

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKOKSİKARBONİLAMİNOBENZOİK ASİT ESTERLERİNİN SENTEZİ

MURAT KARAKUŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Mayıs 2014

Tezin Başlığı : Alkoksikarbonilaminobenzoik Asit Esterlerinin Sentezi

Tezi Hazırlayan : Murat KARAKUŞ

Sınav Tarihi : 16.05.2014

Yukarıda adı geçen tez Jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri:

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet METE

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Őadiye N. ŐENER

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Yetkin GÖK

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet ALPARSLAN
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Alkoksikarbonilaminobenzoik Asit Esterlerinin Sentezi” başlıklı bu tez çalışmasının bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yaralandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Murat KARAKUŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ALKOKSİKARBONİLAMİNOBENZOİK ASİT ESTERLERİNİN SENTEZİ

Murat KARAKUŞ

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

xi+75 sayfa

2014

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet METE

Bu tezde amacımız, çeşitli alkoksikarbonilaminobenzoat esterlerinin sentezlenmesidir ve sadece bu tür bileşiklerin sentezlenmesiyle ilgili deneyler ve sonuçlar sunulmuştur.

Yapılan çalışmada, 4-aminobenzoik asit önce sırasıyla metil, etil, propil ve bütül klorformatla, sonra tiyonil klorürle ve son olarak sırasıyla furfural, sinnamil ve p-anisil alkolle etkileştirildi. Bu tepkimeler hemen hemen pürüzsüz olarak gerçekleşmiş olup, ürünler tatminkar verimlerle elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Karbamat, Açıl Klorür, Esterleşme, Pestisit, Benzoat

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SYNTHESIS OF ALKOXYCARBONYLAMINO BENZOIC ACID ESTERS

Murat KARAKUŞ

İnönü University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

xi+75 pages

2014

Supervisor : Prof. Dr. Ahmet METE

In this thesis our aim is to synthesize various alkoxy carbonylaminobenzoate esters, and just experiments and results about synthesize of that kind of compounds are presented.

In these experiments, 4-aminobenzoic acid firstly with methyl, ethyl, propyl and butyl chloroformate respectively, then with thionyl chloride and finally with furfuryl, cinnamyl and p-anisyl alcohol respectively are reacted. These reactions are taken form approximately smooth and wanted products are prepared with good outputs. The products are obtained with satisfactorily yields.

Keywords : Carbamate, Acyl Chloride, Esterification, Pesticide, Benzoate

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın tez konusu olarak seilmesinde, planlanmasında ve yrtlmesinde bana yn veren, her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoőgörüsünden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Ahmet METE'ye sonsuz saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım boyunca desteği ve birikiminden yararlandığım Arő. Gör. Kamiran SARAÇ'a ve Uzman Bayhan KARABULUT'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ONAY SAYFASI	i
ONUR SÖZÜ	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Karbamatlar.....	1
1.2. Açıl Klorürler	2
1.3. Esterler	2
1.4. Amaç	3
1.5. Kapsam.....	3
1.6. Yöntem.....	3
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Açıl Klorürler	4
2.2. Amitler.....	5
2.3. Karbamik Asit	7
2.4. Karbamatlar	8
2.5. Benzoik Asit	17
2.6. Esterler.....	22
2.7. Benzoat Esterleri	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
3.1. Materyal.....	39
3.2. Yöntem.....	39

4. ARAŞTIRMA BULGULARI	40
4.1. 4-(Alkoksikarbonilamino)benzoik Asitlerin Genel Sentez Yöntemi....	40
4.1.1. 4-(Metoksikarbonilamino)benzoik Asidin Sentezi	40
4.1.2. 4-(Etoksikarbonilamino)benzoik Asidin Sentezi	41
4.1.3. 4-(Propoksikarbonilamino)benzoik Asidin Sentezi	42
4.1.4. 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoik Asidin Sentezi	43
4.2. 4-(Alkoksikarbonilamino)benzoil Klorürlerin Genel Sentez Yöntemi ...	44
4.2.1. 4-(Metoksikarbonilamino)benzoil Klorürün Sentezi	45
4.2.2. 4-(Etoksikarbonilamino)benzoil Klorürün Sentezi	46
4.2.3. 4-(Propoksikarbonilamino)benzoil Klorürün Sentezi	47
4.2.4. 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoil Klorürün Sentezi	48
4.3. 4-(Alkoksikarbonilamino)benzoat Esterlerinin Genel Sentez Yöntemi ..	49
4.3.1. Furfuril 4-(Metoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi.....	49
4.3.2. Sinnamil 4-(Metoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi.....	50
4.3.3. p-Anisil 4-(Metoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi.....	51
4.3.4. Furfuril 4-(Etoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi.....	53
4.3.5. Sinnamil 4-(Etoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi.....	54
4.3.6. p-Anisil 4-(Etoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi.....	55
4.3.7. Furfuril 4-(Propoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi.....	56
4.3.8. Sinnamil 4-(Propoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi.....	57
4.3.9. p-Anisil 4-(Propoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi.....	58
4.3.10. Furfuril 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi.....	59
4.3.11. Sinnamil 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi.....	60
4.3.12. p-Anisil 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi.....	61
5. SONUÇLAR.....	62
6. KAYNAKLAR.....	74
ÖZGEÇMİŞ.....	75

SİMGELER VE KISALTMALAR

CDCl_3	: Döterokloroform (Kloroform- d_1)
cm^{-1}	: Dalga sayısı (IR)
d	: Dublet (spektral)
δ	: Kimyasal kayma değeri (NMR, ppm)
en	: Erime noktası
g.s.	: Geri soğutma
^1H	: Proton (NMR)
IR	: İnfrared
m	: Multiplet (spektral)
MHz	: Megahertz
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
o.s.	: Oda sıcaklığı
q	: Kuartet (spektral)
R	: Alkil
s	: Singlet (spektral)
St	: Saat
t	: Triplet (spektral)
TMS	: Tetrametilsilan

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1.1.a.	4-(Metoksikarbonilamino)benzoik Asidin ¹ H NMR Spektrumu	41
Şekil 4.1.2.a.	4-(Etoksikarbonilamino)benzoik Asidin ¹ H NMR Spektrumu	42
Şekil 4.1.3.a.	4-(Propoksikarbonilamino)benzoik Asidin ¹ H NMR Spektrumu.....	43
Şekil 4.1.4.a.	4-(Bütoksikarbonilamino)benzoik Asidin ¹ H NMR Spektrumu.....	44
Şekil 4.2.1.a.	4-(Metoksikarbonilamino)benzoil Klorürün ¹ H NMR Spektrumu	45
Şekil 4.2.2.a.	4-(Etoksikarbonilamino)benzoil Klorürün ¹ H NMR Spektrumu.....	46
Şekil 4.2.3.a.	4-(Propoksikarbonilamino)benzoil Klorürün ¹ H NMR Spektrumu...	47
Şekil 4.2.4.a.	4-(Bütoksikarbonilamino)benzoil Klorürün ¹ H NMR Spektrumu.....	48
Şekil 4.3.1.a.	Furfuril 4-(Metoksikarbonilamino)benzoatın ¹ H NMR Spektrumu .	50
Şekil 4.3.2.a.	Sinnamil 4-(Metoksikarbonilamino)benzoatın ¹ H NMR Spektrumu	51
Şekil 4.3.3.a.	p-Anisil 4-(Metoksikarbonilamino)benzoatın ¹ H NMR Spektrumu.	52
Şekil 4.3.4.a.	Furfuril 4-(Etoksikarbonilamino)benzoatın ¹ H NMR Spektrumu	53
Şekil 4.3.5.a.	Sinnamil 4-(Etoksikarbonilamino)benzoatın ¹ H NMR Spektrumu ..	54
Şekil 4.3.6.a.	p-Anisil 4-(Etoksikarbonilamino)benzoatın ¹ H NMR Spektrumu....	55
Şekil 4.3.7.a.	Furfuril 4-(Propoksikarbonilamino)benzoatın ¹ H NMR Spektrumu	56
Şekil 4.3.8.a.	Sinnamil 4-(Propoksikarbonilamino)benzoatın ¹ H NMR Spektrumu	57
Şekil 4.3.9.a.	p-Anisil 4-(Propoksikarbonilamino)benzoatın ¹ H NMR Spektrumu	58
Şekil 4.3.10.a.	Furfuril 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoatın ¹ H NMR Spektrumu ..	59
Şekil 4.3.11.a.	Sinnamil 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoatın ¹ H NMR Spektrumu	60
Şekil 4.3.12.a.	p-Anisil 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoatın ¹ H NMR Spektrumu .	61
Şekil 4.1.1.b.	4-(Metoksikarbonilamino)benzoik Asidin FTIR Spektrumu.....	64
Şekil 4.1.2.b.	4-(Etoksikarbonilamino)benzoik Asidin FTIR Spektrumu	64
Şekil 4.1.3.b.	4-(Propoksikarbonilamino)benzoik Asidin FTIR Spektrumu	65
Şekil 4.1.4.b.	4-(Bütoksikarbonilamino)benzoik Asidin FTIR Spektrumu	65
Şekil 4.2.1.b.	4-(Metoksikarbonilamino)benzoil Klorürün FTIR Spektrumu	66
Şekil 4.2.2.b.	4-(Etoksikarbonilamino)benzoil Klorürün FTIR Spektrumu	66
Şekil 4.2.3.b.	4-(Propoksikarbonilamino)benzoil Klorürün FTIR Spektrumu	67
Şekil 4.2.4.b.	4-(Bütoksikarbonilamino)benzoil Klorürün FTIR Spektrumu	67
Şekil 4.3.1.b.	Furfuril 4-(Metoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu.....	68
Şekil 4.3.2.b.	Sinnamil 4-(Metoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu.....	68
Şekil 4.3.3.b.	p-Anisil 4-(Metoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu	69

Şekil 4.3.4.b. Furfuril 4-(Etoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu.....	69
Şekil 4.3.5.b. Sinnamil 4-(Etoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu.....	70
Şekil 4.3.6.b. p-Anisil 4-(Etoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu	70
Şekil 4.3.7.b. Furfuril 4-(Propoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu.....	71
Şekil 4.3.8.b. Sinnamil 4-(Propoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu....	71
Şekil 4.3.9.b. p-Anisil 4-(Propoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu	72
Şekil 4.3.10.b. Furfuril 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu	72
Şekil 4.3.11.b. Sinnamil4-(Bütoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu	73
Şekil 4.3.12.b. p-Anisil 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

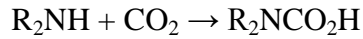
Çizelge 5.1. Alkoksikarbonilaminobenzoik Asitler	62
Çizelge 5.2. Alkoksikarbonilaminobenzoil Klorürler	62
Çizelge 5.3. Alkoksikarbonilaminobenzoat Esterleri.....	63

1. GİRİŞ

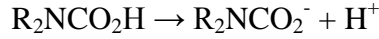
1.1. Karbamatlar

Karbamatlar karbamik asitten (NH₂COOH) türeyen bileşiklerdir. Bir karbamat grubu, karbamat esteri ve karbamik asitler birbirine yapısal olarak benzeyen işlevsel gruplar içerir ve bunlar çoğunlukla kimyasal olarak birbirlerine dönüşebilir. Karbamat esterlerine üretanlar da denir.

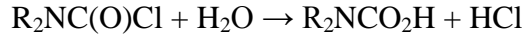
Karbamik asitler aminlerden türer:



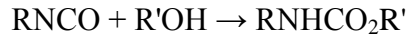
Karbamik asit yaklaşık asetik asidinki kadar asidiktir. Bir protonun iyonlaşması karbamik asidin konjüge bazı olan karbamat anyonunu verir :



Karbamatlar klorformamitlerin hidrolizi yoluyla da meydana gelir :



Karbamatlar Curtius çevrilmesinden de oluşur, burada oluşan izosiyanatlar bir alkolle etkileşir.



Karbamat insektisitleri denen bileşikler asıl olarak karbamat ester grubu içerir. Bu grup bileşikler içinde aldicarb, carbofuran (Furadan), fenoxycarb, carbaryl (Sevin), ethienocarb, ve fenobucarb bulunur. Bu insektisitler böcekleri, asetilkolinesteraz enzimini tersinir olarak inaktive ederek öldürür.

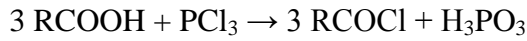
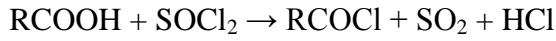
Böcek kovucu icaridin bir süstitüe karbamattır.

Ayrıca, kimyasal yapısı doğal alkaloid physostigmine ile ilgili olan, örnek olarak kolinesteraz inhibitörleri neostigmine ve rivastigmine gibi bazı karbamatlar insan tedavisinde kullanılır. Diğer örnekler meprobamate ve carisoprodol, felbamate ve tybamate gibi türevleridir ki bunlar bir sınıf anksiyolitik ve kas gevşetici ilaçlardır ve geniş ölçüde kullanılır.

1.2. Açıl Klorürler

Organik kimyada bir açıl klorür (veya asit klorürü) CO-Cl işlevsel grubunu içeren bir organik bileşiktir. Formülleri genellikle RCOCl olarak yazılır, burada R karbonlu bir zincirdir. Genellikle karboksili asitlerin reaktif türevleri olarak göz önüne alınırlar. Açıl klorürler, açıl halojenürler içinde en önemli olanlarıdır.

Laboratuvarında açıl klorürler genellikle alkil klorürlerin elde edildiği şekilde, karşılık gelen hidroksi sübstitüentin klorürle yer değiştirmesiyle hazırlanır. Bu nedenle karboksilik asitler tıyonil klorür (SOCl₂), fosfor triklorür (PCl₃) veya fosfor pentaklorür (PCl₅) ile etkileştirilir:

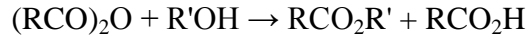
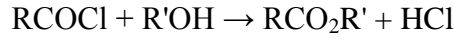


Açıl klorürler, asit anhidritleri, esterler ve amitler gibi karboksilik asit türevlerinin hazırlanmasında kullanılabilir. Bunun için bir asit klorürü sırasıyla bir karboksilik asit tuzuyla, bir alkolle veya bir aminle etkileştirilir. Karboksilik asitlerin alkoller veya aminlerle etkileşmesiyle esterler veya amitlerin elde edilmesinde tepkimeler tersinirdir ve verimler de genellikle düşüktür. Buna karşılık esterlerin ve amitlerin açıl klorürler yoluyla hazırlanmasında tepkimeler tersinir değildir ve hızlıdır, verimler de yüksektir. Önce karboksilik asitten açıl klorür oluşur sonra alkol veya aminle etkileşir. Bu iki basamaklı yol karboksilik asitle olan tek basamaklı yola tercih edilir.

1.3. Esterler

Esterler bir karboksilik asidin alkol veya fenol gibi hidroksil grubu içeren bir bileşikle etkileşmesinden türeyen bileşiklerdir. Esterler genellikle bir anorganik asit veya organik asitten, bir -OH (hidroksil) grubunun bir -O-alkil (alkoksi) grubuyla yer değiştirmesiyle türer. Bir asit ve bir alkolün kondansasyonundan oluşan en temel esterler karboksilik asitler ve alkollerden oluşanlardır.

Alkollerin açıl klorürler ve asit anhidritleriyle etkileşmesi esterleri verir :



Bu tepkimeler tersinir değildir ve uygulaması kolaydır. Açıl klorürler ve asit anhidritleri su ile de etkileştiğinden susuz şartlarda çalışılmalıdır. Amitleri vermek üzere aminlerin benzer şekilde açillenmesi daha az hassastır, çünkü aminler daha güçlü nükleofiller olduklarından daha hızlı tepkimeye girer.

1.4. Amaç

Karbamik asit türevleri bitki korunmasında geniş ölçüde kullanılmaktadır. N-Alkilkarbamik asit aril esterleri insektisit olarak kullanılırken, N-arilkarbamik asitlerin alkil esterleri kuvvetli herbisit etki gösteren bileşiklerdir. Bazı karbamik asit türevlerinin ise fungusit etkinliği vardır. Yabancı otları yok etmek için kullanılan herbisitlerin önemi gittikçe artmaktadır. Fizyolojik etkiye sahip bu bileşiklerin kimyasal yapısında oluşturulan değişikliklerle, öngörülenden çok daha farklı türde ve şiddette fizyolojik etki gözlenebileceği gibi, bu etkiler azalabilecek veya tamamen ortadan kalkabilecektir. Bu nedenle karbamat kalıntısı içeren benzoik asit esterlerinin elde edilmesi önem taşımaktadır.

1.5. Kapsam

Bu çalışma kapsamında önce karbamat türevleri elde edilmiş, sonra bu bileşikler açıl klorür üzerinden hedeflenen ester bileşiklerine dönüştürülmüştür.

1.6. Yöntem

4-aminobenzoik asit metil, etil, propil ve bütül klorformatla etkileştirilerek elde edilen karbamat kalıntısı içeren benzoik asitler, tiyonil klorürle açıl klorür yapısına dönüştürüldükten sonra furfuril alkol, sinnamil alkol ve p-anisil alkolle etkileştirilerek ester bileşikleri elde edilmiştir. Ürünler elde edilirken organik kimyanın temel teknik ve sentez yöntemlerinden yararlanılmıştır. Elde edilen ürünler NMR ve IR spektroskopisi teknikleriyle karakterize edilmiş, ayrıca erime noktaları da belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Açıl Klorürler [1]

Açıl grubu bir karboksilik asitteki karboksil grubundan hidroksil grubunun çıkarılmasıyla kalan kısımdır. Sözcük, 'asit radikali' anlamından türetilmiştir, 'açıl' Türkçe'ye Fransızca 'acyle' den girmiş, 'açıl' ise İtalyanca 'acile'den.

Bir açıl grubunun eklenmesine açılleme denir. Açıl halojenürler Friedel-Crafts açıllemesinde kullanılarak aromatik bileşiklere bir açıl grubu eklemek için kullanılabilir. Açıl klorürler, asit anhidritleri, esterler ve amitler gibi karboksilik asit türevlerinin hazırlanmasında kullanılabilir. Bunun için bir asit klorürü sırasıyla bir karboksilik asit tuzuyla, bir alkolle veya bir aminle etkileştirilir.

Karboksilik asitlerin alkoller veya aminlerle etkileşmesiyle esterler veya amitlerin elde edilmesinde tepkimeler tersinirdir ve verimler de genellikle düşüktür. Buna karşılık esterlerin ve amitlerin açıl klorürler yoluyla hazırlanmasında tepkimeler tersinir değildir ve hızlıdır, verimler de yüksektir. Önce karboksilik asitten açıl klorür oluşur sonra alkol veya aminle etkileşir. Bu iki basamaklı yol karboksilik asitle olan tek basamaklı yola tercih edilir.

Açıl klorürler ve asit anhidritleri su ile de etkileştiğinden susuz şartlarda çalışılmalıdır. Amitleri vermek üzere aminlerin benzer şekilde açılmesi daha az hassastır, çünkü aminler daha güçlü nükleofiller olduklarından daha hızlı tepkimeye girer.

Tehlikeler

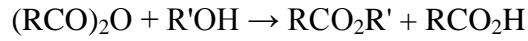
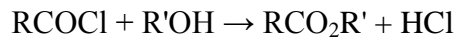
Açıl klorürler çok etkin bileşikler olduğundan kullanırken dikkatli olunmalıdır. Buharları gözdeki suyla etkileşerek hidroklorik asit ve organik asitler oluşturduğundan göz yaşartıcıdır ve gözleri tahriş ederler. Açıl klorür buharları solunduğunda da benzer problemler oluşur.

Nükleofilik Tepkimeler

Açıl klorürler, asit anhidritleri, esterler ve amitler gibi karboksilik asit türevlerinin hazırlanmasında kullanılabilir. Bunun için bir asit klorürü sırasıyla bir

karboksilik asit tuzuyla, bir alkolle veya bir aminle etkileştirilir. Karboksilik asitlerin alkoller veya aminlerle etkileşmesiyle esterler veya amitlerin elde edilmesinde tepkimeler tersinirdir ve verimler de genellikle düşüktür. Buna karşılık esterlerin ve amitlerin açıl klorürler yoluyla hazırlanmasında tepkimeler tersinir değildir ve hızlıdır, verimler de yüksektir. Önce karboksilik asitten açıl klorür oluşur sonra alkol veya aminle etkileşir. Bu iki basamaklı yol karboksilik asitle olan tek basamaklı yola tercih edilir.

Alkollerin açıl klorürler ve asit anhidritleriyle etkileşmesi esterleri verir :



Bu tepkimeler tersinir değildir ve uygulaması kolaydır. Açıl klorürler ve asit anhidritleri su ile de etkileştiğinden susuz şartlarda çalışılmalıdır. Amitleri vermek üzere aminlerin benzer şekilde açillenmesi daha az hassastır, çünkü aminler daha güçlü nükleofiller olduklarından daha hızlı tepkimeye girer.

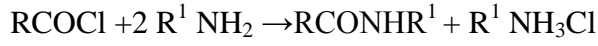
2.2. Amitler [2]

Amit, bir amin türevidir, azota bağlı gruplardan biri bir açıl grubudur. Amitler karbonil işlevsel gruplarının en kararlısıdır, ancak hem kaynayan alkalide, hem de kuvvetli asidik şartlarda hidrolizlenebilir. Halkalı amidlere laktam denir.

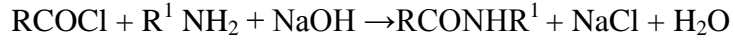
Amonyakın ve Aminlerin Açillenmesi



Bu sentez amitlerin hazırlanması için iyi yöntemdir, verim:%80-90. Açıl klorürler asitlerden kolayca hazırlanabilir.



Amin değerli değilse bu durumun bir önemi yoktur, fakat suda çözünmeyen veya fazla etkin olmayan açıl klorürler aminlerle sulu bazda çalkalanarak tepkimeye sokulur ve bu yolla HCl tutulur :



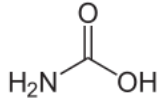
Değerli bir amini amitleştirmede tamamen kullanmanın bir yolu, açıl klorürü aminin bir tersiyer aminle (HCl tutucu) olan karışımına katmaktır, tersiyer amin olarak en çok trietilamin ve piridin kullanılır.

Açıl klorür ve aminin sulu bazda etkileşerek amit oluşturması Schotten-Baumann tepkimesi olarak bilinir. Tepkime çok hızlıdır ve amin ve asitlerin (asit klorürleri üzerinden) tanınmasında türev hazırlamak için yararlıdır. Asit klorürünün aminle etkileşmesi, aside hidrolizinden daha hızlı yürüdüğü için tepkime ürünü bir amittir. Fakat yine de hidroliz olur oluşan amidin asitten ayrılmasını güçleştirir. Asit klorürü suda çözünmüyorsa (benzoil klorür gibi) tepkime pürüzsüz yürür, fakat bu durumda tepkime asit klorürü moleküllerinin yüzeyinde olacaktır ve bu yüzeyin oluşan amit veya asitle kaplanması tepkimenin yavaşlamasına yol açar. Onun için Schotten-Baumann tepkimesi, asit klorürü ve amin cam kapaklı bir şişede kuvvetle çalkalanarak yapılır.

Açıl klorürler ve aminler arasındaki tepkime, özellikle sulu amonyakla çok eksotermiktir. Onun için çoğunlukla 0°C'de yürütülür ve tepkime hızı, ortam soğutularak azaltıldığından en yüksek verimin elde edilmesi için tepkimenin tamamlanması beklenmelidir. Tepkime, eksotermik olduğundan dolayı benzen, kloroform, karbon tetraklorür veya eter gibi bir çözücüde de yürütülür.

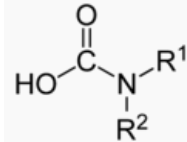
Schotten-Baumann tepkimesi için aminin çözeltisi, asit klorürüne damla damla katılır veya daha çok asit klorürü aminin çözeltisine katılır, bu ikinci yolda sekonder ve tersiyer amitlerin oluşması önlenir; amin veya asit klorürünün sulu NaOH'teki çözeltileri hazırlanır ve amin, asit klorürü ve NaOH çoğunlukla eşdeğer miktarda alınır. Benzoillenmiş aminoasitleri daha iyi elde etmek için 1 eşdeğer asit ve 1 eşdeğer benzoil klorür, 2 eşdeğer NaOH çözeltisinde tepkimeye sokulur. [3]

2.3. Karbamik Asit [4]

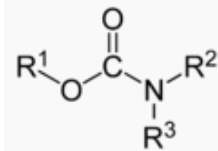


karbamik asit

Karbamik asit normal durumda kararsız bir bileşiktir. Teknik olarak en basit aminoasittir, ancak karboksil-azot bağının doğası nedeniyle kararsızdır, bu nedenle en basit aminoasit karbamik asit değil glisindir. Büyük moleküllerin adlandırılmasında önemli olmaktadır. Karbamik asit sentez edilemez ya da herhangi bir deneysel teknikle karakterize edilemez.



karbamik asit grubu

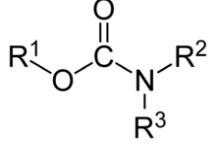


karbamat grubu

Karbamik asitler koruyucu karbamat gruplarının bozunması sırasında açığa çıkan araürünlerdir; Bir ester bağının hidrolizi karbamik asit oluşturur, karbon dioksit açığa çıkmasıyla da koruma tepkimesinin tersi olur ve korunmamış serbest amin meydana gelir.

Karbamat bir karbamik asit esteridir. Metil karbamat karbamik asidin en basit esteridir. Bazıları insektisit olarak kullanılırken bazı esterler de kas gevşetici olarak kullanılır.

2.4. Karbamatlar

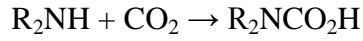


karbamatların kimyasal yapısı

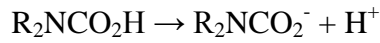
Karbamatlar karbamik asitten(NH_2COOH) türeyen organik bileşiklerdir. Bir karbamat grubu, karbamat esteri ve karbamik asitler yapısal olarak birbiriyle ilgili ve çoğu zaman kimyasal olarak birbirine dönüşebilen işlevsel gruplardır. Karbamat esterlerine üretanlar da denir.

Sentez

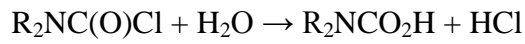
Karbamik asitler aminlerden türer:



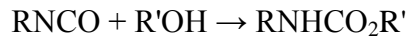
Karbamik asit aşağı yukarı asetik asit kadar asidiktir. Bir protonun iyonlaşması, karbamik asidin konjüge bazı olan karbamat anyonunu verir:



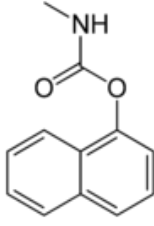
Karbamatlar klorformamitlerin hidrolizi yoluyla da meydana gelir:



Karbamatlar, oluşan izosiyanatların bir alkolle etkileştiği Curtius çevrilmesiyle oluşabilir.



Karbamat İsektisitleri



karbamat insektisidi karbaril

Karbamat insektisitleri işlevsel grup olarak karbamat esteri grubu bulundurur. Bu grup bileşikler içinde aldikarb, karbofuran (Furadan), fenoksikarb, karbaril (Sevin), etienokarb ve fenobukarb vardır. Bu insektisitler böcekleri, asetilkolinesteraz enzimini tersinir olarak etkisizleştirmek suretiyle öldürür.

Böcek kovucu ikaridin bir süstitüe karbamattır.

Tıpta Kullanım

Üretan ya da etil karbamat ABD’de ticari olarak kanser tedavisi ve diğer tıbbi amaçlar için üretilmiştir. Bazen veterinerlikte de kullanılır.

Ayrıca bazı karbamatlar insan tedavisinde de kullanılır.

Kükürt Analogları

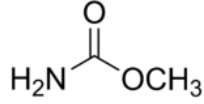
Bir karbamatta iki oksijen atomu vardır, $ROC(=O)NR_2$ ve bunlardan biri ya da her ikisi kükürtle yer değiştirebilir. Oksijenlerden yalnız birinin kükürtle yer değiştirmiş olduğu karbamat analoglarına tiyokarbamatlar denir . Her iki oksijenin de kükürtle yer değiştirmiş olduğu karbamatlara ditiyokarbamatlar denir, $RSC(=S)NR_2$.

Tiyokarbamatın iki farklı yapısal izomerik tipi vardır:

O-tiyokarbamatlar, $ROC(=S)NR_2$, burada karbonil grubu ($C=O$) bir tiyokarbonil grubuyla($C=S$) yer değiştirmiştir.

S-tiyokarbamatlar, $RSC(=O)NR_2$, burada R-O- grubu R-S- grubuyla yer değiştirmiştir. O-Tiyokarbamatlar S-tiyokarbamatlara izomerleşebilir.

Metil Karbamat



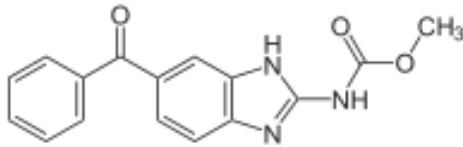
Metil karbamat (metilüretan ya da üretilan da denir), hayali karbamik asidin (NH_2COOH) en basit esteri olan bir organik bileşiktir.

Metil karbamat amonyağın metil klorformat ya da metil karbonatla tepkimesiyle oluşur. Bor triflorür yanında üreyle metanol de etkileştirilebilir. Etil karbamattan nispeten farklı olarak salmonellada mutajeniktir fakat drozofilada mutajenik değildir. Deneysel kanıtlar, rat için karsinojenik olduğunu, farelerde ise karsinojenik olmadığını göstermiştir.

Metil karbamat tekstil endüstrisinde, poliester/pamuk karışımı dokumalarda baskıya dayanıklı apre maddesi olarak uygulanan reğinelerin üretilmesinde kullanılır.

N-Metil karbamatlar geniş ölçüde insektisit olarak kullanılır. [5]

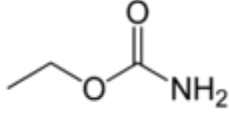
Mebendazol



Metil (5-benzoil-1*H*-benzimidazol-2-il)karbamat

Mebendazol ya da MBZ bir benzimidazol ilacıdır. Solucanlara karşı tedavide kullanılır.

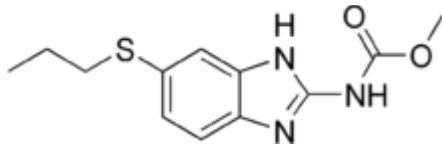
Etil Karbamat



Etil karbamat (üretan da denir) karbamik asidin bir esteridir. Yaygın adına rağmen poliüretanların bir bileşeni değildir.

Etil karbamat, amonyağın etil klorformata etkisiyle ya da üre nitrat ve etil alkolün ısıtılmasıyla elde edilen, beyaz kristal yapılı bir maddedir. Etil karbamat kanser ilacı olarak ve diğer tıbbi amaçlar için kullanılmaktadır. [6]

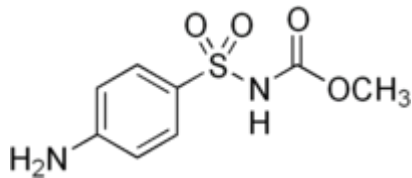
Albendazol



Metil [6-(propiltiyo)-1H-benzimidazol-2-il]karbamat

Diğer adları albenza, eskazol, zentel ve andazol olan albendazol, çeşitli solucanlara karşı ilaç olarak kullanılan, benzimidazol bileşiklerinin bir üyesidir. [7]

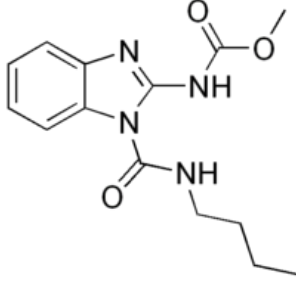
Asulam



N-(4-Aminofenil)sülfonilkarbamik asit metil ester

Asulam Bayer tarafından geliştirilmiş bir herbisittir ve bahçivanlık ve tarımda kullanılır. Eğrelti otlarını ve yabancı otları öldürmekte kullanıldığı gibi antiviral madde olarak da kullanılır. [8]

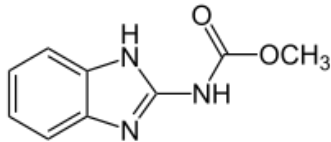
Benomil



Metil [1-[(bütilamino)karbonil]-1H-benzimidazol-2-il]karbamat

Benomil (benlat da denir) bir fungusittir. Mikroorganizmalara ve omurgasız canlılara özellikle yer solucanlarına karşı seçici olarak zehirli olan bir sistemik benzimidazol fungusididir.

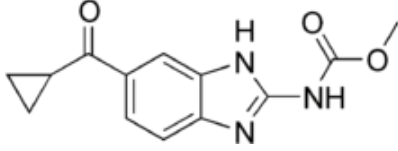
Karbendazim



Metil 1H-benzimidazol-2-ilkarbamat

Karbendazim yaygın olarak kullanılan geniş spektrumlu bir benzimidazol fungusididir.[9]

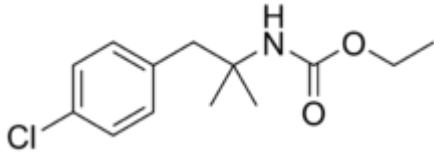
Siklobendazol



Methyl N-[6-(siklopropankarbonil)-1H-benzimidazol-2-il]karbamat

Siklobendazol bir antelmintiktir.

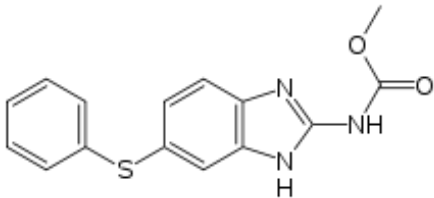
Kloforeks



Ethyl [1-(4-klorfenil)-2-metilpropan-2-il]karbamat

Kloforeks (obereks) amfetamin sınıfından bir iştah kesicidir.

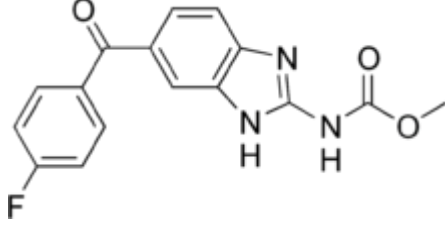
Fenbendazol



Methyl N-(6-fenilsülfanil-1H-benzimidazol-2-il)karbamat

Fenbendazol sindirim sistemi parazitlerine karşı kullanılan, geniş spektrumlu bir benzimidazol antelmintiğidir. [10]

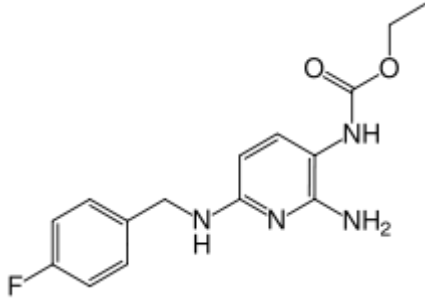
Flubendazol



Methyl N-[6-(4-fluorbenzoyl)-1H-benzimidazol-2-il]karbamat

Flubendazol bir antelmintiktir. Ticari adı flutelmiumdur, veteriner hekimler tarafından iç parazitlere ve kedi ve köpeklerde solucanlara karşı koruyucu olarak kullanılır. Diğer ticari adları flubenol, biovermin ve flumoksaldır.

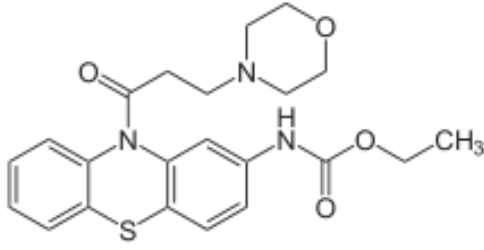
Flupirtin



Ethyl {2-amino-6-[(4-fluorbenzil)amino]piridin-3-il}karbamat

Flupirtin aminopiridin yapısında, merkezi sinir sistemine etki eden nonopioid bir ağrı kesicidir. [11]

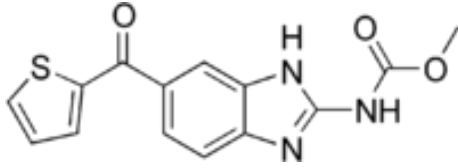
Morisizin



Ethyl [10-(3-morfolin-4-ilpropanoil)-10H-fenotiyazin-2-il]karbamat

Morisizin antiaritmik özellikleri olan bir fenotiyazin türevidir.

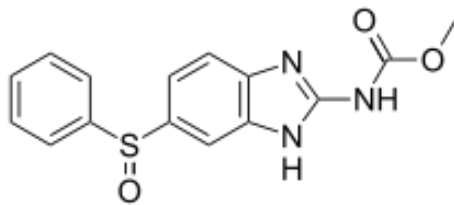
Nokodazol



Metil (5-[2-tiyenilkarbonil]-1H-benzimidazol-2-il]karbamat

Nokodazol bir kanser ilacıdır.

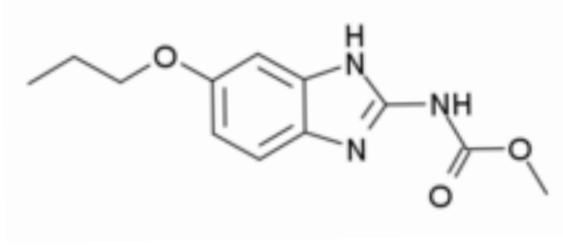
Oksfendazol



Metil N-[6-(benzenülfinil)-1H-1,3-benzodiazol-2-il]karbamat

Oksfendazol fenbendazolün sülfoksit şeklidir, geniş spektrumlu bir benzimidazol antelmintiğidir.

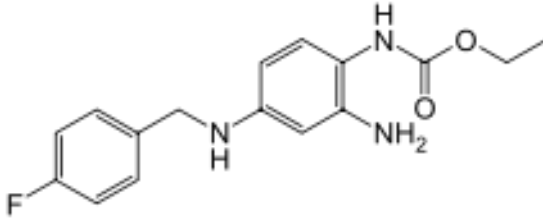
Oksibendazol



Methyl N-(6-propoksi-1H-benzimidazol-2-il)karbamat

Oksibendazol atlarda ve bazı ev hayvanlarında kurt oluşumuna karşı koruyucu olarak kullanılan bir benzimidazol ilacıdır.

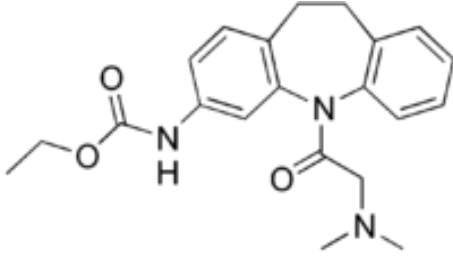
Retigabin



Ethyl N-[2-amino-4-[(4-fluorfenil)metilamino]fenil]karbamat

Retigabin ya da ezogabin, kısmi epilepsilerde mümkün bir tedavi edici olarak araştırılmakta olan bir epilepsi önleyicidir. [12]

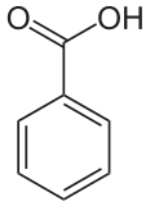
Tirasizin



Etil N-[11-[2-(dimetilamino)asetil]-5,6-dihidrobenzo[b][1]benzazepin-9-il]karbamat

Tirasizin bir antiaritmik maddedir.

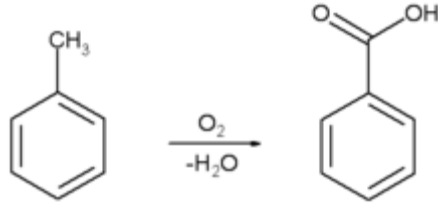
2.5. Benzoik Asit [13]



Benzoik asit renksiz kristal yapılu bir katıdır ve en basit aromatik karboksilik asittir. Adı benzoik asit için uzun süre tek kaynak olarak kullanılan benzoin sakızından türetilmiştir. Tuzları besin korumasında kullanılır ve benzoik asit birçok diğer organik maddenin sentezi için önemli bir çıkış maddesidir.

Endüstriyel Elde Ediliş

Benzoik asit ticari olarak toluenin oksijenle kısmi yükseltgenmesiyle üretilir. Proses kobalt ya da manganez naftenatlarla katalizlenir.



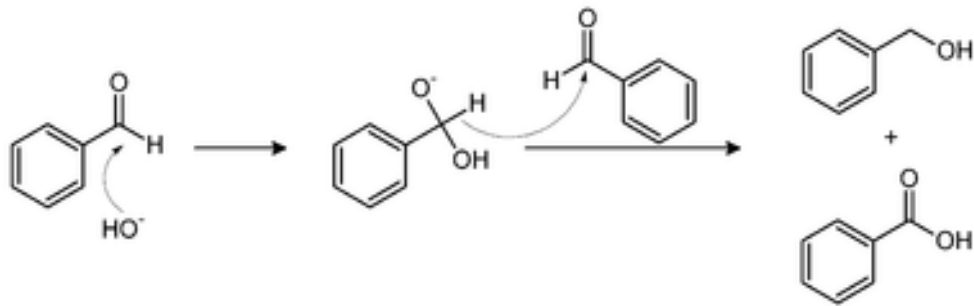
Laboratuvar Sentezi

Hidrolizle

Diğer nitril ya da amitler gibi, benzonitril ve benzamid asidik ya da bazik şartlarda benzoik aside ya da konjüge bazına hidrolizlenebilir.

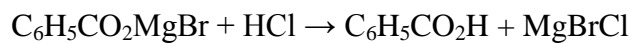
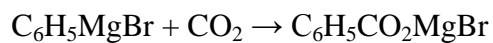
Benzaldehitten

Cannizzaro tepkimesinde, benzaldehidin bazik ortamda disproporsiyonasyonu eşit miktarda benzoat ve benzil alkol oluşur; benzil alkol damıtmayla uzaklaştırılabilir.



Brombenzenden

Brombenzen araürün olarak oluşan fenilmagnezyum bromürün karbonasyonu yoluyla benzoik aside dönüştürülebilir:

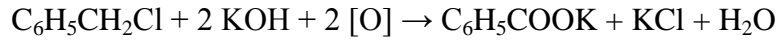


Benzil Alkolden

Benzil alkol potasyum permanganat ya da başka bir yükseltgenle su içinde gerisoğutucu altında ısıtılır. Karışım manganez dioksidi uzaklaştırmak için sıcak olarak süzülür ve sonra benzoik asidin açığa çıkması için soğumaya bırakılır.

Benzil Klorürden

Benzoik asit, bazik KMnO_4 varlığında benzil klorürün yükseltgenmesiyle elde edilebilir.



Eski Elde Ediliş

İlk endüstriyel proseste, demir ya da demir tuzları katalizör olarak kullanılarak , benzotriklorür (triklormetilbenzen) su içinde kalsiyum hidroksitle etkileştirilmiştir. Oluşan kalsiyum benzoat hidroklorik asitle benzoik aside dönüştürülmüştür.

Kullanım

Benzoik asit çok sayıda kimyasal maddenin elde edilmesinde kullanılır; önemli örnekler şunlardır:

Benzoil klorür, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, benzoik asidin tiyonil klorür, fosgen ya da bir fosfor klorürüyle etkileştirilmesiyle elde edilir. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, yapay tatlandırıcı ve böcek kovucu olarak kullanılan benzil benzoat gibi çeşitli benzoik asit türevleri için önemli bir çıkış maddesidir.

Glikol, dietilen glikol ve trietilen glikol esterleri gibi benzoat plastikleştiricileri, metil benzoatın karşılık gelen diolle ester değişmesi yoluyla elde edilir. Başka bir seçenek olarak bu maddeler, benzoil klorürün diolle etkileştirilmesi yoluyla da ele geçer. Bu plastikleştiriciler tereftalik asit esterinden elde edilen türevlerle benzer şekilde kullanılır.

Fenol, C_6H_5OH , $300-400^\circ C$ de yükseltgen dekarboksilasyonla elde edilir. Katalitik miktarda bakır(II) tuzları katılmasıyla gerekli sıcaklık $200^\circ C$ ye düşürülebilir. Fenol, naylon sentezinde çıkış maddesi olan sikloheksanole dönüştürülebilir.

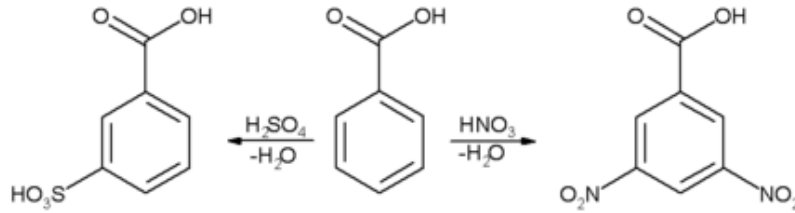
Besin Koruma

Benzoik asit ve tuzları E210, E211, E212, ve E213 gibi numaralarla besin korumasında kullanılır. Benzoik asit küf, maya ve bazı bakterilerin büyümesini engeller.

Tepkimeler

Benzoik asidin tepkimeleri aromatik halkada ya da karboksil grubunda meydana gelebilir:

Aromatik Halka



Karboksil grubunun elektron çekici olması nedeniyle aromatik elektrofilik süstitüsyon tepkimesi başlıca 3-konumunda meydana gelir; yani benzoik asitte meta yönlenme olur.

İkinci süstitüsyon tepkimesi(sağda) daha yavaştır, çünkü ilk nitro grubu deaktive edicidir. Öte yandan, eğer halkaya aktive edici (elektron verici) bir grup(örneğin alkil) girerse, ikinci süstitüsyon tepkimesi ilkinden çok daha kolay meydana gelir ve disüstitüe ürün önemli miktarda oluşmayabilir.

Karboksil Grubu

Karboksilik asitler için söz konusu olan tüm tepkimeler benzoik asit için de mümkündür.

Benzoik asit esterleri alkollerle asit katalizli tepkime ürünleridir.

Benzoik asit amitleri, benzoil klorür gibi etkin asit türevleri kullanarak, ya da DCC ve DMAP gibi peptit sentezinde kullanılan kenetlenme reaktifleri yoluyla çok daha kolay elde edilebilir.

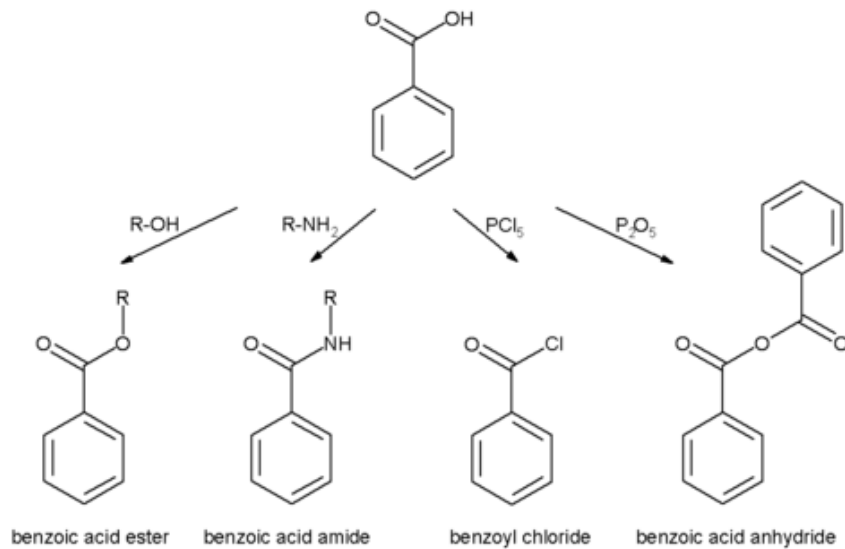
Asetik anhidrit ya da fosfor pentoksitkullanarak dehidrasyon yoluyla daha aktif olan benzoik anhidrit oluşur.

Asit halojenürleri gibi yüksek etkinlikteki asit türevleri, fosfor pentaklorür ya da tiyonil klorür gibi halojenleme araçlarıyla karıştırmak suretiyle kolaylıkla elde edilir.

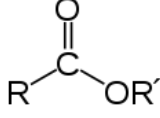
Ortoesterler alkollerin susuz asidik şartlarda benzonitrille tepkimesi yoluyla elde edilebilir.

DIBAL-H, LiAlH_4 ya da sodyum borhidrür kullanarak benzaldehit ve benzil alkole indirgenmesi mümkündür.

Benzoatın benzene bakır katalizli dekarboksilasyonu kinolin içinde ısıtmak suretiyle gerçekleşebilir. Ayrıca gümüş tuzu oluşturma ve ısıtma suretiyle Hunsdiecker dekarboksilasyonu da uygulanabilir.



2.6.Esterler [14]



karboksilik asit esteri, R ve R' bir alkil ya da aril grubunu gösterir

Esterler bir oksoasidin, alkol ya da fenol gibi hidroksilli bir bileşikle tepkimesinden oluşan kimyasal bileşiklerdir. Esterler genellikle en az bir –OH (hidroksil) grubunun bir O-alkil(alkoksi) grubuyla yer değiştirdiği bir anorganik ya da organik asitten , çoğu zaman karboksilik asitler ve alkollerden türer. Yani esterler bir asidin bir alkolle kondansasyonu yoluyla oluşur.

Esterler çok yaygındır. Birçok doğal kaynaklı katı ve sıvı yağ, gliserolün yağ asitleriyle esterleridir. Düşük molekül ağırlıklı esterler hoş koku olarak kullanılır ve uçucu yağlarda ve feromonlarda bulunur. Fosfoesterler DNA moleküllerinin en önemli kısmını oluşturur. Poliesterler, monomerleri ester kalıntılarıyla bağlı önemli plastikler iken, nitrogliserin gibi nitrat esterleri patlayıcı özellikleriyle bilinir.

Adlandırma

Ester adları oluştuğu alkol ve asitten türer, asit organik ya da anorganik bir asit olabilir.

Bir organik ya da anorganik asitten türemiş olduğuna bakmaksızın, halkalı esterlere laktonlar denir.

Uygulamalar ve Bulunuş

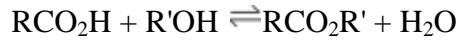
Esterler doğada çok yaygındır ve endüstride geniş ölçüde kullanılır. Doğada genel olarak yağlar, yani gliserol ve yağ asitlerinden türemiş triesterler halindedir. Esterler, elma, armut, muz, ananas ve çilek gibi birçok meyvenin kokusunu verir. Önemli ürünleri polietilen tereftalat, akrilat esterleri ve selüloz asetat olan poliesterler, endüstriyel olarak yılda birkaç milyar kilogram üretilmektedir.

Elde Ediliş

Esterleşme, iki reaktifin (tipik olarak bir alkol ve bir asit) tepkime ürünü olarak bir ester oluşturduğu kimyasal tepkimenin genel adıdır. Esterlere organik kimyada ve biyolojik materyallerde çok raslanır ve çoğu zaman hoş, meyvemsi karakteristik kokuları vardır. Bu yüzden tat ve koku endüstrisinde geniş ölçüde kullanılır. Ester bağları birçok polimerde de bulunur.

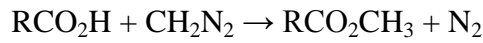
Karboksilik Asitlerin Esterleşmesi

Klasik sentez, bir karboksilik asidin bir alkolle su çekici bir madde varlığında etkileştiği Fischer esterleşmesidir:



Bu tepkime için sülfürik asit tipik bir katalizördür.

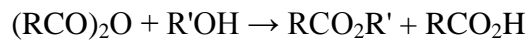
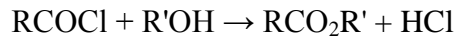
Karboksilik asitler diazometan kullanılarak esterleştirilebilir:



Bu yöntem özel organik sentetik işlemlerde yararlıdır fakat büyük ölçekli uygulamalarda çok pahalı olacağı göz önünde bulundurulmalıdır.

Açıl klorürlerin ve Asit Anhidritlerinin Alkolizi

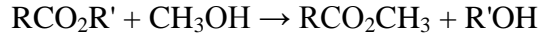
Alkoller açıl klorürler ve asit anhidritleriyle esterleri vermek üzere etkileşir:



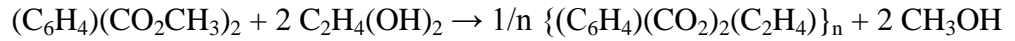
Tepkimeler tersinmezdir. Açıl klorürler ve asit anhidritleri suyla da etkileştiğinden susuz şartlar tercih edilir.

Ester Değişimi

Bir esterin diğerine dönüştüğü ester değişmesi pratikte geniş ölçüde uygulanır:



Hidroliz tepkimesi gibi ester değişimi de asit ve bazlarla katalizlenir. Tepkime trigliseritlerin bozunması için, örneğin yağ asidi esterlerinin ve alkollerin üretiminde geniş ölçüde kullanılır. Poli(etilentereftalat) dimetil tereftalat ve etilen glikolün ester değişmesiyle üretilir:

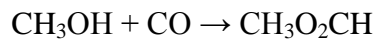


Karbonilleme

Alkenler bir metal karbonil katalizör varlığında hidroesterleşmeye uğrar. Propiyonik asit esterleri ticari olarak bu yöntemle üretilir:

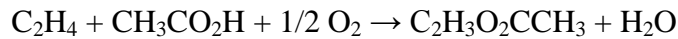


Metanolün karbonillenmesi formik asidin temel ticari kaynağı olan metil formatı verir. Tepkime sodyum metoksitle katalizlenir:



Karboksilik Asitlerin Alkenlere Katılması

Palladyum esaslı katalizörler varlığında etilen, asetik asit ve oksijen vinil asetat vermek üzere etkileşir:



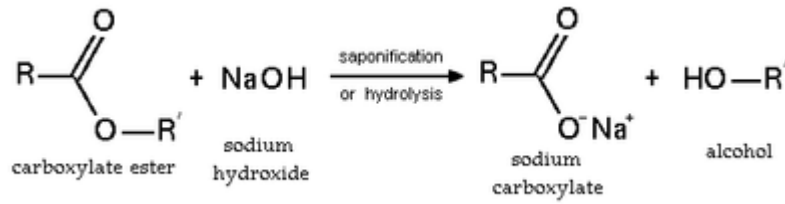
Aynı esteri elde etmek üzere direkt yollar mümkün değildir, çünkü vinil alkol kararsızdır.

Tepkimeler

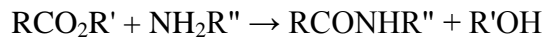
Esterler başlıca iki yerden birinde, karbonil ya da karbonile komşu karbondan tepkime verir. Karbonil zayıf şekilde elektrofiliktir ve güçlü nükleofiller (aminler, alkoksitler, hidrür kaynakları, organolityum bileşikleri vb.) tarafından saldırıya uğrar. Karbonile komşu C-H bağı zayıf şekilde asidiktir fakat kuvvetli bazlarla deprotonasyona uğrar. Bu proses genellikle kondansasyon tepkimelerini başlatanlardan biridir.

Karbonilde Nükleofillerin Katılması

Esterleşme tersinir bir tepkimedir. Esterler asidik ve bazik şartlarda hidrolize uğrar. Asidik şartlar altında tepkime Fischer esterleşme tepkimesinin tersidir. Bazik şartlar altında, alkoksit ayrılan grup iken hidroksit nükleofil olarak etki eder. Bu tepkime sabunlaşma adını alır ve sabun yapımının esasıdır.



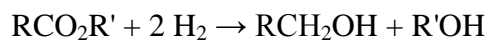
Alkoksit grubu amitleri vermek üzere, amonyak ya da primer ya da sekonder aminler gibi güçlü nükleofillerle de yer değiştirebilir:



Bu tepkime genellikle tersinir değildir. Aminler yerine hidrazinler ve hidroksilamin kullanılabilir.

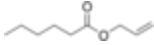
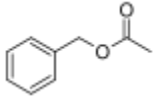
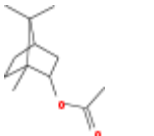
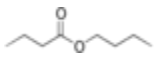
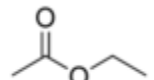
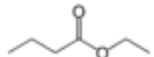
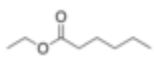
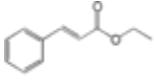

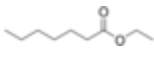
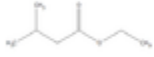
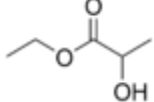

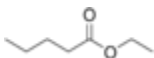
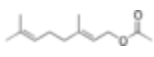

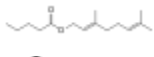
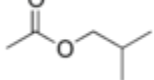
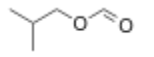
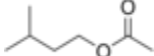
İndirgenme

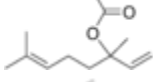

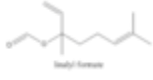
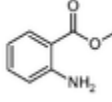
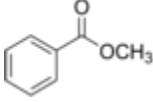
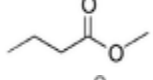
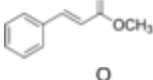
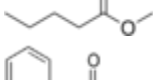
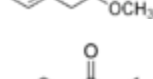
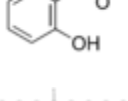
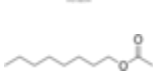

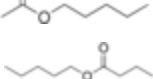
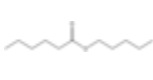
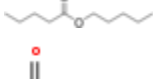
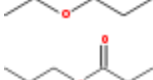
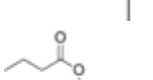



Ketonlar ve aldehitlerle karşılaştırıldığında, esterler indirgenmeye karşı nispeten dayanıklıdır. Yağ asitlerinin esterleri hidrojenlendiğinde yağ alkollerini ele geçer.



Esterlerin Kokuları

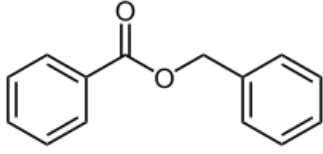
Birçok esterin kendine özgü kokusu vardır, bu nedenle yapay tatlandırıcı ve kokularda kullanılır.

Ester Adı	Yapı	Koku
Allil heksanoat		ananas
Benzil asetat		armut, çilek, yasemin
Bornil asetat		çam ağacı
Bütül bütirat		ananas
Etil asetat		oje çıkarıcı, yapıştırıcı
Etil bütirat		muz, ananas, çilek
Etil heksanoat		ananas, muz
Etil sinamat		tarçın
Etil format		limon, rom, çilek
Etil heptanoat		kayısı, kiraz, üzüm, ahududu
Etil izovalerat		elma
Etil laktat		tereyağı, krema
Etil nonanoat		üzüm
Etil pentanoat		elma
Geranil asetat		sardunya
Geranil bütirat		kiraz
Geranil pentanoat		elma
İzobütül asetat		kiraz, ahududu, çilek
İzobütül format		ahududu
İzoamil asetat		armut, muz

Linalil asetat		lavanta, adaçayı
Linalil bütirat		şeftali
Linalil format		elma, şeftali
Metil antranilat		üzüm, yasemin
Metil benzoat		ylang ylang, feijoa
Metil bütirat (metil bütanoat)		ananas, elma, çilek
Metil sinamat		çilek
Metil pentanoat (metil valerat)		çiçek
Metil fenilasetat		bal
Metil salisilat		kekliküzümü
Nonil kaprilat		portakal
Oktil asetat		portakal
Oktil bütirat		yabani havuç
Amil asetat (pentil asetat)		elma, muz
Pentil bütirat (amil bütirat)		kayısı, armut, ananas
Pentil heksanoat (amil kaproat)		elma, ananas
Pentil pentanoat (amil valerat)		elma
Propil asetat		armut
Propil izobütirat		rom
Terpenil bütirat		kiraz

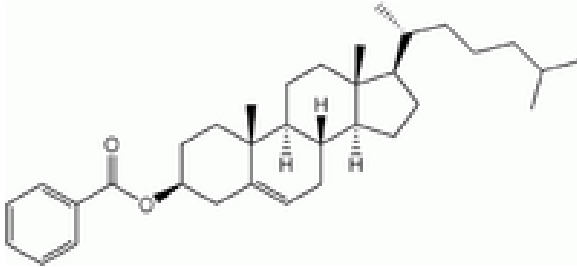
2.7. Benzoat Esterleri

Benzil Benzoat



Benzil benzoat benzil alkol ve benzoik asidin esteridir. Bu kolayca elde edilebilen bileşiğin çeşitli kullanım yerleri vardır. Benzil benzoat maytları öldürmek üzere bir antiparazitik insektisit olarak kullanılabilir. Başka kullanımları şunlardır: yapay tatlandırma besin katkısı, selüloz ve diğer polimerlerde plastikleştirici ve çeşitli kimyasal tepkimelerde çözücü. [15]

Kolesteril Benzoat

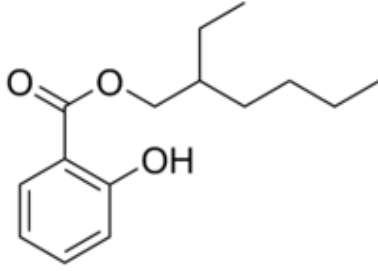


Kolesteril benzoat, 5-kolesten-3-il benzoat da denir, bir organik kimyasal maddedir, kolesterol ve benzoik asidin esteridir. Helezoni yapıda kolesterik likit kristal oluşturan bir likit kristal materyalidir.

Bazı termokromik likit kristallerde kolesteril nonanoat ve kolesteril oleil karbonat ile kullanılabilir.

Bazı saç boyalarında, makyaj malzemelerinde ve bazı diğer kozmetik preparatlarda kullanılır. Likit kristal ekranlar için kullanılan likit kristal bileşeni olarak da kullanılabilir.

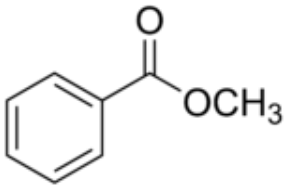
Oktil Salisilat



2-Etilheksil 2-hidroksibenzoat

Oktil salisilat, ya da 2-etilheksil salisilat, ultraviyole ışınları absorplamak üzere güneş kremlerinin ve kozmetiklerin bileşimine giren bir organik bileşiktir. Salisilik asidin 2-etilheksanolle kondansasyonu yoluyla oluşan bir esterdir.

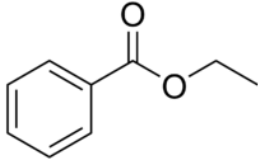
Metil Benzoat



Metil benzoat, hidroklorik asit gibi kuvvetli bir asit varlığında metanol ve benzoik asidin kondansasyonu yoluyla oluşur.

Metil benzoatın feijoa ağacı meyvesininkini kuvvetle andıran hoş bir kokusu vardır ve parfümeride kullanılır. Çözücü olarak ve böcekleri çekmekte kullanılan bir pestisit olarak da kullanılır. Kokain hidroklorür nemli havada metil benzoat vermek üzere hidroliz olur; eğitilmiş köpekler bu uyuşturucuyu metil benzoatın kokusuyla belirler.[16]

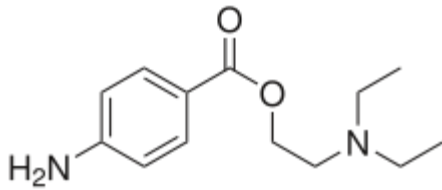
Etil Benzoat



Etil benzoat benzoik asit ve etanolün kondansasyonu yoluyla oluşmuş esterdir.

Birçok uçucu esterde olduğu gibi etil benzoatın da kekliküzümü ve naneye benzer hoş bir kokusu vardır. Bazı yapay meyve tatlandırıcılarının bileşenidir.

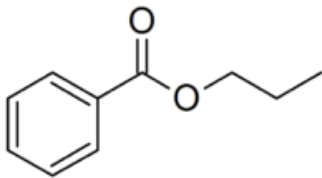
Prokain



2-(Dietilamino)etil 4-aminobenzoat

Prokain aminoester grubu bulunduran bir lokal anestetik ilaçtır. Başlıca penisilin damar içi enjeksiyonundaki acıyı azaltmak için ve dişilikte de kullanılır.

Propil Benzoat

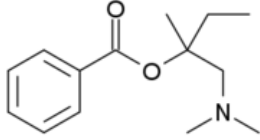


Propil benzoat besin katkısı olarak kullanılan bir organik kimyasal bileşiktir.

Propil benzoatın fındığımsı bir kokusu ve tatlı meyvemsi ya da fındığınkine benzer tadı vardır ve bu yüzden besinlerde sentetik tatlandırıcı olarak kullanılır. Antimikrobiyal özelliklere de sahiptir ve kozmetiklerde koruyucu olarak kullanılır. Tereyağında olduğu gibi kirazda ve yonca saplarında da bulunur.

Propil benzoat metil benzoatın propanolle esterleştirilmesi yoluyla sentez edilebilir.

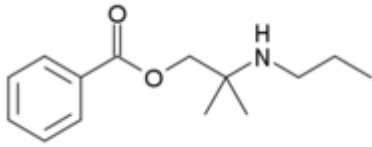
Amilokain



Benzoik asit [1-(dimetilaminometil)-1-metilpropil] ester

Amilokain ilk sentetik lokal anesteziktir. Önceleri çoğunlukla spinal anesteziye kullanılmıştır.

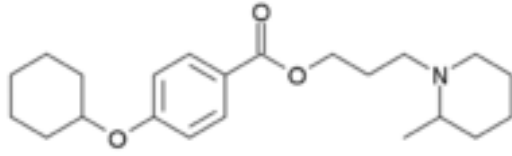
Meprilkain



Benzoik asit (2-metil-2-propilaminopropil) ester

Meprilkain(epirokain) bir lokal anesteziktir.

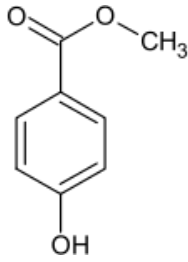
Siklometikain



4-(Sikloheksoksi)benzoik asit 3-(2-metil-1-piperidinil)propil ester

Siklometikain bir lokal anesteziktir.

Metilparaben



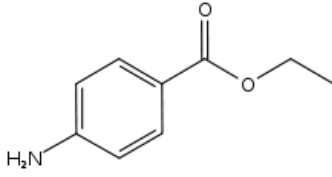
Metil 4-hidroksibenzoat

Parabenlerden biri olan metilparaben bir koruyucudur. p-hidroksibenzoik asidin metil esteridir.

Metilparaben çeşitli kozmetiklerde ve kişisel bakım ürünlerinde sıklıkla kullanılan bir antifungal maddedir. E218 numarasıyla besin korunmasında da kullanılır.

Metilparaben genel olarak drozofila besin ortamında fungusit olarak kullanılır. [17]

Benzokain

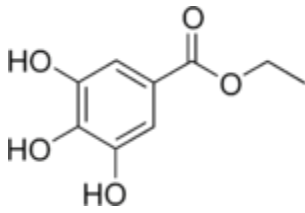


Etil p-aminobenzoat

Benzokain genellikle topikal ağrıları hafifletmekte ya da öksürük pastillerinde kullanılan bir lokal anesteziktir. Birçok anestetik merhemde etkin bileşendir.

Benzokain p-aminobenzoik asidin (PABA) etil esteridir. PABA ve etanolden Fischer esterleşmesi ya da etil p-nitrobenzoatın indirgenmesi yoluyla elde edilebilir.

Etil Gallat

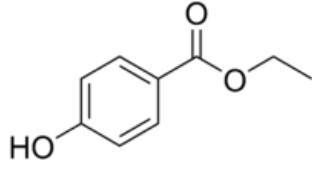


Etil 3,4,5-trihidroksibenzoat

Etil gallat E313 numarasıyla bir besin katkı maddesidir. Gallik asidin etil esteridir. Etil gallat besine antioksidan olarak katılır.

Doğal olarak ceviz gibi çeşitli bitki kaynaklarında bulunursa da etil gallat gallik asit ve etanolden üretilir. [18]

Etilparaben



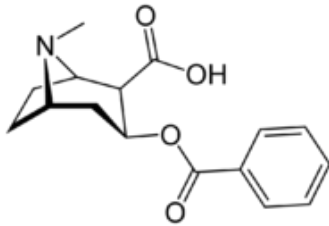
Etil 4-hidroksibenzoat

Etilparaben (etil p-hidroksibenzoat) p-hidroksibenzoik asidin etil esteridir. Parabenler olarak bilinen bileşik sınıfının bir üyesidir.

Antifungal koruyucu olarak kullanılır. E214 numarasıyla bir besin katkı maddesidir.

Sodyum etil p-hidroksibenzoat yani etilparabenin sodyum tuzu E215 numarasıyla aynı şekilde kullanılır.

Benzoilekgonin

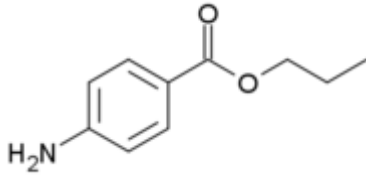


3-Benzoiloksi-8-metil-8-azabisiklo[3.2.1]oktan-4-karboksilik asit

Benzoilekgonin bir topikal analjezik ve metabolittir.

Benzoilekgonin bir reçete ilacı olan esteromda ana farmasötik bileşen olarak kullanılır, topikal çözelti kas ağrısını hafifletmekte kullanılır.

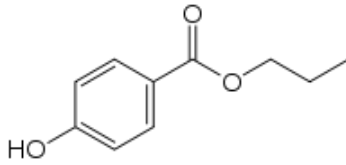
Risokain



4-Aminobenzoik asit propil ester

Risokain (ya da propil 4-aminobenzoat) bir lokal anesteziktir.

Propilparaben

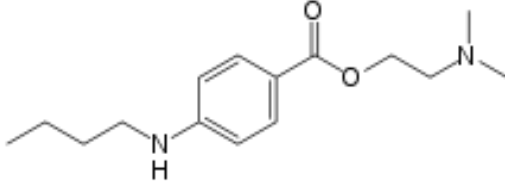


Propyl 4-hidroksibenzoat

p-Hidroksibenzoik asidin propil esteri olan propilparaben, kozmetikler, farmasötikler ve besinlerde kullanım için sentetik olarak üretilirse de birçok bitkide ve bazı böceklerde doğal olarak bulunur. Kremler, losyonlar, şampuanlar ve banyo ürünleri gibi birçok su esaslı kozmetikte tipik olarak bulunan bir koruyucudur. E216 numarasıyla besin katkı maddesidir.

Propilparabenin sodyum tuzu olan sodyum propil p-hidroksibenzoat, antifungal koruma maddesi olarak ve E217 numarasıyla besin katkı maddesi olarak benzer şekilde kullanılır.

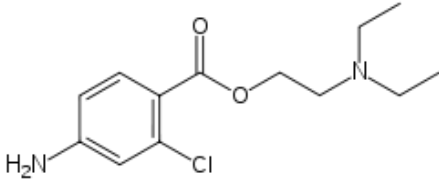
Tetrakain



2-(Dimetilamino)etil 4-(bütilamino)benzoat

Tetrakain (ametokain olarak da bilinir, ticari adı pontokain ve dikaindir) ester grubu içeren güçlü bir lokal anesteziktir. Başlıca oftalmolojide ve antipruritik olarak kullanılır ve spinal anestezide de kullanılmıştır.

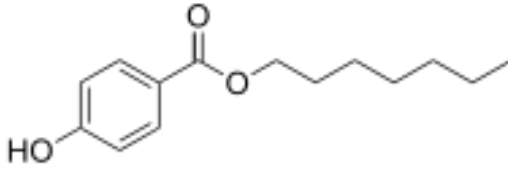
Kloroprokain



2-Dietilaminoetil-4-amino-2-klorbenzoat

Kloroprokain (ticari adı nesakain) cerrahi işlemler ve doğum sancısı sırasında enjeksiyonla verilen bir lokal anesteziktir. Kloroprokain kan damarlarını büzdüğü için kan kaybı azalır; bu etki lidokain gibi diğer lokal anesteziklerin yaptığından zıddıdır. Kloroprokain ester yapılı bir anesteziktir.

Heptilparaben

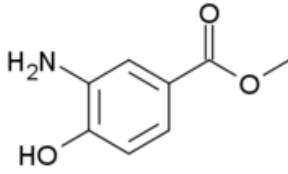


Heptil 4-hidroksibenzoat

Heptilparaben (heptil p-hidroksibenzoat) bir parabendir ve p-hidroksibenzoik asidin heptil esteridir.

E209 numarasıyla besin katkı maddesidir ve koruyucu olarak kullanılır.

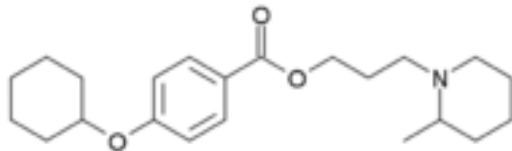
Ortokain



3-Amino-4-hidroksibenzoik asit metil ester

Ortokain bir lokal anesteziktir.

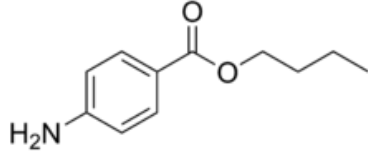
Siklometikain



4-(Sikloheksoksi)benzoik asit 3-(2-metil-1-piperidinil)propil ester

Siklometikain bir lokal anesteziktir.

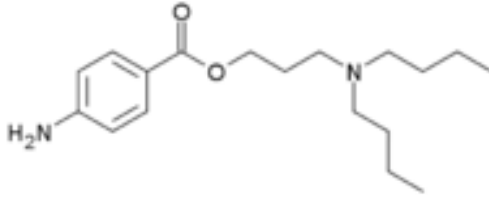
Bütamben



Bütıl 4-aminobenzoat

Bütamben benzokaine benzer bir lokal anesteziktir. 4-aminobenzoik asit ve bütanolün esteridir.

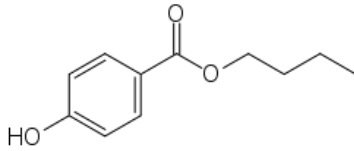
Bütakain



4-Aminobenzoik asit 3-(dibütılamino)propil ester

Bütakain bir lokal anesteziktir.

Bütılparaben



Bütıl 4-hidroksibenzoat

Parabenlerden biri olan bütıl paraben p-hidroksibenzoik asidin esteridir ve kozmetiklerde antifungal koruyucu olarak kullanılır.

Süspansiyon şeklinde birçok ilaçla tedavinin de bileşenidir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Yapılan sentezlerde çıkış maddesi olarak 4-aminobenzoik asit alındı ve sırasıyla metil klorformat, etil klorformat, propil klorformat ve bütül klorformatla etkileştirilerek karşılık gelen karbamat türevleri elde edildi. Karbamat kalıntısı içeren bu benzoik asitler de tiyonil klorürle etkileştirilerek karşılık gelen benzoil klorür türevlerine dönüştürüldü. Sonra her bir benzoil klorür türevi sırasıyla furfuril alkol, sinnamil alkol ve p-anisil alkolle etkileştirilerek hedeflenen karbamat kalıntısı içeren benzoat esterleri elde edildi.

Alkil klorformatlar klorformik asidin alkil esterleridir. ısıtıldıklarında fosgen açığa çıkar, suyla temas ettiklerinde de zehirli, korozif dumanlar oluşur.

Alkil klorformatlar organik sentezde uygun bir nükleofile karbalkoksi grubunun sokulması için kullanılır.

3.2. Yöntem

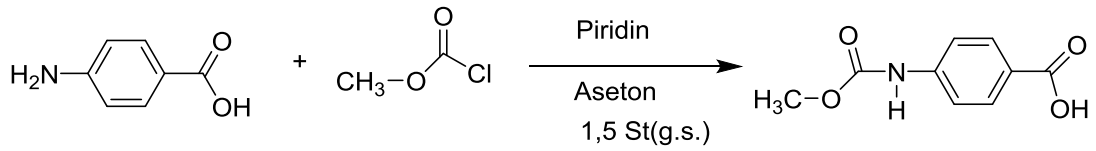
Yapılan sentezlerde literatürde verilmiş olan yöntem kullanıldı.[19] Elde edilen ürünler NMR ve IR spektroskopisi teknikleriyle karakterize edildi ve ayrıca erime noktaları da belirlendi. ¹H NMR spektrumları sıfır noktası referansı olarak TMS kullanılarak 60 MHz Varian EM 360 L NMR spektrometresiyle, IR spektrumları saf örneklerle Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresiyle alındı, erime noktaları da Electrothermal 9100 Erime Noktası Tayin cihazıyla belirlendi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

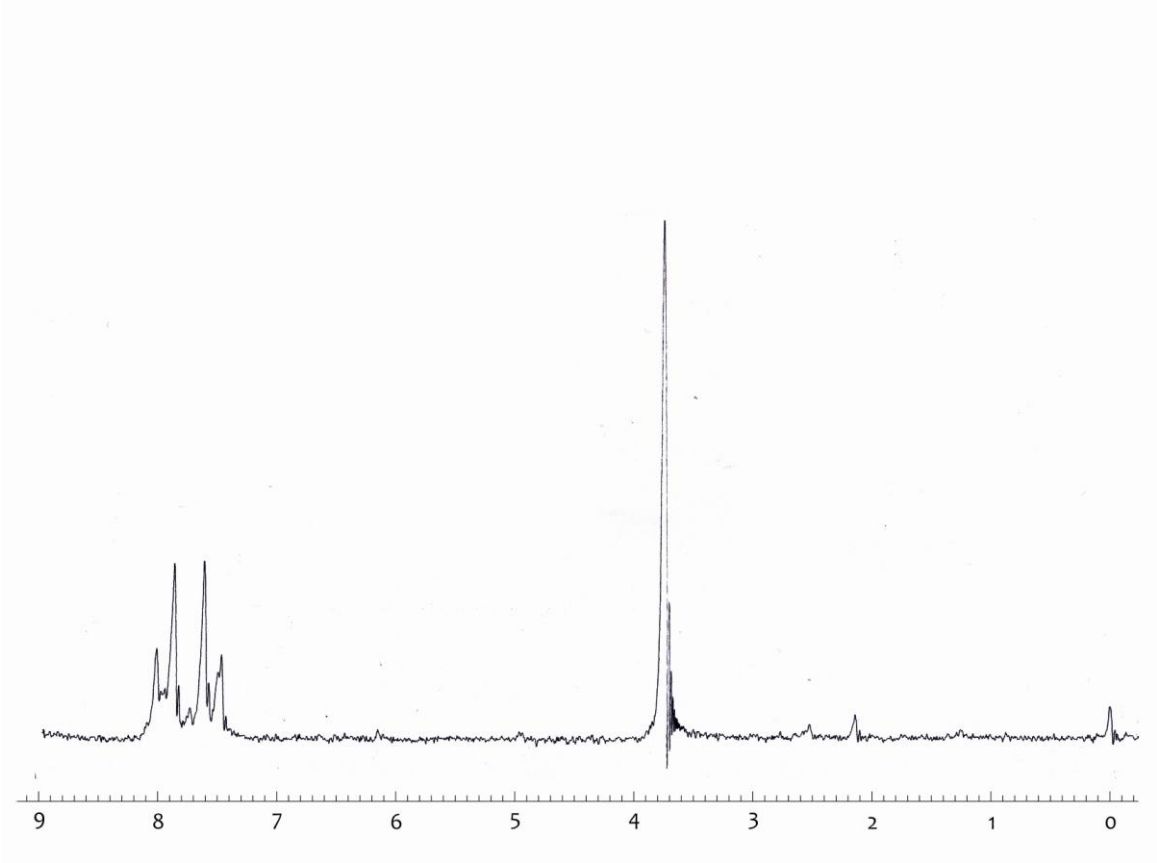
4.1. 4-(Alkoksikarbonilamino)benzoik Asitlerin Genel Sentez Yöntemi

p-Aminobenzoik asit (1,37 g, 10 mmol) ve piridin (0,8 mL, 10 mmol) 10 mL asetondaki çözeltisine alkil klorformat (10 mmol) damla damla katıldı. Karışım geri soğutucu altında 1,5 saat ısıtıldı, kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve 50 mL suyla yıkandı. Ham ürün etanolden kristallendirildi.

4.1.1. 4-(Metoksikarbonilamino)benzoik Asidin Sentezi

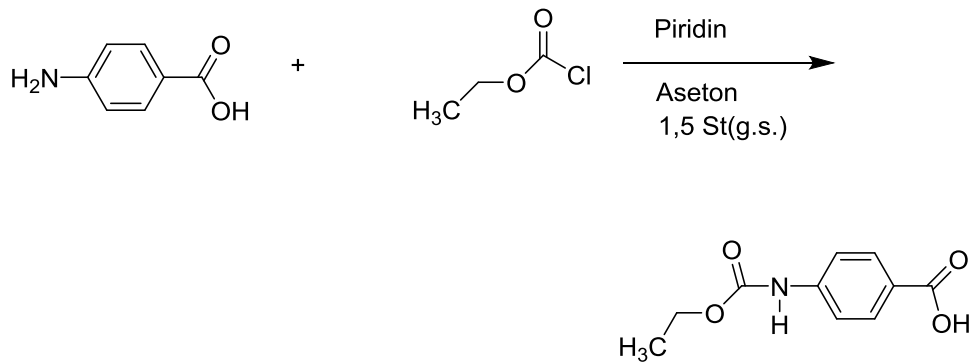


50 mL'lik tek boyunlu bir balon içinde p-aminobenzoik asit (1,37 g, 10 mmol) ve piridin (0,8 mL, 10 mmol) 10 mL asetondaki çözeltisine metil klorformat (0,95 g, 0,8 mL, 10 mmol) damla damla katıldı. Karışım geri soğutucu altında 1,5 saat ısıtıldı, döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı, 50 mL suyla yıkandı ve trompta süzüldü. Ham ürün etanolden kristallendirildi. en: 199°C, verim: 1,85 g (%95). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 3,70 (s, 3H) CH₃; 7,70 (m, 4H) fenil.



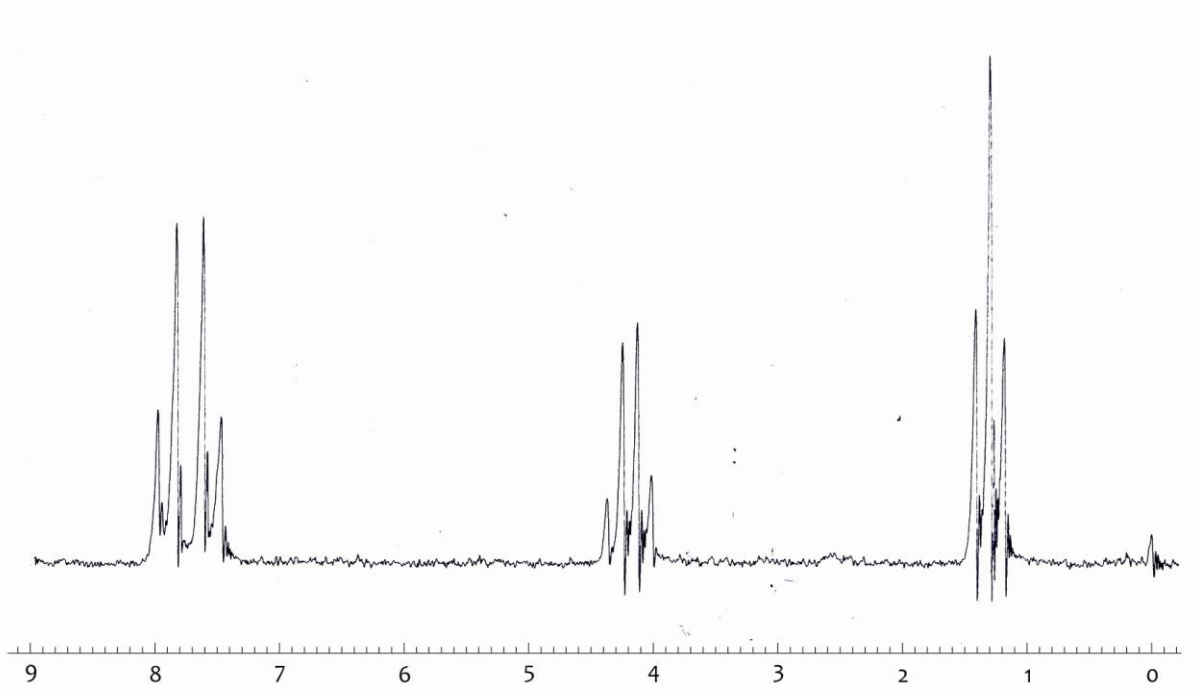
Şekil 4.1.1.a. 4-(Metoksikarbonilamino)benzoik Asidin ^1H NMR Spektrumu

4.1.2. 4-(Etoksikarbonilamino)benzoik Asidin Sentezi



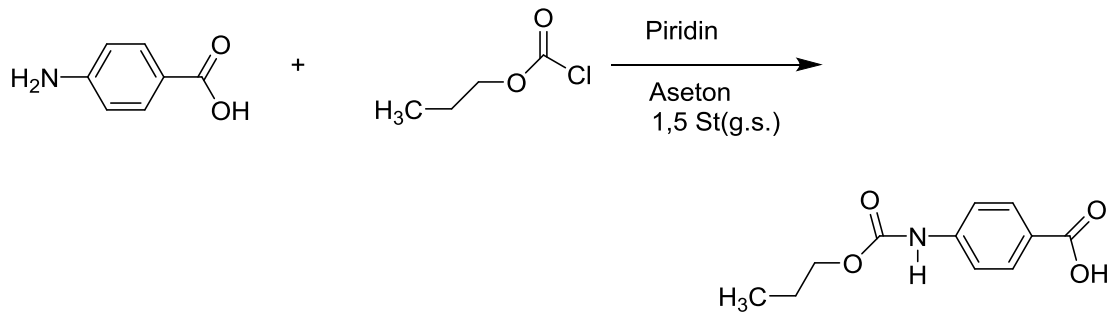
50 mL'lik tek boyunlu bir balon içinde p-aminobenzoik asit (1,37 g, 10 mmol) ve piridin (0,8 mL, 10 mmol) 10 mL asetondeki çözeltisine etil klorformat (1,09 g, 1,0

mL, 10 mmol) damla damla katıldı. Karışım geri soğutucu altında 1,5 saat ısıtıldı, döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı, 50 mL suyla yıkandı ve trompta süzöldü. Ham ürün etanolden kristallendirildi. en: 202°C, verim: 1,94 g (%93). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 1,25 (t, 3H) CH₃CH₂; 4,15 (q, 2H) CH₃CH₂; 7,65 (m, 4H) fenil.

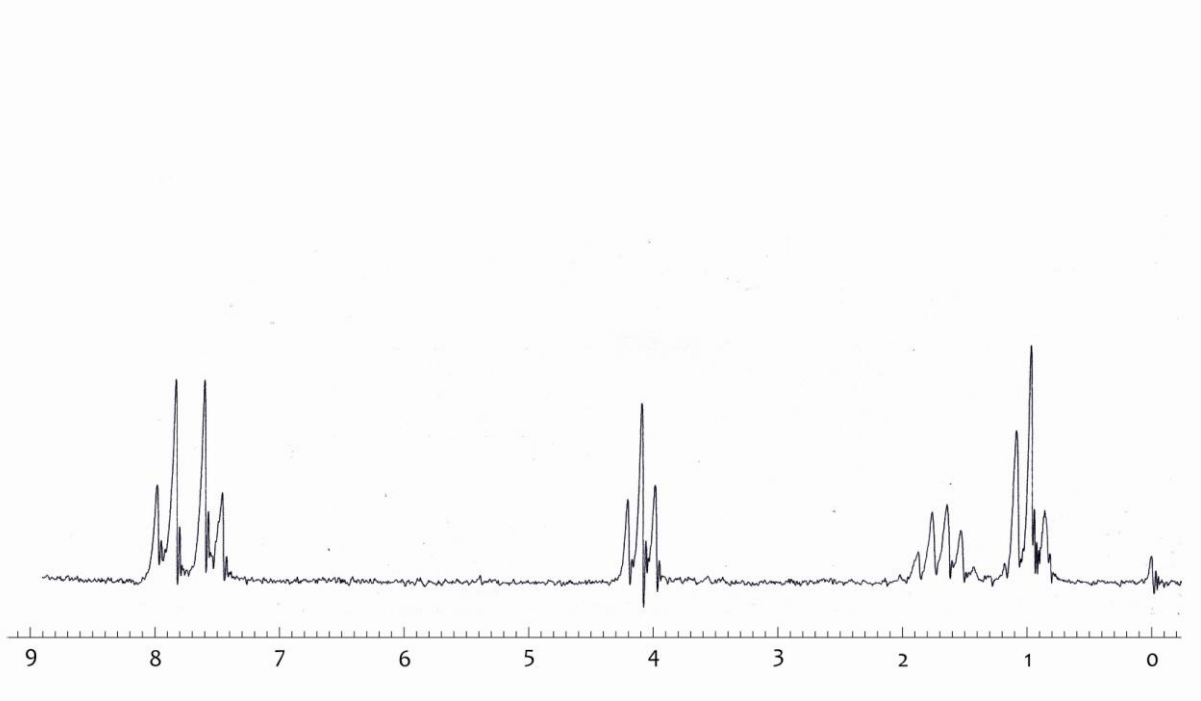


Şekil 4.1.2.a. 4-(Etoksikarbonilamino)benzoik Asidin ¹H NMR Spektrumu

4.1.3. 4-(Propoksikarbonilamino)benzoik Asidin Sentezi

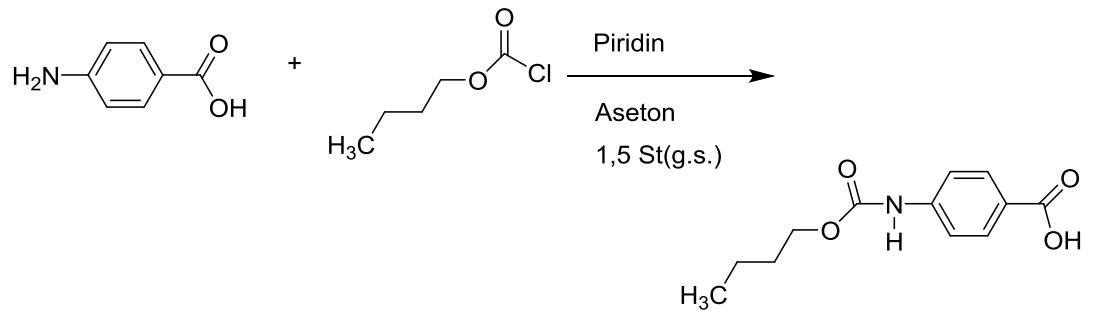


50 mL'lik tek boyunlu bir balon içinde p-aminobenzoik asit (1,37 g, 10 mmol) ve piridin (0,8 mL, 10 mmol) 10 mL asetondaki çözeltisine propil klorformat (1,23 g, 1,2 mL, 10 mmol) damla damla katıldı. Karışım geri soğutucu altında 1,5 saat ısıtıldı, döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı, 50 mL suyla yıkandı ve trompta süzöldü. Ham ürün etanolden kristallendirildi. en: 171°C, verim: 2,12 g (%95). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 0,90 (t, 3H) CH₃CH₂CH₂; 1,65 (m, 2H) CH₃CH₂CH₂; 4,05 (t, 2H) CH₃CH₂CH₂; 7,70 (m, 4H) fenil.

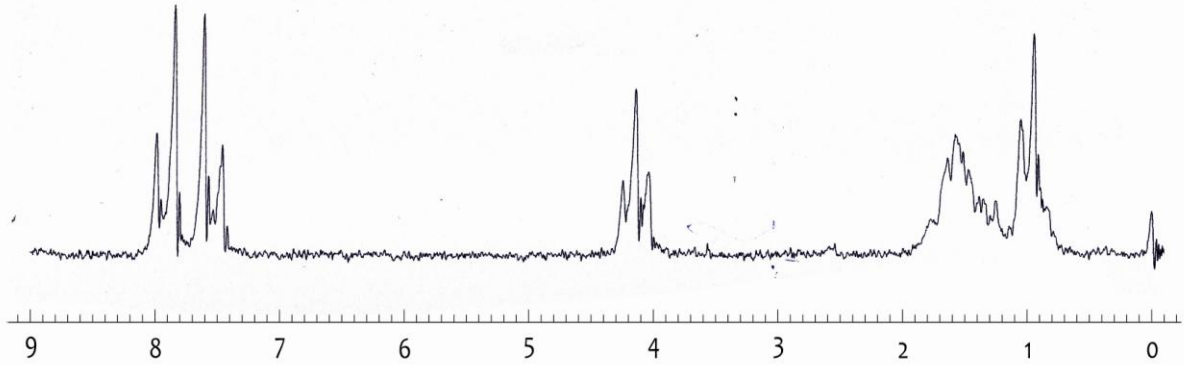


Şekil 4.1.3.a. 4-(Propoksikarbonilamino)benzoik Asidin ¹H NMR Spektrumu

4.1.4. 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoik Asidin Sentezi



50 mL'lik tek boyunlu bir balon içinde p-aminobenzoik asit (1,37 g, 10 mmol) ve piridinin (0,8 mL, 10 mmol) 10 mL asetondaki çözeltisine bütül klorformat (1,37 g, 1,3 mL, 10 mmol) damla damla katıldı. Karışım geri soğutucu altında 1,5 saat ısıtıldı, döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı, 50 mL suyla yıkandı ve trompta süzöldü. Ham ürün etanolden kristallendirildi. en: 168°C, verim: 2,28 g (%96). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 0,95 (t, 3H) CH₃CH₂CH₂CH₂; 1,55 (m, 4H) CH₃CH₂CH₂CH₂; 4,10 (t, 2H) CH₃CH₂CH₂CH₂; 7,70 (m, 4H) fenil.

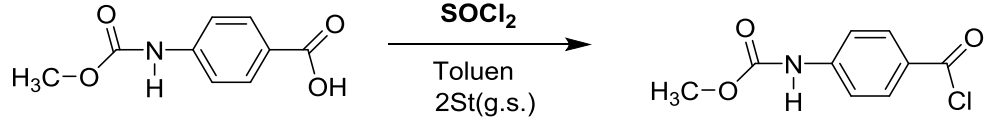


Şekil 4.1.4.a. 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoik Asidin ¹H NMR Spektrumu

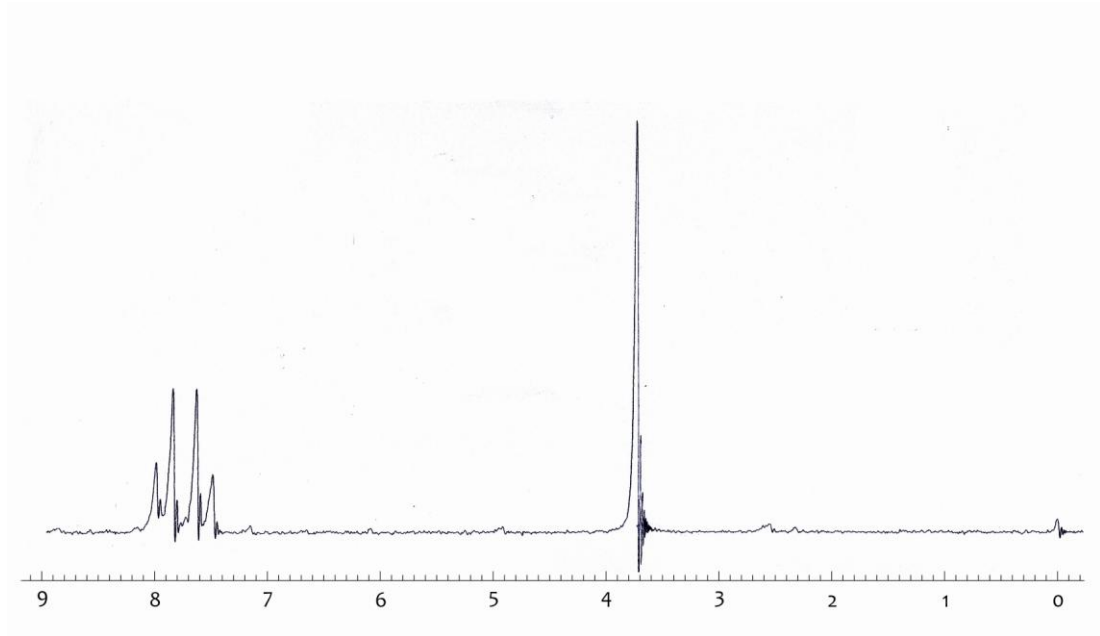
4.2. 4-(Alkoksikarbonilamino)benzoil Klorürlerin Genel Sentez Yöntemi

50 mL'lik tek boyunlu bir balon içinde 4.1.1-4.1.4'ün (10 mmol), 12 mL toluendeki süspansiyonuna tiyonil klorür (2,38 g, 1,5 mL, 20 mmol) katıldı. Bu son karışım geri soğutucu altında 2 saat ısıtıldı ve döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün toluenden kristallendirildi.

4.2.1. 4-(Metoksikarbonilamino)benzoil Klorürün Sentezi

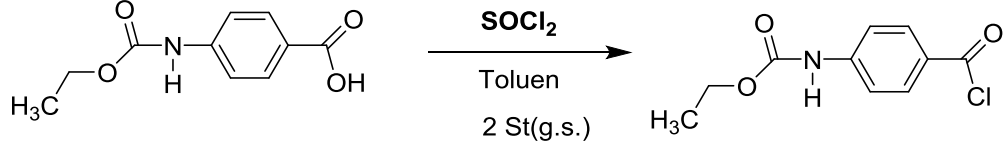


50 mL'lik tek boyunlu bir balon içinde 4.1.1. 4-(metoksikarbonilamino)benzoik asidin (1,95 g, 10 mmol), 12 mL toluendeki süspansiyonuna tiyonil klorür (2,38 g, 1,5 mL, 20 mmol) katıldı. Bu son karışım geri soğutucu altında 2 saat ısıtıldı ve döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün toluenden kristallendirildi. en: 138°C, verim: 2,07 g (%97). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 3,70 (s, 3H) CH₃; 7,70 (m, 4H) fenil.

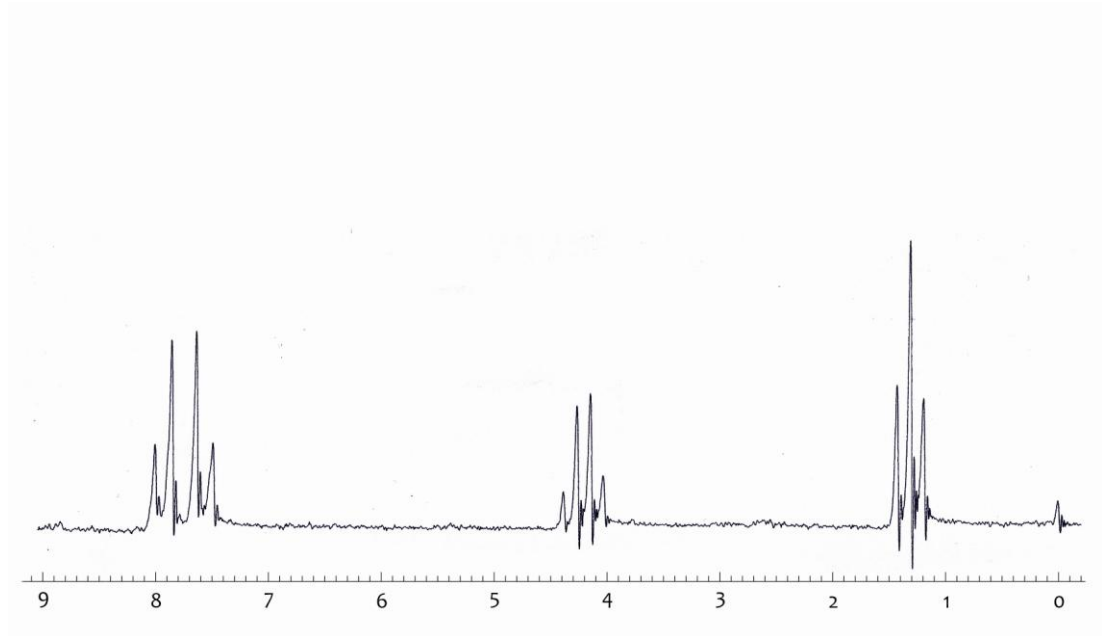


Şekil 4.2.1.a. 4-(Metoksikarbonilamino)benzoil Klorürün ¹H NMR Spektrumu

4.2.2. 4-(Etoksikarbonilamino)benzoil Klorürün Sentezi

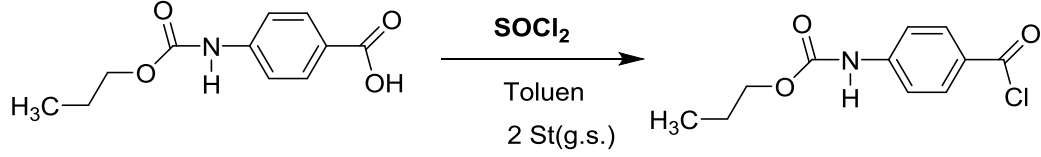


50 mL'lik tek boyunlu bir balon içinde 4.1.2. 4-(etoksikarbonilamino)benzoik asidin (2,09 g, 10 mmol), 12 mL toluendeki süspansiyonuna tiyonil klorür (2,38 g, 1,5 mL, 20 mmol) katıldı. Bu son karışım geri soğutucu altında 2 saat ısıtıldı ve döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün toluenden kristallendirildi. en: 175°C, verim: 2,16 g (%95). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 1,30 (t, 3H) CH₃CH₂; 4,20 (q, 2H) CH₃CH₂; 7,70 (m, 4H) fenil. IR (saf, cm⁻¹) : 1640 (C=O).

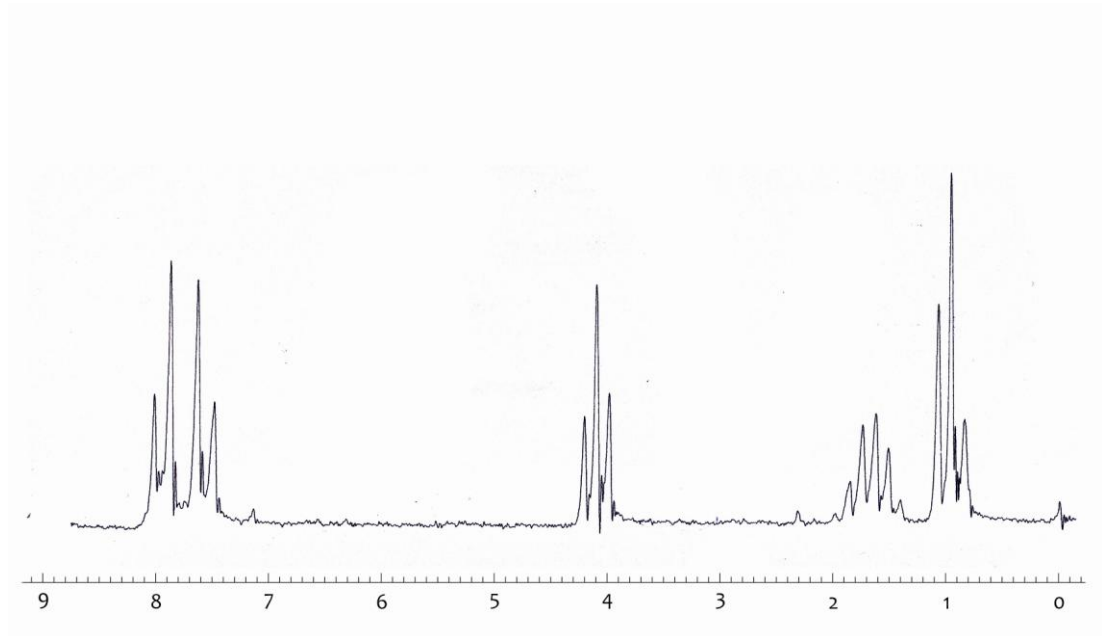


Şekil 4.2.2.a. 4-(Etoksikarbonilamino)benzoil Klorürün ¹H NMR Spektrumu

4.2.3. 4-(Propoksikarbonilamino)benzoil Klorürün Sentezi

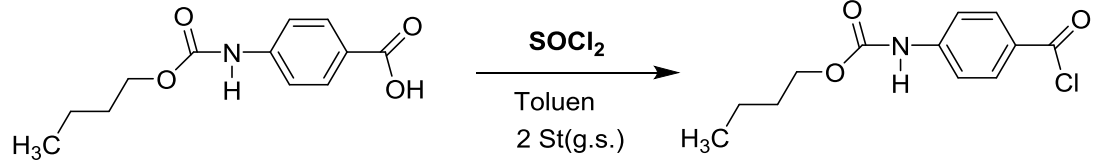


50 mL'lik tek boyunlu bir balon içinde 4.1.3. 4-(propoksikarbonilamino)benzoik asidin (2,23 g, 10 mmol), 12 mL toluendeki süspansiyonuna tiyonil klorür (2,38 g, 1,5 mL, 20 mmol) katıldı. Bu son karışım geri soğutucu altında 2 saat ısıtıldı ve döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün toluenden kristallendirildi. en: 106°C, verim: 2,26 g (%94). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 0,95 (t, 3H) CH₃CH₂CH₂; 1,70 (m, 2H) CH₃CH₂CH₂; 4,10 (t, 2H) CH₃CH₂CH₂; 7,75 (m, 4H) fenil .

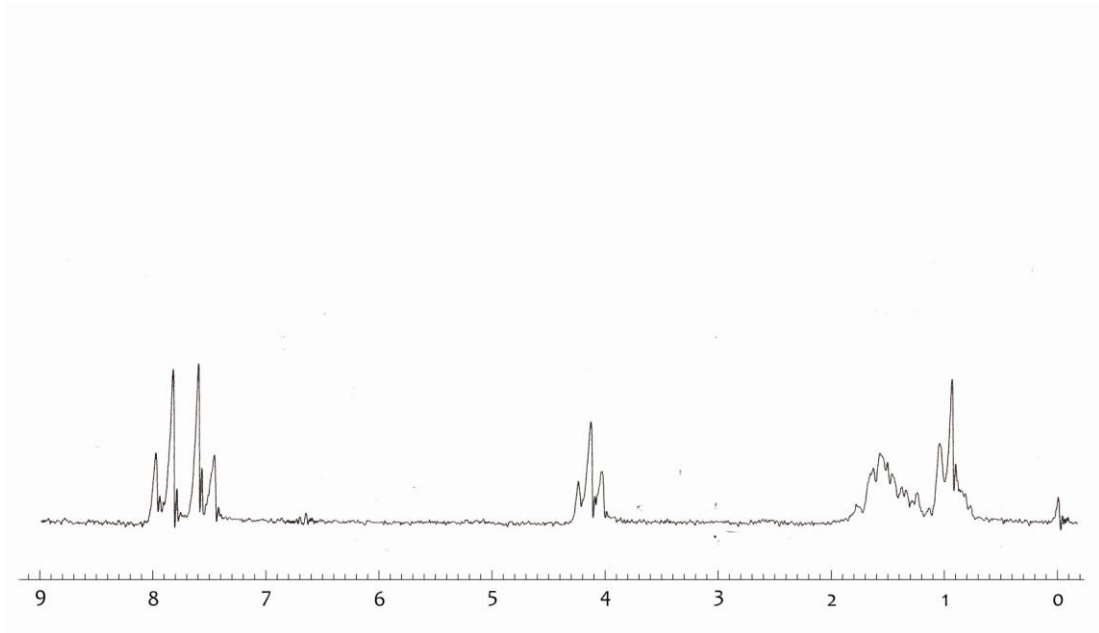


Şekil 4.2.3.a. 4-(Propoksikarbonilamino)benzoil Klorürün ¹H NMR Spektrumu

4.2.4. 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoil Klorürün Sentezi



50 mL'lik tek boyunlu bir balon içinde 4.1.4. 4-(bütoksikarbonilamino)benzoik asidin (2,37 g, 10 mmol), 12 mL toluendeki süspansiyonuna tiyonil klorür (2,38 g, 1,5 mL, 20 mmol) katıldı. Bu son karışım geri soğutucu altında 2 saat ısıtıldı ve döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün toluenden kristallendirildi. en: 129°C, verim: 2,45 g (%96). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 0,90 (t, 3H) CH₃CH₂CH₂CH₂; 1,55 (m, 4H) CH₃CH₂CH₂CH₂; 4,10 (t, 2H) CH₃CH₂CH₂CH₂; 7,70 (m, 4H) fenil.

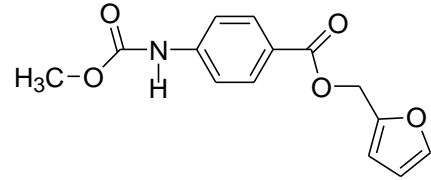
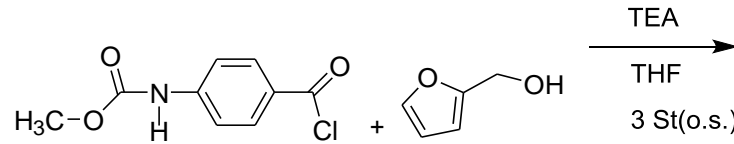


Şekil 4.2.4.a. 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoil Klorürün ¹H NMR Spektrumu

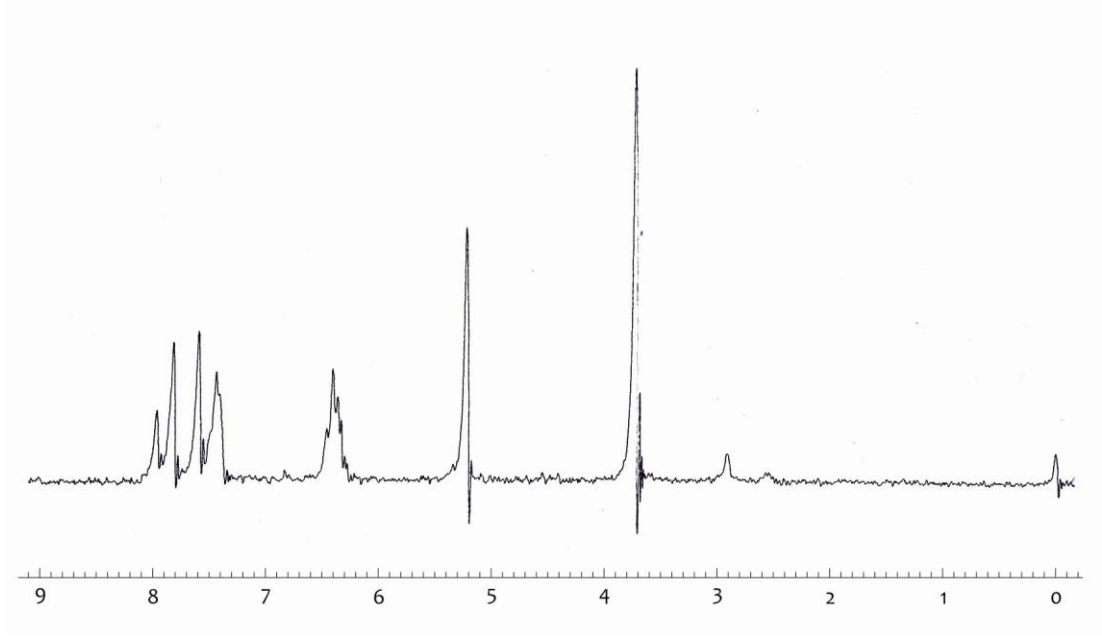
4.3. 4-(Alkoksikarbonilamino)benzoat Esterlerinin Genel Sentez Yöntemi

50 ml'lik bir erlene uygun alkol (13 mmol) ve 2,5 mL THF kondu. Çözelti buz banyosunda soğutuldu ve TEA (1,7 mL, 13 mmol) katıldı. Bu son çözeltiye 4.2.1-4.2.4'ün (10 mmol) 12,5 mL THF'deki çözeltisi damla damla katıldı. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı, trompta süzüldü ve süzüntü döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün 2-propanol'den kristallendirildi.

4.3.1. Furfuril 4-(Metoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi

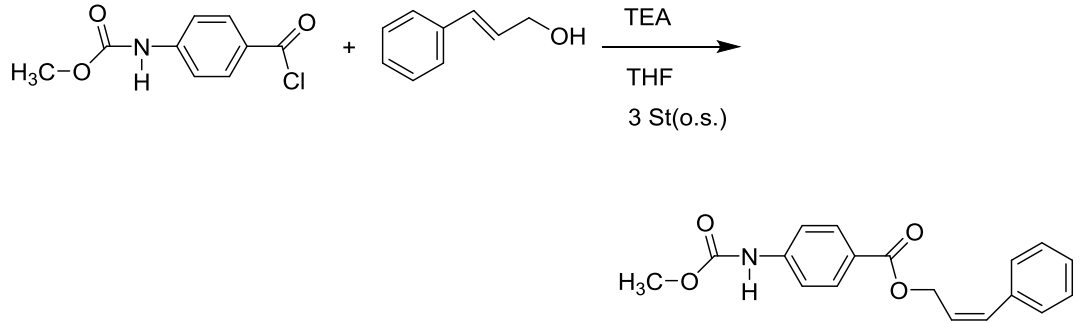


50 ml'lik bir erlene furfuril alkol (1,3 g, 13 mmol) ve 2,5 mL THF kondu. Çözelti buz banyosunda soğutuldu ve TEA (1,7 mL, 13 mmol) katıldı. Bu son çözeltiye 4.2.1. 4-(metoksikarbonilamino)benzoil klorürün (2,14 g, 10 mmol) 12,5 mL THF'deki çözeltisi damla damla katıldı. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı, trompta süzüldü ve süzüntü döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün 2-propanol'den kristallendirildi. en: 170°C, verim: 2,25 g (%82). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 3,65 (s, 3H) CH₃; 5,15 (s, 2H) CH₂; 6,35 (m, 2H) furan (C-3,C-4); 7,35 (d, 2H) furan (C-5); 7,65 (m, 4H) fenil.



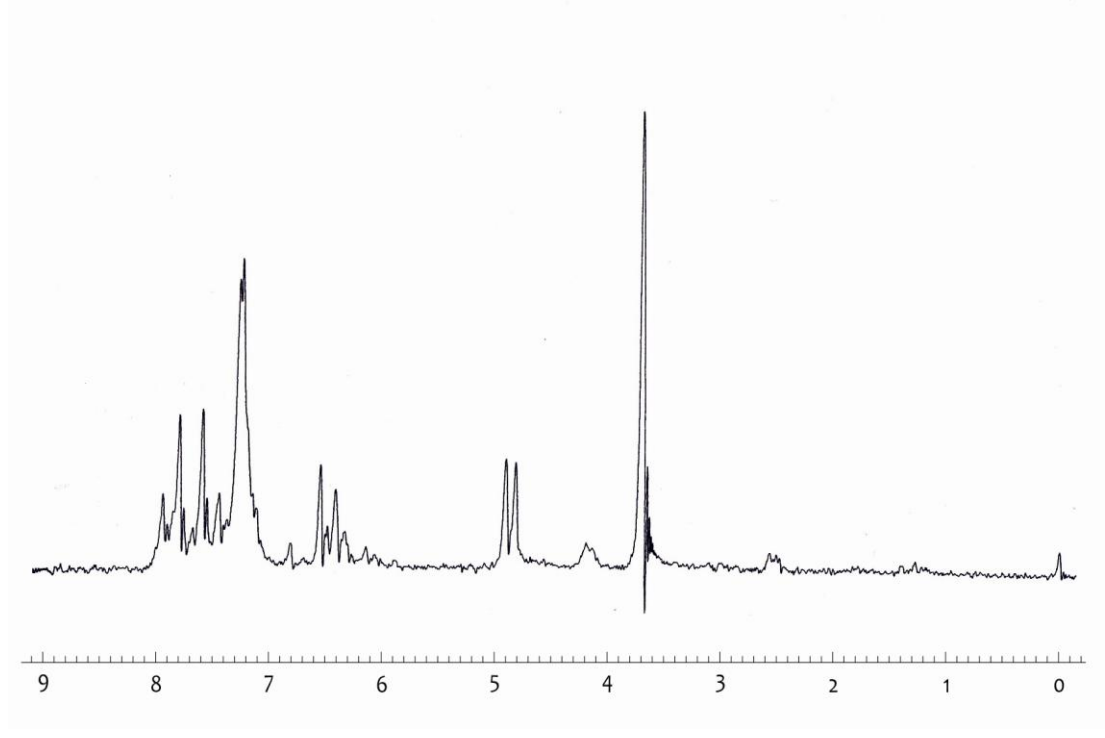
Şekil 4.3.1.a. Furfuril 4-(Metoksikarbonilamino)benzoatın ¹H NMR Spektrumu

4.3.2. Sınnamil 4-(Metoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi



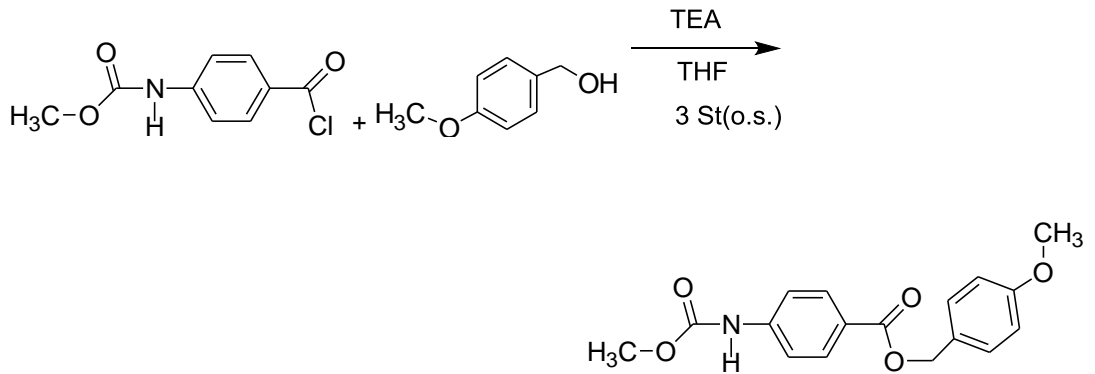
50 ml'lik bir erlene sınnamil alkol (1,7 g, 13 mmol) ve 2,5 mL THF kondu. Çözelti buz banyosunda soğutuldu ve TEA (1,7 mL, 13 mmol) katıldı. Bu son çözeltiye 4.2.1. 4-(metoksikarbonilamino)benzoil klorürün (2,14 g, 10 mmol) 12,5 mL THF'deki çözeltisi damla damla katıldı. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı, trompta süzüldü ve süzüntü döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün 2-propanol'den kristallendirildi. en: 158°C, verim: 1,96 g (%63).

^1H NMR (60 MHz, CDCl_3) : δ 3,65 (s, 3H) CH_3 ; 4,80 (s, 1H) etilenik; 4,90 (s, 1H) etilenik; 7,20 (m, 5H) fenil; 7,70 (m, 4H) fenil.

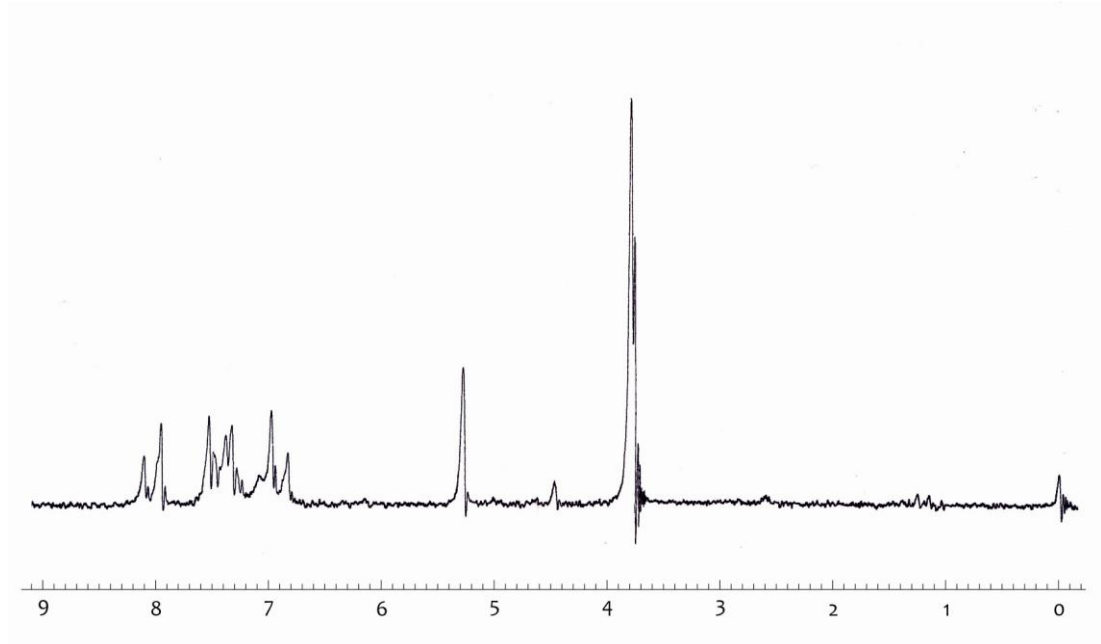


Şekil 4.3.2.a. Sinaamil 4-(Metoksikarbonilamino)benzoatın ^1H NMR Spektrumu

4.3.3. p-Anisil 4-(Metoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi

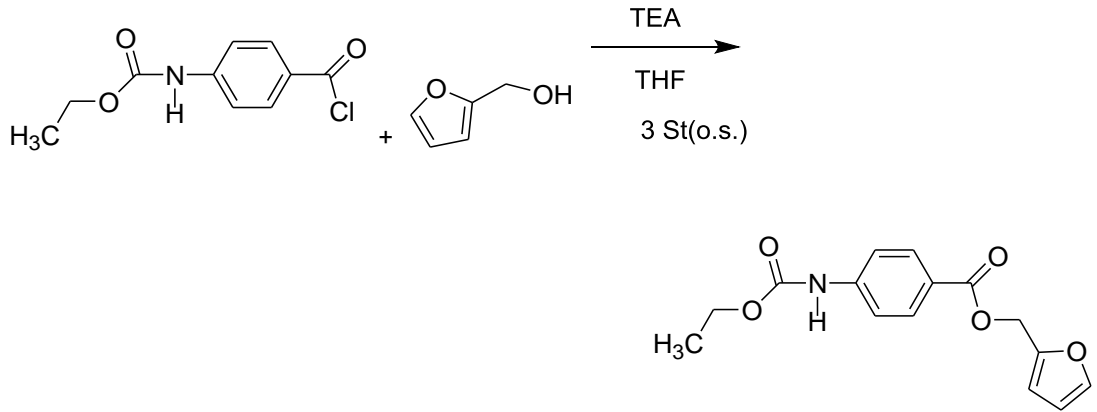


50 ml'lik bir erlene p-anisil alkol (1,8 g, 13 mmol) ve 2,5 mL THF konu. Çözelti buz banyosunda soğutuldu ve TEA (1,7 mL, 13 mmol) katıldı. Bu son çözeltiye 4.2.1. 4-(metoksikarbonilamino)benzoil klorürün (2,14 g, 10 mmol) 12,5 mL THF'deki çözeltisi damla damla katıldı. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı, trompta süzöldü ve süzöntü döner buharlaştıricıda kuruluğa kadar buharlaştırdı. Ham ürün 2-propanol'den kristallendirildi. en: 148°C, verim: 2,08 g (%66). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 3,70 (s, 3H) CH₃; 3,75 (s, 3H) CH₃ ; 5,20 (s, 2H); 7,15 (m, 4H) fenil; 7,70 (m, 4H) fenil.

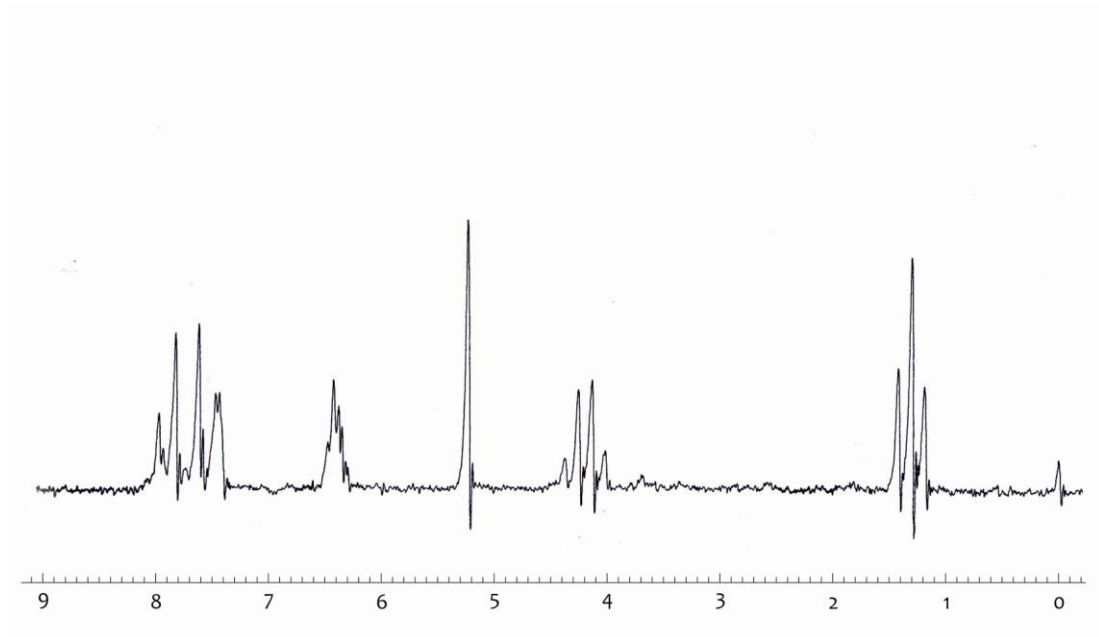


Şekil 4.3.3.a. p-Anisil 4-(Metoksikarbonilamino)benzoatın ¹H NMR Spektrumu

4.3.4. Furfuril 4-(Etoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi

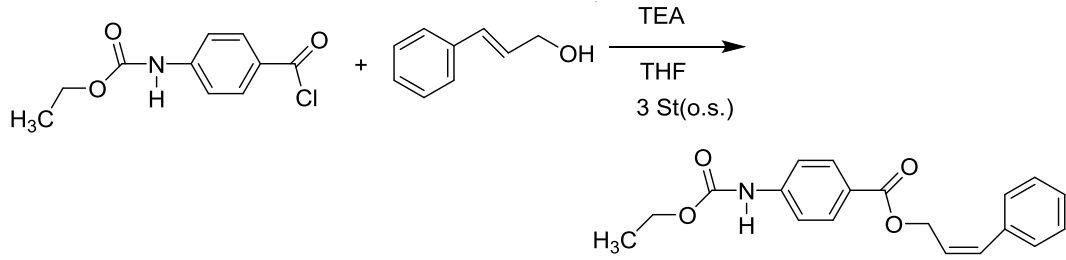


50 ml'lik bir erlene furfuril alkol (1,3 g, 13 mmol) ve 2,5 mL THF kondu. Çözelti buz banyosunda soğutuldu ve TEA (1,7 mL, 13 mmol) katıldı. Bu son çözeltiliye 4.2.2. 4-(etoksikarbonilamino)benzoil klorürün (2,28 g, 10 mmol) 12,5 mL THF'deki çözeltisi damla damla katıldı. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı, trompta süzüldü ve süzüntü döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün 2-propanol'den kristallendirildi. en: 157°C, verim: 2,25 g (%78). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 1,25 (t, 3H) CH₃CH₂; 4,15 (q, 2H) CH₃CH₂; 5,15 (s, 2H) CH₂; 6,35 (m, 2H) furan (C-3,C-4); 7,40 (d, 2H) furan (C-5); 7,65 (m, 4H) fenil.

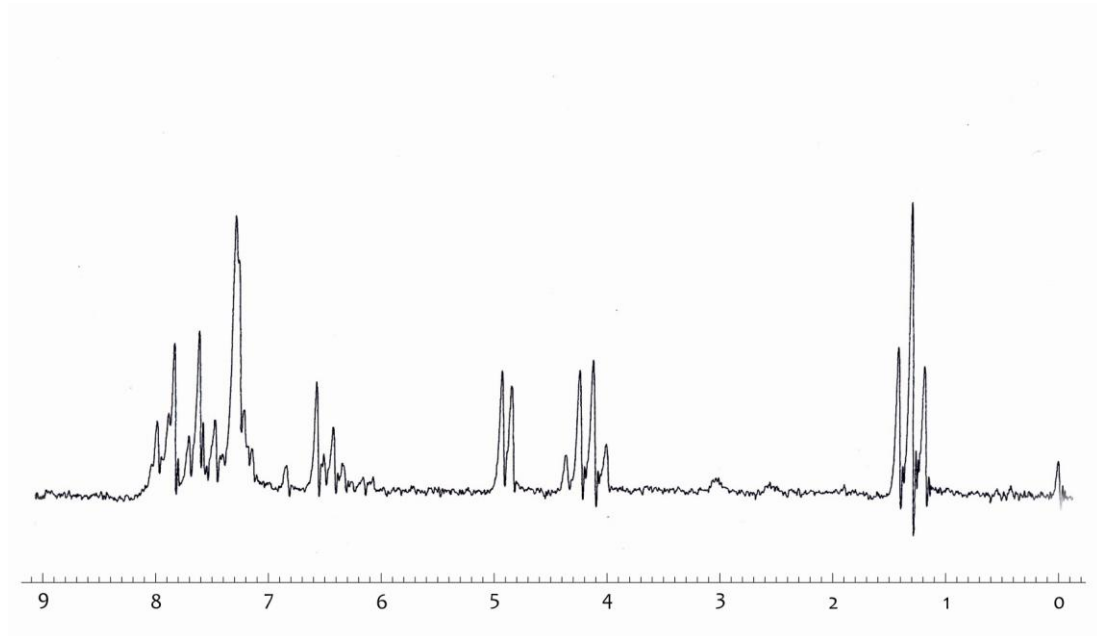


Şekil 4.3.4.a. Furfuril 4-(Etoksikarbonilamino)benzoatın ¹H NMR Spektrumu

4.3.5. Sınnamil 4-(Etoksıkarbonılamıno)benzoatın Sentezi

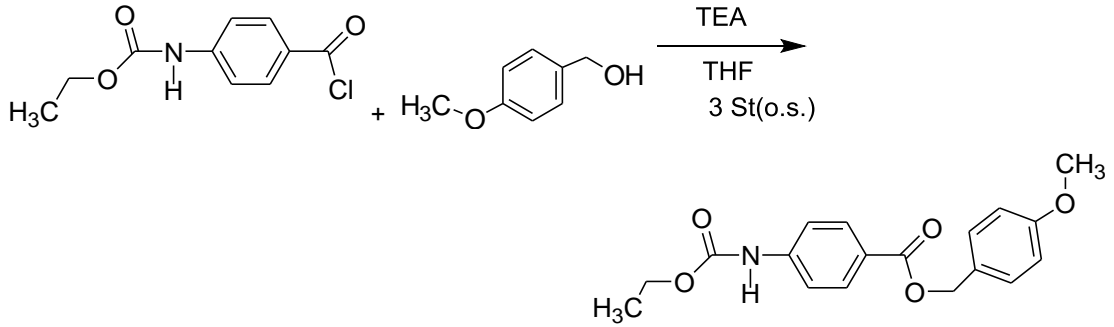


50 ml'lık bir erlene sınnamil alkol (1,7 g, 13 mmol) ve 2,5 mL THF konu. Çözelti buz banyosunda soğutuldu ve TEA (1,7 mL, 13 mmol) katıldı. Bu son çözeltiye 4.2.2. 4-(etoksıkarbonılamıno)benzoil klorürün (2,28 g, 10 mmol) 12,5 mL THF'deki çözeltisi damla damla katıldı. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı, trompta süzöldü ve süzöntü döner buharlaştırcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün 2-propanol'den kristallendirildi. en: 144°C, verim: 2,01 g (%62). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 1,30 (t, 3H) CH₃CH₂; 4,20 (q, 2H) CH₃CH₂; 4,85 (s, 1H) etilenik; 4,95 (s, 1H) etilenik; 7,25 (m, 5H) fenil; 7,70 (m, 4H) fenil.

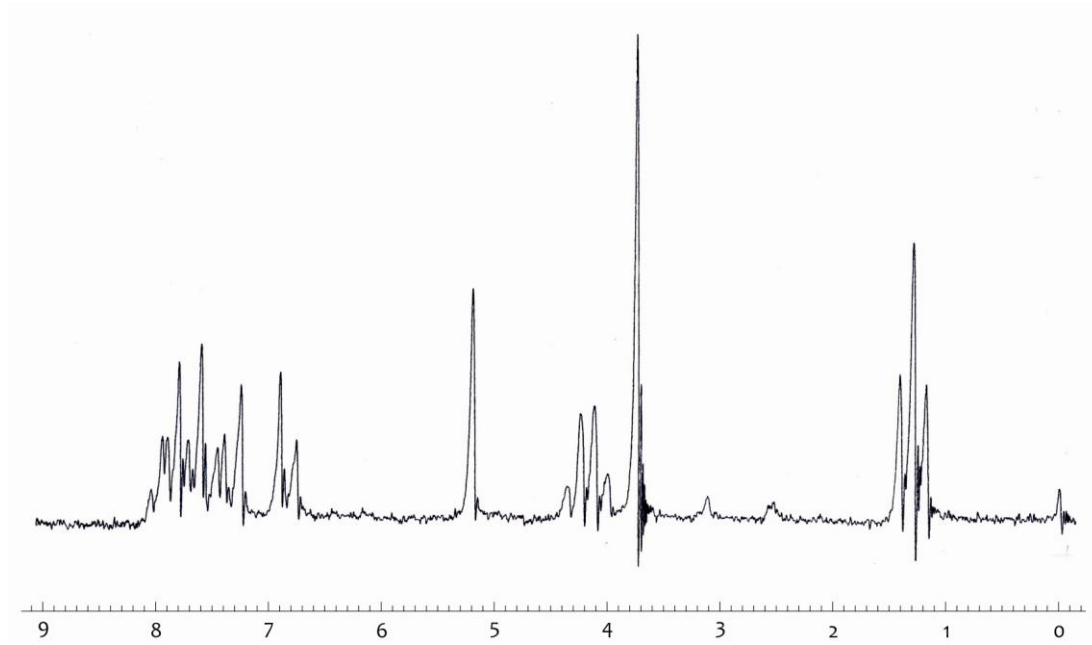


Şekil 4.3.5.a. Sınnamil 4-(Etoksıkarbonılamıno)benzoatın ¹H NMR Spektrumu

4.3.6. p-Anisil 4-(Etoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi

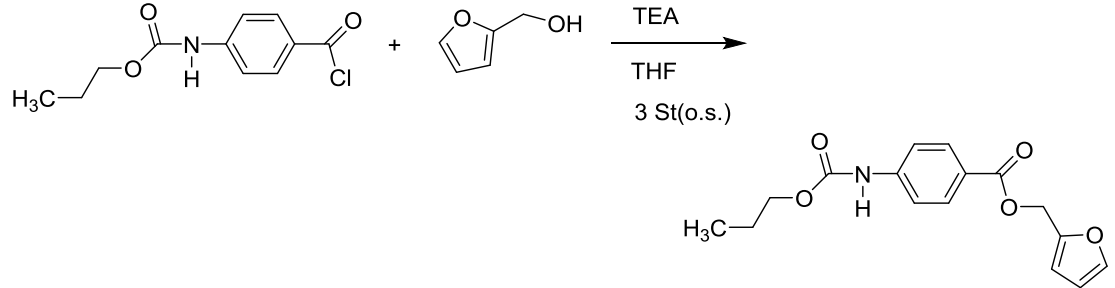


50 ml'lik bir erlene p-anisil alkol (1,8 g, 13 mmol) ve 2,5 mL THF kondu. Çözelti buz banyosunda soğutuldu ve TEA (1,7 mL, 13 mmol) katıldı. Bu son çözeltiye 4.2.2. 4-(etoksikarbonilamino)benzoil klorürün (2,28 g, 10 mmol) 12,5 mL THF'deki çözeltisi damla damla katıldı. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı, trompta süzüldü ve süzüntü döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün 2-propanol'den kristallendirildi. en: 132°C, verim: 2,14 g (%65). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 1,25 (t, 3H) CH₃CH₂; 3,70 (s, 3H) CH₃; 4,20 (q, 2H) CH₃CH₂; 5,15 (s, 2H) CH₂; 7,10 (m, 4H) fenil 7,70 (m, 4H) fenil.

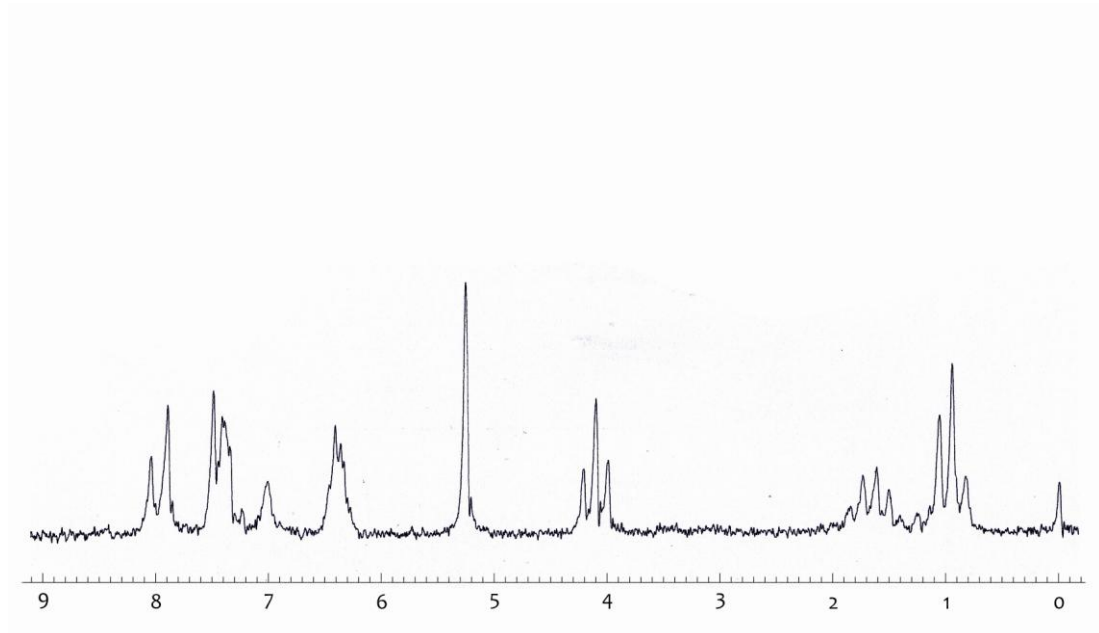


Şekil 4.3.6.a. p-Anisil 4-(Etoksikarbonilamino)benzoatın ¹H NMR Spektrumu

4.3.7. Furfuril 4-(Propoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi

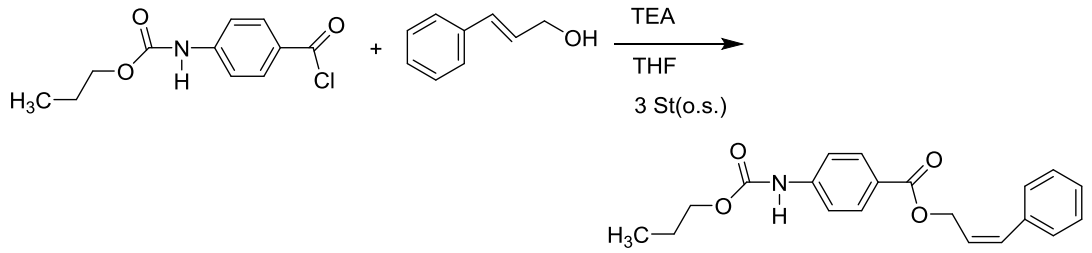


50 ml'lik bir erlene furfuril alkol (1,3 g, 13 mmol) ve 2,5 mL THF kondu. Çözelti buz banyosunda soğutuldu ve TEA (1,7 mL, 13 mmol) katıldı. Bu son çözeltiye 4.2.3. 4-(propoksikarbonilamino)benzoil klorürün (2,42 g, 10 mmol) 12,5 mL THF'deki çözeltisi damla damla katıldı. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı, trompta süzüldü ve süzüntü döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün 2-propanol'den kristallendirildi. en: 135°C, verim: 2,21 g (%83). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 0,90 (t, 3H) CH₃CH₂CH₂; 1,65 (m, 2H) CH₃CH₂CH₂; 4,10 (t, 2H) CH₃CH₂CH₂; 5,20 (s, 2H) CH₂; 6,35 (m, 2H) furan (C-3,C-4); 7,35 (d, 1H) furan (C-5); 7,70 (m, 4H) fenil .

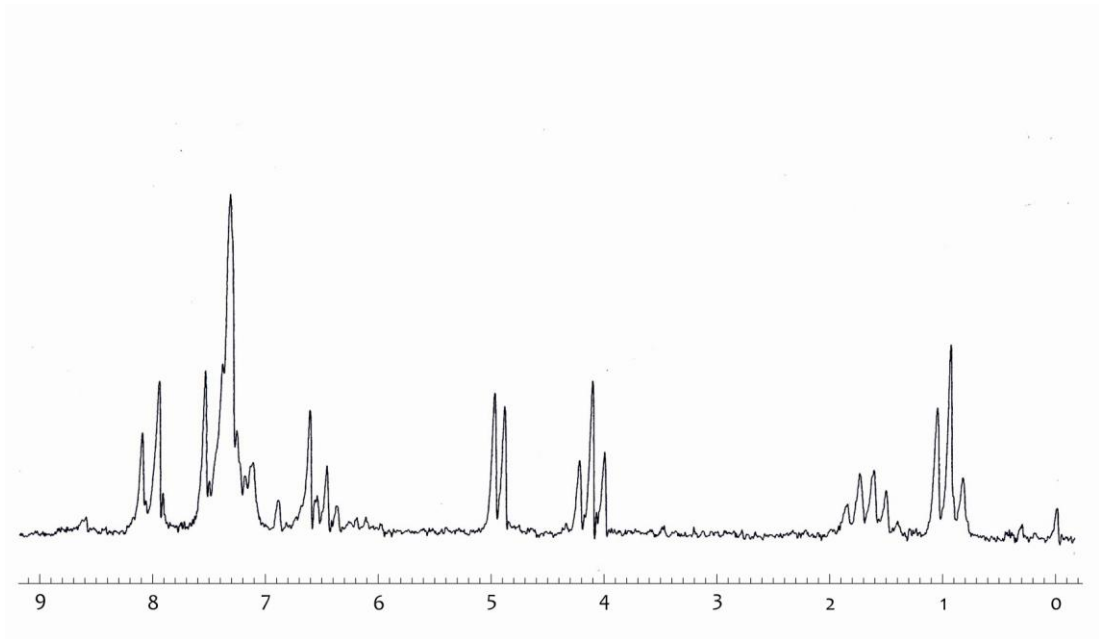


Şekil 4.3.7.a.Furfuril 4-(Propoksikarbonilamino)benzoatın ¹H NMR Spektrumu

4.3.8. Sinnamil 4-(Propoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi

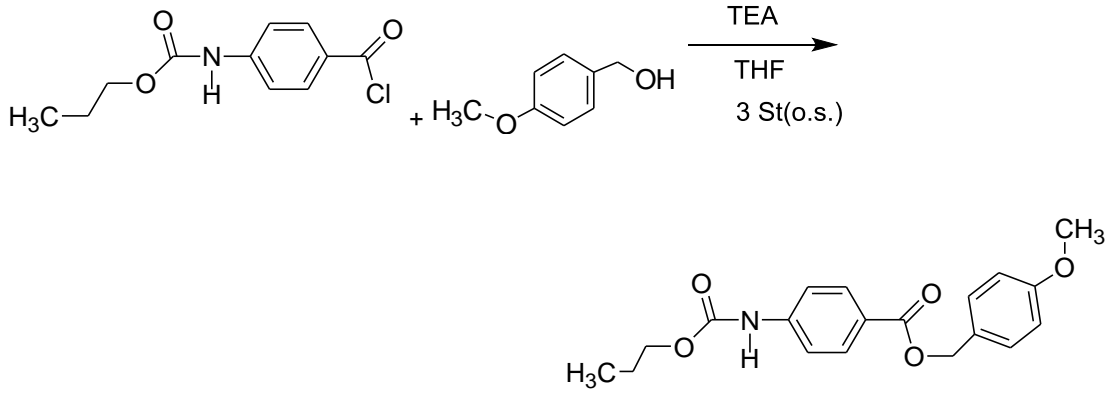


50 ml'lik bir erlene sinnamil alkol (1,7 g, 13 mmol) ve 2,5 mL THF kondu. Çözelti buz banyosunda soğutuldu ve TEA (1,7 mL, 13 mmol) katıldı. Bu son çözeltiliye 4.2.3. 4-(propoksikarbonilamino)benzoil klorürün (2,42 g, 10 mmol) 12,5 mL THF'deki çözeltisi damla damla katıldı. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı, trompta süzülde ve süzüntü döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün 2-propanol'den kristallendirildi. en: 133°C, verim: 2,24 g (%66). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 0,90 (t, 3H) CH₃CH₂CH₂; 1,65 (m, 2H) CH₃CH₂CH₂; 4,10 (t, 2H) CH₃CH₂CH₂; 4,85 (s, 1H) etilenik; 4,95 (s, 1H) etilenik; 7,25 (m, 5H) fenil; 7,70 (m, 4H) fenil .

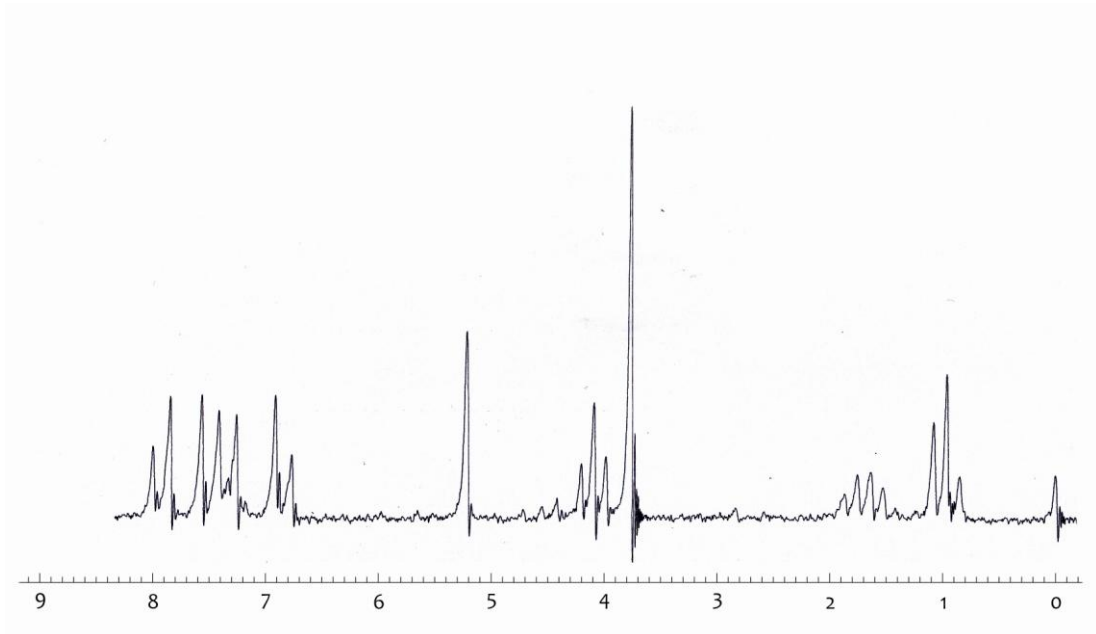


Şekil 4.3.8.a.Sinnamil 4-(Propoksikarbonilamino)benzoatın ¹H NMRSpektrumu

4.3.9. p-Anisil 4-(Propoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi

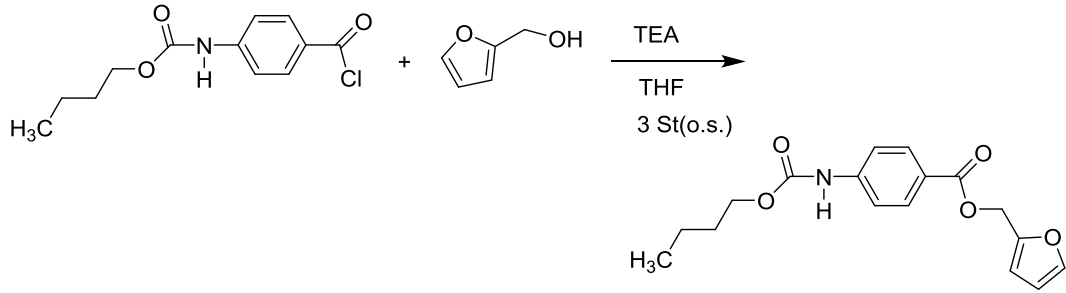


50 ml'lik bir erlene p-anisil alkol (1,8 g, 13 mmol) ve 2,5 mL THF kondu. Çözelti buz banyosunda soğutuldu ve TEA (1,7 mL, 13 mmol) katıldı. Bu son çözeltiye 4.2.3. 4-(propoksikarbonilamino)benzoil klorürün (2,42 g, 10 mmol) 12,5 mL THF'deki çözeltisi damla damla katıldı. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı, trompta süzüldü ve süzüntü döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün 2-propanol'den kristallendirildi. en: 139°C, verim: 2,37 g (%69). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 0,90 (t, 3H) CH₃CH₂CH₂; 1,65 (m, 2H) CH₃CH₂CH₂; 3,75 (s, 3H) CH₃; 4,10 (t, 2H) CH₃CH₂CH₂; 5,20 (s, 2H) CH₂; 7,10 (m, 4H) fenil 7,70 (m, 4H) fenil .

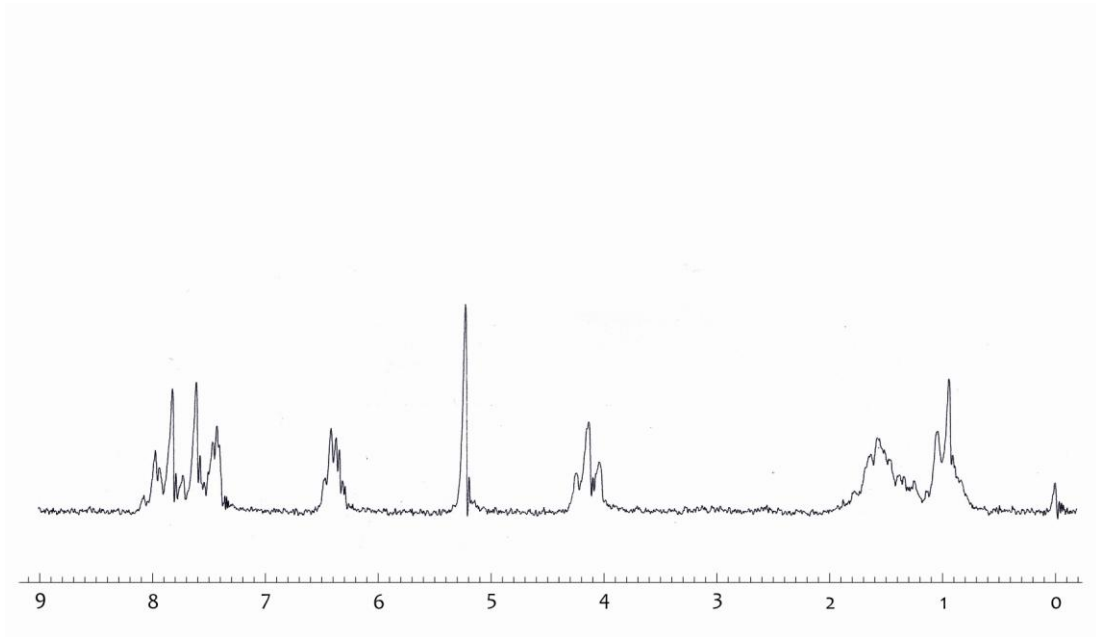


Şekil 4.3.9.a. p-Anisil 4-(Propoksikarbonilamino)benzoatın ¹H NMR Spektrumu

4.3.10. Furfuril 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi

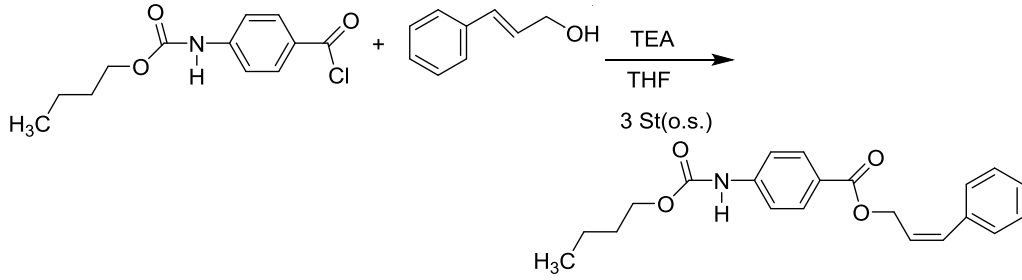


50 ml'lik bir erlene furfuril alkol (1,3 g, 13 mmol) ve 2,5 mL THF kondu. Çözelti buz banyosunda soğutuldu ve TEA (1,7 mL, 13 mmol) katıldı. Bu son çözeltiliye 4.2.4. 4-(bütoksikarbonilamino)benzoil klorürün (2,56 g, 10 mmol) 12,5 mL THF'deki çözeltisi damla damla katıldı. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı, trompta süzülde ve süzüntü döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün 2-propanol'den kristallendirildi. en: 125°C, verim: 2,37 g (%75). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 0,95 (t, 3H) CH₃CH₂CH₂CH₂; 1,55 (m, 4H) CH₃CH₂CH₂CH₂; 4,15 (t, 2H) CH₃CH₂CH₂CH₂; ; 5,15 (s, 2H) CH₂; 6,35 (m, 2H) furan (C-3,C-4); 7,35 (d, 2H) furan (C-5); 7,70 (m, 4H) fenil.

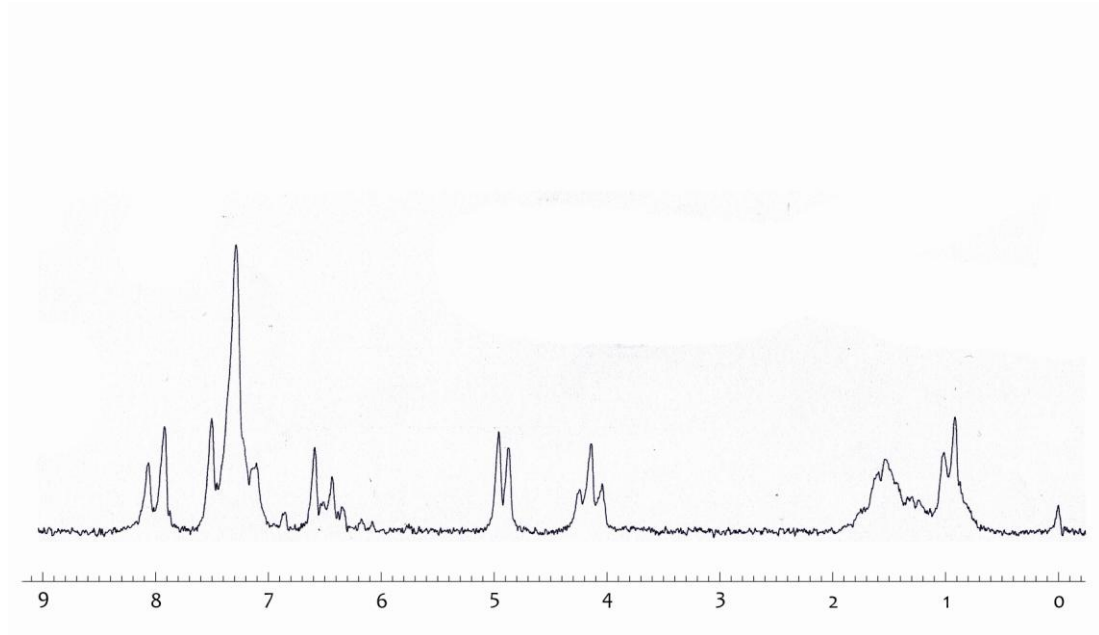


Şekil 4.3.10.a. Furfuril 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoatın ¹H NMR Spektrumu

4.3.11. Sınnamil 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi

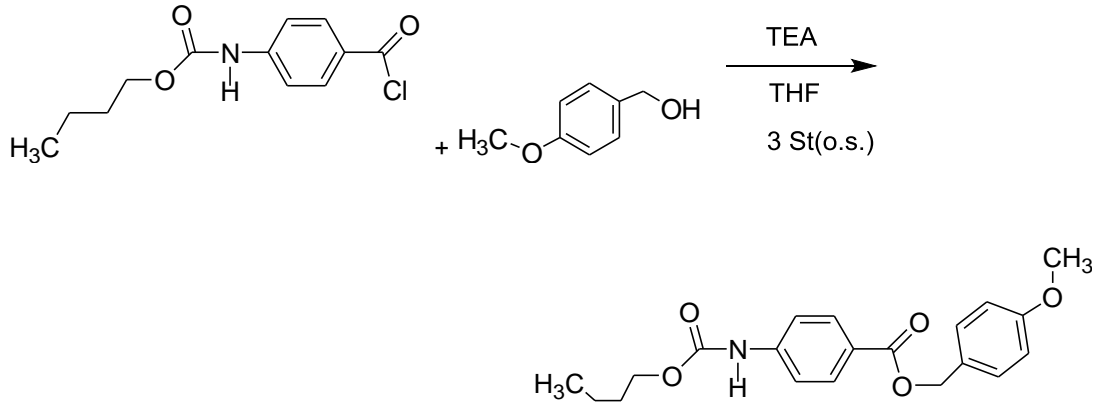


50 ml'lik bir erlene sınnamil alkol (1,7 g, 13 mmol) ve 2,5 mL THF konuğ. Çözelti buz banyosunda soğutuldu ve TEA (1,7 mL, 13 mmol) katıldı. Bu son çözeltiye 4.2.4. 4-(bütoksikarbonilamino)benzoil klorürün (2,56 g, 10 mmol) 12,5 mL THF'deki çözeltisi damla damla katıldı. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı, trompta süzöldü ve süzöntü döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün 2-propanol'den kristallendirildi. en: 127°C, verim: 2,26 g (%64). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 0,95 (t, 3H) CH₃CH₂CH₂CH₂; 1,45 (m, 4H) CH₃CH₂CH₂CH₂; 4,10 (t, 2H) CH₃CH₂CH₂CH₂; 4,85 (s, 1H) etilenik; 4,95 (s, 1H) etilenik; 7,25 (m, 5H) fenil; 7,70 (m, 4H) fenil,

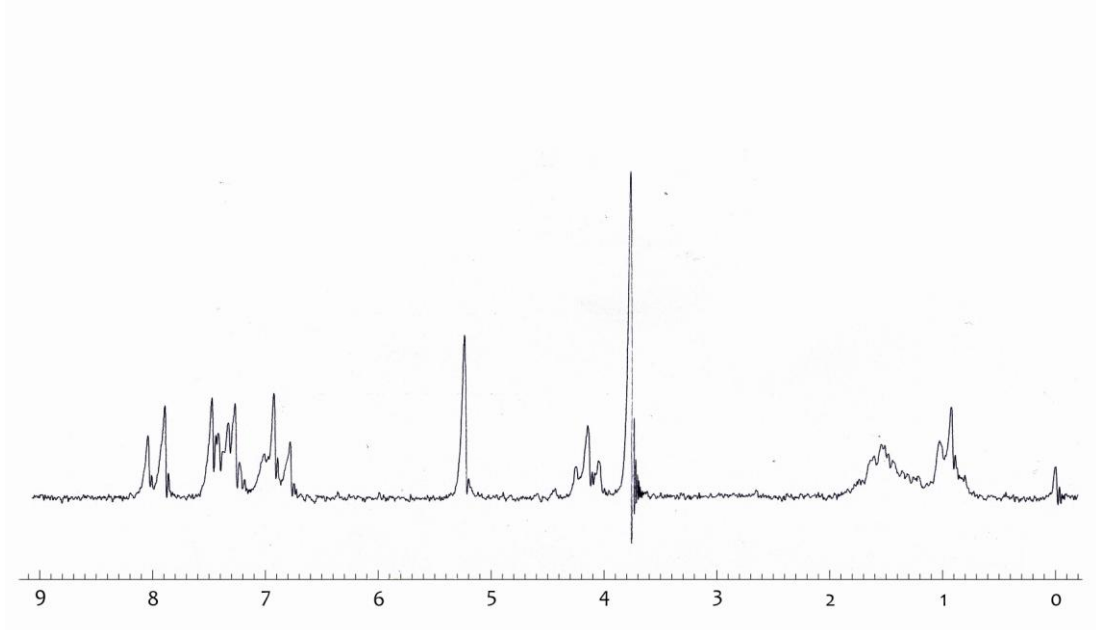


şekil 4.3.11.a.Sınnamil 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoatın ¹H NMR Spektromu

4.3.12. p-Anisil 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoatın Sentezi

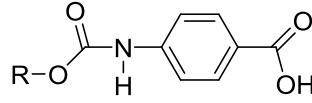


50 ml'lik bir erlene p-anisil alkol (1,8 g, 13 mmol) ve 2,5 mL THF kondu. Çözelti buz banyosunda soğutuldu ve TEA (1,7 mL, 13 mmol) katıldı. Bu son çözeltiye 4.2.4. 4-(bütoksikarbonilamino)benzoil klorürün (2,56 g, 10 mmol) 12,5 mL THF'deki çözeltisi damla damla katıldı. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı, trompta süzüldü ve süzüntü döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün 2-propanol'den kristallendirildi. en: 116°C, verim: 2,39 g (%67). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) : δ 0,95 (t, 3H) CH₃CH₂CH₂CH₂; 1,55 (m, 4H) CH₃CH₂CH₂CH₂; 3,75 (s, 3H) CH₃; 4,15 (t, 2H) CH₃CH₂CH₂CH₂; 5,15 (s, 2H) CH₂; 7,15 (m, 4H) fenil 7,70 (m, 4H) fenil.



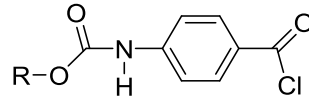
Şekil 4.3.12.a. p-Anisil 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoatın ¹H NMR Spektrumu

5. SONUÇLAR



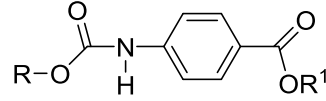
Çizelge 5.1. Alkoksikarbonilaminobenzoik Asitler

Bileşik No.	Adı	R	en (°C)	Verim (%)
4.1.1.	4-(Metoksikarbonilamino)benzoik Asit	CH ₃	199	95
4.1.2.	4-(Etoksikarbonilamino)benzoik Asit	C ₂ H ₅	202	93
4.1.3.	4-(Propoksikarbonilamino)benzoik Asit	C ₃ H ₇	171	95
4.1.4.	4-(Bütoksikarbonilamino)benzoik Asit	C ₄ H ₉	168	96



Çizelge 5.2. Alkoksikarbonilaminobenzoil Klorürler

Bileşik No.	Adı	R	en (°C)	Verim (%)
4.2.1.	4-(Metoksikarbonilamino)benzoil Klorür	CH ₃	138	97
4.2.2.	4-(Etoksikarbonilamino)benzoil Klorür	C ₂ H ₅	175	95
4.2.3.	4-(Propoksikarbonilamino)benzoil Klorür	C ₃ H ₇	106	94
4.2.4.	4-(Bütoksikarbonilamino)benzoil Klorür	C ₄ H ₉	129	96

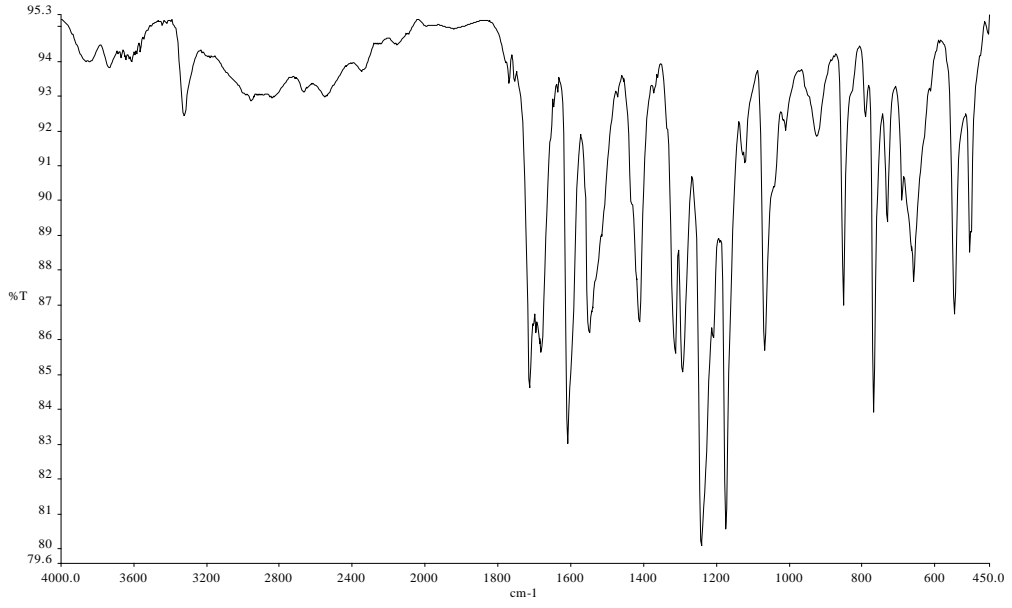


Çizelge 5.3. Alkoksikarbonilaminobenzoat Esterleri

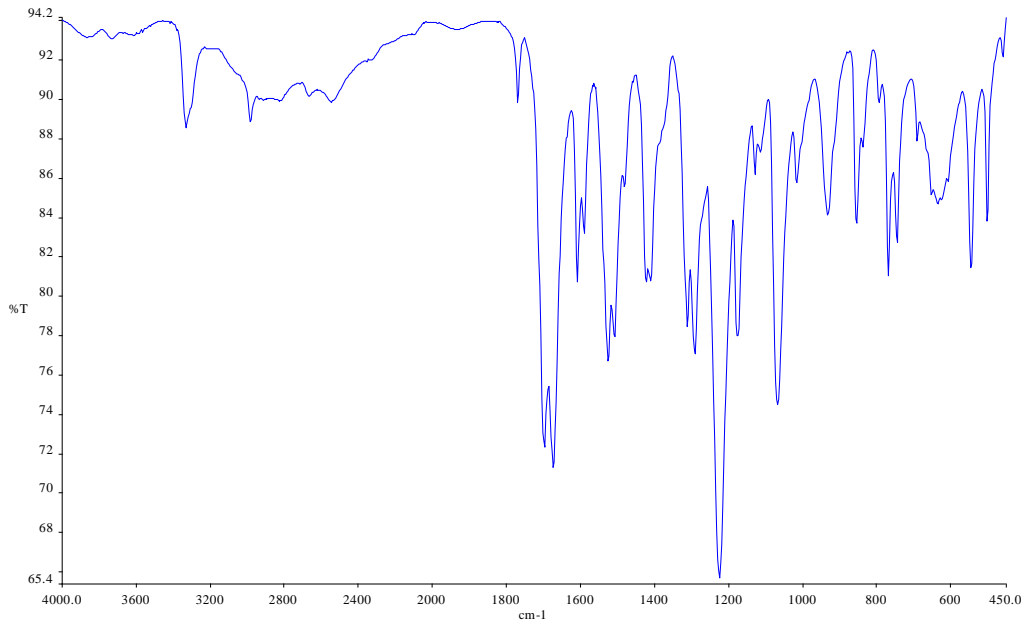
Bileşik No.	Adı	R / R ¹	en (°C)	Verim (%)
4.3.1.	Furfuril 4-(Metoksikarbonilamino)benzoat	CH ₃ / F	170	82
4.3.2.	Sinnamil 4-(Metoksikarbonilamino)benzoat	CH ₃ / S	158	63
4.3.3.	p-Anisil 4-(Metoksikarbonilamino)benzoat	CH ₃ / A	148	66
4.3.4.	Furfuril 4-(Etoksikarbonilamino)benzoat	C ₂ H ₅ / F	157	78
4.3.5.	Sinnamil 4-(Etoksikarbonilamino)benzoat	C ₂ H ₅ / S	144	62
4.3.6.	p-Anisil 4-(Etoksikarbonilamino)benzoat	C ₂ H ₅ / A	132	65
4.3.7.	Furfuril 4-(Propoksikarbonilamino)benzoat	C ₃ H ₇ / F	135	83
4.3.8.	Sinnamil 4-(Propoksikarbonilamino)benzoat	C ₃ H ₇ / S	133	66
4.3.9.	p-Anisil 4-(Propoksikarbonilamino)benzoat	C ₃ H ₇ / A	139	69
4.3.10.	Furfuril 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoat	C ₄ H ₉ / F	125	75
4.3.11.	Sinnamil 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoat	C ₄ H ₉ / S	127	64
4.3.12.	p-Anisil 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoat	C ₄ H ₉ / A	116	67

F : Furfuril S : Sinnamil A : p-Anisil

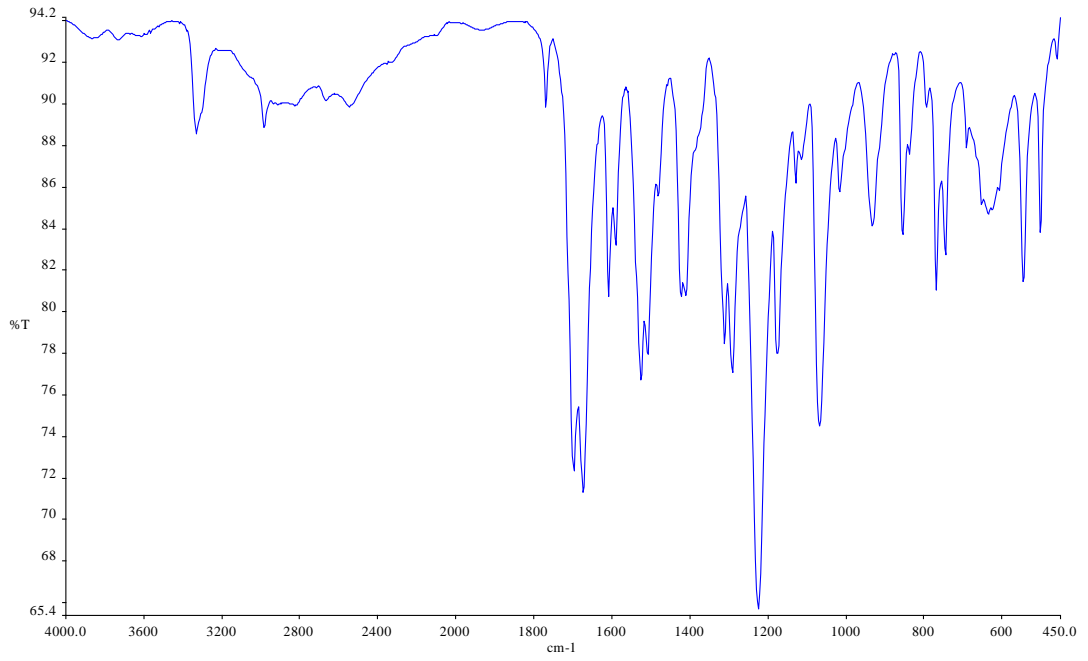
Elde edilen bileşiklerin FTIR spektrumları verilmiş olup, 4.1.1-4.1.4 asitleri için 1700 cm⁻¹, 4.2.1-4.2.4 asit klorürleri için 1800 cm⁻¹ ve 4.3.1-4.3.12 esterleri için 1750 cm⁻¹ dolayındaki C=O pikleri karakteristiktir. Diğer piklerin çözülmesi yapılmamıştır.



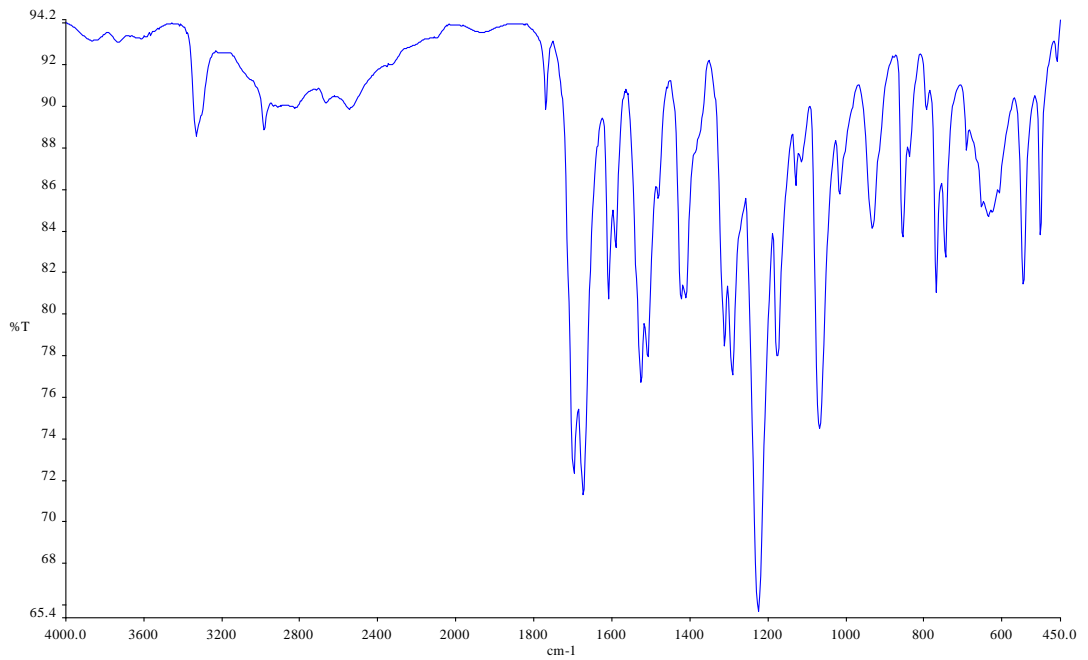
Şekil 4.1.1.b. 4-(Metoksikarbonilamino)benzoik Asidin FTIR Spektrumu



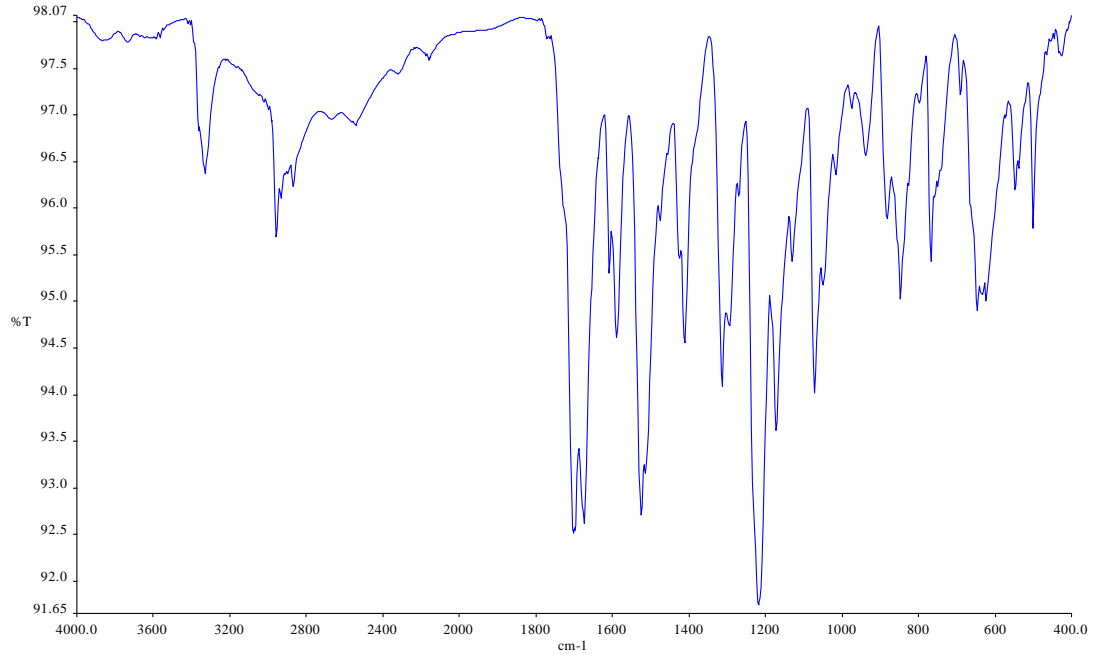
Şekil 4.1.2.b. 4-(Etoksikarbonilamino)benzoik Asidin FTIR Spektrumu



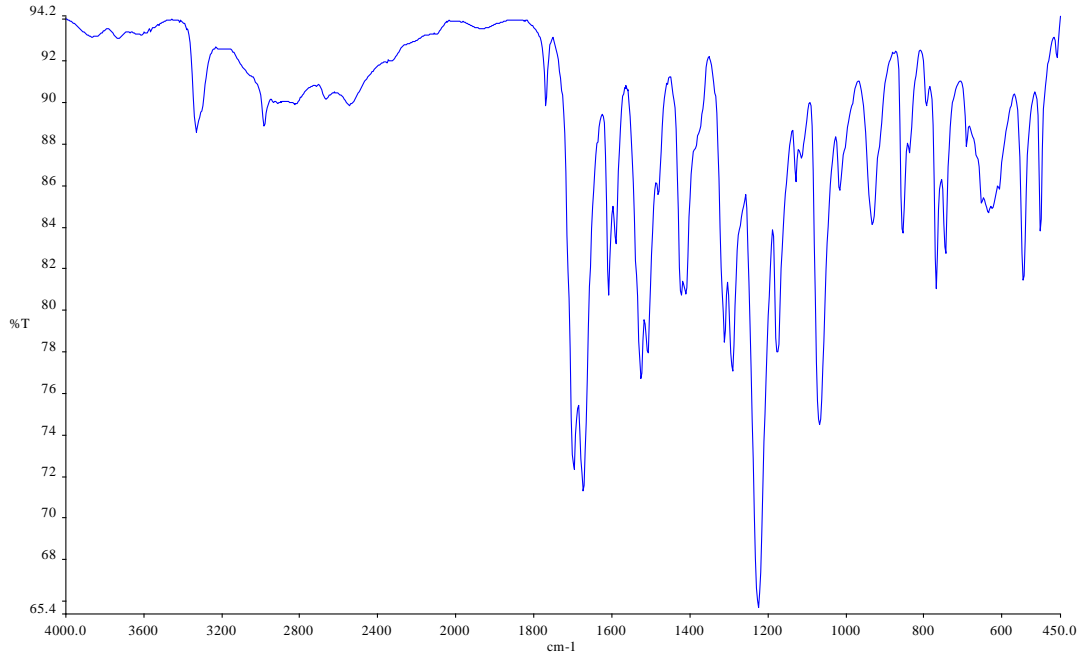
Şekil 4.1.3.b. 4-(Propoksikarbonilamino)benzoik Asidin FTIR Spektrumu



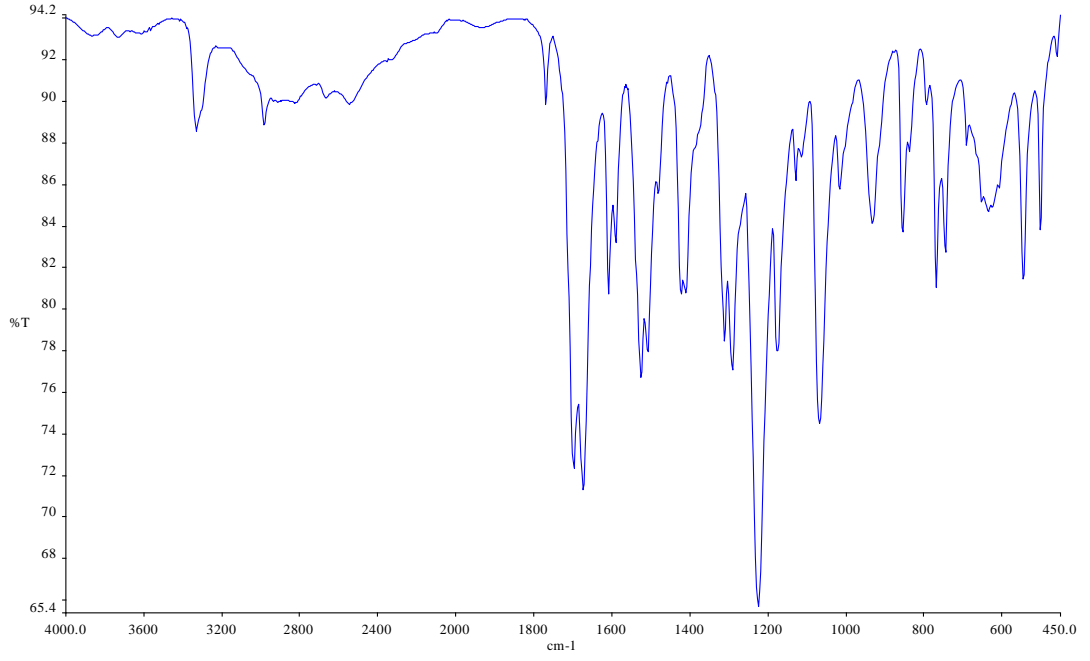
Şekil 4.1.4.b. 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoik Asidin FTIR Spektrumu



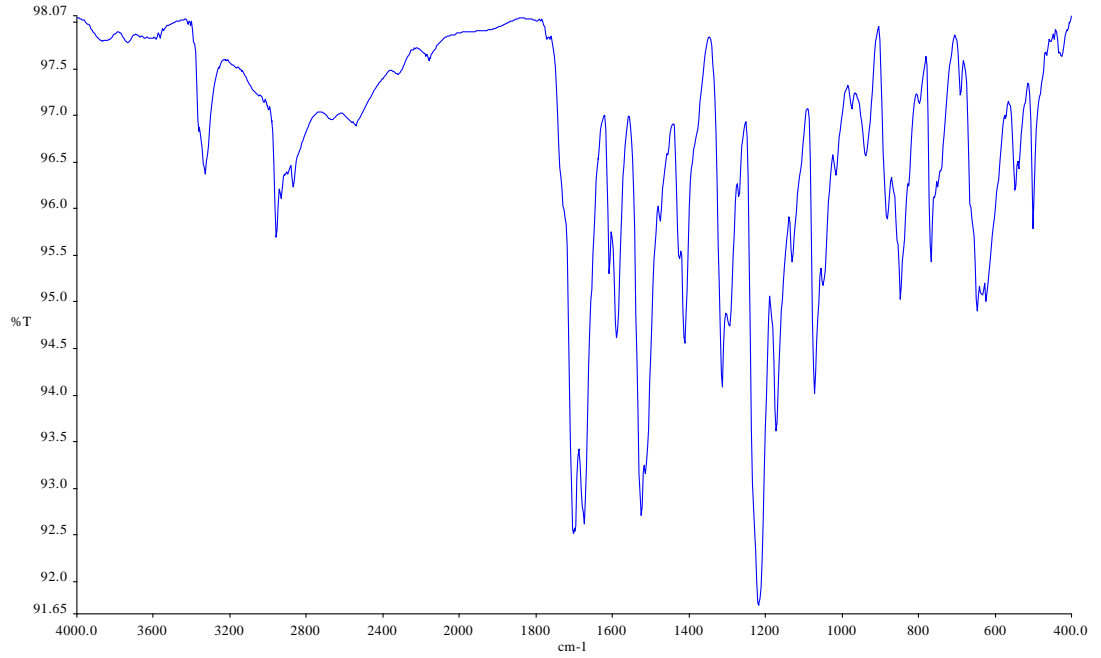
Şekil 4.2.1.b. 4-(Metoksikarbonilamino)benzoil Klorürün FTIR Spektrumu



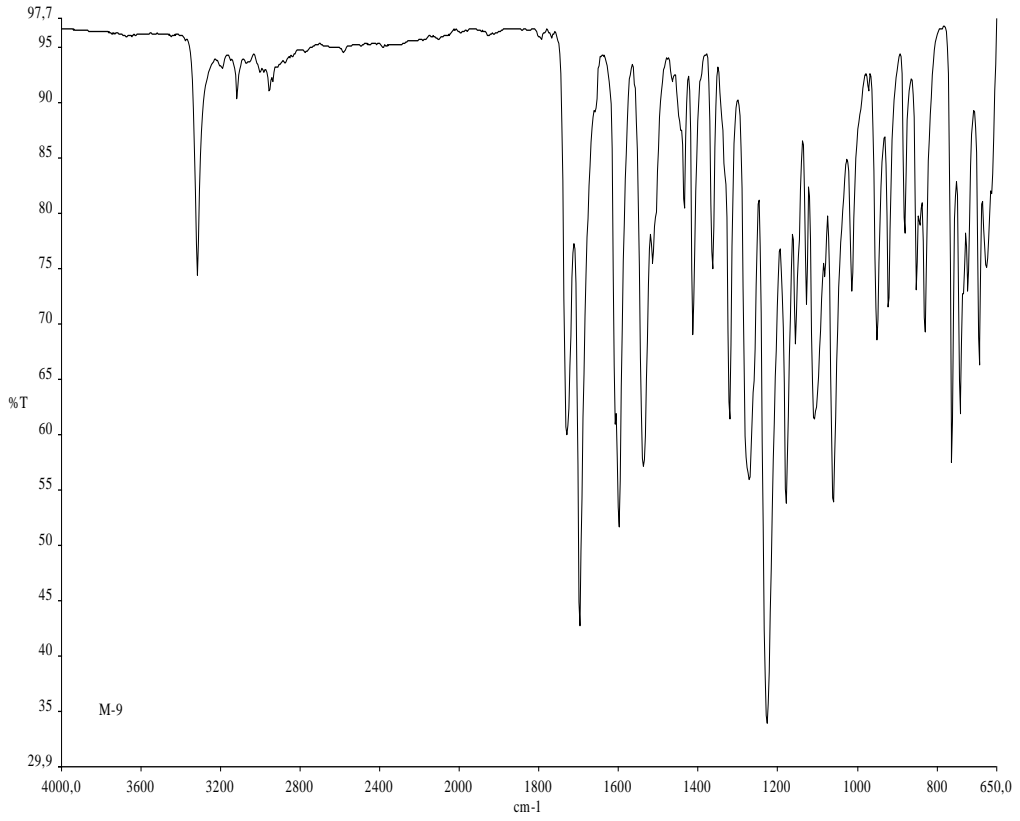
Şekil 4.2.2.b. 4-(Etoksikarbonilamino)benzoil Klorürün FTIR Spektrumu



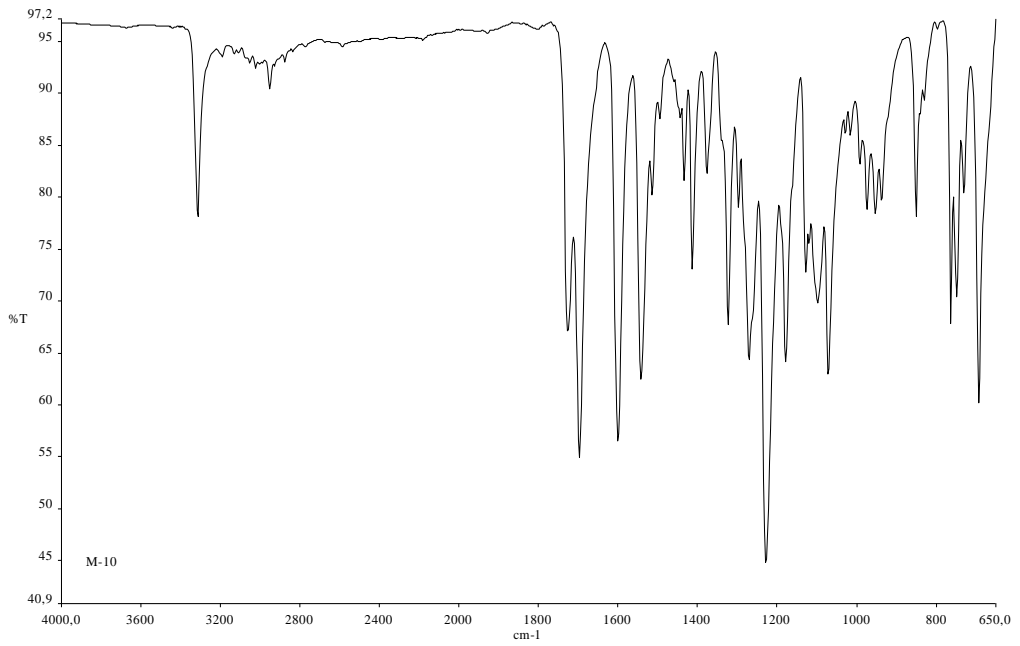
Şekil 4.2.3.b. 4-(Propoksikarbonilamino)benzoil Klorürün FTIR Spektrumu



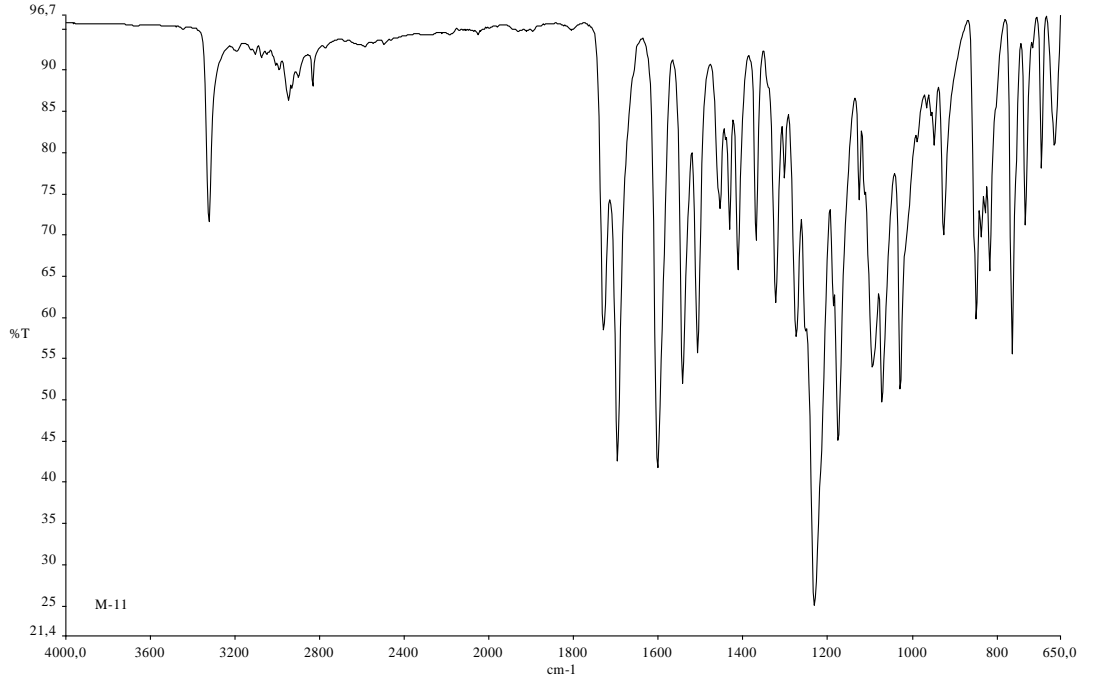
Şekil 4.2.4.b. 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoil Klorürün FTIR Spektrumu



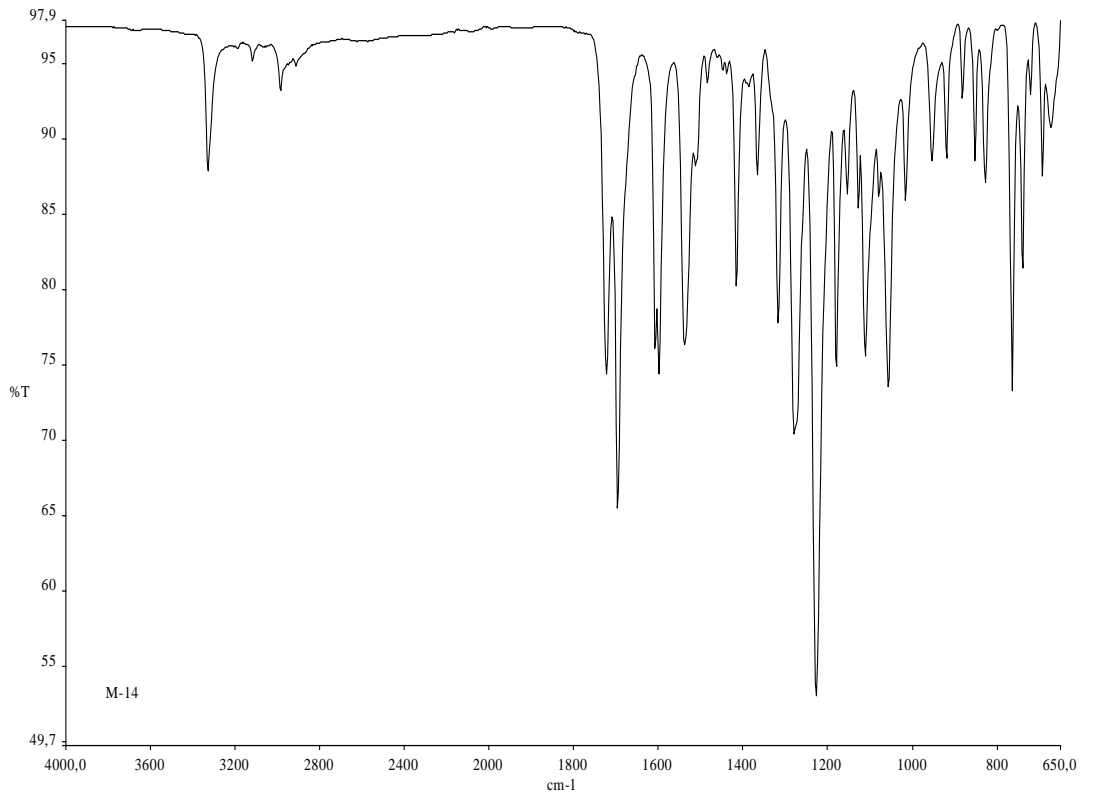
Şekil 4.3.1.b. Furfuril 4-(Metoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu



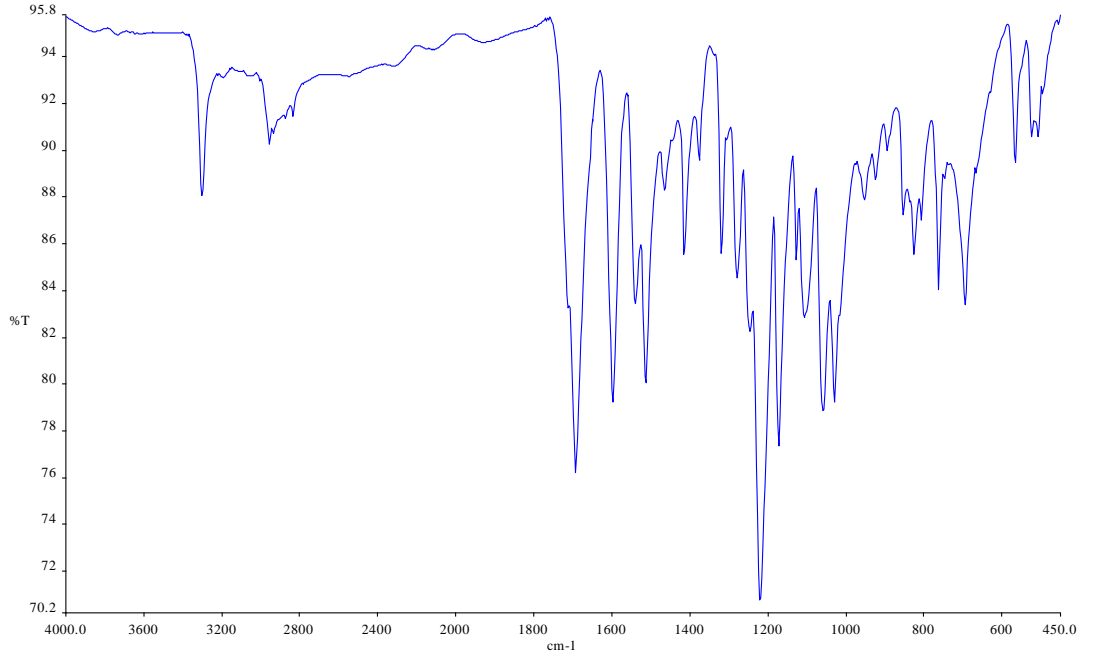
Şekil 4.3.2.b. Sınnamil 4-(Metoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu



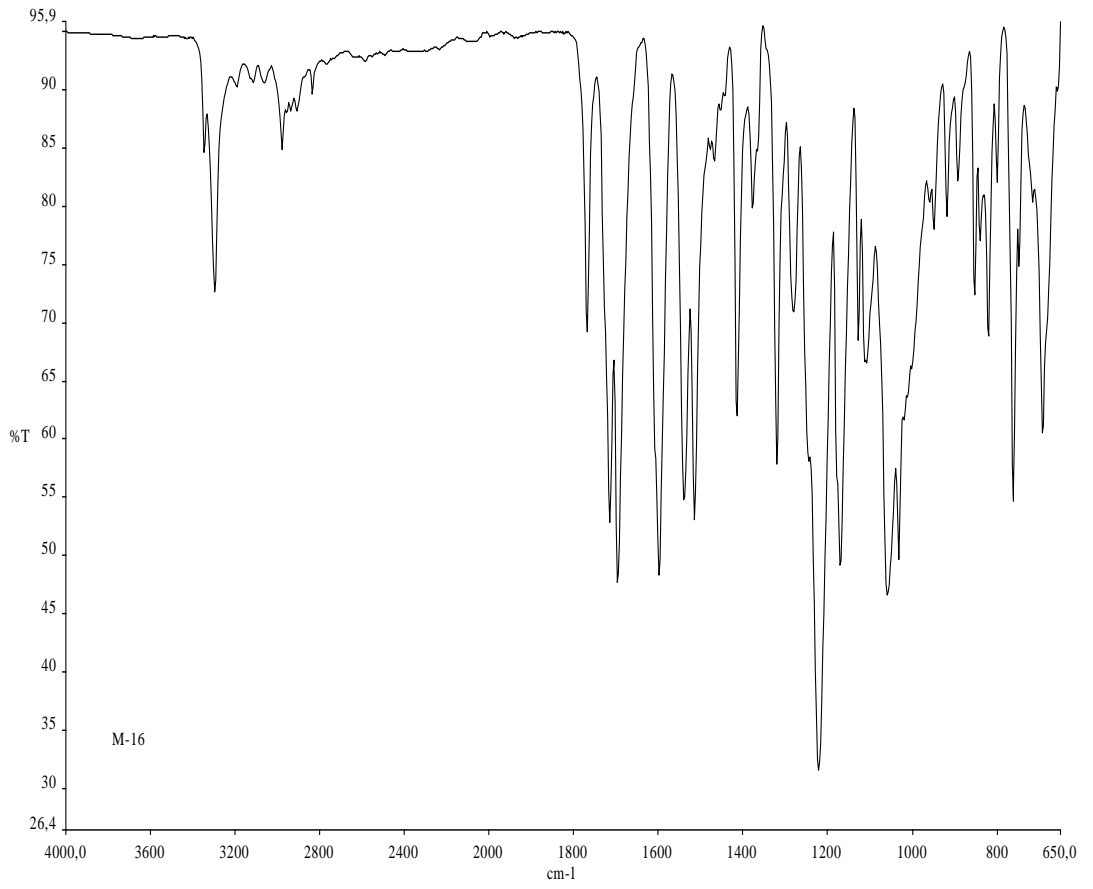
Şekil 4.3.3.b. p-Anisil 4-(Metoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu



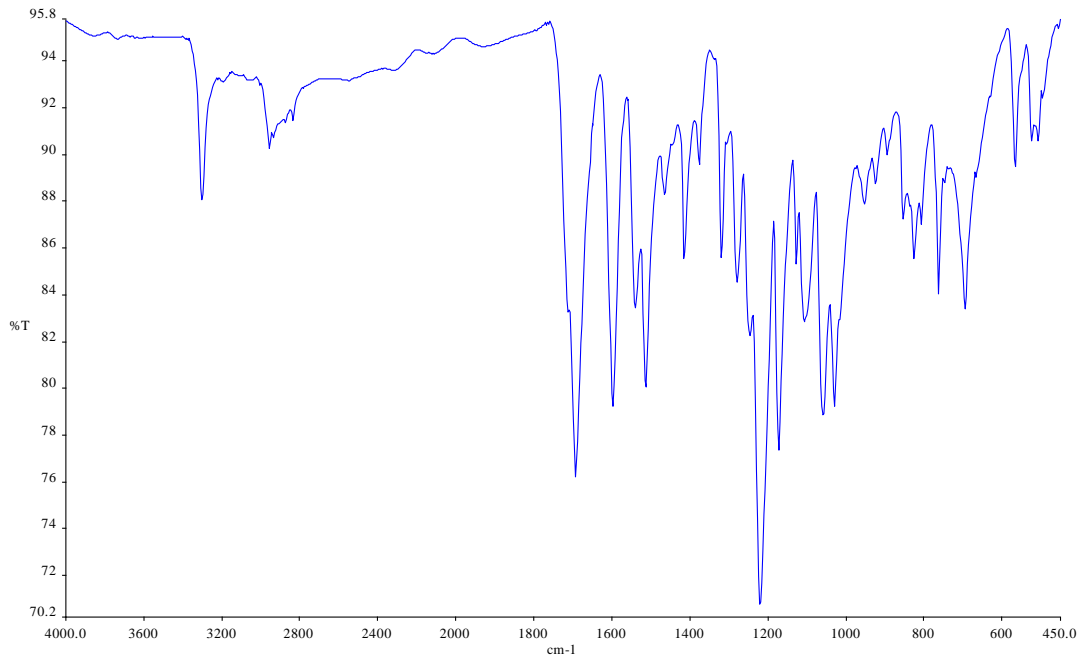
Şekil 4.3.4.b. Furfuril 4-(Etoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu



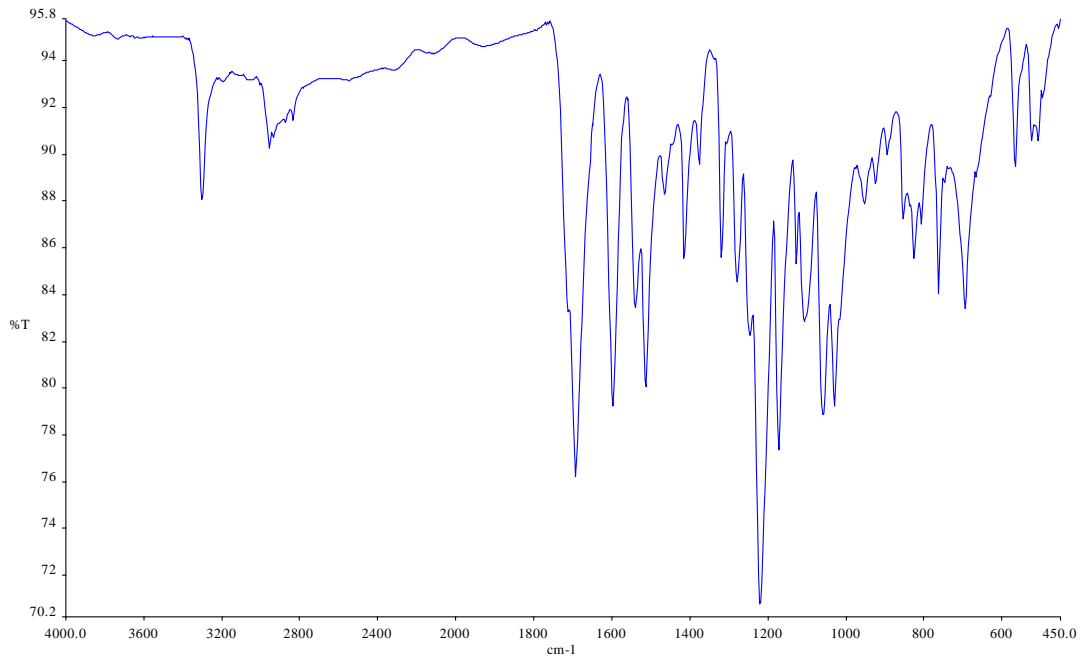
Şekil 4.3.5.b. Sinnamil 4-(Etoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu



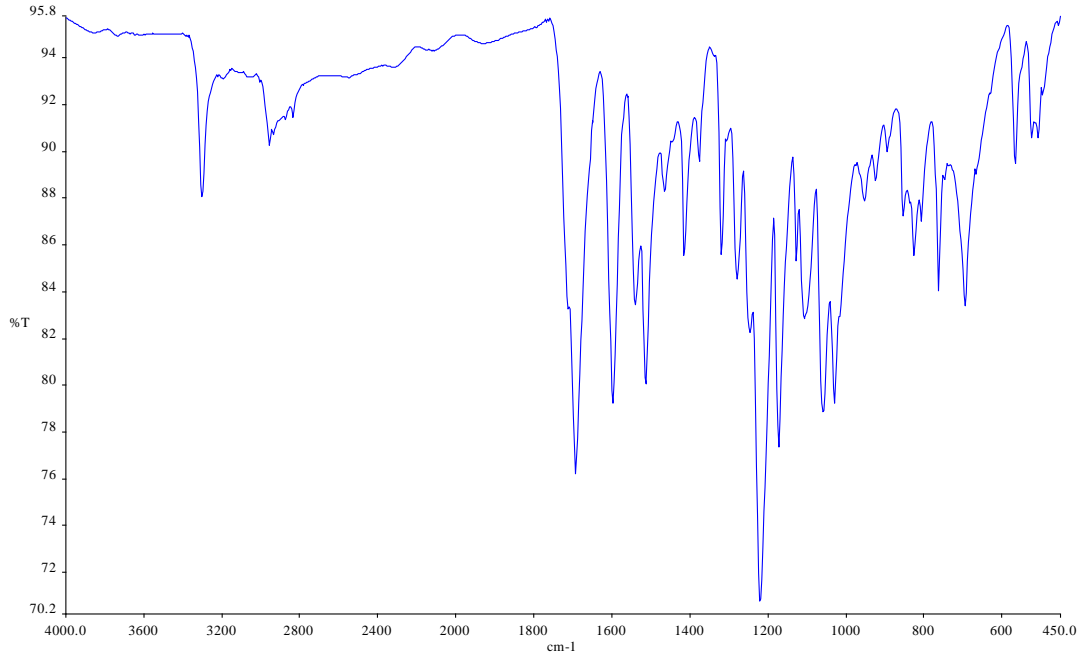
Şekil 4.3.6.b. p-Anisil 4-(Etoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu



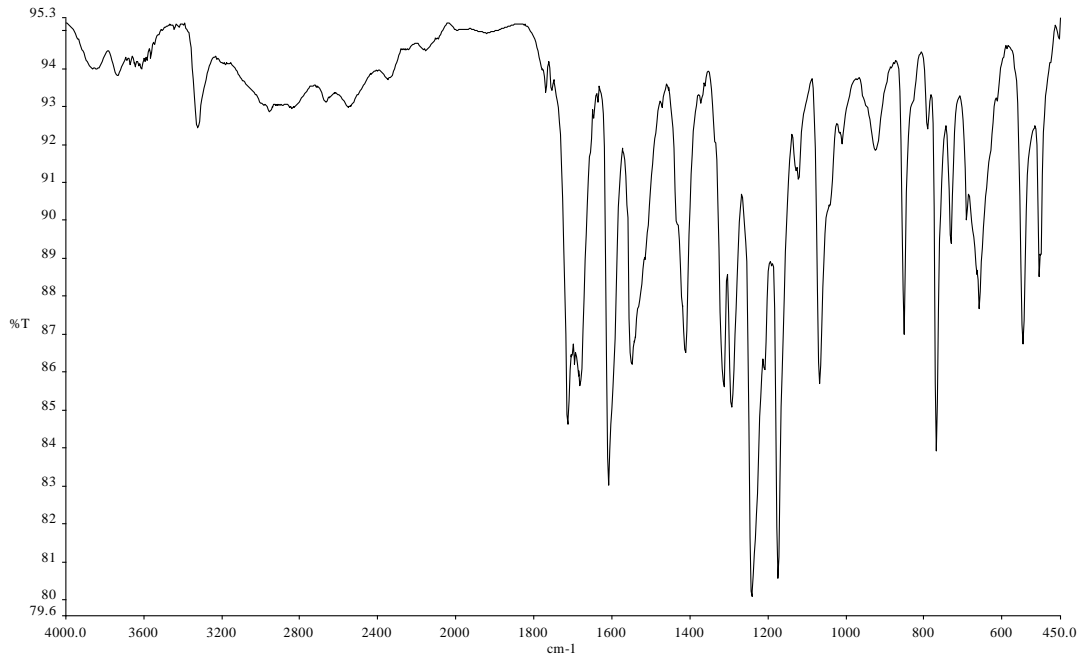
Şekil 4.3.7.b. Furfuril 4-(Propoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu



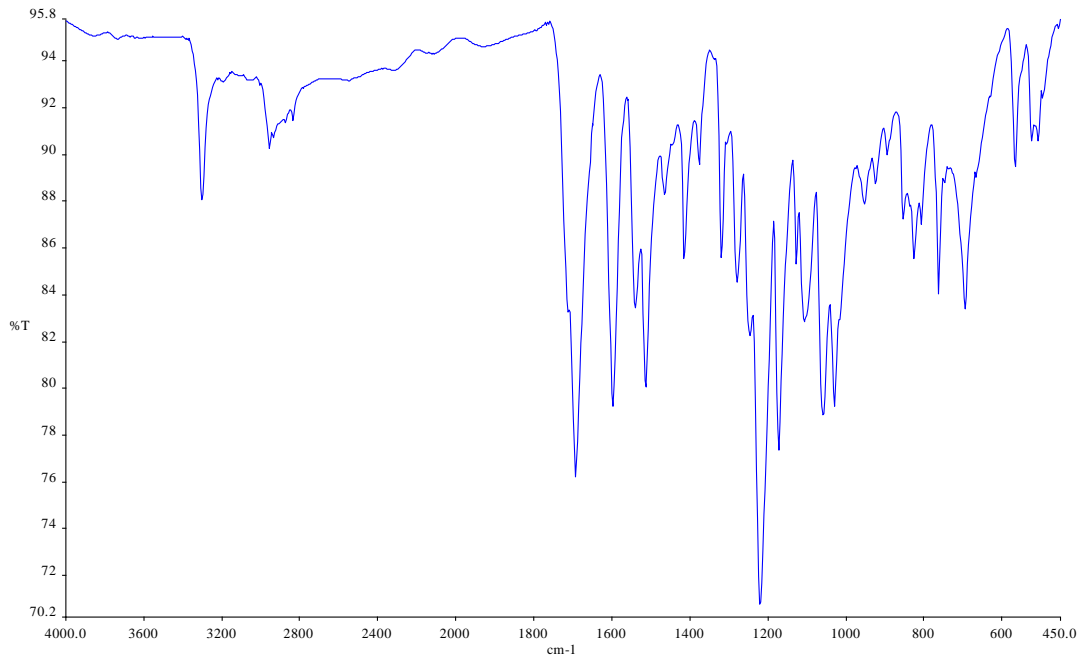
Şekil 4.3.8.b. Sınnamil 4-(Propoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu



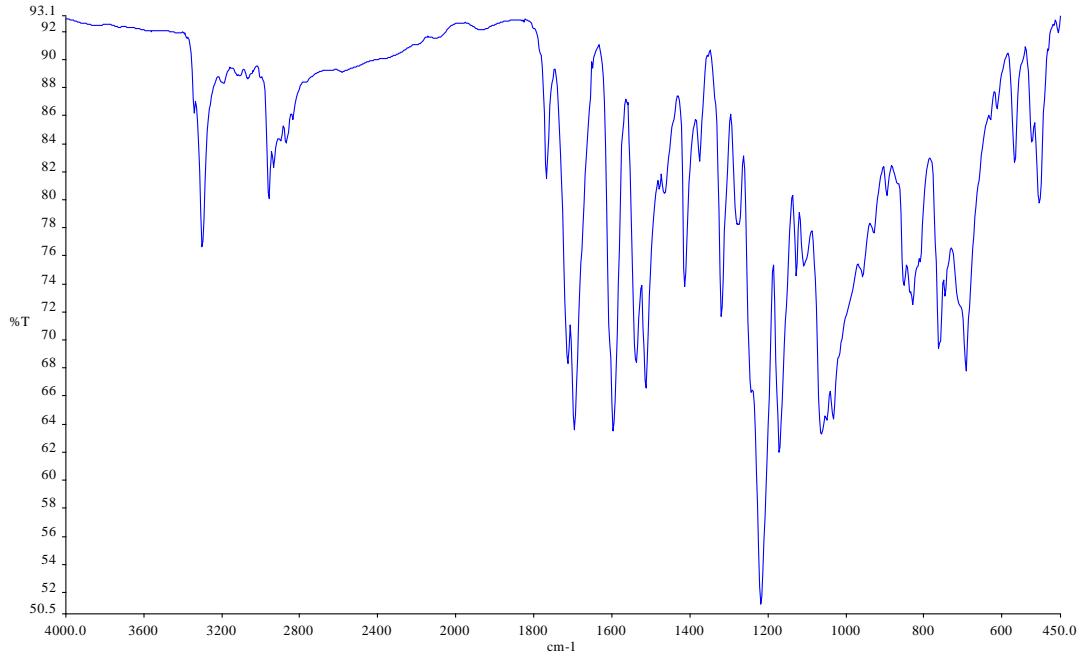
Şekil 4.3.9.b. p-Anisil 4-(Propoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu



Şekil 4.3.10.b. Furfuril 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu



Şekil 4.3.11.b. Sinamil 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu



Şekil 4.3.12.b. p-Anisil 4-(Bütoksikarbonilamino)benzoatın FTIR Spektrumu

6. KAYNAKLAR

[1-2] [http:// www.en.wikipedia.org](http://www.en.wikipedia.org)

[3] E.Erdik, Denel Organik Kimya, 4. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 737-38 (2007).

[4] Bartoschek, S.; Vorholt, J. A.; Thauer, R. K.; Geierstanger, B. H. and Griesinger, C., *Eur. J. Biochem.*, , 267, 3130-3138 (2001).

[5] P. Foureman, J.M. Mason, R. Valencia and S. Zimmering, *Environ. Mol. Mutagen.*, **23** (1), 51 - 63 (1994).

[6] *The Merck Index*, 11th Edition, **9789**

[7] Horton J *Fundam Clin Pharmacol* **17** (2): 205–12 (2003).

[8] R. J. Pakemana, M. G. Le Ducb and R. H. Marrs " *Journal of Environmental Management* **53** (3): 255–262 (1998).

[9] *The Merck Index*, 11th Edition, **1794**

[10] Klawe, C; Maschke, M. *Expert opinion on pharmacotherapy* **10** (9): 1495–500 (2009).

[11] Ferron GM, Paul J, Fruncillo R, *et al. Journal of Clinical Pharmacology* **42** (2): 175–82 (2002).

[12-13] [http:// www.en.wikipedia.org](http://www.en.wikipedia.org)

[14] Landegren J, Borglund E, Storgards K. *Acta Derm. Venereol.* 59 (3): 274–6 (1979).

[15] Schiestl, F.P.; Roubik, D.W.. *Journal of Chemical Ecology* 29 (1): 253–257 (2003).

[16] Soni MG, Taylor SL, Greenberg NA, Burdock GA *Food Chem. Toxicol.* 40 (10): 1335–73 (2002).

[17-18] Zijia Zhanga, Liping Liaoc, Jeffrey Moored, Tao Wua, and Zhengtao Wanga *Food Chemistry* 113 (1): 160–165 (2009).

[19] Mokry, P.; Zemanova, M.; Csollei, J.; Racanska, E.; Tumova, I. *Pharmazie* 58(1), 18-21 (2003).

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Murat KARAKUŞ

Doğum Yeri ve Tarihi : İskenderun / 19.10.1976

Adres : Yenimahalle 307. Sokak No. 50/1 Merkez ERZİNCAN

E-posta : organicchem@hotmail.com

Lisans : İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü