

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

76890

TC. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI  
T.C. YÜKSEKÖĞRETİM ENSTİTÜSÜ  
SÜLEYMAN İ. GÖKSU

**HETEROJEN FAZDA BAZI BİSİKLIK ALKENLERİN  
KMnO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O İLE YÜKSELTGENMELERİ**

Süleyman GÖKSU

76890

Yönetici: Prof. Dr. Yaşar SÜTBELAZ

Yüksek Lisans Tezi

**ÖZET**

[2.2.1], [2.2.2], [3.2.2] Köprüleşmiş bisiklik alkenlerin  $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ile heterojen faz yükseltgenme reaksiyonları incelendi. [2.2.1] Köprüleşmiş alkenler olan norbornen (13), norbornadien (57), bisiklo[2.2.1]hept-5-en-2-on etilen ketal (70), *endo,endo*-5,6-dikarboksümetil-bisiklo[2.2.1]-hept-2-en(73), *endo,exo*-5,6-dikarboksümetil-bisiklo[2.2.1]-hept-2-en (74), benzonorbornadien (97) ve 7-oksa-benzonorbornadien (99)'un yükseltgenme sonucu ilgili dialdehit ürünleri a,a-1,3-diformil-siklopentan (14), a,a-1,4-diformil-2,3-benzo-siklopentan (98), a,a-2,4-diformil siklopentanon etilen ketal (92), a,a,a-1,4-diformil-2,3-dikarboksümetil siklopentan (95), a,a,b,a-1,4-diformil-2,3-dikarboksümetil siklopentan (96) ve a,a-2,5-diformil-3,4-benzo-2,5-dihidrofuran (100)'ü verdiği belirlendi.

[2.2.1] Köprüleşmiş bisiklik alkenlerin aksine [2.2.2] sistemlerinden *endo,endo*-4,5-dikarboksümetil-bisiklo[2.2.2]okt-2-en (89) *endo,endo*-5,6-dikarboksümetil-3-hidroksibisiklo[2.2.2]okt-2-on (101)'e yükseltgenirken, *endo,endo*-5,6-Dikarboksümetil-bisiklo[3.2.2]non-2-en (91) de *endo,endo*-5,6-Dikarboksümetil-bisiklo[3.2.2]nona-2,3-dion (102)'ye yükseltgendi.

Buna karşın [2.2.1]bisiklik alkenlerden siklopentadien-maleik anhidrit *endo*-katılma ürünü **72**, 5,5,6,6-tetrasiyano bisiklo[2.2.1]hept-2-en (79), siklopentadien-p-benzokinon katılma ürünleri **81** ve **82** ve siklopentadien-1,4-naftokinon katılma ürünü **84** muhtemelen sterik etkiden dolayı reaksiyon vermediler. *exo,exo*-5,6-Dikarboksümetil-7-oksa-bisiklo[2.2.1]hept-2-en ( 77 ) ise çok hızlı bir şekilde polimerleşme reaksiyonu verdi.

**SUMMARY**

The heterogeneous reactions of [2.2.1], [2.2.2], [3.2.2] bridged bicyclic alkenes with  $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  were studied. Norbornene (13), norbornadiene (57), bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-one ethylene ketal (70), *endo,endo*-5,6-dicarboxymethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene(73), *endo,exo*-5,6- dicarboxymethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene (74), benzonorbornadiene (97) and 7-oxa-benzonorbornadiene (99) gave the corresponding dialdehyde product:  $\alpha,\alpha$ -1,3-diformyl-siklopentane (14),  $\alpha,\alpha$ -1,4-diformyl-2,3-benzocyclopentene (98),  $\alpha,\alpha$ -2,4-diformyl cyclopentanone ethylene ketal (92),  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -1,4-diformyl-2,3-dicarboxymethyl-cyclopentane (95),  $\alpha,\alpha,\beta,\alpha$ -1,4-diformyl-2,3-dicarboxymethyl cyclopentane ( 96 ) and  $\alpha,\alpha$ -2,5-diformyl-3,4-benzo-2,5-dihydrofuran ( 100 ), respectively.

While [2.2.2] *endo,endo*-4,5-dicarboxymethyl-bicyclo[2.2.2]okt-2-ene (89), [2.2.2] bridged alkene, converts to *endo,endo*-5,6- dicarboxymethyl-3-hydroxy - bicyclo[2.2.2]okt-2-ene (101),  $\alpha$  hydroxy ketone, *endo,endo*-5,6-dicarboxymethyl-bicyclo[3.2.2]non-2-ene (91) afforded *endo,endo*-5,6-dicarboxymethyl-bicyclo[3.2.2]nona-2,3-dione (102).

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Prof. Dr. Yaşar SÜTBEYAZ yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarımın her aşamasında maddi manevi desteğini gördüğüm danışman hocam sayın Prof. Dr. Yaşar SÜTBEYAZ'a

Laboratuvar çalışmalarımda, kütüphanede abstrakt taramasında ve yurt dışında olduğu dönemde e-mail ile çalışmalarına yardımcı olan sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Ramazan ALTUNDAŞ'a

Sentez ve yapı çözümünde yardımlarını gördüğüm, kimya bilgisinden her zaman istifade ettiğim, tezin yazımı esnasında yol gösteren sayın hocam Prof. Dr. Hasan SEÇEN'e,

Bölümün bütün imkanlarından yararlanmamı sağlayan hocam Prof. Dr. Nihat AKBULUT'a,

Laboratuvarda yardımlarını gördüğüm Dr. Ahmet MARAŞ'a, Arş. Gör. Hamdullah KILIÇ'a, Yrd. Doç. Dr. Arif DAŞTAN'a, Arş. Gör. M. Serdar GÜLTEKİN'e, NMR-spektrumlarını alan Arş. Gör. Cavit KAZAZ'a, IR-spektrumlarını alan Arş. Gör. Duygu EKİNCİ'ye ve Kimya Bölümündeki bütün hocalarıma, arkadaşlarıma ve aileme teşekkürü borç bilirim.

Süleyman GÖKSU

Ağustos 1998

## KISALTMA VE SEMBOLLER

PTSA: Para toluen sülfonik asit

m: Multiplet

s: Singlet

d: Dublet

dd: Dubletin-dubleti

ddd: Dubletin-dubletinin-dubleti

dm: Dubletin-multipli

t: Triplet

q: Kuartet

<sup>1</sup>H-NMR: Proton- Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu

<sup>13</sup>C-NMR: Karbon 13-Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu

Ac: Asetil

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>KISALTIMA VE SEMBOLLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>v</b>
<b>1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI</b> .....	<b>1</b>
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEMLER</b> .....	<b>16</b>
2.1. [2.2.1], [2.2.2] ve [3.2.2] Köprüleşmiş Bisiklik Alkenlerin Sentezi.....	16
2.1.1. Genel Yöntem.....	16
2.1.2. [ 2.2.1 ] Köprüleşmi Bisiklik Alkenlerin Sentezi.....	20
2.1.2.1. 6-Siyano Bisiklo [ 2.2.1 ]hept-2-en ( 67 )'nin Sentezi.....	20
2.1.2.2. 6-Kloro-6-siyano Bisiklo [2.2.1] hept-2-en( 68 )'in Sentezi.....	20
2.1.2.3. Bisiklo [2.2.1]hept-5-en-2-on ( 69 )'un Sentezi.....	21
2.1.2.4. Bisiklo [2.2.1]hept-5-en-2-on Etilen Ketal ( 70 )'in Sentezi.....	21
2.1.2.5. Siklopentadien-Maleik Anhidrit Katılma Ürünü 72'nin Sentezi.....	23
2.1.2.6. <i>endo</i> , <i>endo</i> -5,6-Dikarboksimetil-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (73)'ün Sentezi.....	24
2.1.2.7. <i>endo</i> , <i>exo</i> -5,6-Dikarboksimetil-bisiklo[2.2.1]hept-2-en ( 74 )'ün Sentezi.....	26
2.1.2.8. <i>exo</i> , <i>exo</i> -5,6-Dikarboksimetil-7-okza-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (77)'nin Sentezi.....	28
2.1.2.9. 5,5,6,6-Tetrasiyano bisiklo[2.2.1]hept-2-en (79)'un Sentezi.....	30
2.1.2.10. Siklopentadien-p-Benzokinon Katılma Ürünü 81'in Sentezi.....	32
2.1.2.11. Siklopentadien-p-Benzokinon Katılma Ürünü 82'nin Sentezi.....	34
2.1.2.12. Siklopentadien-1,4-Naftokinon Katılma Ürünü 84'ün Sentezi.....	36
2.1.2.13. Diğer [2.2.1] Köprüleşmiş Bisiklik Alkenler.....	38
2.1.3. [2.2.2] ve [3.2.2] Köprüleşmiş Bisiklik Alkenlerin Sentezi.....	38
2.1.3.1. Sikloheksadien-Maleik Anhidrit Katılma Ürünü 86'nin Sentezi.....	38
2.1.3.2. <i>endo</i> , <i>endo</i> -4,5-Dikarboksimetil-bisiklo[2.2.2]okt-2-en (89)'un Sentezi.....	39

2.1.4. Maleik Anhidrit Katılma Ürünü 90'in Sentezi.....	39
2.1.5. <i>endo,endo</i> -5,6-Dikarboksimetil-bisiklo[3.2.2]non-2-en (91)'in Sentezi.....	40
<b>2.2. Bisiklik Alkenlerin KMnO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub> Oksidasyonu İçin Genel Yöntem.....</b>	<b>41</b>
2.2.1. $\alpha,\alpha$ -2,4-Diformil siklopentanon Etilen Ketal ( 92 )'nin.Sentezi.....	41
2.2.2. $\alpha,\alpha$ -1,3-Diformil siklopentan (14)'ün Sentezi.....	43
2.2.3. $\alpha,\alpha$ -1,3-Diformil siklopentan Tetraasetat (93)'ün Sentezi.....	45
2.2.4. $\alpha,\alpha$ -1,4-Diformil siklopent-2-en (94)'ün Sentezi.....	47
2.2.5. $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -1,4-Diformil-2,3-dikarboksimetil siklopentan (95)'in Sentezi.....	49
2.2.6. $\alpha,\alpha,\beta,\alpha$ -1,4-Diformil-2,3-Dikarboksimetil siklopentan (96)'nın Sentezi.....	51
2.2.7. $\alpha,\alpha$ -1,4-Diformil-2,3-benzo-siklopenten (98)'in Sentezi.....	53
2.2.8. $\alpha,\alpha$ -2,5-Diformil-3,4-benzo-2,5-dihidrofuran (100)'ün Sentezi .....	55
2.2.9. <i>endo,endo</i> -5,6-Dikarboksimetil-3-hidroksi-bisiklo[2.2.2]okt-2-on (101)'in Eldesi .....	57
2.2.10. <i>endo,endo</i> -5,6-Dikarboksimetil-bisiklo[3.2.2]nona-2,3-dion (102)'nin Sentezi. .....	59
2.2.11. Reaksiyon Vermeyen Bisiklik Alkenler.....	61
<b>3. DENEYSEL KISIM.....</b>	<b>63</b>
3.1. Saflaştırma.....	63
3.2. Kromatografik Ayırmalar.....	63
3.2.1. Kolon Kromatografisi.....	63
3.2.2. İnce Tabaka Kromatografisi.....	63
3.3. Spektrumlar.....	63
3.4. Deneyler.....	64
3.4.1. 6-Siyano-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (67)'nin Sentezi.....	64
3.4.2. 6-Kloro-6-siyano-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (68)'in Sentezi.....	64
3.4.3. Bisiklo [2.2.1]hept-5-en-2-on ( 69 )'un Sentezi.....	64
3.4.4. Bisiklo[2.2.1]hept-5-en-2-one Etilen Ketal ( 74 )'ün Sentezi.....	65

3.4.5. Bisiklik Alkenlerin $\text{KMnO}_4$ - $\text{CuSO}_4$ Oksidasyonu İçin Genel Yöntem ( $\alpha,\alpha$ -2,4-Diformil Siklopentanon Etilen Ketal 92'nin Sentezi).....	65
3.4.6. $\alpha,\alpha$ -1,3-Diformil-siklopentan ( 14 )'ün Eldesi.....	67
3.4.7. $\alpha,\alpha$ -1,3-Diformil-Siklolopentan Tetraasetat ( 93 )'ün Eldesi.....	68
3.4.8. $\alpha,\alpha$ -1,4-Diformil-Siklopent-2-en ( 94 )'ün Eldesi.....	69
3.4.9. $\alpha,\alpha$ -1,4-Diformil-2,3-benzo-siklopentan ( 98 )'in Eldesi.....	69
3.4.10. 2,3-Dikarboksümetil bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien'in Eldesi.....	70
3.4.11. Siklopentadien-Maleik Anhidrit Katılma Ürünü 72'nin Eldesi.....	71
3.4.12. <i>endo,endo</i> -5,6-Dikarboksümetil-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (73)'ün Eldesi.....	71
3.4.13. $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -1,4-Diformil-2,3-dikarboksümetil Siklopentan (95)'in Eldesi.....	71
3.4.14. 5,5,6,6-Tetrasiyano bisiklo[2.2.1]hept-2-en (79)'un Eldesi.....	72
3.4.15. Siklopentadien-p-Benzokinon Katılma Ürünleri 81 ve 82'nin Eldesi.....	73
3.4.16. Siklopentadien-Naftokinon Katılma ürünü 84'ün Sentezi.....	74
3.4.17. <i>endo,exo</i> -5,6-dikarboksümetil-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (74)'ün Sentezi.....	74
3.4.18. $\alpha,\alpha,\beta,\alpha$ -1,4-Diformil-2,3-dikarboksümetil Siklopentan ( 96 )'nin Sentezi.....	75
3.4.19. Furan-Maleik Anhidrit Katılma Ürünü 75'in Sentezi.....	76
3.4.20. <i>exo,exo</i> -5,6-Dikarboksümetil-7-oksa-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (77)'nin Eldesi.....	76
3.4.21. Sikloheksadien-Maleik Anhidrit Katılma Ürünü 86'nin Sentezi.....	76
3.4.22. <i>endo,endo</i> -5,6-Dikarboksümetil-bisiklo[2.2.2]okt-2-en (87)'nin Eldesi.....	77
3.4.23. <i>endo,endo</i> -5,6-Dikarboksümetil-3-hidroksi-bisiklo[2.2.2]oktan-2-on (101)'in Eldesi.....	77
3.4.24. 1,3-Skloheptadien ( 89 )'un Sentezi.....	78
3.4.25. Sikloheptadien-Maleik Anhidrit Katılma Ürünü 90'ın Sentezi.....	79
3.4.26. <i>endo,endo</i> -5,6-Dikarboksümetil-bisiklo[3.2.2]non-2-en (91)'in Eldesi.....	79
3.4.27. <i>endo,endo</i> -5,6-Dikarboksümetil-bisiklo[3.2.2]nona-2,3-dion (102)'nin Sentezi.....	79
3.4.28. BDAK-HCl Tuzunun Sentezi.....	80
3.4.29. 7-Okzabenzonorbornadien ( 99 )'un Eldesi.....	81
3.4.30. $\alpha,\alpha$ -2,5-Diformil-3,4-benzo-2,5-dihidrofuran ( 100 )'ün Eldesi.....	81

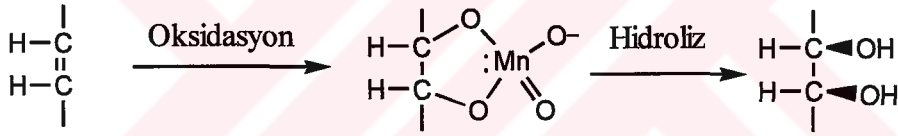
<b>TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>	<b>83</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>87</b>



## 1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Potasyum permanganat organik kimyada pek çok amaçla yaygın olarak kullanılan bir yükseltgeyicidir. Olefinlerin etkin bir şekilde hidrosillenmeleri için en yaygın olarak kullanılan metotlardan biri potasyum permanganat ile oksidasyondur. Potasyum permanganat olefinleri birkaç yolla yükseltgeyebilmektedir. İlk yükseltgenme ürünü olarak glikoller oluşmaktadır. Ancak glikollerin daha ileri oksidasyona uğraması, veya asit veya baz katalize izomerleşmeye uğraması ile karbon-karbon bağının parçalandığı ürünleri elde etmek de mümkün olabilmektedir.

Permanganat iyonu ile alkenlerin oksidasyonundan cis-hidroksilasyon ürünlerinin elde edildiği çok iyi bilinmesine rağmen, reaksiyonun mekanizması detaylı ve çok açık olarak bilinmemektedir. Böeseken<sup>1</sup> tarafından özenle hazırlanarak teklif edilen ve daha sonra yaygın bir kabul gören mekanizmada, ilk olarak halkalı bir geçiş kompleksinin meydana geldiği, bu ürünün de hidroliz edilmesi ile cis-glikollerin oluştuğu düşünülür (şema-1).



Şema-1

Wiberg ve Saegerbarth<sup>2</sup>, <sup>18</sup>O ile işaretli permanganat kullanarak glikol oksijenlerinin her ikisinin de yükseltgeyici reaktiften geldiğini göstermişlerdir.

Glikol elde etmek için genel yöntem olarak seyreltik sodyum karbonat veya hidroksit içinde çözülmüş olan olefin oda sıcaklığı veya daha düşük sıcaklıklarda hafif aşırı permanganat çözeltisiyle muamele edilir. Reaksiyon tamamlandığında, çökmüş olan mangan dioksit süzme yoluyla veya kükürt dioksit ile muamele etmek suretiyle uzaklaştırılır. Daha sonra glikol, uygun bir çözücü ile birkaç defa ekstrakte etmek suretiyle sulu fazdan ayrılır<sup>3</sup>. Asitler mangan dioksit ile kuvvetli bir şekilde adsorbe edildikleri için, bu durumlarda suda çözünmeyen mangan dioksitin çözünürleştirilmesi

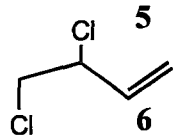
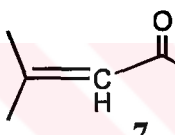
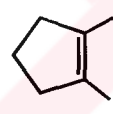

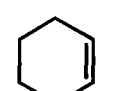
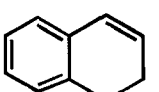
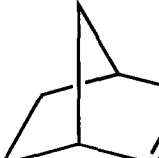
Çünkü bu asitler bazik ortamda suda çözüldükleri için permanganat oksidasyonundan sonra çözeltinin asitlendirilmesi gerekir. Bu yolla hidroksillenen bazı olefinik monokarboksilli asitler 1,2,4 ve olefinik dikarboksilli asit 3 tablo-1'de görülmektedir.

Olefin	Glikol verimi %
<p>1</p>	67
$\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_7\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ <p>2</p>	96
$\text{HOOC}(\text{H}_2\text{C})_7\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ <p>3</p>	70-75
<p>4</p>	?

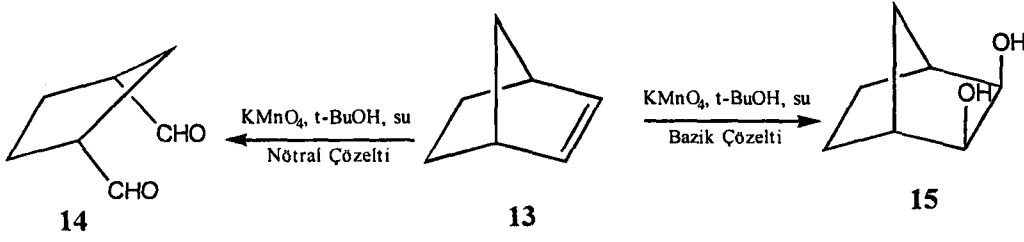
**Tablo-1**

Suda çözünmeyen olefinler kullanıldığında, bu prosedürün tatminkar bir şekilde kullanılması mümkün olmadığından, reaksiyonu sulu organik çözücüler içinde yapmak gerekmektedir. Metil sikloheksan ve tert-butanolün kullanıldığı örnekler de olmakla birlikte, bu amaçla en çok kullanılan çözücüler aseton ve etanol'dür. İdeal olarak, permanganat çözücüyle reaksiyon vermemelidir. Etanol'ün permanganat ile reaksiyonu baz katalize yürüdüğünden, reaksiyon karışımına magnezyum sülfat ilave etmek suretiyle, reaksiyon ortamında meydana gelen alkalilik, magnezyum hidroksit halinde çöktürülmek suretiyle giderilebilir. Tablo-2'de sulu organik çözücü sistemleri kullanılarak gerçekleştirilen olefin hidroksilasyonları görülmektedir. Bu durumlarda, verimler Tablo-1 örneklerinden de görüleceği gibi daha düşük olmaktadır. Olefinler 5-13 organik çözücü sistemleriyle %24'ten %60'a kadar değişen verimlerle ilgili glikol bileşiklerine dönüşmüşlerdir. Magnezyum sülfat içeren sulu etanol çözeltisi içinde yapılan oksidasyonlarda yüksek verimle glikol elde edilmemesine rağmen, bu yöntemle ketol veya diğer yükseltgenme ürünlerinin oluşmadığı bilinmektedir<sup>3</sup>. Norbornen 13'ün sulu tert-butanol içindeki oksidasyonunun ise pH'ya bağlı olarak iki farklı ürün verdiği bilinmektedir. Eğer reaksiyon nötral ortamda gerçekleştirilirse karbon-karbon bağının

koptuğu dialdehit ürünü **14** oluşurken, alkali ortamda diol ürünü **15** elde edilmektedir<sup>2</sup> (şema-2). Lapworth ve Mottram oleik asit *cis*-2'nin, oleik asit konsantrasyonunun %0.1 ve  $\text{KMnO}_4$  konsantrasyonunun %1'i geçmemesi halinde, 0-10 °C'de hafif alkali ortamında 5 dakika içinde 9,10-dihidroksi steraik asite yükseltendiğini göstermişlerdir<sup>5</sup>. Swern ve çalışma grubu<sup>6</sup>, oleik asitin permanganat oksidasyonunun pH'ya bağımlı olduğunu göstermiştir.

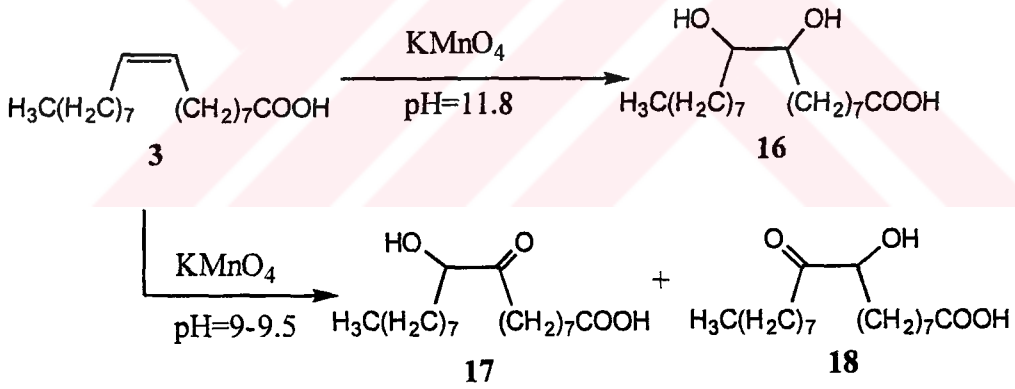
Olefin	Çözücü	Glikol verimi,%
$\text{ClH}_2\text{CHC}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	EtOH/MgSO <sub>4</sub>	49
	EtOH/MgSO <sub>4</sub>	56
	Aseton	60
$\text{PhHC}=\text{CHCOOEt}$	EtOH	62
	Aseton	45
	EtOH/MgSO <sub>4</sub> t-BuOH	34 55
	EtOH/MgSO <sub>4</sub> t-BuOH	33 38
	EtOH/MgSO <sub>4</sub>	24
	t-BuOH	45

**Tablo-2**



Şema-2

Onların araştırmalarına göre 1 ekivalet potasyum hidroksit kullanmak suretiyle, diol 16 ve ketoller 17,18 verimleri çözeltinin pH'sına bağlı olarak değişmektedir. Reaksiyon nötral ortamda gerçekleştirildiğinde ketol ürünleri yüksek bir verimle elde edilirken, alkali şartlarda çalışıldığında diol ana ürün olarak elde edilmektedir. Fakat oleik asidin trans izomeri olan elaidik asit *trans-2*'nin yükseltgenmesinde pH'ya bağımlılık aynı derecede hissedilmemektedir (Tablo-3 ve şema-3)

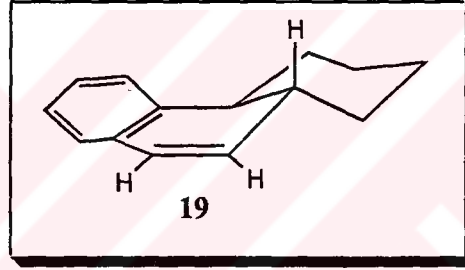
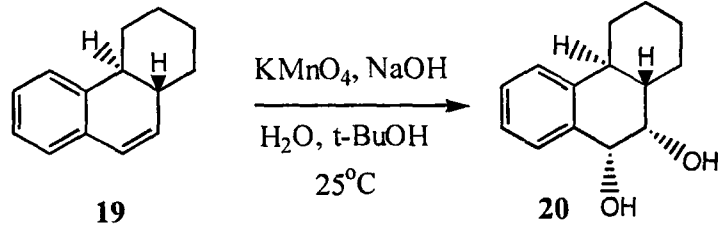


Şema-3

PH	Oleik asit		Elaidik asit	
	Diol (%)	Ketol(%)	Diol(%)	Ketol(%)
9-9.5	4	75	20	45
11.8	60	20	30	45

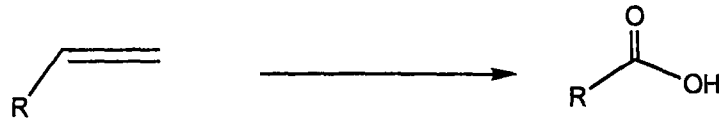
Tablo-3. pH'ya Bağlı olarak permanganat oksidasyonu ürünleri.

Pek çok reaksiyonda oluşan cis-diolün stereo seçiciliği önem kazanır. Permanganat iyonu daha az sterik engelli yönden gelerek cis-diol oluşturur. Fenantren türevi **19**'un ilgili cis-diol **20** ye dönüşümü bunun en güzel örneklerinden biridir. Burada aksiyal protonun oluşturduğu sterik engel nedeniyle permanganat bu protonun anti-yönünden katılarak ilgili diol **20**'yi oluşturmuştur<sup>7</sup>. Molekül üç boyutlu olarak çizildiğinde bu durum daha iyi görülebilmektedir (şema-4)



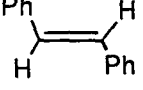

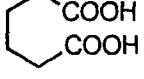
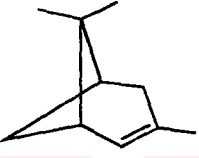
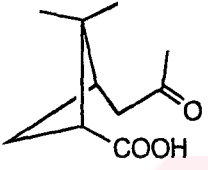
Şema-4

Faz transfer katalizörlerinin varlığında potasyum permanganat ile susuz organik çözücüler içinde alken oksidasyon reaksiyonları da geliştirilmiştir. Stark<sup>8</sup> faz transfer katalizörleri kullanılarak terminal olefinlerin bir karbon eksik karboksilik asit türevlerine dönüştürülebileceğini göstermiştir.



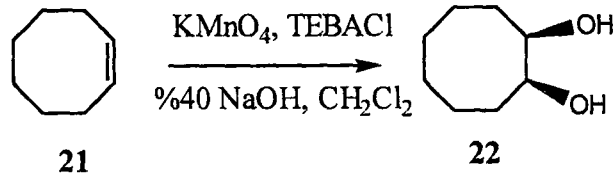
Benzer şekilde Sam ve Simmons<sup>9</sup> da potasyum permanganatın disikloheksano-18-krown-6-eter kompleksinin internal olefinleri kantitatif bir şekilde diasitlere veya ketonlara dönüştürdüğünü göstermişlerdir. Disikloheksano-18-Krown-6 ihtiva eden

benzen içinde çözülmüş  $\text{KMnO}_4$  ile yapılan bu yükseltgemelerde çok iyi verimler elde edilebilmektedir<sup>8,12</sup>. Krown eter,  $\text{K}^+$  iyonu ile koordine olarak potasyum permanganatın benzende çözünmesini sağlamaktadır.

Olefin	Ürün	Verim
	Ph-COOH	100
		100
		90

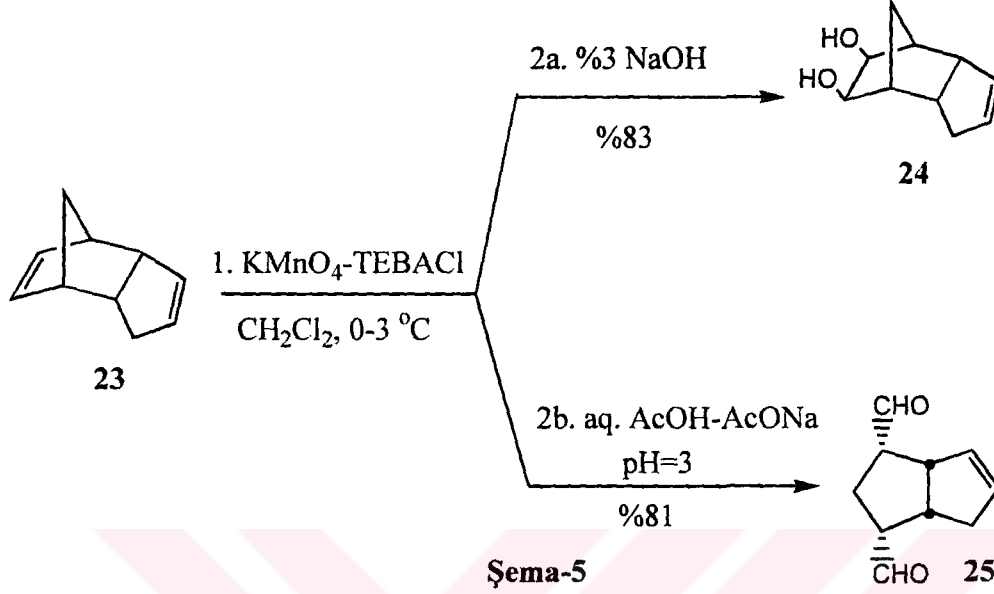
Tablo-4

Cope ve grubunun<sup>10</sup> yaptığı araştırmalarda cis-siklookten (21) yalnızca %7 verimle cis-1,2-oktandiole (22) dönüştürülebilmıştır. Weber ve Shepherd<sup>11</sup>, faz transfer katalizörü olarak benzil trietilamonyum klorür kullanarak %50 verimle bu dönüşümü yapmayı başarmışlardır.


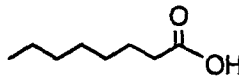

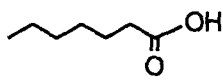


Ogino ve Mochizuki<sup>12</sup> benziltriethylamonyum klorürü eşdeğer miktarda kullanarak, pH'ya bağlı olarak, metilen klorür içinde endo-disiklopentadien 23'ün hem diol 24 ve hem de dialdehit 25'e dönüşebileceğini göstermişlerdir. Homojen reaksiyon karışımı azot atmosferi altında %3'lük NaOH çözeltisiyle muamele edildiğinde diol 24 ürünü, pH=3 olan asetik asit-sodyum asetat çözeltisiyle muamele edildiğinde ise dialdehit 25 elde edilmektedir. İlginç bir nokta olarak, reaksiyon karışımı, pH=5 olan sulu çözeltide

3:2 oranında 24 ve 25 ürünlerini verirken, pH=7'de su ile muamele edildiğinde 24 ve 25 ürünleri 5:1 oranında elde edilmektedir.



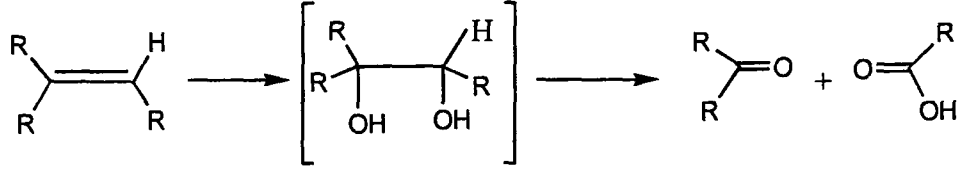
Faz transfer katalizörü olarak trikaprilmetil amonyum klorür kullanmak suretiyle , benzen-su karışımı içinde olefinik ve alkolik sistemlerin  $\text{KMnO}_4$  ile yükseltgenebileceği örnekler de gösterilmiştir<sup>13</sup> (tablo5).

Reaktif	Ürün	Verim (%)
$\text{Ph-CH}_2\text{-CN}$	$\text{Ph-COOH}$	86
$\text{Ph-CH}_2\text{-OH}$	$\text{Ph-COOH}$	92
$\text{Ph-CH=CH-Ph}$	$\text{Ph-COOH}$	95
		47
		81

Tablo-5

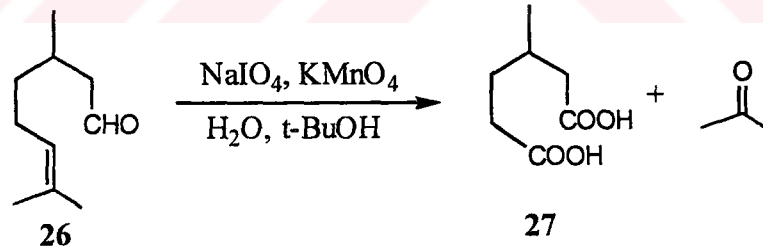
Genel olarak şu söylenebilir ki, çift bağlar, potasyum permanganatın seyreltik çözeltileriyle tek kademede 1,2-diolere dönüşebilmektedir. Nötral veya asidik

permanganat ile oluşan ürünler, çift bağa bağlı olan grupların yapılarına göre, 2 mol keton veya 2 mol karboksilik asit veya 1 mol karboksilik asit, 1 mol keton olabilir.

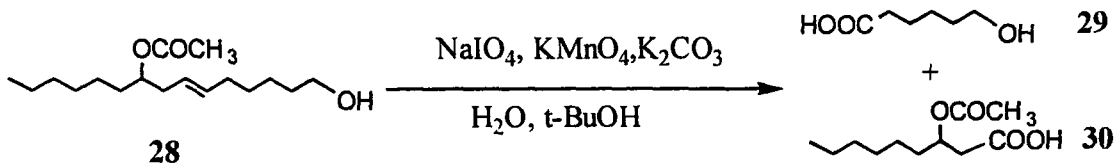


Şema-6

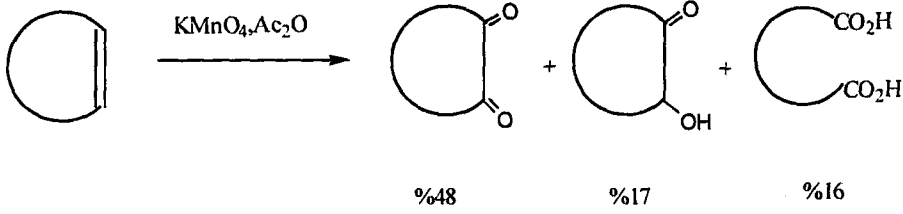
Bu reaksiyonun sentetik kullanımını artıran önemli bir modifikasyonu, katalitik miktarda permanganat kullanarak, reaksiyonu periyodik asit ile yapmaktır. *Lemieux-von Rudloff reaktifi*<sup>14</sup> olarak adlandırılan bu sistemde, gerçek yükseltgeyici permanganat iyonudur. Stokiyometrik olarak kullanılan periyodik asit, alkenle reaksiyon vermezken, reaksiyon esnasında oluşan manganat ürünlerini yeniden permanganata yükseltger. Reaksiyon, oksidatif ozonoliz reaksiyonuna alternatif bir metot olarak da bilinir. Bu yöntemle sitronellal, yüksek bir verimle aseton ve 3-metil adipik asite (27) yükseltgenmiştir.



Alkolik grup ihtiva eden alken 28 de -OH fonksiyonel grubu muhafaza edilerek pH=7-8'de altında karboksilik asit 29 ve 30 ürünlerine dönüşmüştür<sup>15</sup>.



Sharpless ve grubu<sup>16</sup>, asiklik veya geniş halkalı alkenlerin asetik anhidrit içinde potasyum permanganat ile yan ürün olarak oluşan  $\alpha$ -ketoasetatların yanısıra ana ürün olarak  $\alpha$ -diketonları oluşturduklarını göstermişlerdir.



Şema-7

Son yıllarda heterojen fazda organik bileşiklerin oksidasyonu için katı destek materyali ihtiva eden birçok permanganat reaktifi geliştirilmiştir<sup>17</sup>. Regen ve Koteel<sup>18</sup> katı destek materyali olarak kullanılan *moleküler sieve* ile potasyum permanganat süspansiyonunun benzende çeşitli alkolleri tek basamak yükseltgediklerini göstermişlerdir. Böylece primer alkollerden aldehitler ve sekonder alkollerden de ketonlar yüksek verimlerle sentezlenmişlerdir (tablo-6).

Alkol	Ürün	Zaman (saat)	% Verim
2-Oktanol	2-Oktanon	7	92
Sikloheptanol	Sikloheptanon	7	94
Siklooktanol	Siklooktanon	7	90
Siklododekanol	Siklododekanon	7	95
1-Oktanol	Oktanal	4	26
1-Hekzanol	Hekzanal	6	29
1-Dekanol	Dekanal	9	26

Tablo-6

Heterojen fazda ve katı destek materyali olarak  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kullanılmak suretiyle çeşitli alkollerin ilgili karbonil bileşiklerine  $\text{KMnO}_4$  ile yükseltgenebileceği Menger ve Lee<sup>19</sup> tarafından bildirilmiştir (Tablo-7).

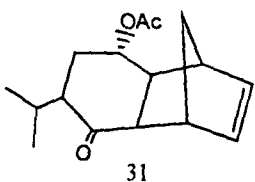
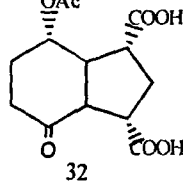
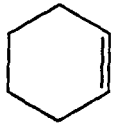
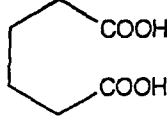
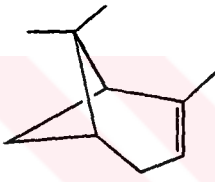
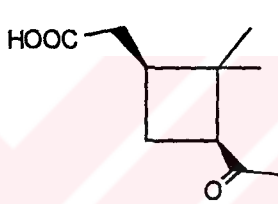
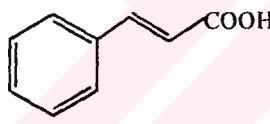
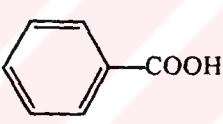
Bakır sülfatın fonksiyonu tam olarak bilinmemesine karşın, elektron transferinde yer alabileceği ve moleküller siev’de olduğu gibi su kaynağı olarak ta düşünülmektedir. Bakır sülfattaki hidrate su molekülleri etkili bir faktördür. Çünkü bu katı karışım  $P_2O_5$  üzerinden kurutularak oksidasyon yapıldığında 2-oktanolün aynı süre içinde yükseltgenmesinden ancak %21’lik bir verimle 2-oktanon elde edilebilmektedir.

Tablo-7 de görüldüğü gibi sekonder alkollerden çok iyi verimlerle ilgili keton bileşikleri oluşmasına rağmen, primer alkol olarak kullanılan 1-oktanol  $KMnO_4$ - $CuSO_4$  ile yavaş reaksiyon vermesinin yanısıra reaksiyondan da çok düşük verimle (<%20) aldehyd-asit karışımı ürünler oluşmaktadır. Magner ve Lee’ye göre bunun muhtemel nedeni ortamda oluşan oktanoik asitin, katı yükseltgen sistemini inhibe etmesidir.

Alkol, mg	Sıcaklık, °C	$KMnO_4$ , g	$CuSO_4$ , g	Reaksiyon süresi, saat	% Verim
2-Oktanol (50)	70	0.25	0.25	4	96
2-Hekzadekanol (2400)	70	10	10	3	100
Benzhidrol (180)	70	0.5	0.5	4	100
3-Metilsikloheksanol (120)	25	0.5	0.5	2	97
1-oktanol (130)	25	1	0.5	20	20

**Tablo-7.  $KMnO_4$ - $CuSO_4$  ile Çeşitli alkollerin ilgili karbonil bileşiklerine yükseltgenmesi**

Destek materyali olarak silikajel kullanılmak suretiyle olefinler  $KMnO_4$  ile yükseltgenerek ilgili asit yada ketonlara parçalanırlar. Cruz ve çalışma arkadaşları<sup>20</sup> tarafından geliştirilen bu yöntemin birçok avantajlı yönleri vardır. Bu avantajlar yazarlar tarafından (i) reaksiyonun oda sıcaklığında yapılması, (ii) bu metotla terminal, sekonder, tersiyer ve elektron çekici grupların bağlı olduğu çift bağların kolaylıkla yarılmaya uğradığı (iii) optikçe aktif alkenlerden çıkıldığında, asimetrik merkezlerin korunduğu türevlerin elde edilmesi, (iv) klasik metotlarla yükseltgenemeyen alken (31) bileşiğinin orta bir verimle bu yöntemle yükseltgenebilmesi olarak kaydedilmektedir. Gerilimli bisiklik 31 bileşiğinin Silikajel- $KMnO_4$  ile diasit 32’ye parçalandığı bu reaksiyonda, sikloheksen adipik asit 34’e, süstitüent ihtiva eden 35 keton ve asit içeren 36 bileşiğine, sinnamik asit ( 37 )’nin ise benzoik asit ( 38 )’e iyi verimlerle yükseltgenmektedirler ( Tablo-8 ).

Reaktif	Ürün	% Verim
		62
		74
		84
		73

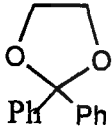
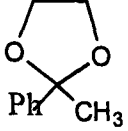
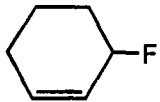
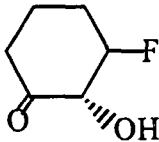
Tablo-8

Permanganat iyonu sulu ortamda mangan dioksit indirgenirken hidroksil iyonu açığa çıkardığından dolayı, hidroksil iyonunun organik molekülle etkileşmeye gireceği durumlarda reaksiyonlar hidroksitle reaksiyon verecek bir metal permanganat bileşiği ile yapılmak istenmiştir. Bu amaçla kullanılan çinko permanganatın nötral bir oksidasyon reaktifi olmasının yanısıra çok güçlü bir yükseltgeyici de olduğu görülmüştür. Çinko permanganat baryum manganatın sülfürik asit ve çinko oksitle muamele edilmesi sonucunda elde edilir<sup>21</sup>.



Şema-8

Çinko permanganatın tetrahidrofuran, metanol, etanol, tert- butil alkol, aseton ve asetik asit içinde çoğu kere çözücünün yanmasıyla sonuçlanacak şekilde çok şiddetli reaksiyon vermesi, bunun güçlü bir yükseltgen olduğunu göstermektedir. Ürünün sudan izole edilmesi çok zahmetli olduğundan sulu ortamdaki oksidasyon elverişli değildir. Aynı durum su-metilen klorür gibi iki faz içeren çözücü ortamında da söz konusudur. Çünkü oksidasyon reaktifi organik fazda çözünmez. Faz transfer katalizörleri ile de iyi sonuç alınamadığından, Wolf ve Ingold<sup>21</sup> silikajel destek materyali kullanılmak suretiyle bu sorunun üstesinden gelmişlerdir. Bu yöntemle eter, alken, alkin, keton, amin gibi fonksiyonel grup ihtiva eden pek çok organik sistem yüksek verimlerle yükseltgenebilmektedir(Tablo-9).

Substrat	Yükseltgen/ substrat	Sıcaklık, °C	Zaman/Saat	Ürün	% Verim
Ph-C≡C-Ph	1.3	40 / CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.75	PhCOCOPh	67
Tetrahidrofuran	2.0	20/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.25	Butirolakton	51
Tetrahidropiran	2.0	20/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.17	Valerolakton	69
	2.0	60/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	15	PhCOPh	88
	2.0	60/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	12	PhCOCH <sub>3</sub>	73
Sikloheksanon	2.0	60/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	15	Adipikasıit	69
PhCH <sub>2</sub> NHBoc	2.0	20/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.17	PhCONHBoc	72
	1.5	20/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.5		36

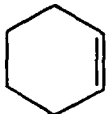
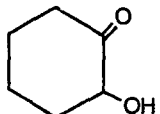
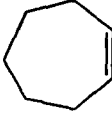
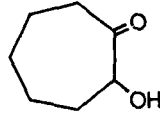
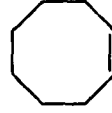
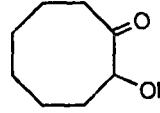
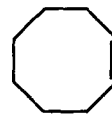
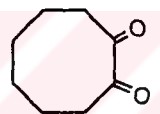
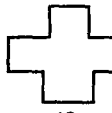

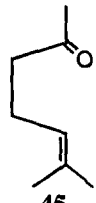
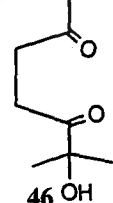
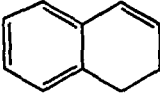
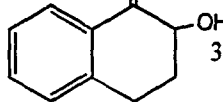
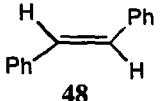
F=Ftalimid

**Tablo-9** (ZnMnO<sub>4</sub> ile Yükseltgenme reaksiyonları)

Bakır sülfat pentahidrat destek materyali içeren permanganat, alkollerin ilgili karbonil bileşiklerine<sup>19</sup>, diollerin laktonlara<sup>22</sup>, sülfidlerin sülfonlara<sup>23</sup> oksidasyonunda kullanılmıştır.

Chandrasekaran ve çalışma grubu çok ılıman şartlarda olefinlerin  $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4$  ile doğrudan oksidasyonu sonucunda  $\alpha$ -diketon ve  $\alpha$ -hidroksi ketonların sentezlendiğini göstermişlerdir<sup>24</sup>. Olefinler, oda sıcaklığında katalitik miktarda tert-butil alkol/su içeren dikloro metan içinde iyice karıştırılmış olan katı  $\text{KMnO}_4/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ile muamele edildiklerinde gayet iyi verimlerle  $\alpha$ -diketon veyahut  $\alpha$ -hidroksi keton verirler. Bu metodolojinin bir çok ilginç yönü vardır. Olefinlerden  $\alpha$ -diketon sentezlemek için en Sharpless yöntemi yaygın olarak kullanılmakla beraber<sup>16</sup> bu yöntemle küçük halkalı olefinlerden kayda değer miktarlarda  $\alpha$ -diketon sentezi başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Burada en küçük halkalı olefin olarak cis-siklookten alınmış ve ancak % 23 verimle diketon sentezlenebilmiştir. Oysa Chandrasekaran ve arkadaşları sikloheksen dahil olmak üzere çeşitli olefinlerden yüksek verimlerle bunu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar Tablo-10 da özetlenmiştir.

Tablo-10'dan da görüldüğü gibi olefinlerin oksidasyonları gayet iyi verimlerle gerçekleştirilmiştir. cis-Siklookten (21)'in yükseltgenmesinde ilginç bir durum gözlenmektedir: Şayet oksidant olarak  $\text{KMnO}_4 / \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kullanılırsa %50 verimle hidroksi keton oluşurken,  $\text{KMnO}_4/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  birlikte kullanıldığında %48 lik verimle Diketon 42'nin oluştuğu gözlenmiştir. Burada asıl önemli olan husus ise ara kademede hidroksi ketonun meydana geldiği ve bunun da 1,2-diona yükseltgendiğidir. Siklododeken (43) bileşiğinin de aynı şartlarda yükseltgendiğinde yine bir diketon yapısındaki 44'ü oluşturduğu görülmektedir. Terpen 45 'in oldukça yüksek bir verimle hidroksi keton 46'ya yükseltgendiği görülmektedir. Benzer reaksiyonlar asiklik olefinler üzerinde denendiğinde bu anlatılanların aksine daha çok asit oluştuğu ve bunlardan sadece trans-stilben 48' in aldehid verdiği gözlenmiştir. Ayrıca burada suyun ve tersiyer butanolünde reaksiyonun oluşumu için önemli olduğu özellikle vurgulanmaktadır. Çünkü su veya tersiyer butanolün olmaması durumunda reaksiyonun gerçekleşmediği gözlenen bir husustur.

Alken	mmol	KMnO <sub>4</sub> -CuSO <sub>4</sub> . 5H <sub>2</sub> O:Cu(OAc) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O ,g	t-BuOH:H <sub>2</sub> O, ml	Ürün	Süre	% Verim
 11	4	4:2:0	1:0.2	 38	0.5	30
 39	4	4:2:0	1:0.2	 40	0.5	59
 21	4	4:2:0	1:0.2	 41	0.5	50
 21	2	4:2:1	1:0.3	 42	4	48
 43	2	4:2:1	1:0.3	 44	6	58
 45	4	4:2:0	1:0.3	 46		
 12	2	4:2:0	1:0.2	 47	3	55
 48	4	4:2:0	1:0.4	PhCHO	2	92

Tablo-10

Su ve tert-butil alkolün önemini şu şekilde izah edilmektedir. Liotta<sup>25</sup>, benzil halojenürlerin 18-Crown-6 katalizörlüğünde siyanür iyonuyla sübstitüsyon reaksiyonlarını incelerken az miktardaki suyun ilavesiyle verimin oldukça arttığını gözlemiştir. Bu pek klasik olmayan faz transfer katalizörlerinden  $\Omega$ -faz katalizörü olarak bilinmektedir. Su ve tert-butil alkol reaksiyon ortamında  $\Omega$ -faz katalizörü gibi inorganik katı kısmı sararak reaksiyon ortamında üçüncü bir faz oluştururlar ki oksidasyon reaksiyonunun bu sayede olduğu düşünülmektedir.

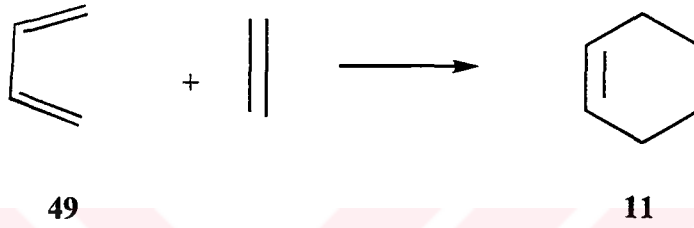
Görülüyor ki potasyum permanganat, çalışılan pH'ya, çözücü muhtevasına, katı destek materyaline bağlı olarak pekçok tipte reaksiyon vermektedir. Bu reaksiyonların en ilginçlerinden biri  $\text{KMnO}_4/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  sistemidir. Çünkü burada hidroksi keton, diketon, epoksit, aldehit, asit moleküllerinin hepsi oluşabilmektedir. Bu çeşitliliğe etki edebilecek faktörlerden biri halka gerilimi olabilir. Bu çalışmada [2.2.1], [2.2.2], [3.2.2] bisiklik sistemlere sahip alkenler sentezlenerek, bunların  $\text{KMnO}_4/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ile yükseltgenmesi reaksiyonlarından oluşan ürünlerin yapıları belirlenecek ve halka geriliminin reaksiyonu hangi tarafa yönlendirdiği tespit edilecektir.

## 2.MATERYAL VE YÖNTEMLER

### 2.1.[2.2.1], [2.2.2] ve [3.2.2] Köprüleşmiş Bisiklik Alkenlerin Sentezi

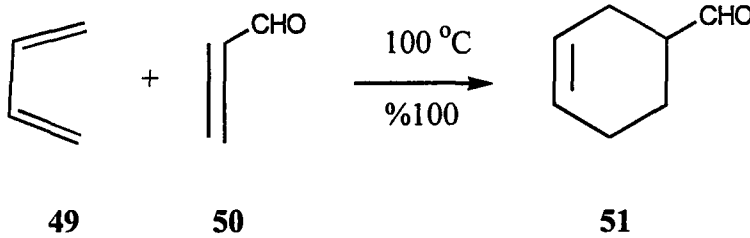
#### 2.1. 1. Genel Yöntem

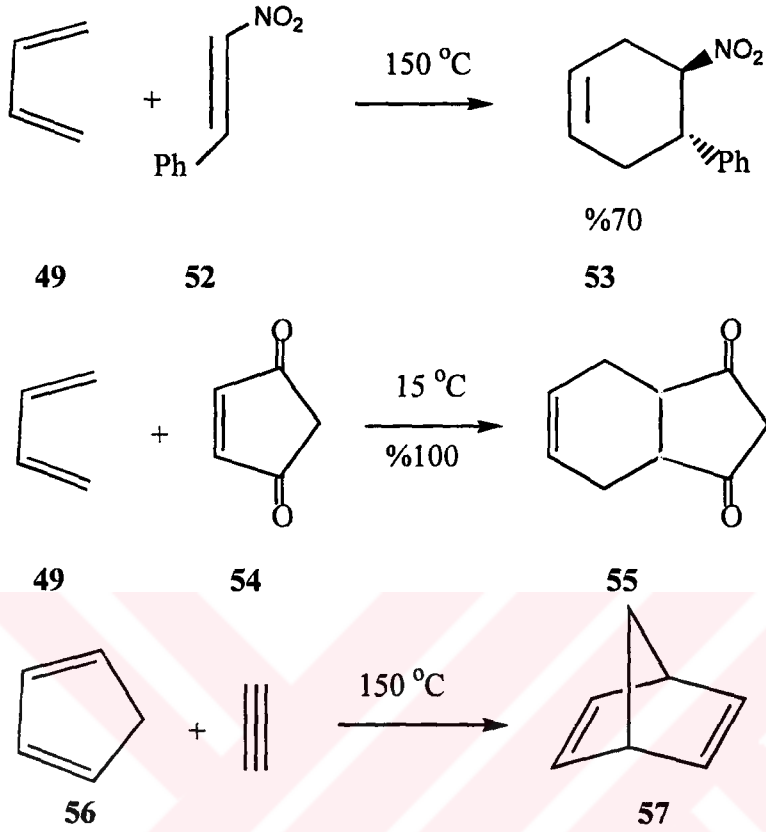
Bisiklik [2.2.1], [2.2.2] ve [3.2.2] sistemlerin sentezi için en uygun yöntem, siklik bir dienle bir dienofili muamele etmektir ( Şema-9 ).



Şema-9

Bu yöntemle ilk olarak Diels ve Alder tarafından, butadien ve etilenin yüksek sıcaklık ve basınçta muamele edilmesi suretiyle siklohekzen sentezlenmiştir<sup>26</sup>. Konjuge dienler C-C çift veya üçlü bağ ihtiva eden bileşiklerle ( dienofillerle ) reaksiyon verirler<sup>27</sup>. Bu reaksiyonlar, her bir bileşikteki  $\pi$  elektronlarının [ 4+2 ] katılması olarak düşünülür. Reaktantlar doğrudan ya da inert bir çözücü içinde ısıtılarak katılma gerçekleştirilir. Reaksiyonlar çıkış maddesinin yapısına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilir ( Şema- 10 ).





Şema-10

Butadien ve etilen arasındaki reaksiyon düşük verimle olur. Buna karşın basit alken ya da alkinlerle yapılan reaksiyonlar tatmin edici sonuçlar vermez. Ancak dienofile çift bağla konjuge karbonil, nitro ya da siyan grupları bağlandığında reaksiyonun çok ılıman şartlarda bile meydana geldiği gözlenir. Çünkü elektron çekici gruplar, dienofilin LUMO enerji düzeyini düşürür ve dienin HOMO'suyla geçiş halinde daha kolay bir etkileşme olur. Şayet  $\text{BF}_3$  gibi Lewis asitlerinin olduğu ortamda reaksiyon yapılırsa reaktivite artar. Burada Lewis asidi dienofildeki elektron çekici gruplara bağlanıp kompleks oluşturur ve bu şekilde çift bağ elektronlarının enerji düzeyini değiştirir. Böylece reaksiyonlar oda sıcaklığında hatta daha düşük sıcaklıklarda bile meydana gelir.

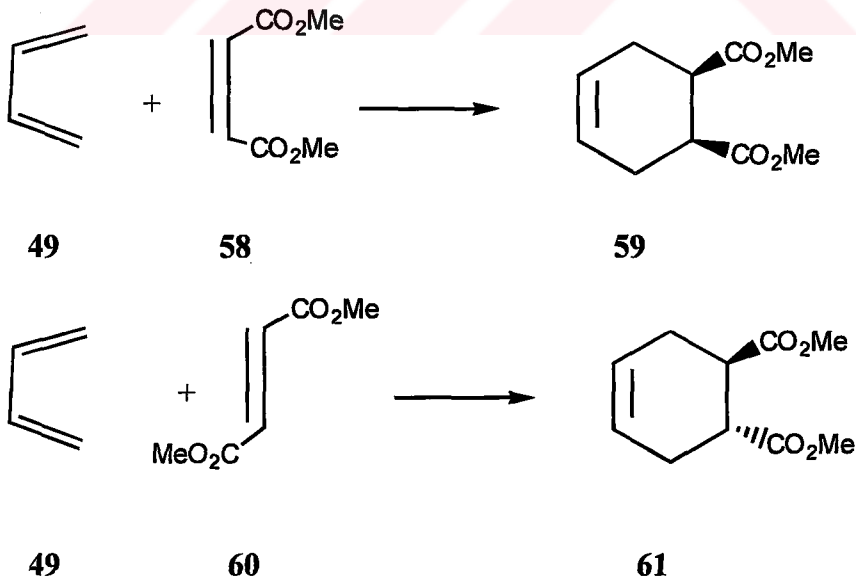
Reaksiyonun olabilmesi için dienin, altılı halkanın oluşumunu gerektiren cis konformasyonda olması gerekir. Bu asiklik sistemlerde her zaman mümkündür. Ancak her bir çıkış maddesinde reaktivite farklıdır. Örneğin cis-1-süstitüe butadien trans izomerinden daha az reaktiftir. Çünkü diene uç noktalardan bağlı olan süstitüentler aktifleşme enerjisinin yüksek olduğu cis konformasyonda sterik etkiye neden olurlar.

Asiklik dienlere karşın siklik dienler sadece cis yapıda katılma reaksiyonu verirler.

Dienofilin LUMO'suyla dienin HOMO'sunun enerji uyumu ve reaktivitesi yapıdaki elektron çekici yada elektron verici gruplarla da artar. Genel olarak dienofile elektron çekici gruplar diene de elektron verici grupların bağlı olması yeğlenir.

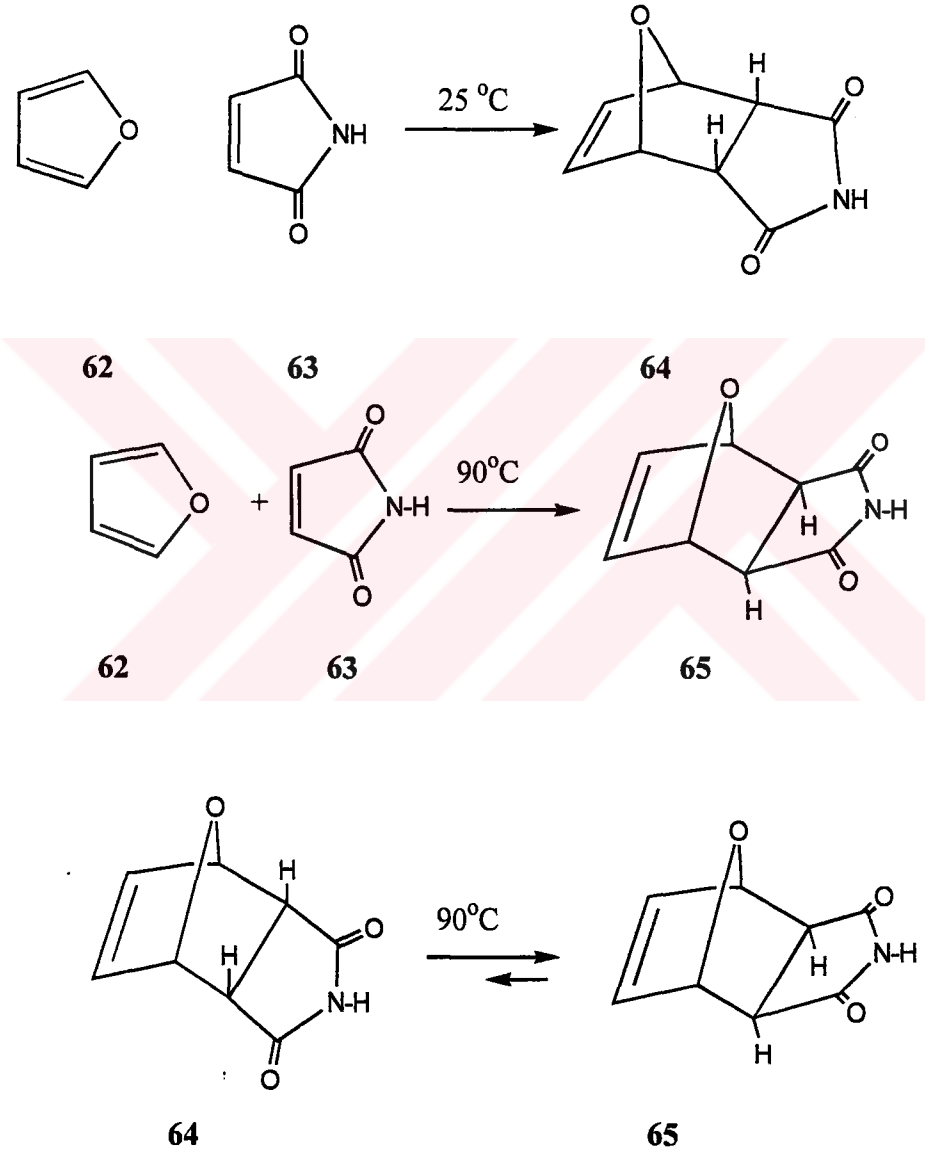
Tiyofen çok kararlı olduğundan inerttir. Pirrol maleik anhidritle Diels Alder katılma reaksiyonunu direk vermez. Reaksiyon verebilmesi için aromatikliğinin azaltılması gerekir. Bu da pirrol azotuna elektron çekici bir grubun bağlanmasıyla yapılmaktadır.

[ 4+2 ] katılma reaksiyonları stereospesifik reaksiyonlardır. Örneğin dimetil maleat, daima karboksilat gruplarının birbirine göre cis olduğu katılma ürünleri verirken, dimetil fumarat, daima karboksilat gruplarının trans olduğu katılma ürünleri verir ( Şema-11 ).



Şema-11

Şema-11'den görüleceği gibi reaksiyon *concerted* mekanizma üzerinden yürür. Diels-Alder reaksiyonlarında reaksiyonlar düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilirse ikincil orbital etkileşmesinden dolayı *endo* katılma ürünleri ana ürün olarak oluşurken, yüksek sıcaklıkta çalışıldığında *exo* katılma ürünleri ana ürün olarak oluşur (Şema-12).

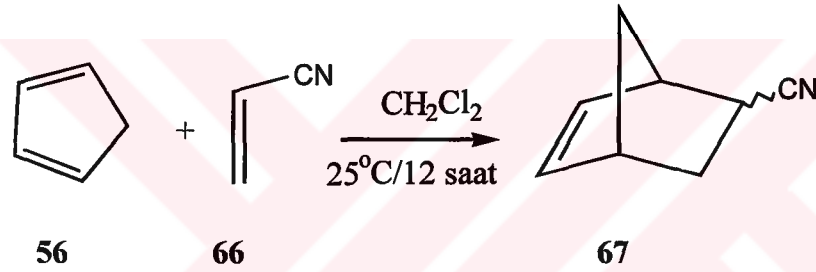


Şema-12

## 2.1.2. [ 2.2.1 ] Köprüleşmiş Bisiklik Alkenlerin Sentezi

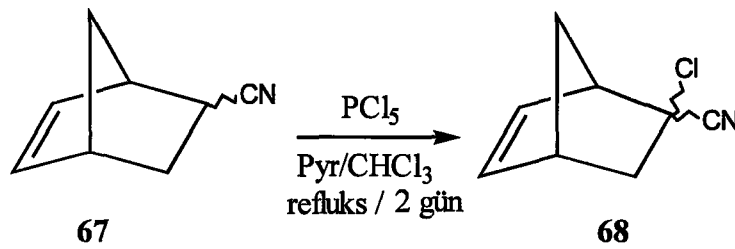
### 2.1.2.1. 6-Siyano-bisiklo[ 2.2.1 ]hept-2-en ( 67 )'nin Sentezi

6-Siyano bisiklo[2.2.1]hept-2-en (67) sentezi için Diels-Alder katılma reaksiyonundan faydalanıldı. Bunun için 25 °C de metilen klorür içinde ekivalent miktarda 1,3-siklopentadien (56) ve akrilo nitril (66) 12 saat karıştırılmak suretiyle 6-siyano-bisiklo[2.2.1]hept-2-en ( 67 ) literatürde izah edildiği şekilde sentezlendi<sup>28</sup>.



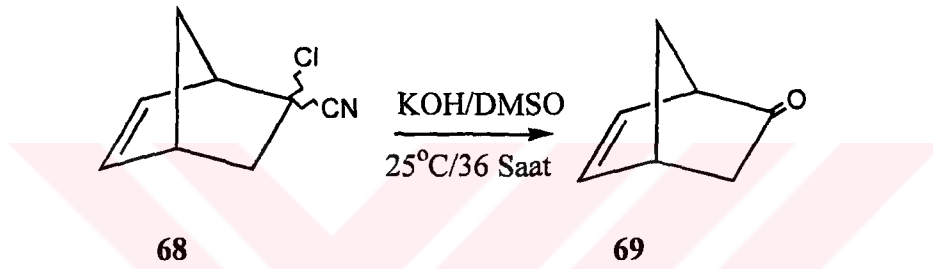
### 2.1.2.2. 6-Kloro-6-siyano-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (68)'in Sentezi

Literatürde tanımlandığı şekilde 6-siyano bisiklo[2.2.1]hept-2-en (67)'nin  $\text{CHCl}_3$  içinde ve piridin eşliğinde  $\text{PCl}_5$  ile refluks edilmesi suretiyle  $\alpha$ -kloro nitril bileşiği olan 6-kloro-6-siyano-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (68) sentezlendi<sup>28</sup>.



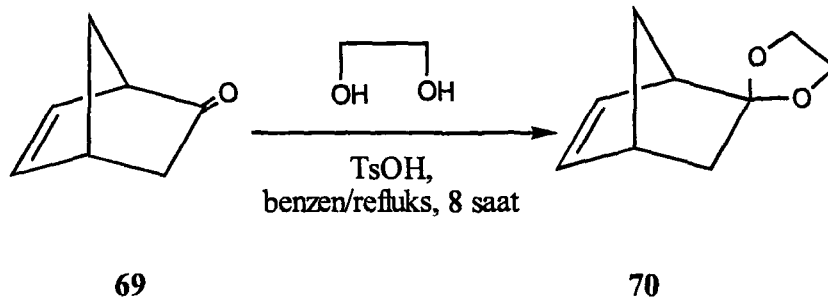
### 2.1.2.3. Bisiklo[2.2.1]hept-5-en-2-on (69)'un Sentezi

6-Kloro-6-siyano-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (68)'in oda sıcaklığında ve DMSO içinde KOH ile hidrolizi ve buhar destilasyonu ile saflaştırılması sonucunda bir dehidro kanfor türevi olan bisiklo[2.2.1]hept-5-en-2-on (69) literatürde izah edildiği şekilde elde edildi<sup>28</sup>.

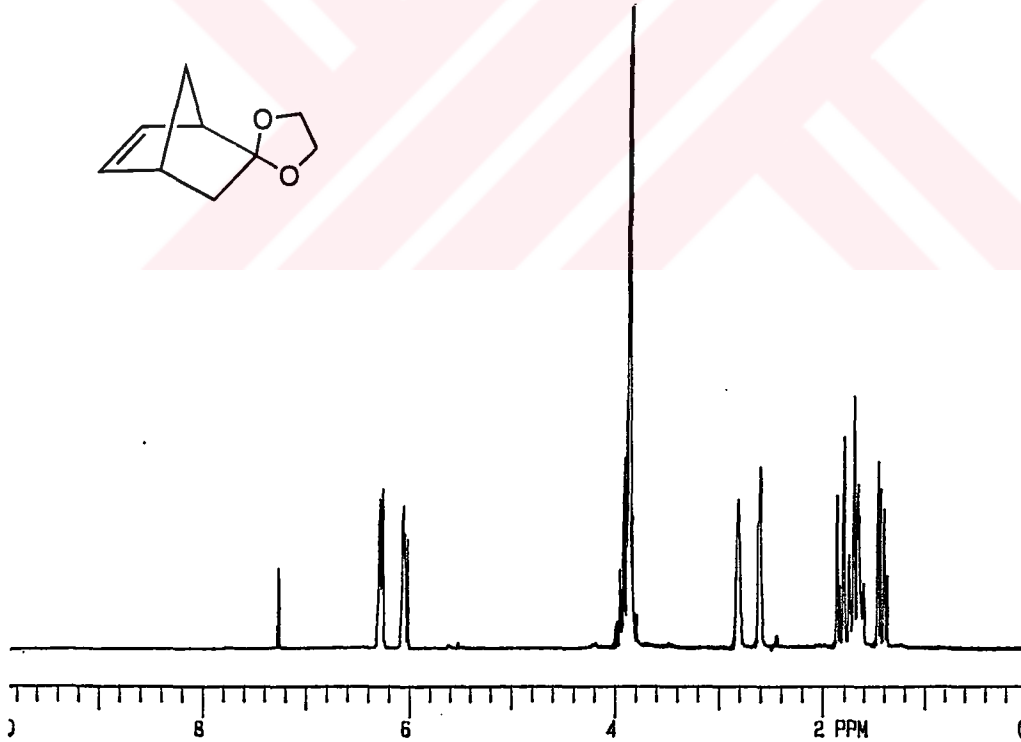


### 2.1.2.4. Bisiklo[2.2.1]hept-5-en-2-on Etilen Ketal (70)'in Sentezi

Bisiklo[2.2.1]hepta-5-en-2-on (69)  $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4$  ile reaksiyon vermediğinden, ketalleme yapıldı. Ketalleme, benzende p-TsOH katalizörlüğünde bisiklo [2.2.1] hepta-5-en-2-on ( 69 )'un etilen glikolle 8 saat muamelesinden ve oluşan suyun azeotropik olarak destilasyonu sonucunda bisiklo[2.2.1]hept-5-en-2-on etilen ketal (70) sentezlendi<sup>29</sup>.

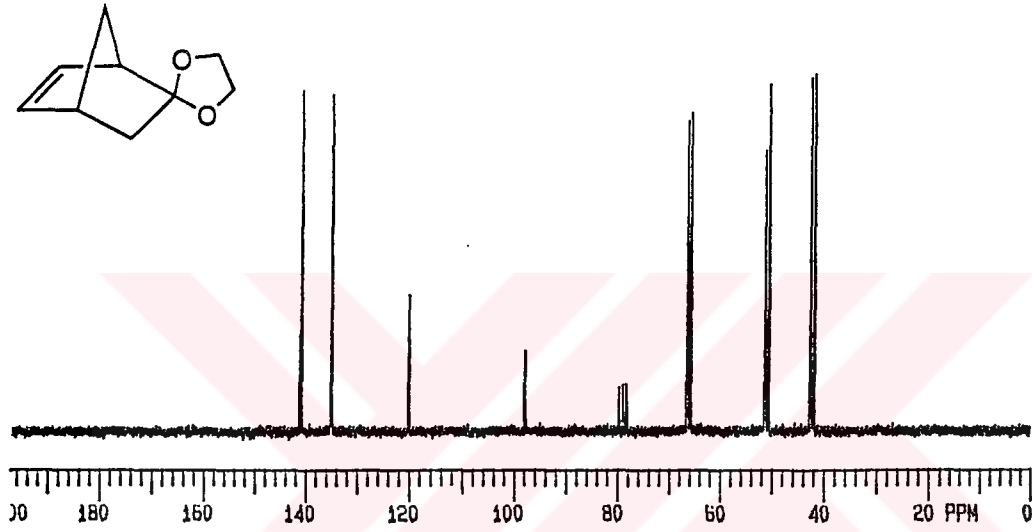


Bisiklo[2.2.1]hept-5-en-2-on etilen ketal (70)'in 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda olefinik protonlar AB sistemi vermektedir. AB sisteminin A kısmı  $\delta$  6.28 ppm'de dubletin dubleti olarak rezonans olurken ( $J=5.8$  ve  $2.9$  Hz), AB sisteminin B kısmı da  $\delta$  6.05 ppm'de yine dubletin dubletine rezonans olur ( $J=5.8,3.2$  Hz). Ketalin etilenik protonları  $\delta$  3.86 ppm'de multipllet, köprü başı protonlarından biri  $\delta$  2.7 ppm'de multipllet, diğeri de  $\delta$  2.6 ppm' de yine multipllet olarak rezonans olur. Ketalin  $\alpha$ -protonları ise AB sistemi vermektedir. Protonlardan biri AB sisteminin A kısmını  $\delta$  1.81 ppm'de dubletin dubleti olarak ( $J=12.3$  ve  $3.8$  Hz), diğeri de  $\delta$  1.40 ppm'de AB sisteminin B kısmını, yine dubletin dubleti olarak verir ( $J=12.3-3.3$  Hz). Diğer protonlar da ( $H_{7a}$  ve  $H_{7b}$ ) AB sistemi verir, protonlardan biri AB sisteminin A kısmını  $\delta$  1.70 ppm'de geniş dublet olarak verirken ( $J=8.5$  Hz ), diğeri proton  $\delta$  1.62 ppm'de AB sisteminin B kısmını dubletin multiplleti olarak verir ( $J=8.5$  Hz ). Şekil-2.1.1.



**Şekil-2.1.1. Bisiklo[2.2.1]hept-5-en-2-on Etilen Ketal (70)'in 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )**

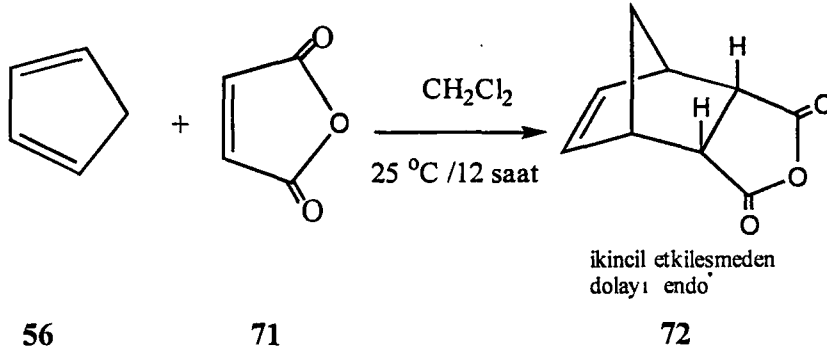
Bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda ise 9 sinyalin gözlenmesi yapıyı doğrulamaktadır. Çift bağ içeren karbonlar  $\delta$  141.2 ve 135.2 ppm'de rezonans olur.  $\delta$  120.2 ppm'de ketalin bağlı olduğu karbon, ketaldeki karbonlar da  $\delta$  66.6-66.0 ppm'de rezonans olur. Diğer karbonlar da sırasıyla  $\delta$  51.4, 50.9, 42.7, 42.2 ppm'de rezonans olurlar (Şekil-2.1.2).



Şekil-2.1.2. Bisiklo[2.2.1]hept-5-en-2-on Etilen Ketal (70)'in 50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu (  $\text{CDCl}_3$  )

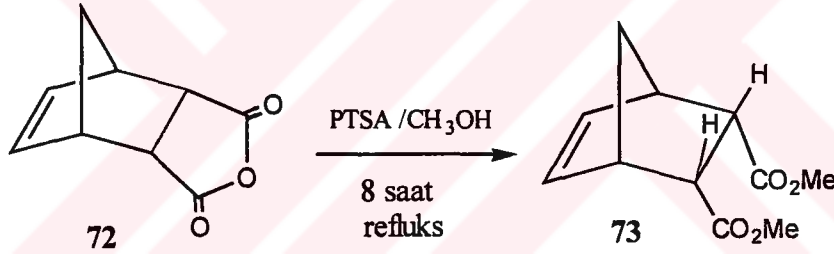
#### 2.1.2.5. Siklopentadien Maleik Anhidrit Katılma Ürünü (72)'nin Sentezi

Öncelikle 130 °C'de maleik anhidrit süblime edilerek saflaştırıldı. Daha sonra literatürde belirtildiği gibi 25°C'de metilen klorür içinde 1,3-siklopentadienle maleik anhidrit 1:1.2 oranında alınarak 12 saat karıştırıldı ve reaksiyon sonucunda tek ürün olarak katılma ürünü 72 sentezlendi<sup>26,30</sup>.



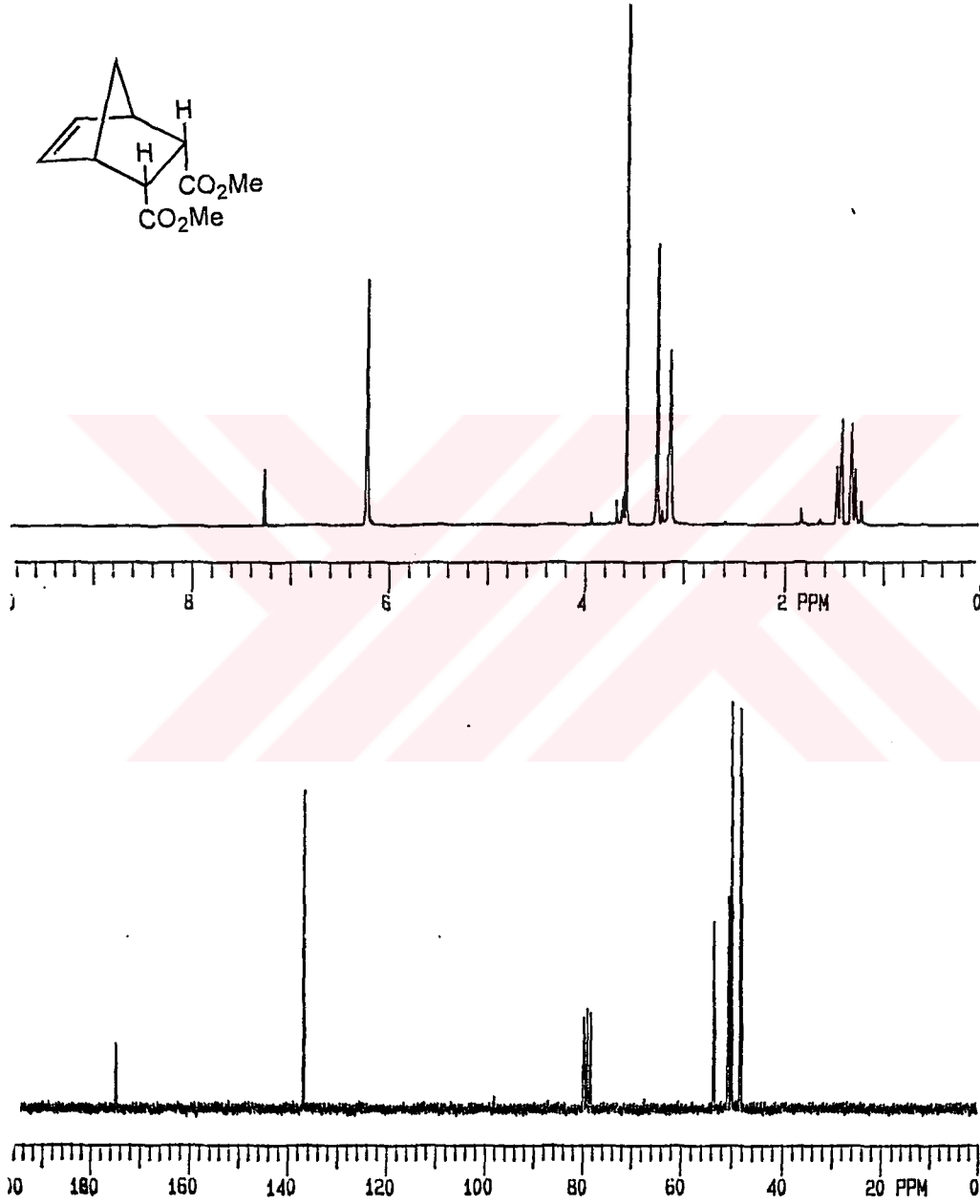
### 2.1.2.6. *endo, endo*-5,6-Dikarboksimetil-bisiklo[2.2.1]hept-2-en ( 73 )'ün Sentezi

Maleik anhidrit katılma ürünü 72'nin metanol içinde *p*-toluensülfonik asit katalizörlüğünde reflüks edilmesi suretiyle 8 saatte *endo, endo*-5,6-dikarboksimetil bisiklo[2.2.1]hept-2-en ( 73 ) sentezlendi.



*endo, endo*-5,6-Dikarboksimetil-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (73)'ün 200-MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda olefinik protonlar  $\delta$  6.23 ppm'de multiyet verirlerken ester metillerinin protonları ise  $\delta$  3.58 ppm'de singlet verirler. Buna karşın köprü başı protonları  $\delta$  3.25 ppm'de multiyet,  $\alpha$ -protonlarının da  $\delta$  3.127 ppm'de yine multiyet verdiği gözlenmektedir. 7a ve 7b protonlarının da AB sistemi verdiği aşıkardır.  $\delta$  1.46 ppm'de AB sisteminin A kısmı dubletin tripletine yarılr ( $J=8.6$  ve  $1.8$ ). B kısmı ise  $\delta$  1.28 ppm'de dubletin multiyetine yarılmaktadır (Şekil-2.2). 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda yapıdaki simetriden dolayı 6 sinyal gözlenmektedir. Ester karbonil karbonları  $\delta$  174.8 ppm'de, olefinik karbonlar  $\delta$  136.9 ppm'de, ester metillerine ait

karbonlar  $\delta$  53.4 ppm'de ve diğer karbonlar da sırasıyla  $\delta$  50.7 ppm, 50.0 ppm ve 48.2 ppm'de rezonans olmaktadır ( Şekil-2.2 ).

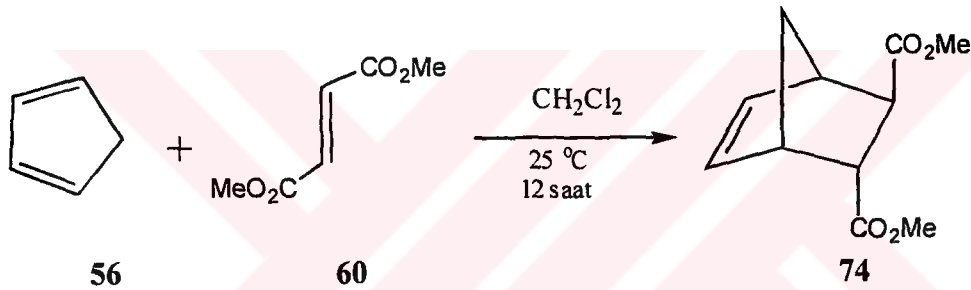


Şekil-2.2. *endo,endo*-5,6-Dikarboksimetil-bisiklo[2.2.1]hept-2-en ( 73 )'ün 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR ve 50 MHz <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu ( CDCl<sub>3</sub>)

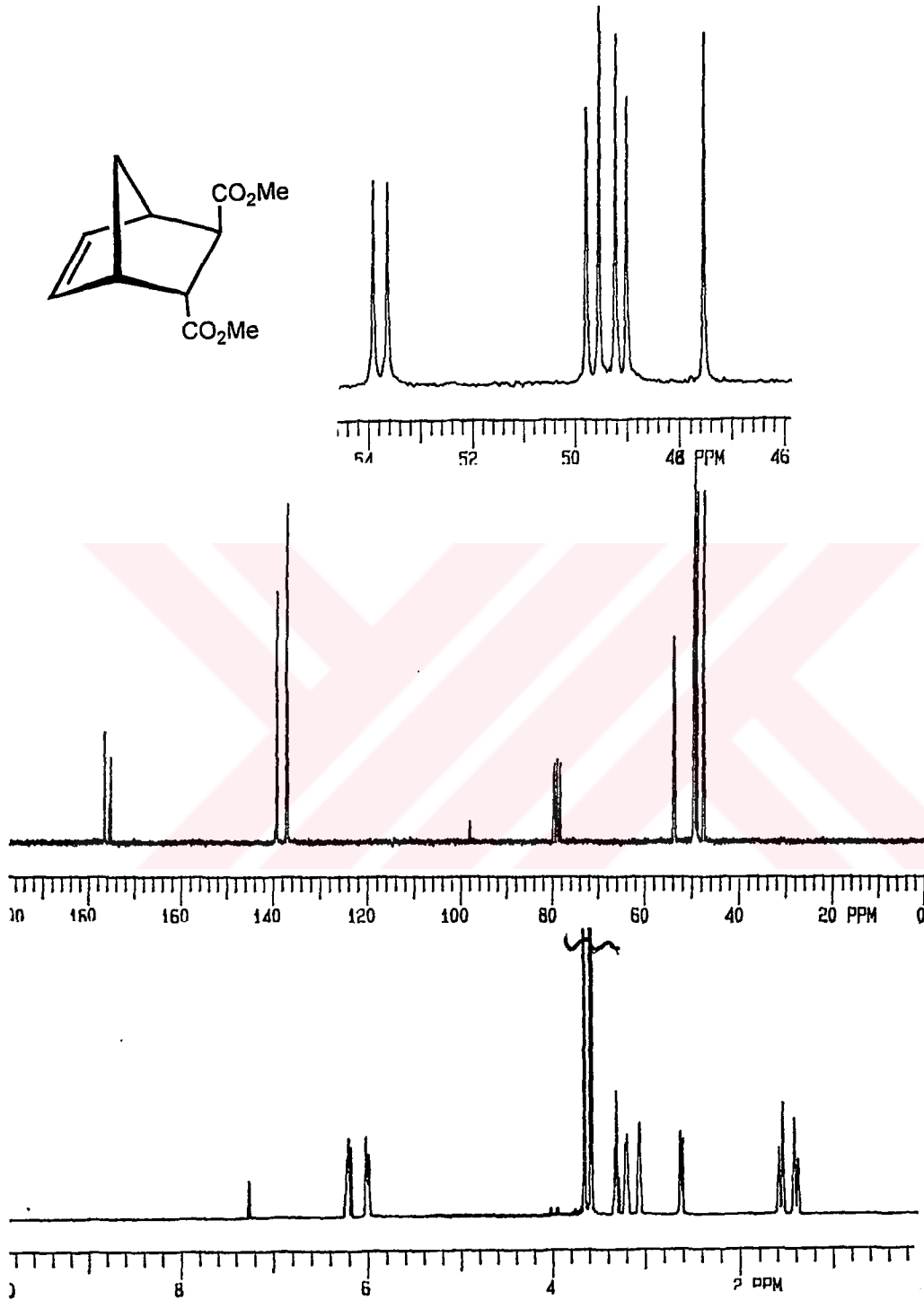
### 2.1.2.7. *endo, exo*-5,6-Dikarboksümetil-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (74)'ün Sentezi

Dimetil maleat 1,3-dienlere katıldığında *cis* katılma ürünleri sentezlenmektedir. Buna karşın aynı dienlere dimetil fumarat katıldığında ise *trans* katılma ürünleri sentezlenir.<sup>31</sup>

<sup>32</sup> Dimetil fumaratın oda sıcaklığında metilen klorürde 1,3-siklo pentadiene katılması sonucunda 12 saatte *endo, exo*-5,6-dikarboksümetil-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (74) sentezlendi. Ortamda reaksiyona girmeyen dimetil fumarat kaldığından kristallendirilerek saflaştırma yapıldı.



*endo, exo*-5,6-Dikarboksümetil-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (74)'ün 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR Spektrumunda olefinik protonlar AB sistemi verirler. AB sisteminin A kısmı δ 6.22 ppm'de dubletin dubletini verirken ( $J_1=5.6$  Hz,  $J_2=3.2$  Hz), B kısmının da δ 6.01 ppm'de dubletin dubletini verdiği gözlenir ( $J=2.7$  Hz). Yapı simetrik olmadığından ester metillerinin de farklı yerlerde sinyal verdiği görülür. Metillerden biri δ 3.66 ppm'de diğeri de δ 3.59 ppm'de singlet verir. Köprü başı protonları AB sistemi verirler. AB sisteminin A kısmı δ 3.32 ppm'de dubletin dubletini verir ( $J_1=4.5$  Hz,  $J_2=3.7$  Hz). H<sub>5</sub> ve H<sub>6</sub> dan biri δ 3.20 ppm'de multipler diğeri de δ 3.06 ppm'de yine multipler vermesine karşılık, AB sisteminin B kısmının bunlardan sonra δ 2.62 ppm'de dubletin dubleti olarak sinyal verdiği görülür ( $J_1=4.5$  Hz,  $J_2=1.7$  Hz). 7 nolu karbondaki Ha ve Hb de AB sistemi verir. AB sisteminin A kısmı δ 1.56 ppm'de geniş dublet ( $J=8.8$  Hz), B kısmı da dubletin kuartetini verir ( $J_1=8.8$  Hz,  $J_2=1.7$  Hz). Şekil-2.3.

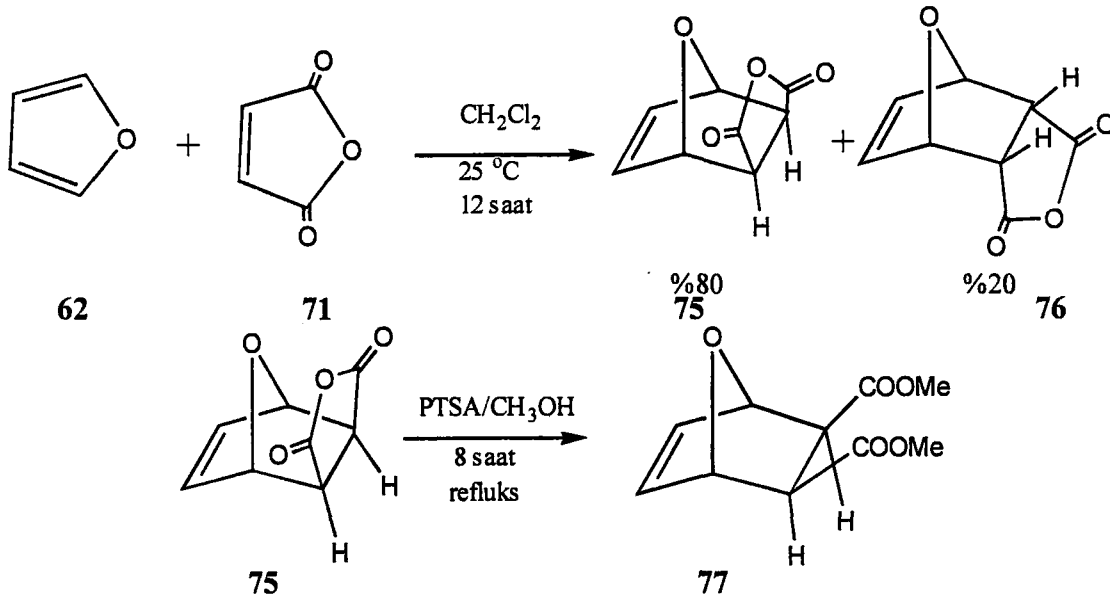


Şekil-2.3. *endo,exo*-5,6-Dikarboksimetil-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (74)'ün 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR ve 50 MHz <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

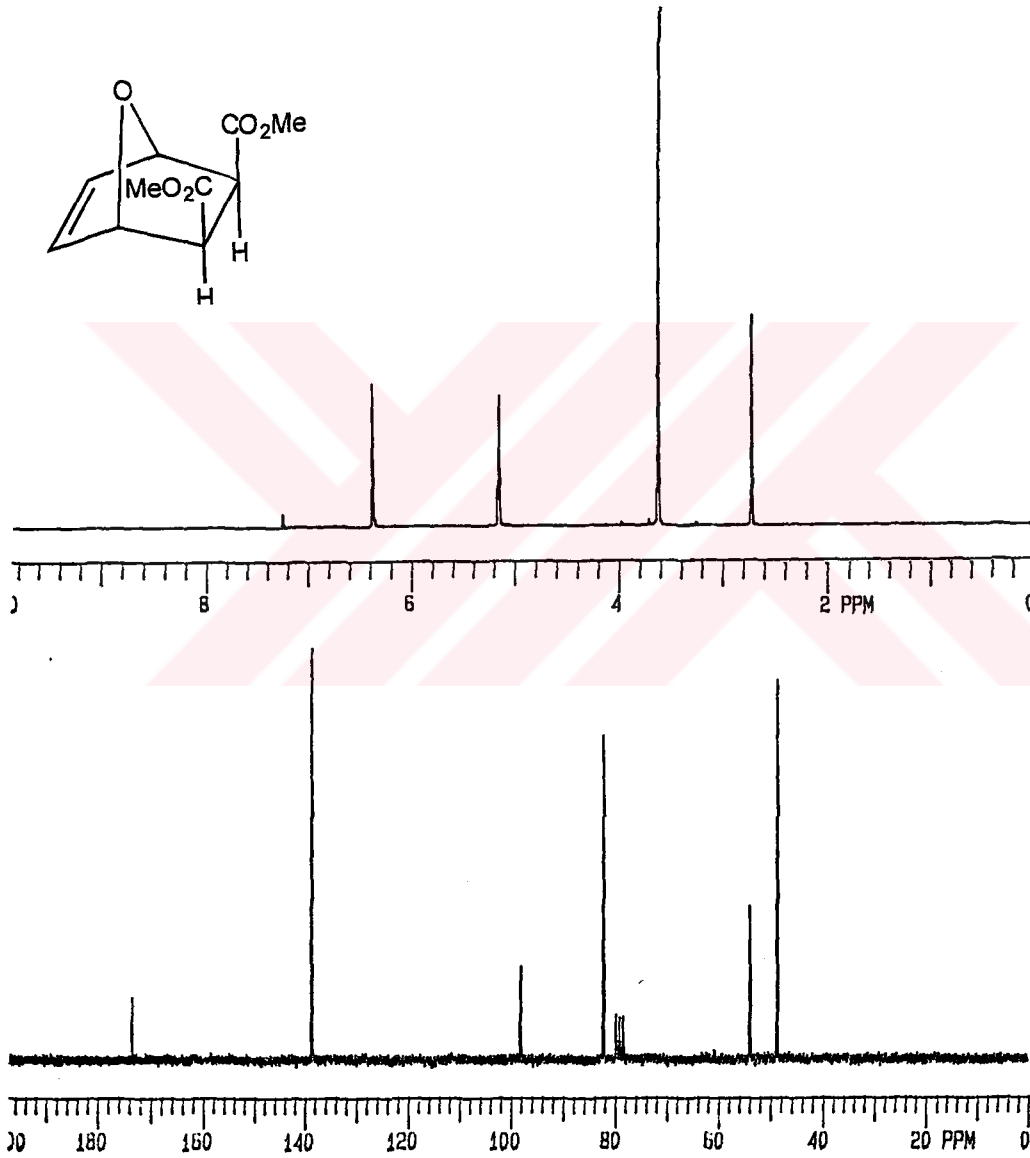
50 MHz  $^{13}\text{C}$ - NMR spektrumunda 11 sinyal görülmektedir. Karbonillerden biri  $\delta$  176.7 ppm'de diğeri  $\delta$  175.5 ppm'de rezonans olmaktadır. Olefinik protonlardan biri  $\delta$  139.5 ppm'de diğeri  $\delta$  137.1 ppm'de, ester metillerinin  $\delta$  53.9 ve  $\delta$  53.7 ppm'de ve diğeri alifatik karbonların da sırasıyla  $\delta$  49.8, 49,6, 49,3, 49,0 ve 47.6 ppm'de rezonans olması yapıyı doğrulamaktadır ( Şekil-2.3).

### 2.1.2.8. *exo,exo*-5,6-Dikarboksimetil-7-okza-bisiklo[2.2.1]hept-2-en ( 77 )'nin Sentezi

Bunun sentezi için literatürde izah edildiği şekilde furana maleik anhidrit katıldı<sup>30, 33, 34</sup>. Maleik anhidritin iki katı kadar furan alındı ve metilen klorür içerisinde 12 saat karıştırıldı. Maleik anhidrit katılma ürünü 75 sentezlendi. Bu ürün  $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4$  ile oksidasyon vermediğinden *exo*-5,6-dikarboksimetil-7-okza-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (77), maleik anhidrit katılma ürünü 75'in metanolla p-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde reflüks edilmesi suretiyle sentezlendi. Karışım safsızlık içerdiğinden dolayı önce metilen klorürle ekstrakte edildi. Daha sonrada metilen klorür-hekzanla kristallendirilerek saflaştırma yapıldı.



*exo,exo*-5,6-Dikarboksümetil-7-okza-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (77)'nin 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda olefinik protonlar  $\delta$  6.39 ppm'de multipler, köprü başı protonları  $\delta$  5.17 ppm'de multipler, esterin metil protonları  $\delta$  3.53 ppm'de singlet ve  $\delta$  5,6 nolu protonlar da  $\delta$  2.73 ppm'de multipler vermektedir ( Şekil-2.4 ).

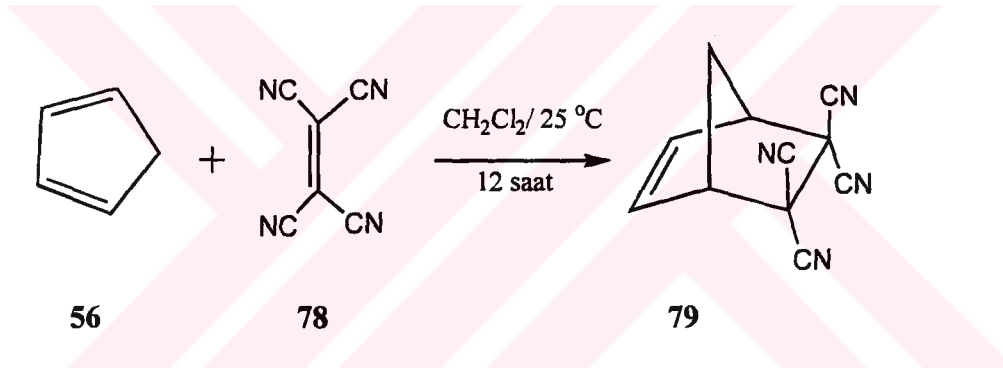


Şekil-2.4. *exo,exo*-5,6-Dikarboksümetil-7-okza-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (77)'nin 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR ve 50  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları (  $\text{CDCl}_3$  )

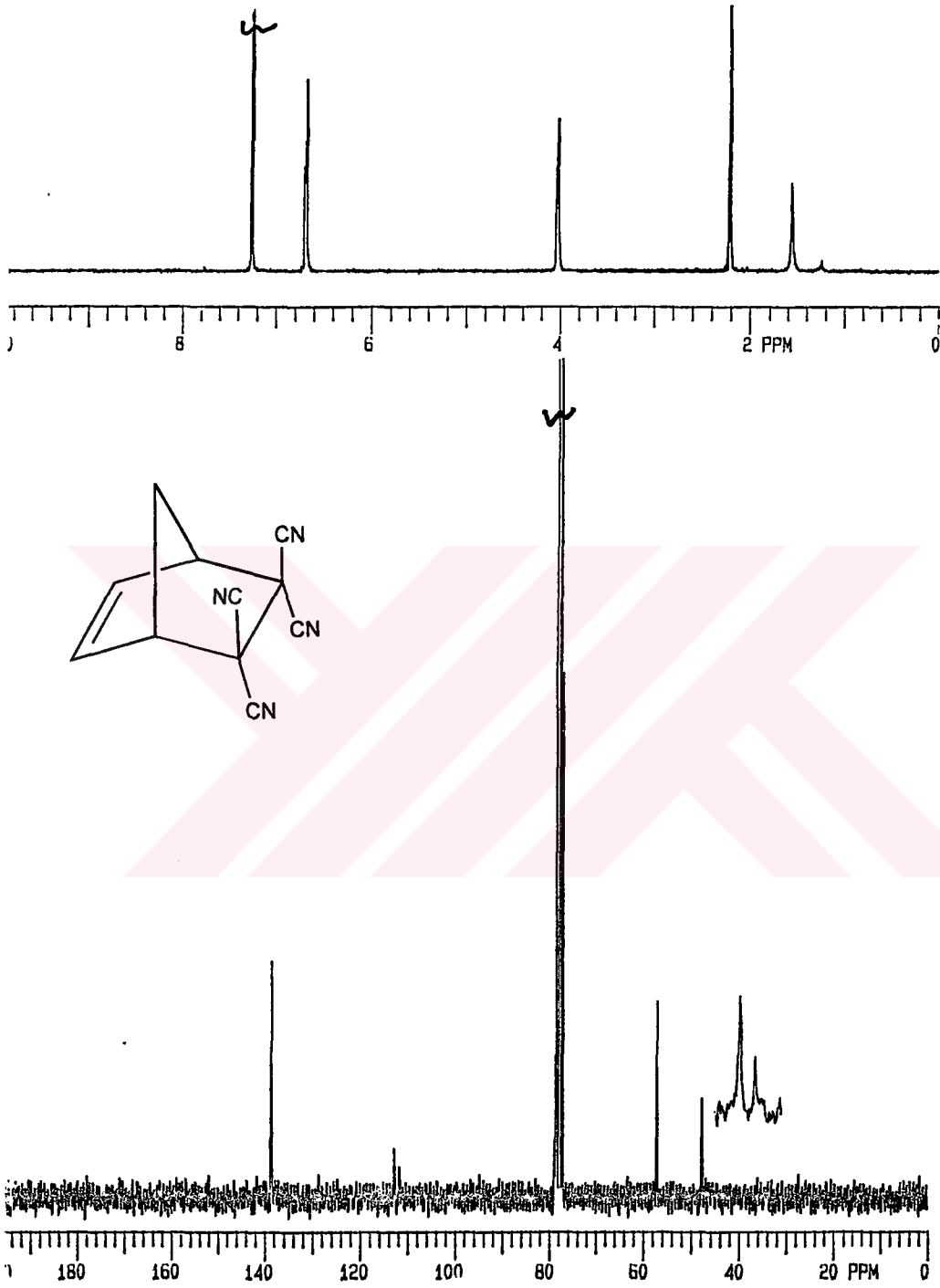
Yapıdaki simetriden dolayı 50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda 5 sinyal görülmektedir ki bu da yapıyı doğrulamaktadır. Karbonil karbonu  $\delta$  173.5 ppm'de, olefinik karbonlar  $\delta$  138.6 ppm'de, köprü başı karbonları  $\delta$  82.3 ppm'de diğer alifatik karbonlar da  $\delta$  53.9 ppm de rezonans olur ( Şekil-2.4 ).

### 2.1.2.9. 5,5,6,6-Tetrasiyano-bisiklo[ 2.2.1 ]hept -2-en ( 79 )'un Sentezi

Maleik anhidrit katılmalarında olduğu gibi tetrasiyano etilen de metilen klorürde çözüldükten sonra bunun 1.2 katı kadar 1,2-siklopentadien alınarak oda sıcaklığında 12 saat karıştırılmak suretiyle 5,5,6,6-tetrasiyano bisiklo [2.2.1] hept-2-en (79) sentezlendi.



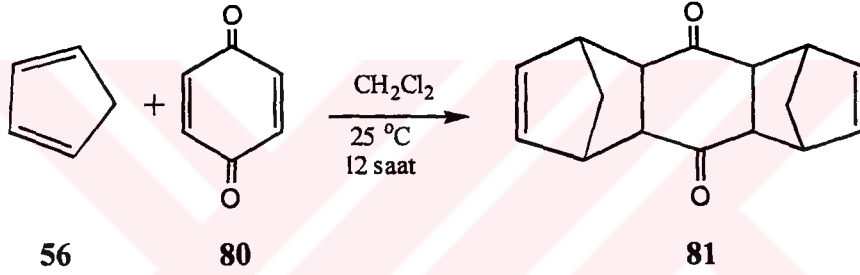
5,5,6,6-Tetrasiyano-bisiklo[ 2.2.1 ]hept-2-en (79)'un 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuna bakıldığında  $\delta$  6.695 ppm'de olefinik protonlar multiplet, köprü başı protonları  $\delta$  4.03 ppm'de multiplet ve diğer protonlar da ( 7a-7b )  $\delta$  2.22 ppm'de multiplet vermektedir. Yapıdaki simetriden dolayı 50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda 6 sinyalin olduğu görülür. Olefinik karbonlar  $\delta$  138.8 ppm'de, nitril karbonları  $\delta$  112.9-112.2 ppm'de, nitrillerin bağlı olduğu karbonlar  $\delta$  77.6 ppm'de, diğer alifatik karbonlar da sırasıyla  $\delta$  57.3 ve  $\delta$  48.0 ppm'de rezonans olurlar ( Şekil-2.5 ).



Şekil-2.5. 5,5,6,6-Tetrasiyano-bisiklo[ 2.2.1 ]hept-2-en (79)'un 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  ve 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

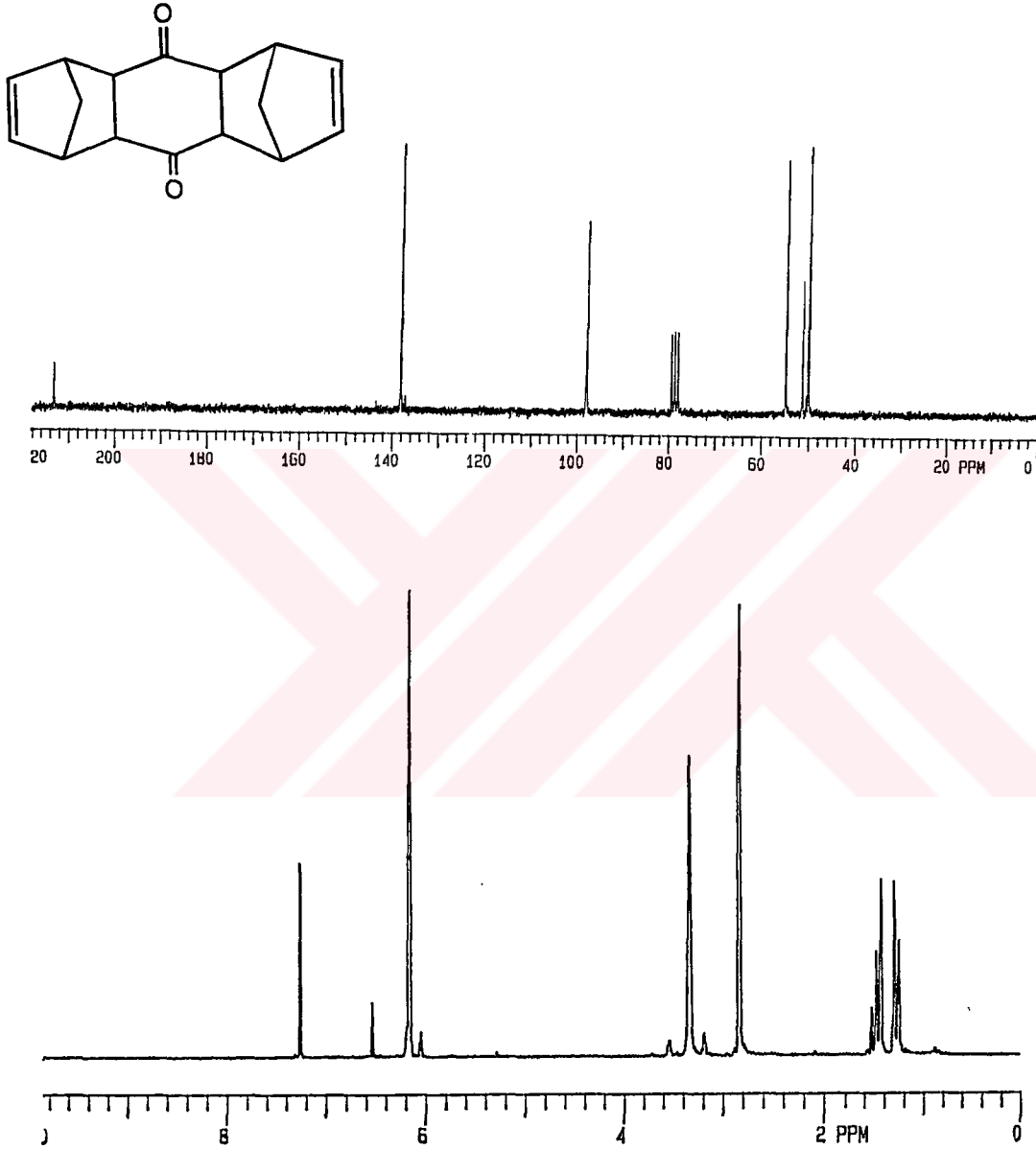
### 2.1.2.10. Siklopentadien-p-Benzokinin Katılma Ürünü 81'in Sentezi

p-Benzokinin heksanda kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra literatürde belirtildiği gibi 1,3-siklo pentadiene katıldı.<sup>35</sup> Ancak 1,3-siklo penta dienin miktarı fazla alındığı takdirde ikinci katılma gerçekleşir<sup>36,37</sup>. Şayet p-penzokinin ve 1,3-siklopentadien 1:2 oranında alınırsa bu durumda ikinci katılma gerçekleşir. p-Benzokinin ve siklo pentadien 1:2 oranında alınıp metilen klorürde çözüldü ve oda sıcaklığında 12 saat karıştırılmak suretiyle **81** sentezlendi.



Şekil-2.6.1'de verilen **81** bileşiğinin 200-MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda olefinik protonlar δ 6.16 ppm'de multipllet, köprü başı protonlarından ikisi δ 3.34 ppm'de multipllet, diğer iki köprü başı protonları da δ 2.84 ppm'de multipllet vermektedir. Diğer protonlar da AB sistemi verirler. δ 1.47 ppm'de AB sisteminin A kısmı dubletin tripletini verirken ( $J_1=8.7$  ve  $J_2=1.6$ ), AB sisteminin B kısmı ise δ 1.28 ppm'de geniş dublet verir ( $J=8.7$ ), (Şekil.2.6).

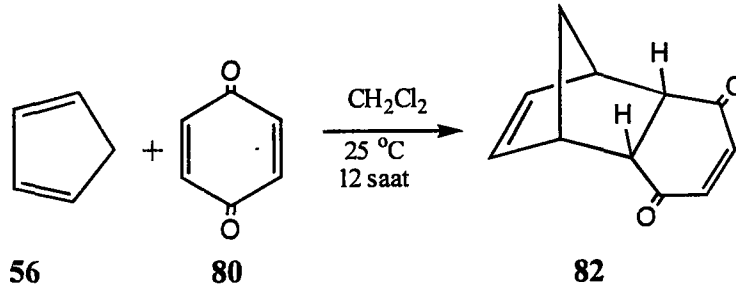
**81** molekülü simetrik olduğundan 50 MHz <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda 5 adet sinyalin olması yapıyı doğrulamaktadır. Karbonil karborbonları δ 213.4 ppm'de rezonans olurken, olefinik karbonlar δ 138.3 ppm'de, diğer karbonlar da δ 55.0, δ 51.5 ve δ 50.2 ppm'de rezonans olurlar (Şekil-2.6).



Şekil-2.6. 81'in 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR ve 50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ )

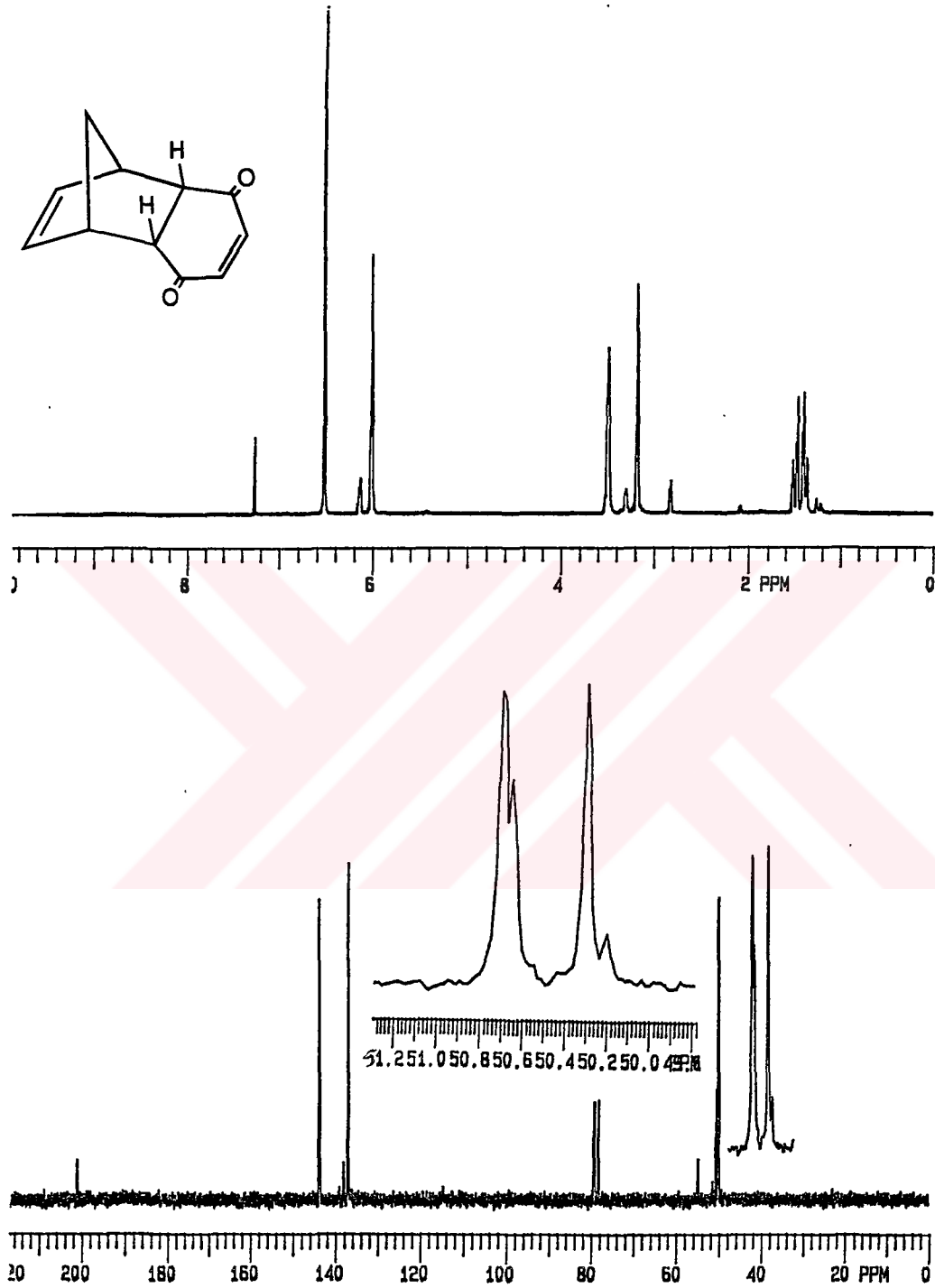
### 2.1.2.11. Siklopentadien-p-Benzokinon Katılma Ürünü 82'nin Sentezi

p-Benzokinon ve 1,3-siklo pentadien 1:1 oranında alınıp metilen klorür içinde çözüldü 12 saat karıştırmak suretiyle katılma ürünü 82 sentezlendi<sup>37,38</sup>.



82 bileşiğinin 200-MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda olefinlerden birinin protonları δ 6.53 ppm'de singlet verirken diğer olefinik protonlar δ 6.02 ppm de multiplet verir. Köprü başlarından birinin protonları δ 3.49 ppm de diğeri de δ 3.17 ppm'de multiplet verir. Diğer protonlar ise (  $\tau_{\text{Ha}}-\tau_{\text{Hb}}$  ) AB sistemi verir. AB sisteminin A kısmı δ 1.50 ppm de dubletin tripletini verirken (  $J_1=8.4, J_2=1.6$  ), B kısmı da δ 1.39 ppm'de geniş dublet vermektedir ( Şekil-2.7 ).

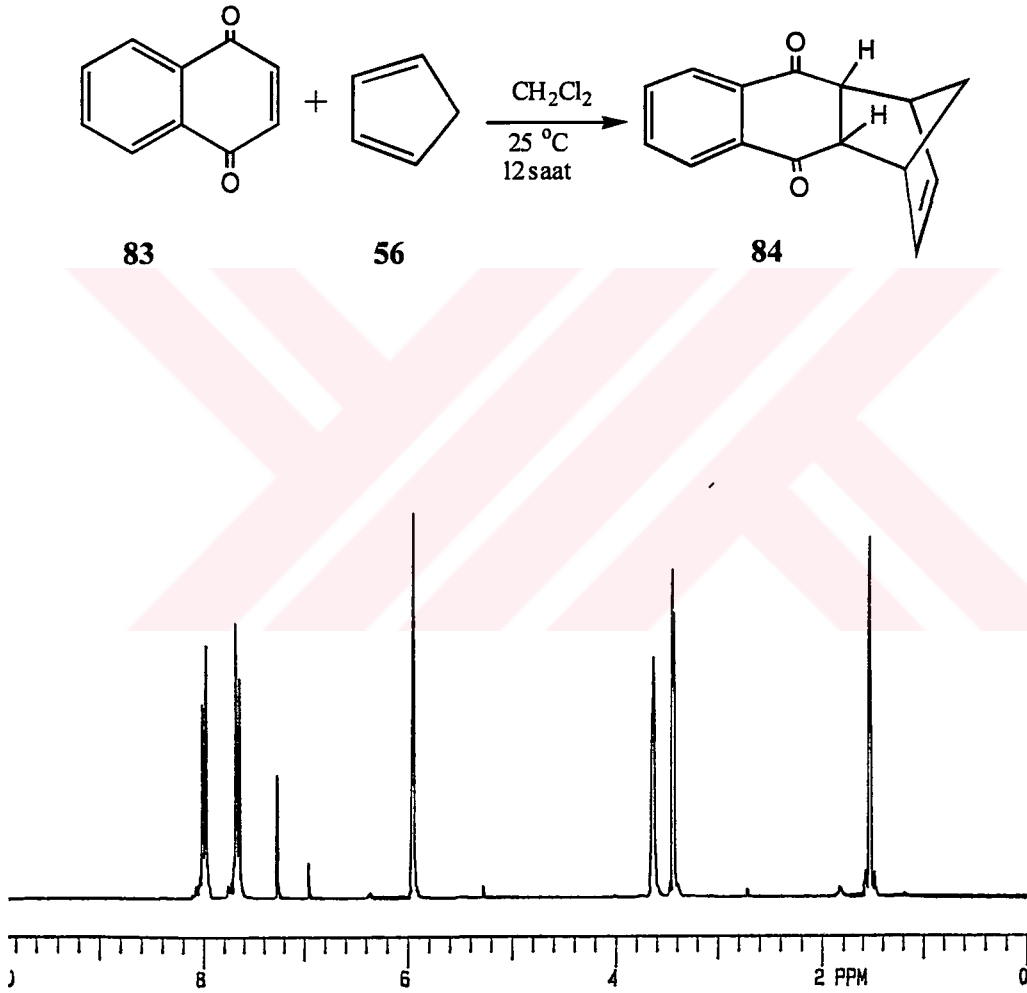
50 MHz <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda yapıdaki simetriden dolayı 6 tane sinyal görülür. Karbonil karbonları δ 201.3 ppm'de, olefinlerden birinin karbonları δ 144.0 ppm'de, diğeri de δ 138.3 ppm'de rezonans olmaktadır. Diğer karbonlar da δ 50.7, 50.6 ve δ 50.3 ppm'de rezonans olurlar ( Şekil-2.7 ).



Şekil-2.7. 82'nin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  ve 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumları (  $\text{CDCl}_3$  )

### 2.1.2.12. Siklopentadien-1,4-Naftokinon Katılma Ürünü 84'ün Sentezi

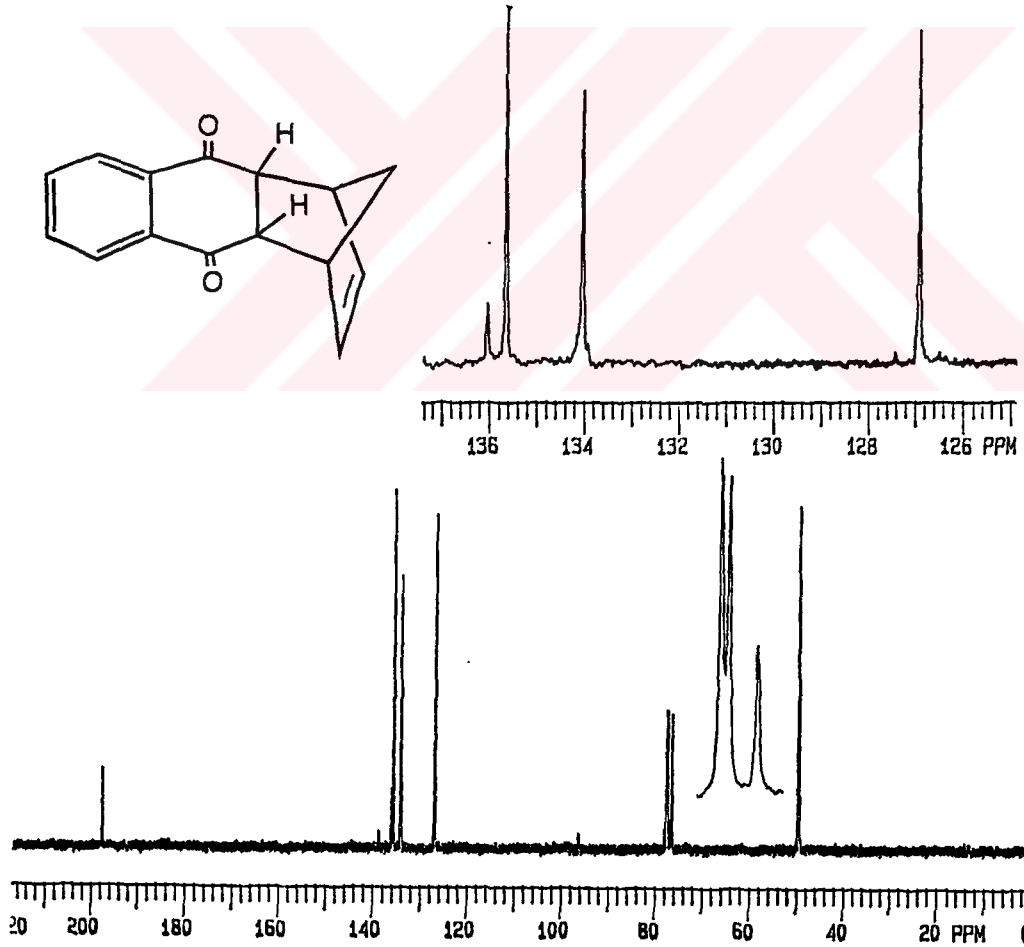
p-Naftokinon heksanda kristallendirilmek suretiyle saflaştırıldıktan sonra 1,2-siklopentadienle 1:1.2 oranında alınıp metilen klorürde çözüldü ve 12 saat oda sıcaklığında karıştırılarak 84 literatürde de belirtildiği şekilde sentezlendi<sup>37,39</sup>.



Şekil-2.8.1. 84'ün 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu ( CDCl<sub>3</sub> )

84 bileşiğinin 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda aromatik protonlar AA'-BB' sistemi verirler. AA'BB' sisteminin AA' kısmı  $\delta$  7.99 ppm'de, BB' kısmı da  $\delta$  7.66 ppm'de rezonans olmaktadır. Olefinik protonlar  $\delta$  5.96 ppm'de multipllet, köprü başı protonları da  $\delta$  3.63 ve  $\delta$  3.44 ppm'de multipllet verir. Diğer protonlar ise  $\delta$  1.53 ppm'de yine multipllet vermektedir (Şekil-2.8.1).

50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda 8 adet sinyal görülmektedir.  $\delta$  197.6 ppm'de karbonil karbonu,  $\delta$  136.1, 135.7, 134.1 ve  $\delta$  126.9 ppm'de aromatik ve olefinik karbonlar,  $\delta$  49.7, 49.6 ve  $\delta$  49.3 ppm'de de diğer alifatik karbonların rezonans olması yapıyı doğrulamaktadır ( Şekil-2.8.2 ).



Şekil-2.8.2. 84'ün 50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu (  $\text{CDCl}_3$  )

### 2.1.2.13. Diğer [2.2.1] Köprüleşmiş Bisiklik Alkenler

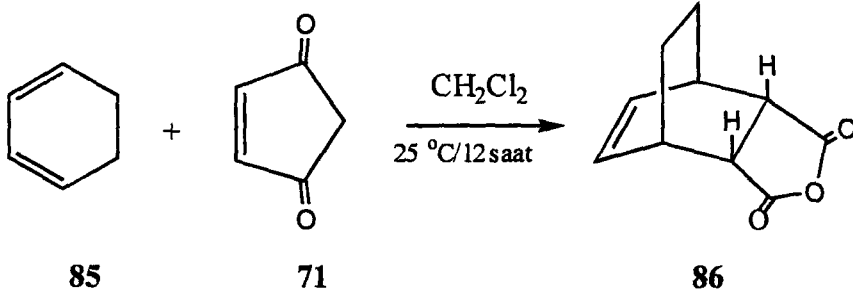
Diğer [2.2.1] bisiklik sistemlerinden, Balcı ve grubu tarafından sentezlenen benzo norbornadien (**97**) kullanıldı. Öte yandan 7-oksa-benzonorbornadien (**99**) literatürde de izah edildiği gibi furan (**62**)'ye benzin tuzu katılarak sentezlendi<sup>40</sup>. Merck tarafından üretilen norbornen (**13**) ve norbornadien (**57**) de sentezlerimizde ilave bir saflaştırma yapılmaksızın kullanıldı.

### 2.1.3. [2.2.2] ve [3.2.2] Köprüleşmiş Bisiklik Alkenlerin Sentezi

Bu bileşiklerin sentezinde de Diels-Alder katılma reaksiyonlarından faydalanıldı.

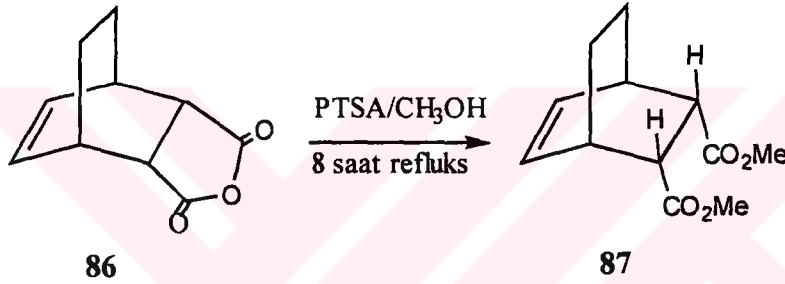
#### 2.1.3.1. Sikloheksadien-Maleik Anhidrit katılma Ürünü **86**'nın Sentezi

[2.2.1] bisiklik alkenlerin sentezinde olduğu gibi [2.2.2] bisiklik alkenlerin sentezinde de Diels-Alder katılma reaksiyonlarından faydalanıldı. Metilen klorür içinde maleik anhidrit ve 1,3-sikloheksadien (**85**) 1:1.2 oranında çözülerek oda sıcaklığında 12 saat karıştırılmak suretiyle maleik anhidrit katılma ürünü **86** sentezlendi.



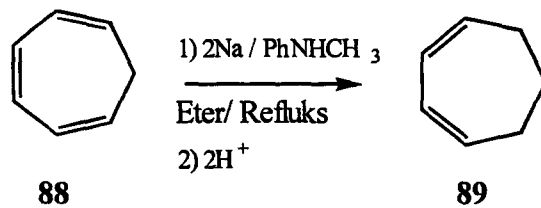
### 2.1.3.2. *endo,endo*-4,5-Dikarboksimetil-bisiklo[ 2.2.2 ]okt-2-en (**89**)'un Sentezi

*endo*-4,5-Dikarboksimetil-bisiklo[ 2.2.2 ]okt-2-en (**89**)'un sentezi için anhidritlerin esterifikasyon yönteminden faydalanıldı. **86** metanolde çözülerek p-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde 8 saat refluks edildi ve *endo*-4,5-dikarboksimetil-bisiklo[2.2.2]okt-2-en (**89**) sentezlendi. Ortamda bir miktar maleat esteri de kaldığından kristallendirilerek saflaştırma yapıldı.

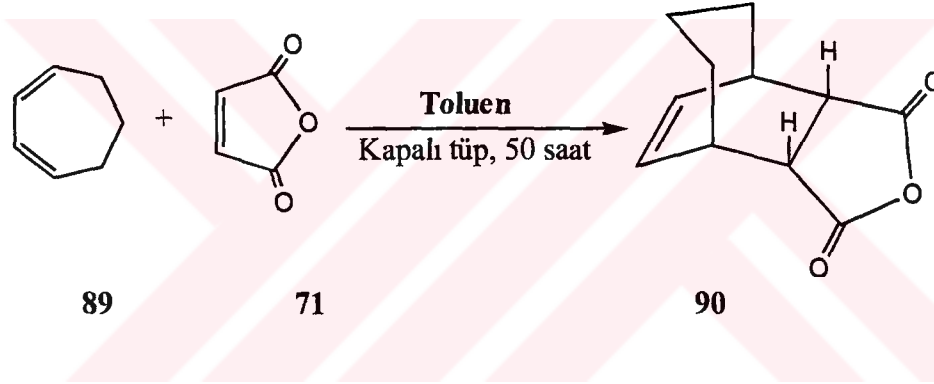


### 2.1.3.3. Sikloheptadien-Maleik Anhidrit Katılma Ürünü 90'ın Sentezi

Sikloheptatrien (**88**)'in indirgenmesiyle sikloheptadien (**89**) elde edildi. Bunun için sikloheptatrien (**88**) kuru destile eterde çözülüp ekivalent miktarda Na ilave edilerek azot gazı atmosferinde yine ekivalent miktarda N-metil anilin 20 dakikada damlatılmak suretiyle muamele edildi. Sıcaklık eter refluks oluncaya kadar yükseltildi ve 1.5-2 saat karıştırıldıktan sonra eter destillenerek uzaklaştırıldı. Fraksiyonlu destilasyonla saflaştırıldıktan sonra % 5'lik HCl ile yıkanarak bazlığı giderildi, eterle ekstrakte edildi ve saf olarak 1,3-sikloheptadien (**89**) elde edildi.

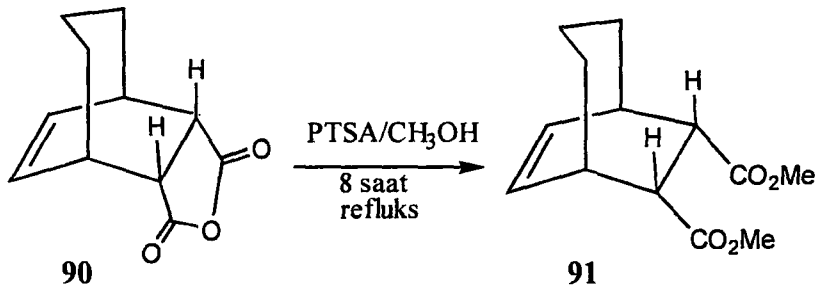


Bu tür sistemlerin sentezi için de maleik anhidrit katılmasından faydalanıldı. Bunun diğer katılmalarından tek farkı reaksiyonun kapalı tüpte yapılmasıdır. Oda sıcaklığında, benzende reflüks edilerek ve ultrasonik banyoda yine reflüks edilerek katılma gerçekleşmediğinden, kapalı tüpe toluen, maleik anhidrit ve maleik anhidritin 1.2 katı kadar 1,3-sikloheptadien (**89**) alınarak 130 °C de reaksiyon yapıldı. 50 saat sonra reaksiyon tüpü oda sıcaklığına soğutuldu. Toluene uzaklaştırılmak suretiyle katılma ürünü **90** elde edildi.



#### 2.1.3.4. *endo,endo*-5,6-Dikarboksümetil-bisiklo[3.2.2]non-2-en (**91**)'in Sentezi

**90** bileşiği metanolde çözüldü p-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde 8 saat reflüks edilmek suretiyle *endo,endo*-5,6-dikarboksümetil-bisiklo[3.2.2]okt-2-en (**91**) sentezlendi ve kristallendirilerek saflaştırıldı.

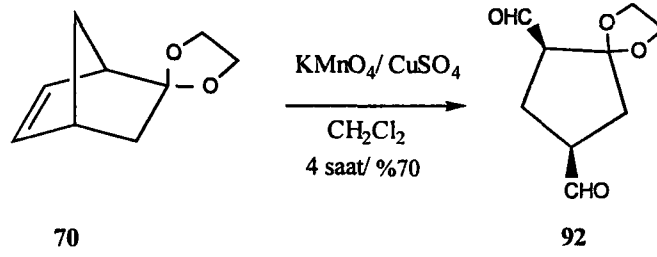


## 2.2. Bisiklik Alkenlerin $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4$ Oksidasyonu İçin Genel Yöntem

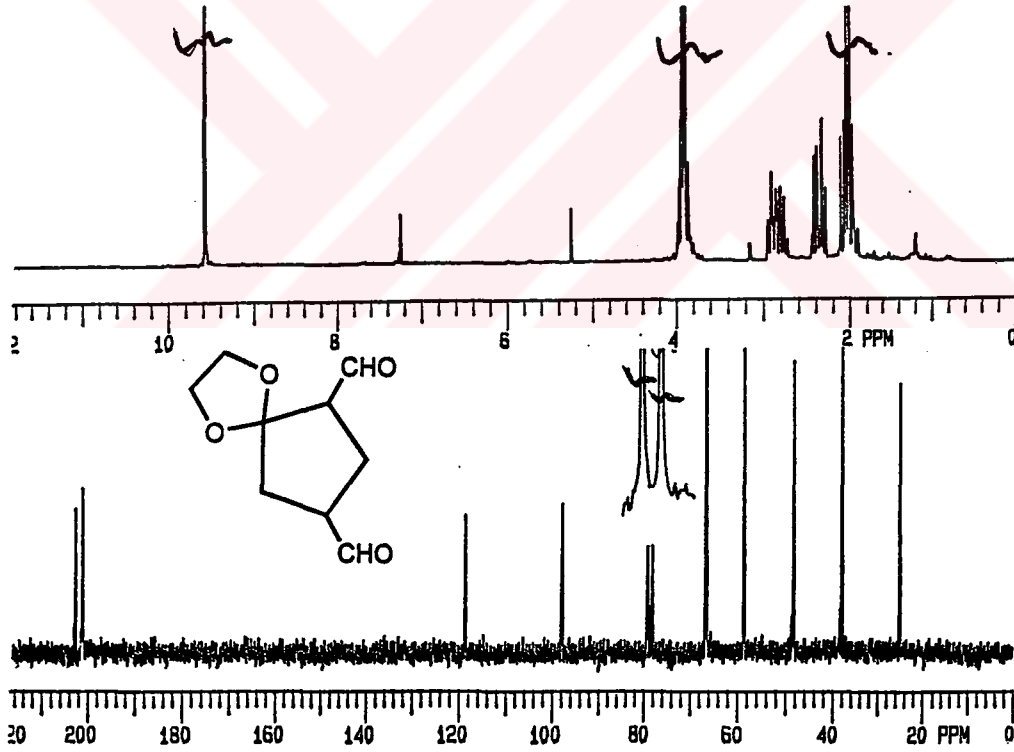
Çeşitli alkenler heterojen fazda  $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4$  ile oksidasyona tabi tutuldu. Oksidasyon için genel olarak 1 mmol alken, 2 mmol  $\text{CuSO}_4$ , 4 mmol  $\text{KMnO}_4$  ve katalitik miktarda t-BuOH ile  $\text{H}_2\text{O}$  alınmak suretiyle metilen klorür içerisinde reaksiyon, Chandrasekaran ve arkadaşları<sup>24</sup> tarafından belirtildiği şekilde yapıldı. Reaksiyon süresi alkenlerin yapısına bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemin en avantajlı yönü ise reaksiyonların oda sıcaklığı gibi ılıman şartlarda olmasıdır. Burada  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kullanılmasının sebebi elektron alış verişini kolaylaştırması,  $\text{KMnO}_4$ 'ün organik çözücülerde daha rahat çözünmesini sağlaması ve daha ılıman şartlarda ( nötral ortam ve oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklık ) reaksiyonların olmasından kaynaklanmaktadır. Katalitik miktarda suyun kullanılmasının büyük bir önemi vardır. Ayrıca  $\text{KMnO}_4$  ile  $\text{CuSO}_4$ 'ün bulamaç haline getirilmesinde de su kullanılır. Yine katalitik miktarda t-BuOH'ın kullanılmasının sebebi de faz transfer katalizörü olarak görev almasındandır. t-BuOH ile  $\text{H}_2\text{O}$  birlikte üçüncü bir faz oluşturmaktadır. Dolayısıyla oluşan bu üçüncü faz anorganik kısmın etrafını sararak daha kolay organik çözücülerde çözünme gerçekleşmektedir.

### 2.2.1. $\alpha,\alpha\text{-}2,4\text{-Diformil Siklopentanon Etilen Ketal ( 92 )$ 'nin Sentezi

Katı  $\text{KMnO}_4$  ve  $\text{CuSO}_4$  karışımına katalitik miktarda su ilave edilmek suretiyle karışım oluşturuldu, bu bulamaçla bisiklo[2.2.1]hept-5-en-2-on etilen ketal (70) metilen klorürde ve katalitik miktardaki t-BuOH'da çözülerek, oda sıcaklığında reaksiyon nötral ortamda yapıldı. İnce tabaka ile kontrol edildi ve 3 saat sonra karışım süzüldü, suyla yıkanıp  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile ekstrakte edildi. Kurutulup çözücü uçuruldu ve %70 verimle  $\alpha,\alpha\text{-}2,4\text{-diformil siklopentanon etilen ketal (92)}$  sentezlendi.



200-MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda iki tane aldehit protonu  $\delta$  9.58 multiyet vermektedir. Öte yandan ketalin etilen protonları da  $\delta$  3.92 ppm'de yine multiyet vermektedir. Aldehite bağlı  $\alpha$  protonlarından biri ( $\text{H}_2$ )  $\delta$  2.90 ppm'de geniş triplet verirken ( $J=8.3$  Hz), diğer  $\alpha$  protonu ise ( $\text{H}_4$ )  $\delta$  2.81 ppm'de geniş kuarted vermektedir ( $J=8.3$  Hz).  $\text{H}_{3\text{A}}$   $\delta$  2.38 ppm'de dubletin tripletine yarıdır ( $J_1=13.7$  Hz,  $J_2=7.6$  Hz). Diğer protonlar da ( $\text{H}_{3\text{B}}$ ,  $\text{H}_{5\text{A}}$  ve  $\text{H}_{5\text{B}}$ )  $\delta$  2.03 ppm'de multiyet verirler ( Şekil-2.9 ).

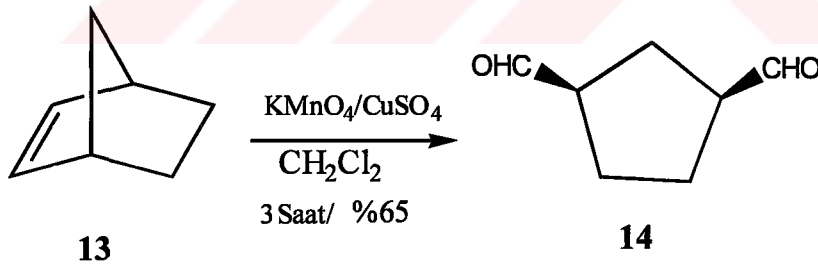


Şekil.2.9.  $\alpha,\alpha$ -2,4-Diformil Siklopentanon Etilen Ketal ( 92 )'nin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  ve 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları (  $\text{CDCl}_3$  )

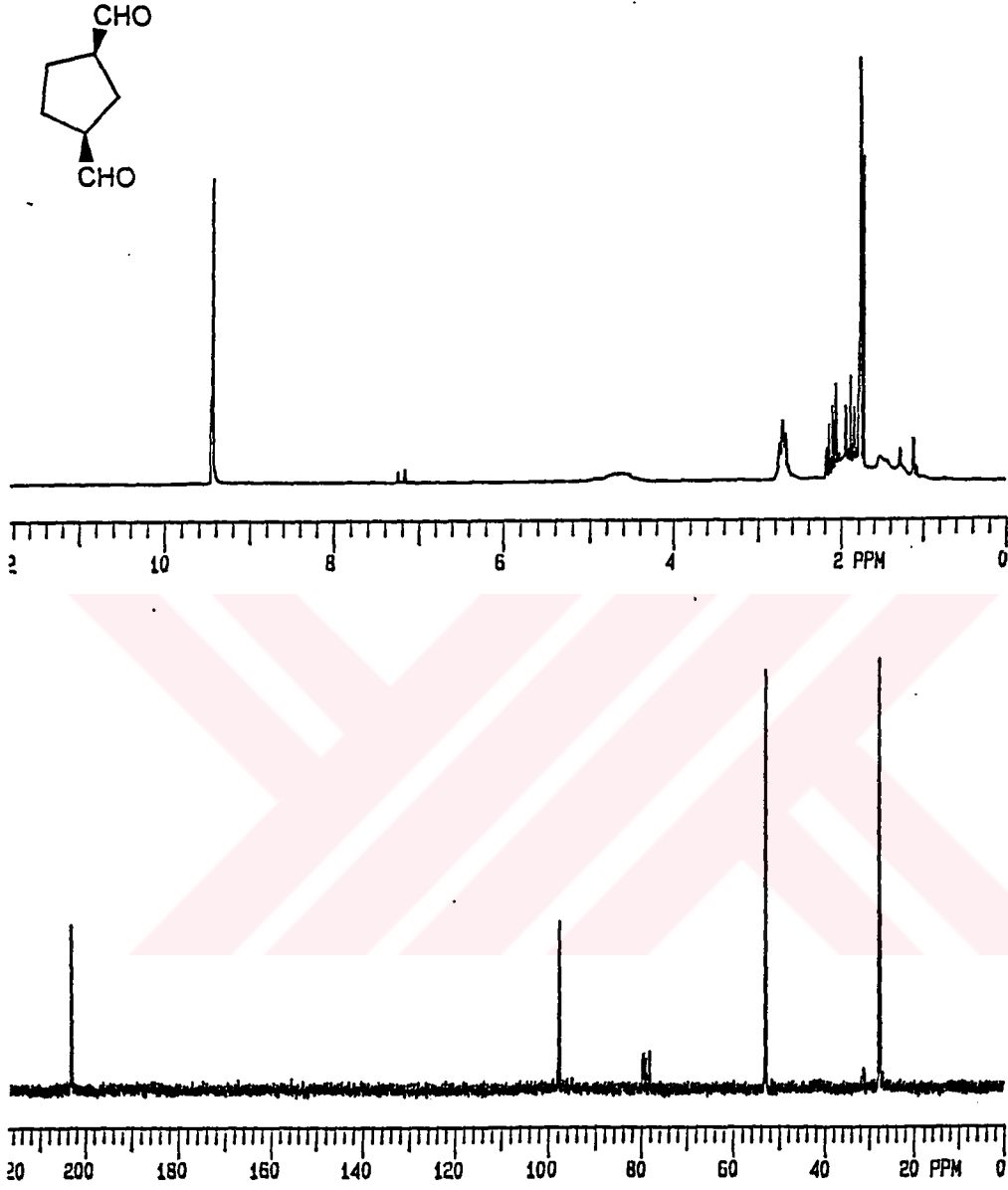
50-MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda yapı asimetric olduğundan 9 sinyalin gözlenmesi gerekir.  $\delta$  203.1 ppm'de aldehitlerden birinin karbonil karbonu rezonans olurken diğer aldehit karbonu da  $\delta$  201.6 ppm'de rezonans olmaktadır.  $\delta$  118.9 ppm'de ise ketallenen karbon rezonans olur. Buna karşın ketalin etilen karbonları  $\delta$  67.0 ve  $\delta$  66.8 ppm'de diğer karbonların da  $\delta$  59.0, 48.8, 38.5 ve 25.3 ppm'de rezonans olduğu görülmektedir (Şekil.2.9).

### 2.2.2. $\alpha,\alpha$ -1,3-Diformil Siklopentan (14)'ün Sentezi

Norbornen (13) ve disiklopentadien (23) kuarterner amonyum permanganatla yükseltgenerek dialdehit ürünleri Ogino ve Kikuri tarafından elde edilmiştir<sup>41</sup>. Ancak bu yöntemle pH'ya bağlı olarak cis-diolün de oluştuğu vurgulanmaktadır. Oysa Chandrasekaran ve arkadaşlarının verdiği yöntemle bu reaksiyonu yaptığımızda<sup>24</sup>, ortamda oluşan *cis* diole hiç rastlanmadı ve bu metotla %65 verimle 3 saatte sadece  $\alpha,\alpha$ -1,3-diformil siklopentan (14) sentezlendi.



200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda aldehit bölgesindeki sinyaller yapıda aldehitin var olduğunu gösterir.  $\delta$  9.45 ppm'de aldehit protonları dublet verirken ( $J=2.0$  Hz),  $\delta$  2.72 ppm'de  $\alpha$ -protonları multipler vermektedir. Diğer protonların 4'ü ise AA'BB' sistemi verir.  $\delta$  2.12 ppm'de AA'BB' sisteminin AA' kısmı gelirken,  $\delta$  1.88 ppm'de ise AA'BB' sisteminin BB' kısmı gelmektedir. Diğer iki proton ise  $\delta$  1.76 ppm'de multipler vererek rezonans olur ( Şekil-2.10 ).



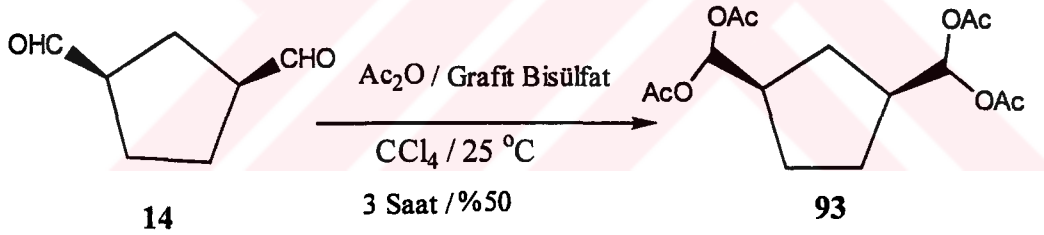
**Şekil-2.10.  $\alpha, \alpha$ -1,3-Diformil Siklopentan (14)'ün 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumları (  $\text{CDCl}_3$  )**

50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda yapı simetrik olduğundan 4 adet sinyal gözlenir. Özellikle  $\delta$  203.3 ppm'deki sinyal yapıda aldehitin olduğunu göstermektedir. Diğer

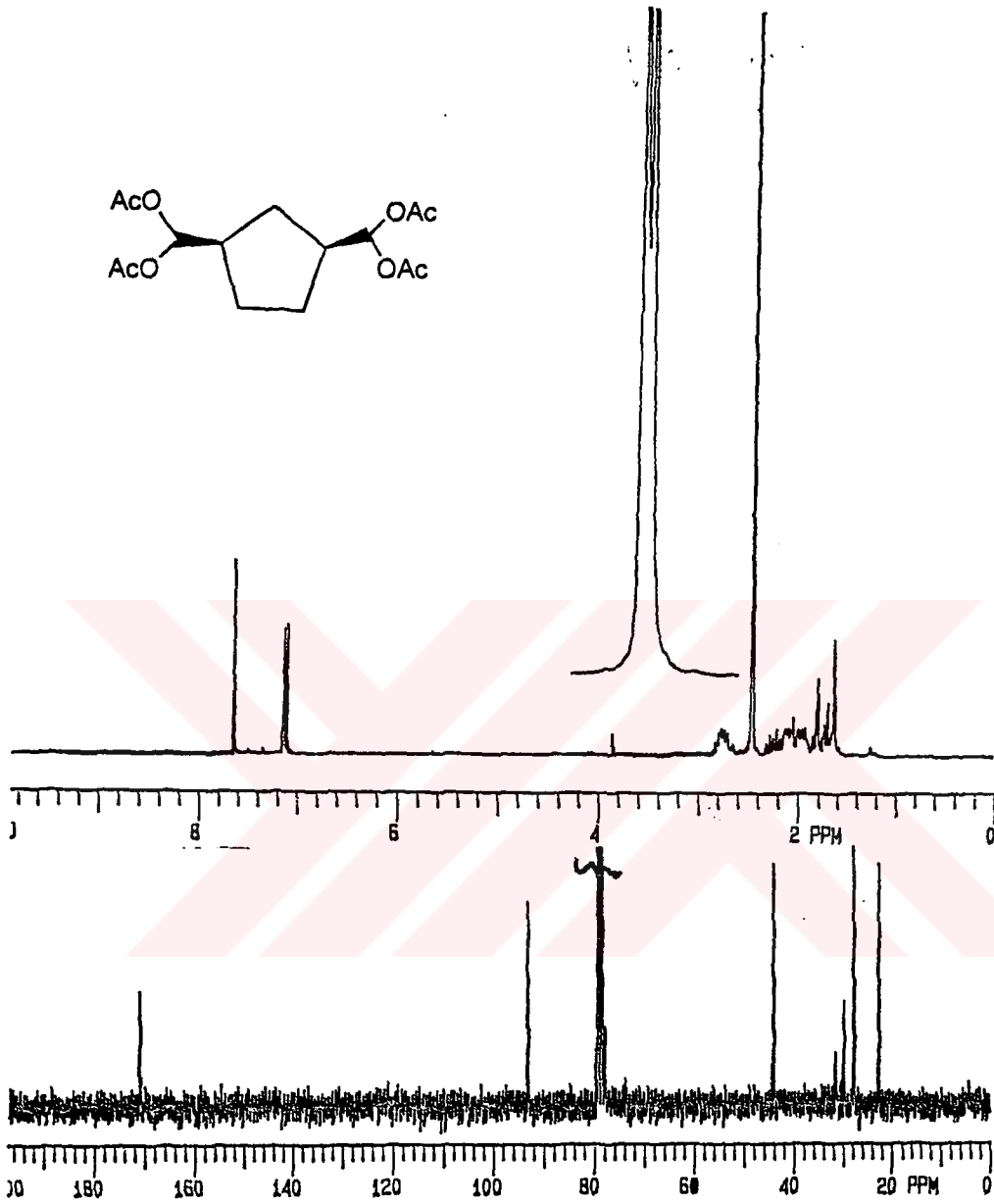
karbonlar sırasıyla  $\delta$  53.1, 28.0, 27.7 ppm'de rezonans olurlar. IR spektrumları da yapıda asit veya hidroksit olmadığını göstermektedir ( Şekil.2.10).

### 2.2.3. $\alpha,\alpha$ -1,3-Diformil-siklopentan tetraasetat ( 93)'ün Sentezi

Li ve çalışma grubu<sup>42</sup> tarafından belirtilen grafit bisülfat katalizörlüğünde asetik anhidritle aldehitlerin asetatlanması yapılmış ve gayet iyi sonuçlar alınmıştır. Buradan hareketle  $\alpha,\alpha$ -1,3-diformil siklopentan (14)'ün yapısını aydınlatmak amacıyla grafit bisülfat katalizörlüğünde asetik anhidritle asetatlama yapıldı.  $\alpha,\alpha$ -1,3-Diformil siklopentan (14)  $\text{CCl}_4$  içinde çözüldükten sonra ekivalent miktarda  $\text{Ac}_2\text{O}$  ve katalitik miktarda da grafit bisülfat alınarak oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Ortama bir kaç ml eter ilave edilip süzüldü, kalıntı eterle yıkandıktan sonra eter fazı önce %5 lik HCl ile bunu müteakiben de %5 lik  $\text{NaHCO}_3$  ile yıkandı, kurutulup çözücü uzaklaştırıldı ve % 50 verimle  $\alpha,\alpha$ -1,3-diformil-siklopentan tetraasetat ( 93 ) sentezlendi.



$\alpha,\alpha$ -1,3-Diformil-siklopentan tetraasetat (93)'ün 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda asetillerin bağlı olduğu karbondaki protonlar  $\delta$  7.13 ppm'de dublet verirlerken ( $J=5.9$ ),  $\alpha$ -protonları ( $\text{H}_1, \text{H}_3$ )  $\delta$  2.74 ppm'de multipler vererek rezonans olurlar. Asetillerdeki metil protonları da 2.46 ppm'de singlet verir. 4 adet proton ( $\text{H}_4, \text{H}_5$ ) ise AA'BB' sistemi verirler  $\delta$  2.31 ppm'de AA'BB' sisteminin AA' kısmı,  $\delta$  1.89 ppm'de ise AA'BB' sisteminin BB' kısmı rezonans olmaktadır. Diğer 2 proton da 1.78 ppm'de multipler vererek rezonans olmaktadır ( Şekil-2.11 ).



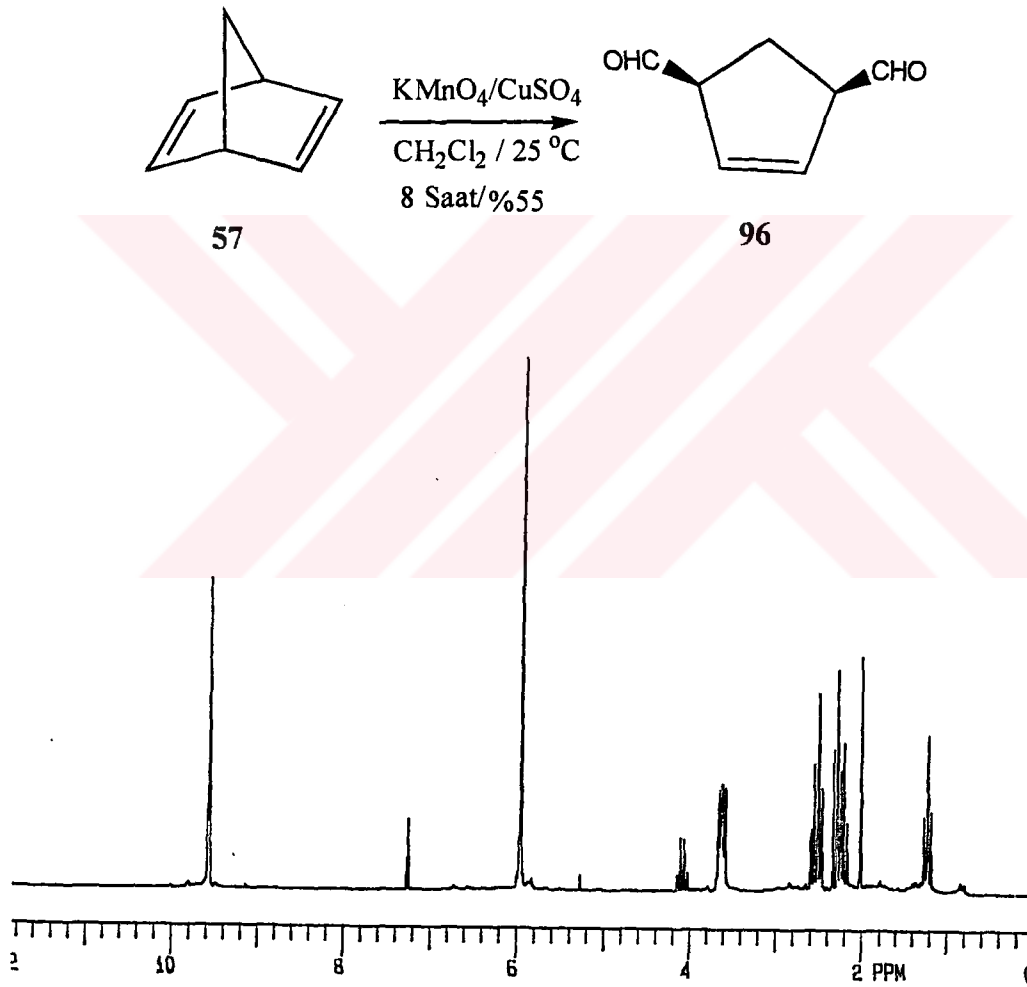
Şekil-2.11.  $\alpha,\alpha$ -1,3-Diformil-siklopentan tetraasetat (93)'ün 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR ve 50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu (  $\text{CDCl}_3$  )

$\alpha,\alpha$ -1,3-Diformil-siklopentan tetra asetat (93)'ün 50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda  $\delta$  171.0 ppm'de asetil karbonili rezonans olurken  $\delta$  93.4 ppm'de asetatlanan karbonil

karbonu rezonans olmaktadır. Diğer karbonlar da sırasıyla  $\delta$  44.4, 30.1, 28.0 ve 22.8 ppm'de rezonans olmaktadır ( Şekil-2.11 ).

#### 2.2.4. $\alpha,\alpha$ -1,4-Diformil-siklopent-2-en ( 94 )'ün Sentezi

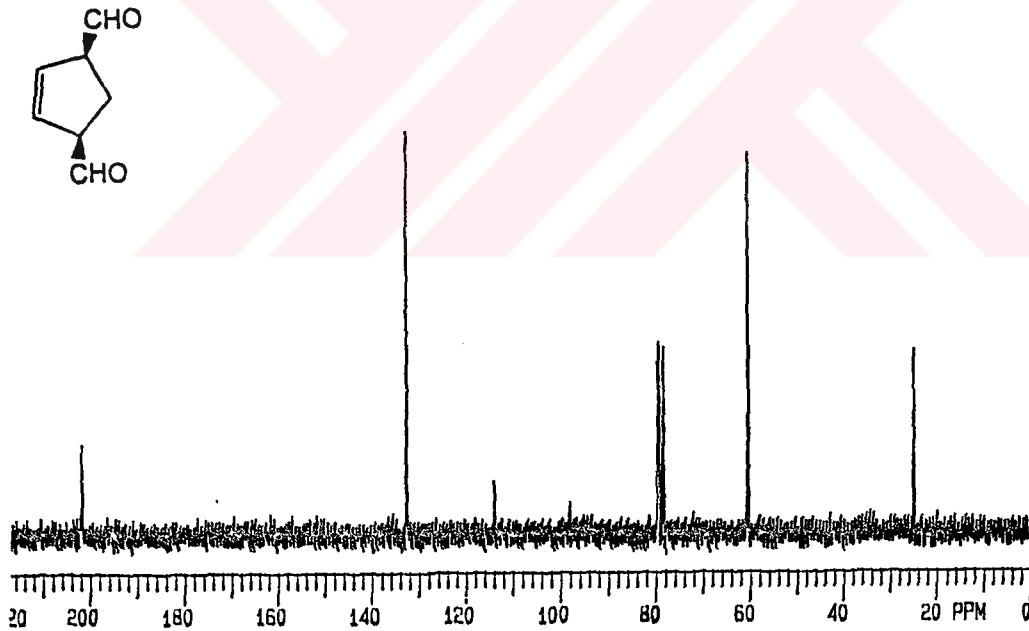
Norbornadien (56)'nın  $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4$  ile reaksiyonu sonucunda  $\alpha,\alpha$ -1,4-diformil siklopent-2-en ( 94 ) 8 saatte ve %55 verimle sentezlendi.



Şekil-2.12.1.  $\alpha,\alpha$ -Diformil-siklopent-2-en (94)'ün 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

Şekil-2.12.1'den de görüldüğü gibi  $\alpha,\alpha$ -1,4-diformil siklopent-2-en ( **94** )'ün 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aldehit protonları  $\delta$  9.57 ppm'de dublet verirler ( $J=1.5$  Hz). Olefinik protonlar  $\delta$  5.97 ppm'de singlet, formil gruplarına komşu karbonlardaki protonlar  $\delta$  3.62 ppm'de dubletin dubletinin dubletini verirler ( $J=9.3, 5.3, 1.5$  Hz). Diğer iki proton ise AB sistemi vermektedir. AB sisteminin A kısmı  $\delta$  2.52 ppm'de dubletin tripletini verirken ( $J_1=14.2$  Hz,  $J_2=5.3$  Hz) AB sisteminin B kısmı da  $\delta$  2.24 ppm'de yine dubletin tripletini vermektedir ( $J_1=14.2$  Hz,  $J_2=9.3$  Hz) (Şekil-2.12.1).

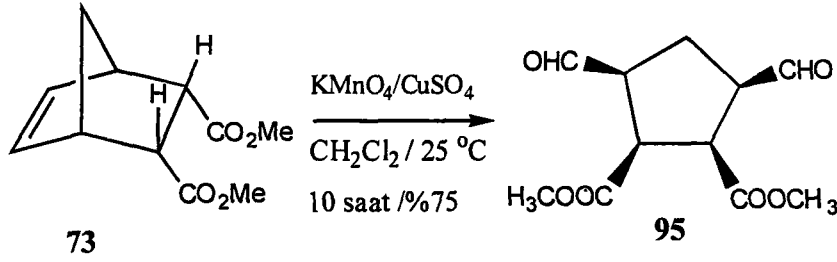
50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda yapıdaki simetriden dolayı 4 adet sinyalin görülmesi beklenir. Dolayısıyla  $\delta$  201.9 ppm'de aldehitin karbonil karbonu rezonans olur. Olefinik karbonlar  $\delta$  132.8 ppm'de ve diğer alifatik karbonlar da sırasıyla  $\delta$  60.6 ppm ve  $\delta$  25.1 ppm'de rezonans olmaktadır ( Şekil-2.12.2 )



Şekil-2.12.2.  $\alpha,\alpha$ -Diformil-siklopent-2-en (94)'ün 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu  
( $\text{CDCl}_3$ )

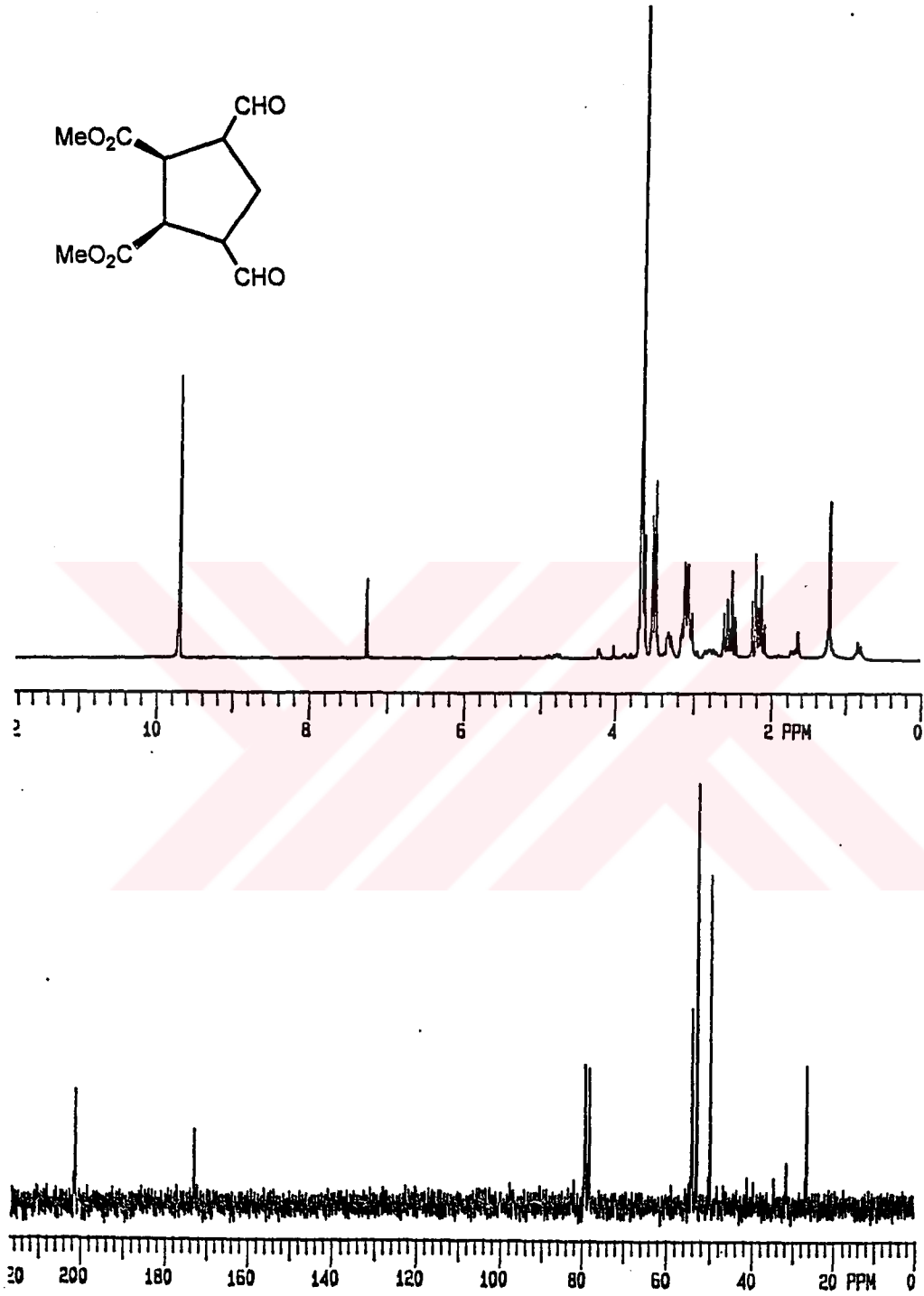
### 2.2.5. $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -1,4-Diformil-2,3-dikarboksimetil siklopentan (95)'in Sentezi

*endo,endo*-5,6-Dikarboksimetil-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (73)'ün  $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4$  ile reaksiyonu sonucunda %70 verimle 3 saatte  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -1,4-diformil-2,3-dikarboksimetil siklopentan (95) elde edildi.



$\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -1,4-Diformil-2,3-dikarboksimetil siklopentan (95)'in 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda aldehit protonları  $\delta$  9.71 ppm'de dubletin dubletini verir ( $J=1.8$  Hz). Metil esterin protonları  $\delta$  3.67 ppm'de singlet vermektedir. Aldehite komşu  $\alpha$ -protonlarıyla, ester karboniline komşu  $\alpha$ -protonları aynı yerde gelmektedir. Bu 4 adet proton AA'BB' sistemi verirler. AA'BB' sisteminin AA' kısmı  $\delta$  3.51 ppm'de gelirken, BB' kısmı da  $\delta$  3.15 ppm'de gelir. Geriye kalan 2 adet proton AB sistemi verir. AB sisteminin A kısmı  $\delta$  2.55 ppm'de dubletin dubletini ( $J_1=13.9$  Hz,  $J_2=8.5$  Hz), B kısmı da dubletin dubletini vermektedir ( $J_1=13.9$  Hz,  $J_2=9.1$  Hz). ( Şekil-2.13 ).

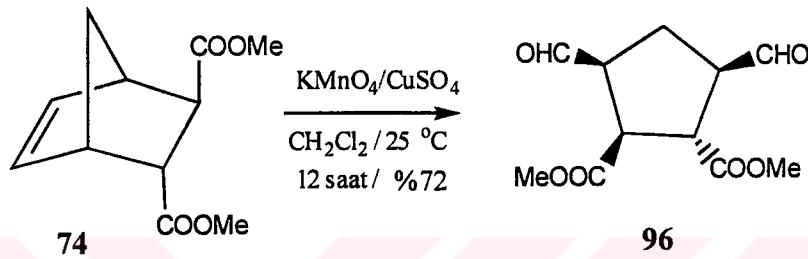
50 MHz <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda yapıdaki simetriden dolayı 5 adet sinyal gözlenmesi beklenir.  $\delta$  201.6 ppm'de aldehitlerin karbonil karbonu,  $\delta$  173.2 ppm'de ester karbonil karbonları ve diğer alifatik karbonlar da  $\delta$  54.2,  $\delta$  53.3,  $\delta$  50.1 ve  $\delta$  26.9. ppm'de rezonans olmaktadır ( Şekil-2.13 ).



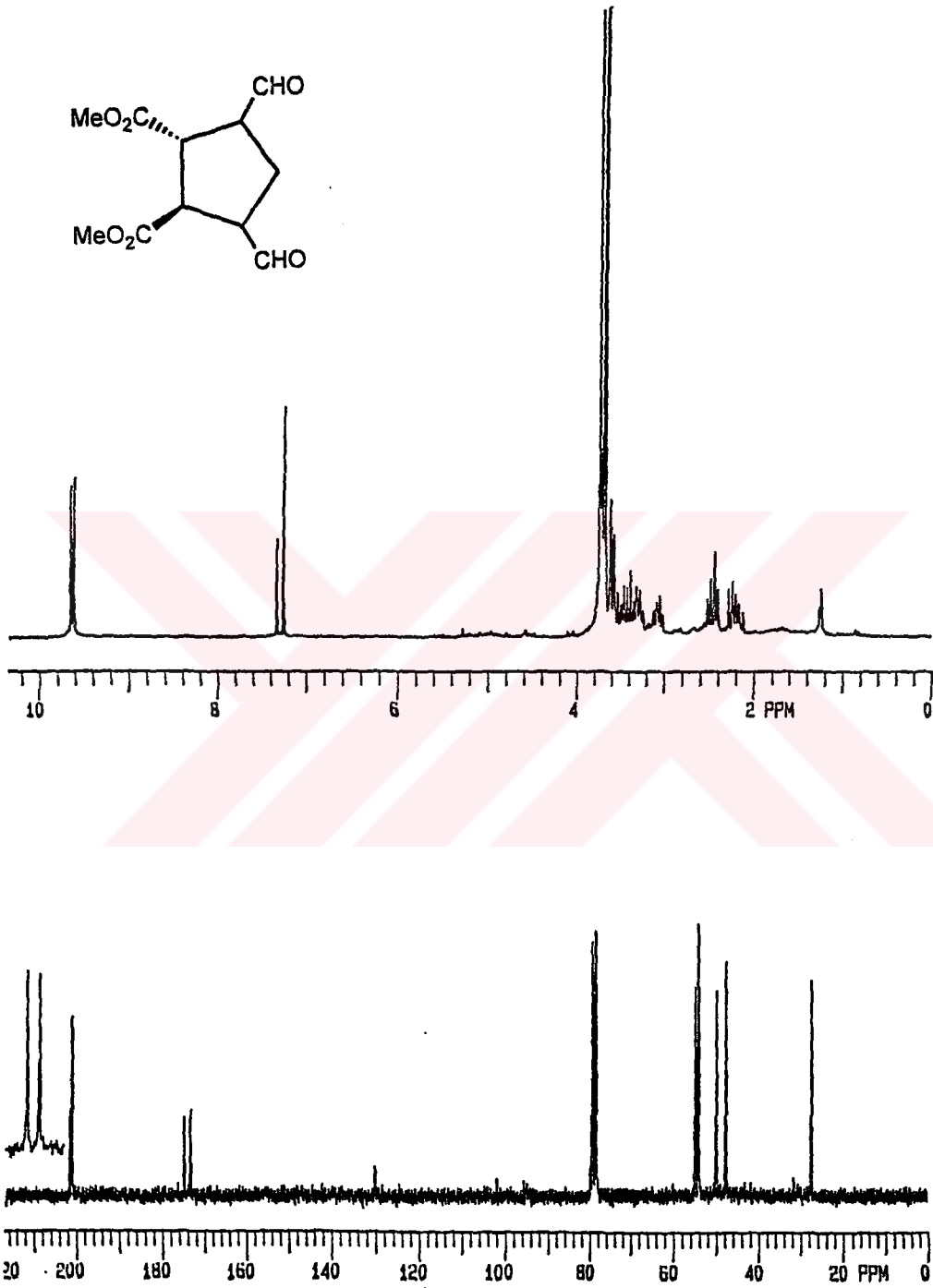
Şekil-2.13.  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -1,4-Diformil-2,3-dikarboksimetil siklopentan (95)'in 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ )

### 2.2.6. $\alpha,\alpha,\beta,\alpha-1,4$ -Diformil-2,3-Dikarboksümetil Siklopentan ( 96 )'nın Sentezi

*endo,exo*-5,6-Dikarboksümetil-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (76)'nın  $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4$  ile reaksiyonu sonucu  $\alpha,\alpha,\beta,\alpha-1,4$ -diformil-2,3-dikarboksümetil siklopentan (96) %72 verimle 12 saatte sentezlendi.



$\alpha,\alpha,\beta,\alpha-1,4$ -Diformil-2,3-dikarboksümetil siklopentan (96)'nın 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aldehit protonları yapıdaki asimetriden dolayı farklı yerlerde gelmektedir. Aldehit protonlarının komşu protonlarla etkileşmeden singlet verdiği örnekler literatürde bilinmektedir<sup>43</sup>. Bu nedenle de her bir aldehit protonu singlet vermektedir.  $\delta$  9.66 ppm'de aldehit protonlarından biri singlet verirken, diğeri de  $\delta$  9.63 ppm'de yine singlet vermektedir. Metil protonları da farklı bölgelerde gelmektedir. Metillerden birinin protonları  $\delta$  3.74 ppm'de, diğerininki de  $\delta$  3.67 ppm'de singlet vermektedir. Ester karboniline komşu  $\alpha$ - protonlarından biri  $\delta$  3.62 ppm'de multipllet verirken diğeri de  $\delta$  3.07 ppm'de yine multipllet vermektedir. Aldehitin komşu  $\alpha$ - protonları ise  $\delta$  3.53-3.23 arasında multipllet vermektedir. Diğeri iki proton da AB sistemi verirler. Protonlardan biri , AB sisteminin A kısmını  $\delta$  2.45 ppm'de dubletin triplleti olarak verirken (  $J_1=13.8$  Hz,  $J_2=5.7$  Hz), diğeri de B kısmını  $\delta$  2.21 ppm'de dubletin dubletinin dubleti olarak vermektedir (  $J_1=13.8$  Hz,  $J_2= 9.9$  Hz,  $J_3=8.1$  Hz) (Şekil-2.14).

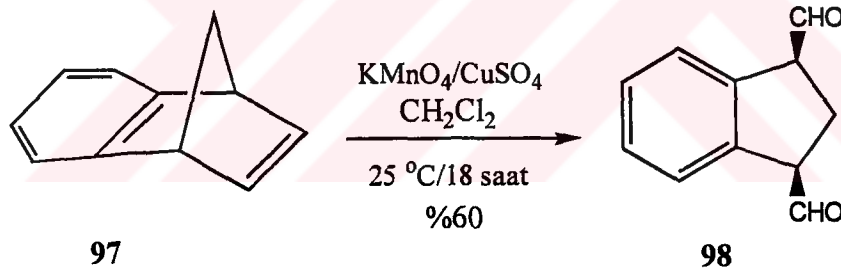


Şekil-2.14.  $\alpha, \alpha, \beta, \alpha$ -1,4-Diformil-2,3-dikarboksimetil siklopentan (96)'nin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumları (  $\text{CDCl}_3$  )

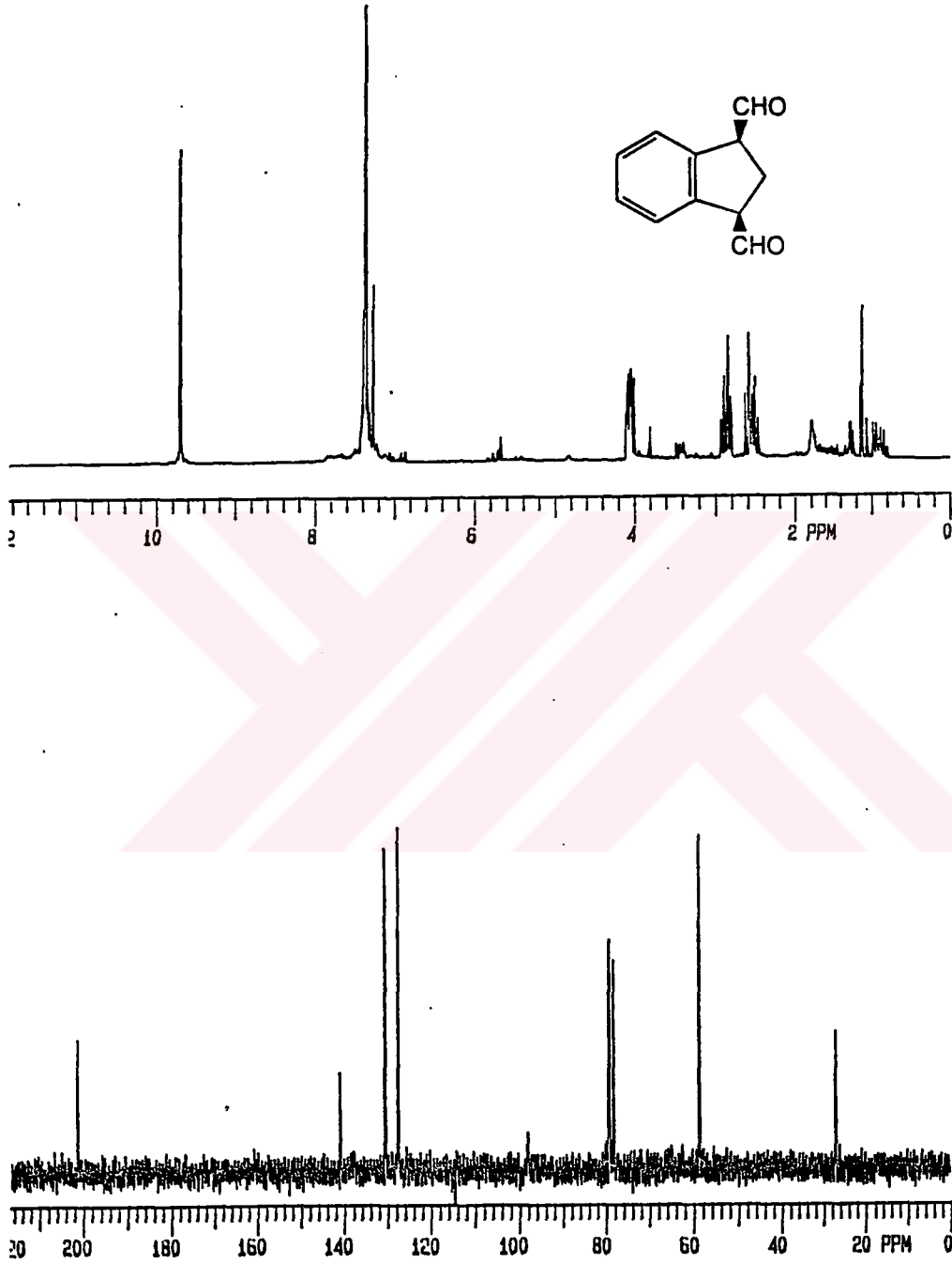
50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda yapıdaki asimetriden dolayı 11 adet sinyal görülmektedir. Aldehitin karbonil karbonlarından biri  $\delta$  201.7 ppm'de, diğeri de  $\delta$  201.2 ppm'de rezonans olmaktadır. Esterin karbonil karbonları  $\delta$  175.1-173.5 ppm'de rezonans olurlarken., esterin metil karbonları  $\delta$  55.1- 54.7 ppm'de, diğeri alifatik karbonlar da  $\delta$  54.4, 54.3, 50.2, 47.8 ve 27.6 ppm'de rezonans olurlar ( Şekil-2.14 ).

### 2.2.7. $\alpha,\alpha$ -1,4-Diformil-2,3-benzo-siklopenten (98)'in Sentezi

Benzonorbornadien (97)'nin  $\text{KMnO}_4$ - $\text{CuSO}_4$  ile oksidasyonundan  $\alpha,\alpha$ -1,4-diformil-2,3-benzosiklopenten (98) 18 saatte %60 verimle sentezlendi. Çıkiştan gelen bazı safsızlıkların giderilmesi için silikajel kolondan etil asetat-hekzanla saflaştıma yapılırken ürünün izomerleştiği görüldü. Benzer duruma florosille de rastlandı. Bunun üzerine ekstraksiyon esnasında suyla yıkanıp daha ileri bir saflaştırma yapılmadı.



$\alpha,\alpha$ -1,4-Diformil-2,3-benzosiklopenten (98)'in 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda aldehit protonları  $\delta$  9.70 ppm'de dublet verirler (  $J=2.2$  Hz). Dört tane aromatik proton  $\delta$  7.37 ppm'de AA'BB' sistemi verir. Buna karşın  $\alpha$ -protonları  $\delta$  4.05 ppm'de dubletin dubletinin dubletini vermektedir (  $J_1=9.0$  Hz,  $J_2=5.3$  Hz,  $J_3=2.2$  Hz). Diğeri protonlar da AB sistemi vermektedirler. Protonlardan biri AB sisteminin A kısmını oluşturur ve  $\delta$  2.86 ppm'de dubletin tripletini verirken (  $J=14.0$  Hz, 5.3 Hz), diğeri proton da AB sisteminin B kısmını oluşturur ve  $\delta$  2.56 ppm'de yine dubletin tripletini verir (  $J_1=14.0$  Hz,  $J_2=9.0$  Hz). (Şekil-2.15)

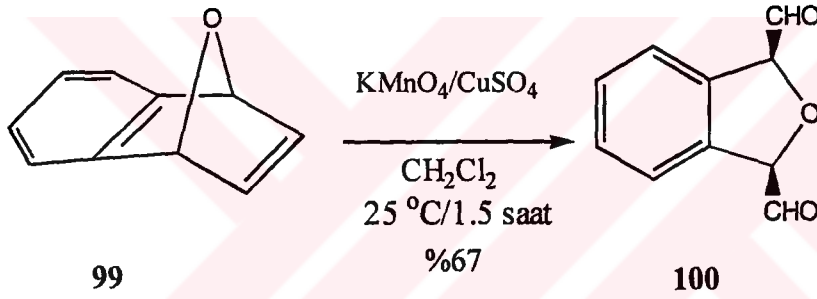


Şekil-2.15.  $\alpha,\alpha$ -1,4-Diformil-2,3-benzo-siklopenten (98)'in 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  ve 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumları (  $\text{CDCl}_3$  )

50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda yapı simetrik olduğundan 6 sinyal görülmektedir. Aldehitin karbonil karbonu  $\delta$  201.5 ppm'de, aromatik karbonlar da  $\delta$  141.1, 130.6, 127.7 ppm'de, diğer 2 karbon da  $\delta$  58.8 ve 27.1 ppm'de rezonans olmaktadır (Şekil-2.15)

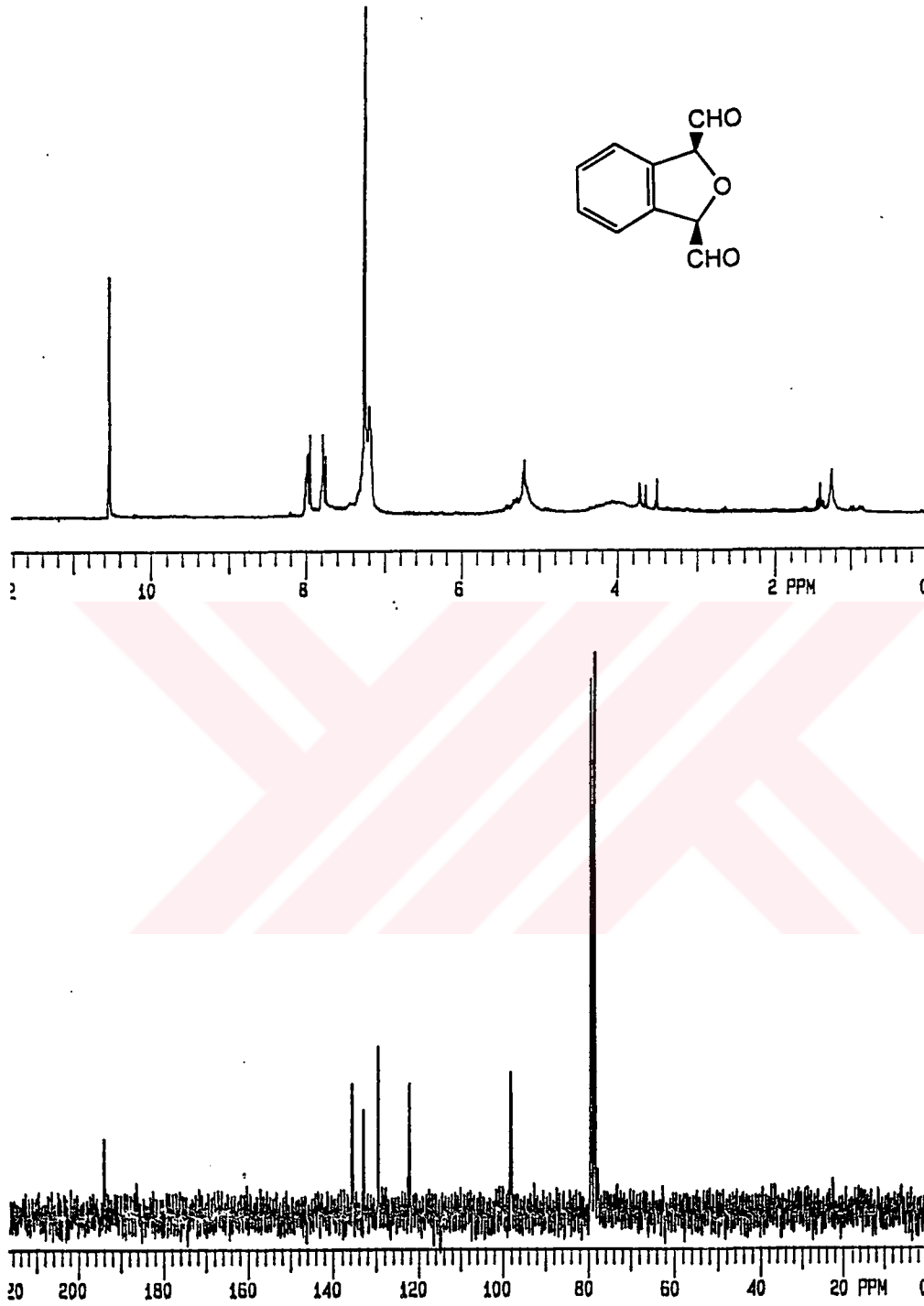
### 2.2.8. $\alpha,\alpha$ -2,5-Diformil-3,4-benzo-2,5-dihidrofuran (100)'ün Sentezi

7-okza-benzonorbordienin  $\text{KMnO}_4$ - $\text{CuSO}_4$  oksidasyonu sonucunda  $\alpha,\alpha$ -2,5-diformil-3,4-benzo-2,5-dihidrofuran (100) bileşiği 1.5 saatte %67 verimle sentezlendi.



$\alpha,\alpha$ -2,5-Diformil-3,4-benzo-2,5-dihidrofuran (100)'ün 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda aldehit protonları  $\delta$  10.54 ppm'de singlet verirlerken, aromatik protonlar AA'BB' sistemi verirler. Bu protonlardan ikisi  $\delta$  7.99 ppm'de AA'BB' sisteminin AA' kısmını, diğer iki proton da  $\delta$  7.77 ppm'de sistemin BB' kısmını oluştururlar. Diğer protonlar ( $\alpha$ -protonları) ise  $\delta$  5.20 ppm'de geniş bir singlet verirler (Şekil-2.16).

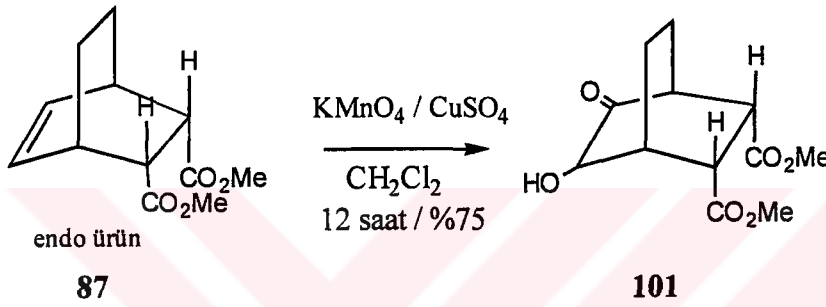
$\alpha,\alpha$ -2,5-Diformil-3,4-benzo-2,5-dihidrofuran (100)'ün 50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda, molekülden de görüleceği gibi yapı simetriktir, dolayısıyla 5 sinyalin olması gerekir ki spektrumda da 5 sinyal görülmektedir. Aldehit karbonil karbonu  $\delta$  194.2 ppm'de aromatik karbonlar  $\delta$  135.7, 133.1 ve 129.7 ppm'de ve aldehit karboniline komşu  $\alpha$ -karbonları da  $\delta$  122.5 ppm'de rezonans olurlar (Şekil-2.16).



Şekil-2.16.  $\alpha, \alpha$ -2,5-Diformil-3,4-benzo-2,5-dihydrofuran (100)'ün 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  ve 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu (  $\text{CDCl}_3$  )

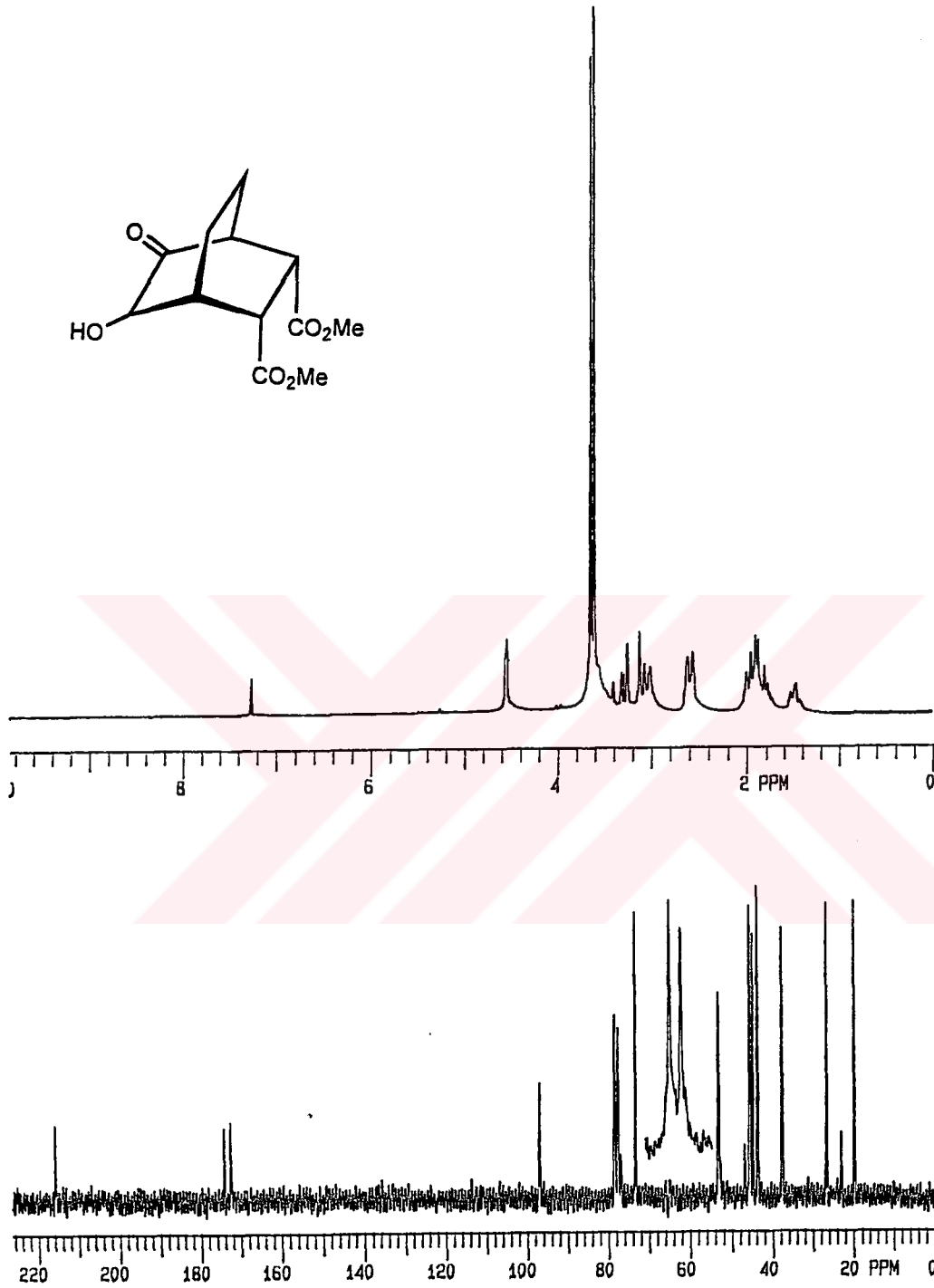
### 2.2.9. *endo,endo*-5,6-Dikarboksimetil-3-hidroksi-bisiklo[2.2.2]oktan-2-on (101)'in Eldesi

*endo,endo*-5,6-Dikarboksimetil-bisiklo[2.2.2]okt-2-en (86)'nın  $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4$  ile oksidasyonu sonucunda *endo,endo*-5,6-dikarboksimetil-3-hidroksi-bisiklo [2.2.2] oktan-2-on (101) sentezlendikten sonra kristallendirilerek saflaştırıldı. Reaksiyon verimi %75 olup reaksiyon 12 saat devam ettirildi (E.N 117-118 °C).



*endo,endo*-5,6-Dikarboksimetil-3-hidroksi-bisiklo[2.2.2]oktan-2-on (101)'in 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda hidroksitin bağlı olduğu karbondaki proton  $\delta$  4.55 ppm'de singlet verir. Yapı asimetric olduğundan ester metillerinin protonları da farklı yerlerde gelir. Buna göre metillerden birinin üç protonu  $\delta$  3.65 ppm'de singlet verirken diğer metilin protonları da  $\delta$  3.61 ppm'de yine singlet verir.  $\delta$  3.27 ppm'de bir proton AB sisteminin A kısmını oluşturur ve dubletin dubletini verir ( $J_1=11.5$  Hz,  $J_2= 3.2$  Hz).  $\delta$  3.10 ppm'de ise diğer proton AB sisteminin B kısmını oluşturur ve bu da dubletin dubletini verir ( $J_1=11.5$  Hz,  $J_2= 1.7$  Hz). İki proton ise  $\delta$  2.59 ppm'de multiyet verir. Diğer dört proton da  $\delta$  1.85 ppm'de yine multiyet vermektedir ( Şekil-2.17 ).

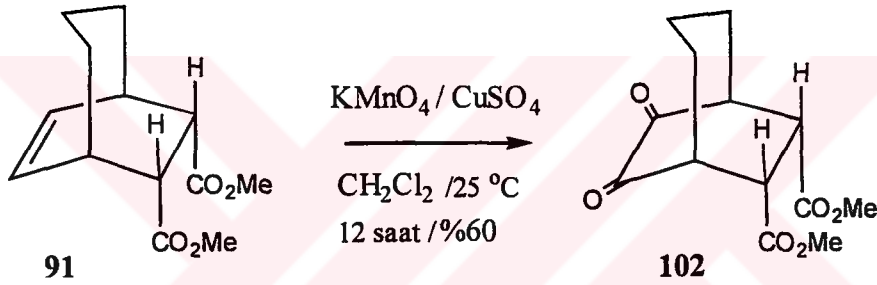
*endo,endo*-5,6-Dikarboksimetil-3-hidroksi-bisiklo[2.2.2]oktan-2-on (101)'in 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda  $\delta$  216.4 ppm'de ketonun karbonil karbonu,  $\delta$  174.6 ve 173.0 ppm'de esterlerin karbonil karbonları rezonans olurken, hidroksitin bağlı olduğu karbon  $\delta$  73.8 ppm'de, esterlerdeki metiller  $\delta$  53.5 ve 53.2 ppm'de diğer karbonlar da  $\delta$  46.1, 45.5, 43.9, 37.9, 26.9 ve 19.9 ppm'de rezonans olmaktadır ( Şekil-2.17 )



Şekil-2.17. *endo,endo*-5,6-Dikarboksimetil-3-hidroksi-bisklo[2.2.2]oktan-2-on (101)'in 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  ve 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu (  $\text{CDCl}_3$  )

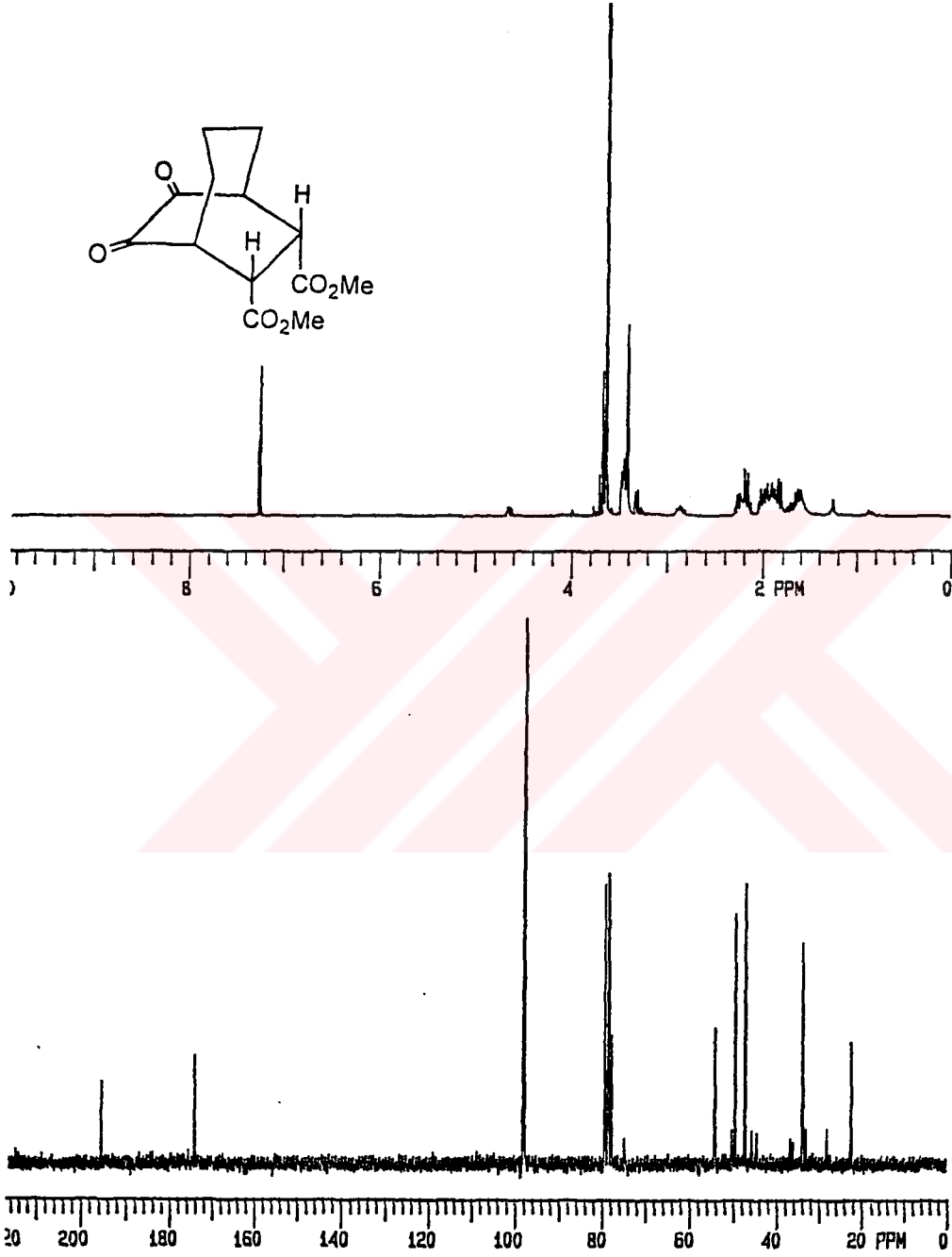
### 2.2.10. *endo,endo*-5,6-Dikarboksümetil-bisiklo[3.2.2]nona-2,3-dion (102)'nin Sentezi

*endo,endo*-5,6-Dikarboksümetil-bisiklo[3.2.2]non-2-en (91) 12 saat süre ile  $\text{KMnO}_4$ - $\text{CuSO}_4$  ile oksidasyona tabi tutuldu. Karışım süzülüp, suyla yıkanıp, ekstrakte edildikten sonra safsızlık ihtiva ettiğinden %20 etil asetat-hekzanla silikajel kolondan saflaştırıldı. Elüatlar ince tabaka ile kontrol edildi aynı yürüyenler birleştirildi. Çözücü uzaklaştırılarak %60 verimle E.N 135-137 °C olan. *endo,endo*-5,6-dikarboksümetil bisiklo [3.2.2] nona-2,3-dion (102) elde edildi.



*endo,endo*-5,6-Dikarboksümetil-bisiklo[3.2.2]nona-2,3-dion (102)'nin 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda ester metillerinin tümü yapıdaki simetriden dolayı  $\delta$  3.68 ppm'de singlet vermektedir. İki adet köprü başı protonu  $\delta$  3.44 ppm'de multipler vermesine karşın esterin karboniline komşu iki proton  $\delta$  3.40 ppm'de geniş singlet vermektedir. Geriye kalan altı protonun ikisi  $\delta$  2.20 ppm'de, diğer ikisi de  $\delta$  1.90 ppm'de ve protonlar da  $\delta$  1.60 ppm'de multipler vermektedirler (Şekil-2.18).

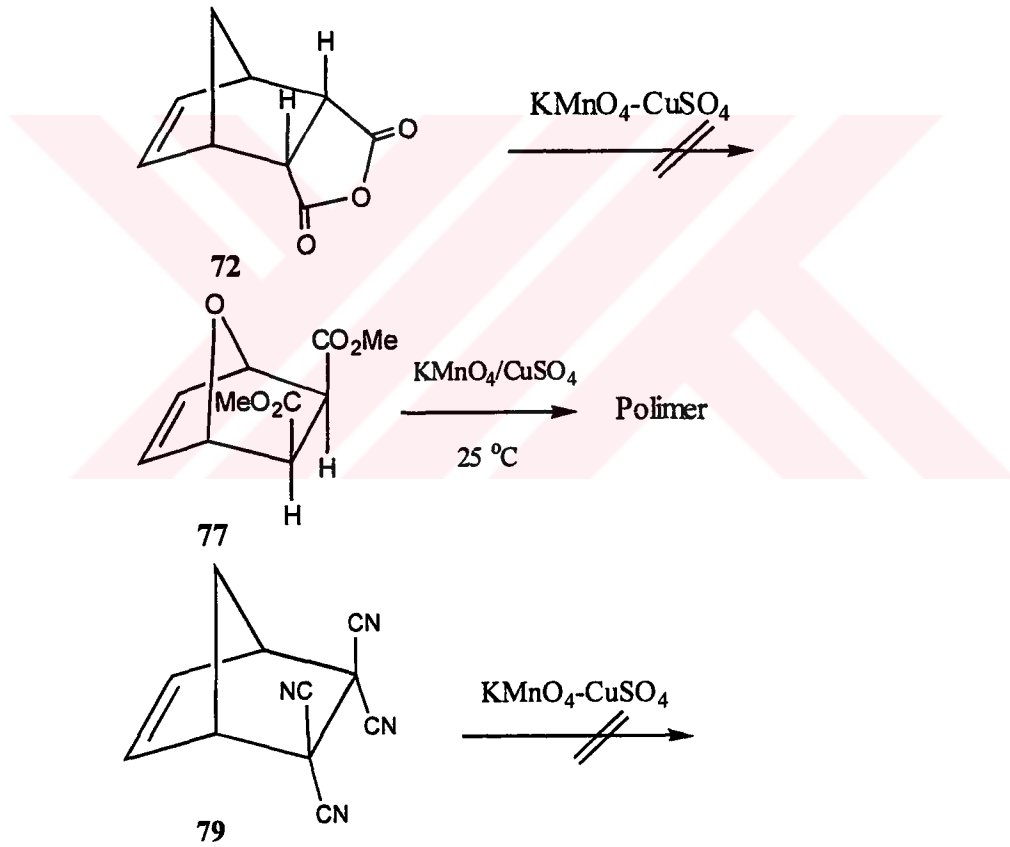
Yapı simetrik olduğundan 50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda 7 adet sinyalin gözlenmesi gerekir. Dolayısıyla  $\delta$  195.7 ppm'de ketonun karbonil karbonları rezonans olur. Esterin karbonil karbonları ise  $\delta$  174.2 ppm'de rezonans olmaktadır. Metoksitlerdeki karbonlar  $\delta$  54.4 ppm'de, diğer alifatik karbonlar da  $\delta$  49.7, 47.5, 33.9 ve 22.8 ppm'de rezonans olurlar ( Şekil-2.18 ).

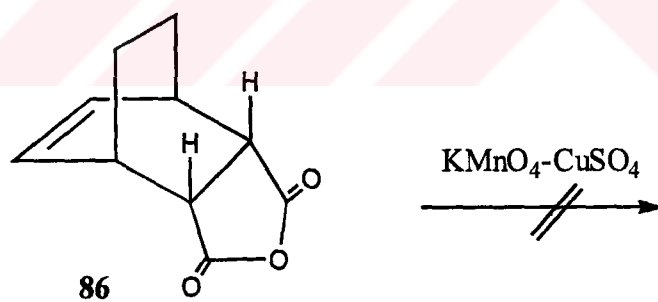
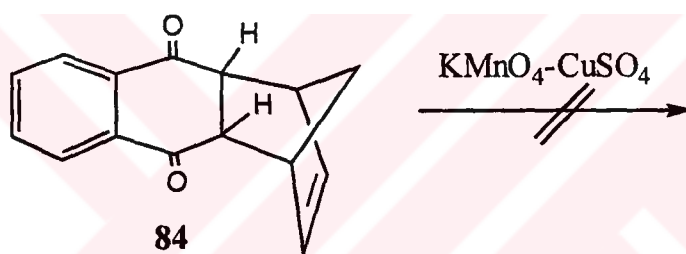
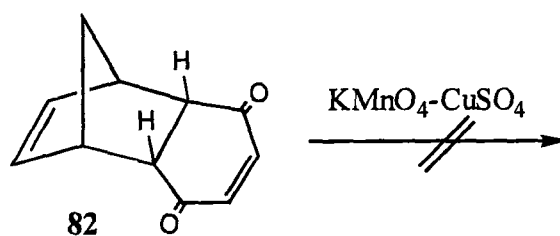
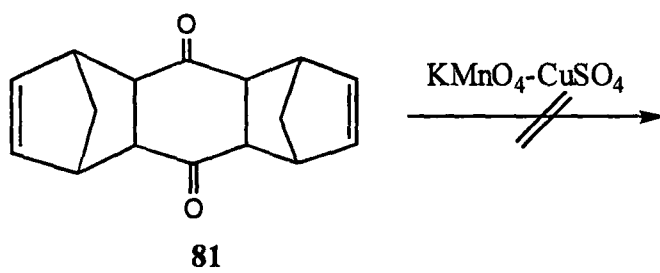


Şekil-2.18. *endo,endo*-5,6-Dikarboksimetil-bisiklo[3.2.2]nona-2,3-dion (102)'nin 200-MHz <sup>1</sup>H-NMR ve 50 MHz <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları ( CDCl<sub>3</sub> )

### 2.2.11.Reaksiyon Vermeyen Bisiklik Sistemler

Gerilimi daha fazla olan bisiklik, trisiklik ve tetrasiklik sistemlerin  $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4$  ile oksidasyonu denendi. Burada yapmış olduğumuz reaksiyonlarda *exo,exo*-5,6-dikarboksimetil-7-okza-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (77)'nin polimerleştiği, tetrasiyano bisiklo [2.2.1]hept-2-en (79), 72, 81, 82, 84 ve 86 bileşiklerinin ise  $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4$  ile hiç reaksiyon vermediği gözlemlendi. Bu moleküllerin reaksiyon vermemesi bunların sterik engelli olmalarından kaynaklandığı düşünüldü.





### **3. DENEYSEL KISIM**

#### **3.1. Saflaştırma**

Deneylerde kullanılan bütün çözücü ve kimyasal maddelerin saflaştırma işlemleri literatürde açıklandığı gibi yapıldı<sup>44</sup>.

#### **3.2. Kromatografik Ayırmalar**

##### **3.2.1. Kolon Kromatografisi**

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

Alüminyum oksit 90 ( 70-230 mesh ASTM ) ( Merck )

Florosil Mesh: 60-100/PR ( Sigma )

##### **3.2.2. İnce Tabaka Kromatografisi**

Silikajel 60 HF<sub>254-366</sub> ( preparatif ) ( Merck )

#### **3.3. Spektrumlar**

<sup>1</sup>H-NMR Varian 60 MHz Spektrometre

<sup>1</sup>H-NMR Varian 200 MHz Spektrometre

<sup>13</sup>C-NMR Varian 50 MHz Spektrometre

Matson 1000 FT-IR Spektrometre

### 3.4. Deneyler

#### 3.4.1. 6-Siyano-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (67)2nin Sentezi

24 g (8,62 mmol) 1,3-sikloheptadien (56) 120 ml kloroformda çözüldükten sonra 18 g ( 8,62 mmol ) akrilonitril ilave edildi ve balonun ağzına bir kurutucu takılarak oda sıcaklığında 12 saat manyetik olarak karıştırıldı. Kloroform evaporatörde (25°C, 20 mm Hg )'de uzaklaştırıldı, 30 g endo ve ekzo karışımı 6-siyano bisiklo[2.2.1]hept-2-en (67) elde edildi.

#### 3.4.2. 6-Kloro-6-siyano-bisiklo[2.2.1] hept-2-en ( 68 )'in Sentezi

1lt Kloroform, 250 ml piridin ve 410 g fosfor pentaklorür yağ banyosunda ısıtıldı. Başka bir kaptaki 189 g 6-siyano bisiklo[2.2.1]hept-2-en (67) 120 ml kloroform ve 20 ml piridinde çözüldü. Hazırlanan nitril çözeltisi ısıtmakta olan karışıma ilave edildi ve azot atmosferinde 2 gün refluks edildi. Karışım buz banyosunda soğutulduktan sonra buz ilave edilerek ekstrakte edildi. Birleştirilen kısımlar sodyum bikarbonat ve sodyum klorür çözeltisiyle yıkandı, magnezyum sülfatla kurutuldu, süzülde ve çözücü (25°C, 20 mm Hg )'de uzaklaştırıldı. Vakum destilasyonu sonucunda 185 g saf 6-kloro-6-siyano-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (68) elde edildi. K.N:114,8 °C.

#### 3.4.3. Bisiklo[2.2.1]hept-5-en-2-on ( 69)'un Sentezi

6-Kloro-6-siyano-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (68)'den 32 g alınarak 180 ml DMSO içerisinde çözüldü ve manyetik karıştırıcıyla karıştırılırken 42,6 g KOH'un 11 ml sudaki çözeltisinin ilavesini müteakiben 36 saat oda sıcaklığında karıştırıldı, kıvamlı

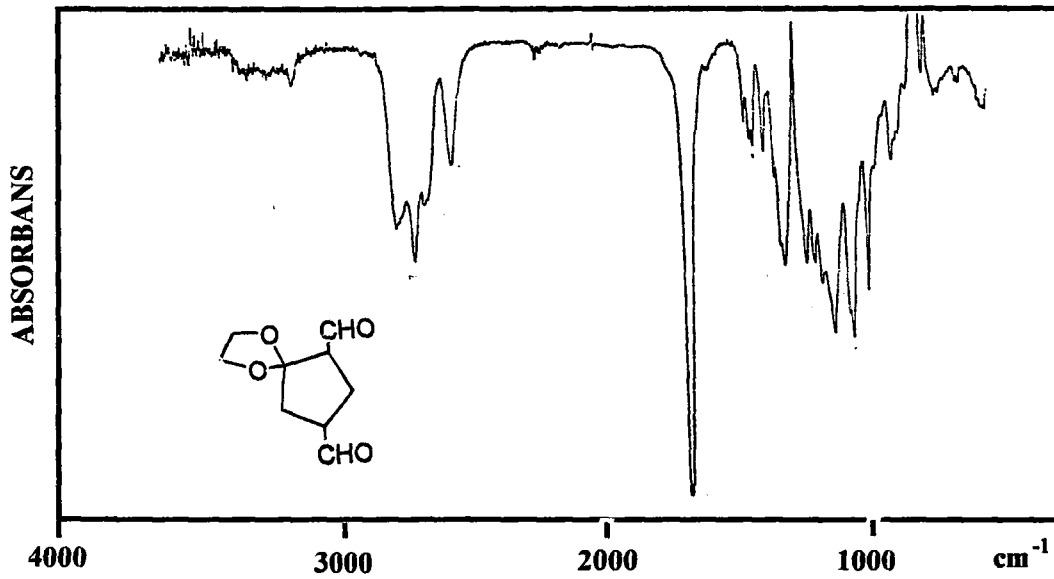


edildi. 330 mL tersiyer butanol ilave edildikten sonra oda sıcaklığında karıştırıldı. İnce tabaka ile reaksiyonun bitip bitmediği takip edildi. 4 saat sonra karışım süzgeç kağıdından süzüldü, bir miktar daha metilen klorür ilavesinden sonra suyla iyice yıkanarak ekstrakte edildi, magnezyum sülfat üzerinden kurutuldu ve metilen klorür uzaklaştırıldı. İleri bir saflaştırma için kromatografisi yapılan ürünün silikajel kolonda bozunduğu, florosil kolonda da izomerleştiği belirlendi. Bu yüzden ekstraksiyon esnasında suyla bolca yıkandı ve %70 verimle 0,42 g yağimsı  $\alpha,\alpha$ -2,4-diformil siklolo pentanon ethilen ketal (**92**) sentezlendi.

$^1\text{H-NMR}$  ( 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  )  $\delta$  9.58 ( m, 2H ), 3.92 ( m, 4H ), 2.90 ( bt, 1H,  $J=8.3$  Hz ), 2.81 ( bq, 1H,  $J=8$  Hz ), 2.38 ( dt, 1H,  $J_1=13.7$  Hz,  $J_2=7.6$  Hz ), 2.03 ( m, 3H ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz )  $\delta$  203.11, 201.56, 118.94, 67.0, 66. 76, 59.04, 48.77,38.46, 25.26.

IR 2978,2902, 2851, 2748, 1727, 1395, 1319, 1242, 1114, 1038,961.



### 3.4.6. $\alpha,\alpha$ -1,3-Diformil-Siklopentan (14)'ün Eldesi

3.4.5'te olduğu gibi norbornen (13)  $\text{KMnO}_4$ - $\text{CuSO}_4$  ile oksidasyona tabi tutuldu. İnce tabakadan reaksiyonun bitip bitmediği kontrol edildi. 3 saat sonra karışım süzüldü, suyla yıkandı.  $\text{MgSO}_4$  üzerinden kurutulup metilen klorür uzaklaştırıldı ve %65 verimle 0.43 g  $\alpha,\alpha$ -1,3-diformil-siklopentan ( 14 ) sentezlendi.

$^1\text{H-NMR}$  ( 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  )  $\delta$  9.45 ( d, 2H,  $J= 2.0$  Hz ), 2.72 (m, 2H), 2.12 ( AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H ), 1.88 ( AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H ), 1.76 ( m, 2H ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz )  $\delta$  203.3, 53.1, 28.0, 27.7.

**IR** 2978 2876 2825 2723. 1720. 1497. 1472. 1396. 1370, 1165, 1114, 1012, 910.

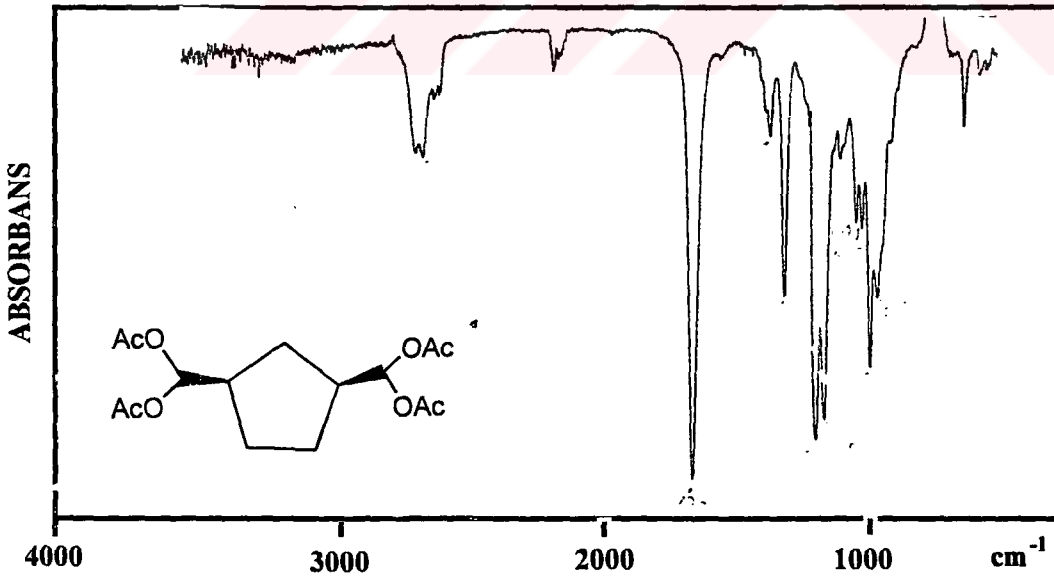
### 3.4.7. $\alpha,\alpha$ -1,3-Diformil-Siklolopentan Tetraasetat (93)'ün Eldesi

0,1 g ( 2,3 mmol )  $\alpha,\alpha$ -1,3-diformil siklopentan (14) 5 ml karbon tetraklorür içerisinde çözümlenip 0,23 g ( 6,9 mmol ) asetik anhidrit ve 20 mg grafit bisülfat ilave edildi. Oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldıktan sonra ortama eter ilave edildi ve süzülüp, kalıntı eterle yıkandı. Eter fazı %5 lik HCl ve %5 lik NaHCO<sub>3</sub> ile yıkandı 2 x 20 ml eterle ekstrakte edildi, magnezyum sülfatla kurutulup eterin uzaklaştırılmasıyla %50 verimle 0,13 g  $\alpha,\alpha$ -1,3-diformil-siklolopentan tetraasetat (93) elde edildi.

<sup>1</sup>H-NMR ( 200 MHz, CDCl<sub>3</sub> )  $\delta$  7.13 ( d, 2H, J= 5.9 Hz ), 2.74 ( m, 2H ), 2.31-1.89 ( AA'BB' sistemi, 4H ), 1.78 ( m, 2H );

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)  $\delta$  171.0, 93.5, 44.430.1, 28.0, 22.8 ;

IR 2978, 2927, 2876, 1778, 1446, 1393, 1268, 1217, 1089, 1063, 1012, 987.



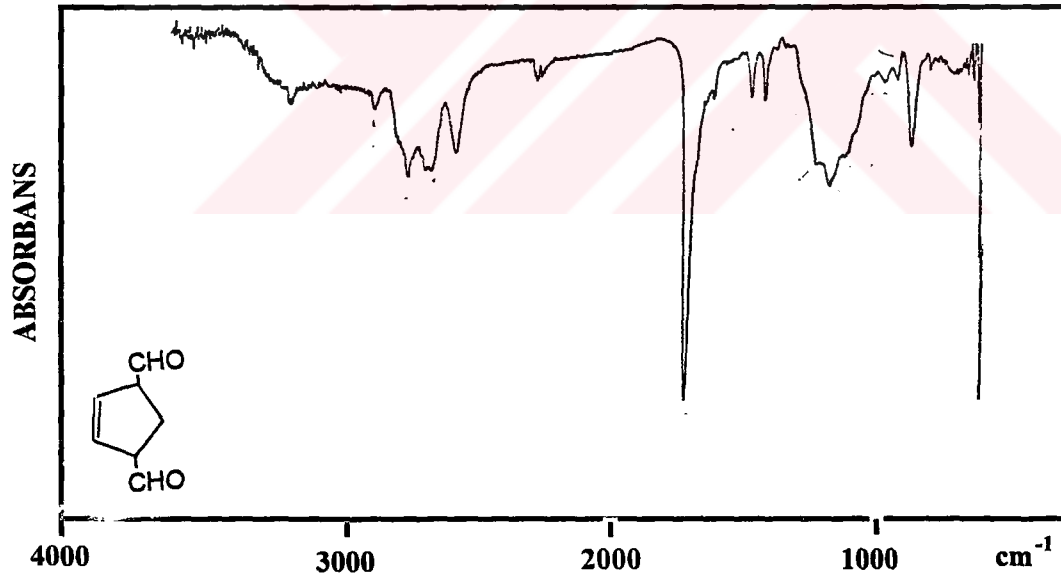
### 3.4.8. $\alpha,\alpha$ -1,4-Diformil Siklopent-2-en (94)'ün Eldesi

3.4.5'te tanımlandığı şekilde reaksiyon yapıldı ve %55 verimle 0.37 g yağimsı  $\alpha,\alpha$ -1,4-diformil-siklopent-2-en (94) 8 saatte sentezlendi.

$^1\text{H-NMR}$  ( 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  )  $\delta$  9.57 ( d, 2H,  $J= 1.5$  Hz ), 5.97 ( s, 2H ), 3.62 ( ddd, 2H,  $J=9.3, 5.3, 1.5$  Hz ), 2.52 ( AB sisteminin A kısmı, dt, 1H,  $J=14.2, 5.3$  Hz ), 2.24 ( AB sisteminin B kısmı, dt, 1H,  $J=14.2, 9.3$  Hz ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz )  $\delta$  201.9, 132.8, 60.6 ,25.1.

IR 2953, 2876, 2825, 2723, 1727, 1471, 1395, 1140, 1063, 910.



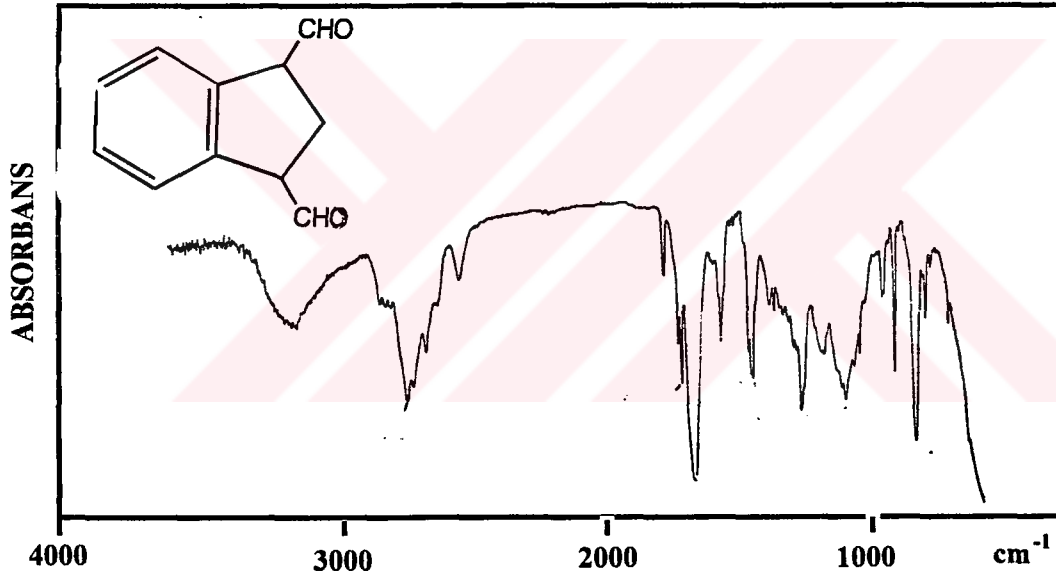
### 3.4.9. $\alpha,\alpha$ -1,4-Diformil-2,3-benzo Siklopenten (98)'in Eldesi

3.4.5'te ki gibi reaksiyon yapılarak %60 verimle 0.45 g yağimsı  $\alpha,\alpha$ -1,4-diformil-2,3-benzo siklopenten (**98**) 18 saatte elde edildi.

$^1\text{H-NMR}$  ( 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  )  $\delta$  9.70 (d, 2H,  $J= 2.2$  Hz), 7.37 (AA'BB' sistemi, 4H), 4.05 (ddd, 2H,  $J=9.0, 5.3, 2.2$  Hz), 2.86 (AB sisteminin A kısmı, dt, 1H,  $J=14.0, 5.3$  Hz), 2.56 (AB sisteminin B kısmı, dt, 1H,  $J=14.0, 9.0$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz )  $\delta$  201.5, 141.1, 130.6, 127.7, 58.8, 27.1.

IR 2928, 2749, 1778, 1753, 1625, 1497, 1268.



### 3.4.10. 2,3-Dikarboksimetil bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dienin Eldesi

4 g ( 28,2 mmol ) asetilen dikarboksilat 20 ml metilen klorürde çözüldü ve üzerine damla damla 2,3 g ( 35,25 mmol ) 1,3-siklopentadien ilave edildi. 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra metilen klorür ve pentadienin fazlası evaporatörden uzaklaştırıldı, silikajelden süzüldü ve 6 g saf 2,3-dikarboksimetil bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien elde edildi.

<sup>1</sup>H-NMR ( 200 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) δ 6.83 ( m., 2H ), 3.84 ( m, 2H ), 3.69 ( s, 6H ), 2.20 ( dt, AB sisteminin A kısmı, 1H, J=6.8, 1.5 Hz ), 2.03 ( dt, AB sisteminin B kısmı, 1H ).

<sup>13</sup>C-NMR ( CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz ) δ 166.9, 154.2, 144.3, 74.8, 55.4, 53.7.

#### 3.4.11. Siklopentadien-Maleik Anhidrit Katılma ürünü 72'nin Eldesi

1 g ( 10,2 mmol ) maleik anhidrit 20-30 ml metilen klorür içinde çözüldükten sonra üzerine 0,8 g ( 12,24 mmol ) 1,3-siklopentadien damlatıldı. Oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldıktan sonra çözücünün uzaklaştırılmasıyla 1,6 g maleik anhidrit katılma ürünü 72 sentezlendi.

#### 3.4.12. *endo,endo*-5,6-Dikarboksimetil bisiklo[2.2.1]hept-2-en ( 73 )'ün Eldesi

1 g maleik anhidrit katılma ürünü 72 30 ml metanolde çözüldükten sonra 30 mg p-toluen sülfonik asit ilavesini müteakiben 8 saat refluks edildi. Metanol uzaklaştırıldıktan sonra metilen klorürle ekstrakte edildi, çözücü MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu, uzaklaştırıldı ve 1,3 g yağimsı *endo,endo*-5,6-dikarboksimetil bisiklo[2.2.1]hept-2-en (73) elde edildi.

<sup>1</sup>H-NMR ( 200 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) δ 6.23 ( m., 2H ), 3.58 ( s, 6H ), 3.25 ( m, 2H ), 3.127 ( m, 2H ), 1.46 ( dt, AB sisteminin A kısmı, 1H, J=8.6, 1.8 Hz ), 1.28 ( dd, AB sisteminin B kısmı, 1H, J=8.6 Hz )

<sup>13</sup>C-NMR ( CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz ) δ 174.8, 136.9, 53.4, 50.7, 50.1, 48.2.

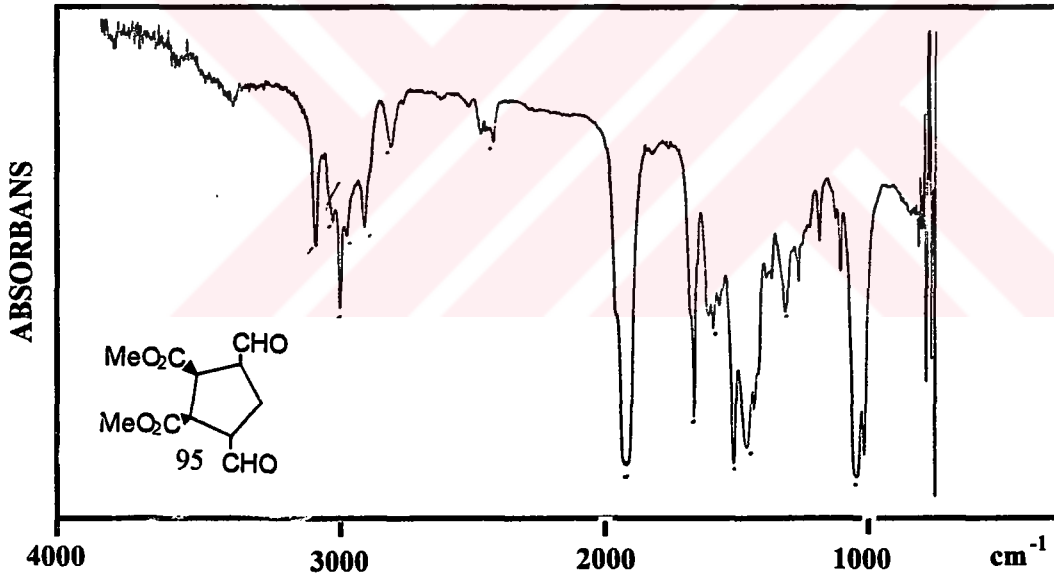
#### 3.4.13. $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -1,4-Diformil-2,3-dikarboksimetil siklopentan (95)'in Eldesi

3.4.5'teki gibi reaksiyon yapılarak 3 saatte %75 verimle 0.26 g yağimsı  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -1,4-diformil-2,3-dikarboksimetil siklopentan ( **95** ) elde edildi.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.71 (d, 2H,  $J=1.8$  Hz), 3.67 (s, 6H),  $\delta$  3.51 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H),  $\delta$  3.15 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H),  $\delta$  2.55 (AB sisteminin A kısmı, dd, 1H,  $J=13.9, 8.5$  Hz),  $\delta$  2.18 (AB sisteminin B kısmı, dd, 1H,  $J=13.9, 9.1$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta$  201.6, 173.2, 54.2, 53.3, 50.1, 26.9.

IR 8080, 3004, 2978, 2927, 2851, 2748, 2314, 1753, 1446, 1370, 1293, 1217, 1063.



#### 3.4.14. 5,5,6,6-Tetrasiyano bisiklo[2.2.1]hept-2-en (79)'un Eldesi

1 g ( 7,8 mmol ) tetrasiyano etilen 30 ml metilen klorürde çözüldü, 0,7 g 1,3-siklopentadien (56) ilave edildi ve oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Metilen klorür evaporatörde uzaklaştırılması ve kalan katı kısmın etilasetat-hekzandan

kristallendirilmesi ile saf. 1,5 g saf 5,5,6,6-tetrasiyano-bisiklo[2.2.1]hept-2-en (**79**) elde edildi.

$^1\text{H-NMR}$  ( 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  )  $\delta$  6.69 ( m, 2H ), 4.03 ( m, 2H ), 2.22 ( m, 2H )

$^{13}\text{C-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz )  $\delta$  138.8, 112.9, 112.2 , 77.6, 57.3 , 48.0.

#### 3.4.15. Siklopentadien-p-Benzokinon katılma Ürünleri **81** ve **82**'nin Sentezi

Mevcut p-benzokinon saf olmadığından heksandan kristallendirilerek saflaştırıldı. Bu kristallerden 1 g ( 9,26 mmol ) alındı, 20 ml metilen klorürde çözüldü ve üzerine 0,74 g ( 11,25 mmol ) 1,3- siklo pentadien (**56**) damlatıldıktan sonra oda sıcaklığında 8 saat karıştırıldı. Metilen klorür çektirildi, etil asetat:heksandan kristallendirildi ve 0,7 g ikinci katılma ürünü **81** sentezlendi. Tek katılma ürünü sentezlemek istediğimizden dolayı başka bir denemede benzokinon ve siklopentadien mole mol alınarak reaksiyon yapıldı, 1 g p-benzokinondan 1,6 g saf tek katılma ürünü **82** elde edildi.

İkinci katılma ürünü **81**'in NMR'ı;

$^1\text{H-NMR}$  ( 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  )  $\delta$  6.16 ( m, 4H ), 3.34 ( m, 4H ), 2.84 ( m, 4H ), 1.47 ( AB sisteminin A kısmı, dt, 2H,  $J=8.7, 1.6$  Hz ), 1.28 ( AB sisteminin B kısmı, brd, 2H,  $J=8.7$  Hz )

$^{13}\text{C-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz )  $\delta$  213.4, 138.3, 55.0, 51.5, 50.2,

Tek katılma ürünü **82**'nin NMR'ı ise;

$^1\text{H-NMR}$  ( 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  )  $\delta$  6.53 ( s, 2H ), 6.02 ( m, 2H ), 3.49 ( m, 2H ), 3.17 ( m, 2H ), 1.50 ( AB sisteminin A kısmı, dt, 1H,  $J=8.4, 1.6$  Hz ), 1.39 ( AB sisteminin B kısmı, brd, 1H,  $J=8.4$  Hz ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz )  $\delta$  201.3, 144.0, 137.3, 50.7, 50.6, 50.3.

### 3.4.16. Siklopentadien-Naftokinon katılma ürünü 84'ün Sentezi

Hekzanla kristallendirilmiş olan naftokinondan 1 g ( 6,33 mmol ) alınıp metilen klorürde çözüldükten sonra üzerine 0, 418 g ( 6,33 mmol ) siklopentadien (56) damlatıldı. Oda sıcaklığında 8 saat karıştırıldı, metilen kolrür uzaklaştırıldı, etil asetat-hekzandan kristallendirildi ve 1,4 g saf naftokinon katılma ürünü 84 elde edildi.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.99 ( AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H ), 7.66 ( AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H ), 5.96 ( m, 2H ), 3.63 ( m, 2H ), 3.44 ( m, 2H ), 1.53 ( m, 2H ).

<sup>13</sup>C-NMR ( CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz ) δ 197.6, 136.1, 135.7, 134.1, 126.9, 48.7, 49.6, 49.3.

### 3.4.17. *endo, exo*-5,6-Dikarboksimetil bisiklo[2.2.1]hept-2-en (74)'ün Sentezi

1 g (6,94 mmol) dimetil fumarat alındı ve 20 ml metilen klorürde çözüldü. 0,55 g (8,33 mmol) siklopentadien (56) damla damla reaksiyon karışımına verildikten sonra 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldı, etil asetat-hekzandan kristallendirildi ve 1,45 g saf katılma ürünü *endo,exo*-5,6-dikarboksimetil bisiklo[2.2.1]hept-2-en (74) elde edildi.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.22 (dd, AB sisteminin A kısmı, 1H, J=5.6, 3,2 ), 6.01 ( dd, AB sisteminin B kısmı, 1H, J=5.6, 2.7 Hz ), 3.66 ( s, 3H), 3.59 (s, 3H), 3.32 ( dd, 1H, J<sub>1</sub>=4.5, J<sub>2</sub>=3.7 Hz ), 3.2 ( m, 1H ), 3.06 ( m, 1H ), 2.62 ( dd, 1H, J<sub>1</sub>=4.5, J<sub>2</sub>=1.7 Hz ), 1.56 ( bd, AB sisteminin A kısmı, 1H, J=8.8 Hz ), 1.39 ( dq, AB sisteminin B kısmı, 1H, J<sub>1</sub>=8.8, J<sub>2</sub>=1.7 Hz )

$^{13}\text{C-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz )  $\delta$  176.7, 175.5, 139.5, 137.1, 53.9, 53.7, 48.8, 49.6, 49.3, 49.0, 47.6.

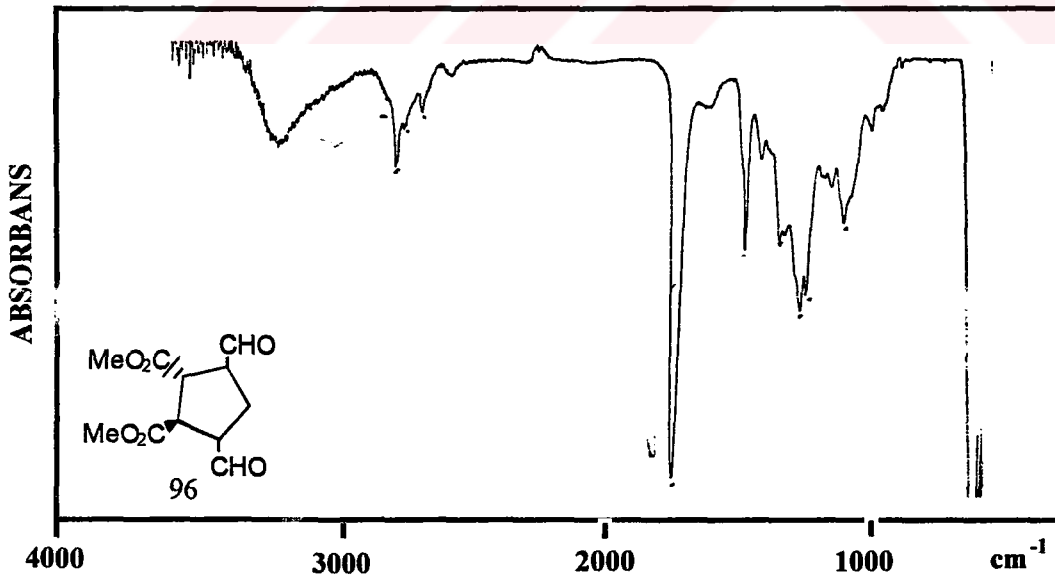
### 3.4.18. $\alpha,\alpha,\beta,\alpha$ -1,4-Diformil-2,3-dikarboksimetil Siklopentan ( 96 )'nın Sentezi

Reaksiyon 3.4.5'te tanımlandığı şekilde yapılarak 12 saatte %72 verimle yağımı  $\alpha,\alpha,\beta,\alpha$ -1,4-diformil-2,3-dikarboksimetil siklopentan (96) elde edildi.

$^1\text{H-NMR}$  ( 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  )  $\delta$  9.66 ( s, 1H ), 9.63 ( s, 1H ), 3.74 ( s, 3H ), 3.67 ( s, 3H ), 3.62 ( m, 1H ), 3.53-3.23 ( m, 2H ), 3.07 ( m, 1H ), 2.45 ( AB sisteminin A kısmı, dt, 1H,  $J=13.8, 5.7$  Hz ), 2.21 ( AB sisteminin B kısmı, ddd, 1H,  $J=13.8, 9.9, 8.1$  Hz ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz )  $\delta$  201.7, 201.2, 175.1, 173.5, 55.1, 54.7, 54.4, 54.3, 50.2, 47.8, 27.6.

IR 2953, 2902, 1753, 1446, 1319, 1317, 1191, 1038.



**3.4.19. Furan-Maleik Anhidrit Katılma Ürünü 75'in Sentezi**

1 g ( 11 mmol ) maleik anhidrit 30 ml metilen klorürde çözüldükten sonra 2,8 g ( 44 mmol ) furan (62) ilave edildi ve oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Metilen klorür uzaklaştırıldı. 1,5 g kristalin maleik anhidrit katılma ürünleri %80 *exo* 75 ve % 20 *endo* 76 ürün karışımı sentezlendi.

**3.4.20. *exo,exo*-5,6-Dikarboksimetil-7-oksa bisiklo[2.2.1] hept-2-en ( 77 ) Eldesi**

1,3 g ( 7,83 mmol ) furan-maleik anhidrit katılma ürünü 75 30 ml metanolde çözüldü, 30 mg p-toluen sülfonik asit ilave edildikten sonra refluks edildi. 8 saat sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu metanol evaporatörden uzaklaştırıldı ve etil asetatla ekstrakte edildi, 3x20 ml suyla yıkandı, magnezyum sülfat üzerinden kurutuldu ve etil asetat uzaklaştırıldı. Ortamda reaksiyona girmeyen maleat esteri de olduğundan metilen klorür-hekzandan kristallendirildi ve 0,8 g saf kristalin *exo,exo*-5,6-dikarboksimetil-7-oksa bisiklo[2.2.1]hept-2-en (77) elde edildi.

<sup>1</sup>H-NMR ( 200 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) δ 6.39 ( m., 2H ), 3.58 ( s, 6H ), 5.17 ( m, 2H ), 3.53 ( s, 6H ), 2.73 ( m, 2H )

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz) δ 173.2, 138.6, 82.3, 53.9, 48.8.

**3.4.21. Sikloheksadien-Maleik Anhidrit Katılma Ürünü 86'nın Sentezi**

1 g ( 12,5 mmol ) 1,3-siklo heksadien (85) alındı ve 30 ml metilen klorürde çözüldü. 1,2 g (12.2 mmol) maleik anhidrit ilave edildikten sonra 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı, çözücünün uzaklaştırılmasıyla 1,4 g saf maleik anhidrit katılma ürünü 86 elde edildi.

### 3.4.22. *endo,endo*-5,6-Dikarboksimetil bisiklo[2.2.2]okt-2-en ( 87 )'nin Eldesi

0,67 g ( 3,76 mmol ) maleik anhidrit katılma ürünü 86 30 ml metanolde çözüldü. 25 mg PTSA ilave edildikten sonra refluks edildi. 8 saat sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve metanol evaporatörde uzaklaştırıldı. Metilen klorürde çözüldü sodyum bikarbonat ve suyla ekstrakte edildi. Magnezyum sülfat üzerinden kurutulduktan sonra metilen klorürün uzaklaştırılması neticesinde 0,7 g *endo,endo*-5,6-dikarboksimetil bisiklo[2.2.2]okt-2-en (87) elde edildi.

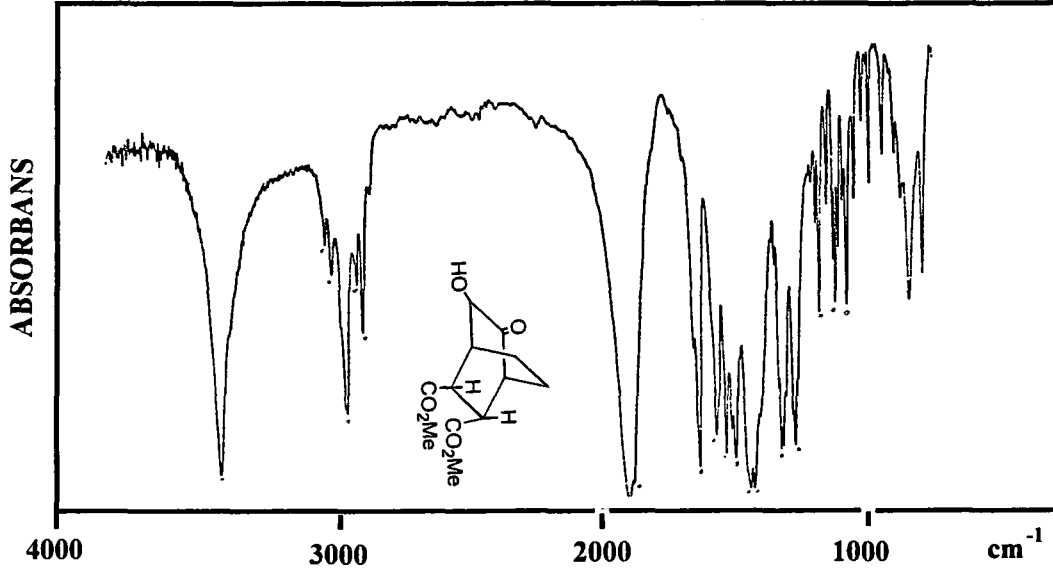
### 3.4.23. *endo,endo*-5,6-Dikarboksimetil-3-hidroksi bisiklo[2.2.2]oktan-2-on (101)'in Eldesi

3 g potasyum permanganat, 1,5 g bakır sülfat pentahidrat ve 150 ml su alınıp iyice karıştırıldıktan sonra 30 ml metilen klorür ilave edildi. 5-10 ml metilen klorürde çözülmüş olan 0,6 g ( 3 mmol ) *endo*-5,6-dikarboksimetil bisiklo [2.2.2] okta-2-en ( 87 ) ilave edildi ve 750 ml tert-butanol ilave edilerek oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Karışım suzultu, çözücü rotaride çektilirdi, metilen klorür-hekzanla kristallendirildi ve 0,51 g *endo,endo*-5,6-dikarboksimetil-3-hidroksi bisiklo[2.2.2]oktan-2-on (101) %75 verimle elde edildi. E.N:117-118 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 4.55 (s, 1H), 3.65 ( s, 3H ), 3.61 ( s, 3H ), 3.27 ( AB sisteminin A kısmı, dd, 1H, J=11.5, 3.2 Hz ), 3.10 ( AB sisteminin B kısmı , dd, 1H, J=11.5, 1.7 Hz );

<sup>13</sup>C-NMR ( CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz ) δ 216.4, 174.6, 173.0, 73.8, 53.5, 53.2, 46.1, 45.5, 43.9, 37.9, 26.9, 19.9;

IR (KBr) 3514, 3055, 3029, 2953, 2927, 2876, 1753, 1702, 1446, 1395, 1344, 1293, 1242, 1217, 1089, 1038.



#### 3.4.24. 1,3-Sikloheptadien ( 89 )'un Sentezi

9,2 g ( 0,4 atom-gram ) sodyum ince kesilmiş şekilde 18,4 g siklo heptatrien (88)'in 250 ml dietileterdeki çözeltisine verildi. 1 lt lik iki boyunlu balonun bir boynuna geri soğutucu diğer boynunada damlatma hunisi ve geri soğutucunun tepesine de azot gazı ihtiva eden balon takıldı. Damlatma hunisine 43 g ( 0,4 mol ) N-metil anilin kondu ve damlatma hunisinin ağzı bir kapakla kapatıldı. Vakumla ortamın havası alındıktan sonra eter reflux edilmeye başlandı. Eter tam reflux olduğu anda 20 dakika. içinde N-metil anilin damla damla ortama gönderildi. Reaksiyon başlarken karışım kahve rengine daha sonrada yeşil renge, yeşil renkten de tekrar kahve rengine dönüştü. Damlatmadan sonra 1-1,5 saat karıştırıldıktan sonra karışım aynı hacımdaki suyun üzerine süzöldü, ekstrakte edildi, kurutuldu, soğukta eter uçuruldu. Fraksiyonlu destilasyon yapılarak 90-108 °C arasında gelen fraksiyonlar alındı, %3-4 lük HCl ile yıkandı ve eterle ekstrakte edildi, 4 g saf 1,3-sikloheptadien (89) elde edildi.

### 3.4.25. Sikloheptadien-Maleik Anhidrit Katılma Ürünü 90'ın Sentezi:

Kapalı tüpe P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinden destilenen toluenden 30 ml ilave edildikten sonra 1 g ( 10,2 mmol ) maleik anhidrit ve 1,2 g ( 13,3 mmol ) 1,3-sikloheptadien (89) ilave edildi ve tüpün kapağı iyice sıkıldı. 150 °C de reaksiyon 50 saat devam ettirildikten sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve buz banyosunda iyice soğutuldu, toluen uzaklaştırıldı, yaklaşık 1,6 g maleik anhidrit katılma ürünü 90 elde edildi. Bu katılma oda sıcaklığında, benzenin refluks sıcaklığında ve ultrasonik banyoda gerçekleştirilemedi.

### 3.4.26. *endo,endo*-5,6-Dikarboksimetil-bisiklo[3.2.2] non-2-en (91) Eldesi

1,6 g ( 8,33 mmol) Maleik anhidrit katılma ürünü 90 30 ml metanolde çözüldü, 30 mg pTSA ilave edildikten sonra refluks edildi. 12 saat sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu, metanol çektirildi, etil asetatla ekstrakte edildi. 2x20 ml suyla yıkandı, organik faz magnezyum sülfat üzerinden kurutuldu ve etil asetat uzaklaştırıldı. Katı karbon tetraklorürden kristallendirildi. 1 g saf *endo,endo*-5,6-dikarboksimetil bisiklo[3.2.2]non-2-en (91) elde edildi.

### 3.4.27. *endo,endo*-5,6-Dikarboksimetil bisiklo[3.2.2]nona-2,3-dion ( 102 )'nin Sentezi

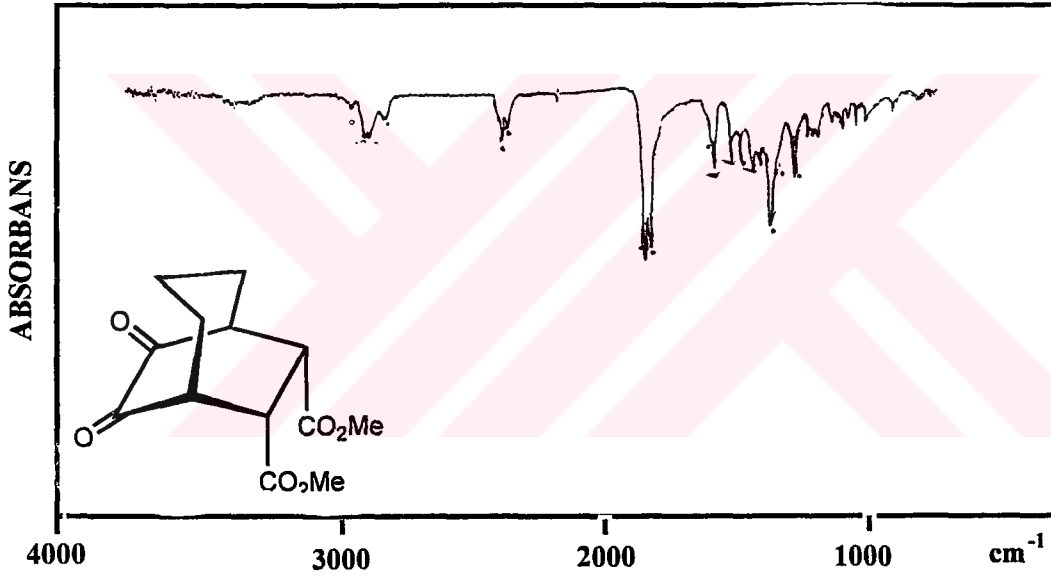
1,34 g KMnO<sub>4</sub>, 0,67 g CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O ve 67 mg H<sub>2</sub>O alındı ve iyice karıştırıldıktan sonra 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ilave edildi. Bu karışıma 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de çözülmüş olan 0,32 g ( 1,34 mmol ) *endo,endo*-5,6-dikarboksimetil bisiklo[3.2.2]non-2-en ve 0,34 ml t-BuOH ilave edildi, oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı,.karışım süzüldü, 20 ml suyla iki kez yıkandı,.magnezyum sülfat üzerinden kurutuldu, çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen katı madde saf olmadığından kristallendirilemedi. Bu yüzden %20 etil asetat-hekzanla kolon yapıldı. Kolondan gelen fraksiyonlar ince tabaka ile kontrol edildi, aynı yürüyenler

birleştirildi ve %60 verimle saf *endo,endo*-5,6-dikarboksimetil bisiklo[3.2.2]nona-2,3-dion (**102**)'den 0,215 g elde edildi. E.N.135-137 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.68 (s, 6H), 3.44 (m, 2H), 3.40 (br.s, 2H), 2.20 (m, 2H), 1.90 (m, 2H), 1.60 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz) δ 195.7, 174.2, 54.4, 49.7, 47.5, 33.9, 22.8.

IR 2930, 2365, 2344, 1762, 1708, 1448, 1361, 1340, 1250, 1208, 1153, 1079.



#### 3.4.28. BDAK-HCl Tuzunun Sentezi

13,7 g ( 0.1 mol ) antranilik asit 270 ml ( %75 lik ) etil alkolde çözüldü ve çözelti 0 °C ye soğutuldu. Bu soğuk çözeltiliye 10 ml derişik HCl damlatma hunisiyle 10 dakika içinde damlatıldıktan sonra başka bir damlatma hunisiyle daha önceden soğutulmuş 25 ml izo pentil nitrit 20 dakika içinde damlatıldı. Bundan sonra sıcaklık +4 °C nin altında tutuldu. İzo pentil nitrit verilmeye başlandığında kirli sarı bir çökelek oluştu. Karışım 1

saat karıştırıldıktan sonra 300 ml soğuk eter katıldı ve 1 saat daha karıştırıldı. Çökelek vakumda nuçeden hızlıca süzüldü, 100 ml soğuk eterle yıkandı. İçinde kalsiyum klorür ve fosfor penta oksit bulunan bir desikatörde, çökelek vakum yapılarak kurutuldu. 16 g BDAK-HCl tuzu sentezlendi.

#### 3.4.29. 7-Okza benzonorbornadien (99)'un Eldesi

12 g Propilen oksit, 9 g furan (62) 200 ml etilen diklorürde çözündü ve üzerine 8 g benzin tuzu ilave edilerek refluks edildi. 3 saat sonra karışım soğutuldu, çözücü çektilirdi ve 150 ml lik eterle ekstrakte edildi. Sodyum bikarbonat ve suyla yıkandı. Magnezyum sülfat üzerinden kurutuldu, eter uzaklaştırıldıktan sonra eterle iki kez kristallendirildi ve 12,26 g saf katılma ürünü olan 7-okza benzonorbornadien (99) elde edildi

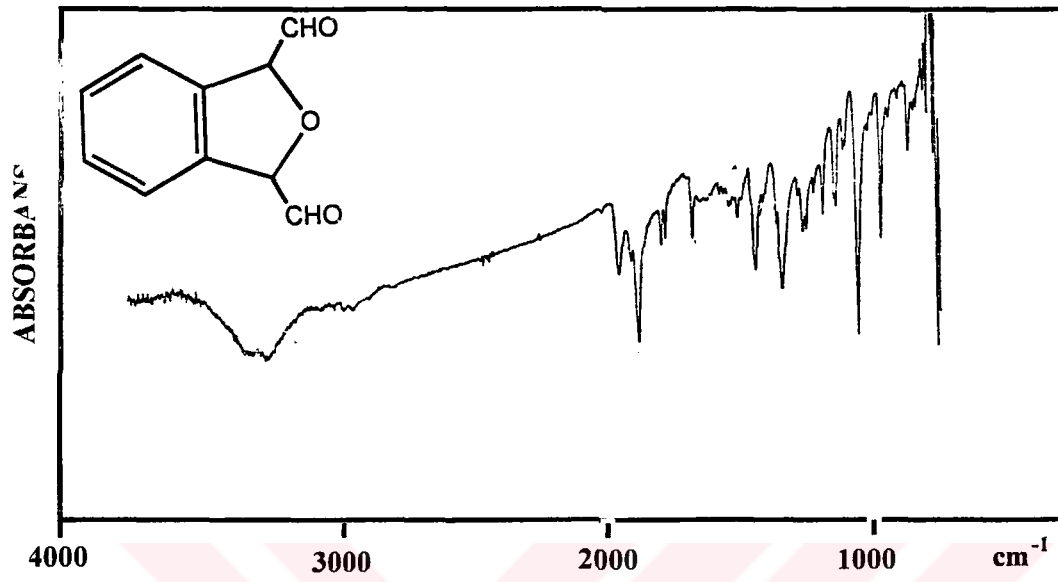
#### 3.4.30. $\alpha,\alpha$ -2,5-Diformil-3,4-benzo-2,5-dihidro-furan ( 100 )'ün Eldesi

3.4.5'te olduğu gibi reaksiyon yapılarak 1.5 saatte % 67 verimle katı kristalin bir madde olan  $\alpha,\alpha$ -2,5-diformil-3,4-benzo-2,5-dihidrofuran (100)'den 0.45 g elde edildi. Yüksek sıcaklıkta polimerleştiği için E.N bakılamadı

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.54 (s, 2H), 7.99 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H), 7.77 ( AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H ), 5.2 ( br.s, 2H ).

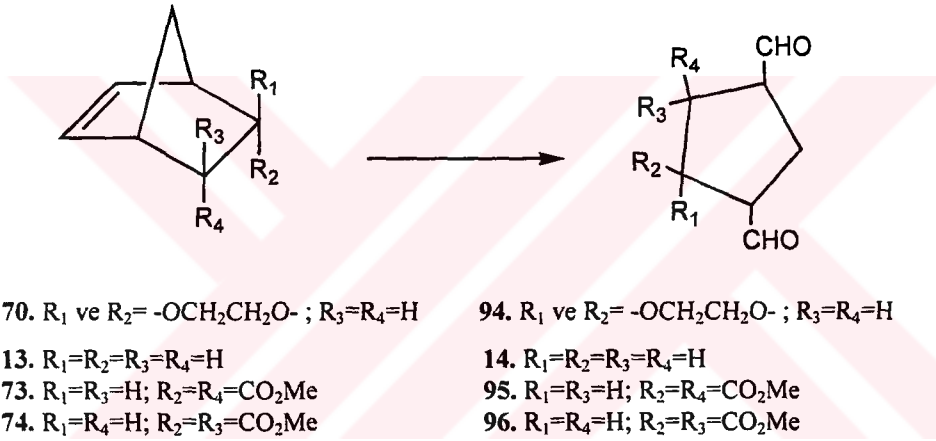
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta$  194.2, 135.7, 133.1, 129.7, 122.5.

IR ( $\text{CHCl}_3$ ) 3076, 2970, 2810, 1772, 1704, 1583, 1574, 1465, 1306, 1206, 1168, 1088.

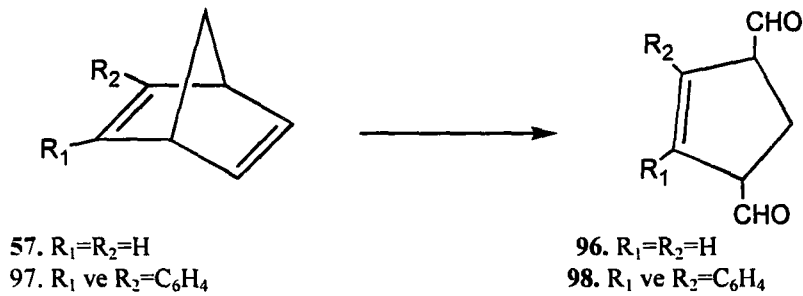


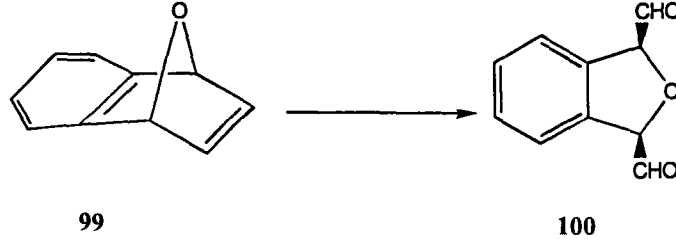
#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu araştırmada [2.2.1] köprüleşmiş bisiklik alkenlerin  $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ile dialdehit türevlerine yükseltendiği görüldü. Buna göre [2.2.1] iskeletine sahip olan bisiklik alkenlerden 13, 70, 73, 74 ile yükseltgen sisteminin reaksiyonu neticesinde sadece dialdehitler 14, 94, 95, 96'nın oluştuğu gözlemlendi. Ürünlerin yapıları spektroskopik yöntemlerle tayin edildi.



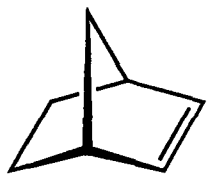
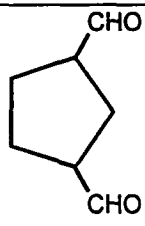
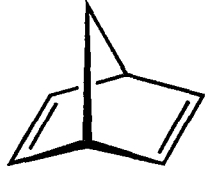
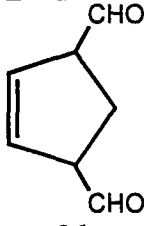
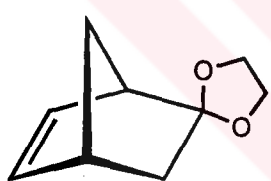
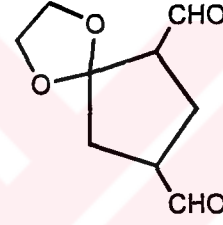
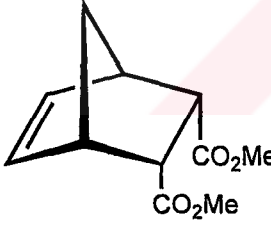
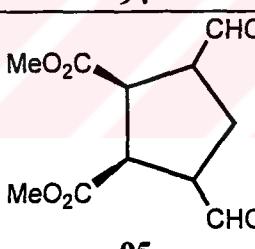
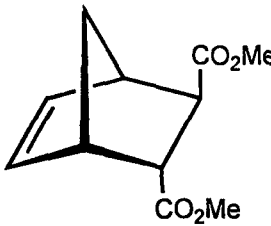
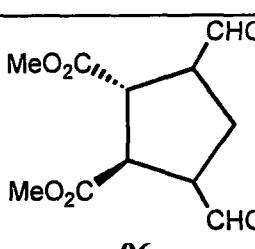
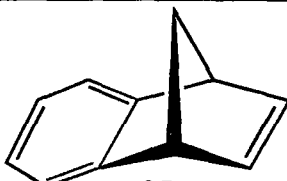
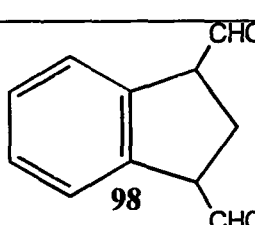
[2.2.1] sistemine sahip norbornadienin (57), benzonorbornadienin (97) ve 7-okzabenzonorbornadien (99)'un da benzer tarzda dialdehite dönüştüğü gözlemlendi ve oluşan ürünlerin yapıları spektroskopik yöntemlerle belirlendi. Burada asıl enteresane durum ise norbornadienin çift bağlarından birinin yükseltgen sistemiyle reaksiyon vermeden kalmasıdır.

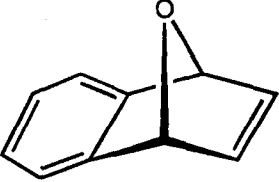
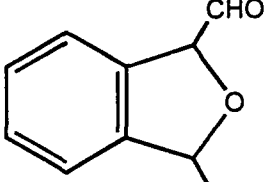
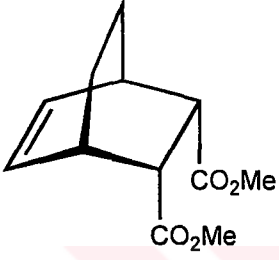
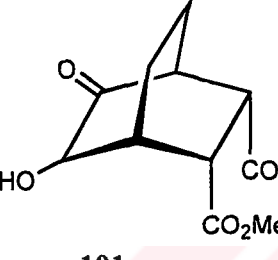
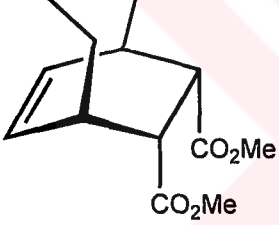
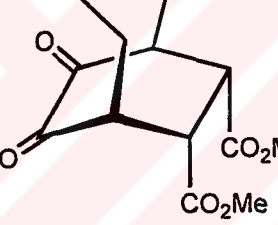




Tablo-4.1'den de görüleceği gibi ikincil orbital etkileşmesiyle meydana gelmiş olan bazı [2.2.1]bisiklik alkenlerin ise moleküldeki sterik etkiden dolayı oksidant reaktifiyle reaksiyon vermediği görüldü. Buna karşın *exo,exo*-5,6-dikarboksimetil-7-oksa-bisiklo [2.2.1]hept-2-en (77)'nin de çok hızlı bir şekilde polimerleşme reaksiyonu verdiği gözlemlendi. Halbuki [2.2.2] köprüleşmiş bisiklik alkenlerin de  $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ile oksidasyonu sonucunda [2.2.1]bisiklik alkenlerde olduğu gibi dialdehit ürünlerine rastlanmadı ve ürün olarak sadece  $\alpha$ -hidroksi keton sentezlendi. Tablo-4.1'den de görüleceği üzere bu köprü sistemine sahip *endo,endo*-5,6-dikarboksimetil bisiklo[2.2.2]okt-2-en (87)'nin oksidasyonu sonucunda *endo,endo*-5,6-dikarboksimetil-3-hidroksi bisiklo[2.2.2]oktan-2-on (101) %75 gibi gayet iyi bir verimle sentezlenerek yapısı karakterize edildi. Reaksiyon şartları değiştirilmeksizin [3.2.2] bisiklik olefinlerden de *endo,endo*-5,6-dikarboksimetil-bisiklo[3.2.2]non-2-en (91)'in reaksiyonu sonucunda da [2.2.1] ve [2.2.2] bisiklik alkenlerin aksine *endo,endo*-5,6-dikarboksimetil bisiklo[3.2.2]nona-2,3-dion (102) sentezlendi.

Tablo-4.1'den de görüleceği üzere  $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ile [2.2.1] bisiklik alkenlerin reaksiyonları neticesinde sürekli dialdehitlerin oluşmasından dolayı bu reaktif gerilimli [2.2.1] bisiklik alkenler için alternatif ozonoliz reaktifi olarak önerilebilir. Çünkü halka genişledikçe veya gerilim ortadan kalktıkça ürünler de değişmektedir. Özellikle [2.2.1] bisiklik alkenlerden daha az gerilime sahip olan [2.2.2] bisiklik alkenlerin  $\alpha$ -hidroksi keton vermeleri, gerilimin hiç olmadığı veya çok az olduğu [3.2.2] bisiklik alkenlerin de 1,2-diketon vermeleri bizi bu sonuca götürmektedir.

Alken	Ürün	Süre(saat)	% Verim
 <p>13</p>	 <p>14</p>	3	65
 <p>57</p>	 <p>96</p>	8	55
 <p>70</p>	 <p>94</p>	4	70
 <p>73</p>	 <p>95</p>	10	75
 <p>74</p>	 <p>96</p>	12	72
 <p>97</p>	 <p>98</p>	18	60

Alken	Ürün	Süre (saat)	% Verim
 <p>99</p>	 <p>100</p>	1,5	67
 <p>87</p>	 <p>101</p>	12	75
 <p>91</p>	 <p>102</p>	12	60

Tablo-4.1

## 5. KAYNAKLAR

1. Böeseken, J., 1922, *Rev. Trav. Chim.*, 41, 199.
2. Wiberg, K.B., Sagebarth, K.A., 1957, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2822.
3. Gunstone, F.D., 1960, *Hydroxylation Methods*, in *Advance in Organic Chemistry*, Vol. I, Interscience Publications, New York, s.103.
4. Morgan, E.D., Polgar, N., 1957, *J. Chem. Soc.*, 3780.
5. Lapworth, A., Mottram, E.N., 1925, *J. Chem. Soc.*, 1628.
6. Coleman, J.E., Ricciuti, C., Swern, D., 1956, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5342.
7. Smith, M.B., 1993, *Organic Synthesis*, McGraw-Hill, New York, p.283.
8. a)Starks, S.M., 1971, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 195. b) Lee, D.G., Lamb, S.E., Chang, V.S., 1990, *Org. Synth. Coll. Vol. VII*, 397.
9. Sam, D.J., Simmons, H.E., 1972, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4024.
10. Cope, A.C., Fenton, S.W., Spencer, C.F., 1952, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 5884.
11. Weber, W.P., Shepherd, J.P., 1972, *Tetrahedron Lett.*, 4907.
12. Ogino, T., Mochizuki, K., 1979, *Chem. Lett.*, 443.
13. Herriott, A.W., Picker, D., 1974, *Tetrahedron Lett.*, 1511.
14. Lemieux, R.U., von Rudloff, E., 1955, *Can. J. Chem.*, 33, 1701.
15. Carruthers, W., *Some Modern Methods of Organic Chemistry*, 3th ed., 1986, Cambridge University Press, London, 391.
16. Sharpless, K.B., Lauer, R.F., Repic, O., Teranishi, A.Y., Williams, D.R., 1971, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3303.
17. Fatiadi, A. J., 1987, *Synthesis*, 85.
18. Regen, S.L., Koteel, C., 1977, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3837.
19. Menger, F.M., Lee, C., 1979, *J. Org. Chem.*, 44, 3446.
20. Ferreira, J. T. B., Cruz, W. O., Vieira, P. C., Yonashiro, M., 1987, *J. Org. Chem.* 52, 3698.
21. Wolfe, S., Ingold, C. F., 1983, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7755.
22. Jefford, C. W., Wang, Y., 1988, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 634.

23. Noureldin, N. A., McConnell, W. B., Lee, D. G., **1984**, *Can. J. Chem.* 62, 2113.
24. Baskaran, S., Das, J., Chandrasekaran, S., **1989**, *J. Org. Chem.*, 54, 5182.
25. Liotta, C. L., Burgess, E. M., Ray, C. C., Black, E. D., Fair, B. E., **1987**, ACS Symp Ser., 326 (Phase Transfer Catal.:New Chem.,Catal. Appl.), 15; **1987**, *Chem. Abstr*, 107, 96254n..
26. Norman, R. O. C., Cotton, J. M., **1993**, *Principles of Organic Synthesis*, 3 rd. Ed., Chapman and Hall, Ltd., London, s. 270
27. Diels, O., Alder, K., **1929**, *Chem. Ber.*, 62, 554.
28. Brabrand, J., Mühulstadt, M., Mann, G., **1970**, *Tetrahedron*, 26, 3667
29. Lal, K., Salamon, R. G., **1989**, *J. Org. Chem.*, 54, 2628.
30. Stockmann, H., **1961**, *J. Org. Chem.*, 25, 2025
31. Asano, T., le Noble, W.J., **1978**, *Chem. Rev.*, 78, 446-451.
32. Seguchi, K., Sera, A., Maruyama, K., **1973**, *Tetrahedron Lett.*, 1585.
33. Woodward, R.B., Baer, H., **1948**, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1161.
34. Lee, M.W., Herndon, W.C., **1978**, *J. Org. Chem.* 43, 518.
35. Butz, L. W., Rydina, A. W., **1962**, *Organic Reactions, Vol. 5*, Wiley, New York, pp.137-192.
36. Alder, K., Stein, G., **1933**, *Ann.*, 247, 501.
37. Albrecht, W., **1906**, *Ann.*, 31, 348.
38. Wassermann, A., **1935**, *J. Chem. Soc.*, 1511.
39. Diels, O., Alder, K., Stein, G., **1929**, *Ber.*, 62, 2337.
40. Ziegler, G. R., **1969**, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 446.
41. Ogino, T., Kikuri, N., **1989**, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 6174-6177.
42. Jin, T. S., Di, G. Y., Zhang, Z. H., Li, T. S., **1997**, *Synth. Commun.*, 27, 2261
43. Kurbanoglu, N. İ., Kara, Y., Seçen, H., Akbulut, N., **1997**, *J. Chem. Res. (M)*, 2031.
44. Perrin, D. D., Armearego, W. L. F., **1966**, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press Ltd., New York.