

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

76892

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**SİKLOPROPAN HALKA SİSTEMİNİ İÇEREN
HİDROKARBONLARIN YÜKSEK SICAKLIK BROMİNASYONU
VE MEKANİSTİK İNCELEMELER**

76892

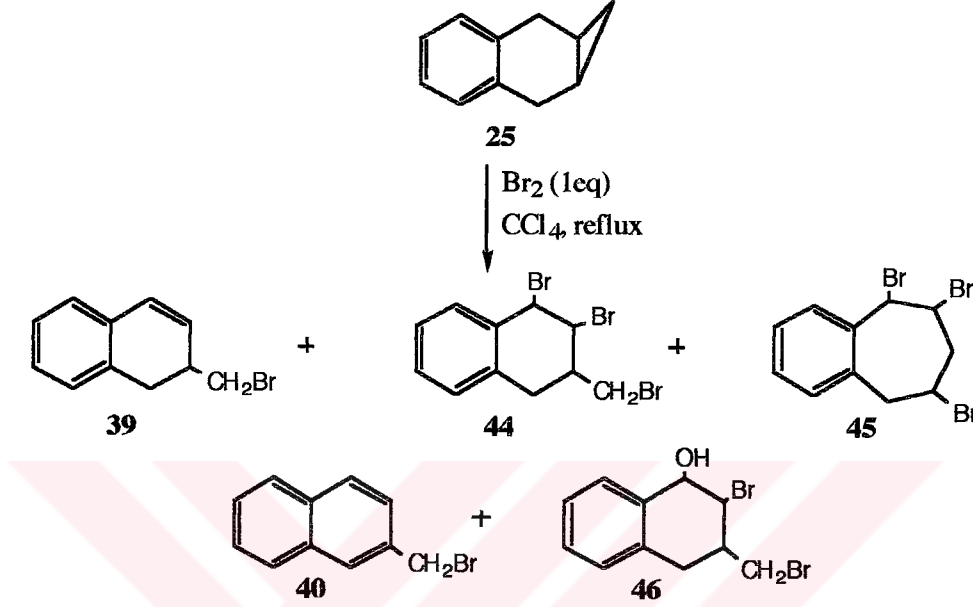
Demet DEMİRCİ

Yönetici : Prof.Dr.Metin BALCI
Ortak Yönetici: Doç.Dr.Yavuz TAŞKESENLİGİL

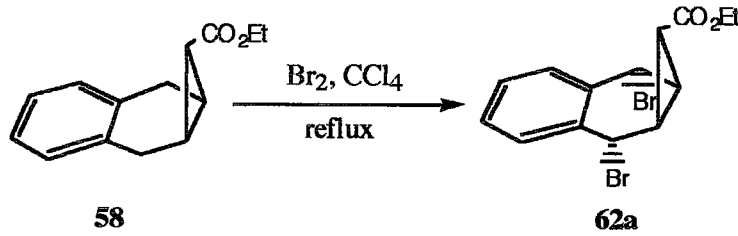
Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

Siklopropan halka sistemi içeren 3,4-benzobisiklo(4.1.0)hept-3-en (**25**) ve 7-karboetoksi türevi (**58**) sentezlenerek, yüksek sıcaklıkta moleküler bromla reaksiyonları incelendi. **25**'in karbon tetraklorürün reflux sıcaklığında bromla reaksiyonundan, beş ürün (**39**, **40**, **44**, **45**, **46**) izole edildi.



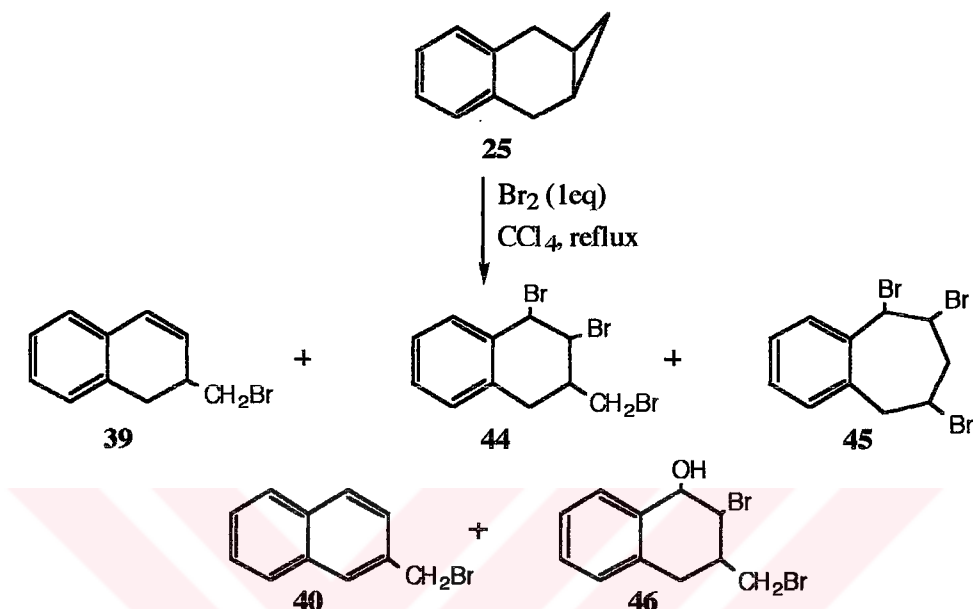
Bu reaksiyonda, bromlamanın serbest radikal mekanizması üzerinden yürüdüğü ve öncelikle oluşan benzilik mono-ve dibromürlerin (**36**, **37**) reaksiyon ortamında kararsız oldukları ve termodinamik olarak daha kararlı **39** ve **40** bileşiklerine düzenlendikleri ileri sürüldü. Bu dönüşümden bir siklopropilkarbinil-allilkarbinil radikal düzenlenmesinin sorumlu olduğu belirtildi. Diğer ürünlerin (**44**, **45** ve **46**) oluşum mekanizmaları, ayrıca tartışıldı. **25**'in aksine, 7-karboetoksi türevinin (**58**) brominasyonu halka açılmasına uğramadı. Aynı şartlarda yapılan bromlama reaksiyonundan, benzilik dibrom bileşiği (**62a**) tek ürün olarak elde edildi.



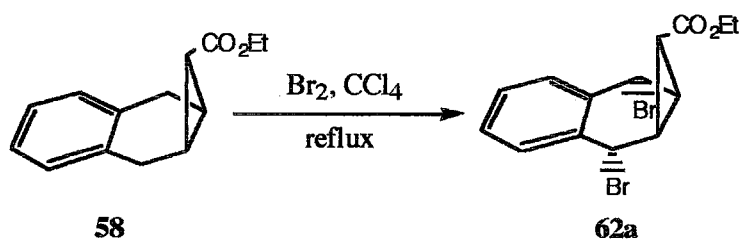
Her iki brom atomunun, siklopropan halkası ile anti konumda oldukları NOE-DiFF ölçümleriyle doğrulandı. Böylece, **58**'in yüksek sıcaklık brominasyonunun regio-ve stereospesifik olarak yürüdüğü ortaya konuldu.

SUMMARY

High-temperature bromination of 3,4-benzobicyclo(4.1.0.)hept-3-ene (**25**) and its 7-carboethoxy derivative (**58**) were studied. Bromination of (**25**) at refluxing carbon tetrachloride resulted in the formation of five ring-opening products (**39**, **40**, **44**, **45** and **46**) .



The formation of **39** and **40** has been discussed in terms of free radical mechanism. We assume that initially formed benzylic brominated products **36** and **37** readily rearrange to the corresponding thermodynamically more stable bromo compound **39** and **40** under the reaction conditions, respectively. it was suggested that a cyclopropylcarbiny-allylcarbiny radical rearrangement is responsible for this conversion. The formation mechanism of the other products (**44**, **45** and **46**) was also discussed. in contrast, bromination of 7-carboethoxy derivative of **25** (**58**) under the same reaction conditions formed benzylic dibromo compound **62a** instead of the ring opening products.



The anti orientation of the two bromine atoms with respect to the cyclopropane ring was confirmed by NOE- measurements. Furthermore, it has been concluded that high temperature bromination of **58** proceeds with remarkable regio- and stereospecificity.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi ve Araştırma Fon Saymanlığınca (Proje No. 1997/62) desteklenen bir araştırma projesi olup, Prof. Dr. Metin BALCI ve Doç. Dr. Yavuz TAŞKESENLİĞİL'in ortak yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir.

Başta, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Metin BALCI'ya, laboratuvar çalışmalarında ve tezin yazımında bana her türlü desteği sağlayan, yardımlarını gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. Yavuz TAŞKESENLİĞİL'e

Kütle spektrumları için Prof. Dr. W. ADAM'a (Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg-ALMANYA), moleküllerin NMR spektrumlarının alınmasında Arş. Gör. Cavit KAZAZ'a, IR spektrumları için de Arş. Gör. Mehmet YALÇIN ve Arş. Gör. Duygu EKİNCİ'ye

Tezin kontrolünde ve formüllerin çiziminde yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. A. Emin ÖZTÜRK ve Arş. Gör. Ferhan TÜMER'e, tüm hocalarıma, tezin yazılmasını büyük bir titizlikle gerçekleştiren Bahar-Orhan DUYMUŞ'a, bu süreç zarfında yardım ve desteğini gördüğüm Fatma COŞKUN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Demet DEMİRCİ

Ağustos 1998

İÇİNDEKİLER

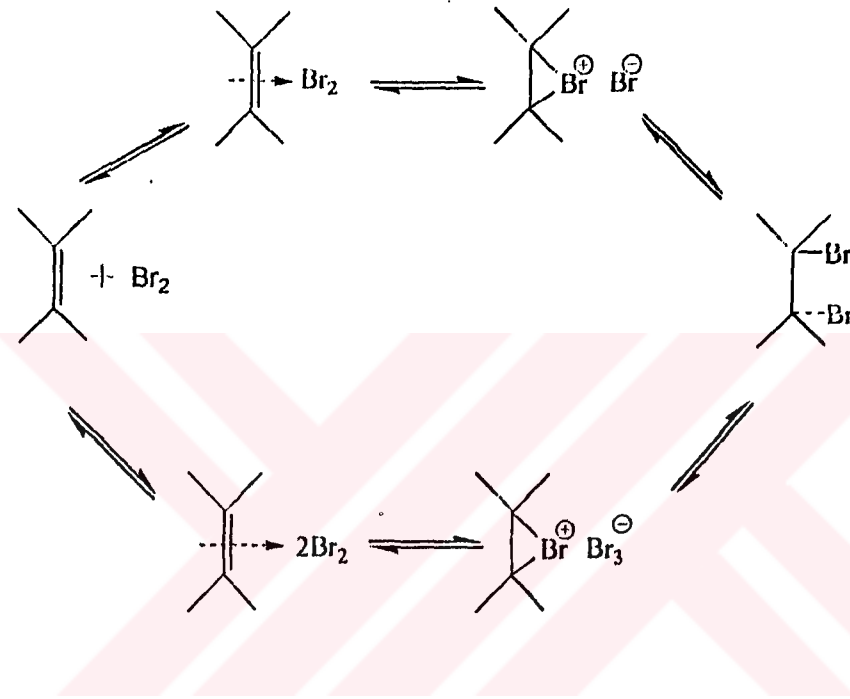
ÖZET.....	i
SUMMARY.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
1.GİRİŞ.....	1
2.MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	13
2.1. Benzonorkarenin (Benzobisiklo[4.1.0]hept-3-en) (25) Sentezi.....	13
2.1.1. 1,4-Dihidronaftalinin (27) Sentezi.....	13
2.1.2. 7,7-Dikloro-3,4-benzobisiklo[4.1.0]hept-3-en'in (28) Sentezi.....	13
2.1.3. 7,7-Dikloro-3,4-benzobisiklo[4.1.0]hept-3-en'in (28) İndirgenmesi	14
2.2. Benzonorkarenin (25) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu (1 ekivalent Br ₂ kullanılarak)	16
2.3. Benzonorkarenin (25) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu (2 ekivalent Br ₂ kullanılarak).....	40
2.4. Eto-Etil-3,4-benzobisiklo[4.1.0]hept-3-en-7-karboksilat 'ın (58) Sentezi.....	44
2.5. Eto-Etil-3,4-benzobisiklo[4.1.0]hept-3-en-7-karboksilat'ın (58) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu ..	46
3. DENEYSEL KISIM.....	50
3.1. Saflaştırma	50
3.2. Kromatografik Ayırmalar	50
3.3. Spektromlar	50
3.4. Deneyler	50
3.4.1. 1,4-Dihidronaftalinin (27) Sentezi.....	50
3.4.2. 7,7-Diklor-3,4-benzobisiklo[4.1.0]hept-3-en'in (28) Sentezi.....	51
3.4.3. 7,7-Diklor-3,4-benzobisiklo[4.1.0]hept-3-en'in (28) İndirgenmesi.....	51
3.4.4. Benzonorkaren'in (25) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu (1 ekivalent Br ₂ kullanılarak)	51
3.4.5. 2-Brommetil-1,2-Dihidronaftalinin (39) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu.....	57
3.4.6. 1,2-Dibrom-3-Brommetiltetrahidronaftalin'in (44) Potasyum tert-Bütoksit ile Reaksiyonu.....	57
3.4.7. 2-Brommetil-1,2-Dihidronaftalin'in (39) Potasyum tert-Bütoksit ile Reaksiyonu	58

3.4.8. 3,4,6-Tribrombenzosiklohepten'in (45) Metalik Sodyum ile Redüksiyonu.....	58
3.4.9. 3,4,6-Tribrom benzosiklohepten'in (45) Potasyum tert-Bütoksit ile Reaksiyonu.....	60
3.4.10. 2-Brom-3-brommetil-1-hidroksitetrahidronaftalin'in (46) Asetilklorür ile Reaksiyonu.....	61
3.4.11. Benzonkaren'in (25) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu (2 ekivalent Br ₂ kullanılarak)	62
3.4.12. İzomerik 2-brom-3-brommetil-1-hidroksi tetrahidronaftalin'in (46a) Asetil klorür ile Reaksiyonu.	63
3.4.13. <i>trans</i> -Etil-3,4-benzobisiklo[4.1.0]hept-3-en-7-karboksilat'ın (58) Sentezi	64
3.4.14. <i>trans</i> -Etil-3,4-Benzobisiklo[4.1.0]hept-3-en-7-karboksilat'ın (58) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu.	65
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	67
5. KAYNAKLAR.....	70



1. GİRİŞ

Bromun olefinlere elektrofilik katılması, çok iyi bilinen bir reaksiyon olmasına rağmen, bromlama mekanizması ve katılma esnasında oluşan ara ürünün yapısı hala tartışma konusudur¹. Basit olefinler için kabul edilen genel mekanizma Şema 1.1’de gösterilmiştir.

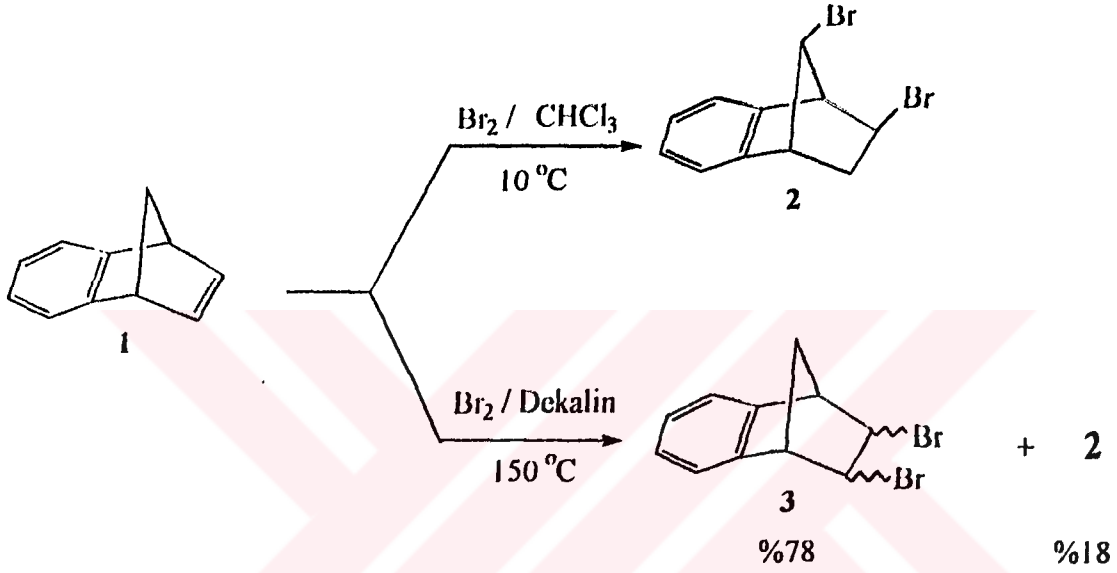


Şema 1.1

Bu mekanizmaya göre; önce brom ve olefin arasında bir yük transfer kompleksi oluşur². Bu yük transfer kompleksi daha sonra bozularak siklik-bromonyum iyonuna dönüşür. Bu iyonun karşıt anyonu, çözicünün protik veya aprotik oluşuna bağlı olarak bromür (Br^-) veya tribromür (Br_3^-) kabul edilmiştir. Bu iyon çiftleri, trans katılma ürünlerine dönüşebileceği gibi, yeniden serbest brom ve yük transfer kompleksine de dönüşebilir (Şema 1.1).

Bromlama reaksiyonlarında, siklik-üç üyeli bromonyum iyonunun oluşumuna dair en destekleyici delil, adamantilidenadamantanın bromlanması esnasında oluşan bromonyum-tribromür tuzunun izole edilmesidir³. Oldukça kararlı olan bu tuzun yapısı X-ray analizi ile aydınlatılmıştır. Böylece ilk kez üç-üyeli bromonyum iyonunun varlığı ortaya konulmuştur³.

Yukarıda da belirtildiği gibi, konjuge olmayan olefinlerin bromlanması reaksiyonlarında, ara ürün olarak brominyum iyonları oluşur. Bu reaktif ara ürünler, daha sonra anti katılma ürünleri oluşturur⁴. Bununla beraber, doymamış bisiklik sistemlerin brominasyonu, molekülde iskelet düzenlenmesine yol açar. Örneğin, benzonorbornadiene (1) bromun elektrofilik katılması, kantitatif verimle düzenlenme ürünü 2'yi oluşturur⁵. Bu bileşik (2) Wagner-Meerwein düzenlenmesi sonucu oluşur.



Doymamış bisiklik sistemlerin brominasyon reaksiyonlarında, reaksiyon sıcaklığının ürün dağılımı üzerine önemli etkisinin olduğu, Balci ve grubu tarafından ortaya konulmuştur⁶. Oda sıcaklığı veya daha düşük sıcaklıklarda yapılan brominasyon reaksiyonları, alkil ve aril göçü eşliğinde Wagner-Meerwein düzenlenme ürünleri verirken, bu hidrokarbonların yüksek sıcaklıklardaki ($80-150^\circ\text{C}$) brominasyon reaksiyonları kısmen veya tamamen iskelet düzenlenmesinin olmadığı ürünlerin oluşumu ile sonuçlanmaktadır⁶. Benzonorbornadienin (1) 150°C 'de dekalinde brominasyonunun, % 78 oranında düzenlenme olmaksızın normal katılma ürünlerini (3) vermesi, buna en güzel örneği teşkil etmektedir^{5d}. Bu da gösteriyor ki, yüksek sıcaklık brominasyonu, iskelet düzenlenmesini önlemektedir.

Benzonorbornadienin (1) brominasyonunda, yüksek sıcaklıkta normal katılma ürünlerinin yüksek oranda (% 78) oluşması, bromlama reaksiyonunun yüksek sıcaklıklarda serbest radikal mekanizması üzerinden yürüdüğünü göstermektedir. Zira, radikal ara ürünlerinin düzenlenmeye eğilimleri çok daha azdır. Gerçekten benzonorbornadienin (1) yüksek sıcaklık brominasyonu, bir serbest radikal inhibitörü olan 2,4,6-tri-tert-

butilfenol varlığında yapıldığında, normal katılma ürünleri (3) oluşmaksızın, tamamen düzenlenme ürününün (2) oluşması, yüksek sıcaklıkta bromlama reaksiyonunun serbest radikal mekanizması üzerinden yürüdüğünü açıkça göstermektedir^{5d}. Yüksek sıcaklıkta, bromlama reaksiyonu serbest radikal mekanizması üzerinden yürüdüğü halde, düşük oranlarda da olsa düzenlenme ürünlerinin oluşması radikalik ve iyonik reaksiyonların yarış halinde olduğunu göstermektedir.

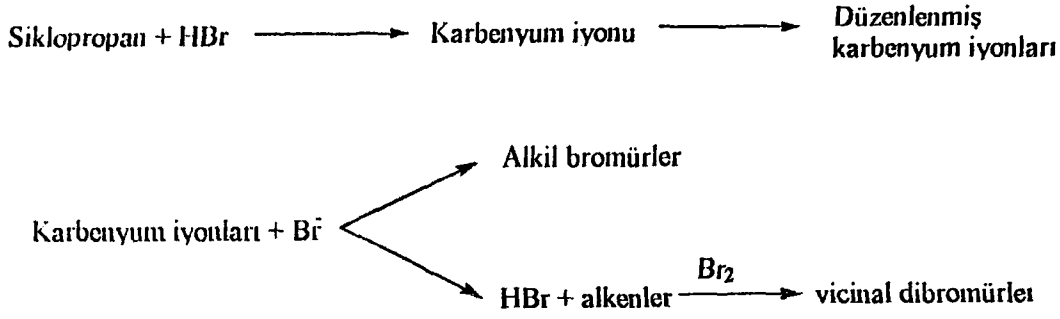
Siklopropan ve moleküler brom, $AlCl_3$ gibi bir Lewis asidi katalizörü olmaksızın, karanlıkta (iyonik şartlarda) reaksiyon vermezler⁷. Bununla beraber, metilsiklopropan ve etilsiklopropan çok yavaş reaksiyon verir (Oda sıcaklığında 3 gün) ve sırasıyla 7 ve 12 ürün oluşur⁸. Bu reaksiyonlarda, daha büyük oranda tribromürler oluşurken, 1,3-dibromalkanlar en az oranda oluşurlar⁸. Belki de daha şaşırtıcı olanı, büyük oranda 2,3-dibrom butanlar (metilsiklopropan'dan) ve 2,3-dibrom pentanların (etilsiklopropan'dan) oluşumudur ki; bu ürünlerin oluşumu için uygun bir mekanizma ileri sürülememiştir⁹.

Bir olefin, polar olmayan bir çözücüde (CH_2Cl_2 , CCl_4 vb.) HBr ve Br_2 karışımı ile etkileştiğinde zaman sadece Br_2 ile reaksiyon verir. Aynı reaktifler karışımı ile (HBr ve Br_2), bir siklopropan bileşiği hızlı bir şekilde HBr ile reaksiyon verir⁸.

Siklopropan bileşiklerinin HBr ile reaksiyonları oldukça karmaşık olup, ara ürün olarak oluşan karbonyum iyonları, bromür iyonları ile etkileşerek alkil bromürlere, bir proton kaybederek de bir olefine dönüşür. Olefin, HBr ile yeniden etkileşir veya kondenzasyona uğrar¹⁰.

HBr ve Br_2 karışımı kullanılarak, siklopropan- HBr sisteminin reaksiyonu, kolaylıkla ve detaylı bir şekilde anlaşılır. Çünkü, Br_2 olefinleri kararlı dibromürlere dönüştürür. Bu şekilde yapılan incelemelerden, monobromürler ve dibromürler ürün olarak elde edilmiş, ancak tribromürler gözlenmemiştir⁸.

Monobromürlerin, siklopropan halkasının Markownikoff-tipi bir açılma sonucunda oluştuğu tahmin edilmektedir. Bu reaksiyona, düzenlenme ürünleri de eşlik eder. Dibromürlerin hepsi vicinal olup moleküler bromun, karbonyum iyonlarının proton kaybetmesi sonucu oluşan olefinlere katılması ile oluştuğu kabul edilir⁸ (Şema 1.2).



Şema 1.2

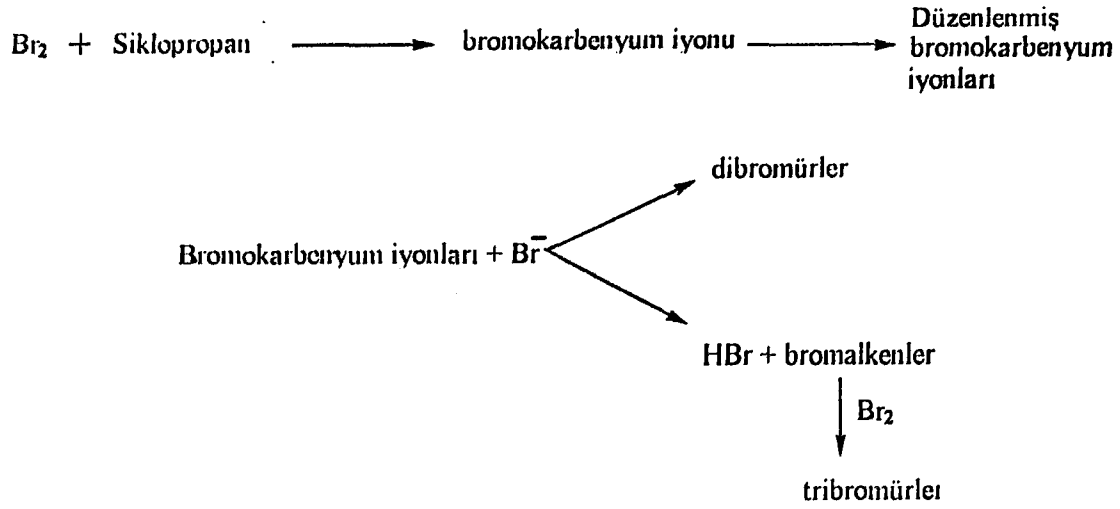
Bromun siklopropan bileşikleri ile iyonik şartlardaki (karanlıkta) reaksiyonundan iyi bir netice, ancak HBr'nin etkili bir şekilde ortamdan uzaklaştırılması ile mümkündür. Monoalkil-, 1,2-dialkil-, ve 1,2,3-trialkilsiklopropanlar, metilen klorür içerisinde N-bromsüksinimid (NBS) (HBr yok edici sistem olarak) kullanılarak yapılabilir⁸. Bu sistemde, HBr hızlı bir şekilde yok olur. Çünkü NBS, metilen klorür içerisinde orta derecede çözünür (0.25 M) ve HBr ile hızlı bir şekilde ve dönüşümsüz olarak reaksiyon verir.



İncelenenler sonucu, siklopropan bileşiklerinin metilen klorür içerisinde, Br₂-NBS karışımı kullanılarak karanlıkta yapılan reaksiyonlarından, başlıca dibromürler ve tribromürlerin oluştuğu gözlenmiştir. Monobromürler ve HBr'nin atağı ile oluşan dibromürler (vicinal) ise oluşmaz.

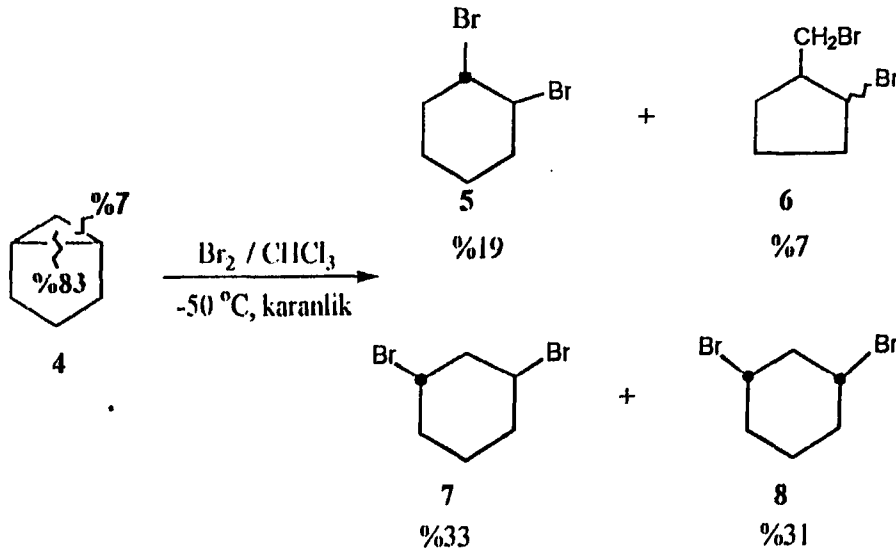
Siklopropan bileşiklerinin elektrofilik brominasyonunda, ilk basamak, Markownikoff tipi bir halka açılması sonucu bromokarbenyum iyonunun oluşumudur. Daha sonra, ara ürün olarak oluşan bromokarbenyum iyonunda yeniden düzenlenmeler, proton kaybı ve dibromürleri oluşturmak üzere bromür iyonu ile birleşme, yarışmalı şekilde devam eder⁸ (Şema 1.3).

Böylece, bir siklopropan bileşiği + Br₂ reaksiyon karışımı, kompleks bir sistem olarak tanımlanabilir. Çünkü, halka açılması iki farklı yolla meydana gelir. Bromla olan yavaş bir reaksiyon di- ve tri-bromlanmış ürünler ve HBr'nin bir setine götürürken, HBr'nin hızlı bir reaksiyonu monobromlu bileşikler ve dibromlanmış ürünlerin (vicinal dibromürler) diğer bir setine götürür.



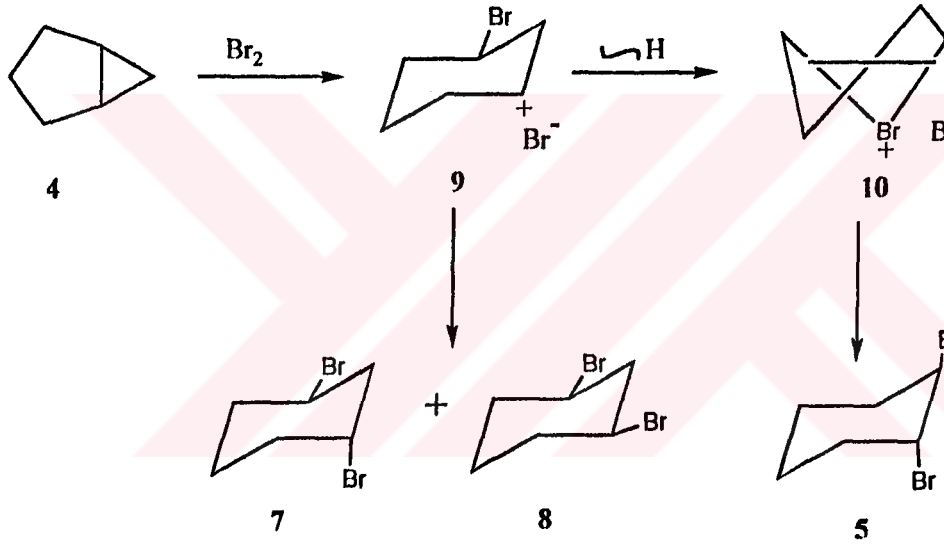
Şema 1.3

İstisnasız, siklopropan bileşiklerinde süstitüe olmayan bir metilen grubu varsa, tüm ürünlerde bromla olan ilk atak bu en az süstitüe pozisyonda olur ve böylece ürün molekülleri bir BrCH_2 - grubuna sahip olurlar. İlk atak sonucunda en kararlı 1-bromo-3-kasyon ara ürünü oluşur. Sonraki olaylar, BrCH_2 - grubu etkilenmeksizin, kasyon tarafında meydana gelir. Böylece, bu ardışık reaksiyonlarda yavaş basamak, bir Markownikoff-tipi halka açılması olarak tarif edilebilir.



Bisiklo[2.1.0]pentan¹¹ ve bisiklo[3.1.0]heksan¹² (4) gibi gerilimli siklopropan halka sistemini içeren bisiklik yapılarda, Markownikoff-tipi bir halka açılmasının olmadığı gözlenmiştir. Burada, baskın faktörün gerilimden kurtulma olduğu, şeklinde yorumlanmıştır⁸.

Bisiklo[3.1.0]heksanın (4), -50 °C'de, karanlıkta bromlanmasıyla başlıca dört ürün elde edilmiştir¹². Üç ana ürün (5, 7 ve 8) altı-üyeli halkaya sahip olduğundan, bunların oluşumu daha fazla sübstitüe internal bağın açılmasıyla olur. Siklopentan halkası içeren ve az miktarda oluşan 6 (% 7) ürünü ise, daha az sübstitüe metilen karbonuna bromun ilk atağı sonucu oluşur. Cis-ve trans-1,3-dibromsikloheksanlar (8 ve 7) ve trans-1,2-dibromsikloheksanın (5) oluşumu için aşağıda gösterilen mekanizma ileri sürülmüştür¹².



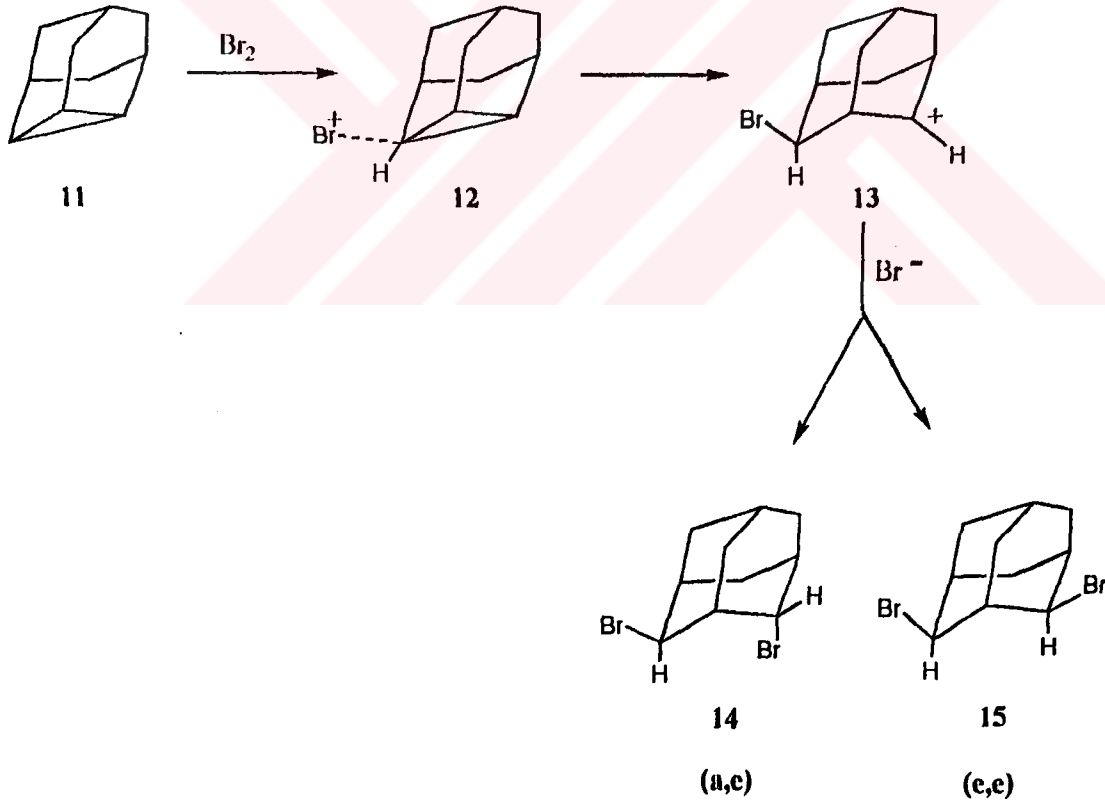
Bu mekanizmaya göre, bromun siklopropanın daha fazla sübstitüe bağına elektrofilik saldırısı ile, Şema 1.3'dekine benzer şekilde bir bromokarbenyum iyonu-bromür çifti (9) oluşur. Bromokarbenyum iyonuna, bromür iyonunun (Br^-) aksiyal ve ekvatoryal konumlardan bağlanması cis-ve trans-1,3-dibromsikloheksanları (8 ve 7) verir. Bromokarbenyum iyonunda (9) bir hidrit kayması sonucu oluşan siklik bromonyum iyonuna (10), bromür iyonunun, anti yönden saldırısı ile trans-1,2-dibromsikloheksan (5) oluşur.

Siklopropan halkasına tek bir alkil sübstitüentinin bağlı olması, bu tür bileşiklerin bromla iyonik reaksiyonlarını (karanlıkta yapılan) hızlandırır⁸. Bu durum, primer bir karbenyum iyonundan ziyade, daha kararlı sekonder bir bromokarbenyum iyonunun oluşumu ile uyum içerisindedir. Halkaya daha fazla alkil

grubunun bağılı olması, reaktivitenin daha da artmasına yol açar. *Gem*-dialkilsiklopropanlarda artan reaktivite, daha kararlı tersiyer bromokarbonyum iyonunun oluşumuna atfedilir⁸.

Bisiklo [3.1.0] hekzan (4) gibi gerilimli sistemler, bromla iyonik şartlarda çok daha hızlı reaksiyon verirler¹². Bu bileşik (4), -30 - (-50) °C arasında 5 dakikadan daha az bir sürede, tamamen reaksiyona girer. Dehidroadamantan, -78 °C'de bile hızlı bir şekilde bromla reaksiyon verir.

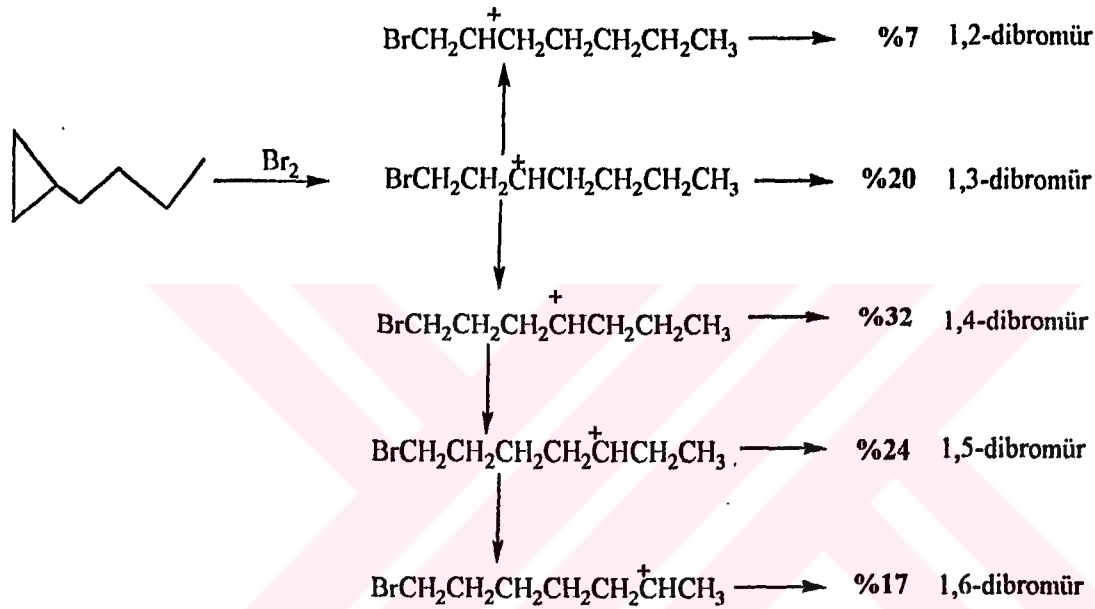
Siklopropan bileşiklerinde halka açılması sürecinin stereokimyasını incelemek için, bir 1,2,3-trisüstitüe siklopropan bileşiğinin kullanılması gerektiği bildirilmiştir⁸. 1,2,3-Trimetilsiklopropanların bu iş için uygun substratlar olmadığı¹³, bromla hızlı bir şekilde reaksiyon verdiği ve sadece iki ürün oluştuğu için 2,4-dehidroadamantanın (11) bu iş için uygun olduğu ileri sürülmüştür⁸. Dehidroadamantanın karanlıkta bromla reaksiyonunun, sadece 2,4-dibromadamanantınlar (14 ve 15) oluşur. [(a,e)-(%59) ve (e,e)-(%41)]



Ürünler arasında, (a,a)-dibromür olmadığından, dehidroadamantan bromun ilk atağı, ekvatoryal konumdan olur ve halka açılması ilk kademedeki konfigürasyon inversiyonuyla sonuçlanır. İkinci basamakta, ara ürün

olarak oluşan 1-bromo-3-karbenyum iyonuna, bromür iyonu aksiyal ve ekvatoryal konumlarından bağlanarak 14 ve 15 ürünlerini oluşturur.

Siklopropan bileşiklerinin karanlık brominasyonlarının diğer bir yönü, bu reaksiyonlarda düzenlenmeler sonucu çeşitli ürünlerin oluşmasıdır. Bu tür düzenlenmelere iyi bir örnek, n-butilsiklopropan'ın bromlanmasıdır⁸. Bu reaksiyonda, 1,1- ve 1,7-dibromürler hariç, bütün 1, α -dibromheptanlar oluşur. 1,4-ve 1,5-dibromürlerin verimleri 1,3- ve 1,6-dibromürlerinkinden daha büyüktür (Şema 1.4).



Şema 1.4

Bu reaksiyonda dikkat çeken bir nokta, en kararlı karbenyum iyonu olan 1,2-bromokarbenyum iyonundan beklenen dibromürün en düşük verimle elde edilmesidir. Katyonik kısım bromokarbenyum iyonunda, brom süstituentinden uzağa hareket eder. Bu durum, serbest karbenyum iyonlarının karakteristik davranışdır¹⁴.

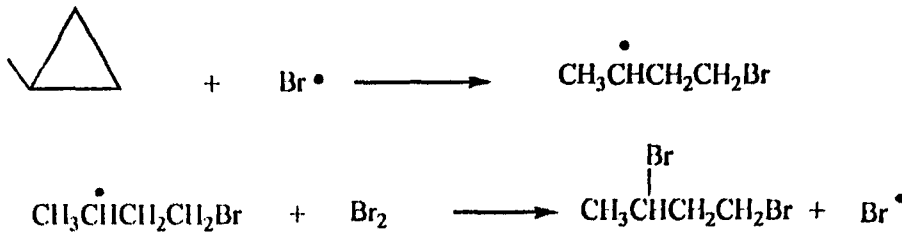
Siklopropan bileşiklerinin karanlık brominasyonunda diğer önemli bir nokta, tribromürlerin oluşumudur. Oda sıcaklığında, tribromürler %50-60 verimlerle ana ürün iken, düşük sıcaklıklarda (-78 °C) tribromürlerin verimi % 10-15 civarındadır⁸.

Metilsiklopropanın, Br_2 -NBS karışımı ile reaksiyonunda oluşan tribromürler, $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ ve $\text{CH}_3\text{CHBrCHBrCH}_2\text{Br}$ (cylthro ve threo)'dir. Bu ürünlerin, brom-alkenler, 1-brom-2-buten ve 4-brom-1-buten'e Br_2 katılması sonucu oluştuğu şeklinde, kolayca açıklanır⁸. Alkenler (1-brom-2-buten ve 4-brom-1-buten), ara ürün olarak oluşan 1-bromo-2- ve 3-butil kationlarından bir proton kaybıyla oluşur. Bu kasyonlardan yakınındaki bir bromür iyonuna bir proton transferi, bromalkenleri ve HBr 'ü verir ve bu eliminasyon reaksiyonları, dibromürleri oluşturmak üzere iyon çiftinin birleşmesiyle yansır. Muhtemelen eliminasyon için gerekli aktivasyon enerjisi (E_a), iyon çiftinin dibromürleri vermek üzere birleşmesinden daha büyüktür. Bu durum tribromürlerin verimine, sıcaklığın etkisini izah etmektedir.

Siklopropan bileşiklerinin iyonik şartlardaki brominasyon reaksiyonları, oldukça kompleks ve çok sayıda ürün oluşmasına rağmen, radikalik şartlardaki brominasyon reaksiyonları daha basit bir yol izler.

Alkilsiklopropanların fotobrominasyonu (ışık varlığında bromlama), -78°C 'de bile hızlı ve temiz reaksiyonlar olup, yalnızca 1,3-dibromürler oluşturur¹⁵. Bu reaksiyonlarda, bromun katılması, en az ve en fazla sübstitüe karbon atomlarına olur (Markownikoff-tipi katılma).

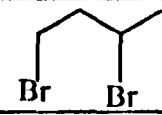
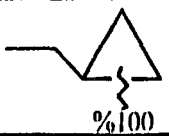
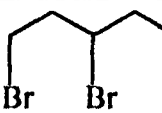
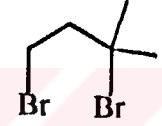
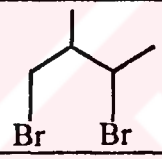
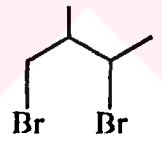
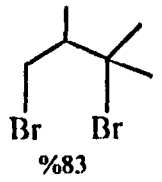
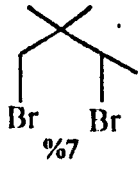
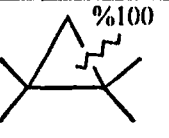
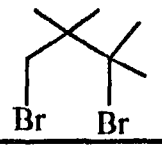
Fotobrominasyon reaksiyonları için ileri sürülen mekanizma, metilsiklopropanın model bileşik olarak kullanılması ile gösterilmiştir¹⁵. Bromun metilen karbonuna ataklığı sonucu, en kararlı 1-bromo-3-alkil radikali oluşur. Oluşan radikal ara ürününün moleküler bromdan brom abstrakte etmesiyle, 1,3-dibromalkan ve yeni bir brom radikali oluşur. Böylece reaksiyon zincirleme devam eder.



İyonik reaksiyonlarda olduğu gibi, serbest radikal reaksiyonlarında da ilk basamakta, reaksiyonun olduğu kısımda, konfigürasyon inversiyonunun olduğu ve reaksiyon hızlarının alkil grubu sayısının artışına paralel olarak

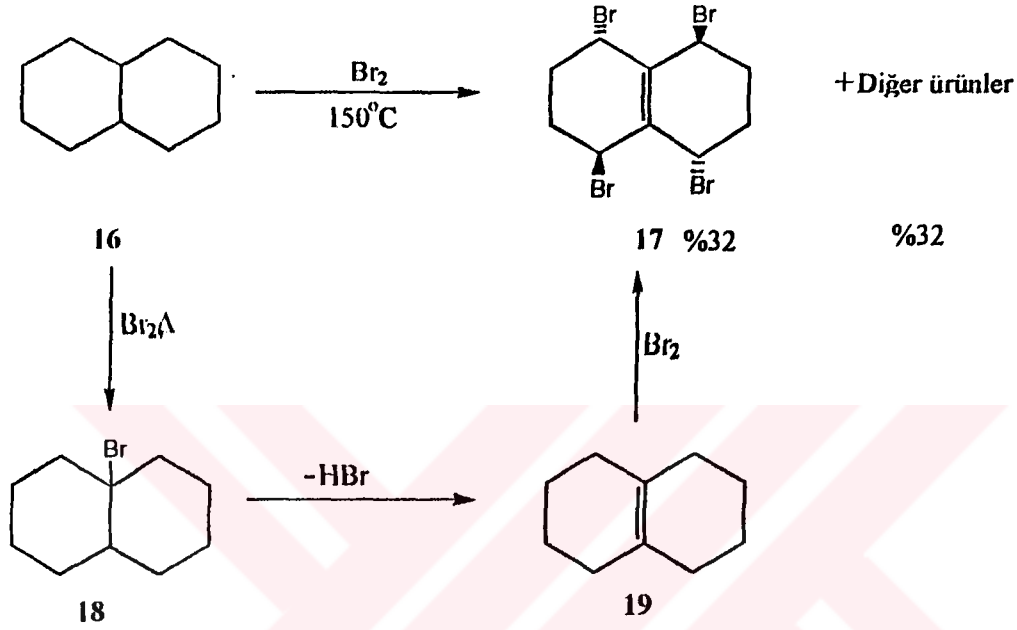
arttığı gösterilmiştir¹⁵. Bazı alkilsiklopropanların fotobrominasyonu ve elde edilen ürünler, Tablo 1.1'de verilmiştir¹⁵.

Tablo 1.1. Bazı Alkilsiklopropanların Fotobrominasyon Ürünlerinin Özeti

Bileşik	Sıcaklık (°C)	Zaman (dak)	% Verim	Ürün (ler)	
	-78	8	100		
	0	2	100		
	-78	5			
	-78	10	98-100		%50 erythro %50 threo
	-78	10	99		%50 erythro %50 threo
	-78	5			
	-78	3	100		

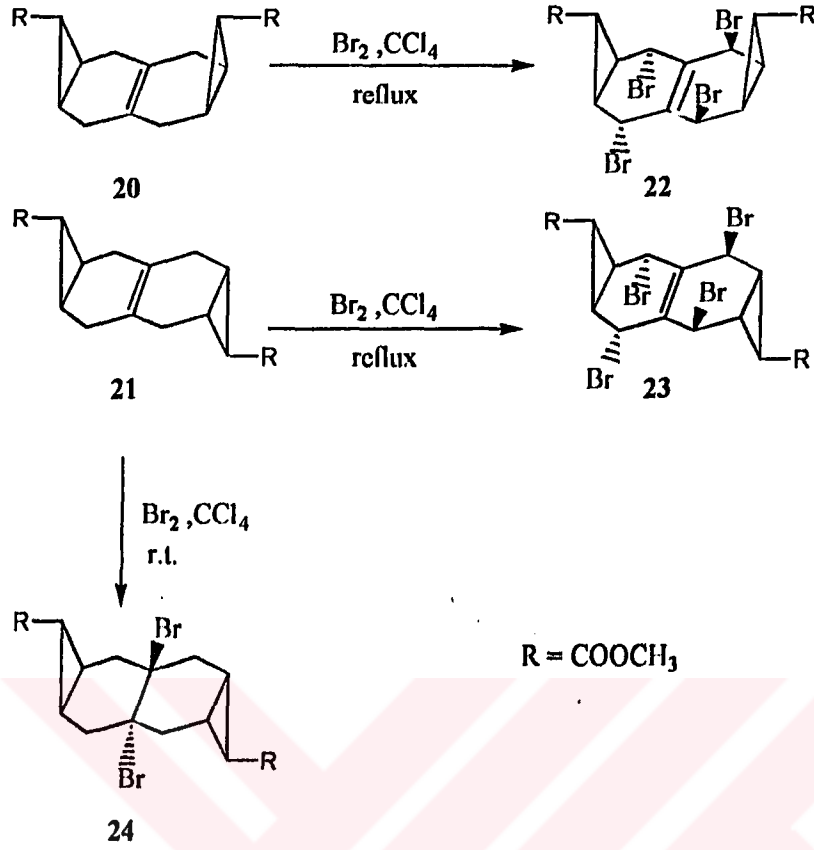
Çözücü : CH₂Cl₂

Doymuş bir bisiklik hidrokarbon olan dekalin (16) (% 62 cis -ve % 38 trans-izomer karışımı) herhangi bir fonksiyonel grup içermeyişi halde, yüksek sıcaklıkta (150°C) bromlandığında, mutlak beş diastereomerik tetrabromoketalinlerden sadece 17 izomeri, oldukça yüksek bir verimle elde edilmiştir^{54, 55, 16} . Ayrıca, bu reaksiyonda yüksek derecede regio-ve stereospesifiklik gözlenmiştir.

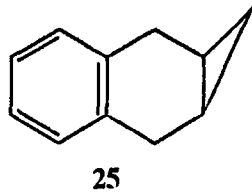


Tetrabromoketalin 17' nin oluşumu, ancak oktalinin (19) alilik pozisyonlarının bromlanması ile mümkün olur. Bu nedenle, bu bileşiğin (19), reaksiyon ortamında dekalinin (16), serbest radikal brominasyonu ve müteakiben HBr' denime etmesi sonucu oluştuğu ileri sürülmüştür^{55, 16} . Mekanizmanın bu şekilde olduğu, oktalinin (19) bağımsız bir dencyle, aynı reaksiyon şartlarında tetrabrom türevine (17) dönüştürülmesi ile, ayrıca gösterilmiştir^{55, 16} .

Dekalinin (16) yüksek sıcaklık brominasyonunda gözlenen yüksek derecede stereospesifiklik, *syn*- ve *anti*-oktalin türevleri 20 ve 21'de de gözlenmiştir. Bu bileşiklerin (20 ve 21) , karbontetraklorürün kaynama sıcaklığındaki brominasyonundan, yalnızca diastereomerik tetrabromürler 22 ve 23 yüksek verimlerle elde edilmiştir^{16, 17} . Bu bileşiklerde (20 ve 21) , siklopropan halkası olmasına rağmen, bu gerilimli halka bromdan etkilenmemiş ve bromlama regioselktif olarak alilik pozisyonlarda meydana gelmiştir. Yüksek sıcaklıkta yapılan reaksiyonun aksine, *anti*-oktalin türevinin (21) oda sıcaklığındaki brominasyonundan, normal katılma ürünü 24, tek ürün olarak elde edilmiştir.



Bu durumda hem benzilik bir sistem, hemde siklopropan halkası içeren benzobisiklo[4.1.0]hepten'in (benzonorkaren) (25) yüksek sıcaklık brominasyonu, mekanistik açıdan önem kazanmaktadır.

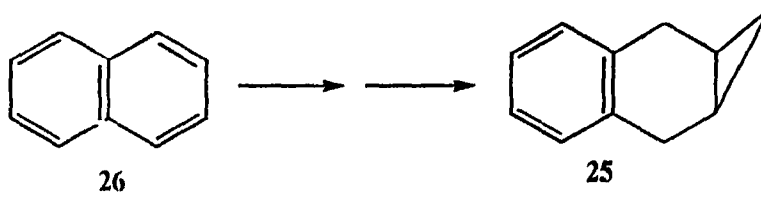


Bu nedenle bu çalışmanın amacı, bu bileşiği (25) sentezlemek ve yüksek sıcaklıklarda, moleküler bromla olan reaksiyonlarını incelemektir. Böylece, oktalın (19) ve türevlerinde (20, 21) gözlenen regio-ve stereospesifikliğin bu bileşikte de (25) olup olmayacağı açığa çıkarılmış olunacaktır.

2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

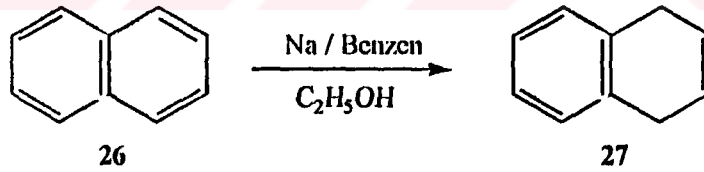
2.1. Benzonorkarenin (Benzobisiklo[4.1.0]hept-3-en) (25) Sentezi

Yüksek sıcaklık brominasyonu incelenecek olan benzonorkaren bileşiğinin (25) sentezi, literatürde, Simmon-Smith¹⁸ metilasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada farklı bir yol izlendi. Bu bileşiğin (25) sentezi, naftalinden (26) çıkılarak, kolayca, bir kaç kademede gerçekleştirildi.



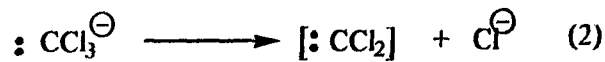
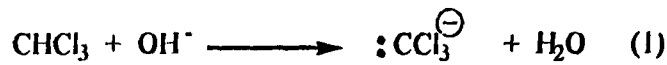
2.1.1. 1,4-Dihidronaftalinin (27) Sentezi¹⁹

Naftalin Birch reduksiyonuna tabi tutularak 1,4-dihidronaftaline indirildi. Bunun için naftalin, metalik sodyum ile benzen içerisinde reaksiyona sokuldu. Karışma mutlak etanol ilavesi ve work-up işleminden sonra 1,4-dihidronaftalin (27) ¹⁹% 90 verimle elde edildi.



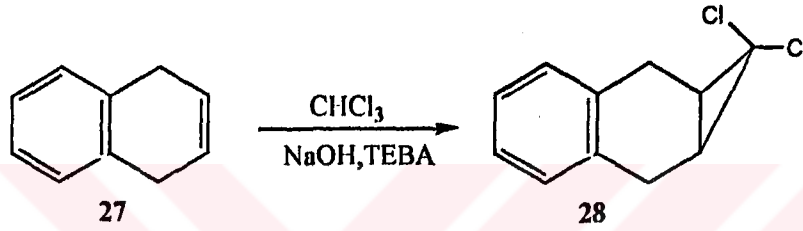
2.1.2. 7,7-Dikloro-3,4-benzobisiklo[4.1.0]hept-3-en'in (28) Sentezi²⁰

Sulu ortamda, diklorokarbon eldesi yaklaşık otuz yıldır bilinen bir reaksiyondur²¹. Bu reaksiyon iki kademede gerçekleşir:



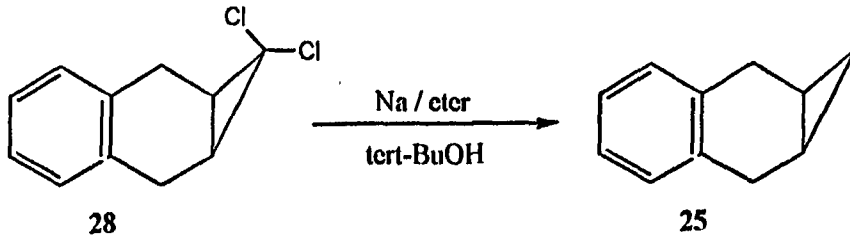
α -Eliminasyonu ile oluşan : CCl_3^- anyonu (1), faz transfer katalizörleri olarak bilinen kuvaterner amonyum iyonları aracılığı ile sulu fazdan organik faza geçmekte ve burada klorür iyonu elimine ederek diklorokarbene dönüşmektedir (2). Oluşan karben, hemen çift bağa katılmaktadır.

1,4-Dihidronaftalin (27), benziltriethylamonyumklorür (TEBA) varlığında, % 50' lik NaOH ve kloroformdan 40 °C' de oluşturulan, diklorokarbene reaksiyona sokuldu. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Work-up işleminden sonra, reaksiyona girmeyen 1,4-dihidronaftalin (27) ve karben katılma ürünü (28)²¹ destilasyonla birbirinden ayrıldı.



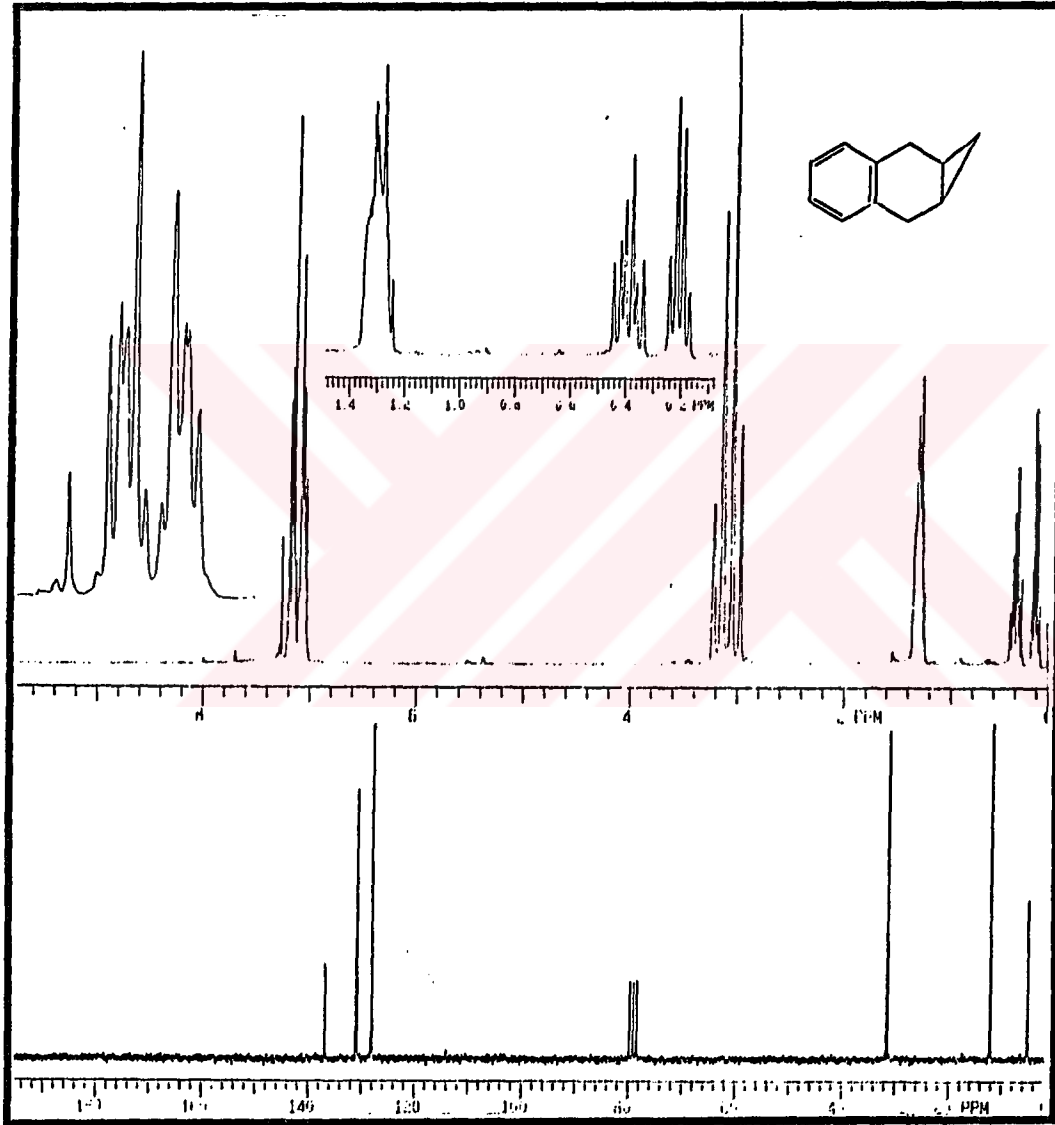
2.1.3. 7,7-Dikloro-3,4-benzobisido[4.1.0]hept-3-en'in (28) İndirgenmesi²²

Diklorokarben katılma ürünü (28), eter içerisinde metalik sodyum ile etkileştirilerek klorlar indirgenildi. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra, arzu edilen ürün (25)¹⁸, yüksek bir verimle elde edildi (% 93).



Benzonorkarenin (25) ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 2.1'de görülmektedir. ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 2.1) molekülün yapısına uygun olarak, aromatik ve alifatik bölgede sinyaller gözlenmektedir. Aromatik protonlar $\delta=7.19$ -7.04 ppm arasında bir AA'BB' sistemi vermiştir. Benziklik protonlar, farklı kimyasal çevrelerde bulunduklarından, $\delta=3.21$ -2.97 ppm arasında bir AB sistemi oluşturmuşlardır. AB sisteminin her iki tarafında dublet olarak gözlenmektedir. Bu durum, benziklik protonlarla köprübaşı protonları arasında herhangi bir

etkileşiminin olmadığını göstermektedir. Köprübaşı protonları siklopropan uç protonları ile aynı aynı etkileşerek $\delta=1.31$ ppm'de multipler olarak rezonans olurken, siklopropan uç protonlarının rezonans sinyalleri beklendiği gibi oldukça yukarı alanda, $\delta=0.40$ ve 0.21 ppm'de görülmektedir. Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu oldukça karakteristik olup, gözlenen 6 sinyal simetrik yapı ile uyum içerisindedir. $\delta=136.86$ ppm'deki sinyal kuvartermer aromatik karbon atomlarına aittir. Bilindiği gibi, kuvartermer karbonların rölaksasyon süreleri uzun olup, pik



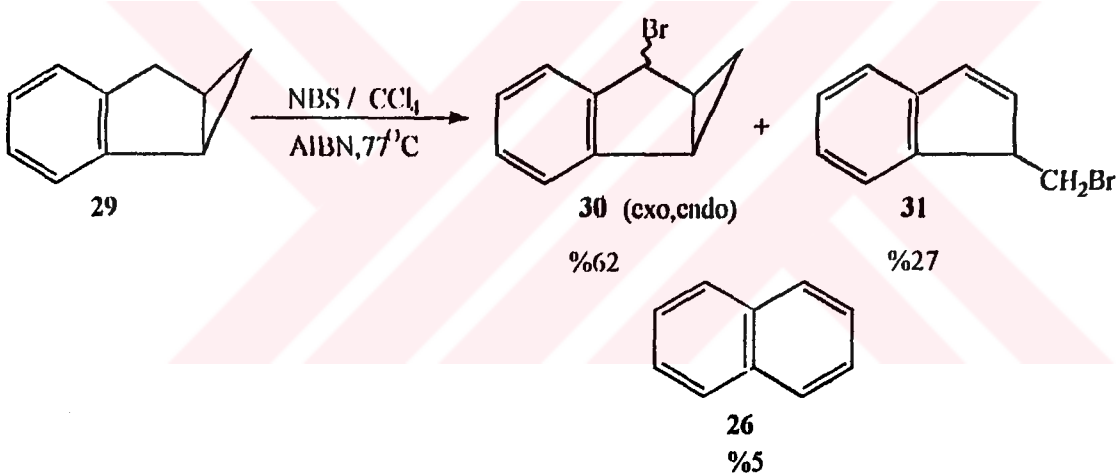
Şekil 2.1. Benzonorkarenin (25) 200 MHz ^1H - ve 50 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

boylan kısa olur. Bu nedenle, bu tür karbonlara ait sinyaller spektrumunda kolayca tanınır. $\delta=130.92$ ve 128.08 ppm'de gözlenen iki sinyal ise diğer tersiyer aromatik karbonlara aittir. sp^3 -bölgesinde gözlenen 3 sinyal, benzilik ve köprübaşı karbonları ile siklopropan uç karbonuna ait olup, bu karbonlara ait rezonanslar sırasıyla $\delta=31.44$, 12.07 ve 5.07 ppm'de görülmektedir.

2.2. Benzonorkarenin (25) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu (1 ekvivalent Br_2 kullanılarak)

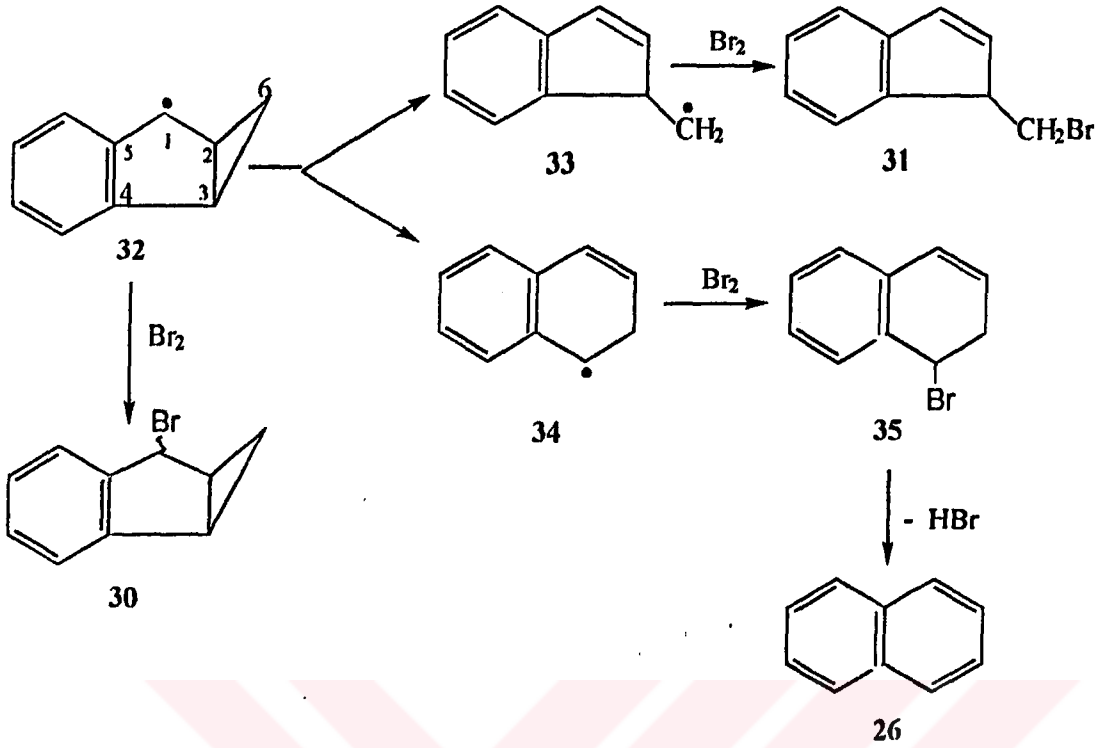
Friedrich ve grubu²³ tarafından benzo[bisiklo[3.1.0]heksen ve benzo[bisiklo[4.1.0]hepten sistemlerinde siklopropil karbinil- allilkarbinil düzenlenimleri detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Sikloprop[2,3]inden (29), N-bromsüksinimid (NBS) ile serbest radikal brominasyonuna maruz bırakıldığında, *exo*- ve *endo*-1-bromsikloprop[2,3]indenlere (30) ilaveten (% 62), bir düzenlenme ürünü (31) ve naftalin elde edilmiştir.



Tüm bu ürünlerin, reaksiyon şartlarında kararlı oldukları ve serbest radikal reaksiyonlarının direkt ürünleri oldukları belirtilmiştir.

Exo- ve *endo*-bromürlerin (30), ilk basamakta oluşan siklopropilkarbinil radikal ara ürünü (32) üzerinden oluştuğu şeklinde açıklanmıştır. % 27 verimle oluşan brometülinlerinin (31) ise, halka açılmış homoallil radikal ara ürününün (33) brom ile etkileşmesi sonucu oluşabileceği ileri sürülmüştür. Naftalinin oluşumu ise, benzilik homoallil radikal 34' ün bromla reaksiyonundan oluşan, 1-brom-1,2-dihidronaftalinin (35) hızlı bir şekilde HBr elimine etmesi ile izah edilmiştir.

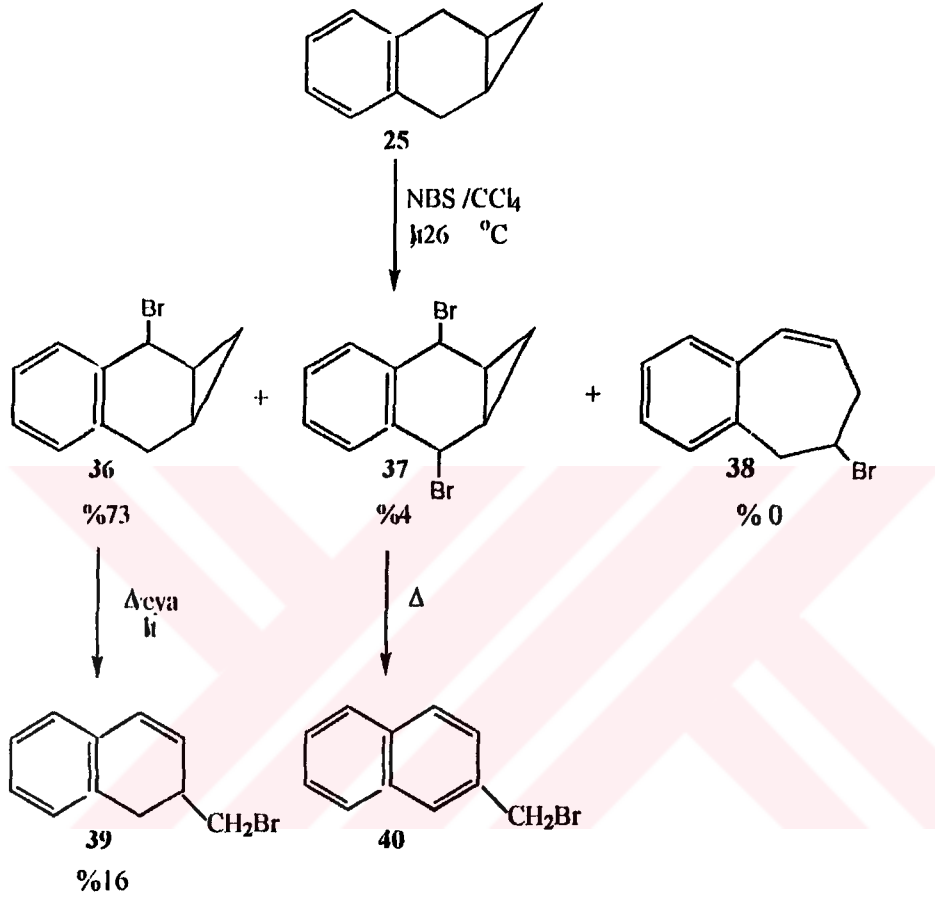


Bu reaksiyonda dikkat çeken bir nokta, brommetilindenin (31), naftalinden 5 kat daha fazla miktarda oluşmasıdır. Bu, homoallil radikal 33'ün daha fazla oranda oluştuğunu göstermektedir. Diğer bir ifadeyle, bu sistemde, siklopropilkarbinil-allylkarbinil radikal düzenlenmesi, kararlı benzilik bir radikal (34) oluşumundan ziyade, 2,6-bağının parçalanmasıyla daha az kararlı primer bir radikalin (33) oluşumu lehine olmuştur. Bu durum, 3-posizyonundaki fenil grubunun rezonansla elektron vermesinden ziyade, indüktif olarak elektron çekme etkisine bağlanmıştır.

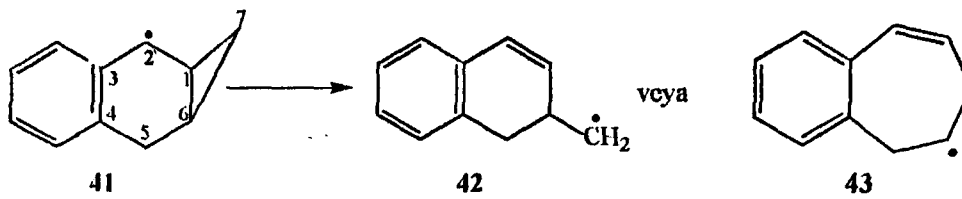
Gerçekten bu düzenlenmede etkin faktör fenil grubunun indüktif etkisi ise, bu durum, fenil grubu ile 3-nolu karbon arasına bir metilen grubunun sokulması ile engellenebilir. Bu durumda siklopropil karbinil-allylkarbinil radikal düzenlenmesinin, daha kararlı sekonder homoallil radikali (34), lehine olması beklenir.

Benzonorkaren (25) bu iş için uygun bir bileşiktir. Bu nedenle, Friedrich ve grubu tarafından benzonorkarenin (25) NBS ile serbest radikal brominasyon reaksiyonu incelenmiştir^{23 c}. Bu reaksiyon oda sıcaklığı civarında yapılmış ve serbest radikal başlatıcısı olarak ışık kullanılmıştır. Reaksiyondan yalnızca 39 ve 40 bileşikleri izole edilmiştir. 36 ve 37 bileşiklerinin ise, reaksiyon ortamında oluştuğu NMR spektroskopisi ile ortaya konulmuş, ancak kararsız olduklarından izole edilememiştir. Bu iki bileşik (36 ve 37) oda sıcaklığında kendiliğinden veya ısıtıldıklarında, kısa sürede termodinamik olarak daha kararlı olan monobromürler 39 ve 40'a düzenlendikleri

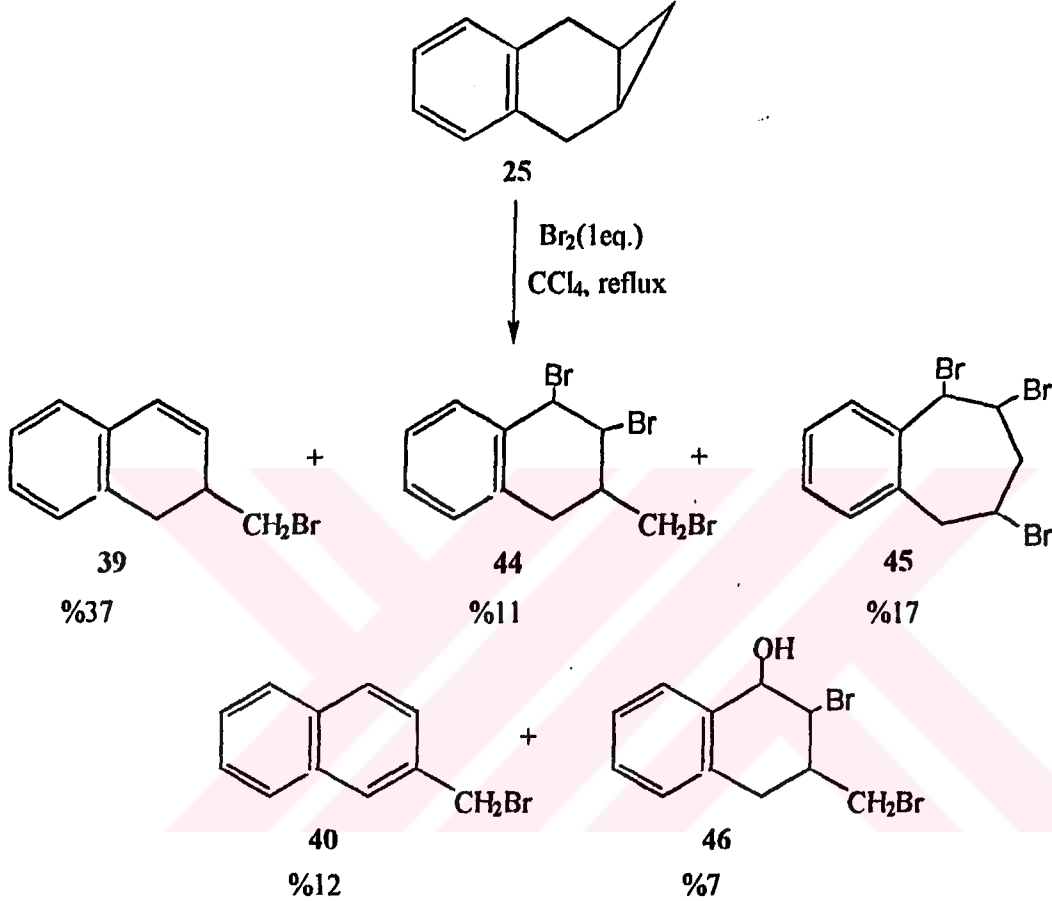
$^1\text{H-NMR}$ takibi ile ortaya konulmuştur. Düzenleniminin, bir iyon çilli mekanizması üzerinden olabileceği ileri sürülmüştür.



Monobromür 38 hiç gözlenmemiştir. Bu ürünün (38) oluşmaması bu sistemde siklopropilkarbinil-allylkarbinil radikal düzenlenmesinin 1,7-bağının parçalanmasıyla tamamen primer homoallyl radikal 42'nin lehine olduğu anlamına gelir.



Bu da gösteriyor ki, bu düzenlenmede fenil grubunun herhangi bir etkisi yoktur. Düzenlenmede esas faktörün, geçiş hali oluşurken C₁-C₇ karbon atomlarındaki p-orbitaleri arasındaki girişimin daha iyi olmasına bağlanmıştır^{2c}.



Benzonorkarenin (25) karbon tetraklorürdeki reflux olan çözeltisine, 1 ekivalent sıcak brom buhan kısa bir süre içerisinde gönderildi. Reaksiyon karışımı, brom ilavesi bittikten sonra 5 dakika daha reflux edildi. Ham ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, reaksiyon ürününün kompleks bir karışımından oluştuğunu gösterdi. Karışımındaki ürünler, peş peşe yapılan kolon kromatografisi (silikajel-hekzan) ve fraksiyonlu kristallendirmeye ayrıldı. Bu reaksiyondan, reaksiyona girmemiş benzonorkarenin (25) yanısıra iki monobromür (39 ve 40), iki tribromür (44 ve 45) ve bir de hidroliz ürünü (46) izole edildi. Ürünlerin yapıları, spektroskopik ve kimyasal yöntemlerle aydınlatıldı.

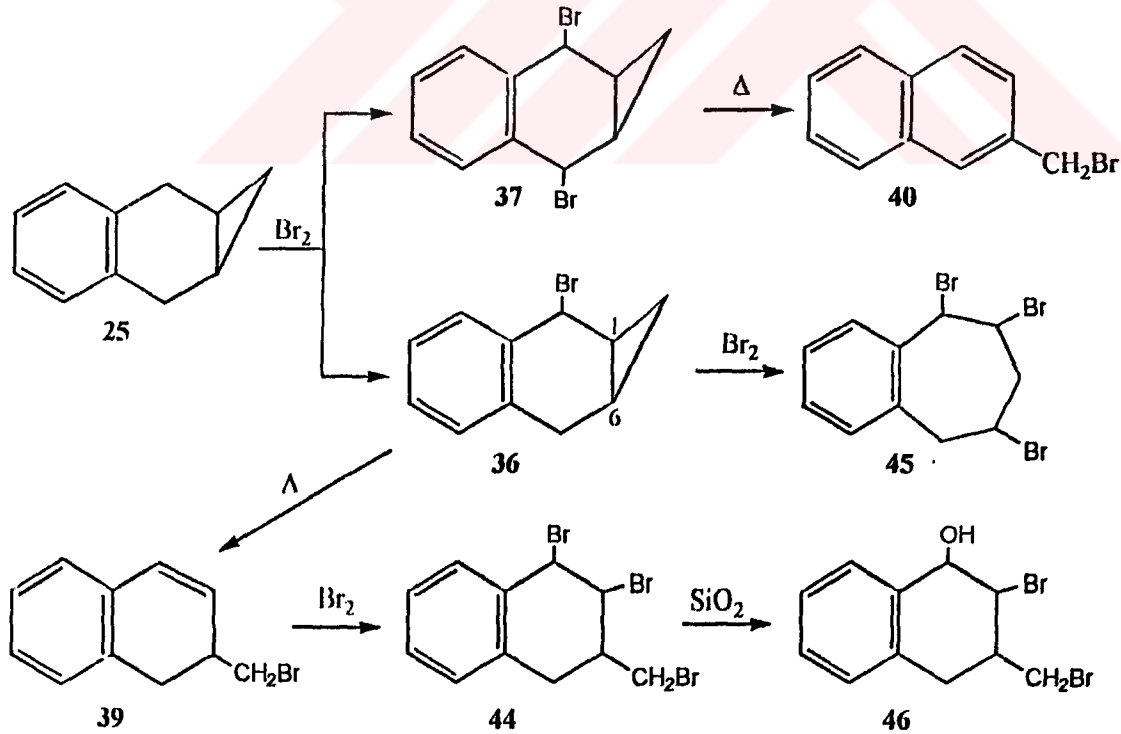
Ürünlerin yapıları dikkatle incelendiğinde, bunların hiç biri siklopropan halkası içermemektedir. Bu da, bromlama esnasında siklopropan halkasının açıldığını göstermektedir.

Ayrıca, ürünler arasında benzik brominasyon ürünleri 36 ve 37'de gözlenmemektedir. Halbuki, benzonorkarenin (25) NBS ile olan reaksiyonunda bu ürünler (36 ve 37) oluşmuş, ancak bunların kararsız oldukları ve oda sıcaklığında bile ısısal olarak kolayca ilgili 39 ve 40 bileşiklerine düzenlendikleri, Friedrich ve grubu tarafından ortaya konulmuştur^{2c}.

Bu sonuçlardan, benzonorkarenin (25) yüksek sıcaklık brominasyonunda, öncelikle benzik brominasyon ürünleri 36 ve 37'nin oluştuğunu söyleyebiliriz. Ancak, reaksiyon oldukça yüksek sıcaklıklarda (70-80 °C) yapıldığından, bu sıcaklıkta bu bileşikler (36 ve 37) hızlı bir şekilde termodinamik olarak daha kararlı 39 ve 40 bileşiklerine düzenlenirler.

NBS bir alilik ve benzik bromlama reaktifidir. NBS ile, bromlama reaksiyonlarının serbest radikal mekanizması üzerinden yürüdüğü de bilinmektedir.

Diğer taraftan, Balci ve grubu⁵¹ tarafından yüksek sıcaklıklarda yapılan bromlama reaksiyonlarının da serbest radikal mekanizması üzerinden yürüdüğü ortaya konulmuştur.



Benzonorkarenin (25) NBS ile olan ve yüksek sıcaklık brominasyonundan elde edilen ürünlerin ikisi (39 ve 40) ortak olduğuna göre, bu bileşikte (25) yüksek sıcaklık brominasyonu reaksiyonunun, yukarıda toplu şekilde gösterilen serbest radikal mekanizması üzerinden yürüdüğünü söyleyebiliriz.

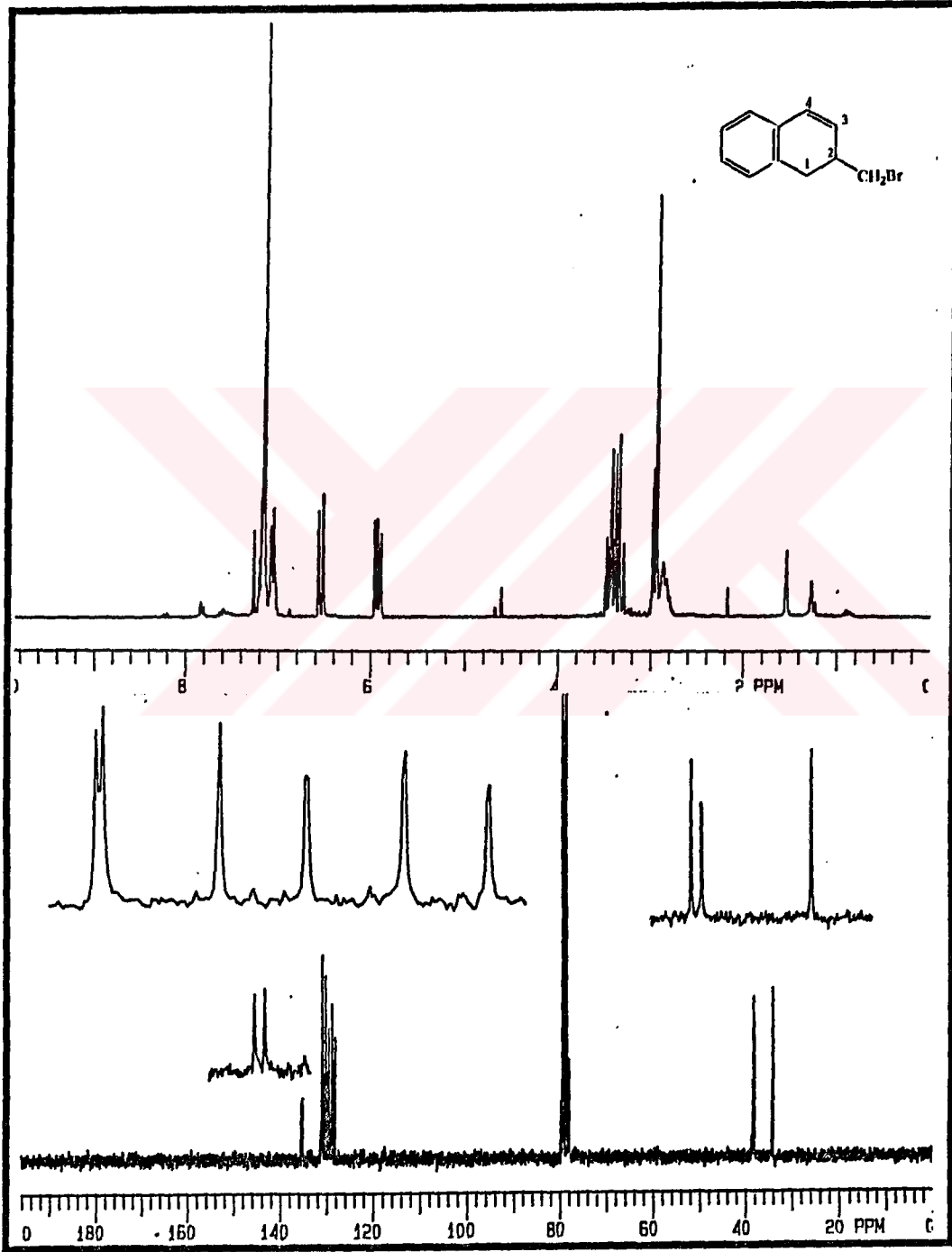
Tribromürlerden 44'ün, reaksiyon ortamında moleküler bromun, 39'un çift bağına katılması sonucu oluşabileceği söylenebilir. Gerçekten, bağımsız bir deneyle, 39'un aynı reaksiyon şartlarında bromlanmasıyla hemen hemen tek ürün olarak 44'ün oluşması, bu söylemi kanıtlamaktadır.

Diğer tribromür (45), benzen halkasına kondenze bir 7'li halka içermektedir. Bunun oluşumu muhtemelen benzik bromür 36'nın daha fazla süstitüe internal bağına (1,6-bağ), bromun radikalik olarak katılması şeklinde olmuştur.

Giriş kısmında da belirtildiği gibi, siklopropan bileşiklerinin serbest radikal brominasyonu, yalnızca 1,3-dibromalkanların oluşumu ile sonuçlanmaktadır¹⁵. Bu da, ileri sürülen mekanizmayı desteklemektedir.

2-Brommetil-1,2-dihidronaftalinin (39) ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 2.2'de görülmektedir. Aromatik protonlar $\delta=7.21-7.04$ ppm arasında multiplet olarak rezonans olmaktadır. Olefinik bölgede gözlenen AB sistemi çift bağ protonlarına (H₃ ve H₄) ait olup, sistemin A kısmı $\delta=6.55$ ppm'de dubletin dubleti ($J=9.7, 1.3$ Hz), B kısmı ise $\delta=5.93$ ppm'de dubletin dubleti ($J=9.7, 4.0$ Hz) olarak görülmektedir. AB sisteminin A kısmı (aşağı alanda rezonans olan) H₄ protonuna ait olup, bu proton H₃ protonu ile etkileşerek dublete ($J=9.7$ Hz), H₂ protonu ile de allilik etkileşerek dubletin dubletine ($J_{42}=1, 3$ Hz) yanılmıştır. Sistemin B kısmı H₃ protonuna ait olup, bu protona ait dublet çizgileri H₂ protonu tarafından tekrar dublete yanılmıştır ($J_{23}=4.0$ Hz). Spektrumda gözlenen ikinci AB sistemi, $\delta=3.40$ ppm civarında görülmektedir. Bu AB sistemi, benzik metilenik protonlara (H₁) aittir. Bu protonlar, daha öncede bahsedildiği gibi farklı kimyasal çevrelerde bulunduklarından AB sistemi oluşturmazlar. AB sisteminin her iki kısmına ait dublet çizgileri ($J=9.9$ Hz), komşu H₂ protonu tarafından tekrar dublete yanılmıştır. -CH₂Br grubundaki metilenik protonlar, H₂ protonu ile visinal etkileşerek $\delta=2.95$ ppm'de dublet verirken ($J=7.2$ Hz), H₂ protonunun rezonansı ($\delta=2.87$ ppm) multiplet şeklinde olmuştur. Bu bileşiğe (39) ait ¹H-NMR verileri literatürdeki²⁸ değerlerle uyum içerisindedir.

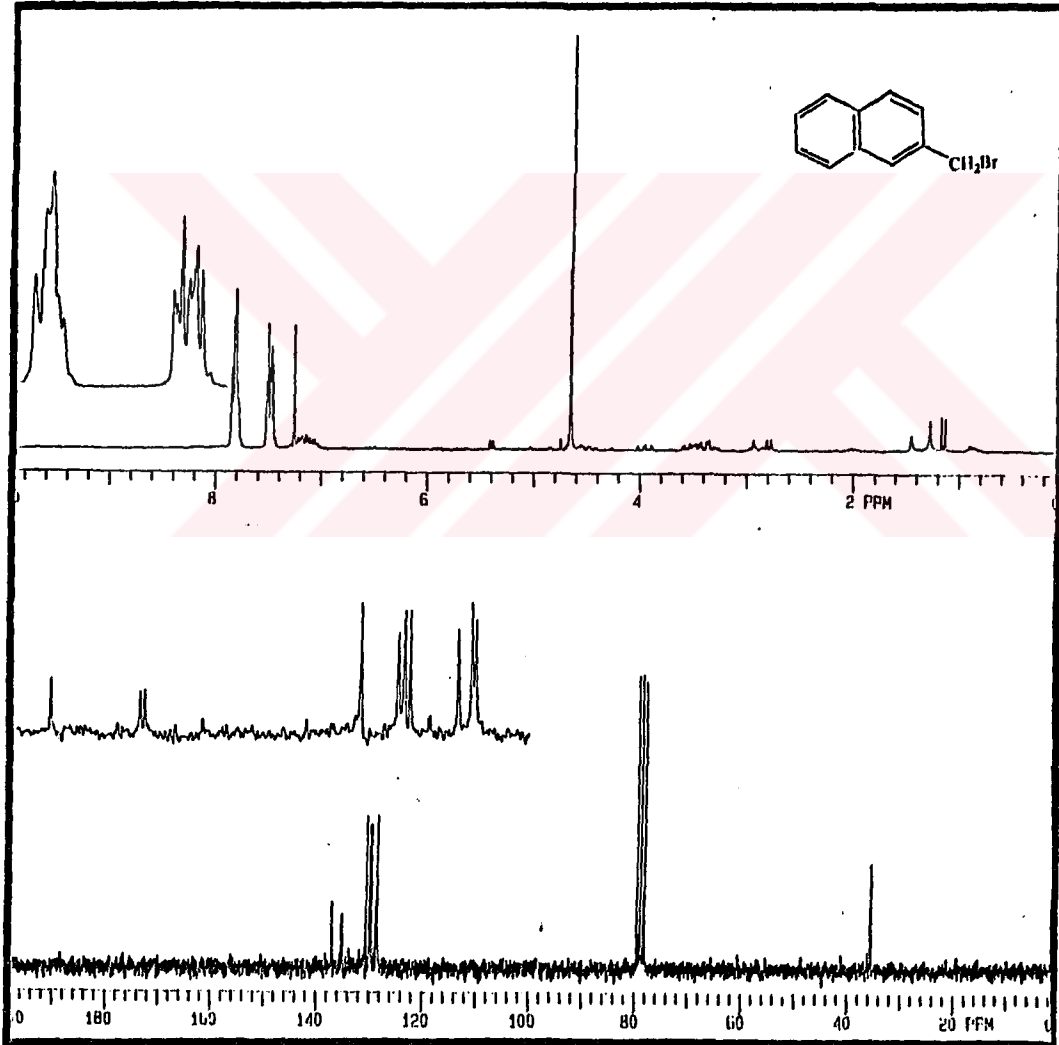
Bileşğin (39) ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.2) alifatik bölgede 3, olefinik bölgede ise 8 sinyalin gözlenmesi yapı ile uyum sağlamaktadır. $\delta=135.38$ ve 135.13 ppm'de gözlenen şiddeti zayıf sinyaller kuvarterner benzen karbonlarına, 131.17 - 128.16 ppm arasında gözlenen 6 sinyal her iki olefinik (C_3 , C_4) ve tersiyer benzen karbonlarına aittir. Alifatik bölgede gözlenen 3 sinyal (38.50 , 38.13 , 34.16) C_1 , C_2 ve CH_2Br karbonlarına aittir.



Şekil 2.2. 2-Brommetil-1,2-dihidronaftalinin (39) 200 MHz ^1H - ve 50 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

2-Brommetil naftalinin (40) ^1H -NMR Spektrumu karakteristik olup (Şekil 2.3); aromatik protonlardan dördü $\delta=7.81$ ppm'de, diğer üçü ise $\delta=7.50$ ppm'de multipler olarak rezonans olmaktadır. $\delta=4.66$ ppm'de gözlenen singlet ise $-\text{CH}_2\text{Br}$ protonlarına aittir. Bu bileşiğe ait ^1H -NMR verileri, literatürdeki değerlerle $^{26, 24}$ uyum içerisindedir.

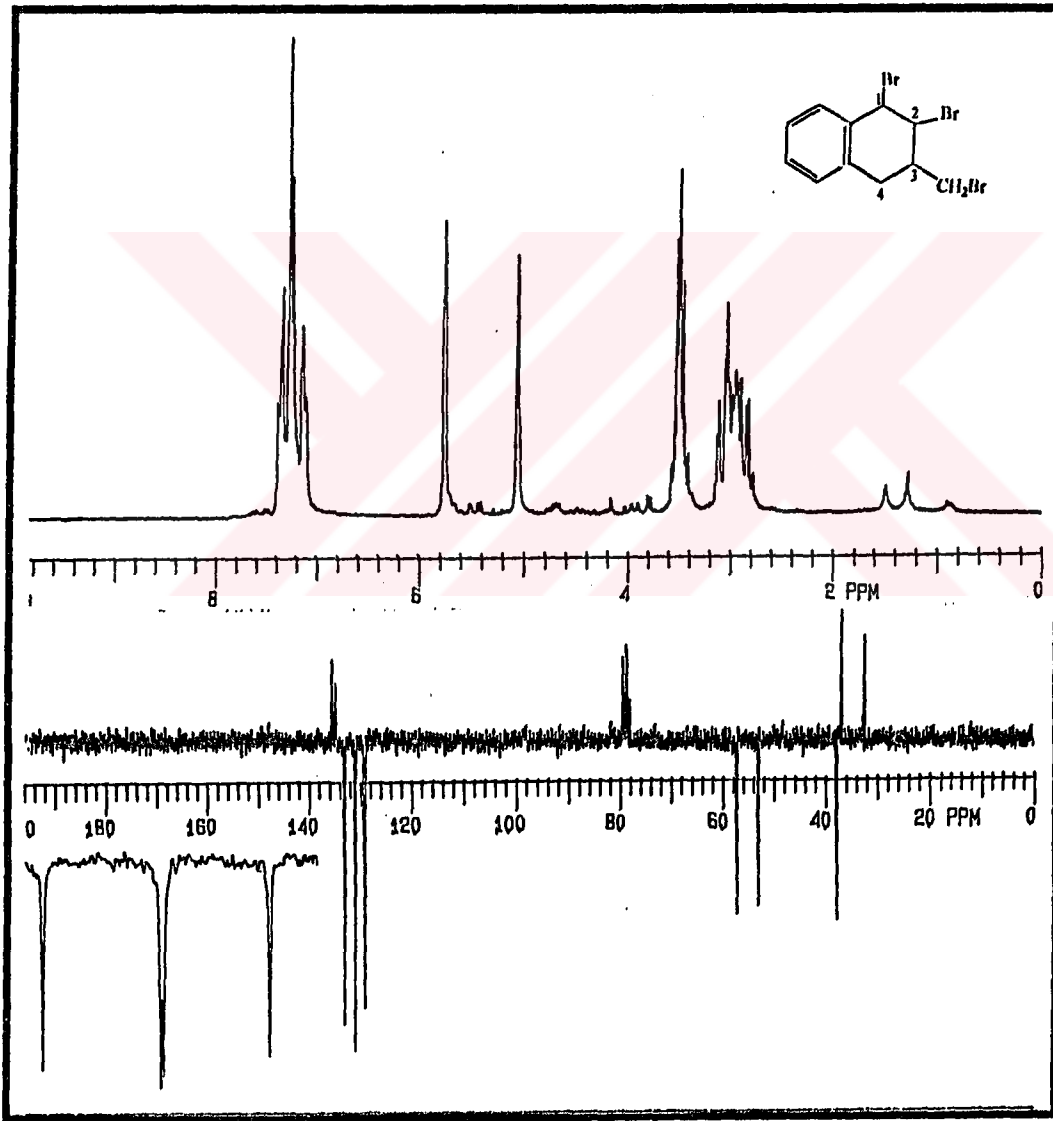
Bileşiğin (40) "decoupled" ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 2.3); $\delta=35.61$ ppm'de gözlenen sinyal $-\text{CH}_2\text{Br}$ karbonuna aittir. Olefinik bölgede 137.06-128.37 ppm arasında gözlenen sinyaller, aromatik karbon atomlarına ait olup, genişletilmiş kısımda tüm pikler açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 2.3. 2-(brommetil) naftalinin (40) 200 MHz ^1H - ve 50 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

Benzonorkarenin (25) yüksek sıcaklık brominasyonundan elde edilen tribromür 44 için, dört stereoizomerik yapı mümkündür. Bu diastereomerik izomerlerden, sadece biri izole edildi. Mevcut spektroskopik yöntemlerle, bu izomerin stereokimyası belirlenemedi.

Tribromüre (44) ait ^1H -NMR Spektrumu Şekil 2.4'de görülmektedir. Aromatik protonlar $\delta=7.38\text{-}7.10$ ppm arasında multiplet olarak rezonans olmaktadır. $\delta=5.75$ ppm'deki dublet ($J=2.5$ Hz), benzilik konumundaki H_1 protonuna ait olup H_2 protonu ile visinal etkileşme sonucu dublete yanılmıştır.

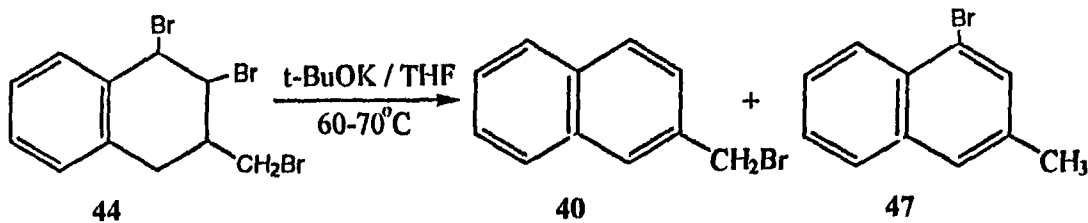


Şekil 2.4. Tribrom 44'ün 200 MHz ^1H - ve 50 MHz APT- ^{13}C -NMR Spektrumu(CDCl_3)

Broma geminal H_2 protonu ise $\delta=5.02$ ppm'de geniş singlet olarak gözlenmektedir. H_1 ve H_2 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri ($\delta=5.75, 5.05$ ppm) benzer yapıdaki bileşiklerin kimyasal kayma değerleri ile uyum içerisindeyler⁵⁰. Benzik metilenik protonlar (H_4) $\delta=3.57-3.41$ ppm arasında, H_3 ve $-CH_2Br$ protonları da $\delta=3.12-2.78$ ppm arasında multipler olarak rezonans olmaktadır.

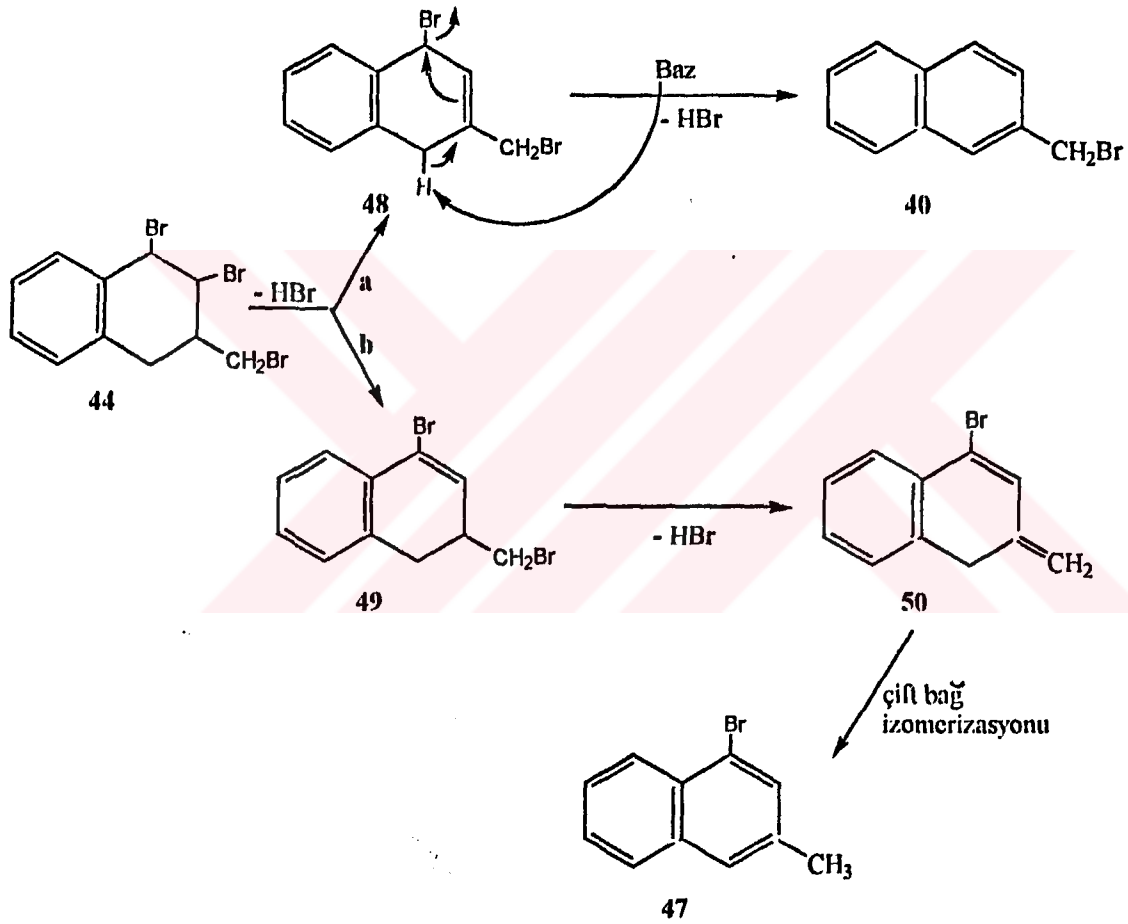
Bileşiğin (44) APT (Attached Proton Test) ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.4) gözlenen 11 sinyal, moleküldeki asimetrik yapıdan kaynaklanmaktadır. APT- ^{13}C -NMR spektrumunda kuvarterner ve sekonder karbonlar pozitif, tersiyer ve primer karbonlar ise negatif sinyal verir. Böylece spektrum basite indirgenir ve yapı tayini daha kolay olur. Benzen karbonlarına ait 6 sinyal 135.45-129.12 ppm arasında sp^2 -bölgesinde görülmektedir. Bunlardan pik şiddeti küçük olan ve pozitif sinyal veren 135.45 ve 134.67 ppm'deki rezonanslar kuvarterner benzen karbonlarına aittir. Diğer tersiyer benzen karbonları ise 133.09, 131.03, 130.98 ve 129.12 ppm'de negatif sinyal vermişlerdir. Alifatik bölgede gözlenen 5 sinyal sp^3 karbonlarına aittir. Bunlardan 36.99 ve 32.62 ppm'deki sinyallerin C_4 ve $-CH_2Br$ karbonlarına ait oldukları APT spektrumunda pozitif sinyal vermelerinden anlaşılmaktadır. 57.26, 53.21 ve 38.07 ppm'de gözlenen negatif sinyaller ise sırasıyla; C_1 , C_2 ve C_3 karbonlarına aittir.

Organik moleküllerin yapı tayininde, spektroskopik yöntemler kadar kimyasal yöntemlere de başvurulur. Kimyasal bir reaksiyon sonucunda ürüne ait spektral verilerden, çıkış bileşiğinin yapısı ve moleküldeki değişiklikler hakkında bilgi edinilir. Bu nedenle, tribromür 44'ün yapısını kimyasal olarak aydınlatmak için, bileşiğin (44) kuru THF'daki çözeltisi 60 -70 °C'de potasyum tert-bütoksit ile muamele edildi. 1H -NMR integrasyonundan iki eliminasyon ürünü (40/47 : 16/84) belirlendi.



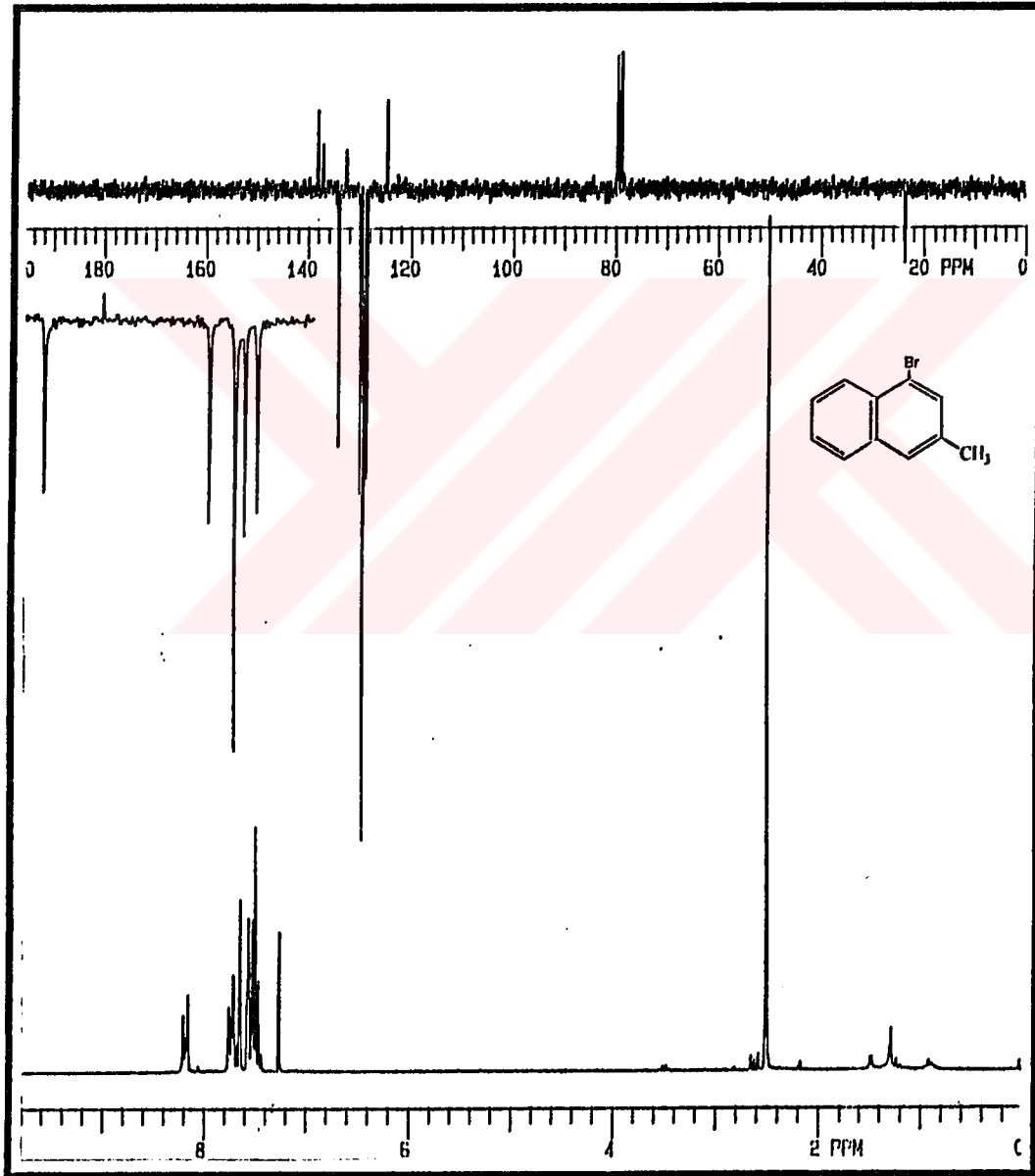
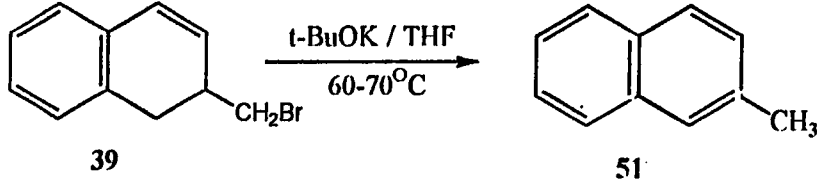
Bu ürünlerden 2-brommetil naftalin (40) daha önce, benzonorkarenin (25) yüksek sıcaklık brominasyonunda da oluşmuş ve literatürde bilinmektedir^{23, 24}. Ayrıca her iki molekülde de (40, 47) ikiser çift bağın oluşması 2 mol HBr'nin elimine olması ile mümkündür. Bunun yanında, her iki türende birer brom atomunun kalmış olması, çıkış bileşiğinde (44) toplam 3 brom atomunun varlığını doğrulamaktadır.

Tribromür 44'den, 40 ve 47 ürünlerinin oluşması beklenmedik bir durumdur. Bu iki türentin oluşumu için aşağıdaki mekanizma ileri sürüldü.



Bu mekanizmaya göre HBr eliminasyonu iki şekilde olmaktadır. a yolu ile olan eliminasyonda önce **48**, daha sonra **40** oluşmaktadır. b yolu ile olan HBr eliminasyonunda ilk basamakta **49** oluşmaktadır. **49**'dan ikinci bir HBr eliminasyonu exosiklik çift bağ içeren **50**'nin oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Bu molekülde (**50**) baz katalize çift bağ izomerizasyonu, nihai ürün **47**'yi verecektir. b-yolu, ikinci kademede exosiklik bir çift bağ ve müteakiben baz katalizli çift bağ izomerizasyonu içermektedir. Şayet bu doğru ise, 2-brommetil-1,2-dihidronaftalinin (**39**) bazla reaksiyonundan 2-metilnaftalin (**51**) oluşmalıdır. Gerçekten, **39** bileşiği aynı

reaksiyon şartlarında potasyum tert-bütoksit ile etkileştirildiğinde, 2-metilnaftalin (51) tek ürünü olarak % 65'lik bir verimle elde edildi. Bu durum, 47'nin oluşumu için ileri sürülen mekanizmayı desteklemektedir.



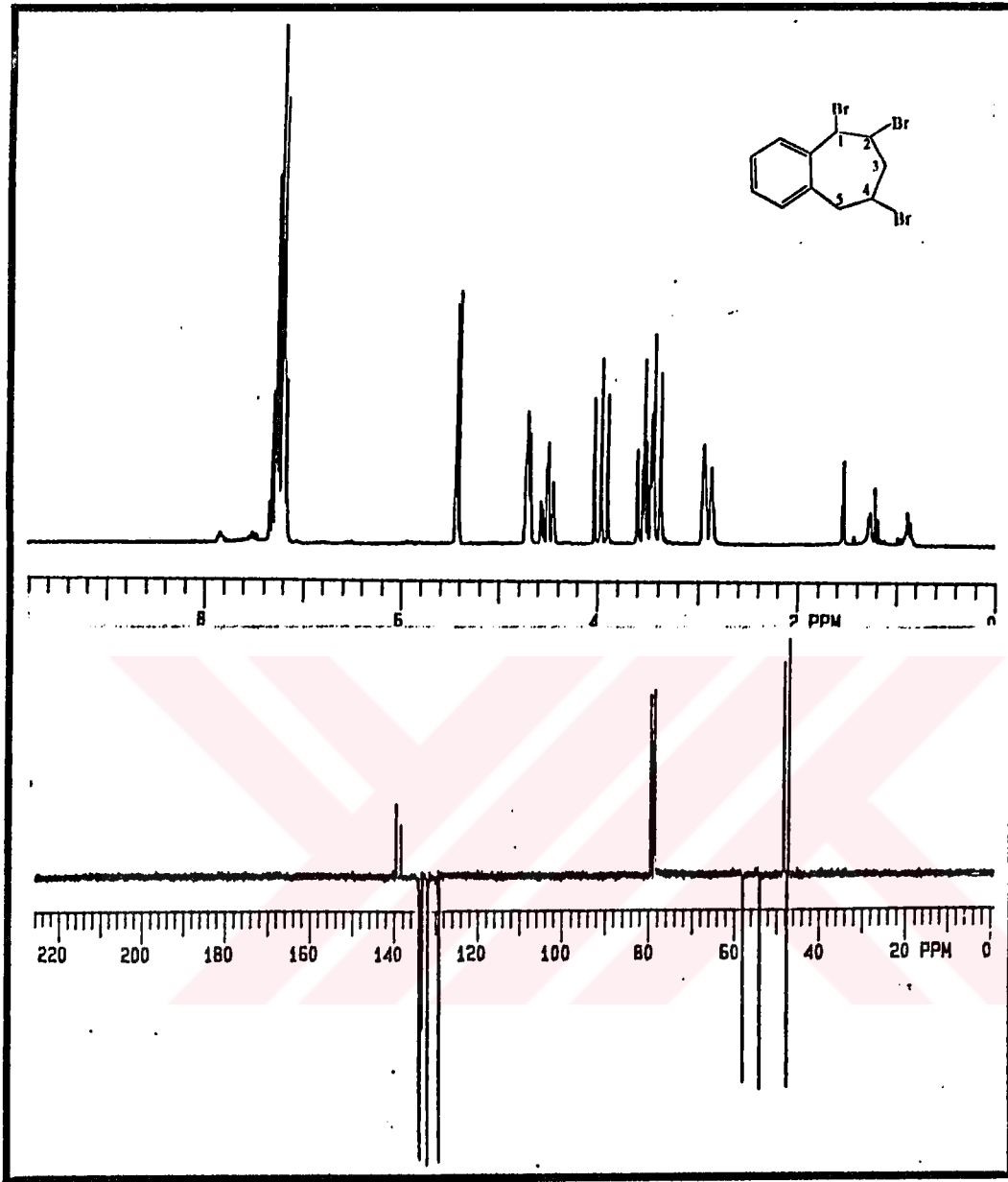
Şekil 2.5. 1-Brom-3-metilnaftalinin (47) 50 MHz APT- ^{13}C -ve 200 MHz ^1H -NMR Spektrumu(CDCl_3)

47'nin ^1H -NMR spektrumu Şekil 2.5'de görülmektedir. Aromatik protonlardan biri oldukça aşağı alanda ($\delta=8.20$ ppm) multipler vermektedir. Bu pik H_8 protonuna ait olup, bromun anizotropik etkisinden dolayı rezonansı aşağı alana kaymıştır. Diğer aromatik protonlar $\delta=7.76$ - 7.45 ppm arasında multipler olarak rezonans olmaktadır. Metil protonları $\delta=2.51$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

Bileşiğin APT- ^{13}C -NMR spektrumu oldukça karakteristik olup, alifatik bölgede 1, olefinik bölgede ise 9 sinyalin gözlenmesi (iki sinyal üst üste çıkmış) yapı ile uyum sağlamaktadır. 138.36, 137.11, 132.74 ve 124.96 ppm'de gözlenen şiddeti zayıf pozitif sinyaller kuvarternör karbonlara ait olup, diğer tersiyer aromatik karbonlar sp^2 - bölgesinde negatif sinyal vermişlerdir. $\delta=23.68$ ppm'deki negatif sinyal metil karbonuna aittir.

Benzonorkarenin yüksek sıcaklık brominasyonundan elde edilen ve benzen halkasına kondenze yedili halka içeren tribromürün (45) ^1H -NMR spektrumu (Şekil 2.6) oldukça kompleks görünmektedir. Aromatik protonlar $\delta=7.38$ - 7.15 ppm arasında multipler olarak rezonans olmaktadır. Bromo geminal protonlardan H_1 , yalnızca H_2 protonuna komşu olduğundan bu protonun (H_1) dublet vermesi ve benzilik konumunda olduğundan bromo geminal diğer iki protona (H_2 ve H_4) kıyasla daha aşağı alanda rezonans olması beklenir. Bu nedenle, $\delta=5.43$ ppm'deki dublet ($J=5.1\text{ Hz}$) H_1 protonuna ait olup, H_2 ile visinal etkileşme sonucu dublete yanmıştır. H_2 protonu komşu H_1 ve H_3 protonları ile etkileşerek $\delta=4.70$ ppm'de multipler vermiştir.

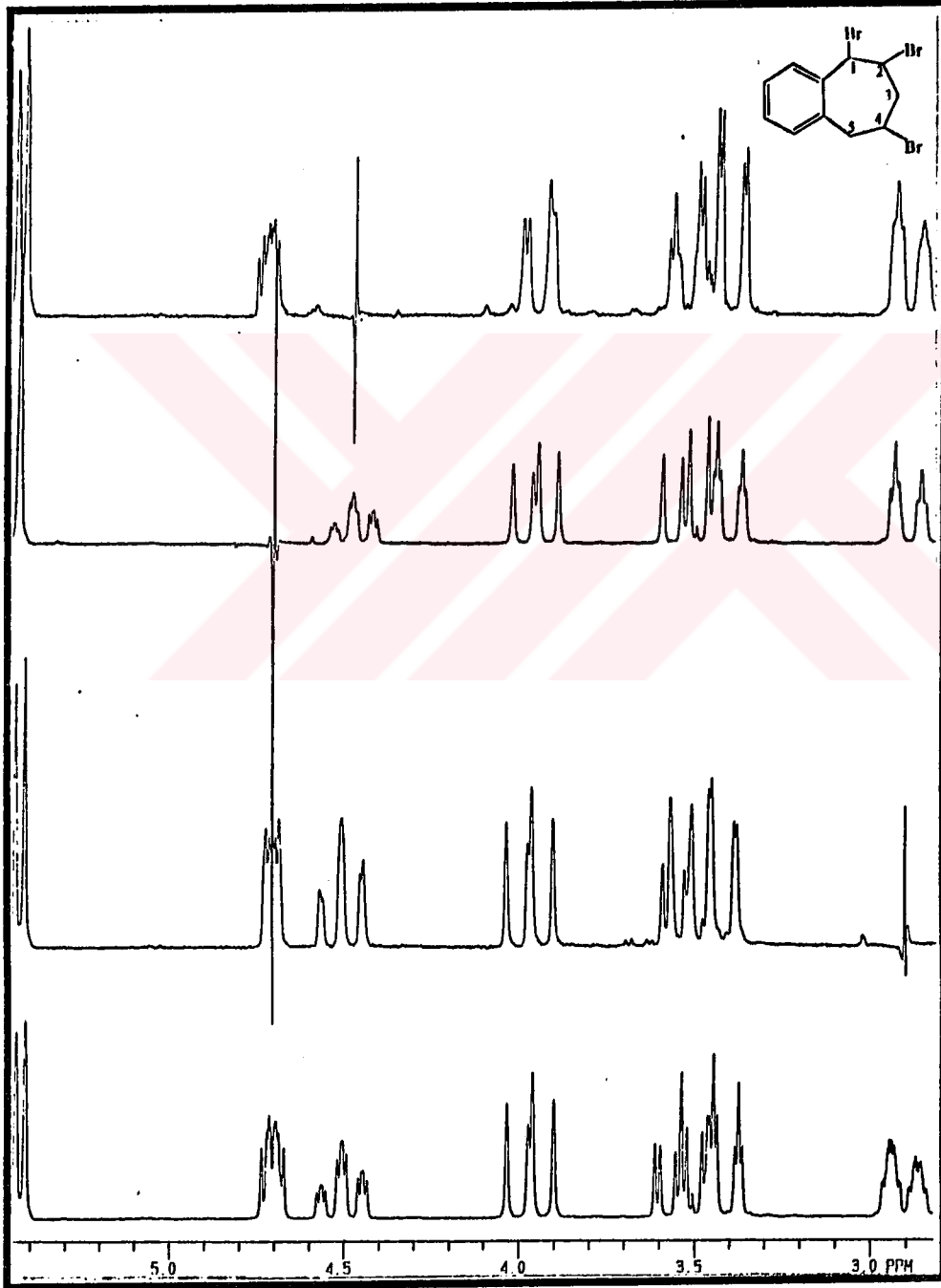
Bilindiği gibi, çift rezonans deneyleri sinyalleri daha basite indirgeyerek spektrum yorumunu kolaylaştırır. Ayrıca, bir protona komşu olan diğer protonların belirlenmesine de yardımcı olur. Böylece karışık yapıya sahip olan moleküllerde, hangi protonun hangi protonlara komşu olduğu, çift rezonans deneyleri sonucunda rezonans piklerinde gözlenen değişiklikler aracılığı ile belirlenebilir²⁵. Bu nedenle, bu spektrumda, bazı piklere çift rezonans deneyi uygulandı. (Şekil 2.7) $\delta=4.70$ ppm'deki pik ışınladığında, H_1 protonuna ait dublet singlete dönüşmektedir. Bu gözlem, her iki protonun komşu olduğunu göstermektedir. $\delta=4.50$ ppm'de gözlenen pik benzilik metilenik protonlardan birine (H_5) ait olup, rezonansı tripletin dubletin dubleti ($J=12.1, 2.5, 1.7\text{ Hz}$) şeklinde olmuştur. Diğer H_3 protonu $\delta=3.96$ ppm'de dubletin dubleti ($J=14.3, 12.1\text{ Hz}$) olarak rezonans olmaktadır. $\delta=4.50$ ve 3.96 ppm'deki piklerin metilenik H_5 protonlarına ait oldukları her ikisinde de $J=12.1\text{ Hz}$ lik bir etkileşme sabitinin ölçülmesinden anlaşılmaktadır. Ayrıca, $\delta=4.50$ ppm'deki pik ışınladığında (Şekil 2.7), $\delta=3.96$ ppm'deki pik grubunda belirgin bir değişiklik gözlenmektedir. $\delta=4.50$ ppm'de rezonans olan H_5 protonu, diğer H_3 protonu ile geminal ve H_4 protonu ile de visinal etkileşerek triplete yanmıştır. Triplet çizgileri, ayrıca, H_3 protonlarının her ikisi ile aynı etkileşme sonucu dubletin dubletine yanmıştır. $\delta=2.90$ ppm'de



Şekil 2.6. Tribromür 45'in 200 MHz ^1H - ve 50 MHz APT- ^{13}C -NMR Spektrumu(CDCl_3)

rezonans olan H_3 protonlarından birine ait pik ışınladılınca (Şekil 2.7), $\delta=4.50$ ppm'deki pikin tripletin dubletine dönüşmesi bu uzak mesafe etkileşmesini doğrulamaktadır. Diğer H_3 protonu ($\delta=3.96$ ppm), bromo geminal H_4 protonu ile etkileşerek dublete ($J=14,3$ Hz), $\delta=4.50$ ppm'de rezonans olan H_3 protonu ile de etkileşerek dubletin dubletine yarılmıştır. Diğer bir ifadeyle, H_3 protonlarından sadece biri H_3 protonlarının her ikisi ile uzak mesafe etkileşmekte, diğerinde böyle bir etkileşme gözlenmemektedir. H_3 protonları karşık bir AB sistemi oluşturmaktadır. Sistemin A kısmı $\delta=3.54$ ppm'de dubletin dubletin dubleti ($J=14.9, 10.8, 3.0$ Hz), B

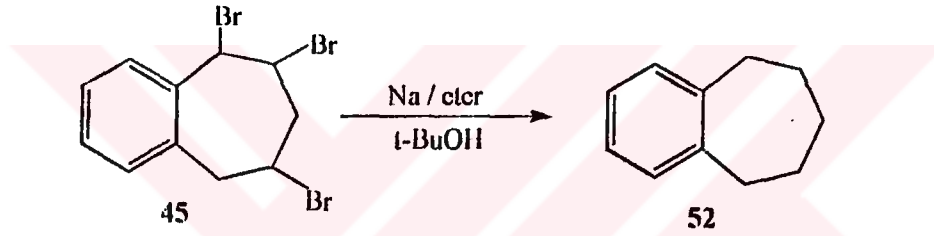
kısmı ise $\delta=2.90$ ppm'de dubletin multipli (J=14.9 Hz) olarak gözlenmektedir. Her iki pik grubunda aynı etkileşme sabitinin ölçülmesi (J=14.9 Hz) ve ayrıca, $\delta=2.90$ ppm'deki pikin ısılandırılmasıyla (Şekil 2.7), $\delta=3.45$ ppm'deki pikin değişikliğe uğraması bu iki protonun komşu olduklarını göstermektedir. $\delta=3.42$ ppm'deki dubletin tripleti (J=14.3, 2.0 Hz) H_4 protonuna aittir. Bu proton komşu H_3 protonlarından biri ile etkileşerek dublete (J=14.3 Hz), H_3 protonlarının her ikisi ile de etkileşerek dublet çizgileri triplete yanmıştır.



Şekil 2.7. Tribromür 45'in Çift Rezonans Spektrumları ($CDCl_3$, $\delta=2.50-5.50$ ppm arası)

Bileşğin (45) APT- ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.6), sp^2 -bölgesinde 6, sp^3 -bölgesinde ise 5 sinyalin gözlenmesi önerilen yapı ile uyum sağlamaktadır. sp^2 - Bölgesinde gözlenen iki pozitif sinyal 2 kuvarterner karbon atomuna, sp^3 -bölgesindeki iki pozitif sinyal ise iki metilenik karbonun (C_3 ve C_5) varlığına delalet etmektedir. Ayrıca, mevcut spektroskopik verilere bağlı olarak molekülün (45) stereokimyası (Br atomlarının konfigürasyonu) belirlenmedi.

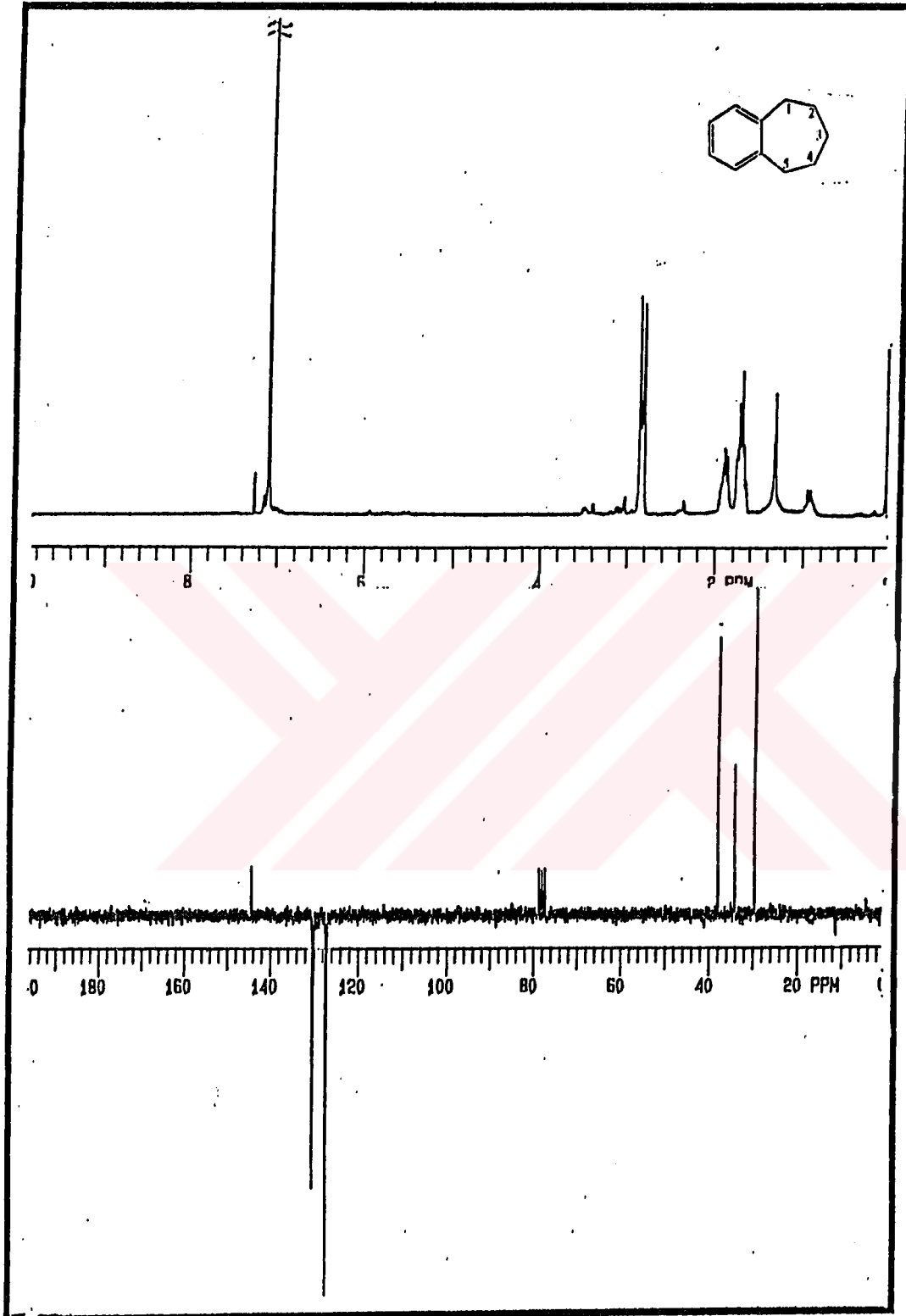
Tribromür 45 bileşiğinde ölçülen visinıl etkileşme sabitleri ($J=14.0\text{-}15.0\text{ Hz}$), yedili halka ile uyum içerisinde. Buna rağmen, doymuş halkanın yedili halka olduğundan emin olmak için, tribromür 45 eter içerisinde metalik sodyum ile etkileştirilerek, bromlar indirildi. Bu reaksiyondan, benzosiklohepten (52) yüksek bir verimle (% 85) tek ürün olarak elde edildi.



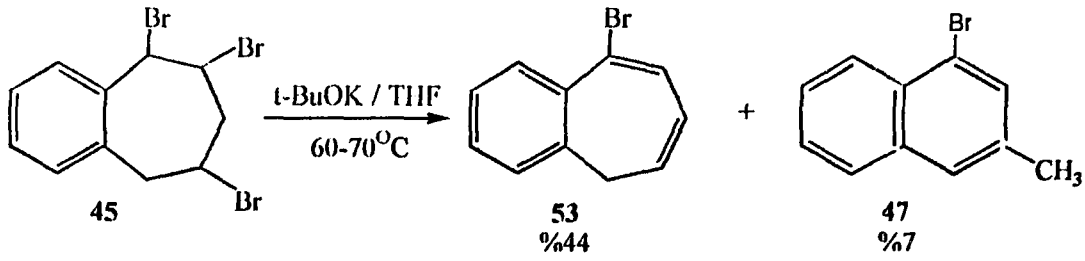
Benzosikloheptenin (52) ^1H -NMR spektrumu Şekil 2.8'de görülmektedir. Aromatik protonlar moleküldeki simetriden dolayı $\delta=7.10\text{ ppm}$ 'de singlet olarak rezonans olmaktadır. Benzenik protonlar $\delta=2.84\text{ ppm}$ 'de, diğer metilenik protonlardan ikisi $\delta=1.88\text{ ppm}$ 'de, diğer dördü ise $\delta=1.71\text{ ppm}$ 'de multipler olarak gözlenmektedir.

Bileşğin (52) APT- ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.8) gözlenen 6 sinyal, yapının simetrik olduğunu ortaya koymaktadır. Olefinik bölgede gözlenen 3 sinyal benzen karbonlarına, alifatik bölgede gözlenen 3 pozitif sinyal ise doymuş halkadaki metilenik karbonlara aittir.

Tribromür 45'in yapısını kimyasal olarak belirlemenin bir yolu da, molekülden HBr elimine etmektir. Bu şekilde, moleküldeki brom atomlarının varlığı da ortaya konulmuş olur. Bu amaçla, tribromür (45) kuru THF içerisinde potasyum tert-bütoksit ile reaksiyona sokuldu. Work-up işlemi ve gerekli kromatografik saflaştırma işlemlerinden sonra, iki ürün (47 ve 53) izole edildi.

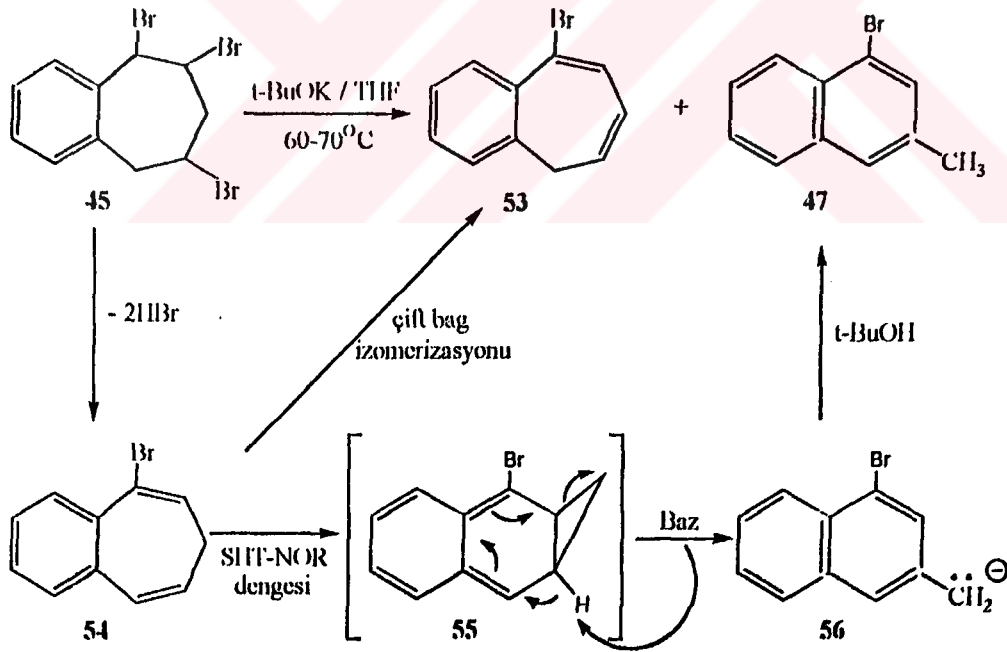


Şekil 2.8. Benzosikloheptenin (52) 200 MHz ^1H - ve 50 MHz APT- ^{13}C -NMR Spektremleri



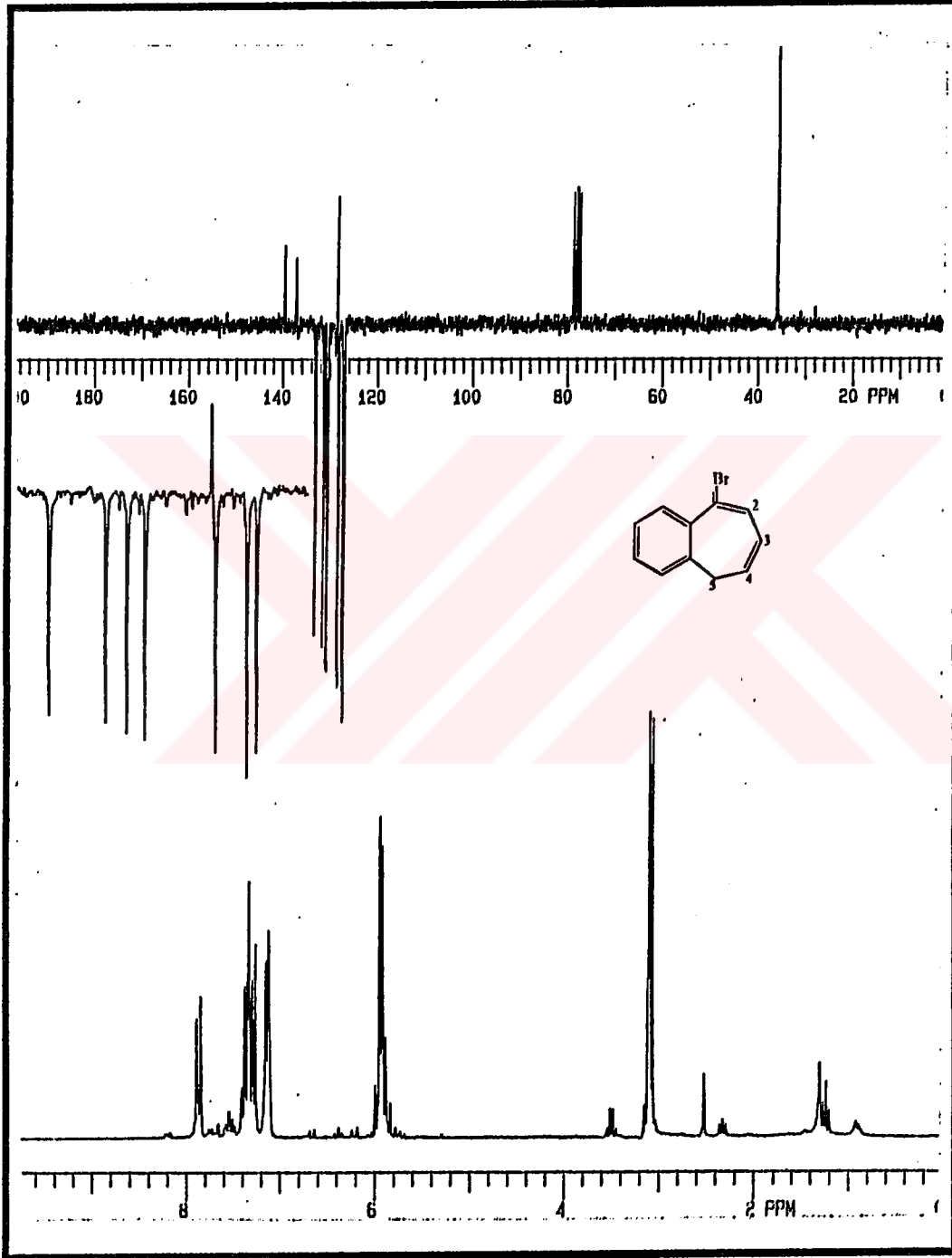
Bu ürünlerden 1-brom-3-metilnallalin (47), daha önce tribromür 44'ün potasyum tert-bütoksit ile olan reaksiyonundan beklenmedik bir ürün olarak karşımıza çıkmış, yapısı ve oluşum mekanizması detaylı bir şekilde tartışılmıştı.

Bu reaksiyonda, ana ürün olarak (% 44) oluşan 3-brombenzosikloheptatrienin (53) oluşumu, kolayca, iki mol HBr eliminasyonu sonucu, açıklanabilir. Diğer taraftan, 45'den 47'nin oluşması, ancak halka daralması ile mümkün olabilir (7'li halkadan 6'lı halkaya geçiş). Bu da molekülde bir düzenlenmenin olduğunu göstermektedir. Bu düzenlenme için uygun bir mekanizma aşağıda ileri sürülmüştür.



Benzerlik protonlar daha asidik olduğundan, öncelikle 2 mol HBr eliminasyonu sonucu 54'ün oluşması beklenir. Bu molekülde baz katalize çift bağ izomerizasyonu daha kararlı 53 ürünü verecektir. Sikloheptatrien ve norkaradien arasında bir dengenin var olduğu uzun süreden beri bilinmekte olup, bu konudaki çalışmalar kapsayan çok sayıda Review'ler yazılmıştır²⁶. Sikloheptatrien halkası içeren 54'ün, Norkaradien sistemi içeren

55'e dönüşmesi ve bu molekülden siklopropan köprübaşı protonlarından birinin baz tarafından koparılması sonucu oluşan anyonda, gösterildiği şekilde düzenlenmelerin olması ile anyon 56 oluşur. Bu anyonun (56), reaksiyon ortamından proton abstrakte etmesi sonucu 47 ürünü oluşur.

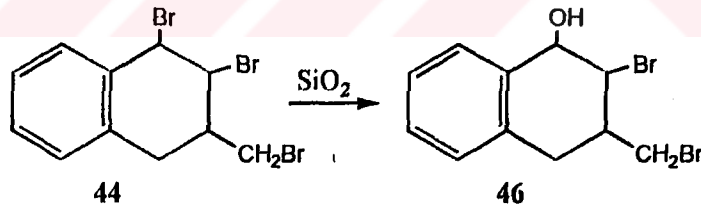


Şekil 2.9. 3-Brom benzosikloheptatrienin (53) 50 MHz APT-¹³C-ve 200 MHz ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)

3-Brom benzosikloheptatrienin (53) ^1H -NMR Spektrumu Şekil 2.9'da görülmektedir. Moleküllerin yapısına uygun olarak; aromatik, olefinik ve alifatik bölgede pikler görülmektedir. Aromatik protonlardan biri, $\delta=7.86$ ppm'de dubletin dubleti ($J=7.5, 1.8$ Hz) olarak rezonans olmaktadır. Bu pik muhtemelen brom atomunun anizotropik etkisinde kalan benzen protonuna aittir.

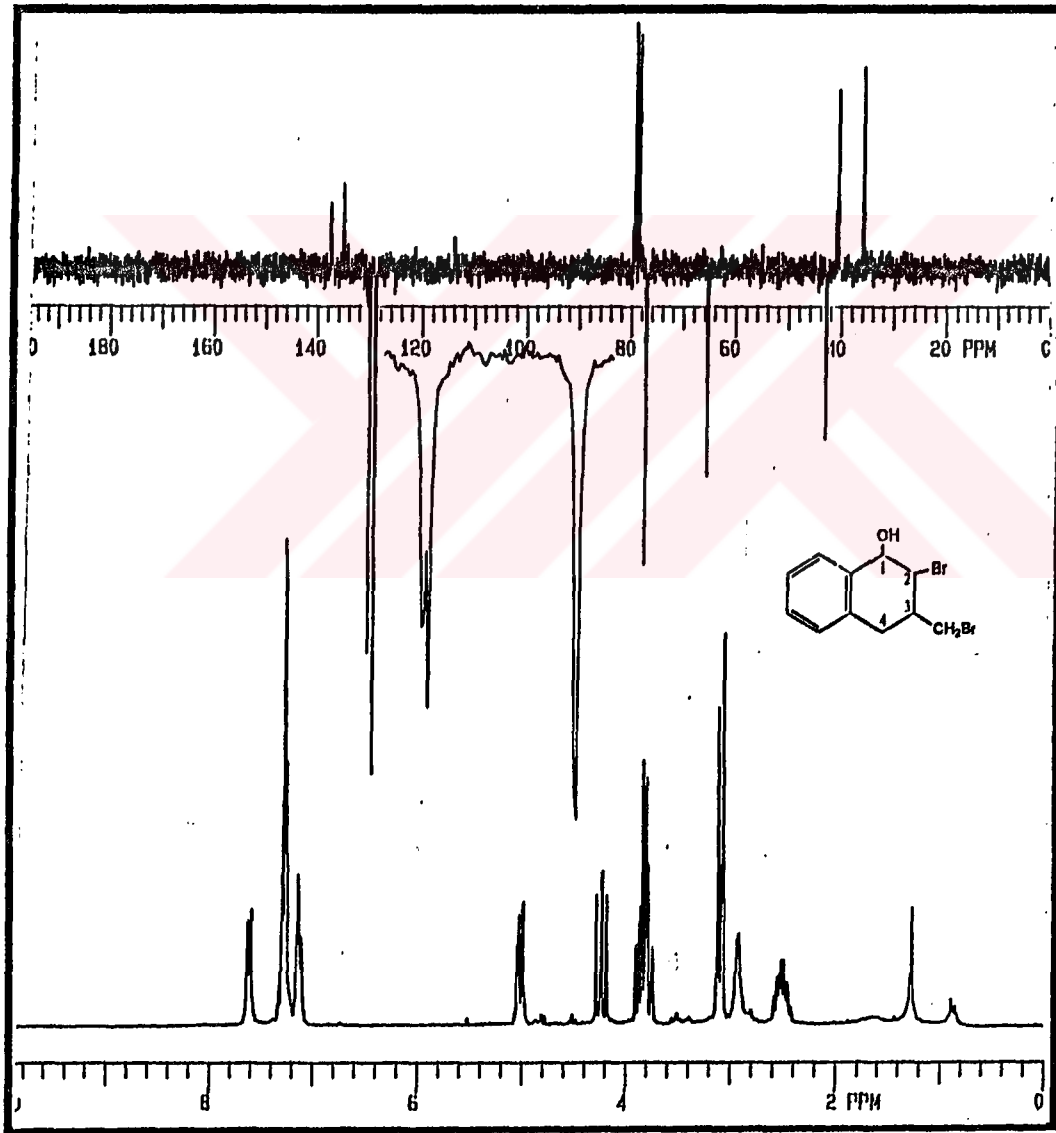
Diğer aromatik protonlar $\delta=7.42$ - 7.11 ppm arasında multipler olarak rezonans olmaktadır. Olefinik protonlardan H_5 'e ait rezonans sinyalinin aromatik protonlardan biri ile $\delta=7.15$ ppm'de üst üste çakıştığı, $\delta=6.0$ ppm civarında gözlenen ve diğer olefinik protonlara (H_3, H_6) ait olan pikin ışınlandırılması sonucu (çift rezonans deneyi), $\delta=7.15$ ppm'de gözlenen pikte meydana gelen değişiklik sonucu ortaya konulmuştur. Diğer olefinik protonlardan H_3 ve H_6 'ya ait rezonans sinyali $\delta=5.99$ - 5.84 ppm arasında multipler olarak görülmektedir. Benzik metilenik protonlar (H_7), komşu H_6 protonu ile visinal etkileşerek $\delta=3.09$ ppm'de dublet ($J=5.8$ Hz) vermiştir. Bileşiğin (53) APT- ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.9), sp^2 bölgesinde 10 ve sp^3 bölgesinde de 1 sinyalin gözlenmesi, moleküldeki karbon sayısı ile uyum içerisinde dir.

Hatırlanacağı gibi, benzonitril (25) yüksek sıcaklık brominasyonunda izole edilen ürünlerden biri de alkol 46 idi. Bu bileşiğin (46), tribromür 44'ün silikajel kolonda kısmen hidrolizi sonucu oluştuğu tahmin edilmektedir.



Bileşiğin (46) yapı tayini, IR, NMR-spektroskopisi ve kimyasal transformasyonlarla yapıldı. IR spektrumunda 3280 cm^{-1} de gözlenen şiddetli genilme titreşimi, -OH grubunun varlığını ortaya koymaktadır. Bileşiğin (46) ^1H -NMR spektrumu Şekil 2.10'da görülmektedir. Aromatik protonlar ; $\delta=7.61, 7.26$ ve 7.12 ppm'de multipler olarak rezonans olmaktadır. $\delta=5.01$ ppm'de gözlenen dublet ($J=9.2$ Hz) hidroksil grubuna geminal benzik protona ait olup, H_2 protonu ile visinal etkileşmeden kaynaklanmaktadır. $\delta=4.23$ ppm'de gözlenen dubletin dubletinin ($J=11.2, 9.2$ Hz), H_2 protonuna ait olduğunu, bu proton için ölçülen ikinci etkileşme sabitinin ($J=9.2$ Hz), H_1 için ölçülen değerle aynı olduğundan söyleyebiliriz. Ayrıca, $\delta=4.23$ ppm'deki pik

ışnlandığında (Şekil 2.11), H_1 protonuna ait $\delta=5.01$ ppm'deki dublet singlete dönüşmektedir. Bu gözlem bu iki protonun komşu olduğunu ve visinal etkileşimlerini göstermektedir. H_2 protonuna ait $\delta=4.23$ ppm'deki dublet ışınladığında (Şekil 2.11), spektrumda meydana gelen ikinci değişiklik $\delta=2.51$ ppm'deki pikte gözlenmiştir. O halde bu pikin ($\delta=2.51$ ppm), H_3 protonuna ait olduğunu söyleyebiliriz. H_3 protonu, H_2 , H_4 ve $-CH_2Br$ protonları ile komşu olduğundan, bu protonların hepsi ile etkileşerek $\delta=2.51$ ppm'de çok sayıda çizgiden oluşan bir multipllet vermektedir. $\delta=3.90-3.70$ ppm arasında görülen pik grubu, bir AB sistemi olup benzenik metilenik protonlara (H_4) aittir.



Şekil 2.10. 2-Brom-3-brommetil-1-hidroksitetrahidronaftalin (46) 50 MHz APT- ^{13}C -ve 200 MHz 1H -NMR Spektrumu ($CDCl_3$)



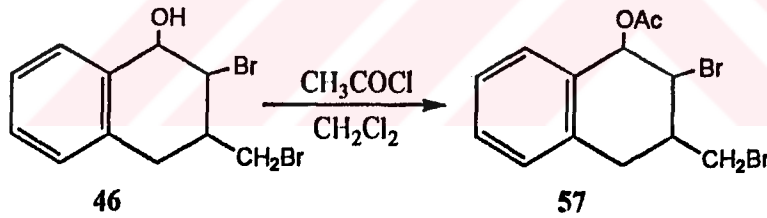
Şekil 2.11. Alkol 46'nın Çift Rezonans Spektrumları (CDCl_3 , $\delta=5.20\text{-}2.40$ ppm arası)

Sistemin A kısmı $\delta=3.86$ ppm'de dubletin dubleti ($J=10.4, 5.2$ Hz) ve B kısmı $\delta=3.77$ ppm'de yine dubletin dubleti ($J=10.4, 2.8$ Hz) olarak gözlenmektedir. H_4 protonları eşdeğer olmadıklarından, örneğin bir AB sistemi oluştururlar. Daha sonra, komşu H_3 protonu ile olan farklı etkileşimlerden dolayı, AB sistemine ait çizgiler dublete yanılır. $\delta=2.51$ ppm'deki H_3 protonuna ait pik ışınlandırıldığında (Şekil 2.11), H_4 protonlarına ait bu AB sistemi net bir şekilde ortaya çıkmaktadır. H_3 protonuna ait pik ışınlandırıldığında, ayrıca, H_2 protonuna ait

dubletin dubleti ($\delta=4.23$ ppm) dublete, $-\text{CH}_2\text{Br}$ protonlarına ait $\delta=3.09$ ppm'deki dublet de ($J=8.3$ Hz) geniş bir singletle dönüşmektedir. $-\text{OH}$ protonu $\delta=2.92$ ppm'de geniş bir singlet olarak rezonans olmaktadır.

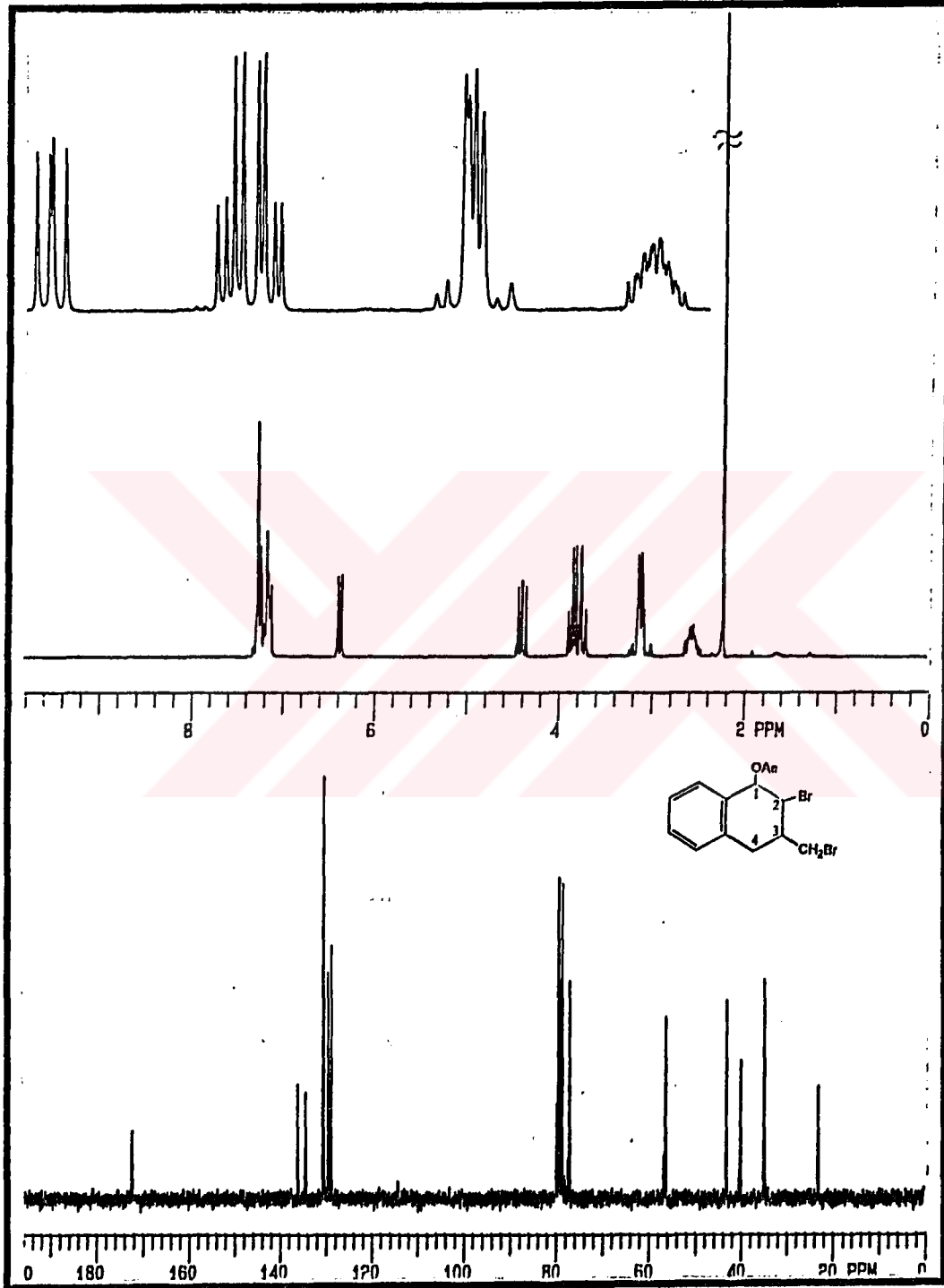
Bileşiğin (46) APT- ^{13}C - NMR spektrumunda (Şekil 2.10) alifatik bölgede 5, olefinik bölgede de 5 olmak üzere toplam 10 sinyal görülmektedir. Aromatik karbonlardan ikisine ait sinyalin $\delta=128.93$ ppm'de üst üste çakışıkları bu karbonlara ait sinyal şiddetinin büyük olmasından anlaşılmaktadır. Olefinik bölgede, şiddeti zayıf iki pozitif sinyal kuvartemer aromatik karbonlara, alifatik bölgede bulunan iki pozitif sinyal ise metilenik karbonlar C_4 ve $-\text{CH}_2\text{Br}$ karbonlarına aittir. $\delta=77.19, 65.34$ ve 42.81 ppm'deki negatif sinyaller sırası ile C_1, C_2 ve C_3 tersiyer karbonlarına aittir.

Tribromür 44'de olduğu gibi, alkol 46 içinde teorik olarak 4 tane stereoizomerik yapı söz konusudur. Ancak, bu reaksiyonda sadece bir tane diastereomerik alkol (46) izole edildi. Bu alkolün (46) stereo kimyası belirlenemedi. Bir molekülde hidroksil grubunun varlığını kimyasal olarak ortaya koymanın en klasik yolu $-\text{OH}$ grubunu ilgili asetatına çevirmektir. Bu da, alkolün asetik anhidrit yada asetil klorür ile etkileştirilmesi ile kolayca yapılabilir. Bu nedenle, alkol 46, oda sıcaklığında asetil klorürle etkileştirilerek yüksek bir verimle (% 81) ilgili asetatına (57) çevrildi.



Bileşiğin (57) ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 2.12) $\delta=2.22$ ppm'de gözlenen keskin singlet metil protonlarına ait olup, moleküle asetil grubunun bağlandığının kesin kanıtıdır. Asetoksi grubuna geminal benzik protonun (H_1) kimyasal kayma değeri, önemli miktarda aşağı alana kaymıştır. Bu durum, asetoksi grubunun bağlı olduğu protonlar için karakteristiktir. Bu protonun (H_1) rezonansı, $\delta=6.34$ ppm'de dublet ($J=7.8$ Hz) şeklinde olmuştur. Diğer piklerin görünümünde ve kimyasal kayma değerlerinde fazla bir değişiklik olmamıştır. H_2 protonu $\delta=4.36$ ppm'de dubletin dubleti ($J=9.7, 7.8$ Hz), H_3 protonu $\delta=2.54$ ppm'de multipler olarak rezonans olurken $\delta=3.80$ ppm civarında gözlenen AB sistemi yine benzik metilenik protonlara (H_4) aittir. Sistemin A kısmı, $\delta=3.83$ ppm'de dubletin dubleti ($J=10.4, 5.3$ Hz), B kısmı ise $\delta=3.72$ ppm'de yine dubletin dubleti ($J=10.4, 4.0$ Hz) olarak gözlenmektedir. Spektrum dikkatle incelendiğinde, $-\text{CH}_2\text{Br}$ grubundaki protonlara ait

rezonans sinyalinde ($\delta=3.10$ ppm civarı) önemli bir değişikliğin olduğu görülmektedir. Hatırlanacağı gibi, alkol 46'daki bu protonlar yalnızca komşu H_3 protonu ile etkileşerek dublet vermişti.

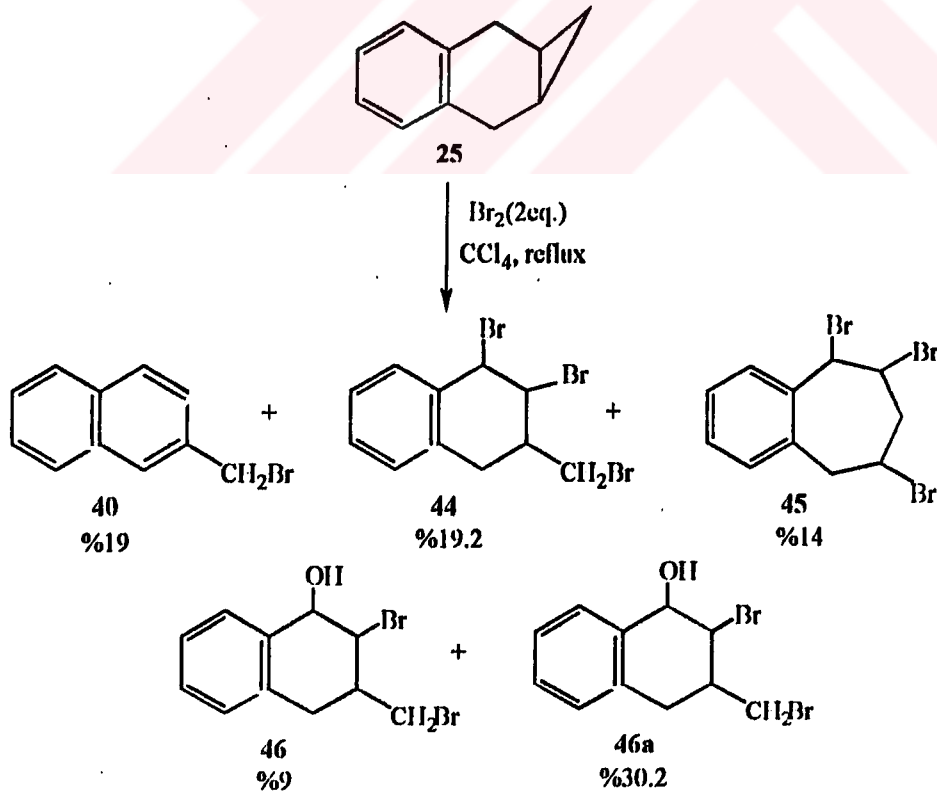


Şekil 2.12. 1-Asetoksi-2-brom-3-brommetiltetrahidronaftalinin (57) 200 MHz 1H - ve 50 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu($CDCl_3$)

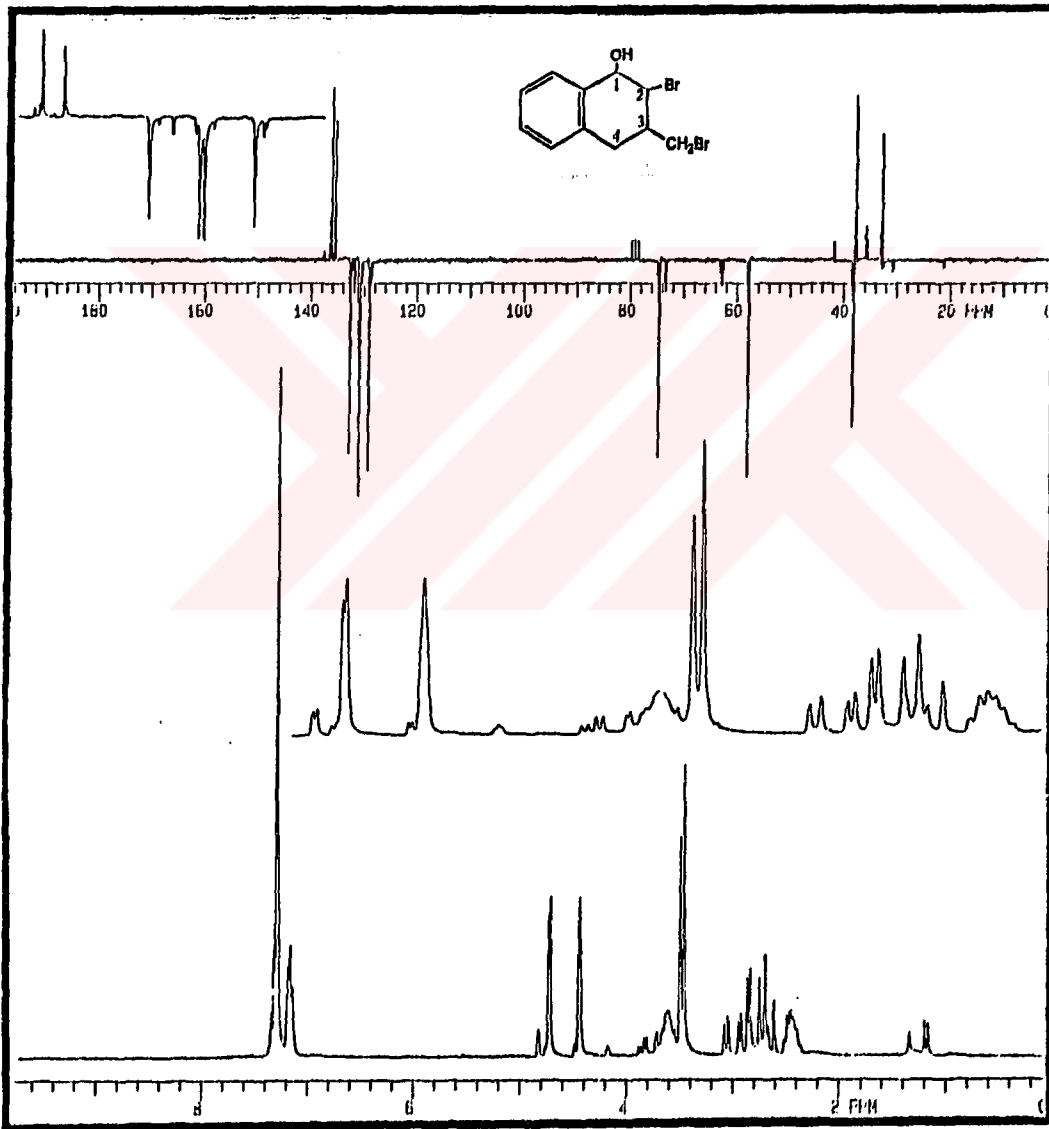
Molekölün (57) yapısına dikkat edilirse, C₃ karbonunun asimetric bir karbon olduğu görölür. Asimetric bir merkeze bağlı -CH₂- grubundaki protonlar özdeş olmadığından 'diastereotop' özellik gösterirler ve genellikle bir AB sistemi oluştururlar. $\delta=3.21-2.99$ ppm arasındaki pik grubu diastereotop özellik gösteren -CH₂Br protonlarına ait olup, AB sisteminden ziyade, bir ABX sisteminin AB kısmını andırmaktadır. Bileşiğin 'decoupled' ¹³C- NMR spektrumu (şekil 2.12) karakteristik olup yapı ile uyum sağlamaktadır. $\delta=172.62$ ppm'deki sinyal karbonil karbonuna, $\delta=136.09-128.97$ ppm arasında gözlenen sinyaller aromatik karbon atomlarına, $\delta=77.25$ ppm'deki sinyal C₁ karbonuna, alifatik bölgede gözlenen diğer 5 sinyal ise ; C₂, C₃, C₄, -CH₂Br ve metil karbonuna aittir.

2.3. Benzonorkarenin (25) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu (2 ekivalent Br₂ kullanılarak)

Aşın bromun ürün dağılımı üzerine etkisini incelemek için, benzonorkaren (25) yüksek sıcaklıkta (75-80 °C) iki ekivalent brom ile reaksiyona sokuldu. Bunun için, benzonorkarenin (25) karbon tetraklorürdeki reflux olan çözeltisine, sıcak brom buharı kısa bir süre içerisinde gönderildi. Reaksiyon karşımı, brom ilavesi bittikten sonra 5 dakika daha reflux edildi.



Ham ürünün ^1H -NMR analizi, reaksiyon karışımının oldukça kompleks olduğunu ortaya koydu. Karışımındaki ürünler, silikaljel-kolon kromatografisi ve fraksiyonlu kristallendirme ile ayrıldı. Bu reaksiyondan toplam 5 ürün izole edildi. Bu ürünlerden dördü (40, 44, 45 ve 46), benzonorkarenin 1 ekvivalent bromla yapılan reaksiyonunda da oluşmuş, oluşum mekanizmaları ve yapı tayinleri detaylı bir şekilde tartışılmıştı. Ürünler arasında, 2-brommetil-1,2-dihidronaftalinin (39) gözlenmemesi beklenen bir sonuçtur. Ortamda aşırı brom bulunduğundan, bromun fazlası bu bileşiğin (39) çift bağına katılarak, tribrom 44'e dönüştürecektir. 39'un aynı reaksiyon şartlarında, tribrom 44'e dönüştüğü bağımsız bir deneyle de ortaya konulmuştu.



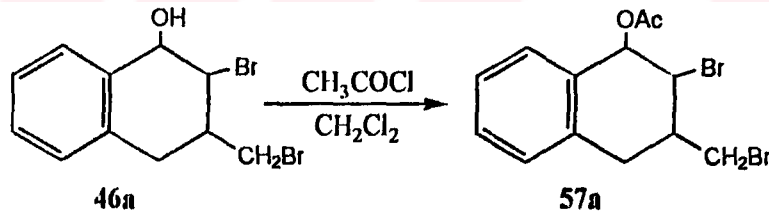
Şekil 2.13. Alkol 46'nın 50 MHz APT- ^{13}C - ve 200 MHz ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)

Bu reaksiyondan, ayrıca, ikinci bir alkol bileşiği (46a) izole edildi. Alkol 46 için, teorik olarak dört tane stereo-izomerik yapı söz konusudur. Bu nedenle bu alkolün (46a), 46 ile izomerik yapıda olduğu tahmin edilmektedir.

Bileşiğin (46a) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 2.13'de görülmektedir. Aromatik protonlar $\delta=7.30$ ppm'de multipler olarak rezonans olmaktadır. H_1 protonu, H_2 ile etkileşerek $\delta=4.70$ ppm'de dublet, H_2 protonu ise, $\delta=4.41$ ppm'de multipler vermiştir. $\delta=3.59$ ppm'de gözlenen geniş singlet $-\text{OH}$ protonuna aittir. $-\text{CH}_2\text{Br}$ protonları diastereotop özellik göstermediklerinden, $\delta=3.41$ ppm'de dublet olarak rezonans olmaktadır. Benzik metilenik protonlar (H_4) $\delta=2.90-2.60$ ppm arasında, H_3 protonu ise $\delta=2.40$ ppm'de multipler vermiştir.

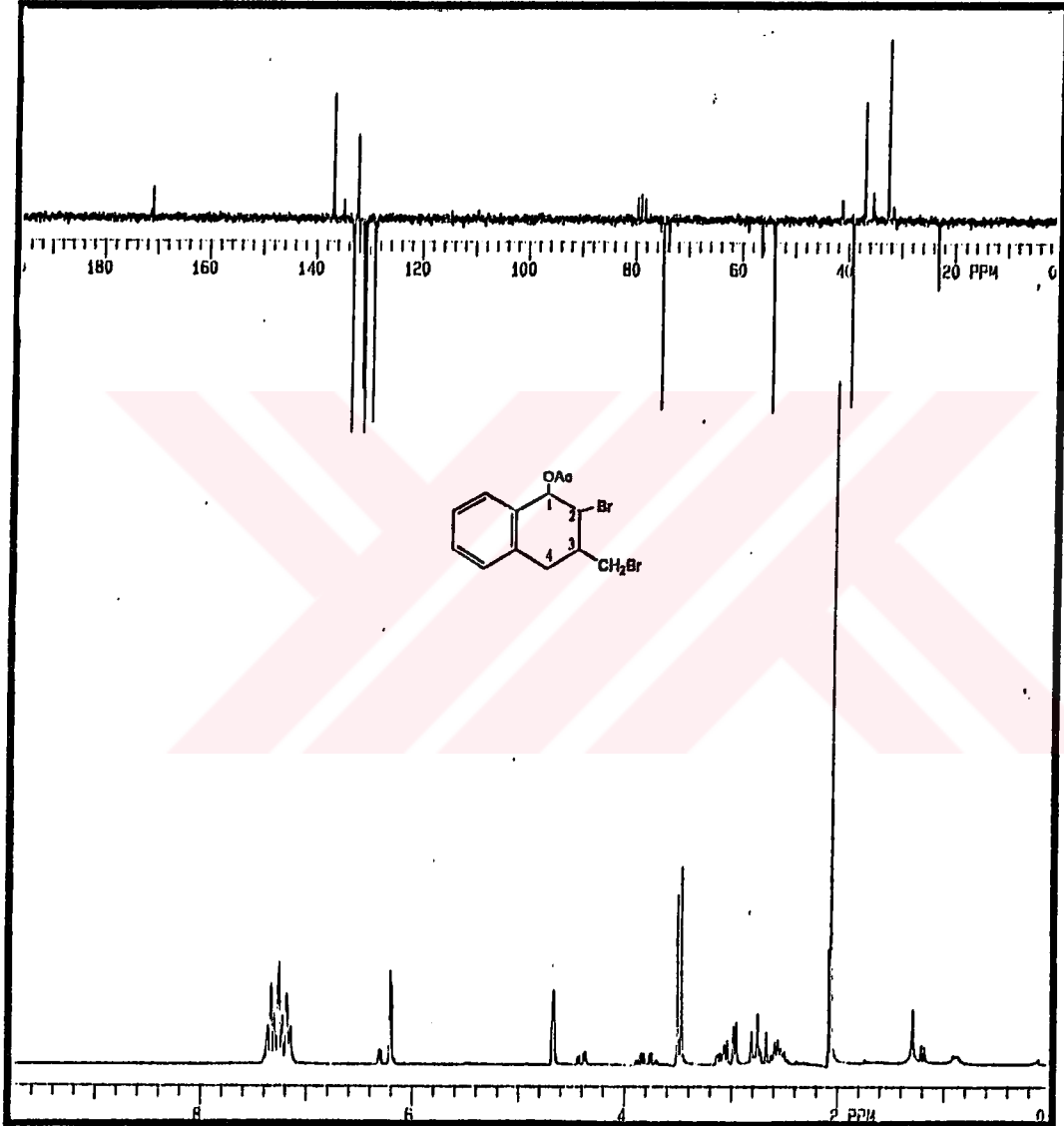
Bileşiğin (46a) APT- $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 2.13) yapı ile uyum içerisindedir. sp^2 -Bölgesinde $\delta=136.02-129.05$ ppm arasında gözlenen 6 sinyal benzen karbonlarına aittir. Alifatik bölgede gözlenen negatif sinyallerden $\delta=74.06$ ppm'deki C_1 , 57.95 ppm'deki C_2 ve 38.06 ppm'deki C_3 karbonuna aittir. $\delta=37.87$ ve 33.02 ppm'de gözlenen iki pozitif sinyal metilenik C_4 ve $-\text{CH}_2\text{Br}$ karbonlarına aittir.

Alkol bileşiğinde (46a), hidroksil grubunun varlığını kimyasal olarak ortaya koymak için, bu bileşik oda sıcaklığında asetil klorür ile muamele edilerek, yüksek bir verimle (% 92) ilgili asetatına (57a) dönüştürüldü. Kromatografik olarak saflaştırılan bileşiğin (57a) yapısı, ^1H - ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları ile karakterize edildi.



Bileşiğe (57a) ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 2.14), $\delta=2.06$ ppm'de gözlenen singlet metil protonlarına ait olup, moleküle asetil grubunun bağlandığını göstergesidir. Aromatik protonlar $\delta=7.41-7.15$ ppm'de multipler olarak rezonans olmaktadır. H_1 protonu $\delta=6.20$ ppm'de dublet H_2 protonu ise $\delta=4.67$ ppm'de multipler vermiştir. $-\text{CH}_2\text{Br}$ protonlarının diastereotop özelliği bu bileşikte de gözlenmediğinden bu protonlara ait rezonanslar $\delta=3.48$ ppm'de dublet olarak görülmektedir. $\delta=3.20-2.40$ ppm arasında gözlenen multipler, metilenik protonlara (H_4 ve H_3) aittir.

Bileşğin (57a) APT- ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.14), asimetrik yapıdan dolayı 13 sinyal gözlenmektedir. $\delta=171.50$ ppm'de gözlenen sinyal karbonil karbonuna, 137.20-129.00 ppm arasında gözlenen 6 sinyal ise benzen karbonlarına aittir. sp^3 -Bölgesinde gözlenen 4 tane negatif sinyal (74.95, 54.00, 39.15, 23.05 ppm) sırasıyla; C_1 , C_2 , C_3 ve metil karbonuna aittir. Diğer 2 pozitif sinyal ise sekonder karbonlara (C_4 , CH_2Br) aittir.



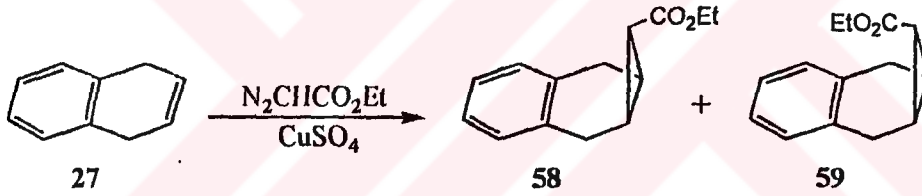
Şekil 2.14. 57a'nın 50 MHz APT- ^{13}C - ve 200 MHz ^1H - NMR Spektrumu (CDCl_3)

Benzonorkarenin (25) yüksek sıcaklık brominasyonunda amaç, oktalın (19) ve türevlerinde (20, 21) gözlenen regio ve stereospesifikliğin bu bileşikte de (25) gözlenip gözlenmediğinin araştırılması idi. Ancak, benzonorkarenin (25) yüksek sıcaklıkta (70-80 °C) bromla reaksiyonundan halka açılmış ürünler elde edildi.

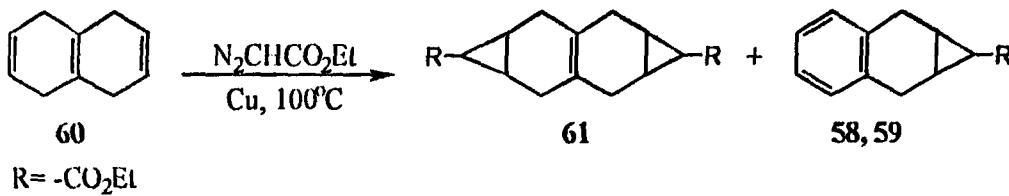
Halbuki, oktalin türevleri 20 ve 21 'de aynı reaksiyon şartlarında bromlama, regiospesifik olarak alilik pozisyonlarda meydana gelmiş ve siklopropan halkası, halka açılmasına uğramamıştı. Diğer taraftan , bu iki bileşikte (20 ve 21) siklopropan uç karbonuna bir karbometoksi (-COOCH₃) grubunun bağlı olduğu gerçeği unutulmamalıdır. Dolayısıyla, bu iki bileşikte bromlama esnasında siklopropan halkasının açılmaması gerçeği, bu grubun (-CO₂CH₃) bağlı olmasına atfedilebilir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki kısmında, benzonorkarenin (25) siklopropan uç karbonuna karboetoksi grubunun (-COOC₂H₅) bağlanması ve bu şekilde bromla reaksiyonunun incelenmesi hedeflendi.

2.4. *Exo*-Etil-3,4-benzobisido[4.1.0]hept-3-en-7-karboksilat 'ın (58) Sentezi

Bu bileşik (58), ilk olarak Kharicheva ve çalışma arkadaşları²⁷ tarafından, 1,4-dihidronaftalinin (27) CuSO₄ varlığında etil diazoasetat ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu reaksiyonda *exo*- ve *endo*-esterlerin (58, 59) 1:1 oranında oluştuğu gaz-sıvı kromatografisi analizi ile belirlenmiş, ana izomer (58) ürünler karışımının -20 °C ye soğutulması ile izole edilmiştir. İzomerlerin stereokimyasal kimyasal yöntemlerle aydınlatılmıştır.

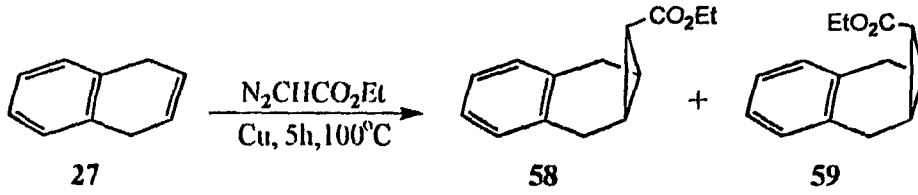


Exo- ve *endo*-esterler (58, 59) ayrıca, izotetralinin (60) etil diazoasetat ile reaksiyonundan da yan ürün olarak elde edilmiş (% 22), kromatografik yolla saflaştırılan izomerlerin (58, 59) yapıları ve stereokimyasal spektroskopik yöntemlerle başanlı bir şekilde aydınlatılmıştır^{17c}.

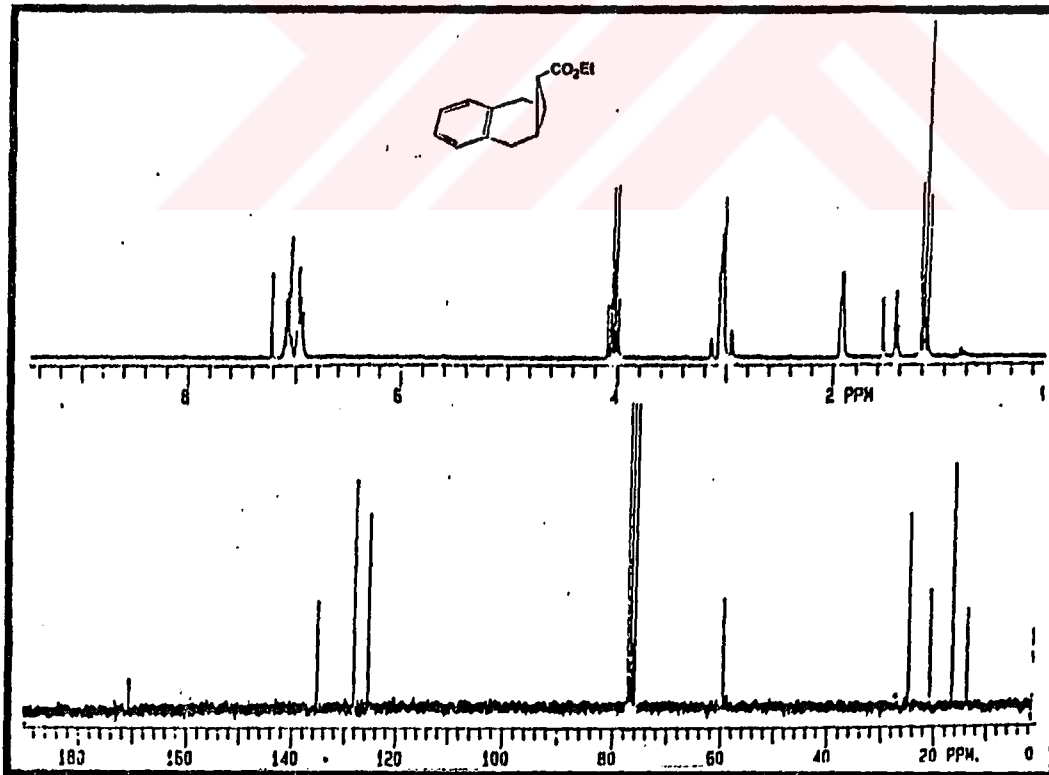


Exo-esterin (58) sentezi, yukarıda izah edilen yöntemlere benzer bir şekilde yapıldı. Bunun için, 1,4-dihidronaftalin (27) ve Cu tozunun bulunduğu reaksiyon kabı 100 °C ye ısıtıldı. Etıl diazoasetat (N₂CHCO₂C₂H₅) reaksiyon kabına 5 saat boyunca yavaş yavaş damlatıldı. Burada reaksiyon süresinin uzun ve

damlatmanın yavaş yapılmasının sebebi, oluşan ester karbenin tamamının 1,4-dihidronaftalin (27) tarafından yakalanmasını sağlamak ve karbenin dimerleşmesi ile oluşabilecek fumarik ve maleik asit esterlerinin oluşumunu en aza indirmektir. Reaksiyon bitiminden sonra, ham ürün önce silikajel kolondan benzen/hekzan (5/95) ile elüe edilerek, reaksiyona girmemiş çıkış bileşiğinden arındırıldı. *Exo*- ve *endo*-esterlerin (58, 59) 4:1 oranında oluştuğu, ^1H -NMR integrasyonundan belirlendi. *Exo*- ester (58) karışımından kristallendirilerek izole edildi.



Exo-esterin (58) ^1H -NMR spektrumu Şekil. 2.15' de görülmektedir. Aromatik protonlar $\delta=7.15$ -6.99 ppm arasında AA'BB' sistemi vermişlerdir. Spektrumunda $\delta=4.0$ ppm civarındaki kvartet ve $\delta=1.0$ ppm civarındaki triplet etil grubuna aittir.



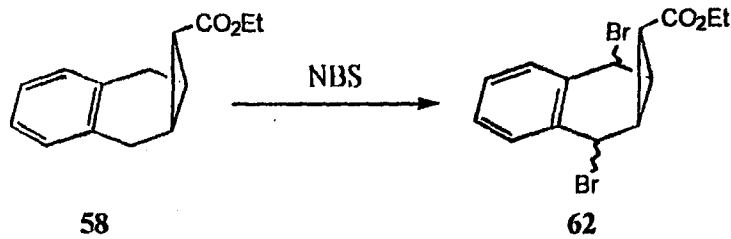
Şekil 2.15. *Exo*-Esterin (58) 200 MHz ^1H - ve 50 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

Benzilik protonlar $\delta=3.0$ ppm civarında AB sistemi vermektedir. Ester fonksiyonel grubuna geminal siklopropan protonu $\delta=1.47$ ppm'de triplet ($J=3.9$ Hz) olarak rezonans olurken, diğer siklopropan protonları $\delta=1.97$ ppm'de multipler vermektedir. Siklopropanın uç protonundaki 3.9 Hz'lik etkileşme sabiti, siklopropan halkasındaki karakteristik trans etkileşmeye çok yakındır. Siklopropan karboksilik asit için $J_{ax}=8.04$ Hz ve $J_{eq}=4.57$ Hz olarak ölçülmüştür²⁸. Bu molekül (58) için ölçülen 3.9 Hz'lik etkileşme sabiti, ester grubunun konfigürasyonunun kesin olarak *exo* olduğunu göstermektedir.

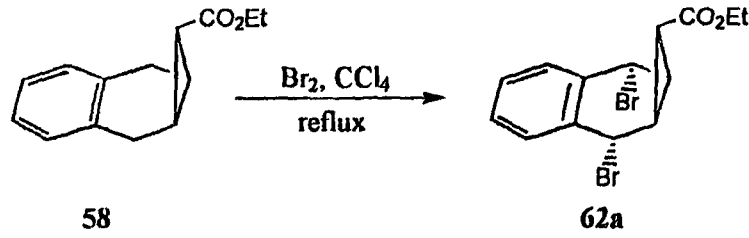
Bileşiğin (58) ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 2.15) simetrik yapının gereği olarak 9 sinyal gözlenmektedir. Bu sinyallerden 5 tanesinin alifatik, 4 tanesinin ise olefinik bölgede olması yapıyla uyum sağlamaktadır. Böylece arzu edildiği şekilde, benzonorikarbin (25) siklopropan uç karbonuna karboksilik grubu ($-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) bağlanmış oldu.

2.5. *Exo*-Etil-3,4-benzobisidlo[4.1.0]hept-3-en-7-karboksilat'ın (58) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu

Exo-Ester (58), Kharicheva ve grubu tarafından N-bromsüksinimid (NBS) ile serbest radikalik brominasyonuna tabi tutulmuş ve % 28 verimle dibrom bileşiği (62) elde edilmiştir^{2b}. Bu çalışmada^{2b}, brom atomlarının stereokimyası hakkında herhangi bir bilgi mevcut değildir. Ayrıca verimin düşük olması monobrom türevleri ve üçlü halka içermeyen izomer bileşiklerin oluşumu ile izah edilmiştir.



Exo-Esterin (58) karbon tetraklorür içerisinde reflux olan çözeltisine, 2 ekvivalent sıcak brom buharı gönderildi. Reflux ve karıştırma işlemlerine brom ilavesinden sonra 10 dakika daha devam edildi. Work-up ve kromatografik ayırma işlemlerinden sonra % 62 verimle dibrom bileşiği (62a) tek ürün olarak elde edildi.



Beklendiği gibi, reaksiyon yüksek sıcaklıkta (70-80 °C) yapılmış olmasına rağmen, *exo*-esterdeki (58) siklopropan halkası bromdan etkilenmemekte ve bromlama regiospesifik olarak benzik pozisyonlarda gerçekleşmektedir. Bu durum, tahminen siklopropan uç karbonuna bağlı ester grubundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca her iki brom atomunun aynı yönde olması bu reaksiyonun stereospesifik olarak yürüdüğünü göstermektedir.

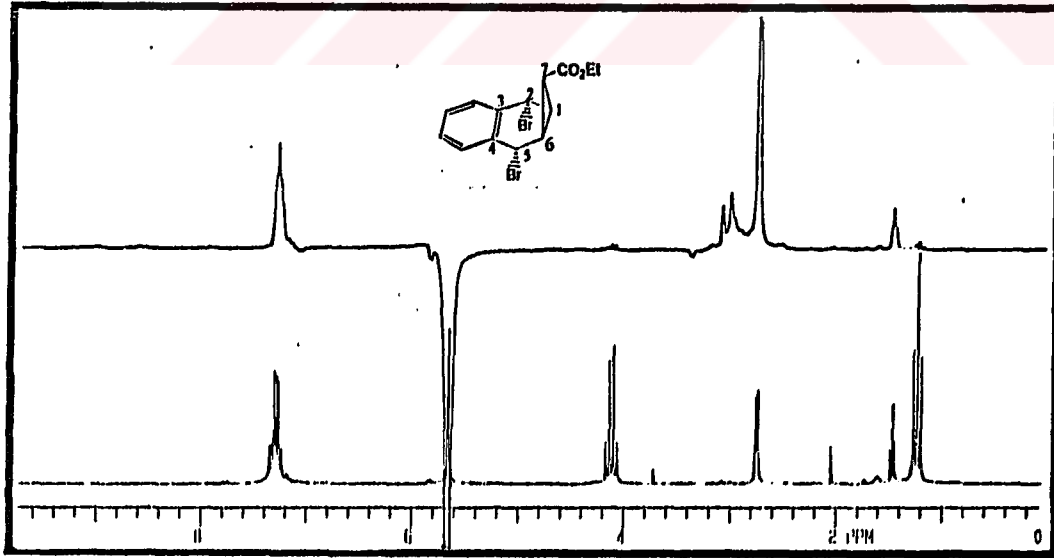
Dibrom bileşiğinin (62a) yapısı ^1H -, ^{13}C -NMR ve NOE-DIFF (Nuclear Overhauser Effect- Difference) ölçümleriyle aydınlatıldı.

Bileşiğin (62a) ^1H -NMR spektrumu (Şekil 2.17) karakteristik olup simetrik yapı ile uyum içindedir. Aromatik protonlar $\delta=7.36$ -7.24 ppm arasında multipler olarak rezonans olmaktadır. $\delta=5.66$ ppm'de gözlenen triplet ($J=1.4$ Hz) brom atomlarına geminal H_2 ve H_3 protonlarına, $\delta=4.12$ ppm'de gözlenen kvartet ($J=7.2$ Hz) ve $\delta=1.24$ ppm'de gözlenen triplet ($J=7.2$ Hz) etil grubuna aittir. Siklopropan uç protonu (H_7) $\delta=1.46$ ppm'de triplet ($J=4.1$ Hz) olarak rezonans olurken, diğer iki siklopropan protonu (H_1 ve H_6) $\delta=2.75$ ppm'de dubletin tripleti ($J=4.1, 1.4$ Hz) şeklinde rezonans olmaktadır. Bu protonlar (H_1 ve H_6) önce H_2 protonu ile vicinal etkileşerek dublete ($J=4.1$ Hz), daha sonra da komşu H_2 ve H_3 protonları ile vicinal ve uzak mesafe etkileşerek dublet çizgileri aynı aynı triplete yanılmıştır

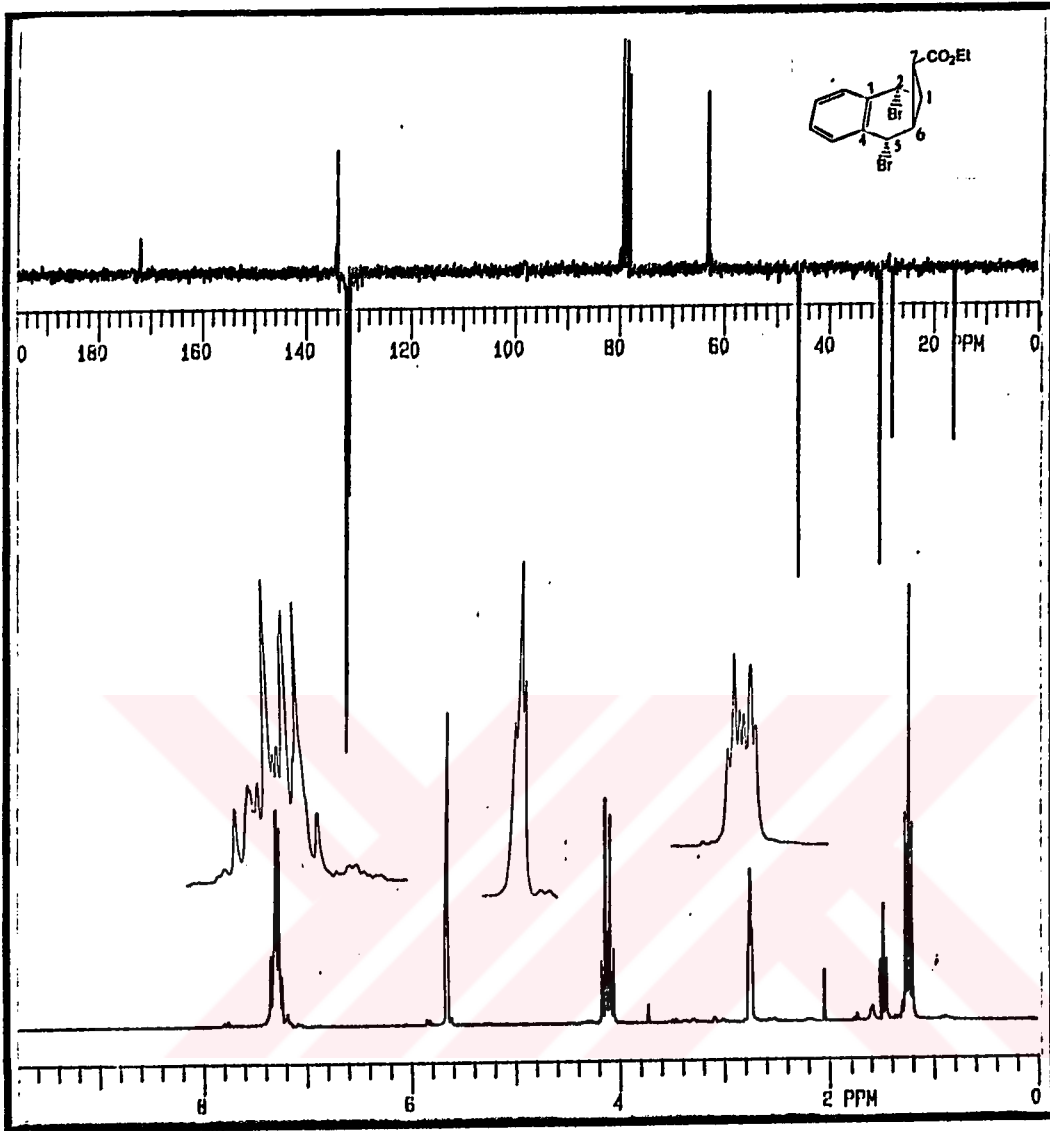
Bileşiğin (62a) APT- ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.17) gözlenen 9 sinyal yapının simetrik olduğunu göstermektedir. $\delta=172.09$ ppm'de gözlenen sinyal karbonil grubuna aittir. Olefinik bölgede gözlenen diğer üç sinyal, aromatik karbon atomlarına aittir. Alifatik bölgede 5 sinyal gözlenmektedir. Bunlardan $\delta=63.10$ ppm'de gözlenen pozitif sinyal etil grubunun $-\text{CH}_2-$ karbonuna ait olup, molekülde bir tane metilenik karbonun varlığını doğrulanmaktadır. Diğer alifatik karbonlar (C_2 , C_5 , C_1 , C_6 , C_7 ve CH_3) sırasıyla; $\delta=45.89, 30.29, 28.06$ ve 16.17 ppm'de beklendiği gibi negatif sinyal vermişlerdir.

Gerek ^1H -NMR spektrumunda broma geminal H_2 ve H_3 protonlarının aynı yerde rezonans olması ($\delta=5.66$ ppm), gerekse ^{13}C -NMR spektrumunda 9 sinyalin gözlenmesi, yapının simetrik olduğunu kesin olarak ortaya koyarken, brom atomlarının stereo kimyası (konfigurasyonları) hakkında herhangi bir bilgi vermemektedir. Her iki brom atomu, siklopropan halkası ile aynı yönde (*syn*) veya zıt yönde (*anti*) olabilir. Sterik faktörlerden dolayı, brom atomlarının siklopropan halkası ile *anti* konumda olması daha kuvvetli ihtimalkir.

Brom atomlarının konfigurasyonunu (*syn* veya *anti*) kesin olarak belirlemek için, dibrom bileşiğinin (62a) daha ileri bir NMR tekniği olan ^1H -NMR NOE-DIFF spektrumu alındı. Basit olarak bu teknikte aynı uzayı paylaşan protonlardan birisi hafif olarak ışınlındığında, diğer protonların popülasyonu artacaktır. Bu popülasyon artışı da sinyal şiddetinin artmasını gerektirecektir. Bileşiğin (62a) differansiyel ^1H -NMR-NOE spektrumu Şekil.2.16 'da görülmektedir. $\delta=5.66$ ppm' de rezonans olan brom atomlarına geminal H_2 ve H_3 protonlarına ait sinyal ışınlındığında, $\delta=2.75$ ppm' de rezonans olan H_1 ve H_6 protonları ile $\delta=1.46$ ppm' de rezonans olan H_7 protonuna ait sinyallerin şiddetinde artış olduğu açıkça gözlenmektedir. H_7 protonuna ait rezonans sinyalinde artış olması, bu protonun H_2 ve H_3 protonları ile aynı yönde, diğer bir ifade ile brom atomlarının siklopropan halkası ile *anti* konumda olduğunu göstermektedir. Böylece, yapılan NOE-DIFF deneyi ile brom atomlarının konfigurasyonu da kesin olarak belirlenmiş oldu.



Şekil 2.16. Dibrom 62a'nın 200 MHz ^1H -NMR NOE-DIFF Spektrumu (CDCl_3)



Şekil 2.17. Dibrom 62a' nin 50 MHz APT- ^{13}C - ve 200 MHz ^1H - NMR Spektrumu (CDCl_3)

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Sallařtırma

Deneylede kullanılan tüm çözücüler ve kimyasal maddelerin sallaştırma işlemleri literatürde açıklanan şekilde yapıldı²⁹.

3.2. Kromatografik Ayırmalar

Silikajel 60 (70-230 mesh ASTM) Kolon kromatografisi için

Silikajel (Art. 741-kieselgel, 60 HF 254-366) ince tabaka kromatografisi için.

3.3. Spekttrumlar

¹H-NMR: Varian 60 MHz spektrometre

¹H-NMR: Varian 200 MHz spektrometre

¹³C-NMR: Varian 50 MHz spektrometre

Shimadzu 8300 FTIR spektrofotometre

Mattson 1000 FTIR spektrofotometre

Mass Finnigan-MAT MS Model 4000 spektrometre

3.4. Deneyler

3.4.1. 1,4-Dihidronaftalinin (27) Sentezi¹⁹

İki boyunlu iki litrelik bir balonun boyunlarından birine etkin bir geri soğutucu bağlandı. Diğer boyuna ise damlatma hunisi yerleştirildi. Balona 128 gram (1 mol) naftalin ve 92 g (4 mol) küçük parçalar halinde kesilmiş sodyum konularak 140-150 °C'ye ısıtıldı. Kaşım iyi bir emülsiyon meydana getirinceye kadar 1.5-2 saat manyetik olarak kaşındı. Kaşımaya devam edilerek 60 °C'ye soğutuldu ve 300 cm³ benzen ilave edildi. Banyo sıcaklığı 90 °C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 2-2.5 saat içerisinde 1,2 litre mutlak etanol damlatma hunisi ile kontrollü olarak ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra soğutulan kaşım 450 g derişik HCl ve 3 kg kırılmış buz kaşımına döküldü. Benzen fazı ayrılarak, su fazı benzenle yıkandı. Sonra bütün benzen fazları birleştirildi. Benzen fazları doygun NaHCO₃ ve su ile yıkandıktan sonra CaCl₂ üzerinden kurutuldu ve benzen

evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan kısım destillendi. 20 mm-Hg'da 110-120 °C arasında gelen fraksiyon toplandı. % 90 verimle 115 g dihidronaftalin (27) elde edildi. (Dihidronaftalin oda sıcaklığında sıvıdır.)

3.4.2. 7,7-Diklor-3,4-benzobisiklo[4.1.0]hept-3-en'in (28) Sentezi²⁰

Üç boyunlu, iki litrelik bir balona 130 g (1 mol) dihidronaftalin (27), 180 g kloroform ve 1 g (4.42 mmol) benzitricil amonyum klorür tuzu konuldu. Boyunlardan birine mekanik karıştırıcı, diğerine de geri soğutucu ve damlatma hunisi bağlanarak 40 °C'deki su banyosunda ısıldı. Bu karışma 520 g (13 mol) NaOH'nin 520 g suda çözülmesi ile elde edilen çözeltisi 2 saat içinde damlatıldı. NaOH ilavesi bitince, ısıtmaya son verildi ve oda sıcaklığında 24 saat daha karıştırıldı. Daha sonra su ve kloroform ile seyreltilti. Kloroform fazı ayrılıp, su fazı kloroform ile (3x200) yıkandı. Bütün kloroform fazları birleştirildi. Önce NaHCO₃ ile sonra su ile yıkandı. CaCl₂ üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra vakum destilasyonu ile destillendi. 105-115 °C'de gelen destilat toplandı. Böylece % 70 verimle diklorokarbon katılma ürünü elde edildi. E.N:55-57 °C

3.4.3. 7,7-Diklor-3,4-benzobisiklo[4.1.0]hept-3-en'in (28) İndirgenmesi²²

250 ml'lik bir balona 10.90 g (474 mmol) metalik sodyum ve 80 ml eter ilave edildi. Balon tuz-buz karışımında 0 °C'ye soğutuldu. Karışma 100 g (46.9 mmol) diklorokarbon katılma ürünü (28) ilave edildi. Daha sonra 50 ml eterde çözülmüş 3.43 g (478 mmol) t-BuOH 2 saat içinde damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra sistem tuz-buz banyosundan çıkarıldıktan sonra 24 saat oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyon bitiminde karışmadaki aşırı sodyum parçaları tel süzgeç yardımıyla filtre edildi. Süzintü su ile seyreltilti. Sulu faz eter ile ekstrakte edildi. CaCl₂ üzerinden kurutuldu. Çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Böylece % 93 verimle 6,295 g benzonorkaren (25) elde edildi. Sarı renkli kristallerin erime noktası 31-32 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) : δ=7.19-7.04 (AA'BB' sistemi, 4H), 3.18 (d, J=15.4 Hz, 2H), 3.01 (d, J=15.4, 2H), 1.33 (m, 2H), 0.39 (dt, J=8.2, 4.8 Hz, 1H), 0.20 (q, J=4.8 Hz, 1H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) : 136.86, 130.92, 128.08, 31.44, 12.07, 5.07.

3.4.4. Benzonorkaren'in (25) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu (1 ekvivalent Br₂ kullanılarak)

2 g benzonorkaren (13.8 mmol), iki boyunlu 100 ml'lik bir balonda 30 ml CCl₄ içerisinde çözüldü. Çözelti CCl₄'ün reflux sıcaklığına kadar ısıldı. Başka bir balonda ısıtılmış 2.4 g (15.0 mmol) brom buharı büyük cam

boru aracılığı ile benzonorkaren çözeltisi içerisine 2-3 dakika içerisinde gönderildi. 5 dakika reaksiyon sıcaklığında karıştırılan reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Çözücü (CCl_4) evaporatörde uzaklaştırıldı. Ele geçen 4.063 g ham ürün karışımı 1.5 cm çapında, 100 cm yüksekliğinde ve 110 g silikajel içeren kolon üzerinden hekzan ile elüe edildi. İlk fraksiyonlarda 1.0 g çıkış maddesi geri kazanıldı. Diğer ürünlerin kolondan geliş sırası ve verimleri şöyledir.

2-brommetil-1,2-dihidronaftalin (39).	0.58 g	%37
2-brommetil naftalin (40)	0.18 g	%12
3,4,6-tribrom benzosiklohepten (45).	0.44 g	%17
1,2-dibrom-3-brommetiltetrahidronaftalin (44).	0.30 g	%11

2-brommetil-1,2-dihidronaftalin (39)^{2b}: Sarı renkli sıvı

¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 7.21-7.04 (m, 4H), 6.55 (dd, $J=9.7, 1.3$ Hz, 1H), 5.93 (dd, $J=9.7, 4.0$ Hz, 1H), 3.41 (dd, $J=9.9, 5.5$ Hz, 1H), 3.33 (dd, benzezik, $J=9.9, 7.4$ Hz, 1H), 2.95 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.87 (m, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl_3): 135.38, 135.13, 131.17, 131.12, 130.21, 129.55, 128.79, 128.16, 38.50, 38.13, 34.16.

2-brommetilnaftalin (40)^{2b}: Etanolde kristallendirildi. Beyaz renkli kristallerin erime noktası 52-53 °C olarak bildirildi. (Lit: 52-55 °C)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 7.85-7.78 (m, 4H), 7.53-7.47 (m, 3H), 4.66 (s, 2H).

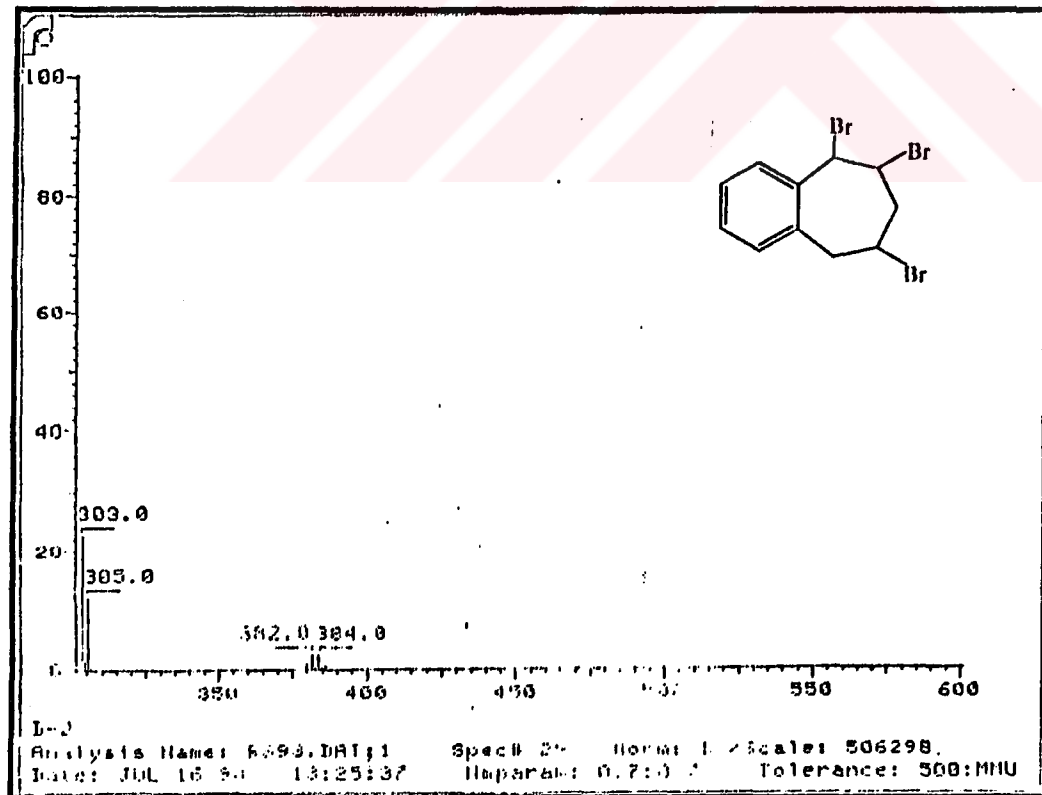
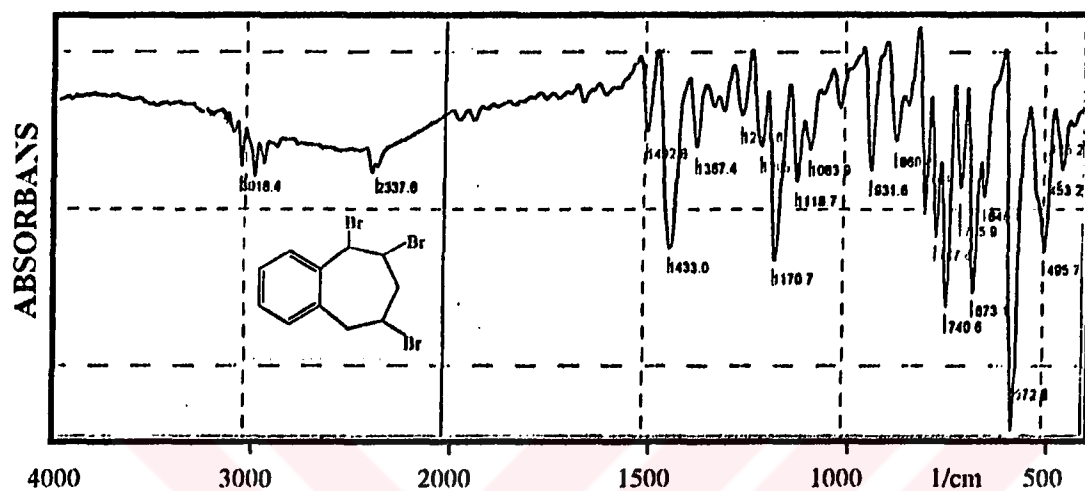
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl_3): 137.06, 135.23, 135.14, 130.71, 129.95, 129.82, 129.70, 128.73, 128.46, 128.37, 35.61.

3,4,6-tribrombenzosiklohepten (45): Eter/hekzan karışımında kristallendirildi. Beyaz renkli kristallerin erime noktası 105-106 °C olarak bulundu.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 7.38-7.15 (m, 4H), 5.43 (d, $J=5.1$ Hz, 1H), 4.70 (m, 1H), 4.50 (tdd, $J=12.1, 2.5, 1.7$ Hz, 1H), 3.96 (dd, $J=14.3, 12.1$ Hz, 1H), 3.54 (ddd, $J=14.9, 10.8, 3.0$ Hz, 1H), 2.90 (dm, $J=14.9$ Hz, 1H), 3.42 (dt, $J=14.3, 2.0$ Hz, 1H)

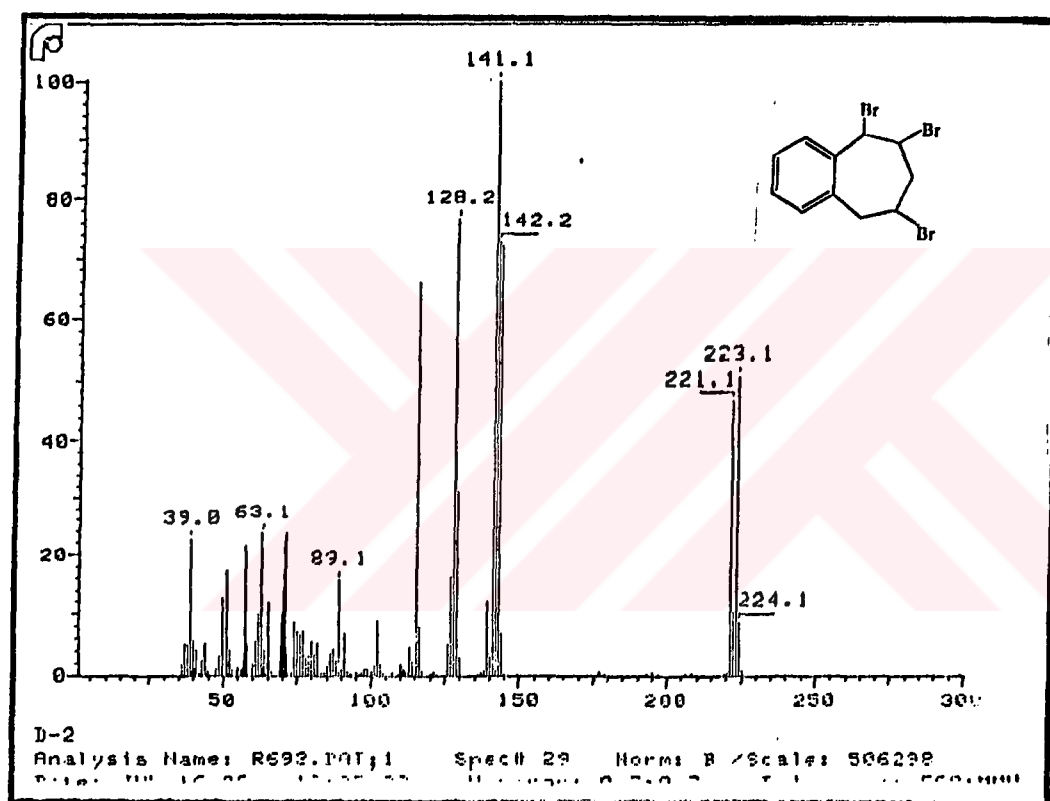
^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3): 139.80, 138.29, 133.96, 133.45, 131.87, 129.36, 58.12, 54.13, 48.49, 47.65, 47.27.

IR (KBr, cm^{-1}): 3018, 2337, 1492, 1433, 1367, 1253, 1205, 1170, 1116, 1083, 931.



Kütle Spektromu (70 eV)

m/e	Parçalanma ürünleri
380/382/384/386	M^+
301/303/305	$M^+ - Br$
221/223	$M^+ - 2Br$
141	$M^+ - 3Br$

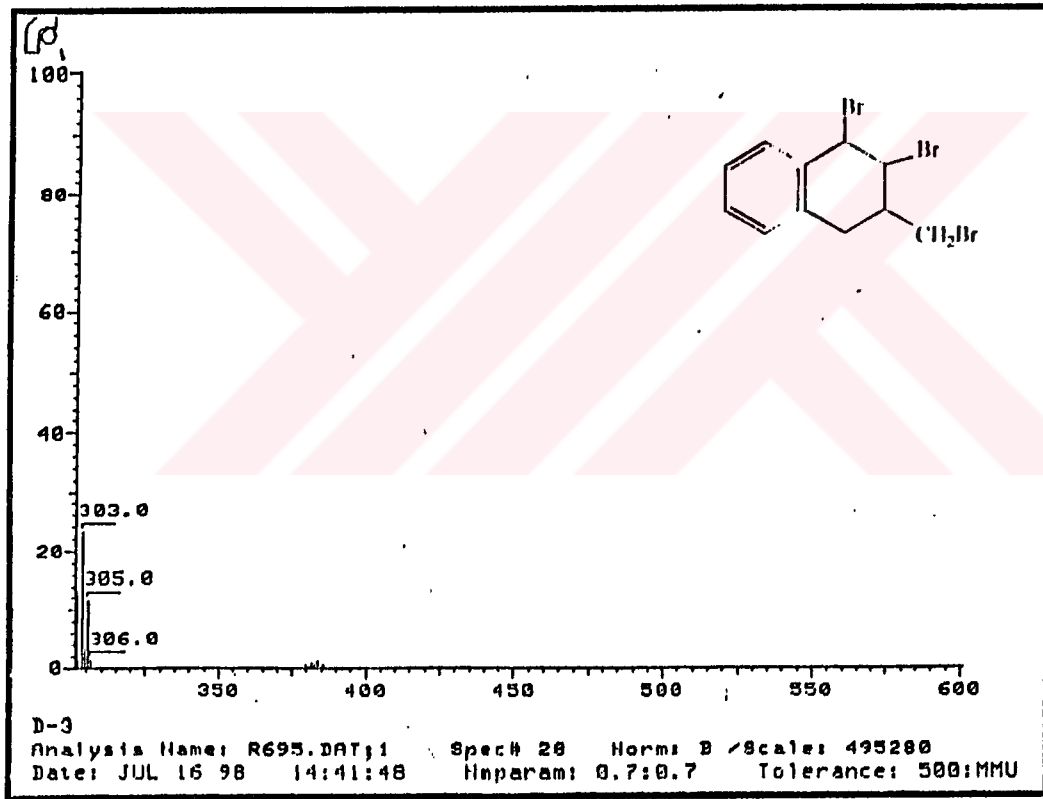
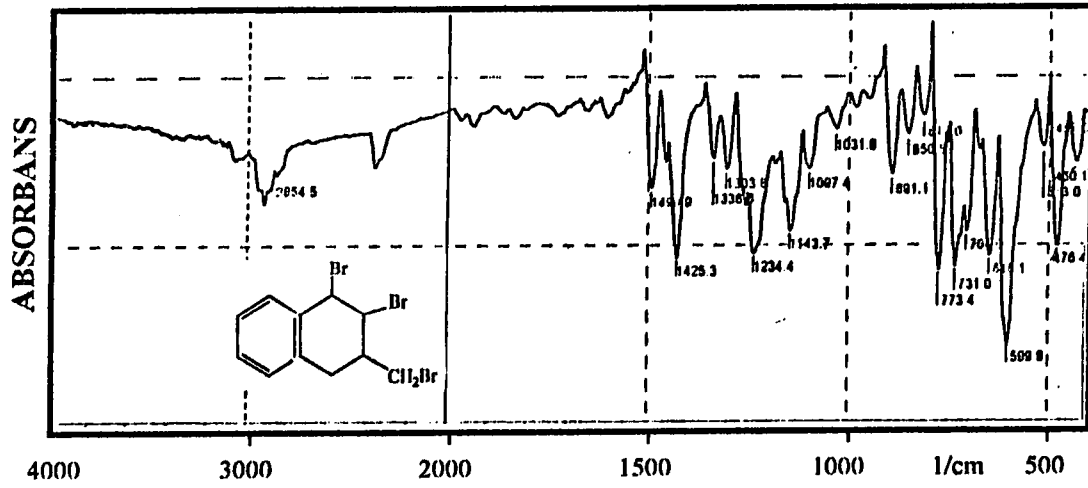


1,2-dibrom-3-bromnecilhidronaftalin (44): Sarı katı madde. E.N: 72-74 °C

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ 7.38-7.10 (m, 4H), 5.75 (d, $J=2.5$ Hz, 1H), 5.05 (bs, 1H), 3.57-3.41 (m, 2H), 3.12-2.78 (m, 3H)

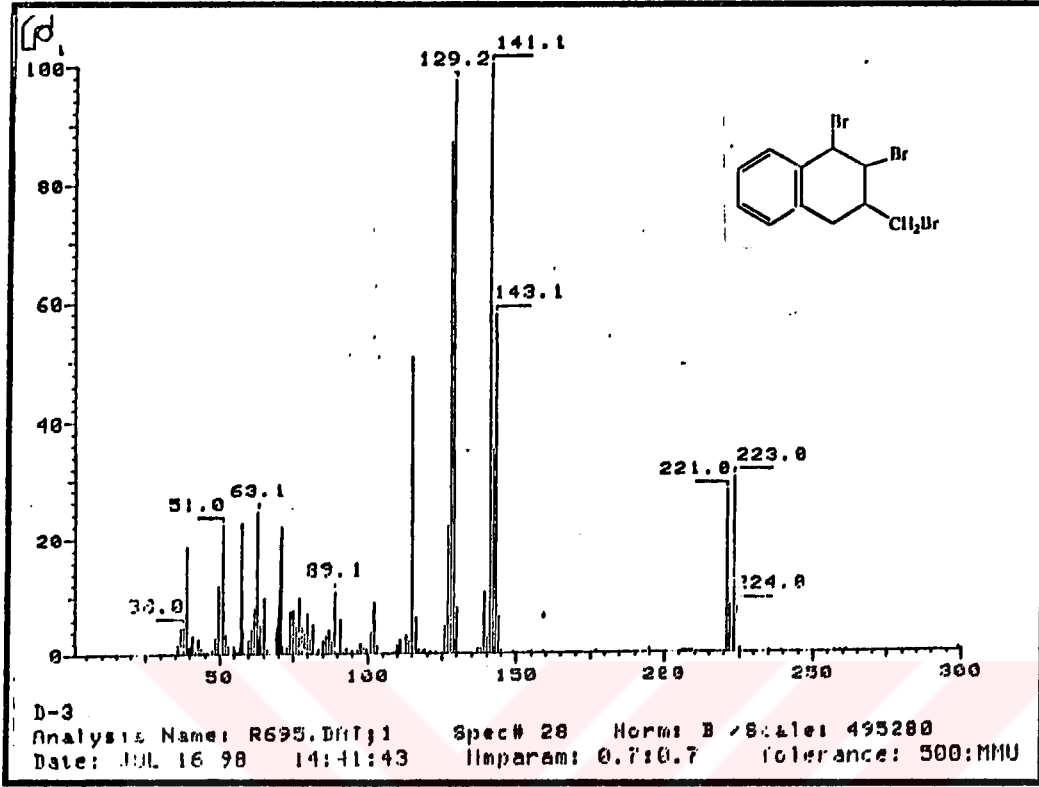
^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$): 135.45, 134.67, 133.09, 131.03, 130.98, 129.12, 57.26, 53.21, 38.07, 36.99, 32.62.

IR (KBr, cm^{-1}): 2845, 1490, 1425, 1336, 1234, 1143, 1097, 1031



Kiille Spektromu (70 eV)

<u>m/e</u>	<u>Parçalanma türleri</u>
380/382/384/386	M^+
301/303/305	$M^+ - Br$
221/223	$M^+ - 2Br$
141	$M^+ - 3Br$



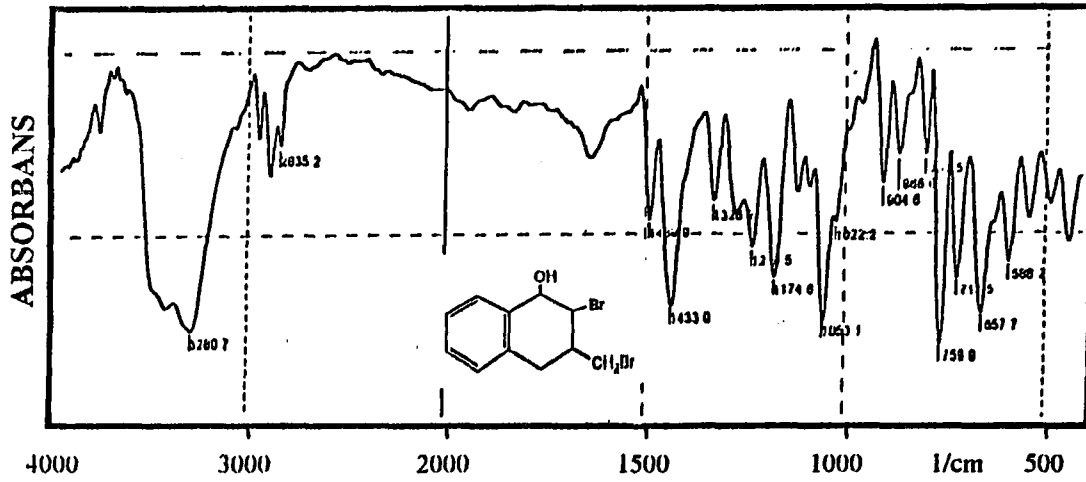
Kolonun etilasetat ile yıkanma fraksiyonundan alınan kısım yeniden 50 cm yüksekliğinde 30 g silikajel içeren kolondan eter/hekzan (1:9) ile elüe edildi.

0.154 g (% 7) 2-brom-3-brommetil-1-hidroksitetrahidronaftalin (46) elde edildi. Eter/hekzan karışımında kristallendirildi. Beyaz iğnemsı kristallerin E.N: 103-104 °C olarak belirlendi.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.61 (m, 1H), 7.26 (m, 2H), 7.12 (m, 1H), 5.01 (d, J=9.2 Hz, 1H), 4.23 (dd, J=11.2, 9.2 Hz, 1H), 3.86 (dd, J=10.4, 5.2 Hz, 1H), 3.77 (dd, J=10.4, 2.8 Hz, 1H), 3.09 (d, J=8.3 Hz, 2H), 2.92 (bs, 1H), 2.51 (m, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): 137.49, 135.34, 130.11, 130.07, 128.93 (2x), 77.19, 65.34, 42.81, 40.94, 35.87.

IR (KBr, cm⁻¹): 3280, 2835, 1488, 1433, 1326, 1230, 1174, 1053, 1022, 904.



3.4.5. 2-Bromometil-1,2-Dihidronaftalinin (39) Yüksek sıcaklık Brominasyonu

134 mg (0.60 mmol) 39, 3 ml CCl_4 içinde çözülüp reflux sıcaklığına getirildi. Üzerine 0.106 g (0.66 mmol) brom, gaz halinde ısıtarak sistemden 2 dakikada geçirildi. Bu süre sonunda 2 dakika daha ısıtmaya devam edildi. Oda sıcaklığına getirilen karışımın çözücüsünün evapora edilmesinden sonra alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda tek ürün olarak % 91.3 verimle 210 mg 44'ün oluştuğu gözlemlendi.

3.4.6. 1,2-Dibrom-3-Brommetiltetrahidronaftalin'in (44) Potasyum tert-Bütoksit ile Reaksiyonu

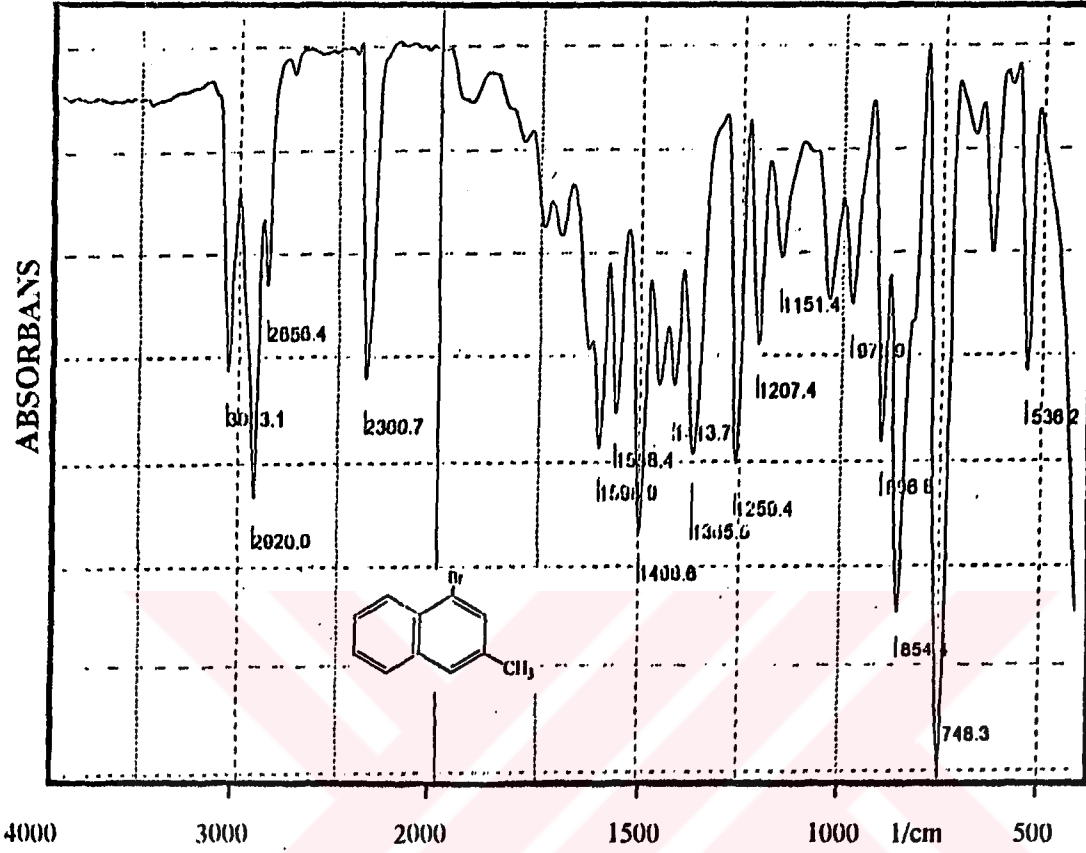
25 ml' lik bir balona, 100 mg (0.26 mmol) 44 ürünü alındı. Üzerine 5 ml taze destillenmiş kuru THF ve 0.035 g (0.313 mmol) potasyum tert-bütoksit ilave edilerek, 3 saat boyunca 60-70 °C sıcaklıkta manyetik olarak karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımındaki THF evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalıntı eterle ekstrakte edildi. Su ile yıkanan organik faz CaCl_2 üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklandıktan sonra alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda iki ürün oluştuğu gözlemlendi. $^1\text{H-NMR}$ integrasyonundan 1- brom-3-metilnaftalin (47) ve 2-bromometilnaftalinin (40), 84:16 oranında oluştuğu belirlendi.

1-brom-3-metilnaftalin (47): Sarı sıvı madde.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 8.20 (m, 1H), 7.76-7.45 (m, 5H), 2.51 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): 138.36, 137.11, 134.28, 132.74, 129.97, 129.30 (2x), 129.05, 128.72, 124.96, 23.68.

IR (Likit film, cm^{-1}): 3051, 2920, 2856, 1599, 1558, 1497, 1365, 1259, 1207, 854, 748.



3.4.7. 2-Bromometil-1,2-Dihidronaftalin'in (39) Potasyum tert-Bütoksit ile Reaksiyonu

50 ml'lik bir balona 200 mg (0.83 mmol) 39 alındı. Üzerine 15 ml taze destillenmiş kuru THF ve 0.3 g (2.69 mmol) potasyum tert-bütoksit ilave edilerek, 60-70 °C sıcaklıktaki yağ banyosu içerisinde 3,5 saat manyetik olarak karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımındaki THF kuruluğa kadar evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalıntı eterle ekstrakte edildikten sonra, su ile yıkanan organik faz CaCl_2 üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 83 mg (% 65.2) 2-metilnaftalin (51) elde edildi. Oda sıcaklığında oluşan beyaz renkli kristallerin erime noktası 98 °C olarak belirlendi.

3.4.8. 3,4,6-Tribrombenzosiklohepten'in (45) Metalik Sodyum ile Redüksiyonu

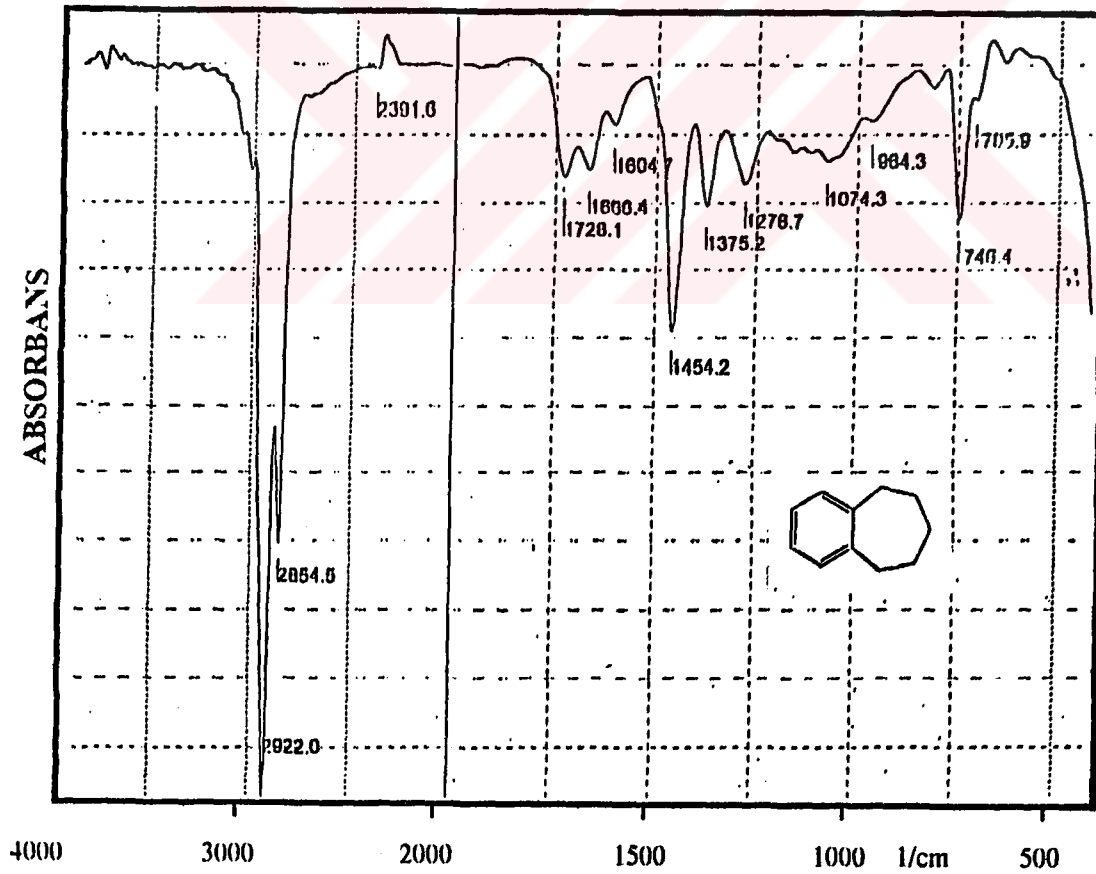
50 ml'lik bir balona 127 mg (0,33 mmol) 45, 0.116 g (5.043 mmol) metalik sodyum ve 10 ml eter alınarak, karışım tuz-buz banyosu yardımıyla -10 °C'ye soğutuldu. Karışımın üzerine 5 ml eter içerisinde çözülmuş 0.375

g (5.067 mmol) t-BuOH, 30 dakika içinde damla damla ilave edildi. Damlatma işlemini tamamlandıktan sonra sistem tuz-buz banyosundan çıkarılarak, 48 saat daha geri soğutucu altında manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon bitiminde karışımındaki fazla sodyum parçaları tel süzgeç yardımıyla filtre edildi. Süzüntü su ile seyreltildi. Ve sulu faz eterle ekstrakte edildi. CaCl_2 üzerinden kurutuldu. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Böylece 41 mg (% 84.71) oldukça saf indirgenme ürünü benzosiklohepten (52) sarı renkli sıvı madde olarak elde edildi.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 7.10 (s, 4H), 2.84 (m, 4H), 1.88 (m, 2H), 1.71 (m, 4H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): 144.45, 130.24, 127.23, 38.06, 34.09, 29.71.

IR (Likit film, cm^{-1}): 2922, 2854, 1454, 746.



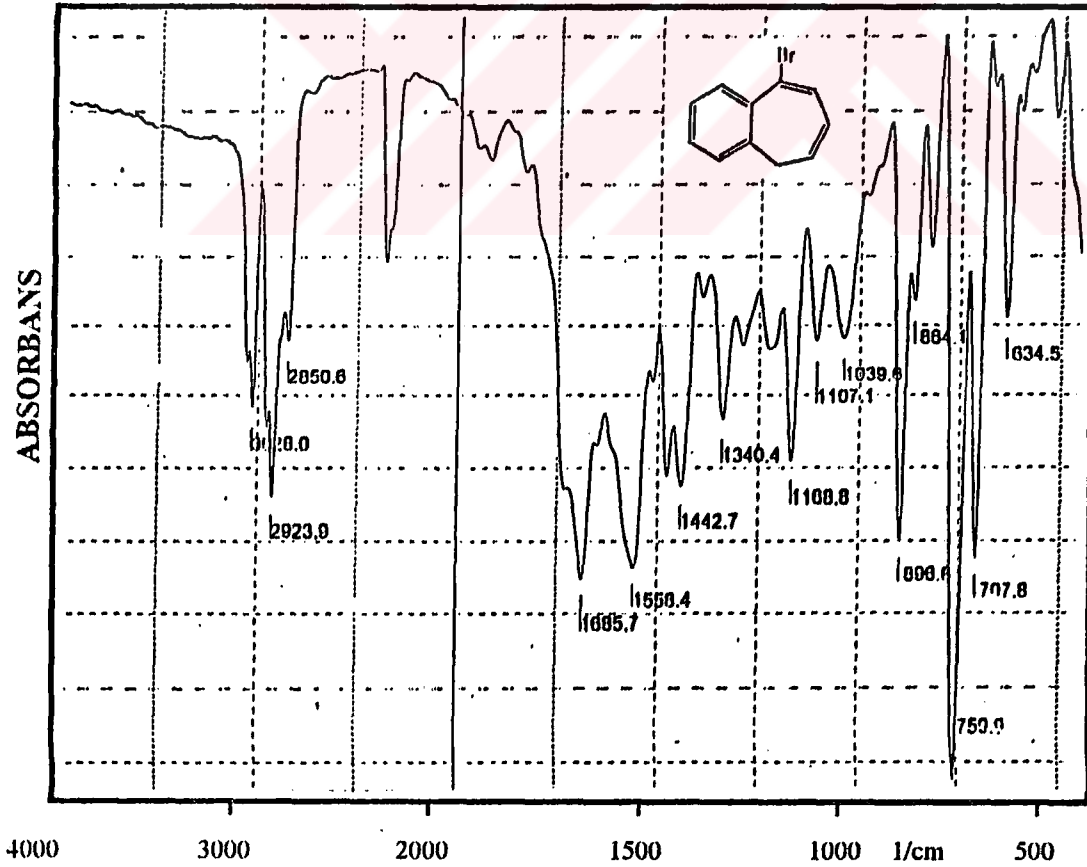
3.4.9. 3,4,6-Tribrom benzosiklohepten'in (45) Potasyum tert-Bütoksit ile Reaksiyonu

195 mg (0.509 mmol) 45 ürünü alınıp, üzerine 20 ml taze destillenmiş kuru THF ve 0.125 g (1.12 mmol) potasyum tert-bütoksit ilave edildi. 60-70 °C sıcaklıktaki yağ banyosu içerisinde 3 saat manyetik olarak karıştırıldı. Oda sıcaklığında soğutulan reaksiyon karışımından THF evaporatörde uzaklaştırıldığında kalıntı eterle ekstrakte edildi. CaCl₂ üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklandıktan sonra alınan ¹H-NMR'da iki ürün gözlemlendi. 1 lekzanla ince tabaka yapıldı. Ürünlerin geliş sırası ve verimleri şu şekildedir:

1-brom-3-metilnallalin (47)	8 mg	%7.11
3-brom-1,2-benzosikloheptatrien (53)	50 mg	%44.4

3-brom-1,2-benzosikloheptatrien (53): Sarı renkli sıvı madde

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.86 (dd, J=7.5, 1.8 Hz, 1H), 7.42-7.11 (m, 4H), 5.99-5.84 (m, 2H), 3.09 (d, J=5.8 Hz, 2H)



^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3): 139.71, 137.27, 133.18, 131.46, 130.82, 130.28, 128.32, 128.15, 127.21, 126.91, 35.8

IR (Likit film, cm^{-1}): 3028, 2850, 1585, 1439, 1169, 1043, 896, 760, 708.

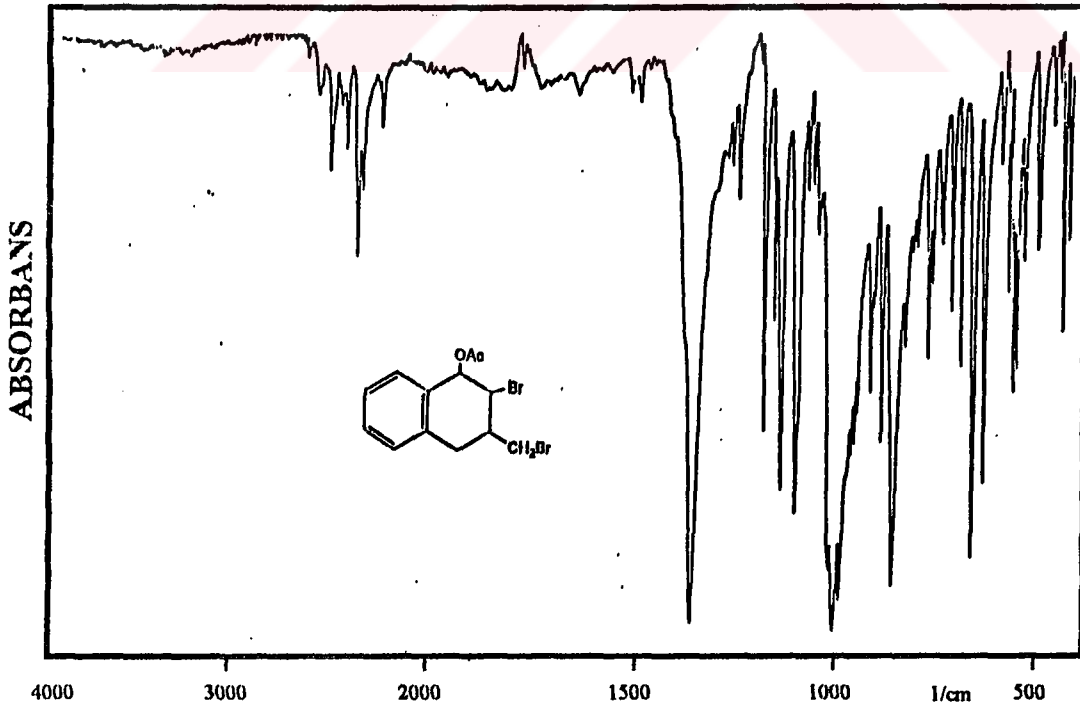
3.4.10. 2-Brom-3-brommetil-1-hidroksitetrahidronaftalin'in (46) Asetilklorür ile Reaksiyonu

50 ml'lik bir balona alınan 100 mg (0.312 mmol) 46, 10 ml CH_2Cl_2 'de çözüldü. Üzerine 0.245 g (3.125 mmol) asitil klorür ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat manyetik olarak karıştırıldı. Çözücü uzaklaştırdıktan sonra HCl 'ü uzaklaştırmak için kalıntı 3-4 kez CCl_4 ile evapore edildi. Böylece % 81.33 verimle 92 mg asitillenmiş ürün (57) elde edildi. Etar/hekzan karışımında kristallendirildi. Beyaz kristallerin erime noktası 101-102 °C olarak bulundu.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 7.32-7.12 (m, 4H), 6.34 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 4.36 (dd, $J=9.7, 7.8$ Hz, 1H), 3.83 (dd, $J=10.4, 5.3$ Hz, 1H), 3.72 (dd, $J=10.4, 4.0$ Hz, 1H), 3.21-2.99 (m, 2H), 2.54 (m, 1H), 2.22 (s, 3H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3): 172.62, 136.09, 134.65, 130.56 (2x), 129.58, 128.97, 77.25, 56.49, 43.26, 40.20, 34.94, 23.09.

IR (KBr, cm^{-1}): 3004, 2899, 2849, 1747, 1613, 1478, 1425, 1374, 1230, 1107, 1072, 1039, 915.



3.4.11. Benzonorkaren'in (25) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu (2 ekvivalent Br₂ kullanılarak)

2 g (13.8 mmol) benzonorkaren (25) iki boyunlu 100 ml'lik balon içerisinde, 30 ml CCl₄'de çözüldü. Çözelti CCl₄'ün reflux sıcaklığına kadar ısıtıldı. Başka bir balonda hazırlanmış 4.6 g (29.0 mmol) brom buharı bir başka cam boru aracılığı ile benzonorkaren çözeltisi içine, 5 dakikada gönderildi. 10 dakika daha aynı sıcaklıkta karıştırılan reaksiyon karışımı daha sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Çözelti evaporatörde uzaklaştırıldı. Ele geçen 5.204 g ham ürün 100 cm yüksekliğinde ve 110 g silikajel içeren kolon üzerinden hekzanla elüe edildi. Ürünlerin kolondan geliş sırası ve verimleri aşağıda sıralanmıştır ;

2-brommetilnallalin (40)	0.58 g	%19
3,4,6-tribrombenzosiklohepten (45)	0.74 g	%14
1,2-dibrom-3-brommetiltetrahidronallalin (44)	1.02 g	%19

Kolonun etil asetat ile yıkanması sonucu toplanan 2.41 g ham ürün karışımı 50 cm yüksekliğinde 30 g silikajel içeren kolon üzerinden eter/hekzan (1:9) ile elüe edildi. Ürünlerin geliş sırası ve oranları şöyledir ;

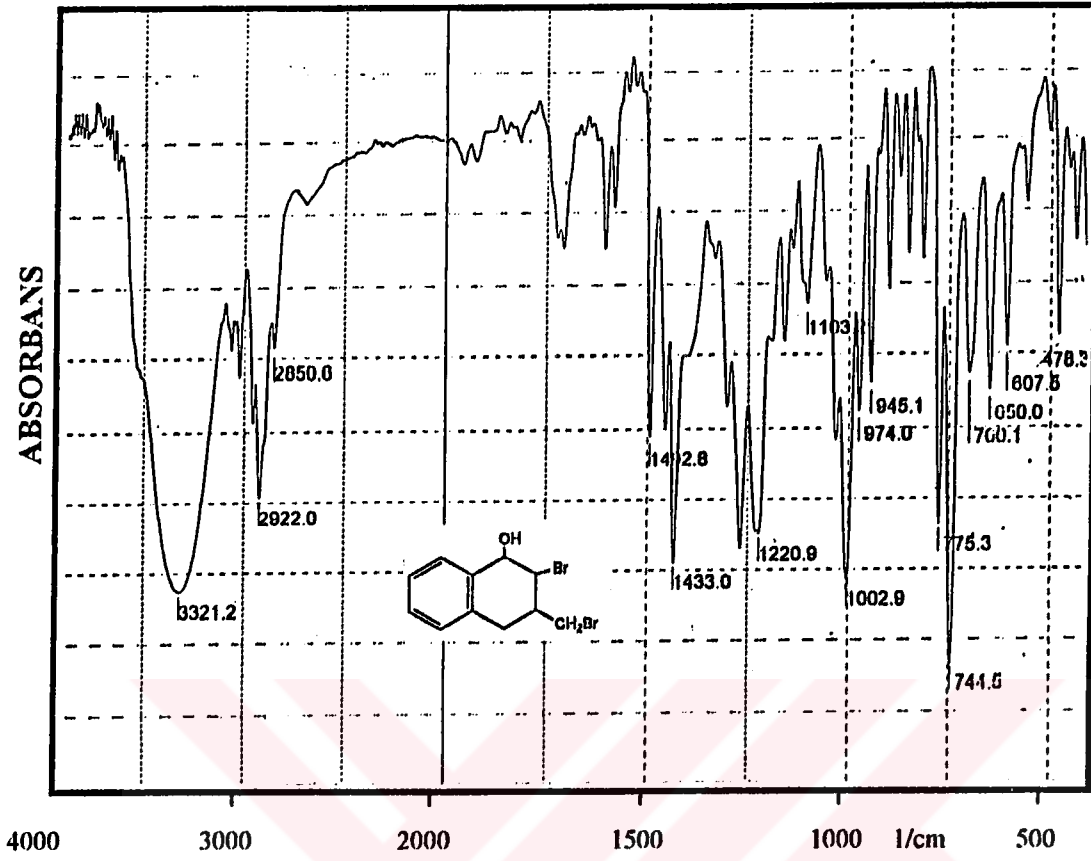
2-brom-3-brommetil-1-hidroksitetrahidronallalin (46)	0,4 g	%9
İzomerik 2-brom-3-brommetil-1-hidroksitetrahidronallalin (46a)	1.34 g	%30

İzomerik 46a ürünü: Sıvı sıvı madde

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.30 (m, 4H), 4.70 (d, 1H), 4.41 (m, 1H), 3.59 (bs, 1H), 3.41 (d, 2H), 2.90-2.60 (m, 2H), 2.40 (m, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): 136.02, 135.87, 132.90, 131.02, 130.92, 129.05, 74.06, 57.95, 38.06, 37.87, 33.02.

IR (Likit film, cm⁻¹): 3321, 3120-2850, 1493, 1433, 1221, 1003, 775, 744.



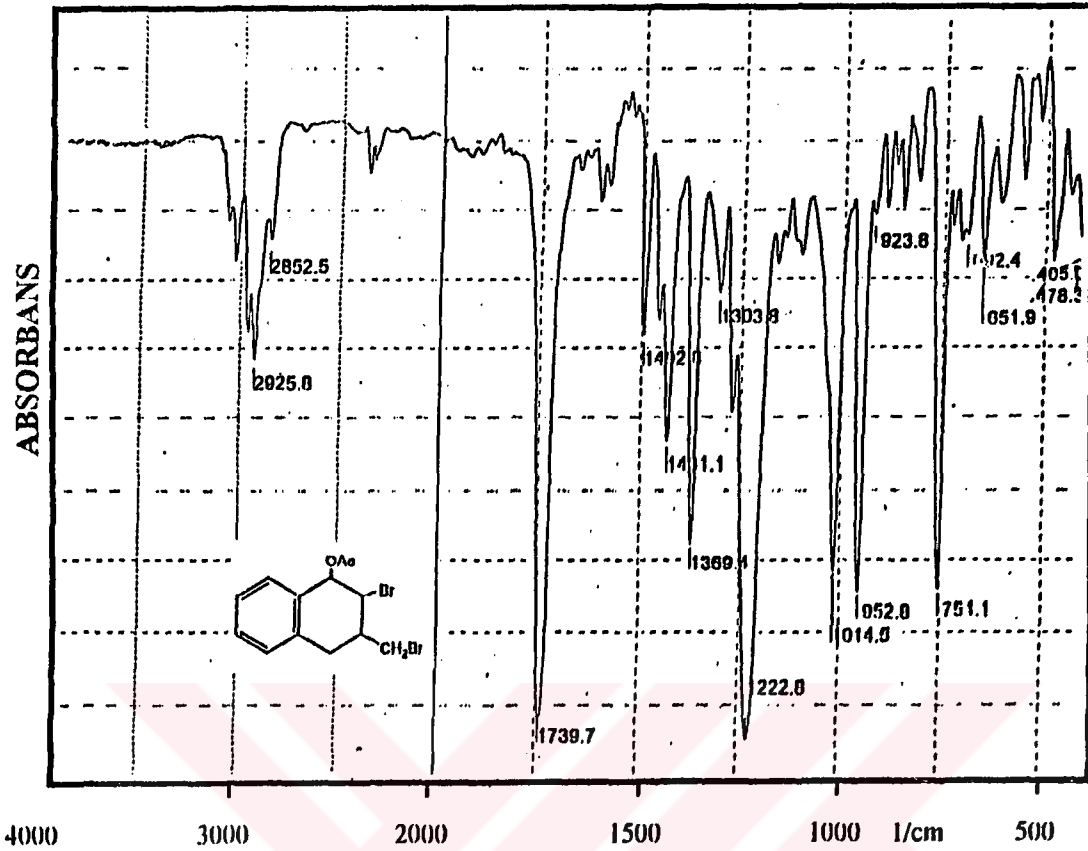
3.4.12. İzomerik 2-brom-3-brommetil-1-hidroksitetrahidronaftalin'in (46a) Asetil klorür ile Reaksiyonu

50 ml'lik bir balona alınan 195 mg (0.60 mmol) izomerik alkol (46a) 15 ml CH_2Cl_2 'de çözüldü. Üzerine 0,478 g (6,09 mmol) asetil klorür ilave edilerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, bir kaç kez CCl_4 'de çözülüp, çözücü evapore edildi. Daha sonra, eter/hekzan (7:93) ile küçük bir kolondan süzülür. % 91.6 verimle 202 mg sıvı asetik asit ürünü elde edildi.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 7.41-7.15 (m, 4H), 6.20 (m, 1H), 4.67 (m, 1H), 3.48 (d, 2H), 3.08-2.64 (m, 2H), 2.56 (m, 1H), 2.06 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): 171.50, 137.20, 133.75, 132.32, 131.70, 130.52, 129.00, 74.95, 54.00, 39.15, 37.80, 32.85, 23.05.

IR (Lakit film, cm^{-1}): 3100-2852, 1739, 1431, 1369, 1223, 1014, 952, 754.



3.4.13. (S)-Etil-3,4-benzobisido[4.1.0]hept-3-en-7-karboksilat'ın (58) Sentezi

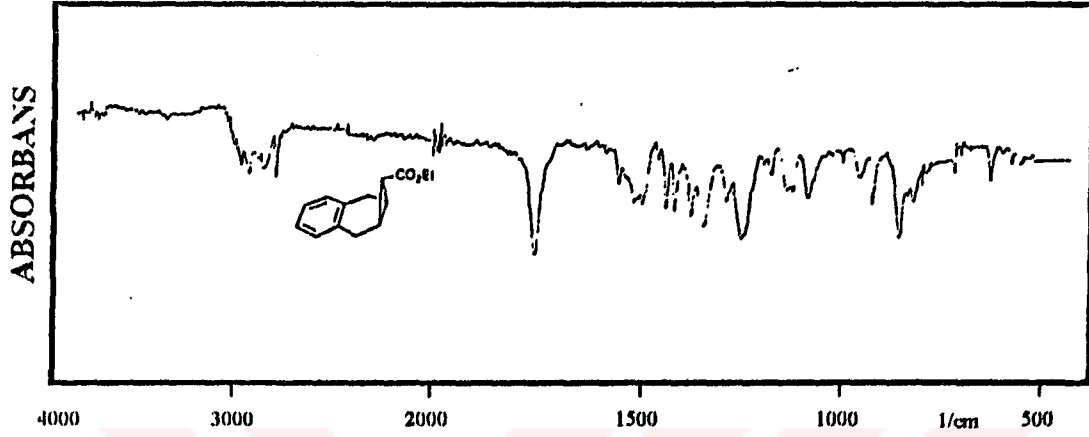
Manyetik olarak karışınlan 2.408 g (18.52 mmol) 1,4-dihidronaftalin (27) ve 200 mg Cu tozunun karışımına 100 °C'de 2.74 g (23.82 mmol) etildiazoasetat 5 saatte damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra kalıve renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Cu tozu süzülerek ayrıldı. Alınan ¹H-NMR spektrumunda *exo* ve *endo* ürünlerinin yanı sıra 1,4-dihidronaftalin ve naftalinin de olduğu gözlemlendi.

4.257 g ham ürün 100 cm yüksekliğinde ve 110 g silikajel içeren kolon üzerinden önce hekzanla elüe edilerek naftalin ve 1,4-dihidronaftalin alındı. Daha sonra kolon benzen/hekzan (5:95) ile elüe edildi. Buradan 1.33 g temiz *endo* ve *exo* ürün karışımı (1:4) alındı. Bu karışım -20 °C'de metanol içerisinde kristallendirdi. Oluşan beyaz renkli 110 mg (%2.75) kristalin *exo* ürüne (58)²⁷ ait olduğu belirlendi. E.N: 44-45 °C (Lit.:41-42 °C)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.15-6.99 (AA'BB' sistemi, 4H), 4.09 (q, J=7.15 Hz, 2H), 3.11 (bd, J=16.16 Hz, 2H), 3.10 (bd, J=16.16 Hz, 2H), 1.97 (m, 2H), 1.47 (t, J=3.89 Hz, 1H), 1.22 (t, J=7.15 Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): 174.82, 134.10, 129.41, 126.94, 60.79, 28.70, 22.62, 19.26, 14.72.

IR (KBr, cm^{-1}): 2960, 2900, 2820, 1715, 1450, 1370, 1340, 1300, 1270, 1160, 995, 750.



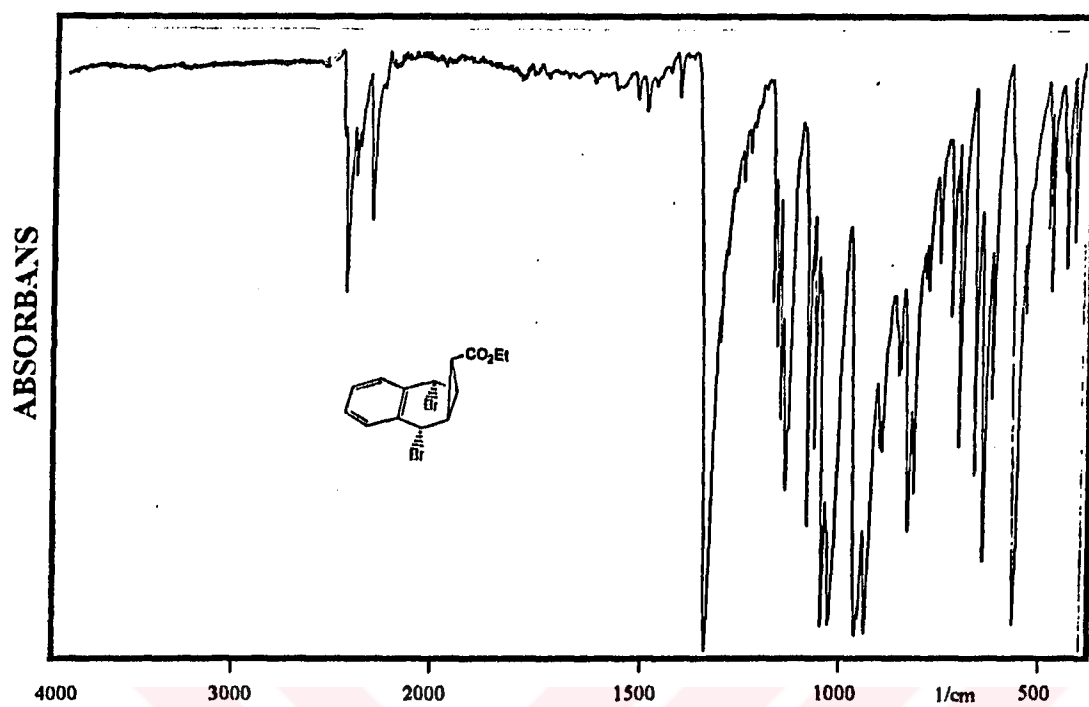
3.4.14. Exo-Etil-3,4-Benzobisiklo[4.1.0]hept-3-en-7-karboksilat'ın (58) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu

110 mg (0.509 mmol) *exo* ürün (58), 2 ml CCl_4 içerisinde çözülüp reflux sıcaklığına getirildi. Üzerine 0.2 g (1.25 mmol) brom damla damla ilave edildi. Damlatma işleminden sonra 10 dakika daha ısıtmaya ve karıştırmaya devam edildi. Oda sıcaklığına getirilen karışımın çözücüsünün evapore edilmesinden sonra ham ürün karışımı küçük bir kloroform kolonu ile süzüldü. 233 mg olarak alınan elüat $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de eter /hekzan karışımından kristallendirmeye bırakıldı. 118 mg (% 62) beyaz renkli dibrom ürünü (62a) elde edildi. Erime noktası $123\text{--}124\text{ }^\circ\text{C}$ olarak bulundu.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 7.36-7.24 (m, 4H), 5.66 (t, $J=1.4\text{ Hz}$, 2H), 4.12 (q, $J=7.2\text{ Hz}$, 2H), 2.75 (dt, $J=4.1, 1.4\text{ Hz}$, 2H), 1.46 (t, $J=4.1\text{ Hz}$, 1H), 1.24 (t, $J=7.2\text{ Hz}$, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): 172.09, 134.29, 132.29, 131.94, 63.10, 45.89, 30.29, 28.06, 16.17.

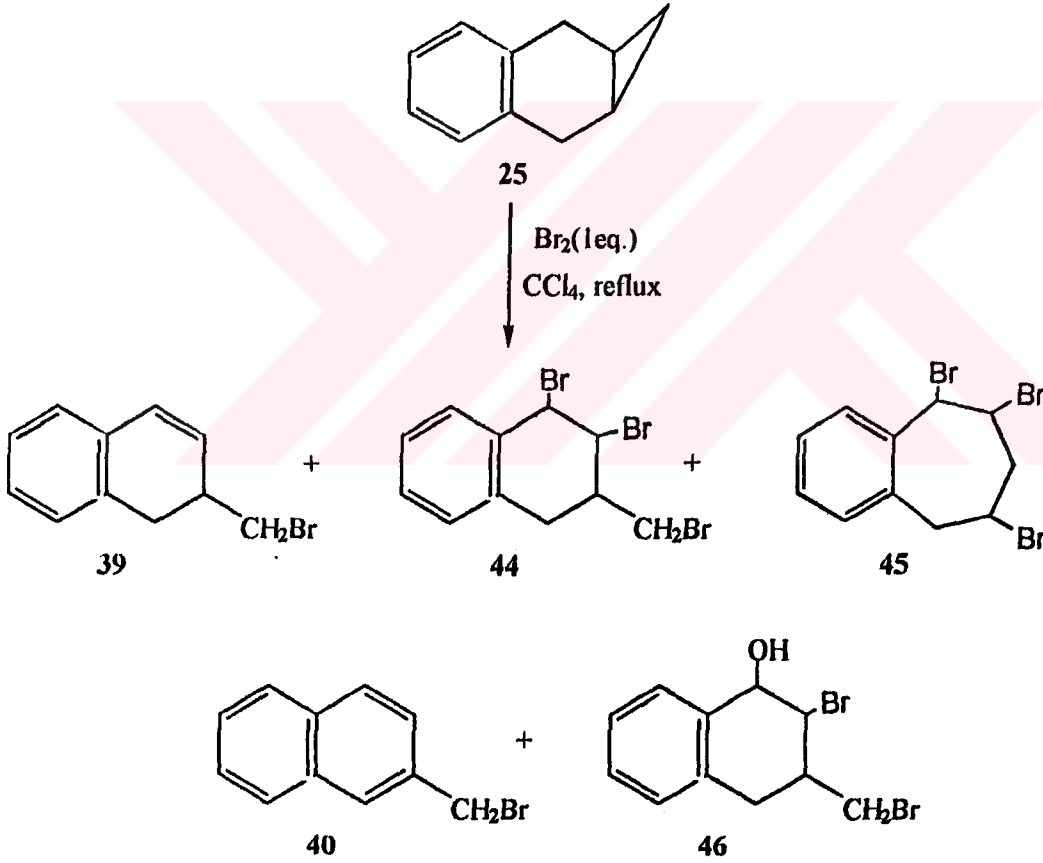
IR (KBr, cm^{-1}): 2970, 2926, 1690, 1441, 1361, 1176, 1140, 1016, 913.



4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Oktalin (19) ve türevleri 20 ve 21'in yüksek sıcaklıklarda moleküler bromla olan reaksiyonlarında, yüksek derecede regio-ve stereospesiflik gözlenmiştir^{54,55,16}. Bu regio-ve stereospesifliğin, hem benzele bir pozisyon hem de siklopropan halka sistemi içeren benzonörkaren (25) bileşiğinin bromlanması reaksiyonunda da gözlenip gözlenemeyeceği araştırılmak istendi.

Bu amaçla sentezlenen benzonörkaren (25), karbon tetraklorürün reflux sıcaklığında 1 ekvivalent moleküler bromla reaksiyona sokuldu. Bu reaksiyondan, 5 tane halka açılmış ürün (39, 40, 44, 45 ve 46) izole edildi.



Bu ürünlerden dördü (39, 40, 44 ve 46) benzen halkasına kondenze bir altılı halka, diğeri (45) ise yedili halka içermektedir.

Benzonorkarenin (25) bir allilik ve benzilik bromlama reaktifi olan NBS ile reaksiyonunda oluşan benzilik bromlama ürünlerinin (36, 37) oda sıcaklığında kararsız oldukları ve termodinamik olarak daha kararlı 39 ve 40 bileşiklerine düzenlendikleri ve bu düzenlenmeden bir siklopropilkarbinil-allilkarbinil radikal düzenlenmesinin sorumlu olduğu ileri sürülmüştür^{23c}.

Yüksek sıcaklıklarda bromlama reaksiyonu serbest radikal mekanizması üzerinden yürüdüğünden, benzonorkarenin yüksek sıcaklık brominasyonunda da öncelikle benzilik bromlama ürünleri 36 ve 37'nin oluştuğu ve daha sonra hızlı bir şekilde 39 ve 40 bileşiklerine düzenlendikleri tahmin edilmektedir.

Tribromür 44'ün, alken 39'un çift bağına brom katılması sonucu oluştuğu, yapılan bağımsız bir deneyle gösterildi. Siklopropan bileşiklerinin serbest radikal brominasyonu daima 1,3-dibrom alkanların oluşumu ile sonuçlandığından¹⁸, 7'li halka içeren tribromürün (45), ara ürün olarak oluşan benzilik monobromür 36'nın daha fazla süstitüe internal siklopropan bağına, bromun radikalik olarak katılması sonucu oluşabileceği ileri sürüldü. Sekonder bir ürün olan alkol 46'nın ise, tribrom 44'ün silikajel kolonda kısmen hidrolizi sonucu oluştuğu tahmin edilmektedir.

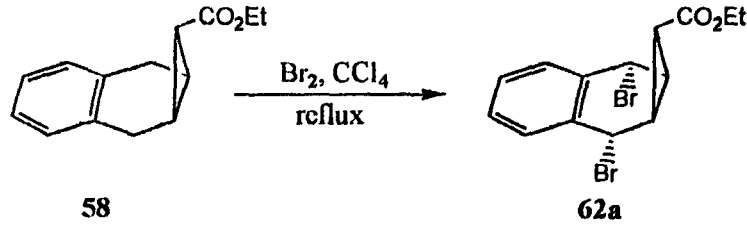
Her iki tribromürün (44 ve 45) ve alkol 46 için teorik olarak 4 tane stereo izomerik yapı mümkün olmasına rağmen, bu bileşiklerin hangi diastereomeri temsil ettiği, diğer bir ifadeyle, bu bileşiklerin (44, 45 ve 46) stereo kimyaları mevcut spektroskopik yöntemlerle belirlenemedi.

İki ekvivalent Br₂ kullanılarak aynı şartlarda yapılan reaksiyondan, beklendiği gibi brommetil alken (39) oluşmadı. Ortamda bromun aşırı bulunduğundan, fazla brom 39'un çift bağına katılarak bu bileşiği tamamen tribrom 44'e dönüştürecektir.

Bilinmeyen bileşiklerin yapılan, şüphe götürmeyecek şekilde, spektroskopik yöntemler (¹H- ve ¹³C-NMR, Mass, IR) ve kimyasal transformasyonlarla tayin edildi.

Benzonorkarenin (25) yüksek sıcaklık brominasyonu, halka açılması ile sonuçlandığından amaçlanan regio-ve stereospesifiklik ortaya konulamadı. Benzonorkarenin (25) siklopropan uç karbonuna bir ester fonksiyonel grubunun bağlanması ile halka açılmasının önlenebileceği düşünüldü. Bu nedenle, benzonorkarenin 7-

karboetoksi türevi (58) sentezlendi. Bu bileşiğin (58) yüksek sıcaklık brominasyonunda, siklopropan halkası açılmadığı gibi, bromlama beklenildiği gibi regiospesifik olarak benzik konumlarında gerçekleşti.



Ayrıca, her iki brom atomunun aynı yönden halkaya bağlandıkları ve siklopropan halkası ile *anti* konumda oldukları NOE-DIFF ölçümleriyle doğrulandı.

Böylece, bu bileşikte (58) bromlama reaksiyonunun regio-ve stereospesifik olarak yürüdüğü ortaya konulmuş oldu.

5. KAYNAKLAR

1. a) Schmidt, G. H., Garraf, D.G., 1977, "The Chemistry Of Double Bounded Functional Groups" Patai, S.Ed., Wiley, New York.
b) V'yunov, K. A., Ginak, A. I., 1981, Russ. Chem. Rev., (Engl. Transl.), 50, 151.
c) Freeman, F., 1975, Chem. Rev., 75, 439.
d) Banthorpe, D. V., 1970, Chem. Rev., 70, 285.
2. a) Buckles, R. E., Yuk, J.P., 1953, J. Am. Chem. Soc., 75, 5048.
b) Sergeev, G. B., Serguchev, Y. A., Smirnov, V.V., 1973, Russ. Chem. Rev., (Engl. Transl.) 42, 697.
3. a) Slobocki-Tilk, H., Ball, R. G., Brown, R. S., 1985, J. Am. Chem. Soc., 107, 4504.
b) Strains, J., Wieringa, H., 1969, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 907.
4. De la More, P.B.D., Bolton, R., 1982, "Electrophilic Additions to Unsaturated Systems" 2.Ed., Elsevier, New York, 136.
5. a) Wittig, G., Krauss, E., 1958, Chem. Ber., 91, 895.
b) Cristol, S. J., Nachtigall, G. W., 1967, J. Org. Chem., 32, 3727.
c) Wilt, J. W., Gutman, G., Raurus, W. J. Jr., Zigman, A.R., 1967, J. Org. Chem., 32, 893.
d) Daştan, A., Demir, Ü., Balcı, M., 1994, J. Org. Chem., 59, 6534.
e) Daştan, A., "Doktora Tezi", 1995, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (yayınlanmamış).
6. a) Hammandar, M., Balcı, M., 1985 Tetrahedron Lett., 26, 5465.
b) Balcı, M., Çakmak, O., Hökelek, T., 1992, Tetrahedron, 48, 3163.
c) Balcı, M., Çakmak, O., Hökelek, T., 1992, J. Org. Chem., 57, 6640.
d) Daştan, A., Balcı, M., Hökelek, T., Ülkü, D., Büyükgüngör, O., 1994, Tetrahedron, 50, 10555.
e) Tutar, A., Taşkesenligil, Y., Çakmak, O., Abbasoğlu, R., Balcı, M., 1996, J. Org. Chem., 61, 8297.
f) Daştan, A., Taşkesenligil, Y., Tümer, F., Balcı, M., 1996, Tetrahedron, 52, 14005.
7. Deno, N. C., Lincoln, D. N., 1966, J. Am. Chem. Soc., 88, 5357.
8. Skell, P. S., Day, J. C., Shea, K. J., 1976, J. Am. Chem. Soc., 98, 1195.
9. Day, J. C., Shea, K. J., Skell, P. S., 1973, J. Am. Chem. Soc., 95, 5089.
10. Gustavson, G., 1900, J. Prakt. Chem., 62, 270.

11. La Londe, R. T. , 1965, J. Am. Chem. Soc. , 87, 4217.
12. Lambert, J. B. , Black, R. D. H. , Shaw, J. H. , Papay, J. J. , 1970, J. Org. Chem. , 35, 3214.
13. Maynes, G. G. , Applequist, D. E. , 1973, J. Am. Chem. Soc. , 95, 856.
14. Skell, P. S. , Keating, J. , 1970, "Carbonium Ions", Vol. II, Olah, G. A. , Schleyer, P. v. R. , Ed. , Wiley-Interscience, New York, 573.
15. Shea, K. J. , Skell, P. S. , 1973, J. Am. Chem. Soc. , 95, 6728.
16. Daştan, A. , Tahir, M. N. , Ülkü, D. , Shevlin, P. B. , Balci, M. , 1997, J. Org. Chem. , 62, 4018.
17. a) Menzck, A. , Krawiec, M. , Watson, W. H. , Balci, M. , 1991, J. Org. Chem. , 56, 6755.
b) Menzck, A. , Saracoğlu, N. , Krawiec, M. , Watson, W. H. , Balci, M. , 1995, J. Org. Chem. , 60, 829.
c) Saracoğlu, N. , "Doktora Tezi", 1996, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (yayınlanmamış).
18. Simmons, H. C. , Smith, R. D. , 1959, J. Am. Chem. Soc. , 81, 4256.
19. Cook, E. , Hill, A. , 1940, J. Org. Chem. , 5, 1969.
20. a) Billups, W. E. , Chow, W. Y. , Leavell, K. H. , Lewis, E. S. , Mangrave, J. L. , Sass, R. C. , Shich, J. J. , Winess, P. G. , Wood, J. L. , 1973, J. Am. Chem. Soc. , 95, 7878.
b) Browne, A. R. , Halton, B. , Spangler, C. W. , 1974, Tetrahedron, 30, 3289.
21. Caruthers, W. , 1986, "Some Modern Methods Of Organic Synthesis", Cambridge University.
22. Kelly, D. P. , Barwell, M. G. , Ireland, N. K. , Noel, A. L. , 1991, J. Org. Chem. , 56, 2040.
23. a) Friedrich, E. C. , 1969, J. Org. Chem. , 34, 528.
b) Friedrich, E. C. , Holmstead, R. , L. , 1971, J. Org. Chem. , 36, 971.
c) Friedrich, E. C. , Holmstead, R. , L. , 1972, J. Org. Chem. , 37, 2546.
d) Friedrich, E. C. , Holmstead, R. , L. , 1972, J. Org. Chem. , 37, 2550.
24. Waykole, L. , Prashat, M. , Palermo, S. , Repic, O. , Blacklock, T. J. , 1997, Synth. Commun. , 27, 2159.
25. Balci, M. , 1986, "Nükleer Manyetik Rezonans", İstanbul, Polat Ofset Tesisleri, s. 167, 181.
26. a) Maier, G. , 1967, Angew. Chem. , 79, 446.
b) Balci, M. , 1982, Doğa Bilim Dergisi, A6, 53.
c) Balci, M. , 1992, Doğa-Tr. J. of Chem. , 16, 42.
27. a) Dyakanov, I. A. , Mandelshtan, T. V. , Kharicheva, E. M. , 1967, Zh. Org. Khim. , 3, 2077.
b) Dyakanov, I. A. , Mandelshtan, T. V. , Kharicheva, E. M. , 1970, Zh. Org. Khim. , 6, 2252.
28. a) Hogrefe, F. , 1978, Doktora Tezi, Köln Üniversitesi, Almanya (unpublished).

- b) Günther, H., 1973, NMR Spektroskopie, George Thieme Verlag, Stuttgart.
29. Perrin, D. D., Amarego, W. L. F., 1966, 'Purification of Laboratory Chemicals' Pergamon Press Ltd., New York.

