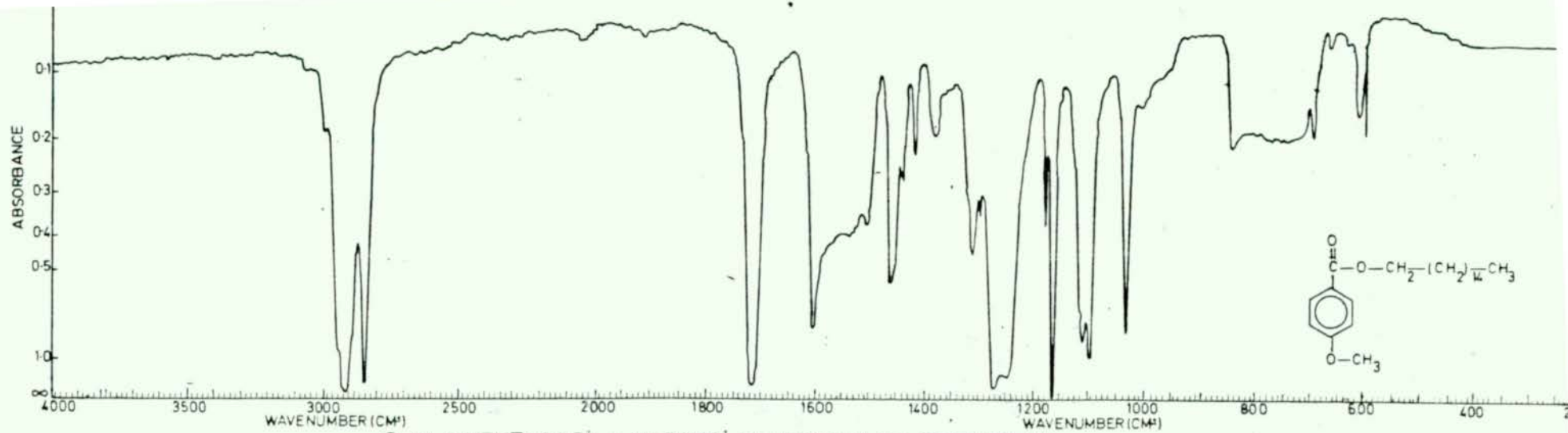




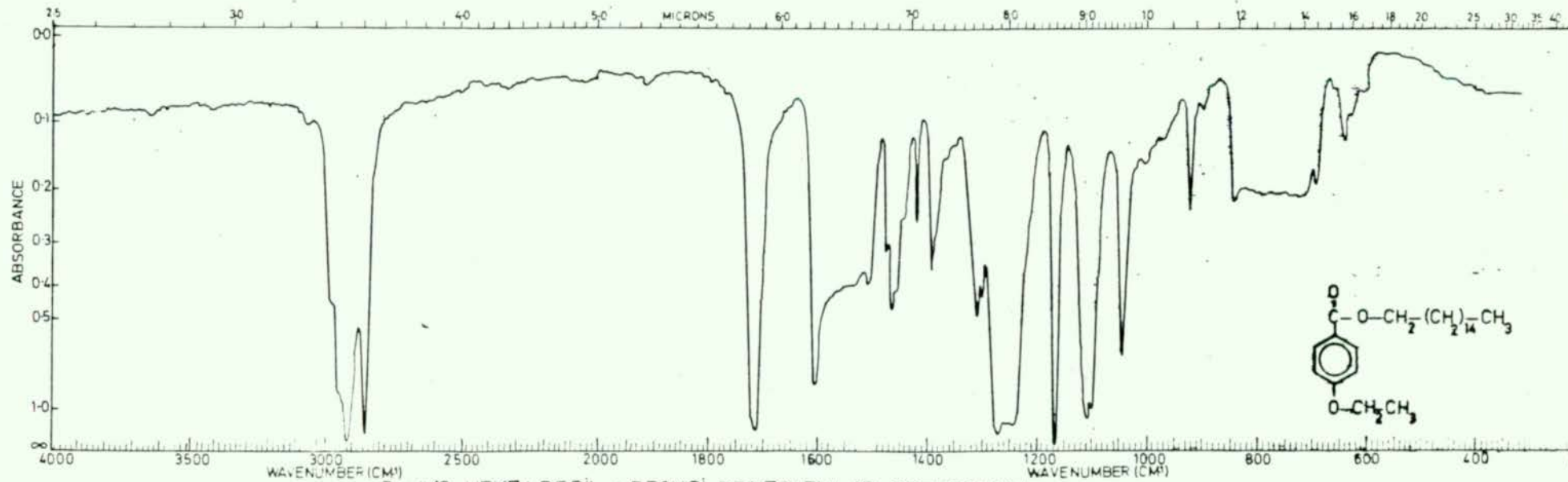
Şekil- 9-HEKZADESİL 3-METOKSİ BENZOATIN IR SPEKTRUMU



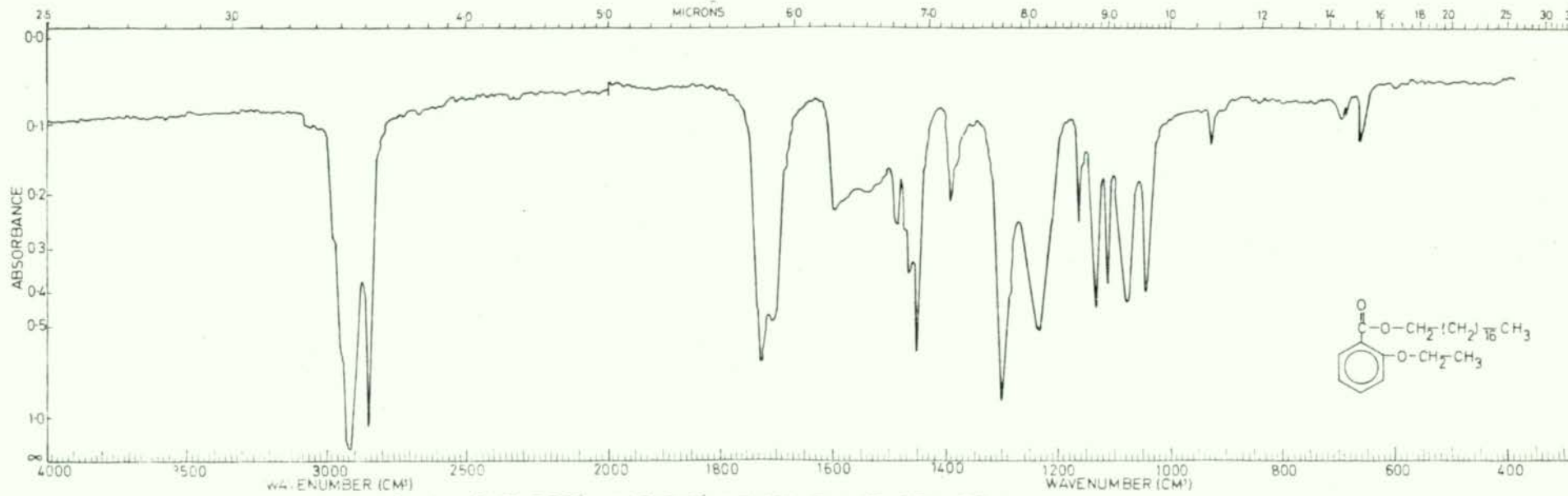
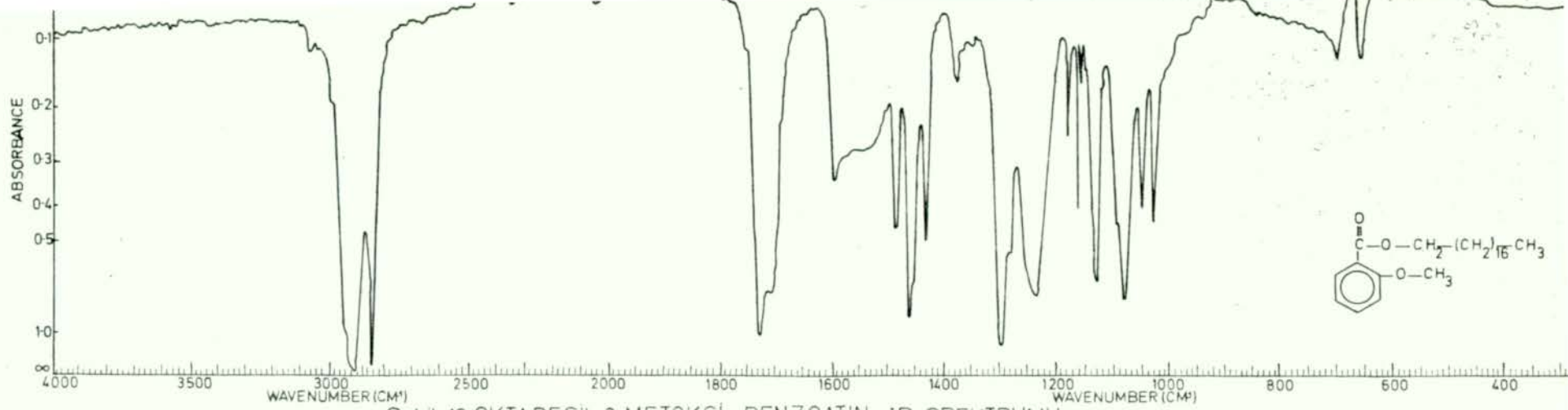
Şekil-10-HEKZADESİL 3-ETOKSİ BENZOATIN IR SPEKTRUMU

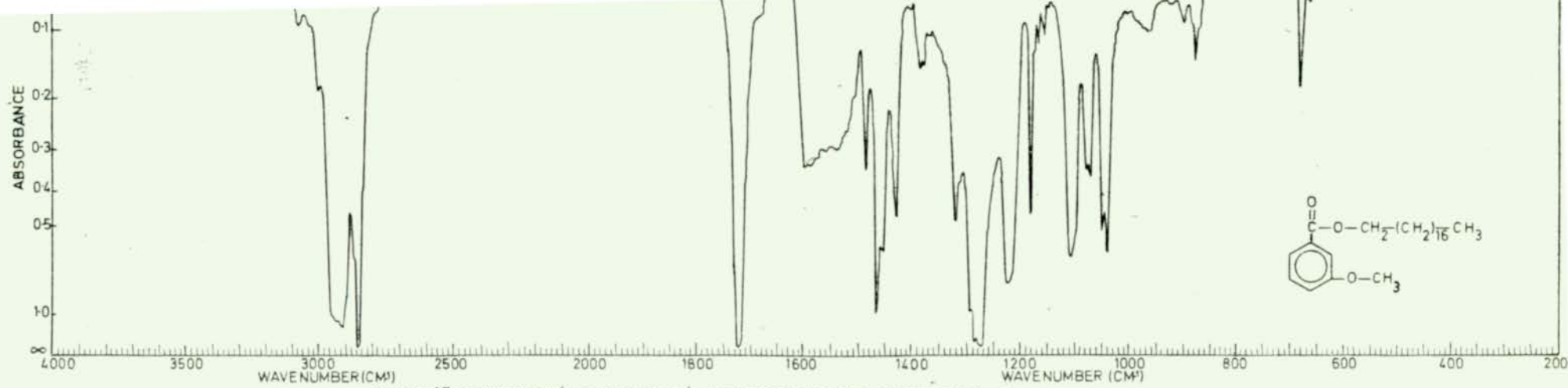


Şekil-11. HEKZADESİL 4-METOKSİ BENZOATIN IR SPEKTRUMU

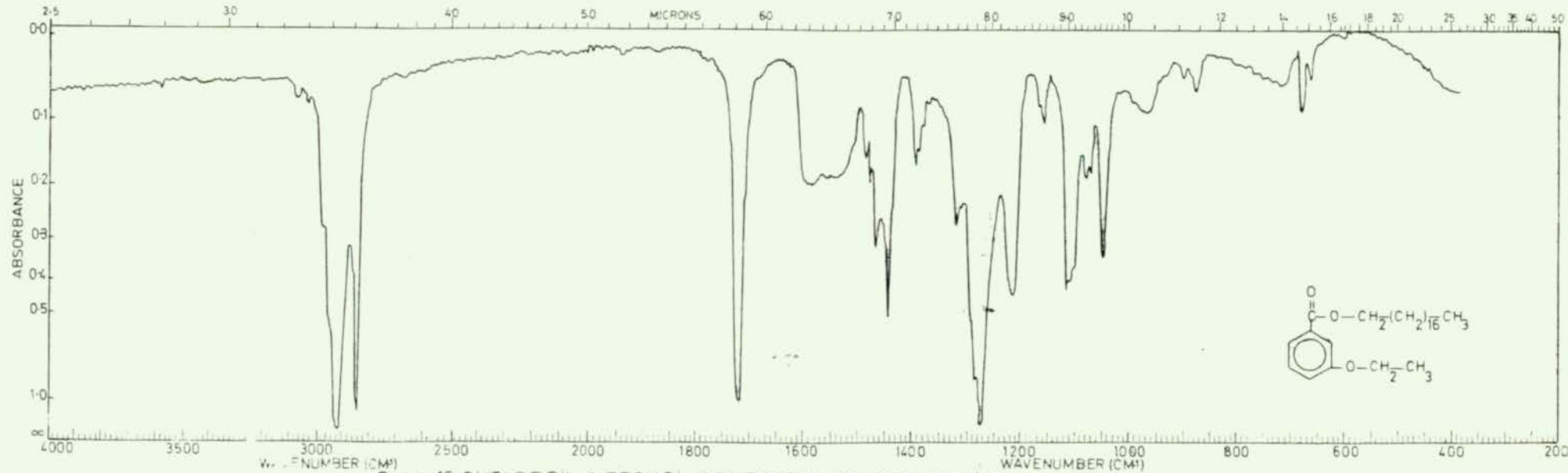


Şekil-12. HEKZADESİL 4-ETOKSİ BENZOATIN IR SPEKTRUMU

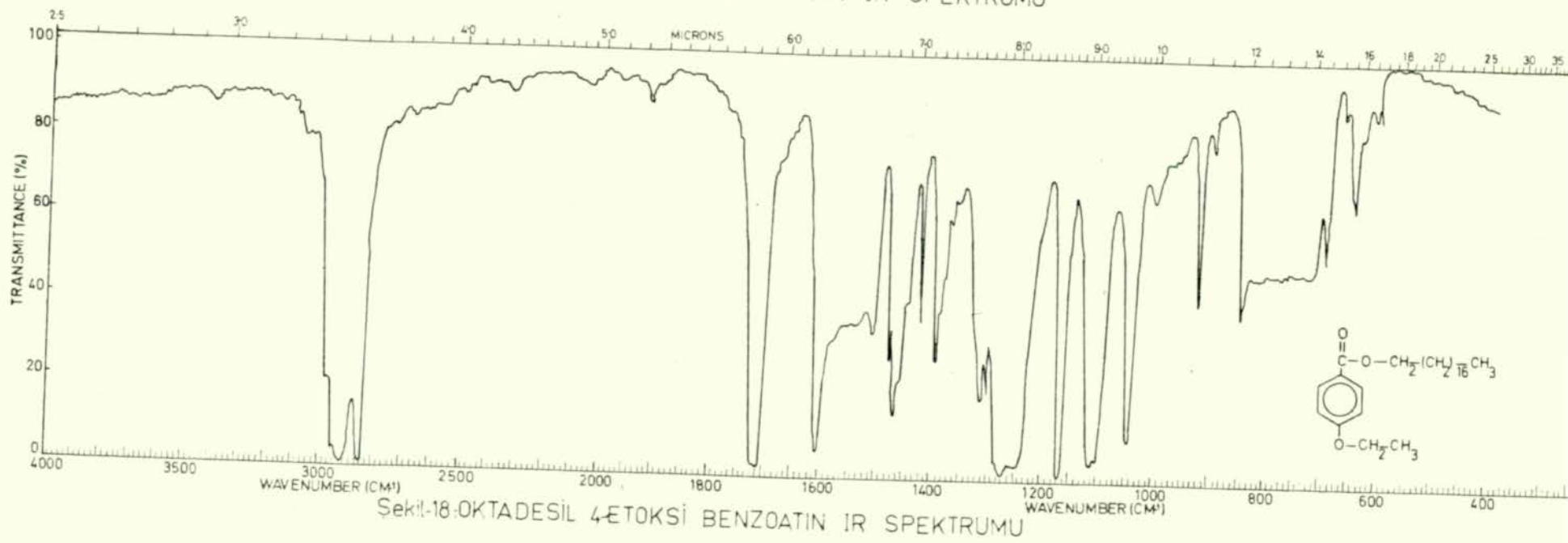
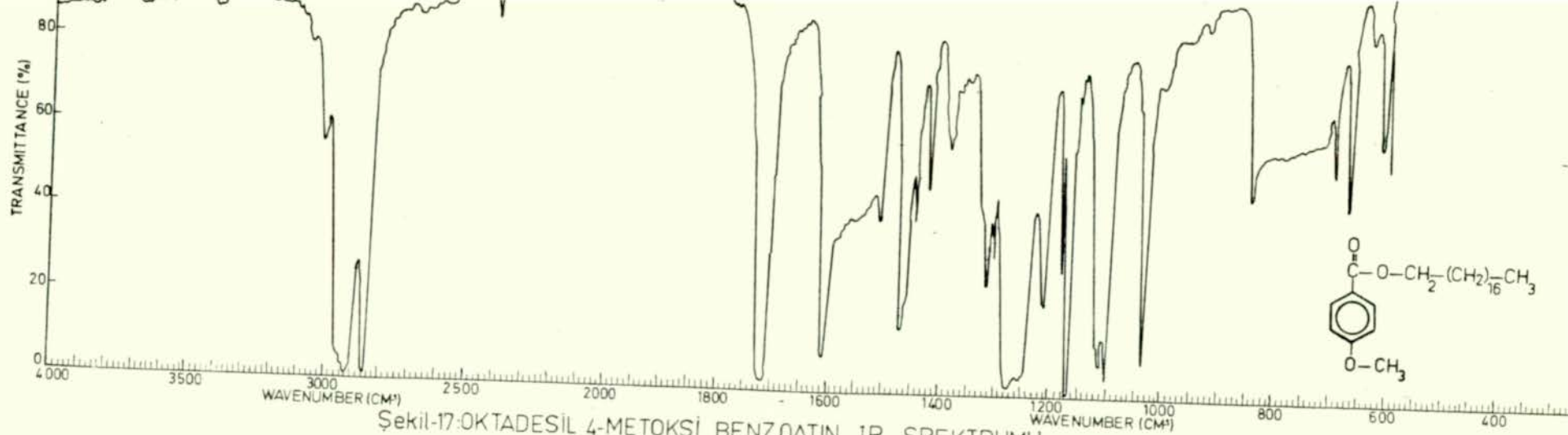




Şekil-15: OKTADESİL 3-METOKSİ BENZOATIN IR SPEKTRUMU



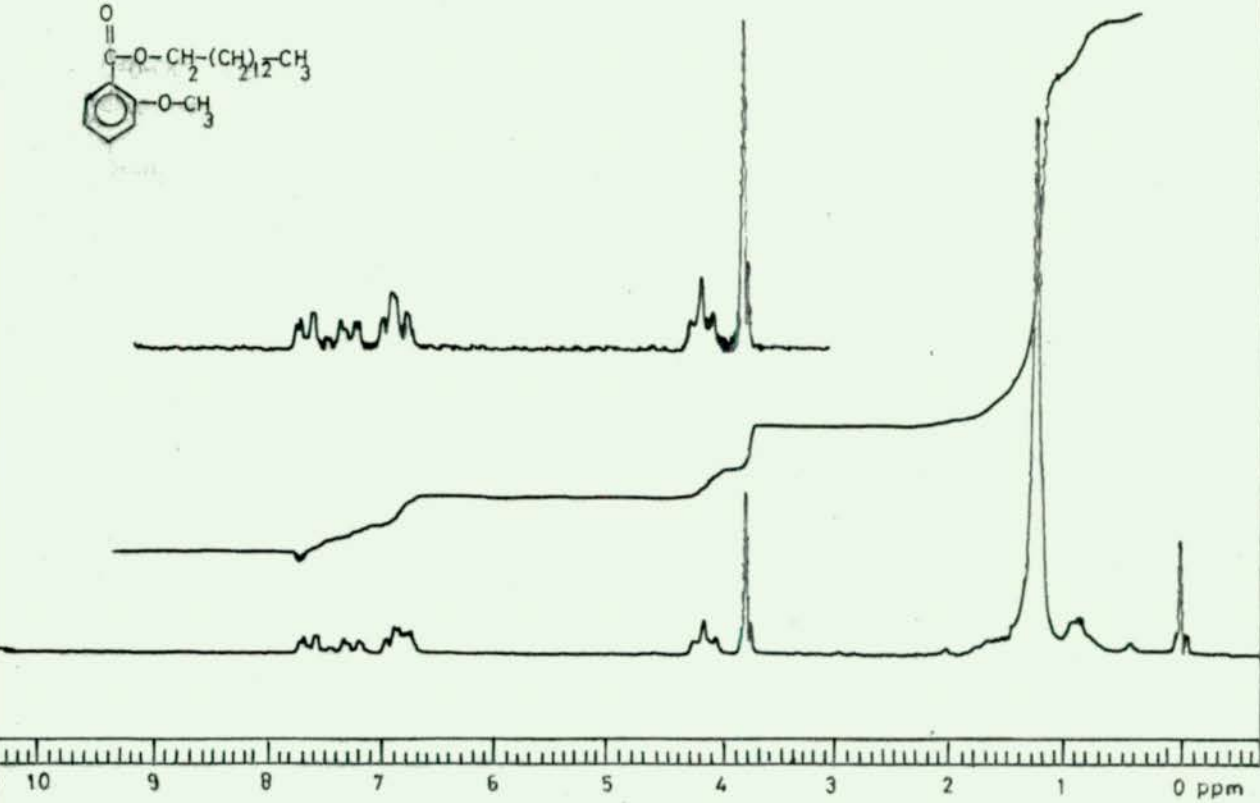
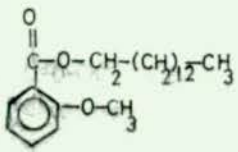
Şekil-16: OKTADESİL 3-ETOKSİ BENZOATIN IR SPEKTRUMU



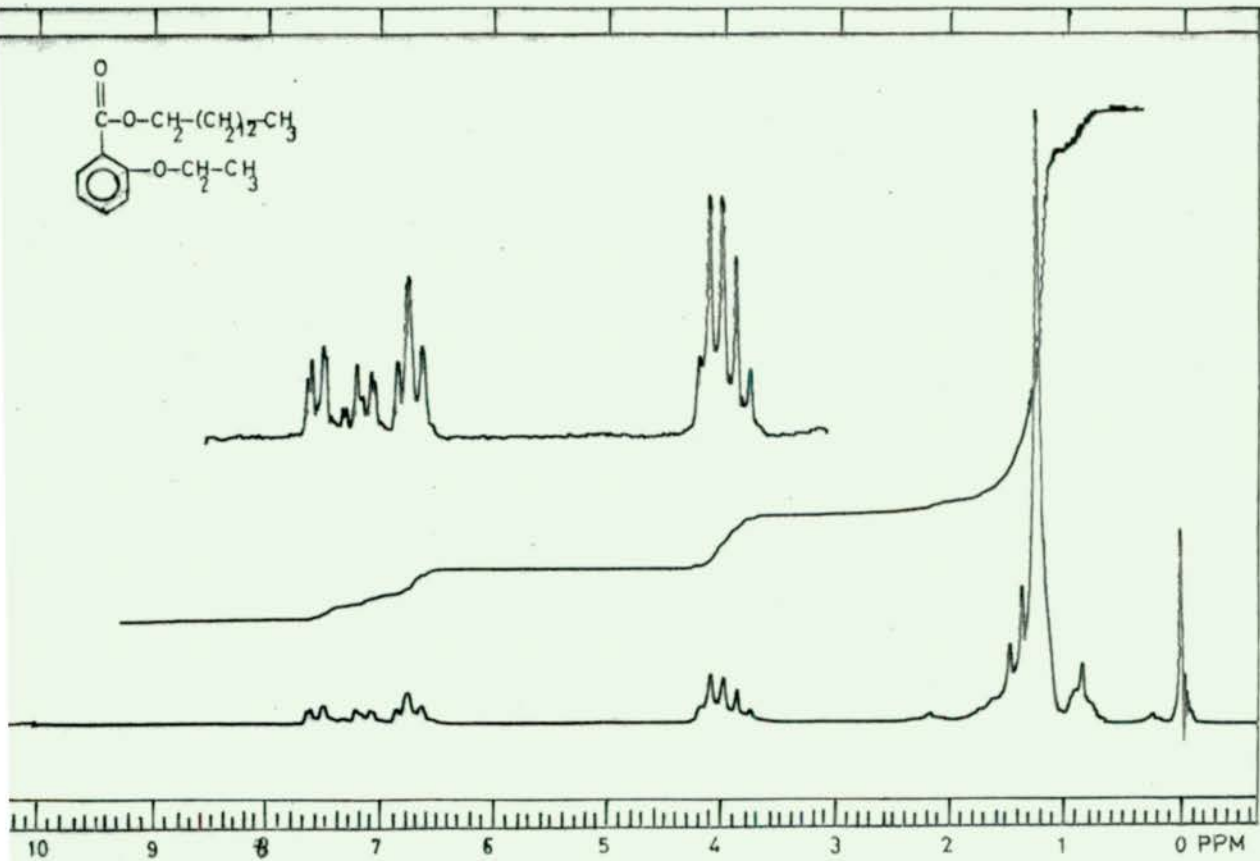
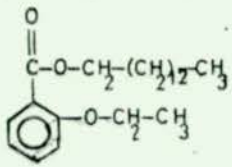
EK-II

ELDE EDİLEN ALKİL 2-,3- ve 4-ALKOKSİBENZOATLARIN

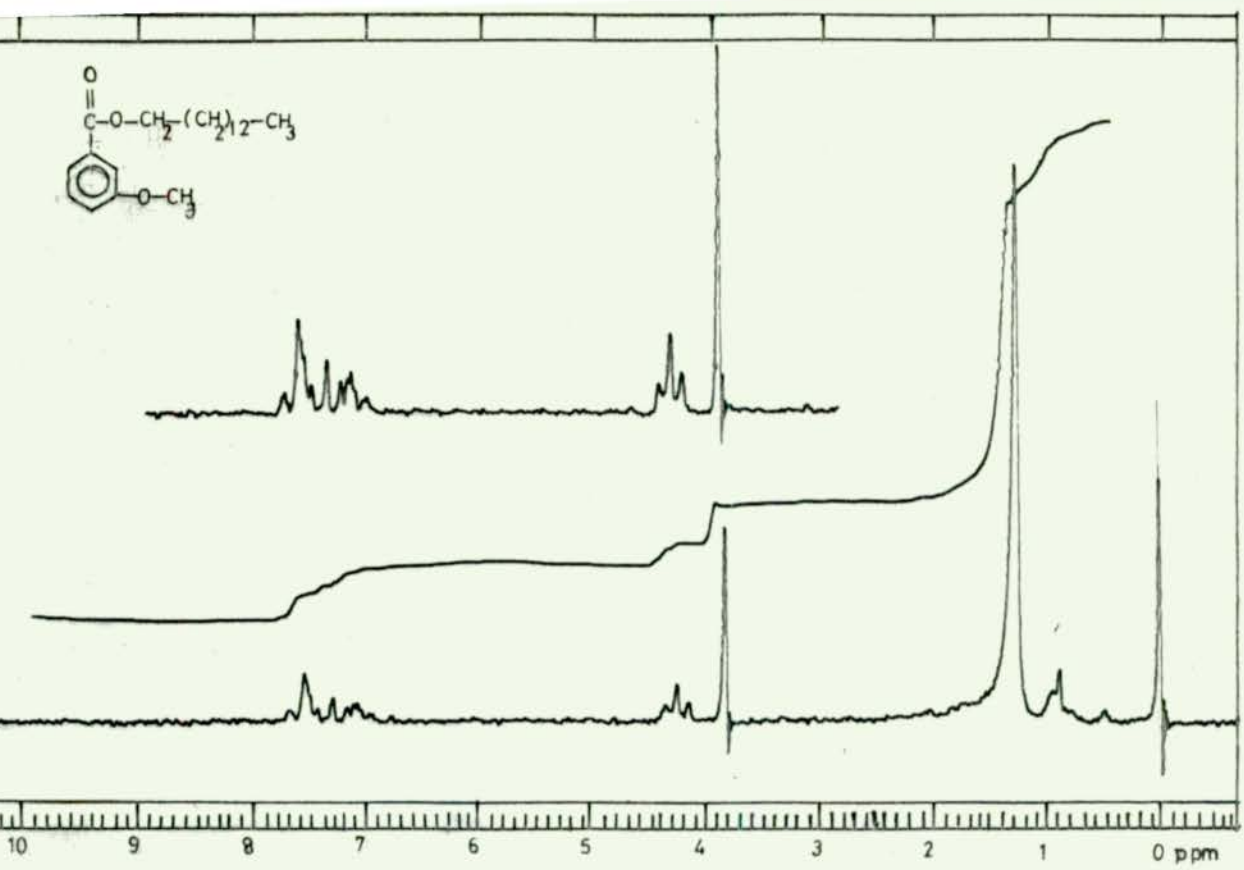
NMR SPEKTRUMLARI



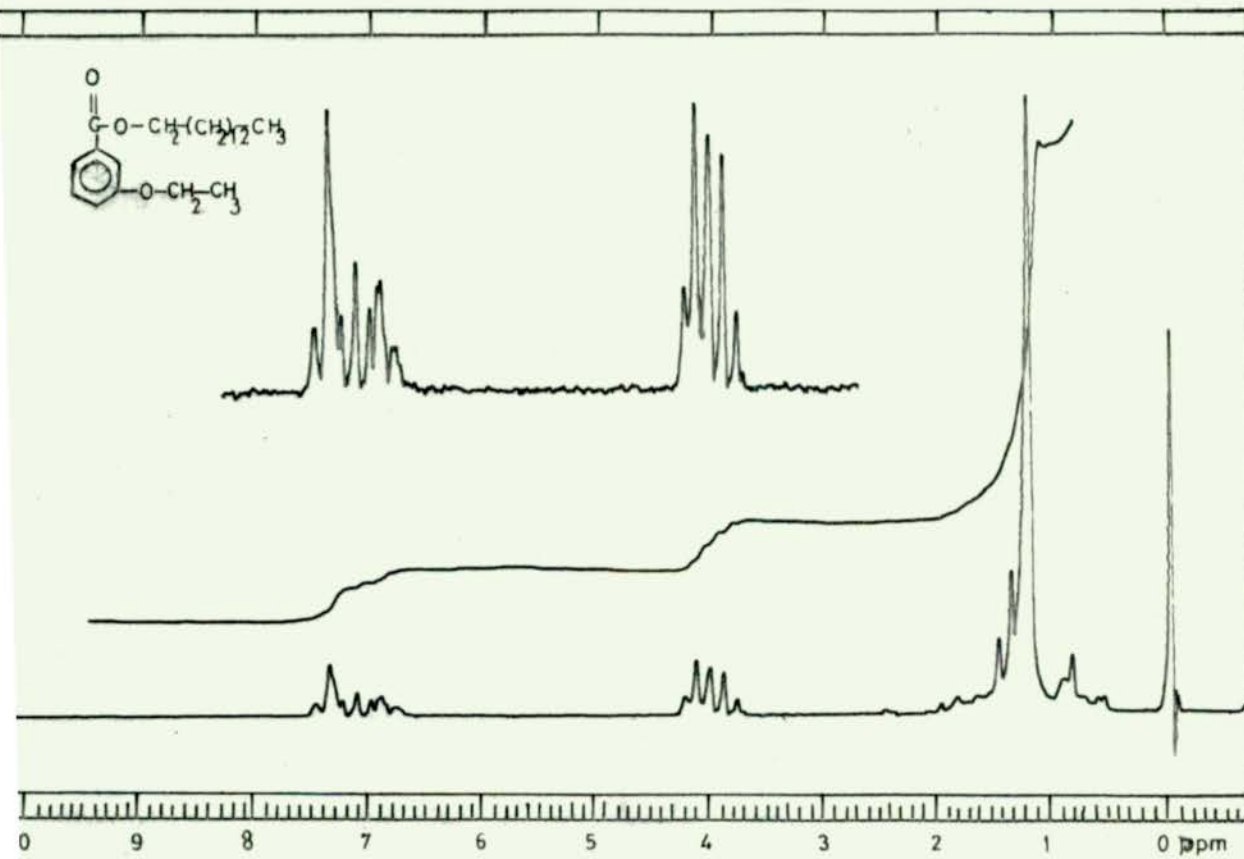
Şekil19: TETRADESİL 2-METOKSİ BENZOATIN NMR SPEKTRUMU (Solvent CCl_4)



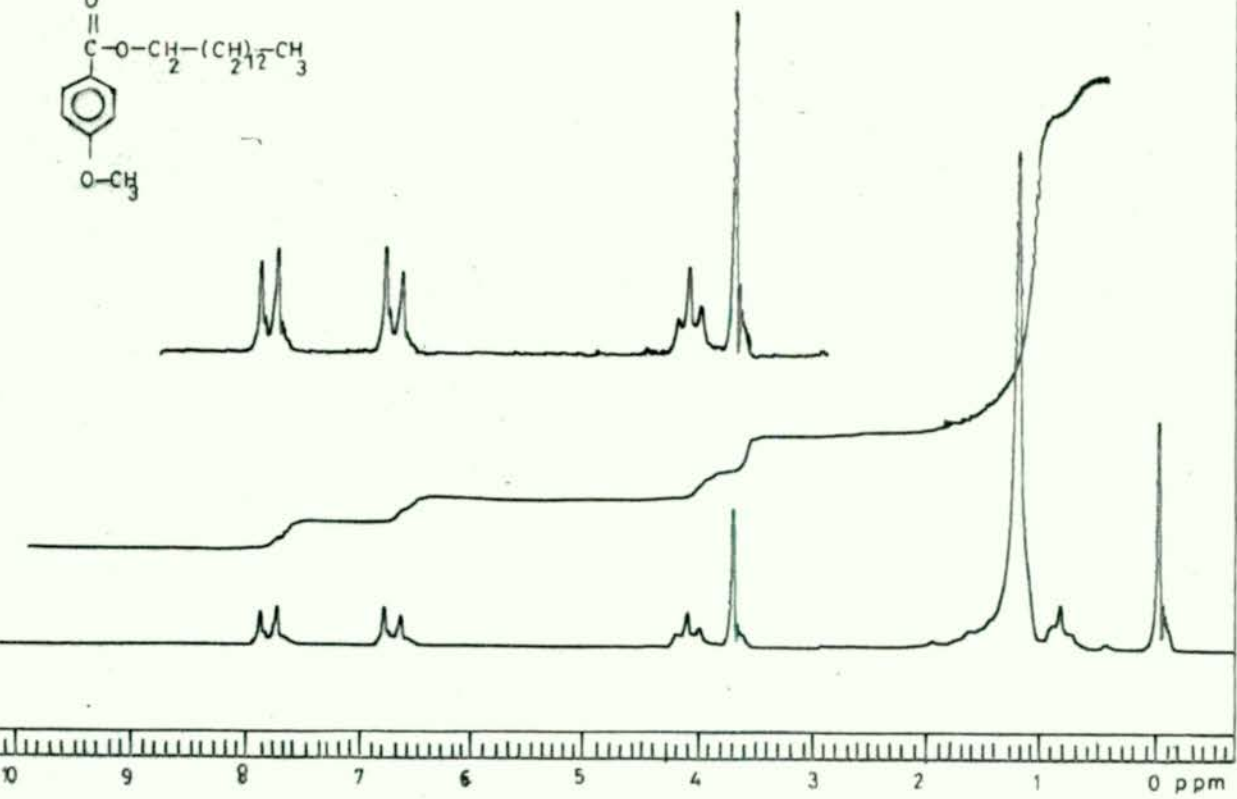
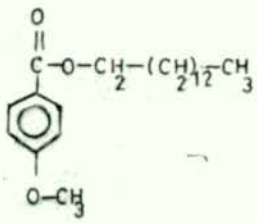
Şekil20: TETRADESİL 2-ETOKSİ BENZOATIN NMR SPEKTRUMU (Solvent CCl_4)



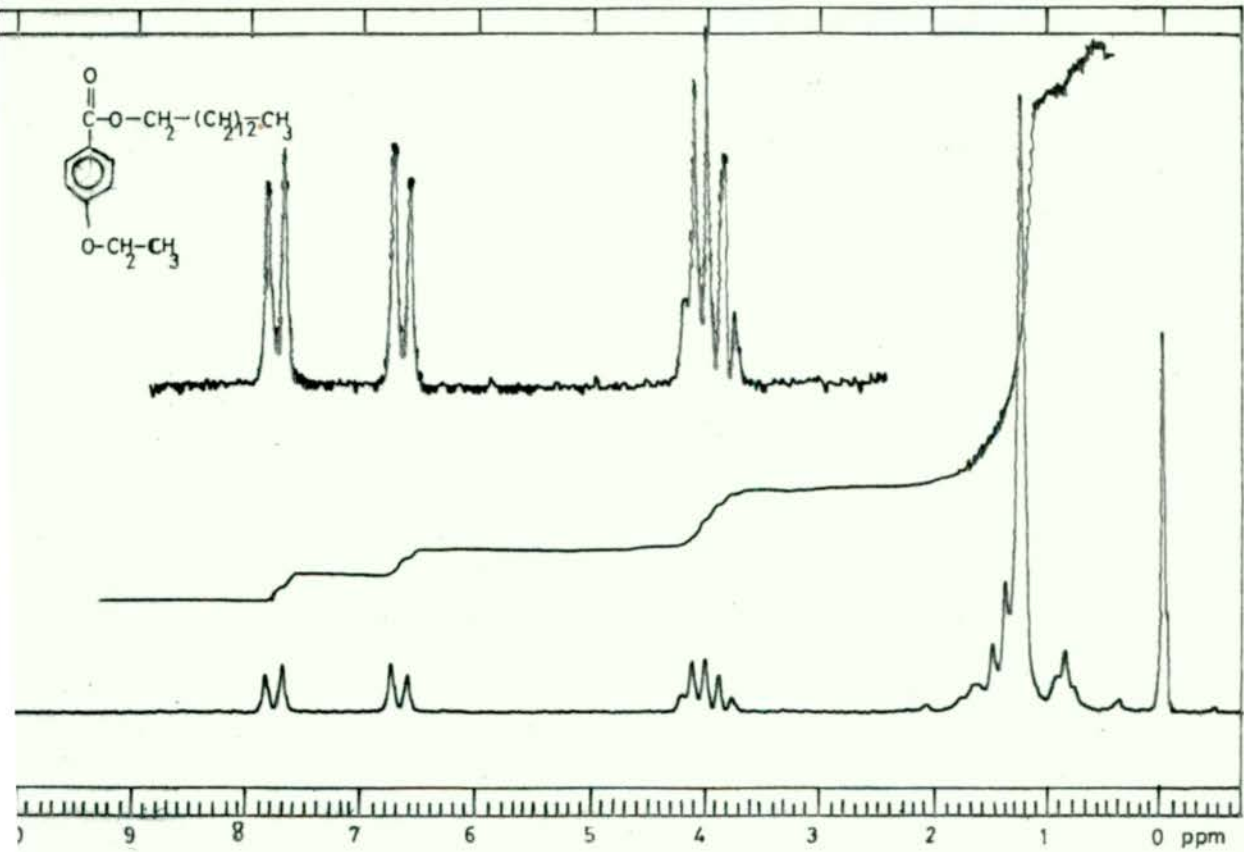
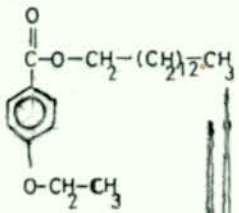
Şekil 21: TETRADESİL 3-METOKSİ BENZOATIN NMR SPEKTRUMU (Solvent CCl_4)



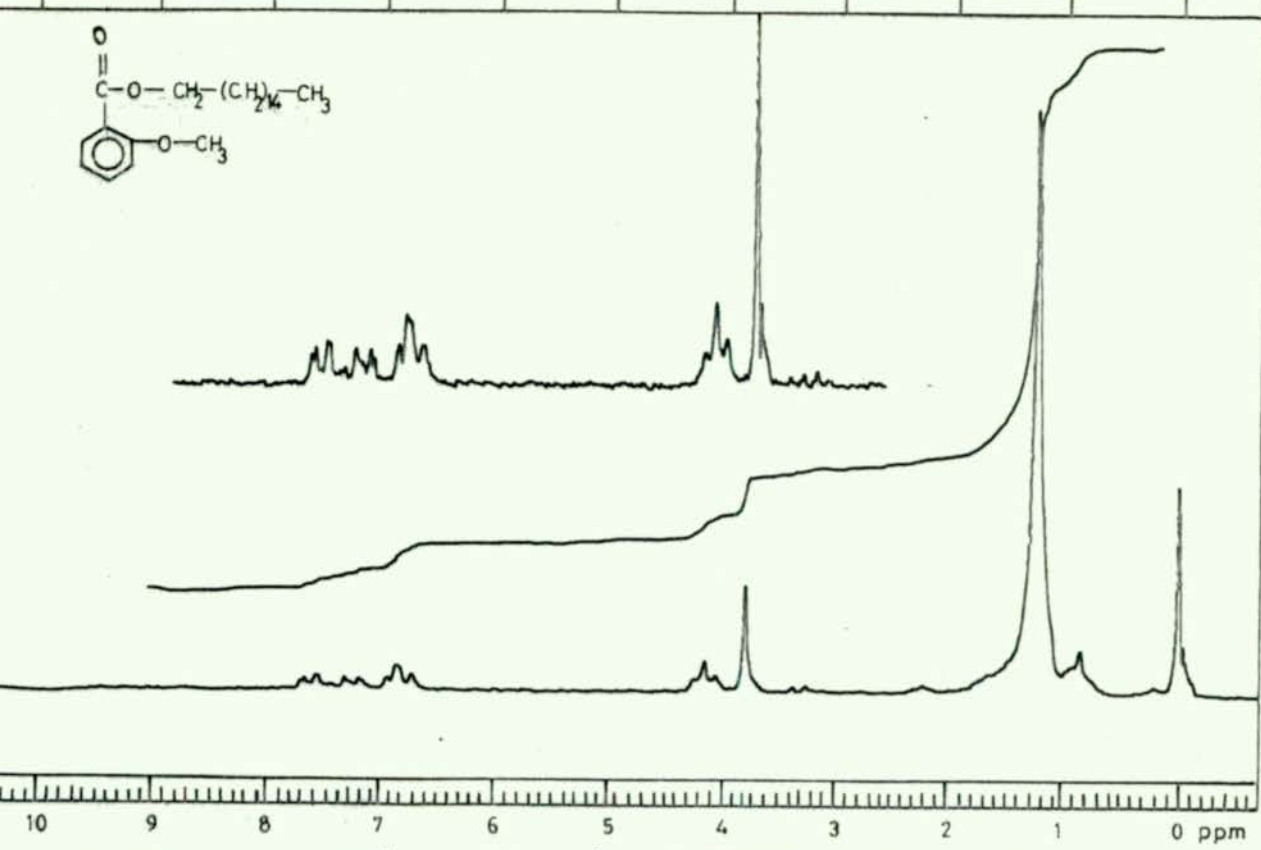
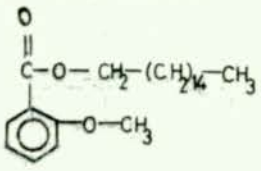
Şekil 22 : TETRADESİL 3-ETOKSİ BENZOATIN NMR SPEKTRUMU (Solvent CCl_4)



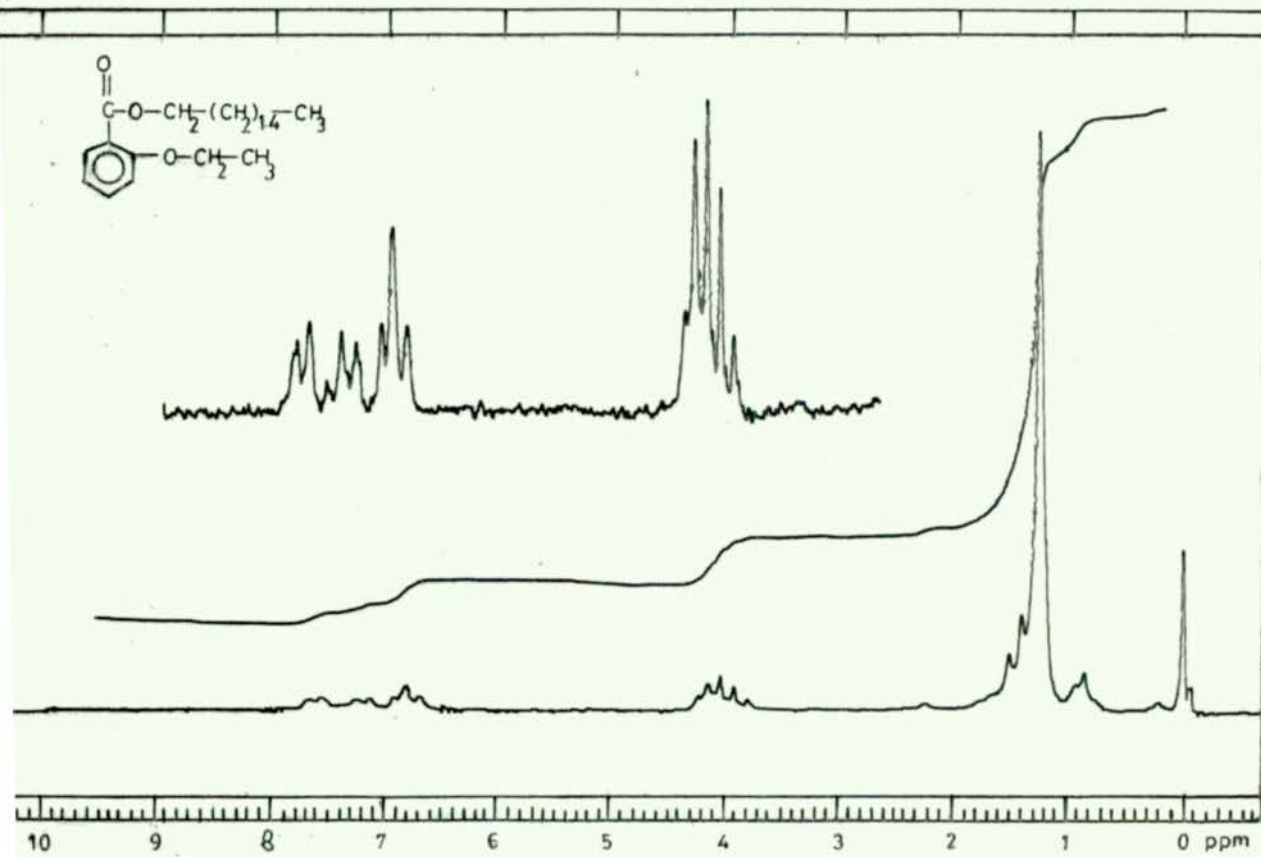
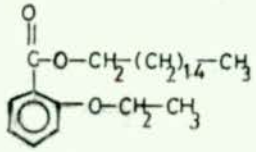
Şekil 23: TETRADESİL 4-METOKSİ BENZOATIN NMR SPEKTRUMU (Solvent CCl_4)



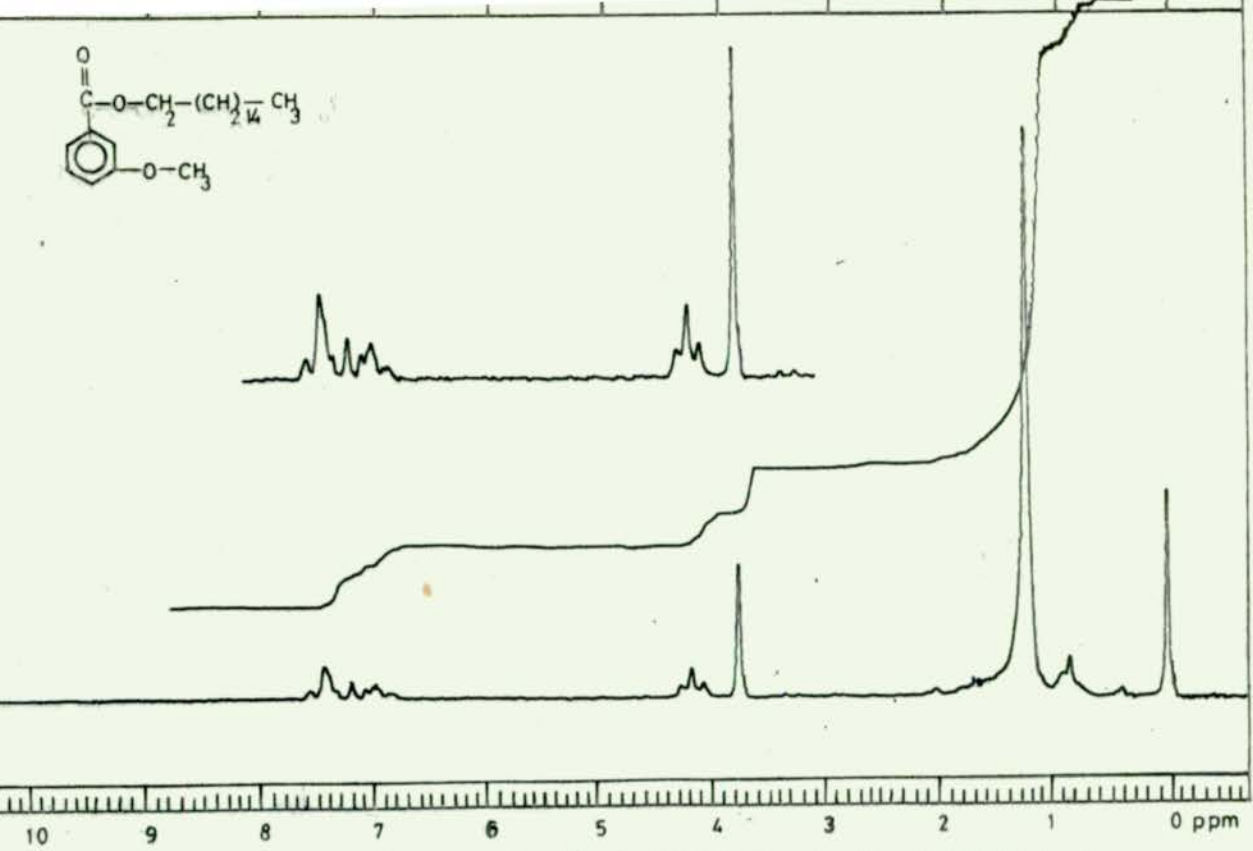
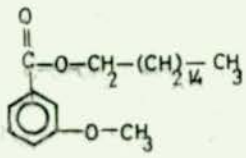
Şekil 24: TETRADESİL 4-ETOKSİ BENZOATIN NMR SPEKTRUMU (Solvent CCl_4)



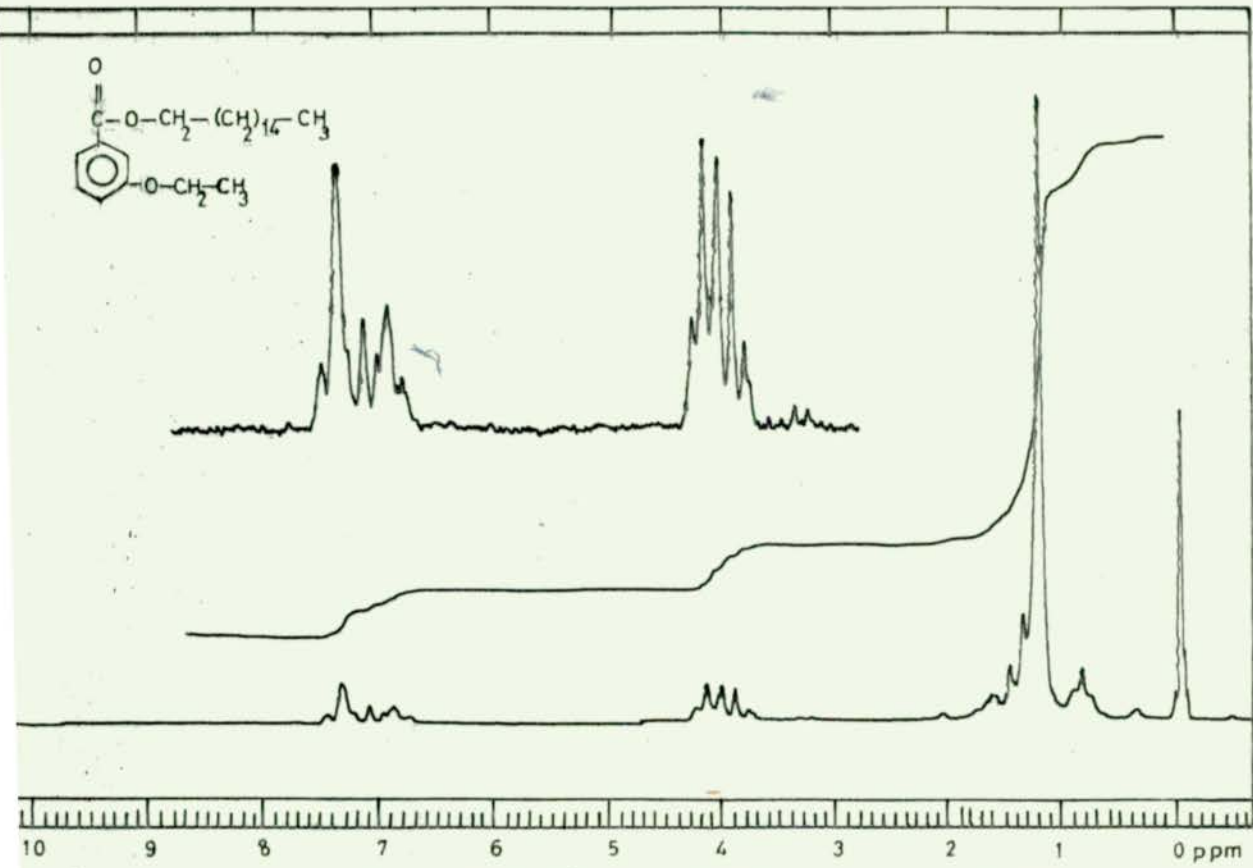
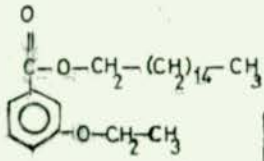
Şekil 25 : HEKZADESİL 2-METOKSİ BENZOATIN NMR SPEKTRUMU (Solvent CCl_4)



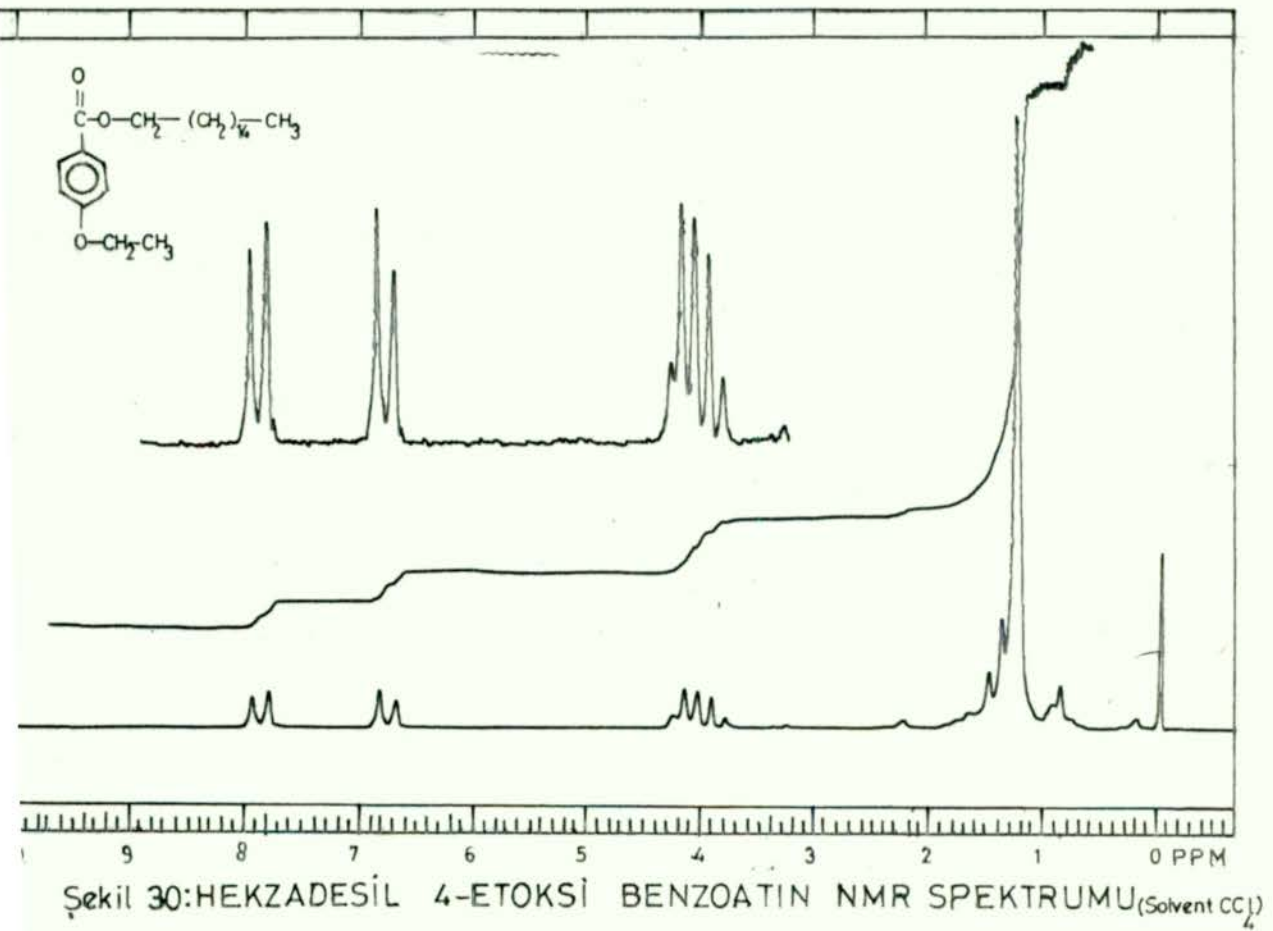
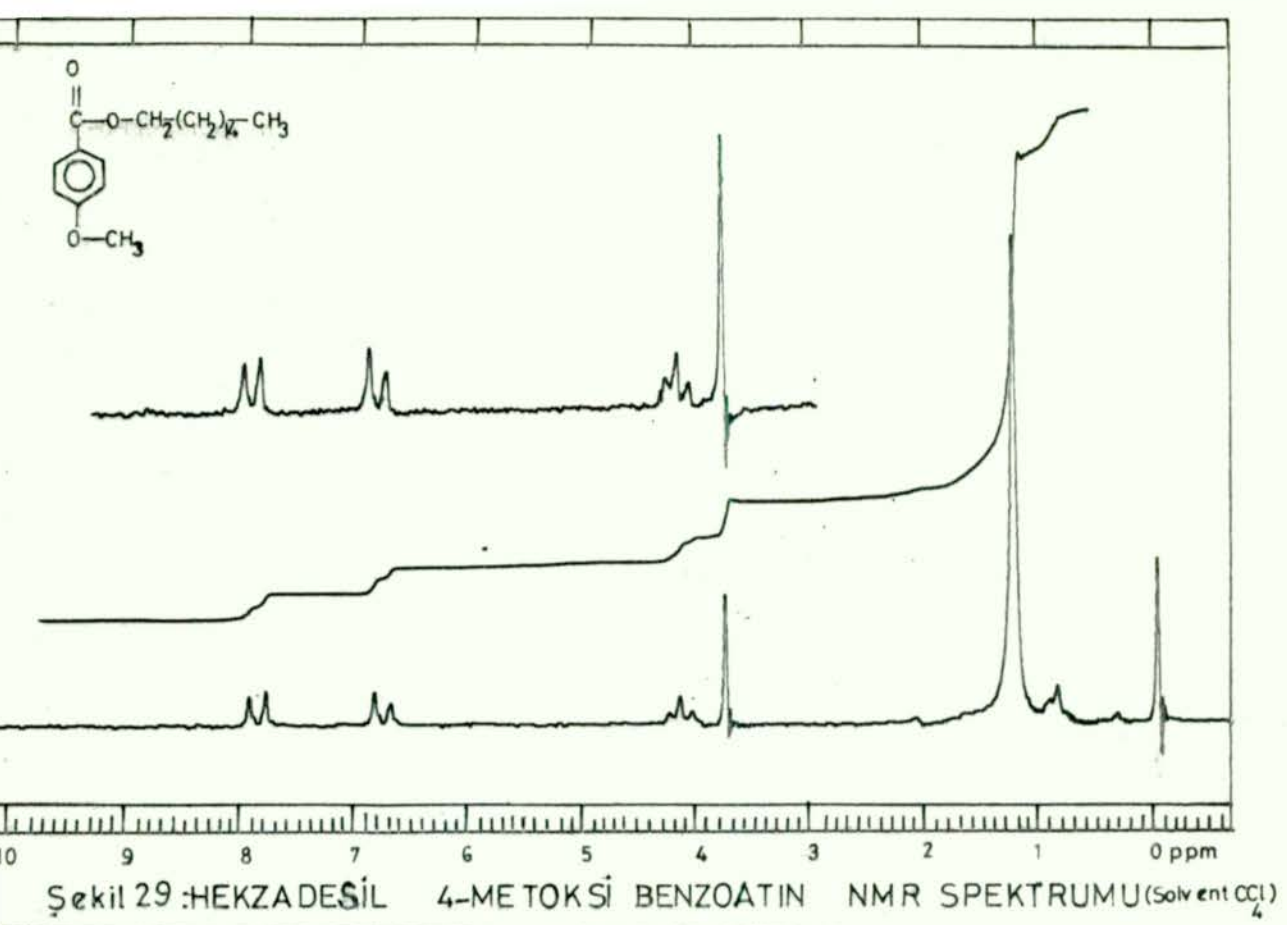
Şekil 26 : HEKZADESİL 2-ETOKSİ BENZOATIN NMR SPEKTRUMU (Solvent CCl_4)

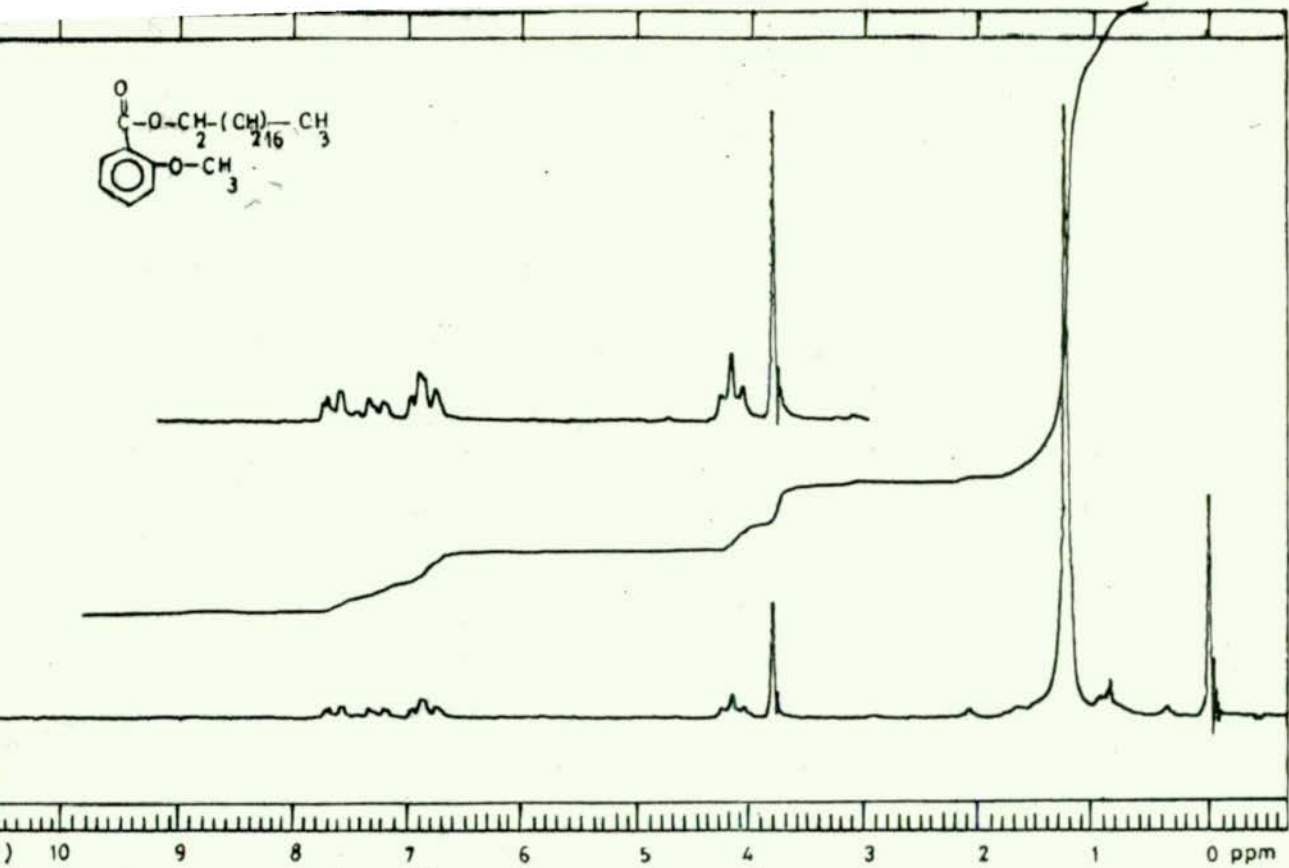
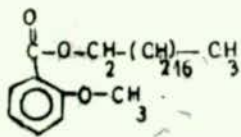


Şekil 27 :HEKZADESİL 3-METOKSİ BENZOATIN NMR SPEKTRUMU (Solvent CCl_4)

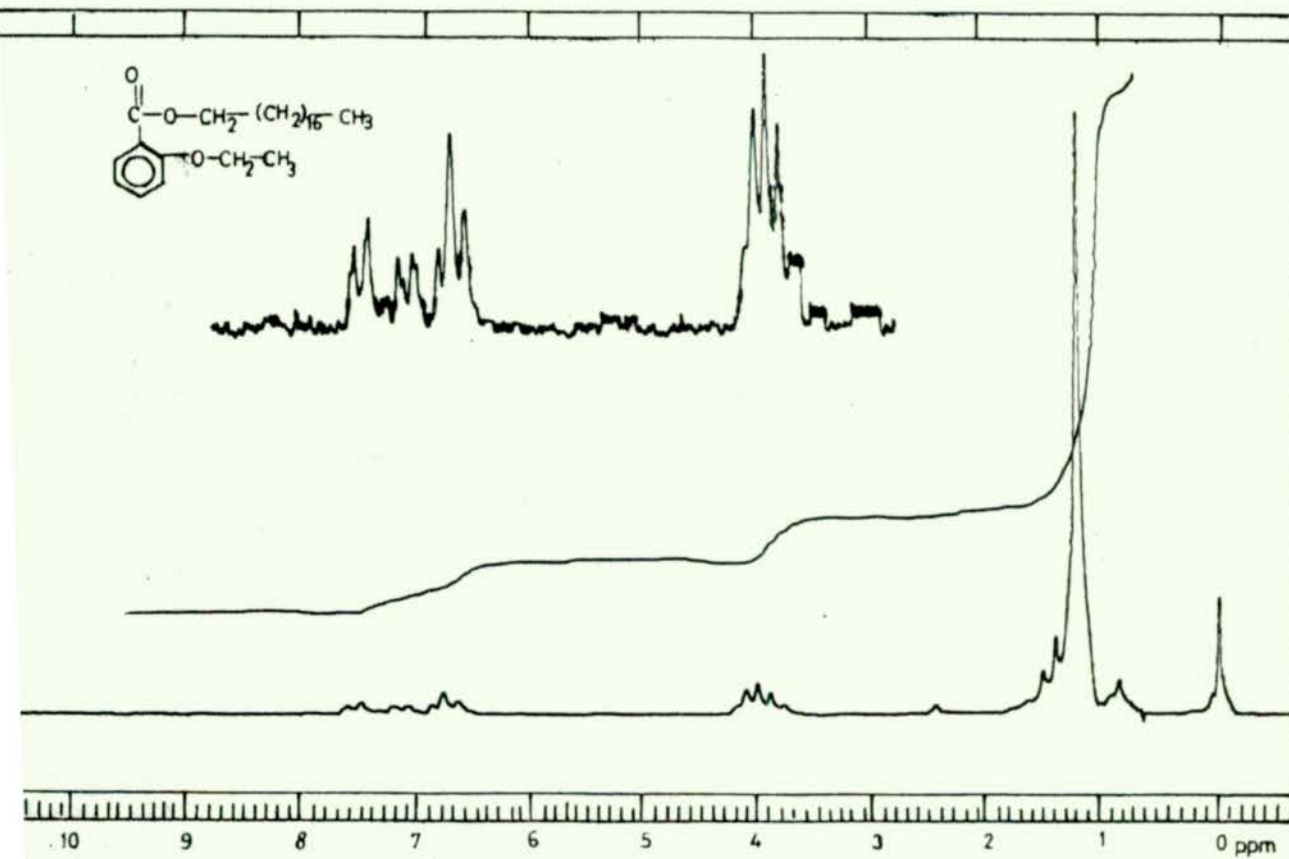
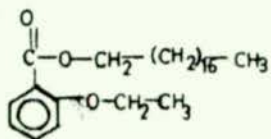


Şekil 28 :HEKZADESİL 3-ETOKSİ BENZOATIN NMR SPEKTRUMU (Solvent CCl_4)

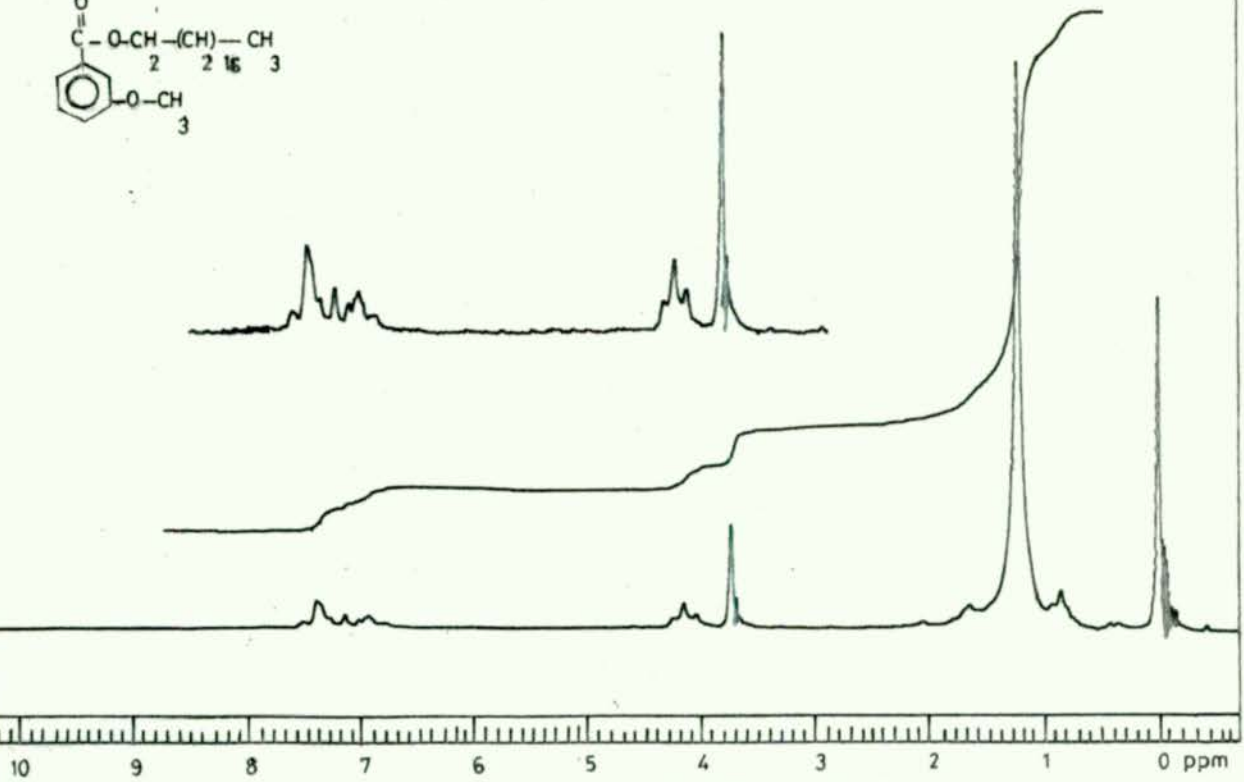
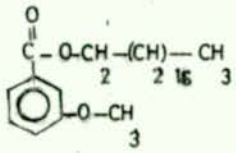




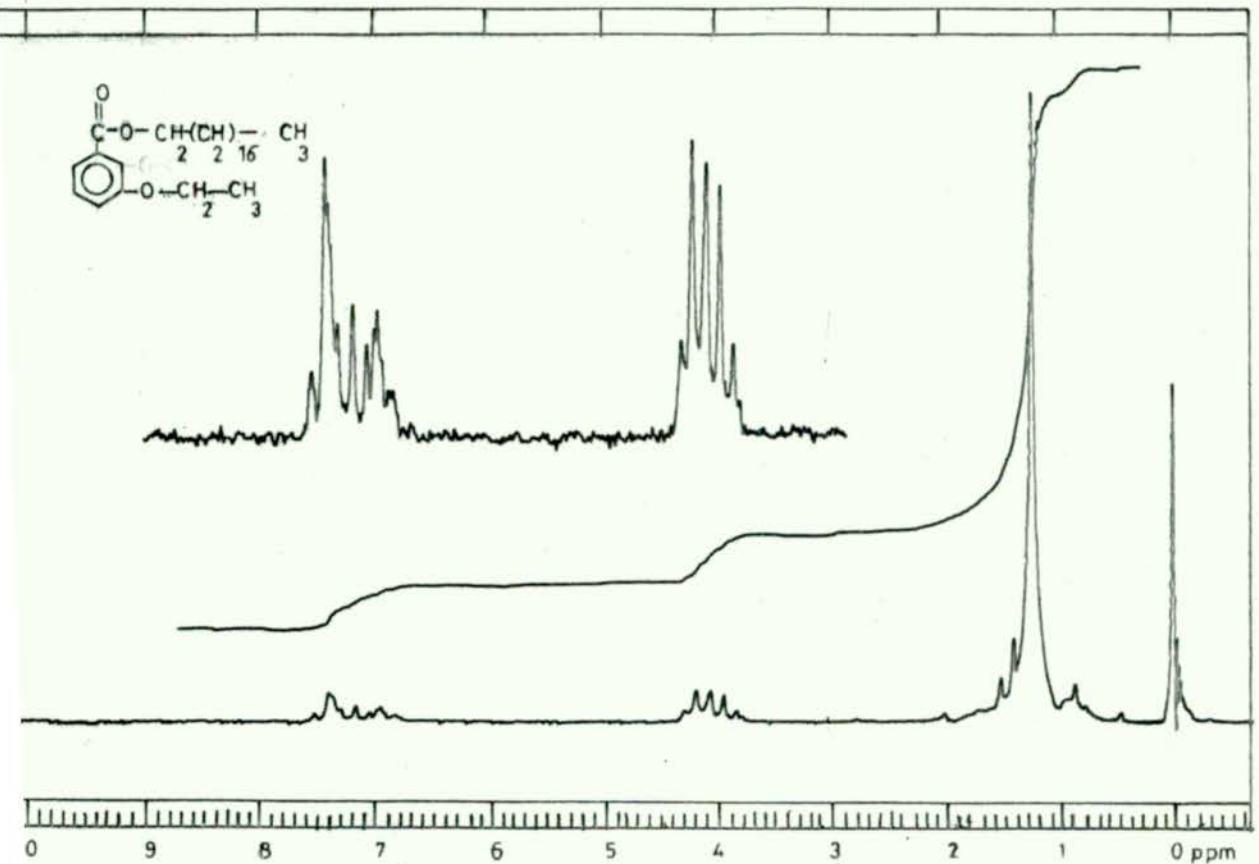
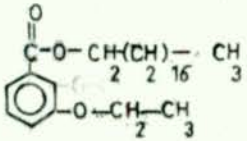
Şekil 31 : OKTADESİL 2-METOKSİ BENZOATIN NMR SPEKTRUMU (Solvent CCl_4)



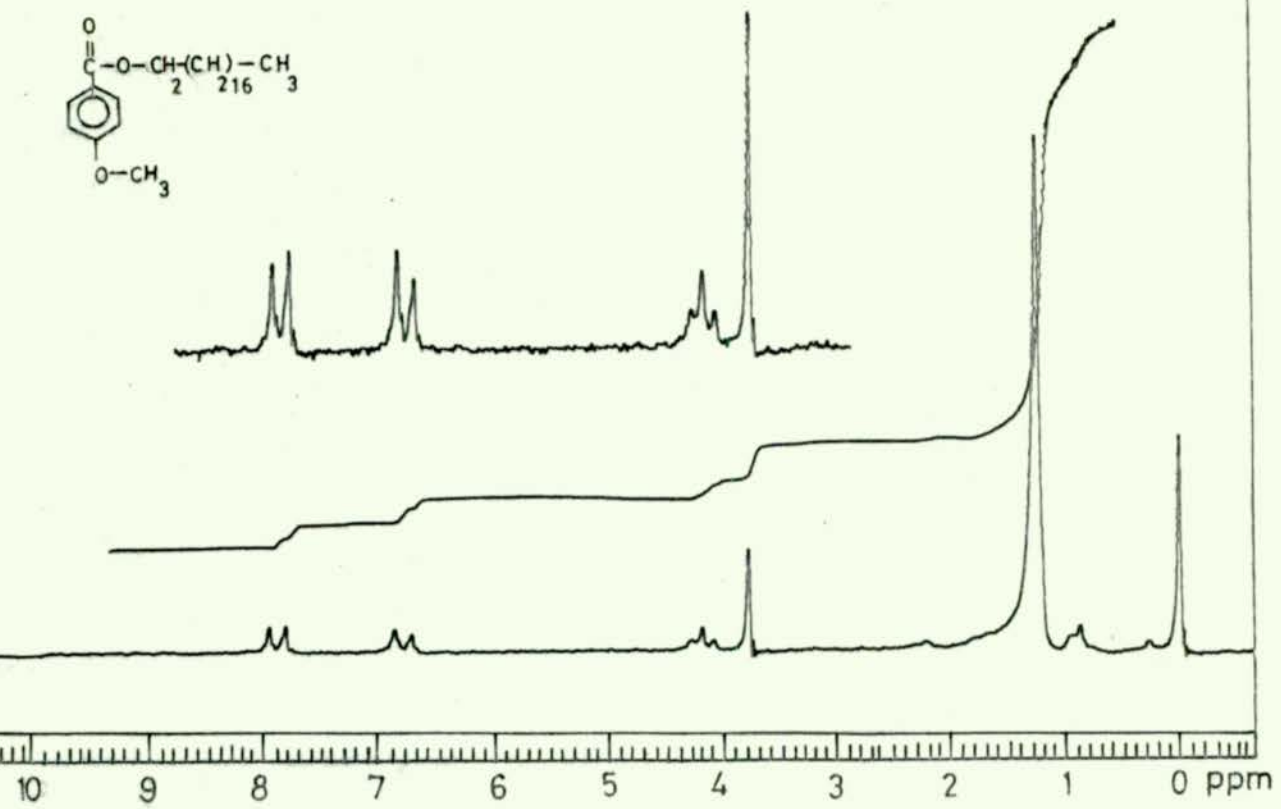
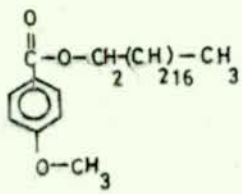
Şekil 32 : OKTADESİL 2-ETOKSİ BENZOATIN NMR SPEKTRUMU (Solvent CCl_4)



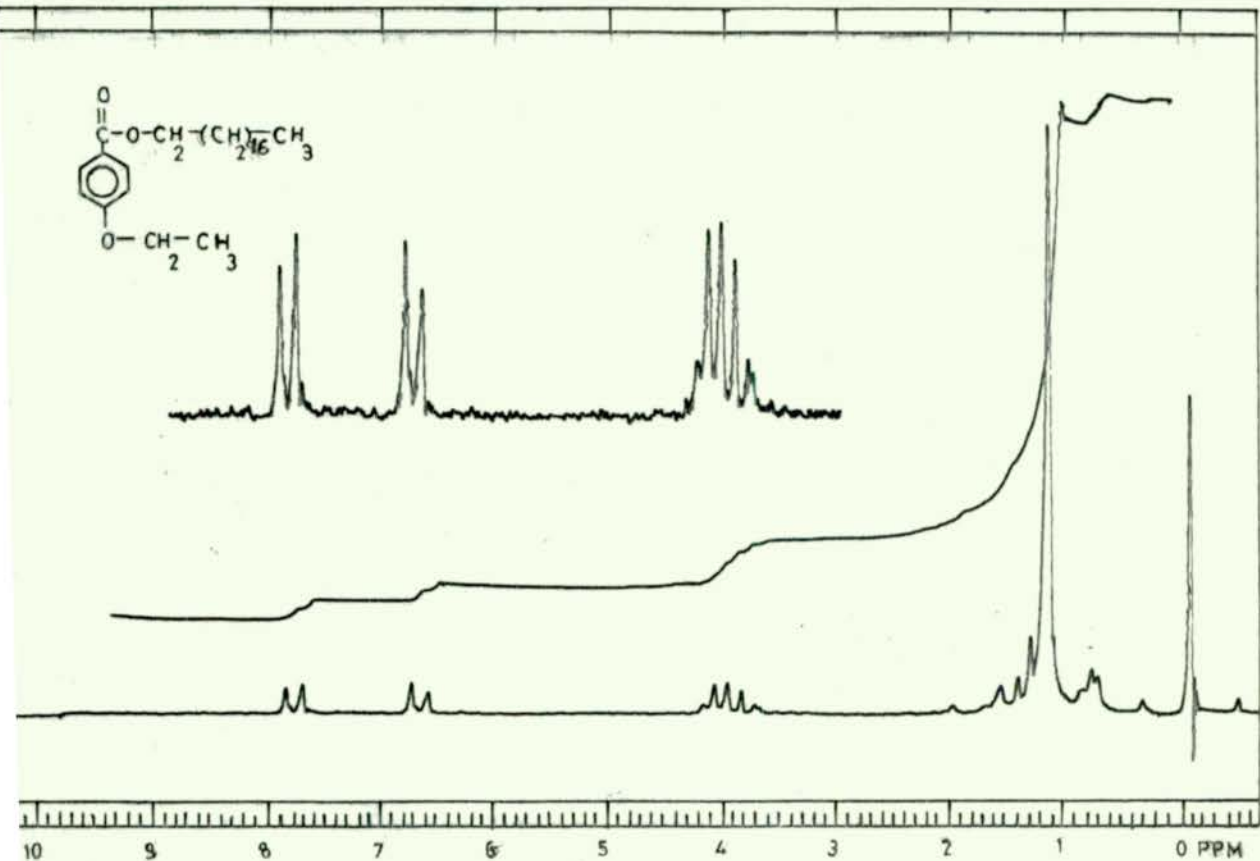
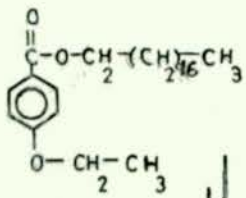
Şekil 33 :OKTADESİL 3-METOKSİ BENZOATIN NMR SPEKTRUMU (Solvent CCl_4)



Şekil 34 :OKTADESİL 3-ETOKSİ BENZOATIN NMR SPEKTURUMU (Solvent CCl_4)



Şekil35: OKTADESİL 4-METOKSİ BENZOATIN NMR SPEKTRUMU (Solvent CCl_4)



Şekil36: OKTADESİL 4-ETOKSİ BENZOATIN NMR SPEKTRUMU (Solvent CCl_4)