

29457

**4-BENZOİL-5-FENİL-2,3-FURAN-DİON'UN-ASETANİLİD VE DİĞER
BAZI ANİLİDLERLE REAKSİYONLARI**

İlhan Özer İLHAN

**Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü'ne
KİMYA Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans
Tezi Olarak Sunulmuştur.**

Ağustos-1993, KAYSERİ

Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma, jürimiz tarafından **KİMYA** Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

25.08.1993

BAŞKAN Prof. Dr. Yunus AKÇAMUR

ÜYE Doç. Dr. Behzat ALTUNKAL B. Alkurd

ÜYE Yrd. Doç. Dr.: Makbule Beşcan

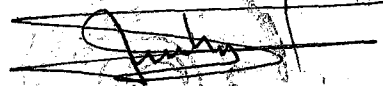

ONAY :

Yukardaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine
ait olduğunu onaylarım.

2...1.2/1993

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü :

Prof. Dr. Mehmet ÇİĞİRCİ

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : İlhan Özer İLHAN
Ana Adı : Ayşe
Baba Adı : Nuh Mehmet
Doğum Yeri ve Tarihi : Kayseri-1968

İlk, Orta ve Lise'yi Kayseri'de tamamladıktan sonra, 1986 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 1990 yılında mezun oldu. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans'a başladı. 2.Mart.1992 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev aldı. Halen bu göreve devam etmektedir.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ve tez çalışmamın danışmanlığını yürüten, değerli hocam Sayın **Prof. Dr. Yunus AKÇAMUR**'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda sentezleri gerçekleştirilen bileşiklerin elementel ve spektral analizlerinin yapılmasında yardımlarını gördüğüm Avusturya Karl-Franzens-Graz Üniversitesi Organik Kimya Enstitüsü İzotop Bölümü Başkanı Sayın **Prof. Dr. Gert KOLLENZ**'e , tüm çalışmalarımnda yardımlarını gördüğüm değerli hocalarım Sayın **Doç. Dr. BEHZAT ALTURAL** ve **Doç. Dr. Tevfik Rıza KÖK**'e , laboratuvar çalışmalarımnda yardımlarını esirgemeyen Sayın **Yrd. Doç. Emin SARIPINAR**, **Yrd. Doç. Dr. Makbule TEZCAN** ve **Yrd. Doç. Dr. Yahya GÜZEL**'e tez hazırlamamda her türlü destek, yardım ve bilgilerinden faydalandığım Sayın **Uzman Dr. İsmail YILDIRIM** ve **Yrd. Doç. Dr. Adem ÖNAL**'a, hayatım boyunca bana maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anne ve babam'a teşekkür ederim.

ÖZET

Son yıllarda, 4-Benzoil-5-Fenil-2,3-Furandion (**1**) bileşiğinin bir yönden termoliz reaksiyonlarında, diğer yönden de nükleofillere karşı oldukça aktif bir reaksiyon göstererek çeşitli Schiff bazları, ketonlar, ketiminler, ketenler, nitriller, izosiyanatlar, oksimler, aminler, hidrazonlar, üreanlar, tiyosemi-, ve semikarbazonlarla etkileşmesi ile heterosiklik kimyasına bir çok yeni bileşikler kazandırdığı görülmüştür. Literatür araştırması sonucu, **1**'in asetanilid ve diğer anilidlerle reaksiyonlarının çalışılmamış olması, bizi bu konuya yöneltmiştir.

Takdim edilen bu çalışmada, **1** bileşiğinin asetanilid ile reaksiyonundan, zaman, sıcaklık ve çözücü değiştirilmek suretiyle birbirinden farklı üç yeni bileşik sentez edilmiştir. Bunlar sırasıyla, **Bis-2-Benzoil-3-fenil-3-hidroksi-propenil-N-fenil-imid (2a)**, **2-Benzoil-3-fenil-3-hidroksi-propenil-metil-N-fenil imid (2b)** ve **2,5-Bis-dibenzoil-metiliden-3-fenil-1,3-oksazolidin-4-on (2c)** bileşikleri sentez edilmiştir.

Ayrıca, **1**'in p-nitroasetanilid ve p-bromasetanilid ile reaksiyonları gerçekleştirilerek, **Bis-2-Benzoil-3-fenil-3-hidroksi-propenil-N-p-nitrofenilen-imid (2f)** ve **Bis-2-Benzoil-3-fenil-3-hidroksi-propenil-N-p-bromfenilen- imid (2g)** bileşikleri sentezlenmiştir.

Daha sonra çalışmalarımızın başlangıç maddesi olan **1** bileşiğine benzer yapıda aktif bir visinaldion'un sentezi düşünülmüş ve bu sentez de gerçekleştirilmiştir.

Bu yeni substrat, bir seri reaksiyon basamakları sonunda sentez edilen, **4-p-Anisoil-5-p-metoksifenil-2,3-furandion (3)** olup, **1**'in yukarıda verilen tüm nükleofillerle yapılan reaksiyonlarını tekrar etmek imkanı bakımından çok önemlidir. Bu nedenle, örnek olarak **3**'ün fenilhidrazin ile reaksiyonu yapılarak **1,6-Difenil-3,4-p-metoksifenil-(2,3-d)-pirazolo-5,6-piridazin-7-on (4)** elde edilmiştir.

Sentez edilen bu yeni bileşiklerin yapıları Avusturya Karl Franzens-Graz Üniversitesi Organik Kimya Enstitüsü'nde yaptırılan elementel analizleri ve IR spektrumlarıyla aydınlatılarak kesinlik kazanmıştır.

ZUSAMMENFASSUNG

In den letzten Jahren zeigte sich 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion (**1**) bei thermischer Reaktion einerseits, sowie gegenüber nucleophilen Reagentien andererseits, als sehr aktive Ausgangsverbindung. Es sind durch die Reaktion mit verschiedenen Schiffsche-Basen, Ketonen, Ketiminen, Ketenen, Nitrilen, Isocyanaten, Oxymen, Aminen, Hydrazonen, Urethanen und Thiosemi- und Semicarbazonen neuen Verbindungen in der heterocyclischen Chemie gewonnen worden. Da in der Literatur die Reaktionen von **1** mit Acetanilid und anderen Aniliden nicht beschrieben ist, führte es uns zu diesem Thema.

In dieser vorliegenden Arbeit wurde bei der Reaktion **1** mit Acetanilid durch Aenderung von Zeit, Temperatur und Lösungsmittel drei voneinander verschiedenen Verbindungen synthetisiert. Es sind folgenden Verbindungen; **Bis-2-Benzoyl-3-phenyl-3-hydroxy-propenyl-N-phenyl-imid (2a)**, **2-Benzoyl-3-phenyl-3-hydroxy-propenyl-methyl-N-phenyl-imid (2b)** und **2,5-Bisdibenzoyl-methyliden-3-phenyl-1,3-oxazolidin-4-on (2c)**.

Ausserdem wurde die Reaktion von **1** mit p-Nitroacetanilid und p-Bromacetanilid durchgeführt und dabei **Bis-2-Benzoyl-3-phenyl-3-hydroxy-propenyl-N-p-nitrophenylen-imid (2f)** und **Bis-2-Benzoyl-3-phenyl-3-hydroxy-propenyl-N-p-bromphenylen-imid (2g)** erhalten werden.

Anschliessend wurde die Synthese eines neuen aktives Vicinaldions, das aehnliche Aufbau wie **1** zeigt, geplant und verwirklicht.

Diese neue Ausgangsverbindung **4-p-Anisoi-5-p-methoxyphenyl-2,3-furandion (3)** wurde nach einer Reihe von Reaktionen synthetisiert. Sie ist sehr wichtig, weil man damit diejenigen nucleophilen Reaktionen wiederholen kann, die man mit **1** durchgeführt hat. Als Beispiel dafür wurde Phenylhydrazin mit **3** umgesetzt und dabei **1,6-Diphenyl - 3, 4-p-methoxyphenyl - (2,3-d)- pyrazolo-5,6-pyradizin-7-on (4)** erhalten werden.

Die end gültige Strukturaufklaerung diser neu synthetisierten Verbindungen konnte auf Grund ihrer im Institut für Organische Chemie der Karl-Franzens Graz Universitaet (Österreich) durchgeführten Elementaranalysen und IR-spektroskopischen Daten gelungen werden.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZGEÇMİŞ.....	I
TEŞEKKÜR.....	II
ÖZET.....	III
SUMMARY.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V

BÖLÜM I

1.1 Araştırmaya Giriş.....	1
1.2. 1 Bileşiğinin Reaksiyonları.....	2
1.2.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar.....	2
1.2.2. 1 Bileşiğinin Direk Sikloadisyonları.....	4
1.2.3. 1 'in Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar.....	8

BÖLÜM II

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	13
2.1. Araştırmanın Amacı.....	13
2.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	13
2.3. Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar.....	14
2.4. 1 Bileşiğinin Sentezi.....	14
2.4.1. Benzalasetofenon Sentezi.....	14
2.4.2. Benzalasetofenondibromür Sentezi.....	15
2.4.3. Dibenzoilmetan Sentezi.....	15
2.4.4. 4-Benzoil-5-Fenil-2,3-Furandion'un Sentezi.....	16
2.5. 1 Bileşiğinin Asetanilid İle Reaksiyonları.....	17
2.5.1. 1 Bileşiğinin Asetanilid İle Reaksiyonu-A.....	17
2.5.2. 2a Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması.....	20
2.5.3. 1 Bileşiğinin Asetanilid İle Reaksiyonu-B.....	21
2.5.4. 2b Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması.....	22
2.5.5. 1 Bileşiğinin Asetanilid İle Reaksiyonu-C.....	24
2.5.6. 2c Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması.....	26
2.6. 1 'in Benzanilid İle Reaksiyonu.....	27

2.7.	<u>1</u> 'in N-p-Tolyl-Benzamid İle Reaksiyonu.....	27
2.8.	<u>1</u> 'in p-Nitroasetanilid İle Reaksiyonu.....	28
2.9.	<u>1</u> 'in p-Bromasetanilid İle Reaksiyonu.....	31
2.10.	<u>2f,g</u> Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması.....	33
2.11.	<u>3</u> Bileşiği Sentez Çalışmaları.....	34
2.11.1.	p-p'-Dimetoksi Benzaletofenon Sentezi.....	34
2.11.2.	p-p'-Dimetoksi Benzaletofenondibromür Sentezi.....	35
2.11.3.	Dianisoilmetan Sentezi.....	35
2.11.4.	<u>3</u> Bileşiğinin Sentezi.....	36
2.12.	<u>3</u> 'ün Fenilhidrazin İle Reaksiyonu.....	39
2.12.1.	<u>4</u> Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması.....	41

BÖLÜM III

3.	BULGULAR	
3.1.	Bis-2-Benzoil-3-Fenil-3-Hidroksi-Propenil-N-Fenil-İmid (<u>2a</u>).....	42
3.2.	2-Benzoil-3-Fenil-3-Hidroksi-Propenil-Metil-N-Fenil-İmid (<u>2b</u>).....	43
3.3.	2,5-Bis-Dibenzoil-Metiliden-3-Fenil-1,3-Oksazolidin-4-on (<u>2c</u>).....	43
3.4.	Bis-2-Benzoil-3-Fenil-3-Hidroksi-Propenil-N-p-Nitrofenilen-İmid (<u>2f</u>).....	43
3.5.	Bis-2-Benzoil-3-Fenil-3-Hidroksi-Propenil-N-p-Bromfenilen-İmid (<u>2g</u>).....	44
3.6.	1,6-Difenil-3,4-p-Metoksi-Fenil-(2,3-d)-Pirazolo-5,6-Piridazin-7-on (<u>4</u>).....	44

BÖLÜM IV

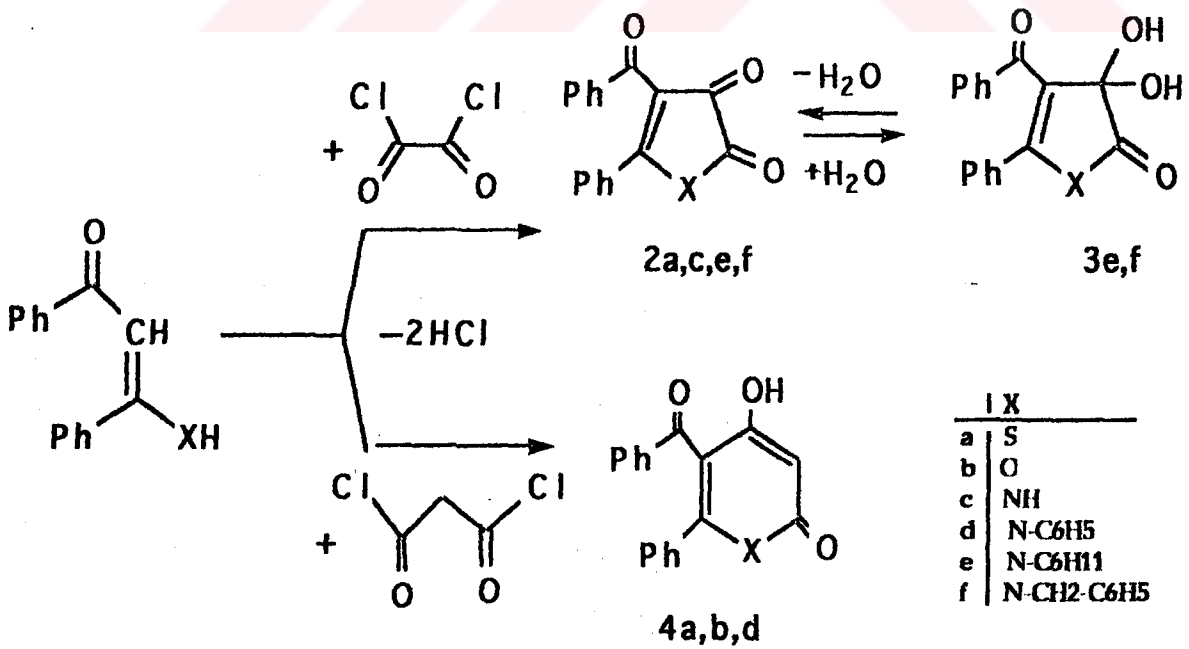
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	45
5.	KAYNAKLAR.....	48

BÖLÜM I

1.1. Araştırmaya Giriş :

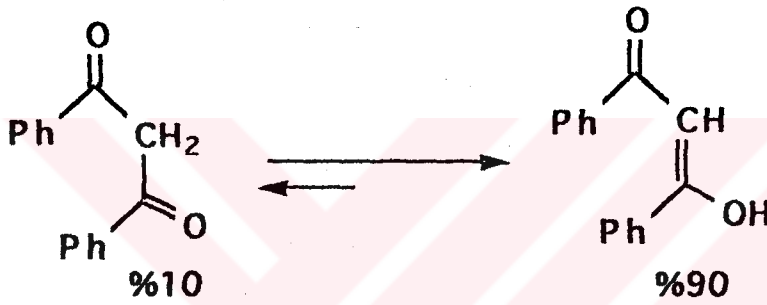
Bu çalışmada, furan ve pirrol türevleri olan bazı aktif heterosiklik visinal-dion bileşiklerinin, çeşitli nükleofillerle şimdiye kadar çalışılmamış olan reaksiyonları ile bu reaksiyonlardan elde edilen bazı aktif bileşiklerle yapılan müteakip yeni reaksiyonlar incelenecektir.

Literatür araştırmalarında, dibenzoilmetan ve türevlerinin okzalil klorür ile siklokondenzasyonu sonucunda beşli heterosiklik sistemler, maloniklorür ile siklokondenzasyonundan da altılı heterosiklik bileşiklerin elde edildiği görülmüştür [1,2,3,4].



Burada, X'in oksijen olması durumunda, okzalil klorür ile siklokondenzasyon ürünü beşli bir heterosiklik sistem olan **4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion**, çalışmalarımızın başlangıç maddesidir ve tez içerisinde kısaltılarak **1** ile gösterilecektir. Karbonil grupları ve bilhassa lakton halkası ihtiva etmesi nedeniyle oldukça aktif olup , birçok heterosiklik bileşiklerin sentez edilmesinde, başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır [5].

Su ve alkol gibi nükleofillere karşı çok hassas olduğu için, sentez edildikten sonra sürekli vakum desikatöründe P_2O_5 / Parafin üzerinde muhafaza edilen **1** bileşiğinin sentezi için gerekli olan dibenzoilmetan, literatürde verildiği gibi bir seri reaksiyonlar sonunda elde edilir [1,6]. Bilindiği üzere, dibenzoilmetan 1,3-diketon olup, aşağıdaki gibi Keto-Enol tautomer özelliği gösterir [7].



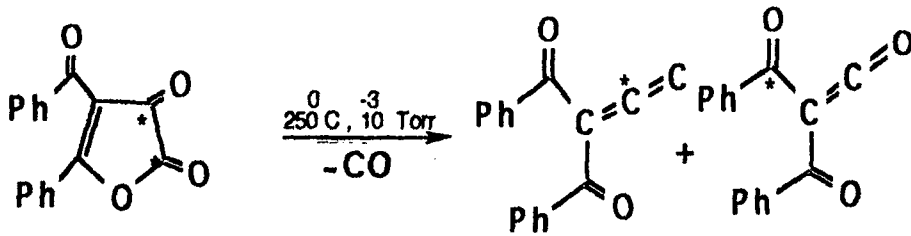
1.2. **1** Bileşiğinin Reaksiyonları :

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

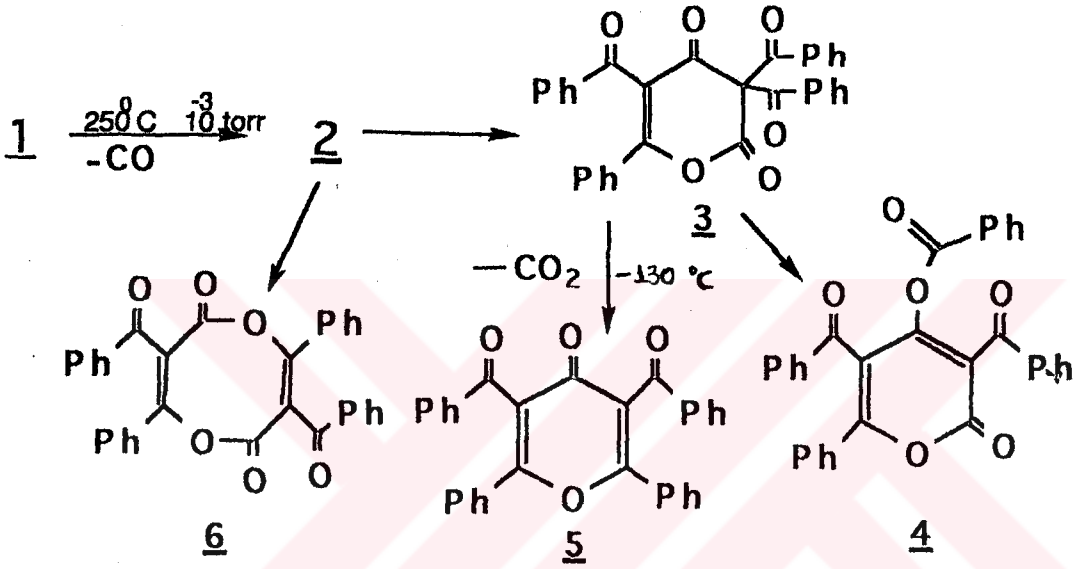
- 1-Termoliz sonucu oluşan sikloadisyonlar
2. Direk sikloadisyonlar
3. Nükleofillerle verdiği reaksiyonlar.

1.2.1. Termoliz Sonucu Oluşan Siklo Adisyonlar :

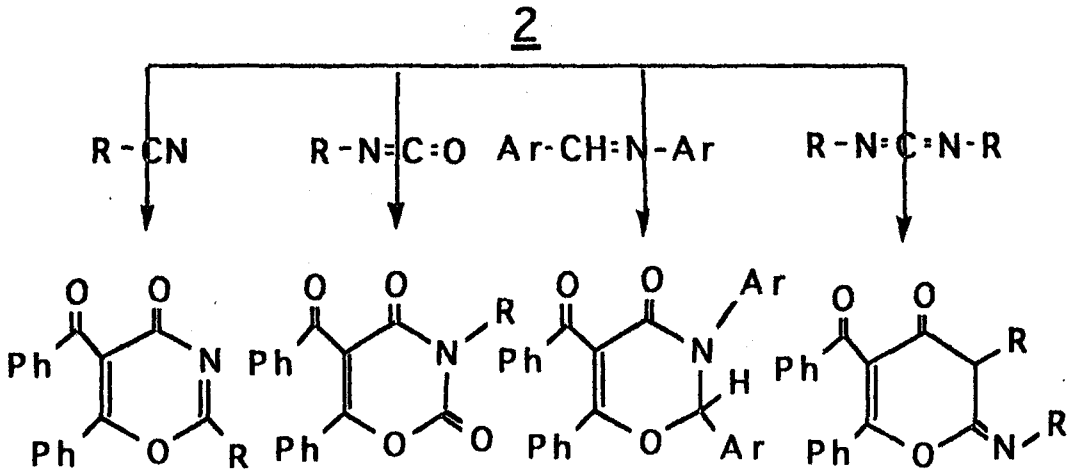
1 bileşiğinin gaz fazı piroliz metodu kullanılarak yapılan termolizinden, molekülden bir mol CO ayrılmasıyla dibenzoilketen'in (**2**) oluştuğu belirlenmiştir [8,9,10,11].



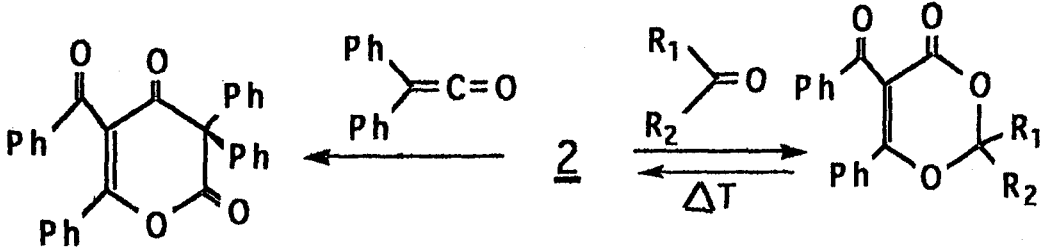
Bu termoliz reaksiyonlarıyla, 1'in dekarbonillendirilmesi ile ara kademede oluşan aktif dibenzoilketen, eğer ortamda sikloadisyon yapacak substrat bulamazsa, reaksiyon ortamına göre iki şekilde dimerleşir [9,10,12]. Böylece, termoliz sonucu sikloadisyonlar ortaya çıkar. Örnek olarak, çözücü içerisinde 130 °C de 1'in termolizi neticesinde 4+2 sikloadisyonu ile 5 nolu, 4+4 sikloadisyonu ile de 6 nolu bileşiğin elde edildiği E.Ziegler tarafından yayınlanmıştı [8]. Fakat daha sonra, X-Ray kristalografi metoduyla yapılan çalışma sonucu 6 nolu bileşiğin oluşmadığı, 4+2 siklodimerizasyonu ile 4 nolu bileşiğin meydana geldiği belirlenmiştir [10].



1'in termal bozunması ile ara kademede oluşan ve çok aktif bir bileşik olan dibenzoilketen (2) üzerinden Arilizosiyanatlar, Karbodiimidler, Nitriller ve çeşitli Schiff-bazları ile yapılan reaksiyonlar sonunda 1,3-Oksazin türevleri elde edilerek 4+2 sikloadisyonlar gerçekleştirilmiştir [12,13,14,15,16].

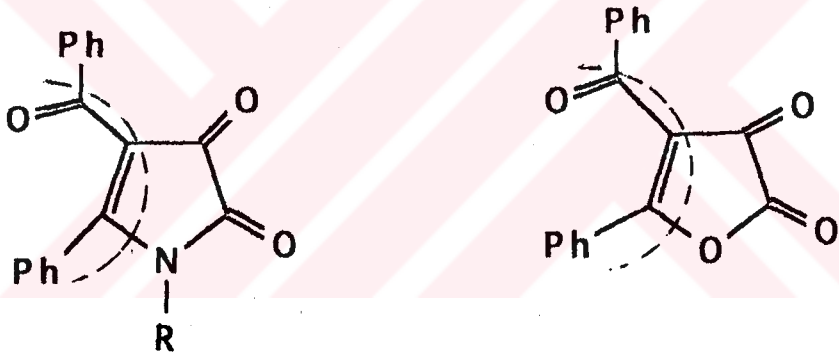


Ayrıca, **1**'in çeşitli Keten ve Ketonlarla yapılan reaksiyonları ile de sikloadisyonlar gerçekleştirilerek bir çok altılı heterosiklik bileşikler sentez edilmiştir [12,17,18].

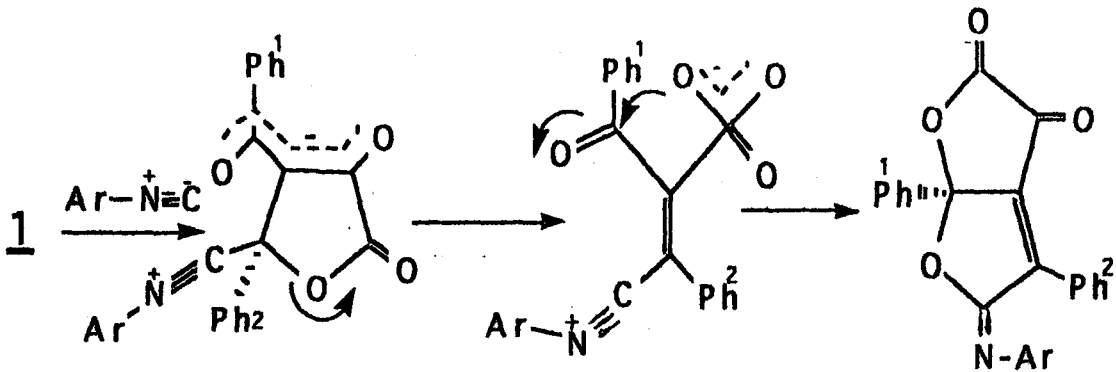


1.2.2. **1** Bileşiğinin Direk Sikloadisyonları :

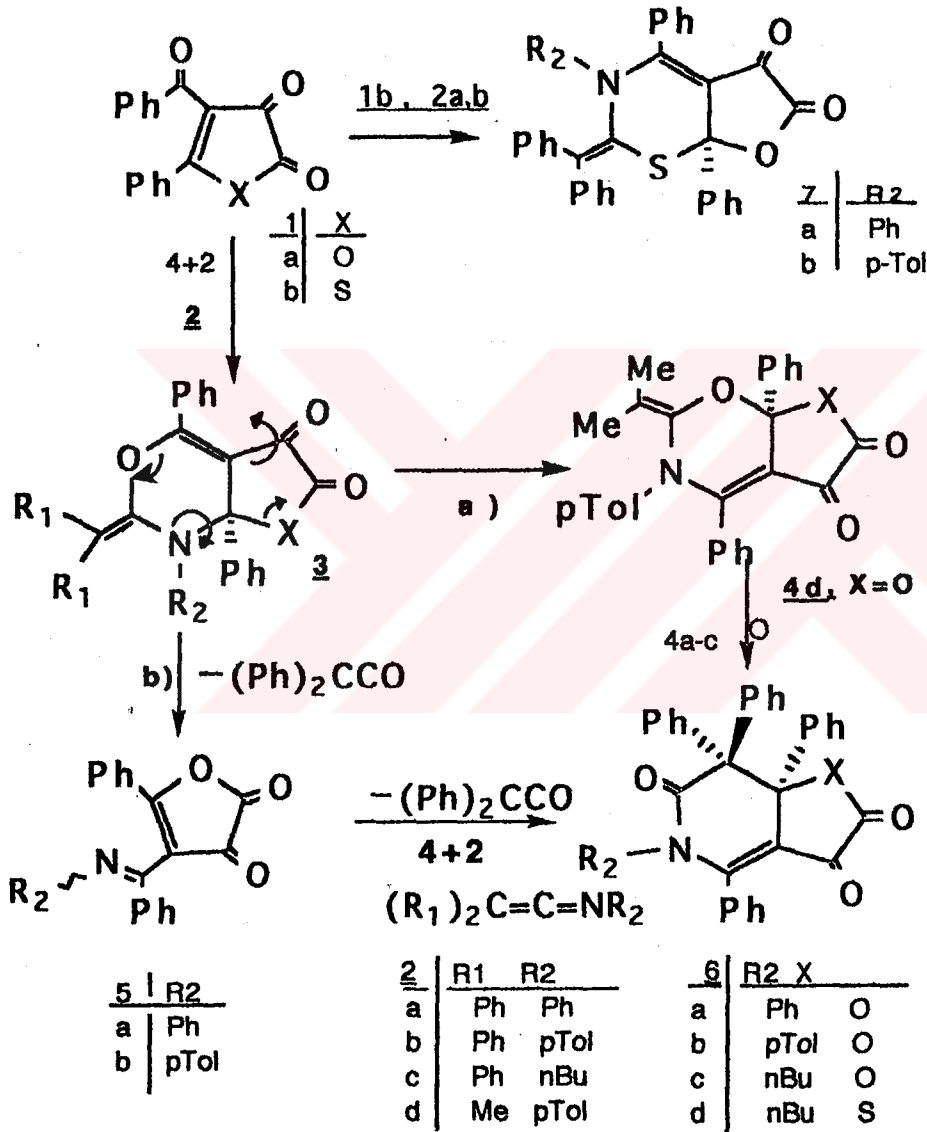
1.2.1. de **1**'in termolizi sonucu molekülden 1 mol CO'in ayrılmasıyla ara kademede oluşan diaçilketen (dibenzoilketen) üzerinden yürüten reaksiyonlardan sonra, burada da **1**'in diaçilketen ara kademesi üzerinden yürütmeyen çeşitli dienofillerle verdiği sikloadisyonlar görülmektedir. Bu reaksiyonlarda ise, **1** bileşiği konjuge bir heterodien'dir [19].



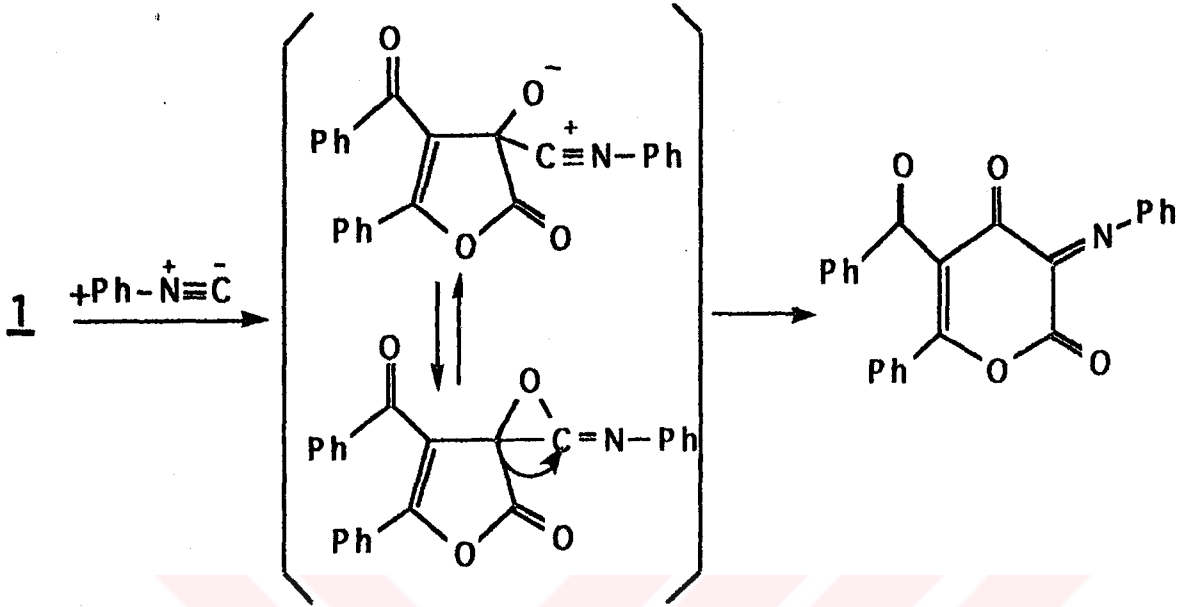
Yukardaki her iki bileşiğin fenilizonitril ile reaksiyonları yapılmış, başlangıç maddesi olarak pirrol-2,3-dion alındığı takdirde 4+1 sikloadisyon sonucu **furo[3,4-b] pirrol** [20,21,22,23], **1** bileşiği ile çalışıldığı takdirde ise **furo[2,3-b] furan** türevi bileşikler elde edilmişlerdir [24].



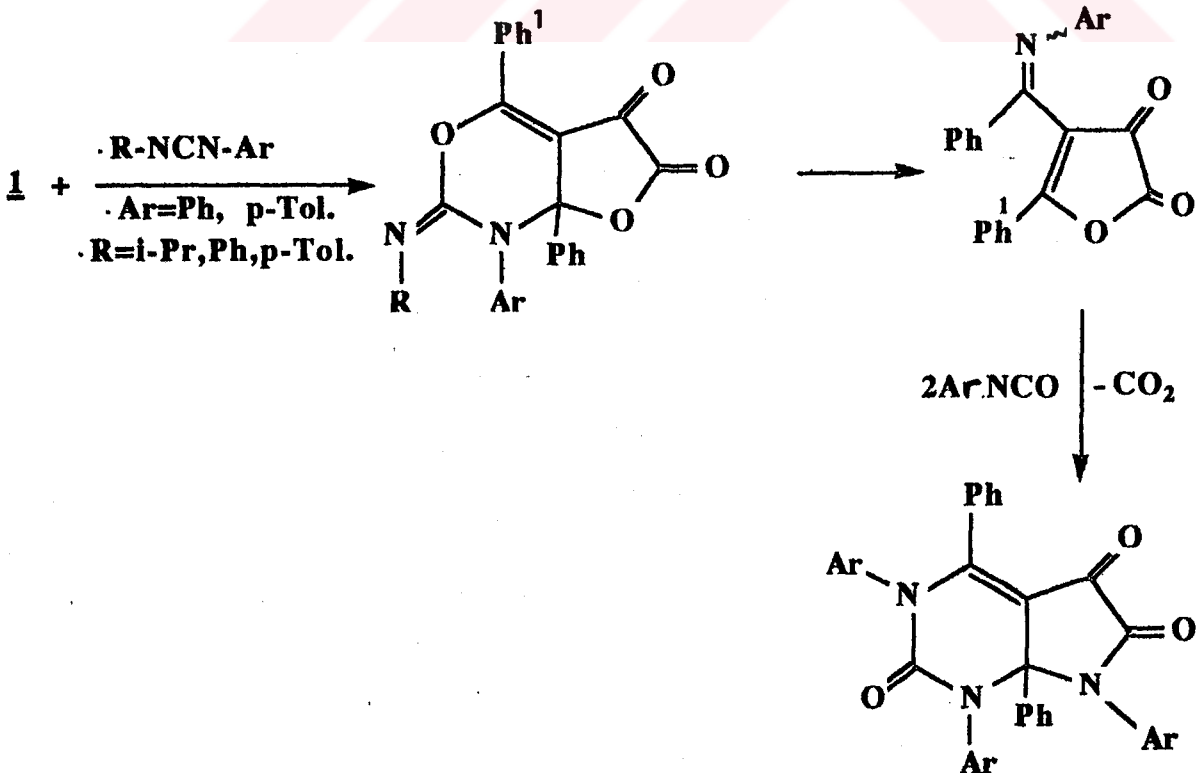
1'in ketiminlerle de yukardakine benzer şekilde 4+2 sikloadisyon reaksiyonları yapılmıştır. Dienofil'in ketiminler olduğu bu reaksiyonlarda müteakiben özel çevrilmelerde meydana gelerek heteroanalog diazapurin sistemleri olan yeni Furo[3,2-e] tiazin , Furo[3,2-e] 1,3-oksazin ve Thieno [3,2-c] piridin türevleri olan yeni bileşikler sentez edilmiştir. Bu reaksiyonlar 1 bileşiği gibi heterodien'lerin ketiminlerle kabul edilen ilk 4+2 sikloadisyon örneklerindedir [25].



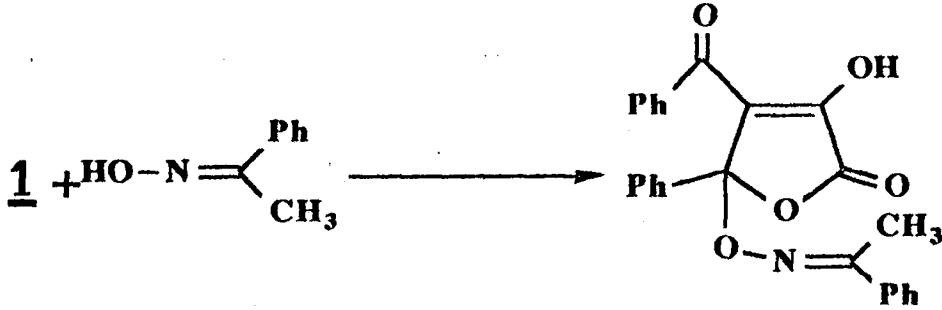
1'in arilizonitril'lerle reaksiyonu da ilginç olup , önce ara kademede 2+1 sikloadisyonu ile oluşan iminooksiran türevi üzerinden çevrilme sonucu ve halka büyümesi ile **piran-2,4-dion** türevi olduğu görülür [23]. Bu çalışmada, ayrıca 1 bileşiği yerine bir pirrol-dion türevi alındığında, her iki durumda ara kademede olduğu düşünülen iminooksiran türevinin varlığının isbatı da yapılmıştır [23,26].



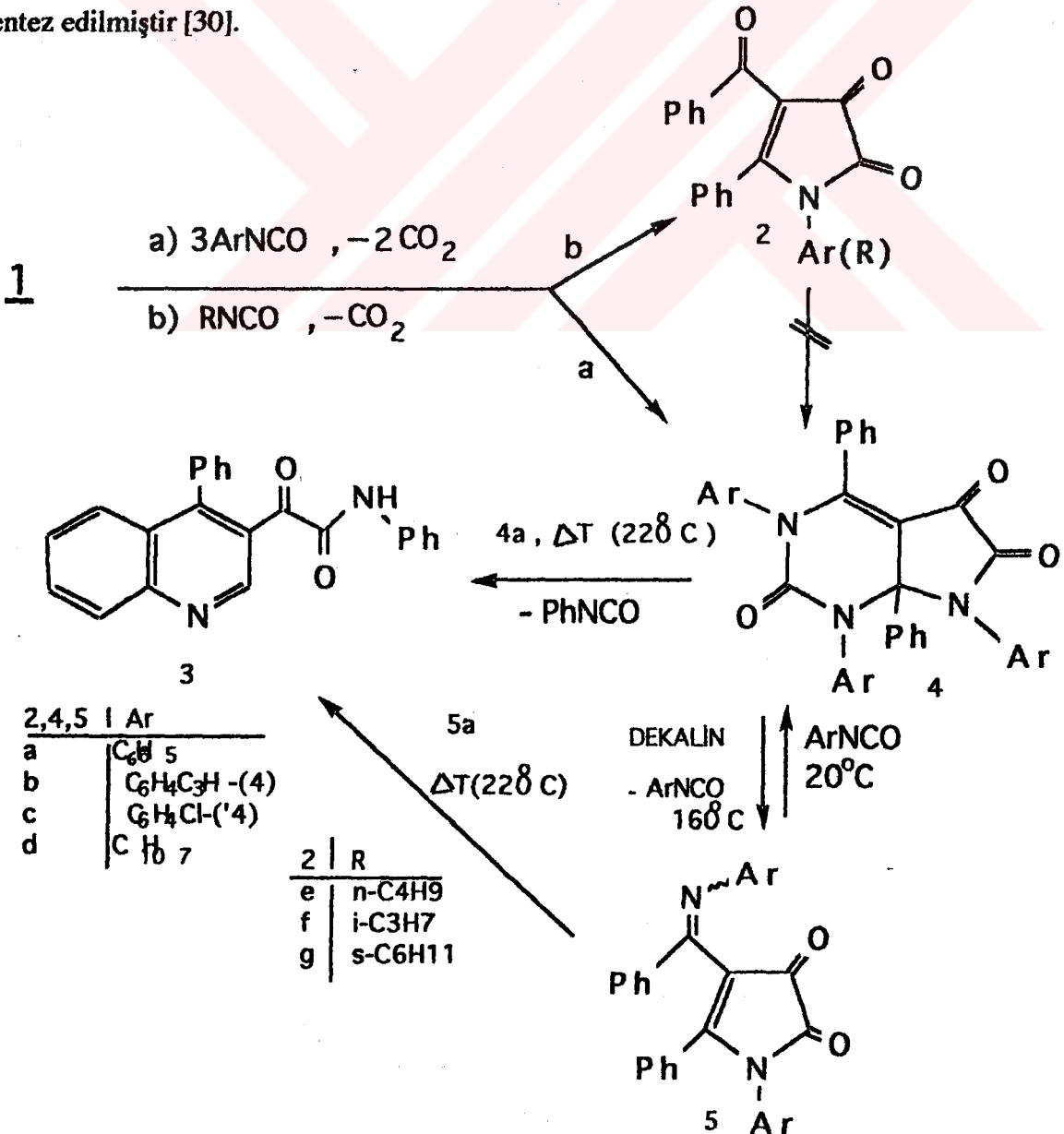
Ayrıca **1**'in diaril veya arilalkilkarbodiimid'lerle 4+2 sikloadisyonları sonucunda aşağıda görülen bir çok yeni bileşikler elde edilmiştir [27].



Buna ilave olarak, son yıllarda **1**'in çeşitli alkilimin'lerle verdiği reaksiyonlar da kaynak olarak gösterilebilir [28]. **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 [29].



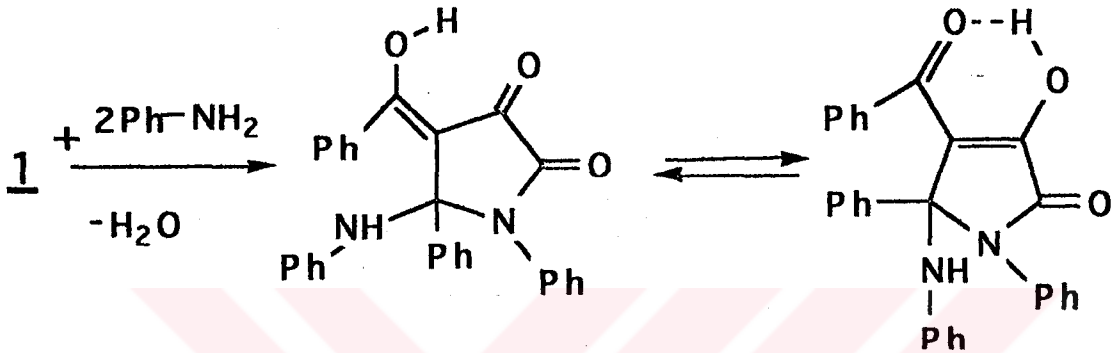
1'in yine çeşitli arilizosiyat'larla yapılan reaksiyonları da direk sikloadisyonlara örnektir. 60 °C ve 3 mol izosiyanat alınarak yapılan reaksiyonlarda önce 1 mol izosiyanatın heterodien'e primer etkisiyle 4+2 hetero-sikloadisyonu gerçekleşmekte, daha sonra dekarboksilasyon ve çevrilmelerle ikinci ve üçüncü mol izosiyanatın da katılmasıyla çeşitli **pirrolo [2,3-d]pirimidin** sistemleri sentez edilmiştir [30].



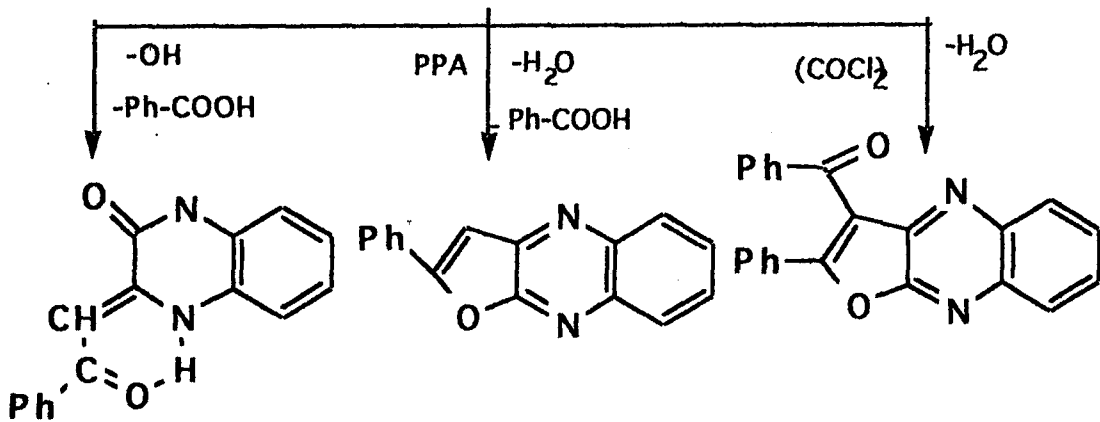
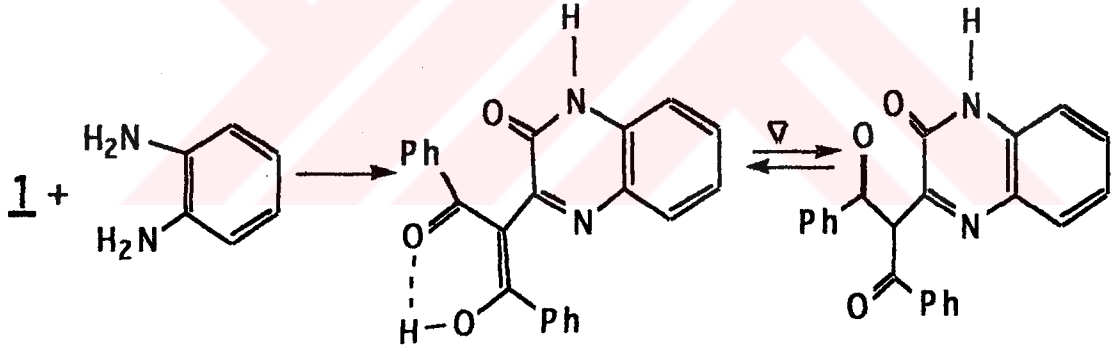
1.2.3. 1'in Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar :

Önceden de belirtildiği gibi, 1 bileşiği oldukça aktif olup nükleofilin yapısına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak çeşitli heterosiklik bileşiklerin sentezine imkan vermektedir. Su ve etilalkol gibi nükleofillerle ise kolayca etkileşerek, dibenzoilmetan ve okzalikasit (alkol takdirinde ester) verecek şekilde bozunur ve başlangıç maddelerine dönüşür [1,6,31].

1'in çeşitli aminlerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonlarından bazıları aşağıda gösterilmiştir. Anilin ve türevleriyle yapılan reaksiyonlarından çeşitli pirrol-dion türevleri elde edilmiştir [22,32,33].

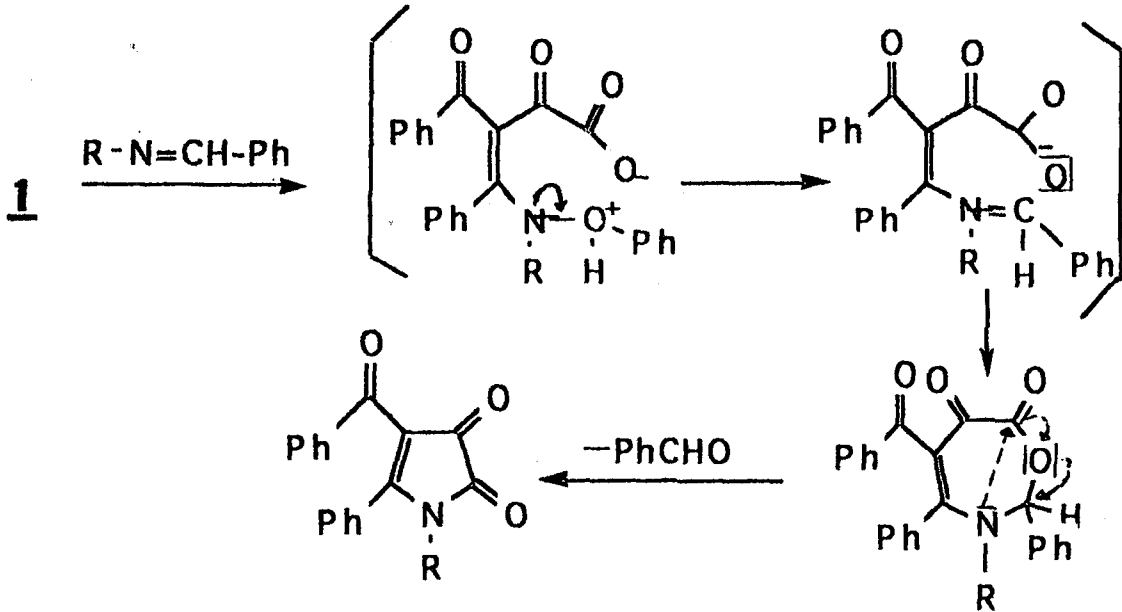


1'in o-Fenilendiamin ile reaksiyonundan ise bir kinoksalin türevi bileşik elde edilmiş ve bunun da müteakip reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [31].

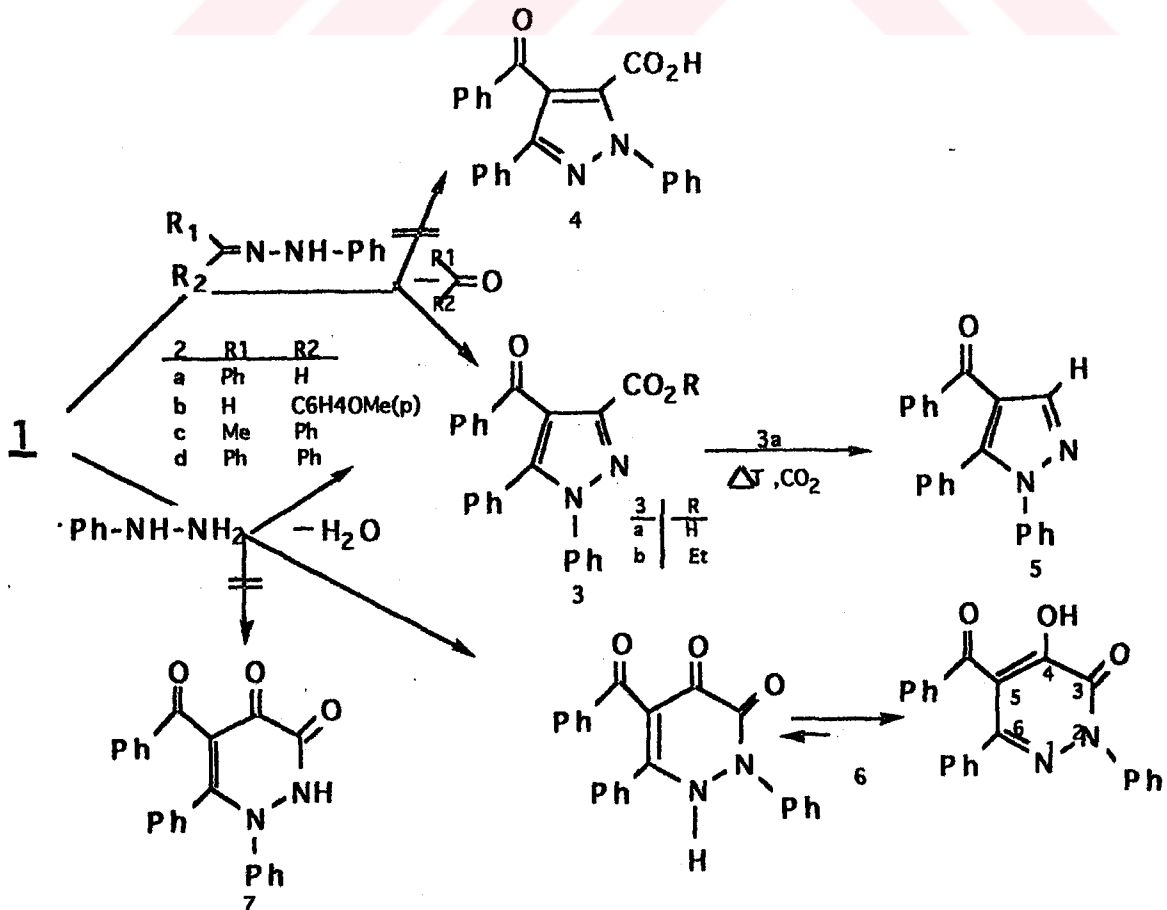


Tipik bir Schiff-bazı olan benziliden-anilin'in 1 ile reaksiyonu ise, Azometin'in nükleofilik hücumuyla başlar. Önce yedili bir sistem olan 1,3-Oksaazepin türevi oluşur. Düşük sıcaklıklarda

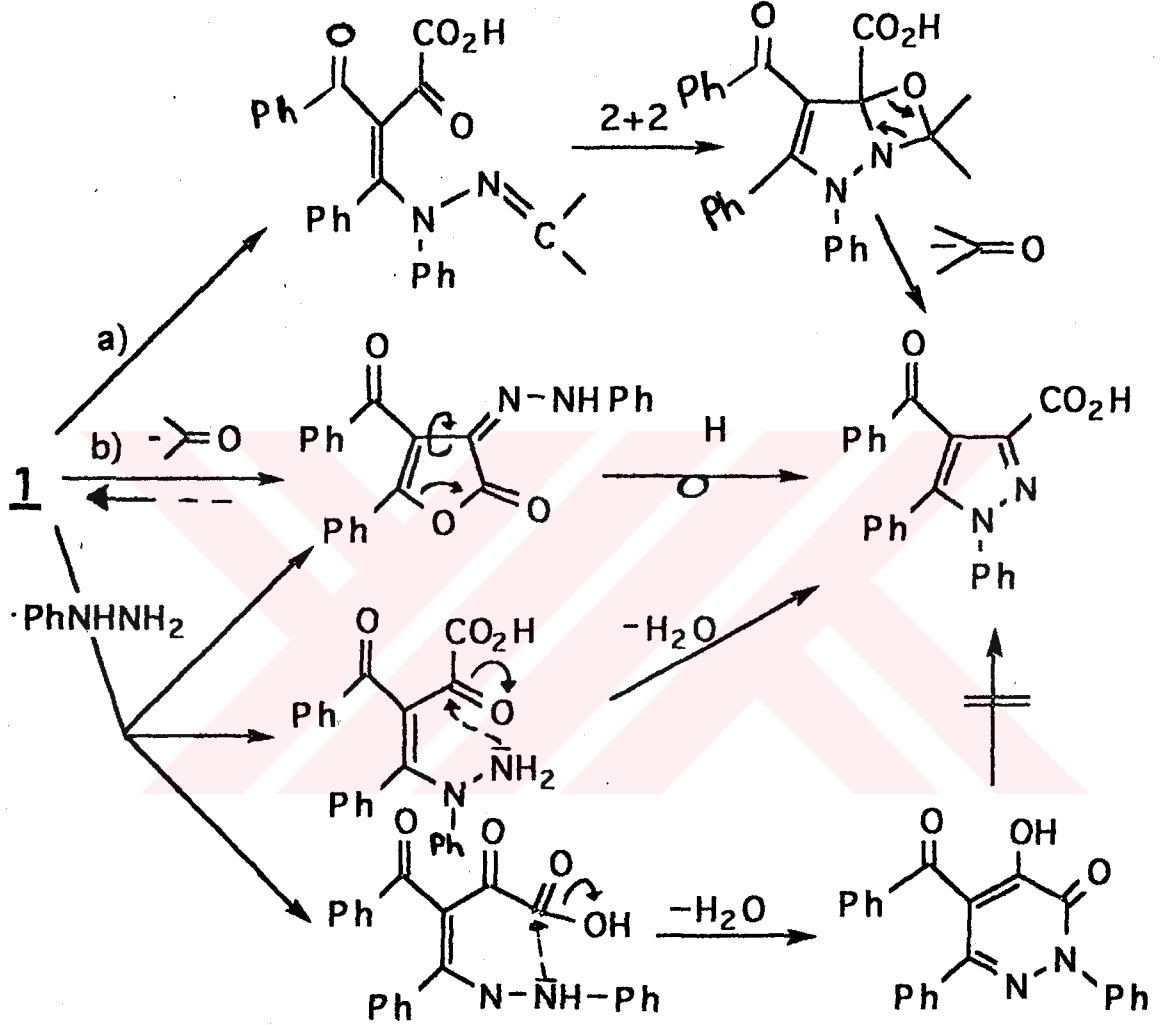
tamamen kararlı olan bu yedili lakton sistemi, 20 °C de yedi ile ondört gün içerisinde benzaldehitin ayrılması ile kantitatif bir şekilde **2,3-pirolidion** sistemine döndüştür [35,36].



Diğer bir ilginç reaksiyon da **1**'in fenilhidrazin ve çeşitli fenilhidrazon'larla reaksiyonudur. Burada her bir fenilhidrazon, **1** ile gerek benzenli ortamda ve gerekse 70-80 °C' lere direk olarak bir **pirazol-3-karboksilli** asit türevini vermektedir. Diğer yünden **1**'in fenilhidrazin ile reaksiyonunun süzüntüsünden de bir **piridazin-3-on** türevi elde edilmiştir. Eğer çalışma daha yüksek sıcaklıklarda, mesela ksilenli ortamda yapılırsa, pirazol-3-karboksilli asit yerine düz zincir yapısına sahip **dibenzoil asetasidi-hidrazid**'leri sentezlenmiştir [37].

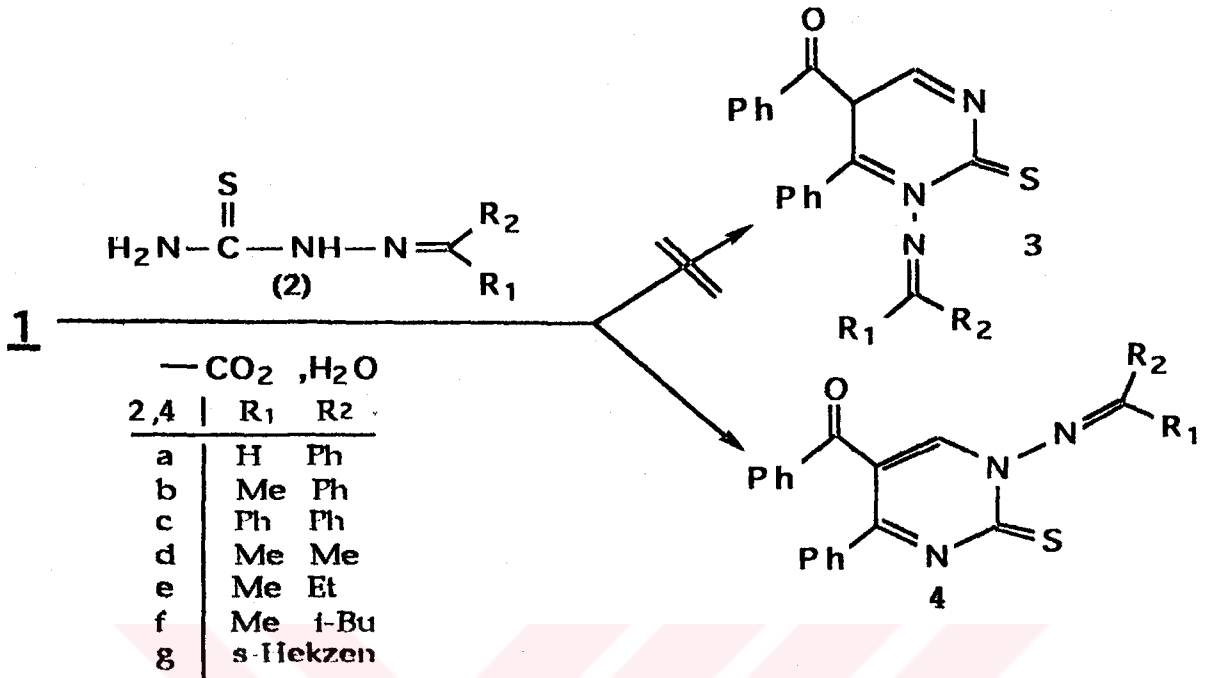


Reaksiyonların aşağıda verilen mekanizması incelendiğinde, organik reaksiyon türlerinin birbiriyle ilişkisi olduğu gerçeği ile karşılaşılır.

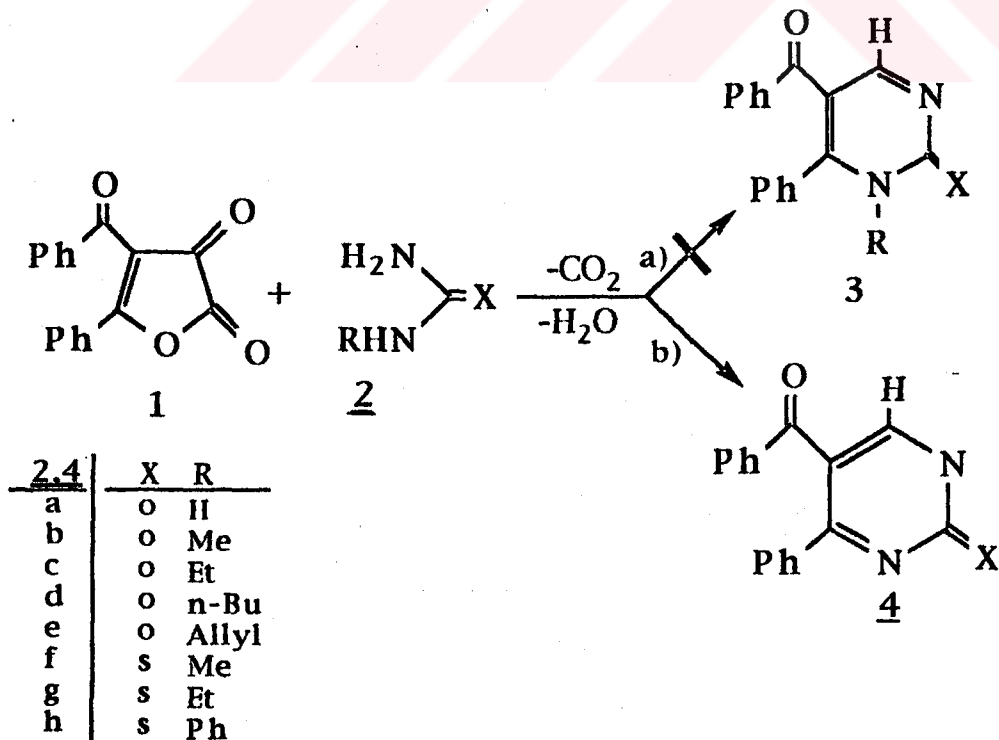


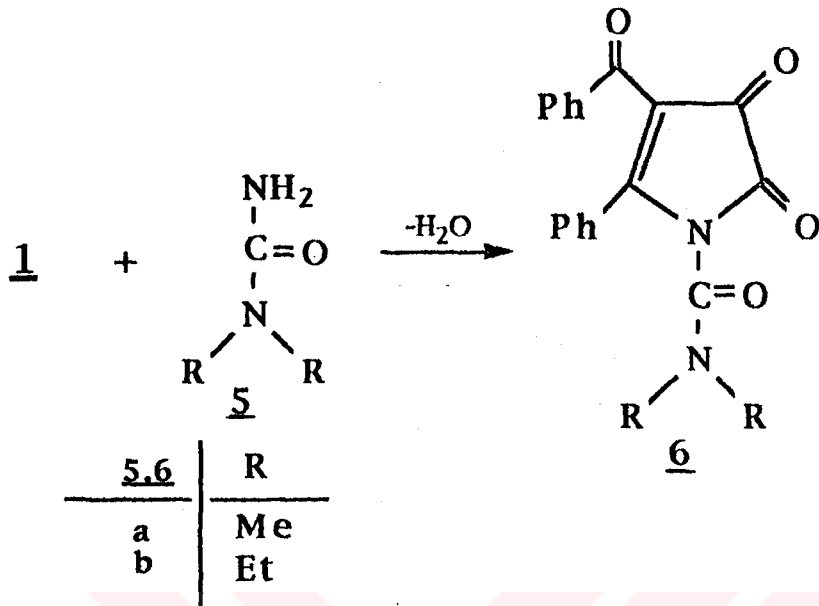
Reaksiyonlarda bir aldehit veya keton ayrılmakta ve **pirazol-3-karboksilli** asit meydana gelmektedir. Reaksiyonda hidrazon karbonil grubunun, sonra ayrılması halinde -a- yolu ile bir molekül içi 2+2 sikloadisyonu, karbonil grubunun reaksiyon başında ayrılması halinde ise -b- yolu ile önce bir nükleofilik katılma ve sonra da çevrilme ile pirazol-3-karboksilli asit oluştuğu düşünülür [37].

1'in çeşitli tiyosemikarbazonlar ve semikarbazonlarla yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucunda da pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [38].

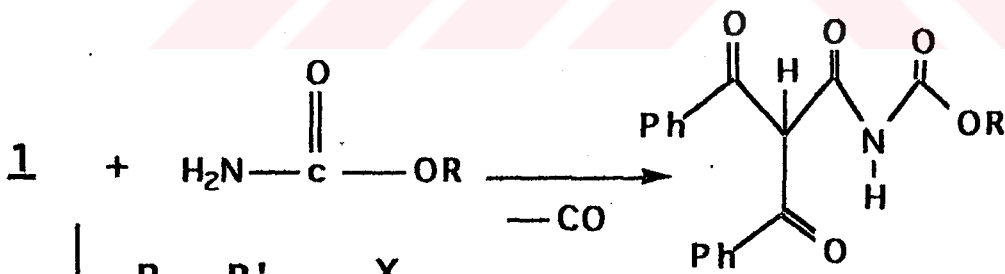


Yine 1'in türe, tiyotüre ve bunların çeşitli alkil veya aril türevleriyle yapılan katılma reaksiyonları sonucu, çeşitli N-Alkil-pirimidin-2-on ve N-Alkil-pirimidin-2-tiyon'lar ile N-Dialkilamino-karbonil pirrol-2,3-dion'lar sentezlenmiştir [40].





$\underline{1}$ bileşiğinin üretan ve türevleriyle reaksiyonlarında çalışılarak, bu defa düz zincir yapısında dibenzoilasetikasit-N-karboksi alkilamid'ler elde edilmiştir [39]. Daha sonra bu düz zincir yapısındaki bileşikler üzerinde çalışılarak halka kapama reaksiyonlarında gerçekleştirilmiştir.



	R	R'	X
1	H	C ₂ H ₅	O
2	C ₁₀ H ₇	C ₂ H ₅	O
3	H	CH ₃	O
4	C ₁₀ H ₇	C ₄ H ₉	O
5	C ₁₀ H ₇	CH ₃	O
6	C ₁₀ H ₇	HC(CH ₃) ₂	O
7	C ₁₀ H ₇	C ₅ H ₁₁	O
8	C ₁₀ H ₇	C ₂ H ₅	S

BÖLÜM II

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Araştırmanın Amacı :

Oldukça aktif bir heterodien olan **1** bileşiği ile birçok heterosiklik bileşiklerin sentez edildiği tezin I. bölümünde belirtilmişti. Ancak, yapılan literatür taramaları sonucunda **1** bileşiğinin Anilid'lerle reaksiyonuna rastlanılmamıştır.

Deneysel çalışmalardan önce yaptığımız teorik ön tartışmalar sonucunda **1** bileşiğinin Anilid'lerle reaksiyon verebileceğini muhtemelen açık zincirli bileşiklere varılabileceğini ve bu çalışmanın daha ileri kademeleri de sürdürülerek literatüre yeni heterosiklik bileşikler kazandırılacağı düşünüldü ve **1**'in Anilid'lerle reaksiyonları uygun görüldü.

Ayrıca anilid'lerin alkil-aril ve aril-aril türevlerinin **1** ile yapılan reaksiyonlarını inceleyerek, aktiflikleri deneysel olarak karşılaştırmak istendi.

2.2. Deneysel Kullanılan Kimyasal Maddeler :

Deneysel çalışmalarda kullanılan başlıca kimyasal maddeler, analitik saflıkta olup Merck, Fluka ve Sigma gibi firmaların maddeleridir. Bu maddelerden Benzaldehit, Asetofenon, Sodyum Hidroksit, Brom ve Okzalil Klorür (**1**) bileşiğinin sentezi için , p-Metoksi Asetofenon, p-Metoksi Benzaldehit, Sodyum Hidroksit, Brom ve Okzalil Klorür ise (**3**) bileşiğinin sentezi için Asetanilid, Benzanilid, N-p-Tolylbenzamid, p-nitroasetanilid p-bromasetanilid ve Fenilhidrazin reaksiyonlar sırasında kullanılan temel kimyasal maddeler olup ayrıca preparatif organik kimyada saflaştırma işleminde kullanılan tüm organik çözücülerde kullanılmıştır.

2.3. Deneyslerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar :

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

- Shimadzu 435 V-04 model IR Spektrofotometresi
- Perkin Elmer 421 model IR Spektrofotometresi
- Buchi 510 marka 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)

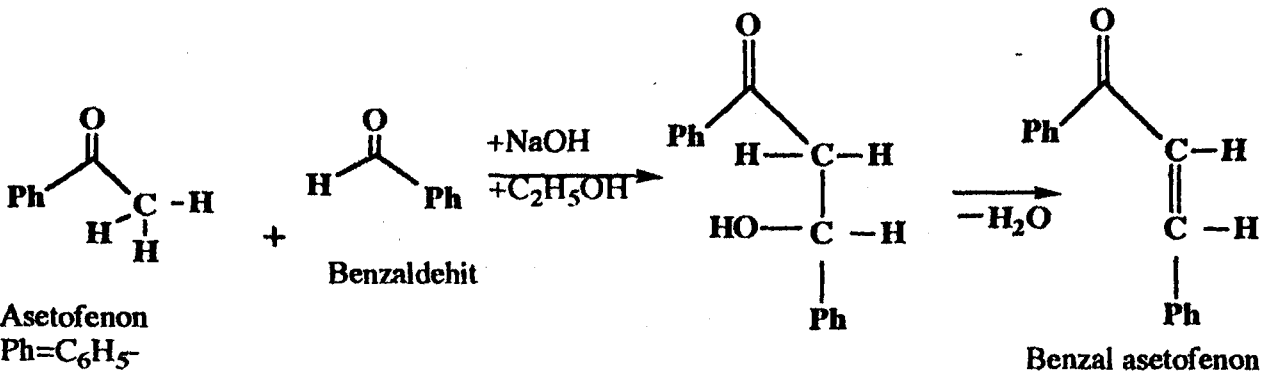
2.4. 1 Bileşiminin Sentezi :

Reaksiyonlarımızda başlangıç maddesi olarak kullanılan 1'in sentezi sırayla şu basamakları takip eder.

2.4.1. Benzalasetofenon Sentezi :

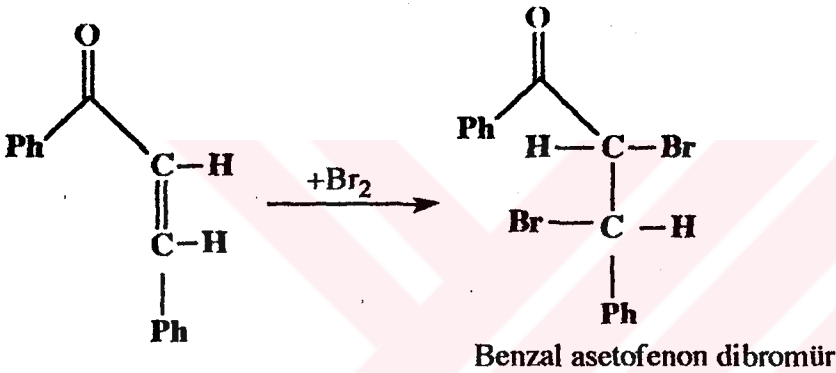
1 lt'lik üç boyunlu bir balona 22 g. NaOH konur, üzerine bir mezürde karıştırılmış olan (200 ml su+ 140 ml etilalkol) ilave edilir. Bir karıştırıcı vasıtasıyla buz üzerinde karıştırılarak çözülür. Sonra bir damlatma hunisi yardımıyla 51 ml destile Asetofenon yavaş yavaş damlatılır. Bu işlem tamamlanınca , 46 ml destile Benzaldehit üç boyunlu balon içerisine birden dökülür. 5-6 saat tuz-buz karışımında karıştırılır. Sıcaklık -10 °C civarında tutulmalıdır. Arada 20 ml daha alkol ilavesi, kristallenmenin daha iyi olmasını sağlar. Çöken katı madde buzdolabında bir gece bekletilir.

Vakumlanarak süzöldükten sonra (200 ml su+ 140 ml etil alkol) ile yıkanır. İyice yıkanan madde bir petri kabına alınıp, vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde iki gece bekletilerek kuruması sağlanır. Açık sarı yuvarlak kristaller halinde olup, erime noktası : 58-59 °C dir [7].



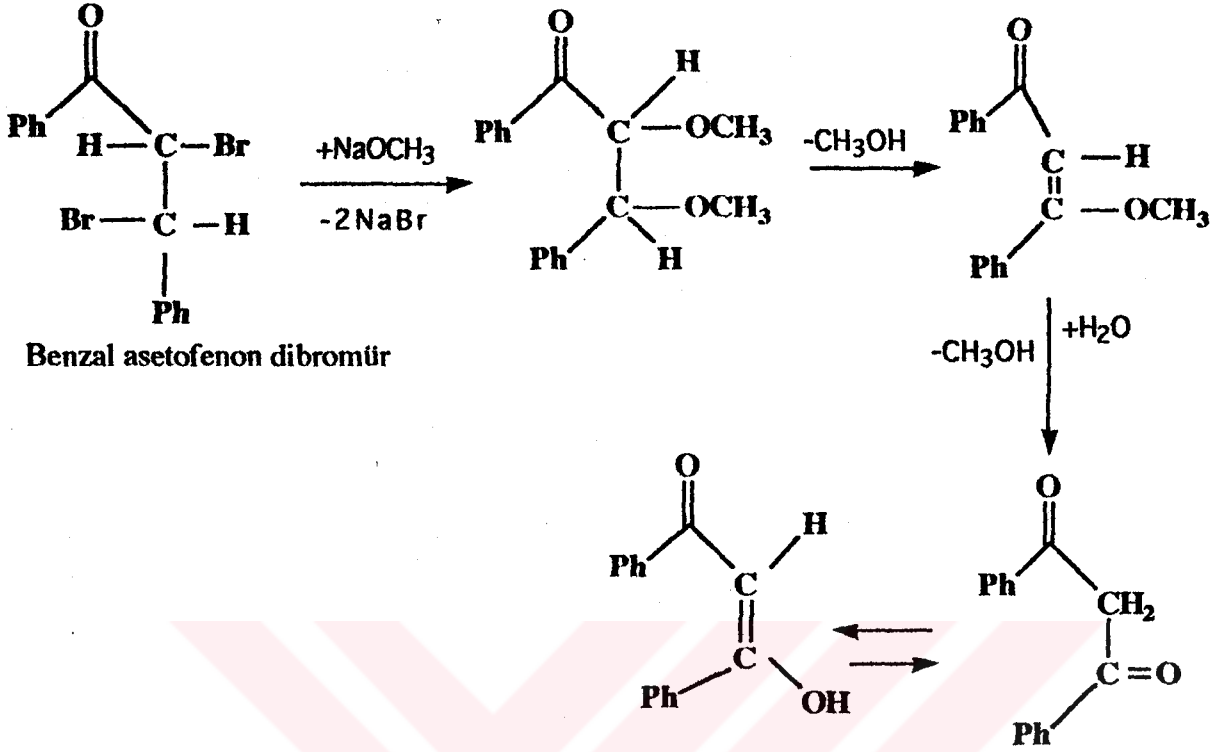
2.4.2 Benzalasetofenon dibromür Sentezi :

Tartılan 110 g. Benzalasetofenon, üç boyunlu balonda 200 ml CCl_4 'de tuz-buz ortamında çözüldükten sonra eşdeğer miktarda Brom (27,2 ml) damlatma hunisi vasıtasıyla buzlu ortamda yavaş yavaş damlatılır. Brom buharlarının bir lastik boru yardımıyla çeker ocaktan vakumlanması gerekir. Bromlama işlemi, bromun renginin kaybolmadığı ilk ana kadar devam ettirilir. Karıştırma işlemine brom ilavesi bittikten sonra 1 saat devam edilir. Vakumlanarak süzildükten sonra, fazla brom'un uzaklaştırılması için sıcak etil alkol ile iyice yıkanır. Petri kabına alınarak vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulur [7].



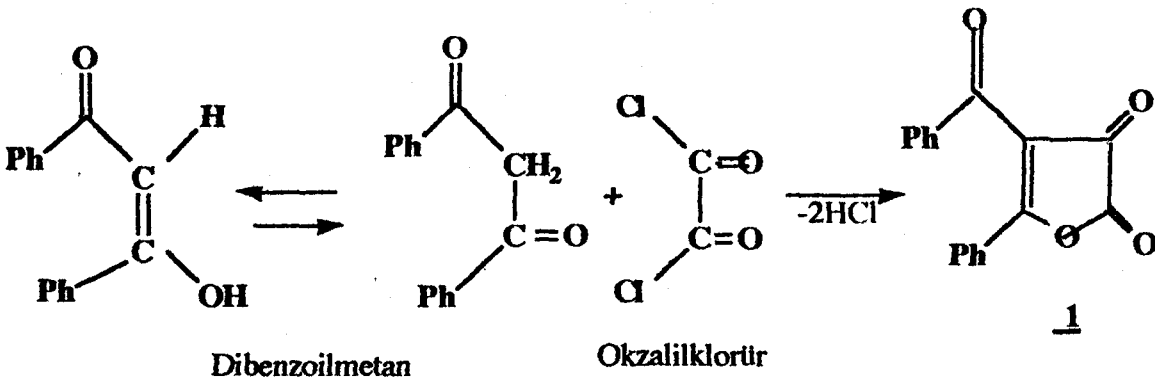
2.4.3 Dibenzoilmetan Sentezi :

90. g. Benzalasetofenondibromür üç boyunlu balona konur ve üzerine 100 ml metilalkol ilave edilir. Diğer taraftan , şilifli kuru 300 ml'lik erlene üzerinde CaCl_2 kurutma başlığı bulunan geri soğutucu takılır. Önce 120 ml destile metanol erlen içerisine konur, sonra küçük parçalar halinde metalik sodyum ilave edilir. 12 g. metalik sodyum ilave ettikten sonra oluşmuş olan NaOCH_3 damlatma hunisine alınır ve üç boyunlu balona monte edilir. Balonun diğer boynu kapatılır. Damlatma hunisindeki sodyum metilat (NaOCH_3) yavaş yavaş balona ilave edilirken sıcaklığın 75°C olmasına dikkat edilmelidir. Reaksiyona bu sıcaklıkta 1 saat devam edilir. Süre tamamlandığında ısıtma ve karıştırma işlemine son verilerek, soğuması için bekletilir. Soğukta 12 ml derişik HCl ilave edilir ($\text{pH}=1$ olmalı) . Bundan sonra 8 ml daha HCl ilave edilerek sıcakta 5 dakika karıştırıldıktan sonra madde olduğu gibi buzdolabında 1 saat bekletilir. Vakumlanarak süzildükten sonra %50'lik 60 ml soğuk metanol, daha sonra da soğuk destile su ile yıkanır ve metanol'den kristallendirilir. Süzülen kristalin ürün desikatörde P_2O_5 üzerinde kurutulur. 1'in sentezinde oldukça kuru dibenzoilmetan ile çalışılmalıdır. İnce sarı kristaller halinde olan bu maddenin erime noktası : $77-78^\circ\text{C}$ ' dir [7].



2.4.4. 4-Benzoil-5-Fenil-2,3-Furan-dion'un Sentezi :

10 g. dibenzoilmetan 300 ml'lik şilifli bir erlene konur. Üzerine 100 ml mutlak eter ilave edilerek çözülür. Anorganik tuzlardan iyice ayrılması için filtre edilir. Sonra üzerine 4,1 ml Okzalil Klorür ilave edilir. CaCl₂ başlığı takılarak 2-3 gün bekletilir. Sarı iğnemsı kristaller halinde çöken madde vakumlanarak süzülür ve CCl₄'den kristallendirilir. Çöken kristalin madde, vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulur. Erime Noktası : 120 °C MA=278,26 g/mol [1].



2.5. 1 Bileşiğinin Asetanild İle Reaksiyonları :

1 ile Asetanilid'in reaksiyon şartlarını belirlemek için, genel olarak tüm organik reaksiyonlarda dikkate alınan sıcaklık, zaman ve çözücü gibi faktörleri değiştirmek suretiyle üç ayrı çalışma yapıldı ve birbirinden farklı üç yeni bileşik elde edildi. Bu yeni bileşiklerin sentez edilme reaksiyon şartları bir seri denemeler sonucunda belirlendi. Bu çalışmalar aşağıda A, B ve C başlıkları altında ayrıntılı biçimde izah edildi.

2.5.1. 1 Bileşiğinin Asetanilid İle Reaksiyonu -A :

Bilindiği gibi, kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler ; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, reaktiflerin yapısı ve aktifliğidir. Çalışmalarımızda herbir 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.

Taze destile edilmiş toluende hem 1 hemde asetanilid ayrı ayrı çözüldü. Sonra her iki çözelti birbiriyle karıştırılarak geri soğutucu altında 1 saat ısıtıldı. Reaksiyonun havadaki nemden etkilenmemesi için geri soğutucu üzerine CaCl₂ kurutma başlığı takıldı. Reaksiyonun gidişi İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Reaksiyonun tamamlanmasına az bir zaman kalması üzerine ani bir çökmenin meydana geldiği görüldü. Daha sonra reaksiyon ısısı kesilip soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra çöken hafif sarı renkli ham ürün süzülde. Uygun çözücüler denendikten sonra, Asetik Asit'te kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra yeni ürün elementel ve diğer spektral analizler için Avusturya Graz Üniversitesi Organik Kimya Enstitüsü'ne gönderildi.

Tezin bulgular bölümünde sunulan elementel analiz sonuçlarına göre, yeni sentez edilen bu bileşiğin (2a) kapalı formülününün C₃₈H₂₇NO₆ 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[41,42,43]. KBr disk tekniği ile alınan spektrumların değerlendirilmesinde, IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan yararlanılmıştır [42,44,45,46,47].

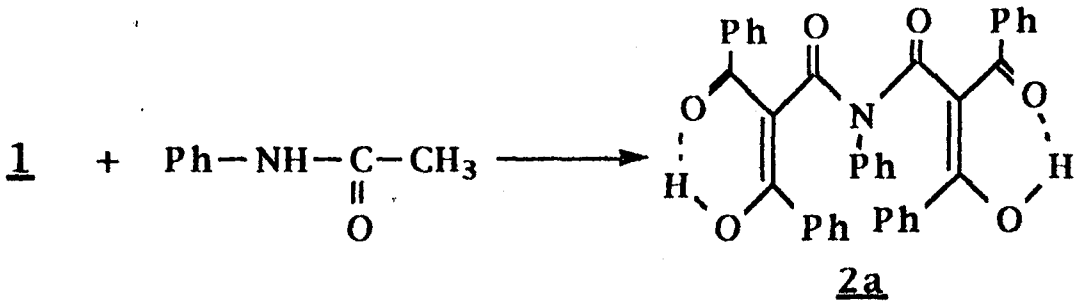
IR spektrumlarının hidrojen gerilme bölgesinde 3700-3100 cm⁻¹ arasında yer alan geniş bandlar çeşitli O-H ve N-H gerilme titreşimlerine aittir. O-H bağları genellikle N-H bağlarından daha geniş ve daha yüksek frekanslardadır. Ayrıca, hidrojen köprüsü bağları bu gruplara ait pikleri genişletir ve düşük dalga sayısına kaymasına sebep olur [45].

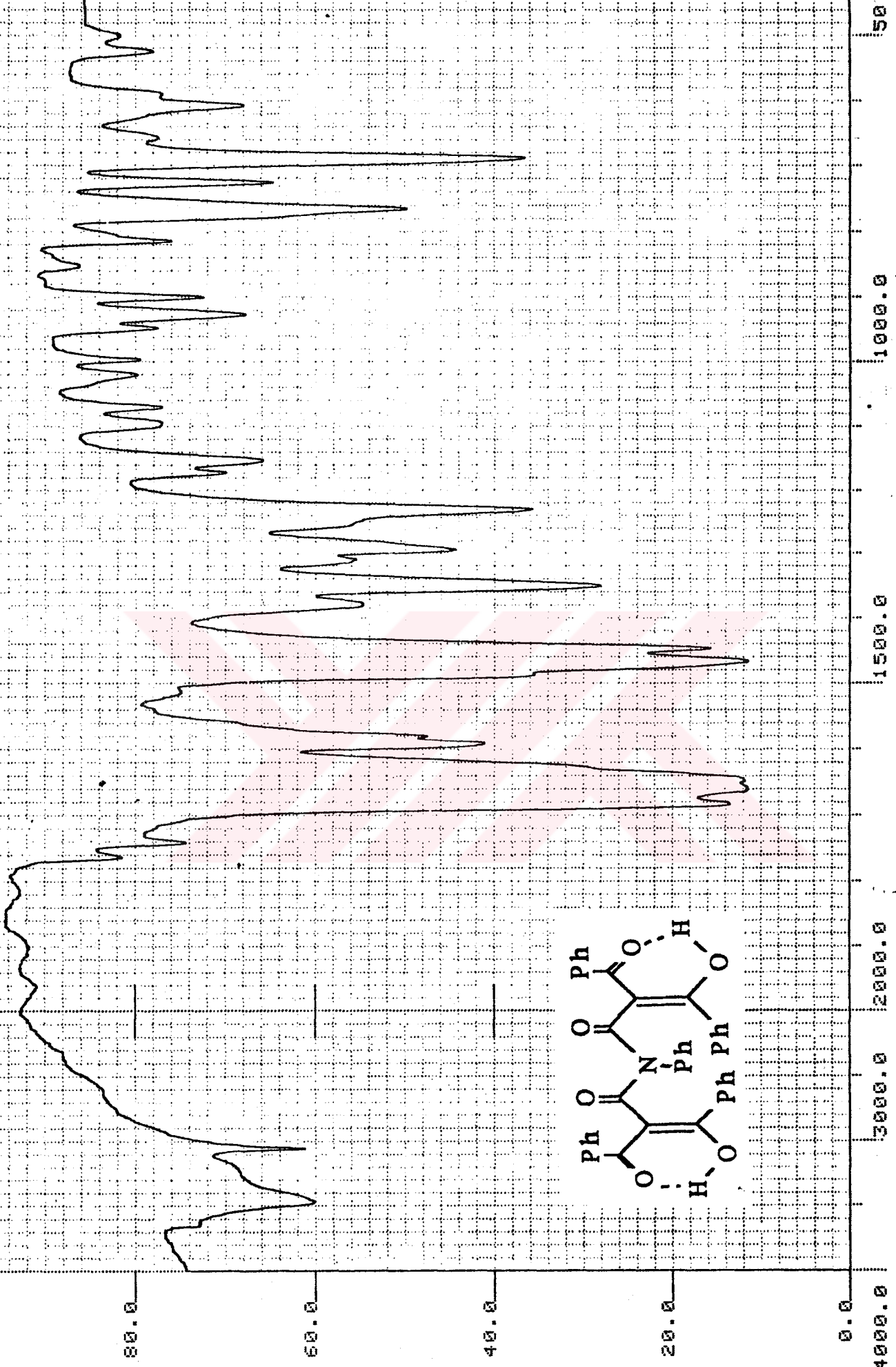
Şekil-2.1'de görülen **2a** bileşiği IR spektrumunda; 3200-3600 cm^{-1} arasında yer alan orta şiddetteki geniş band, molekülde hidrojen köprüsü bağı yapmış olan O-H bağı gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. Ayrıca bu pik ile üst üste binmiş karbonil grubu overton'u da görülmektedir.

Spektrumun hidrojen gerilme bölgesinde 3050 cm^{-1} de görülen diğer pik ise aromatik C-H gerilme titreşimlerine yani moleküldeki fenil gruplarına aittir. Çünkü kaynaklarda 3000-3100 cm^{-1} arasındaki piklerin, aromatik gruplardaki C-H bağları gerilme titreşimlerine ait olduğu verilmektedir. 1780-2000 cm^{-1} arasındaki zayıf bandlar da aromatik fenil gruplarına ait overton veya kombinasyonlarıdır [42].

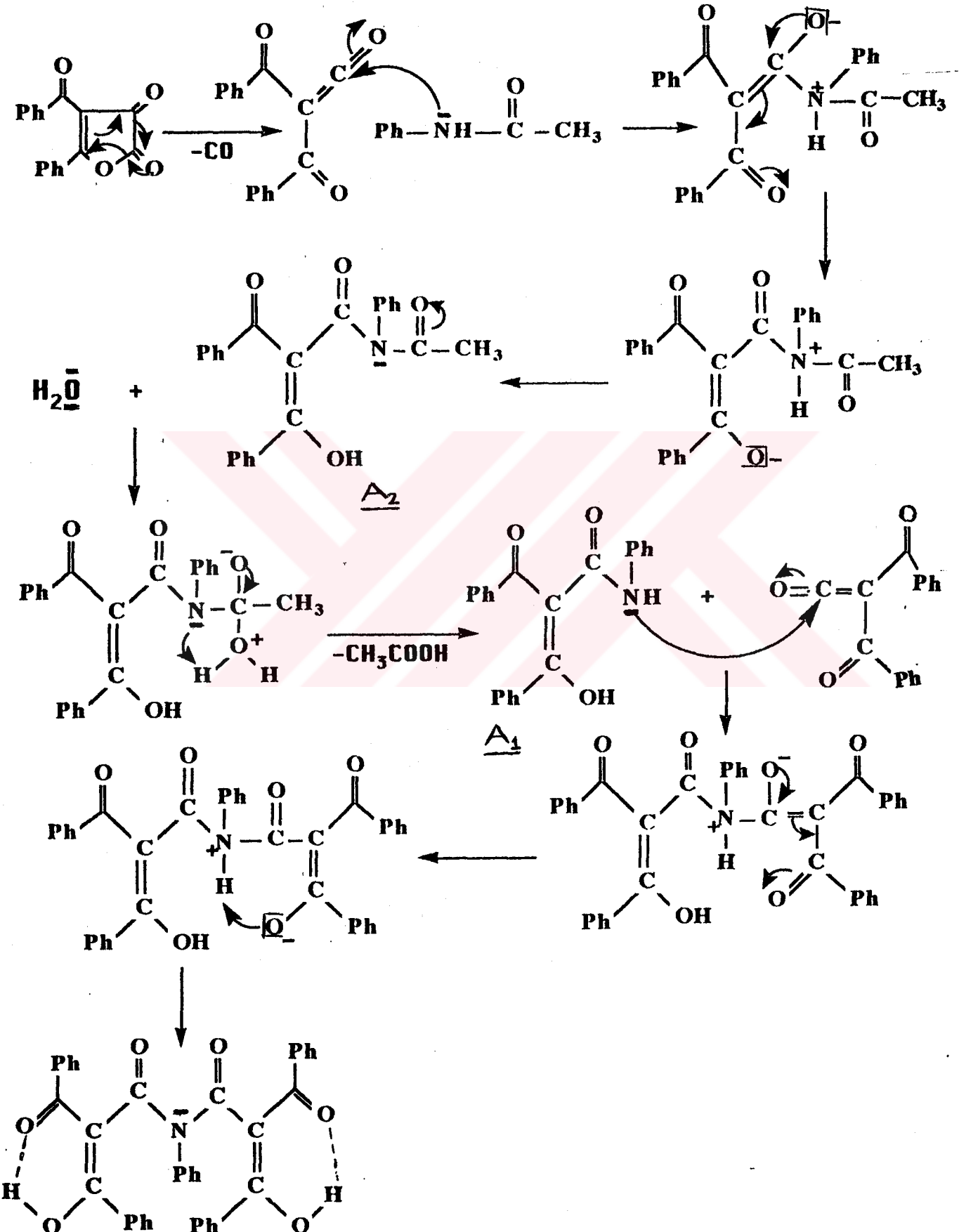
Karbonil grupları ise spektrumun çift bağ bölgesinde 1640-1800 cm^{-1} arasında pik verirler [45,46]. Sayfa 19'daki IR spekturumunda; 1640-1700 cm^{-1} arasında görülen kuvvetli band, moleküldeki =C=O grupları gerilme titreşimlerine karşılıktır. 1590 cm^{-1} civarındaki band ise, aromatik halkalarda ve molekülde yer alan diğer =C=C= grubu gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. Fenil gruplarına ait iskelet titreşimleri ise 1450-1520 cm^{-1} arasındadır. 1350 cm^{-1} civarında görülen pikin O-H bağı eğilme, 1300 cm^{-1} civarındaki pikin C-N bağı gerilme titreşimlerini temsil ettiği söylenebilir. Ayrıca, 660-780 cm^{-1} arasındaki pik grubu ise moleküldeki C=C çift bağlarının eğilme titreşimleridir.

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında **2a** bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre **Bis-2-benzoil-3-fenil-3-hidroksi propenil -N-fenil-imid** şeklinde adlandırılır.





Şekil-2.1 : 2a Bileşiğinin IR Spektrumu

2.5.2. 2a Bileşiminin Reaksiyon Mekanizması :

2.5.3. 1 Bileşiğinin Asetanilid İle Reaksiyonu-B :

Daha önceki çalışmalar göz önünde tutularak, bir seri denemeler yapıldı. Bu çalışmamızda bir önceki denememizden farklı olarak çözlüclüğü değiştirmek suretiyle elde edeceğimiz sonucun (2a) bileşiğinden farklı olup olmayacağını anlamaktı. Burda da reaktifler 1:1 mol oranında alınarak taze destile edilmiş benzende; CaCl_2 başlığı takılı geri soğutucu altında yağ banyosunda 4 saat ısıtıldı. Çözücü rotavapordan atılıp geriye kalan yağimsı kısım üzerine mutlak eter konuldu ve magnetle karıştırıldı. Çöken kiremit kırmızısı ham tirtin süzülüp metil alkol'den kristallendirilerek analize hazırlandı. Bu arada; TLC, IR ve erime noktası tayinleri yapılarak elde edilen ürünün başlangıç maddelerinden ve (2a) bileşiğinden farklı ve saf olduğu belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre bileşiğin (2b) kapalı formülünün $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ şeklinde olduğu anlaşıldı.

Sayfa 23'de Şekil-2.2'de (2b) bileşiğinin KBr disk tekniği ile alınan IR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde, ilk olarak hidrojen gerilme bölgesinde $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen band, hidrojen köprüsü bağlı O-H bağı gerilme titreşimleri ile üst üste binmiş karbonil grubu overton'larına aittir. Buna bitişik 3050 cm^{-1} ve 2950 cm^{-1} de görülen keskin sinyallerde IR korelasyon tablolarına göre sırasıyla aromatik ve alifatik ($-\text{CH}_3$ grubu) C-H bağlarına ait asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. $2000\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ arasında ise aromatik gruplara yani fenil gruplarının varlığına işaret eden overtone veya kombinasyon bandları görülmektedir.

Spektrumun çift bağ bölgesinde $1660\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ arasında şiddetli iki band görülmektedir. 2b bileşiğinin beklenen yapı formülünde dört tane karbonil grubu vardır. Tam lokalize olmuş grupların titreşimleri, bilindiği üzere atom ağırlığı ve bağı kuvveti gibi molekülün niteliği ile belirlenir. Ancak, pratikte bu grup titreşimleri, molekülün geri kalan kısmı (iç etki) ile çevresi (dış etki) ve elektron yoğunluğuna göre farklı olan gruplar farklı yerlerde absorpsiyon yapacak ve pik oluşturacaklardır.

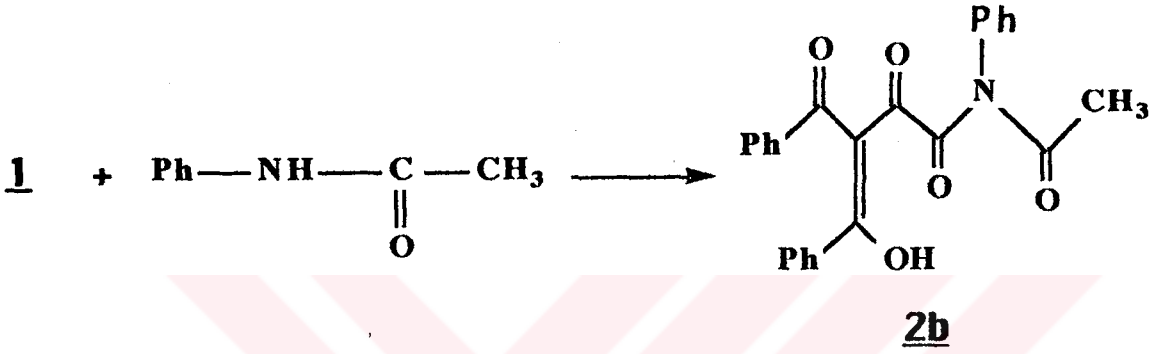
Moleküldeki karbonil gruplarını, elektron çekici gruplara bağlı olanlar ve elektron itici gruba bağlı olan şeklinde ikiye ayırabiliriz. Asetil grubu karbonili elektron yoğunluğu bakımından nispeten zengindir. Dolayısıyla bağ kuvveti sabiti (k) diğer karbonil gruplarınınkinden daha yüksektir. Bu nedenle en sağlam bağa sahip olan bu karbonil grubunun titreşim frekansı daha yüksektir ve yüksek dalga sayısındaki (1710 cm^{-1}) pik bu karbonil grubuna ait olabilir.

Moleküldeki diğer karbonil grupları için çeşitli mezomer formüller yazılabilir. Yani elektron çekici gruplara komşu olan bu karbonil gruplarında elektron yoğunluğu ve dolayısıyla bağ kuvvetliliği (k) azalmıştır. Bunun sonucu olarak bu grupların titreşim frekansı düşmüştür ve spektrumdaki düşük dalga sayısındaki pik (1660 cm^{-1}) bu karbonil gruplarına ait olabilir.

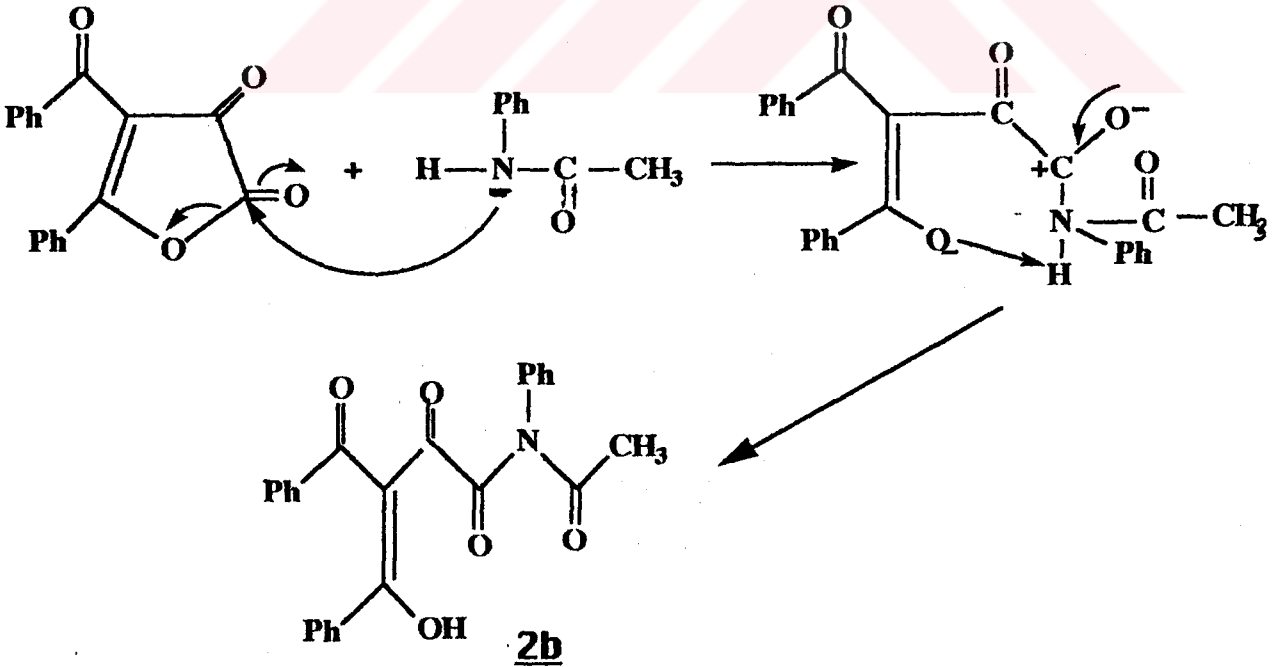
Spektrumdaki $1600\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandlar, moleküldeki olefinik ve aromatik ($\text{C}=\text{C}$) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. Ayrıca $1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ arasındaki tipik dört bandın aromatik halkaların iskelet titreşimlerini temsil ettiği korelasyon tablolarından kolayca görülmektedir.

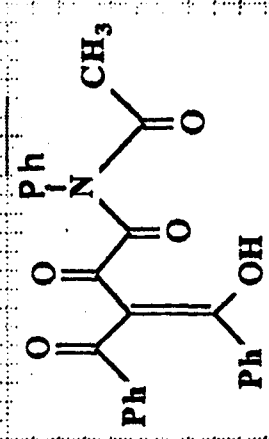
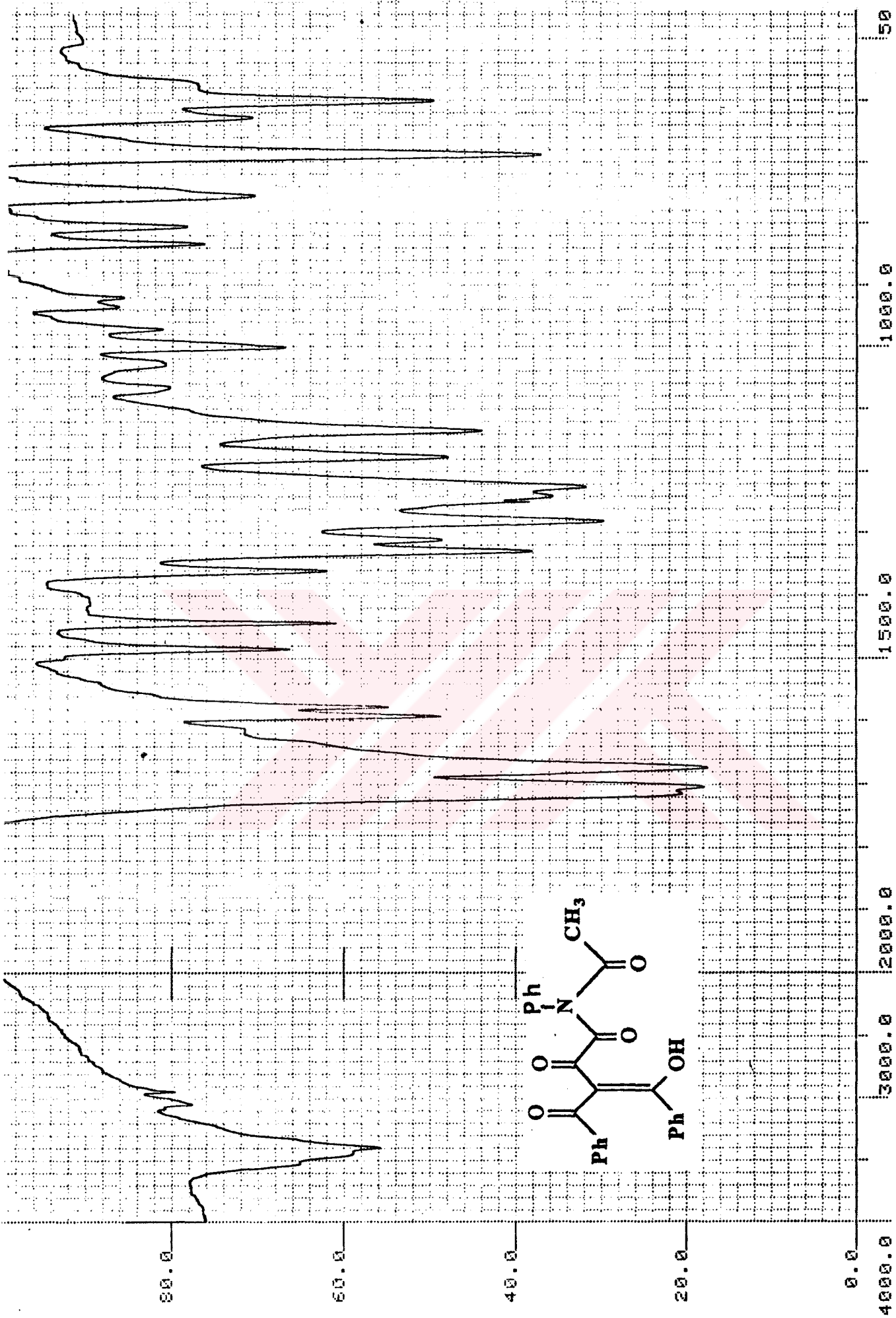
Spektrumun tek bağı bölgesinde gözlenen band grubundaki 1330 cm^{-1} civarındaki band O-H bağı eğilme titreşimlerine, $1260\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandlarda moleküldeki C-N bağları gerilme titreşimlerine ait olabilir. 680 cm^{-1} deki keskin pik ise moleküldeki $\text{C}=\text{C}$ çift bağlarının eğilme titreşimlerini temsil eder.

Bu spektral ve elemental analiz bilgileri ışığında (**2b**) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre **2-Benzoil-3-fenil-3-hidroksi propenil-metil-N-fenil-imid** şeklinde adlandırılır.



2.5.4. **2b** Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması :





Şekil-2.2 : **2b** Bileşiğinin IR Spektrumu

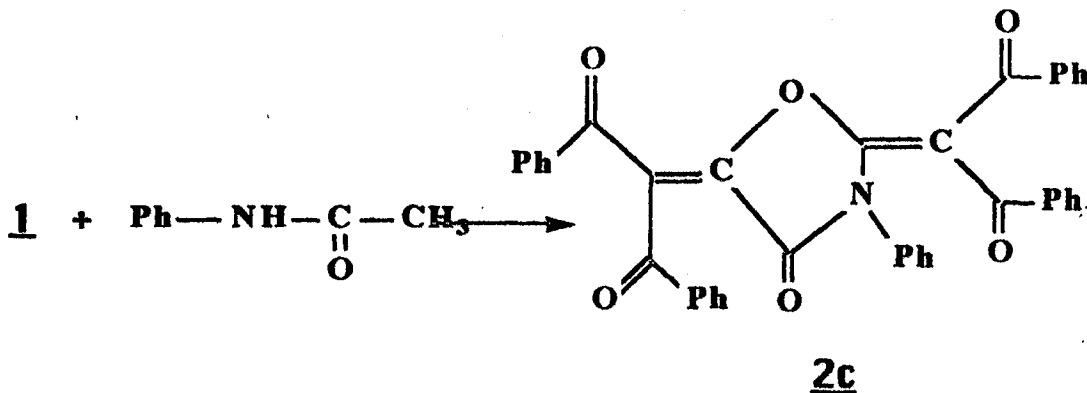
2.5.5. 1 Bileşiğinin Asetanilid İle Reaksiyonu-C :

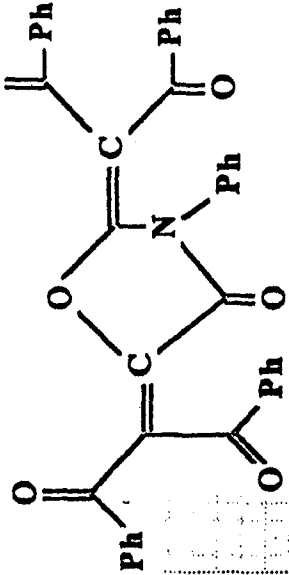
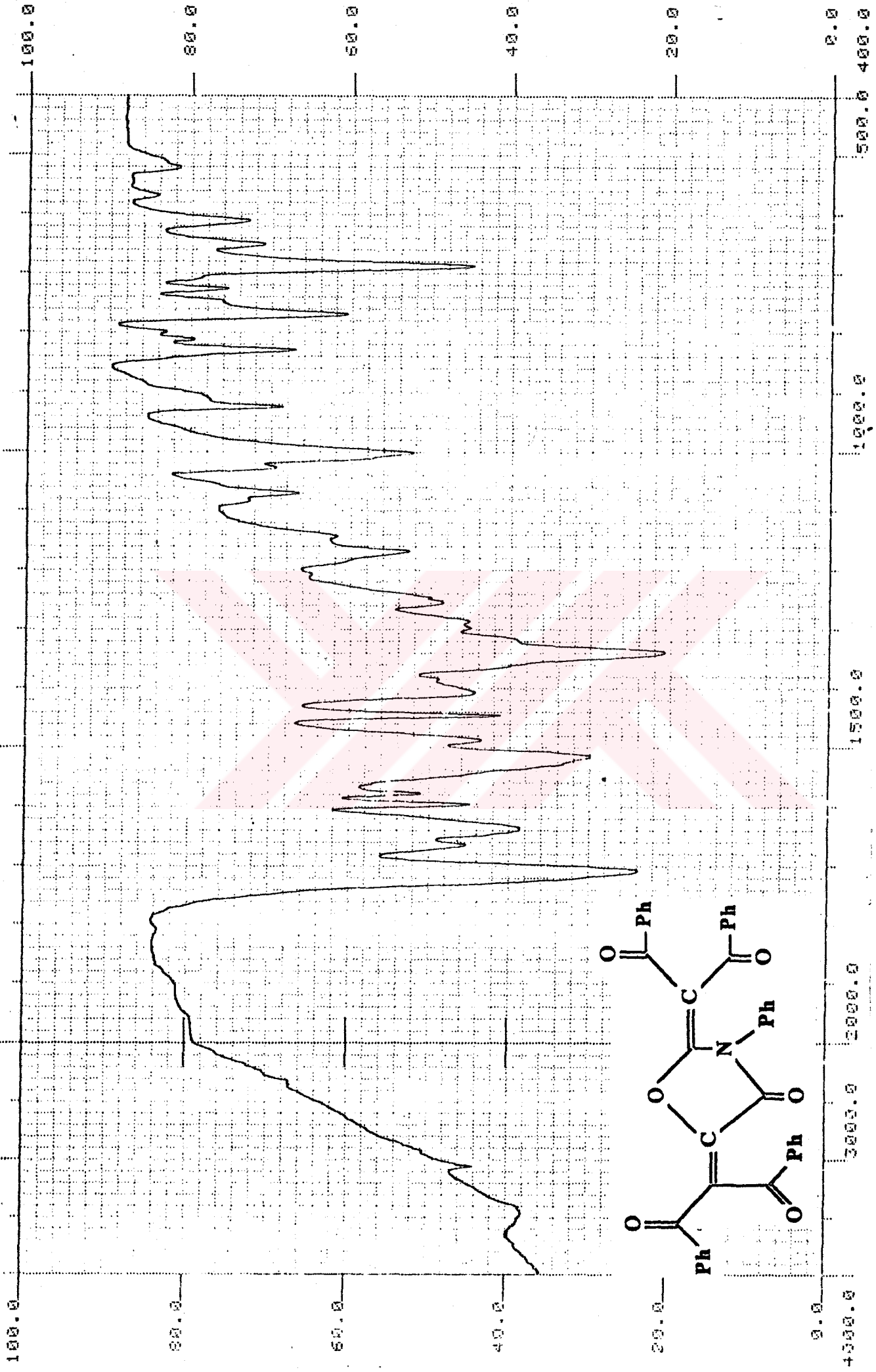
Daha önceki 1. ve 2. çalışmalarımızı göz önünde tutarak, yine bir seri denemeler yapıldı. Bu çalışmamızdaki amaç, bir önceki denemelerimizden farklı olarak reaksiyon süresini uzatmak suretiyle elde edeceğimiz sonucun (2a) ve (2b) bileşiklerinden farklı olup olmayacağını anlamaktı. Burda da reaktifler 1:1 mol oranında alınarak taze destile edilmiş benzende, CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında yağ banyosunda 7-8 saat ısıtıldı. Çözücü rotavapordan atılıp geriye kalan yağmsı kısım üzerine mutlak eter konuldu ve magnetle karıştırıldı. Çöken kırmızı ham ürün süzülüp Asetik Asit'ten kristallendirilerek analize hazırlandı. Bu arada TLC, IR ve erime noktası tayinleri yapılarak elde edilen ürünün başlangıç maddelerinden, (2a) ve (2b) bileşiklerinden farklı ve saf olduğu belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre bileşiğin (2c) kapalı formülünün C₃₉H₂₅NO₆ şeklinde olduğu anlaşıldı.

Sayfa 25'de Şekil-2.3'de (2c) bileşiğinin KBr disk tekniği ile alınan IR Spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde hidrojen gerilme bölgesinde 3600-3300 cm⁻¹ arasındaki geniş band moleküldeki karbonil gruplarına ait overtondur. 3050 cm⁻¹'deki pik, aromatik C-H bağları gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. Çift bağ bölgesindeki 1710-1640 cm⁻¹ civarında gözlenen bandlar bilindiği gibi, >C=O gruplarına aittir. Daha önceki IR spekturumu yorumunda da belirtildiği üzere, bileşiğin beklenen yapı formülünde beş tane karbonil grubu mevcuttur. Bu gruplardan dört tanesi benzoil grubu karbonilleridir ve bunlar oksazolidin halkasındaki laktam karboniline nazaran elektron yoğunluğu daha az olan, bağ sabit (k) daha küçük olan karbonil gruplarıdır. Bu nedenle daha düşük dalga sayısında sinyal verirler. O halde; 1680-1640 cm⁻¹ arasındaki band bu dört karbonil grubunu temsil ediyor olmalıdır. 1710 cm⁻¹'deki şiddetli band da oksazolidin halkasındaki laktam karbonil grubuna ait olmalıdır [42]. 1600-1450 cm⁻¹ arasındaki bandlar ise moleküldeki olefinik ve aromatik yapılarda bulunan >C=C< gruplarına aittir. Diğer bir deyişle; aromatik halkaların iskelet titreşimleridir.

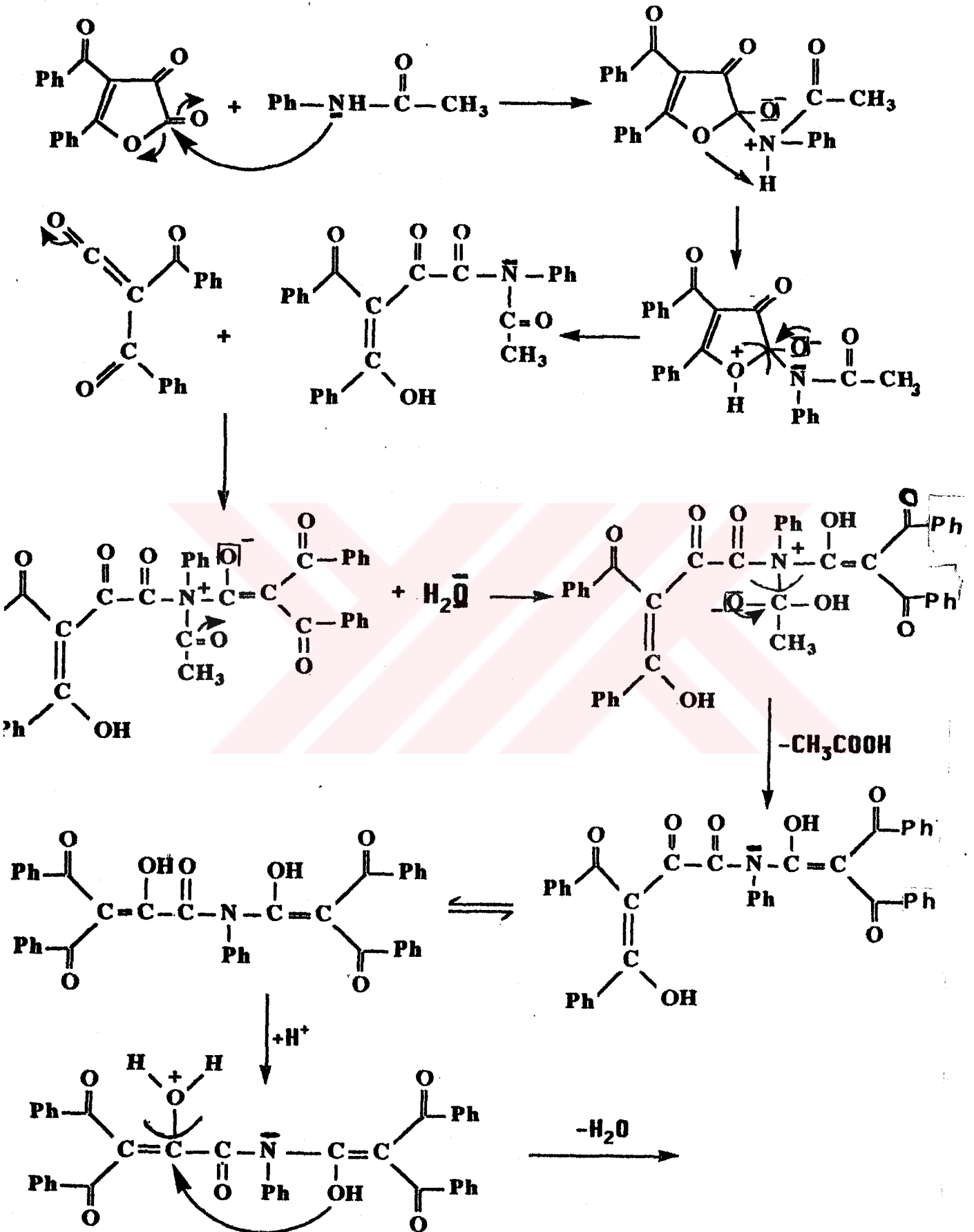
Spektrumda 1340 cm⁻¹ ve 1000 cm⁻¹ civarında görülen şiddetli bandlar korelasyon tablolarına ve benzer spektrumlardan edinilen bilgilere göre sırasıyla, moleküldeki C-N ve C-O bağlarına ait gerilme titreşimlerine karşılıktır. 690 cm⁻¹ de görülen şiddetli pik ise >C=C< gruplarının eğilme titreşimlerine ait sinyallerdir.

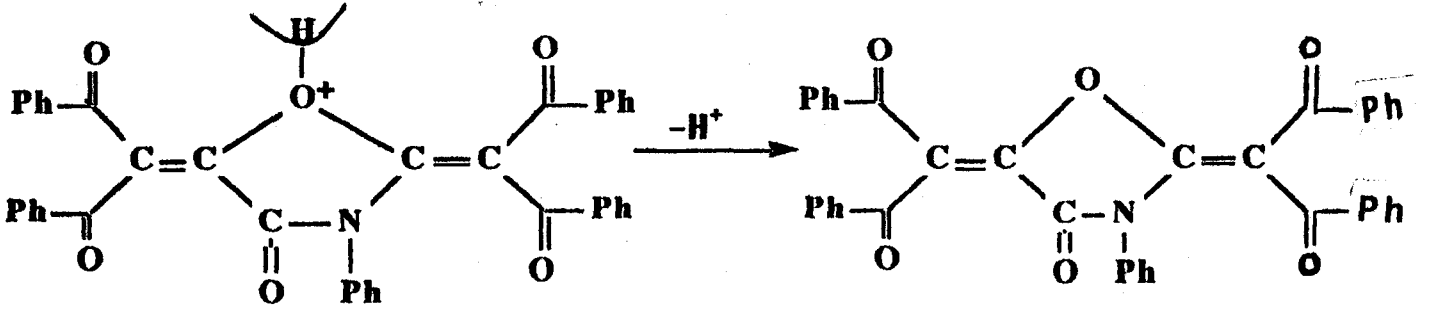
Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında (2c) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre. **2,5-Bis-dibenzoil-metiliden-3-fenil-1,3-oksazolidin-4-on** şeklinde adlandırılır.





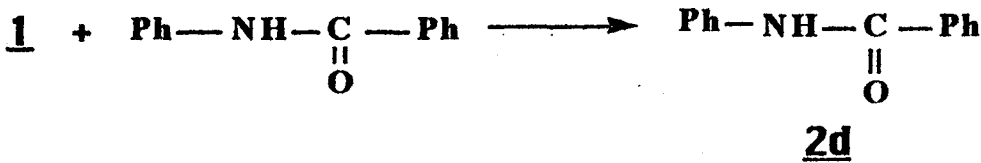
Şekil-2.3 : 2c Bileşiğinin IR Spektrumu

2.5.6. 2c Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması :



2.6. 1'in Benzanilid İle Reaksiyonu :

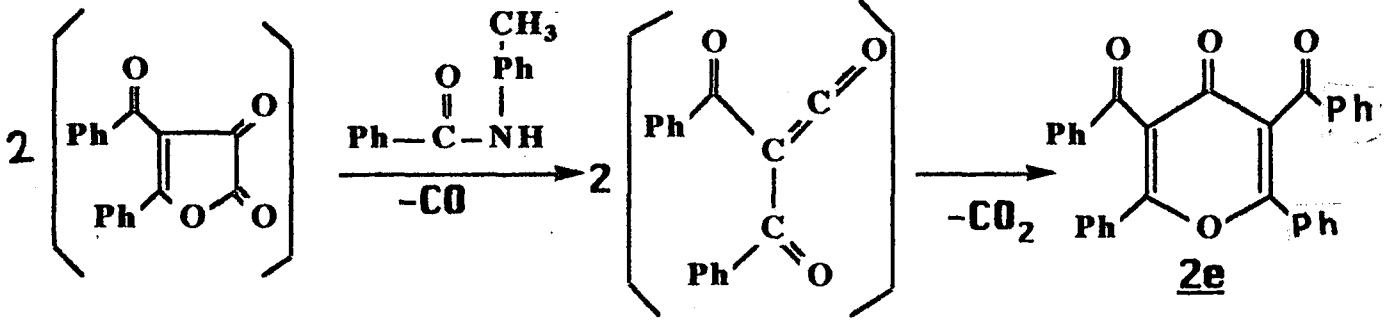
1'in asetanilid ile reaksiyonlarından yeni (2a), (2b) ve (2c) bileşiklerinin elde edilmesinden sonra bu seferde asetanilid yerine benzanilid alınarak çalışmalar yapıldı. Çeşitli çözücülerle geri soğutucu altında, bir seri denemeler yapıldı. Reaksiyon sonunda çözücü rotavapordan atıldı. Oluşan yağimsı ürün, mutlak eterle karıştırıldı. Çöken ham madde süzüldü ve toluen'den kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen bu bileşiğin (2d) gerek erime noktası, gerek IR spektrumu ve TLC karşılaştırması sonucu yeni bir ürün olmadığı, oluşan ürünün Benzanilid'in kendisi olduğu anlaşıldı.



2.7. 1'in N-p-tolyl-Benzamid İle Reaksiyonu :

1'in aset anilid ile reaksiyonundan düz zincir yapısında olan (2a), (2b) ve (2c) elde edildikten sonra, 1'in N-p-tolyl-Benzamid ile reaksiyonu çalışıldı. Çeşitli çözücüler alınarak geri soğutucu altında, bir seri denemeler yapıldı. Reaksiyon sonunda çözücü rotavapordan atıldı. Oluşan yağimsı ürün, mutlak eterle karıştırıldı. Çöken ham madde süzüldü ve toluen'den kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen bu bileşiğin (2e) gerek erime noktası, gerek IR Spektrumu ve TLC karşılaştırılması sonucu, yeni bir ürün olmadığı, reaksiyon esnasında 1 bileşiğinin bir mol CO kaybetmesi ile ara kademede oluşan dibenzoilketen üzerinden aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü

gibi 4+2 sikloadisyonu sonucu dimerleşerek, 3,5-Dibenzoil-2,6-difenil-piron- 4'ü oluşturduğu anlaşıldı [10].



2.8. 1'in p-Nitroasetanilid İle Reaksiyonu :

1:1 mol oranında tartılan reaktifler taze destile edilmiş toluende ayrı ayrı çözülüp, CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altındaki bir yuvarlak balonda 4 saat ısıtıldı. Daha sonra çözücü rotavapordan atılıp geriye kalan yağmsı kısım üzerine mutlak eter ilave edilip magnetle iyice karıştırıldı. Çöken beyaz ham ürün süzülüp Asetik Asit'ten kristallendirilerek analize hazırlandı. Bu arada TLC, IR ve erime noktası tayinleri yapılarak elde edilen ürünün başlangıç maddelerinden farklı ve saf olduğu belirlendi. Elementel ve diğer spektral analizler için Avusturya Graz Üniversitesi Organik Kimya Enstitüsü'ne gönderildi.

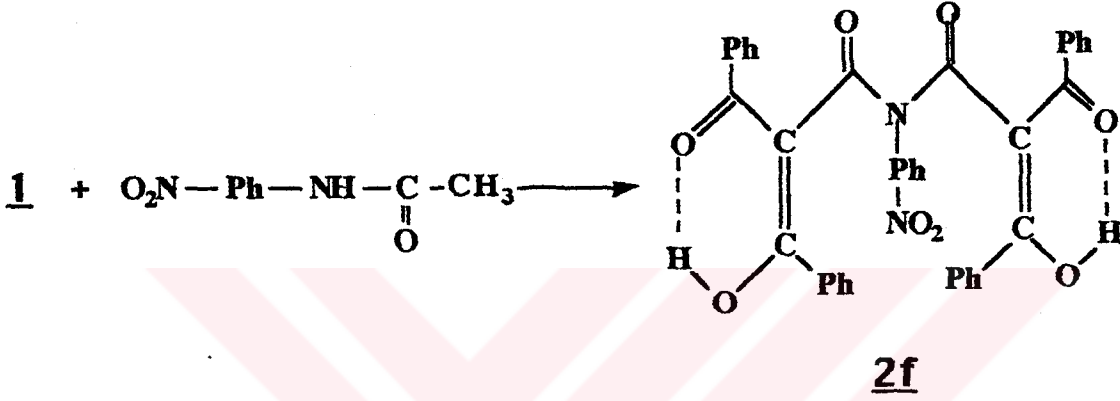
Tezin bulgular bölümünde sunulan elementel analiz sonuçlarına göre, yeni sentez edilen bu bileşiğin (2f) kapalı formülünün C₃₈H₂₆N₂O₈ şeklinde olduğu belirlendi.

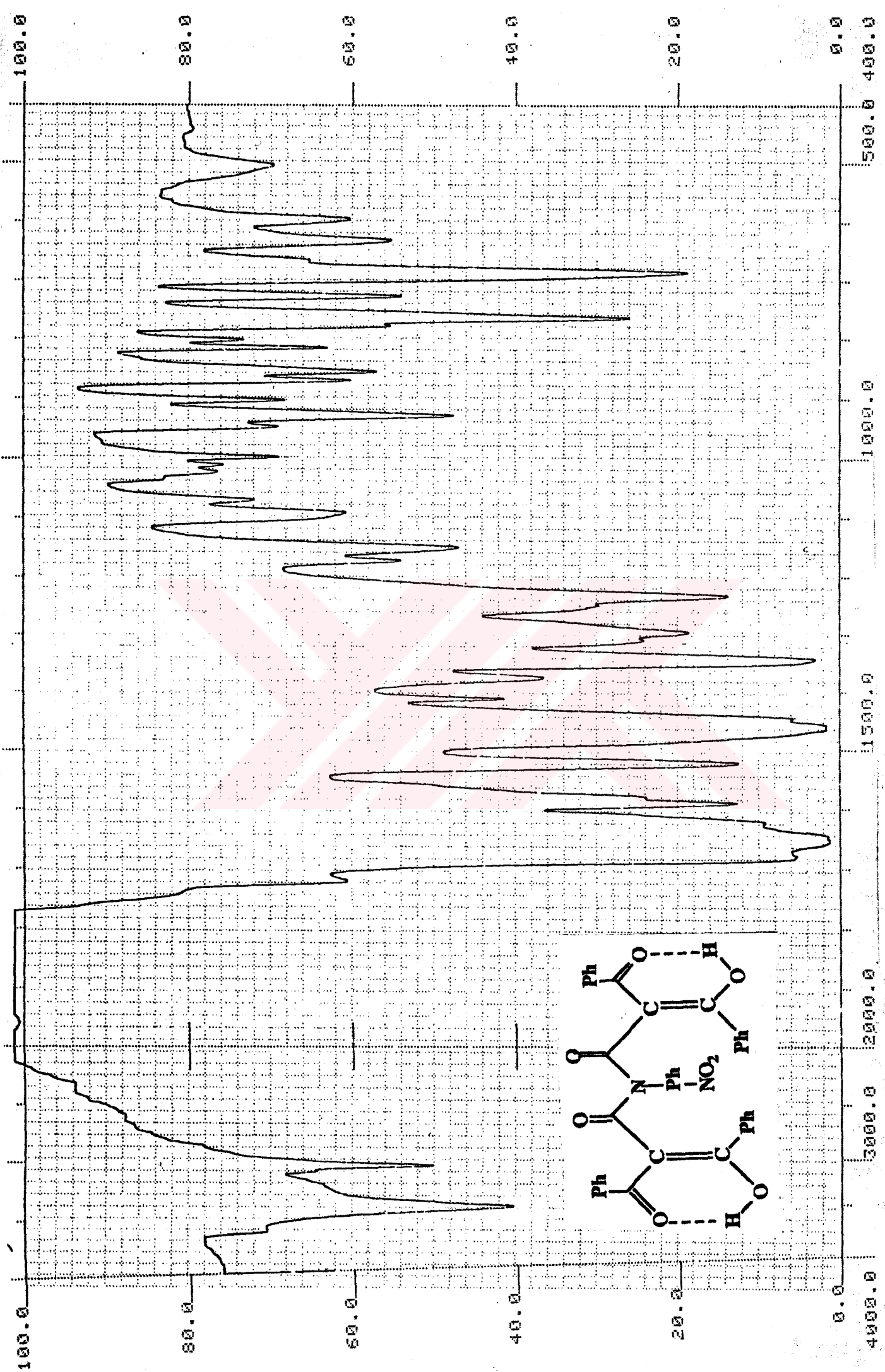
KBr disk tekniği ile alınan 2f bileşiğinin IR spektrumu sayfa 30'da Şekil-2-4'de görülmektedir. Spektrumun hidrojen gerilme bölgesinde 3600-2800 cm⁻¹ arasında yer alan geniş ve yayvan band, molekül içi ve moleküller arası hidrojen köprüsü bağları ve moleküldeki keto-enol tautomerisi nedeniyle oldukça genişleyip düşük dalga sayısına kayan O-H bağları gerilme titreşimlerine aittir. Ayrıca bu geniş band üzerine binmiş 3500 cm⁻¹ civarında görülen overton karbonil gruplarını, 3050 cm⁻¹ de görülen keskin pik ise, aromatik gruplardaki C-H bağlarına ait gerilme titreşimlerini temsil etmektedir.

Spektrumun çift bağ bölgesinde ise; 1680-1620 cm⁻¹ arasında görülen şiddetli band, daha önceki spektrum yorumlarında izah edildiği gibi moleküldeki karbonil gruplarına aittir. Bu banddaki yarılmaların, moleküldeki karbonil gruplarının elektronik çevre bakımından farklı yapıda olmalarından dolayı meydana geldiği de bilinmektedir. 1590 cm⁻¹ civarındaki keskin pik de, aromatik halkalarda ve molekülde yer alan diğer >C=C< grubu gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. Fenil gruplarına ait iskelet titreşimleri ise 1530-1450 cm⁻¹ arasında yer almaktadır.

1345 cm^{-1} civarında görülen pikin O-H bağı eğilme titreşimlerini, 1300 cm^{-1} civarındaki pikin C-N bağı gerilme ve 1250-1140 cm^{-1} arasındaki piklerinde C-O ve N-O bağları gerilme titreşimlerini temsil ettiği söylenebilir. Ayrıca, 765 ve 685 cm^{-1} de görülen pikler ise sırasıyla moleküldeki C-H bağları ve C=C çift bağlarının düzlem dışı eğilme titreşimlerine aittir.

Bu spektral ve elementel analiz sonuçlarına göre **2f** bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre **Bis-2-benzoil-3-fenil-3-hidroksi propenil-N-p-nitrofenilen-imid** şeklinde adlandırılır.





Şekil-2.4 : 2f Bileşiğinin IR Spektrumu

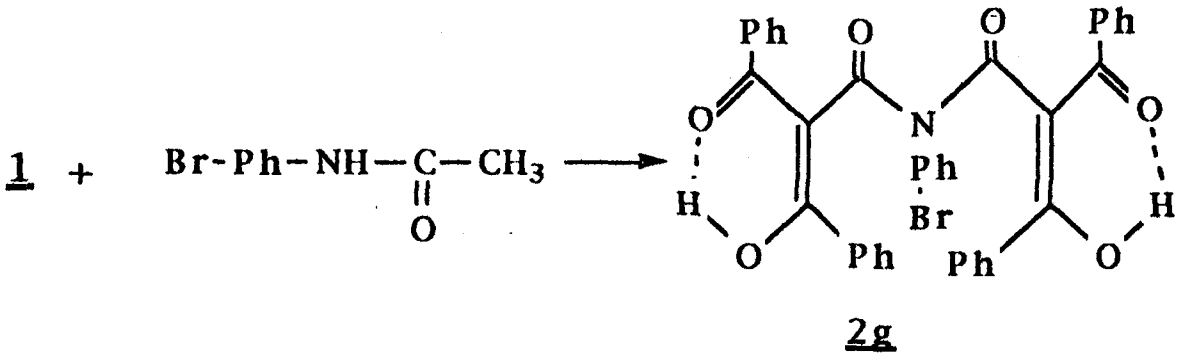
2.9. 1' in p-Bromasetanilid İle Reaksiyonu :

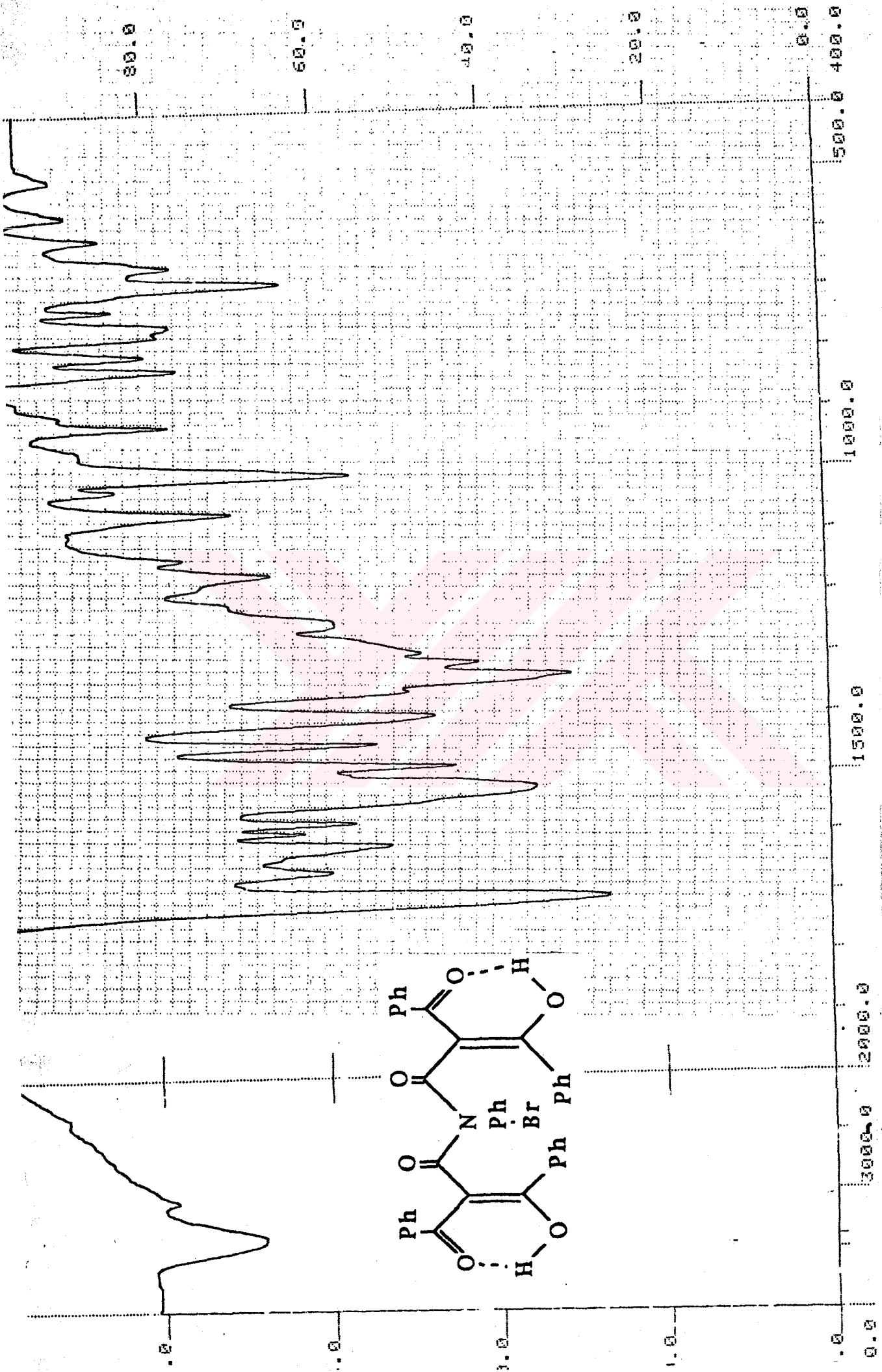
Daha önceki çalışmalar göz önünde tutularak, bir seri denemeler yapıldı. Burda da reaktifler 1:1 mol oranında alınarak taze desitle edilmiş benzende; CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında yağ banyosunda 5,5 saat ısıtıldı. Benzen rotavapordan atılıp geriye kalan yağimsı kısım üzerine mutlak eter konuldu ve magnetle karıştırıldı. Çöken kırmızı ham ürün süzülüp, Asetik Asit'ten kristallendirilerek analize hazırlandı. Bu arada TLC, IR ve erime noktası tayinleri yapılarak elde edilen ürünün başlangıç maddelerinden farklı ve saf olduğu belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre bileşiğin (2g) kapalı formülünün C₃₈H₂₆NO₆Br şeklinde olduğu anlaşıldı.

KBr disk tekniği ile alınan 2g bileşiğinin IR spektrumu sayfa 32'de Şekil-2-5'de görülmektedir. Spektrumun hidrojen gerilme bölgesinde 3600-2800 cm⁻¹ arasında yer alan geniş ve yayvan band, molekül içi ve moleküler arası hidrojen köprüsü bağları ve moleküldeki keto-enol tautomerisi nedeniyle oldukça genişleyip düşük dalga sayısına kayan O-H bağları gerilme titreşimlerine aittir. Ayrıca bu geniş band üzerine binmiş 3500 cm⁻¹ civarında görülen overton karbonil gruplarını, 3050 cm⁻¹ de görülen keskin pik ise, aromatik gruplardaki C-H bağlarına ait gerilme titreşimlerini temsil etmektedir.

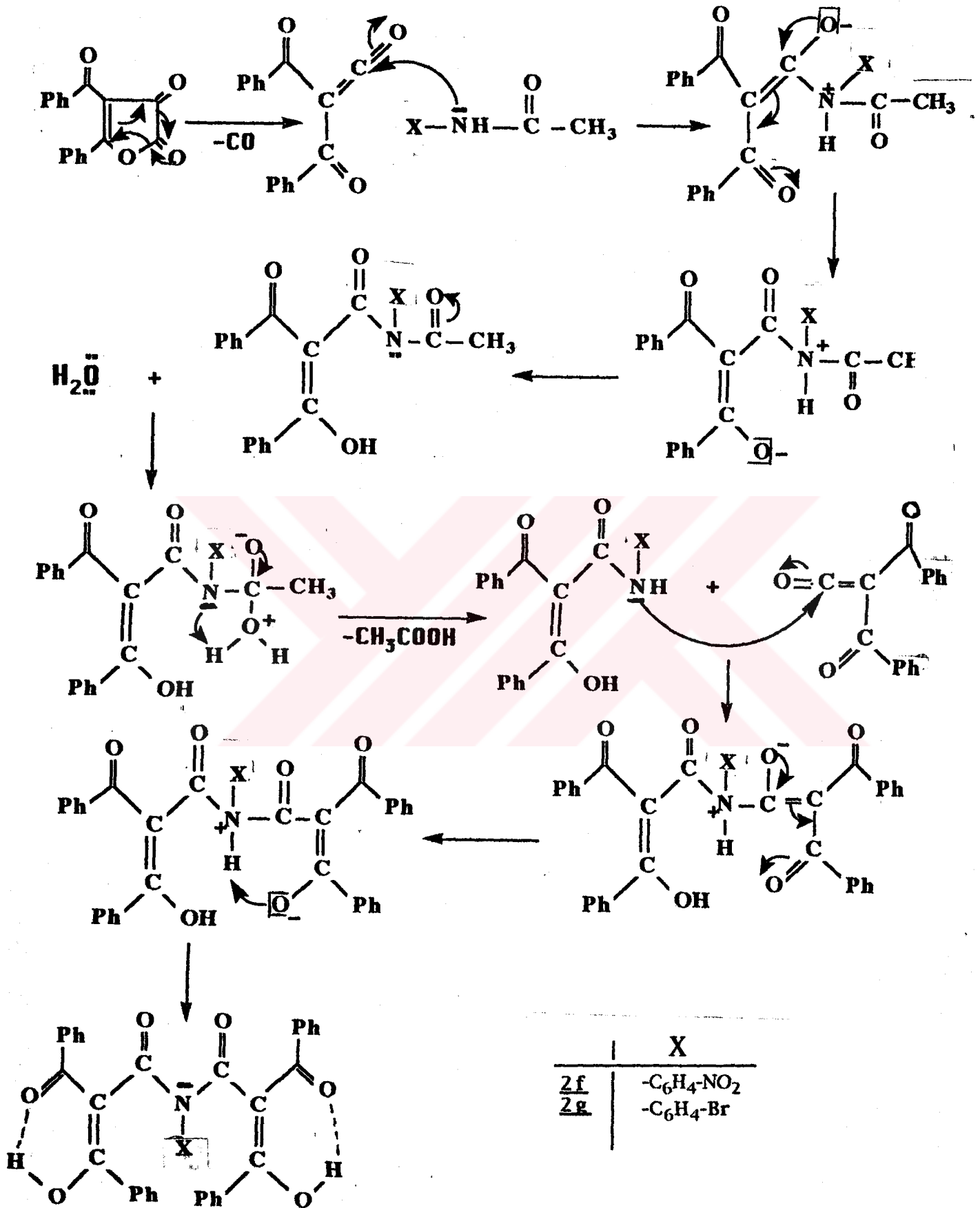
Spektrumda 1700 cm⁻¹ de görülen band bilindiği gibi karbonil grubu gerilme titreşimlerine aittir. Çift bağ bölgesinde, 1600-1450 cm⁻¹ arasındaki pikler ise aromatik grupların iskelet titreşimlerini göstermektedir. 1410 cm⁻¹ civarındaki pikin de korelasyon tablolarına göre C-O-H bağı düzlem içi eğilme titreşimlerinden kaynaklandığı söylenebilir. 1320 cm⁻¹ civarındaki pikler moleküldeki C-O gerilme titreşimlerini temsil eder. 1260-1100 cm⁻¹ 'deki piklerin ise C-Br bağlarına ait olduğu kaynak kitaplardan kolaylıkla görülmektedir [42]. C-N bağlarına ait gerilme titreşimlerinde 1000 cm⁻¹'de rezonans olmuşlardır. 930 cm⁻¹'deki pikin ise O-H grubuna ait düzlem dışı eğilme titreşimlerinden ileri geldiği söylenebilir. Ayrıca 770-685 cm⁻¹'deki piklerde sırasıyla C-H bağları ve C=C çift bağlarının düzlem dışı eğilme titreşimlerine aittir.

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında 2g bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre **Bis-2-benzoil-3-fenil-3-hidroksi- propenil-N-p-bromfenilen-imid** şeklinde adlandırılır.





Şekil-2.5 : 2g Bileşiğinin IR Spektrumu

2.10. 2f.g Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması :

2.11. 3 Bileşiği Sentez Çalışmaları :

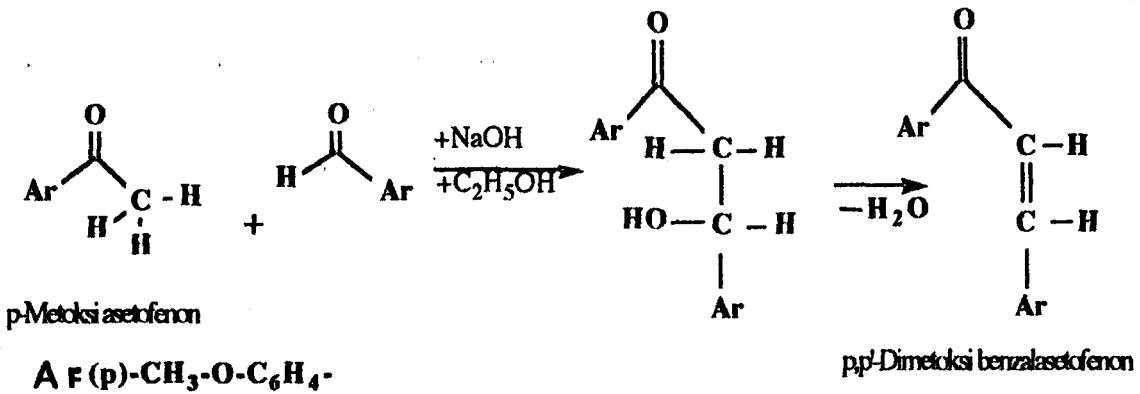
Araştırmalarımızın şimdiye kadar ki bölümlerinde reaksiyonlarımız için aktif başlangıç maddesi olarak 1 bileşiğini aldık. Fakültemiz kimya bölümündeki araştırmalarda olduğu gibi, tezin giriş bölümünde de verildiği üzere, 1 bileşiği pek çok heterosiklik sentezlerde başlangıç maddesi olmuştur. Visinal-dion yapısı ve ihtiva ettiği lakton halkası nedeniyle oldukça aktif bir bileşik olan 1'in son yıllarda çalışılan reaksiyonlarıyla heterosiklik kimya ya bir çok yeni bileşikler kazandırılmıştır.

3 bileşiğinin bu özelliği nedeniyle, Fakültemiz Organik Kimya Bölümünde benzeri bir başka furan-dion sentezi düşünüldü ve bu yönde çalışmalar yapıldı. Bir seri reaksiyonlar, basamaklar halinde gerçekleştirilerek sonuçta; fiziksel, kimyasal özellikleri ve aktivitesi 1 bileşiğine benzer bir başka furan-dion türevi (3) elde edildi. Böylece 1 bileşiğinin yerini alabilecek ve onunla şimdiye kadar yapılan, literatürdeki bütün reaksiyonları tekrar ederek pek çok yeni heterosiklik bileşiklerin sentez edilme yolu açılmış oldu. Bu yolda ilk adım olarak ta sentezlediğimiz 3 bileşiğinin Fenilhidrazin'le reaksiyonu çalışıldı.

Araştırmalarımızın bu bölümünde yeni başlangıç maddesi olan 3 bileşiğinin sentezi, 1'in literatürde verildiği gibi laboratuvarımızda yapılmakta olan basamaklar halindeki sentezine benzer şekilde çalışılarak gerçekleştirildi. 3 bileşiğinin sentezi sırayla şu basamakları takip eder.

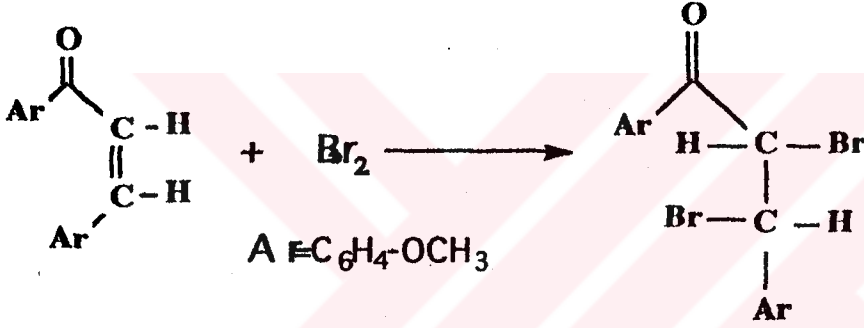
2.11.1. p,p'-Dimetoksi Benzalasetofenon Sentezi :

2 lt 'lik üç boyunlu bir balona 40 g. NaOH konur ve üzerine 280-290 ml su ilave edilir. Bir motora bağlı karıştırıcı vasıtasıyla tuz-buz banyosunda karıştırılarak çözülür. Üzerine, damlatma hunisine alınan 87 g.(85.3 ml) destile edilmiş p-metoksi asetofenon + 650 ml etil alkol çözeltisi, karıştırılma esnasında damla damla ilave edilir. Bu işlem tamamlanınca, taze destile edilmiş 78 g. (70.24 ml) p-metoksi benzaldehit üç boyunlu balon içerisine birden dökülür. 5-6 saat tuz-buz karışımında karıştırılır. Sıcaklık -10°C civarında tutulmalıdır. Reaksiyon balonunda başlangıçta koyu sarı bir renk varken, karıştırma işleminin ilerleyen saatlerinde açık sarı bulanıklık ve çökelme başlar. Bu arada 20 ml etil alkol daha ilavesi, kristallenmenin daha iyi olmasını ve yüksek verimi sağlar. Süre sonunda çöken katı madde buzdolabında 1 gece bekletilir. Ertesi gün vakumda süzülen çökelek, 200 ml su +150 ml etil alkol karışımıyla iyice yıkanır ve bir petri kabına alınıp vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 2 gün bekletilerek kurutulur. Ürün sarı renkli kristaller halinde olup, 118 g. civarındadır (verim %70).



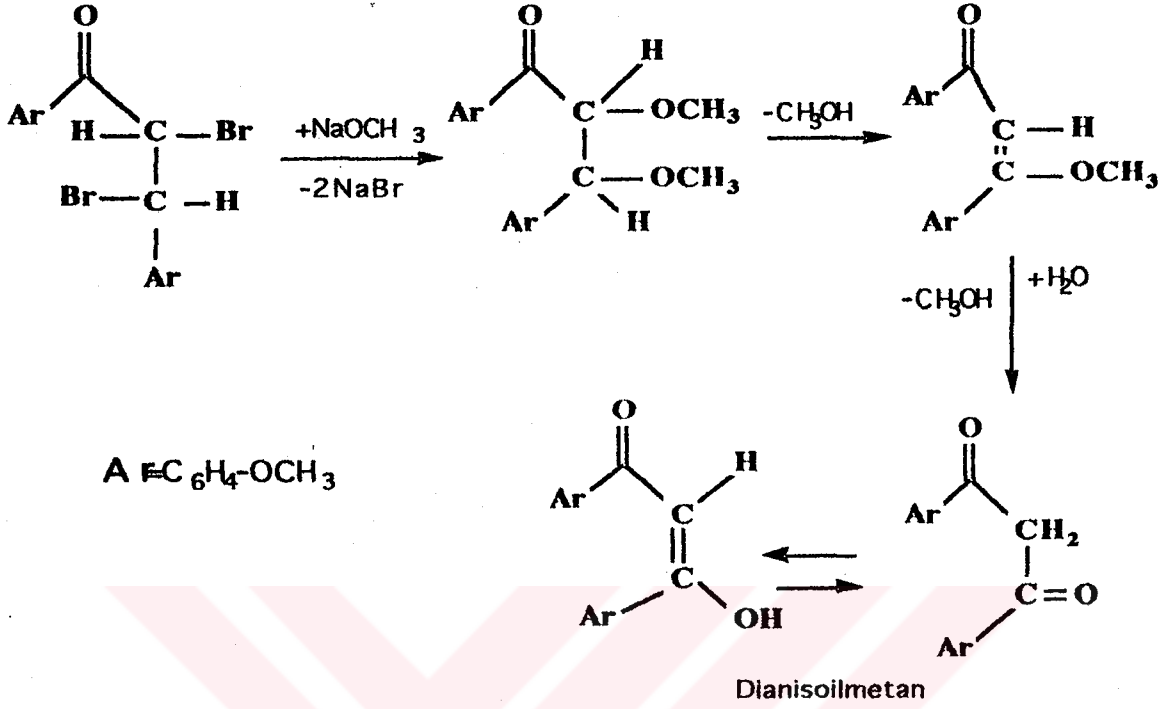
2.11.2. p,p'-Dimetoksi Benzalasetofenondibromür Sentezi :

8,3 g. dimetoksi benzalasetofenon, 3 boyunlu balonda 150 ml CCl₄ içinde tuz-buz ortamında iyice çözüldükten sonra, eşdeğer miktarda 5 g. (2 ml) brom damlatma hunisi vasıtasıyla, sıcaklık -10°C arasında tutularak ve bir motora bağlı cam karıştırıcı ile karıştırılarak yavaş yavaş damlatılır. Brom buharlarının bir lastik boru yardımıyla çeker ocakta emici fana bağlanması gerekir. Bromlama işlemi, damlatılan brom renginin kaybolmadığı zamana kadar devam ettirilir. Karıştırma işlemi, brom ilavesi bittikten sonra aynı sıcaklıkta 1,5 saat daha sürdürülür. Vakumlanarak süzildükten sonra, fazla bromun uzaklaştırılması için önce soğuk alkolle, daha sonra sıcak alkolle iyice yıkanır. Ürün portakal kırmızısı renkten sarıya döner. Petri kabına alınarak vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulur. 11.8 g. ürün ele geçer (verim %90).



2.11.3. Dianisoilmetan Sentezi :

29 g. p,p'-Dimetoksi benzalasetofenondi-bromür üç boyunlu bir balona konarak üzerine 50 ml metanol ilave edilir. Diğer taraftan, şilifli kuru bir erlene; üzerinde CaCl₂ kurutma başlığı bulunan bir geri soğutucu takılır. Bu erlene önce 40 ml destile metanol konur sonra üzerine küçük parçalar halinde metalik sodyum aralıklı olarak ilave edilir. 3.5 g. sodyum'un çözünmesi tamamlandıktan sonra oluşmuş olan NaOCH₃ damlatma hunisine alınır ve üç boyunlu balona takılır. Karıştırılan balona, damlatma hunisindeki NaOCH₃ yavaş yavaş eklenirken, ısıtıcı ayarlanarak sıcaklığın 75°C'de tutulmasına dikkat edilmelidir. Reaksiyon bu şekilde bir saat karıştırılarak ısıtıldıktan sonra karıştırma ve ısıtma kesilip soğumaya bırakılır. Oda şartlarında pH=1 olacak şekilde kontrol edilerek yaklaşık 20 ml derişik HCl ilave edilir. Bundan sonra ısıtmaya başlanan maddeye karıştırılırken 4 ml daha der. HCl sıcakta eklenir. Beş dakika karıştırılıp bırakılan madde olduğu gibi buz dolabında bir saat bekletilir. Vakumda süzildükten sonra %50'lik soğuk 50 ml kadar metanol ile ve ardından soğuk destile su ile yıkanır. Daha sonra metaonol'de kristallendirilir ve vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde iyice kurutulur. 3'ün sentezinde tamamen kuru dianisoil metan ile çalışılmalıdır. İnce sarı kristaller halinde olan maddenin E.N.: 117-118°C'dir. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.

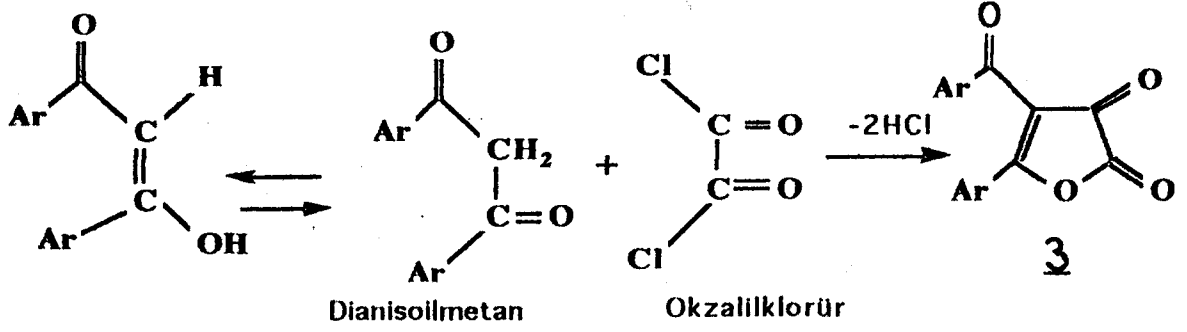


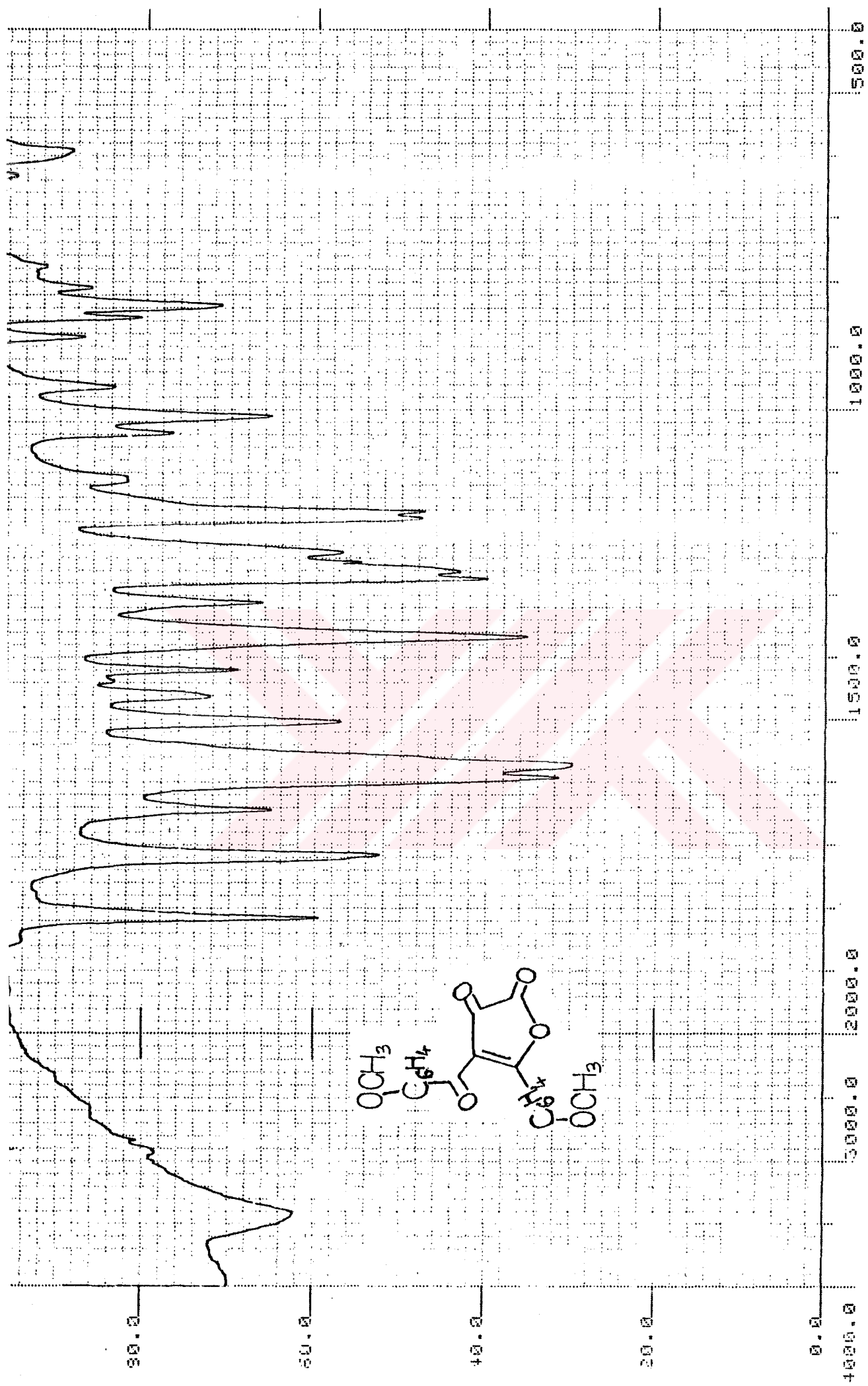
2.11.4. 3 Bileşiğinin Sentezi :

3 g. dianisoilmetan 250 ml'lik şilifli kuru bir erlene konur. Üzerine 60 ml mutlak eter eklenerek çözülür. Anorganik tuzlardan iyice ayrılması için filtre edilir. Sonra üzerine 0,9 ml oksalil klorür ilave edilerek hafif karıştırılıp üzerine CaCl_2 başlığı takılarak 2-3 gün kapalı bir yerde bekletilir. Kiremit kırmızısı ince kristaller halinde çöken madde, vakumda süzülür ve kurutulmak üzere P_2O_5 eşiliğinde vakum desikatörüne konur. E.N.: 155°C .

Böylece sentezi gerçekleştirilen aktif bir substrat olan 3 bileşiği literatürce yeni olup, IR spektrumu şekil-2.6'da görülmektedir. Bileşikteki karbonil gruplarına ait overton $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ arasında, metoksi gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerine ait zayıf bandlar da $3000-2840\text{ cm}^{-1}$ arasında yer almaktadır. Karbonil gruplarına ait üç pik görülmektedir. Bunlardan 1810 cm^{-1} 'deki pik lakton karboniline, 1645 cm^{-1} 'deki pikin anisoil karboniline ve 1720 cm^{-1} 'deki pikin de furan halkası üç nolu karbon karboniline ait olacağı IR korelasyon tabloları yardımıyla belirlendi [46,48,50]. Aromatik halkalardaki $\text{C}::\text{C}$ gerilme titreşimleri $1600-1575\text{ cm}^{-1}$ arasındaki şiddetli band ile, bu halkaların iskelet titreşimleri ise $1550-1450\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandlar ile temsil edilmektedir. $1260-1015\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler de C-O-C bağlarının sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine aittir.

37





Şekil-2.6 : 3 Bileşiminin IR Spektrumu

2.12. 3'ün Fenilhidrazin İle Reaksiyonu :

Daha önce, bölümümüz araştırma laboratuvarında **1**'in fenilhidrazin ile (1:1 mol) ve (1:2 mol) reaksiyonları yapılmış ve sırasıyla Pirazol-3-karboksilli asit ve 1,3,4,6-Tetrafenil-(2,3-d)-pirazolo-5,6-piridazin-7-on bileşikleri elde edilmişti [30].

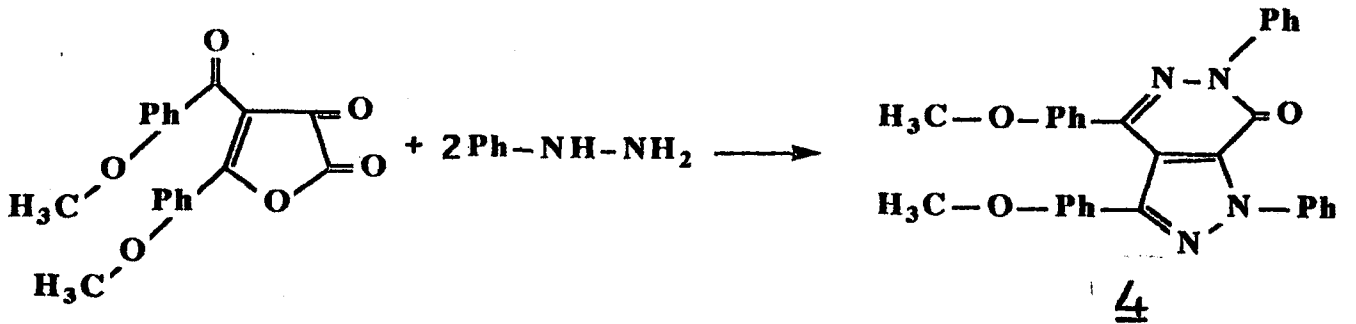
Bu çalışmada da daha önce **1** bileşiği ile fenilhidrazin'in yapılan reaksiyonuna benzer bir çalışma metodu izlendi. 1:1 mol oranında alınan reaktifler, taze destile edilmiş benzen'de magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde, CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında 5 saat ısıtıldı. Daha sonra benzen rotavapordan atıldı. Yağimsı ham ürün mutlak eterle muamele edildi ve oluşan çökelek süzüldü. Ele geçen temiz beyaz ham ürün metil alkol'den kristallendirildi.TLC,IR ve erime noktası tetkiklerinden sonra başlangıç maddelerinden farklı olan yeni ürün, elementel ve spektral analiz için Avusturya Graz Üniversitesi Organik Kimya Enstitüsü'ne gönderildi.

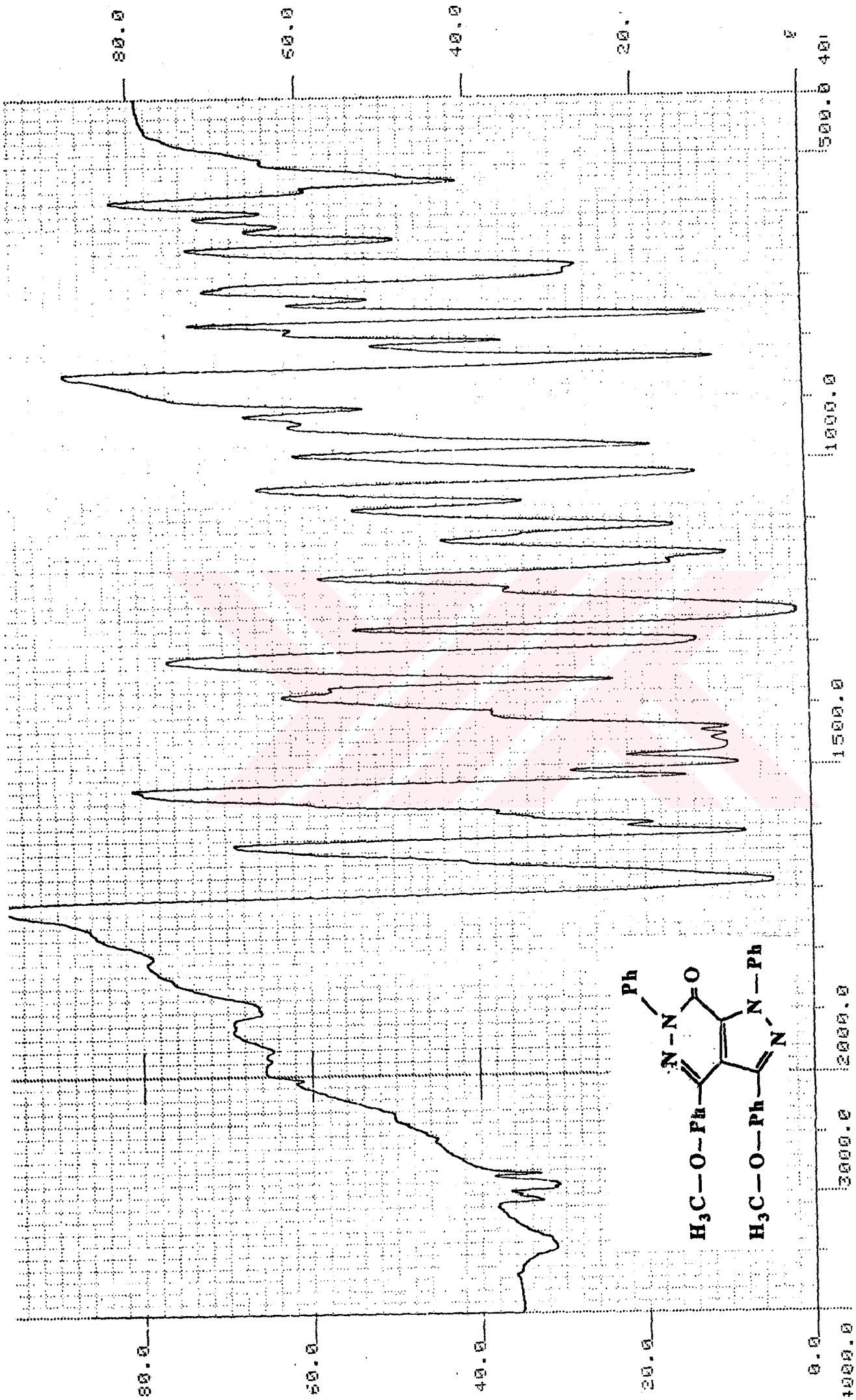
Bulgular bölümünde verilen elementel analiz sonuçlarına göre, bileşiğin kapalı formülünün C₃₁H₂₄N₄O₃ şeklinde olduğu anlaşıldı.

Sayfa 40', Şekil-2.7'deki **4** bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde spektrumun 3500-3300 cm⁻¹ arasındaki bölgesinde moleküldeki karbonil grubuna ait overton görülmektedir. 3050 cm⁻¹ deki keskin pik aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2930 ve 2850 cm⁻¹'deki keskin piklerde sırasıyla alifatik -CH₃ gruplarındaki C-H bağlarının asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine aittir. 2000-1780 cm⁻¹ arasındaki zayıf bandlarda aromatik grupların varlığına delil olan overton veya kombinasyon bandlarıdır. 1690 cm⁻¹'de görülen pik ise bilindiği gibi karbonil grubu gerilme titreşimlerine aittir. 1600 cm⁻¹ civarındaki band moleküldeki C=N ve C=C gruplarından ileri gelmektedir. 1540-1440 cm⁻¹ arasındaki bandlar aromatik gruplara ait iskelet titreşimleridir.

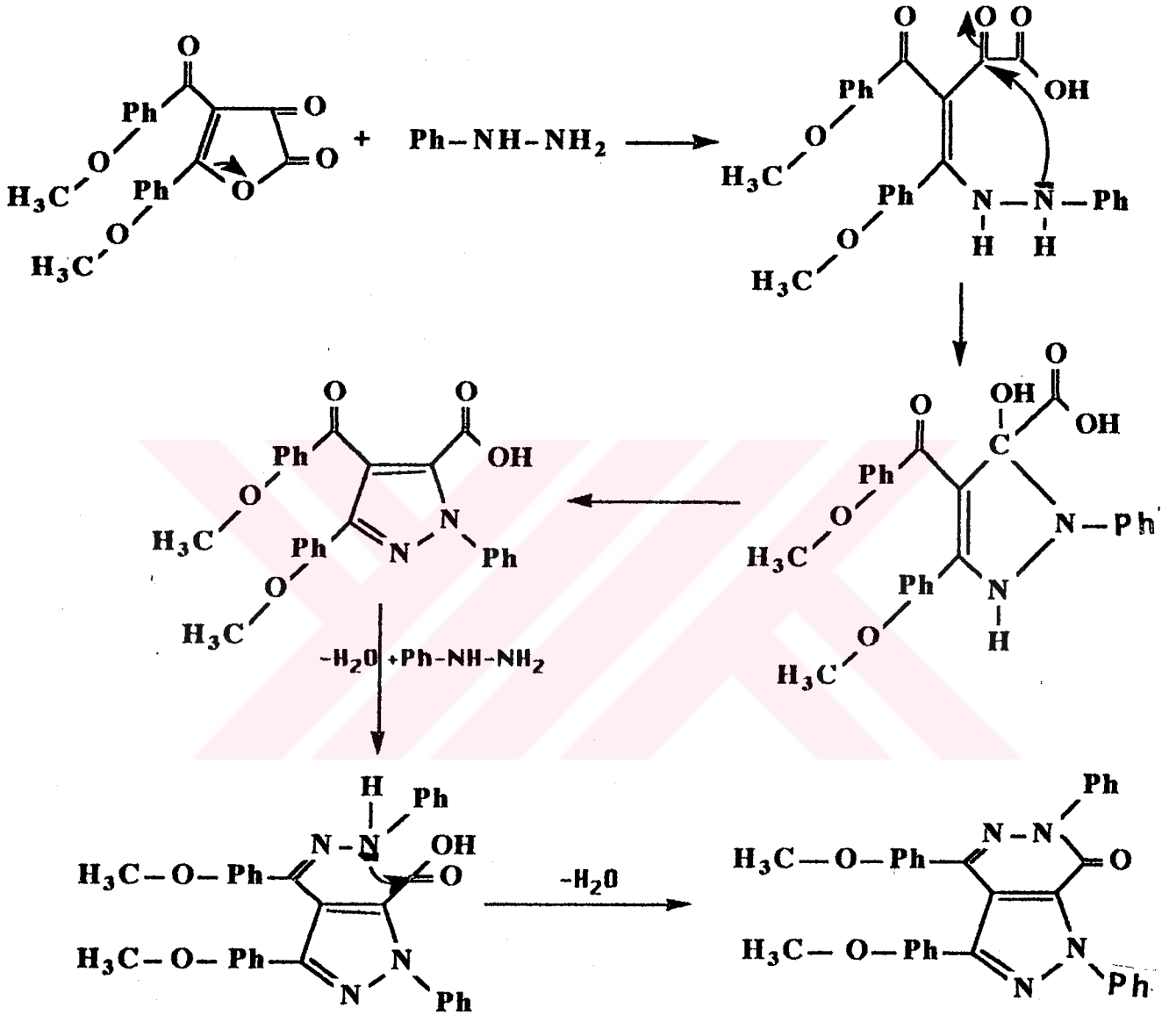
Spektrumun tek bağ bölgesinde 1290 cm⁻¹'deki pikin aromatik heterosiklik halkaya ait N-N bağı gerilme, 1160-1120 cm⁻¹'de görülen piklerin ise C-N bağları gerilme titreşimlerine ait olduğu söylenebilir. 1245 ve 1030 cm⁻¹'deki şiddetli piklerde sırasıyla asimetric ve simetric C-O-C bağları gerilme titreşimlerine aittir.[42]. Ayrıca spektrumda 850-750 cm⁻¹ deki pikler C-H bağları düzlem dışı eğilme, 680 cm⁻¹'deki pik ise moleküldeki C=C çift bağlarının eğilme titreşimlerini göstermektedir.

Bu spektral ve elementel analiz sonuçlarına göre **4** bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC kurallarına göre 1,6-difenil-3,4-p-metoksifenil-(2,3-d)-pirazolo-5,6-piridazin-7-on şeklinde adlandırılır.





Şekil-2.7 : 4 Bileşiminin IR Spektrumu

2.12.1. **4** Bileşiminin Reaksiyon Mekanizması :

BÖLÜM - III

3.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, spekturumların yorumu yapıldı. Bu bölümdeise, literatüre kazandırılan bu bileşiklerin elementel analiz sonuçları, yani yapılarında yer alan C,H ve N yüzde oranlarının hesaplanan ve deneysel olarak bulunan değerleri verildi. Reaksiyonlarda, kullanılan başlangıç maddeleri, literatürce bilinen bileşikler olduğundan, burada yer almadı.

3.1. Bis-2-Benzoil-3-fenil-3-hidroksi-propenil-N-fenil-imid (2a) :

0,5 g. 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) ve 0,243 g. Asetanilid (1:1 mol) CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında ksilende 1 saat kaynatılır. Reaksiyonun tamamlanmasına az bir zaman kalması üzerine ani bir çökelme meydana gelmektedir. Daha sonra reaksiyonun ısısı kesilip soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra çöken hafif sarı renkli ham ürün süzülür. Süzölen ham ürün Asetik Asit'te kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur. E.N=238 °C, Verim= %40 dır. C₃₈H₂₇NO₆. (593 g/mol)

Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	76,90	4,55	2,36
Bulunan	:	77,13	4,42	2,20

IR Spektrumu : 3600-3200 cm⁻¹ (O-H), 3050 cm⁻¹ (aromatik C-H), 1700-1640 cm⁻¹ (C=O), 780-660 cm⁻¹ (C=C).

3.2. 2-Benzoil-3-Fenil-3-Hidroksi-Propenil-Metil-N-Fenil-İmid (2b) :

0,5 g. 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) ve 0,243 g. Asetanilid (1:1 mol), CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında benzende 4 saat kaynatılır. Benzen rotavapordan atılıp, geriye kalan yağimsı kısım mutlak eter ile karıştırılır. Çöken kiremit kırmızısı ham ürün süzülerek metil alkol'den kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.= 155 °C, Verim = %25 'dir. C₂₅H₁₉NO₅ (385 g/mol)

Bileşen	:	C	H	N
Hesaplanan	:	72,81	4,82	3,54
Bulunan	:	72,63	4,63	3,39

IR Spektrumu : 3050-2950 cm⁻¹ (Aromatik ve alifatik C-H), 1720-1660 cm⁻¹ (C=O),
1600-1450 cm⁻¹ (olefinik ve aromatik C=C), 680 cm⁻¹ (C≡C)

3.3. 2,5-Bis-Dibenzoil-Metiliden-3-Fenil-1,3-Oksazolidin-4-on (2c) :

0,5 g. 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) ve 0,243 g. Asetanilid (1:1 mol), CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında 7-8 saat destile benzende kaynatılır. Benzen rotavapordan atılıp, geriye kalan yağimsı kısım mutlak eter ile karıştırılır. Çöken kırmızı ham ürün süzülerek Asetik Asit'ten kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur. E.N.=230 °C, Verim=%35

C₃₉H₂₅NO₆ (603 g/mol)

Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	77,86	4,15	2,32
Bulunan	:	78,16	4,14	2,22

IR Spektrumu : 3050 cm⁻¹(aromatik C-H), 1710-1640 cm⁻¹ (C=O), 1600-1450 cm⁻¹
(aromatik C=C), 1340-1000 cm⁻¹ (C-N, C-O)

3.4. Bis-2-benzoil-3-fenil-3-hidroksi propenil-N-nitrofenilen-imid (2f) :

0,5 g. 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) ve 0,26 g. p-nitroasetanilid (1:1 mol) , CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat toluen'de kaynatılır. Toluene rotavapordan atılıp, geriye kalan yağimsı kısım mutlak eter ile karıştırılır. Çöken beyaz ham ürün süzülerek Asetik Asit'ten kristallendirilir. ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N= 328 °C, Verim=%40'dır. C₃₈H₂₆N₂O₈ (638 g/mol)

Bileşen % :	C	H	N
Hesaplanan :	71,47	4,07	4,39
Bulunan :	71,63	4,02	4,10

IR Spektrumu : 3050 cm^{-1} (aromatik C-H), 1680-1620 cm^{-1} (C=O), 1590 cm^{-1} (C=C), 1345 cm^{-1} (O-H), 1250-1140 cm^{-1} (C-O ve N-O)

3.5. Bis-2-benzoil-3-fenil-3-hidroksi propenil-N-p-bromfenilen-imid (2g) :

0,5 g. 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion (1) ve 0,35 g. p-bromasetanilid (1:1 mol), CaCl_2 başlığı takılı geri soğutucu altında 5,5 saat destile benzende kaynatılır. Benzen rotavapordan atılıp, geriye kalan yağimsı kısım mutlak eter ile karıştırılır. Çöken kırmızı ham ürün süzülerek Asetik Asit'ten kristallendirilir ve P_2O_5 üzerinde kurutulur. E.N=274 °C, Verim=%35

$\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{NO}_6\text{Br}$ (672 g/mol)

Bileşen % :	C	H	N
Hesaplanan :	67,85	3,86	2,08
Bulunan :	68,63	3,52	2,05

IR Spektrumu : 3050 cm^{-1} (aromatik C-H), 1700 cm^{-1} (C=O), 1320 cm^{-1} (C-O gerilme) 1260-1100 cm^{-1} (C-Br)

3.6. 1,6-difenil-3,4-p-metoksi fenil-(2,3-d)-pirazolo-5,6-piridazin-7-on (4) :

0,3 g. 4-p-Anisoil-5-p-metoksifenil-2,3-furandion (3) ve 0,12 ml Fenilhidrazin (1:1 mol), CaCl_2 başlığı takılı geri soğutucu altında 5 saat benzen'de kaynatılır. Benzen rotavapordan atılıp, geriye kalan yağimsı kısım mutlak eter ile karıştırılır. Çöken beyaz ham ürün süzülerek Metil Alkol'den kristallendirilir ve P_2O_5 üzerinde kurutulur. E.N=234 °C, Verim= %40

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$ (428 g/mol).

Bileşen % :	C	H	N
Hesaplanan :	74,48	4,80	11,20
Bulunan :	74,86	4,94	11,26

IR Spektrumu : 3050 cm^{-1} (aromatik C-H), 2930 ve 2850 cm^{-1} (alifatik C-H), 1690 cm^{-1} (C=O), 1600 cm^{-1} (C=N ve C=C), 1290 cm^{-1} (aromatik N-N bağı gerilme), 1160-1120. cm^{-1} (C-N bağı gerilme)

BÖLÜM IV

4. TARTIŞMA VE SONUÇ :

Yapılan bu çalışmalarda **1**'in Asetanilid ile ksilen'de yapılan reaksiyonundan **2a** (Bis-2-benzoil-3-fenil-3-hidroksi propenil-N-fenil imid) ve yine **1**'in aynı reaktant ile benzen'de 4 saat yapılan reaksiyonundan ise **2b** (2-Benzoil-3-fenil-3-hidroksi propenil-metil-N-fenil-imid) bileşikleri elde edilmiştir.

1'in asetanilid ile benzen'li ortamda 7-8 saat süreyle yapılan reaksiyonundan elde edilen yeni bileşik **2c** (2,5-Bis-dibenzoil metiliden-3-fenil-1,3-oksazolidin-4-on) ise oldukça ilgi çekicidir.

Organik reaksiyonlarda süre ve çözücü cinsinin reaksiyonların yürüyüşüne etkisi gerek **2a,2b** ve gerekse **2c** için bariz bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla ara kademede oluşan ürünlerin kararlılıklarının reaksiyonların gidişini direkt olarak etkilediği görülmektedir.

Tezin I. Bölümünde **1**'in ısı etkisiyle diaçil keten'i oluşturduğu ve bu ara ürün üzerinden bir çok reaksiyon gerçekleştirdiği belirtilmişti.

1'in asetanilid ile ksilen'li ortamda yapılan reaksiyon sonucunda elde edilen **2a** bileşiğinin, diaçilketen ara ürünü üzerinden yürüdüğü düşünülen mekanizma ile ortaya konmuştur. Sayfa 20'de gösterilen bu mekanizma incelendiğinde reaksiyon esnasında ara ürün olarak A₁'nin oluştuğu ortaya çıkmaktadır. Oluşan bu ara ürün ortamda bulunan ikinci mol diaçilketen molekülüne katılarak simetrik bir molekül olan **2a** bileşiği oluşmaktadır. Dikkat edilecek olursa, asetanilid'teki asetil grubu sonuç ürünü olan **2a**'da yer almamaktadır. Bu grubun, A₁ ara ürünü oluşmadan önce, asetil grubunun karbonil grubuna 1 mol H₂O'un nükleofilik etkisiyle hidroliz sonucu CH₃COOH'ı oluşturarak A₂ ara ürününden ayrıldığı ve böylece sonuç ürününde yer almadığı anlaşılmaktadır.

1'in benzen ortamında asetanilid ile reaksiyonu sonucu oluşan **2b** bileşiğinin oluşum mekanizmasının **2a**'dan farklı olduğu görülmektedir. Zira burada diaçilketen oluşmadan **1**'in ikinci mevkiinde vuku bulan nükleofil katılma ile **2b** oluşmuş ve -C-C- grubu molekülde kalmıştır. Eğer bu reaksiyon diaçilketen üzerinden yürütseydi oluşacak olan ⁶₆ diaçilketen'den 1 mol

(C=O) ayrılacak ve sonuç ürününde de birbirine komşu $\begin{matrix} -C-C- \\ || \quad || \\ O \quad O \end{matrix}$ gruplarından biri molekülde yer almayacaktı.

Asetanilid ile **1**'in reaksiyonlarında yüksek sıcaklıklarda diaçilketen üzerinden, düşük sıcaklıklarda diaçilketen oluşmadan katılma reaksiyonları ortaya çıktığı söylenebilir.

1'in asetanilid ile benzen'li ortamda 7-8 saat süreyle yapılan reaksiyon sonucunda **2c** 'nin sentez edildiği anlaşılmaktadır. **2b**'ye nazaran iki kat daha fazla süreyle yapılan bu reaksiyon sonucu **2b**'den farklı bir yapıya varılması organik reaksiyonların süre yönünden ne kadar büyük bir hassasiyete haiz olduğunu göstermektedir.

Çalışmalarımızın 2.5. bölümünde **1** bileşiğinin asetanilid'le yapılan reaksiyonları incelenmiş ve yukarda anlatmış olduğumuz bileşikler elde edilmiştir. Daha sonra benzanilid ve N-p-tolyl-benzamid ile bir seri denemeler yapılmıştır. Bu yapılan çalışmalar sonucunda her ikisinde **1** bileşiği ile reaksiyona girmediği anlaşılmıştır. Birincisinde **benzanilid**'in kendisinin olduğu, ikincisinde ise **1** bileşiğinin dimerleşerek bilinen bir bileşik olan **3,5-Dibenzoil-2,6-difenilpiron-4** 'ü oluşturduğu görülmüştür.

Yine **1**'in p-nitroasetanilid ve p-bromasetanilid ile reaksiyonları gerçekleştirilerek, sırasıyla; **Bis-2-benzoil-3-fenil-3-hidroksi-propenil-N-p-nitrofenilen-imid (2f)** ve **Bis-2-benzoil-3-fenil-3-hidroksi-propenil-N-p-bromfenilen-imid (2g)** bileşikleri elde edilmiştir. Bu **2f** ve **2g** bileşiklerinin de **2a** bileşiği gibi aynı mekanizma üzerinden yürüdüğü gösterilmiştir. Böylece asetanilid'deki azotun nükleofilik etkisi üzerine, komşu fenil grubunun veya fenil grubuna bağlı I. ve II. sınıf substituentlerin fazla bir etkisinin olmadığı ispatlanmıştır. Daha sonra **3**'ün Fenilhidrazin ile reaksiyonu gerçekleştirilerek, **1,6-difenil-3,4-p-metoksifenil-(2,3-d) pirazolo-5,6-piridazin-7-on (4)** bileşiği elde edilmiştir.

Literatürde, **1**'in Fenilhidrazin ile reaksiyonundan, pirazol-3-karboksilli asit türevi elde edildiği belirtilmektedir [35]. Buna rağmen, **3**'ün fenilhidrazin ile reaksiyonundan farklı olarak pirazolo-piridazin türevi olan yeni bileşik (**4**) sentezlendi. Ancak **3** ile fenilhidrazinin bu reaksiyonu 1:2 mol oranında değil de 1:1 mol oranında çalışılarak yapılsaydı, büyük ihtimalle ortamdaki 1 mol su ayrılmasıyla pirazol-3-karboksilli asit türevi oluşacaktı. **4** bileşiğine reaksiyon mekanizmasında da görüldüğü gibi, fenilhidrazin'de -NH₂ grubunda azot atomunda bulunan serbest elektron çifti, **3**'ün 5 nolu karbon atomuna ilk atığı yapmaktadır. İlk atığı diğer azot atomu yapamaz. Çünkü, fenil grubu tarafından -I İndüktif etkisi ile azot atomundaki serbest elektron çifti altılı halkaya doğru kaymaktadır. İlk atak sonucu oluşan pirazol-3-karboksilli asit molekülüne ikinci mol fenilhidrazin'in atak yapması sonucu 1 mol H₂O ayrılmasıyla **4** bileşiği oluşmaktadır.

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. 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 arzetmektedir. Bu bileşiklerde yer alan oksijen atomları üzerinden değişik metal kanyonlarıyla şelat komplekslerinin sentezide mümkün olabilir. Böylece, özellikle eser elementlerin zenginleştirilmesinde ligand olarak kullanılabilirler. Bu tr alışmaların yapılması araştırmalarımıza yeni boyutlar kazandırabilir.



KAYNAKLAR

- [1] E. Ziegler, M.Eder, C.Beleggras und E. Prewedourakis, "Synthesen von Heterocyclen, 103. Mitt.: Über Reaktionen mit Oxalylchlorid ", *Monatsh. Chem.*, 98, 2249-2251 (1967).
- [2] G.Kollenz, E. Ziegler, M.Eder und E. Prewedourakis, " 149. Mitt.: Über Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen", *Monatsh. Chem.*, 101,1597-1605 (1970).
- [3] G. Kollenz, " Über Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, 8. Mitt.", *Monatsh. Chem.*, 103, 947-950 (1972).
- [4] W.Ott, G. Kollenz, E. Ziegler, "Cyclokondensation von Oxalyl-chlorid und Malonyl-chlorid mit 1,3-H-aktiven Carbonyl-Verbindungen", *Synthesis*, 545-548 (1976).
- [5] P. Bosshard and C.H. Eugster, " The Development of the Chemistry of Furans ", 7, 377 Academic Press, New York (1966).
- [6] G. Kollenz, E Ziegler, W.Ott und H.Igel, "Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen", *Synthesen von Heterocyclen*, 1511-1514 (1976).
- [7] C.F. Allen, R.D. Abell und J. B. Nomington, *Org. Synth. Coll.*, Vol.I, 78-205 (1956)
- [8] E.Ziegler, G.Kollenz,T. Kappe, " 127. Mitt.: Über Reaktionen des Salicylsäurechlorids mit Derivaten des Harnstoffs und Thioharnstoffs ", *Monatsh. Chem.*, 100, 540-544 (1969).
- [9] H.W.Winter, " Doktora Çalışması ", Dissertation Üniversitat, Marburg (1980).
- [10] C.Wentrup,H.W.Winter,G. Gross, K.P.Netsch, G. Kollenz, W. Ott und A.G.Biedermann,"Acyl- and Thioacylketenes: Synthesis of 3-Benzoyl-4-phenylthiet-2-one", *Angewandte Chemie*, Vol.23, Nummer 10, 800-802 (1984).
- [11] C. Wentrup and G. Kollenz, " ¹³C- and ¹⁷O-labeling of Novel Rearrangements with Five-membered 2,3-dioxo-heterocycles",*Synthesis and Applications of Isotopically Labeled Compounds*, 515-516 (1985). *Proceedings of the Second International Symposium, Kansas City, MO, U.S.A.*
- [12] G. Kollenz und Y. Akçamur, " Cycloadditionen Nach Thermolyse Heterocyclischer Fünfring-dionen", *İst. Üniv.Fen-Fak. Mec.*, Seri C, 46,59-74 (1981).
- [13] G. Kollenz, E. Ziegler and W. Ott,"Synthesis of 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-oxazinones", *Org. Prep. and proced. Int.*, 5(6), 261-264 (1973).
- [14] E.Ziegler, G. Kollenz, G.Kriwetz und W. Ott, " Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-dion mit aliphatischen Nitrilen ", *Liebigs Ann. Chem.*, 1751-1757 (1977).
- [15] G.Kollenz, H.Igel und E. Ziegler, "Reactions of cyclic Oxalyl Compounds,VI: Syntheses of Heterocycles, CLXI.", *Monatsh. Chem.*, 103,450-459 (1972).

- [16] E.Ziegler, G.Kollenz and W.Ott, "Reaktionen von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydro-furan mit Schiff'schen Basen" *Synthesis*, No: 11,679-680 (1973).
- [17] G. Kollenz, E.Ziegler, W.Ott und G.Kriwetz, "Eine einfache Synthese von 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-dioxin-4-onen", *Synthesen von Heterocyclen*, 701-704 (1973).
- [18] G. Kollenz, E.Ziegler, W.Ott und G. Kriwetz, "Eine einfache Synthese von 5-Benzoyl- 6-phenyl-1,3-dioxin-4-onen ", *Z.Naturforsch.* 32b,701-704 (1977).
- [19] G.Kollenz und Y.Akçamur, "Cycloadditionen an heterocyclischen fünfring-dionen ", *İst. Üniv.Fen-Fak. Mec., Seri C*, 46,75-79 (1981).
- [20] N. Obata und T.Takizawa, *Tetrahedron Lett.*, 3403 (1969).
- [21] J.A.Deyrup, M.M.Vestiing, W.V.Hagan und H.Y.Yun, *Tetrahedron*, 25, 1467 (1969).
- [22] G.Kollenz, W.Ott, E.Ziegler, K.Peters, H.G.von Schnering und H.Quast, "Struktur der [4+1]-Cycloaddukte aus Phenylisocyanid und 1,5-Diaryl-4-benzoylpyrrol-2,3-dion und ihrer Folgeprodukte. - Eine Richtigstellung", *Liebigs Ann. Chem.*, 1801-1813 (1980).
- [23] E.Ziegler, G.Kollenz und W.Ott, "Zur Reaktion von heterocyclischen Fünfring-2,3-dion mit Phenylisocyanid", *Liebigs Ann. Chem.*, 1976, 2071-2082 (1976).
- [24] G.Kollenz, W.Ott, E.Ziegler, E.M.Peters, K.Peters, H.G.von Schnering, V.Formacek und H.Quast, "1-Addukte von Arylisocyaniden an 4-Benzoyl-5-Phenylfuran-2,3-dion und ihrer Produkte mit Nucleophilen", *Liebigs Ann. Chem.*, 1137-1164 (1984).
- [25] G.Kollenz, G.Penn, W.Ott, K.Peters, E.M.Peters, H.G.von Schnering, "Heteroanalogous Deazapurines VIA Novel 4+2 Cycloaddition Reactions of Ketenimines ", *Heterocycles*, Vol: 26 No:3, 625-629 (1987).
- [26] O.H.Oldenziel und A.M.von Lensen, *Tetrahedron Lett.*, 163,167 (1974).
- [27] G.Kollenz, G.Penn, W.Ott, K.Peters, E.M.Peters, H.G.von Schnering, "Zur Reaktion heterocyclischer Fünfring-2,3-dione mit Carbodiimiden - Eine Synthesemöglichkeit für heteroanaloge-7-Desazapurin-Systeme" *Chem. Ber.*, 117,1310-1329 (1984).
- [28] W.Ott, E.Terpetshing, H.Sterk, G.Kollenz, "Struktur der Cycloaddukte von Alkyliminen an 4-Benzoyl-5phenylfuran-2,3-dion - eine Richtigstellung ", *Synthesis*, 176-179 (1987).
- [29] Y.Akçamur ve G.Kollenz, " A Simple Synthesis of Some Novel Oxime Ethers ", *Organic Prep. Proced.Int.*, 19, 52-56 (1987).
- [30] G.Kollenz, G.Penn, G.Dolenz, Y.Akçamur, K.Peters, E.M.Peters, H.G.von Schnering "Untersuchungen von Reaktionsmechanismen durch Isotopenmarkierung, VIII. Zum Bildungsweg der Pyrrolo[2,3-d]pyrimidine aus 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion und Arylisocyanaten" *Chem. Ber.*, 117, 1299-1309 (1984).
- [31] W.Ott, E.Ziegler and G.Kollenz, " Umsetzung von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit o-Phenylendiamin ", *Synthesis*, 7, 477,478 (1976)

- [32] G.Kollenz, E.Ziegler, W.Ott und H.Igel, Z.Naturforschg. 31b, 1511-1514 (1976).
- [33] a) G.Penn, Diss. 1984, Üniv.Graz, S:53 ff.
b) E.Terpetschnig, Dipl.1986 Üniv. Graz,
c) T.Sano, Y. Horiguchi, J.Toda, K.Imafuku, Y.Tsuda, Chem.Pharm Bull, 32,497 (1984).
- [34] G.Kollenz, "Zur Reaktion von 2-chinoxalinonen mit Polyphosphoräure", Liebigs Ann.Chem., 762.23-28 (1972).
- [35] H.G.von Schnering, E.M.Peters, K.Peters, G.Kollenz, W.Ott und E.Terpetschnig, Cyclo kondensation von 4,5-substituierten Thiophen- bzw. N-Alkylpyrrol-2,3-dionen mit o-Phenylendiamin ", Monatsh. Chem., Vol. 119, 367-374 (1988).
- [36] W.Ott, G.Kollenz, E.Ziegler, "Synthese von Heterocyclen; 182: Reaktionen von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit Schiffischen Basen" Synthesis, No:7, 433-434 (1975).
- [37] Y.Akçamur, G.Penn, E.Ziegler, H.Sterk, G.Kollenz, K.Peters, E.M.Peters und H.G. von Schnering, "Zur Reaktion von 4-Benzoyl-5-phenyl-furan-2,3-dion mit Phenylhydrazonen bzw. Phenylhydrazin ", Monatsh.Chem., 117, 231-245 (1986).
- [38] Y.Akçamur, B.Altural, E.Sarıpınar, G.Kollenz, O.Kappe, E.M.Peters und H.G.von Schnering, "A Convenient Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidine-2-thiones [1]", Journal of Heterocyclic Chem., 25, 1419-1422 (1988).
- [39] Walter M.F. Fabian, G.Kollenz, Y.Akçamur, T.R.Kök, M.Tezcan, M.Akkurt und W.Hiller, "Synthese von Dibenzoylacet-N-carboxyalkylamiden und semiempirische Rechnungen zur Keto-Enol Tautomerie ", Monatsh. Chem., 123, 265-275 (1992).
- [40] B.Altural, Y.Akçamur, E.Sarıpınar, İ.Yıldırım and G.Kollenz, "Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Part 29[1]: A Simple Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidines ", Monatsh. Chem., 120, 1015-1020 (1989).
- [41] "Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum ", 14.Auflage, Veb Deutscher Verlag Der Wissenschaften, Berlin, s.39-41, 101-107 (1975).
- [42] R.M.Silverstein, A.C.Bassler, T.C.Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", Fourth Edition, John Wiley and Sons, N.Y., P.95-304 (1981).
- [43] J.Thiele und O.Stange, Liebigs Ann der Chemie 283. Band S.1-47.
- [44] H.Günzler, H.Böck, "IR-Spektroskopie ", Taschentext, (1975).
- [45] D.H. Williams-J.Fleming, "Spectroskopische Methoden Zur Struktur Aufklärung ", Stuttgart, P.45-146 (1975).
- [46] R.C. Weast, "CRC Handbook of Chem. and Phys.", 60th Edition, P.F.246-277 (1981).
- [47] H.Willard, L.Meritt, A.Dean and E.Settle, "Instrumental Methods of Analysis ", 6th Ed. D.Van Nostrand Comp., New York, P.177-216 and 316-372 (1981).