

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

4-(*p*-METİLBENZOİL)-5-*p*-METİLFENİL-2,3-FURANDİON BİLEŞİĞİNİN
ÇEŞİTLİ ANİLİDLERLE REAKSİYONLARI

Tezi Hazırlayan
Emine ALTUNTAŞ

Tezi Yöneten
Yrd. Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Ağustos 2005
KAYSERİ

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

4-*p*-(METİLBENZOİL)-5-*p*-METİLFENİL-2,3-FURANDİON BİLEŞİĞİNİN
ÇEŞİTLİ ANİLİDLERLE REAKSİYONLARI

Tezi Hazırlayan
Emine ALTUNTAŞ

Tezi Yöneten
Yrd. Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FBT-04-14 kodlu proje ile desteklenmiştir

Ağustos 2005
KAYSERİ

Yrd. Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN danışmanlığında **Emine ALTUNTAŞ** tarafından hazırlanan “4-(*p*-Metilbenzoil)-5-(*p*-metilfenil)-2,3-furandion Bileşiğinin Çeşitli Anilidlerle Reaksiyonları” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

22/08/2005

JÜRİ:

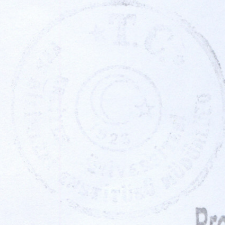
Başkan: Prof. Dr. Yunus AKÇAMUR

Üye : Prof. Dr. Şaban PATAT

Üye : Yrd. Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 02/09/2005 tarih ve 30/04 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



02.09/2005

N. Ayyıldız
Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen tez danıőmanlıęımı yapan değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN'a teşekkür ederim.

Bu çalıőmayı madde ve malzeme alımı konusunda destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimi Yetkililerine teşekkür ederim.

Elementel Analiz sonuçlarının alınmasında yardımcı olan Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Görevlileri Dilek ÜNAL ve Elif KORKUSUZ 'a teşekkür ederim.

IR spektrumlarının alınmasına yardımcı olan Erciyes Üniversitesi Yozgat Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Yunus AKÇAMUR'a, Kimya Bölümü öğretim üyeleri Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa SAÇMACI ve Araştırma Görevlisi Hakan ÜNGÖREN'e teşekkür ederim.

NMR spektrumlarının alınmasına yardımcı olan Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Hasan SEÇEN'e teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve kız kardeőime őükranlarımı sunarım.

4-(*p*-METİLBENZOİL)-5-*p*-METİLFENİL-2,3-FURANDİON BİLEŞİĞİNİN ÇEŞİTLİ ANİLİDLERLE REAKSİYONLARI

Emine ALTUNTAŞ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2005

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN

ÖZET

Bu çalışmada 4-(*p*-Metilbenzoil)-5-*p*-metilfenil-2,3-furandion bileşiğinin çeşitli anilidlerle reaksiyonlarının araştırılması amaçlanmıştır.

Bu araştırma bir çok yeni bileşiğin senteziyle sonuçlanmıştır. **3** bileşiği ile bazı anilidlerin reaksiyonları yapılarak, (3Z)-N-Asetil-N-fenil-4-hidroksi-3-(4-metilbenzoil)-4-(4-metil fenil)-2-oksopenta-enamin-3 (**EA-1**), (3Z)-N-Asetil-N-metilfenil-4-hidroksi-3-(4-metil benzoil)-4-(4-metilfenil)-2-oksopenta-enamin-3 (**EA-2**), (3Z)-N-Asetil-N-aminofenil-4-hidroksi-3-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-2-oksopenta-enamin-3(**EA-3**) (3Z)-N-Asetoasetil-N-fenil-4-hidroksi-3-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-2-oksopen-ta-enamin-3 (**EA-4**), N,NBis(dimetil-benzoilasetikasit)-N-*m*-aminofenilamid (**EA-5**), N,N-Bis(dimetil-benzoilasetikasit)-N-*p*-bromfenilamid (**EA-6**) bileşikleri elde edilmiştir.

Sentez edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi ve NMR yardımıyla aydınlatılmıştır.

Sonuçlar reaksiyonlarda kullanılan anilidlerin ve sentez edilip kullanılan substratların yapı ve özellikleri yönünden karşılaştırılmalı olarak tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Furan-2,3-dion, Alfa-Okso-Keten, Siklik oksalil bileşikler, Ani-
lidler, Nükleofilik katılma.

THE REACTIONS OF 4-(*p*-METHYLBENZOYL)-5-METHYLPHENYL-2,3-FURANDIONE WITH VARIOUS ANILIDES

Emine ALTUNTAŞ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. S. Thesis, August 2005

Thesis Supervisor : Assist. Prof. İlhan Özer İLHAN

ABSTRACT

In this study, the reactions of 4-(*p*-Methylbenzoyl)-5-*p*-methylphenyl-2,3-furandione with various anilides were investigated.

The investigation resulted in the synthesis of a number of new compounds. The compounds of (3Z)-N-Acetyl-N-phenyl-4-hydroxy-3-(4-methylbenzoyl)-4-(4-methylphenyl)-2-oxopent-enamine-3, (3Z)-N-Acetyl-N-methylphenyl-4-hydroxy-3-(4-methylbenzoyl)-4-(4-methylphenyl)-2-oxopent-enamine-3, (3Z)-N-Acetyl-N-(4-aminophenyl)-4-hydroxy-3-(4-methylbenzoyl)-4-(4-methylphenyl)-2-oxopent-enamin-3, (3Z)-N-Acetoacetyl-N-(phenyl)-4-hydroxy-3-(4-methylbenzoyl)-4-(4-methylphenyl)-2-oxopent-enamine-3, N,N-Bis(dimethylbenzoylacetate)-N-*m*-aminophenylamide, N,N-Bis(dimethylbenzoylacetate)-N-*p*-bromphenylamide were obtained from the reactions of **3** with the corresponding anilides.

The structure of these synthesized new compounds were determined by being interpreted the elemental analysis, IR, and ¹H- NMR spectra, and elemental analysis.

The effects and the behavior of the nucleophiles and the new substrate in this reaction were discussed comparably according to their properties and structures.

Keywords : Furan- 2,3-dione, Alpha-Oxo-Keten, Cyclic Oxalyl Compounds, Anilides, Nucleophilic addition.

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
KABUL VE ONAY	i
TEŞEKKÜR	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii

1.BÖLÜM

GİRİŞ

1.1.	Araştırmanın Amacı	1
1.2.	Literatür Bölümü	2
1.3.	<u>1</u> Bileşiğinin Reaksiyonları	4
1.3.1.	Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar	4
1.3.2.	<u>1</u> Bileşiğinin Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar	7

2.BÖLÜM

MATERYAL VE METOD

2.1.	Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	11
2.2.	Deneyleerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar	11
2.3.	Deneyleerde Kullanılan Metodlar	12

3.BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1.	Giriş	13
3.2.	4-(<i>p</i> -Metilbenzoil)-5- <i>p</i> -metilfenil-2,3-Furandion Bileşiğinin Sentez Çalışmaları	13
3.2.1.	<i>p,p'</i> -Dimetil Benzalasetofenon Sentezi	13
3.2.2.	<i>p,p'</i> -Dimetil Benzalasetofenondibromür Sentezi	14

3.2.3.	<i>p,p'</i> -Dimetil Dibenzoilmetan (1,3-bis(4-metilfenil) propan-1,3-dion) Sentezi	15
3.2.4.	4-(<i>p</i> -Metilbenzoil)-5- <i>p</i> -Metilfenil-2,3-Furandion Bileşiğinin Sentezi	19
3.2.4.1	<u>3</u> Bileşiğinin Oluşum Reaksiyonu Mekanizması	21
3.3.	<u>3</u> Bileşiğinin Anilidlerle Reaksiyonları	25
3.3.1.	<u>3</u> Bileşiğinin Asetanilid ile Reaksiyonu	25
3.3.2	<u>3</u> Bileşiğinin <i>p</i> -Metilasetanilid ile Reaksiyonu	30
3.3.3	<u>3</u> Bileşiğinin <i>p</i> -Aminoasetanilid ile Reaksiyonu	34
3.3.4	<u>3</u> Bileşiğinin Asetoasetanilid ile Reaksiyonu	38
3.3.5	EA-1, 2, 3, 4 Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması	42
3.3.6	<u>3</u> Bileşiğinin <i>m</i> -Aminoasetanilid ile Reaksiyonu	42
3.3.7	<u>3</u> Bileşiğinin <i>p</i> -Bromasetanilid ile Reaksiyonu	46
3.3.8	EA-5 ve EA-6 Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması	47

4.BÖLÜM

BULGULAR

4.1	4-(<i>p</i> -Metilbenzoil)-5- <i>p</i> -Metilfenil-2,3-Furandion	50
4.2.	(3Z)-N-Asetil-N-fenil-4-hidroksi-3-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-2-oksopenta-enamin-3	51
4.3.	(3Z)-N-Asetil-N-(4-metilfenil)-4-hidroksi-3-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-2-oksopenta-enamin-3	52
4.4.	(3Z)-N-Asetil-N-(4-aminofenil)-4-hidroksi-3-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-2oksopenta-enamin-3	52
4.5.	(3Z)-N-Asetoasetil-N-(4-fenil)-4-hidroksi-3-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-2-oksopenta-enamin-3	53
4.6.	N,N-bis-(dimetil-benzoilasetikasit)-N- <i>m</i> -aminofenilamid	53
4.7.	N,N-bis-(dimetil-benzoilasetikasit)-N- <i>p</i> -bromfenilamid	54

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ	55
-------------------	----

KAYNAKLAR

58

ÖZGEÇMİŞ

64

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>ŞEKİL NO</u>		<u>SAYFA NO</u>
ŞEKİL 3.1.	<u>1</u> Bileşiğinin IR Spektrumu	17
ŞEKİL 3.2.	<u>1</u> Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	18
ŞEKİL 3.3.	<u>1</u> Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu Spektrumu	18
ŞEKİL 3.4.	<u>3</u> Bileşiğinin IR Spektrumu	23
ŞEKİL 3.5.	<u>3</u> Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	24
ŞEKİL 3.6.	<u>3</u> Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu Spektrumu	24
ŞEKİL 3.7.	EA-1 Bileşiğinin IR Spektrumu	28
ŞEKİL 3.8.	EA-1 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	29
ŞEKİL 3.9.	EA-2 Bileşiğinin IR Spektrumu	32
ŞEKİL 3.10.	EA-2 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	33
ŞEKİL 3.11.	EA-3 Bileşiğinin IR Spektrumu	36
ŞEKİL 3.12.	EA-3 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	37
ŞEKİL 3.13.	EA-4 Bileşiğinin IR Spektrumu	40
ŞEKİL 3.14.	EA-4 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	41
ŞEKİL 3.15.	EA-5 Bileşiğinin IR Spektrumu	44
ŞEKİL 3.16.	EA-5 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	45
ŞEKİL 3.17.	EA-6 Bileşiğinin IR Spektrumu	48
ŞEKİL 3.18.	EA-6 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	49

1. BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Araştırmanın Amacı

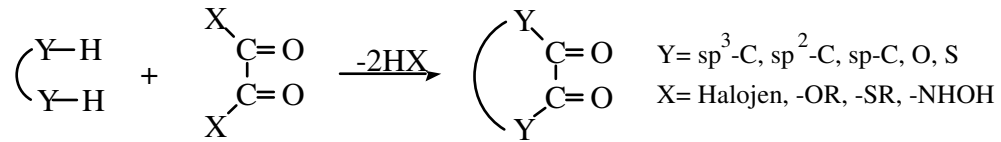
Bu çalışmada, lakton halkası ihtiva eden bazı furan türevi visinal-dion tipindeki bileşiklerin sentezi ve bunların bazı nükleofillerle şimdiye kadar çalışılmamış olan reaksiyonlarının yapılması amaçlanmıştır. Daha önce sentez edilmiş olan ve preparatif organik kimya çalışanlarının bir çok yeni heterosiklik bileşiğin elde edilmesinde yararlandığı aktif birer başlangıç maddesi olan 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) ve yakın zamanda araştırma laboratuvarımızda sentezlenmiş olan 4-*p*-metoksibenzoil-5-*p*-metoksifenil-2,3-furandion (**2**) bileşikleri bu çalışmaya ışık tutmuşlardır. Şimdiye kadar yapılan deneysel çalışmalarda bu çıkış maddelerinin nükleofillere, dienofillere ve ısıya karşı oldukça aktif olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, furandion (**1**, **2**) bileşiklerinin bilgisayar yardımıyla, semiempirik birer yöntem olan AM1 ve PM3 metodları kullanılarak elektronik özellikleri araştırılmıştır [1,2,3]. Bileşik yapısındaki atom yükleri incelendiğinde çoğu karbonil karbonu olan 2, 3, 5 ve 6 no.lu atomların pozitif değere sahip oldukları yani; elektrofilik karakterleri bulunduğu görülmüştür. Bu nedenle, **1** ve **2** bileşikleri nükleofillerle kolayca adisyon, süstitüsyon veya kondenzasyon reaksiyonları verebilirler. Bu bileşikler α,β -doymamış karbonil bileşikleri yapısında oldukları için de C₅ atomu pozitifdir ve nükleofillerle basit ya da konjuge (1,2- ya da 1,4-) katılmalara uğrayabilir. **1** ve **2** ambident substratları dien yapısına da sahip olduklarından çeşitli dienofil karakterli bileşiklerle Diels-Alder tipi [4+2] sikloadisyonlar da verirler.

Bu nedenlerle iyi birer substrat olan **1** ve **2** bileşiklerinin benzeri yeni furan-dion bileşiğinin çeşitli anilidlerle reaksiyonu bu çalışmanın ana hedefi olmuştur. Böylece araştırma laboratuvarımızda 4-(*p*-Metilbenzoil)-5-*p*-metilfenil-2,3-furandion (**3**) isimli önemli yeni başlangıç bileşiği literatüre göre çoğaltılmıştır [4]. Bu bileşikte **1** ve **2** bileşiklerinden farklı olarak benzen halkalarında *p*-metil grupları bulunacağı ve bu nedenlerle önemli bir başlangıç bileşiği olacağı düşünülmüştür. Çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde bu aktif başlangıç maddesi **3** alınarak; onun çeşitli anilidlerle şimdiye kadar çalışılmamış olan reaksiyonlarının araştırılması amaçlanmıştır.

Yapılan denemelerin çoğunda başarılı olunmuş ve iyi sonuçlar alınmıştır. Sentezi gerçekleştirilen heterosiklik ve asiklik bileşiklerle yukarıdaki amaca ulaşılmıştır. Bazı reaksiyonlarda ise başarılı olunamamıştır. Bu denemelerde de ürünler oluşmasına rağmen laboratuvar imkanları dahilinde bu ürünleri saflaştırma çabaları sonuç vermemiştir.

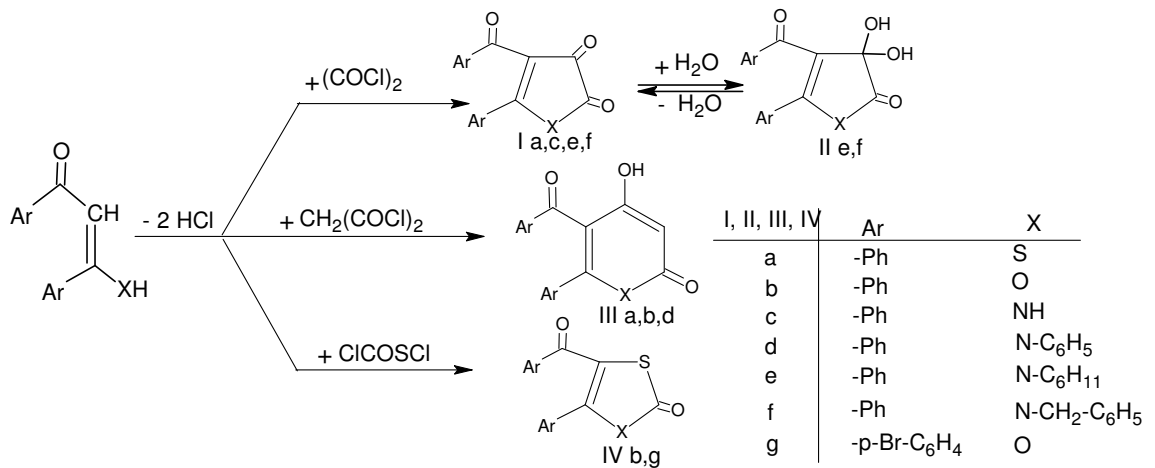
1.2. Literatür Bölümü

Literatür araştırıldığında, aşağıdaki reaksiyon şemasında gösterilen oksalilklorür ve türevlerinin çeşitli substratlarla reaksiyonları sonunda, bu tür visinal-dion sistemlerinin oluştuğu gözlenmiştir. Oksalikasit ve türevlerinin çeşitli nükleofillerle, direk olarak, sikloaçillenmesinde de yine aktif dionlar meydana gelmektedir. Bunlar, uygun bileşiklerle siklokondenzasyon reaksiyonları verdikleri gibi, katalitik şartlar altında termik yönden de parçalanmaya uğrarlar [5].

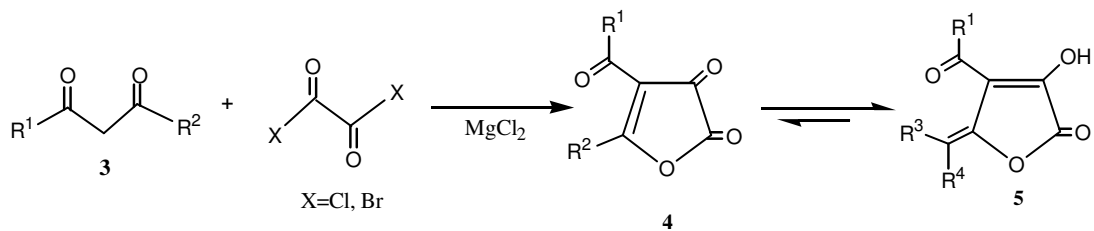


Çalışmalarımızda önem taşıyan ve başlangıç maddesi olan visinal-dion sistemi, E.Ziegler ve çalışma grubu tarafından, 1,3-diketon olan dibenzoil metan'ın oksalilklorür ile siklo kondenzasyonundan elde edilmiştir [6].

Dibenzoilmetanın susuz eterli ortamda oksalil klorürle, oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sarı renkte, heterosiklik bir bileşik olan 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) elde edilir. Elde edilen **1** bileşiği, P₂O₅ üzerinde vakumda kararlılık göstermektedir [6]. Literatür araştırmalarında, dibenzoilmetan ve türevlerinin oksalil klorür ile siklokondenzasyonu sonucunda, beşli heterosiklik sistemler, maloniklorür ile siklokondenzasyonundan da altılı heterosiklik bileşiklerin elde edildiği görülür [6,7,8]. Lakton halkası içeren diğer bir örnek olarak da dibenzoilmetan veya di-*p*-brombenzoilmetanın klorokarbonil sülfoniklorürle reaksiyonundan, benzer tipte 4-aroil-5-aril-1,3-oksotiol-2-on bileşiği sentez edilmiştir [9].



Yine 1,3-dikarbonil bileşiklerinin MgCl₂ eşliğinde oksalil klorür ile reaksiyonlarından heterosiklik yapıya sahip çeşitli furan-2,3-dionlar sentezlenmiştir [10].



3,4,5	a	b	c	d	e	f
R ¹	Et	CHMe ₂	CHMe ₂	CMe ₃	CH ₂ CHMe ₂	OMe
R ²	Et	CHMe ₂	Et	Et	Et	CH ₂ CHMe ₂
R ³	H	Me	H	H	H	H
R ⁴	Me	Me	Me	Me	Me	CHMe ₂

3,4	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p
R ¹	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OEt	OEt	OEt	OEt	OEt
R ²										

Furan-dion türevi **1** ve **2** bileşikleri su ve alkol gibi nükleofillere karşı çok hassas oldukları için, sentez edildikten sonra sürekli vakum desikatöründe P₂O₅/Parafin üzerinde muhafaza edilmelidirler. **1** bileşiğinin sentezi için gerekli olan dibenzoilmetan, literatürde verildiği gibi bir seri reaksiyonlar sonunda elde edilir [6,11].

Yukarıda incelenen literatür bilgileri sonucunda, **1** ve **2** bileşiklerinin karbonil grupları ve bilhassa lakton halkaları bulundurmaları nedeniyle oldukça aktif oldukları ve bir çok heterosiklik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları görülmektedir [11,12,13,14,15].

Bu nedenle yeni furan-dion türevi bileşiğin sentez çalışmalarına girmeden önce literatürdeki **1** ve **2** bileşiğinin reaksiyonlarının incelenmesi, çalışmalarımız sonucu elde edilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon mekanizmalarının açıklanmasında büyük önem taşır.

1.3. **1 Bileşiğinin Reaksiyonları**

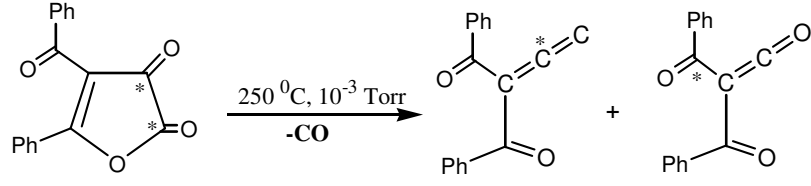
1 Bileşiği ile şimdiye kadar yapılan reaksiyonlar incelendiğinde, gerek kimyasal işlem ve gerekse reaksiyon türü bakımından sınıflandırma üç şekilde yapılabilir :

1. Termoliz sonucu oluşan sikloadisyonlar
2. Direk sikloadisyonlar,
3. Nükleofillerle verdiği reaksiyonlar.

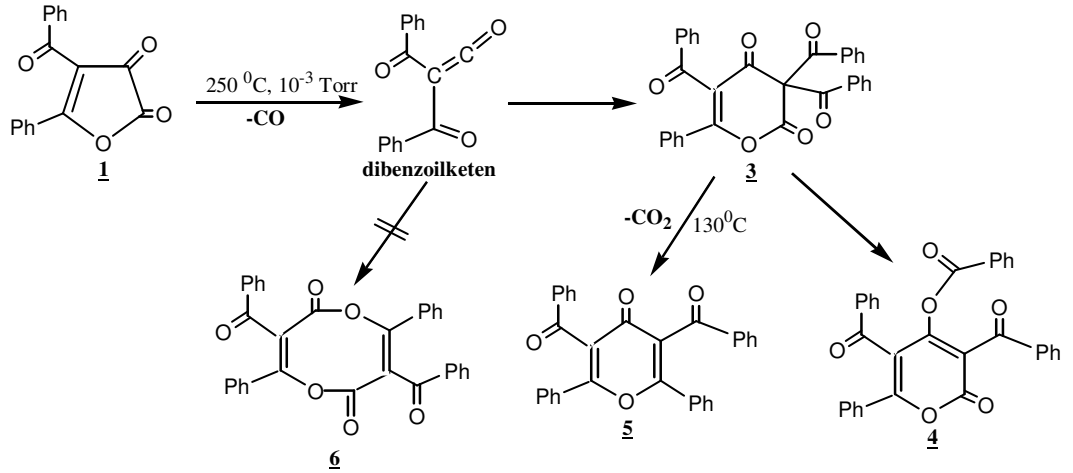
Bu tezde çalışılan reaksiyonlar 1. ve 3. grup reaksiyonlara girdiği için literatür bilgileri bu yönde ele alınacaktır.

1.3.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar

1 bileşiğinin gaz fazı piroliz metodu kullanılarak yapılan termolizinden, molekülden bir mol CO ayrılmasıyla dibenzoilketenin oluştuğu belirlenmiştir [16,17,18,19].



Bu termoliz reaksiyonlarıyla, (**1**)'in dekarbonillendirilmesi ile ara kademede oluşan aktif dibenzoilketen, eğer ortamda sikloadisyon yapacak substrat bulamazsa, reaksiyon ortamına göre iki şekilde dimerleşir [17,18,20]. Böylece, termoliz sonucu sikloadisyonlar ortaya çıkar. Örnek olarak, çözücü içerisinde 130 °C'de (**1**)'in termolizi neticesinde [4+2] sikloadisyonu ile 5 no'lu, [4+4] sikloadisyonu ile de 6 no'lu bileşiğin elde edildiği E. Ziegler tarafından yayınlanmıştır [16]. Fakat daha sonra X-ışını kristal yapı tayini metoduyla 6 no'lu bileşiğin oluşmadığı, [4+2] siklodimerizasyonu ile 4 no'lu bileşiğin meydana geldiği belirlenmiştir [18].

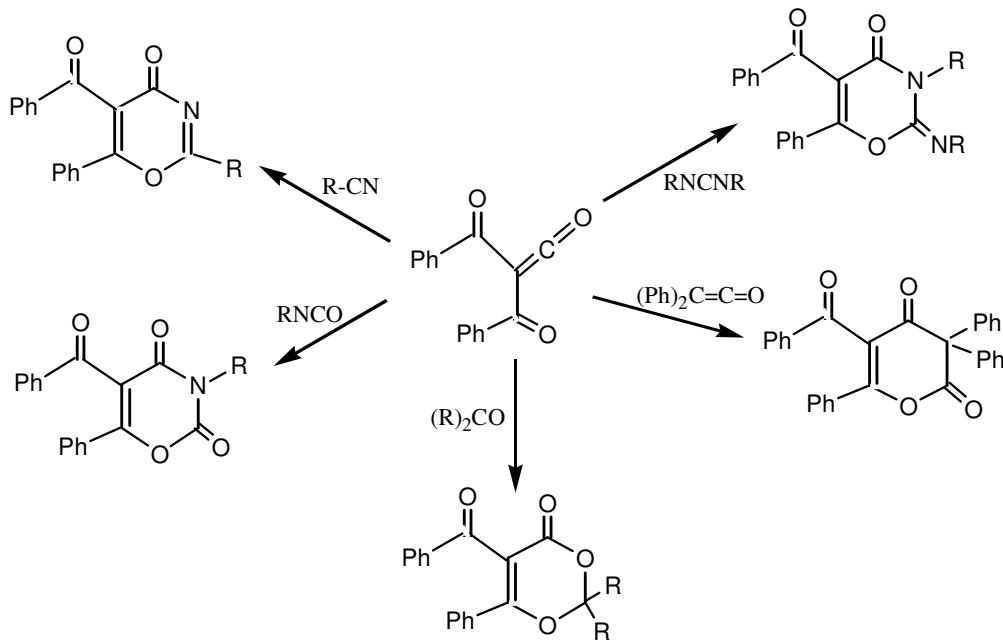


Son yıllarda, dibenzoilketen gibi bir çok yeni diaçilketenler (α -okso-ketenler) sentez edilmiştir [21,22]. α -Okso-ketenler, normal koşullarda izole edilemeyen oldukça reaktif moleküllerdir. Bu ketenler, 2-diazo-1,3-dikarbonil bileşikleri, 1,3-dioxinon'ların termolizi ya da fotoliziyle elde edilirler [23,24,25,26,27,28]. α -Okso-ketenler ayrıca furan-2,3-dion, β -ketoester ve asit klorürlerin sadece termolizi ile de elde edilirler [29,30,31].

β -ketoesterlerin termolizinden alkolün ayrılması ile E,Z ketenler oluşur [32,33,34,35]. Nükleofilin veya uygun dienofilin olmaması durumunda dimerleşme meydana gelir. Basit ketenlerin aksine α -okso-ketenlerin dimerleşmesi, birinci açılketenin açıl grubu ve heterokumulenin (C=C) çift bağı, ikinci açılketen molekülünün (C=C) bağıyla (birinci molekül dien ikinci molekül dienofil olarak davranarak) [4+2] sikloadisyon tarzında dimerleşerek 3-açıl- γ -pyron oluşur [36,37].

Diaçılketenlerin bir çoğu düşük sıcaklıkta, Argon matrix ortamında ya da inert çözelti ortamında bulunurlar [37,38]. Oda koşullarında *flash vakum pirolizi* (FVP) ile elde edilebilen α -okso-ketenler de vardır [21]. Özellikle, tersiyer bütil gibi hacimli grupların bulunması ketenlerin kararlılığını artıran faktörlerdendir.

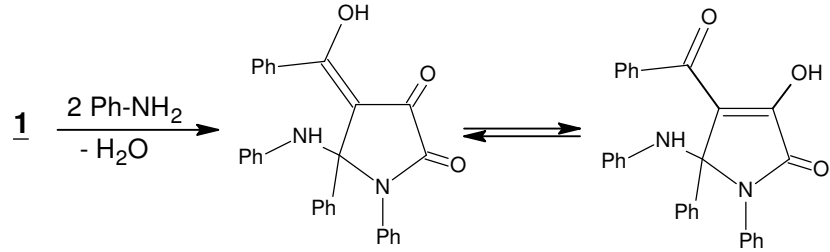
1 Bileşiğinin termal bozunması ile ara kademede oluşan ve çok aktif bir bileşik olan dibenzoil keten, ortamda arilizosiyanatlar [39], karbodiimitler [39], nitriller [40,41] ve schiff-bazları [42] gibi uygun bir dienofil olması durumunda [4+2] sikloadisyon reaksiyonu vererek 1,3-oksazin türevleri, çeşitli keten ve ketonlarla yapılan reaksiyonları ile de bir çok altılı heterosiklik bileşikler sentez edilmiştir [43,44].



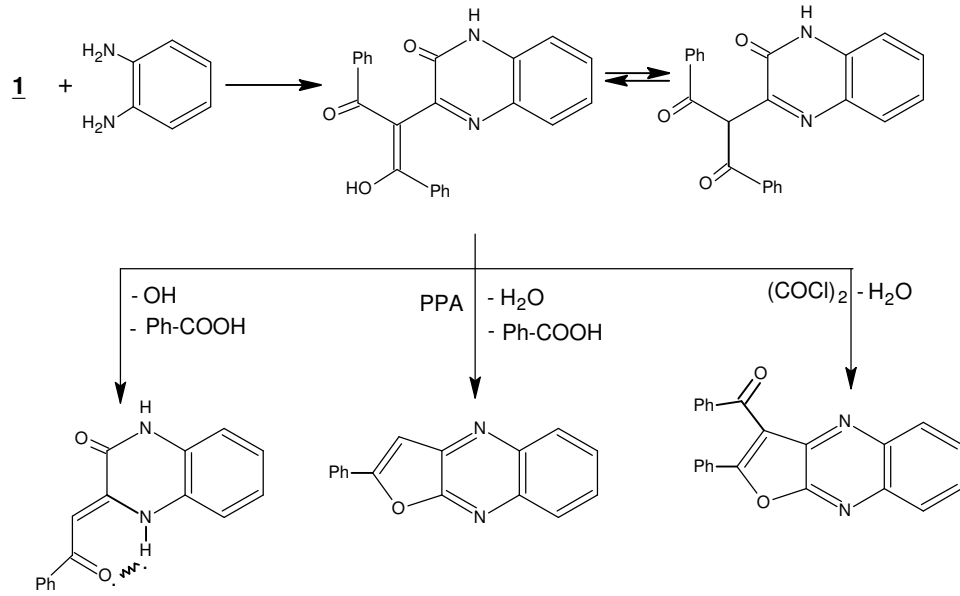
1.3.2. 1 Bileşiminin Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar

Daha öncede belirtildiği gibi, 1 bileşiminin elektrofilik merkezleri vardır ve nükleofillere karşı oldukça aktiftir. Dolayısıyla nükleofilin yapısına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak çeşitli heterosiklik bileşiklerin sentezine imkan vermektedir. Su ve etil alkol gibi nükleofillerle ise kolayca etkileşerek, dibenzoilmetan ve okzalik asit (alkol takdirinde ester) verecek şekilde bozularak başlangıç maddelerine dönüştüğü bilinmektedir [6,11,45].

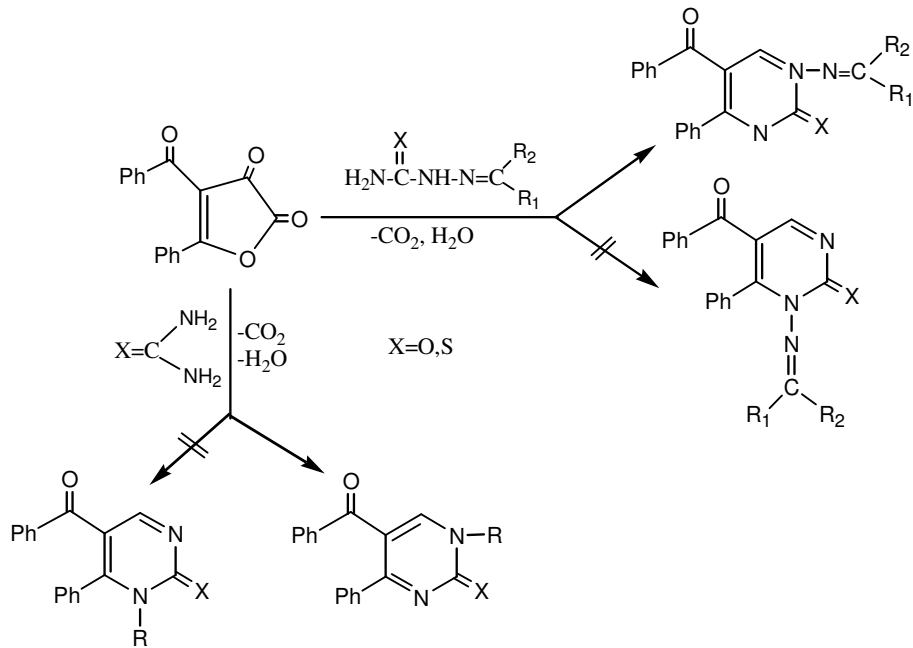
Literatürde yer alan 1'in çeşitli aminlerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonlarından bazıları aşağıda görülmektedir. 1'in anilin ve türevleriyle yapılan reaksiyonlarında çeşitli pirrol türevi bileşikler sentez edilmiştir [46].



1 Bileşiminin *o*-fenilendiamin ile uygun şartlardaki reaksiyonunda ise aşağıda görüldüğü gibi kinoksalin türevi bileşik elde edilmiş ve bunun da müteakip reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [45,47].

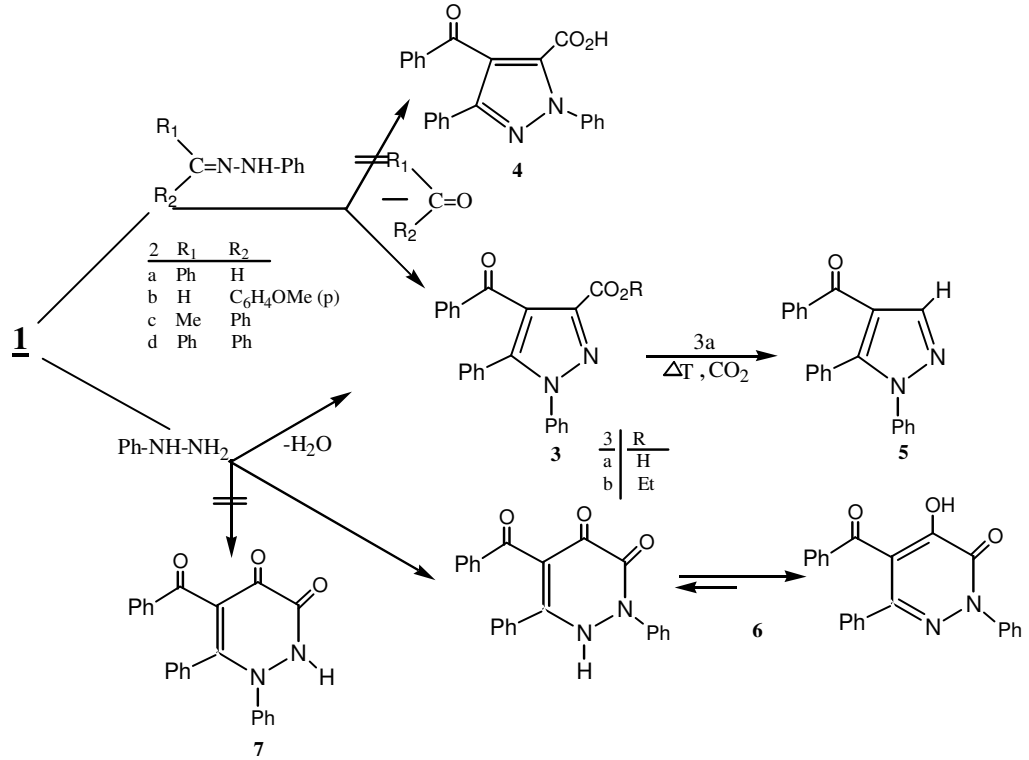


1'in çeşitli tiyosemikarbazonlar, semikarbazonlar, üreler ve tiyöürelerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [46,48,49].

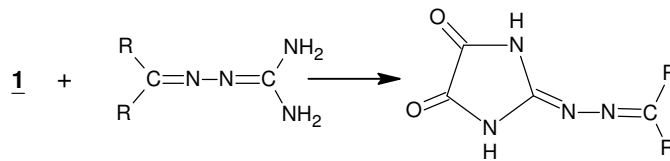


Diğer bir ilginç reaksiyonda **1**'in fenilhidrazin ve çeşitli fenilhidrazonlarla reaksiyonudur. Burada her bir fenilhidrazon, **1** ile gerek benzenli ortamda ve gerekse 70-80 °C'lerde direk olarak bir pirazol-3-karboksilli asit türevini vermektedir. Diğer

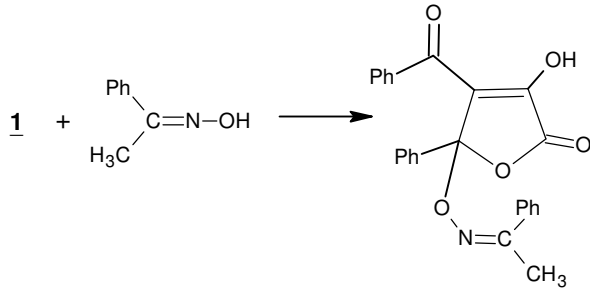
yönden **1**'in fenilhidrazin ile reaksiyonunun süzüntüsünden de bir piridazin-3-on türevi bileşik elde edilmiştir [14,50]. Toplu reaksiyon şeması ise aşağıda gösterildiği gibidir.



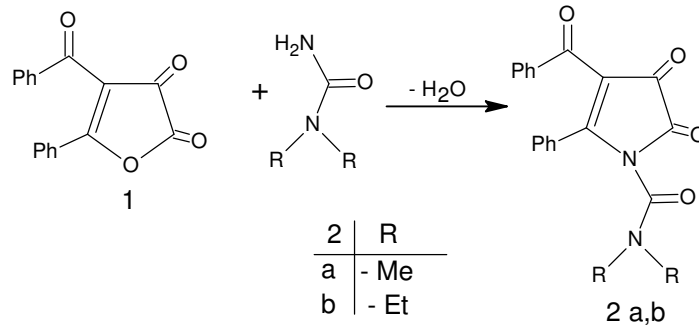
1'in çeşitli aminoguanidinlerle reaksiyonlarında ise pirimidin sistemleri yerine, aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü üzere, imidazol sistemlerinin oluştuğu belirlenmiştir [51].



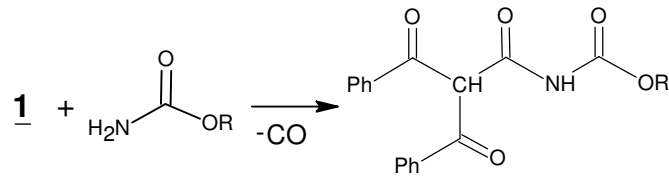
1'in oksimlerle de halka açılması olmadan direk katılma reaksiyonları verdiği görülmüştür. Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin ayrıca termolizi yapılarak, yeni tür bileşiklerin elde edilmesi yoluna gidilmiştir [52].



1 Bileşiğinin N,N-dialkilürelerle reaksiyonundan ise aşağıda görülen pirrol-dion türevi bileşikler elde edilmiştir [12].



1 bileşiğinin ürean, anilid ve amid türevleriyle reaksiyonları da çalışılarak, bu defa düz zincir yapısında sırasıyla; dibenzoilasetik asit-N-karboksialkil amid ve dibenzoil-asetik asit-N-alkil amid türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [13, 53, 54, 55].



R: C₁₀H₇, H

Daha sonraki bir çalışmayla **1** ve **2** bileşiğinin amid'lerle deneysel ve teorik çalışmaları birlikte yayınlanmıştır [13]. Yine **2** bileşiği ile schiff bazlarının reaksiyonları incelenmiş ve elde edilen ürünlerin teorik çalışmaları da yapılmıştır [3].

2. BÖLÜM

MATERYAL VE METOD

2.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

DeneYlerimizde kullanılan başlıca kimyasal maddeler, Merck, Aldrich, ve Sigma gibi firmalardan ithal edilen özel reaktifler olup, analitik saflıktadırlar. Reaksiyon ortamında ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan benzen, toluen, etil alkol, v.b. organik çözücüler ise laboratuvarımızda çeşitli saflaştırma işlemleri sonucu saflaştırılarak kullanılmıştır.

2.2. DeneYlerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar

DeneYler sırasında kullanılan araç ve cihazlar aşağıdaki sıralamada görölmektedir. Bunlardan gerektiği yerlerde yararlanılmıştır.

- Gemini-Varian 200 Mhz NMR Spektrofotometresi
- Jasco 460 FTIR Spektrofotometresi
- Isıtıcılı mağnetik karıştırıcı
- Electrothermal marka 9200 model erime noktası cihazı
- Buchi RE 111 marka rotavapor
- Camag marka İnce Tabaka kromatogram Cihazı (254/366 nm)
- DC Alufolien Kieselgel 60 / 254 Merck TLC levhaları
- Nüve marka FN-500 model etüv (0-300 °C)
- Su banyosu
- Vakum Pompası
- R 17 Cot Marka karıştırıcı
- Carlo-Erba 1108 HP 105 marka elementel analiz cihazı

2.3. DeneYlerde Kullanılan Metotlar.

Bilindiği gibi, kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, katalizör, reaktiflerin yapısı ve aktifliğidir. Çalışmalarımızda her bir reaksiyon için bu parametreler gözönüne alınarak, defalarca yapılan denemelerle, en uygun reaksiyon şartları belirlenmiştir. Genelde bütün reaksiyonlar, organik kimya preparatif çalışma metotlarına göre, kurutma başlıklı geri soğutucu altında, uygun çözücülerde reaktiflerin kaynatılmasıyla ve yukarıda belirtilen parametreler gözönünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonların yürüyüşü ve sentezlenen ürünlerin saflığı ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip ve kontrol edilmiştir. Çözücü ortamında gerçekleştirilemeyen reaksiyonlar, çözücüsüz olarak direkt (katı-katı fazı) reaksiyonuna tabi tutulmuşlardır.

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ise; elementel analiz, IR, NMR spektrofotometresinden faydalanılmıştır. Bilindiği gibi IR spektroskopisi tekniği, organik bileşiklerdeki fonksiyonel grupların tespit edilmesinde kullanılır. KBr disk tekniğiyle alınan spektrumların değerlendirilmesinde IR korelasyon tabloları, literatür bilgileri ve bazı yardımcı kitaplardan faydalanılmıştır. NMR spektroskopisi yardımıyla molekülde bulunan hidrojen ve karbon atomlarının türü, komşu olduğu gruplar ve sayıları hakkında bilgi edinilebilir. CDCl₃ ve DMSO'te çözülen alnan NMR spektrumlarının yorumu NMR korelasyon tabloları, literatür bilgiler, bazı yardımcı kitaplar ve bilgisayar programlarından yararlanılarak yapılmıştır.

Elementel analizler, Erciyes Üniversitesi Kayseri Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, NMR analizleri Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, IR analizleri ise Erciyes Üniversitesi Yozgat Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yapılmıştır.

3. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Giriş

Bu çalışmada, organik literatüre katkıda bulunmak gayesiyle, yeni heterosiklik bileşiklerin sentezi için gerekli olan en uygun reaksiyon şartları (sıcaklık, zaman ve çözücü gibi faktörlerin değiştirilmesiyle) birçok denemelerden sonra araştırılarak tesbit edildi. Ele geçen bileşiklerin yapısını aydınlatmak için elementel analiz, IR ve ¹H-NMR yöntemleri kullanıldı.

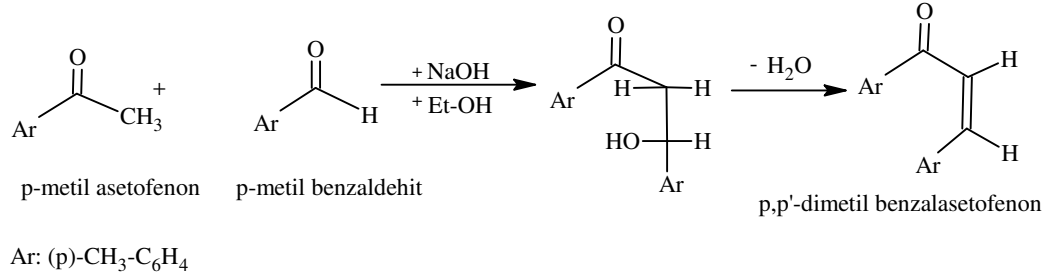
3.2. 4-*p*-Metilbenzoil-5-*p*-Metilfenil-2,3-Furandion Bileşiğinin Sentezi

Reaksiyonlarımızda başlangıç maddesi olarak kullanılan 4-(*p*-Metilbenzoil)-5-*p*-metilfenil-2,3-furandion **3** bileşiğinin sentezi aşağıda belirtilen başlıklardaki basamakları sırasıyla takip eder.

3.2.1. *p,p'*-Dimetil Benzalasetofenon Sentezi

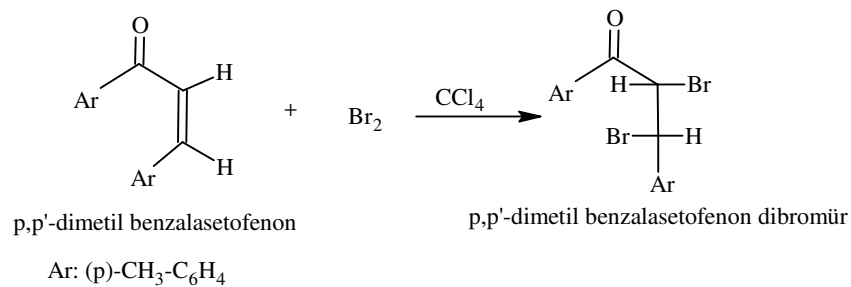
2 lt'lik üç boyunlu balona 22 g (0.55 mol) NaOH konuldu ve üzerine 200 ml su+ 140 ml etilalkol karışımı ilave edildi. Bir mekanik karıştırıcı vasıtasıyla oda şartlarında karıştırılarak çözüldü. Üzerine, damlatma hunisine alınan 67 g (67 ml, 0.5 mol) *p*-metil asetofenon damla damla ilave edildi. Bu işlem tamamlanınca 60 g (58.8ml, 0.5 mol) *p*-metil benzaldehit ilave edilerek karıştırma işlemine 4-5 saat devam edildi. Reaksiyon balonunda başlangıçta berraklık varken zamanla açık sarı bulanıklık ve çökme görüldü. Bu arada verimin artması ve kristal oluşumunun daha kolay olması için

reaksiyon ortamına 20 ml etilalkol ilave edildi. Süre sonunda çöken katı madde bir gece buzdolabında bekletilip ertesi gün çökelek vakumda süzüldü ve 200 ml su + 140 ml etilalkol karışımı ile iyice yıkandı. Elde edilen ürün vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutuldu. Ürün açık sarı renkli kristaller şeklinde olup 116 gramdır (verim: % 98).



3.2.2. p,p'-Dimetil Benzalasetofenondibromür Sentezi

11.52 g (0.0488 mol) p,p'-Dimetil benzalasetofenon üç boyunlu balonda 150 ml CCl₄ içinde tuz-buz ortamında iyice çözüldükten sonra, eşdeğer miktarda 7.8 g (2.5 ml, 0.0488 mol) brom, damlatma hunisi vasıtasıyla, sıcaklık -10 °C civarında tutularak ve bir mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak yavaş yavaş damlatıldı. Brom buharlarının bir lastik boru yardımıyla çeker ocakta emici fana bağlanmasına özen gösterildi. Bromlama işlemi bromun renginin kaybolmadığı ana kadar devam ettirildi. Karıştırma işlemi, brom ilavesi bittikten sonra aynı sıcaklıkta 1.5 saat daha sürdürüldü. Bu süre sonunda elde edilen ürün vakumlanarak süzüldü ve fazla bromun uzaklaştırılması için önce soğuk alkolle, daha sonra ılık alkolle iyice yıkandı. Ürün portakal kırmızısı renkten açık sarıya dönüşür. Petri kabına alınarak vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutuldu. Ele geçen ürün 9.23 gramdır (verim: % 59.7).



3.2.3. *p,p'*-Dimetil Dibenzoilmetan (1,3-bis(4-metilfenil) propan-1,3-dion) Sentezi

20 g (0.05 mol) *p,p'*-Dimetil Benzalasetofenondibromür üç boyunlu balona konarak üzerine 50 ml metanol ilave edildi. Diğer taraftan şilifli kuru bir erlene üzerinde CaCl₂ kurutma başlığı bulunan bir geri soğutucu takıldı. Bu erlene önce 40 ml destile metanol konuldu, sonra üzerine küçük parçalar halinde metalik sodyum aralıklı olarak ilave edildi. 2.32 g (0.1 mol) sodyum'un çözünmesi tamamlandıktan sonra oluşmuş olan NaOCH₃ damlatma hunisine alınıp üç boyunlu balona takıldı. Karıştırılan balona damlatma hunisindeki NaOCH₃ yavaş yavaş eklenirken, ısıtıcı ayarlanarak sıcaklık 50-60 °C arasında tutulmaya çalışıldı. Reaksiyon bu şekilde bir saat karıştırılarak ısıtıldıktan sonra karıştırma ve ısıtma işlemi kesilip soğumaya bırakıldı. Oda şartlarında pH = 1 olacak şekilde kontrol edilerek yaklaşık 20 ml derişik HCl ilave edildi. Bundan sonra ısıtmaya başlanılan maddeye karıştırılırken 4 ml daha derişik HCl eklendi. Beş dakika karıştırılıp bırakılan madde buzdolabında bir saat bekletildi. Vakumda süzöldükten sonra 50 ml kadar, % 50'lik soğuk metanol ile ardından soğuk saf su ile yıkandı ve ele geçen ham ürün metanolde kristallendirildi. İnce, çubuk şeklinde açık sarı kristaller halinde çöken ürün vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutuldu. Yapılan elementel analiz sonuçlarına göre elde edilen **1** bileşğinin kapalı formülü (C₁₇H₁₆O₂) dir.

Bilindiğı gibi, IR Spektroskopisi tekniğı yardımıyla temel titreşim frekansları IR bölgede olan organik bileşiklerin fonksiyonel grupları belirlenir ve yapıları hakkında bazı ön bilgiler elde edilir. KBr disk tekniğı ile bir bileşğinin spektrumu alınırken, kullanılan KBr'ün çok kuru olmasına dikkat edilmelidir. Genelde KBr yeterince saf olarak üretilir. Fakat KBr preslemeye hazırlanırken, ince öğütölüp yüzey alanı genişlediğı için nem çekme olasılığı artar. Nemlilik özellikle 3450 cm⁻¹ ve 1640 cm⁻¹ de bozucu etki yapar. Bu etkiyi azaltmak için KBr birkaç saat boyunca 200 °C civarında kurutulmalıdır. En iyi kurutma vakum desikatörü içerisinde 150 °C'de yapılır.

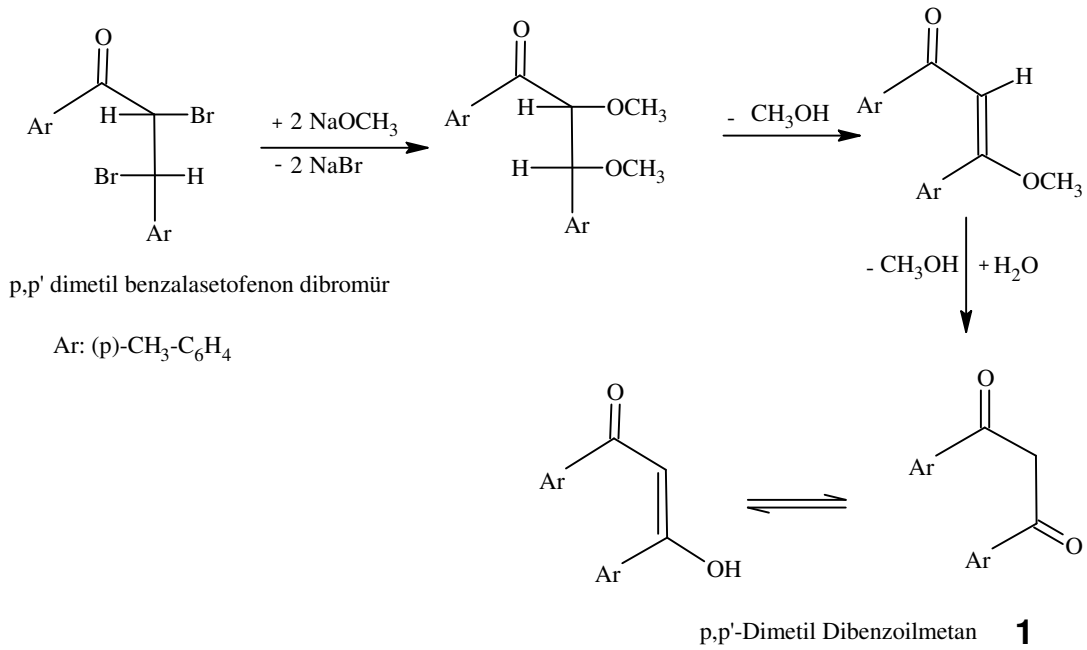
Kurutulmuş KBr silikajel (özellikle mavisi) bulunan desikatörde saklanmalıdır [56]. KBr disk tekniğı ile alınan spektrumların değerlendirilmesinde, IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan yararlanılmıştır. Şekil-3.1'de sunulan, KBr tekniğıyle alınmış olan **1** bileşğinin IR spektrumunun hidrojen gerilme bölgesinde

3600-3300 cm^{-1} , de görülen geniş band karbonil overtonuna, 3050 cm^{-1} deki pik aromatik C-H titreşimlerine, 3000-2920 cm^{-1} aralığındaki pikler ise alifatik C-H titreşimlerine aittir. Bir moleküldeki tautomerik keto-enol formunun karışımı nedeniyle ve β - diketonlarda konjugasyonun da etkisi ile O-H gerilmesi 3000-2700 cm^{-1} aralığında geniş omuz bandı olarak, karbonil grubu titreşimleri ise 1640-1580 cm^{-1} aralığında şiddetli band olarak görülür [57,58,59]. Dolayısıyla bizim spektrumumuzda 2850 cm^{-1} de görülen pik enolik O-H titreşimlerini, 1610 cm^{-1} deki pik ise karbonil titreşimlerini göstermektedir. 1550-1470 cm^{-1} arasında kalan bölgedeki pikler ise aromatik ve olefinik C=C gerilme titreşimleridir [60].

Şekil-3.2’de **1** bileşiğinin CDCl_3 ’te çözülerek alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmiştir. Spektrumdaki pikler çeşitli NMR tabloları ve ACD-Labs paket programı yardımıyla yorumlanmıştır [57,58,59]. 2.41 (*teorik değer: 2.37*) ppm’de görülen pik 6 protona ait olup moleküldeki 2 tane CH_3 grubuna karşılık gelir. 3.50 (*teorik değer: 2.90*) ppm’deki pik ise keto formunda CH_2 protonuna ait piktir. 4.58 (*teorik değer: 6.63*) ppm’deki pik enol formunda çifte bağlı karbondaki bulunan protonu, 6.83 (*teorik değer: 16.42*) ppm’deki singlet pik enol protonunu temsil eder. 7.27-7.94 (*teorik değer: 7.42-7.80*) ppm arasındaki multiple pik grubu aromatik fenilen grubu protonlarına ait olup 8 protona karşılık gelir. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Şekil-3.3’te verilen **1** bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumuna göre molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır. 187.48 (*teorik değer: 188.88*) ppm’de görülen pik moleküldeki karbonil gruplarına aittir. 145.16-129.21 (*teorik değer: 146.51-129.29*) ppm aralığındaki pikler aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir. 94.46 (*teorik değer: 92.47*) ppm’de görülen pik enol karbonunu, 23.65 (*teorik değer: 21.55*) ppm’deki pik ise CH_3 grubu karbonlarını temsil etmektedir. Spektrumda 78 ppm civarında görülen pikler ise çözücü olarak kullanılan CDCl_3 ’a ait piklerdir.

FTIR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve elementel analiz bilgileri ışığında **1** bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre *p,p'*-Dimetil dibenzoilmetan veya 1,3-bis-(4-metilfenil) propan-1,3-dion şeklinde adlandırılır. Adlandırmalar için ACD (Advanced Chemistry Development inc.) firmasının “IUPAC Name Generator” ve internetten alınan “Beilstein AutoNom (ISIS draw 2.4)” ve “Chemsketch 5.0” programlarından yararlanılmıştır.



3.2.4. 4-(*p*-Metilbenzoil)-5-*p*-Metilfenil-2,3-Furandion Bileşiğinin Sentezi

Organik reaksiyonlar üzerinde sıcaklık, zaman, katalizör, çözücü, v.b. parametrelerin çok etkili olduğu bilinmektedir. Bu nedenle laboratuarda bir reaksiyon yapılırken bu parametreler üzerinde bir seri değişiklikler yapılarak sonuca gidilmeye çalışılır. 4-(*p*-metilbenzoil)-5-*p*-metilfenil-2,3-furandion da sentezlenirken bu parametrelerde birtakım değişiklikler yapılarak sonuca gidilebilmiştir.

1 Bileşiği az eterde çözülüp oda sıcaklığında oksalil klorür ile reaksiyona sokuldu. 3-4 gün sonra sarı kristallerin oluştuğu gözlemlendi. Diğer bir denemede ise **1** bileşiği benzende çözüldü. Üzerine ekivalent miktardan biraz fazla oksalil klorür ilave edildi. CaCl₂

başlığı takılı geri soğutucu altında bir saat kaynatıldı. Bu süre sonunda benzen rotavapordan atıldı. Kalan yağimsı ham ürün üzerine eter ilave edildi. Ancak ham ürünün büyük bir kısmının eterde çözündüğü gözlenince üzerine petrol eteri (40-60 °C) ilave edildi. Yaklaşık 2 saat mağnetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra çöken ürün vakumda süzüldü. Ele geçen kanarya sarısı ürün P₂O₅ üzerinde vakum desikatöründe kurutuldu. Yapılan ince tabaka kromatografisi (TLC), IR ve erime noktası tetkikleri sonucu başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan ürünün elementel analiz sonucuna göre kapalı formülü C₁₉H₁₄O₄' tür.

Şekil-3.4'te verilen IR spektrumunda 3040 cm⁻¹ deki pik aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2920 cm⁻¹ de görülen pik alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. Spektrumun 1870-1710 cm⁻¹ arasında kalan bölgesinde 1850-1825 cm⁻¹ de görülen band furan-dion halkası C₂ = O grubuna (lakton karboniline), 1730 cm⁻¹ deki pik 3 nolu pozisyondaki karbonil grubuna, 1640 cm⁻¹ deki pik de furandion'un 4 pozisyonundaki aroil grubu karboniline ait gerilme titreşimleridir. 1600-1500 cm⁻¹ arasındaki pikler ise aromatik halka C=C iskelet titreşimlerine aittir. 1261-1017cm⁻¹ deki pikler C-O-C gerilme titreşimleridir.

Şekil-3.5'te verilen **3** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda 2.39 (*t.d.*: 2.44) ppm'de görülen singlet pik 6 protona karşılık gelip moleküldeki CH₃ gruplarını belirtmektedir. 6.81-7.90 (*t.d.*: 7.10-7.81) ppm arasındaki multiple pikler ayrı ayrı 4 hidrojene ait olup bileşikteki aromatik fenil halkalarını göstermektedir. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

3 bileşiğinin Şekil-3.6'da verilen ¹³ C-NMR spektrumuna göre moleküldeki karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibidir.

C₂ : 177.87 (*t.d.*: 153.30) ppm

C₃ : 187.40 (*t.d.*: 175.70) ppm

C₄ : 94.46 (*t.d.*: 116.70) ppm

C₅ : 178.59 (*t.d.*: 177.10) ppm

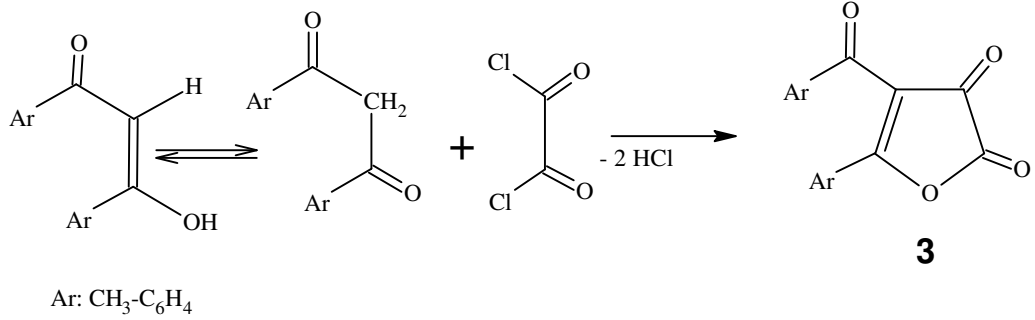
C₆ : 190.35 (*t.d.*: 188.60) ppm

C₁₃ : 24.15 (*t.d.*: 21.70) ppm

C₂₀: 23.64 (*t.d.*: 21.60) ppm

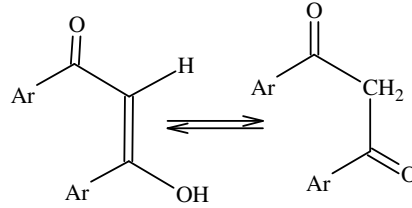
C_{Af}:155.65-118.09(*t.d.*:143.86-126.74) ppm

Bu spektral veriler ve elementel analiz sonuçlarına göre **2** bileşiğinin IUPAC adlandırması 4-*p*-metilbenzoil-5-*p*-metilfenil-2,3-furandion şeklinde olup reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.

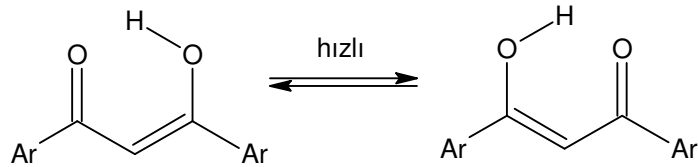


3.2.4.1. **3** Bileşiğinin Oluşum Reaksiyonu Mekanizması

Bilindiği üzere 1,3-diketonlar aşağıdaki gibi keto-enol tautomerisi gösterirler [61,62].

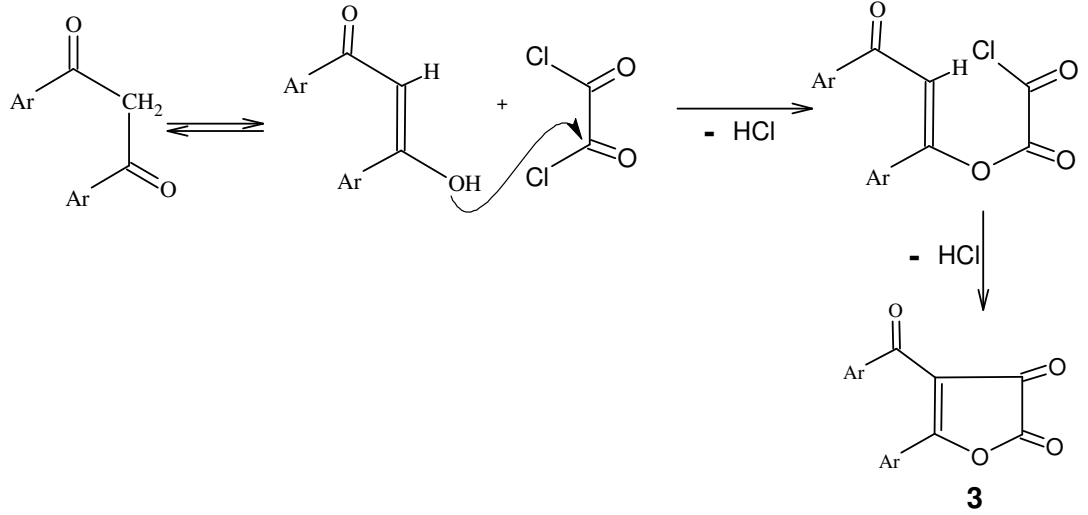


Tautomer yüzdesi çözücü ve sıcaklığa bağlı olup genelde enol yüzdesi apolar çözücülerde daha fazladır. Çünkü polar çözücüler molekül içi H-bağını azaltır ve keto formuna dönüştürür. Enol şekilleri ise hidrojen köprüleri nedeniyle altılı halka oluşturduklarından daha kararlıdır [61,62].



p,p'-dimetildibenzoilmetan, oksalil klorür ile susuz benzen, eter gibi apolar çözücü ortamında daha ziyade enol formu üzerinden reaksiyon verir ve 2 mol HCl açığa çıkararak iki basamaklı bir sikloadisyon reaksiyonu sonucunda beşli bir heterosiklik

sistem olan furan-dion **3** bileşimini oluşturur. **3** bileşiği için önerilen reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir.



3.3. 3 Bileşiminin Çeşitli Anilidlerle Reaksiyonu

Daha önce yapılan çalışmalarda 1 ve 2 bileşiklerinin çeşitli anilidlerle reaksiyonları incelenmiş ve literatürde, yeni ve orijinal heterosiklik bileşikler kazandırılmıştır. Çalışmamızın esasını teşkil eden amidlerle olan çalışmada başlangıç maddemiz 1 ve 2 bileşikleriyle analog olan yeni bir türevinin sentezi bölümümüz Organik Kimya Araştırma laboratuvarında başarılmış olup, bunun da çeşitli anilidlerle reaksiyonları daha önceki çalışmalara benzer tarzda gerçekleştirilmiştir [1,53,54].

3.3.1. 3 Bileşiminin Asetanilidle Reaksiyonu

Bilindiği gibi kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, reaktiflerin yapısı ve aktifliğidir. Çalışmalarımızda her bir reaksiyon için bu parametreler göz önüne alınarak defalarca yapılan denemelerle en uygun reaksiyon şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu konuda daha önce yapılan çalışmalardaki denemeler bize ışık tutmuş ve yeni reaksiyon şartları aşağıdaki şekilde tespit edilmiştir.

3 bileşiği ve asetanilid 1:1 mol oranında alınarak, taze destile edilmiş benende ayrı ayrı çözüldü. Sonra her iki çözelti birbiriyle karıştırılarak geri soğutucu altında 5 saat ısıtıldı. Reaksiyonun havadaki nemden etkilenmemesi için geri soğutucu üzerine CaCl₂ kurutma başlığı takıldı. Reaksiyonun gidişi İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Daha sonra reaksiyon ısısı kesilip benzen rotavapordan atılıp geriye kalan yağimsı kısım üzerine mutlak eter konuldu ve magnetle karıştırıldı. Çöken hafif sarı ham ürün süzülüp, birkaç kez asetik asitte kristallendirilerek analize hazırlandı. P₂O₅ üzerinde vakumda kurutuldu (Aynı ürün 1:1 mol oranında reaktifler alınarak mikrodalga fırında 100 °C'de 12 dakika ısıtılıp gerekli saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra da elde edildi). TLC, IR ve Erime Noktası tayinleri yapılarak diğer analizler için Erzurum Atatürk Üniversitesi'ne gönderildi. Tezin bulgular bölümünde sunulan elementel analiz sonuçlarına göre yeni sentez edilen EA-1 bileşiminin kapalı formülünün C₂₇H₂₃NO₅ şeklinde olduğu belirlendi.

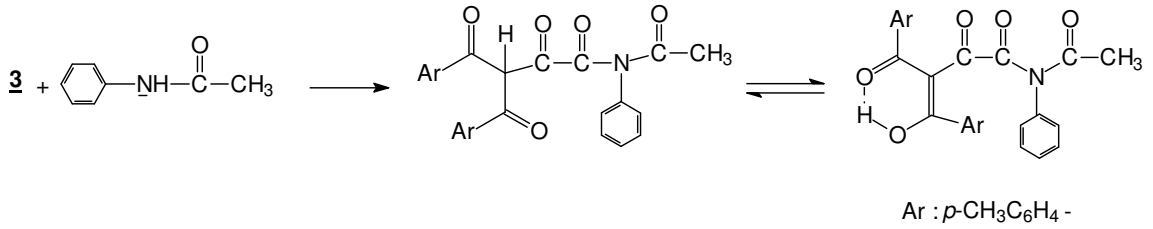
Bilindiği gibi, IR Spektroskopisi tekniği yardımıyla temel titreşim frekansları IR bölgede olan organik bileşiklerin fonksiyonel grupları belirlenir ve yapıları hakkında bazı ön bilgiler elde edilir. KBr disk tekniği ile alınan spektrumların değerlendirilmesinde, IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan yararlanılmıştır. IR spektrumlarının hidrojen gerilme bölgesinde $3700-3100\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan geniş bandlar çeşitli O-H ve N-H gerilme titreşimlerine aittir. O-H bağları genellikle N-H bağlarından daha geniş ve daha yüksek frekanslardadırlar. Ayrıca, hidrojen köprüsü bağları bu gruplara ait pikleri genişletir ve düşük dalga sayısına kaymasına sebep olur [57,58,59].

Şekil- 3.7 ' de görülen EA-1 bileşiğinin IR spektrumunda; $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan geniş bantlar çeşitli O-H gerilme titreşimine aittir. Spektrumun hidrojen gerilme bölgesinde 3070 cm^{-1} 'de görülen diğer pik ise aromatik C-H gerilme titreşimlerine yani moleküldeki fenil gruplarına aittir. Çünkü kaynaklarda $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerin, aromatik gruplardaki C-H bağları gerilme titreşimlerine ait olduğu verilmektedir. $3000-2900\text{ cm}^{-1}$ arasındaki zayıf pikler, metil gruplarındaki C-H gerilme titreşimleridir. Karbonil grupları ise spektrumun çift bağ bölgesinde $1800-1500\text{ cm}^{-1}$ arasında pik verirler [63]. Spektrumda; $1600-1500\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen keskin pikler , moleküldeki C=O gerilme titreşimlerine karşılıktır. 1480 cm^{-1} civarındaki band ise aromatik halkalarda ve molekülde yer alan diğer C=C grubu gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. $1380-1300\text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikin C-N bağı gerilme titreşimlerini temsil ettiği söylenebilir. $1230-1180\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler C-O-C gerilme titreşimlerine aittir. Ayrıca, $780-600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik grubu ise moleküldeki C=C çift bağlarının eğilme titreşimleridir.

Şekil-3.8 'de EA-1 bileşiğinin DMSO- d_6 'da alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir. Spektrumun incelenerek yorumlanması için proton kimyasal kayma korelasyon tablolarından ve ilgili kitaplardan yararlanılmıştır[57,58,59,60]. Referans madde olarak TMS kullanılmış olup, kimyasal kayma değerleri $\delta = \text{ppm}$ ölçü birimindedir. Bilindiği gibi aromatik bileşikler magnetik anizotropi özelliği gösterirler. Bu durum çift bağlardaki elektron akımları sonucu ortaya çıkar. Aromatik, olefinik, asetilenik ve karbonil grubuna bağlı kimyasal kaymaları ($\delta = \text{ppm}$), bu tür perdeleme ile açıklanır.

Bu nedenle aromatik protonlar 6-9 ppm değerleri arasında çıkabilir. Söz konusu bileşiğe ait sinyallerin kimyasal kayma değerleri, elektronegativite ve anizotropik etkiler göz önüne alınarak şu şekilde yorumlandı. Spektruma göre $\delta = 8.11-8.07$ ppm arasındaki dublet pik keto formundaki 6 nolu karbon atomuna bağlı protonlara aittir. $\delta = 7.41-7.30$ ppm arasındaki pikler aromatik gruplardaki protonlara aittir. $\delta = 2.52-2.50$ ppm arasındaki pikler karbonile bağlı protonlara aittir. $\delta = 2.49-2.42$ ppm'deki pikler fenil grubuna bağlı metil protonlarına aittir. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analizle uyum içerisindedir.

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında **EA-1** bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre (3Z)-N-Asetil-N-fenil-4-hidroksi-3-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-2-oksopenta-enamin-3 şeklinde adlandırılır.



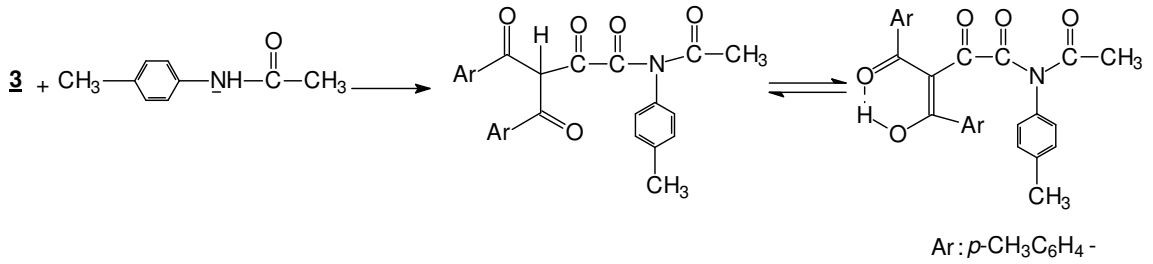
3.3.2. **3** Bileşiminin *p*-metilasetanilid ile Reaksiyonu

Daha önceki çalışmalar göz önüne alınarak bir seri denemeler yapıldı. Burada da 1:1 mol oranında alınan **3** bileşiği ve *p*-metilasetanilid taze destile edilmiş benzende ayrı ayrı çözüldü. Sonra her iki çözelti birbiriyle karıştırılarak geri soğutucu altında 4 saat ısıtıldı. Reaksiyonun havadaki nemden etkilenmemesi için geri soğutucu üzerine CaCl₂ kurutma başlığı takıldı. Reaksiyonun gidişi İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Daha sonra reaksiyon ısısı kesilip benzen rotavapordan atılıp geriye kalan yağimsı kısım üzerine mutlak eter konuldu ve magnetle karıştırıldı. Çöken beyaz ham ürün süzülüp, metil alkolden kristallendirilerek analize hazırlandı. P₂O₅ üzerinde vakumda kurutuldu (Aynı ürün 1:1 mol oranında reaktifler alınarak mikrodalga fırında 100 °C’de 8 dakika ısıtılıp gerekli saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra da elde edildi). TLC, IR ve Erime Noktası tayinleri yapılarak diğer analizler için Erzurum Atatürk Üniversitesi’ne gönderildi. Tezin bulgular bölümünde sunulan elementel analiz sonuçlarına göre yeni sentez edilen **EA-2** bileşiminin kapalı formülünün C₂₈H₂₅NO₅ şeklinde olduğu belirlendi.

Şekil-3.9 ’da **EA-2** bileşiminin KBr disk tekniği ile alınan IR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde ilk olarak hidrojen gerilme bölgesinde 3500-3100 cm⁻¹ arasında görülen band, hidrojen köprüsü O-H bağı gerilme titreşimlerine aittir. 3040-3000 cm⁻¹ ve 3000- 2950 cm⁻¹ ’de görülen sinyallerde IR korelasyon tablolarına göre sırayla aromatik ve alifatik C-H bağlarına ait asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Spektrumun çift bağ bölgesinde ise 1740-1650 cm⁻¹ arasında bandlar görülmektedir. **EA-2** bileşiminin beklenen yapı formülünde dört tane karbonil grubunun pikleri 1720-1709-1680-1672 cm⁻¹ ’ de görülmektedir. Spektrumdaki 1605-1510cm⁻¹ arındaki bantlar moleküldeki olefinik ve aromatik (C=C) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. Ayrıca, 1500-1350cm⁻¹ arındaki tipik bandların aromatik halkaların iskelet titreşimlerini temsil ettiği korelasyon tablolarından kolayca görülmektedir. Spektrumun tek bağ bölgesinde gözlenen band grubundaki 1280cm⁻¹ civarındaki band O-H bağı eğilme titreşimlerine 1250-1100cm⁻¹ arındaki bantlarda moleküldeki C-N bağları gerilme titreşimlerine ait olabilir. 610 cm⁻¹ deki pik ise moleküldeki C=C çift bağlarının eğilme titreşimlerini temsil eder.

Şekil-3.10 'de EA-2 bileşiğinin DMSO-d₆ 'da alınan ¹H-NMR spektrumu verilmektedir. Buna göre, δ=8.11-8.07 ppm'deki dublet keto formu 6 nolu karbonuna bağlı protona ait olmalıdır. δ=7.91-7.17 ppm arasındaki multiple pikler aromatik gruplardaki protonlara aittir. δ=2.53-2.50 ppm'deki pik grubu karbonil grubuna bağlı metil protonlarına aittir. δ=2.42-1.90 ppm'deki pik grubunda fenile bağlı metil protonlarına aittir. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alnları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analizle uyum içerisindedir.

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında EA-2 bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre (3Z)-N-Asetil-N-(4-metilfenil)-4-hidroksi-3-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-2-oksopenta-enamin-3 şeklinde adlandırılır.



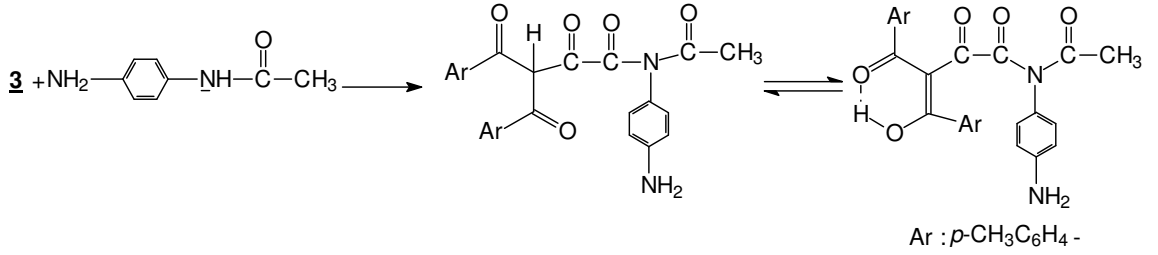
3.3.3. 3 Bileşiminin *p*-aminoasetanilid ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında alınan reaktifler taze destile edilmiş benzende ayrı ayrı çözüldü. Sonra her iki çözelti birbiriyle karışarak geri soğutucu altında 5.5 saat ısıtıldı. Reaksiyonun havadaki nemden etkilenmemesi için geri soğutucu üzerine CaCl₂ kurutma başlığı takıldı. Reaksiyonun gidişi İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Daha sonra reaksiyon ısısı kesilip benzen rotavapordan atılıp geriye kalan yağimsı kısım üzerine mutlak eter konuldu ve magnetle karıştırıldı. Çöken koyu sarı ham ürün süzülüp, metil alkolden kristallendirilerek analize hazırlandı. P₂O₅ üzerinde vakumda kurutuldu (Aynı ürün 1:1 mol oranında reaktifler alınarak mikrodalga fırında 100 °C’de 20 dakika ısıtılıp gerekli saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra da elde edildi). TLC, IR ve Erime Noktası tayinleri yapılarak diğer analizler için Erzurum Atatürk Üniversitesi’ne gönderildi. Tezin bulgular bölümünde sunulan elementel analiz sonuçlarına göre yeni sentez edilen **EA-3** bileşiminin kapalı formülünün C₂₇H₂₄N₂O₅ şeklinde olduğu belirlendi.

Şekil-3.11’de **EA-3** bileşiminin KBr tekniğiyle alınmış olan IR spektrumu görülmektedir. IR spektrumunun hidrojen gerilme bölgesinde 3500-3250 cm⁻¹’de görülen geniş band O-H gerilme titreşimlerine aittir. 1700-1500 cm⁻¹ de görülen pikler karbonil gruplarına aittir. 1480 cm⁻¹ civarındaki band ise aromatik halkalarda ve molekülde yer alan diğer C=C grubu gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. 1400-1320 cm⁻¹ civarındaki pikin C-N bağı gerilme titreşimlerini temsil ettiği söylenebilir. 1260-1100 cm⁻¹ arasındaki pikler C-O-C gerilme titreşimlerine aittir. Ayrıca, 770 ve 820 cm⁻¹ ‘deki pikler ise moleküldeki C=C çift bağlarının eğilme titreşimleridir.

Şekil-3.12’de **EA-3** bileşiminin DMSO-d₆ ’da alınan ¹H-NMR spektrumu verilmektedir. Buna göre, δ = 9.26 ppm’deki pik (-NH₂) protonlarına ait olmalıdır. δ = 7.42-6.72 ppm arasındaki pikler aromatik gruplardaki protonlara aittir. δ = 2.52-2.50 ppm’deki pik grubu karbonil grubuna bağlı metil protonlarına aittir. δ = 2.21-1.98 ppm’deki pik grubunda fenile bağlı metil protonlarına aittir. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analizle uyum içerisindedir.

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında **EA-3** bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre (3Z)-N-Asetil-N-(4-aminofenil)-4-hidroksi-3-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-2-oksopenta-enamin-3 şeklinde adlandırılır.



3.4.8. **3** Bileşiğinin Asetoasetanilid ile Reaksiyonu

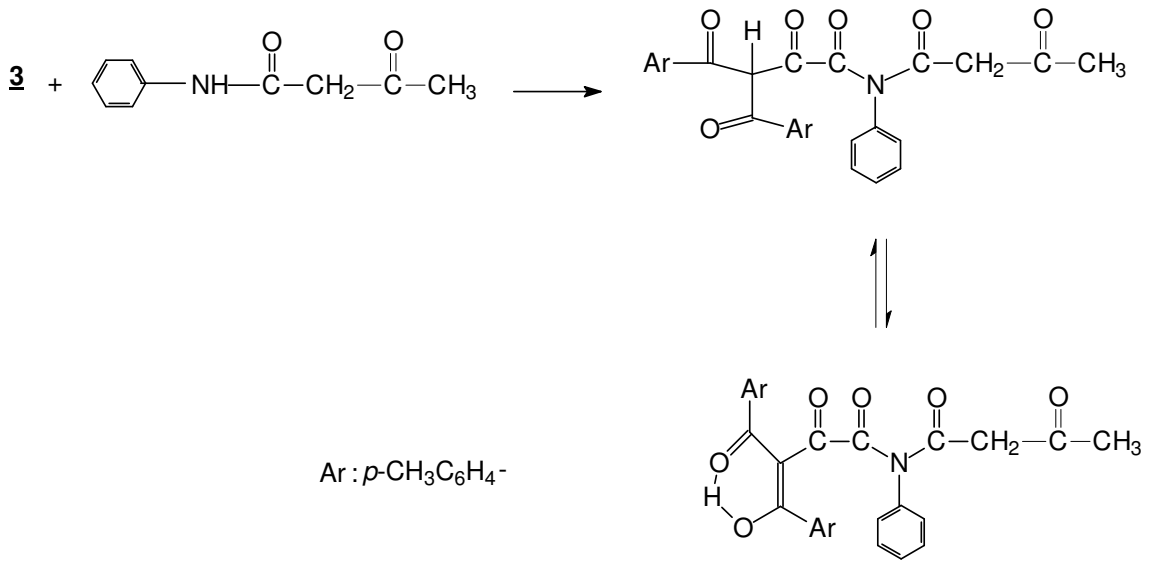
1:1 mol oranında alınan **3** bileşiği ve asetoasetanilid taze destile edilmiş benzende ayrı ayrı çözüldü. Sonra her iki çözelti birbiriyle karıştırılarak geri soğutucu altında 5 saat ısıtıldı. Reaksiyonun havadaki nemden etkilenmemesi için geri soğutucu üzerine CaCl₂ kurutma başlığı takıldı. Reaksiyonun gidişi İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Daha sonra reaksiyon ısısı kesilip benzen rotavapordan atılıp geriye kalan yağimsı kısım üzerine mutlak eter konuldu ve magnetle karıştırıldı. Çöken açık sarı ham ürün süzülüp, asetikasitten kristallendirilerek analize hazırlandı. P₂O₅ üzerinde vakumda kurutuldu (Aynı ürün 1:1 mol oranında reaktifler alınarak mikrodalga fırında 100 °C'de 12 dakika ısıtılıp gerekli saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra da elde edildi). TLC, IR ve Erime Noktası tayinleri yapılarak diğer analizler için Erzurum Atatürk Üniversitesi'ne gönderildi. Tezin bulgular bölümünde sunulan elementel analiz sonuçlarına göre yeni sentez edilen **EA-4** bileşiğinin kapalı formülünün C₂₉H₂₅NO₆ şeklinde olduğu belirlendi.

Şekil-3.13'de sunulan, KBr tekniğiyle alınmış olan **EA-4** bileşiğinin IR spektrumlarının hidrojen gerilme bölgesinde 3500-3300 cm⁻¹ arasında yer alan geniş bantlar O-H gerilme titreşimlerine aittir. Spektrumun hidrojen gerilme bölgesinde 3070 ve 3040 cm⁻¹ 'de görülen pikler ise aromatik C-H gerilme titreşimlerine yani moleküldeki fenil gruplarına aittir. 3000-2900 cm⁻¹ arasındaki pikler, alifatik C-H bağları gerilme titreşimlerine aittir. Karbonil grupları ise spektrumun çift bağ bölgesinde 1800-1500 cm⁻¹ arasında pik verirler. Spektrumda; 1600-1500 cm⁻¹ arasında görülen keskin pikler, moleküldeki C=O gerilme titreşimlerine karşılıktır. 1480 cm⁻¹ civarındaki band ise aromatik halkalarda ve molekülde yer alan diğer C=C grubu gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. 1300-1390 cm⁻¹ civarındaki pikin C-N bağı gerilme titreşimlerini temsil ettiği söylenebilir.

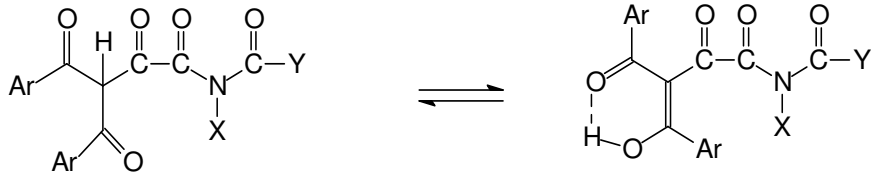
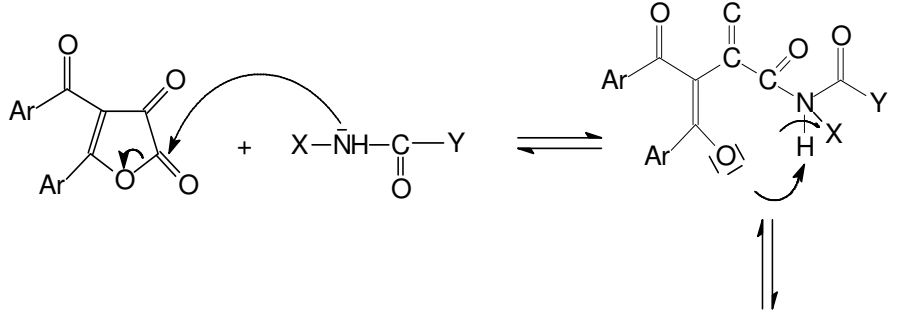
Şekil 3.14 'de **EA-4** bileşiğinin DMSO-d₆ 'da alınan ¹H-NMR spektrumu verilmektedir. Buna göre, δ = 8.11-8.07 ppm'deki pik keto formu 8 nolu karbonuna bağlı protona ait olmalıdır. δ = 7.41-7.30 ppm arasındaki multiple pikler aromatik gruplardaki protonlara aittir. δ = 2.52-2.50 ppm'deki pik grubu karbonil grubuna bağlı metil protonlarına aittir. δ = 4.8 -CH₂ grubundaki protonlara aittir. δ = 2.42-2.40 ppm'deki

pik grubunda fenil grubuna bağılı metil protonlarına aittir. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alnları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analizle uyum içerisindedir.

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında **EA-4** bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre (3Z)-N-Asetoasetil-N-(4-fenil)-4-hidroksi-3-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-2-oksopenta-ena-min-3 şeklinde adlandırılır.



3.3.5. EA-1, EA-2, EA-3, EA-4 Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizmaları



	Ar	X	Y
EA-1	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	CH ₃ -
EA-2	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	CH ₃ -
EA-3	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	<i>p</i> -NH ₂ -C ₆ H ₄ -	CH ₃ -
EA-4	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	-CH ₂ -C(=O)-CH ₃

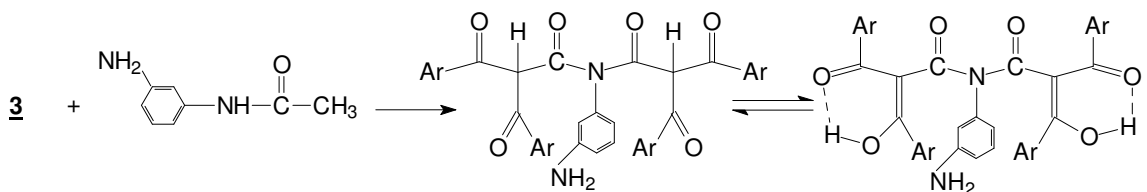
3.3.6. **3** Bileşiğinin *m*-aminoasetanilid ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında alınan **3** bileşiği ve *m*-aminoasetanilid taze destile edilmiş toluende ayrı ayrı çözüldü. Sonra her iki çözelti birbiriyle karışarak geri soğutucu altında 6 saat ısıtıldı. Reaksiyonun havadaki nemden etkilenmemesi için geri soğutucu üzerine CaCl₂ kurutma başlığı takıldı. Reaksiyonun gidişi İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Daha sonra reaksiyon ısısı kesilip toluen rotavapordan atılıp geriye kalan yağimsı kısım üzerine mutlak eter konuldu ve magnetle karıştırıldı. Çöken koyu sarı ham ürün süzülüp, metil alkolden kristallendirilerek analize hazırlandı. P₂O₅ üzerinde vakumda kurutuldu (Aynı ürün 1:1 mol oranında reaktifler alınarak mikrodalga fırında 110 °C'de 10 dakika ısıtılıp gerekli saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra da elde edildi). TLC, IR ve Erime Noktası tayinleri yapılarak diğer analizler için Erzurum Atatürk Üniversitesi'ne gönderildi. Tezin bulgular bölümünde sunulan elementel analiz sonuçlarına göre yeni sentez edilen **EA-5** bileşiğinin kapalı formülünün C₄₂H₃₆N₂O₆ şeklinde olduğu belirlendi.

EA-5 bileşiğinin KBr disk tekniği ile alınan IR spektrumu şekil 3.15 'de görülmektedir. Spektrum incelendiğinde ilk olarak hidrojen gerilme bölgesinde 3300 cm^{-1} de görülen band, hidrojen köprüsü bağı O-H bağı gerilme titreşimlerine aittir. $3070\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ve $3000\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen sinyallerde IR korelasyon tablolarına göre sırayla aromatik ve alifatik C-H bağlarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Spektrumdaki $1600\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ karbonil gruplarının titreşimlerine aittir. Ayrıca, $1530\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ arasındaki tipik bandların aromatik halkaların iskelet titreşimlerini temsil ettiği kolerasyon tablolarından kolayca görülmektedir.

Şekil-3.16'da **EA-5** bileşiğinin DMSO- d_6 'da alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmektedir. -NH protonları genellikle aromatik protonlardan sonra ortaya çıkarlar. -NH soğurması çekirdek Quadrpol genişlemesi nedeniyle zor gölenebildiği gibi aynı protonların döteryumlu suyla yer değiştirmesinden dolayı sinyal şiddeti beklenenden az veya hiç gözlenmeyebilir [45]. Bu bilgilere dayanarak spektrumda -NH protonunun gölenemediğini söyleyebiliriz. Buna göre, $\delta = 8.11\text{-}8.07$ ppm'deki pik keto formundaki $\text{C}_3\text{-C}_3'$ nolu kabona bağılı protona ait olmalıdır. $\delta = 7.42\text{-}7.30$ ppm arasındaki multiple pikler aromatik gruplardaki protonlara aittir. $\delta = 2.53\text{-}2.40$ ppm'deki pik grubuda fenile bağılı metil protonlarına aittir.

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında **EA-5** bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine N,N-Bis-(dimetilbenzoilasetikasit)-N-*m*-aminofenilamid olarak adlandırılır.



Ar : $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -

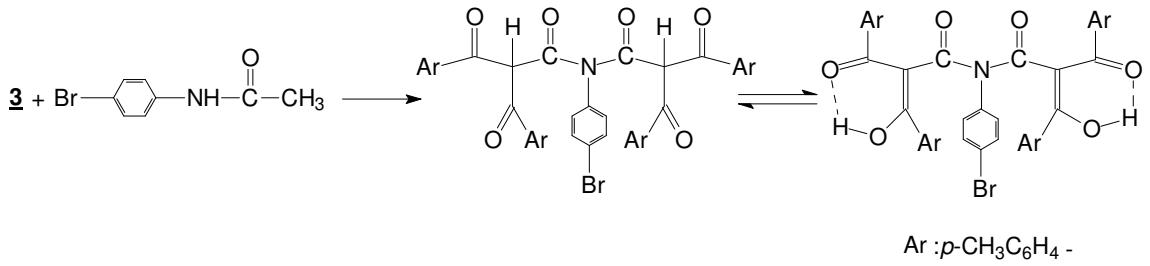
3.3.7. **3** Bileşiğinin *p*-Bromasetanilid ile Reaksiyonu:

1:1 mol oranında alınan **3** bileşiği ve *p*-bromasetanilid taze destile edilmiş ksilende ayrı ayrı çözüldü. Sonra her iki çözelti birbiriyle karıştırılarak geri soğutucu altında 5 saat ısıtıldı. Reaksiyonun havadaki nemden etkilenmemesi için geri soğutucu üzerine CaCl₂ kurutma başlığı takıldı. Reaksiyonun gidişi İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Daha sonra reaksiyon ısısı kesilip ksilen rotavapordan atılıp geriye kalan yağimsı kısım üzerine mutlak eter konuldu ve magnetle karıştırıldı. Çöken açık sarı ham ürün süzülüp, metil alkolden kristallendirilerek analize hazırlandı. P₂O₅ üzerinde vakumda kurutuldu (Aynı ürün 1:1 mol oranında reaktifler alınarak mikrodalga fırında 110 °C’de 20 dakika ısıtılıp gerekli saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra da elde edildi). TLC, IR ve Erime Noktası tayinleri yapılarak diğer analizler için Erzurum Atatürk Üviversitesi’ne gönderildi. Tezin bulgular bölümünde sunulan elementel analiz sonuçlarına göre yeni sentez edilen **EA-6** bileşiğinin kapalı formülünün C₄₂H₃₄NO₆Br şeklinde olduğu belirlendi.

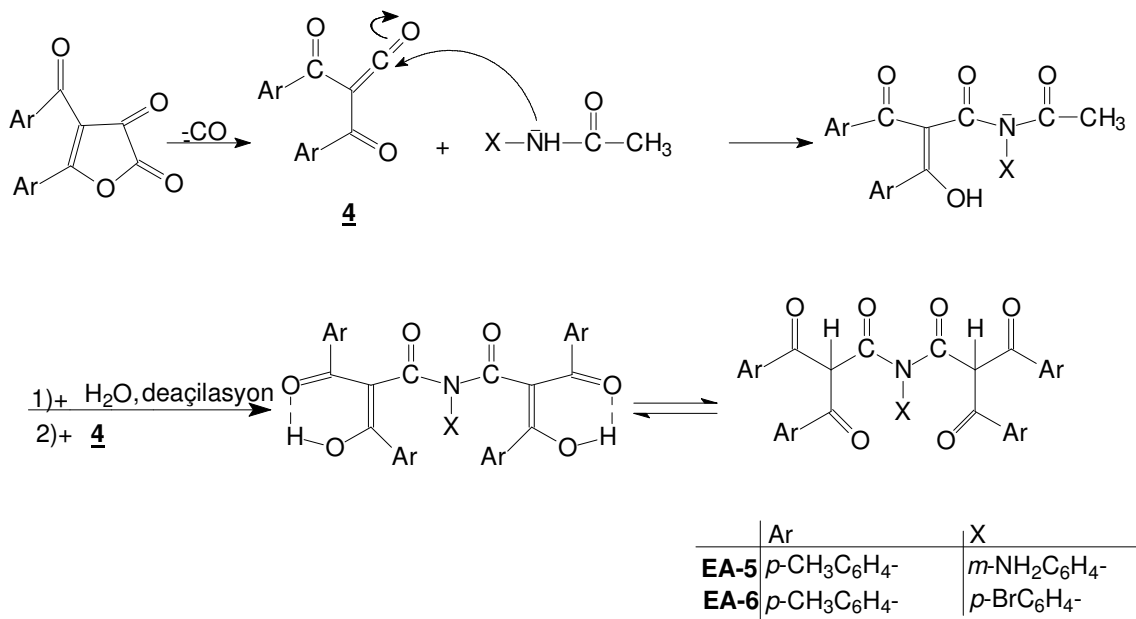
KBr disk tekniği ile alınan **EA-6** bileşiğinin IR spektrumu Şekil-3.17 ’de görülmektedir. Spektrumun hidrojen gerilme bölgesinde 3500-3200 cm⁻¹ arasında yer alan pikler, molekül içi ve moleküller arası hidrojen köprüsü bağları ve moleküldeki keto-enol tautomerisi nedeniyle oldukça genişleyip düşük dalga sayısına kayan O-H gerilme titreşimlerine aittir. 3180-3050 cm⁻¹ arasında görülen bandlar, aromatik gruplardaki C-H bağlarına ait gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. 3000-2750 cm⁻¹ arasındaki zayıf pikler, alifatik gruplardaki C-H gerilme titreşimleridir. Spektrumda 1670-1500 cm⁻¹ arasında görülen band moleküldeki karbonil gruplarına aittir. 1500-1400 cm⁻¹ pikler ise aromatik grupların iskelet titreşimlerini göstermektedir.

Şekil-3.18’de **EA-6** bileşiğinin DMSO-d₆ ’da alınan ¹H-NMR spektrumu verilmektedir. δ = 10.25 ppm ’ deki singlet pik bileşiğin enol formu –OH protonuna aittir. δ = 7.59-7.45 ppm arasındaki multiple pikler aromatik gruplardaki protonlara aittir. δ = 2.52-2.04 ppm’deki pik grubuda fenile bağlı metil protonlarına aittir.

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında **EA-6** bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine N,N-Bis-(dimetilbenzoilasetikasit)-N-*p*-bromfenilamid olarak adlandırılır.



3.3.8. EA-5 ve EA-6 Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması.



4. BÖLÜM

BULGULAR

Bu araştırmada deneylerin nasıl yapıldığı, deney metodlarının ve sentez edilen yeni bileşiklerin reaksiyon şartlarının nasıl olduğu, bundan önceki deneysel çalışmalar bölümünde verildi. Ayrıca deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve yararlanılan alet ve cihazlar belirtildi, spektrumun yorumu yapıldı. Bu bölümde ise, literatüre kazandırılan bu bileşiklerin elementel analiz sonuçları, yani yapılarında yer alan C, H ve N yüzde oranlarının hesaplanan ve deneysel olarak bululanan değerleri fiziksel parametreler ile spektral bulgular verilmektedir. Reaksiyonlarda, kullanılan başlangıç maddeleri, literatürce bilinen bileşikler olduğundan, burada yer almadı.

4.1. 4-(*p*-Metilbenzoil)-5-(*p*-Metilfenil)-2,3-Furandion (3):

1 g *p,p'*-Dimetil dibenzoilmetan yaklaşık 30 ml benzende çözülür. Üzerine 0.4 ml oksalil klorür ilave edilip geri soğutucu altında 50-60 dakika kaynatılır. Bu süre sonunda benzen rotavapordan atılır. Geriye kalan yağimsı ürün üzerine petrol eteri ilave edilip yaklaşık 2 saat karıştırılır. Çöken sarı renkli ürün vakumda süzülür. E.N.= 127 °C, verim: % 82 dir.

C ₁₉ H ₁₄ O ₄ MA	:	306.32 g/mol	
Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>
Hesaplanan	:	74.50	4.61
Bulunan	:	74.38	4.84

4.3. (3Z)-N-Asetil-N-(4-metilfenil)-4-hidroksi-3-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-2-oksopenta-enamin-3 (EA-2)

0.5 g **3** ve 0.24 g *p*-metilasetanilid (1:1 mol) alınarak CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında destile benzende 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda benzen rotavapordan atılıp geriye kalan kısım üzerine mutlak eter konuldu ve magnetle karıştırıldı. Çöken beyaz renkli ham ürün süzülerek, metil alkolden kristallendirildi ve P₂O₅ üzerinde kurutuldu. EN: 160° C, Verim: % 45.

C ₂₈ H ₂₅ NO ₅ MA	:	455g/mol		
Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	73.84	5.49	3.07
Bulunan	:	73.83	5.51	3.00

IR Spektrumu: 3500-3100cm⁻¹ (O-H gerilme) 3040-3000 cm⁻¹ (aroma.C-H),3000-2950 cm⁻¹ (alifa.C-H), 1720-1709-1680-1672 cm⁻¹ (C=O).

¹ H-NMR (δ= ppm) :	8.11-8.07	7.91-7.17	2.53-2.50	2.42-1.90
	(-CH)	(Ar. Prot.)	(-CH ₃)	(-CH ₃)

4.4. (3Z)-N-Asetil-N-(4-aminofenil)-4-hidroksi-3-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-2-oksopenta-enamin-3 (EA-3)

0.2 g **3** ve 0.1 g *p*-aminoasetanilid (1:1 mol) alınarak CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında destile benzende 5,5 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda benzen rotavapordan atılıp geriye kalan kısım üzerine mutlak eter konuldu ve magnetle karıştırıldı. Çöken koyu sarı renkli ham ürün süzülerek, metil alkolden kristallendirildi ve P₂O₅ üzerinde kurutuldu. EN: 210° C, Verim: % 65.

C ₂₇ H ₂₄ N ₂ O ₅ MA	:	456 g/mol		
Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	71.05	5.26	6.14
Bulunan	:	71.11	5.50	6.02

IR Spektrumu: 3500-3250 cm⁻¹ (O-H), 1700-1500 cm⁻¹ (C=O), 1480 cm⁻¹(aroma. C=C).

¹H-NMR (δ= ppm) : 9.26 7.42-6.72 2.52-2.50 2.21-1.98
 (-NH₂) (Ar. Prot.) (-CH₃) (-CH₃)

4.5. (3Z)-N-Asetoasetil-N-(4-fenil)-4-hidroksi-3-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-2-oksopenta-enamin-3 (EA-4)

0.2 g **3** ve 0.11 g asetoasetanilid bileşiği (1:1) mol oranında alınarak CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında destile benzende 5 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda benzen rotavapordan atılıp geriye kalan kısım üzerine mutlak eter konuldu ve magnetle karıştırıldı.Çöken açık sarı ham ürün süzülerek, asetikasitten kristallendirildi ve P₂O₅ üzerinde kurutuldu. EN: 177° C, Verim: %52.

C ₂₉ H ₂₅ NO ₆ MA	:	424.49 g/mol		
Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	76.39	5.70	6.60
Bulunan	:	76.23	5.61	6.53

IR Spektrumu: 3500-3300 cm⁻¹ (O-H), 3070-3040 cm⁻¹ (aroma-CH), 3000-2900 cm⁻¹ (alifa-CH), 1600-1500 cm⁻¹ (C=O).

¹H-NMR (δ= ppm) : 8.11-8.07 7.41-7.30 4.8 2.52-2.50 2.42-2.40
 (-CH) (Ar. Prot.) (-CH₂) (-CH₃) (-CH₃)

4.6. N,N-Bis-(dimetilbenzoilasetikasit)-N-m-aminofenilamid (EA-5)

0.4 g **3** ve 0.2 g *m*-aminoasetanilid bileşiği (1:1 mol) alınarak CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında destile toluende 6 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda toluen rotavapordan atılıp geriye kalan kısım üzerine mutlak eter konuldu ve magnetle karıştırıldı. Çöken koyu sarı ham ürün süzülerek, metil alkolden kristallendirildi ve P₂O₅ üzerinde kurutuldu. EN: 220° C, Verim: % 63.

C ₄₂ H ₃₆ N ₂ O ₆ MA	:	664 g/mol		
Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	75.90	5.42	5.51
Bulunan	:	75.61	5.51	5.35

IR Spektrumu: 3300cm⁻¹ (O-H), 3070-3000 cm⁻¹ (aroma.C-H), 3000-2920 cm⁻¹ (alifa.C-H)
1600-1530cm⁻¹(aroma. C=O).

¹ H-NMR (δ= ppm) :	8.11-8.07	7.42-7.30	2.53-2.40
	(-CH)	(Ar. Prot.)	(-CH ₃)

4.7. N,N-Bis-(dimetilbenzoilasetikasit)-N-*p*-bromfenilamid (EA-6)

0.5 g **3** ile 0.35 g *p*-bromasetanilid bileşiği (1:1) mol oranında alınarak CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında destile ksilende 5 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda ksilen rotavapordan atılıp geriye kalan kısım üzerine mutlak eter konuldu ve magnetle karıştırıldı. Çöken açık sarı ham ürün süzülerek, metil alkolden kristallendirildi ve P₂O₅ üzerinde kurutuldu. E.N: = 212 °C, Verim: % 48.

C ₄₂ H ₃₄ NO ₆ Br MA	:	728 g/mol		
Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	69.90	4.67	1.92
Bulunan	:	69.80	4.82	1.79

IR Spektrumu: 3500-3200cm⁻¹ (OH), 3180-3050cm⁻¹ (aromaC-H), 3000-2750cm⁻¹
(alifa.C-H), 1670-1500 cm⁻¹ (C=O).

¹ H-NMR (δ= ppm) :	10.25	7.59-7.45	2.52-2.04
	(OH)	(Ar. Prot.)	(-CH ₃)

5.BÖLÜM

TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, furandion türevi aktif lakton halkası içeren 4-(*p*-Metilbenzoil)-5-*p*-metilfenil-2,3-furandion **3** başlangıç maddesi olarak sentezlenmiş ve bununda çeşitli anilidlerle reaksiyonları ayrı ayrı incelenmiş, benzer ve farklı yönleri araştırılmıştır. Bu reaksiyonlar sonucunda literatürce yeni N-süstitüe amid türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma ile furandion türevi olan 4-(*p*-Metilbenzoil)-5-*p*-metilfenil-2,3-furandion **3** bileşiğinin Asetanilid, *p*-metilasetanilid, *p*-aminoasetanilid, Asetoasetanilid reaktifleriyle reaksiyonları benzende 4-5.5 saat sürelerle ısıtılmak suretiyle yaklaşık %45-65 civarında verimlerle; (3Z)-N-Asetil-N-fenil-4-hidroksi-3-(4-metilbenzoil)-4-(4-metil fenil)-2-oksopenta-enamin-3 (**EA-1**), (3Z)-N-Asetil-N-metilfenil-4-hidroksi-3-(4-metil benzoil)-4-(4-metilfenil)-2-oksopenta-enamin-3 (**EA-2**), (3Z)-N-Asetil-N-aminofenil-4-hidroksi-3-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-2-oksopenta-enamin-3 (**EA3**), (3Z)-N-Asetoasetil-N-fenil-4-hidroksi-3-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-2-oksopen-ta-enamin-3 (**EA-4**) bileşikleri elde edilir. Ayrıca *m*-aminoasetanilid ve *p*-bromasetanilid bileşikleriyle **3** bileşiğinin toluen ve ksilende 5-6 saat sürelerle reaksiyonundan ise sırasıyla N-substitüe asetamid türevleri olan N,N-Bis(dimetilbenzoilasetikasit)-N-*m*-aminofenilamid (**EA-5**), N,N-Bis(dimetilbenzoilasetikasit)-N-*p*-bromfenilamid (**EA-6**) bileşikleri elde edilmiştir.

Organik reaksiyonlarda süre, sıcaklık ve çözücü cinsinin reaksiyonlarının yürüşüne etkisi gerek **EA-1**, **EA-2**, **EA-3**, **EA-4** ve gerekse **EA-5** ve **EA-6** için bariz bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla ara kademedede oluşan ürünlerin ve son ürünlerin

kararlılıklarının reaksiyonların gidişini direkt olarak etkilediği görülmektedir. Bu çalışmada organik reaksiyonların kinetik kontrollü ve termodinamik kontrollü şartlarda yapılmasıyla farklı ürünlerin elde edildiği bir kez daha gösterilmiştir.

Tezin 1.Bölümünde **1**'in ısı etkisiyle diaçilketeni oluşturduğu ve bu ara ürün üzerinden bir çok reaksiyon gerçekleştiği belirtilmişti. Benzer şekilde **3** bileşiğinin *m*-aminoasetanilid ve *p*-bromasetanilid bileşikleriyle toluen ve ksilenli ortamda yapılan reaksiyonları sonucunda elde edilen bileşiklerin, diaçilketen ara ürünü üzerinden yürüdüğü, düşünülen mekanizma ile ortaya konmuştur. Sayfa 47'de gösterilen bu mekanizma incelendiğinde reaksiyon esnasında oluşan ara ürüne ortamda bulunan ikinci mol diaçilketen molekülü katılarak simetrik birer molekül olan **EA-5** ve **EA-6** bileşikleri oluşmaktadır. Dikkat edilecek olursa asetanilid'lerdeki asetil grubu son ürünlerde yer almamaktadır. Çünkü ara kademede hidroliz ve deaçilasyon sonucu $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ şeklinde ayrılmaktadır.

3'ün benzen ortamında Asetanilid, *p*-Metilasetanilid, *p*-aminoasetanilid, Asetoasetanilid ile reaksiyonları sonucunda elde edilen bileşiklerin Sayfa 42'de gösterilen farklı bir mekanizma üzerinden yürüyerek **EA-1,EA-2,EA-3** ve **EA-4** bileşiklerinin oluştuğu görülmektedir. Zira burada diaçilketen oluşmadan **3**'ün ikinci mevkiinde vuku bulan nükleofil katılma ile **EA-1,EA-2,EA-3** ve **EA-4** bileşikleri oluşmuş ve visinal dion sistemi ($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ grubu) molekülde kalmıştır. Eğer bu reaksiyon diaçilketen üzerinden yürüseydi oluşacak olan diaçilketende bir mol $\text{C}=\text{O}$ ayrılacak ve sonuç ürününde de birbirine komşu karbonil gruplarından biri molekülde yer almayacaktı.

Sonuç olarak, **3** bileşiğinin çeşitli anilidlerle kinetik kontrollü reaksiyonlarında diaçilketen oluşmadan, termodinamik kontrollü reaksiyonlarında ise diaçilketen üzerinden katılma reaksiyonları verdiği görülmüştür. Diğer bir hususta asetanilid'deki azotun nükleofilik etkisi üzerine, komşu fenil grubunun veya fenil grubuna bağlı I. ve II. Sınıf substitüentlerin herhangi bir etkisinin olmadığıda ispatlanmıştır.

Sentez edilen bu yeni bileşikler ihtiva ettikleri aktif karbonil grupları nedeniyle, değişik reaksiyonlar için başlangıç maddesi olarak kullanılabilir olmaları bu bileşiklerin önemini bir kat daha artırmaktadır. Gerek azot'lu nükleofiller ve gerekse hidroliz ve

indirgenme reaksiyonlarına karşı oldukça uygun substrat olarak değerlendirilebilirler. Bir çok alkollerle esterlerini ayrıca , amit üzerinden Hoffman çevrilmesi ile amin türevi yapılarak organik kimya açısından her biri, bir başlangıç maddesi olabilecek özelliklere sahip bileşikler sentezlemek ve heterosiklik kimyaya yeni bileşikler kazandırmak mümkündür. Bundan sonraki çalışmalarımızda bu tür reaksiyonları gerçekleştirmeye çalışacağız.

Sentezini gerçekleştirdiğimiz bu yeni bileşikler sadece Organik Kimya açısından değil, Anorganik ve Analitik Kimya açısından da önem arz etmektedir. Bu bileşiklerde yer alan oksijen veya azot atomları üzerinden değişik metal katyonlarıyla şelat komplekslerinin sentezi de mümkün olabilir. Böylece, özellikle eser elementlerin zenginleştirilmesinde ligand olarak kullanılabilirler. Bu tür çalışmaların yapılması araştırmalarımıza yeni boyutlar kazandırabilir.

KAYNAKLAR

1. İlhan, İ. Ö., Bazı Furan Türevi Visinal-Dion Bileşiklerinin Çeşitli Anilidler, Amidler ve Hidrazinlerle Reaksiyonları, Doktora Tezi, Erciyes Üniv., Kayseri, 1998.
2. Yıldırım, İ., Sarıpınar, E., Güzel, Y., Patat, Ş., Akçamur, Y., Theoretical investigations on the mechanism of interaction of 4-formyl furan-2,3-dion and urea, J. Mol. Structure (Theochem), 334, 165-171, 1995.
3. Sarıpınar, E., Güzel, Y., Önal, Z., İlhan, İ. Ö., and Akçamur, Y., 4-(4-methoxybenoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-2,3-dihydro-2,3-furandione, its synthesis, Thermolysis and Diels-Alder Reactions with Schiff Bases: Experimental Data and Calculations, J. Chem. Soc. Pak., 22, No:4, 2000.
4. Koca, İ., Yeni furan-2,3-dion türevi bileşiklerin sentezi ve çeşitli nükleofillerle reaksiyonları, Yüksek Lisans, Erciyes Üniv., Kayseri, 2003.
5. Wiesener, K., Beckert, R., und Mayer, R., Oxalylchlorid und dessen Äquivalente als C₂ – Synthese-bausteine für Heterocyclen, wiss. Z. Techn. Üni.Dresden, 36, 87-96, 1987.
6. Ziegler, E., Eder, M., Belegatis, C., und Prewedourakis, E., Synthesen von Heterocyclen 103. Mitt: Über Reaktionen mit Oxalylchlorid, Monatsch. Chem., 98, 2249-2251, 1967.
7. Kollenz, G., Ziegler, E., Eder, M., und Prewedourakis, E., 149. Mitt: Über Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, Monatsch. Chem., 101, 1597-1605, 1970.
8. Kollenz, G., Über Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, Monatsch. Chem., 103, 947-950, 1972.
9. He-Xi, C., and Kollenz, G., 4-Benzyl-5-phenyl-1,3-oxathiol-2-on. Synthesis and Reaction with N-Nucleophiles, Heteroc. Chem., 30, 501, 1992.
10. Saalfrank, R. W., Lutz, T., Hörner, B., Gündel, J., Peters, K., Schnering, H. G., Vielseitige Synthese von 2,3-Dioxo-2,3-Dihydrofuranen und Alkyldenbutenoliden Kristal- und Molekülstruktur von 5-(4-Chlorphenyl)-4-methoxycarbonyl-2,3-dioxo-2,3-Dihydrofuran, Chem.Ber., 2289-2295, 1991.
11. Bosshard, P., and Eugster, C. H., The Development of The Chemistry of Furans, 7, 377 Academic Press, New York, 1966.

12. Yıldırım, İ., Bazı Furan ve Pirrol Türevi Visinal-Dion Bileşiklerinin Çeşitli Nükleofillerle Reksiyonları, Doktora Tezi, Erciyes Üniv., Kayseri, 1992.
13. Sarıpınar, E., İlhan, İ. Ö., Akçamur, Y., Reactions of α -oxo ketenes with amides: Experimental data and semiempirical AM1 molecular orbital calculations, *Heterocycles*, 57(8), 2002.
14. Akçamur, Y., Sarıpınar, E., İlhan, İ. Ö., Yıldırım, İ., and Aslan, E., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Reaction of Some Furan-2,3-diones with Various Hydrazine Derivates, *Asian J. of Chem.*, 15, Nos. 384, 1373-1379, 2003.
15. İlhan, İ.Ö., Sarıpınar, E., and Akçamur, Y., Synthesis of some Pyrazole-3-Carboxylic Acid Hydrazine and Pyrazolopyridazine Compounds, *J.Heterocyclic. Chem.*, 42,117 2005.
16. Ziegler, E., Kollenz, G., Kappe, T., 127.Mitt.: Über Reaktionen des Salicylsaurechlorids mit Derivaten des Harnstoffs und Thioharnstoffs, *Monatsh.Chem.*, 100, 540-544, 1969.
17. Winter, H. W, Doktora Çalışması, Dissertation Universität, Marburg, 1980.
18. Wentrup, C., Winter, H. W., Gross, G., Netsch, K. P., Kollenz, G., Ott, W., Biedermann, Acyl- and Thioacylketenes: Synthesis of 3-Benzoyl-4-phenylthiet-2-one, *Angewandte Chemie.*, 23(10), 800-802, 1984.
19. Wentrup, C., Kollenz, G., ^{13}C - and ^{17}O -labeling of Novel Rearrangements with Five-membered 2,3-dioxo-heterocycles, *Synthesis and Applications of Isotopically Labeled Compounds*, Proceedings of the Second International Symposium, Kansas City, MO, U.S.A, 515-516, 1985.
20. Kollenz, G., Akçamur, Y., Cycloadditionen Nach Thermolyse Heterocyclischer Fünfring-dionen, *İst.Üniv.Fen-Fak.Mec.*, Seri C, 46, 59-74, 1981.
21. Kollenz, G., Heilmayer, W., Kappe, C. O., Wallfisch, B., Wentrup, C., On the Chemistry of Stable α -Oxoketenes, *Croatica Chemica Acta*, 815-823, 2001.
22. Stadler, A., Zangger, K., Belaj, F., Kollenz, G., Neat carbomethoxypivaloyl ketene-preparation and chemical reactivity, *Tetrahedron*, 57, 6757-6763, 2001.
23. Tidwell, T.T., Ketenes, John Wiley & Sons, >Inc., Newyork, Chapter, 4.6.1., pp., 227-254, 1995.
24. Wentrup, C., Heilmayer, W., Kollenz, G., α -oxoketenes-Preparation and Chemistry, *Synthesis*, 1219-1248, 1994.

25. Capuano, L., Drescher, S., Huch, V., Reaction of 2-Diazo-1,3-Diketones with 1,3-Ambident Nucleophilic Phosphorus Ylides: A New Synthesis of Monoheteroatomic Five and Six Membered Rings, *Liebigs Ann. Chem.*, 331-334, 1991.
26. Cossy, J., Belotti, D., Thellend, A., Pete, J.P., A very simple Synthesis of α -Substituted β -ketoamides, *Synthesis*, 720-721, 1988.
27. Kaneko, C., Sato, M., Sakaki, J., Abe, Y., *J.Heterocycl.Chem.*, 27, 25-30, 1990.
28. Freiermuth, B., Wentrup, C., *J.Org.Chem.*, Direct Observation of α -oxo Ketenes formed from 1,3-Dioxin-4-ones and the Enols of β -ketoesters, 56, 2286-2289, 1991.
29. Andreichikov, Y., Kollenz, G., Kappe, C.O., Leung-Toung, R., Wentrup, Direct Observation of benzoilketenes, *Acta Chem., Scand.*, 46, 683-685, 1992.
30. Bengtson, G., Keyaniyan, S., Mejere, A., Cycloadditions and Iterative cycloadditions with Acceptor Substituted Cyclopropylalkynes *Chem.Ber.*, 119, 3607-3630, 1986.
31. Lynch, J.E., Riseman, S.M., Laswell, W.L, Tschaen, D.M., Volante, R.P., Smidt, B.B., Shinkal, I., Mechanism of an AcidChloride-imine Reaction and by Low Temperature FT-IR: β -lactam formation Occurs Exclusively through a Ketene Intermediate, *J.Org.Chem.*, 54, 3792-3796, 1989.
32. Meier, H., Lauer, W. und Krause, V., β -Ketocarbonsaureester mit trans-Enolisierung, *Chem. Ber.*, 119, 3382-3393, 1986.
33. Meier, H., Wengenroth, H., Lauer, W. und Vogt, W., Kinetische Untersuchungen zur Bildung der E-und Z-Enole bei der Thermolyse von 2-Diazo-1,3-dimethyl-1,3-propandion in Nucleophilen, *Chem. Ber.*, 121, 1643-1646, 1988.
34. Allen, A.D., Mc Allister, M.A. and Tidwell, T.T., The Unusual Hydration Reactivity of Acylketenes: Theoretical and Experimental Studies, *Tetrahedron Letters*, 34, 1095-1098, 1993.
35. Kappe, C.O., Evans, R.A., Kennard, C.H.L. and Wentrup, C., Dipivaloylketene and Its Unusual Dimerization to a Permanently Stable α -Oxoketene, *J.Am.Chem.Soc.*, 113, 4234-4237, 1991.
36. Wentrup, C., Winter, H.W., Gross, G., Netsch, K.P., Kollenz, G., Ott, W. und

- Biedermann, A. G., Acyl-anothioacylketenes: Synthesis of 3-Benzoil-4-phenylthiet-2-one, *Angewandte Chemie.*, 23, 800-802, 1984.
37. Nikolaev, V. A., Korneev, S. M., Terent'eva, I. V., Korobytsina, I. K., Chemistry of Diazodicarbonyl CompoundsX, Synthesis, Stereochemistry, and Wolff Rearrangment of cis- and trans- 4,6-di-tertbutyl-2-diazocyclohexane-1,3-diones, *J. Org. Chem., USSR Engl. Transl.*, 27, 1845-1858, 1991.
38. Popik, V. V., Nikolaev, V. A., Stereochemistry and Thermal Stability of Diazodiketones , *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1791-1794, 1993.
39. Kollenz, G., Igel, H. und Ziegler, E., Über Reactionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, 6.Mitt., *Monatsch. Chem.*, 103, 450-459, 1972.
40. Kollenz, G., Ziegler, E. and Ott, W., Synthesis of 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-oxazinones, *Organic Preparations and Procedures Int.*, 5(6), 261-264, 1973.
41. Ziegler, E., Kollenz, G., Kriwetz, G. und Ott, W., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit aliphatischen Nitrilen, *Liebigs Ann. Chem.*, 12, 1751-1757, 1977.
42. Ziegler, E., Kollenz, G. and Ott, W., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Schiffschen Basen, *Synthesis*, 11, 679-680, 1973.
43. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W. und Kriwetz, G., Eine einfache Synthese von 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-dioxin-4-onen, *Synthesen von Heterocyclen*, 53, 701-704, 1973.
44. Nguyen, M. T., Kyu Ha, T., R. A. M. O'Ferrall, An ab Initio Study of the Cycliation and Rearrangement of Vinyl-, Imidoly- and Formylketene, *J. Org. Chem.*, 55,3251-3256, 1990.
45. Ott, W., Ziegler, E., and Kollenz, G., Umsetzung von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit o-phenylendiamin, *Synthesis*, 7, 477- 478, 1976.
46. Akçamur, Y., Altural, B., Sarıpınar, E., Kollenz, G., Kappe, O., Peters, E. M, von Schnering, H. G., A Convenient Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidine-2-thiones [1], *Journal of Heterocycl. Chem.*, 25, 1419-1422, 1988.
47. Yıldırım, İ., and Koca, İ., 4-(4-methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)furan-2,3-dione Synthesis, Thermolysis and Reactions with Aromatic Amines and Diamines *Asian Journal of Chemistry*, 16(2), 899-909, 2004.

48. Altural, B., Akçamur, Y., Sarıpınar, E., Yıldırım, İ., Kollenz, G., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Part 29 [1]: A simple Synthesis of Functionalized 1H- Pyrimidines, *Monatsh. Chem.*, 120, 1015-1020, 1989.
49. Yıldırım, İ., Akçamur, Y., Sarıpınar, E., Kollenz, G., On the Synthesis of Some N-Alkyl Pyrimidine Derivatives and Determination of their Structures, *Kuwait J. Sci. Eng.*, Vol. 29(2), 57-65, 2002.
50. Akçamur, Y., Penn, G., Ziegler, E., Sterk, H., Kollenz, G., Peters, K., Peters, E. M. und von Schnering, Zur Reaktion von 4-benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit phenylhydrazonen bzw. Phenylhydrazin, *Monatsch. Chem.*, 117, 231-245, 1986.
51. Sarıpınar, E., 4-Benzoyl-5-Fenil-Furan-2,3-dion'un çeşitli Semikarbazonlar, Aminoguanidinler ve Amidlerle Reaksiyonları, Doktora Tezi, Erciyes Üni., Kayseri, 1990.
52. Akçamur, Y., and Kollenz, G., A Simple Synthesis of Some Novel Oxime Ethers, *Organic Prepara. Proced.Int.*, 19, 52-56, 1987.
53. Yıldırım, İ., İlhan, İ. Ö., Experimental and theoretical investigations of functionalization and cyclization reactions of 4-benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion with some acetanilides, *Indian Journal Chemistry*, 36B, 1138-1147, 1997.
54. Yıldırım, İ., and İlhan, İ. Ö., "Functionalization and Cyclization Reactions of Various Acetanilides with 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion. Experimental and Theoretical Investigations", *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 34, 4, 1047-1051, 1997.
55. Fabian, W. M., Kollenz, G., Akçamur, Y., Kök, T. R., Tezcan, M., Akkurt, M., und Hiller, W., Synthese von Dibenzoylacet-N-carboxyalcylamiden und semiempirische Rechnungen zur Keto-Enol Tautomerie, *Monatsch. Chem.*, 123, 265-275, 1992.
56. Günzler, H, Böck, H., IR-Spektroskopie, Eine, Einführung, 104-106, Verlag Chemie, Gmbh, D-6940 Weinheim, 1975.
57. Willard, E. D. H., Merrit, L., Dean, A., Setle, E., *Instrumental Methods of Analysis*, 6th von Nostrand Comp., Newyork, p. 177-216 and 316-372, 1981.
58. Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Bölüm 3-5, Ankara, 1993.
59. Silverstein, R. M., Bassler, A. C., Morrill, T. C., *Spectrometric Identification of*

Organic Compounds, Fourth Edition, John Wiley and Sons, N. Y., p. 95-304, USA, 1981.

60. Allen, C. F., Abell, R. D., Nomington, J. B., Org.Synth.Coll., 78-205, 1956.

61. Norman, R. O. C., Principles of organic synthesis , s.244, Second Ed., Chapman and Hall, London, 1978.

62. Williams, D. H., Fleming, J., Spektroskopische Methoden zur Structur Aufklarung, Stuttgart, p., 45-75, 1975.

63. Balcı, M., Nükleer Manyetik Rezonans, "Tur Yayın C. Ş. Atatürk Üniv., Erzurum, 151-152, 1986.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Emine ALTUNTAŞ
Baba Adı : Hüsamettin
Ana Adı : Hatice
Doğum Yeri : Kayseri
Doğum Tarihi : 19-10-1979

İlk, orta ve lise öğrenimini Kayseri’de tamamladıktan sonra, 1998 yılında Erciyes Üniversitesi Fen-Fakültesi Kimya Bölümü’nü kazandı. 2002 yılında mezun oldu. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Yüksek Lisans’a başladı.

Adres: Mimarsinan mah. Murat cad.

Yürekliler apt. No:32\12

KAYSERİ

