

**SPIRO[2.4]HEPTA-4,6-DİEN SİSTEMİ İÇEREN
ESTERLERİN BENZİN İLE SİKLOKATILMA
TEPKİMELERİ: ÜRÜNLERİN
KARAKTERİZASYONU VE DÜZENLENMELERİ**

Çetin BAYRAK

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Prof. Dr. Abdullah MENZEK
2013
Her Hakkı Saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SPIRO[2.4]HEPTA-4,6-DİEN SİSTEMİ İÇEREN ESTERLERİN
BENZİN İLE SİKLOKATILMA TEPKİMELERİ: ÜRÜNLERİN
KARAKTERİZASYONU VE DÜZENLENMELERİ**

Çetin BAYRAK

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM
2013

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

"Spiro[2.4]hepta-4,6-dien sistemi içeren esterlerin benzin ile siklokatılma tepkimeleri: ürünlerin karakterizasyonu ve düzenlenmeleri "

Prof.Dr.Abdullah MENZEK danışmanlığında, Çetin BAYRAK tarafından hazırlanan bu çalışma 23/01/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. Organik Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr.Yavuz TAŞKESENLİĞİL

İmza

Üye : Prof.Dr. Arif DAŞTAN

İmza

Üye : Prof.Dr. Abdullah MENZEK

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak 1001 projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No:109T403

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SPİRO[2.4]HEPTA-4,6-DİEN SİSTEMİ İÇEREN ESTERLERİN BENZİN İLE SİKLOKATILMA TEPKİMELERİ: ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU VE DÜZENLENMELERİ

Çetin BAYRAK

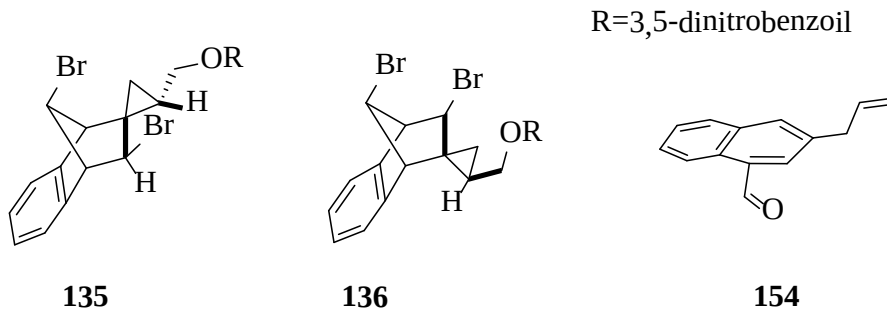
Atatürk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Abdullah MENZEK

Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-1-ilmetanol türevi olan (36)'nın ester türevleri benzin ile tepkimeye sokuldu, ürünler saflaştırıldı ve yapıları belirlendi. Siklokatalıma ürünü 133'ün brom ile tepkimesi düzenlenme ürünleri dibrom 135 ve 136'yı verdi. Katılma ürünlerinden ikisinin epoksit ürünleri ilginç bir düzenlemeyle 154'ü oluşturdu. Düzenlenme ürünlerinin mekanizmaları tartışıldı.



2013, 106 sayfa

Anahtar Kelimeler: Benzin, Bromlama, düzenleme, siklokatalıma, siklopropilmetanol

ABSTRACT

MS Thesis

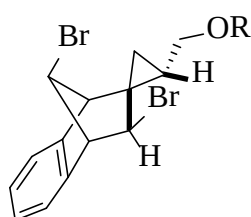
CYCLOADDITION REACTION OF ESTERS INCULIDING SPIRO[4,2]HEPT-4,6-DIENE WITH BENZYNE : CHARACTERIZATION AND REARRANGEMENTS OF ADDUCTS

ÇETİN BAYRAK

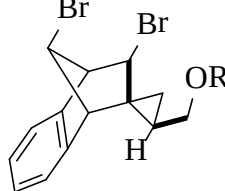
Department of Chemistry
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Atatürk University

Supervisor: Prof. Dr. Abdullah MENZEK

Esters of spiro [2.4]hept-4,6-dien-1-ylmethanol (**36**), spiro [2.4]hept-4,6-diene derivative, were reacted with benzyne. Reaction of adduct **133** with bromine gave rearrangement products **135** and **136**. Epoxide products of two from adducts gave **154** by an intersting rearrangement. Mechanism of rearrangement products were discussed.

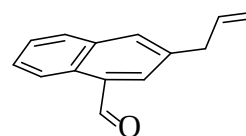


135



136

R=3,5-dinitrobenzoil



154

2013, 106 pages

Keywords: Benzyne, bromination, reaarangement, cycloaddition, cyclopropylmethanol.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışma, TÜBİTAK (Proje No: 109T403) tarafından finanse edilmiş olup Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sürekliliğini sağlayan bu her iki kuruma, desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Abdullah MENZEK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sürecinde her türlü yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli arkadaşım Sayın Halil ŞENOL'a ve yine bilgi ve tecrübelerinden çokça istifade ettiğim Sayın Yrd. Doç. Dr. Yasin ÇETİNKAYA'ya ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Afşin Ahmet KAYA'ya NMR spektrumlarının kaydedilmesinde, Sayın Prof. Dr. Cavit KAZAZ'a, Sayın Uzm. Barış ANIL'a ve Sayın Uzm. Murat ACAR'a, X-Ray molekül yapısı aydınlatmalarında, Sayın Doç. Dr. Ertan ŞAHİN'e, IR spektrumlarının kaydedilmesinde, Sayın Arş. Gör. Kader DAĞCI'ya, tez yazım sürecinde her türlü fedakarlığı gösteren değerli ev arkadaşlarım Salih TUNCAY, Namık KILINÇ ve Ramazan KALIN'a, ayrıca bu süreçte manevi desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Songül KARA ve Emrah DİKİCİ'ye tezin düzenlenmesinde yardımcı olan Sayın Arş. Gör. Selçuk EŞSİZ'e laboratuvar arkadaşlarıma ve ayrıca öğrenim hayatım boyunca manevi ve maddi desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÇETİN BAYRAK

Ocak, 2013

İÇİDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Moleküler Düzenlenmeler	1
1.2. Karbokasyonların Elde Edilişleri.....	2
1.3. Karbokasyonların Düzenlenmeleri	2
1.3.1. Alkil ve hidrojen göçü.....	2
1.3.2. Bisiklik sistemlerde düzenlenmeler ve nonklasik karbokasyonlar	3
1.4. Diels-Alder tepkimeleri.....	5
1.4.1. Diels-Alder tepkimesinin stereokimyası	6
1.5. Amaç	8
2. KAYNAK ÖZETLERİ	10
2.1. Benzonorbornadien ve Benzobarelen Sistemlerde Düzenleme.....	10
2.2. Siklopropan İçeren Bisiklik Sistemlerde Düzenlenmeler	14
2.3. Spirosiklopropilmetanol içeren sistemlerde düzenleme.....	22
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	25
3.1. Benzin Katılma Ürünlerinin Sentezi ve Düzenlenme Tepkimeleri.....	25
3.2. Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-1-ilmetanolün (36) sentezi	25
3.3. Spiroasetat 125 'in sentezi.....	25
3.4. Spiroasetat 125 'in benzin ile tepkimesi.....	26
3.5. Spironitrobenzoat 128 'in sentezi.....	26
3.6. Spironitrobenzoat 128 'in benzin ile tepkimesi.....	27
3.7. Spirodinitrobenzoat 132 'in sentezi.....	27
3.8. Spirodinitrobenzoat 132 'in benzin ile tepkimesi.....	28
3.9. Bileşik 133 'un brom ile tepkimesi	31

3.10. Bileşik 133'un hidroliz tepkimesi	34
3.11. Bileşik 134'un hidroliz tepkimesi	35
3.12. Spirosiklopropil metanol türevi 140'ın SOCl ₂ ile tepkimesi.....	35
3.13. Spirosiklopropil metanol türevi 141'in SOCl ₂ ile tepkimesi.....	36
3.14. Bileşik 133'un <i>m</i> -CPBA ile tepkimesi	38
3.15. Bileşik 134'un <i>m</i> -CPBA ile tepkimesi	39
3.16. Epoksit 152'nin sodyum azid (NaN ₃) ile tepkimesi	40
3.17. Epoksit 153'un sodyum azid (NaN ₃) ile tepkimesi	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	43
4.1. Kolon kromatografisi	43
4.2. İnce Tabaka Kromatografisi.....	43
4.3. Spektrumlar Kromatografik Ayırımlar.....	43
4.4. Elementel Analiz ve Erime Noktası Tayini.....	43
4.5. Deneysel Kısım	43
4.5.1.Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-1-ilmetanolün (36) sentezi	43
4.5.2. Spiroasetat 125'in sentezi.....	44
4.5.3.Spiroasetat 125'in benzin ile tepkimesi ve 126-127 bileşiklerinin sentezi	45
4.5.4. Bileşik 128'nin Sentezi	46
4.5.5. Bileşik 128'in benzin ile tepkimesi ve 129-130 bileşiklerinin sentezi.....	47
4.5.6. Spirodinitrobenzoat 132'in sentezi.....	48
4.5.7. Bileşik 132'nin benzin ile tepkimesi ve 133-134 bileşiklerinin sentezi.....	49
4.5.8. Bileşik 133'un brom ile tepkimesi ve dibromür 135 ve 136'nın sentezi	50
4.5.9. Bileşik 133'un hidroliz edilmesive bileşik 140'nin sentezi	52
4.5.10. Bileşik 134'un hidroliz edilmesive bileşik 141'in sentezi	52
4.5.11. Bileşik 140'nin SOCl ₂ ile tepkimesi ve klorür 142'nin sentezi	53
4.5.12. Bileşik 141'in SOCl ₂ ile tepkimesi ve klorür 143'un sentezi	54
4.5.13 Bileşik 133'un <i>m</i> -CPBA ile tepkimesi ve epoksit 152 bileşiğinin sentezi.....	54
4.5.14.Bileşik 134'un <i>m</i> -CPBA ile tepkimesi ve epoksit 153 bileşiğinin sentezi.....	55
4.5.15.Epoksit 152'nin NaN ₃ ile tepkimesi ve düzenlenme ürünü 154'un sentezi	56
4.5.16. Epoksit 153'un NaN ₃ ile tepkimesi ve düzenlenme ürünü 154'un sentezi	56
4.6. X-Ray Molekül Yapılarına Ait Matematiksel Veriler.....	57
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	65

KAYNAKLAR	70
EKLER.....	72
EK 1.....	72
ÖZGEÇMİŞ	107

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angström
Ac	Asetil
Ac ₂ O	Asetik Anhidrit
bs (brs)	Broad Singlet (Geniş Singlet)
COSY	İki Boyutlu Homonükleer Korrelasyon Spektroskopisi
CPCP	Siklopropilsiklopentadien (CycloPropylCycloPentadiene)
d	Dublet
dd	Dubletin Dubleti
ddd	Dubletin Dubletinin Dubleti
dq	Dubletin Kuvarteti
dt	Dubletin Tripleti
E.N.	Erime Noktası
Et ₃ N	Trietilamin
EtOAc	Etil Asetat
FT-IR	Furrier <i>Trans</i> form - İnfrared Spektroskopisi
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
<i>J</i>	Jiromagnetik Etkileşim Sabiti
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
m	Multiplet
<i>m</i> -CPBA	Metakloroperbenzoik Asit
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NOE	Nükleer Overhouser Effeekt
OAc	Asetat
PTAD	4-Fenil-1,2,4-triazolin-3,5-dion
q	Kuvartet
s	Singlet
SPD	Siklopentadien
t	Triplet
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Karbonun elektron eksikliği olduğu yapıları	2
Şekil 1.2. Kararlı karbokatyon oluşumu	2
Şekil 1.3. Bağ elektronlarının π ve σ bağları ile dağıtımı	3
Şekil 1.4. <i>Anti-7</i> ve <i>Syn 11</i> 'in düzenlenme ürünü	4
Şekil 1.5. Bileşik 15 ve 18'in oluşum mekanizması	4
Şekil 1.6. Bileşik 19 ve 22' de benzen halkasının anşimerik etkisi	5
Şekil 1.7. Diels-Alder tepkimelerinde stereokimyanın korunması	6
Şekil 1.8. Diels-Alder tepkimelerinde ikincil orbital etkileşiminin etkisi	7
Şekil 1.9. PTAD 'nin siklopentadien ve türevi CPCP ile tepkimesi.....	8
Şekil 1.10. PTAD'nin Bileşik 36 ile beklenmedik düzenlenme ürünü.....	8
Şekil 1.11. Düzenlenme ürünleri verebilecek gerilimli yapılar	9
Şekil 2.1. Benzonorbornadiene halojen katılması.....	10
Şekil 2.2. Bileşik 28'in brom ile düzenlenme ürünleri	11
Şekil 2.3. Benzobarrelene brom katılma mekanizması.....	12
Şekil 2.4. Benzobarrelene bromun exo yönden katılması.....	12
Şekil 2.5. Bileşik 39'a Düşük ve yüksek sıcaklıklarda brom katılması.....	13
Şekil 2.6. Bileşik 59'un HF ile tepkimesi	14
Şekil 2.7. Epoksit ürünü 61'in düzenlenmesi	14
Şekil 2.8. Gerilimli bazı sistemler.....	15
Şekil 2.9. Bileşik 63'ün hidrolizi	15
Şekil 2.10. Bileşik 66'nın SOCl_2 ile tepkimesi.....	16
Şekil 2.11. Bileşik 66'nın SOCl_2 ile tepkime mekanizması.....	16
Şekil 2.12. Bileşik 40'ın SOCl_2 ile tepkimesi	17
Şekil 2.13. Bileşik 40'ın düzenlenme tepkimesi.....	17
Şekil 2.14. Bileşik 78'in Ag^+ varlığında düzenlenmesi	18
Şekil 2.15. Bileşik 89'un sentezi ve düzenleme tepkimesi.....	18
Şekil 2.16. Bileşik 90'nın $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ ile tepkimesi.....	19
Şekil 2.17. Bileşik 87 ve 95'in düşük sıcaklıkta brominasyonu	20
Şekil 2.18. Bileşik 87 ve 95'in bromlanmasında ürünlerin oluşum mekanizması	21
Şekil 2.19. Bileşik 87 ve 95'in yüksek sıcaklıkta brominasyonu	21

Şekil 2.20. Benzohomobarrelen türevi 87 'nin epoksidasyonu	22
Şekil 2.21 Bileşik 36 'nın Diels-Alder katılmaları ve oluşan ürünlerin düzenlenmeleri.	23
Şekil 2.22. Bileşik 114 'ün düzenlenme tepkimesi.....	24
Şekil 2.23. Düzenlenmiş 118 'in oluşum mekanizması.....	24
Şekil 3.1. Bileşik 36 'nın sentezi	25
Şekil 3.2. Spiroasetat 125 'in sentezi.....	25
Şekil 3.3. Spiroasetat 125 'in benzin ile siklokatılması.....	26
Şekil 3.4. Ester türevi 128 'in sentezi	26
Şekil 3.5. Ester türevi 128 'in benzin ile siklokatılması	27
Şekil 3.6. Ester türevi 132 'nin sentezi	28
Şekil 3.7. Ester türevi 132 'nin benzin ile siklokatılması	28
Şekil 3.8. Bileşik 133 'e ait X-Işını analizi molekül yapısı	29
Şekil 3.9. Bileşik 133 'e ait birim hücre yapısı ve hidrojen bağı geometrisi	30
Şekil 3.10. Bileşik 133 ve 134 'deki hidrojenlere uygulanan NOE sonuçları	30
Şekil 3.11. Ester 133 'ün brominasyonu.....	31
Şekil 3.12. Ester 133 'ün brominasyon ürün oluşum mekanizması.....	32
Şekil 3.13. Bileşik 135 'e ait X-Işını Analizi Molekül Yapısı.....	33
Şekil 3.14. Bileşik 135 'e X-Işını analizi birim hücre yapısı.....	33
Şekil 3.15. Bileşik 135 'e ait X-Işını analizi hidrojen bağı geometrisi.....	34
Şekil 3.16. Ester 133 'ün hidrolizi	34
Şekil 3.17. Ester 134 'ün hidrolizi	35
Şekil 3.18. Alkol ürünü 140 'in SOCl ₂ ile tepkimesi.....	35
Şekil 3.19. Bileşik 142 'deki bazı hidrojenlere uygulanan NOE analizi	36
Şekil 3.20. Alkol ürünü 141 'in SOCl ₂ ile tepkimesi.....	37
Şekil 3.21. Bileşik 142 'nin oluşum mekanizması.....	37
Şekil 3.22. Bileşik 143 'ün oluşum mekanizması.....	38
Şekil 3.23. Bileşik 133 'un epoksidasyonu	38
Şekil 3.24. Bileşik 134 'un epoksidasyonu	39
Şekil 3.25. Bileşik 153 deki bazı hidrojenlere uygulanan NEO	39
Şekil 3.26. Epoksit 152 'nin NaN ₃ ile tepkimesi	40
Şekil 3.27. Epoksit 153 'ün NaN ₃ ile tepkimesi	41
Şekil 3.28. Bileşik 154 'ün oluşum mekanizması.....	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Bileşik 133'e ait torsiyonel açıları.....	57
Çizelge 4.2. Bileşik 133'e ait bağ uzunlukları (Å).....	59
Çizelge 4.3. Bileşik 133'e ait bağ açıları (°).....	60
Çizelge 4.4. Bileşik 135'e ait torsiyonel açılar.....	61
Çizelge 4.5. Bileşik 135'e ait bağ uzunlukları (Å).....	62
Çizelge 4.6. Bileşik 135'e ait bağ açıları (°).....	63

1. GİRİŞ

1.1. Moleküler Düzenlenmeler

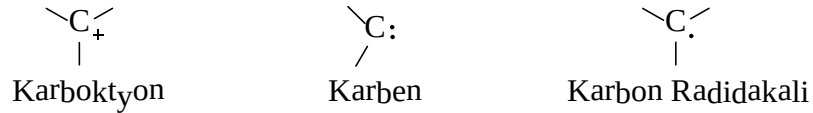
Moleküler düzenlenmeler organik kimyada önemli bir yer tutar. Düzenlenme ürünleri, bir amaç için, başlangıç, ara ürün veya sonuç ürünleri olabilir. Moleküler düzenlenmeler içerisinde, en yaygın olanlardan birisi karbokasyon düzenlenmelerdir. Karbokasyonlar da klasik ve nonklasik karbokasyonlar olarak sınıflandırılmaktadır.

Bir molekülde birden fazla düzenlenme olabilir. Bu düzenlenmeler herhangi bir tepkimede bir birini takip ederek meydana gelirler. Daha önceki yıllarda bazı benzohomonorbornadien ve benzohomobarrelen yapılarında peş peşe birbirini izleyen düzenlemeler incelenmiştir (Menzek 2000; Menzek and Gökmen 2003). Bu sistemlerde siklopropanların iki karbon atomu benzonorbornadiene veya benzobarrelene iki karbon ucundan bağlı durumdadır.

Çoğu organik tepkimelerde molekülde bir iskelet düzenlenmesi oluşmazken, iskelet düzenlenmesinin olduğu tepkimeler de mevcuttur. Daha önce yayımlanan çalışmalarda vurgulandığı gibi, düzenlenme tepkimelerinin organik sentezlerde önemli bir yer teşkil ettiği belirtilmiştir (Norman and Coxon 1993). Tepkime sırasında düzenlenmelerin olması bazen bir dezavantaj olabileceği gibi bazen de düzenlenme açısından avantaj sağlayabilir. Bir iskelet düzenlenmesi genelde düzenlenen moleküle, reaktiflere, çözücü ve sıcaklık gibi tepkime şartlarına bağlı olarak meydana gelir.

Düzenlenmeler, molekül içi (intramoleküler) ve moleküller arası (intermoleküler) olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Molekül içi düzenlenmede göç eden grup, düzenlenme sırasında sistemden ayrılmazken, moleküller arası düzenlenmede bu grup önce sistemden tamamen ayrılır ve daha sonra tekrar sistemin başka bir kısmından sisteme dahil olur. Molekül içi düzenlenmeler, elektron eksikliği ve elektron fazlalığı olan sistemlerdeki düzenlenme diye ikiye ayrılır.

Üzerinde elektron eksikliği bulunan elementlerin başında karbon elementi gelir. Karbonun elektron eksikliği olduğu yapıları Şekil 1.1’de görüldüğü gibi karbokatyon, karben ve karbon radikalidir. Burada en yaygın olan düzenlenmeler karbokatyon düzenlenmeleridir.



Şekil 1.1. Karbonun elektron eksikliği olduğu yapıları

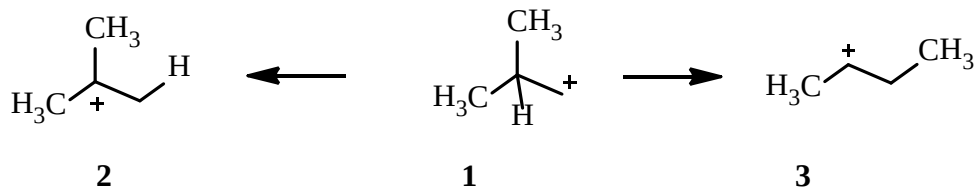
1.2. Karbokatyonların Elde Edilişleri

Karbokatyonlar çeşitli yöntemlerle elde edilmektedirler. Kuvvetli iyonlaştırıcı bir çözücü veya Ag^+ gibi Lewis asitleri kullanmak suretiyle alkil halojenürlerden, asit kullanmak suretiyle alkollerden, aminlerden veya alkenlerden elde edilebilirler.

1.3. Karbokatyonların Düzenlenmeleri

1.3.1. Alkil ve hidrojen göçü

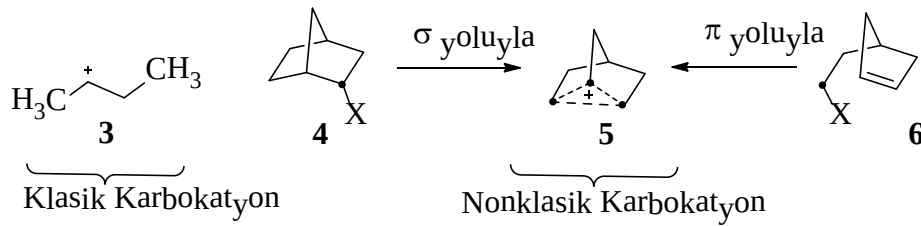
Karbokatyonların oluştuğu sistemlerde eğer daha kararlı bir karbokatyon oluşumu söz konusu ise bu sistemler en kararlı karbokatyonu oluşturmak üzere alkil veya hidrojen göçü meydana gelir ve daha kararlı karbokatyon oluşturulur (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Kararlı karbokatyon oluşumu

1.3.2. Bisiklik sistemlerde düzenlenmeler ve nonklasik karbokatyonlar

Karbokatyonlar klasik ve nonklasik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Klasik karbokatyonda pozitif yük sadece bir karbon atomu üzerinde bulunurken, nonklasik karbokatyonlarda ise karbon üzerindeki bu pozitif yük köprülü bağlar vasıtasıyla başka merkezler üzerine dağılmıştır (Şekil 1.3).

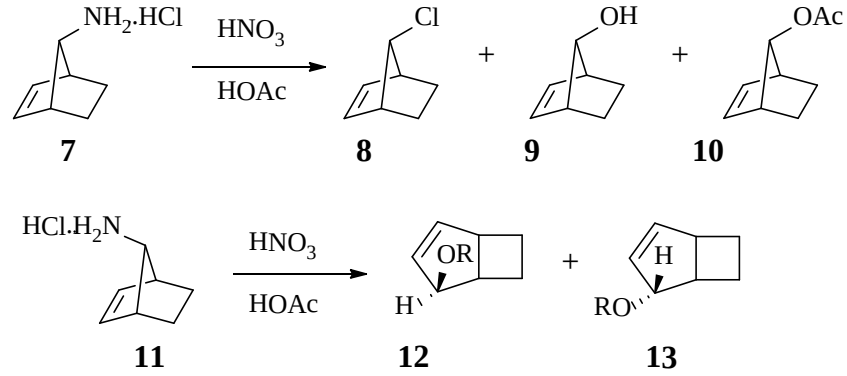


Şekil 1.3. Bağ elektronlarının π ve σ bağları ile dağıtımı

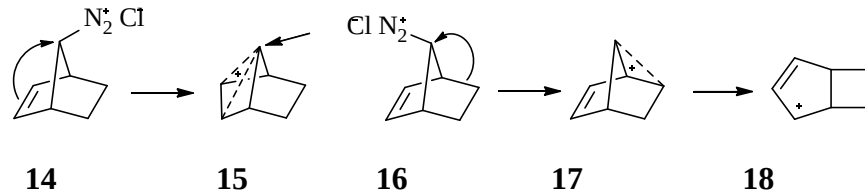
Klasik karbokatyonda pozitif yük, hiperkonjugasyonla başka merkezlere aktarılabilir ancak bu etki oldukça azdır. Nonklasik karbokatyon üzerindeki pozitif yük ise, köprülü bağ elektronlarının delokalizasyonu ile farklı merkezler tarafından paylaşılmaktadır.

Nonklasik karbokatyon yapısındaki (5)'de kullanılan elektronlar π (pi) ve σ (sigma) bağ elektronları olabilir (Barkhash 1984). Bu sebepten dolayı nonklasik karbokatyonlar da kendi aralarında σ ve π yoluyla oluşan nonklasik karbokatyonlar olarak ikiye ayrılırlar.

Birbirlerinin izomeri olan *anti*-7 ve *syn*-11 numaralı amin bileşiklerinin deaminasyon tepkimelerinde *anti*-7'nin reaksiyonlarında herhangi bir konfigürasyon değişikliği olmazken *anti*-7'nin izomeri olan *syn*-11'de ise π (pi) bağ elektronları vasıtasıyla düzenlenme ürünleri elde edilmiştir. *Anti*-7'nin tepkime oluşumunda herhangi bir çevrilme olmadığından dolayı tepkime $\text{S}_{\text{N}}2$ yoluyla olmadığı belirtilmektedir (Tanıda *et al.* 1966; Barkhash 1984).



Şekil 1.4. *Anti*-**7** ve *Syn* **11**'in düzenlenme ürünleri

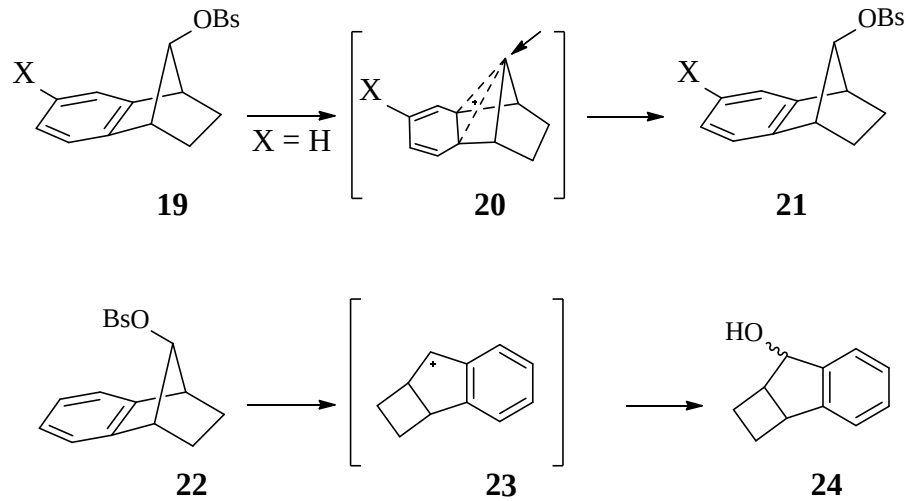


Şekil 1.5. Bileşik **15** ve **18**'in oluşum mekanizması

Şekil 1.4'deki tepkimelerin oluşumunu açıklamak için Şekil 1.5' deki ara ürünlerin de oluştuğu kabul edilir (Winstein *et al.* 1955; Winstein *et al.* 1957; Tanida *et al.* 1966; Barkhash 1984). *Anti*-**7**'den oluşan diazo bileşiği **14**'den π bağı elektronları yoluyla nonklasik karbokatyon **15** oluşmuş ve buna da ok yönünde nükleofil atak yaptığı zaman, konfigürasyonunda herhangi bir çevrilme olmadığı ürünlerin oluştuğu gözlenir (Şekil 1.5). *Syn*-**11** bileşiğinde ise, oluşan diazo bileşiği **16**'dan, σ bağı elektronları yoluyla nonklasik karbokatyon **17** oluşur ve daha sonra molekül içinde bir allilik karbokatyon **18** meydana gelir. Karbokatyon **18**'e nükleofilin iki yüzeyden atak yapması sonucunda ise **12** ve **13** numaralı ürünler oluşmuştur (Şekil 1.4).

Bileşik **14** ve **16**'daki çift bağı yerine benzen halkasının bağlı olduğu **19** ve **22** yapılarını incelenmiştir (Bartlett and Giddings 1960; Barkhash 1984). Köprüde OBs (*p*-brombenzensülfonat) grubunun bulunduğu benzonorbornen türevlerinin (**19** ve **22**) solvoliz tepkimeleri incelenmiştir. Burada da *anti*-**19** bileşiğinde π , *syn*-**22** bileşiğinde σ

yoluyla nonklasik karbokatyonlar oluşmuştur. (**19** ve **22**) bileşiklerinin solvoliz tepkimeleri sonucu oluşan kararlı ana ürün benzilik karbokatyon **23**'dür. Şekil 1.6'da görüleceği gibi bu izomerlerin solvolizinde, *anti*-**20**'de konfigürasyon korunurken diğer izomerlerde iskelet düzenlenmeleri olmuştur.



Şekil 1.6. Bileşik **19** ve **22**' de benzen halkasının anşimerik etkisi

Benzen halkasına bağlı olan substituentlerin tepkime hızı üzerindeki etkisi incelenmiştir (Bartlett and Giddings 1960; Tanida 1963; Tanida *et al.* 1964; Barkhash 1984). Halkaya elektron verici gruplar bağlıyken tepkime hızını artırır, elektron çekici gruplar tepkime hızını azalttığı gözlenmiştir. Moleküldeki **X**'in farklı gruplar olduğu Şekil 1.6.da ki gibi bileşikler sentezlenerek solvoliz hızları incelenmiştir (Tanida 1963; Tanida *et al.* 1964). **X** sırasıyla OCH₃, CH₃, H, Cl, Br ve NO₂ olduğu zaman birbirlerine göre hızları 53.7, 5.7, 1.0, 0.045, 0.030 ve 0.00014 dür.

1.4. Diels-Alder tepkimeleri

Diels-Alder tepkimesi perisiklik tepkimelerden biridir. Genelde [4+2]siklokatılma tepkimeleri Diels-Alder tepkimeleri olarak adlandırılır. Bu siklo katılmalarda bir dien, bir de dienofil mevcuttur. Bu tepkimelerin hızları da dien ve dienofilin yapısına bağlı olarak farklılık gösterir (Menzek 1991; Kaya 2010). Dien ve dienofile elektron çekici ve

elektron verici gruplar bağılı olduğunda onların reaktivitelerini etkiler. Elektron verici gruplar moleküler orbitallerin enerjisini artırırken, elektron çekici gruplar bu enerjiyi düşürürler. HOMO ve LUMO arasındaki enerji seviyesi ne kadar düşükse Diels-Alder tepkimesinin hızı o kadar yüksek olur (Fleming 1976).

Diels-Alder tepkimeleri normal, invers ve retro (ters) olmak üzere 3 sınıfa ayrılırlar.

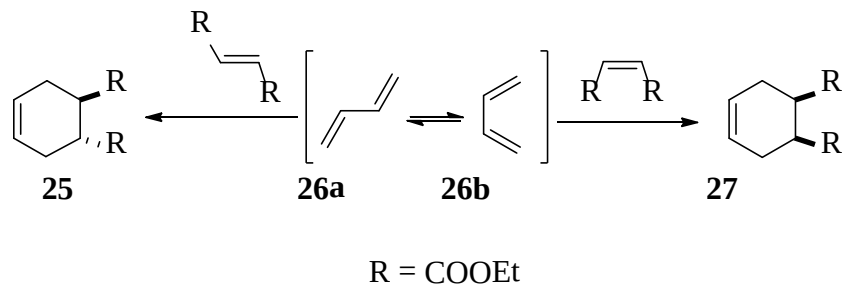
a) Normal Diels-Alder tepkimesi: Dienin HOMO'su ve dienofilin LUMO'su arasında gerçekleşen tepkimelerdir.

b) İnvers Diels-Alder tepkimesi: Dienin LUMO'su ile dienofilin HOMO'su arasında gerçekleşen tepkimelerdir.

c) Retro (ters) Diels-Alder tepkimesi: **a** ve **b** de oluşan tepkimelerin tersine döndüğü tepkimelerdir..

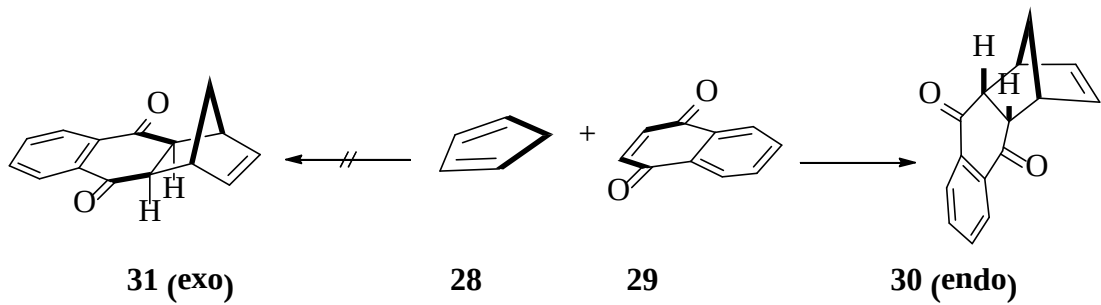
1.4.1. Diels-Alder tepkimesinin stereokimyası

Diels-Alder tepkimelerinde, dien ne kadar *cis* yapıdaysa trans yapıdan daha hızlı tepkimeye girer. Dien ve dienofilin konfigürasyonları tepkime sonucunda değişmez (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Diels-Alder tepkimelerinde stereokimyanın korunması

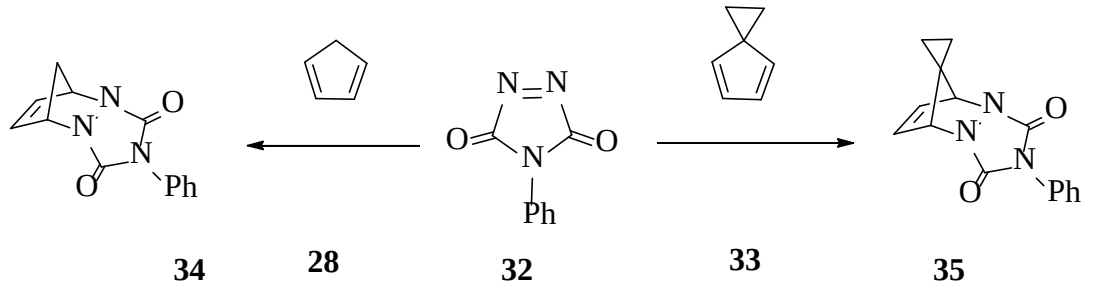
Diels-Alder tepkimeleri oldukça stereospesifiktir. Tepkime bir *syn* katılma ve dienofilin konfigürasyonu katılma ürününde korunur. Dienofilin yapısı *cis* ise *cis* katılma, *trans* ise *trans* katılma olur. Şekil 1.7’de görüldüğü gibi butadien (**26**), dietil fumaratla **25** numaralı katılma ürününü verirken dietil maleatla **27** numaralı katılma ürününü verir. Bu katılma ürünlerinde dienofilin yapısına göre katılmalar görülmektedir.



Şekil 1.8. Diels-Alder tepkimelerinde ikincil orbital etkileşiminin etkisi

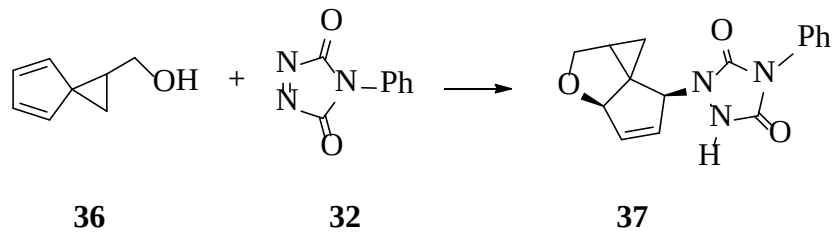
Diels-Alder tepkimelerinde sekonder orbital etkileşimlerinden dolayı genellikle sadece *endo* katılma ürünleri oluşur (Fleming 1976). Örnek olarak siklopentadienin (**28**) 1,4-naftokinon ile (**29**) olan tepkimesinde *endo* ürün (**30**) tek ürün olarak oluşur. *exo* ürün **31** ise, *endo* **30**’dan daha kararlı olmasına rağmen oluşmaz (Şekil 1.8).

PTAD (**32**) (feniltriazolindion) molekülü siklokatılma tepkimelerinde iyi bir dienofil siklopentadien ve onun türevleri de çok iyi dienlerdir (Fleming 1976). Siklopentadien ve türevlerinin dienofiller ile verdiği siklokatılma tepkimelerinde norbornadien türevi yapılar oluşur. PTAD, siklopentadien (**28**) ve onun türevi spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**33**) ile sırayla siklokatılma ürünleri olan **34** ve **35**’i verir (Şekil 1.9) (Adam *et al.* 1980; Adam *et al.* 1987; Warrenner and Harrison 2001).



Şekil 1.9. PTAD ‘nin siklopentadien ve türevi CPCP ile tepkimesi

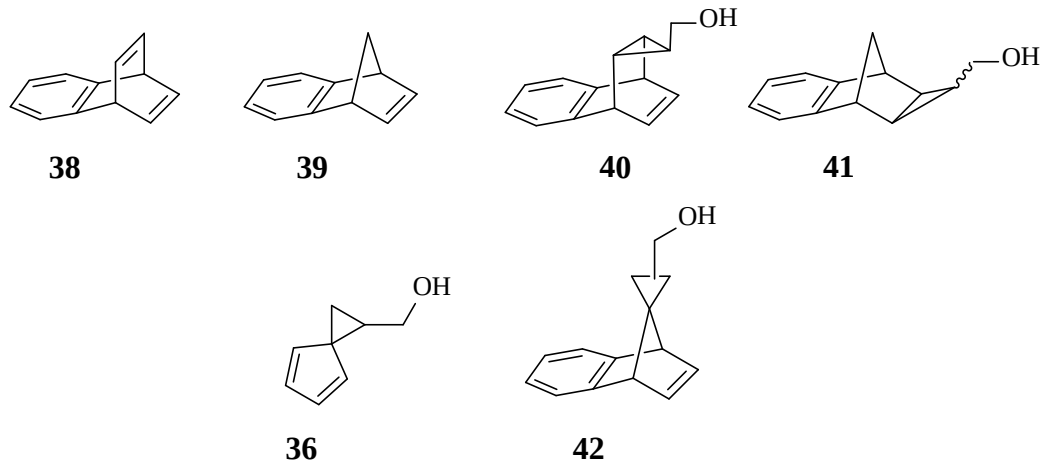
Grubumuz tarafından yapılan bir çalışmada PTAD’nin spiro[2,4] hepta-4,6-dien-1-il metanolün siklokatalizması sonucunda beklenmedik bir düzenleme ürünü elde edilmiştir (Şenol 2011).



Şekil 1.10. PTAD’nin Bileşik 36 ile beklenmedik düzenlenme ürünü

1.5. Amaç

Moleküler düzenlemeler hem tepkimenin mekanizması, hem de elde edilen ürünler açısından oldukça ilgi çekici bir alandır. Nonklasik karbokatyon düzenlenmelerine ilişkin örnekler literatürde mevcuttur; Bunlar benzobarrelen (38), benzonorbornadien (39), benzohomobarrelen türevi 40 ve benzohomonorbornadien türevi 41 moleküllerinde ki düzenlenmelerdir. Bu moleküllerden 40 ve 41 de sırayla 38 ve 39 moleküllerine siklopropil metanol grubu kenetlenmiş haldedir (Balcı and Harmondor 1988; Menzek 2000; Menzek and Gökmen 2002, 2003; Menzek and Karakaya 2004).



Şekil 1.11. Düzenlenme ürünleri verebilecek gerilimli yapılar

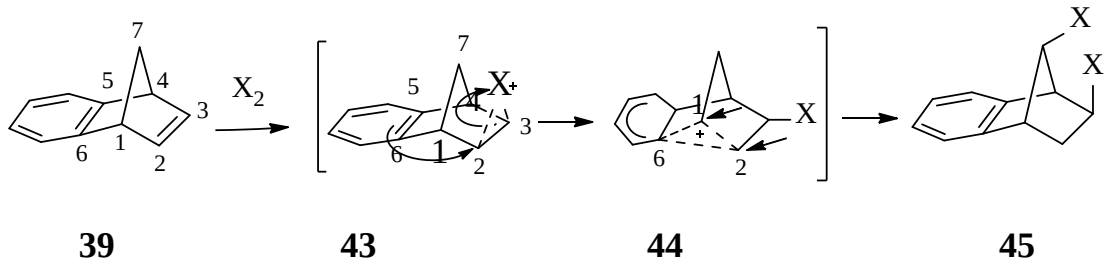
Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-1-ilmetanol (**36**) bileşiğinde siklopropil metanol grubu, **40** ve **41**'den farklı olarak siklopropil metanol grubu yapıya spiro şeklinde kenetlenmiştir. Bu **36** bileşiğinin siklokatalma tepkimelerinden oluşabilecek ürünlerde çok yönlü düzenlenmeler olabilir. Bu çalışmada, düzenlenme potansiyeli olan bileşiklerin sentezi ve bunlarda ilginç olabilecek düzenlenmelerin incelenmesi amaç edinilmiştir.

Bunun için **36** yapısındaki spiro siklopropil metanol içeren spiro[2.4]hepta-4,6-dien-1-ilmetanol benzin ile Diels-Alder katılma ürünü **42** yapısını verecektir. Siklopropanın kenetlendiği **40** ve **41** yapılarında siklopropan diğer yapıya iki karbonu ile kenetlenmiş durumdadır. Oysa **36** bileşiğinden oluşturulacak katılma ürünlerinde (**42**) siklopropan halkası norbornen halkasına spiro şeklinde bağlı olacaktır ve bu amaçla siklokatalma reaksiyonlarında çok farklı düzenlenme ürünleri verebilecektir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Benzonorbornadien ve Benzobarelen Sistemlerde Düzenleme

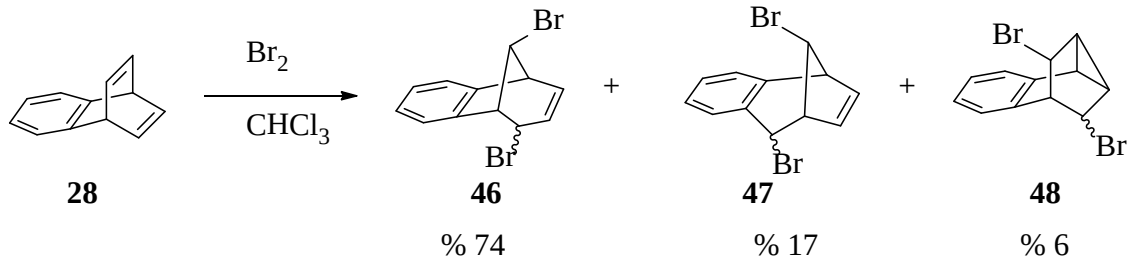
Benzenle kenetlenmiş durumda bisiklo[3.2.1] sistemi olan benzonorbornadien ve benzobarrelen sistemlerinin C_2 ve C_3 karbonları üzerinde bir pozitif yükün oluştuğu bu yapılarda, benzen halkasının bir π bağ elektronları yoluyla nonklasik bir karbokasyon meydana getirir (Şekil 2.1.).



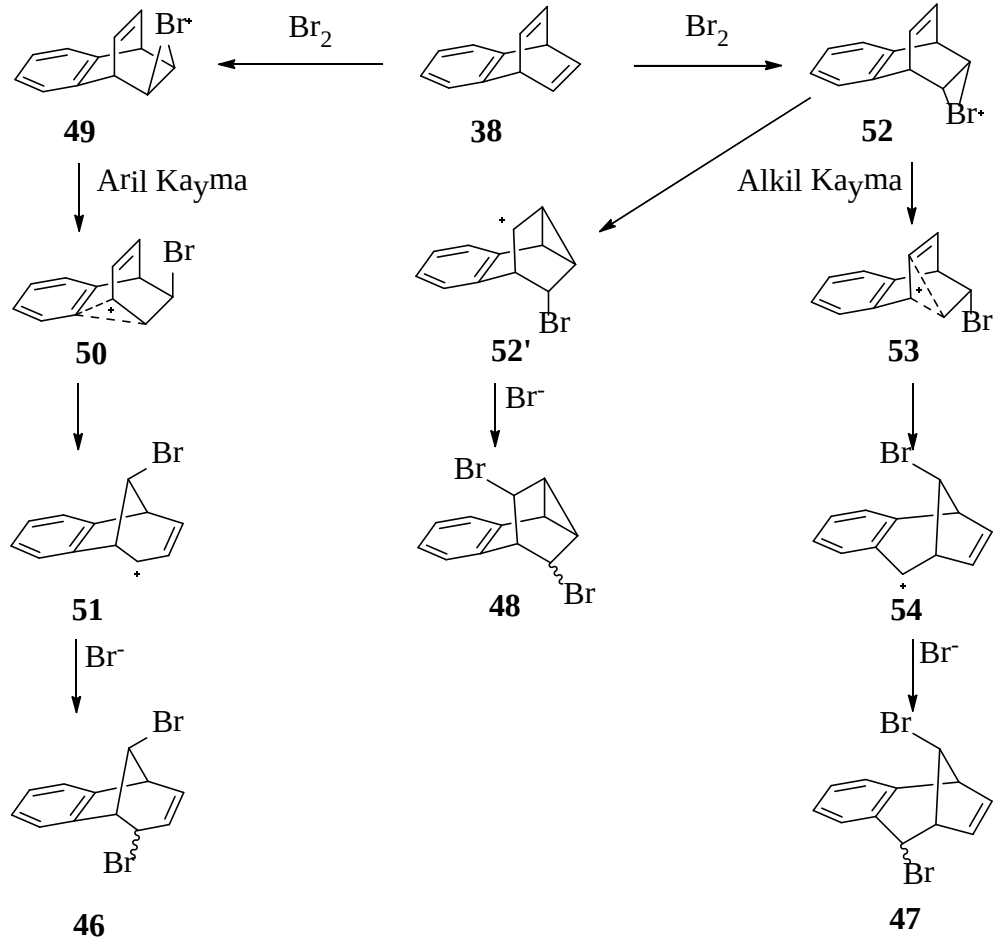
Şekil 2.1. Benzonorbornadiene halojen katılması

Benzonorbornadien halkasında C_2 karbonunda pozitiflik Şekil 2.1’de görüldüğü gibi benzonorbornadien yapısına halojen katılmasıyla oluşturulabilir. Benzonorbornadiende C_2 ve C_3 bağlarının pramitleşmesinden dolayı elektrofille *exo* yönden etkileşir. Halojenlerin 39 ile etkileşmesinden ara ürün 43 elde edilir ve buradan da benzen halkasındaki π bağın varlığı ile köprülü bir yapı 44 elde edilir. Bu yapıda başlıca C_1 ve C_2 merkezleri elektrofille açık merkezlerdir. Benzen halkasındaki C_6 ’ya elektrofille bağlanacak olursa halkanın aromatikliği kaybolacağından dolayı bu merkeze elektrofille katılma meydana gelmeyecektir. Bu yüzden nükleofiller 44 numaralı üründe benzen halkasının pozitif merkezi C_6 ’ya bağlanmazlar. Elektrofilleler C_1 ve C_2 ’leri ok yönünde atak yaparlar. Elektrofille C_1 ’e atak yapmayı tercih eder. Bu sistemlerde C_1 sterik açıdan uygun değilse elektrofilleler C_2 ’ye bağlanabilirler.

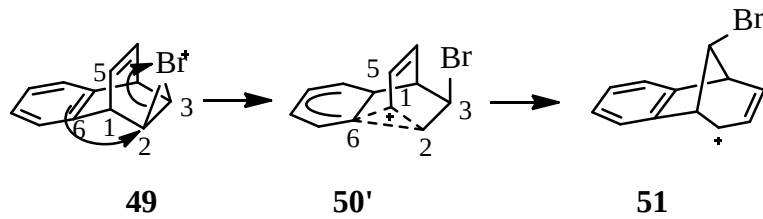
Benzen halkasıyla kenetlenmiş bisiklo[2.2.2] sistemi yapısında olan benzobarrelenin (**38**) 1 mol brom ile olan tepkimesi Balcı ve grubu tarafından incelenmiştir (Daştan *et al.* 1994). Tepkime sonucunda meydana gelen ürünler hem alkil hemde aril kayma ürünlerini kapsayan iskelet düzenlenme ürünleridir. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi aril kayma ürünleri ana ürünlerdir. Tepkimenin mekanizması ise Şekil 2.3’de görüleceği gibidir.



Şekil 2.2. Bileşik **28**'in brom ile düzenlenme ürünleri



Şekil 2.3. Benzobarrelene brom katılma mekanizması

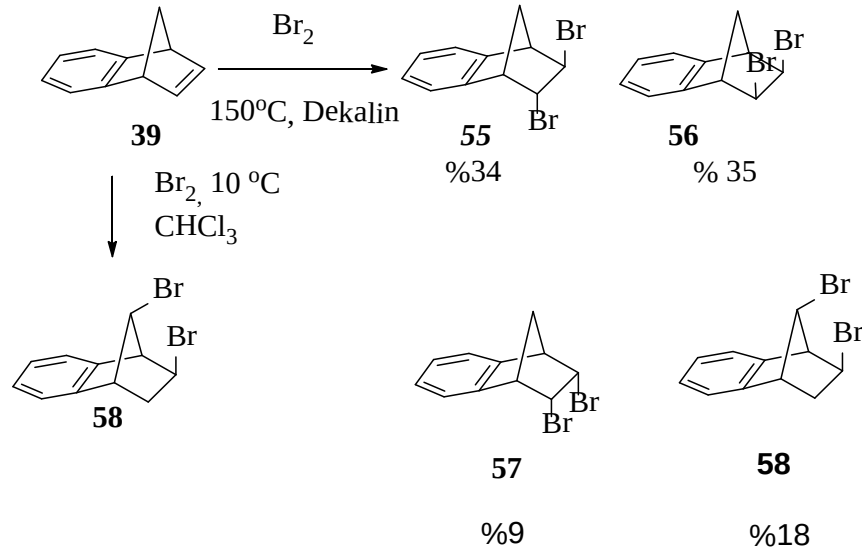


Şekil 2.4. Benzobarrelene bromun exo yönden katılması

Brom, benzobarrelenin C_2 ve C_3 bağlarına *exo*- ve *endo*- olmak üzere iki farklı yönden yaklaşıp etkileşebilir ve bunlar birbiriyle yarışmalıdır. Ancak Şekil 2.4' deki tepkime ürünlerine bakıldığında bromun *exo* yönü daha çok tercih ettiği görülür. Eğer *exo* yönden yaklaşma sterik açıdan uygun değilse, *endo* yön tercih edilir (Menzek *et al.*

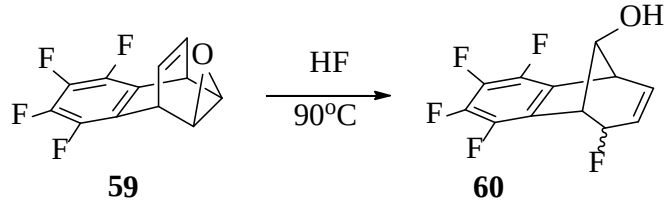
1997). Bromun *exo* yönden atak yapmasıyla **49**, *endo* yönden atak yapmasıyla da **52** numaralı bromonyum ara ürünleri oluşur. Her iki ara üründen sırasıyla **50** ve **53** numaralı nonklasik ara ürünler meydana gelir. Oluşan bu nonklasik karbokatyonlardan sırayla aril kaymasıyla allilik **51** ve alkil kaymasıyla da benzilik **54** yapıları meydana gelir. Daha sonra, bromür iyonunun bağlanması sonucu ise ilgili ürünler elde edilir (Şekil 2.3).

Benzonorbornadien (**39**) gerilimli bir bileşik olup kolaylıkla iskelet düzenlenmesi verir (Ghenciulescu *et al.* 1978; Barkhash 1984; Gheorghiu and Olteanu 1987). Balcı ve grubu tarafından yapılan çalışmada benzonorbornadienin düşük ve yüksek sıcaklıklardaki brominasyon tepkimeleri incelenmiştir (Balcı and Harmandar 1988; Balcı *et al.* 1992).



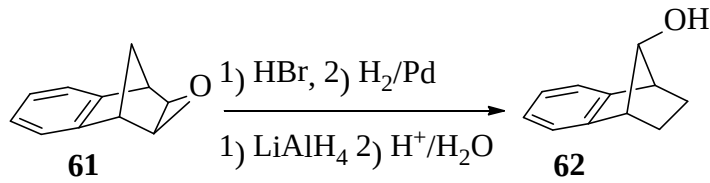
Şekil 2.5. Bileşik **39**'a Düşük ve yüksek sıcaklıklarda brom katılması

Benzobarrelen ile epoksinin birbirine kenetlenmiş olduğu tetraflorobenzobarrelenoksit **59**'ün HF ile 90°C de tepkimesi düzenlenmiş ürün **60**'ı vermiştir (Barkhash 1984).



Şekil 2.6. Bileşik **59**'un HF ile tepkimesi

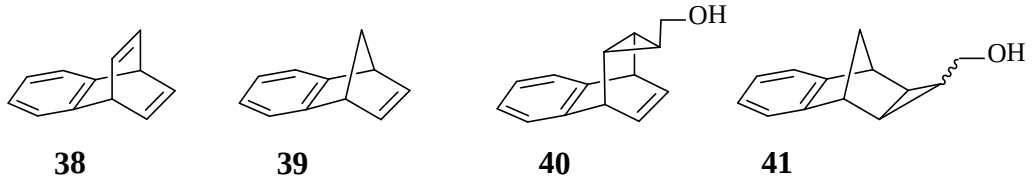
Benzohomonorbornadien ve epoksinin birbirine kenetlendiği yapı olan benzonorbornadienoksit (**61**)'den iki farklı yolla benzonorbornenol **62** elde edilir (Bartlett and Giddings, 1960). Bu tepkimelerde önce epoksit halkası açılır sonra benzonorbornen halkasında iskelet düzenlenmesi olmak üzere ardışık bir düzenlenme meydana gelir.



Şekil 2.7. Epoksit ürünü **61**'in düzenlenmesi

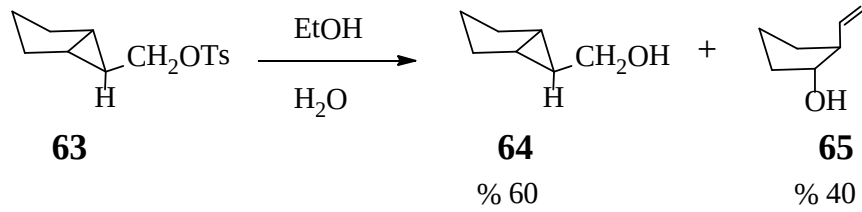
2.2. Siklopropan İçeren Bisiklik Sistemlerde Düzenlenmeler

Gerilimli sistemlerde genellikle düzenlenmiş ürünler meydana gelir. Benzobarrelen (**38**) ve benzohomobarralen (**39**) gibi sistemler gerilimli sistemlerdir. Benzohomobarralen hem siklopropan hem de benzobarrelen yapısı içerdiğinden dolayı ilginç düzenlenme ürünleri verir. Bileşik **40** ise hem benzobarrelen halkası hem de siklopropil metanol yapısı içerdiğinden bu bileşik de bileşik **41**'in verdiği gibi ilginç düzenlenme ürünleri verir.



Şekil 2.8. Gerilimli bazı sistemler

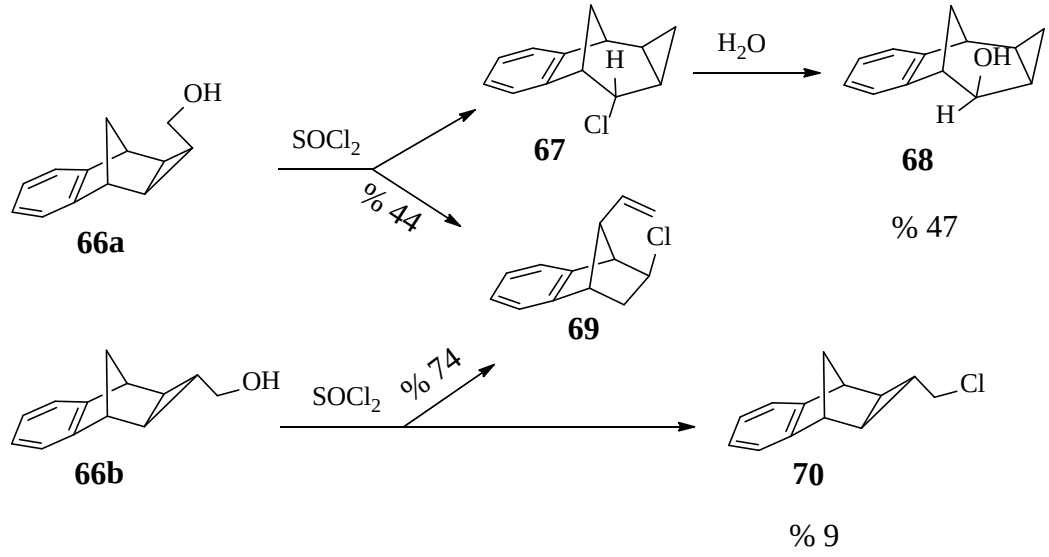
Bir diğer Siklopropan düzenlenmesinde toluen-4-sülfonik asit bisiklo[3.1.0]heks-6-ilmetil esterin (**63**) solvolizi verilebilir (Şekil 2.9) Bileşik **63**'ün solvolizi düzenlenmemiş **64** ve düzenlenmiş **65** olmak üzere iki farklı ürün vermiştir (Wiberg and Ashe 1968).



Şekil 2.9. Bileşik **63**'ün hidrolizi

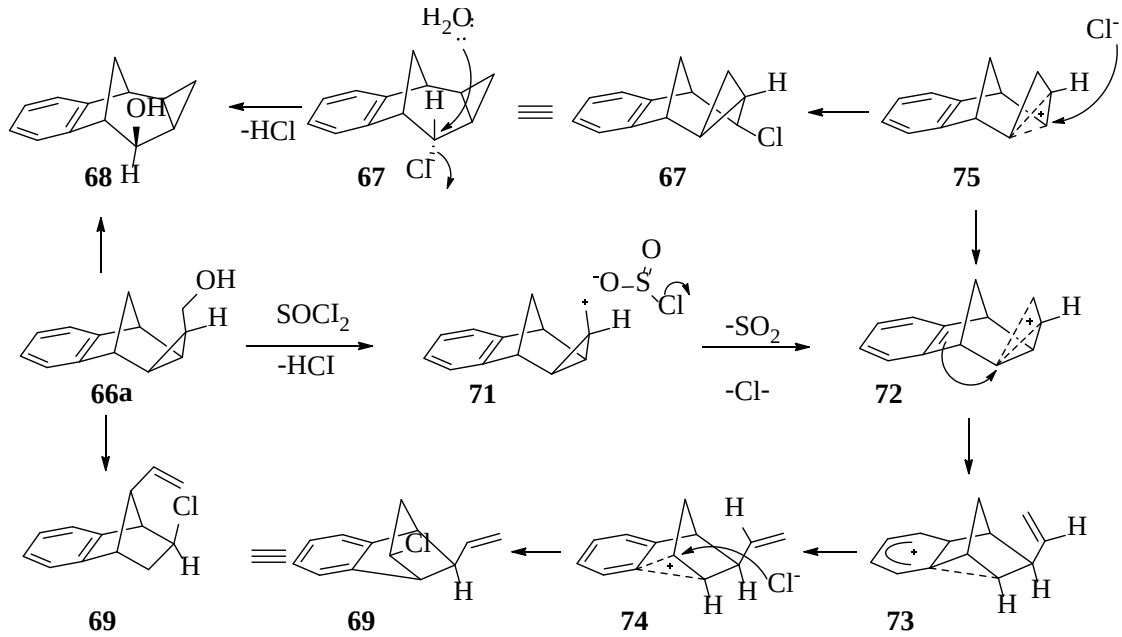
Alkil klorür sentezlemek için alkollerin tiyonil klorür ile muamelesi ve hidroklorik asit gibi reaktiflerle muamelesi sonucu elde edilir. Oluşan Alkil klorürlerin düzenlenmiş ürün olarak elde edilmesi hem tepkime şartlarına hemde kullanılan reaktiflere bağlıdır. Düzenlenmenin hızlı bir şekilde meydana gelmesi için genellikle polar çözücüler kullanılır ayrıca sıcaklık artışı ve gerilimli sistemler düzenlenmeyi hızlandırır. Diğer taraftan apolar çözücülerin ve gerilimli olmayan sistemlerin düzenlenmeye etkisi ihmal düzeyindedir.

Benzonorbornadien ile kenetlenmiş bir siklopropil metanol sisteminde (**66a** ve **66b**) gerçekleşen kationik bir düzenlenme (Menzek and Karakaya 2004) tarafından incelenmiştir (Şekil 2.10).



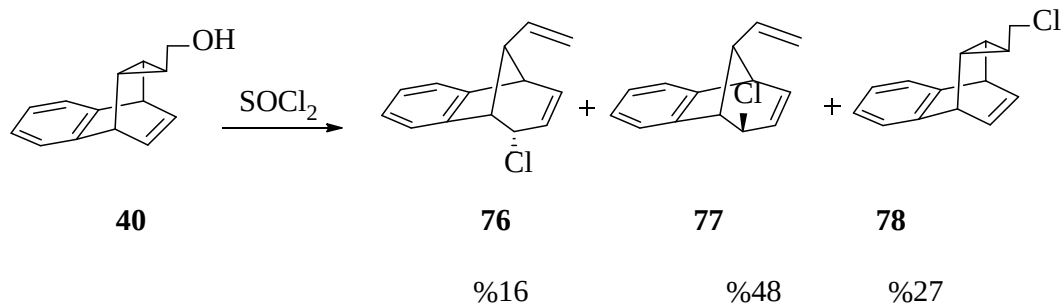
Şekil 2.10. Bileşik **66**'nın SOCl_2 ile tepkimesi

66a ve **66b**'nin CHCl_3 içerisinde oda sıcaklığında SOCl_2 ile olan tepkimesinden Şekil 2.11'de gösterilen ürünler elde edilmiştir. Bileşik **69** her iki tepkimede de düzenlenmiş ürün olarak elde edilmiştir. Bileşik **68** ise saflaştırma sırasında oluşmuştur. Tepkimeye ait mekanizma ise Şekil 2.11'de görülmektedir.



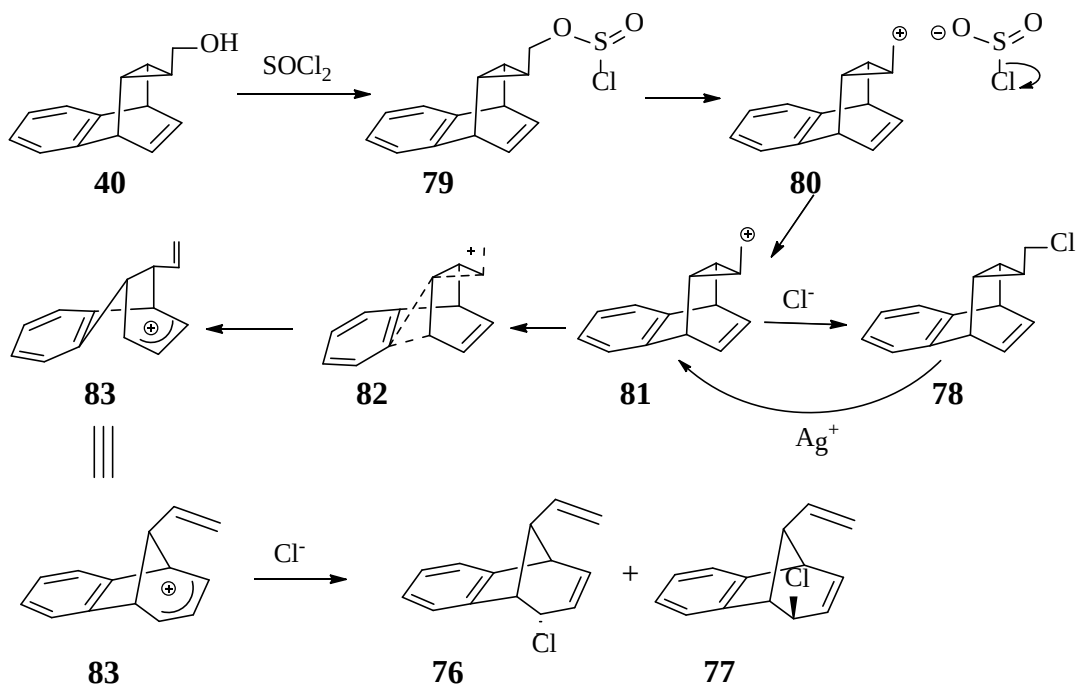
Şekil 2.11. Bileşik **66**'nın SOCl_2 ile tepkime mekanizması

(Menzek 2000) tarafından yapılan çalışmada **40** numaralı bileşiğin tiyonil klorür ile olan tepkimesinde hem siklopropan hem de iskelet düzenlenmesinin olduğu tespit edilmiştir. Bileşiklerden **76** ve **77** bu düzenlemeyle oluşmuştur (Şekil 2.12). Bu tepkimede yer değiştirme ürünü **78** de elde edilmiştir.



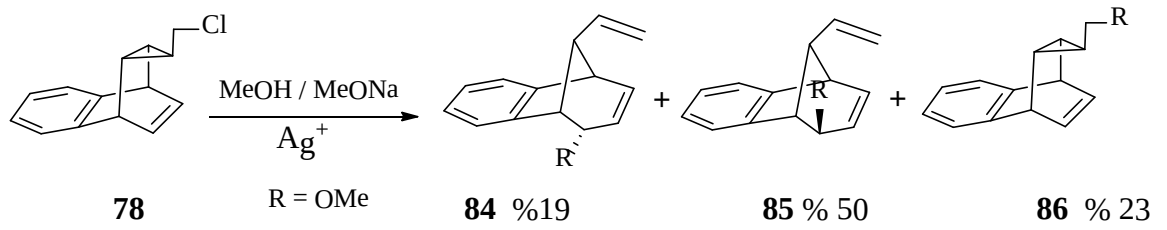
Şekil 2.12. Bileşik **40**'ın SOCl₂ ile tepkimesi

Bileşik **78**'in kuvvetli iyonlaştırıcı olan Ag^+ tuzu ile muamelesinde düzenlenme ürünleri **76** ve **77** elde edilmiştir. Tepkimenin mekanizması Şekil 2.13'de gösterilmektedir.



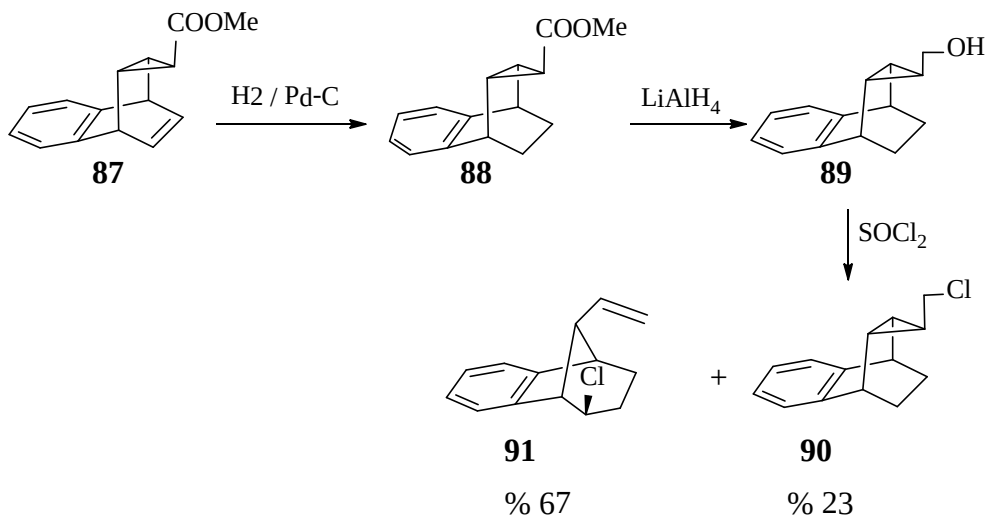
Şekil 2.13. Bileşik 40'ın düzenlenme tepkimesi

(Menzek 2000) tarafından yapılan başka bir çalışmada benzohomobarrelen türevi **78**'in AgNO_3 katalizörlüğünde MeOH/MeONa ile tepkimesi sonucu, düzenlenmiş **84** ve **85** ile birlikte düzenlenmemiş **86** numaralı ürünler elde edilmiştir (Şekil 2.14). Tepkimenin mekanizması Şekil 2.13'deki mekanizma ile aynı yolu izleyerek düzenlenmiş ürünlerini vermiştir.



Şekil 2.14. Bileşik **78**'in Ag^+ varlığında düzenlenmesi

Benzohomobarrelen yapısında düzenlemeye çift bağın etkisinin incelendiği bir çalışmada Şekil 2.15'de görüldüğü gibi önce yapıdaki çift bağ katalitik hidrojenasyon ile indirgendikten sonra tiyonil klorür ile tepkimesi yapılmış ve çift bağın düzenlenmeye ve ürün dağılımı üzerine etkisi belirlenmiştir (Menzek and Gökmen 2002).

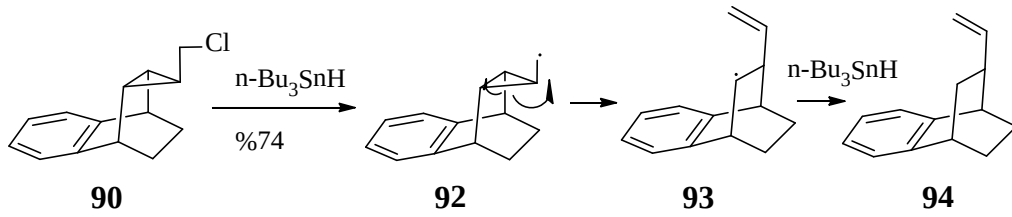


Şekil 2.15. Bileşik **89**'un sentezi ve düzenleme tepkimesi

Benzohomobarrelen türevi **89**'un SOCl_2 ile olan tepkimesinde hem düzenlenmemiş **91** hemde düzenlenmemiş **90** yer değiştirme ürünleri elde edilmiştir

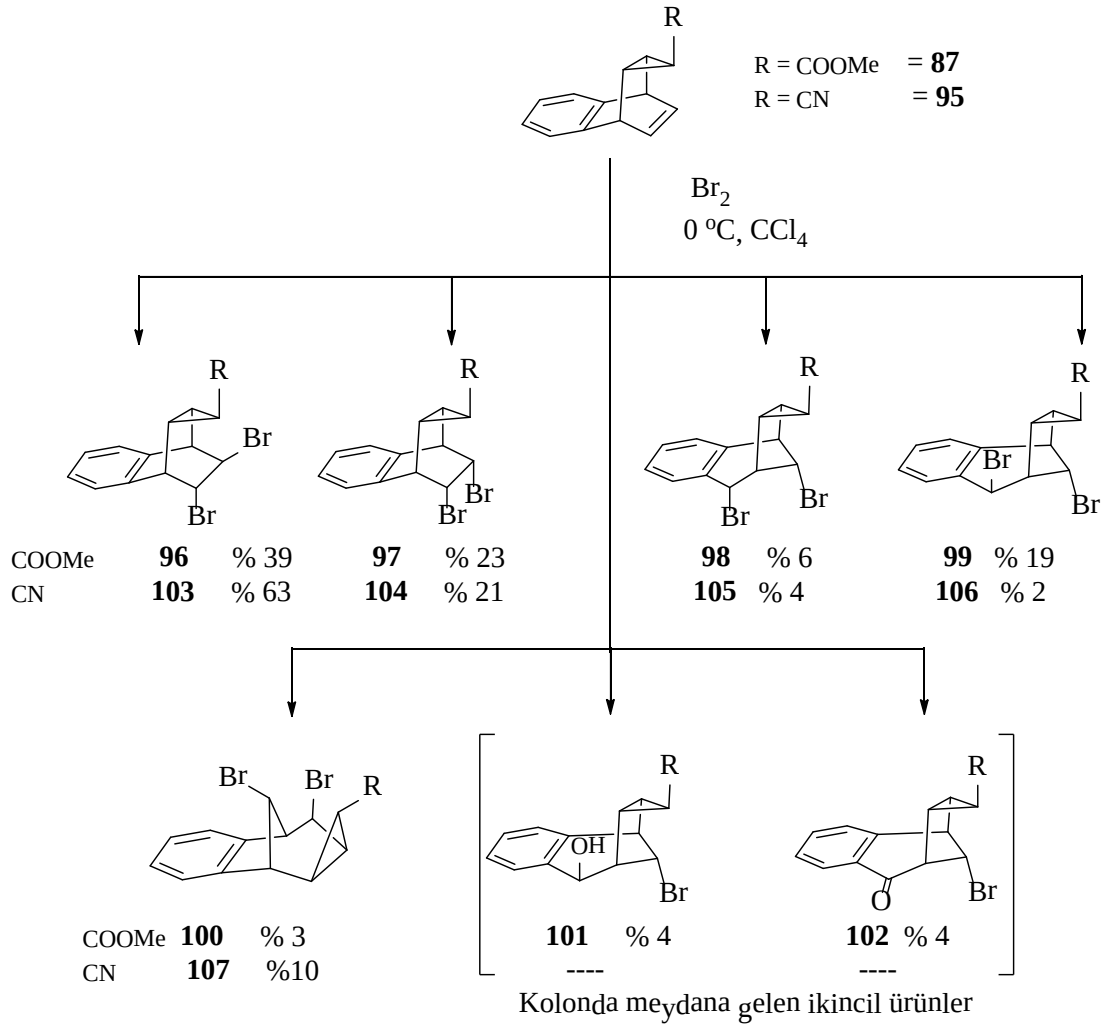
Yapıda var olan çift bağın bu tepkimede oluşan düzenleme üzerine etkisine bakılacak olursa, çift bağın var olduğu durumla kıyaslandığında bu iki tepkimede de aynı yolla ürünlerin oluştuğu gözlenmiştir.

Radikallerin düzenlenmesi karbokatyonlara göre oldukça azdır (Menzek and Gökmen 2002) tarafından yapılan çalışmada **90**, $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ ile tepkime sonucunda %74 oranında siklopropan halkasının açılmasıyla olefin **94** elde edilmiştir (Şekil 2.16).



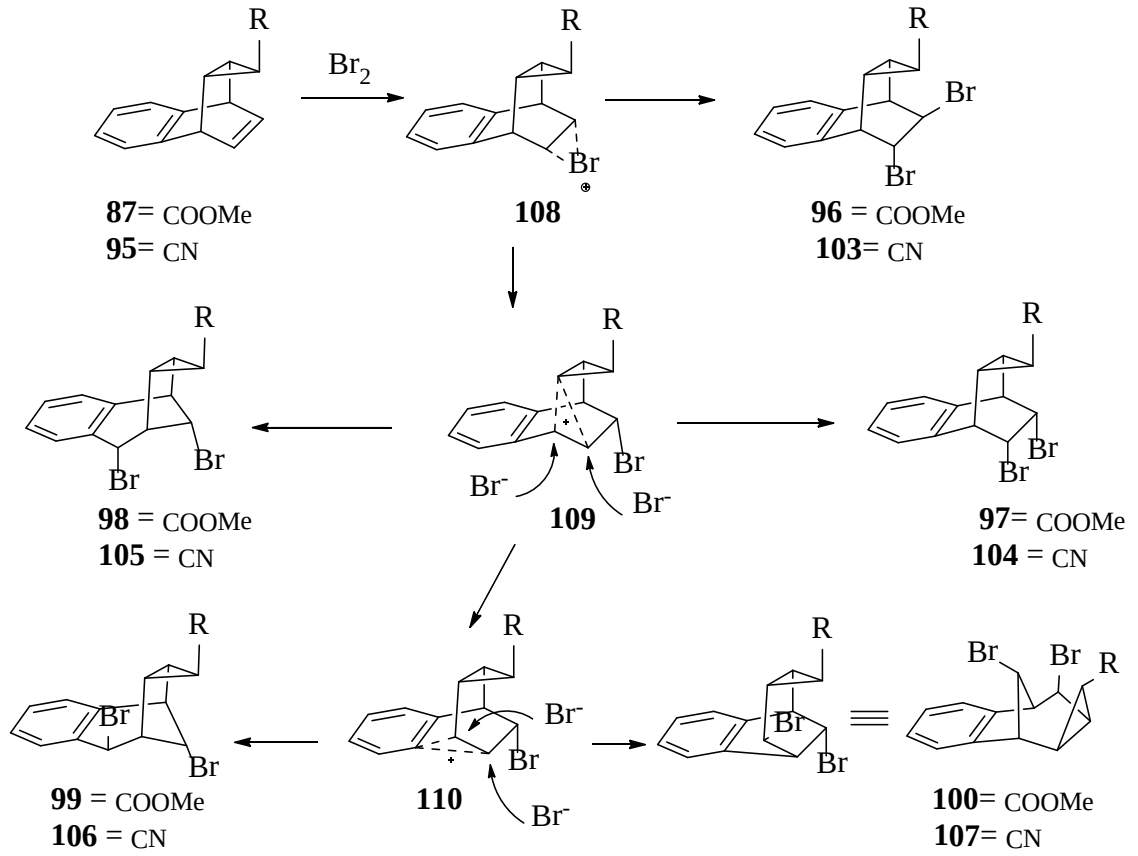
Şekil 2.16. Bileşik **90**'nın $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ ile tepkimesi

Benzohomobarrelen türevi **87** ve **95**'in düşük sıcaklıkta brominasyonu düzenlenmiş ve düzenlenmemiş ürünlerin karışımını verdiği gözlemlenir. Şekil 2.17'de görüleceği gibi bazı düzenlenme ürünlerinde siklopropan halkasında herhangi bir düzenlenme olmadığı gözlemlenmiştir.



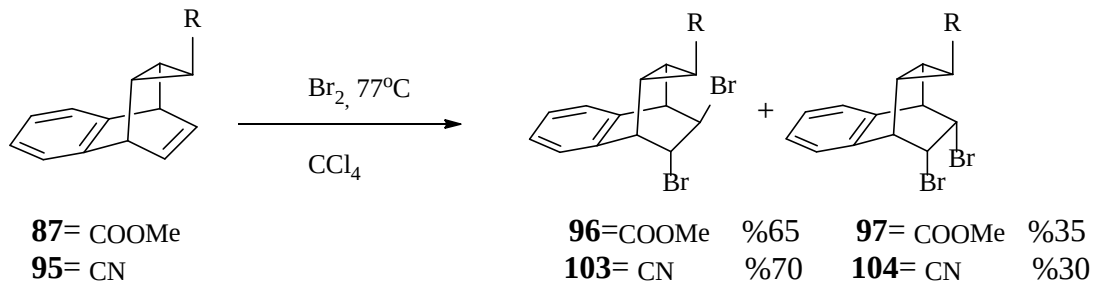
Şekil 2.17. Bileşik **87** ve **95**'in düşük sıcaklıkta brominasyonu

Düzenlenmiş ve düzenlenmemiş ürün dağılımında siklopropil grubunun etkisini görmek için 0°C'de ve 77°C'de benzohomobarrelen türevi **87** ve **95** için brominasyon tepkimesi çalışılmıştır (Menzek *et al.* 1997). **87**'nin 0°C'de karbontetraklorürde brominasyonu 5 farklı ürün vermektedir. Kolonda saflaştırma esnasında **101** ve **102** gibi 2 farklı ürün daha oluşmaktadır (Şekil 2.17). Tepkimenin mekanizması ise Şekil 2.18'de olduğu gibi düşünülmektedir (Menzek *et al.* 1997).



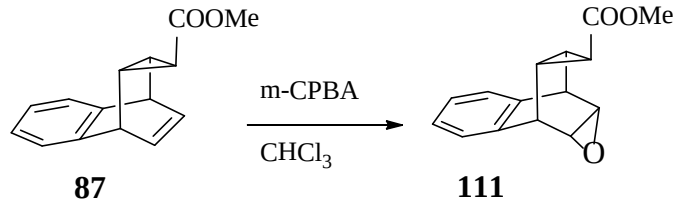
Şekil 2.18. Bileşik **87** ve **95**'in bromlanmasında ürünlerin oluşum mekanizması

87 ve **95**'in 77°C'de CCl₄ içerisindeki bromlama tepkimesinde iskelet düzenlenmesinin olmadığı iki farklı ürün oluşmuştur. Buradaki dibromürlerin radikalik mekanizma ile oluştuğu varsayılmaktadır ve elde edilen ürün dağılımlarının da benzer olduğu görülmektedir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Bileşik **87** ve **95**'in yüksek sıcaklıkta brominasyonu

Benzobarrelen (**38**), ve benzohomobarrelen türevi **87** ve **95** yapılarında düzenlenme bromun çift bağlara katılmasıyla oluşan bromonyum iyonu üzerinden başlatılmıştır. Tetraflorobenzobarrelenoksitte ise protonun epoksit oksijenine bağlanmasıyla oluşan iyon üzerinden düzenlenme başlatılmıştır.

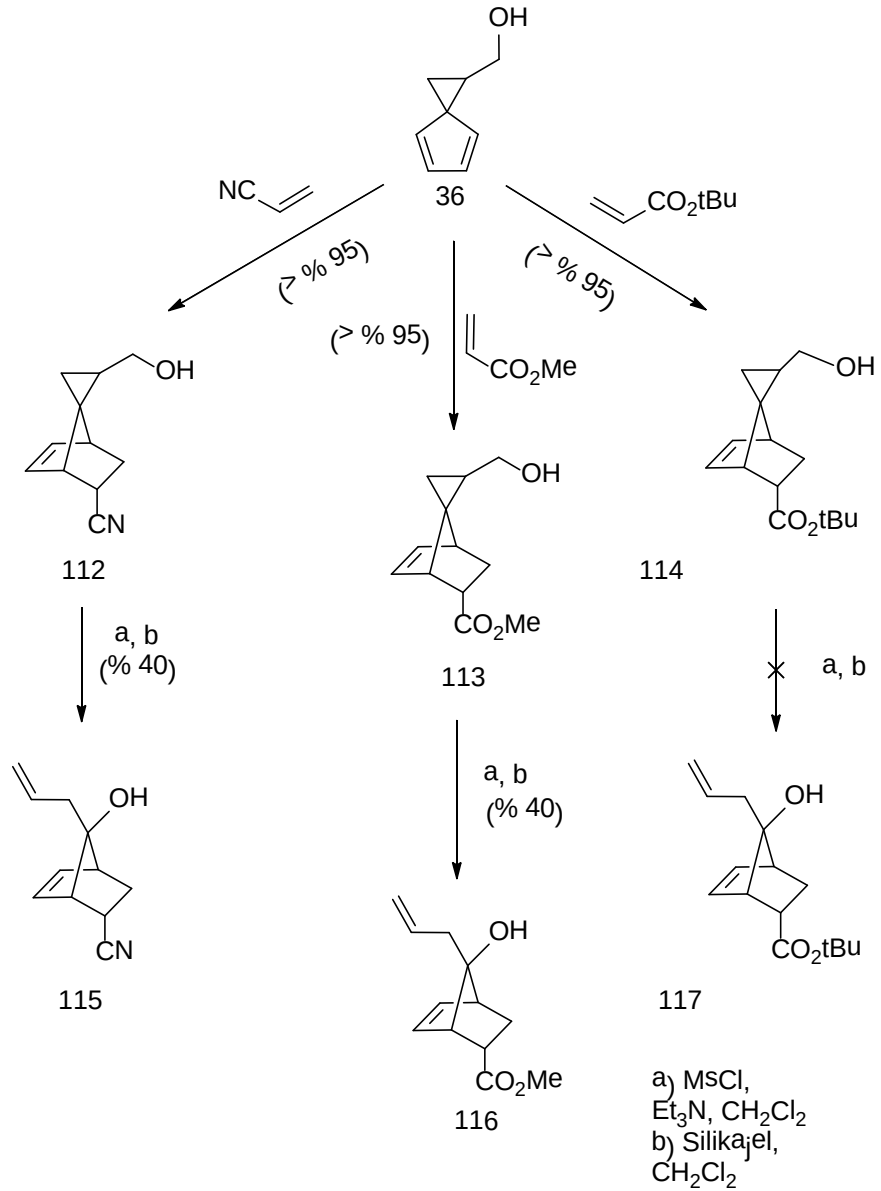


Şekil 2.20. Benzohomobarrelen türevi **87**'nin epoksidasyonu

Benzohomobarrelen türevi **87**'de çift bağın *exo* yüzeyi siklopropan halkası tarafından kapatıldığı için **87**'nin bromlama tepkimesinde, brom çift bağın *endo* yüzeyinden daha kolay atak yapmaktadır. Bileşik **87**'nin, *m*-CPBA ile epoksidasyon tepkimesinde ise Şekil 2.20'de görüldüğü gibi çift bağın sadece *endo* yüzeyinden epoksit oluşmuştur (Menzek *et al.* 1997).

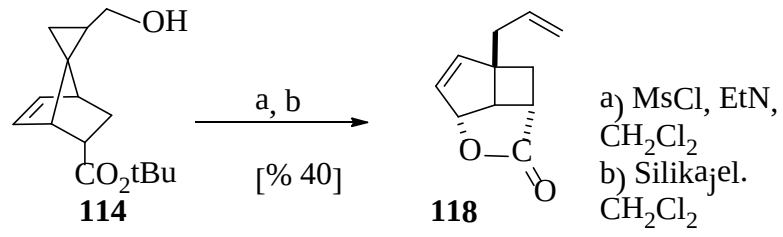
2.3. Spirosiklopropilmetanol içeren sistemlerde düzenleme

Spiroalkol **36**'nın Diels-Alder siklokatılma tepkimesi ile, spirosiklopropil metanol içeren norbornadien türevleri sentezlenip elde edilen bileşiklerdeki siklopropan düzenlenmeleri incelenmiştir. Spiroalkol **36** simetrik yapıya sahip olmamasına rağmen, metil akrilat, *tert*-butil akrilat, ve akrilonitril gibi dienofiller ile verdiği Diels-Alder tepkimelerinde %95'in üzerinde *endo* izomerin oluştuğu belirtilmiştir (Nadany and Mckendrick 2007).



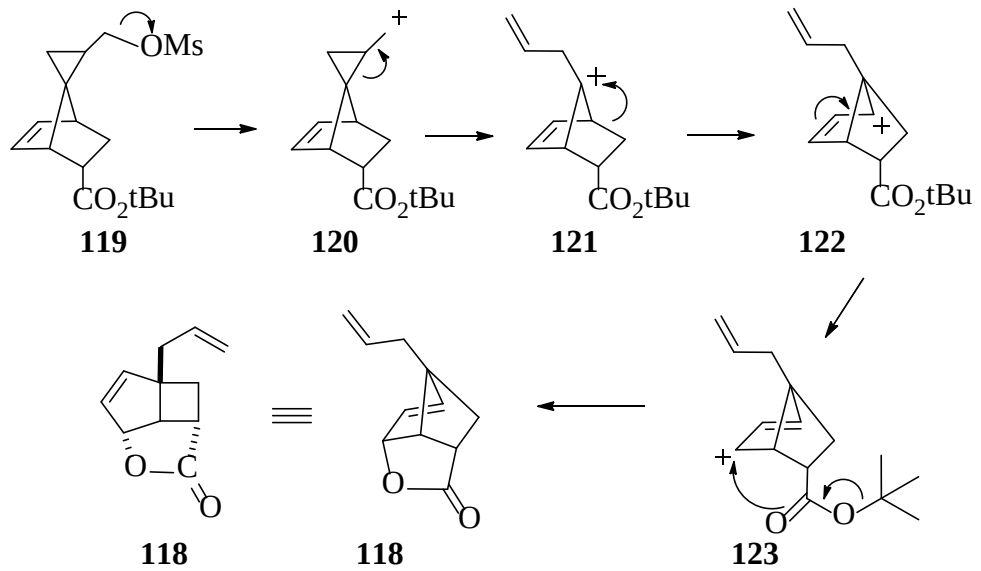
Şekil 2.21 Bileşik **36**'nın Diels-Alder katılmaları ve oluşan ürünlerin düzenlenmeleri

(Nadany and Mckendrick 2007) Şekil 2.21'de görülen, Diels-Alder siklokatılma ürünleri **112** ve **113**'nin her ikisinin de %40 verimle 7-allilnorborenler'e dönüştüğü belirtilmiştir. Ayrıca bileşik **114**'un **117** gibi bir ürüne değil daha farklı düzenlenme ürününe dönüştüğü ve bu ürünün de yapısının NMR spektrumları ile belirlendiği söylenmiştir. Aynı şartlar altında **114**'un tek substitue bisiklo[3.2.0]heptene dönüştüğü ve oluşan ürünün iskelet yapısının da **118** yapısında olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.22. Bileşik **114**'ün düzenlenme tepkimesi

Bileşik **118** in oluşuma ait düzenlenmenin mekanizması, Şekil 2.23'deki gibidir (Nadany and Mckendrick 2007).



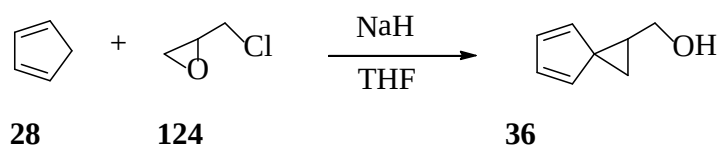
Şekil 2.23. Düzenlenmiş **118**'in oluşum mekanizması

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Benzin Katılma Ürünlerinin Sentezi ve Düzenlenme Tepkimeleri

3.2. Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-1-ilmetanolün (36) sentezi

Yeni destillenmiş siklopentadienin (28), sodyum hidrür varlığında epiklorhidrin (124) ile susuz THF içerisindeki tepkimesinden spiroalkol 36 elde edildi (Şekil 3.1).

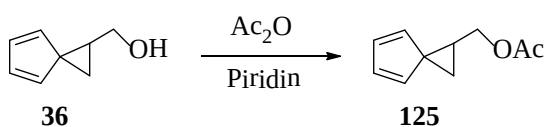


Şekil 3.1. Bileşik 36'nın sentezi

Spiroalkol 36 ile onun bazı tepkimeleri bilinmektedir (Antczak *et al.* 1985, 1987; Starr *et al.* 2000; Nadany and Mckendrick 2007). Bileşik 36'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla EK 1.1 ve EK 1.2'de verilmiştir. NMR spektrumları yapı ile uyum içerisinde.

3.3. Spiroasetat 125'in sentezi

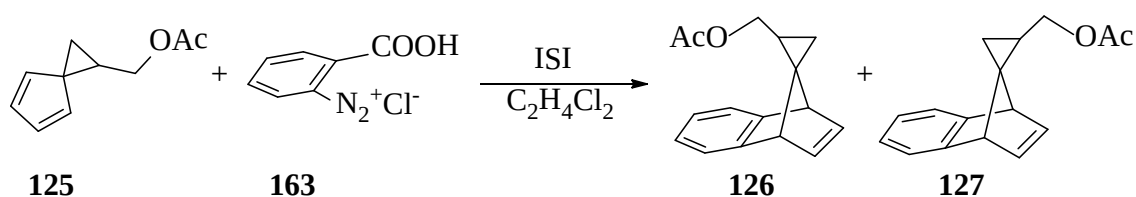
Benzin katılma tepkimesi sürecinde ortam asidik olacağından dolayı spiroalkolün ve katılma ürünlerin bu ortamdan etkilenmelerini önlemek amacıyla spiroalkol 36'daki OH grubu asetata dönüştürüldü ve spiroasetat 125 elde edildi (Şekil 3.2). Spiroasetat 125'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları EK 1.3 ve EK 1.4'te verilmiştir.



Şekil 3.2. Spiroasetat 125'in sentezi

3.4. Spiroasetat 125'in benzin ile tepkimesi

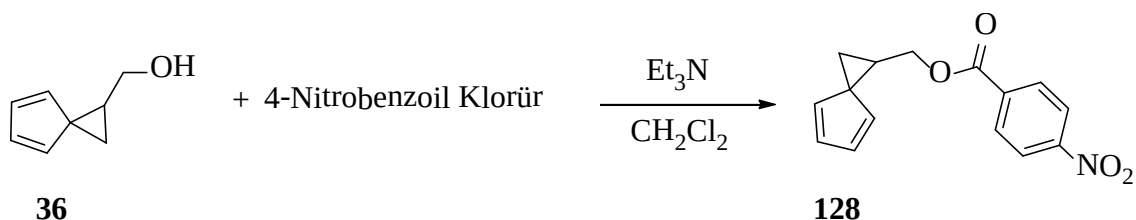
Spiroasetat **125**'in BDKHCl tuzu ile tepkimesi yapıldı. Tepkime sonucunda **126** ve **127** yapısında iki katılma ürünün oluştuğu belirlendi (Şekil 3.3). Tepkimede oluşan bu ürünler, çeşitli kromatografik yöntemler ile birbirlerinden ayıramadılar. Bu ürünlerin karışımına ait ^1H -NMR spektrumları **EK 1.5**'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Spiroasetat **125**'in benzin ile siklokatılması

3.5. Spironitrobenzoat 128'in sentezi

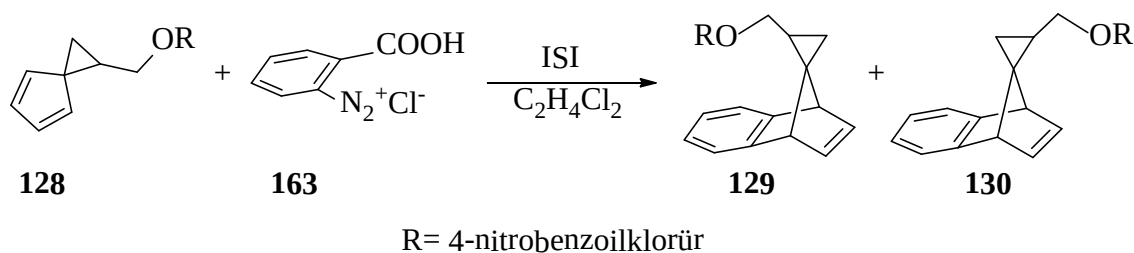
Benzin katılma tepkimesi sonucunda oluşan karışımındaki izomerleri birbirinden daha kolay ayırmak için spiroalkol **36**'daki OH grubu, asetattan daha hacimli bir grup olan 4-nitrobenzoata çevrildi ve spironitrobenzoat **128** elde edildi. Bunun için spiroalkol **36** ile 4-nitrobenzoil klorürün trietilamin varlığında tepkimesi yapıldı (Şekil 3.4). Spironitrobenzoat **128**'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları **EK 1.6** ve **EK 1.7**'de verilmiştir. NMR spektrumları yapı ile uyumludur.



Şekil 3.4. Ester türevi **128**'in sentezi

3.6. Spiro nitrobenzoat 128'in benzin ile tepkimesi

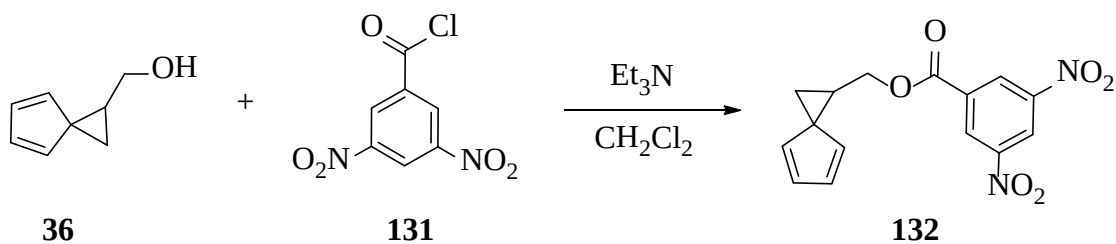
Spiroasetat 125'in benzin ile tepkimesinden oluşan ürünlerin ayrılmasında zorluk çekildiği için bu sefer tepkime spironitrobenzoat 128 ile benzin arasında yapıldı ve tepkime sonucunda 129 ve 130 yapısında iki katılma ürünün oluştuğu belirlendi (Şekil 3.5.). Tepkimede oluşan bu ürünlerden sadece birisi çok düşük bir verimle saf olarak ayrıldı diğer izomer ise karışımdan saf olarak alınamadı. Karışımdan saf olarak ayrılan ürünün ana ürün olduğu ^1H -NMR spektrumuna ve TLC sonuçlarına göre belirlendi ve onun yapısının 129 yapısında olduğu tahmin edildi. Bileşik 129'a ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları EK 1.8 ve EK 1.9'da verilmiştir.



Şekil 3.5. Ester türevi 128'in benzin ile siklokatılması

3.7. Spirodinitrobenzoat 132'in sentezi

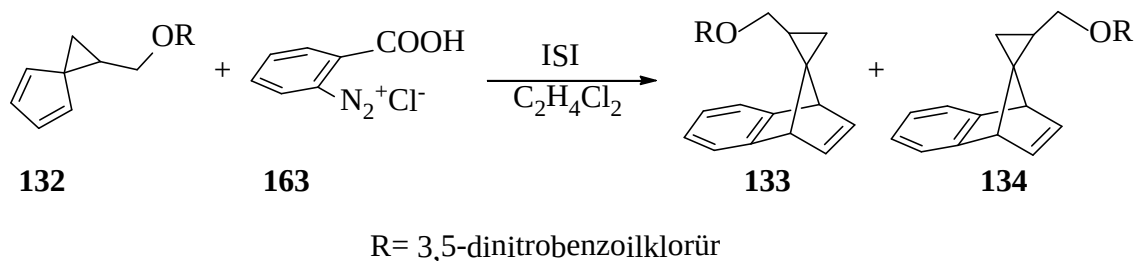
Benzin katılma tepkimesi sonucunda oluşan karışımdaki her iki izomeri de saf olarak ve yüksek verimle ayırmak için spiroalkol 36'daki OH grubu, asetat ve 4-nitrobenzoattan daha hacimli bir grup olan 3,5-dinitrobenzoata çevrildi ve spironitrobenzoat 132 sentezlendi. Bunun için spiroalkol 36 ile 3,5-dinitrobenzoil klorürün (131) trietilamin varlığında tepkimesi yapıldı (Şekil 3.6). Spirodinitrobenzoat 132'ye ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektrumları EK 1.10 ve EK 1.11'de verilmiştir. NMR spektrumları yapı ile uyumludur.



Şekil 3.6. Ester türevi **132**'nin sentezi

3.8. Spirodinitrobenzoat **132**'in benzin ile tepkimesi

Spiroasetat **125**'in ve spironitrobenzoat **128**'in benzin ile tepkimesinden oluşan ürünler kromatografik yöntemlerle birbirlerinden ayrılmadıkları için aynı tepkime bu sefer spirodinitrobenzoat **132** ile benzin arasında yapıldı ve tepkime sonucunda ana ürün bileşik **133** olmak üzere **133** ve **134** yapısında iki katılma ürünü sentezlendi (Şekil 3.7). Tepkimede oluşan bu ürünler kolon kromatografisi ile birbirlerinden saf olarak ayrıldılar.

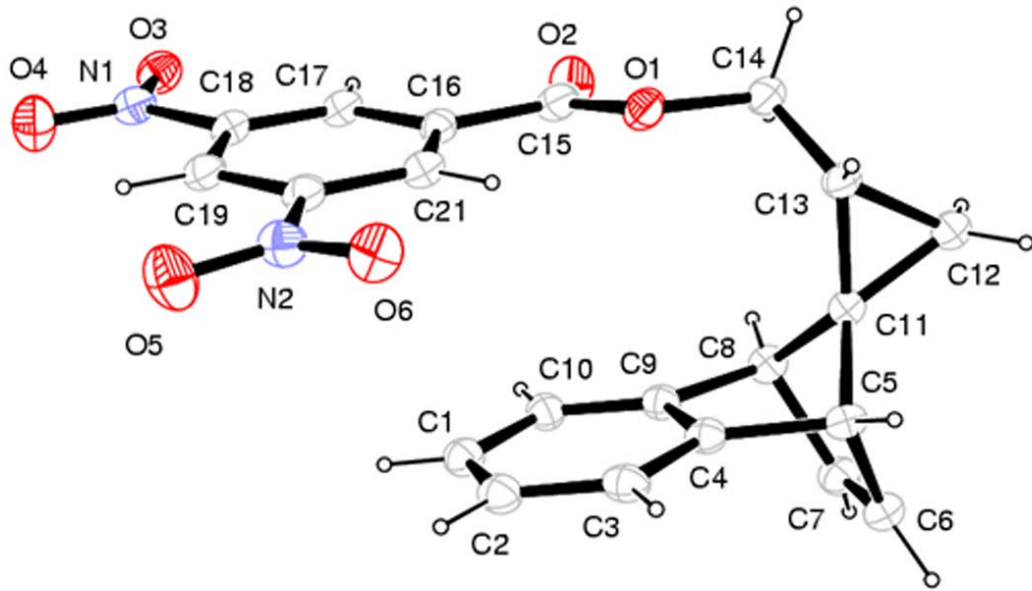


Şekil 3.7. Ester türevi **132**'nin benzin ile siklokatılması

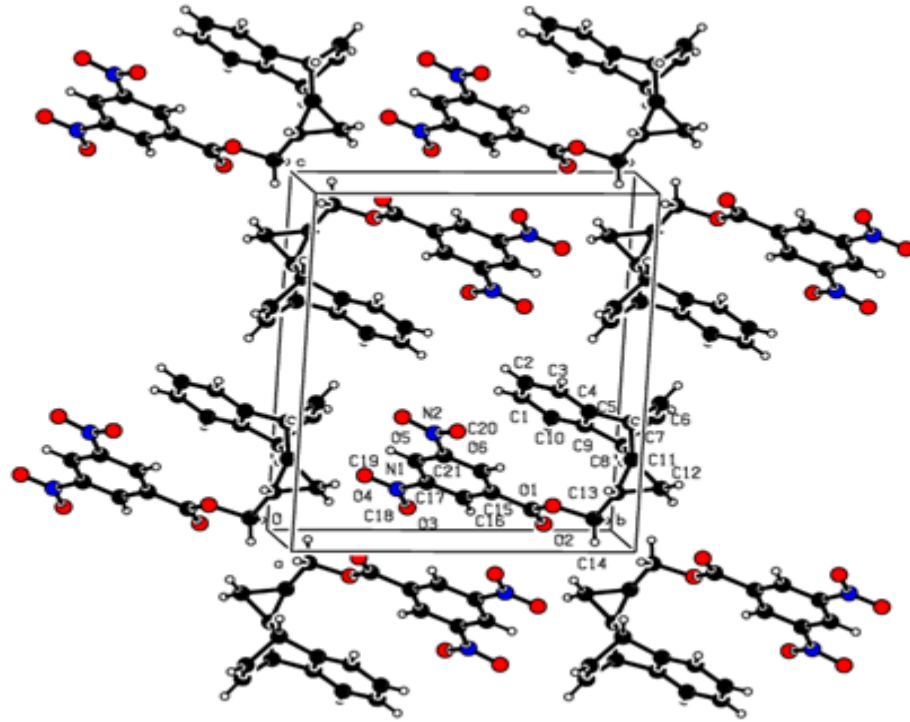
Katılma ürünleri **133** ve **134**'ün NMR spekturumları **Ek 1.12-15**'de bulunmaktadır. Katılma ürünleri birbirlerinin izomerleridir ve aralarında ki fark da ester grublarının yönüdür. Bu bileşiklerin ^1H -NMR spekturumlarında (**Ek 1.12-15** de) 3 tane siklopropan hidrojenleri 1.64-0.60 ppm aralığında 3 farklı pik, köprübaşı hidrojenleri 3.64-3.38 aralığında 2 pik ve metilenik hidrojenleride 4.60-4.08 ppm aralığında bir AB sistemi olarak rezonans olmaktadır. Bu bileşiklerin aromatik halkalarındaki hidrojenlere ait piklerin yeri ve görünümleri farklıdır. Bileşiklerin ^{13}C -NMR spekturumları benzerdir.

Bileşik **133**'e ait X-Işını analizi molekül yapısı Şekil 3.8'de, birim hücre yapısı ise Şekil 3.9'da görülmektedir.

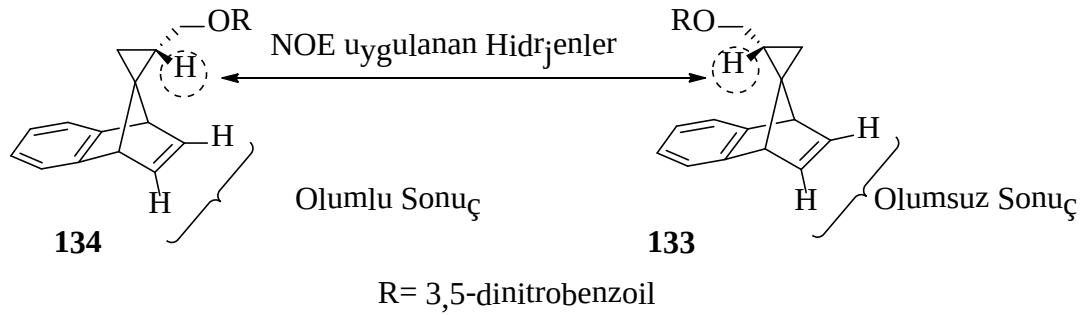
Bileşik **134**'ün yapısı bileşik **133** için yapılan X-Işını ve NMR analizleri referans alınarak belirlendi. Bileşik **133** için yapılan X-Işını analizi ise onun kesin konfigürasyonunu belirledi ve **134**'in yapısının kesinleştirilmesine büyük katkı sağladı.



Şekil 3.8. Bileşik **133**'e ait X-Işını analizi molekül yapısı



Şekil 3.9. Bileşik 133'e ait birim hücre yapısı ve hidrojen bağı geometrisi.



Şekil 3.10. Bileşik 133 ve 134'deki hidrojenlere uygulanan NOE sonuçları

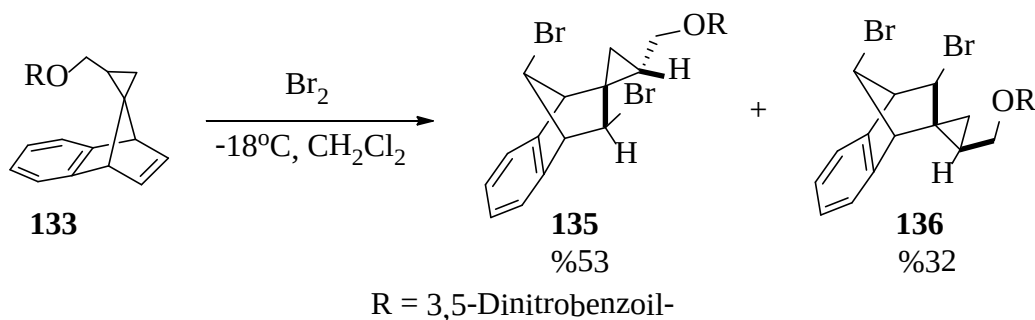
Bileşik 134'un $^1\text{H-NMR}$ ve NOE spektrumlarından da görüleceği üzere 1.6 ppm civarında bulunan siklopropan CH sinyaline NOE yapıldığında çok az da olsa 6.8 ppm deki olefinik hidrojenlerin etkileştiği görülmektedir. Bileşik 133'de ise aynı deney Şekil 3.10'da gösterilen C_{13} karbonuna bağlı hidrojen atomuna ait sinyale yapıldı ve onunla aynı uzayı paylaşmayan C_6 ve C_7 karbonlarındaki olefinik hidrojenlerden olumsuz sonuç alındı. Şekil 3.10'da özetlenen bu çalışmanın sonuçları da bize bileşik 134'de

siklopropana bağlı CH₂OR grubunun anti konumda yani norbornen halkasındaki çift bağ tarafında olduğunu göstermiştir.

Bileşik **133**'e ait ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve NOE spektrumları sırasıyla **EK 1.12**, **EK 1.13** ve **EK 1.14**'te ve bileşik **134**'e ait ¹H-NMR, ¹³C-NMR, COSY ve NOE spektrumları ise sırasıyla **EK 1.15**, **EK 1.16**, **EK 1.17**, **EK 1.18**'de verilmiştir.

3.9. Bileşik 133'un brom ile tepkimesi

X-ışını ve NMR analizleri ile kesin yapısı belirlenen bileşik **133**'un düşük sıcaklıkta moleküler brom ile tepkimesi yapıldı (Şekil 3.11). Tepkime tamamlandıktan sonra alınan ¹H-NMR spektrumları ve yapılan TLC sonuçlarına göre ürün karışımının oluştuğu belirlendi. Tepkime karışımına kolon kromatografisi yapıldı ve bu karışımdan iki ürün saf olarak ayrıldı. Bu iki bileşiğin bir dibromür olduğu tahmin edildi ve ürünlerin **135** ve **136** yapısında olabileceği düşünüldü.

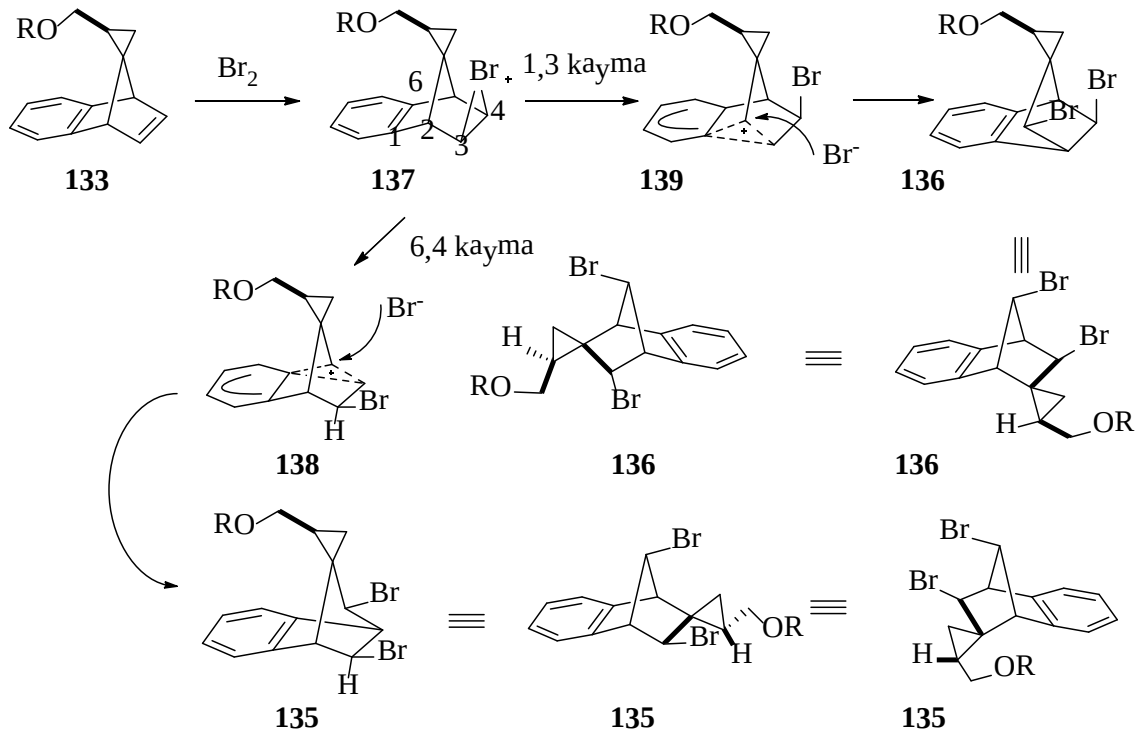


Şekil 3.11. Ester **133**'ün brominasyonu

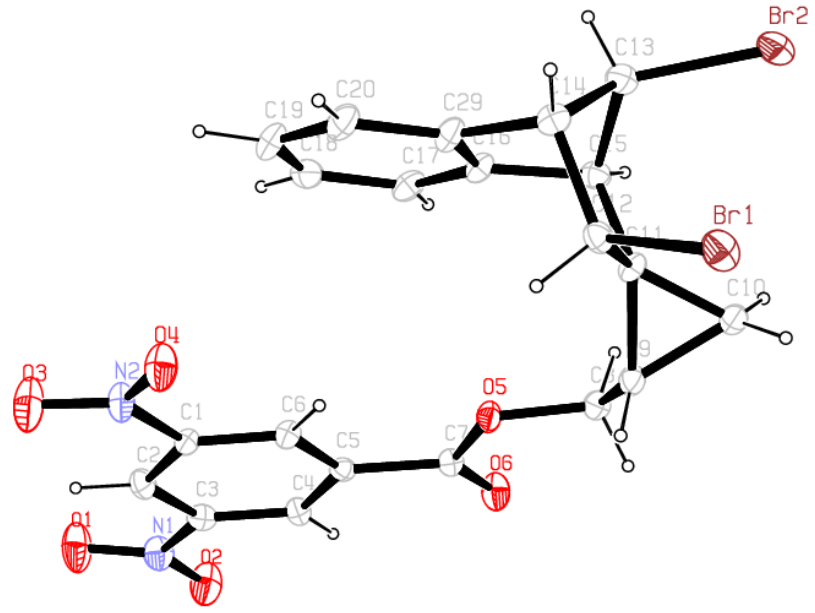
Bu yapılardaki bromlara bağlı hidrojenler birer W veya M etkileşmesi vermesi gerekir (Wiberg and Ashe 1968; Barkhash 1984; Balcı *et al.* 1985; Daştan *et al.* 1994; Menzek 2000). Bu bileşiklerin COSY spektrumlarında çok az etkileşme tespit edildi. Dolayısıyla bunlardan birinin X-ışını analizi yapıldı ve bu ürünün **135** yapısında olduğu görüldü. Bileşik **135**'e ait X-ışını analizi molekül yapısı Şekil 3.13'de, birim hücre yapısı Şekil 3.14'te ve X-ışını analizi hidrojen bağı geometrisi ise Şekil 3.15'te görülmektedir.

Diğer dibromür ise **136** yapısında olması gerekir. Bileşik **135** ve **136**'nın oluşum mekanizması Şekil 3.12'de görülmektedir.

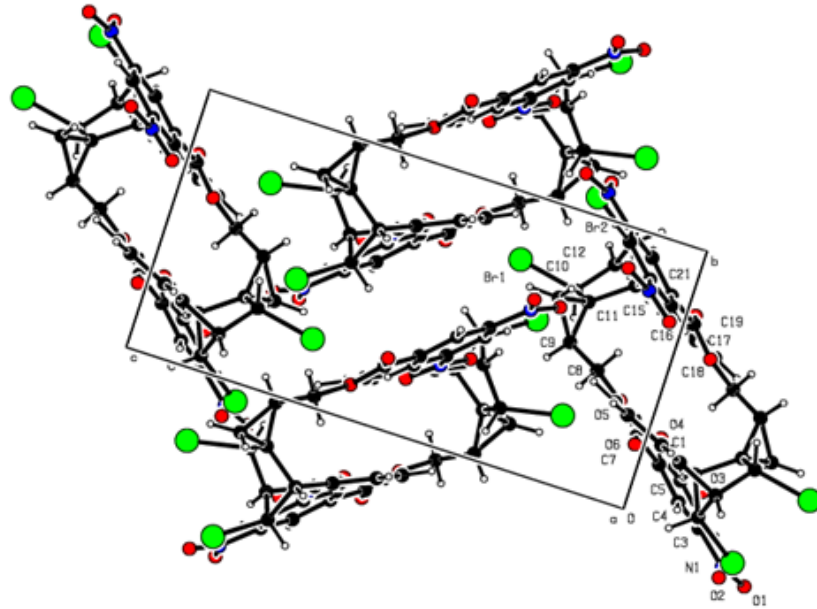
Bileşik **135**'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, COSY, HMBC ve HMQC spektrumları sırasıyla **EK 1.19**, **EK 1.20**, **EK 1.21**, **EK 1.22** ve **EK 1.23**'de ve bileşik **136**'ye ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, COSY, HMBC, HMQC spektrumları ise sırasıyla **EK 1.24**, **EK 1.25**, **EK 1.26**, **EK 1.27** ve **EK 1.28**'de verilmiştir.



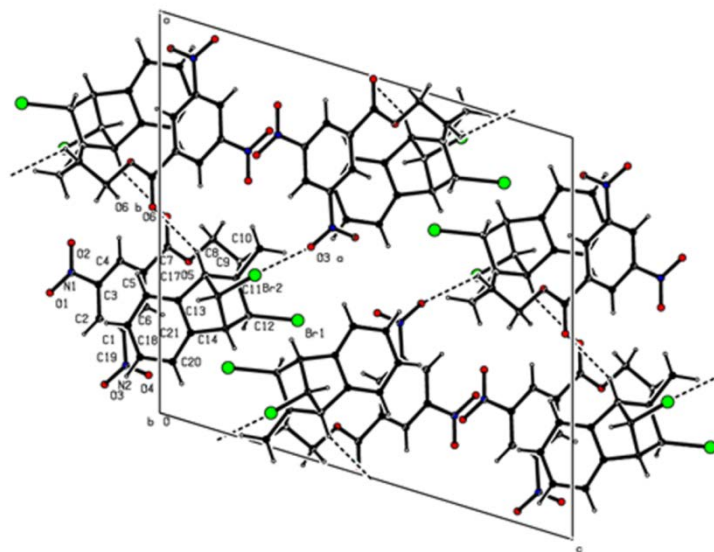
Şekil 3.12. Ester **133**'ün brominasyon ürün oluşum mekanizması



Şekil 3.13. Bileşik 135'e ait X-Işını Analizi Molekül Yapısı



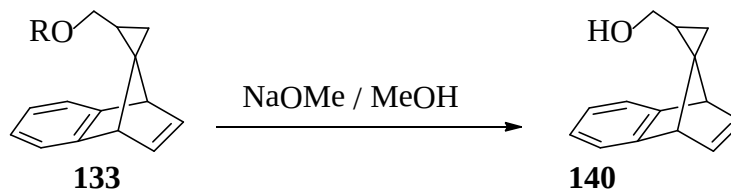
Şekil 3.14. Bileşik 135'e X-Işını analizi birim hücre yapısı



Şekil 3.15. Bileşik **135**'e ait X-Işını analizi hidrojen bağı geometrisi

3.10. Bileşik **133**'ün hidroliz tepkimesi

Benzin katılma ürünü **133**'deki ester grubu hidroliz edilerek spirosiklopropil metanol içeren benzonorbornadien türevi bileşik **140** elde edildi (Şekil 3.16). Hidroliz işlemi NaOMe'nin metanoldeki çözeltisi ile yapıldı. Tepkime sonucunda oluşan hidroliz ürünü **140** tepkime karışımından etil asetat ile çözülerek ayrıldı. Elde edilen hidroliz ürünü **140**'nin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları **EK 1.29** ve **EK 1.30**'da verilmiştir. Bileşiğin NMR değerleri ileri sürülen yapıyla uyum içerisindedir.

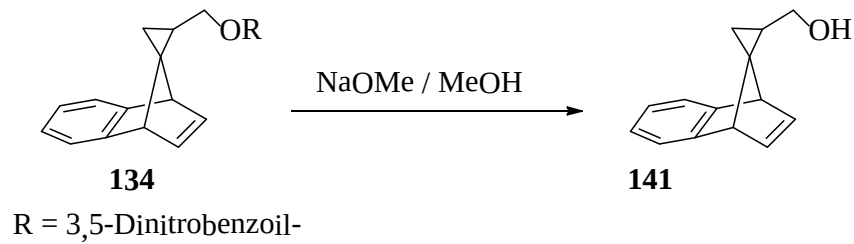


R = 3,5-Dinitrobenzoil-

Şekil 3.16. Ester **133**'ün hidrolizi

3.11. Bileşik 134'un hidroliz tepkimesi

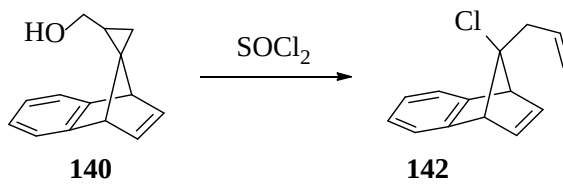
Benzin katılma ürünlerinin ikinci izomeri bileşik **134**'teki ester grubu da diğer izomerin hidrolizine benzer yöntemle hidroliz edilerek spirosiklopropil metanol içeren benzonorbornadien türevi bileşik **141** elde edildi (Şekil 3.17). Elde edilen hidroliz ürünü **141**'in ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları **EK 1.31** ve **EK 1.32**'de verilmiştir. Bu bileşiğin NMR değerleri ileri sürülen yapıyla uyum içerisindedir.



Şekil 3.17. Ester **134**'ün hidrolizi

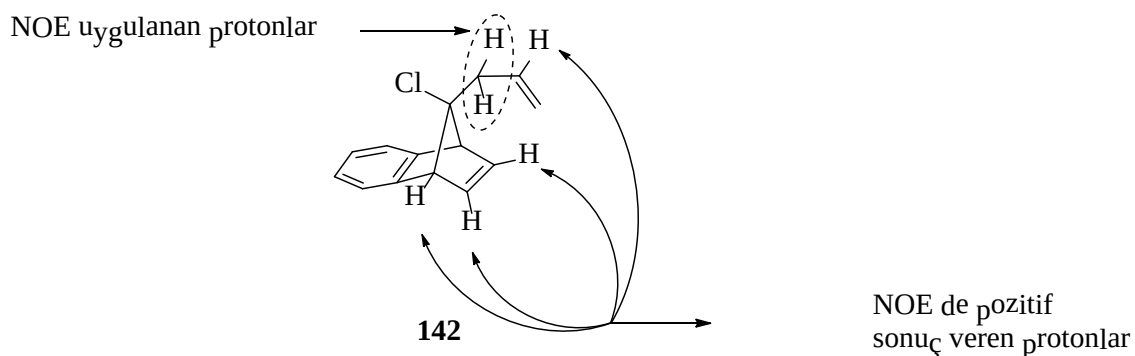
3.12. Spirosiklopropil metanol türevi 140'ın SOCl_2 ile tepkimesi

Siklopropil metanol yapısı içeren sistemler SOCl_2 ile düzenlenme tepkimeleri verirler (March 1992; Menzek 2000, Menzek and Gökmen 2002, 2003, Menzek and Karakaya 2004; Nadany and Mckendrick 2007). Siklopropil metanol türevi **140** bileşiği oda sıcaklığında CH_2Cl_2 içinde SOCl_2 ile tepkimeye konuldu. Tepkime sonucunda oluşan ürünün NMR ve NOE analizlerine göre siklopropil metanol grubundan başlayan bir düzenlenme sonucunda siklopropan halkasının açılıp homoallilik bir sistem içeren **142**'ye dönüştüğü gözlemlendi (Şekil 3.18). Klorlama ürünü **142**'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları **EK 1.33** ve **EK 1.34**'de verilmiştir.



Şekil 3.18. Alkol ürünü **140**'ın SOCl_2 ile tepkimesi

Bileşik **142**'daki klor atomunun benzen halkasının tarafında mı yoksa norbornen halkasının tarafında mı olduğu NOE analizi yapılarak belirlendi ve analiz sonucunda bileşik **142**'in yapısının Şekil 3.18'de gösterildiği gibi olduğu kesinleştirildi. NOE analizi yapılmadan önce ^1H -NMR spektrumunda 2.9 ppm'deki sinyale çift rezonans yapılarak diğer sinyallerdeki değişiklikler değerlendirildi. Çift rezonans sonucunda allilik, vinilik ve köprübaşı protonlarının yerleri belirlenmiş oldu. İkinci aşamada ise daha önce çift rezonans ile belirlenen allilik protonlar NOE analizine tabi tutuldu ve Şekil 3.19'da gösterildiği gibi bu protonların norbornen halkasındaki çift bağa ait protonlar, vinilik protonlar ile aynı uzayı paylaştığı, onlar ile NOE vermesi sonucu anlaşıldı. Benzen halkasındaki protonların ise NOE vermemesi allilik protonların norbornen halkası yönünde klor atomunun ise benzen halkası yönünde olduğunu gösterdi. Bileşik **142**'ye ait çift rezonans ve NOE analizi spektrumları **EK 1.35** ve **EK 1.36**'da verilmiştir.

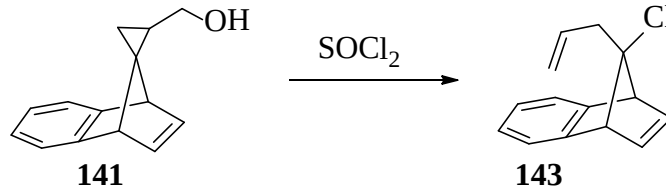


Şekil 3.19. Bileşik **142**'deki bazı hidrojenlere uygulanan NOE analizi

3.13. Spirosiklopropil metanol türevi **141**'in SOCl_2 ile tepkimesi

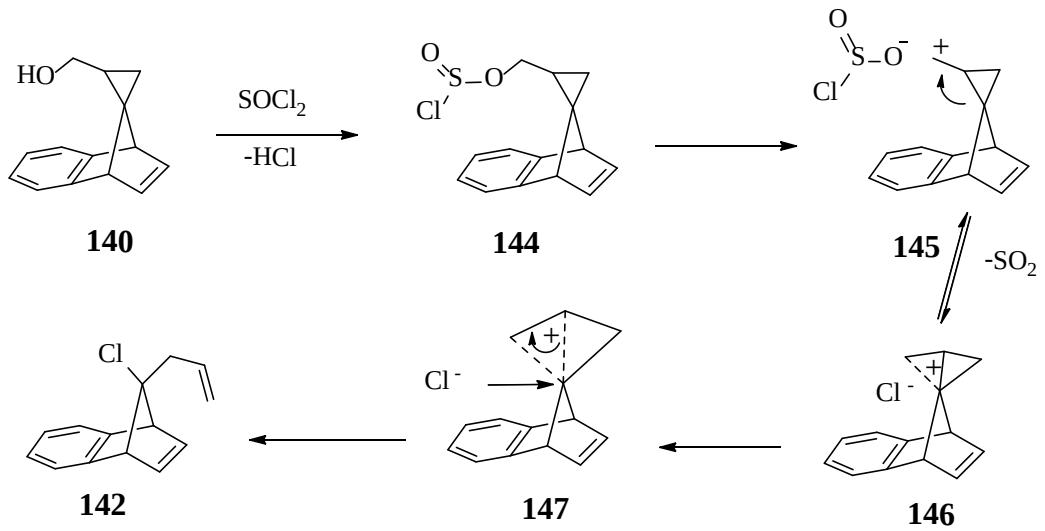
Siklopropil metanol türevi **141** bileşiği oda sıcaklığında CH_2Cl_2 içinde SOCl_2 ile tepkimeye konuldu. Tepkime sonucunda oluşan ürünün NMR analizlerine göre siklopropil metanol grubundan başlayan bir düzenlenme sonucunda siklopropan halkasının açılıp homoallilik bir sisteme dönüştüğü gözlemlendi (Şekil 3.20). Klorlama ürünü **143**'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları **EK 1.37** ve **EK 1.38**'de verilmiştir.

NMR değerlerinden de anlaşılacağı gibi her iki klorür (**142** ve **143**) birbirlerinin izomeri ve simetrik bileşiklerdir.

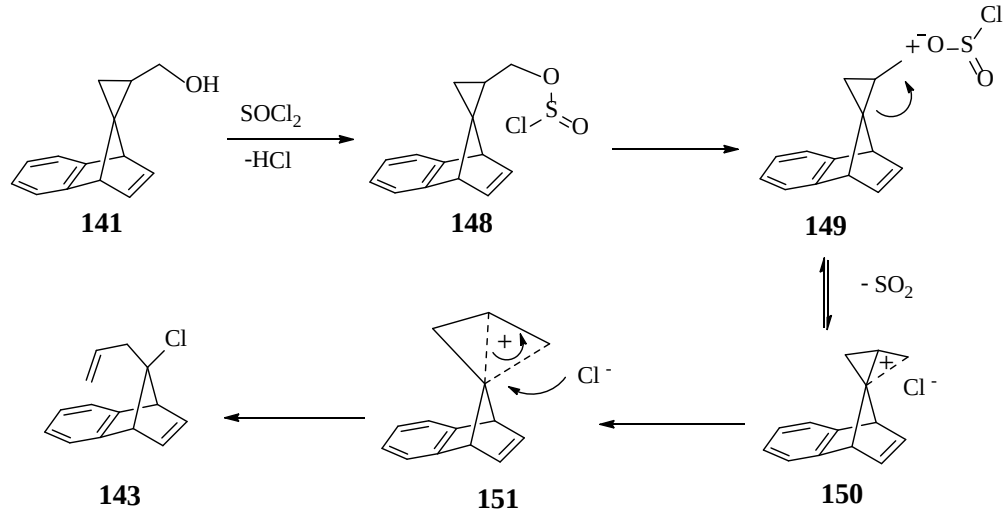


Şekil 3.20. Alkol ürünü **141**'in SOCl_2 ile tepkimesi

Klorür **142** ve **143**'un oluşumları Şekil 3.21 ve Şekil 3.22'deki mekanizmayla gösterilebilir. Her iki alkolden **145** ve **149** iyon çiftleri oluşabilir (March 1992; Menzek 2000, Menzek and Gökmen 2003). Bu iyon çiftlerinden **145**, ara ürün **146** ve **147** üzerinden **142**'yi verirken, **149** ise **150** ve **151** numaralı ara ürünler üzerinden **143**'u vermektedir.



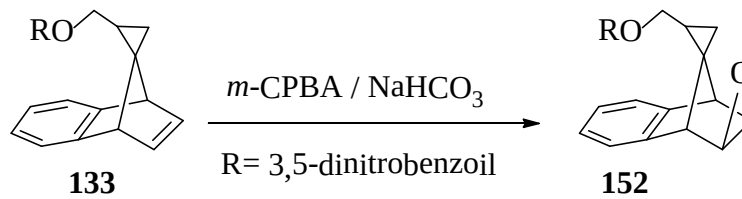
Şekil 3.21. Bileşik **142**'nin oluşum mekanizması



Şekil 3.22. Bileşik **143**'ün oluşum mekanizması

3.14. Bileşik **133**'ün *m*-CPBA ile tepkimesi

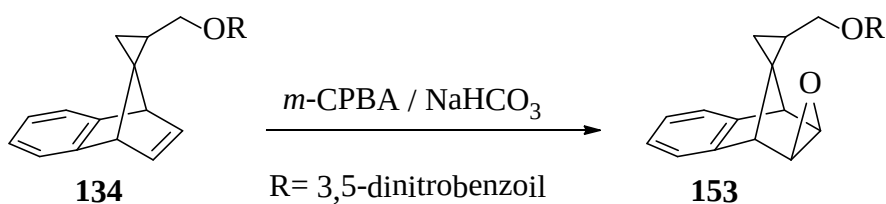
Benzin katılma ürünü bileşik **133**'ün *meta*-kloroperbenzoik asit (*m*-CPBA) ile epoksidasyon tepkimesi yapıldı ve tepkime sonunda benzonorbornadien epoksit türevi bileşik **152** tek ürün olarak sentezlendi (Şekil 3.23). Tepkime sonucunda oluşan ürünün yapısı NMR ve NOE analizleri ile belirlendi. Benzonorbornen ve norbornadien yapılarındaki izole çift bağın piramitleşmesinden dolayı bu bağlar *exo* yüzeylerinden seçimli olarak tepkimeye girerler (Borden 1989; Menzek 1991). Eğer çift bağın *exo* yüzeyi sterik açıdan uygun değilse bu çift bağlar *endo* yüzeylerinden tepkime verirler (Menzek *et al.* 1997). Bileşik **152**'de epoksitin *exo* olması **133** yapısındaki çift bağın *exo* yönünde yeteri kadar sterik engelli olmadığını gösterir. Epoksidasyon ürünü **152**'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları **EK 1.39** ve **EK 1.40**'da verilmiştir.



Şekil 3.23. Bileşik **133**'ün epoksidasyonu

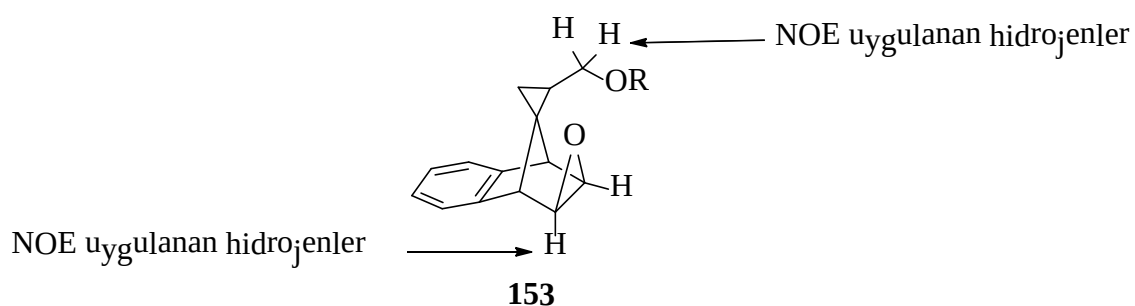
3.15. Bileşik 134'un *m*-CPBA ile tepkimesi

Benzin katılma ürünü bileşik **134**'un *meta*-kloroperbenzoik asit (*m*-CPBA) ile epoksidasyon tepkimesi yapıldı ve bu tepkimeden de benzonorbornadien epoksit türevi **153** tek ürün olarak sentezlendi (Şekil 3.24).



Şekil 3.24. Bileşik **134**'un epoksidasyonu

Tepkime sonucunda oluşan ürünün yapısı NMR ve NOE analizleri ile belirlendi. Burada bileşik **134**'de ester grubu bileşik **133**'de olduğu gibi izole çift bağın *exo* yüzünü sterik açıdan yeterince bloke edemediği için *m*-CPBA çift bağın yine *exo* yüzeyinden epoksit ürününü meydana getirmiştir. Epoksidasyon ürünü **153**'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, NOE spektrumları sırasıyla **EK 1.41**, **EK 1.42** ve **EK 1.43**'de verilmiştir.



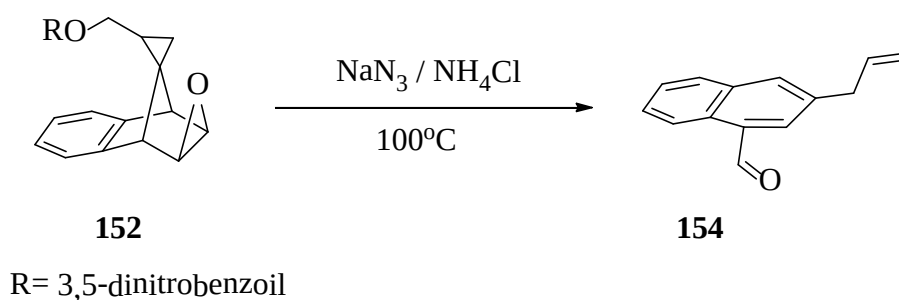
Şekil 3.25. Bileşik **153** deki bazı hidrojenlere uygulanan NEO

Şekil 3.25'de gösterildiği gibi hem epoksit hidrojenlerine hem de metilenik hidrojenlere NOE deneyi uygulandı ve bu protonlar arasında herhangi bir etkileşme gözlenmedi. Bu sonuca göre bu hidrojenlerin aynı uzayı paylaşmadıkları ve epoksitin

konfigürasyonunun Şekil 2.24'te gösterilen **153** yapısındaki gibi *exo* yönlü olduğunu kabul edilmiştir.

3.16. Epoksit **152**'nin sodyum azid (NaN_3) ile tepkimesi

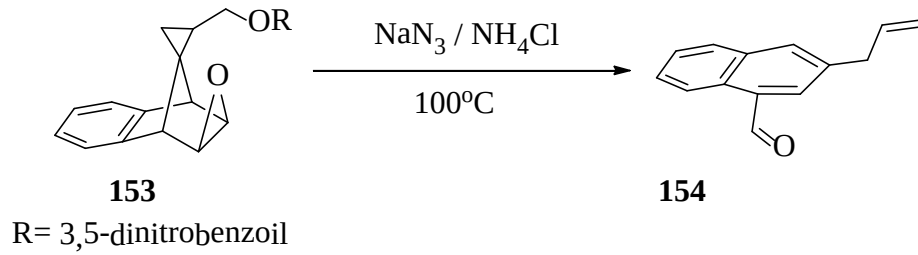
Benzonorbornadien epoksit **152** bileşiği 100°C 'de NaN_3 ile tepkimeye sokuldu ve tepkime sonunda **154** numaralı düzenlenme ürününün oluştuğu gözlemlendi (Şekil 3.26). Bileşik **154**, tepkime sonucunda oluşması beklenmeyen bir üründür. Onun yapısı NMR analizleri ile belirlendi. İleri sürülen yapı bileşiğin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları ile uyum içerisindedir. Bileşik **154**'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları **EK 1.44** ve **EK 1.45**'de verilmiştir.



Şekil 3.26. Epoksit **152**'nin NaN_3 ile tepkimesi

3.17. Epoksit **153**'ün sodyum azid (NaN_3) ile tepkimesi

Bileşik **152**'nin sodyum azid ile tepkimesinden beklenmedik bir düzenlenme ürünü bileşik **154** meydana geldi. Bu durumun neticesine açıklık getirmemize kolaylık sağlaması için bileşik **152**'nin izomeri olan epoksit **153**'ün de sodyum azid ile tepkimesi yapıldı ve tepkime sonucunda her iki izomerin de aynı ürünü oluşturduğu gözlemlendi (Şekil 3.27).



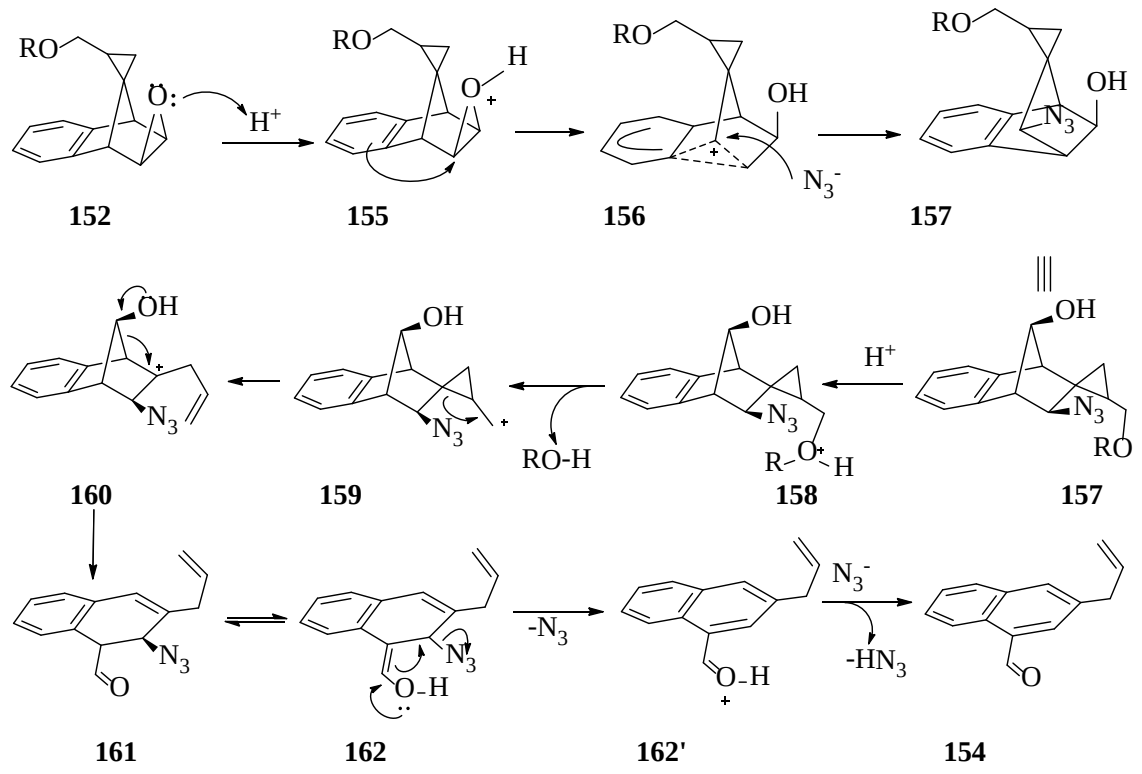
Şekil 3.27. Epoksit **153**'ün NaN_3 ile tepkimesi

Bileşik **154**'un oluşumu çıkış ürünlerine bakıldığında oldukça ilginçtir. Başlangıçta ortamdaki NH_4Cl bir proton kaynağı olarak epoksit oksijenini protonladığında, benzen halkasının anşimerik desteği ile nonklasik bir karbokasyon meydana gelebilir. Bu durumdan sonra ortamdaki azetür iyonu pozitif merkezlere atak yapar. Azid grubunun da bağlanması sonucu Wagner-Meerwein düzenlenme ürünü meydana gelebilir.

Bileşik **154** tepkime ortamında meydana gelmiş bir üründür eğer aksi olsaydı ekstraksiyon ve süzme işlemleri yapılmadan önce kaydedilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda siklopropana ait sinyaller gözlenirdi. Bu demek oluyor ki tepkime devam ederken siklopropan halkası açılmakta ve bütün düzenlenme tepkime sırasında peş peşe meydana gelmektedir. Bileşik **154**'un oluşumuna ilişkin tepkimenin mekanizması bildiğimiz kadarıyla yeni bir mekanizmadır. Ürünün yapısına bakılacak olursa oksidasyonun, eliminasyonun ve düzenlenmenin aynı anda olduğu birbirini takip eden bir mekanizma ortaya çıkar.

Bileşik **154**'un aromatik karaktere sahip olması da onun meydana gelmesine katkı sağlamaktadır. Tüm bu düşüncelerin ve olasılıkların ışığında bileşik **154**'un favori oluşum mekanizması Şekil 3.28'de gösterildi. Bileşik **154**'e ait COSY, HMBC ve HMQC spektrumları sırasıyla **EK 1.46**, **EK 1.47** ve **EK 1.48**'de verilmiştir.

R= 3,5-dinitrobenzoil



Şekil 3.28. Bileşik 154'ün oluşum mekanizması

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Kolon kromatografisi

Silika Jel 60 (70-230 mesh ASTM) (Merck)

4.2. İnce Tabaka Kromatografisi

Silika Jel (Preparatif) (254-366 mesh ASTM) (Merk)

4.3. Spektrumlar Kromatografik Ayırımalar

^1H -NMR Varian 400 MHzspektrometre, ^{13}C -NMR Varian 100 MHzspektrometre

^1H -NMR Bruker 400 MHzspektrometre, ^{13}C -NMR Bruker 100 MHzspektrometre

IR Perkin Elmer Spektrum One FT-IR spektrometre

4.4. Elementel Analiz ve Erime Noktası Tayini

Leco CHNS-932 (Michigan, USA), ElectrothermalIA 9100

4.5. Deneysel Kısım

4.5.1. Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-1-ilmetanolün (36) sentezi

500 ml tek boyunlu yuvarlak dipli balona yeni destillenmiş 200 ml tetrahidrofur (THF) konuldu ve balonun ağzı kurutucu başlık ile kapatıldı. Balona bir magnet atıldı ve dıştan bir buz banyosu yardımıyla magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak 0°C'ye

soğutuldu. Balona NaH (7.2 g, 0.30 mol, 2 eşd.) eklendi ve 10 dakika boyunca 0°C'de karıştırma yapıldı. Bu sürenin sonunda siklopentadien (**28**) (0°C, 10.5 g, 0.15 mol, 1 eşd.) balona yavaşça ilave edildi ve kurutucu başlık tekrar takıldı. İlave sırasında tepkime ortamında köpürme gözlemlendi ve sürekli renk değişiklikleri meydana geldi. Krem rengi, pembe, kahverengi ve son olarak siyah bir renk gözlemlendi. 30 dakika boyunca 0°C'de karıştırılan tepkime ortamına epiklorhidrin (**124**) (12 ml, 0.15 mol, 1 eşd.) ilave edildi ve kurutucu başlık tekrar takıldı. Bu ilaveden sonra tepkime sıcaklığı oda sıcaklığına getirilerek bir gece boyunca karışmaya bırakıldı. Bir gece sonunda tepkime ortamına 100 ml su ilave edilerek 1 saat daha karıştırıldı. Bir saatin sonunda tepkime tamamlandı. Tepkime karışımı 1000 ml'lik ayırma hunisine alınarak dietil eter (2x150 ml) ile ekstrate edildi. Daha sonra sulu faz NaCl çözeltisi (1x50 ml) ile doyurularak dietil eter (1x75 ml) ile yeniden ekstraksiyon yapıldı ve bütün organik fazlar birleştirilerek Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Organik fazdaki çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı ve ürün karışımı elde edildi. Elde edilen ürünler karışımı 1:2 oranında etil asetat/hekzan karışımından kolon kromatografisi ile ayrıldı ve saf madde olan **36** bileşiği (%51 verim, 9.38 g) sıvı olarak elde edildi.

Spiroalkol 36: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δppm 6.61-6.59 (m, olefinik, 1H), 6.49-6.47 (m, olefinik, 1H), 6.26-6.24 (m, olefinik, 1H), 6.10-6.08 (m, olefinik, 1H), 3.91-3.85 (m, CH₂O, 1H), 3.59-3.54 (m, CH₂O, 1H), 2.45 (m, OH, 1H), 2.40 (m, Siklopropan CH, 1H), (dd, *J* = 8.6, 4.30 Hz, Siklopropan CH₂, 1H), 1.64 (dd, *J* = 7.1, 4.30 Hz, Siklopropan CH₂, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δppm: 139.70 (CH), 134.55 (CH), 131.64 (CH), 128.85 (CH), 64.89 (CH₂O), 42.25 (C), 30.07, 17.74

4.5.2. Spiroasetat 125'in sentezi

100 ml yuvarlak dipli tek boyunlu bir balona spiroalkol **36** (4.78 g, 40 mmol, 1 eşd.) konuldu ve üzerine trietilamin (12.12 g, 120 mmol, 3 eşd.) ilave edilerek maddenin iyice çözünmesi sağlandı. Daha sonra asetik anhidrit (8.16 g, 80 mmol, 2 eşd.) ilave edildi. Balona bir magnet atılarak ağzı kurutucu başlık ile kapatıldıktan sonra bir gün boyunca magnetik karıştırıcıda karıştırma yapıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra

balondaki madde 250 ml'lik ayırma hunisine alındı ve üzerine yaklaşık 20 g buz atılarak soğutuldu. Buz banyosunda soğutulmuş olan HCl (%1, 50 ml) çözeltisi yavaşça ayırma hunisine ilave edilerek trietilaminin fazlası nötrale edildi ve pH kağıdı ile kontrol yapıldı. Asetik asite hidroliz olan asetik anhidritin fazlası ise soğuk NaHCO₃ (%1, 50 ml) ile nötrale edildikten sonra organik faz CH₂Cl₂ (3x50ml) ile ekstrakte edildi ve bütün organik fazlar birleştirilerek Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Organik fazdaki çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. **125** nolu ürün (%73 verim, 4.72 g) sıvı olarak sentezlenmiş oldu.

Spiroasetat 125: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δppm: 6.51 (m, olefinik, 1H), 6.43 (m, olefinik, 1H), 6.18 (m, olefinik, 1H), 6.02 (td, *J* = 5.1, 1.74, olefinik, 1H), 4.26 (dd, AB sisteminin A kısmı, *J* = 11.7, 7.43 Hz, CH₂O, 1H), 4.11 (dd, AB sisteminin B kısmı, *J* = 11.7, 7.22 Hz, CH₂O, 1H), 2.36 (m, siklopropan CH, 1H), 1.78 (dd, *J* = 8.6, 4.41 Hz, siklopropan CH₂, 1H), 1.62 (dd, *J* = 7.0, 4.41 Hz, siklopropan CH₂, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 170.95 (CO), 139.10 (CH), 139.60 (CH), 131.33 (CH), 129.19 (CH), 66.11 (CH₂O), 41.85 (C), 25.53, 20.98, 17.32.

4.5.3. Spiroasetat 125'in benzin ile tepkimesi ve 126-127 bileşiklerinin sentezi

Bir balona (250 ml) spiroasetat **125** (3.2 g, 20 mmol, 1 eşd.) konuldu ve çözücü olarak 150 ml 1,2-dikloroetan ilave edildi. Daha sonra balona benzen diazonyum karboksilat hidroklorür tuzu (5.25 g, 30 mmol, 1.5 eşd.) konuldu ve balon içine bir magnet atıldı. Balona bir geri soğutucu takılarak soğutucunun başı kurutucu başlık ile kapatıldı. 100°C'de bir gece boyunca geri soğutma yapıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra karışımın sıcaklığı bir buz banyosu yardımıyla oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Oda sıcaklığına gelen karışımın çözücüsü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Balon içindeki madde CH₂Cl₂ (75 ml) ile çözülerek 1000 ml ayırma hunisine alındı. Karışım NaOH (4x100 ml, % 0.5, 0°C) çözeltisi ile yıkandı ve organik faz metilen klorür ile ekstrakte edildi. Sulu faz metilen klorür (2x30 ml) ile yeniden ekstrakte edildi ve organik fazlar birleştirildi. Birleştirilen organik fazlar su (2x200 ml) ile yıkandıktan sonra organik faz ayrıldı ve Na₂SO₄ üzerinden kurutularak süzgeç kâğıdından süzüldü.

Elde edilen ürün karışımına yapılan TLC ve NMR analizlerine göre karışımda iki ürün olduğu belirlendi. Karışımda bulunan ürünler değişik kromatografik yöntemler uygulanmasına rağmen saf olarak ayıramadılar.

4.5.4. Bileşik 128'nin Sentezi

Yuvarlak dipli bir balona (50 ml) spiroalkol **36** (2 g, 16.37 mmol, 1 eşd.) konuldu ve 15 ml CH_2Cl_2 ile çözüldü. Üzerine Et_3N (3.31 g, 32.74 mmol, 2 eşd.) ilave edildi. Balona bir bar atılarak kurutucu başlık takıldı. Balon dıştan tuz-buz ile soğutularak sıcaklığın 0°C civarında kalması sağlandı. Yarım saat karıştırıldıktan sonra CH_2Cl_2 (10 ml) içinde çözülmüş ve 0°C 'ye soğutulmuş 4-nitrobenzoilchlorürün çözeltisi (3.34 g, 18.01 mmol, 1.1 eşd.) yavaşça balona ilave edildi ve kurutucu başlık tekrardan takılarak tuz-buzda 2 saat boyunca karıştırma yapıldı. İlave sırasında açık sarı renkli olan tepkime karışımı kahverengi hale dönüştü. 2 saat sonunda tepkime oda sıcaklığına alındı ve 4 saat daha karıştırılmaya devam edildi. Toplam 6 saat sonunda tepkime durduruldu ve balon içeriği ayırma hunisine alınarak HCl çözeltisi (3x50 ml, %1, 0°C) ile yıkandı. Sulu faz CH_2Cl_2 (3x50 ml) ile ekstakte edildi. Birleştirilen organik fazlar, NaOH çözeltisi (2x25 ml, %1, 0°C) ve su (2x50 ml) ile yıkandı. Bütün organik fazlar birleştirilerek Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Ürün karışımı için kaydedilen NMR spektrumuna göre ortamda 4-nitrobenzoik asit olduğu gözlemlendi ve kolon kromatografisi (silikajel) ile karışımdaki maddeler birbirinden ayrıldı. Yürütücü faz olarak 1/9 oranında etil asetat-hekzan karışımı kullanıldı ve ilk gelen fraksiyonlarda ürün saf olarak izole edildi. 1/4 oranında etil asetat-hekzan karışımı ile de kolonda kalan 4-nitrobenzoil asit alındı. Kolondan alınan saf ürün **128** sarı renkli kristal yapıya sahiptir ve miktarı 3.75 g (verim %93) olarak ölçülmüştür.

Spironitrobenzoat 128: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8.27 (d, AB sisteminin A kısmı, $J = 9.0$ Hz, aromatik, 2H), 8.16 (d, AB sisteminin B kısmı, $J = 9.0$ Hz, aromatik, 2H), 6.58 (m, olefinik, 1H), 6.50 (m, olefinik, 1H), 6.28 (m, olefinik, 1H), 6.10 (m, olefinik, 1H), 4.65 (dd, AB sisteminin A kısmı, $J = 11.8, 4.60$ Hz, CH_2O , 1H), 4.42 (dd, AB sisteminin B kısmı, $J = 11.7, 7.51$ Hz, CH_2O , 1H), 2.55 (m, siklopropan

CH, 1H), 1.92 (dd, $J = 8.6, 4.56$ Hz, siklopropan CH₂, 1H), 1.78 (dd, $J = 7.0, 4.56$ Hz, siklopropan CH₂, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δppm: 164.82 (CO), 150.81 (C), 139.02 (CH), 135.75 (C), 134.45 (CH), 131.71 (CH), 130.97 (CH), 129.49 (CH), 123.74 (CH), 67.73 (CH₂O), 41.84 (C), 25.34, 20.98, 17.60.

4.5.5. Bileşik 128'in benzin ile tepkimesi ve 129-130 bileşiklerinin sentezi

Bir balona (250 ml) spironitrobenzoat **128** (5 g, 20 mmol, 1 eşd.) konuldu ve çözücü olarak 150 ml 1,2-dikloroetan ilave edildi. Daha sonra balona BDKHCI tuzu (**163**) (5.25 g, 30 mmol, 1.5 eşd.) konuldu ve balon içine bir magnet atıldı. Balona bir geri soğutucu takılarak soğutucunun başı kurutucu başlık ile kapatıldı. 100°C'de bir gece boyunca geri soğutma yapıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra karışımın sıcaklığı bir buz banyosu yardımıyla oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Oda sıcaklığına gelen karışımın çözücüsü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Balon içindeki madde CH₂Cl₂ (75 ml) ile çözülerek 1000 ml ayırma hunisine alındı. Karışım NaOH (4x100 ml, % 0.5, 0°C) çözeltisi ile yıkandı ve organik faz metilen klorür ile ekstrakte edildi. Sulu faz metilen klorür (2x30 ml) ile yeniden ekstrate edildi ve organik fazlar birleştirildi. Birleştirilen organik fazlar su (2x200 ml) ile yıkandıktan sonra organik faz ayrıldı ve Na₂SO₄ üzerinden kurutularak süzgeç kağıdından süzüldü. Elde edilen ürün karışımına yapılan TLC ve NMR analizlerine göre karışımda iki ürün olduğu belirlendi. Karışımda bulunan ürünler kolon kromatografisi ile birbirlerinden ayrılmaya çalışıldılar ama sadece bunlardan birisi saf olarak ayrıldı. Saf olarak ayrılan bileşik karışımdaki ana üründür ve yapısı **129** yapısındadır. Bileşik **129** sarı renkli katı olup miktarı 0.40 g (verim %6) olarak ölçüldü.

Bileşik 129: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δppm: 8.34 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, AB sisteminin B kısmı), 8.15 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H AB sisteminin A kısmı), 7.50-7.26 (m, aromatik 4H), 6.70-6.55 (m, olefinik 2H), 5.15 (s, köprübaşı 1H), 4.76 (s, köprübaşı 1H), 4.59 (dd, $J = 11.4, 6.19$ Hz, metilenik 1H, AB sisteminin A Kismi), 4.11 (m, metilenik 1H, AB sisteminin B kısmı), 1.75-1.65 (m, siklopropan CH, 1H), 1.22-1.12 (m, siklopropan 1H), 1.05-1.0 (m, siklopropan 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃)

δ ppm: 164.6, 159.1, 150.9, 135.8, 134.0, 133.0, 131.8, 131.2, 129.8, 129.2, 124.6, 69.5, 67.2, 66.8, 49.7, 17.5, 13.2

4.5.6. Spirodinitrobenzoat 132'in sentezi

Bir balona (250 ml) spiroalkol **36** (7.5 g, 0.060 mol, 1 eşd.) konuldu ve CH_2Cl_2 (60 ml) de çözüldü. Balona bir magnet atıldı ve dıştan tuz-buz ile -5°C 'ye kadar soğutuldu. Balona trietilamin (15.50 g, 0,15 mol, 2.5 eşd.) ilave edilerek magnetik karıştırıcıda karıştırma yapıldı. Sıcaklık 0°C civarındayken 3,5-dinitrobenzoil klorür (**131**) (17 g, 0,075 mol, 1.2 eşd.) ün CH_2Cl_2 (50 ml) içindeki çözeltisi de 0°C 'ye soğutularak yavaşça ilave edildi. İlave sırasında renk açık sarıdan kahverengine doğru geçiş gösterdi. Balona kurutucu başlık takılarak 3 saat boyunca karıştırma yapıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra balon içeriği 500 ml ayırma hunisine alınarak HCl çözeltisi (3x75 ml, %1, 0°C) ile yıkandı. Sulu faz CH_2Cl_2 (3x150 ml) ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fazlar, NaOH çözeltisi (2x50 ml, %1, 0°C) ve su (2x150 ml) ile yıkandı. Bütün organik fazlar birleştirilerek Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen spirodinitrobenzoat **132** bileşiğine yapılan NMR analizi sonucu ürünün saf olduğu belirlendi. Sarı renkli katı ürün 17.5 gram (%90 verim) olarak elde edildi.

Spirodinitrobenzoat 132:E.N. 117-118 $^\circ\text{C}$ ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 9.22 (t, J = 2.1 Hz, aromatik, 1H), 9.11 (d, J = 2.1 Hz, aromatik, 2H), 6.61 (dt, AB sisteminin A kısmı, 5.24, 1.79 Hz, olefinik, 1H), 6.51 (dt, AB sisteminin B kısmı, J = 5.1, 1.63 Hz, olefinik, 1H), 6.28 (dt, AB sisteminin A kısmı, 5.22, 1.63 Hz, olefinik, 1H), 4.74 (dd, AB sisteminin B kısmı, J = 11.7, 7.61 Hz, 1H), 4.50 (dd, J = 11.7, 7.61 Hz, 1H), 2.63-2.55 (m, siklopropan, 1H), 1.95 (dd, siklopropan, J = 8.5, 4.65 Hz, 1H), 1.80 (dd, siklopropan, J = 6.9, 4.65 Hz, 1H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 162.46 (CO), 148.65, 134.03, 133.84, 131.80, 129.52, 129.48, 122.42, 68.57 (CH_2O), 41.57 (C), 24.90 (siklopropan), 17.56 (siklopropan). **IR** (CH_2Cl_2 cm^{-1}): 3099, 1731, 1629, 1544, 1483, 1461, 1345, 1279, 1162, 1111, 1076, 965, 921, 797, 773, 730 720.

4.5.7. Bileşik 132'nin benzin ile tepkimesi ve 133-134 bileşiklerinin sentezi

Bir balona (250 ml) dinitrobenzoat **132** (6 g, 19 mmol, 1 eşd.) konuldu ve çözücü olarak 150 ml 1,2-dikloroetan ilave edildi. Daha sonra balona BDKHCl tuzu (**163**) (5.25 g, 28.5 mmol, 1.5 eşd.) konuldu ve balon içine bir magnet atıldı. Balona geri soğutucu takılarak soğutucunun başı kurutucu başlık ile kapatıldı. 100°C'de bir gece boyunca geri soğutma yapıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra karışımın sıcaklığı bir buz banyosu yardımıyla oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Oda sıcaklığına gelen karışımın çözücüsü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Balon içindeki madde CH₂Cl₂ (75 ml) ile çözülerek 1000 ml ayırma hunisine alındı. Karışım NaOH (4x100 ml, % 1, 0°C) çözeltisi ile yıkandı ve organik faz metilen klorür ile ekstrakte edildi. Sulu faz metilen klorür (2x30 ml) ile yeniden ekstrakte edildi ve organik fazlar birleştirildi. Birleştirilen organik fazlar su (2x200 ml) ile yıkandıktan sonra organik faz ayrıldı ve Na₂SO₄ üzerinden kurutularak süzgeç kağıdından süzüldü. Elde edilen ürün karışımına yapılan TLC ve NMR analizlerine göre karışım da iki ürün olduğu belirlendi. Ürün karışımına kolon kromatografisi (silikajel) uygulanarak karışım da bulunan iki izomer madde birbirinden ayrıldı. Yürütücü faz olarak 3/97 oranında etil asetat/hekzan karışımı kullanıldı. Karışım da her iki ürün (**133** ve **134**) de saf olarak elde edildi ve saflıkları NMR spektrumları ile desteklendi. Saf olarak ayrılan ürünler etil asetat-hekzan üzerinden kristallendirildiler. Ürünlerden ilk gelen sarı renkli parlak kristal **133**, (ana ürün 2.05 g, %78 verim) olarak ikincisi ise beyaz renkli mat kristal (**134**, yan ürün 0.4 g, %16 verim) olarak ele geçti.

Bileşik 133: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δppm: 9.17 (t, *J* = 2.2 Hz, aromatik, 1H), 8.76 8.8 (d, *J* = 2.2 Hz, aromatik, 1H), 7.18 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 6.96 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 6.86-6.84 (m, olefinik, 2H), 6.72 (t, *J* = 7.4 Hz, aromatik, 1H), 6.42 (t, *J* = 7.9 Hz, aromatik, 1H), 4.46 (dd, AB sisteminin A kısmı, *J* = 11.5, 5.91 Hz, CH₂O, 1H), 4.08 (dd, AB sisteminin B kısmı, *J* = 11.5, 9.88 Hz, CH₂O, 1H), 3.59 (s, köprübaşı, 1H), 3.38 (s, köprübaşı, 1H), 1.54-1.48 (m, siklopropan CH, 1H), 1.02 (dd, *J* = 9.0, 6.18 Hz, siklopropan CH₂, 1H), 0.70 (t, *J* = 5.8 Hz, siklopropan CH₂, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 162.26 (CO), 150.66, 148.38, 142.43, 141.72, 133.80, 129.45, 124.18,

123.79, 122.11, 121.50, 120.74, 69.38, 68.08, 55.80, 51.81. İki aromatik veya olefinik karbonun çakıştığı diğer sinyallerle anlaşılmıştır. **IR** (CH_2Cl_2 cm^{-1}): 3441, 3100, 2989, 2893, 1728, 1629, 1544, 1455, 1344, 1314, 1279, 1169, 1075, 956, 921, 794.01, 749, 730, 721, 697, 613

Bileşik 134: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 9.17 (m, aromatik, 1H), 8.76 (m, aromatik, 2H), 7.26-7.20 (m, aromatik, 2H), 6.99-6.94 (m, aromatik, 2H), 6.87 (dd, AB sisteminin A kısmı, $J = 5.5, 3.08$ Hz, olefinik, 1H), 6.80 (dd, AB sisteminin B kısmı, $J = 5.5, 3.0$ Hz, olefinik, 1H), 4.60 (dd, AB sisteminin A kısmı, $J = 11.6, 7.09$ Hz, CH_2O , 1H), 4.27 (dd, AB sisteminin B kısmı, $J = 11.6, 8.79$ Hz, CH_2O , 1H), 3.64 (s, köprübaşı, 1H), 3.40 (s, köprübaşı, 1H), 1.64-1.56 (m, siklopropan CH, 1H), 0.88 (dd, $J = 8.7, 6.30$ Hz, siklopropan CH_2 , 1H), 0.60 (t, $J = 5.8, 5.77$ Hz, siklopropan CH_2 , 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 162.66 (CO), 150.70 (C), 150.42 (C), 148.94 (C), 142.56 (aromatik, CH), 142.37 (aromatik, CH), 134.40 (C), 129.72 (olefinik, CH), 124.63 (aromatik, CH), 124.63 (aromatik, CH), 122.51 (C), 121.72 (aromatik, CH), 121.64 (aromatik, CH), 69.44 (C), 68.74 (CH_2O), 56.21 (köprübaşı CH), 52.24 (köprübaşı CH), 19.85 (siklopropan), 14.33 (siklopropan). **IR** (CH_2Cl_2 cm^{-1}): 3422, 3119, 3098, 3014, 2985, 2955, 2892, 1721, 1630, 1541, 1453, 1342, 1286, 1171, 1073, 1036, 964, 925, 909, 796, 772, 746, 730, 720, 696, 639, 612

4.5.8. Bileşik 133'un brom ile tepkimesi ve dibromür 135 ve 136'nın sentezi

Bir balona (50 ml) benzin katılma ürünü **133** (1 g, 2.5mmol, 1 eşd.) konuldu ve CH_2Cl_2 (25 ml) de çözüldü. Balona bir magnet atılarak dıştan tuz-buz ile soğutuldu. Magnetik karıştırıcıda karıştırma yapılırken yavaş yavaş brom (0.5 g, 3 mmol, 1.25 eşd.) ilave edildi. Her damla düştüğünde bromun kırmızı rengi kayboldu. Ekleme bittikten sonra oda sıcaklığında 2 saat daha karıştırma yapıldı ve tepkime tamamlandı. Balondaki çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldıktan sonra $^1\text{H-NMR}$ spektrumu kaydedildi. Kolon kromatografisi (silikajel) uygulanarak 1/19 oranındaki etil asetat/hekzan ile karışımdaki maddeler birbirinden ayrıldı. Karışımdan saf olarak ayrılan iki izomer dibromürden önce bileşik **136** daha sonra bileşik **135** alındı. Saf olarak elde edilen

maddeler metilen klorür/hekzan üzerinden kristallendirildi. Beyaz parlak kristallere sahip olan bileşik **135**, 0.75g (%53 verim) ve yine beyaz parlak kristallere sahip bileşik **136** ise, 0.45 g (%32 verim) olarak ölçüldü.

Dibromür 135: E.N. 218-219°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 9.23-9.21 (m, aromatik 1H), 9.00 (s, aromatik 2H), 7.32 (d, *J* = 7.3 Hz, AB sisteminin A kısmı, aromatik 1H), 7.17-7.12 (m, aromatik 2H), 7.01 (t, *J* = 7.5 Hz, AB sisteminin B kısmı, aromatik 1H), 4.55 (dd, *J* = 11.6, 7.26 Hz, AB sisteminin A kısmı, CH₂O 1H), 4.41 (dd, *J* = 11.6, 6.96 Hz, AB sisteminin B kısmı, CH₂O 1H), 4.27 (bs, 1H), 4.07 (bs, 1H), 3.92 (bs, 1H), 3.21 (bs, 1H), 1.83 (dd, *J* = 8.5, 5.51 Hz, siklopropan 1H), 1.43-1.33 (m, siklopropan 2H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δppm: 162.78 (CO), 148.81 (C), 143.83 (C), 142.95 (C), 133.91 (C), 129.73 (CH), 127.98 (CH), 127.90 (CH), 122.72 (CH), 122.20 (CH), 121.92 (CH), 67.74, (CH₂O), 57.76, 56.58, 56.02, 55.15, 34.16 (C), 22.07 (CH₂), 18.45 (CH); IR (CH₂Cl₂ cm⁻¹): 3054, 2980, 1728, 1628, 1544, 1460, 1344, 1265, 1164, 922, 893, 737; HRMS (m/z): Teorik: 479.93949 (100.0%), 477.94153 (51.4%), 481.93744 (48.6%), 480.94284 (21.6%), 478.94489 (11.1%), 482.94080 (10.5%), 481.94620 (2.2%), 479.94824 (1.1%), 483.94415 (1.1%); Deneyisel: 478.94434, 480.94090,

Dibromür 136: E.N. 152°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δppm: 9.18-9.16 (m, aromatik 1H), 8.61-8.46 (m, aromatik 2H), 7.19-7.16 (m, aromatik 1H), 7.04-7.02 (m, aromatik 1H), 6.78-6.66 (m, aromatik 2H), 4.91 (dd, *J* = 11.90, 4.71 Hz, AB sisteminin A kısmı, CH₂O, 1H), 4.22 (bs, 1H), 4.09 (bs, 1H), 3.97 (bs, 1H), 3.70 (dd, *J* = 11.9, 10.36 Hz, AB sisteminin B kısmı, CH₂O, 1H), 2.81 (bs, 1H), 1.75-1.52 (m, siklopropan 3H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δppm: 162.07 (CO), 148.60 (C), 144.75 (C), 142.58 (C), 133.44 (C), 129.41 (CH), 127.71 (CH), 122.48 (CH), 121.76 (CH), 121.42 (CH), 68.15, 58.60, 58.08, 55.52, 52.32, 34.87, 22.91, 19.74; IR (CH₂Cl₂ cm⁻¹): 3551, 3368, 3064, 2987, 2924, 2868, 1453, 1289, 1265, 1158, 1054, 1024, 897, 837, 790, 744, 694, 588, 489.

4.5.9. Bileşik 133'un hidroliz edilmesive bileşik 140'nin sentezi

Bir balona (100 ml) MeOH (50 ml) konuldu ve balona bir magnet atıldı. Çok küçük parçalar halinde kesilmiş metalik sodyum (0.72 g, 3.125 mmol, 1.25 eşd.) balondaki metanol içine yavaş yavaş ilave edildi ve ortamda NaOMe oluşması sağlandı. Bütün metalik sodyumun metanol ile tepkime verip NaOMe'ye dönüşmesi için 1 saat karıştırma yapıldı. Karıştırma sonucunda MeOH/MeONa karışımı elde edildi ve bu karışıma benzin katılma ürünü **133** (1 g, 2.5mmol, 1 eşd.) ilave edildi ve balona kurutucu başlık takılarak bir gece boyunca karıştırma yapıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra balondaki çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Daha sonra balon içeriğindeki katı madde etil asetat ile çözüldü ve çözülmeyen kısımlar süzgeç kağıdından süzüldü. Hidroliz ürünü **140** süzüntüye geçerken diğer ürünler çözünmeden kaldı bu şekilde madde saf olarak (0.40 g, %80 verim) elde edildi. Hidroliz ürünü olan spirociklopropil metanol türevi **140**'nin saflığı ve yapısı NMR analizleri ile desteklendi.

Bileşik 140: E.N. 92-93°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δppm: 7.25 (d, *J* = 6.7 Hz, aromatik 2H), 7.02-6.94 (m, aromatik 2H), 6.89-6.84 (m, olefinik 2H), 3.63-3.57 (m, CH₂O, ve köprübaşı, 2H), 3.37 (s, köprübaşı, 1H), 3.22 (dd, *J* = 11.4, 8.95 Hz, AB sisteminin B kısmı, CH₂O, 1H), 1.22-1.12 (m, siklopropan CH, 1H), 0.89 (dd, *J* = 8.8, 5.98 Hz, siklopropan CH₂, 1H), 0.79 (bs, OH, 1H), 0.57 (s, *J* = 5.7 Hz, siklopropan CH₂, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δppm: 151.65 (C), 150.90 (C), 142.23, 141.71, 125.02, 124.80, 121.90, 120.91, 70.93, 64.79, 56.27, 51.88, 23.95, 12.99; IR (CH₂Cl₂ cm⁻¹): 3551, 3368, 3064, 2987, 2924, 2868, 1453, 1289, 1265, 1158, 1054, 1024, 897, 838, 790, 744, 694, 588, 489.

4.5.10. Bileşik 134'un hidroliz edilmesive bileşik 141'in sentezi

Bir balona (50 ml) MeOH (25ml) konuldu ve balona bir magnet atıldı. Çok küçük parçalar halinde kesilmiş metalik sodyum (0.36 g, 1.56mmol, 1.25 eşd.) balondaki metanol içine yavaş yavaş ilave edildi ve ortamda NaOMe oluşması sağlandı. Bütün metalik sodyumun metanol ile tepkime verip NaOMe ye dönüşmesi için 1 saat

karıştırma yapıldı. Karıştırma sonucunda MeOH/MeONa karışımı elde edildi ve bu karışıma benzin katılma ürünü **134** (0.5 g, 1.25 mmol, 1 eşd.) ilave edildi ve balona kurutucu başlık takılarak bir gece boyunca karıştırma yapıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra balondaki çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Daha sonra balon içeriğindeki katı madde etil asetat ile çözüldü ve çözülmeyen kısımlar süzgeç kağıdından süzüldü. Hidroliz ürünü **141** süzüntüye geçerken diğer ürünler çözünmeden kaldı bu şekilde madde saf olarak (0.17 g, %68 verim) elde edildi.

Bileşik 141: E.N. 94-95°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7.30-7.19 (m, aromatik 2H), 7.02-6.88 (m, aromatik 2H + olefinik 2H), 3.77 (dd, *J* = 11.2, 6.10 Hz, AB sisteminin A kısmı, 1H), 3.57 (s, 1H), 3.49 (s, 1H), 3.38-3.29 (m, 2H), 1.40-1.30 (m, siklopropan 1H), 0.74 (dd, *J* = 8.7, 6.14 Hz, siklopropan 1H), 0.43 (t, *J* = 5.7 Hz, siklopropan 1H) ; ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δppm: 150.61, 150.51, 144.61, 142.09, 127.90, 124.64, 124.53, 121.78, 121.62, 70.35, 64.73, 53.36, 51.84, 23.61, 13.65; IR (CH₂Cl₂ cm⁻¹): 3398, 3077, 2989, 2880, 1734, 1630, 1544, 1462, 1437, 1345, 1286, 1194, 1162, 1077, 1055, 1024, 920, 889, 817, 775, 750, 721, 6996, 659, 568, 518, 446

4.5.11. Bileşik 140'nin SOCl₂ ile tepkimesi ve klorür 142'nin sentezi

Bir balona (25 ml) spirosiklopropil metanol türevi **140** (0.1 g, 0.50 mmol, 1 eşd.) konuldu ve CH₂Cl₂ (10 ml) de çözüldü. Balona bir magnet atılarak magnetik karıştırıcıda karıştırma yapıldı. Daha sonra balona SOCl₂ (0.06 g, 0.5mmol, 1eşd.) ilave edildi ve kurutucu başlık takılarak oda sıcaklığında 2 saat daha karıştırma yapıldı. İlave ve karıştırma sırasında gaz (HCl, SO₂) çıkışı gözlemlendi. Tepkime tamamlandıktan sonra balondaki çözelti evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Maddenin NMR spektrumları kaydedildi ve tek bir ürünün saf oluştuğu belirlendi. Elde edilen ürün bileşik **142**'nin miktarı 95 mg (% 86 verim) olarak tartıldı.

Bileşik 142: E.N. 82°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δppm: 7.25-7.23 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, aromatik, 2H), 7.04-7.01 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, aromatik, 2H), 6.78-6.75 (m, olefinik, 2H), 6.04-5.93 (m, olefinik 1H), 5.20-5.09 (m,

2H), 3.92 (t, $J = 2.1$ Hz, 2H), 2.98 (d, $J = 7.0$ Hz, CH₂, 2H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δppm: 149.23, 141.28, 134.10, 125.19, 122.90, 118.19, 103.65, 60.07, 41.01, 29.97; IR (CH₂Cl₂ cm⁻¹): 3457, 3385, 3100, 3008, 3955, 1735, 1696, 1631, 1595, 1543, 1457, 1436, 1413, 1345, 1330, 1286, 1262, 1194, 1162, 1130, 1076, 985, 959, 921, 890, 855,

4.5.12. Bileşik 141'in SOCl₂ ile tepkimesi ve klorür 143'un sentezi

Bir balona (25 ml) spirosiklopropil metanol türevi **141** (0.1 g, 0.50 mmol, 1 eşd.) konuldu ve CH₂Cl₂ (10 ml) de çözüldü. balona bir magnet atılarak magnetik karıştırıcıda karıştırma yapıldı. Daha sonra balona SOCl₂ (0.06 g, 0.5mmol, 1eşd.) ilave edildi ve kurutucu başlık takılarak oda sıcaklığında 2 saat daha karıştırma yapıldı. İlave ve karıştırma sırasında gaz (HCl, SO₂) çıkışı gözlemlendi. Tepkime tamamlandıktan sonra balondaki çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Maddenin NMR spektrumları kaydedildi ve tek bir ürünün saf olduğu belirlendi. Elde edilen ürün bileşik **143**'un miktarı 83 mg (%70 verim) olarak tartıldı.

Bileşik 143: E.N. 140-141°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7.22-7.18 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, aromatik 2H), 7.04-7.00 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, aromatik 2H), 6.80-6.77 (m, olefinik 2H), 5.94-5.82 (m, olefinik 1H), 5.05 (d, $J = 10.2$ Hz, olefinik 1H), 4.80 (d, $J = 17.1$ Hz, olefinik 1H), 3.94-3.90 (m, köprübaşı 2H), 2.27 (i, $J = 7.0$ Hz, allilik 2H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δppm: 147.47, 141.48, 133.25, 125.80, 122.82, 118.33, 101.60, 60.28, 41.58; IR (CH₂Cl₂ cm⁻¹): 3450, 3100, 3008, 2956, 1736, 1631, 1599, 1545, 1462, 1436, 1345, 1330, 1286, 1225, 1197, 1162, 1124, 1076, 985, 957, 921, 890, 733, 750, 722, 696, 486.

4.5.13. Bileşik 133'un m-CPBA ile tepkimesi ve epoksit 152 bileşiğinin sentezi

Bir balona (50 ml) benzin katılma ürünü **133** (1.0 g, 25mmol 1 eşd.) konuldu ve CH₂Cl₂ (20 ml) de çözüldü. Daha sonra balona m-CPBA(0.48 g, 28 mmol, 1.1 eşd.) ve NaHCO₃ (100mg) ilave edildi. Balonun ağzı kurutucu başlık ile kapatılarak oda sıcaklığında 4

saat karıştırma yapıldı. Bu sürenin sonunda tepkime karışımı ayırma hunisine alındı NaOH (3x20ml, %1, 0°C) çözeltisi yıkandı. CH₂Cl₂ (3x50 ml) ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulup süzöldükten sonra çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Epoksit **152** (0.75 g, %72) elde edildi.

Epoksit 152: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δppm: 9.17 (t, *J* = 2.1 Hz, aromatik 1H), 8.71 (d, *J* = 2.1 Hz, aromatik 2H), 7.21 (d, *J* = 7.2 Hz, aromatik 1H), 6.99 (d, *J* = 7.2 Hz, aromatik 1H), 6.86 (t, *J* = 7.5 Hz, aromatik 1H), 6.56 (t, *J* = 7.5 Hz, aromatik 1H), 4.48 (dd, *J* = 11.7, 4.91 Hz, AB sisteminin A kısmı, metilenik 1H), 4.02-3.96 (m, metilenik 1H), 3.50 (m, epoksit hidrojenleri 2H), 3.21 (s, köprübaşı, 1H), 3.00 (s, köprübaşı, 1H), 1.57 (bs, siklopropan CH, 1H), 1.21-1.15 (m, siklopropan 1H), 0.87-0.83 (m, siklopropan 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δppm: 162.40 (CO), 148.55, 147.82, 147.68, 133.87, 129.60, 125.90, 125.46, 122.90, 122.37, 68.69, 57.94, 57.88, 52.22, 48.15, 43.65, 15.23, 11.65; **IR:** (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 3449, 3101, 2959, 2090, 1728, 1629, 1599, 1544, 1462, 1345, 1279, 1165, 1075, 960, 921, 817, 772, 754, 730, 721, 646, 479

4.5.14. Bileşik 134'un m-CPBA ile tepkimesi ve epoksit 153 bileşiğinin sentezi

Bir balona (50 ml) benzin katılma ürünü **134** (1.0 g, 25mmol 1 eşd.) konuldu ve CH₂Cl₂ (20 ml) de çözüldü. Daha sonra balona m-CPBA(0.48 g, 28 mmol, 1.1 eşd.) ve NaHCO₃ (100mg) ilave edildi. Balonun ağzı kurutucu başlık ile kapatılarak oda sıcaklığında 4 saat karıştırma yapıldı. Bu sürenin sonunda tepkime karışımı ayırma hunisine alındı NaOH (3x20ml, %1, 0°C) çözeltisi yıkandı. CH₂Cl₂ (3x50 ml) ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulup süzöldükten sonra çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Epoksit **153** (0.6 g, %58) elde edildi.

Epoksit153: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δppm: 9.22 (d, *J* = 2.2 Hz, aromatik 2H), 9.19 (t, *J* = 4.3 Hz, aromatik 1H), 7.28-7.25 (m, aromatik 1H), 7.73-7.21 (m, aromatik 1H), 7.11-7.07 (m, aromatik 2H), 4.55 (dd, *J* = 11.7 Hz, 3.84 Hz, AB sisteminin A Kısım, metilenik 1H), 4.44 (dd, *J* = 11.7 Hz, 3.77 Hz, AB sisteminin B Kısım,

metilenik 1H), 3.44-3.41 (ç, epoksit 2H), 3.32 (s, köprübaşı 1H), 2.97 (s, köprübaşı 1H), 1.65-1.62 (m, siklopropan CH, 1H), 0.57 (dd, $J = 8.8$ Hz, 2.92 Hz, siklopropan 1H), 0.30 (t, $J = 5.7$ Hz, siklopropan 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 163.01, 148.80, 147.23 (2 C), 134.71, 129.84, 126.12, 126.09, 122.86, 122.83, 122.41, 68.54, 57.87, 57.83, 52.22, 48.81, 42.93, 21.38, 6.71.

4.5.15. Epoksit 152'nin NaN_3 ile tepkimesi ve düzenlenme ürünü 154'un sentezi

Bir balona (50 ml) epoksit bileşiği **152** (1.0 g, 2.45 mmol 1 eşd.) konuldu ve 30 ml metanol/su (2:1) karışımında çözüldü. Daha sonra balona NaN_3 (0.2 g, 2.9 mmol, 1.2 eşd.) ve NH_4Cl (0.12 g 2.45 mmol 1 eşd.) ilave edilerek ve 100°C 'de 24 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Bu sürenin sonunda tepkime karışımı ayırma hunisine alındı ve etil asetat (3x25 ml) ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu süzildükten sonra çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Tepkime karışımına hekzan-etil asetat karışımı (8.5/1.5) kullanılarak kolon kromatografisi yapıldı ve ürün saf olarak ayrıldı. Saf olarak ayrılan ürün **154** (0.40 g, %75) sarı renkli yoğun bir sıvıdır.

Bileşik 154: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 10.86 (s, aldehit 1H), 9.00 (d, $J = 8.7$ Hz, aromatik 1H), 7.98 (d, $J = 8.4$ Hz, aromatik 1H), 7.84 (d, $J = 8.1$ Hz, aromatik 1H), 7.65-7.59 (m, aromatik 1H), 7.55-7.49 (m, aromatik, 1H), 7.35 (d, $J = 8.4$ Hz, aromatik 1H), 6.14-6.03 (m, vinilik 1H), 5.13 (d, $J = 10.1$ Hz, olefinik 1H), 4.99 (d, $J = 17.1$ Hz, olefinik 1H), 3.89 (dt, $J = 6.0$ Hz, 1.42 Hz, allilik 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 193.50, 144.11, 137.13, 134.79, 132.92, 131.47, 129.16, 128.96, 128.71, 128.62, 126.44, 125.02, 116.99, 37.35; **IR:** (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 3092, 2923, 2851, 1730, 1625, 1543, 1460, 1344, 1267, 1159, 1074, 729.

4.5.16. Epoksit 153'un NaN_3 ile tepkimesi ve düzenlenme ürünü 154'un sentezi

Bir balona (50 ml) epoksit bileşiği **153** (1.0 g, 2.45 mmol 1 eşd.) konuldu ve 30 ml metanol/su (2:1) karışımında çözüldü. Daha sonra balona NaN_3 (0.2 g, 2.90 mmol, 1.2 eşd.) ve NH_4Cl (0.12 g 2.40 mmol 1 eşd.) ilave edilerek ve 100°C 'de 24 saat geri

soğutucu altında ısıtıldı. Bu sürenin sonunda tepkime karışımı ayırma hunisine alındı ve etil asetat (3x25ml) ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu süzöldükten sonra çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Tepkime karışımına hekzan-etil asetat karışımı (8.5/1.5) kullanılarak kolon kromatografisi uygulandı ve ürün saf olarak ayrıldı. Saf olarak ayrılan ürün bileşik **152**'nin sodyum azid ile olan tepkimesinden elde edilen ürün ile aynı yapıya sahiptir. Her iki tepkimede değişik verimlerle elde edilen bileşik **154** olarak tanımlandı. Bileşik **154** sarı renkli yoğun bir sıvıdır ve bu tepkimede miktarı 0.36 g (%65 verim)olarak ölçülmüştür.

4.6. X-Ray Molekül Yapılarına Ait Matematiksel Veriler

Çizelge 4.1. Bileşik **133**'e ait torsiyonel açıları

C(21) - C(16) - C(17) - C(18)	1.8	C(15) - C(16) - C(17) - C(18)	-178.8
C(17) - C(16) - C(21) - H(21)	-179.8	C(17) - C(16) - C(15) - O(2)	-9.2
C(17) - C(16) - C(21) - C(20)	0.2	C(4) - C(9) - C(8) - H(8)	-161.0
C(21) - C(16) - C(17) - H(17)	-178.2	C(10) - C(9) - C(8) - H(8)	20.9
C(21) - C(16) - C(15) - O(1)	-8.6	C(19) - C(18) - C(17) - C(16)	-2.6
C(15) - C(16) - C(21) - H(21)	0.9	C(19) - C(18) - C(17) - H(17)	177.4
C(21) - C(16) - C(15) - O(2)	170.2	C(9) - C(4) - C(5) - C(6)	-63.7
C(15) - C(16) - C(21) - C(20)	-179.1	C(9) - C(4) - C(3) - C(2)	-0.2
C(17) - C(16) - C(15) - O(1)	172.0	C(3) - C(4) - C(5) - C(6)	111.4
C(15) - C(16) - C(17) - H(17)	1.2	C(5) - C(4) - C(3) - C(2)	-174.9
C(8) - C(9) - C(4) - C(5)	-1.8	C(16) - C(21) - C(20) - C(19)	-1.7
C(8) - C(9) - C(4) - C(3)	-177.6	H(21) - C(21) - C(20) - C(19)	178.3
C(4) - C(9) - C(10) - C(1)	-1.2	C(13) - C(11) - C(12) - C(13)	0.0
C(10) - C(9) - C(4) - C(5)	176.6	C(12) - C(11) - C(13) - C(12)	0.0
C(10) - C(9) - C(4) - C(3)	0.8	C(13) - C(11) - C(12) - H(12B)	107.5
C(4) - C(9) - C(10) - H(10)	178.8	C(12) - C(11) - C(13) - C(14)	106.5
C(8) - C(9) - C(10) - C(1)	176.7	C(21) - C(20) - C(19) - C(18)	1.0
C(21) - C(20) - C(19) - H(19)	-179.0	C(21) - C(20) - N(2) - O(6)	5.8

Çizelge 4.1 (devam)

C(8) - C(9) - C(10) - H(10)	-3.3	C(21) - C(20) - N(2) - O(5)	-173.3
C(17) - C(18) - C(19) - C(20)	1.2	N(2) - C(20) - C(19) - C(18)	179.4
C(19) - C(20) - N(2) - O(6)	-172.6	C(19) - C(20) - N(2) - O(5)	8.3
C(9) - C(4) - C(5) - H(5)	163.4	H(1) - C(1) - C(2) - H(2)	-0.4
C(9) - C(4) - C(3) - H(3)	179.8	H(1) - C(1) - C(2) - C(3)	179.6
C(2) - C(1) - C(10) - C(9)	1.0	H(1) - C(1) - C(10) - H(10)	1.0
C(2) - C(1) - C(10) - H(10)	-179.0	C(11) - C(13) - C(12) - C(11)	0.0
C(3) - C(4) - C(5) - H(5)	-21.4	H(6) - C(6) - C(5) - C(4)	-113.8
C(5) - C(4) - C(3) - H(3)	5.1	H(6) - C(6) - C(7) - H(7)	-0.8
C(5) - C(6) - C(7) - H(7)	179.2	C(7) - C(6) - C(5) - C(4)	66.2
C(16) - C(21) - C(20) - N(2)	179.9	H(1) - C(1) - C(10) - C(9)	-179.0
C(11) - C(13) - C(12) - H(12A)	107.5	H(21) - C(21) - C(20) - N(2)	-0.1
C(11) - C(13) - C(14) - H(14A)	-157.3	C(11) - C(13) - C(12) - H(12B)	-107.5
C(12) - C(11) - C(13) - H(13)	-105.9	H(13) - C(13) - C(12) - C(11)	105.9
C(13) - C(11) - C(12) - H(12A)	-107.5	H(6) - C(6) - C(5) - H(5)	19.1
C(7) - C(6) - C(5) - H(5)	-160.9	C(11) - C(13) - C(14) - H(14B)	-36.9
C(12) - C(13) - C(14) - H(14B)	32.0	H(13) - C(13) - C(12) - H(12A)	-146.6
C(14) - C(13) - C(12) - H(12A)	-3.2	H(13) - C(13) - C(14) - H(14A)	55.1
C(14) - C(13) - C(12) - H(12B)	141.8	H(13) - C(13) - C(14) - H(14B)	175.5
C(12) - C(13) - C(14) - H(14A)	-88.4	H(2) - C(2) - C(3) - C(4)	-179.9
C(1) - C(2) - C(3) - C(4)	0.1	H(2) - C(2) - C(3) - H(3)	0.0
C(1) - C(2) - C(3) - H(3)	-180.0		

Çizelge 4.2. Bileşik 133'e ait bağ uzunlukları (Å)

O(1) - C(15)	1.326(9)	C(16) - C(21)	1.385(8)
C(16) - C(17)	1.398(8)	C(16) - C(15)	1.492(9)
C(9) - C(4)	1.398(7)	C(9) - C(8)	1.536(8)

Çizelge 4.2 (devam)

C(9) - C(10)	1.355(8)	C(18) - C(17)	1.369(8)
C(18) - C(19)	1.386(8)	O(3) - N(1)	1.209(8)
C(4) - C(5)	1.531(8)	C(4) - C(3)	1.386(8)
C(21) - H(21)	0.930(6)	C(21) - C(20)	1.381(9)
O(2) - C(15)	1.194(9)	C(11) - C(13)	1.487(8)
C(11) - C(12)	1.484(8)	C(20) - C(19)	1.373(9)
C(20) - N(2)	1.463(9)	N(1) - O(4)	1.211(9)
C(6) - H(6)	0.930(6)	C(6) - C(7)	1.310(9)
C(6) - C(5)	1.535(8)	C(1) - H(1)	0.930(6)
C(1) - C(2)	1.384(9)	C(1) - C(10)	1.394(9)
C(17) - H(17)	0.930(6)	O(6) - N(2)	1.212(8)
C(7) - H(7)	0.930(6)	C(8) - H(8)	0.980(6)
C(13) - H(13)	0.980(6)	C(13) - C(12)	1.520(8)
C(13) - C(14)	1.482(8)	C(5) - H(5)	0.980(6)
C(12) - H(12A)	0.970(6)	C(12) - H(12B)	0.970(6)
C(19) - H(19)	0.930(6)	C(2) - H(2)	0.930(7)
C(2) - C(3)	1.391(9)	C(3) - H(3)	0.930(6)
C(14) - H(14A)	0.970(6)	C(14) - H(14B)	0.970(7)
N(2) - O(5)	1.219(9)	C(10) - H(10)	0.930(6)

Çizelge 4.3. Bileşik 133'e ait bağ açıları (°)

C(21)-C(16)-C(17)	119.9(5)	C(21)-C(16)-C(15)	121.1(6)
C(17)-C(16)-C(15)	119.0(5)	C(4)-C(9)-C(8)	105.6(5)
C(4)-C(9)-C(10)	120.5(5)	C(8)-C(9)-C(10)	133.9(5)
C(17)-C(18)-C(19)	122.9(6)	C(9)-C(4)-C(5)	107.9(5)
C(9)-C(4)-C(3)	120.2(5)	C(5)-C(4)-C(3)	131.8(5)
C(16)-C(21)-H(21)	120.6(6)	C(16)-C(21)-C(20)	118.8(6)
H(21)-C(21)-C(20)	120.6(6)	C(13)-C(11)-C(12)	61.5(4)

Çizelge 4.3 (devam)

C(21)-C(20)-C(19)	122.9(6)	C(21)-C(20)-N(2)	118.4(6)
H(6)-C(6)-C(7)	125.6(7)	H(6)-C(6)-C(5)	125.6(6)
C(7)-C(6)-C(5)	108.8(5)	H(1)-C(1)-C(2)	119.7(6)
H(1)-C(1)-C(10)	119.7(6)	C(2)-C(1)-C(10)	120.6(6)
C(16)-C(17)-C(18)	118.7(6)	C(16)-C(17)-H(17)	120.6(6)
C(18)-C(17)-H(17)	120.6(6)	C(6)-C(7)-H(7)	126.0(6)
O(1)-C(15)-C(16)	111.7(6)	O(1)-C(15)-O(2)	124.7(6)
C(16)-C(15)-O(2)	123.6(7)	C(9)-C(8)-H(8)	117.5(5)
C(11)-C(13)-H(13)	115.7(5)	C(11)-C(13)-C(12)	59.2(4)
C(11)-C(13)-C(14)	120.6(5)	H(13)-C(13)-C(12)	115.7(5)
H(13)-C(13)-C(14)	115.7(5)	C(12)-C(13)-C(14)	118.0(5)
C(4)-C(5)-C(6)	104.7(5)	C(4)-C(5)-H(5)	117.7(5)
C(6)-C(5)-H(5)	117.7(5)	C(11)-C(12)-C(13)	59.3(4)
C(11)-C(12)-H(12A)	117.8(6)	C(11)-C(12)-H(12B)	117.8(6)
C(13)-C(12)-H(12A)	117.8(6)	C(13)-C(12)-H(12B)	117.8(6)
H(12A)-C(12)-H(12B)	115.0(6)	C(18)-C(19)-C(20)	116.7(6)
C(18)-C(19)-H(19)	121.7(6)	C(20)-C(19)-H(19)	121.7(6)
C(1)-C(2)-H(2)	120.1(7)	C(1)-C(2)-C(3)	119.7(6)
H(2)-C(2)-C(3)	120.1(7)	C(4)-C(3)-C(2)	119.3(6)
C(4)-C(3)-H(3)	120.3(6)	C(2)-C(3)-H(3)	120.4(6)
C(13)-C(14)-H(14A)	110.5(6)	C(13)-C(14)-H(14B)	110.5(5)
H(14A)-C(14)-H(14B)	108.7(6)	C(20)-N(2)-O(6)	119.1(6)
C(20)-N(2)-O(5)	117.2(6)	O(6)-N(2)-O(5)	123.7(6)
C(9)-C(10)-C(1)	119.7(6)	C(9)-C(10)-H(10)	120.1(6)
C(1)-C(10)-H(10)	120.1(6)		

Çizelge 4.4. Bileşik 135'e ait torsiyonel açılar

H(9) - C(9) - C(8) - H(8A)	-176.4	H(9) - C(9) - C(8) - H(8B)	-56.3
H(9) - C(9) - C(10) - H(10A)	1.9	C(10) - C(9) - C(11) - C(12)	-114.7

Çizelge 4.4 (devam)

C(11) - C(9) - C(10) - H(10A)	107.9	H(9) - C(9) - C(10) - H(10B)	146.2
C(11) - C(9) - C(10) - H(10B)	-107.9	H(9) - C(9) - C(10) - C(11)	-106.0
C(11) - C(9) - C(8) - H(8A)	34.0	H(9) - C(9) - C(11) - C(12)	-8.7
C(11) - C(9) - C(8) - H(8B)	154.1	H(9) - C(9) - C(11) - C(10)	106.0
C(10) - C(9) - C(8) - H(8A)	-34.3	C(10) - C(9) - C(8) - H(8B)	85.8
C(10) - C(9) - C(11) - C(10)	0.0	C(11) - C(9) - C(10) - C(11)	0.0
C(8) - C(9) - C(10) - H(10A)	-140.2	H(2) - C(2) - C(1) - C(6)	-179.6
C(8) - C(9) - C(10) - H(10B)	4.1	H(2) - C(2) - C(3) - N(1)	3.0
C(8) - C(9) - C(10) - C(11)	111.9	H(2) - C(2) - C(3) - C(4)	179.0
C(8) - C(9) - C(11) - C(12)	140.9	C(3) - C(2) - C(1) - C(6)	0.4
C(8) - C(9) - C(11) - C(10)	-104.4	C(1) - C(2) - C(3) - N(1)	-177.0
C(18) - C(19) - C(20) - C(21)	2.8	C(20) - C(19) - C(18) - C(17)	-2.3
C(1) - C(2) - C(3) - C(4)	-1.0	C(2) - C(1) - C(6) - H(6)	-178.6
C(19) - C(20) - C(21) - C(14)	179.7	C(2) - C(1) - C(6) - C(5)	1.4
C(2) - C(3) - N(1) - O(2)	-176.5	H(20) - C(20) - C(21) - C(16)	177.4
C(2) - C(3) - N(1) - O(1)	5.2	H(20) - C(20) - C(21) - C(14)	-0.3
C(2) - C(3) - C(4) - C(5)	-0.2	H(17) - C(17) - C(16) - C(15)	-1.0
C(2) - C(3) - C(4) - H(4)	179.8	H(17) - C(17) - C(16) - C(21)	178.6
C(18) - C(19) - C(20) - H(20)	-177.3	H(19) - C(19) - C(18) - C(17)	177.7
C(20) - C(19) - C(18) - H(18)	177.7	H(19) - C(19) - C(18) - H(18)	-2.3
C(19) - C(20) - C(21) - C(16)	-2.6	H(17) - C(17) - C(18) - H(18)	1.5
C(4) - C(3) - N(1) - O(1)	-170.9	C(18) - C(17) - C(16) - C(15)	179.0
N(1) - C(3) - C(4) - C(5)	175.8	N(1) - C(3) - C(4) - H(4)	-4.2
O(5) - C(7) - C(5) - C(6)	-2.3	C(16) - C(17) - C(18) - C(19)	1.5
C(7) - C(5) - C(4) - C(3)	-179.9	C(7) - C(5) - C(4) - H(4)	0.1
C(6) - C(5) - C(4) - C(3)	2.0	C(6) - C(5) - C(4) - H(4)	-178.0
O(5) - C(7) - C(5) - C(4)	179.6	O(6) - C(7) - C(5) - C(6)	178.7
O(6) - C(7) - C(5) - C(4)	0.6	C(1) - C(6) - C(5) - C(7)	179.4
C(1) - C(6) - C(5) - C(4)	-2.6	H(6) - C(6) - C(5) - C(7)	-0.6

Çizelge 4.4 (devam)

H(6) - C(6) - C(5) - C(4)	177.4	H(15) - C(15) - C(16) - C(17)	20.7
C(18) - C(17) - C(16) - C(21)	-1.3	H(15) - C(15) - C(16) - C(21)	-159.0
H(12) - C(12) - C(11) - C(9)	-38.0	H(12) - C(12) - C(14) - H(14)	87.2
C(14) - C(12) - C(11) - C(9)	-152.4	H(12) - C(12) - C(11) - C(10)	-110.6
H(12) - C(12) - C(14) - C(21)	-43.7	C(11) - C(12) - C(14) - H(14)	-158.5
C(14) - C(12) - C(11) - C(10)	135.0	C(17) - C(16) - C(21) - C(14)	-179.8
C(11) - C(12) - C(14) - C(21)	70.7	C(12) - C(14) - C(21) - C(20)	108.4
C(16) - C(17) - C(18) - H(18)	-178.5	C(15) - C(16) - C(21) - C(20)	-178.2
C(15) - C(16) - C(21) - C(14)	-0.1	C(17) - C(16) - C(21) - C(20)	2.0
C(12) - C(14) - C(21) - C(16)	-69.6	H(14) - C(14) - C(21) - C(20)	-22.5
H(14) - C(14) - C(21) - C(16)	159.6	C(9) - C(10) - C(11) - C(9)	0.0
C(9) - C(10) - C(11) - C(12)	107.9	H(10A)- C(10) - C(11) - C(9)	-107.9
H(10A)- C(10) - C(11) - C(12)	0.0	H(10B)- C(10) - C(11) - C(9)	107.9
H(10B)- C(10) - C(11) - C(12)	-144.2		

Çizelge 4.5. Bileşik 135'e ait bağ uzunlukları (Å)

C(9) - H(9)	0.980(8)	C(9) - C(8)	1.503(11)
C(9) - C(10)	1.508(12)	C(9) - C(11)	1.512(12)
O(5) - C(7)	1.333(10)	O(2) - N(1)	1.206(13)
O(1) - N(1)	1.208(13)	O(3) - N(2)	1.210(11)
C(2) - H(2)	0.930(9)	C(2) - C(1)	1.375(11)
C(2) - C(3)	1.371(13)	O(4) - N(2)	1.201(11)
O(6) - C(7)	1.205(11)	C(1) - C(6)	1.359(11)
C(3) - N(1)	1.469(12)	C(3) - C(4)	1.379(12)
C(7) - C(5)	1.503(11)	C(6) - H(6)	0.930(8)
C(6) - C(5)	1.393(11)	C(15) - H(15)	0.980(8)
C(15) - C(16)	1.511(11)	C(5) - C(4)	1.373(10)
C(19) - H(19)	0.930(11)	C(19) - C(20)	1.408(15)
C(19) - C(18)	1.363(16)	C(8) - H(8A)	0.970(8)

Çizelge 4.5 (devam)

C(8) - H(8B)	0.970(8)	C(20) - H(20)	0.930(9)
C(20) - C(21)	1.378(12)	C(17) - H(17)	0.930(10)
C(17) - C(16)	1.385(12)	C(17) - C(18)	1.400(15)
C(4) - H(4)	0.930(8)	C(16) - C(21)	1.380(12)
C(12) - H(12)	0.980(8)	C(12) - C(14)	1.535(12)
C(12) - C(11)	1.534(11)	C(14) - H(14)	0.980(8)
C(14) - C(21)	1.510(12)	C(10) - H(10A)	0.970(8)
C(10) - H(10B)	0.970(9)	C(10) - C(11)	1.488(11)
C(13) - H(13)	0.980(9)	C(18) - H(18)	0.930(10)

Çizelge 4.6. Bileşik 135'e ait bağ açıları (°)

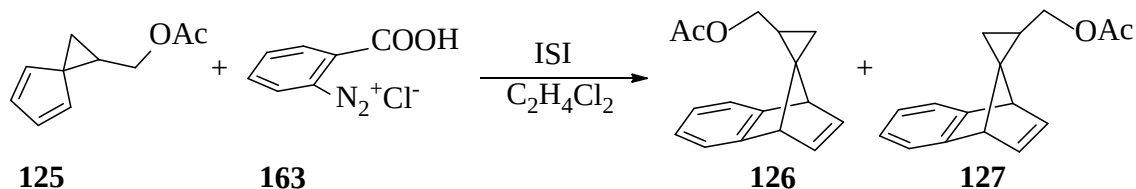
H(9)-C(9)-C(8)	115.9(8)	H(9)-C(9)-C(10)	115.9(8)
H(9)-C(9)-C(11)	115.9(7)	C(8)-C(9)-C(10)	116.7(7)
C(8)-C(9)-C(11)	121.2(7)	C(10)-C(9)-C(11)	59.0(6)
H(2)-C(2)-C(1)	121.3(9)	H(2)-C(2)-C(3)	121.3(8)
C(1)-C(2)-C(3)	117.4(8)	C(2)-C(1)-C(6)	122.6(8)
C(2)-C(3)-N(1)	118.3(8)	C(2)-C(3)-C(4)	122.3(8)
N(1)-C(3)-C(4)	119.2(8)	O(5)-C(7)-O(6)	125.2(8)
C(1)-C(6)-H(6)	120.8(8)	C(1)-C(6)-C(5)	118.5(7)
H(6)-C(6)-C(5)	120.8(8)	H(15)-C(15)-C(16)	116.1(7)
O(2)-N(1)-O(1)	122.6(9)	O(2)-N(1)-C(3)	119.1(9)
O(1)-N(1)-C(3)	118.2(9)	C(7)-C(5)-C(6)	120.7(7)
C(7)-C(5)-C(4)	118.6(7)	C(6)-C(5)-C(4)	120.7(7)
H(19)-C(19)-C(20)	119.6(11)	H(19)-C(19)-C(18)	119.6(11)
C(20)-C(19)-C(18)	120.8(10)	C(9)-C(8)-H(8A)	110.4(8)
C(9)-C(8)-H(8B)	110.4(7)	H(8A)-C(8)-H(8B)	108.6(8)
C(19)-C(20)-H(20)	121.5(10)	C(19)-C(20)-C(21)	117.0(9)

Çizelge 4.6 (devam)

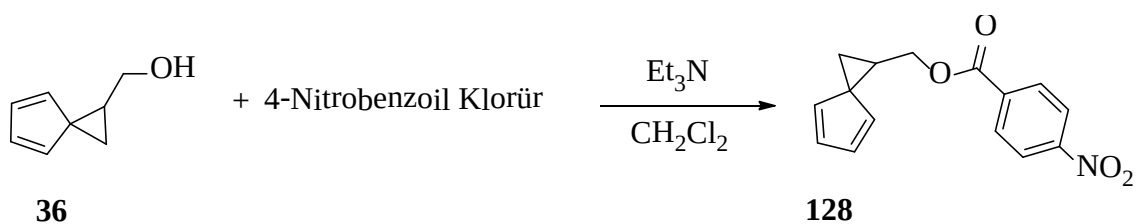
H(20)-C(20)-C(21)	121.5(10)	O(3)-N(2)-O(4)	123.1(8)
H(17)-C(17)-C(16)	121.6(9)	H(17)-C(17)-C(18)	121.6(9)
C(16)-C(17)-C(18)	116.8(9)	C(3)-C(4)-C(5)	118.4(8)
C(3)-C(4)-H(4)	120.8(8)	C(5)-C(4)-H(4)	120.8(8)
C(15)-C(16)-C(17)	131.7(8)	C(15)-C(16)-C(21)	107.0(7)
C(17)-C(16)-C(21)	121.3(8)	H(12)-C(12)-C(14)	107.9(7)
H(12)-C(12)-C(11)	107.9(7)	C(14)-C(12)-C(11)	103.9(6)
C(12)-C(14)-H(14)	116.4(7)	C(12)-C(14)-C(21)	105.5(7)
H(14)-C(14)-C(21)	116.4(8)	C(9)-C(10)-H(10A)	117.7(8)
C(9)-C(10)-H(10B)	117.7(8)	C(9)-C(10)-C(11)	60.6(6)
H(10A)-C(10)-H(10B)	114.8(8)	H(10A)-C(10)-C(11)	117.7(8)
H(10B)-C(10)-C(11)	117.7(8)	C(20)-C(21)-C(16)	122.0(8)
C(20)-C(21)-C(14)	130.4(8)	C(16)-C(21)-C(14)	107.5(7)
C(19)-C(18)-C(17)	122.1(9)	C(19)-C(18)-H(18)	119.0(12)
C(17)-C(18)-H(18)	119.0(11)	C(9)-C(11)-C(12)	119.9(7)
C(9)-C(11)-C(10)	60.4(6)	C(12)-C(11)-C(10)	124.1(7)

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

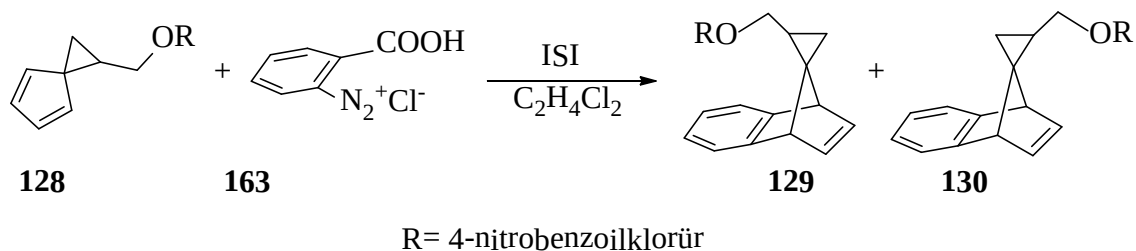
Çalışmada, spiro[2.4]hepta-4,6-dien-1-ilmetanol (**36**)'un ester türevlerinin benzin ile siklokatılma sonucu oluşacak ürünlerin yapıları ve onlardaki düzenlenmelerin incelenmesi amaç edilmiştir. Alkol **36** sentezlendikten sonra onun ester türevi **125**'e dönüştürüldü ve daha sonra benzin ile tepkimesi yapıldı ve tepkimede oluşan ürünün karışımı **126-127** ürünleri kromotografik yöntemler ile birbirlerinden ayrıldı.



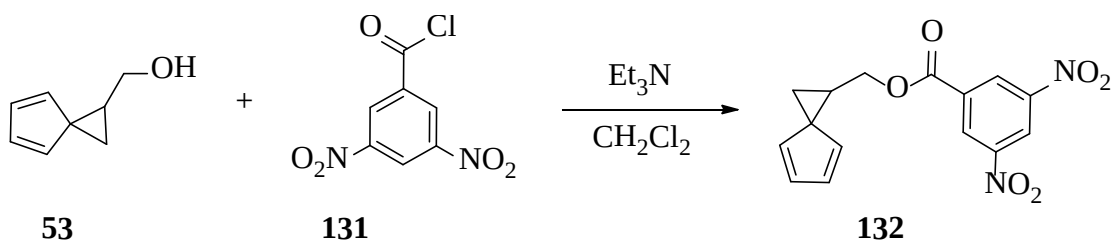
Benzin katılma tepkimesi sonucunda oluşan izomer karışımlarını birbirinden daha kolay ayırmak için spiroalkol **36**'daki OH grubu, asetattan daha hacimli bir grup olan 4-nitrobenzoata çevrildi ve spironitrobenzoat **128** elde edildi.



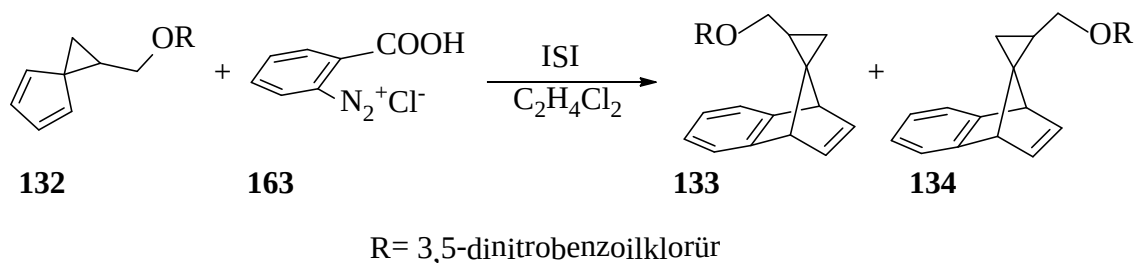
Spiroasetat **125**'nin benzin ile tepkimesinden oluşan ürünlerin ayrılmasında zorluk çekildiği için bu sefer tepkime spironitrobenzoat **128** ile benzin arasında yapıldı ve tepkime sonucunda **129** ve **130** yapısında iki katılma ürünün oluştuğu belirlendi. Tepkimede oluşan bu ürünlerden sadece birisi çok düşük bir verimle saf olarak ayrılabilirdi diğer izomer ise karışımdan saf olarak alınamadı.



Benzin katılma tepkimesi sonucunda oluşan karışımdaki her iki izomeri de saf olarak ve yüksek verimle ayırmak için spiroalkol **36**'daki OH grubu, asetattan ve 4-nitrobenzoattan daha hacimli bir grup olan 3,5-dinitrobenzoata çevrildi ve spironitrobenzoat **132** sentezlendi. Bunun için spiroalkol **36** ile 3,5-dinitrobenzoil klorürün (**131**) trietilamin varlığında tepkimesi yapıldı

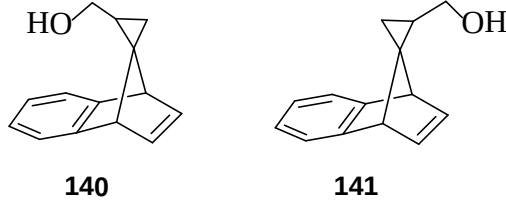


Spiroasetat **125**'in ve spironitrobenzoat **128**'in benzin ile tepkimesinden oluşan ürünler kromatografik yöntemlerle birbirlerinden ayrılmadıkları için aynı tepkime bu sefer spirodinitrobenzoat **132** ile benzin arasında yapıldı ve tepkime sonucunda ana ürün bileşik **133** olmak üzere **133** ve **134** yapısında iki katılma ürünü sentezlendi

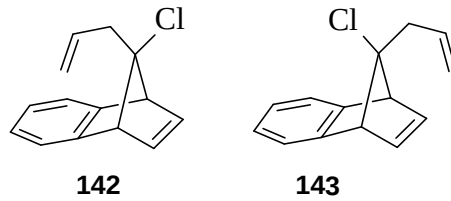


133-134 bileşikleri saf olarak izole edildikten sonra Bileşik **133** için yapılan X-Işını analizi ile onun kesin konfigürasyonunu belirlendi ve **134**'un yapısının

kesinleştirilmesine büyük katkı sağladı. Daha sonra **133-134** bileşikleri $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ ortamında hidroliz yapıldı.

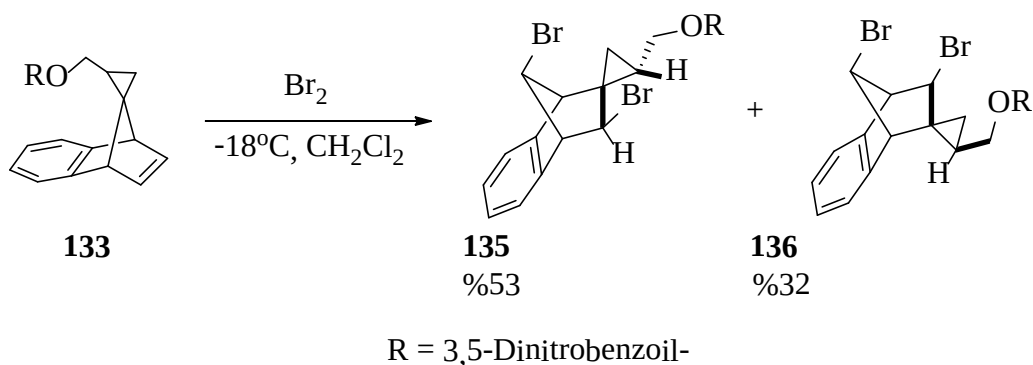


140-141 deki bileşikler Siklopropil metanol yapısı içeren sistemler olduğu için SOCl_2 ile düzenlenme tepkimeleri verirler (Menzek 2000; Menzek and Gökmen 2003, Menzek and Karakaya 2004) Siklopropil metanol türevi içeren yapılarda yapmış oldukları çalışmada siklopropil iskeletinde bir düzenlenmenin yanında bir de yer değiştirme tepkimesinin de gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu çalışmadan yola çıkarak yaptığımız çalışmalar sonucu bizim yapımızdaki siklopropil'in sadece iskelet düzenlenmesinin gerçekleştiği gözlenmiştir. **150-151** bileşiği oda sıcaklığında CH_2Cl_2 içinde SOCl_2 ile tepkimeye konuldu. Tepkime sonucunda oluşan ürünün NMR ve NOE analizlerine göre siklopropil metanol grubundan başlayan bir düzenlenme sonucunda siklopropan halkasının açılıp homoallilik bir sistem içeren **142 ve 143** bileşiklerinin oluştuğu gözlemlendi.



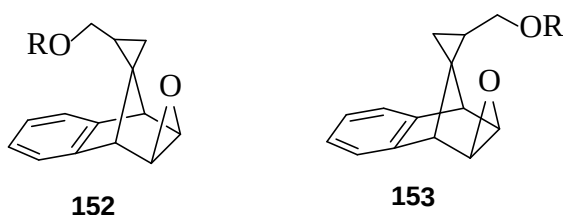
142 ve 143 bileşiklerinin oluşum mekanizması (March 1992; Menzek 2000; Menzek and Gökmen 2003) referanslardan yola çıkarak bir iyon çifti üzerinden yürüdüğü gözlenmiştir. Oluşum mekanizması sayfa 38'deki iyon çifti üzerinden yürüdüğü belirtilmiştir.

Bileşik **133**'ün düşük sıcaklıkta moleküler brom ile tepkimesi yapıldı. Tepkime sonucu bir ürün karışımının oluştuğu gözlemlendi. Bu ürün karışımına kolon kromatografi yapıldı ve bu işlem sonucu iki ürün saf olarak izole edildi (**135** ve **136**). Bileşik **135**'in yapısı X-ray analizi sonucu **136**'nın yapısı da NMR ile belirlenmiştir.

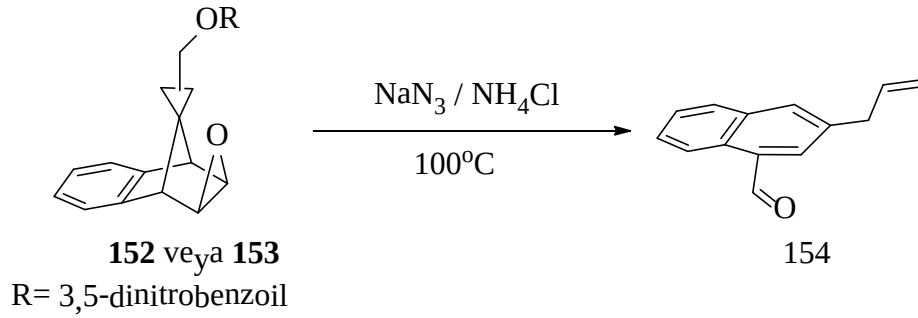


Bu yapılarıdaki bromun bağlı olduğu karbona bağlı protonlar birer W veya M etkileşmesi vermesi gerekir (Wiberg and Ashe 1968; Barkhash 1984; Balcı *et al.* 1985; Daştan *et al.* 1994; Menzek 2000). Bu referanslardan yola çıkarak bileşik **135** ve **136**'nın oluşum mekanizması sayfa 32'de belirtilmiştir.

Benzin katılma ürünleri **134** ve **133**'ün *meta*-kloroperbenzoik asit (*m*-CPBA) ile epoksidasyon tepkimesi yapıldı ve tepkime sonunda benzonorbornadien epoksit türevi bileşikler **152** ve **153**'ün tek ürün olarak sentezlendiği belirlendi. Benzonorbornen ve norbornadien yapılarındaki izole çift bağın piramitleşmesinden dolayı bu bağlar *exo* yüzeylerinden seçimli olarak tepkimeye girerler (Borden 1989; Menzek 1991). Eğer çift bağın *exo* yüzeyi sterik açıdan uygun değilse bu çift bağlar *endo* yüzeylerinden tepkime verirler (Menzek *et al.* 1997). Bileşik **133** ve **134**'ün epoksidasyon ürünleri *exo* olarak oluştu.



Epoksit **152** ve **153**'ün sodyum azid (NaN_3) ile tepkimesi yapıldı. Her iki tepkime sonunda **154** numaralı düzenlenme ürününün oluştuğu gözlemlendi. Bu tepkimelerde **154**'ün oluşumu ilginç bulundu.



Bileşik **154**'ün oluşumu, çıkış ürünlerine bakıldığında oldukça ilginç olduğu değerlendirildi. Başlangıçta ortamdaki NH_4Cl bir proton kaynağı olarak epoksit oksijenini protonladığında, benzen halkasının anşimerik desteği ile nonklasik bir karbokasyon meydana gelebilir. Bu durumdan sonra, ortamdaki azetür iyonu pozitif merkezlere atak yapar. Azid grubunun da bağlanması sonucu Wagner-Meerwein düzenlenme ürünü meydana gelebilir.

Bileşik **154** tepkime ortamında meydana gelmiş bir üründür. Eğer aksi olsaydı ekstaksiyon ve süzme işlemleri yapılmadan önce kaydedilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda siklopropana ait sinyaller gözlenirdi. Bu demek oluyor ki tepkime devam ederken siklopropan halkası açılmakta ve bütün düzenlenme tepkime sırasında peş peşe meydana gelmektedir. Bileşik **154**'ün oluşumuna ilişkin tepkime mekanizması bildiğimiz kadarıyla yeni bir mekanizmadır. Ürünün yapısına bakılacak olursa oksidasyonun, eliminasyonun ve düzenlenmenin aynı anda olduğu birbirini takip eden bir mekanizma ortaya çıkar. Bileşik **154**'ün oluşum mekanizması sayfa 42'de belirtilmiştir.

KAYNAKLAR

- Adam, W., De Lucchi, O., Erden, İ., **1980**. Bicyclic azoalkanes via urazoles derived from cycloaddition of N-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione with strained bicycloalkenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4806
- Adam, W., Dörr, M., Kron, J., Rosenthal, R.J., 1987. On the question of 1,4-diradical intermediates in the di- π -methane rearrangement of benzobicyclo[3.2.1]octadienes: azoalkanes as mechanistic probes, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 7074.
- Antczak, K., Kingston, J.F., Fallis, A.G., **1985**. Stereoselective total syntheses of ($\pm$)-sinularene and ($\pm$)-5-epi-sinularene: a general intramolecular Diels-Alder approach to tricyclic sesquiterpenes. *Can. J. Chem.*, 63, 993-995
- Antczak, K., Kingston, J.F., Fallis, A.G., **1987**. A general intramolecular Diels-Alder approach to tricyclic sesquiterpenes. Stereoselective total syntheses of ($\pm$)-sinularene and ($\pm$)-5-epi-sinularene, *Can. J. Chem.*, 65, 114-123.
- Balci, M., Çakmak, O., Harmandar, M. A., **1985**. New and convenient synthesis of substituted benzobarrelenes, *Tetrahedron Lett.*, 26, 5469.
- Balci, M., Harmandar, M., **1988**. The bromination of 3-bromo-6,7-benzobicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene and characterization of the products. *Tetrahedron*, 44, 3645-3652.
- Balci, M., Çakmak, O., Hokelek, T., **1992**. Highly functionalized benzobarrelene derivatives - bromination of 2-bromo-5,6-benzobicyclo[2.2.2]octa-2,6-diene - high-temperature bromination .3. *J. Org. Chem.*, 57, 6640.
- Barkhash, V.A., **1984**. Nonclassical Carbocations. *Top. Curr. Chem.*, 115-117, 1-265.
- Bartlett, P.D., Giddings, W.P., 1960. Some 2- and 7-derivatives of benzonorbornene. *J. Am. Chem.*, 82, 1240.
- Borden, W.T., **1989**. Pyramidalized alkenes, *Chem. Rev.*, 89, 1095-1109.
- Dastan, A., Balci, M., Hokelek, T., Ulku, D., Buyukgungur, O., 1994. High-temperature bromination .6. Bromination of benzobarrelene. *Tetrahedron*, 50, 10555.
- Fleming, I., **1976**. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley & Sons, London, pp, 106-109.
- Ghenciulescu, A., Enescu, L., Prasad, H.L., Chiraleu, F., Dinulescu, L.G., Avram, M., **1978**. Chemistry of transition-metal organic-compounds 1. Reaction of ethyldiazoacetate with strained alkenes, catalyzed by π -allylpalladiumchloride complexes. *Rev. Roum. Chim.*, 23, 1441.
- Gheorghiu, M.D., Olteano, E., **1987**. Nuclear-Magnetic-Resonance investigations of small rings .3. C-13 NMR-Spectra of benzo-annulated and exo-benzocyclobuta-annulated and endo-benzocyclobuta-annulated derivatives of exo-cyclopropanorbornane. *J. Org. Chem.*, 52, 5118.
- Kaya, A., **2010**. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum.
- March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed. Wiley: New York., **1992**. Pp: 327.
- Menzek, A., **1991**. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum.

- Menzek, A., Saracoglu, N., Dastan, A., Balci, M., Abbasoglu, R., **1997**. Bromination of benzhomobarrelene derivatives. 10. High temperature bromination. *Tetrahedron*, 53, (42), 14451-1446.
- Menzek, A., **2000**. Sequential rearrangements and unusual isomerization with (KO^tBu)-Bu^t: Synthesis of anti-12-vinyltricyclo [6.3.1.0(2,7)]-dodeca-2,4,6,9-tetraene and its derivatives. *Tetrahedron*, 56, 8505-8512.
- Menzek, A., Gökmen, M., **2002**. Synthesis and rearrangement reactions of dihydrobenzhomobarrelene derivatives: influence of double bond on product distribution. *Journal of Chemical Research(S)*, 475-476.
- Menzek, A., Gökmen, M., **2003**. Sequential rearrangement reactions of benzhomonorbornadiene derivatives: Synthesis of 7-vinylbenzonorbornadiene. *Helvetica Chimica Acta*, Vol 86.
- Menzek, A., Karakaya, M., **2004**. Cationic rearrangements of an endo-cyclopropyl methanol system incorporated in a benzonorbornadiene system. *Turk J. Chem*, 28, 141-148.
- Nadany, A.E., Mckendrick, J.A., **2007**. Structure dependent rearrangement of the cyclopropylmethylation - isolation of a bicyclo[3.2.0]heptene. *Tetrahedron Lett*, 48, 4071.
- Norman, R.O.C., Coxon, J.M., **1993**. "Principle of Organic Synthesis", 3th. Edn.p. 429.
- Starr, J.T., Koch, G., Carreira, E. M., **2000**. Enantioselective Synthesis of the Cyclopentyl Core of the Axinellamines. *J. Am. Chem. Soc*, 122, 8793.
- Şenol, H., **2011**. Yüksek lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum.
- Tanida, H., **1963**. Substituent effects on anti-7-benzonorbornenyl brosylatesolvolyses. *J. Am. Chem. Soc*, 85, 1703.
- Tanida, H., Tsuji, T., İshitobi, H., **1964**. Bicyclic systems. V. Substituent effects and homobenzylic conjugation in anti-7-benzonorbornenyl p-bromobenzenesulfonatesolvolyses. *J. Am. Chem. Soc*, 86, 4904
- Tanida, H., Tsuji, T., İrie, T., **1966**. Bicyclic systems. XV. Syntheses and nitrous acid deaminations of anti- and syn-7-norbornenylamine. *J. Org. Chem*, 31, 3941.
- Warrener, R.N., Harrison, P.A., **2001**. π -Bond screening in benzonorbornadienes: The role of 7-substituents in governing the facial selectivity for the Diels-Alder reaction of benzonorbornadienes with 3,6-di(2-pyridyl)-s-tetrazine, *Molecules*, 6, 353.
- Wiberg, K. B., Ashe, A. J., **1968**. Solvolysis of bicyclo[2.1.0]pentane-5-methyl and bicyclo[3.1.0]hexane-6-methyl tosylates. *J. Am. Chem. Soc*, 90, 63-74.
- Wilt, J.W., Gutman, G., Ranus, W.J., Jr, Zigman, A.R., **1967**. Studies of benzonorbornene and derivatives. I. Chloro- and bromobenzonorbornenes and related compounds. *J. Org. Chem*, 32, 893.
- Winstein, S., Shatasky, M., Norton, C.J., Woodward, R.B., **1955**. 7-Norbornenyl and 7-norbornyl cations, *J. Am. Chem. Soc*, 77, 4184.
- Winstein, S., Stafford, E.T., **1957**. Syn-7-Norbornenyl toluenesulfonate. *J. Am. Chem. Soc*, 79, 505.

ÖZGEÇMİŞ

1986'da Muş'un Malazgirt ilçesinin Hasanpaşa köyünde doğdu. İlk ve ortaöğrenimini bu ilçede tamamladı lise öğrenimini İstanbulda ki Gültepe lisesinde tamamladı. 2004-2005 yılları arasında Fen Fakültesi Kimya bölümünü kazandı ve 2008-2009 yılları arasında bu fakülteden mezun oldu. Ayrıca 2005-2006 yıllarında ise ziraat fakültesinin gıda mühendisliği programında çiftanadal ile bölüme kayıt yaptırdı ve 2009-2010 yılları arasında bu bölümden mezun oldu. 2010-2011 yılında Fen Fakültesi Kimya bölümü bünyesinde bulunan Organik Kimya dalında yüksek lisansa başladı. Yüksek lisans boyunca Spirosiklopropilmetanol içeren siklopentadienin katılma ürünlerindeki düzenlenme tepkimelerinin İncelenmesi" adlı TÜBİTAK (109T403) araştırma projesinde araştırmacı olarak yer aldı.