

ELEKTRONCA ZENGİN OLEFİNLER
VE
TEPKİMELEİ

Hasan Küçükbay

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav
Yönergesi'nin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

BİLİM UZMANLIĞI TEZİ

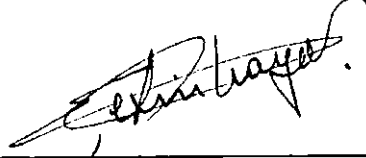
Olarak Hazırlanmıştır.

Şubat, 1988

"Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne"

İş bu çalışma, jürümüz tarafından Kimya
Anabilim Dalında BİLİM UZMANLIĞI TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

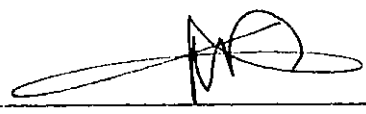
Başkan


Doç. Dr. Engin Çetinkaya

Üye


Prof. Dr. Bekir Çetinkaya

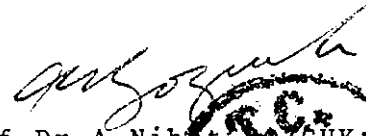
Üye


Yrd. Doç. Dr. Kadim Ceylan

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu
onaylarım.

10/02/1988


Prof. Dr. A. Nihat Bozcuk
Enstitü Müdürü



Eşim, Zehra Küçükbaş'a

T E Ş E K K Ü R

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, değerli bilgileri ile bana güç veren, çok değerli hocalarım Doç.Dr. Engin ÇETİNKAYA ve Prof.Dr. Bekir ÇETİNKAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi arz ederim.

Ayrıca çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm, Öğr.Çrv.Dr. Ahmet METE, Arş.Grv. Mustafa SÜLÜ ve Arş.Grv. Bülent ALICI'ya teşekkür ederim.

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
1. GİRİŞ	1
1.1. Elektronca Zengin Olefinlerin sentezi	2
1.2. Elektronca Zengin Olefinlerin Özellikleri	4
1.3. Benzoin ve Asetoin Kondansasyonu	8
1.4. Çalışmanın Amacı	12
2. DENEYSEL BÖLÜM	14
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMASI	30
3.1. Bis(1,3-dimetilbenzimidazolidinilid-2-en)'in Hazırlanması	30
3.2. 2-Dietoksifosfinil-3-metilbenzotiyazolidin'in Hazırlanması	37
3.3. L ₂ ^{SR} nin Benzoin, Furoin, Anisoin ve Asetoin Kondansasyon- larındaki Katalitik Etkisi	41
Ö Z E T	44
SUMMARY	46
BİBLİYOGRAFYA	48

Ç İ Z E L G E L E R

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. L_2^{SR} ve L_2^{Ph} 'in proton-aktif bileşiklerle verdiği ürünlerin topluca gösterimi	6
1.2. Bazı e.z.o. ların (<u>2a</u> - <u>2c</u>) benzoin kondansasyonundaki katalitik etkisi	9
2.1. Laboratuvarıda sentezlenen maddeler	15
3.1. L_2^{SR} kullanılarak oluşan benzoin verimleri	41
2.2. L_2^{SR} kullanılarak oluşan asetoin verimleri	42

Ş E K İ L L E R

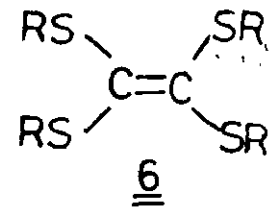
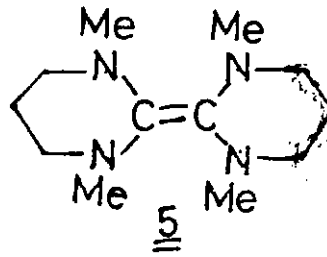
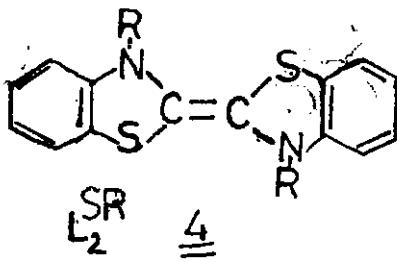
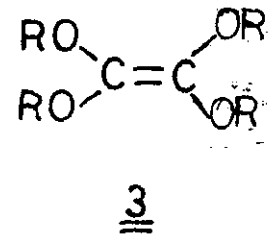
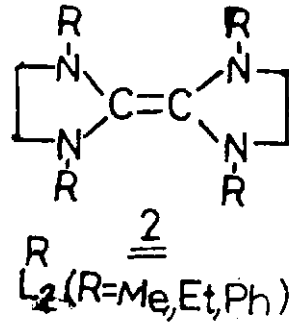
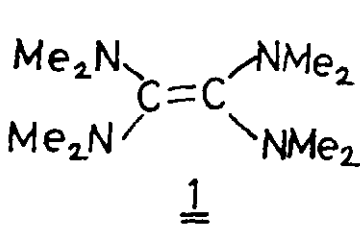
<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. N,N'-Dimetil-o-fenilendiamin ve L_2^{Bi} ye ait 1H n.m.r. spektrumları	31
3.2. N,N'-Dimetil-o-fenilendiamin ve L_2^{Bi} ye ait 1H n.m.r. spektrumları	32
3.3. 1,3-Dimetilbenzimidazol-2-on'un TFA ve $CDCl_3$ içinde alınmış 1H n.m.r. spektrumları	34
3.4. <u>18</u> 'e ait 1H n.m.r. spektrumu	35
3.4! <u>18</u> 'e ait 1H n.m.r. spektrumu	36
3.5. <u>19</u> ve dietil fosfite ait 1H n.m.r. spektrumları	38
3.5.a. <u>19</u> 'a ait 1H n.m.r. spektrumu	39
3.6. L_2^{SR} ile dimetil fosfitin etkileştirilmesi ile oluşan bileşiğin 1H n.m.r. ve 1H n.m.r. spektrumları	40

Simgeler ve Kısaltmalar

e.z.o.	: Elektronca zengin olefin
TDAE	= Tetraaminoetilen
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DMF	: Dimetilformamit
i.r.	: İnfrared
n.m.r.	: Nükleer magnetik rezonans
TMS	: Tetrametilsilan
s	: Singlet
d	: Dublet
t	: Triplet
q	: Kuartet
m	: Multiplet
dk	: Dakika
st	: Saat
Me	: Metil
Et	: Etil
Ph	: Fenil
Py	: Piridin
TsCl	: p.Toluensülfonil klorür

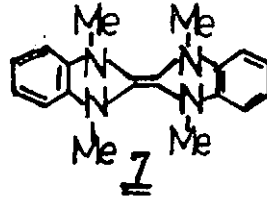
1- GİRİŞ

Olefinler, normal olarak elektrofillerle etkileşirler. Bu eğilim tetraaminoetilende ve tetrametoksietilende en yüksek değeriye ulaşır. Tetrasiyonoetilende ise durum bunun tersidir. Başka bir deyişle $C=C$ işlevsel grubunun karakteri substitüentlere bağlıdır. Substitüentler NR_2 , OR ve SR gibi elektron sağlayıcı grupları kapsıyorsa, böylesi olefinlere "elektronca zengin olefinler" (e.z.o.) denir. Aşağıda bu tip olefinlere birkaç örnek verilmiştir.



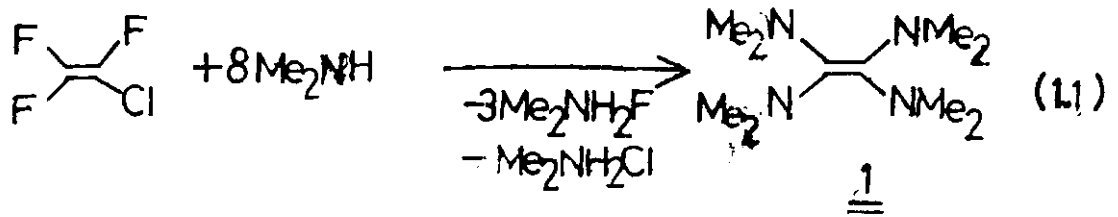
E.z.o.lar hakkında yeni bir derleme (Çetinkaya 1988) bulunduğundan, birinci bölümde başkaları tarafından yayınlanmış makalelerden yalnız bu araştırmayı ilgilendiren konulara değinilecektir. E.z.o.lar konusundaki literatür incelendiğinde, imidazolidin çekirdeği içeren olefinler üzerine birçok çalışma yapıldığı, fakat benzimidazolidin çekirdeği içeren olefinlerle ilgili çalışmaların yetersiz olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada: (i) Benzimidazolidin çekirdeği içeren ve bugüne dek izolasyonu yapılmamış yeni bir e.z.o., 7 izole edilmiştir. (ii) Benzotiyazolidin çekirdeği içeren 4, 7 ile yapı benzerliği (izosteer) göstermekte ve kolayca sentez edilebilmektedir. Bu nedenlerle 4 olefininin başkalarınınca araştırılmayan yönleri ele alınmıştır.

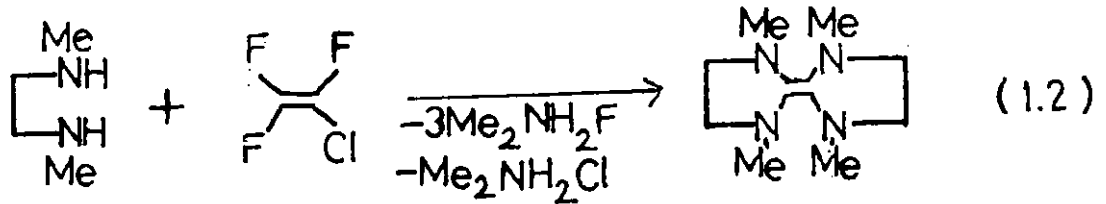


1.1. Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi

İlk tetraaminoetilen, 1 trifluorkloretilen ve dimetilaminden çıkılarak, 1950 yılında Pruett vd. tarafından hazırlanmıştır. (Wiberg 1968) [denklem (1.1)]



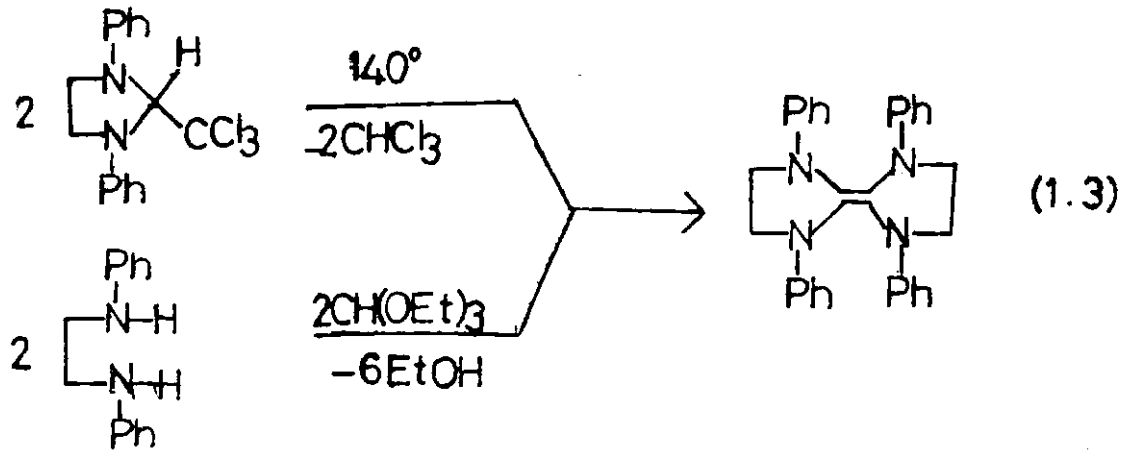
N,N¹-Dimetil-1,2- diaminoetan ve trifluorkloretilen de beklenen olefini, L₂^R (R=Me) vermektedir [Denklem (1.2)].



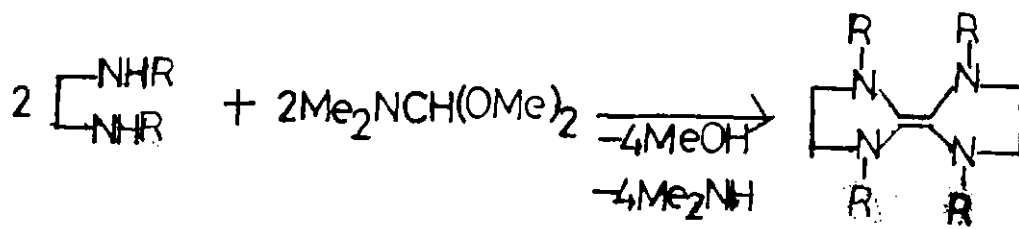
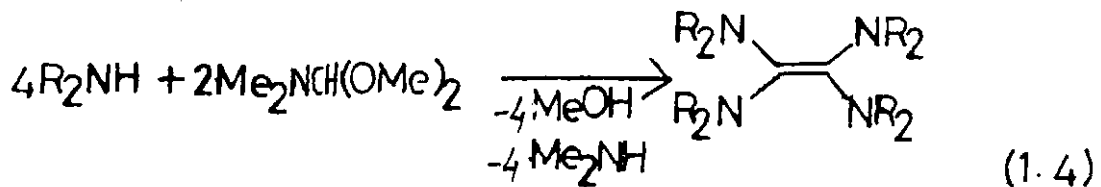
Ancak TDAE ve L₂^{Me} için izlenen bu yöntem bu tip bileşikler için genellikle taşımaz. Yalnız küçük substitüentli RR'NH tipi aminler için olumlu sonuçlar alınmıştır.

Tetraaminoetilen grubu bileşiklerden ikincisi, bis(1,3-difenilimidazolidinilid-2-en), L₂^R (R=Ph) 1960 yılında Wanzlick

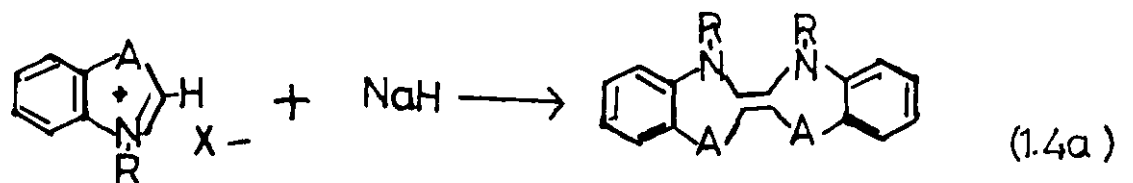
ve Schikora tarafından (1.3) denklemine göre hazırlanmıştır (Wanzlick ve Schikora 1960). Aynı bileşik trietil ortoformiyat ve 1,2-difenil-1,2-diaminoetandan da kolayca hazırlanabilmektedir ((Wanzlick ve Schikora 1973).



Tetraaminoetilenlerin sentezi için daha genel bir yöntem Winberg vd tarafından gerçekleştirilmiştir (Winberg vd 1965) [denklem (1.4)] [R_2NH = pirolidin, piperidin, morfolin: L_2^R ($R = Me, Et, Bu^n, CH_2C_6H_5$)]

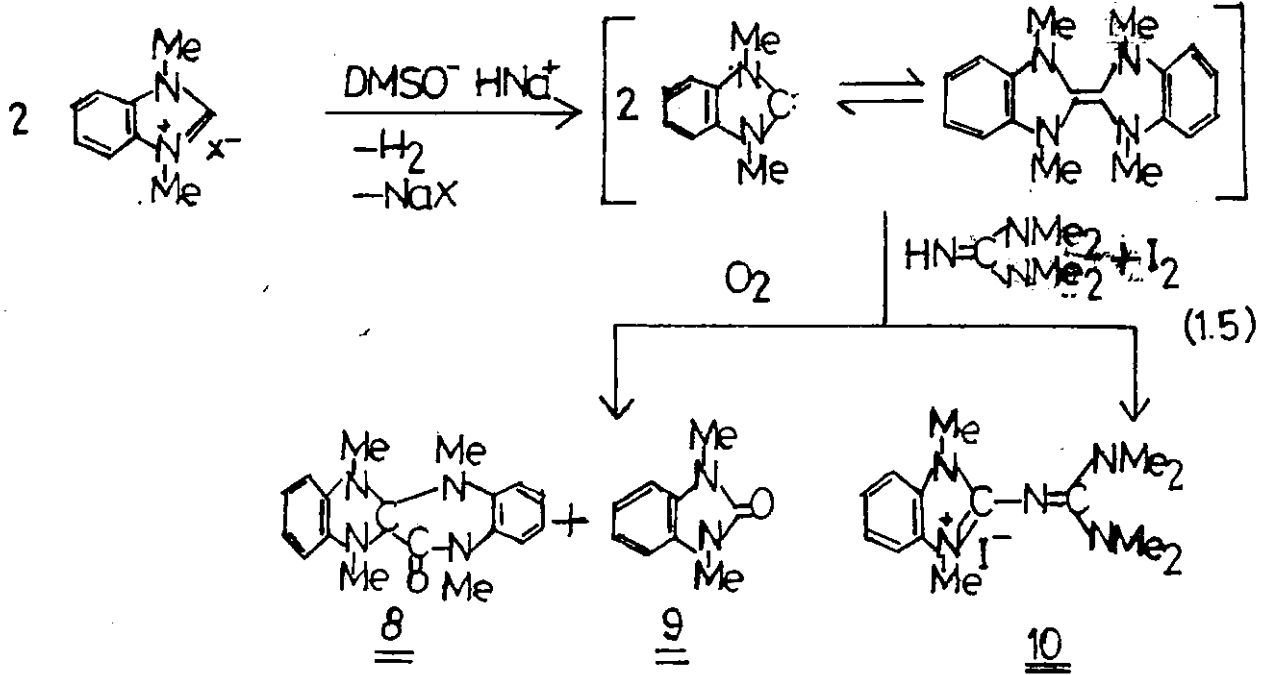


Tetraaminoetilenlerin sentezi için diğer bir yöntem (1.4a) denklemine uymaktadır (Boursen 1971).



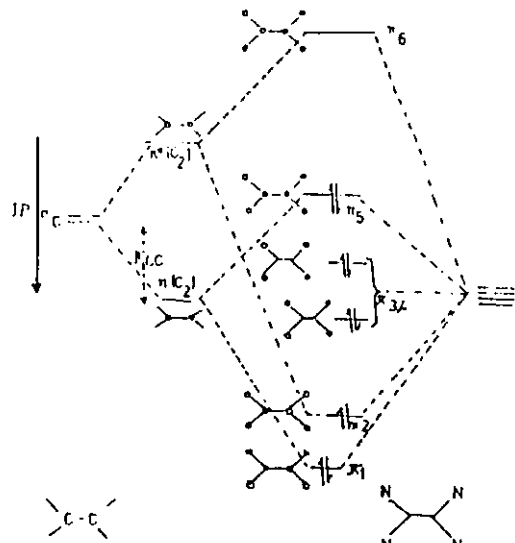
$R = Me, Ph$ $A = S, Se, O, NMe, NPh$

R= Me; A= N.me olduğu durumda e.z.o. izole edilememiş, tepkime ürünleri: 8, 9 ve 10'a bakılarak ara basamakta olduğu kabul edilmiştir (Bourson 1971) [denklem (1.5)].



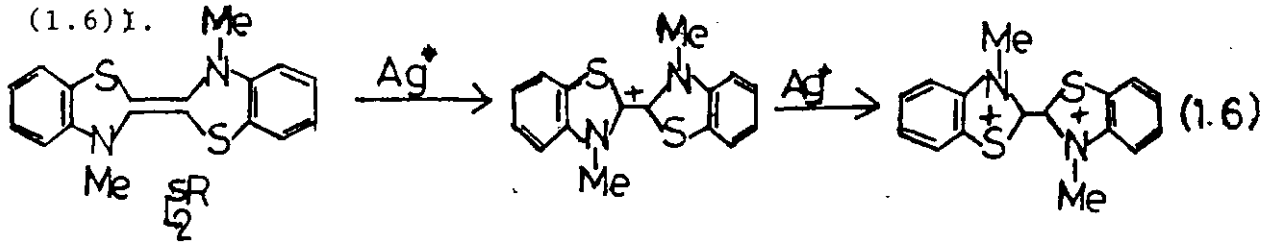
1.2. Elektronca Zengin Olefinlerin Özellikleri

Tetraaminoetilenlerdeki C=C bağının tepkinliği Hückel moleküler orbital yaklaşımı ile açıklanabilir. TDAE veya L_2^R sistemindeki altı π -moleküler orbitalinin enerji diyagramı aşağıdaki şekilde görülmektedir.

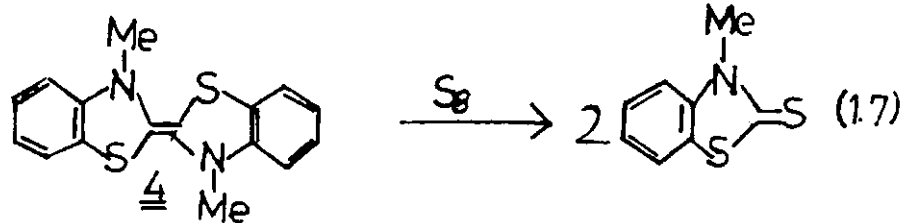


Şekil 1.1. E.z.o.larda π -Moleküler orbital enerji diyagramı

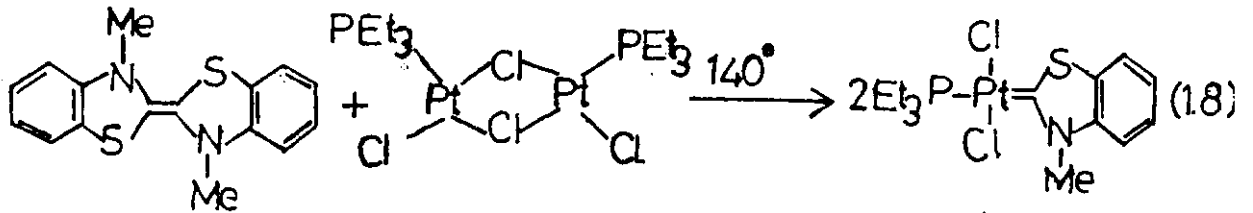
Yükseltgenme potansiyellerinin küçük olması nedeniyle kolayca dikasyon oluştururlar ve indirgen olarak davranırlar [denklem (1.6)].



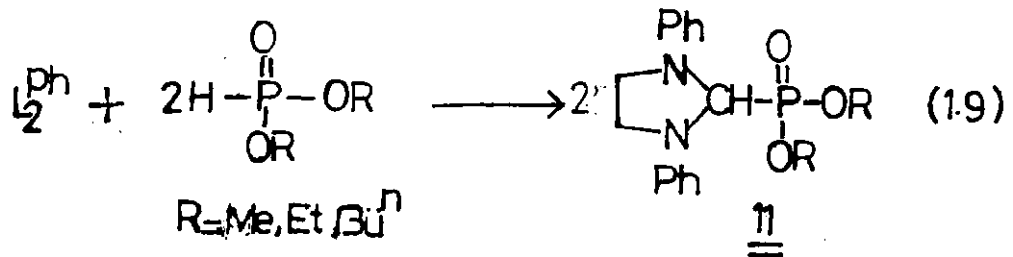
Elektronca zengin Olefinler havanın oksijeni ile yükseltgenerek bozunurlar. 4 ün havanın oksijeni ile yükseltgenmesi, kompleks bir tepkimeyle, pekçok ürüne dönüşerek olur. L_2^{SR} kü-kürtle kolayca tiyoüre türevine dönüşür [denklem (1.7)].



Olefinik bağın zayıf oluşu, elektrofilik nitelikteki, geçiş metali bileşikleriyle metal-karbon ($M=C$) komplekslerinin oluşmasını sağlar (Cardin 1973) [denklem (1.8)].

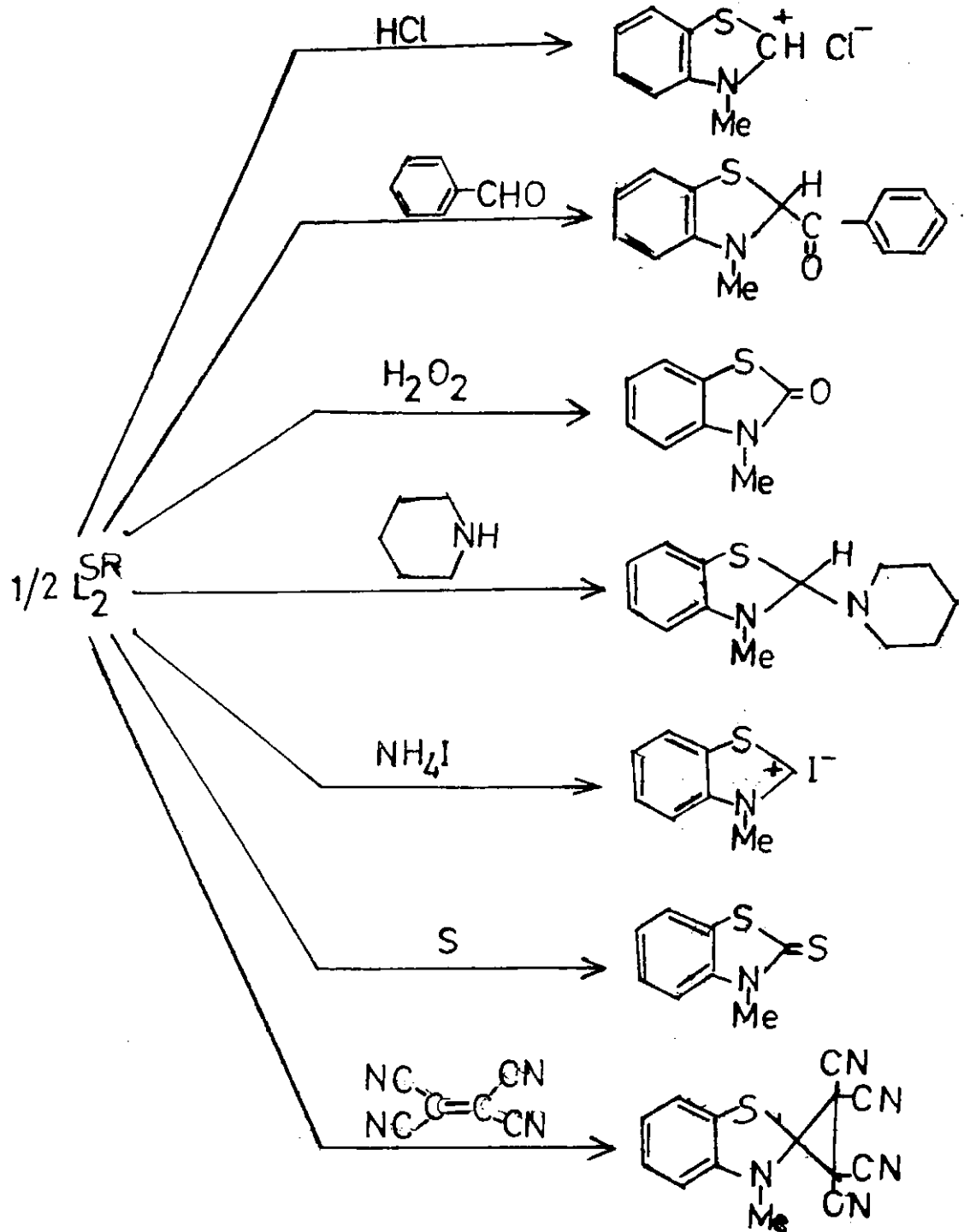


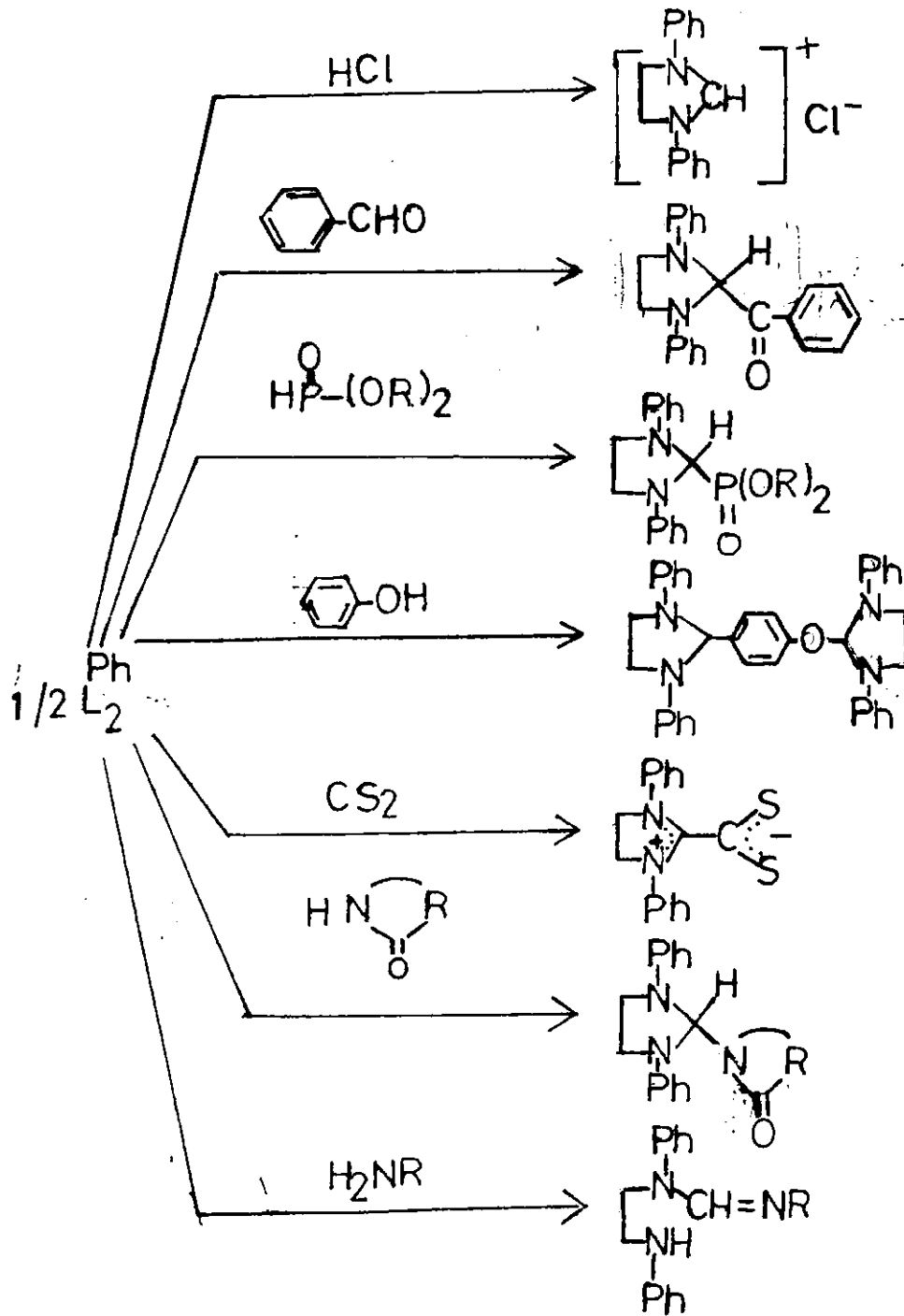
L_2^{Ph} ve dialkil fosfit etkilendiğinde oldukça higroskopik 11 bileşiği oluşur [denklem (1.9)] (spyropoulos 1985).



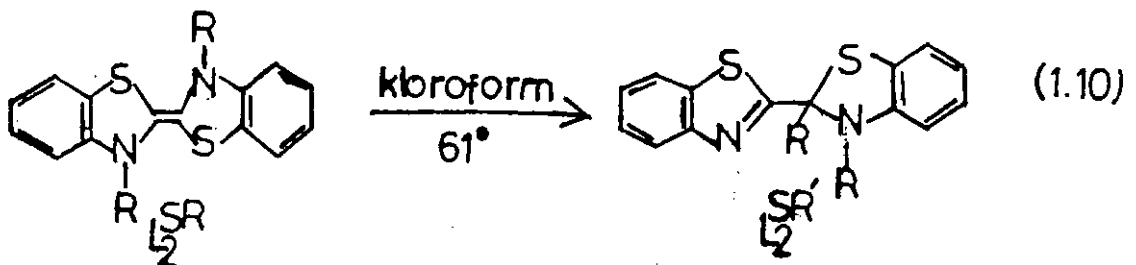
E.z.o.lardan L_2^{SR} ve L_2^{Ph} nin proton-aktif bileşiklerle verdiği ürünler çizelge (1.1)de topluca gösterilmiştir.

Çizelge (1.1). L_2^{SR} ve L_2^{Ph} 'ın proton-aktif bileşiklerle verdiği ürünlerin topluca gösterimi [(Metzger vd 1964), (Çetinkaya 1983)]1.

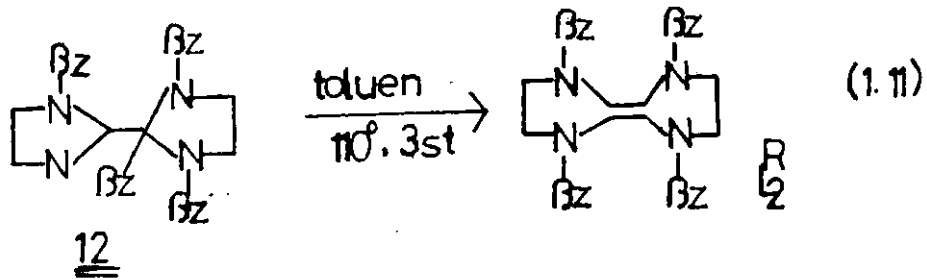




L_2^{SR} tipi e.z.o.lar ($\text{R}=\text{CH}_2\text{Ph}$ veya $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) zorlayıcı olmayan koşullarda, sigmatropik çevrime uğrayarak neme ve oksijene karşı kararlı ürünler $\text{L}_2^{\text{SR}'}$ verirler [denklem (1.10)] (Baldvin 1973).



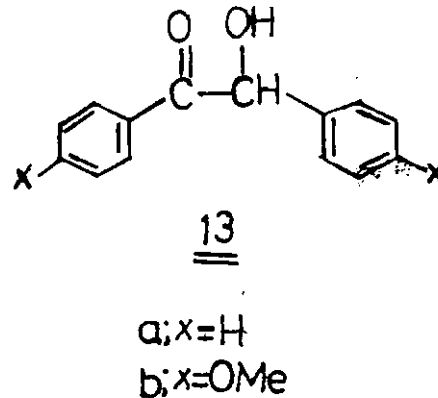
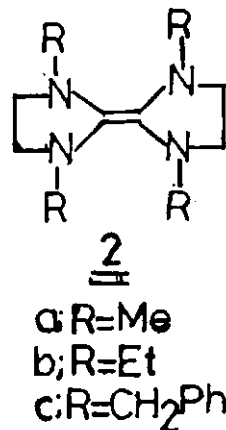
(1.10) Denkleminin tersine, 12 bileşiği toluen içinde 110° de ısıtıldığında (1.11) denklemine göre L_2^R ($R=CH_2Ph$) oluşur (Çetinkaya 1983).



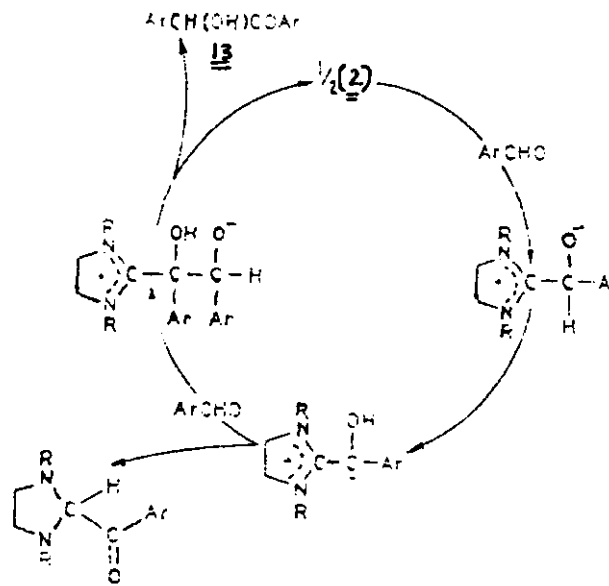
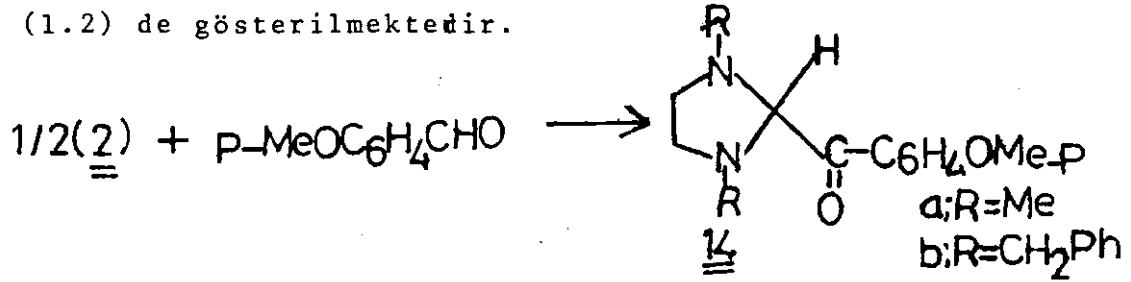
1.3. Benzoin ve Asetoin Kondansasyonu

Aromatik ya da heterosiklik bir aldehidin iki molu siyanür iyonu varlığında tepkimeye girdiğinde, α -hidroksiketon olan ve benzoin olarak bilinen, benzoin kondansasyonu tepkimesi verir. Benzoin kondansasyonu tepkimesinde katalizör olarak siyanür iyonundan başka tiyamin pirofosfat, tiyozolyum tuzları, taç eterler ile birlikte faztransfer katalizörleri ve susuz ortamda da 2 ($R=Me, Et, Ph, CH_2Ph$) e.z.o.larının kullanıldığı bilinmektedir (Breslow 1985), (Lappert ve Maskell 1982)1.

Lappert ve Maskell 1982 yılında benzoin kondansasyonunda katalitik miktarlarda 2 tipi elektronca zengin definler kullanarak çizelge (1.2) de gösterilen verimlerle benzoin oluşturmuşlardır.



E.z.o.lar ile benzoin kondansasyonunun katalitik çevrimi şekil (1.2) de gösterilmektedir.



Çizelge (1.2): Bazı e.z.o.ların (2a-2c) benzoin kondansasyonundaki katalitik etkisi

Katalizör	(% mol)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Benzoin verimi (%)
2a	1.0	60	1	13 a 84 ^a
2a	0.9	80 ^b	30	13 a 76 ^a
2b	0.5	80 ^b	30	13 a 75 ^a
2c	3.3	130-140	30	13 a 68 ^a
2a	2.7	60-90	30	13 b 71 ^c
2a	1.0	100	30	13 b 58 ^c
2c	1.0	100	30	13 b 58 ^c

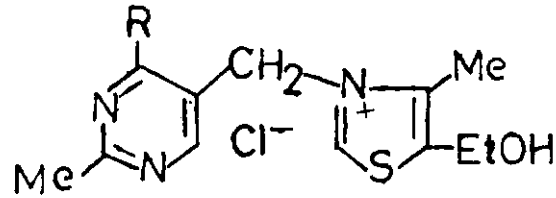
a) Ürün izole edildi.

b) Benzende yapıldı.

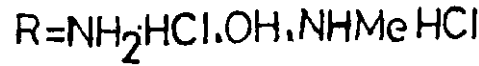
c) Kantitatif ¹Hn.m.r çalışmalarından hesaplandı.

Pirüvik asidin dekarboksilasyonunu içeren enzimatik yöntemlerle asetoın oluşturma çalışmaları 1950'li yıllara kadar devam etti.

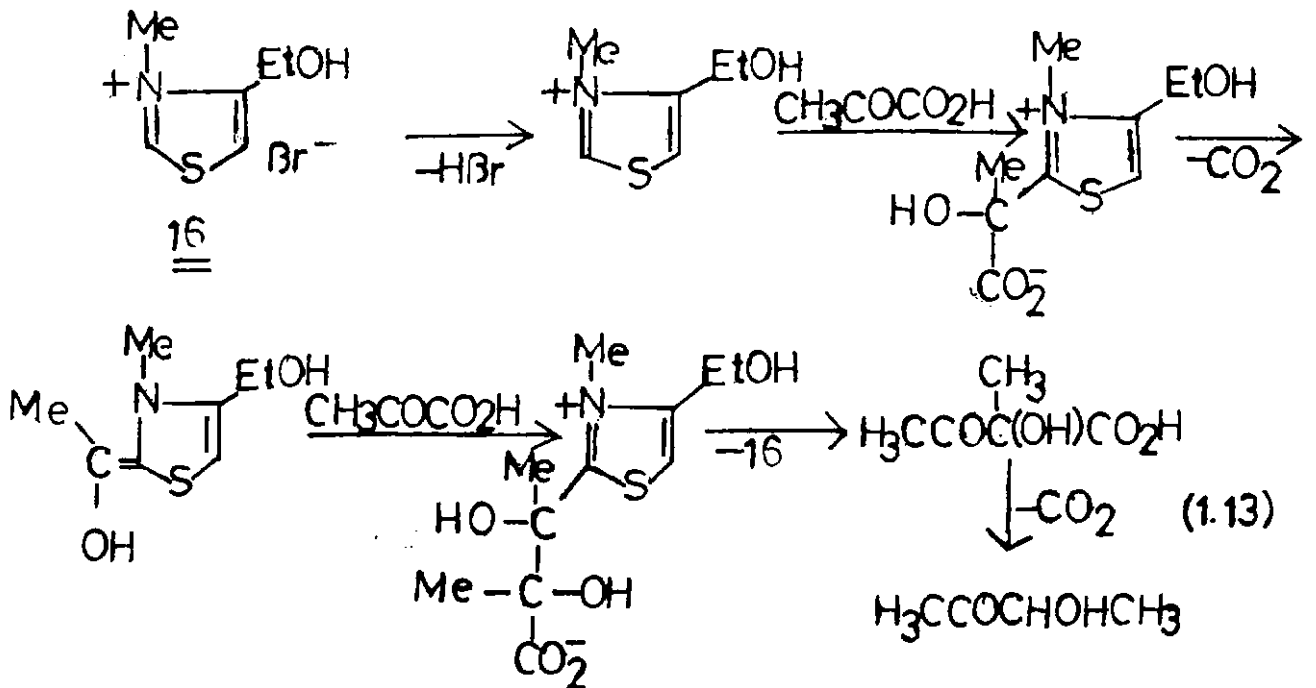
Asetoının enzim kullanılmaksızın sentez edilmesi ilk kez Mizuhara tarafından gerçekleştirildi. Mizuhara'nın kullandığı katalizörler kompleks yapıli bileşiklerdi (15) ve pH 8,4 te çalışmayı gerektiriyordu. Ayrıca yalnız asetaldehit kullanıldığında verimin az olduğu asetaldehit-Pirüvik asit karışımında ise biraz arttığı belirtilmişti (Breslow 1958).



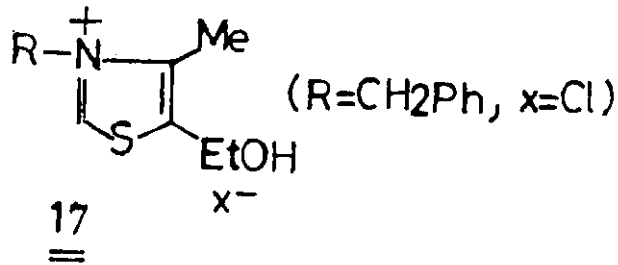
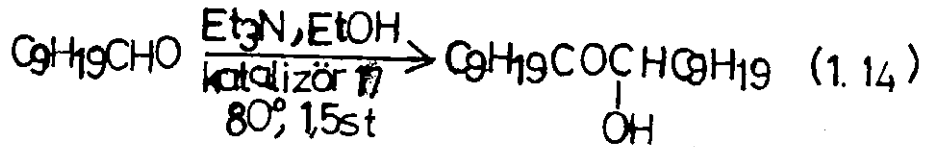
15



16 Katalizörü kullanılarak pirüvik asidin asetoine dönüşüm mekanizması denklem (1.13)de gösterilmektedir (Fieser ve Fieser 1961).



Tiyazolyum iyon katalizörü 17 kullanılarak karbon sayısı büyük alifatik aldehytler iyi verimle α -hidroksiketonlara çevrilebilir [denklem (1.14)].



1.4. Çalışmanın Amacı

Benzimidazol ve birçok türevinin fizyolojik etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Mete 1987). Örneğin; benzimidazolün kendisi bazı bakteri ve mayaların büyümesini engeller. 2- Alkilaminometil ve 2-dialkilaminometilbenzimidazoller lokal anesteziye etkiye sahip bileşiklerdir. Bunlar aynı zamanda analjezik özelliğe de sahiptir.

Tiyobendazol, 2-(tiyazol-4-il) benzimidazol; mebendazol, metil (5-benzoil-1-H-benzimidazol-2-il) karbamat ve bunun fluor analogu, flubendazol, metil (5-(4-fluorbenzoil)-1-H-benzimidazol-2-il) karbamat antelmintik maddelerdir. 2-(5-Etilpiridin-2-il) benzimidazol analjezik ve antipiretik özelliklere sahiptir.

Çizelge (1.1) den de görüldüğü gibi e.z.o.lar proton-aktif bileşiklerle etkileştiğinde olefinik bağ simetrik şekil-

de kopar. Benzimidazolidin veya benzotiyazolidin çekirdeği içeren olefinlerin benzer tepkimeler sonunda; 2-sübstitübenzimidazolidin veya 2-sübstitübenzotiyazolidin türevleri vermesi beklenmektedir. İşte bu beklenti nedeniyle 7 olefininin izolasyonu ve karakterizasyonu önem kazanmaktadır.

İmidazolidin çekirdeği içeren L_2^R tipi e.z.o.ların susuz ortamda benzoin oluşumunu katalizlediği halde, asetoin oluşumunda hiç etki göstermediği literatürde belirtilmektedir. (Lappert ve Maskel 1982). Benzoin oluşumunda etkili olduğu görülen birçok katalizör vardır. Oysa asetoin oluşumunda, elde edilmesi güç ve karmaşık yapıları koenzimler kullanılmaktadır. İşte bu araştırmanın ikinci amacı, kolayca sentez edilebilen 4 olefininin asetoin kondansasyonunda rol alıp almadığını araştırmak ve sonuçları L_2^R tipi tetraaminoetilenlerinki ile karşılaştırmaktır.

2. DENEYSEL BÖLÜM

Havanın oksijeni ve nemine karşı duyarlı bileşiklerle ilgili deneyler argon atmosferinde gerçekleştirildi. Cam kaplar, kullanılmadan önce vakum altında ispirto ocağı ile ısıtıldı ve soğutulduktan sonra argon gazı ile dolduruldu. Bunun için yağ pompasına bağlı musluk ve manometresi (Mc lead) bulunan, tuzağı sıvı azotla soğutulan bir vakum düzeneğinden yararlanıldı.

Asetoin kondansasyonunda Parr marka 600 ml. hacimli, 350° sıcaklık ve 136 atm. basınçta çalışabilen bir otoklav kullanıldı.

Kimyasal Maddeler

Gerekli maddelerin bir kısmı laboratuvarında sentez edildi. Bunların saflığı i.r. ve ¹H n.m.r. spektrumları alınarak kontrol edildi. Ayrıca erime ve kaynama noktalarının literatürde verilen değerlerle uyum halinde olup olmadığına bakıldı [Çizelge (2.1)]

O-Fenilendiamin, p-toluensülfonil klorür, dimetil sülfat, 2-aminotiyofenol, sodyum hidrür, asetaldehit, benzaldehit, p-metoksibenzaldehit, furfural, fosfor triklorür, metil iyodür ve benzil klorür Merck firmasından sağlandı. N,N-Dimetilformamid dimetil asetal, trietil ortoformiyat ve trietilamin Aldrich Chemical Co'dan sağlandı.

Deneylerde kullanılan çözücüler literatürdeki gibi arıtıldı ve kullanılmadan önce argon atmosferinde damıtıldı.

Çizelge (2.1): Laboratuvarda sentezlenen maddeler.

Laboratuvarda sentezlenen maddeler	e.n. (°C)	k.n. (°C)	Kaynak
N,N'-Dimetil-o-fenilendiamin		65/0.13 mmHg	Cheeseman 1955
2-Triklormetil-1,3-dimetilbenzimidazol- lidin	182		Bourson 1971
Benzotiyazol		62/0.64 mmHg	Jenkins vd 1960
N-Metilbenzotiyazolyum iyodür	208		Wanzlick vd 1967
Bis(N-metilbenzotiyazolidinlid-2-en)	138-40		Wanzlick vd 1967
N,N'-Dibenzilbenzimidazolyum klorür	210		Mauss ve Auwers 1928
Dietyl fosfit		32/0.6 mmHg	Rabjohn N, 1963
Diizopropil fosfit		30/0.6 mmHg	Rabjohn N, 1963
Dimetil fosfit		22/1 mmHg	Rabjohn N, 1963
Pirüvik asit		65/20 mmHg	Furniss vd 1986
Benzimidazol	171		Furniss vd 1986

Fiziksel Özellikler

Bu çalışmada kullanılan ve elde edilen maddeler spektroskopik yöntemlerle incelendi ve bulunan değerler sonuç ve tartışma bölümünde; bilinen bileşiklerin fiziksel özellikleri deneysel bölümde verildi.

Proton n.m.r. spektrumları Varian EM-360L cihazında alındı. Çözücü olarak CCl_4 , $CDCl_3$, D_2O , benzen- d_6 ve iç standart olarak da tetrametilsilon (TMS) ve sodyum 2,2-dimetil-2-silapentan-5-sülfonat (DSS) kullanıldı.

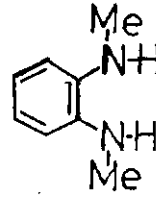
İnfrared spektrumları Unicam SP 1025 cihazında alındı. Sıvı örneklerin spektrumları sodyum klorür plakaları arasında film ha-

linde; katı örneklerin spektrumları da KBr ile disk haline getirilerek alındı.

Erime noktaları Büchi 510 cihazında saptandı.

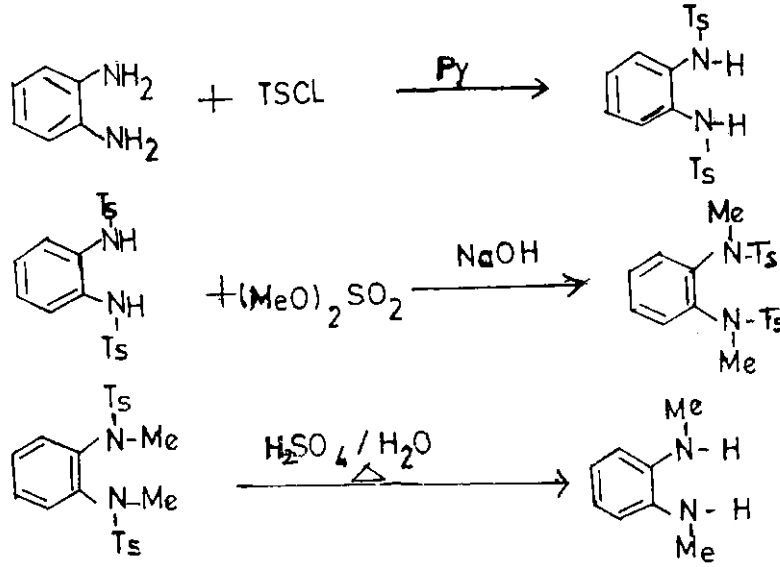
Element analizleri, Hewlett Packord model 185 C,H,N analizörü ile yapıldı.

N,N'-Dimetil-o-fenilendiamin:



(Cheeseman 1955)

N,N'-Dimetil-o-fenilendiamin üç aşamalı tepkime sonucu sentez edildi.



N,N'-Ditosil-o-fenilendiamin. o-Fenilendiamin

(92.59 mmol; 10 g), TsCl (185,18 mmol; 35.28 g) ve piridin (50 mL), 100 mL'lik bir balon içine konarak gerisoğutucu al-

tında 1 st, subanyosunda karıştırılarak ısıtıldı. Isıtma ve karıştırmadan sonra, balondaki karışım su (50 mL) içerisine aktarıldı. Ayrılan ham ürün süzülerek alındı ve %96'lık EtOH (150 mL)'dan kristallendirildi.

Verim= 35 g, %90; e.n.: 205°

¹H n.m.r.(CDCl₃): d= 7.4 ppm (12 H,m,Ph); d= 2.2 ppm (6H,s,Me); d= 1.6 ppm (2H,s.NH)

N,N'-Dimetil-N,N'-ditosil-o-fenilendiamin. N,N'-Ditosil-o-fenilendiamin (6.01 mmol; 25 g), 750 mL'lik şilifli bir erlen içine kondu. Üzerine 4N NaOH (12.02 mmol; 30 mL) ilave edilerek, 5 dk subanyosunda ısıtılarak süspansiyon haline getirildi. Soğutulan bu süspansiyona dimetil sülfat (DMS) (12.02 mmol; 10.8 mL) ilave edilerek çalkalandı.

Karışım yeniden 5 dk subanyosunda ısıtılarak aynı işlemler birkez daha tekrarlandı. Karışımın üzerine bu kez 0.75N NaOH(480 mL) eklenerek subanyosunda kaynatıldı. Kaynatılmış bu karışım sıcak halde nuçe hunisinden süzüldü. Ele geçen ham ürün %96'lık EtOH'dan (400 mL) kristallendirildi.

Verim: 21.88g, %82; e.n.: 174°

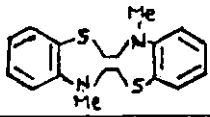
¹H n.m.r.(CDCl₃): d= 7.5 ppm (12H,m,Ph); d= 3.2 ppm (6H,s,NMe); d= 2.2 ppm (6H,s,PhMe)

N,N'-Dimetil-o-fenilendiamin. N,N'-Dimetil-N,N'-ditosil-o-fenilendiamin (90.09 mmol; 40g) üzerine H₂SO₄ (36 mL) ve H₂O (3.6 mL) ilave edilerek 4 st subanyosunda gerisoğutucu altında, karıştırılarak ısıtıldı. Isıtılan bu

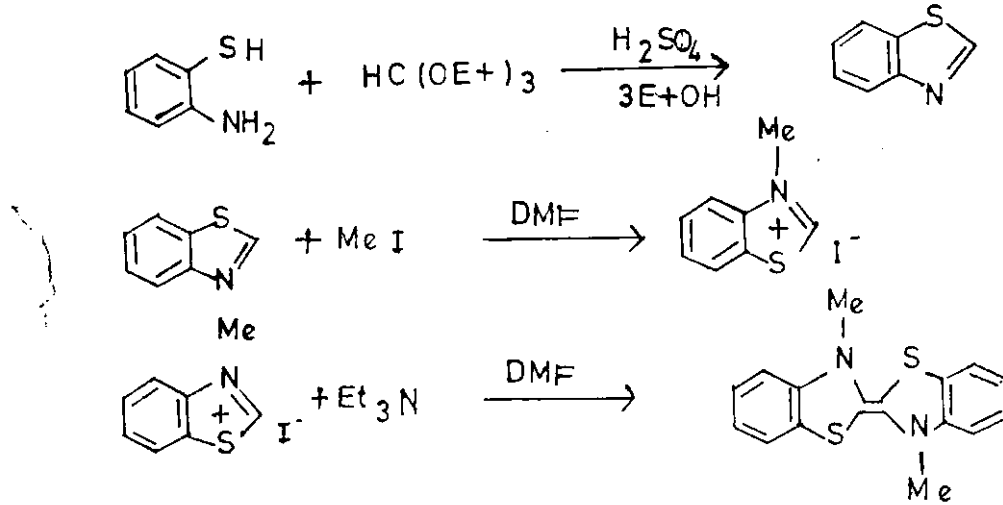
karışım buz-su karışımına aktarıldı. Bunun da üzerine 10N NaOH (180 mL) ilave edilerek Na₂SO₄'ün ayrılması sağlandı. Bu sulu karışım eterle ekstrakte edildi. Ekstrakt, susuz Na₂SO₄ üzerinde kurutularak vakumda damıtıldı. Ürün argon altında depolandı.

Verim: 8g, %65 k.n.: 65°/0.13 mmHg.

¹H n.m.r.(CCl₄): d: 6.5 ppm (4H,m,Ph); d= 3ppm(2H,s,NH);
d= 2.4 ppm (6H,s,NMe)

Bis(N-metilbenzotiyazolidinilid-2-en):  (Wanzlick vd 1967)

Bis (N-metilbenzotiyazolidinilid-2-en) üç aşamalı tepkime sonucu sentez edildi.



Benzotiyazol. 100 mL'lik bir balon içine 2-aminofenol (175,73 mmol; 18.8 mL) trietil ortoformiyat (249.68 mmol; 41.53 mL) ve derişik sülfürik asit (7.13 mmol; 0.38 mL) kondu. Balon üzerine bir fraksiyon kolonu ve onun da üzerine bir damıtma düzenegi takıldı. Kumbanyosunda 115-130° de EtOH damatılmaya baş-

layıncaya kadar ısıtıldı. Sıcaklık 175-185^oye kadar yükseltilerek 100 dk kadar bu sıcaklıkta tutuldu. Karışım soğutuldu ve benzotiyazol vakumda damıtıldı.

Verim= 19g, %80.08; k.n.: 62^o/0.64 mmHg.

¹H n.m.r(CCl₄)= d= 7.5 ppm (4H,m,Ph); d= 8.8 ppm (1H,s,CH)

N-Metilbenzotiyazolyum iyodür: 100 mL'lik bir balon içine taze damıtılmış benzotiyazol (118.52 mmol, 16g), metil iyodür (118.52 mmol, 7.45 mL) ve çözücü olarak da dimetilformamit (DMF) (9 mL) kondu. Balona bir geri soğutucu takılarak subanyosunda 30 dk. ısıtıldı. Isıtmanın sonlarına doğru sarı renkli katı çöktü. Çöken katı %96 lık EtOH dan (250 mL) kristallendirildi.

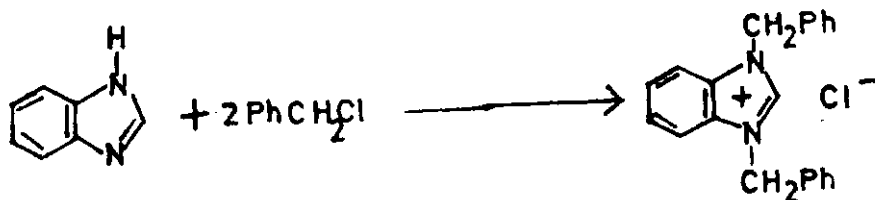
Verim: 27g, %82.24; e.n.: 206^o.

¹H n.m.r(D₂O): d= 8.2 ppm (5H,m,Ph,CH); d= 4.3 ppm (3H,s,NMe)

Bis (N-metilbenzotiyazolidinilid-2-en). Tepkimenin bu kısmı argon atmosferinde gerçekleştirildi. 100 mL'lik musluklu bir tepkime kabına, havası boşaltılıp argon doldurulduktan sonra; N-metilbenzotiyazolyum iyodür (68.59 mmol; 19 g) ve kurutulmuş DMF (34 mL) konularak süspansiyon elde edildi. Bu süspansiyon üzerine pipetle trietilamin (76.93 mmol; 10.70 mL) ilave edildi. Trietilamin ilavesiyle birlikte süspansiyon halindeki katı, koyu kırmızı renkte çözüldü ve ardından açık sarı renkli kristaller ayrıldı. Kristaller argon atmosferinde süzüldü ve iki kez soğuk aseton (0^o) (20±20 mL) ile yıkandı, vakumda kurutuldu.

Verim: 8.5 g, %83.17; e.n.: 138-140^o (Bozunarak)

N,N'-Dibenzilbenzimidazolyum klorür: (Fischer 1905)



Benzimidazol (36.86 mmol; 4.35 g) ve benzil klorür (86.91 mmol; 10 mL) 100 mL'lik yuvarlak bir balon içine konuldu. Tepkime karışımı gerisoğutucu altında 170-175^o civarında 2 st ısıtıldı. Isıtılan bu karışım soğutulduğunda beyaz renkli katı ayrıldı. Ayrılan bu katı gerisoğutucu altında eter (40 mL) de ısıtılıp çözüldü ve soğutularak kristallendirildi.

Verim: 8.6 g, %70; e.n.: 208-209^o

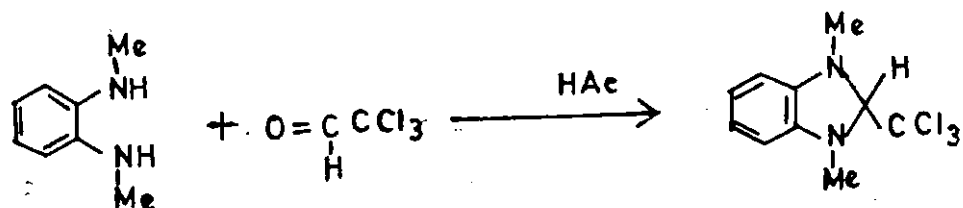
¹H n.m.r(DMSO)= d= 7.4 ppm (4H,m,Ph); d= 5.8 ppm (1H,s,CH);
d= 2.5 ppm (4H,s,NCH₂)

N,N'-Dibenzilbenzimidazolyum klorür ile NaH'nin Etkileştirilmesi

100 mL'lik musluklu bir tepkime kabına argon atmosferinde, NaH (12.08 mmol; 0.29 g)'rün %80 lik parafin yağındaki suspañsiyonundan alınarak, heksan (10 ± 10 mL) ile iki kez yıkandı. Üzerine kurutulmuş dimetilsülfoksit (DMSO) (15 mL) konarak, N,N'-dibenzilbenzimidazolyum klorür (5,98 mmol; 2 g) eklindi.

Eklemeyle birlikte gaz çıkışı ve sararma oldu. Bir gece ısıtmasız karıştırmaya devam edildiğinde rengin iyice sarardığı görüldü. Daha sonra 30 dk 55-60^o de ısıtıldı ve vakumda DMSO damıtıldı. Kalıntıya toluen (40 mL) eklenerek çözüldü ve süzülerek derin dondurucuda tutuldu. Bir gün sonra kahverengi katı oluştu, fakat katı izole edilip yapısı aydınlatılamadı.

2- Triklormetil-1,3-dimetilbenzimidazolidin: (Bourson 1971)



N,N'-Dimetil-o-fenilendiamin (22.05 mmol; 3 g) ve %99-100'lük asetik asit (27 mL) argon atmosferinde 50 mL'lik bir tepkime kabına konuldu. Tepkime kabı buzla soğutulurken pipetle damla damla kloral (137.36 mmol; 10,6 mL) eklendi. Kloralın eklenmesiyle beraber ısınma oldu ve renk kırmızılaştı. Tepkime karışımı ısıtmadan 30 dk karıştırıldı. Daha sonra asetik asit vakumda, su banyosunda ısıtılarak damıtıldı ve kırmızı renkli bir kalıntı elde edildi. Bu kırmızı renkli kalıntıya aseton (20 mL) eklenerek ürün çöktürüldü ve ayrıca üzerine eter (20 mL) eklenerek, hem çökelme artırıldı, hem de eterde çözünen safsızlıklar uzaklaştırılmış oldu. Ham ürün asetonla (5 + 5 mL) iki kez yıkanarak kurutuldu.

Verim: 2g, %35.71; e.n.: 182°.

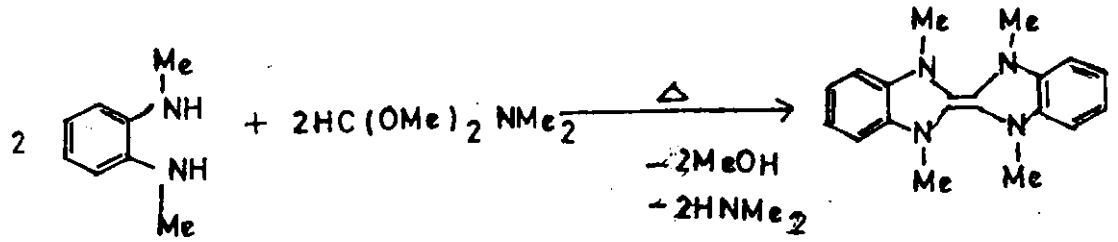
¹H n.m.r(D₂O)= d= 9.2 ppm (1H,S,CH); d= 7.8 ppm (4H,m,Ph);
d= 4.1 ppm (6H,S,Nme).

2- Triklormetil-1,3-dimetilbenzimidazolidin'in Dietil fosfitle Etkileştirilmesi

Argon atmosferinde, 50 mL'lik bir tepkime kabına 2-triklormetil-1,3-dimetilbenzimidazolidin (1.97 mmol; 0.5 g) ve dietil fosfit (1.97 mmol; 0.25 mL) kondu. Karışım 5 st kumbanyosunda 180-185° de karıştırılarak ısıtıldı. Isıtmayla birlikte karışım homojenleşti ve kırmızı renk aldı. Isıtma durdurulup tepkime kabı soğutulduğunda katı oluştu. Oluşan katı mutlak EtOH (5 mL) da ısıtarak ve sallayarak çözüldü. Çözelti soğuduğunda bej renkli kristaller ayrıldı. Kristallerin ¹H nmr spektrumuna ve erime noktasına bakıldığında çıkış maddesi ile aynı olduğu anlaşıldı.

Aynı çalışma 220° de 5 st tutularak tekrar edildi. Fakat beklenen ürün, 2-dietoksifosfinil-1,3-dimetilbenzimidazolidin oluşmadı; başlangıç maddesi (0.4 g) izole edildi.

Bis(1,3-dimetilbenzimidazolidinilid-2-en)'in Hazırlanması



N,N'-Dimetil-o-fenilendiamin (22.06 mmol; 3g) ve N,N-dimetilformamit dimetil asetal (24,25 mmol; 3,22 mL) 5 st 96° de MeOH ayrılması sağlanana kadar ısıtıldı. Tepkime karışımı ilaveten 1,5 st kumbanyosunda 130° de ısıtıldı. Bundan sonra, 160° lik kumbanyosu sıcaklığında, safsızlıkların vakumda ayrılması sağlandı. Safsızlıkların tepkime ortamından ayrılmasından sonra, geriye kırmızı renkli yağ kaldı. Bu kırmızı renkli yağ üzerine tolüen (7 mL) eklenerek ısıtıldı ve yağın çözünmesi sağlandı. Toluende çözünmüş yağ üzerine heksan (10 mL) ilave edilerek derindondurucuda bekletildi. İki gün sonra, tolüen-heksan (7/1) karışımından turuncu renkli, havanın oksijeni ve nemine oldukça hassas kristaller ayrıldı.

Verim= 1.6 g, %50; e.n.= 160°

Elementel analiz sonuçları (%):

	<u>Bulunan</u>	<u>Hesaplanan</u>
C	71.30	73.97
H	6.67	6.85
N	18.24	19.18

Bis (1,3-dimetilbenzimidazolidinilid-2-en) ile Dietil fosfitin Etkileştirilmesi

Bis (1,3-dimetilbenzimidazolidinilid-2-en) (0.41 mmol; 0.12 g) ve dietil fosfit (1.55 mmol; 0.2 mL), toluen (5 mL) içinde 2 st argon atmosferinde, kum banyosunda, gerisoğutucu altında ısıtıldı. Toluen vakumda uzaklaştırıldı. Geride bej renkli, havaya oldukça hassas katı (0,11 g) kaldı. Bu katı üzerine mutlak EtOH (2 mL) ilave edilerek çözüldü ve derin dondurucuda bir gece bekletildiğinde yağımsı bir madde ayrıldı. Ayrılan yağımsı maddenin yapısı saflaştırılamadığından aydınlatılamadı.

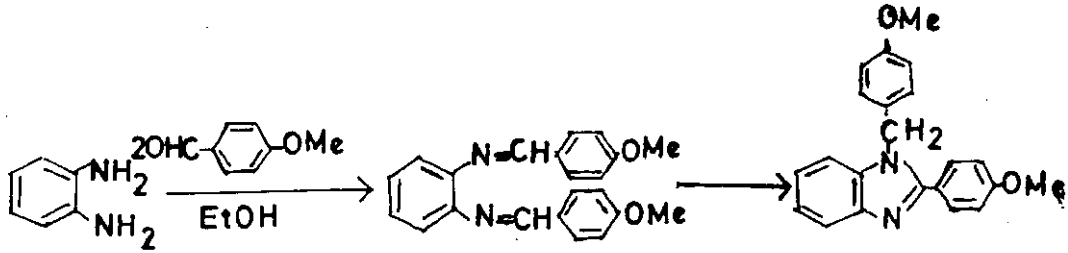
Bis(N,N'-dimetilbenzimidazolidinilid-2-en)'in CHCl₃ ile Etkileştirilmesi

L₂^{Bi} (1.71 mmol; 0,5 g) ve CHCl₃ (20 mL) 50 mL'lik bir tepkime kabında argon atmosferinde geri soğutucu altında 60°'de 2 st. ısıtıldı. Sonra CHCl₃ damıtılarak uzaklaştırıldı. Geriye kalan kalıntı üzerine eter (20 mL) eklendi. Kalıntının bir kısmı eterde çözüldü, bir kısmı ise çözünmedi. Çözünmeyen kısım, tepkimeye girmemiş ve bozunarak safsızlıklar absorplamış maddeydi. Çözünen kısmın ise saflaştırılıp n.m.r. ve i.r. spektrumları alındığında; 1,3-dimetilbenzimidazol-2-on olduğu anlaşıldı.

Verim= 0,3 g; %54; e.n.= 120°-122°

¹H n.m.r(TFA)= d= 7,3 ppm (4H,s,Ph); d= 3.7 ppm (6H,s,Me)

o-Fenilendiaminle p-Metoksibenzaldehitin Etkileştirilmesi:

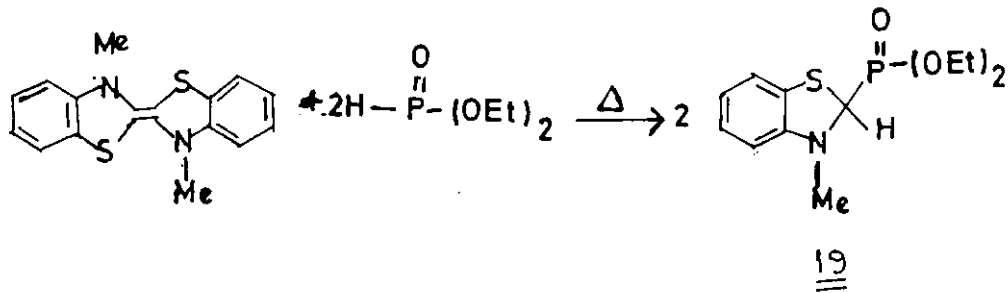


o-Fenilendiamin (18,52 mmol; 2 g) EtOH(20 mL) içinde iki boyunlu 100 mL'lik bir balonda karıştırılarak çözüldü. Üzerine damlatma hunisi ile p-metoksibenzaldehit (37,04 mmol; 4,5 mL) damla damla ilave edilerek 65° de 1 st. gerisoğutucu altında ve argon atmosferinde ısıtıldı. Isıtmadan sonra tepkime kabı soğutuldu ve sarı renkli katı dekonte edilerek ayrıldı. Katı üzerine petrol eteri eklenerek yıkandı ve ardından alkol (10 mL) petrol eteri (2 mL)'nden kristallendirildi.

Verim= 2,5 g, %40; e.n.= 120°

¹H n.m.r(CDCl₃)= d= 7,2 ppm(12 H,m,Ph); d= 5,3 ppm (2H,s,CH₂); d= 3.9 ppm (6H,d,ome).

2-Dietoksifosfinil-3-metilbenzotiyazolidin Hazırlanması



Bis (N-metilbenzotiyazolidinilid-2-en) (3.36 mmol; 1 g) ve dietil fosfit (7.39 mmol; 0.95 mL), tolueen (10 mL) içinde 4 st argon atmosferinde, kumbanyosunda, gerisoğutucu altında ısıtıldı. Isıtmadan sonra, tolueen vakumda uzaklaştırıldı. Bu işlemden sonra, tepkime kabında kırmızı renkli yağimsı bir madde kaldı. Bu renkli kalıntıya mutlak EtOH (5 mL) eklendi, ısıtılarak çözöldü ve derindondurucuda 2 gün bekletilerek beyaz-pembe renkli higroskopik özellikte kristaller ayrıldı. Kuru eterde yıkanarak kurutuldu.

Verim= 8,8 g, %40; e.n= 85°

Elementel analiz sonuçları (%)

	<u>Bulunan</u>	<u>Hesaplanan</u>
C	50.95	50.17
H	6.26	6.27
N	5.41	4.87

Bis(N-metilbenzotiyazolidinilid-2-en) ile Diizopropil fosfit'in Etkileştirilmesi

Bis(N-metilbenzotiyazolidinilid-2-en) (13,36 mmol; 3.98 g) ve diizopropil fosfit (26,71 mmol; 4,5 mL), tolueen (20 mL) içinde 4 st argon atmosferinde, kumbanyosunda, gerisoğutucu altında ısıtıldı. Isıtmadan sonra, tolueen vakumda uzaklaştırıldı. Bu işlemden sonra, tepkime kabında kalan, kırmızı renkli kalıntıya mutlak EtOH (10 mL) eklenerek çözöldü ve derindondurucuda 2 gün tutuldu. İki gün sonra tepkime

kabında sarı renkli kristaller ayrıldı. Kristaller argon atmosferinde süzülerek kurutuldu. ^1H n.m.r. spektrumu incelendiğinde tepkimenin oluşmadığı anlaşıldı.

Aynı çalışma süre değiştirilerek ve diizopropil fosfit'in aşırısı alınarak tekrarlandığında herhangi bir değişiklik gözlenmedi.

Bis(N-metilbenzotiyazolidinilid-2-en) ile Dimetil fosfit'in Etkileştirilmesi:

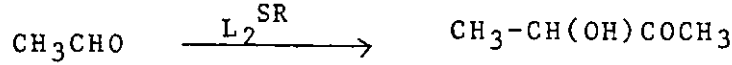
Bis(N-metilbenzotiyazolidinilid-2-en) (7,11 mmol; 2,12g) ve dimetil fosfit (14,22 mmol; 1,3 mL), toluen (15 mL) içinde 3 st argon atmosferinde, kumbanyosunda, gerisoğutucu altında ısıtıldı. Karışım ilaveten bir gece boyu ısıtmasız olarak karıştırıldığında, beyaz renkli katı ayrıldığı görüldü. Toluene vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün mutlak EtOH (50 mL) içinde gerisoğutucu altında ısıtılarak çözüldü ve oda sıcaklığına kadar soğutulularak kristallendirildi. Kristaller beyaz renkli yıldız şekilli idi. $e.n = 176^\circ$ olan bu kristallerin yapısı henüz aydınlatılamadı.

Elementel analiz sonuçları(%)

	<u>Bulunan</u>
C	63,04
H	5,02
N	9,20

^1H n.m.r. (CCl_4) = d = 6,9 ppm (m); d = 4,9 ppm (s); d = 3,7 ppm (d); d = 3 ppm (s); d = 2,9 ppm (s)

Asetoin Kondansasyon Tepkimesinde Bis (N-metilbenzotiyazolidin-
ilid-2-en)'in Katalitik Etkisi



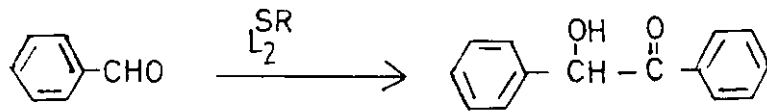
600 mL hacimli bir otoklava argon atmosferinde asetal-
dehit (5312,14 mmol; 300 mL) ve bis(N-metilbenzotiyazolidin-
ilid-2-en) (48,96 mmol; 14,59 g) konarak 130^o, 23,8 atm.de
1,5 st ısıtıldı. Daha sonra asetoin damıtılarak ayrıldı.

Verim: 140 g. %60; k.n= 138.5^o

¹H n.m.r.(CCl₄)=d= 4,2 ppm (2H,q,OH,CH); d= 2,2 ppm (3H,s,Me);
d= 1,3 ppm (3H,d,Me)

Aynı çalışma şartlar değiştirilerek ve değişik birkaç
çözücü içinde de denendi. Elde edilen veriler sonuçlar ve tar-
tışması bölümünde verildi.

Benzoin Kondansasyon Tepkimesinde Bis(N-metilbenzotiyazolidin-
ilid-2-en)'in Katalitik Etkisi



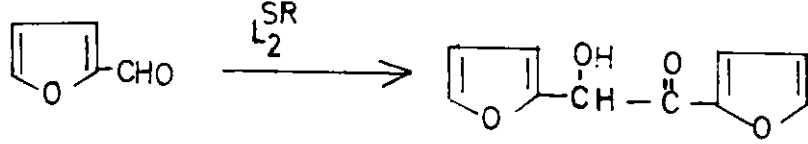
50 ml. hacimli bir tepkime kabına benzaldehit (196,23
mmol; 20 mL) ve bis(N-metilbenzotiyazolidinilid-2-en) (1,48
mmol; 0,44 g) konarak 135^o de 1,5 st ısıtıldı. Tepkime karı-
şımı üzerine su (1 mL) eklenerek benzoin çöktürüldü ve %96
lık EtOH (30 mL) dan kristallendirildi.

Verim= 8 g, %38,40; e.n= 133^o

Aynı çalışma şartlar değiştirilerek tekrarlandı. Elde edilen
veriler sonuçlar ve tartışması bölümünde verildi.

¹H n.m.r(CDCl₃)= d= 7,3 ppm(10H,m,Ph); d= 6ppm (1H,d,CH);
d= 4,6 ppm (1H,d,OH)

Furoin Kondansasyon Tepkimesinde Bis(N-metilbenzotiyazolidinilid-2-en)'in Katalitik Etkisi



50 mL hacimli bir tepkime kabında furfural (120,71 mmol; 10 mL) ve bis(N-metilbenzotiyazolidinilid-2-en) (1,21 mmol; 0.36g) konarak 130^o de 1,5 st argon atmosferinde gerisoğutucu altında ısıtıldı. Tepkimenin ilerlemesiyle birlikte çözeltinin rengi kırmızıdan yeşile doğru değişti. Isıtmadan sonra tepkime karışımı üzerine su (1 mL) eklenip, sallanarak furoin çöktürüldü ve %96'lık EtOH (30 mL)'dan kristallendirildi.

Verim= 3 g, %25,86, e.n= 138-9^o

¹H n.m.r(CDCl₃)= d= 6,5-7,5 ppm (dH,m,furan); d= 6,4 ppm(1 H,s,CH)
d= 5,8 ppm(1H,s,OH)

p-Metoksibenzaldehyt'in Anisoin kondansasyonu Tepkimesinde, Bis(N-metilbenzotiyazolidinilid-2-en)'in Katalitik Etkesi

50 mL lik iki boyunlu bir balona p-MeOC₆H₄CHO (120.10 mmol; 14,6 mL) ve bis(N-metilbenzotiyazolidinilid-2-en) (1,21 mmol; 0,36 g) kondu. Argon atmosferinde, gerisoğutucu altında 20^o, 45^o, 60^o, 105^o, 135^o, 150^o, 230^o lerde 1/2'ser saat tutularak ısıtıldı. Balonun ikinci boynundan yukarıdaki her sıcaklık değerinde numuneler alınarak H n.m.r. spektrumları incelendiğinde, p-MeOC₆H₄CHO'in kondansasyonuna bis(N-metilbenzotiyazolidinilid-2-en)'in hiç bir katalitik etkisinin olmadığı anlaşıldı.

Bis(N-metilbenzotiyazolidinilid-2-en) ile Pirüvik Asitin Etkileştirilmesi

50 mL lik bir tepkime kabına argon atmosferinde, pirüvik asit (111,49 mmol; 8 mL), bis(N-metilbenzotiyazolidinilid-2-en) (1,11 mmol; 0,33 g) ve toluen (10 mL) konarak gerisoğutucu altında 135^o de 4 st, karıştırılarak ısıtıldı. Isıtma ve karıştırmadan sonra tepkime karışımı küçük bir damıtma düzeneğinde damıtıldı. Damıtılan sıvının, beklenen asetoin değil, çıkış maddesi olduğu, kaynama noktası ve H n.m.r. spektrumundan anlaşıldı.

3- SONUÇLAR VE TARTIŞMASI

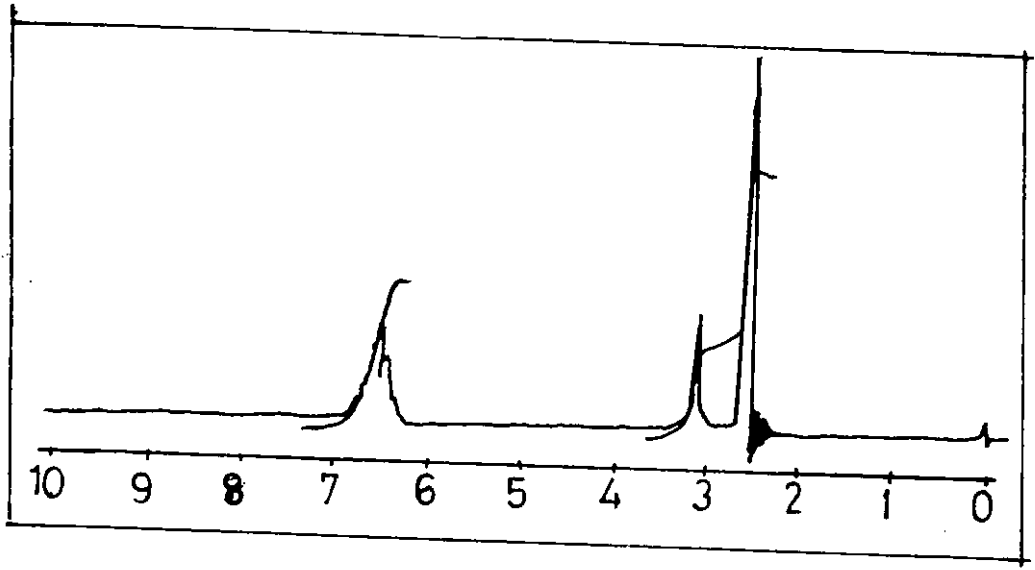
3.1. Bis (1,3-dimetilbenzimidazolidinilid-2-en)'ın Hazırlanması

L_2^{Bi} , 7, Olefinini hazırlamak için N,N¹-dimetil-o-fenilendiamin ve Me₂NCH(OMe)₂ çözücüsüz olarak 1,5 st. 96° da ısıtıldı. 7 nin verimi (%10) oldukça azdır. Tepkime ortamına çözücü olarak kuru toluen konularak aynı şartlarda tepkime tekrarlandığında, olefinin veriminde artma gözlenmedi.

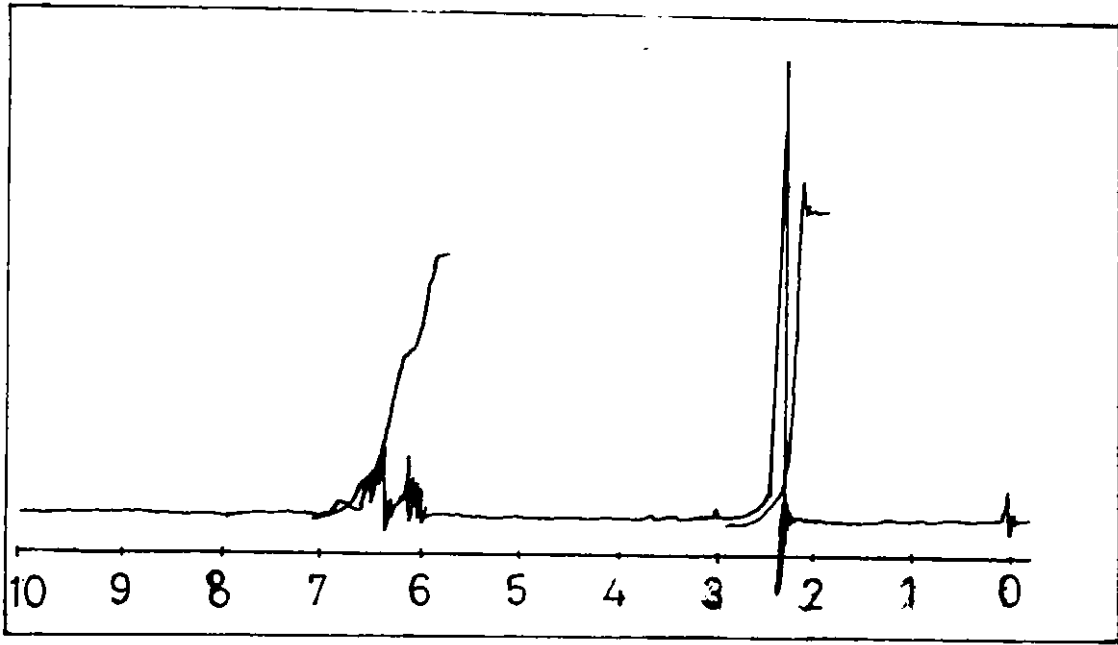
1970 yılında Bourson'un N,N¹-dimetilbenzimidazolyum tuzu kullanarak hazırlamaya çalıştığı ancak izole edemediği 7, N,N¹-dimetil-o-fenilendiamin ve Me₂NCH(OMe)₂ nin çözücüsüz olarak ısıtılıp, toluen,heksan karışımından kristallendirilmesiyle %50 verimle sentez edilmiştir.

L_2^{Bi} nin tıruncu kristalleri açıkta ezildiğinde kendiliğinden tutuşarak yanmaktadır.

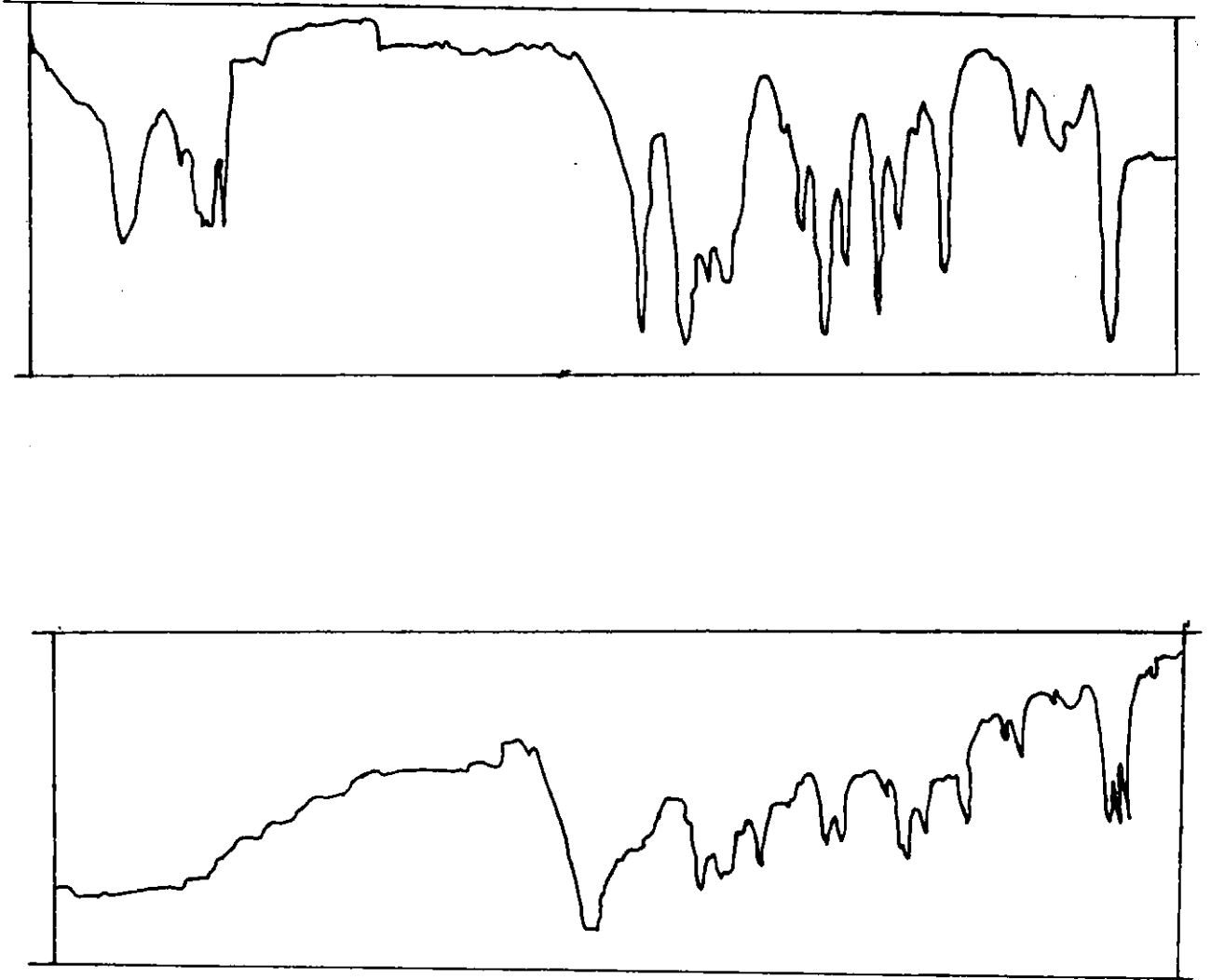
Şekil (3.1) de verilen, N,N¹-dimetil-o-fenilendiamin ve L_2^{Bi} nin ¹H n.m.r. spektrumları incelendiğinde, N,N¹-di.metil-o-fenilendiaminin spektrumunda δ= 3 ppm de bulunan singlet-NH piki L_2^{Bi} nin spektrumunda bulunmamaktadır. Ayrıca L_2^{Bi} nin spektrumunda δ= 6.4 ppm de bulunan multipler fenil pikleri başlangıç maddesine göre iki gruba ayrılmıştır, bu da molekül simetrisinin arttığını belirtmektedir. Şekil (3.2) de L_2^{Bi} ve N,N¹-dimetil-o-fenilendiamine ait i.r. spektrumları verilmiştir.



Şekil 3.1 N,N'-Dimetil-o-fenilendiamin'e ait ^1H n.m.r. spektrumu



Şekil 3.1 L_2^{Bi} 'ye ait ^1H n.m.r. spektrumu



Şekil 3.2. N,N'-Dimetil-ó-fenilendiamin ve L_2^{Bi} 'ye ait i.r. spektrumları

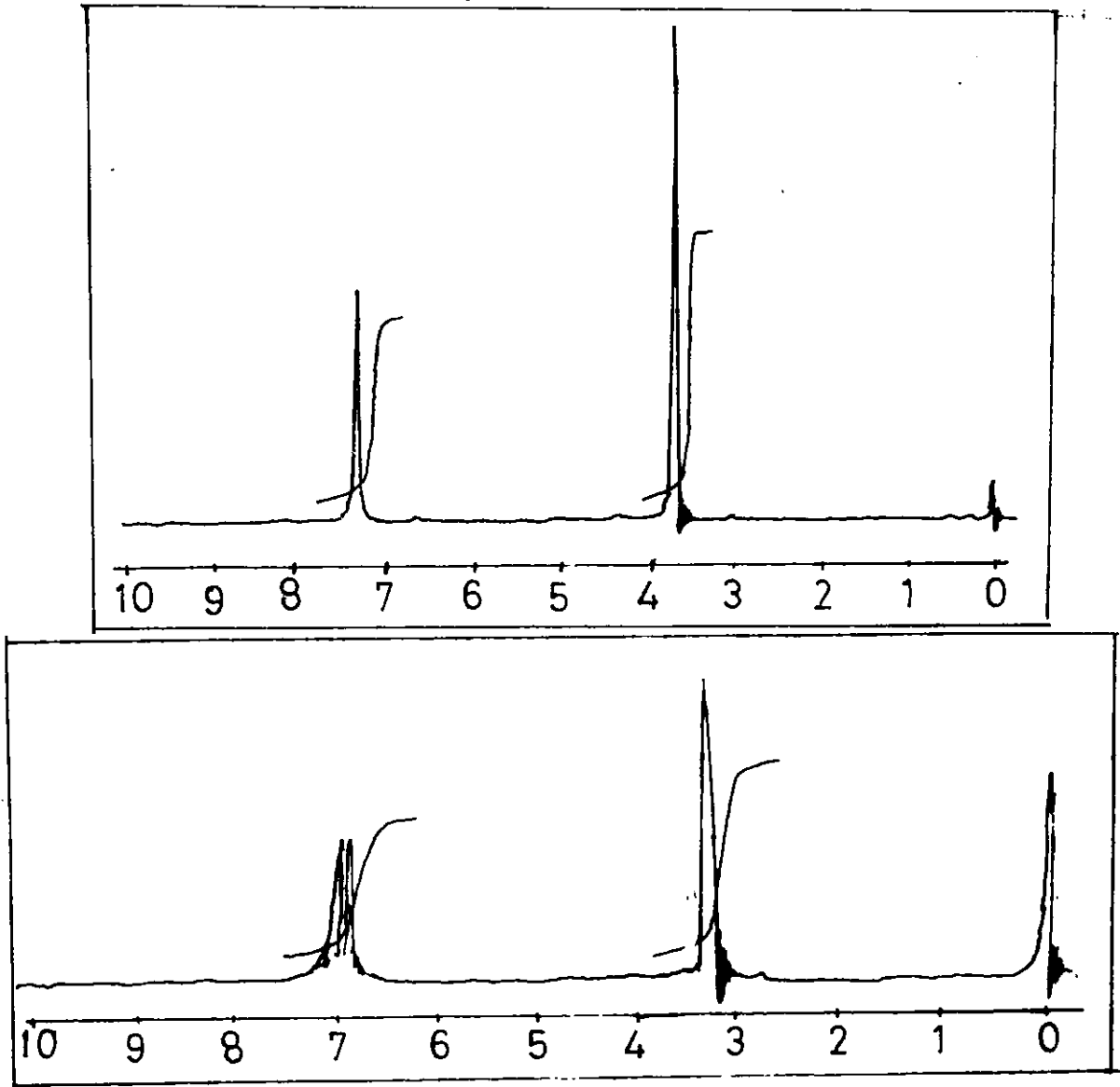
E.z.o.ların proton-aktif maddelerle tepkimeye girmesiyle molekülün bölündüğü bilinmektedir. Bu çalışmada hazırlanmış olan L_2^{Bi} olefinine dietil fosfitin etkisi araştırıldı. Tepkime L_2^{Bi} ve dietil fosfitin toluen içinde 2 st. argon atmosferinde ısıtılmasıyla yapıldı. Tepkime sonunda oluşan bej renkli ve havaya çok hassas olan maddenin yağimsı halde 1H n.m.r. Spk. alındığında başlangıç maddesinin piklerine oranla 1 ppm ile 4 ppm arasında kaymalar gözlemlendi. Ayrıca $d = 4$ ppm ve $d = 1.3$ ppm de iki yeni pik gözlemlendi. Elde edilen maddenin yapısı ve özellikleri çok çabuk bozunması nedeniyle aydınlatılamadı.

L_2^{Bi} olefinine $CHCl_3$ 'ün etkisi de araştırıldı. Bunun için L_2^{Bi} ile $CHCl_3$ tepkime kabında argon atmosferinde, $60^\circ C$ de 2 st. ısıtıldığında, beklenen ürün, 2-triklormetil-1,3-dimetilbenzimidazolidin oluşmadı. L_2^{SR} nin kloroform içinde sigmatropik çevrime uğradığı hatırlanırsa [denklem (1.10)], bu sonucun şaşırtıcı olmadığı görülür. Diğer taraftan açıkta ürün izole etme çalışmalarından L_2^{Bi} nin havanın oksijeni ile yükseltgenerek 1,3-dimetilbenzimidazol-2-on'a dönüştüğü görülmüştür. Bu ürünün yapısını 1H n.m.r. spektrum verileri doğrulamaktadır.

Literatürde 1,3-dimetilbenzimidazol-2-on, 9'a ait e.n.: $105-107^\circ$ olarak verilmiştir (Turner ve Wood 1965). Oysa bu bileşiğin e.n.'nın $105-107^\circ$ değil $120-122^\circ$ olduğu tespit edilmiştir.

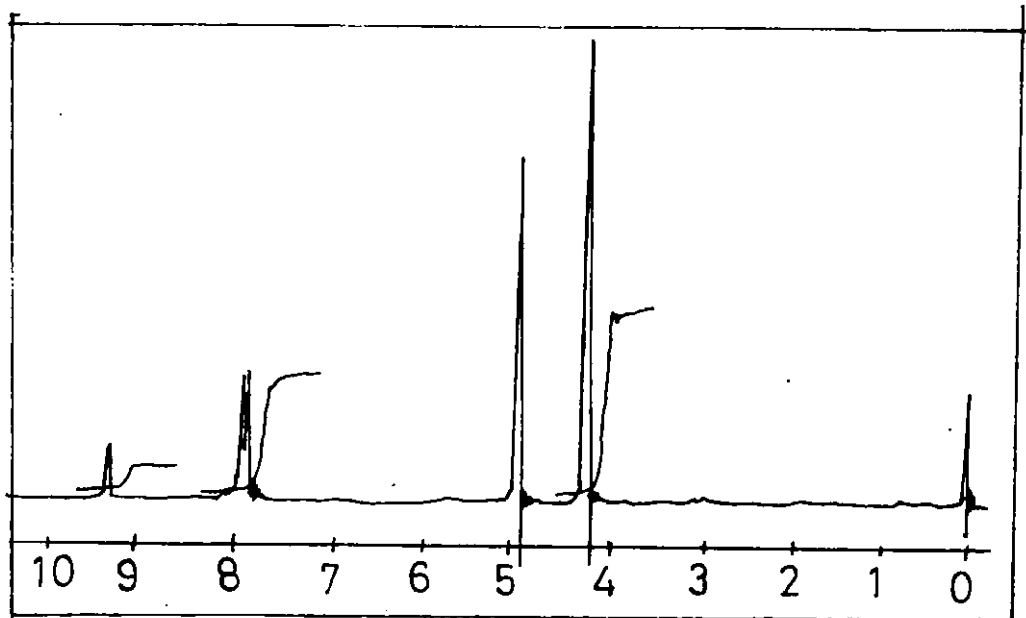
1H n.m.r. spektrum verilerinin çözücü olarak $CDCl_3$ kullanıldığı zaman literatürdekiyle aynı olduğu; ancak, spektrum TFA içinde alındığında piklerin keskinlik kazandığı gözlemlendi. 1H n.m.r.(TFA) = $d = 7.3$ ppm (4H, s, ph); $d = 3.7$ ppm (6H, s, Me)

Şekil (3.3) te 1,3-dimetilbenzimidazol-2-on'a ait ^1H n.m.r.(CDCl_3) spektrumları görülmektedir. Spektrumdan görüldüğü gibi L_2^{Bi} de $d= 2,3$ ppm de bulunan singlet N-Me piki $d= 3,8$ ppm'e, $d= 6,4$ ppm de multiplet olarak bulunan fenil pikleri de, singlet olarak $d= 7.3$ ppm'e kaymıştır. İ.r. spektrumunda $\text{V}(\text{C}=\text{O})= 1730 \text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir. Bu değer imidazolon türevleri için $1490\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir (Çetinkaya 1983).

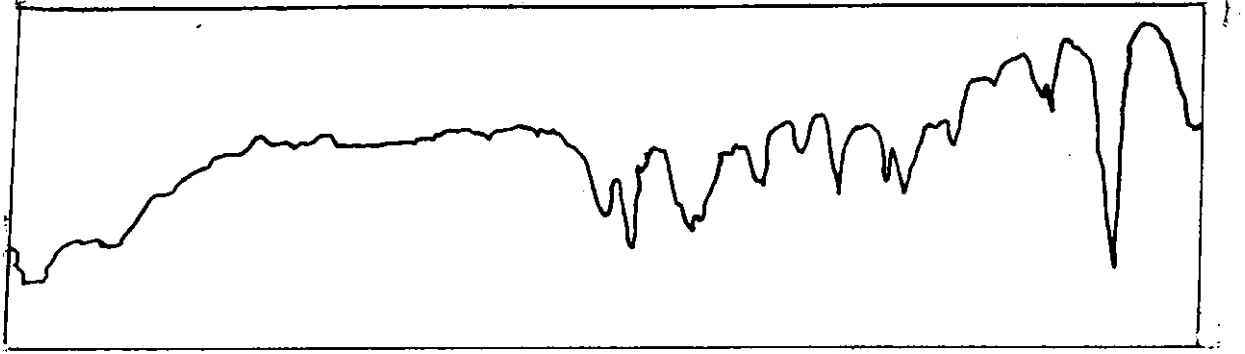


Şekil 3.3. 1,3-Dimetilbenzimidazol-2-on'un TFA ve CDCl_3 içinde alınmış ^1H n.m.r. spektrumları

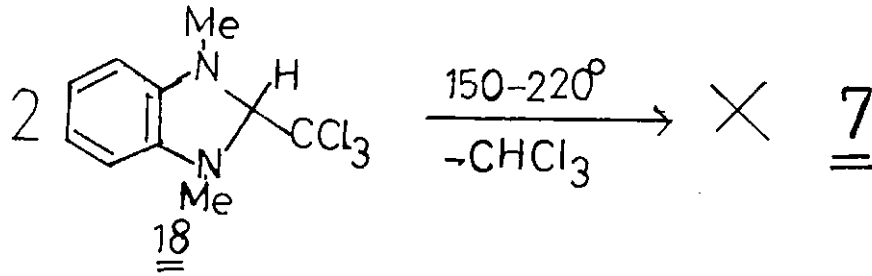
Literatürde (Wanzlick ve Schikora 1973) ikincil aminlerin kloral ile etkileştirilmiş türevlerinin ısıtılmalarıyla [denklem (1.3)] e.z.o.ların hazırlanabileceği belirtilmektedir. Bu amaçla N,N¹-dimetil-o-fenilendiamin ile kloral etkileştirildi ve 2-triklormetil-1,3-dimetilbenzimidazolin, 18, hazırlandı. Literatürde bu bileşiğe ait e.n. ve spektroskopik veriler tam olarak bulunmamaktadır (Bourson 1971). Aminalin e.n. nin 182-183^o olduğu gözlemlendi. Şekil (3.4) de bu aminale ait ¹H n.m.r ve i.r. spektrumları verilmiştir. L₂^{Bi} yi diğer yöntemle hazırlayabilmek için literatürde verilen yöntem denendi. Bu bileşik 180-185^o de ısıtıldığında hiçbir değişme olmadı. Ayrıca, daha zorlayıcı koşullarda (220^o ve 5 st.) dietil fosfitle argon atmosferinde ısıtıldı. Bu koşullarda da başlangıç maddesi, 18, izole edildi:



Şekil 3.4. 18'e ait ¹H n.m.r. spektrumu



Şekil 3.4. 18'e ait i.r. spektrumu

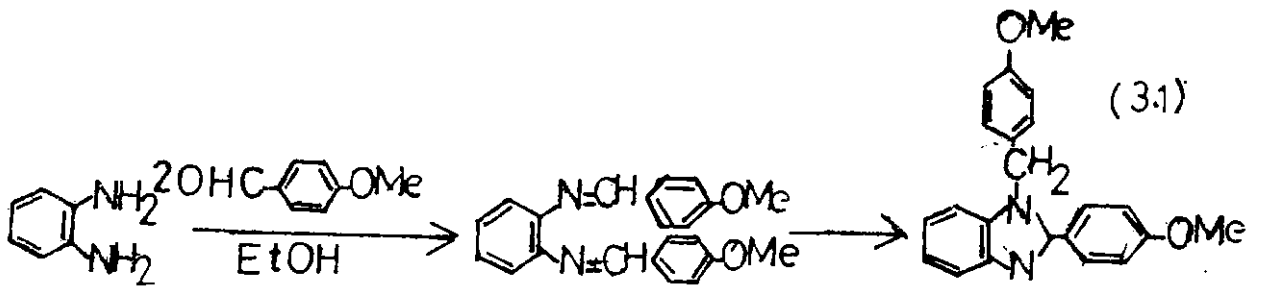


Sonuç olarak denklem (1.3) ile verilen e.z.o. hazırlama yönteminin genellik taşımadığı görüldü.

7 olefininin sentezinde trietil ortoformiyatın etkisini araştırmak üzere, (1.3) tepkimesine uyarlanarak, etil ortoformiyat N,N'-dimetil-o-fenilendiaminle birlikte ısıtıldı. Fakat beklenen ürün, 7, oluşmadı.

N,N'-Dibenzilbenzimidazolium klorür ile NaH DMSO içinde etkileştirildiğinde belirgin bir gaz çıkışı ve renkte sararma gözlemlendi. Ancak, DMSO vakumda uzaklaştırılınca yağımsı bir kalıntı elde edildi. Bu yağımsı kalıntının toluende kristallenmesi çalışmaları olumlu sonuç vermedi.

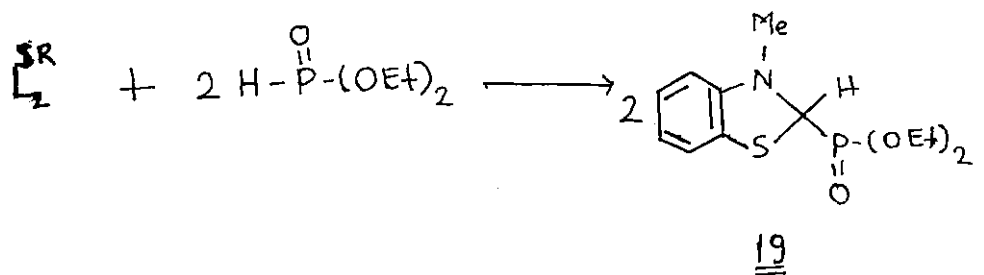
N,N'-di-P-metoksibenzil-o-fenilendiamin hazırlamak için, o-fenilendiamin ile p-metoksibenzaldehiti etkileştirerek Schiff bazı oluşturup, bu Schiff bazının indirgenmesi düşünüldü. Ancak, tepkime esnasında oluşan Schiff bazının halka kapanması yaparak 1-p-metoksibenzil-2-p-metoksifenilbenzimidazole dönüştüğü [denklem (3.1)] ^1H n.m.r. spektrumu verilerinden anlaşıldı.

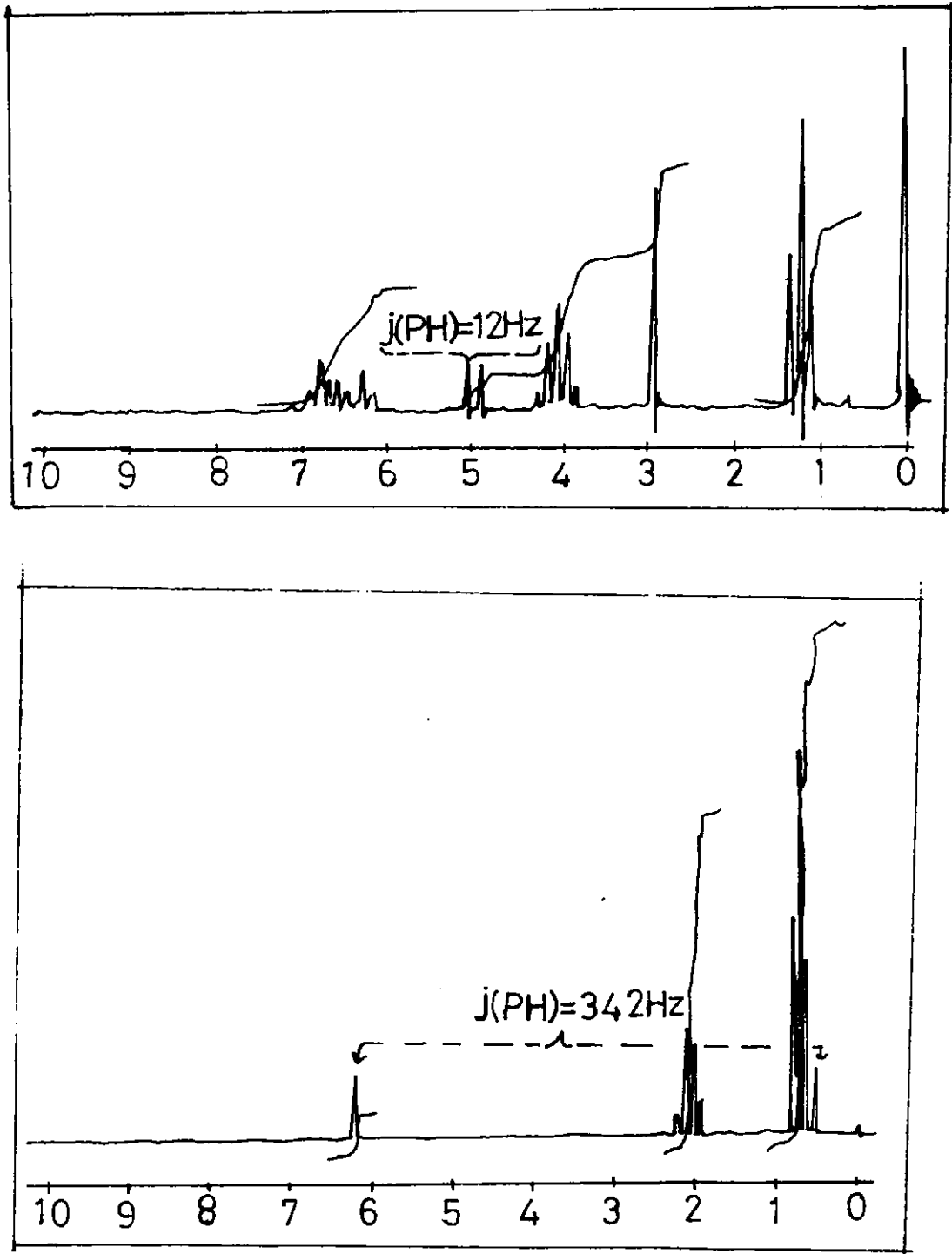


3.2- 2-Dietoksifosfinil-3-metilbenzotiyazolidin Hazırlanması

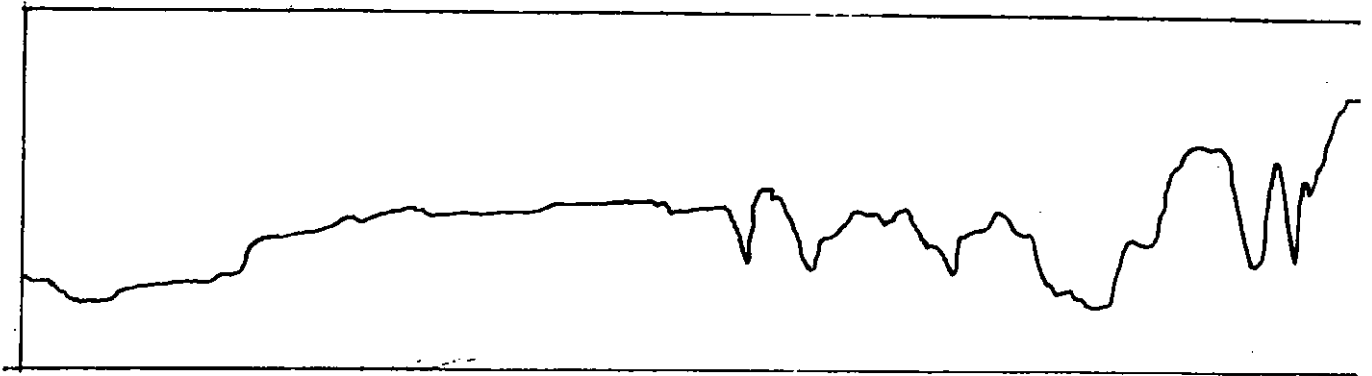
Bis (N-metilbenzotiyazolidinilid-2-en) ve dietil fosfit toluen içinde ısıtıldığında %40 verimle 2-dietoksifosfinil-3-metilbenzotiyazolidin, 19 oluşmuştur. Tepkime süresi azaltıldığında ürün ya hiç oluşmamıştır ya da düşük verimle (%5) oluşmuştur. Ürün nispeten higroskopiktir, açıkta bekletilince hidrolizle yağimsı hal almaktadır.

^1H n.m.r, i.r. ve element analizi sonuçları yapı ile uyuşum içindedir. Şekil (3.5) de ürünün ve karşılaştırma yapabilmek için dietil fosfitin ^1H n.m.r. Spektrumları verilmiştir. Şekil (3.5a) de ise ürüne ait i.r. spektrumu verilmiştir.





Şekil 3.5. 19 ve dietil fosfite ait ^1H n.m.r. spektrumları



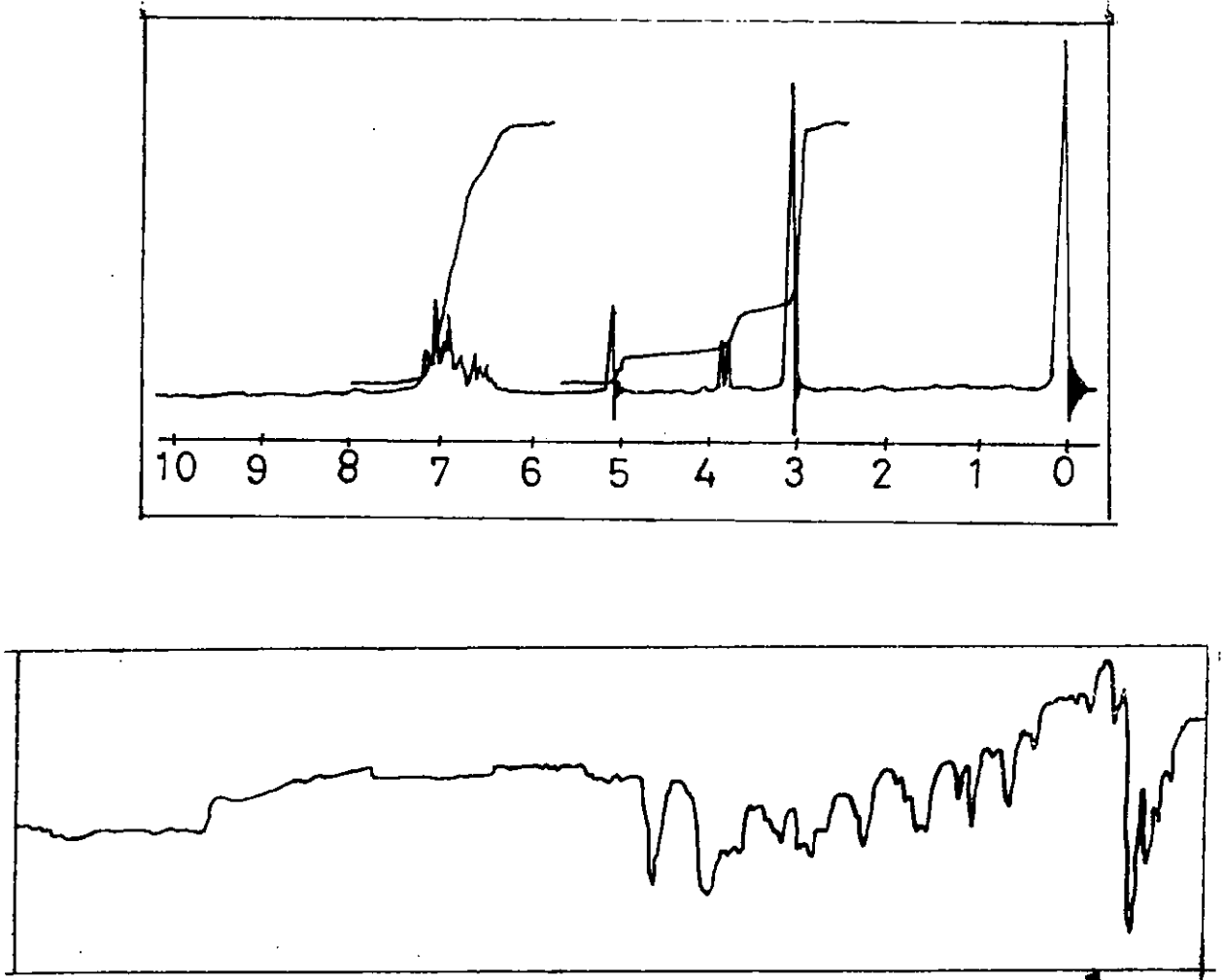
Şekil 3.5.a 19 a ait i.r. spektrumu

Ürünün ^1H n.m.r. spektrumu incelenecek olursa; $\delta=6.7$ ppm de aromatik halkaya ait multipler, $\delta=5.1$ ppm de fosfora komşu karbondaki tek hidrojene ait dublet, $\delta=4.1$ ppm de fosfora komşu metilen protonlarına ait multipler, $\delta=3$ ppm de N-Me protonlarına ait singlet ve son olarak $\delta=1.3$ ppm de metilene bağlı metil pikleri triplet olarak görülmektedir.

L_2^{SR} ye dietil fosfit katılmasından sonra diizopropil fosfit ve dimetil fosfit katılmalarının olup olmadığı araştırıldı. Diizopropil fosfitin L_2^{SR} ile toluende 6 st. argon atmosferinde ısıtılmasına rağmen herhangi bir katılmanın olmadığı ve saflaştırılan katının başlangıç maddesi olduğu ^1H n.m.r. spektrumu ve e.n. ($138-140^\circ$) ile ortaya çıkmıştır. Demek ki, fosfit molekülünde dallanma arttığında, sterik engelleme nedeniyle tepkime yürümektedir.

Diizopropil fosfitten olumlu sonuç alınamadığı için L_2^{SR} ye dimetil fosfitin katılıp katılmayacağı araştırıldı. L_2^{SR} ve dimetil fosfit toluen içinde 3 st. ısıtıldığında ve

ardından mutlak alkol ile yapılan kristallendirmede, 176° da eriyen beyaz renkli, iğnecikler halinde, havanın oksijeni ve nemine hassas olmayan bir bileşik elde edildi. Elde edilen bileşiğin ^1H n.m.r. spektrumu ve element analizi verileri ile yapısı henüz aydınlatılamamıştır. Bu bileşiğe ait ^1H n.m.r. ve i.r. spektrumları şekil (3.6) da verilmektedir.



Şekil 3.6. L_2^{SR} ile dimetil fosfitin etkileştirilmesiyle oluşan Bileşiğin ^1H n.m.r. ve i.r. spektrumları

3.3. L_2^{SR} 'nin Benzoin, Furoin, Anisoin ve Asetoin Kondansasyonlarındaki Katalitik Etkisi

Katalitik miktarlardaki L_2^{SR} ile benzaldehidin etkileştirilmesi sonunda benzoin kondansasyonu gerçekleşmiştir. Sonuçlar çizelge (3.1) de verilmiştir.

Çizelge (3.1) L_2^{SR} kullanılarak oluşan benzoin verimleri

Deneme No	Benzaldehit Miktarı (ml)	Katalizör miktarı (% mol)	Sıcaklık ($^{\circ}C$)	Süre (dk)	Verim [*] (%)
1	27	0.75	100	60	10
2	20	0.75	135	60	40
3	20	1.5	135	60	20

* Verimler, saflaştırılmış ürüne göre hesaplanmıştır.

L_2^R tipi olefinlerden alınan sonuçlarla karşılaştırıldığında L_2^{SR} 'nin benzoin kondansasyonu için çok etkin bir katalizör olmadığı anlaşılmaktadır.

L_2^{SR} 'nin furoin kondansasyonundaki katalitik etkisinin araştırılması için yapılan çalışmalar sonunda, L_2^{SR} 'nin furfuralı 130° ve 90 dk.da %25 verimle furoine dönüştürdüğü görülmüştür. Ancak benzoin kondansasyonunda olduğu gibi, L_2^{SR} 'in furoin kondansasyonunda da etkin bir katalizör olmadığı anlaşılmıştır.

L_2^{SR} 'nin anisoin (p-metoksibenzoin) kondansasyonundaki katalitik etkisinin araştırılması için yapılan çalışmalar sonunda; L_2^{SR} 'nin %1 mol oranıyla ve 20,45,60,105,135,150 ve 230° 'lerde 30'ar dakika argon atmosferinde etkileştirildiğinde

anisaldehydi anisoine hiç çevirmediği her bir sıcaklık aralığında ^1H n.m.r. spektrumları alınarak gözlenmiştir. Böylece L_2^{SR} 'nin anisoine gibi halkayı elektronca zenginleştiren sübtüentlerin bulunduğu durumlarda hiçbir katalitik etki göstermediği anlaşılmıştır.

Literatürde L_2^{R} tipi e.z.o.ların asetoin kondansasyonu yapamadıkları belirtilmektedir (Lappert ve Maskell 1982). Bu çalışmada L_2^{SR} 'nin benzoin ve furoin kondansasyonundaki katalitik etkisi tespit edildikten sonra, L_2^{SR} 'nin asetoin kondansasyonunda da katalitik etkisi araştırıldı.

Deneyler sonunda L_2^{SR} nin %1 mol oranıyla, argon atmosferinde, 130° de 1,5 st. ısıtmayla, asetaldehyd %60 verimle asetoina çevirdiği tespit edildi.

Aynı çalışma çözücü kullanılarak da yapıldı. Şu ana kadar Et_2O , toluen-MeOH ve yalnız toluen kullanılarak yapılan çalışmalarda verim %5'i geçmedi [Çizelge (3.2)].

Çizelge 3.2. L_2^{SR} kullanılarak oluşan asetoin verimleri.

Deneme No	Asetaldehit Miktarı (ml)	Katalizör miktarı (% mol)	Tepkime Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	Tepkime Süresi (dk)	Verim % [*]
1	250	0.50	130	90	31
2	300	0.92	130	90	60
3	20 ^a	0.95	130	90	05
4	20 ^b	0.95	130	90	05
5	20 ^c	0.95	130	90	00

a- Eter içinde b- Toluene içinde c- Toluene + MeOH içinde

* Damıtma yoluyla saflaştırılmış ürünün verimi.

Denemeler sonunda görüldü ki; Literatürde verilen L_2^R tipi olefinler L_2^{SR} den daha etkin benzoin katalizörüdürler ve bu etkinlik olefinin "elektronca zenginliği" ile paralellik taşımaktadır. Buna karşılık L_2^{SR} 'nin etkin bir asetoin katalizörü olduğu anlaşıldı.

L_2^{SR} nin direk olarak pirüvik asiti asetoina çevirip çevirmediği incelendi. L_2^{SR} 'nin %1 mol oranıyla pirüvik asitle, argon atmosferinde 4 st. 135° de ısıtılmasıyla herhangi bir dönüşüm gözlenmedi.

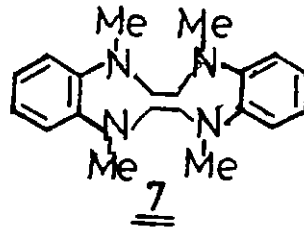
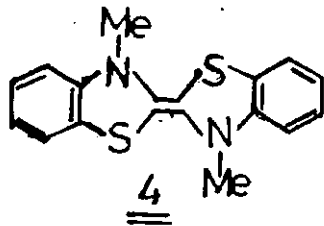
Ö Z E T

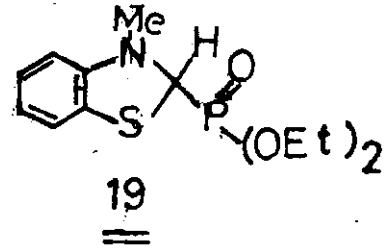
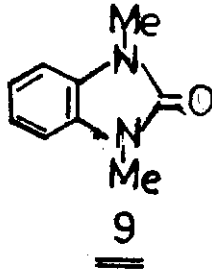
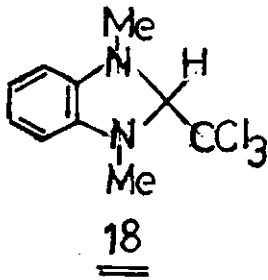
Üç bölümden oluşan bu çalışma 4 ve 7 tipi elektronca zengin olefinlerle (e.z.o) ilgilidir.

Birinci bölümde e.z.o. larla, özellikle 4 tipi olefinlerle ilgili ve başkalarınca yapılmış çalışmalar derlenmiştir. İkinci bölüm kullanılan maddeler, aygıtlar, yöntemler ve deneylerin ayrıntılarını kapsamaktadır. Üçüncü bölüm bulunan sonuçları ve bunların tartışmasını içermektedir.

Benzimidazolidin çekirdeği içeren ve daha önce ara ürün olarak oluştuğu ileri sürülen bis(1,3-dimetilbenzimidazolidinilid-2-en), 7, N,N'-dimetil-~~o~~-fenilendiamin ve N,N'-dimetilformait dimetil asetal'den hazırlanarak izole edilmiş; fiziksel ve kimyasal özellikleri saptanmıştır. E.z.o.ların sentezi için uygulanan diğer genel yöntemlerden ikisi (aminalden, 18, kloroform eliminasyonu ve trietil ortoformiyat yöntemi) denenmiş fakat olumlu bir sonuç alınamamıştır.

Havada kendiliğinden tutuşan bu olefinin üre türevine dönüştüğü 9 gözlenmiştir. Diğer tetraaminoetilenlerden farklı olarak, 7 olefini kloroform ile etkileşmemiştir. Buna karşılık dietil fosfit ile 7 nin etkileşmesinden oluşan ürün havaya karşı çok hassas olduğundan karakterize edilememiştir.





4 ve dietil fosfitin etkileştirilmesi ile yeni bir bileşik "2-dietoksifosfinil-3-metilbenzotiyazolidin", 19, %40 verimle sentez edilmiştir. L_2^{SR} nin dimetil fosfit ile etkileştirilmesinden de yapısı aydınlatılamayan bir bileşik elde edilmiştir.

Bugüne kadar koenzimler ile ya da karmaşık yapıllı tiyazolyu: tuzları yardımıyla sentez edilen asetoin; kolayca hazırlanan 4 olefininin kullanılması ile gerçekleştirilmiştir.

Yaklaşık, %1 mol oranındaki, L_2^{SR} , 120-130° sıcaklıkta; benzaldehidi benzoine (%40), furfuralı furoine (%25), asetaldehidi asetoina (%60) dönüştürürken, p-metoksibenzaldehit hiç değişmemiştir.

Bu sonuçlardan: L_2^{SR} nin iyi bir benzoine katalizörü olmadığı halde asetoin için etkin bir katalizör olduğu anlaşılmıştır.

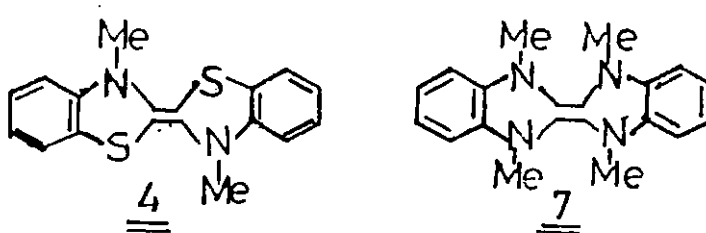
S U M M A R Y

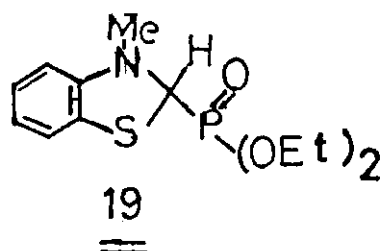
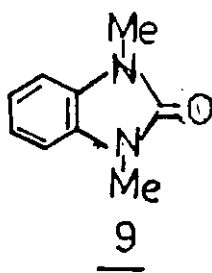
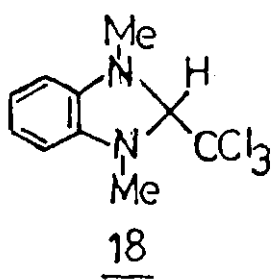
This work deals with electron-rich olefins (e.r.o) of 4 and 7 type and consists of three parts.

In the first part; work with e.r.o.s, especially with olefins of 4 type, done by previous research workers is reviewed. The second part comprises of the material, apparatus, methods used and the details of the experiments. The third part includes the results and their discussion.

Bis(1,3-dimethylbenzimidazolidinylid-2-en), 7, which has a benzimidazolidine nucleus and was formerly claimed to form as an intermediate, was prepared and isolated from N,N'-dimethyl-o-phenylenediamine and N,N'-Dimethylformamid dimetil acetal. Physical and chemical properties of 7 were determined. Two of the general methods for e.r.o. syntheses (chloroform elimination from aminal, 18 and triethyl ortoformiate methods) were tried but both had failed.

It was observed that this olefin spontaneously inflames in air and turns into its urea derivative 9. Olefin 7 did not react with chloroform unlike the other tetraaminoethylenes. On the other hand, the product obtained by the reaction of diethyl phosphite and 7 was found to be very sensitive to air and therefore could not be characterized.





A new compound "2-diethoxyphosphenyl-3-methylbenzothiazolidin', 19, with a yield of 40%, by the reaction of 4 and diethyl phosphite. On the other hand the reaction of L_2^{SR} and dimethyl phosphite gave a different compound the structure of which could not be elucidated.

Acetoin, which has been synthesized by coenzymes or by complex thioazolium salts up to present, was obtained by the use of olefine 4 which can be prepared (very) easily.

L_2^{SR} approximately in 1% mole ratio, converted benzaldehyde to benzoin (40%); furfural to furoin (25%); acetaldehyde to acetoin (60%) at 120-130° but did not react with p-methoxybenzaldehyde at all.

As a result, it is understood that although L_2^{SR} is not a good benzoin catalyst, it is an efficient catalyst for acetoin condensation.

B İ B L İ Y O G R A F Y A

a) Makaleler

- Baldvin E., Branz E.S., Walker A.J. "Radical Nature of the (1,3) Sigmatropic Rearrangements of Electron-Rich Olefins" J.Org.Chem.; 42, 1977, 4142
- Bourson J., "Etudes en série benzimidazolique. II.Action des bases sur les sels de dimétyl-1,3 benzimidazolium" Bull. Soc. Chim. France.; 1,1971,152
- Bourson J., "Etudes en série benzimidazolique. III. Action des bases sur les sels de diphenyl-1,3 benzimidazolium" Bull.Soc. Chim. France; 10,1971,3541
- Breslow R., "On the Mechanism of Thiamine Action. IV. Evidence from Studies on Model Systems" J. Am. Chem.Soc.; 80, 1958, 3719
- Brovne C.A., "The Fermentation of Sugar-Cane Products" J.Am.Chem.Soc.;28.1906, 453
- Cardin D.J., Çetinkaya B., Çetinkaya E., Lappert M.F., "Carbene Complexes. Part I. Electron-rich Olefins as a Source of Carbene Complexes of Palladium (II); Some Experiments with $(CF_3)_2CN_2$ " J.Chem.Soc.Dalton; 1973, 514
- Cheeseman G.W., "Quinoxalines and Related Compounds. Part II. The Preparation of N,N'-Dimethyl-o-Phenylenediamine and N-Methyl-o-Phenylenediamine" J.Chem.Soc.; 1955, 3308
- Çetinkaya E., "Elektronca Zengin Olefinler" Doğa, Türk Kimya Dergisi.; 11,4, 1988 (baskıda)
- Lappert M.F., Maskell R.K., "A New Class of Benzoin Condensation Catalyst, the Bi-(1,3-dialkylimidazolidin-2-ylidens)" J.Chem. Soc. Chem. Commun.; 1982, 580
- Jenkins G.L., Knevel M., Davis C.S., "A new Synthesis of the Benzothiazole and BenzoxazoleRings." J. Org. Chem; 26, 1961, 274

- Mauss W., Auwers K.V., "Über die relative Haftfestigkeit von Alkylen am Stickstoff" Berichte d.D. Chem. Gesellschaft; 61, 1928, 2411
- Metzger J., Lavire H., Dennilaule R., Baralle R., Gavrat C., "Comportement et réactivité d'hétérocycloammoniums dans la synthèse des colorants cyanines et carbocyanines. Partie 1.- Dérivés du benzothiazolium" Bull. soc. Chim. France; 1964, 2857
- Turner A.B., Wood H.C.S., "Reactions of N,N'-Dimethyl-o-phenylerediamine with α -Aldols and α -Ketols" J.Chem. Soc.; 1965, 5270
- Wanzlick H.W., Kleiner H.J., Lasch I., Földner H.U., Steinmaus., "Untersuchungen an Benzo-und Naphtho (2.1-d) thiazolium-Salzen" Just liebig's Annalen der Chemie; 708, 1967, 155
- Wanzlick H.W., Schikara E., "Ein nucleophiles Carben" Berichte d.D.Chem. Gesellschaft; 94, 1961, 2389
- Wiberg N., "Tetraaminoethylenes as Strong Electron Donors" Angew. Chem. int. Edit.; 7, 1968, 766
- Winberg H.W., Carnahan J.E., Coffman D.D., Brown M., "Tetraaminoethylenes" J.Am. Chem Soc.; 87, 1965, 2055

b) Kitaplar

- Fieser F.L., Fieser M., Advanced Organic Chemistry: Reinhold Publishing Co.; 1961
- Furniss B.S., Hannaford A.J., Rogers V., Smith P.W.G., Tatchell A.R., Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry: Fourth Edition, Longman Group Limited, 1978
- Hazzard B.J., Organicum: First Edition, Addison-Wesley, 1973
- Rabjohn N., Organic Syntheses Collective Volume 4: John Wiley ve Sons, Inc., 1963
- Perrin D.D. and Armarego W.L.F., Purification of Laboratory Chemical: Second Edition, Pergamon Press, 1980

c) Tezler

Çetinkaya E., "Bis(1,3-dibenzilimidazolidinilid-2-en)'in oluşumu ve özelliklerinin incelenmesi." Doçentlik Tezi; 1983, Malatya

Mete A., "Süstitübemimidazoller ve Fosfor İçeren o-Fenilendiamin Türevlerinin Sentezi ve özelliklerinin incelenmesi" Doktora Tezi; 1987 Malatya

Spyropoulos K., "Endocyclic Electron-rich olefins: Their Preparation, Characterisation, and Some Reactions" Doktora Tezi; 1985, Brighton