

17452

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

## NAFTO[b]SİKLOPROPENİN KATILMA REAKSİYONLARI

Nurullah SARAÇOĞLU

Yönetici : Yrd.Doç.Dr.İnci DURUCASU

Yüksek Lisans

**ÖZET**

Yapılan kaynak araştırmalarında, nafto[b]siklopropenin 2 değişik dien ve dienofillerle verdiği reaksiyonların yeterince incelenmediği anlaşılmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada ; nafto[b]siklopropenin 2 değişik katılma ürünlerinin sentezlenmesi amaçlandı. Bu amaçla, nafto[b]siklopropen 2 Billups yöntemi kullanılarak 7,7-dikloro-3,4-benzobisiklo[4.1.0]-3-hepten'in 34 dehidrohalojenasyonu ile elde edildi.

Nafto[b]siklopropenin 2 diklorkarben, N-feniltriazolindion, tetrasiyanoetilen, benzin, hidroklorik asit, etanol, asetik asit, benzen, brom, iyot ve hidrojen ile ilgili katılma ürünleri sentezlendi. Ayrıca nafto[b]siklopropenin diklorkarben ile katılma rn, 1,1-dikloronafto[b]siklobüten 74, hidroliz edilerek ve indirgenerek nafto[b]siklobütenon 63 ve nafto[b]siklobüten 76 bileşikleri elde edildi.

## SUMMARY

According to literature search, there is no enough investigation about the reactions of naphtho[b]cyclopropene 2 with dienes and dienophiles. Therefore, in this study ; it was aimed at synthesizing of different addition products of naphtho[b]cyclopropene 2. For this purpose, naphtho[b]cyclopropene 2 has been synthesized by dehydrohalogenation of 7,7-dichloro-3,4-benzobicyclo[4.1.0]-3-heptene 34 which is known as Billups method.

The reactions of naphtho[b]cyclopropene 2 with dichlorocarbene, N-phenyltriazolinedione, tetracyanoethylene, benzyne, hydrochloric acid, ethanol, acetic acid, benzene, bromine, iodine and hydrogen were carried out respectively and related addition products were obtained. On the other hand, the addition product of naphtho[b]cyclopropene with dichlorocarbene, 1,1-dichloronaphtho[b]cyclobutene 74 was hydrolyzed and naphtho[b]cyclobutenone 63 was reduced and naphtho[b]cyclobutene 76 was acquired.

**TEŞEKKÜR**

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada yakın ilgi ve desteğini gördüğüm başta Sayın Hocam Prof.Dr.Metin BALCI olmak üzere, tez yöneticim Yrd.Doç.Dr.İnci DURUCASU'ya, Doç.Dr.Yaşar SÜTBEYAZ'a ve Doç.Dr.Nihat AKBULUT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

$^{13}\text{C}$ -NMR ve kütle spektrumlarının alınmasında büyük yardımlarını gördüğüm Prof.Dr.Edward C. TAYLOR'a (University of Princeton), Laboratuvar çalışmalarında her türlü desteği sağlayan Yrd.Doç.Dr.Abdullah MENZEK, Yrd.Doç.Dr. Hasan SEÇEN'e ve diğer bölüm elemanlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



Nurullah SARAÇOĞLU

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	i
<b>SUMMARY</b> .....	ii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	ii
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Siklopropenlerin Sentezi .....	1
1.1.1. Fotokimyasal Yöntem .....	1
1.1.2. Retro-Diels-Alder Yöntem .....	2
1.1.3. 1,6-Dihalobisiklo[4.1.0]heptenlerin Dihidrohalojenasyonu Yöntemi ...	3
1.1.4. Bromarilmetileterlerin n-BüLi Reaksiyonu Yöntemi .....	4
1.1.5. 7,7-Dihalobisiklo[4.1.0]heptenlerin Dehidrohalojenasyonu Yöntemi ..	4
1.2. Sikloproprenlerin Reaksiyonları .....	7
1.2.1. Elektrofillerle Reaksiyonu .....	7
1.2.2. Termoliz ve Fotoliz Reaksiyonları .....	7
1.2.3. Siklokatalım Reaksiyonları .....	8
1.2.4. Organometalik Reaktiflerle Reaksiyon .....	9
1.3. Sikloproprenlerde Bağ Lokalizasyonu, Gerilim Enerjisi ve Spektroskopi	10
1.4. Çalışmanın Amacı .....	15
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEMLER</b> .....	16
2.1. Nafto[b]siklopropenin 2 Sentezi .....	16
2.1.1. 1,4-Dihidronaftalinin Sentezi .....	16
2.1.2. 7,7-Dikloro-3,4-benzobisiklo[4.1.0]-hepta-3-enin 34 Sentezi .....	17
2.1.3. Nafto[b]siklopropenin 2 Sentezi .....	19
2.2. Nafto[b]siklopropenin 2 Katılma Reaksiyonları .....	22
2.2.1. Nafto[b]siklopropenin 2 Diklorkarben ile Reaksiyonu .....	22
2.2.1.1. Diklorkarben Katılma Ürününün 74 Hidrolizi .....	26
2.2.1.2. Diklorkarben Katılma Ürününün 74 İndirgenmesi .....	27
2.2.2. Nafto[b]siklopropenin 2 N-feniltriazolindionla (PTAD) Reaksiyonu ...	28
2.2.3. Nafto[b]siklopropenin 2 Tetrasiyonaetilen (TCE) İle Reaksiyonu .....	30
2.2.4. Nafto[b]siklopropenin 2 Benzin İle Reaksiyonu .....	32
2.2.5. Nafto[b]siklopropenin 2 Benzenle Reaksiyonu .....	33
2.2.6. Nafto[b]siklopropenin 2 Asetikasit İle Reaksiyonu .....	35

	<u>Sayfa</u>
2.2.7. Nafto[b]siklopropenin 2 Etanol İle Reaksiyonu .....	36
2.2.8. Nafto[b]siklopropenin 2 HCl ile Reaksiyonu .....	37
2.2.9. Nafto[b]siklopropenin 2 İyot İle Reaksiyonu .....	38
2.2.10. Nafto[b]siklopropenin 2 Bromla Reaksiyonu .....	39
2.2.11. Nafto[b]siklopropenin 2 Pd-C Katalizli Hidrojenasyonu .....	40
2.2.12. Nafto[b]siklopropenin 2 $\alpha$ -pyron İle Reaksiyonu .....	41
<b>3. DENEYSEL KISIM .....</b>	<b>44</b>
3.1. Saflaştırma .....	44
3.1.1. Eter .....	44
3.1.2. Petrol Eteri .....	44
3.1.3. Diklormetan .....	44
3.1.4. Kloroform .....	44
3.1.5. Etil Asetat .....	45
3.1.6. Mutlak Etanol .....	45
3.1.7. Tetrahidrofuran (THF) .....	45
3.1.8. Karbontetraklorür .....	45
3.1.9. Aseton .....	45
3.1.10. Toluen .....	45
3.1.11. Benzen .....	45
3.2. Kromatografik Ayırmalar .....	46
3.3. Spektrumlar .....	46
3.4. Deneyler .....	46
3.4.1. 1,4-dihidronaftalin 73 Sentezi .....	46
3.4.2. 7,7-Dikloro-3,4-benzobisiklo[4.1.0]-3-heptenin 34 Sentezi .....	47
3.4.3. Nafto[b]siklopropenin 2 Sentezi .....	48
3.4.4. 1,1-Dikloronafto[b]siklobütenin 74 Sentezi .....	48
3.4.5. Nafto[b]siklobütenonun 63 Sentezi .....	51
3.4.6. Nafto[b]siklobütenin 76 Sentezi .....	52
3.4.7. 1,5,7-Triazo-7-fenil-2,3-naftobisiklo[3.3.0]-2-en-6,8-dionun 81 Sentezi	53
3.4.8. 1,2-Nafto-3,3,4,4-tetrasiyano-1-siklopentenin 83 Sentezi .....	54
3.4.9. 2,3-Benzoflourenin 87 Sentezi .....	55
3.4.9.1. Benzendiazonyumkarboksilathidroklorür(BDAK-HCl)Tuzunun Sentezi	56
3.4.10. 2-Naftil, Fenilmetanın 88 Sentezi .....	56
3.4.11. 2-Naftilmetilasetatın 89 Sentezi .....	58

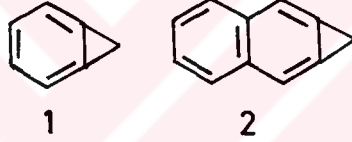
	<u>Sayfa</u>
3.4.12. 2-Naftilmetil, etileterin 90 Sentezi .....	58
3.4.13. 2-Naftilmetilenklorürün 91 Sentezi .....	59
3.4.14. 3-İyodo-2-naftilmetileniyodürün 94 Sentezi .....	60
3.4.15. 3-Bromo-2-naftilmetilenbromürün 96 Sentezi .....	60
3.4.16. 2-Metilnaftalinin 97 Sentezi .....	61
<b>4. SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>	<b>62</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>64</b>



## 1. GİRİŞ

Gerilimli organik moleküller, yaklaşık bir asırdan beri kimyacıların ilgisini çekmektedir. Bu bileşikler, yüksek gerilim enerjisi ve alışılmışın dışında fiziksel, spektral ve kimyasal özellikler göstermelerinden dolayı sentetik ve teorik bir önem arz etmektedirler.

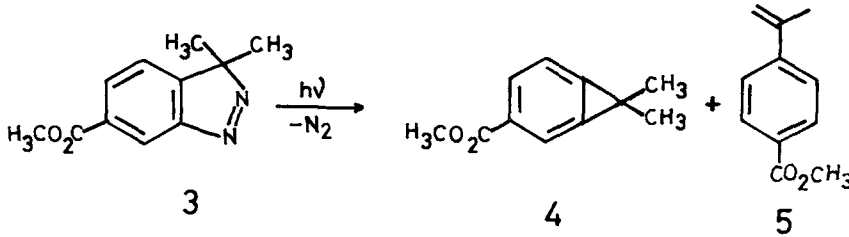
Gerilimli organik bileşikler arasında sikloproparenler de ilgi duyulan bir sınıfı teşkil etmektedir. Sikloproparenler, 1,2-pozisyonlarından bir karbon köprüsünün aromatik halkaya bağlı olduğu sistemlere verilen genel isimdir<sup>1</sup>. Benzosiklopropen<sup>2</sup> 1 ve nafto[b]siklopropen<sup>3</sup> 2 bu sınıfa giren gerilimli bileşiklerdir.



### 1.1. Sikloproparenlerin Sentezi

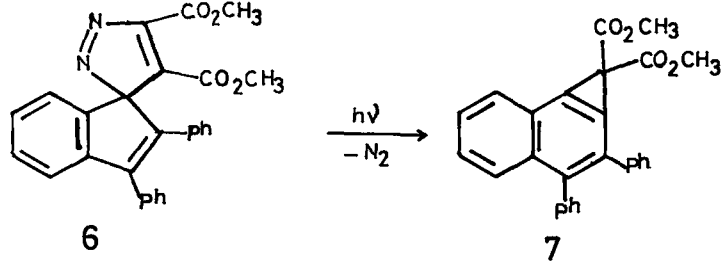
#### 1.1.1. Fotokimyasal Yöntem

İlk sikloproparen türevi 4 1964 yılında Anet<sup>4</sup> ve grubu tarafından sentezlenmiştir. 3H-indazolün 3 fotolizinden, molekülden azot eliminasyonu ile benzosiklopropen türevi 4 elde edilmiştir. Bu reaksiyonda ana ürün olarak stiren türevi 5 oluşmaktadır.



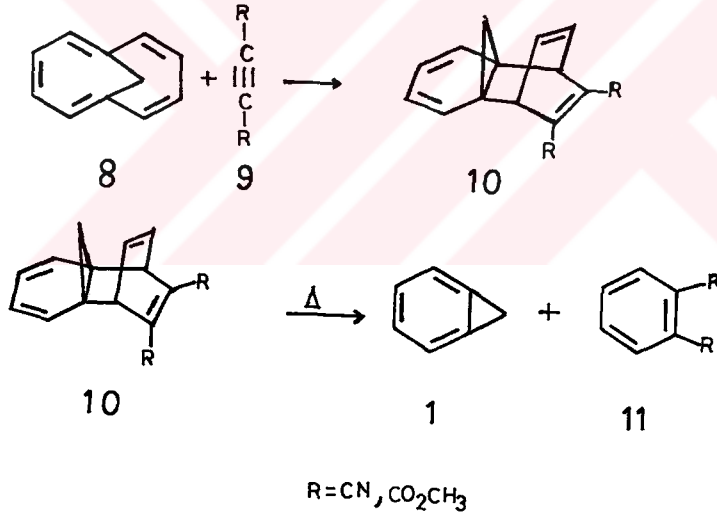
Bu yöntem, Class<sup>5</sup> tarafından geminal-disübstitüe sikloproparenlerin sentezinde başarıyla uygulanmıştır. İlk nafto[a]siklopropen türevi 7 Dürr ve Schrader<sup>6</sup> tarafından spiro-3H-pirazolün 6 fotoliziyle sentezlenmiştir.



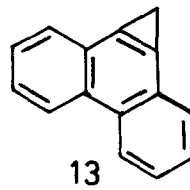
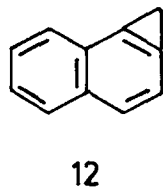


### 1.1.2. Retro-Diels-Alder Yöntem

Fotokimyasal olmayan bir yöntemle benzosiklopropen 1, ilk kez Vogel<sup>2</sup> ve grubu tarafından 1,6-methano[10]anulene 8 asetilen türevi 9'un katılmasıyla oluşan ürünün ısıyla parçalanması sonucu sentezlenmiştir.

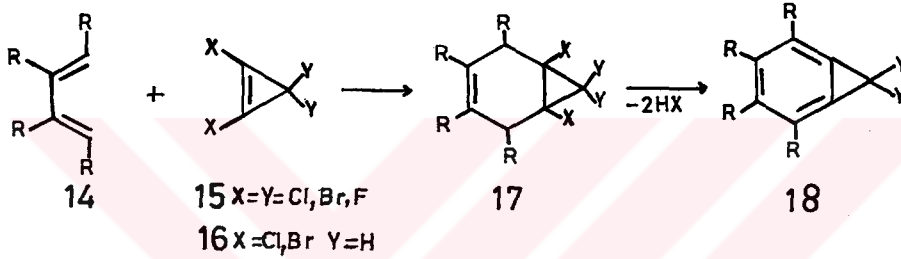


Bu yöntem ile nafto[a]siklopropen<sup>7</sup> 12 ve 1H-siklopropa[1]fenantren<sup>8</sup> 13 de sentezlenmiştir.

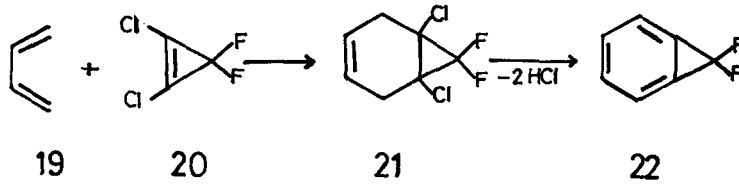


### 1.1.3. 1,6-Dihalobisiklo[4.1.0]heptenlerin Dehidrohalojenasyonu Yöntemi

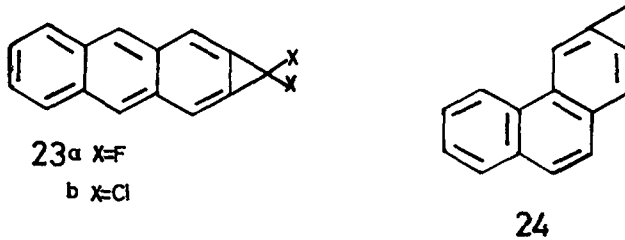
1,6-Dihalobisiklo[4.1.0] heptenlerin dehidrohalojenasyonu, 1-pozisyonunda sübtüentün bulunduğu sikloproparenlerin sentezinde kullanılan en önemli yöntem olup, 1-pozisyonundan sübtüentün olmadığı sikloproparenlerin sentezi için de kullanılmaktadır. Bu yöntemde, 1,3-bütadien 14 sistemine tetrahalosiklopropen 15 veya 1,2-dihalosiklopropen 16 katılmaktadır. Oluşan 1,6-dihalobisiklo [4.1.0] heptenlerden 17 HX eliminasyonu ile ilgili sikloproparenler 18 sentezlenmektedir.



Bu yöntem, Müller<sup>9</sup> ve grubu tarafından gem-dihalosikloproparenlerin sentezinde kullanılmış ve diflorosiklopropabenzeni 22 retro-Diels-Alder yönteminden çok daha iyi verimle sentezlemişlerdir.

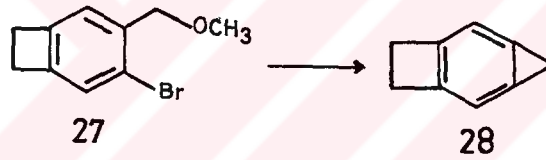
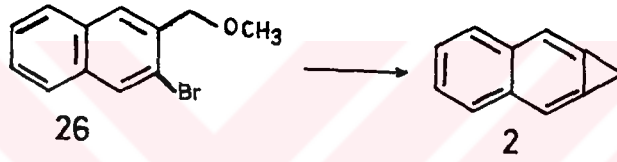
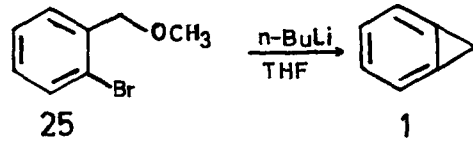


Aynı yöntemle siklopropa[b]antrasendiflor ve diklor türevleri 23a, b ve 7,7-dihalobisiklo[4.1.0]heptenlerin dehidrohalojenasyonu ile (Billups Yöntemi) sentezlenemeyen siklopropa[b]fenantren de 24 sentezlenmiştir<sup>9,10</sup>.



#### 1.1.4. Bromarilmetileterlerin *n*-BüLi ile Reaksiyonu Yöntemi

Radlick ve Crawford, benzosiklopropeni 1brombenzometileterin 25 *n*-bütililyumla reaksiyonundan %35 verimle elde etmişlerdir<sup>11</sup>. Aynı şekilde nafto[b]siklopropen 2 eser miktarda, siklopropa-3,4-benzosiklobüten 28 ise %5 verimle sentezlenmiştir<sup>12</sup>.

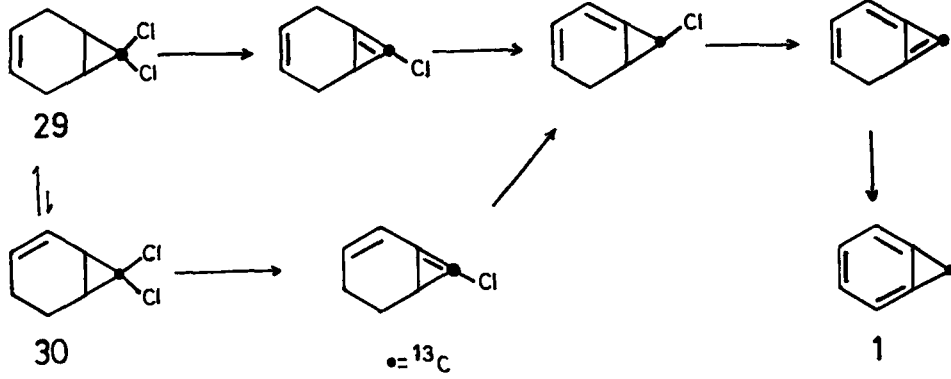


#### 1.1.5. 7,7-Dihalobisiklo[4.1.0]heptenlerin Dehidrohalojenasyon Yöntemi

1-Pozisyonunda süstitüent bulundurmayan sikloproparenlerin sentezinde kullanılan en iyi yöntemdir. Bu yöntem Billups<sup>13</sup> ve grubu tarafından geliştirilmiş olup, siklopropabenzen yapısının bulunduğu birçok gerilimli halka sistemine başarıyla uygulanmıştır.

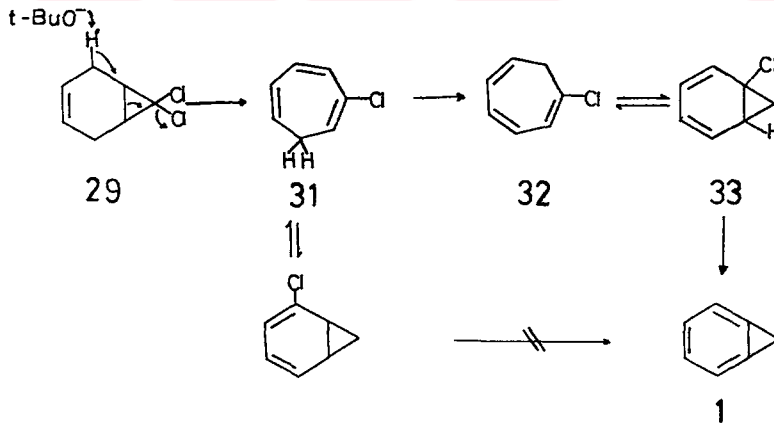
Billups reaksiyonunda, dehidrohalojenasyon ürünleri üzerinden 7,7-diklorobisiklo[4.1.0]-hept-3-en 29, benzosiklopropene 1 dönüştürülmektedir. Bu reaksiyon HCl eliminasyonu ile başlayıp bir bağ izomerizasyonu ve ardından ikinci bir eliminasyon-izomerizasyonla tamamlanmaktadır (Şema 1).

29 bileşiğinin benzosiklopropene 1 dönüşümü için bir mekanizmada Halton<sup>14</sup> tarafından önerilmiştir (Şema 2). Halton tarafından önerilen bu mekanizma da 29 bileşiği bir HCl eliminasyonu ile 31 e dönüşmektedir. 31 bileşiği [1,5]hidrojen kaymasıyla 32 ye dönüştükten sonra 33 norkaradien yapısına geçip bir HCl eliminasyonu ile benzosiklopropeni 1 oluşturmaktadır.



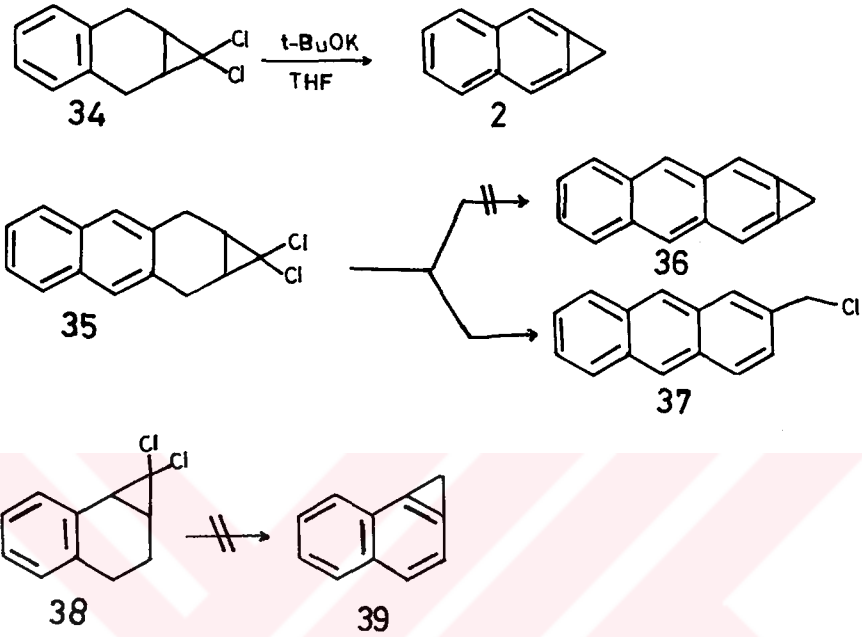
Şema 1.

Prestein ve Günther<sup>15</sup> 1,4-sikloheksadiene işaretli karben katarak 29 bileşiğini elde etmişlerdir. Daha sonra eliminasyon yaparak dönüşüm için Şema 1 deki mekanizmanın doğru olduğunu göstermişlerdir.

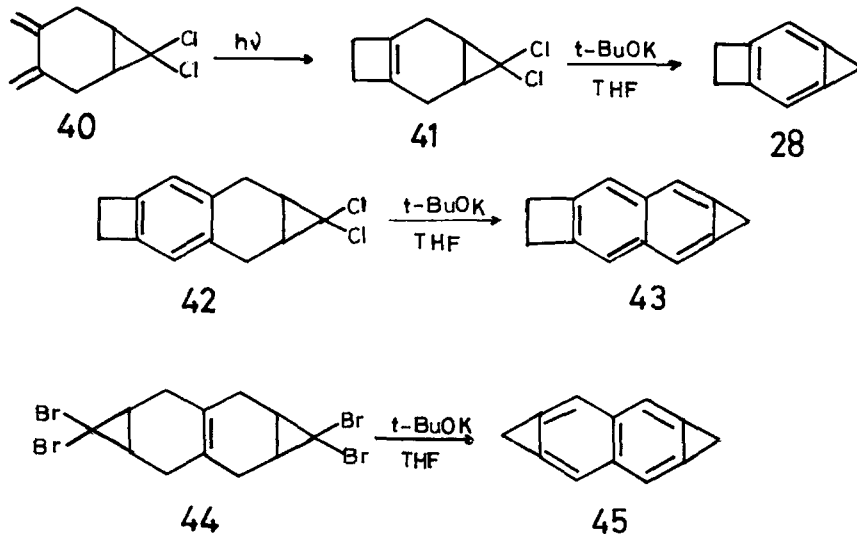


Şema 2

Billups yöntemiyle benzosiklopropenin 1 yanısıra nafto[b]siklopropen<sup>3</sup> 2 sentezlenmiş olup antrasen[b]siklopropen 36 ve nafto [a] siklopropen 39 sentezlenememiştir<sup>16</sup>.



Davalian ve Garratt aynı yöntemle, sikloproparenler serisinin en gerilimli üyesi siklopropa-3,4-benzosiklobüteni 28 ve naftalin türevini 43 %20-40 ve %50 verimle sentezlenmiştir<sup>17</sup>. Serinin gerilimli bir başka bileşiği olan bisiklopropa-naftalen 45 Vogel ve grubu tarafından sentezlenmiştir<sup>18</sup>.



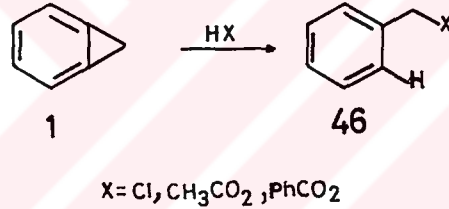
## 1.2. Sikloproparenlerin Reaksiyonları

Sikloproparenlerin kimyasal reaktiviteleri, halka sisteminin yüksek gerilim enerjisine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Gerilimin getirdiği reaktiviteden yararlanılarak yeni bileşiklerin sentezinde avantajlı bir şekilde kullanılmaktadır.

Sikloproparenlerin reaksiyonları dört grupta incelenebilir.

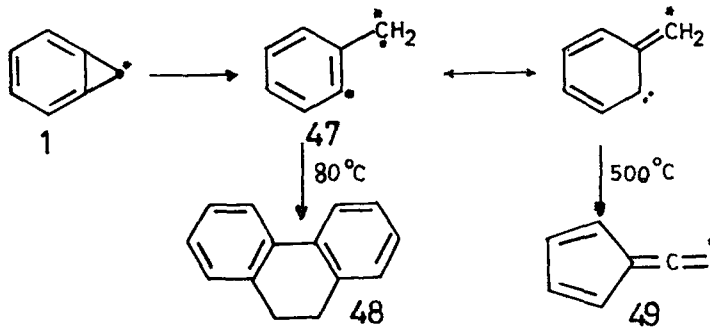
### 1.2.1. Elektrofillerle Reaksiyonu

Sikloproparenlerle elektrofillerin reaksiyonu, üç üyeli halkanın açılmasıyla sonuçlanır. Örneğin, benzosiklopropen 1 ve onun türevleri, asitler ve halojenlerle ana ürün olarak benzil türevlerini verirler<sup>1,19,20</sup>. Elektrofil köprüdeki  $\pi$ -bağına katılır ve oluşan siklopropil kasyonu elektrosiklik disrotatik olarak açılır. Oluşan benzil kation, ortamdaki nükleofil ile yakalanır.

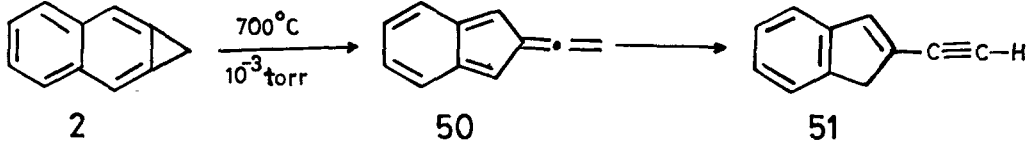


### 1.2.2. Termoliz ve Fotoliz Reaksiyonları

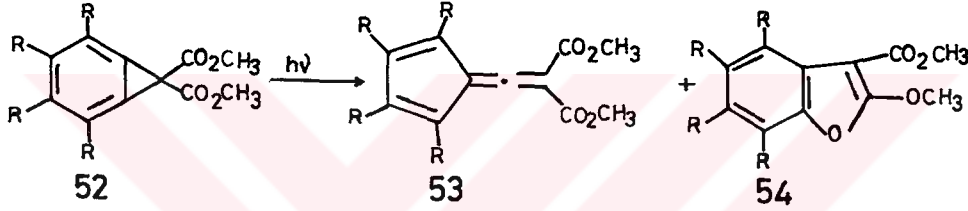
Benzosiklopropen 1 buhar fazında 80 °C de termoliz ile 9,10-dihydrofenantrene 48 dimerleşir<sup>14</sup>. Diradikal 47 ara ürün üzerinden yürüyen bu reaksiyon 1,3-bütadienle de yakalanmıştır<sup>21</sup>. 500 °C de piroliz şartlarında 49 allenini tek ürün olarak elde edilmiştir. İşaretlenmiş çalışmalar göstermiştir ki halka parçalanarak ara ürün üzerinde Wolf tipi düzenlenmeyle karben oluşturmakta ve halka daralmasıyla 49 allenini vermektedir.



Nafto[b]siklopropen 2 piroliz edildiğinde halka daralmasıyla 2-etinilinden 51 bileşiğinin oluştuğu gözlenmiştir<sup>22</sup>.

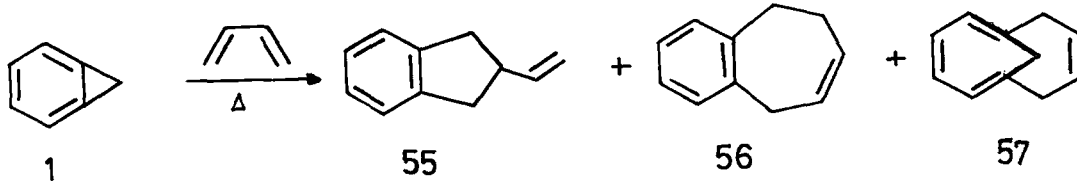


Sikloproparenlerin fotolizi diradikal ara ürünler oluşturmaktadır. 52 nin fotolizinden, halka daralma ürünü 53 ile benzofuran türevi 54 oluşmaktadır.

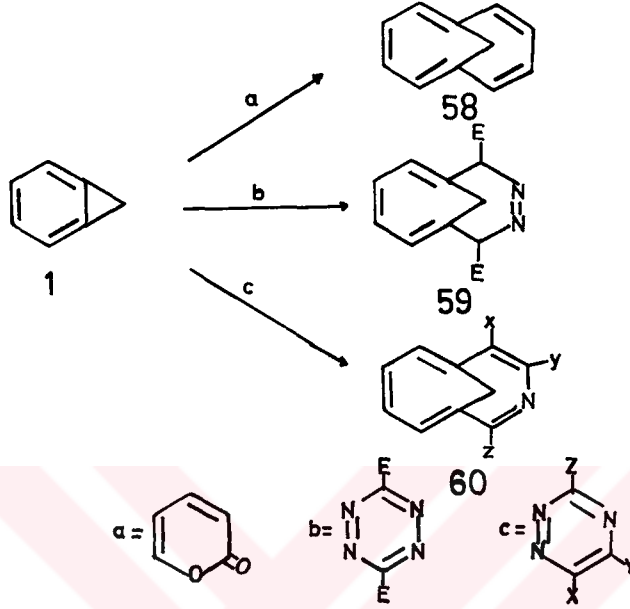


### 1.2.3. Siklokatalıma Reaksiyonları

Benzosiklopropen 1, sikloproparenler serisi içinde siklokatalıma reaksiyonları en çok incelenmiş moleküldür. Bu bileşiğin bütadien ile reaksiyonundan üç ayrı siklokatalıma ürünü oluşmaktadır<sup>21</sup>.

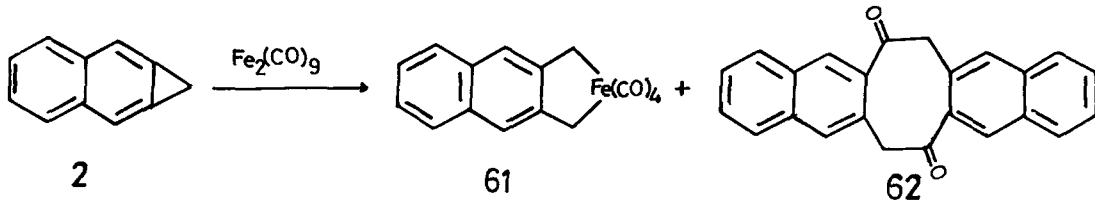


Ayrıca benzosiklopropen 1, α-pyron ile 1,6-metano[10]anulen<sup>21</sup> 58, 1,2,4-triazinlerle 3,8-metanoazo[10]anulen<sup>24</sup> 60 ve 1,2,4,5-tetrazin-3,6-dikarboksilat ile diazotetraen<sup>25</sup> 59 ürünlerini oluşturmaktadır.

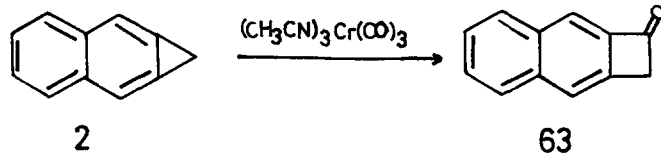


#### 1.2.4. Organometalik Reaktiflerle Reaksiyonu

Sikloproparenler, yüksek gerilim enerjilerinden dolayı bu enerjiden kurtulabilmek için, metal kompleksleriyle başka maddelere dönüşmektedirler. Sikloproparen serisinin organometalik reaktiflerle reaksiyonu bilinen en eski bileşik nafto[b]-siklopropendir 2. Bu bileşiğin  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  ile reaksiyonundan %27 verimle kararlı 61 bileşiği ve eser miktarda da 62 diketonu oluşmaktadır<sup>26</sup>.



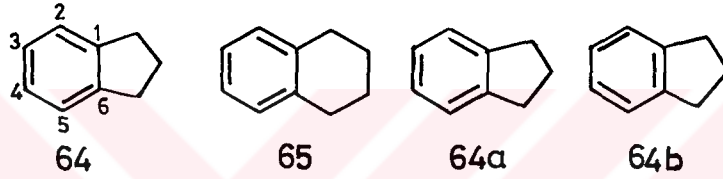
Nafto[b]siklopropenin 2 bilinen bir diğer reaksiyonu da tris(asetonitril)-trikarbonyl-krominyum ile kompleks ara ürün üzerinden %57 verimle nafto[b]siklobütene 63 dönüşümüdür<sup>27</sup>.





### 1.3. Sikloproparenlerde Bağ Lokalizasyonu, Gerilim Enerjisi ve Spektroskopi

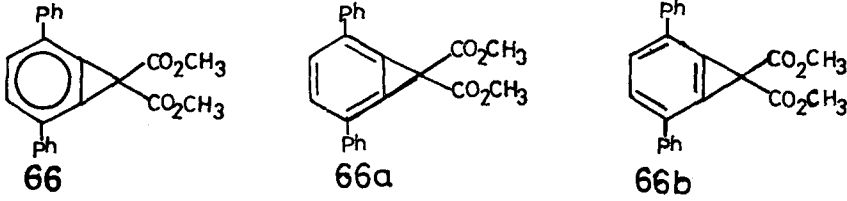
Aromatik sistemlerde bağ lokalizasyonu fikri ilk kez Mills ve Nixon tarafından 1930'da ortaya atılmıştır<sup>28</sup>. Mills ve Nixon indan 64 ve tetralinin 65 kimyasal reaktivitelerindeki farklılıkları incelediklerinde, benzene beş üyeli halkanın kondenze edilmesiyle bir gerilimin olacağını ve dolayısıyla benzendeki bağlarda bir eşdeğersizliğin meydana geleceğini ileri sürdüler. alışmalarında moleküldeki gerilimin en aza inebilmesi için yapının 64a'daki gibi olması gerektiğini tahmin



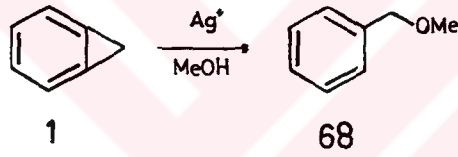
ettiler. Ancak Coulson ve Longuet-Higgins, indan 64 için yaptıkları teorik çalışmalarda Mills ve Nixon'un hipotezlerinin dayandığı temel verilerin şüphe verici olduğunu ve yapının 64b'deki gibi olması ihtimalinin daha büyük olduğunu göstermişlerdir<sup>29</sup>. Coulson ve Longuet-Higgins yaptıkları hesaplarda 1-6 bağının 3-4 bağından daha kısa ve  $C_2-C_1-C_6$  açısının  $C_1-C_2-C_3$  açısından daha geniş olduğunu bulmuşlardır. Dolayısıyla yapının 64a yerine 64b olması gerektiğini ileri sürmüşlerdir.

Bazı sikloproparenler için X-Ray kristalografik analiz sonuçları Tablo 1.1'de verilmiştir<sup>30</sup>. Bu değerlerden bağ uzunlukları ve bağ açılarında önemli sapmaların olduğu görülmektedir. Bu değerler, düzlem yapıda olan bileşikler için bağ lokalizasyonunun olduğunu göstermektedir. İncelenen moleküllerde üç tane kısa bağ vardır (b-a-b' bağları). Köprü bağı a, benzenin bağlarından ( $1,395 \text{ \AA}$ ) kısa, siklopropen çift bağından ( $1,296 \text{ \AA}$ ) uzun ve siklopropan tek bağlarından ( $1,510 \text{ \AA}$ ) kısadır<sup>31</sup>.

Cortensa-Oeser, Müller ve Drr, benzosiklopropen türevi 66'yı incelediklerinde, buldukları bağ uzunlukları değerlerinden 66a ve 66b Kekle yapılarından birisiyle tam uygunluk sağlayan bir bağ lokalizasyonu varlığını gösterememişlerdir<sup>32</sup>.



Sikloproprenlerin gerilim enerjisi onların kararlılıklarının bir ölçüsüdür. Benzo-siklopropren 1 için gerilim enerjisi  $\text{Ag}^+$  katalizli metanoliz reaksiyonu ile yaklaşık 68 Kcal/mol olarak bulunmuştur<sup>33</sup>.



**Tablo 1.1.** Sikloproprenlerin bağ uzunlukları ve bağ açıları.

Bileşik	a	b(b')	(cc')	d	e(e')	$\alpha$ ( $\alpha'$ )	$\beta$ ( $\beta'$ )	$\gamma$ ( $\gamma'$ )
 <b>66</b>	1.335	1.385 (1.389)	1.417 (1.421)	1.392	1.519 (1.520)	126.6 (126.3)	109.3 (109.6)	64.0 (64.0)
 <b>67</b>	1.350	1.390 (1.420)	1.40 (1.38)	1.39	1.47 (1.45)	128 (124)	108 (110)	62 (63)
 <b>22</b>	1.339	1.355	1.423	1.411	1.52	126.1	111.5	-
 <b>2</b>	1.368	1.337	1.437	1.439	1.504	124.9	114.7	62.9

Bu değer siklopropenin 52.6 Kcal/mol olan gerilim enerjisinden daha yüksek-  
tir<sup>34</sup>. Benzer bir metanoliz çalışmasıyla, nafto[b]siklopropen 2 için gerilim  
enerjisi 65-67 Kcal/mol, yanma enerjisi 67.8 Kcal/mol bulunmuştur<sup>33</sup>.  
Bisiklopropanaftalen 45 için yakmayla gerilim enerjisi 166 Kcal/mol  
bulunmuştur<sup>35</sup>. 45 bileşiğinin gerilim enerjisinin, nafto[b]siklopropeninkinin 2 iki  
katından fazla olması bu bileşiğin iki tane siklopropen halkasından ileri  
gelmektedir. Bisiklopropanaftalenin 45 gerilim enerjisi büyük olmasına rağmen  
sikloproparenler serisinin en gerilimli üyesinin <sup>13</sup>C-NMR verilerinden siklo-  
propa-3,4-benzosiklobten 28 olduğu tahmin edilmektedir.

Gerilimli benzosikloalkenlerin <sup>13</sup>C-NMR spektrumları yakın zamanlara kadar  
halka gerginliği yönünden tartışılmıştır. Tablo 1.2'de bazı gerilimli sistemlerin  
<sup>13</sup>C-kimyasal kayma değerleri verilmiştir<sup>30</sup>. Bu veriler gerilimin kimyasal kayma  
zerine bir etkisinin olabileceğini ve özellikle artan gerilimle, gerilimden etkilenen  
aromatik karbonların daha yukarı alanda rezonans olduğunu göstermektedir.  
Gerilimsiz olarak kabul edilebilen o-ksilen için 2-5 karbonlarındaki 129.8 ppm  
olan kimyasal kayma değeri siklopropa-3,4-benzosiklobten 28 için artan  
gerilimden dolayı 110 ppm'e kadar kaymaktadır. Sikloproparenlerin 1-6-pozis-  
yonlarındaki karbonlar perdelenirken, benzosiklobten 70 ve indanda 64 bu  
karbonlar o-ksilene göre daha aşağı alanda rezonans olmaktadır.

Bu da bileşiklerde artan gerilimin bu pozisyonlardaki karbonların rezonansını  
perdelememe bölgesine kaydırđıđı fikrini vermektedir. Sikloproparenlerdeki 1-6  
karbonlarının perdelenmesi, muhtemelen perdelenme meydana getirdiği bilinen  
siklopropil halka sisteminin özel yapısından kaynaklanır. 3 ve 4 nolu aromatik  
karbonların o-ksilenden benzosiklopropene 1 giderken çok az bir farkın  
olduğunu, dolayısıyla bu pozisyonlarda gerilmeye fazla hassas olmadığını  
göstermektedir.

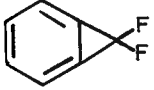
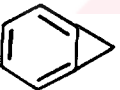
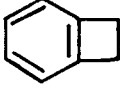

Siklopropa-3,4-benzosiklobten 28 bileşiğindeki 2 ve 5 nolu karbonların  
beklenildiği gibi daha yukarı alana kayması bu bileşiğin sikloproparenler  
serisinin en gerilimli yesi olduğunu göstermektedir. Nafto[b]sikloproparenlerin 2  
ve 5 nolu aromatik karbonlarının kimyasal kaymaları ise dar bir aralığa  
düşmektedir. Bu da <sup>13</sup>C-NMR değerlerine göre bileşiklerin gerilim yönünden  
sıralanmasının iyi bir metod olmadığını göstermektedir.

Tablo 1.2. Bazı benzosikloalkenlerin  $^{13}\text{C}$ -NMR değeri

Bileşik	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$
	18.4	125.4	114.7	128.8	128.8	114.7	125.4
	19.9	119.6	135.9	148.0	121.0	112.4	126.0
69							
	19.2	122.8	110.0	145.5	145.5	110.0	122.8
28							
	18.6	123.4	112.3	136.7	136.7	112.3	123.4
2							
	19.3	122.1	112.7	136.2	136.2	112.7	122.1
43							
	19.9	122.8	113.5	140.1	140.1	113.5	122.8
45							
	29.4	145.6	122.1	126.6	126.6	122.1	145.6
70							
	33.8	144.0	124.4	126.2	126.2	124.4	144.0
64							
	19.4	136.3	129.8	126.0	126.0	129.8	136.3
71							

Sikloproparenlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında normal kimyasal kaymalar gözlenmektedir. Metilenik protonlar karakteristik olarak 3-3.6 ppm'de singlet olarak rezanans olmaktadır<sup>30</sup>. Benzosiklopropenin 1 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aromatik ve metilenik protonlar 7.12 ve 3.11 ppm'de singlet vermektedir. Cooper ve Manat bu bileşiğin 100 ve 200 MHz lik  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarını incelediklerinde, aromatik protonların 7.15-7.19 ppm de AA'BB' sistemi verdiğini göstermişlerdir<sup>36</sup>. Benzosikloproparenlerin en ilginç yönü ise, bu bileşiklerde  $J_{2-4}$ (meta) etkileşmesinin  $J_{2-5}$ (para) etkileşmesinden daha küçük olduğunun gözlenmesidir<sup>14</sup>. Halbuki normal aromatik bileşiklerde  $J$ (meta) etkileşmesi  $J$ (para) etkileşmesinden büyüktür. Tablo 1.3'de bazı aromatik bileşiklerin orto, para ve meta etkileşmeleri gösterilmiştir.

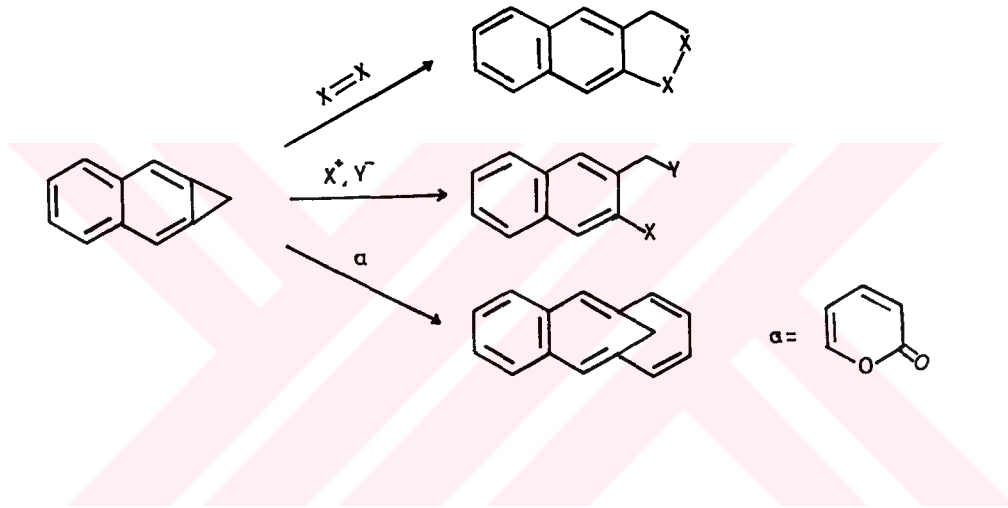
**Tablo 1.3.** Bazı aromatik bileşiklerin orto, meta ve para etkileşmeleri.

Bileşik	$J_{2-3}$	$J_{2-4}$	$J_{2-5}$	$J_{3-4}$
	6.83	0.32	1.89	7.43
	6.04	6.33	1.88	7.63
	7.36	1.00	1.03	7.79
	7.56 (orto)	1.38 (meta)	0.68 (para)	-

Sikloproparenlerin IR-spektrumları karakteristik olarak bir aromatik *çift bağ* gerilme titreşimi ve üç üyeli halka titreşiminden dolayı  $1670\text{ cm}^{-1}$  de bant verir. Örneğin benzosiklopropen  $1660\text{ cm}^{-1}$  ve nafto[b]siklopropen  $1673\text{ cm}^{-1}$  de bant verir. Bu moleküllerin IR-spektrumları simetriden dolayı basittir.

#### 1.4. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, nafto[b]siklopropenin 2 bazı dienofillerle (PTAD, TCE v.s) siklokatılma ürünlerinin sentezi ve elektrofilik karakter taşıyan (asitler, halojenler v.s) bileşiklerle reaksiyonundan çeşitli naftalin türevlerinin sentezi amaçlandı. Çalışmada, ayrıca  $\alpha$ -pyron ile reaksiyonundan oluşması beklenen benzo-[10]anulenin sentezi de amaçlandı.



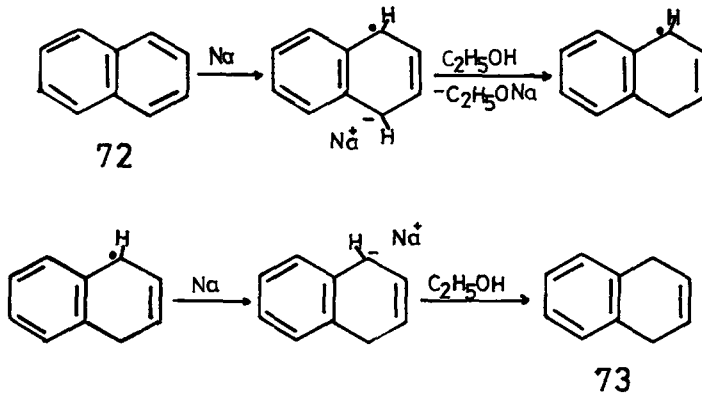
## 2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

### 2.1. Nafto[b]siklopropenin 2 Sentezi

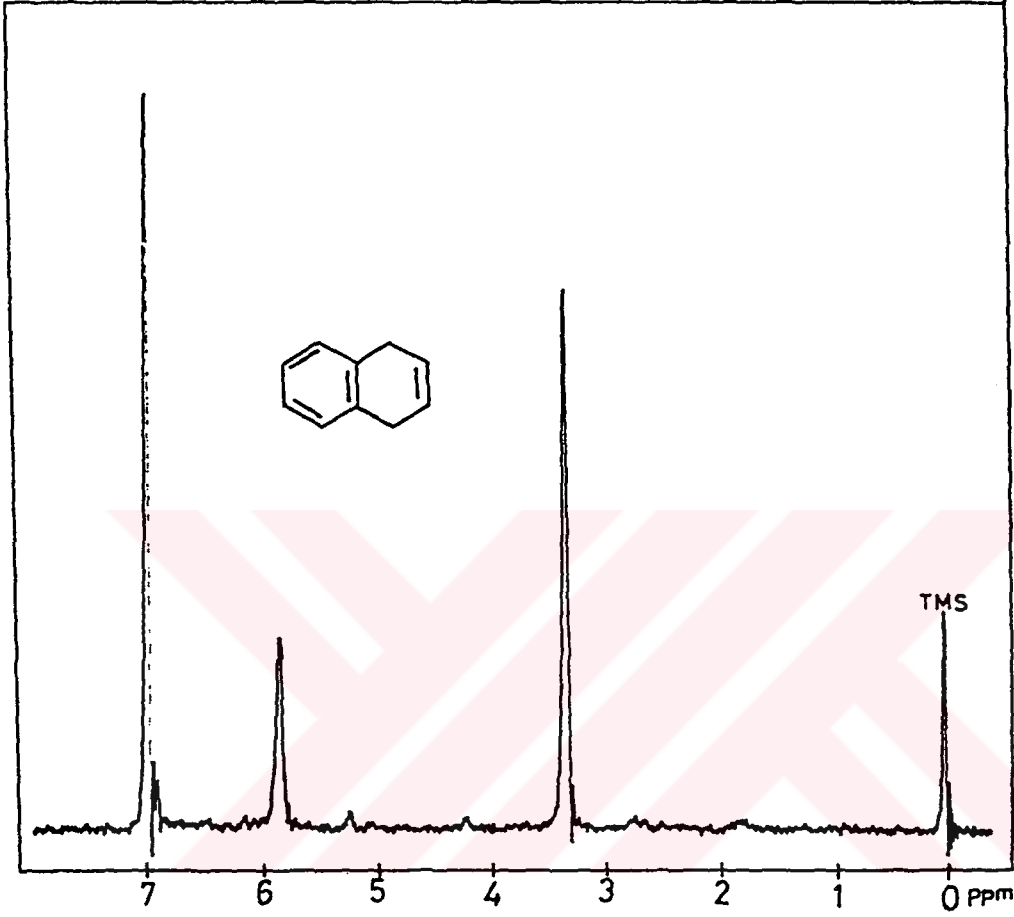
Nafto[b]siklopropen 2, Billups yöntemi olarak bilinen 7,7-dikloro-3,4-benzobisiklo[4.1.0]-3-hepten'in 34 t-BuOK ile dehidrohalojenasyonundan sentezlendi<sup>3</sup>. Bunun için önce naftalin, Birch indirgenmesi yapılarak, 1,4-dihidronaftaline 73 indirgenildi. Daha sonra 1,4-dihidronaftaline diklorkarben katılmasıyla 7,7-dikloro-3,4-benzobisiklo[4.1.0]-3-hepten 34 sentezlendi.

#### 2.1.1. 1,4-Dihidronaftalinin Sentezi<sup>37</sup>

Etanolden kristallendirilen naftalin ve buna eşdeğer Na'un dört katı alınarak 140-150 °C ye kadar ısıtıldı. İyi bir emülsiyon oluşuncaya kadar bu sıcaklıkta 2 saat karıştırıldı. Karıştırmaya devam edilerek sıcaklık 60 °C ye düşürülüp ortama çözücü olarak kuru benzen verildi ve sıcaklık 90-100 °C ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta karışıma mutlak etanol damla damla ilave edildi. Reaksiyon sonucu 1,4-dihidronaftalinin yanı sıra reaksiyona girmemiş naftalinin de olduğu <sup>1</sup>H-NMR spektrumundan anlaşıldı (Şekil 2.1).



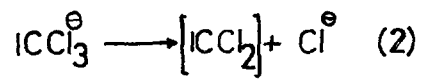
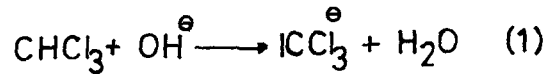
1,4-Dihidronaftalinin 72 60 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda  $\delta = 6.95$  ppm civarında gözlenen singlet 4 aromatik protonu,  $\delta = 5.86$  ppm deki geniş singlet 2 çift bağ protonunu  $\delta = 3.34$  ppm deki singlet ise 4 tane metilenik protonu göstermektedir.



Şekil 2.1. Dihidronaftalinin 72 60 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ( $\text{CCl}_4$ , TMS).

### 2.1.2. 7,7-Dikloro-3,4-benzobisiklo[4.1.0]-hepta-3-enin 34 Sentezi

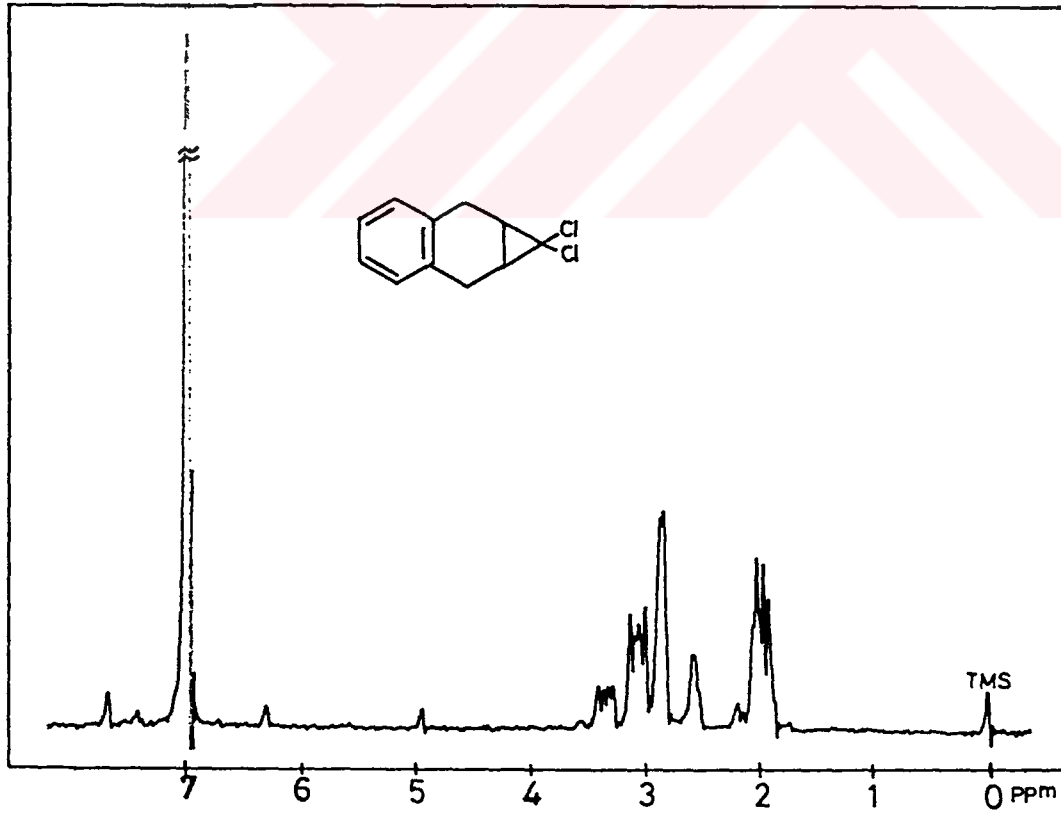
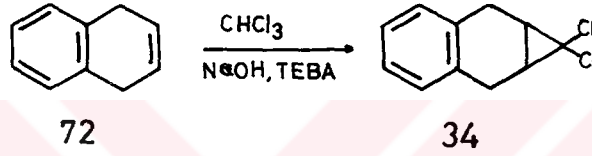
Sulu ortamda karben eldesi 20 yıla yakın mazisi olan bir reaksiyondur<sup>38</sup>. Karben oluşumu bilindiği gibi iki basamaktır.





Oluşan  $\text{CCl}_3^-$  anyonu (1) benziltriethylamonyum katyonu ile yakalanıp organik faza geçmektedir(2). Organik fazdaki diklorokarben hemen çift bağı katılmaktadır.

1,4-Dihidronaftalin 72, benziltriethylamonyumklorür (TEBA) katalizörlüğünde %50 lik NaOH ve kloroformdan 40 °C de oluşturulan karbenle reaksiyona sokuldu. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Work-up işleminden sonra reaksiyona girmeyen 1,4-dihidronaftalin 72 ile karbenkatılma ürünü 34 destilasyonla birbirinden ayrıldı.

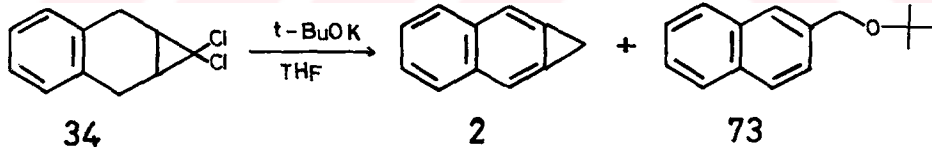


**Şekil 2.2.** 7,7-Dikloro-3,4-benzobisiklo[4.1.0]-3-hepten'in 34 60 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ( $\text{CCl}_4$ , TMS).

1,4-Dihidronaftaline diklorkarben katılma ürününün 34 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda,  $\delta = 7.00$  ppm de benzen halkasındaki aromatik protonlar singlet olarak rezonans olmaktadır. Metilenik protonlar farklı manyetik alanları gördüklerinden dolayı  $\delta = 2.47-3.53$  ppm arasında AB sistemi vermektedirler. Siklopropan halkasıyla aynı yönde olan protonlar aşağı alanda, siklopropan halkasıyla ters yönde olan protonlar yukarı alanda rezonans olmaktadır. Trans etkileşmenin cis etkileşmeden fazla olması nedeniyle, trans pozisyonunda olan protonlar, (aşağı alanda rezonans olanlar) diğerlerine göre çok yarılmışlardır. Siklopropan protonlarıyla cis etkileşen AB sistem çizgileri (yukarı alanda rezonans olanlar) etkileşme sabitinin küçük olması nedeniyle yarılmamışlar ancak kalınlaşmışlardır.  $\delta = 2.13-1.87$  ppm de görülen multipler siklopropan protonlarına aittir.

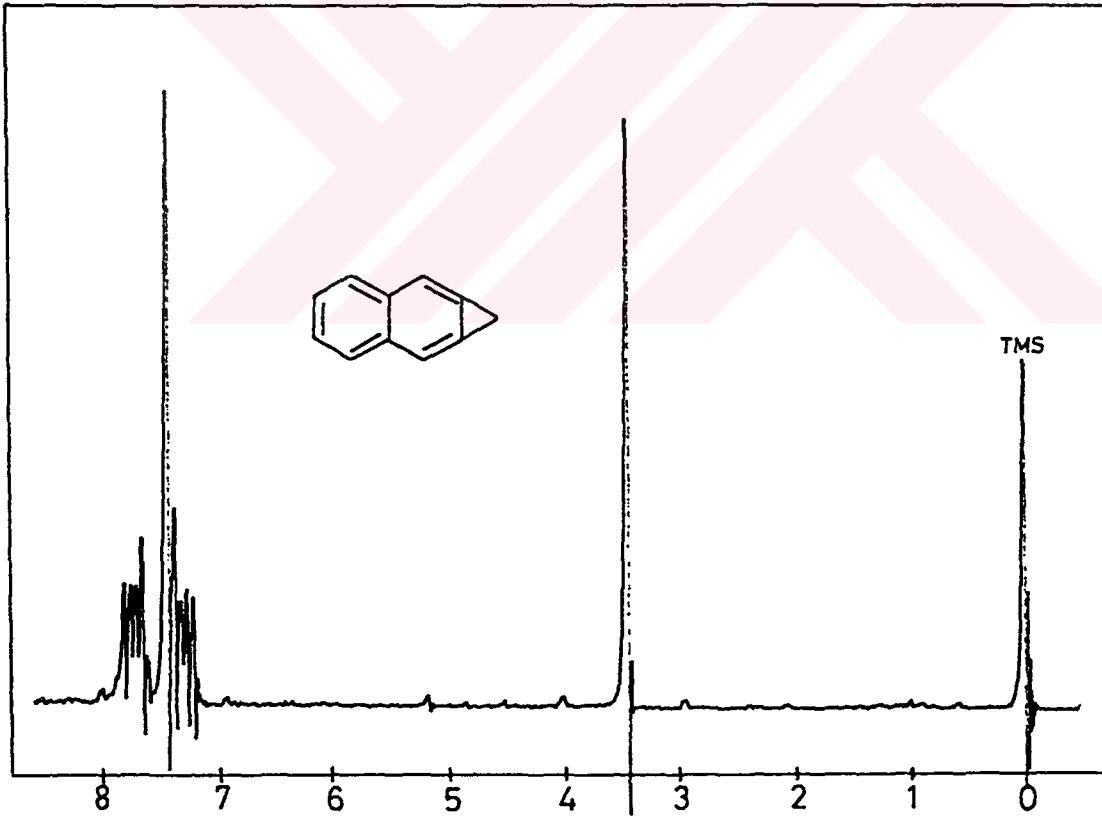
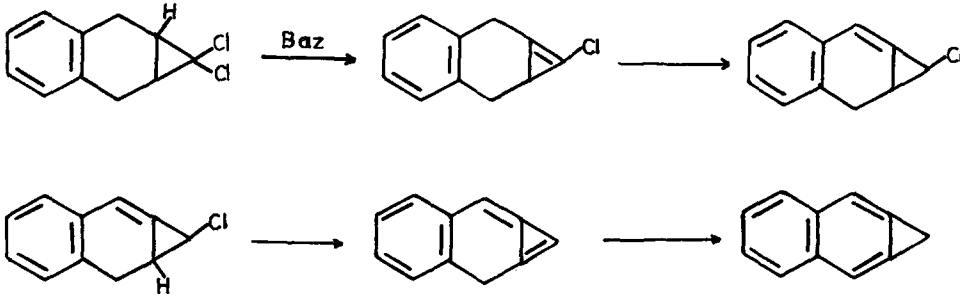
### 2.1.3. Nafto[b]siklopropenin 2 Sentezi<sup>3</sup>

7,7-Dikloro-3,4-benzobisiklo[4.1.0]-3-hepten 34 THF'de potasyum tersiyerbütoksit'in 8 kat fazlasıyla etkileştirilerek dehidroklorizasyonla nafto[b]siklopropen 2 ve diğer ürünler elde edildi. Karışım silikajel kolonda petrol eteriyle elüe edilerek %35 verimle nafto[b]siklopropen 2 elde edildi.



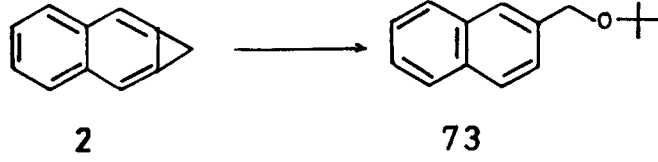
Baz konsantrasyonu düşük alındığında elde edilen nafto[b]siklopropenin 2 verimi de düşmektedir. Nafto[b]siklopropenin 2 sentezi için en iyi baz konsantrasyonu 1 : 8 olarak bulunmuştur<sup>39</sup>.

Bu reaksiyonda baz, 7,7-dikloro-3,4-benzobisiklo[4.1.0]-3-heptenin 34 köprü protonlarından birini koparıp, siklopropan halkasındaki klorlardan birini elimine ederek bir çift bağ oluşturur. Oldukça gerilimli bu çift bağ bazik ortamda kolaylıkla izomerize olarak sikloheksen sistemine geçer. Aynı şekilde siklopropanın ikinci protonu da bazla koparılarak bir klor elimine olur. Oluşan siklopropen, baz varlığında izomerize olarak nafto[b]siklopropeni 2 oluşturmaktadır. Bölüm 1.1.5 de anlatıldığı gibi Prestern ve Günther<sup>15</sup> mekanizmayı aydınlatmışlardır.



**Şekil 2.3.** Nafto[b]siklopropenin 2 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu( $\text{CCl}_4$ , TMS).

Bu reaksiyonda oluşan  $\beta$ -naftil-tertiyerbütöleler 73 ise, nafto[b]siklopropenin 2 ortamdaki baz ile olan katılma ürünüdür.



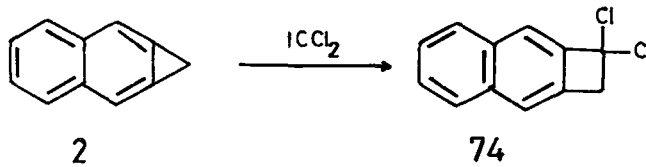
Nafto[b]siklopropenin 2 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda siklopropen metilenik protonları  $\delta = 3.40$  ppm de singlet verirken aromatik protonlar  $\delta = 7.27-7.83$  ppm arasında rezonans olmaktadır. Siklopropen halkasının kondenze olduğu aromatik halkanın 2 protonu  $\delta = 7.40$  ppm de singlet verirken diğer 4 aromatik proton ise AA'BB' sistemi vermektedir.

## 2.2. Nafto[b]siklopropenin 2 Katılma Reaksiyonları

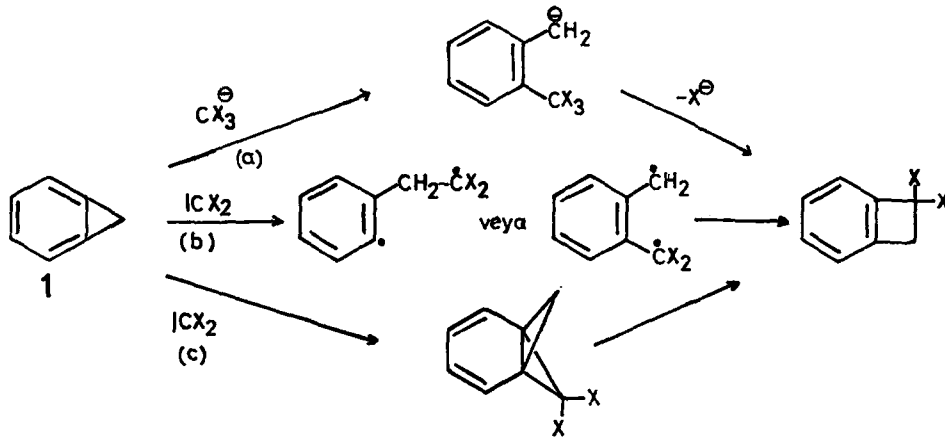
### 2.2.1. Nafto[b]siklopropenin 2 Diklorkarben ile Reaksiyonu

Benzosiklopropene 1, faz transfer katalizi ile dihalokarbenlerin katılması Kagabu ve Saito tarafından gerçekleştirilmiştir<sup>40a</sup>. Reaksiyon ürünü olarak 1,1-dihalobenzosiklobüten elde edilmiş olup bu ürünün oluşması için üç ayrı mekanizma önerilmiştir (Şema 3). Bu mekanizmalardan ilkinde, trihalometilanyonu tarafından siklopropen  $\sigma$ -bağı heterolitik parçalanarak benzil anyonu oluşmaktadır (Şema 3, a yolu). İkincisi, dihalokarbenin siklopropen s-bağını homolitik olarak parçalamasıyla diradikal oluşturup, siklizasyon gerçekleşir (Şema 3, b yolu). Üçüncüsü siklopropen  $\pi$ -bağına dihalokarbenin katılması ve sonra da  $[\sigma_{2s} + \sigma_{2a}]$  siklodönüşüm prosesi ile ürünün oluştuğu (Şema 3, c yolu) ileri sürülmüştür. Benzer şekilde bisiklopropanaftalene 45 diklorkarbenin katılması Halton ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir<sup>40b</sup>.

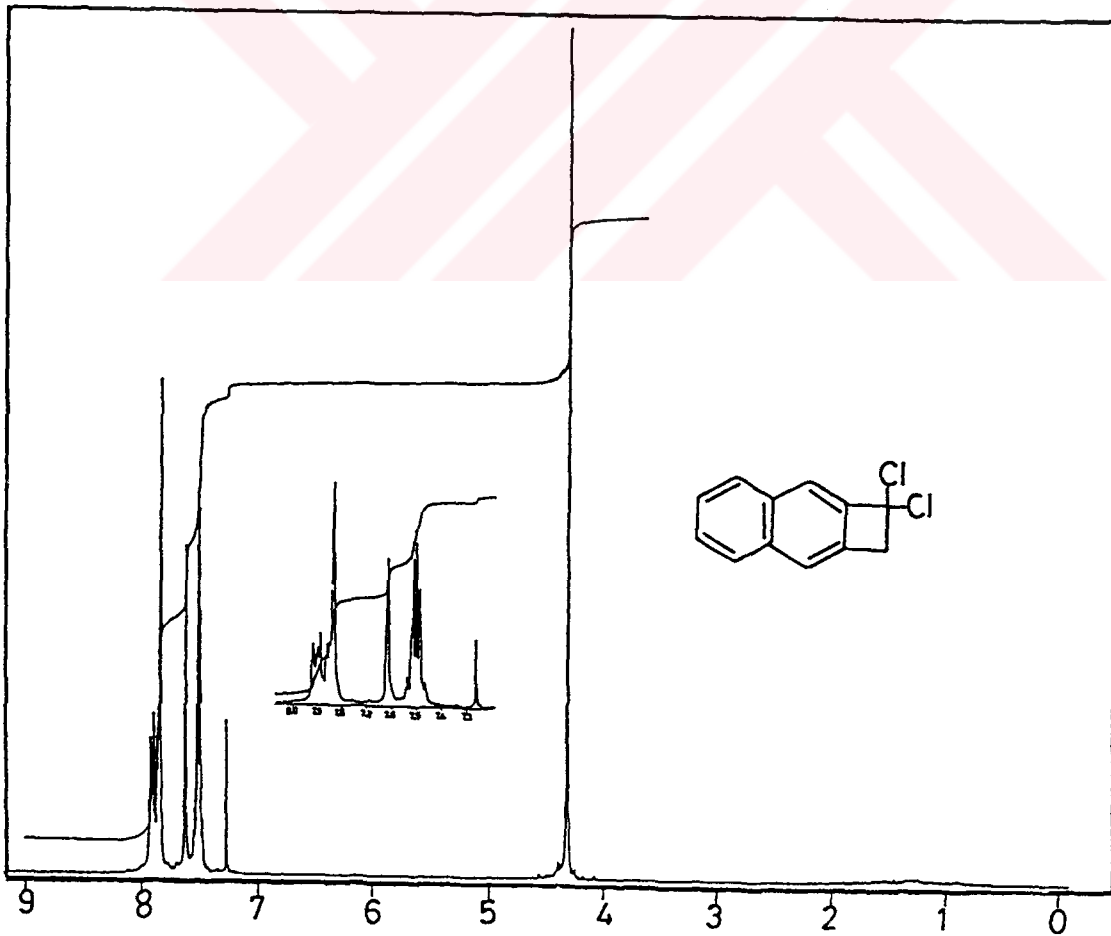
Diklorkarben ile nafto[b]siklopropenin 2 reaksiyonundan 1,1-dikloronafto[b]siklobüten 74 iyi bir verimle elde edildi. Karben oluşturmak için benziltriethylamoniyumklorür (faz transfer katalizörü),  $\text{CHCl}_3$  ve %50 lik NaOH kullanıldı. Nafto[b]siklopropen  $\text{CHCl}_3$  de çözüldü. Faz transfer katalizörü konduktan sonra refluks edilirken %50'lik NaOH damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra 24 saat refluks edildi. Work-up işleminden sonra ürün silikajel kolondan petrol eteriyle süzülerek ayrıldı.

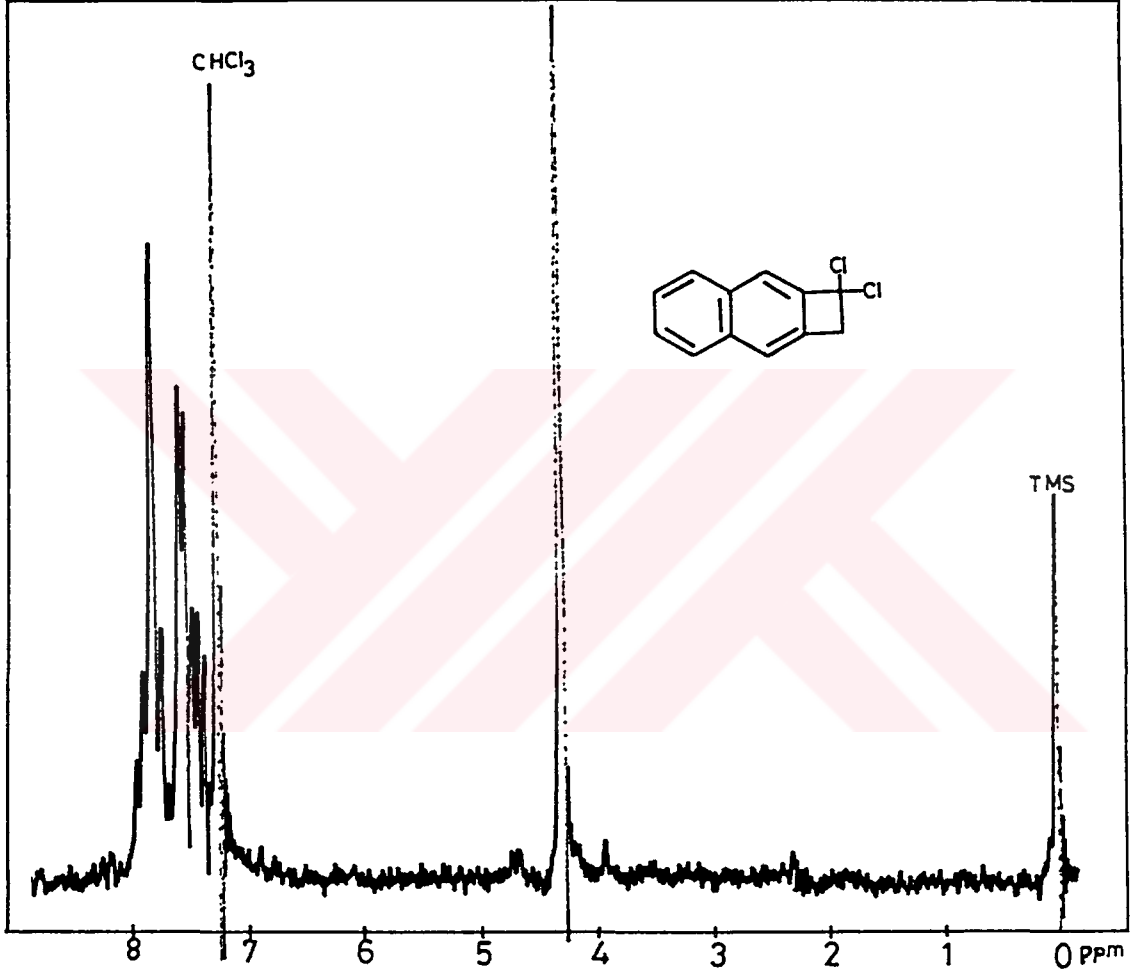


1,1-Dikloronafto[b]siklobütenin 74 300 ve 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 2.4 ve 2.5'de,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu Şekil 2.6 da görülmektedir.



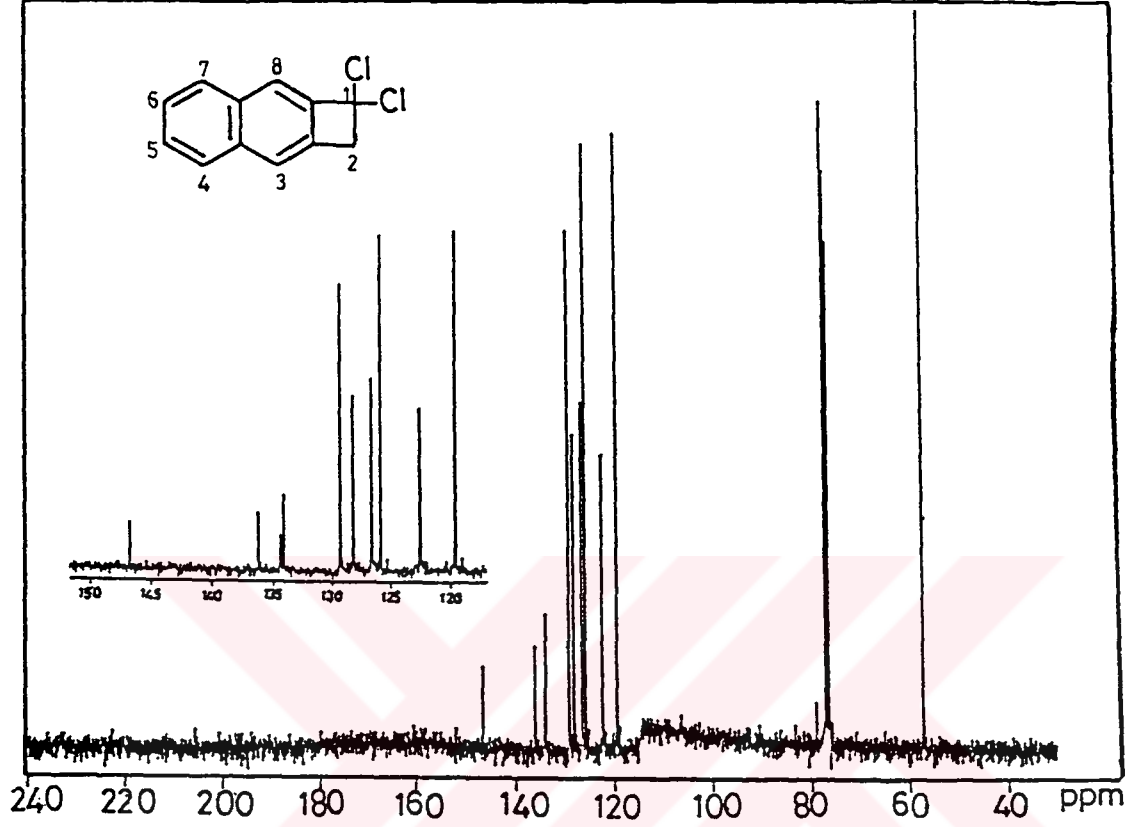
Şema 3

Şekil 2.4. Diklorokarbon katılma ürününün 76, 300 MHz  $^1H$ -NMR spektrumu



**Şekil 2.5.** Diklorokarben katılma ürününün 74, 60 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ , TMS).

74 bileşiminin 300 MHz ve 60 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarında  $\delta = 4.31$  ppm de metilenik protonlar singlet vermektedir.  $\delta = 7.26-7.92$  ppm arasındaki multipler ise 6 aromatik protona aittir. 300 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektrometresinin ayırma gücü daha fazla olduğundan siklobüten halkasının kondenze olduğu halka protonlarından birinin verdiği singlet çok iyi bir şekilde  $\delta = 7.61$  ppm de görülmektedir.

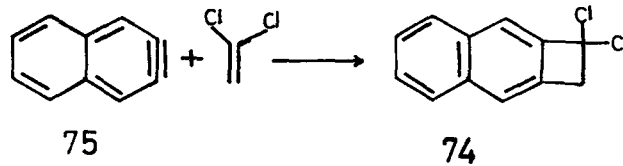


Şekil 2.6. Diklorkarben katılma ürününün 74, 75 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR *decoupled* spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).

74 bileşiğinin oniki tane karbonu olup, moleküldeki asimetriden dolayı  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda beklenildiği gibi oniki adet pik bulunmaktadır. Bunlardan 57.21 ppm deki pik metilenik  $\text{C}_2$  karbonuna, 79.10 ppm deki klorların bağlı olduğu  $\text{C}_1$  karbonuna, 119.57, 122.44, 125.84, 126.63, 128.22, 129.30 ppm deki pikler olefinik  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_7$  ve  $\text{C}_8$  karbonlarına ve 134.09, 134.38, 136.22 ve 146.73 ppm dekilerde hem olefinik hem kuvaterner dört karbona aittir.

Bu verilerden bileşiğin 74 yapısında olduğu anlaşılmaktadır.

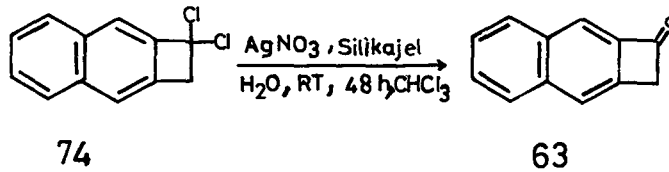
Diklorkarben katılma ürünü 1,1-dikloronafto[b]siklobüteni 74, Mc Omie ve grubu tarafından naftin 75 ile dikloretilenin reaksiyonundan elde etmişlerdir<sup>41</sup>.



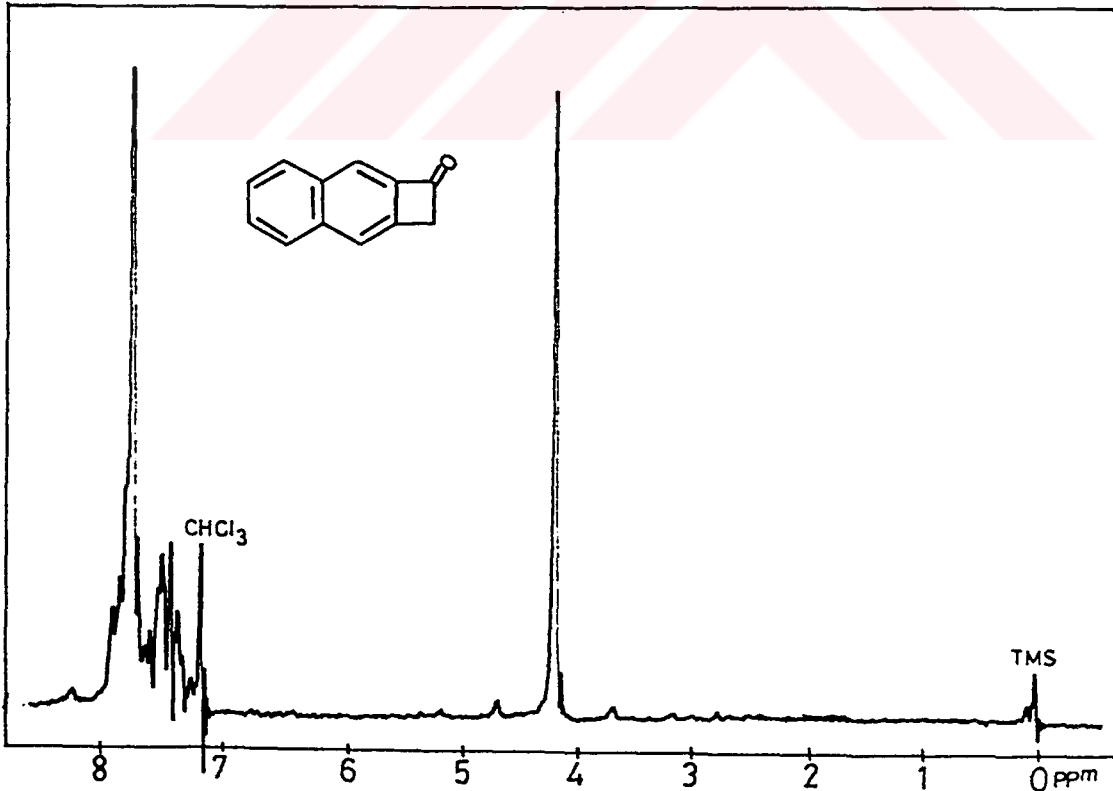


### 2.2.1.1. Diklorokarben Katılma Ürününün 74 Hidrolizi

Diklorokarben katılma ürünü 74,  $\text{CHCl}_3$  de çözümlenip ortama silikajel, su ve  $\text{AgNO}_3$  ilave edildikten sonra oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Hidroliz ürünü  $\text{CCl}_4$  den kristallendirildi. Ürünün 63 yapısında olduğu  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ve kütle spektrumu ile doğrulandı<sup>41</sup>.



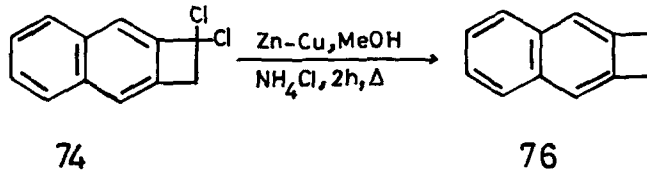
Hidroliz ürünü, nafto[b]siklobütenon'un 63, 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 2.7'de görülmektedir. Spektrumdaki  $\delta = 4.19$  ppm deki singlet 2 metilenik protona ve  $\delta = 7.97\text{-}7.43$  ppm deki multipler 6 aromatik protona aittir.



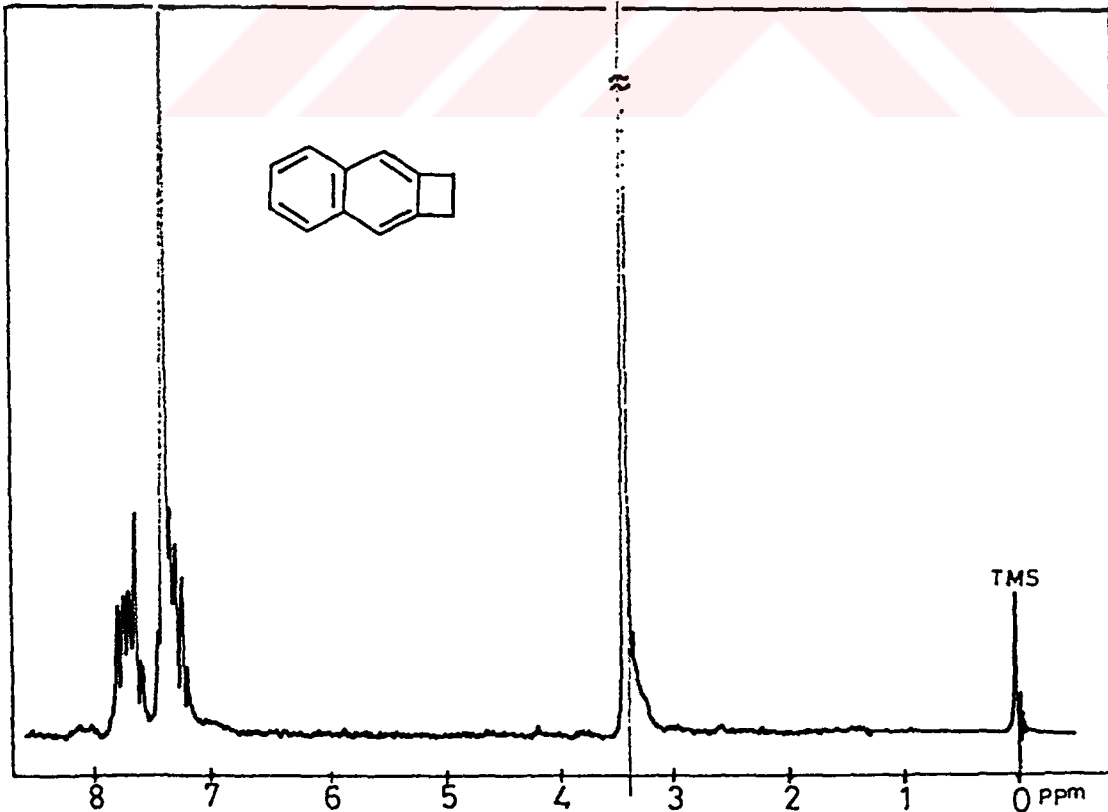
Şekil 2.7. Hidroliz ürününün 63, 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ , TMS).

### 2.2.1.2. Diklorokarben Katılma Ürününün 74 İndirgenmesi

Diklorokarben katılma ürünü 74, Zn(Cu) ile MeOH'lü ortamda indirgenmiştir<sup>42</sup>. Spektroskopik yöntemle 76 ürününün oluştuğu anlaşıldı<sup>41</sup>. İndirgenme ürünü petrol eterinden kristallendirildi.

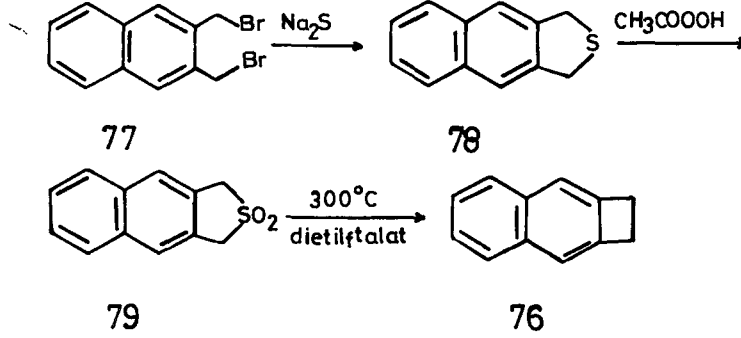


İndirgenme ürünü nafto[b]siklobütenin 76, 60 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 2.8'de görülmektedir. Spektrumda  $\delta = 3.34$  ppm deki singlet 4 metilenik protona aittir.  $\delta = 7.20-7.93$  ppm arasında 4 aromatik proton AA'BB' sistemi verirken, siklobüten halkasına kondense aromatik halkanın 2 protonu da  $\delta = 7.47$  ppm de singlet vermektedir.



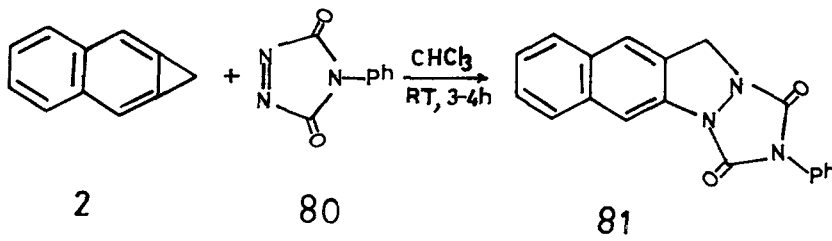
Şekil 2.8. İndirgenme ürününün 76, 60 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu(CCl<sub>4</sub>, TMS).

Nafto[b]siklobütenin 76, ilk olarak sentezi Cava ve grubu tarafından yapılmıştır<sup>43</sup>. 2,3-di(bromometil)-naftalinin 77 sulu alkolde  $\text{Na}_2\text{S}$  ile reaksiyonundan 78 bileşiğini sentezleyip perasitle oksitledikten sonra, pirolizle nafto[b]siklobütene %60 verimle elde etmişlerdir.

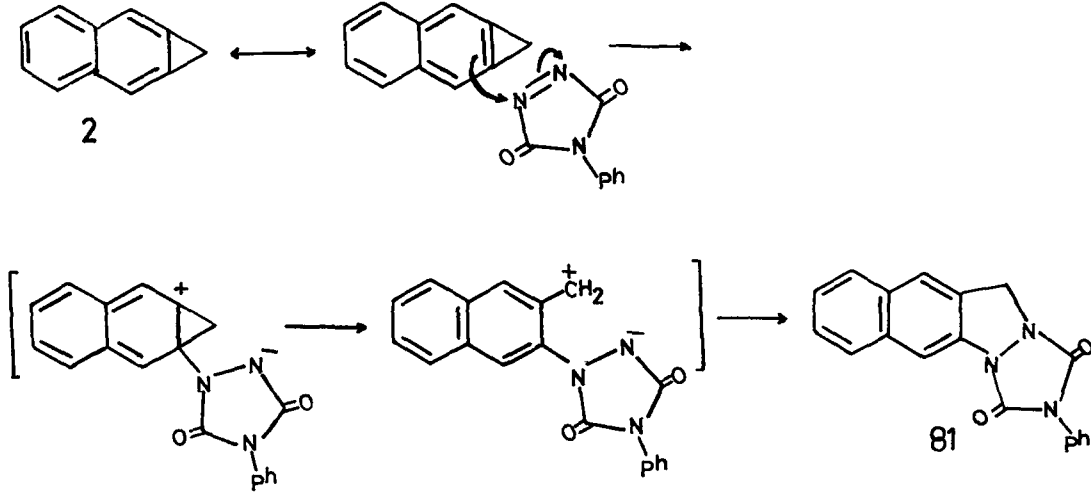


### 2.2.2. Nafto[b]siklopropenin 2 N-feniltriazolindionla (PTAD) Reaksiyonu

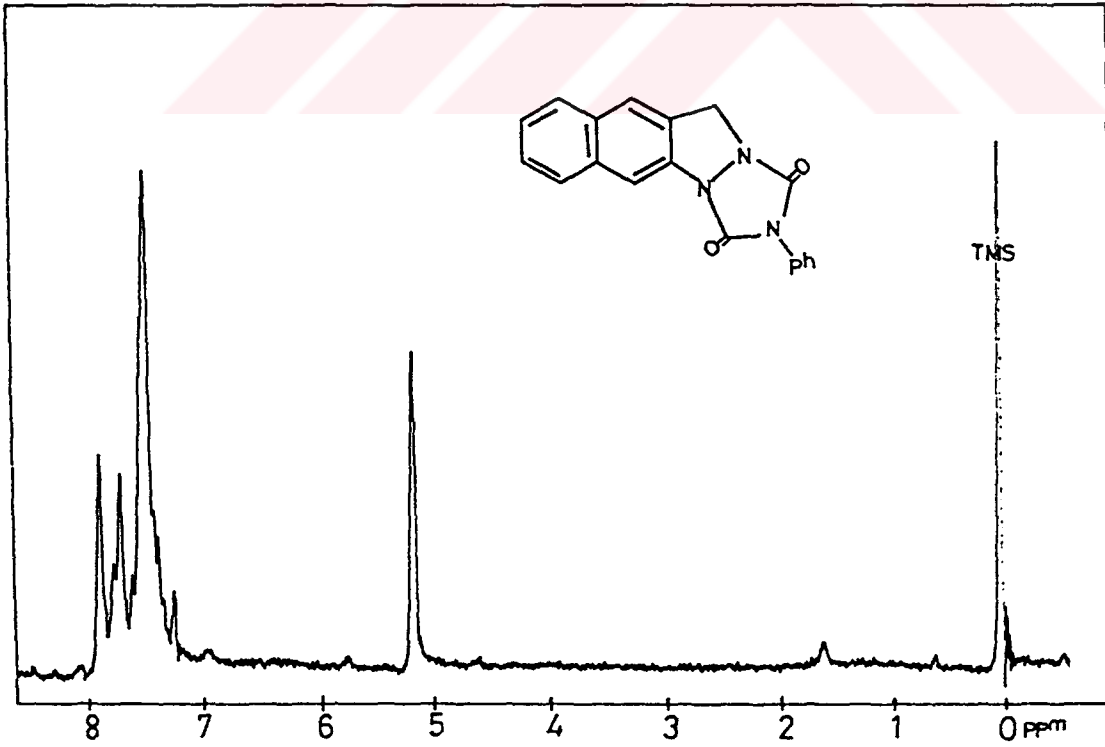
Nafto[b]siklopropen 2 ve PTAD,  $\text{CHCl}_3$  içinde oda sıcaklığında reaksiyona sokuldu. PTAD'ın kırmızı rengi 3-4 saat içinde kayboldu. Daha sonra silikajel kolondan  $\text{CHCl}_3$ -hekzan ile elüe edilerek ayrılan ürün etanol- $\text{CHCl}_3$  karışımından kristallendirildi.



Nafto[b]siklopropene 2, PTAD'ın katılması dipolar ara ürünler üzerinden yürümektedir. İlk kademedede, PTAD siklopropen çift bağına elektrofil olarak katılır. Böylece bir siklopropil katyonu oluşmaktadır. Halkanın aromotikliği kaybolduğu için bu yapı kararsızdır. Siklopropil sigma bağının parçalanmasıyla aromatiklik tekrar kazanılır. Meydana gelen 1,5-dipolar kutupların birleşmesiyle katılma tamamlanır.

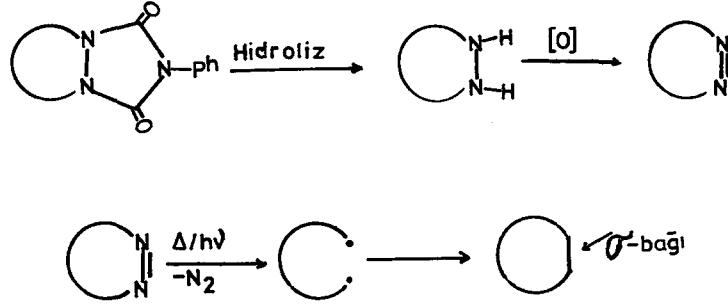


PTAD katılma ürününün 81, 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $\delta = 5.14$  ppm de kalın singlet 2 metilenik protona aittir.  $\delta = 7.97-7.30$  ppm deki multiplet 11 tane aromatik protona aittir (Şekil 2.9).

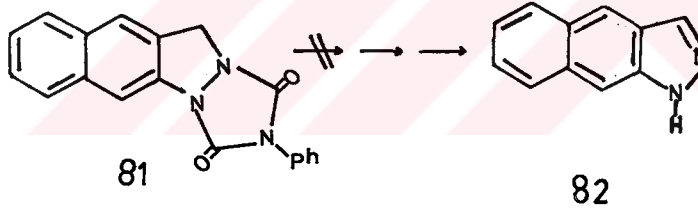


Şekil 2.9. PTAD katılma ürününün 81, 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu( $\text{CDCl}_3$ , TMS).

Triazolindion katılma ürünlerinin hidroliz ve yükseltgenmesi sonucu diazo bileşikleri oluşmaktadır. Isıtma veya ışınlandırmayla molekülden azot eliminasyonu ile karbon diradikalleri üzerinden yeni sigma bağları oluşturduğundan diazobileşikleri sentetik kimyada önemlidir.



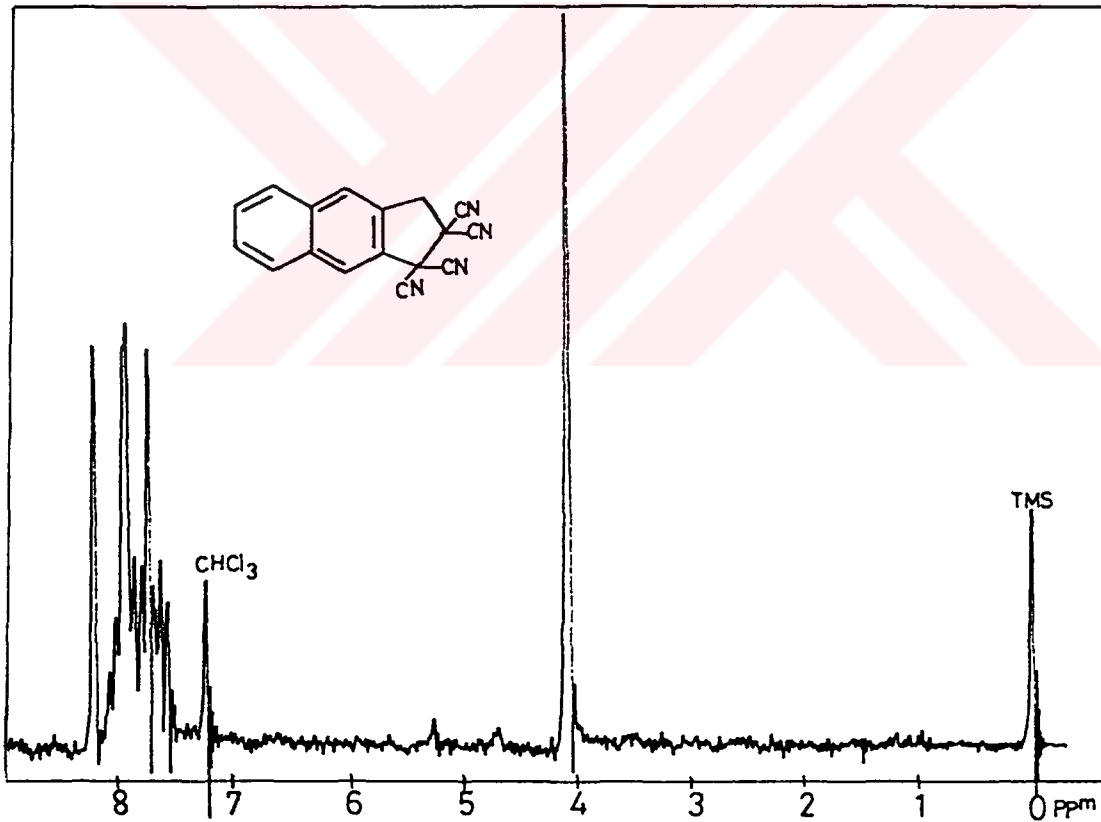
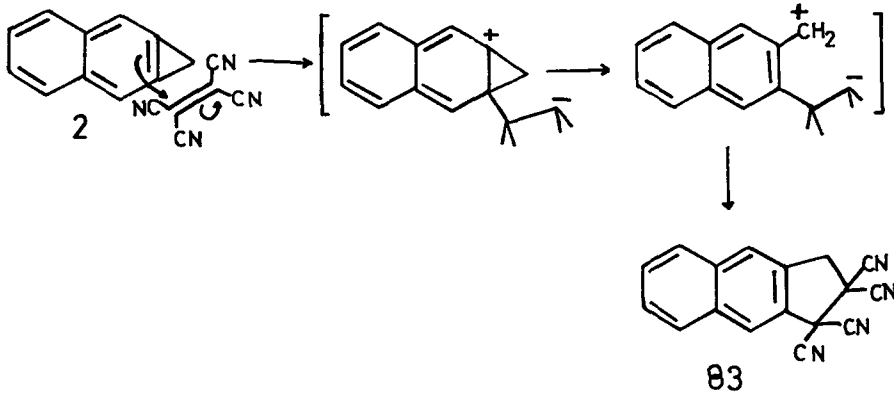
Bu amaçla 81 PTAD katılma ürünü izopropilalkolde KOH ile muamele edilerek hidroliz edilmeye çalışıldı. Yükseltgenme  $\text{CuCl}_2$  ve  $\text{MnO}_2$  ile yapılmaya çalışıldı. Fakat beklediğimiz 82 heterosiklik bileşiği sentezlenemedi.



### 2.2.3. Nafto[b]siklopropenin 2 Tetraasiyanoetilen (TCE) ile Reaksiyonu

Nafto[b]siklopropen 2 ve TCE bir tüpe konarak  $\text{CHCl}_3$  de çözüldü. Tüp kapatıldıktan sonra 60-70 °C de 25 saat ısıtıldı. Katılma ürünü silikajel kolondan ayrılarak,  $\text{CHCl}_3$  den kristallendirildi. Spektroskopik yöntemlerle yapı tayini yapıldı.

Tahmin edilen katılma mekanizması PTAD'ın katılması gibidir. TCE siklopropen çift bağına katılır. Oluşan siklopropil katyonu yapının aromatikliğinin bozulmasından dolayı çok kararsızdır. Dolayısıyla siklopropan sigma bağı heterolitik parçalanarak aromatiklik tekrar kazanılır. En son basamakta ise 1,5-dipolar ara ürün üzerinden katılma tamamlanır.



**Şekil 2.10.** TCE katılma ürününün 83, 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ , TMS).

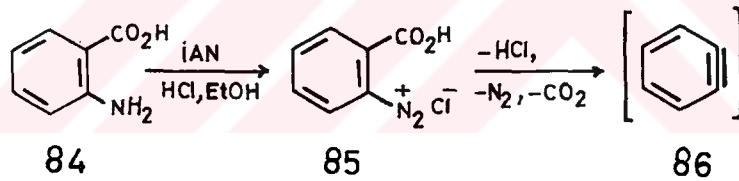
TCE katılma ürününün 83, 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $\delta = 4.07$  ppm de 2 metilenik proton singlet vermektedir.  $\delta = 8.27-7.55$  ppm deki multipler 6 aromatik protona aittir.

#### 2.2.4. Nafto[b]siklopropenin 2 Benzin ile Reaksiyonu

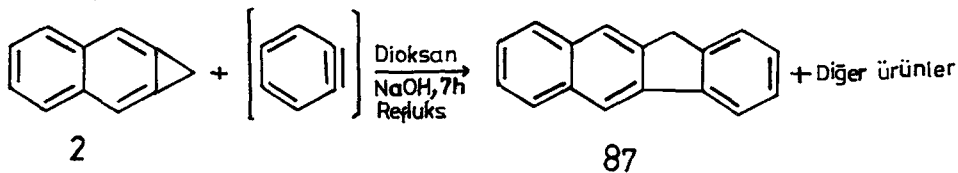
Nafto[b]siklopropen 2, dienofillerle dipolar ara ürünler üzerinden siklokatalıma ürünleri vermektedir. Bu amaçla çok kuvvetli bir dienofil olan benzinle de reaksiyonu düşünüldü. Benzin çok reaktif bir bileşik olduğundan reaksiyon ortamında oluşturulur. Benzin reaksiyon kabında oluşur oluşmaz reaksiyona girer.

Benzin birkaç yolla elde edilmektedir. Bu çalışmada, benzendiazonyumkarboksilathidroklorür (BDAK-HCl) tuzundan benzin elde edildi.

Benzinin benzendiazonyumkarboksilathidroklorür tuzundan oluşturulması<sup>44</sup>: Soğukta etilalkol içerisinde antranilikasit, HCl ve izoamilnitrit (IAN) reaksiyonundan benzendiazonyumkarboksilathidroklorür tuzu (BDAK-HCl) oluşur. Reaksiyon ortamına eter kattıktan sonra BDAK-HCl tuzu çöktürülür. Ayrılan tuz vakumda kurutulur. Bu tuzdan reaksiyon ortamında HCl, CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> ayrılmasıyla benzin oluşur.

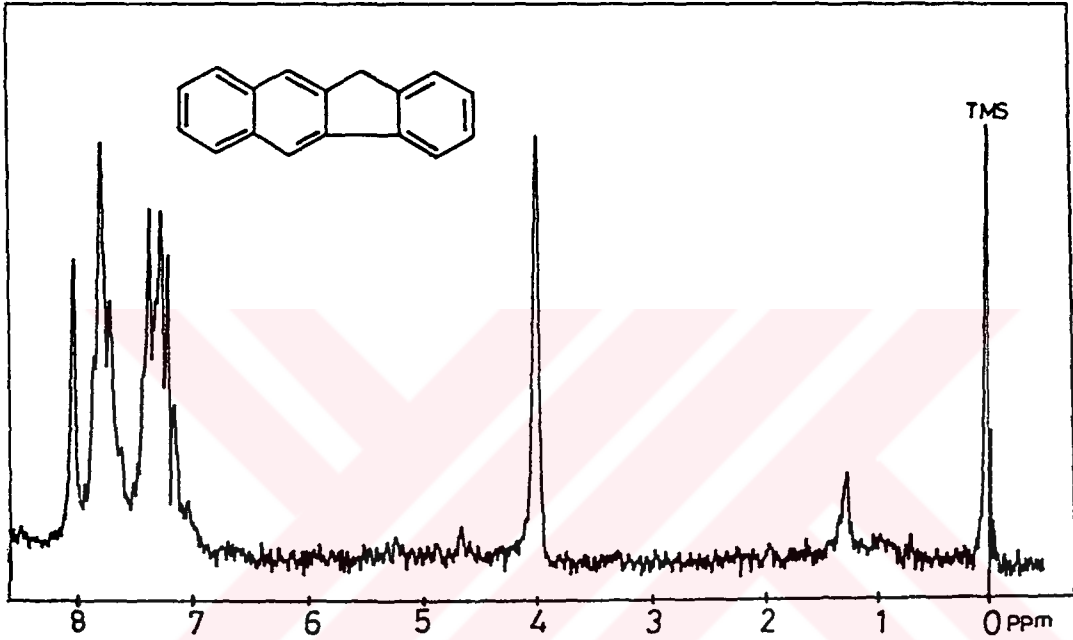


Nafto[b]siklopropen 2 ile benzin 86 reaksiyonundan PTAD ve TCE katılma ürünlerine benzer 87 bileşiği %3 gibi çok düşük bir verimle sentezlendi. Reaksiyon mekanizması PTAD ve TCE'nin katılmasına benzerdir.



Nafto[b]siklopropen 2 dioxanda çözülerek refluks edildi. Nafto[b]siklopropen 2 asidik ortamda dayanıksız olduğundan asiti tutmak için NaOH ilave edildi. Daha sonra BDAK-HCl tuzu ilave edildi. İnce tabaka kromatografisi ile yapılan kontrollerden reaksiyonun 7 saat sonunda bittiği anlaşıldı. Katılma ürünü 87 silikajel ince tabaka kromatografisi ile ayırdı.

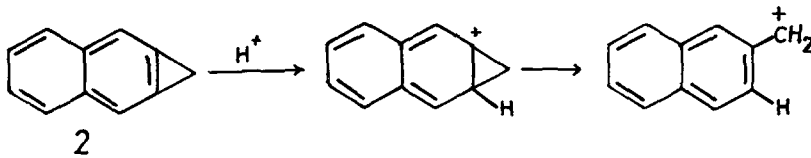
Benzin katılma ürününün<sup>45</sup> 87, 60 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda  $\delta = 4.0$  ppm deki singlet, iki aromatik halka arasındaki 2 metilenik protona aittir.  $\delta = 8.13-7.03$  ppm arasındaki multipler ise 10 tane aromatik protona aittir.



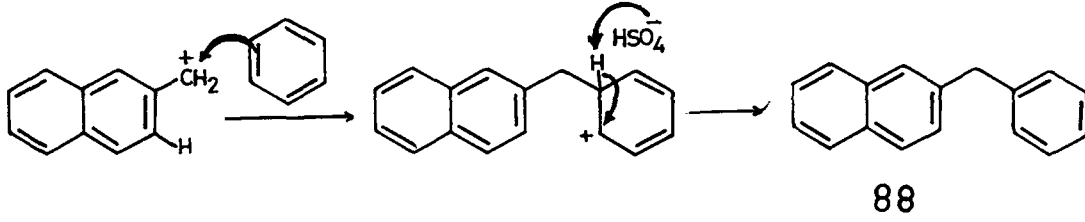
Şekil 2.11. Benzin katılma ürününün 87, 60 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CCl<sub>4</sub>, TMS).

### 2.2.5. Nafto[b]siklopropenin 2 Benzenle Reaksiyonu

Nafto[b]siklopropen 2 asidik ortamda oldukça dayanıksızdır. Asidik ortamlardaki reaksiyonları siklopropen halkasının açılmasıyla sonuçlanır. Bu özelliğinden faydalanarak benzende çözülen nafto[b]siklopropen, benzenle birlikte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in bulunduğu kaba 2.5 saat içinde damlatıldı. Reaksiyon bittikten sonra Work-up yapıp silikajel kolondan ürün petroleteri-CHCl<sub>3</sub> ile ayrıldı. Ürün petrol eterinden kristallendirildi.

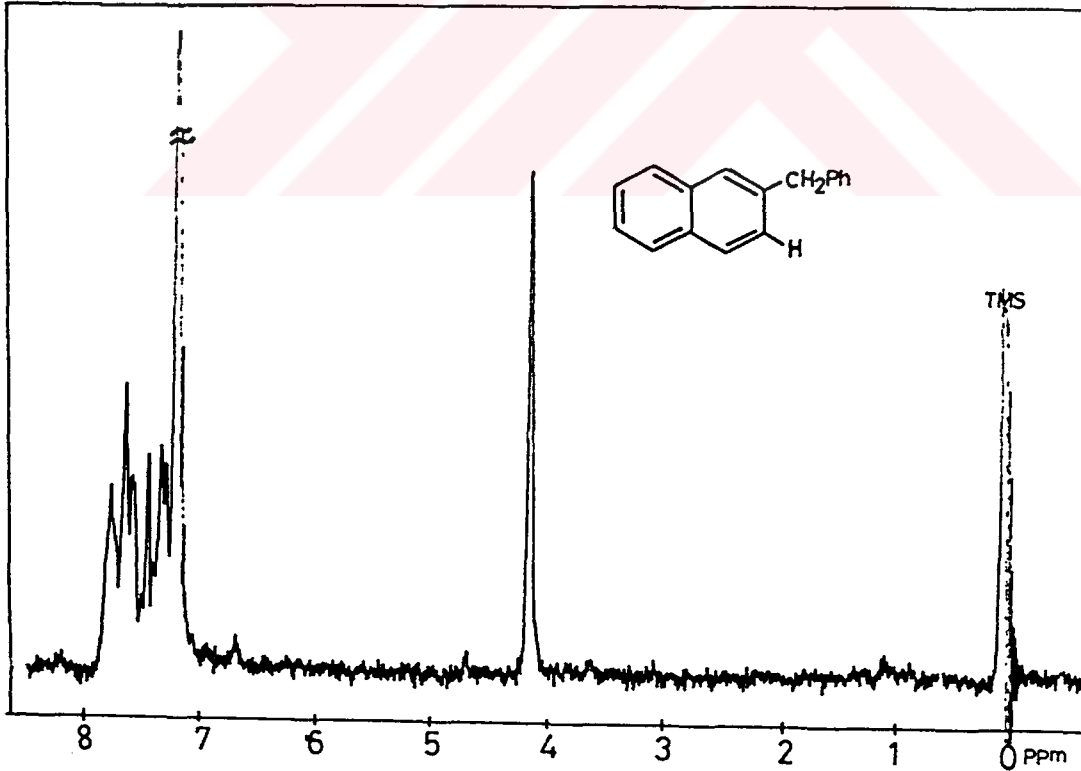






Reaksiyonda, asit siklopropen çift bağına katılarak siklopropil kasyonu üzerinden düzenlenerek  $\beta$ -naftilmetilen karbokasyonu oluşur. Bu karbokasyon benzende elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu ile  $\beta$ -naftilfenilmetanı 88 oluşturur.

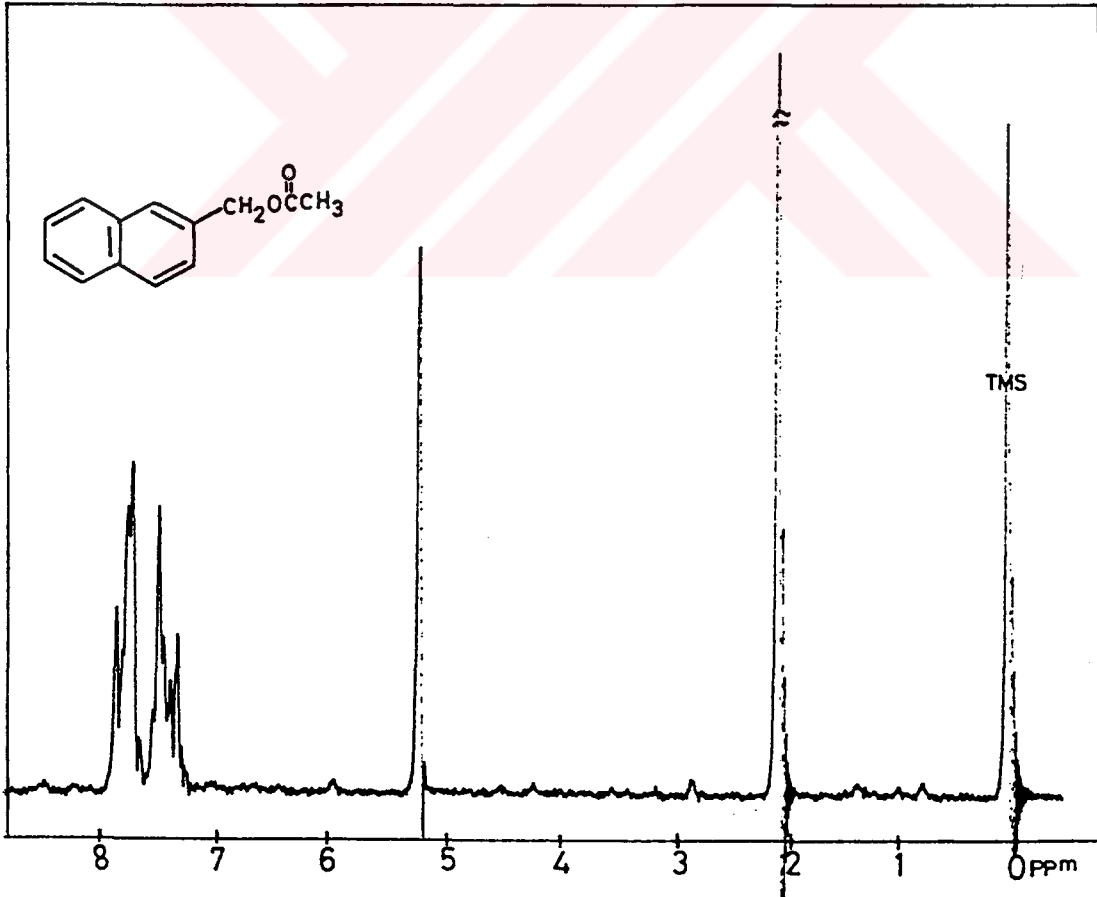
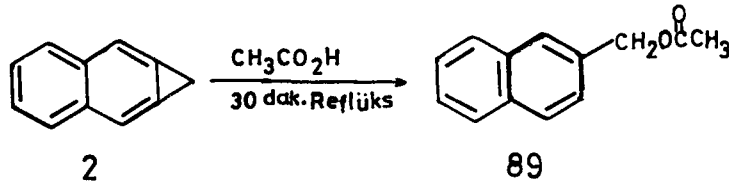
88 bileşiminin 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $\delta = 4.17$  ppm deki kalın singlet 2 benzilik protona aittir.  $\delta = 7.90-7.13$  ppm arasındaki multiyet 12 tane aromatik protona aittir.



**Şekil 2.12.** Benzen katılma ürününün 88, 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CCl}_4$ , TMS).

### 2.2.6. Nafto[b]siklopropenin 2 Asetikası ile Reaksiyonu<sup>3</sup>

Nafto[b]siklopropen 2 çözücü olarak asetikası kullanılarak 30 dakika reflüks edildi. Work-up'tan sonra küçük bir kolondan silikajel üzerinden süzöldü ve CCl<sub>4</sub> de kristallendirildi. Reaksiyon mekanizması benzen katılma reaksiyonu ile aynıdır.

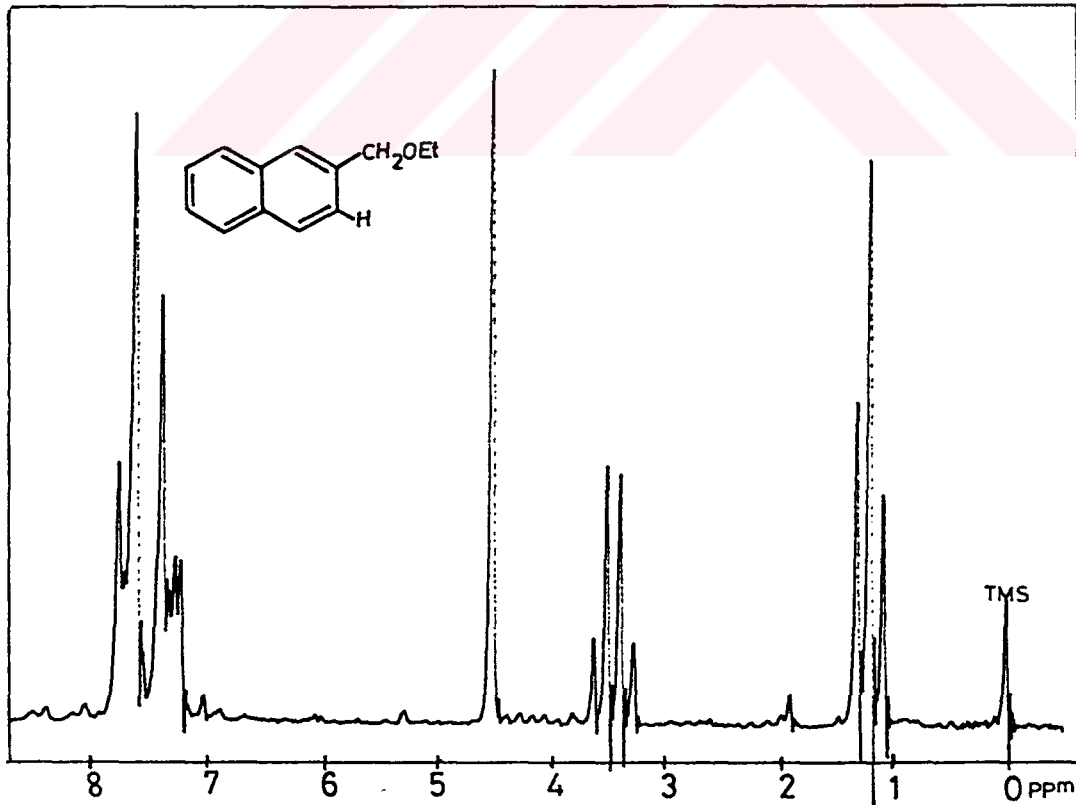
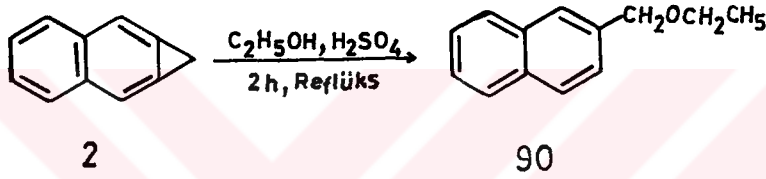


Şekil 2.13. Asetikası katılma ürününün 89, 60 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CCl<sub>4</sub>, TMS).

89 bileşiminin 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $\delta = 2.03$  ppm ve  $\delta = 5.20$  ppm de sırasıyla metil ve metilen protonlarına ait iki singlet görülmektedir.  $\delta = 7.97-7.30$  ppm arasındaki multipler 7 aromatik protona aittir.

### 2.2.7. Nafto[b]siklopropenin 2 Etanol ile Reaksiyonu

Nafto[b]siklopropen 2  $\text{H}_2\text{SO}_4$  katalizörlüğünde etanolle 2 saat reflux edildi. Work-up yaptıktan sonra kantitatif verimle beklenen eter yapısının oluştuğu  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundan anlaşıldı.

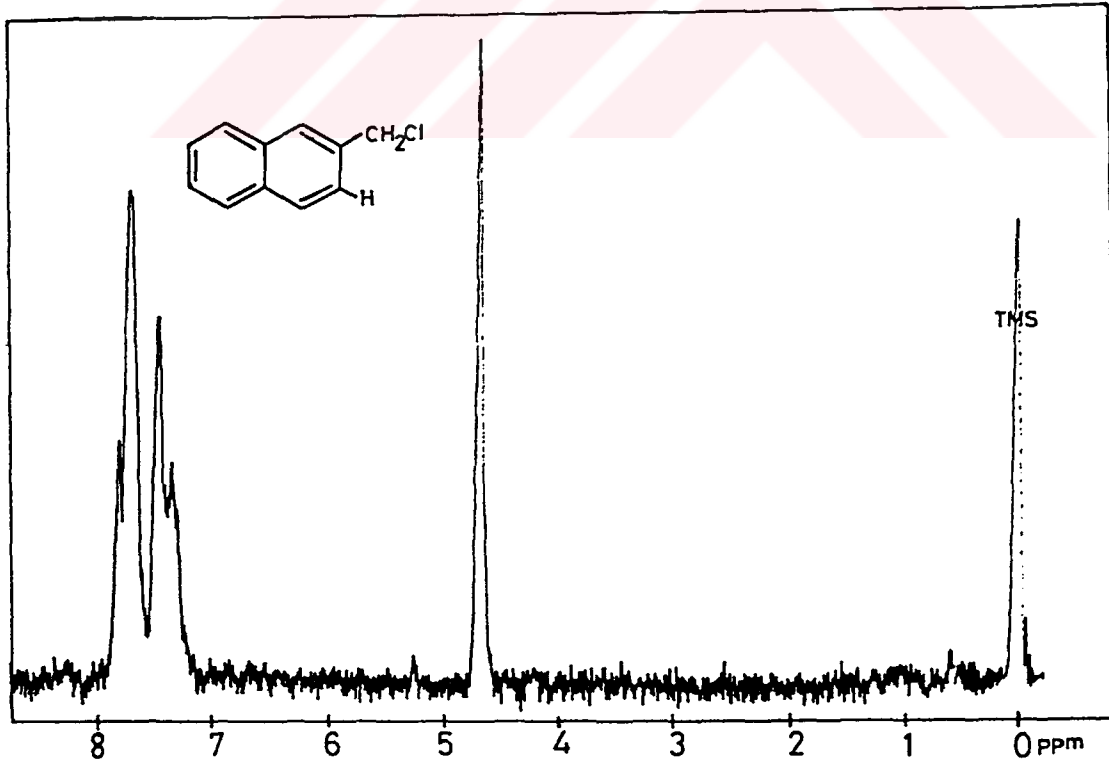
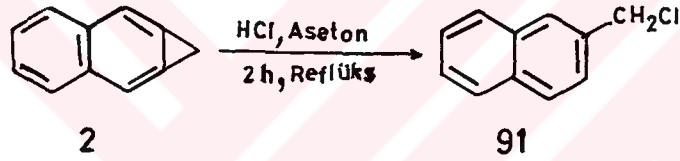


Şekil 2.14. Etanol katılma ürününün 90, 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CCl}_4$ , TMS).

90 bileşiminin 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda dört farklı pik grubu vardır.  $\delta = 1.07-1.40$  ppm deki triplet 3 metil protonuna aittir.  $\delta = 3.67-3.27$  ppm arasındaki kvartet 2 metilenik protona aittir. Aromatik halkaya bağlı 2 metilenik proton  $\delta = 4.53$  ppm de singlet verirken  $\delta = 6.87-7.90$  ppm arasındaki multipler 7 aromatik protona aittir.

### 2.2.8. Nafto[b]siklopropenin 2 HCl ile Reaksiyonu

Nafto[b]siklopropen 2 asetonda çözülerek aşırı miktarda derişik HCl ilave edilip 2 saat reflüks edildi. Work-up yapıldıktan sonra küçük bir kolondan silikajel üzerinden petrol eteriyle süzöldü. Petrol eterinden kristallendirilen maddenin 91 yapısında olduğu  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundan anlaşıldı.

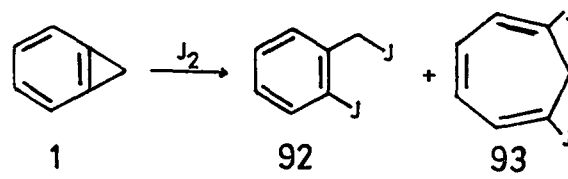


Şekil 2.15. Nafto[b]siklopropenin 2 HCl katılma ürününün 91, 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CCl}_4$ , TMS).

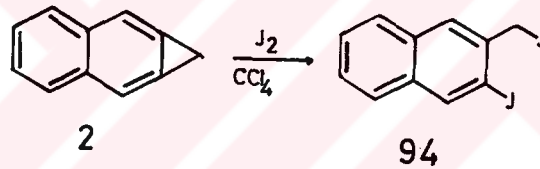
91 bileşiminin 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $\delta = 4.70$  ppm deki singlet 2 metilenik protona,  $\delta = 7.93-7.27$  ppm deki multipllet 7 aromatik protona aittir.

### 2.2.9. Nafto[b]siklopropenin 2 İyot ile Reaksiyonu

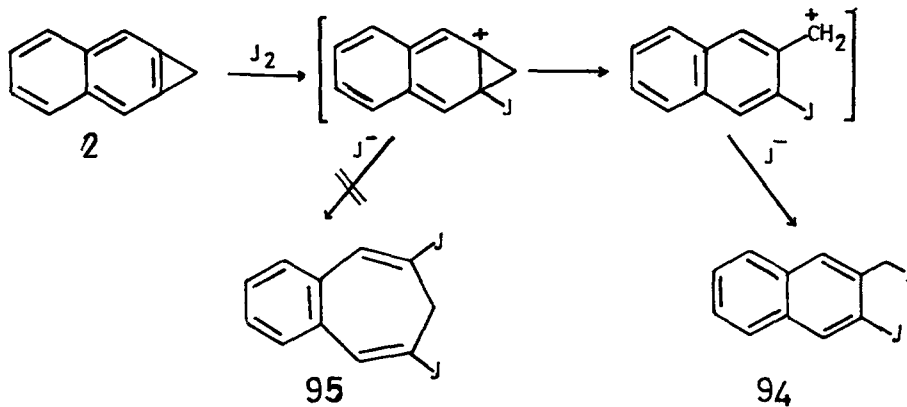
Benzosiklopropen 1 ve iyotun reaksiyonu Vogel ve grubu tarafından yapılmış ve 92 ve 93 bileşikleri sentezlenmiştir<sup>21</sup>.

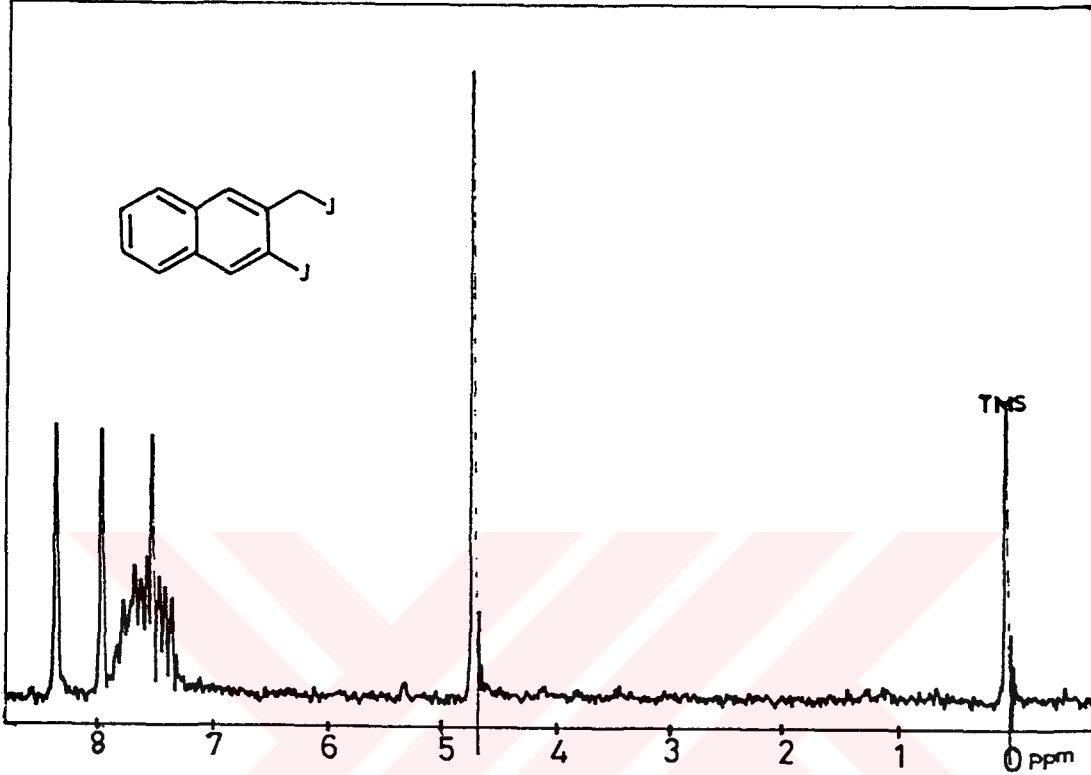


Nafto[b]siklopropenin 2  $\text{CCl}_4$  deki çözeltisine katı iyot ilave edildi. Katılma ürünü 94 kantitatif olarak elde edildi.



Katılma, iyotun siklopropen çift bağına elektrofil olarak bağlanmasıyla başlar. Aromatikliğin kaybolduğu sistem, düzenlenerek aromatikliğini kazandıktan sonra, oluşan karbokatyon iyodür anyonu ile yakalanarak katılma tamamlanır. Bu reaksiyonda, benzosiklopropendekine benzer diiyodobenzosikloheptatrien 95 yapısında bir ürün oluşmamaktadır.



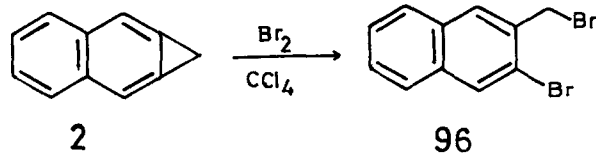


**Şekil 2.16.** Nafto[b]siklopropene 2 iyot katılma ürününün 94, 60 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ( $\text{CCl}_4$ , TMS).

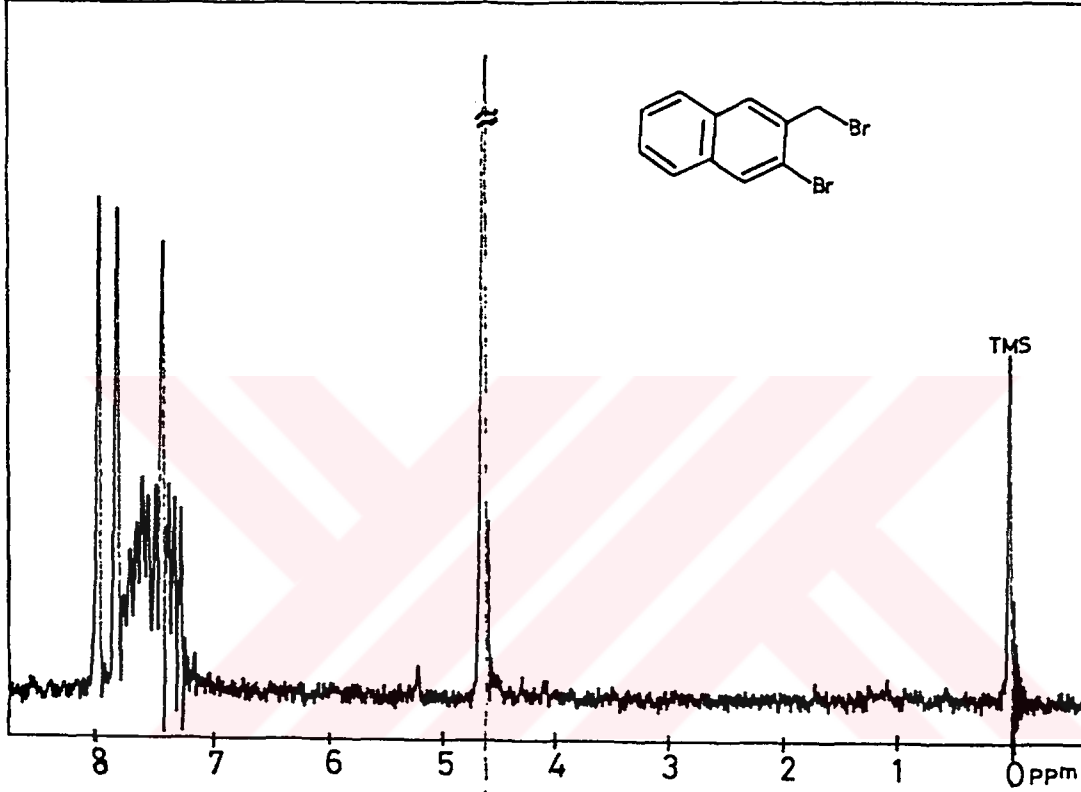
İyot katılma ürününün 94 60 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda  $\delta = 4.67$  ppm de 2 metilenik proton singlet vermektedir.  $\delta = 8.43$ -7.33 ppm arasındaki multipler ise 6 aromatik protona aittir.

### 2.2.10. Nafto[b]siklopropenin 2 Bromla Reaksiyonu

Nafto[b]siklopropen 2  $\text{CCl}_4$  de çözülerek, oda sıcaklığında bromun  $\text{CCl}_4$  deki çözeltisi verildi. Kantitatif verimle katılma ürünü 96 elde edildi.



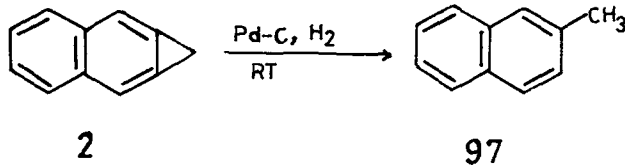
Katılma ürününün 96, 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $\delta = 4.67$  ppm deki signlet 2 metilenik protona,  $\delta = 8.33-7.27$  ppm arasındaki multipler ise 6 aromatik protona aittir.



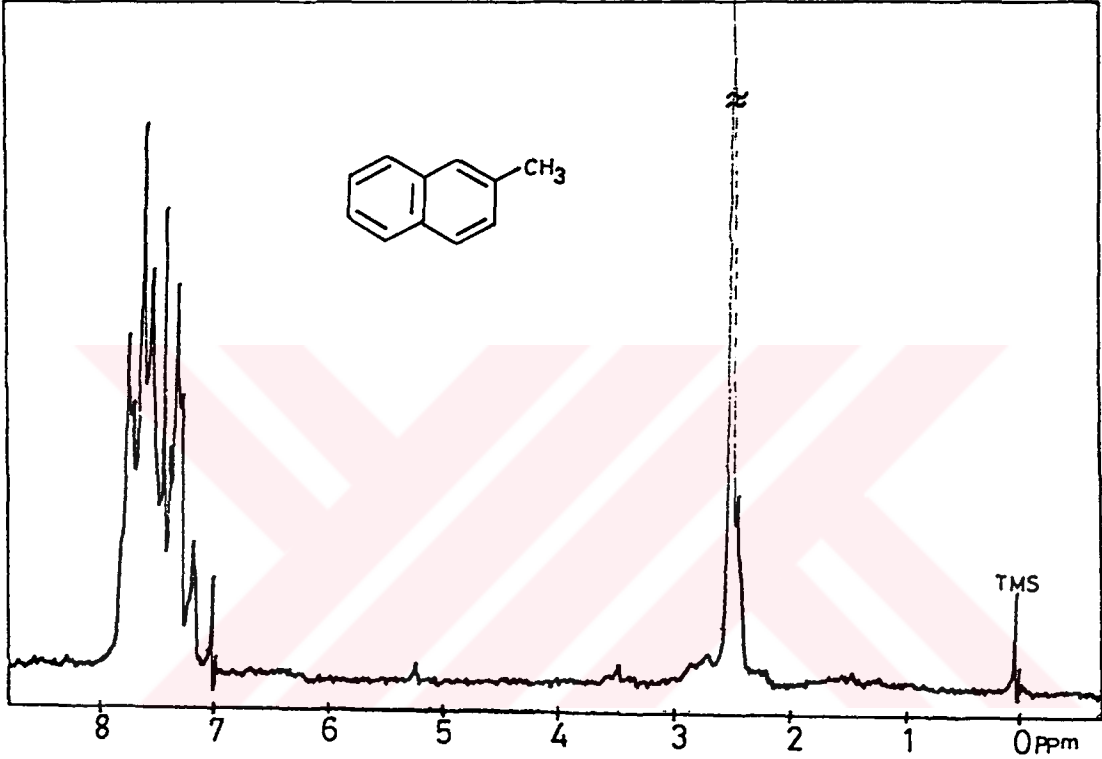
**Şekil 2.17.** Nafto[b]siklopropene 2, brom katılma ürününün 96, 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CCl}_4$ , TMS).

### 2.2.11. Nafto[b]siklopropenin 2 Pd-C Katalizli Hidrojenasyonu

Nafto[b]siklopropenin 2  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  deki çözeltisine Pd-C katalizöründe 24 saat oda sıcaklığında hidrojen verildi. Katılma ürünü 2-metilnaftalin 97 ince tabaka kromatografisi ile ayrıldı ve petrol eterinden kristallendirildi.



Hidrojenasyon ürünününün 97, 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $\delta = 2.17$  ppm deki kalın singlet 3 metil protonuna,  $\delta = 7.90-7.0$  ppm deki multipler 7 aromatik protona aittir.



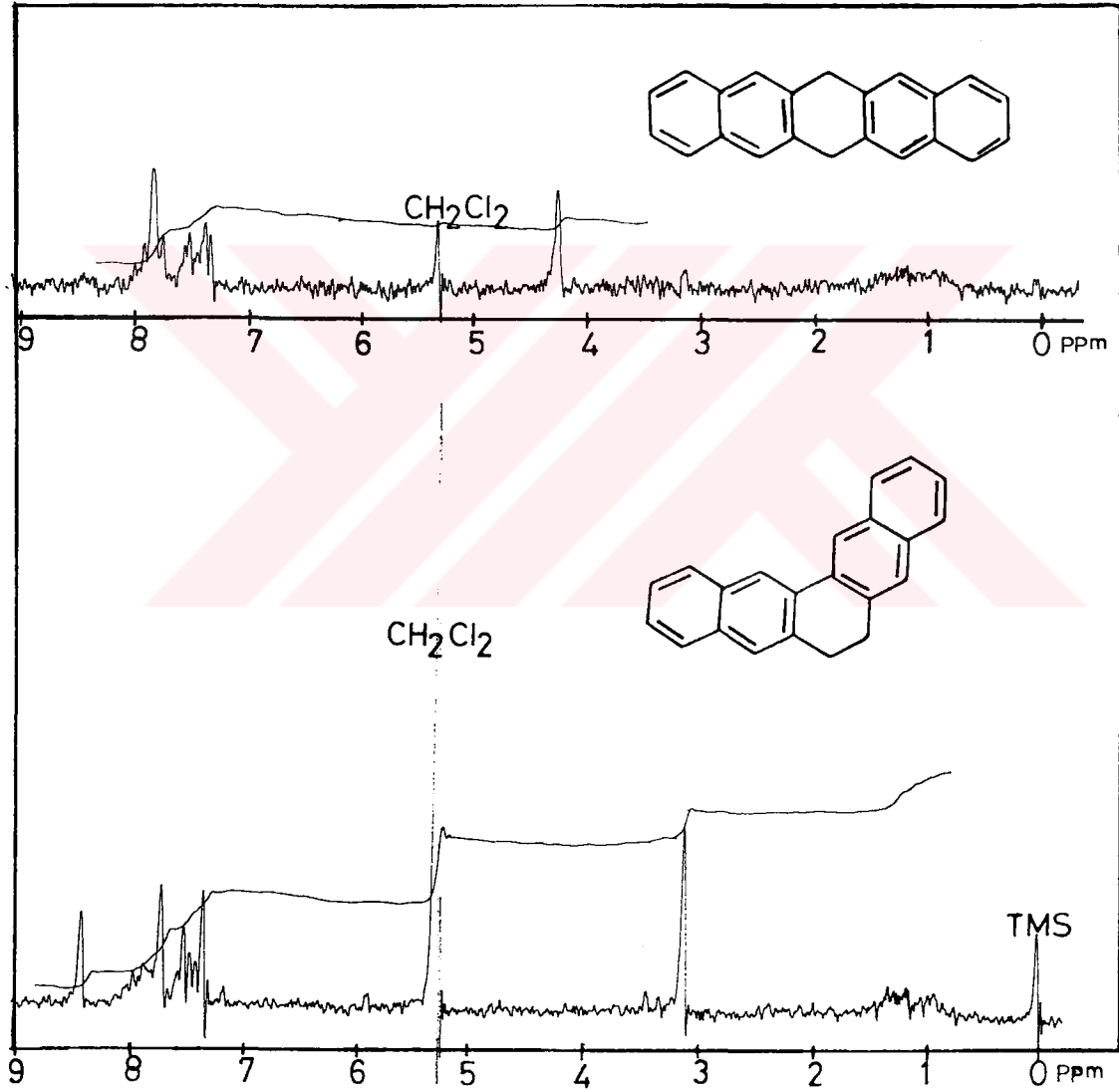
**Şekil 2.18.** Nafto[b]siklopropenin 2 hidrojenasyon ürünününün 97 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CCl}_4$ , TMS).

### 2.2.12. Nafto[b]siklopropenin 2 $\alpha$ -pyron ile Reaksiyonu

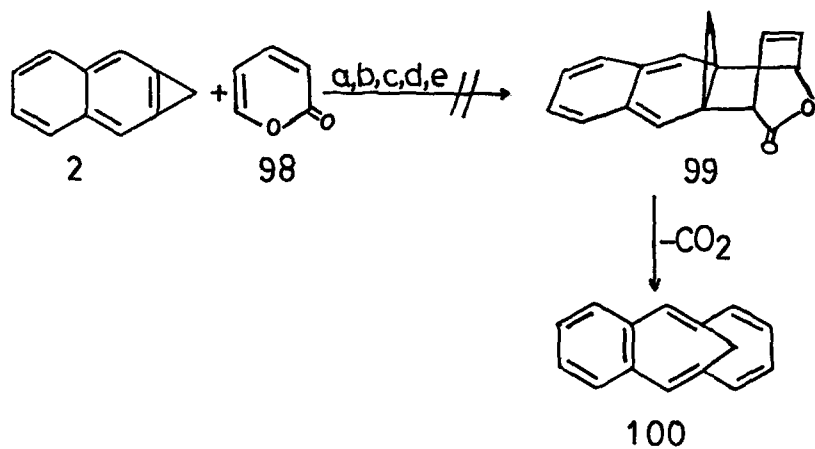
Nafto[b]siklopropen 2 rezonans yapısından da görüldüğü gibi bir siklopropen halkası ihtiva etmektedir. Çalışmanın amacına uygun olarak, bu moleküldeki siklopropen halkasını bir dienofil gibi kullanarak Diels-Alder katılma ürünlerinin sentezine çalışıldı. Bu amaçla  $\alpha$ -pyron ile nafto[b]siklopropenin 2 çeşitli şartlar denenerek oluşacak [4+2] katılma ürününden 99,  $\text{CO}_2$  eliminasyonu ile yeni bir yöntemle benzo[10]anulenin 100 sentezine çalışıldı. Çeşitli şartlar denenmekle birlikte beklenen benzo[10]anulen 100 bileşiği sentezlenemedi.  $\alpha$ -pyron bu şartlarda kararlı bir bileşik olup, nafto[b]siklopropen ise bu şartlarda sıcaklığa, çözücüye ve zamana bağlı olarak bozunmaktadır. Çözücü olarak  $\alpha$ -pyron kulla-



nıldığı zaman (a) nafto[b]siklopropenin iki dimer ürünü 101 ve 102 nin oluştuğu 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundan tahmin edilmektedir. Ürünlerin yapısı tam olarak karakterize edilememiş olup çalışmalar devam etmektedir. Tahmin edilen 101 ve 102 dimer ürünlerinin 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 2.19 da verilmiştir.



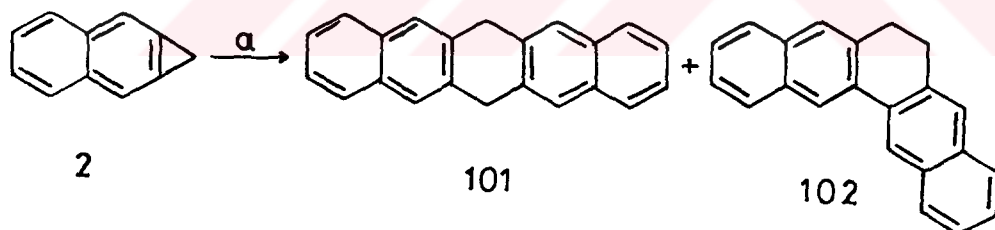
**Şekil 2.19.** Tahmin edilen 101 ve 102 dimerlerinin 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CCl}_4$ , TMS).



a = 80±5 °C, K.Tüp, 73h, b = CHCl<sub>3</sub>, 60±5 °C, K.Tüp, 43h,

c = Toluol, 175±5 °C, K.Tüp, 2h, d = Dioxan, 165-175 °C, K.Tüp, 35h,

e = Benzen, 50-70 °C, K.Tüp, 47h.



### 3. DENEYSEL KISIM

#### 3.1. Saflaştırma

Bu çalışmada kullanılan bütün çözücüler ve diğer kimyasal maddeler literatürde belirtildiği şekilde saflaştırıldı<sup>46</sup>.

##### 3.1.1. Eter

Eterdeki başlıca safsızlıklar, su, etanol ve peroksit olabilir. Bir miktar eteri aynı hacimde %2 lik KI ve birkaç damla seyreltik HCl ile çalkalamakla ele geçen karışım, nişasta çözeltisi ile bir renk verirse eterde peroksit bulunduğu anlaşılır. Peroksitlerin eterden uzaklaştırılması için 60 g FeSO<sub>4</sub>, 6 cm<sup>3</sup> derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 110 cm<sup>3</sup> su ile elde edilen çözeltinin 20 cm<sup>3</sup> ü 1 lt eter ile çalkalandı. Eter fazı alınıp susuz CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutuldu. Kurutma esnasında eterdeki alkolde CaCl<sub>2</sub> tarafından uzaklaştırılmış oldu. Daha sonra karışım süzülerek, süzüntünün her litresi için 3 g metalik Na preslendi. Atmosfer basıncında destillenip mutlak eter olarak kullanıldı.

##### 3.1.2. Petrol Eteri

Petrol eteri, her bir litresi için 25 ml derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katılıp 24 saat karıştırıldı. Petrol eteri fazı ayrılıp doygun NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile üç kere, su ile iki kere yıkandı. CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutuldu. Atmosfer basıncında destillenerek saflaştırıldı.

##### 3.1.3. Diklormetan

Diklormetan önce %5 lik NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi, sonra su ile yıkanarak susuz CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutulup süzüldü. Süzüntünün destilasyonunda 40-41 °C de geçen fraksiyon toplandı.

##### 3.1.4. Kloroform

Kloroform, %5 lik NaHCO<sub>3</sub> çözeltisiyle yıkanıp CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutuldu. Atmosfer basıncında destillendi.

### 3.1.5. Etil Asetat

Etil asetat, %5 lik  $\text{NaHCO}_3$  ile yıkandıktan sonra  $\text{CaCl}_2$  üzerinden kurutulup destillendi.

### 3.1.6. Mutlak Etanol

Etanol,  $\text{CaO}$  ile birlikte geri soğutucu altında refluks edildikten sonra destile edildi. Çok saf etanol elde etmek için geri soğutucu takılı 2 litrelik dibi yuvarlak bir balona, 5 g Mg, 0.5 g  $\text{I}_2$  ve 70  $\text{cm}^3$   $\text{CaO}$  üzerinden destillenmiş etanol konuldu. İyodun rengi gidinceye kadar refluks edildi. Sonra  $\text{CaO}$  üzerinden destillenmiş 900  $\text{cm}^3$  etanol katılarak yarım saat daha refluks edildi. Atmosfer basıncında destillendi.

### 3.1.7. Tetrahidrofuran (THF)

Tetrahidrofuran, dibi yuvarlak bir cam balona konuldu. Balona ufak parçalar halinde K ve az miktarda benzofenon katıldı. Geri soğutucu altında mavi renk oluşuncaya kadar refluks edildi. Mavi renk oluşuktan sonra destillendi.

### 3.1.8. Karbontetraklorür

Karbontetraklorür,  $\text{CaCl}_2$  üzerinden kurutulup süzildükten sonra destillendi.

### 3.1.9. Aseton

Refluks olmakta olan asetona, renk sabit kalıncaya kadar  $\text{KMnO}_4$  eklendi. Sonra çözelti susuz  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ile kurutularak destillendi.

### 3.1.10. Toluen

Toluen önce  $\text{CaCl}_2$  ile sonra da Na ile kurutuldu.

### 3.1.11. Benzen

Benzen önce susuz  $\text{CaCl}_2$  ile kurutulup süzülür, sonra süzüntüye tel halinde sodyum preslenir.

Bazı reaksiyonlar için kullanılacak olan benzenin içerisinde bulunan tiyofenden arıtılması gerekebilir. Böyle durumlarda benzen hacminin %15'i kadar  $H_2SO_4$  ile birkaç kez çalkalandıktan sonra benzen fazından alınan  $3\text{ cm}^3$  lük miktar  $10\text{ g}$  izatin  $10\text{ cm}^3$  derişik  $H_2SO_4$  çözeltisiyle karıştırılır. Birkaç dakika içerisinde yeşilimsi mavi bir renk oluşmazsa benzende tiyofen giderilmiş demektir. Renk oluşumu benzende tiyofenin olduğunu gösterir. Bu nedenle böyle bir durumda derişik  $H_2SO_4$  ile çalkalanmaya devam edilmelidir. Dana sonra benzen fazı iki kere su ile yıkanarak  $CaCl_2$  ile kurutulur, süzülür ve destile edilerek  $80-81\text{ }^\circ\text{C}$  arasında gelen fraksiyon toplanır.

### 3.2. Kromatografik Ayırmalar

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

Alüminyumoksit (aktif nötral) " " "

Silikajel (Art. 741-Kieselgel. 60 HF 254-36) ince tabaka kromatografisi için

Alüminyum oksit (PF 254-366 YPP) " " " "

### 3.3. Spektrumlar

60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  Varian (EM-360) spektrometre

300 MHz  $^1\text{H-NMR}$  General Electric  $\phi\text{E 300}$

Kratos MS TC spektrometre

IR-Perkin-Elmer 337 Grating Spektrofotometre

### 3.4. Deneyler

#### 3.4.1. 1,4-dihidronaftalin 73 Sentezi<sup>37</sup>

Üç boyunlu iki litrelik bir balonun boyunlarından birine etkin bir geri soğucutu bağlandı. Diğer boyunlarından birine mekanik karıştırıcı, diğerine de damlatma hunisi yerleştirildi. Balona,  $128\text{ g}$  (1mol) naftalin ve  $92\text{ g}$  (4mol) küçük parçalar halinde kesilmiş sodyum koyularak  $140-150\text{ }^\circ\text{C}$  ye ısıtıldı. Karışım iyi bir emülsiyon meydana getirinceye kadar 1.5-2 saat karıştırıldı. Karıştırmaya devam

edilerek 60 °C ye soğutuldu ve 300 cm<sup>3</sup> mutlak benzen verildi. Banyo sıcaklığı 90-100 °C ye çıkartılarak bu sıcaklıkta, 2-2.5 saat içinde 1.2 litre mutlak etanol damlatma hunisi ile kontrollü olarak ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra soğutulan karışım, 450 g derişik HCl ve 3 kg kırılmış buz karışımına döküldü. Benzen fazı ayrılarak, su fazı benzenle (2x200) yıkandı. Sonra bütün benzen fazları birleştirildi. Benzen fazları doymuş NaHCO<sub>3</sub> ve su ile yıkandıktan sonra CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutuldu ve benzen evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan kısım destillendi. 20 mm-Hg da 110-120 °C arasında gelen fraksiyon toplandı. %90 verimle 115 g dihidronaftalin 73 elde edildi. Dihidronaftalin oda sıcaklığında sıvıdır.

#### **<sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CCl<sub>4</sub>, TMS)**

δ = 3.34 ppm singlet 4 metilenik proton

δ = 5.86 ppm singlet 2 olefinik proton

δ = 6.95 ppm singlet 4 aromatik proton

#### **3.4.2. 7,7-Dikloro-3,4-benzobisiklo[4.1.0]-3-heptenin 34 Sentezi**

Üç boyunlu iki litrelik bir balona 130 g (1 mol) dihidronaftalin 72, 180 g kloroform ve 1 g(4.42 mmol) benziltriethylamonyumklorür tuzu konuldu. Boyunlarından, birisine mekanik karıştırıcı diğerlerine de geri soğutucu ve damlatma hunisi bağlanarak 40 °C deki su banyosunda ısıtıldı. Buna 520 g(13 mol) NaOH in 520 g suda çözülmesiyle elde edilen çözelti 2 saat içerisinde damlatıldı. NaOH ilavesi bitince ısıtmaya son verildi ve oda sıcaklığında 24 saat daha karıştırıldı. Daha sonra su ve CHCl<sub>3</sub> ile seyreltildi. Kloroform fazı ayrılıp su fazı kloroform ile (3x200) yıkandı. Bütün kloroform fazları birleştirildi. Önce NaHCO<sub>3</sub> ile sonra suyla yıkandı. CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutuldu. Çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra vakum destilasyonu ile destillendi. 105-115 °C de gelen destilat toplandı. Böylece %70 verimle diklorokarben katılma ürünü elde edildi. E.N = 55-57 °C.

#### **<sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CCl<sub>4</sub>, TMS)**

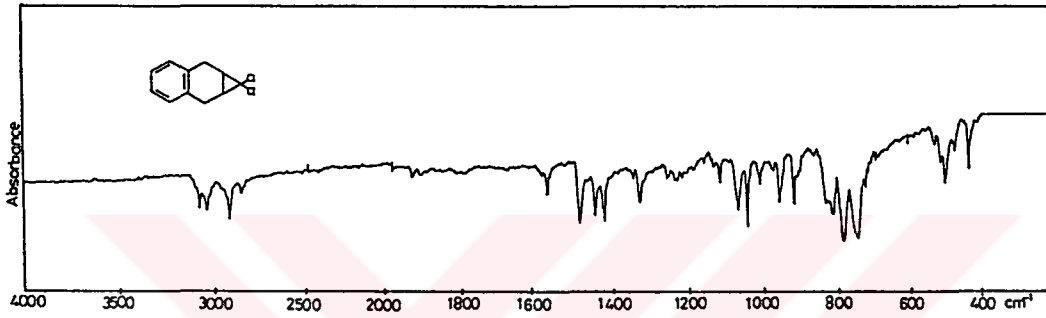
δ = 2.13-1.87 ppm multipler 2 siklopropan protonu

δ = 2.47-3.53 ppm AB sistemi 4 metilenik proton

δ = 7.00 ppm singlet 4 aromatik proton

**IR-Spektrumu (KBr)**

3010-3060	cm <sup>-1</sup>	=C-H	Gerilme titreşimi
2900	cm <sup>-1</sup>	C-H	" "
1585	cm <sup>-1</sup>	C=C	" "
740	cm <sup>-1</sup>	C-Cl	" "

**3.4.3. Nafto[b]siklopropenin 2 Sentezi**

1 litrelik iki boyunlu bir balonda 112 g(1 mol) potasyumtersiyerbütoksitin 225 ml THF deki çözeltisi hazırlandı. Balon tuz-buz karışımıyla -10 °C ye kadar soğutuldu. Daha sonra 150 ml THF de çözünmüş 26.625g(0.125 mol) 7,7-dikloro-3,4-benzobisiklo[4.1.0]-3-hepten 30 dakikada damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra sistem tuz-buz banyosundan çıkarılarak 24 saat oda sıcaklığında mekanik olarak karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra petrol eteriyle ekstrakte edilip organik fazlar toplanarak doygun NaHCO<sub>3</sub> çözeltisiyle yıkanıp, organik faz CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutuldu. Çözücüsü çekildikten sonra geriye kalan kısım silikajel kolondan petrol eteriyle süzüldü. Ürün petrol eterinden kristallendirildi. %35 verimle 2 elde edildi. Beyaz renkli kristallerin erime noktası 86-87 °C dir.

**<sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CCl<sub>4</sub>, TMS)**

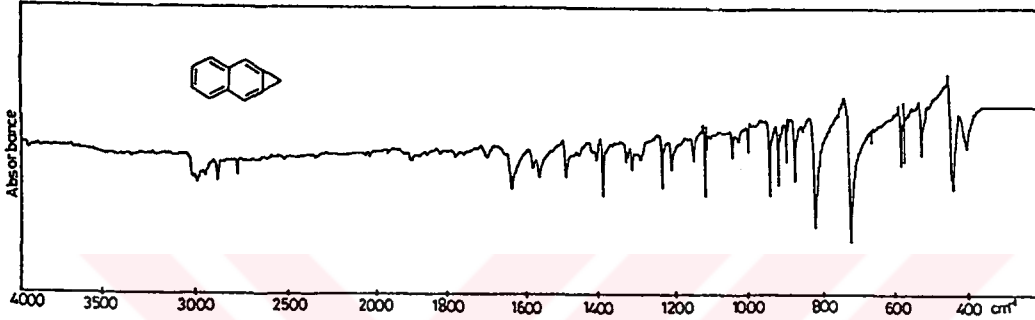
δ = 3.40 ppm singlet 2 siklopropan protonu

δ = 7.40 ppm singlet 2 aromatik proton

δ = 7.27-7.83 ppm AA'BB' sistemi 4 aromatik proton

**IR-Spektrumu (KBr)**

3000-3080	cm <sup>-1</sup>	=C-H	Gerilme titreşimi
2940	cm <sup>-1</sup>	C-H	" "
1673	cm <sup>-1</sup>	C=C	" "

**3.4.4. 1,1-Dikloronafto[b]siklobütenin 74 Sentezi**

100 ml lik iki boyunlu balonda 200 mg(1.43 mmol) nafto[b]siklopropen 25 ml CHCl<sub>3</sub> de çözüldü. 100 mg benziltriethylamonyumklorür ilave ettikten sonra boyunlarından birine geri soğutucu, diğerine damlatma hunisi yerleştirildikten sonra refluks edildi. 5.1g(0.1275 mol) NaOH in %50 lik sudaki çözeltisi 40 dakika içerisinde damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra 24 saat daha refluks edildi. Sonra reaksiyon karışımına su ve CHCl<sub>3</sub> ilave edildi. Organik faz ayrılıp su fazı CHCl<sub>3</sub> ile (3x30 ml) yıkandı. Birleştirilen organik fazlar önce doymuş NaHCO<sub>3</sub> çözeltisiyle sonra da su ile birkaç defa yıkandı. Organik faz CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutulup konsantre edildi. Silikajel kolondan petrol eteriyle süzülerek ayrılan karben katılma ürünü petrol eterinden kristallendirildi. %78.5 verimle 74 bileşiği elde edildi. Beyaz renkli kristallerin erime noktası 131-132 °C dir.

**<sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CCl<sub>4</sub>, TMS)**

δ = 4.34 ppm singlet 2 metilenik protonu

δ = 7.40-8.0 ppm multiplet 6 aromatik proton



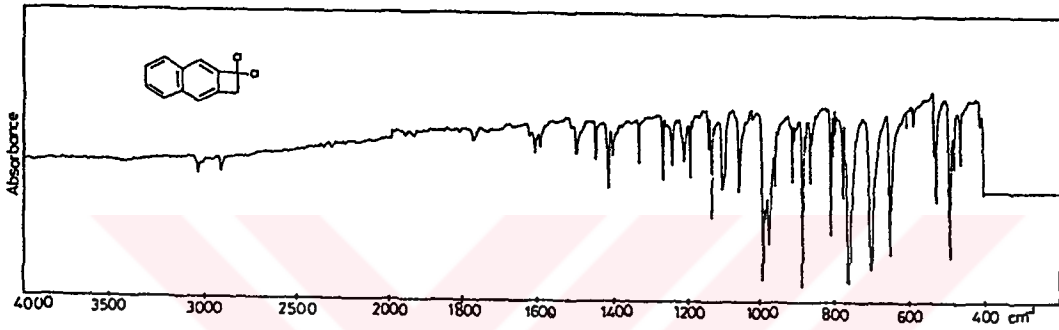
### $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

$\delta = 57.21$  ppm  $\text{C}_2$  metilenik karbonu

$\delta = 79.10$  ppm  $\text{C}_1$  klorların bağı olduğu karbon

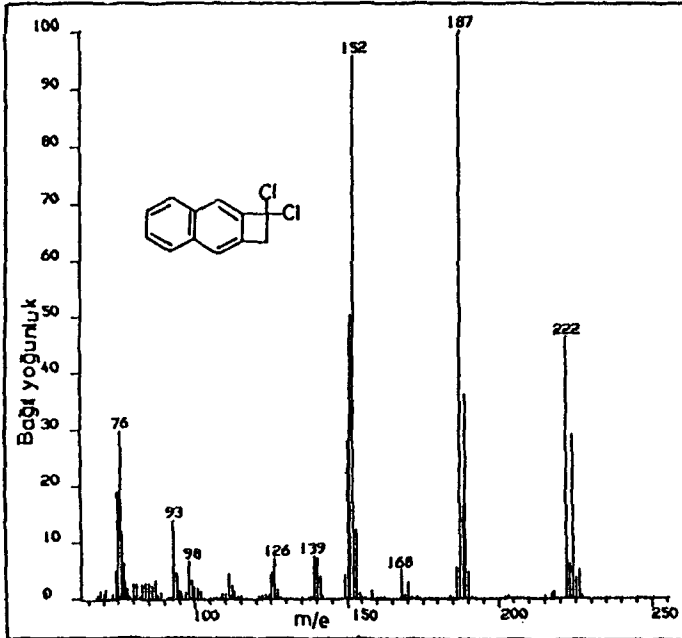
$\delta = 119.57$ - $122.44$ - $125.84$ - $126.63$ - $128.22$  ve  $129.30$  ppm  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_7$  ve  $\text{C}_8$  aromatik karbonlar.

$\delta = 134.09$ - $134.38$ - $136.22$  ve  $146.73$  ppm kuarterner aromatik karbonlar



### IR-Spektrumu (KBr)

3060	cm <sup>-1</sup>	=C-H	Gerilme titreşimi
2945	cm <sup>-1</sup>	C-H	" "
1590-1625	cm <sup>-1</sup>	C=C	" "
755	cm <sup>-1</sup>	C-Cl	" "



**Kütle**

$$M^+ = 225, 223, 222$$

$$M^+ - Cl = 187$$

$$M^+ - Cl_2 = 152$$

$$M^+ - Cl_2CH = 139$$

$$M^+ - Cl_2C_2H_2 = 126$$

$$Cl_2C_2H_2 = 98$$

$$C_6H_4 = 76$$

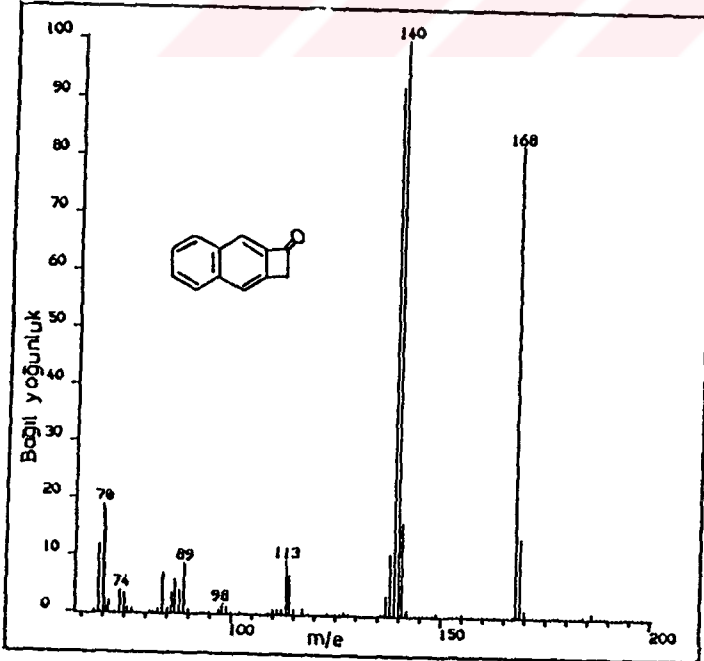
**3.4.5. Nafto[b]siklobütenonun 63 Sentezi**

140 mg(0.63 mmol) diklorkarben katılma ürünü 74, 50 ml  $CHCl_3$  de çözüldü. Üzerine 8g silikajel 2 ml  $H_2O$  ve 320 mg(1.88 mmol)  $AgNO_3$  ilave edildi. Oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Daha sonra karışım 50 ml  $CHCl_3$  ile seyreltildi ve süzüldü. Çözücüsü çektilirdikten sonra ürün silikajel kolondan petrol eteri/ $CHCl_3$  (1:1) ile süzüldü. Karbontetraklorürden kristallendirildi. Açık sarı renkli kristallerin erime noktası 157-158 °C dir. %96.3 verimle 63 bileşiği sentezlendi.

 **$^1H$ -NMR spektrumu ( $CCl_4$ , TMS)**

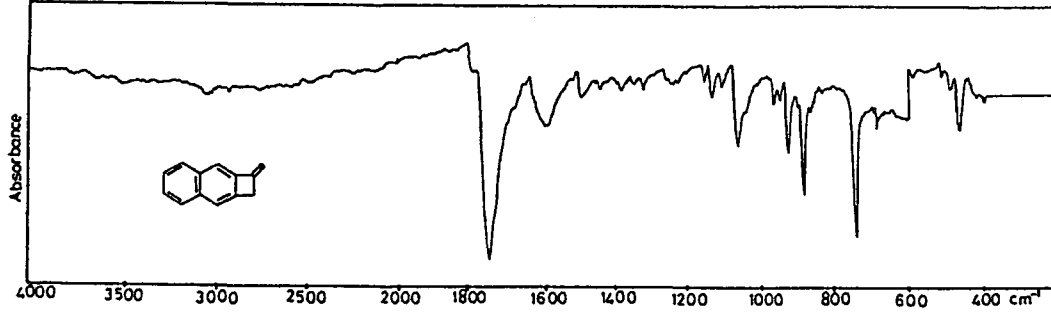
$\delta = 4.19$  ppm singlet 2 metilenik proton

$\delta = 7.97-7.43$  ppm multipllet 6 aromatik proton

**Kütle**

$$M^+ = 168, 169$$

$$M^+ - CO = 140$$



### IR-Spektrumu (KBr)

3020	cm <sup>-1</sup>	=C-H	Gerilme titreşimi
1755	cm <sup>-1</sup>	C=O	" "
1600	cm <sup>-1</sup>	C=C	" "

### 3.4.6. Nafto[b]siklobütenin 76 Sentezi

400 mg(1.715 mmol) CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, 15 ml suda çözüldü. Üzerine 2 g(0.03 mmol) Zn tozu ilave edilerek karıştırıldı. Daha sonra Zn-Cu çifti çökmeye müsade edildi. Üstteki sıvı kısım atıldı. Katı kısım su ve metanolla yıkandı. NH<sub>4</sub>Cl ile doyurulmuş 20 ml metanol ilave edildikten sonra 220 mg(0.986 mmol) diklorkarben katılma ürünü 74 ilave edildi. Karışım 2 saat refluks edildi. Reaksiyon karışımı celiteden süzüldü. Metanol evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra 50 ml CHCl<sub>3</sub> ilave edildi. Organik faz su ile 3-4 kere yıkandı. CaCl<sub>2</sub> üzerinde kurutuldu. %93.36 verimle elde edilen 76 bileşiği petrol eterinden kristallendirildi. Beyaz renkli kristallerin erime noktası 86-87 °C dir.

### <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CCl<sub>4</sub>, TMS)

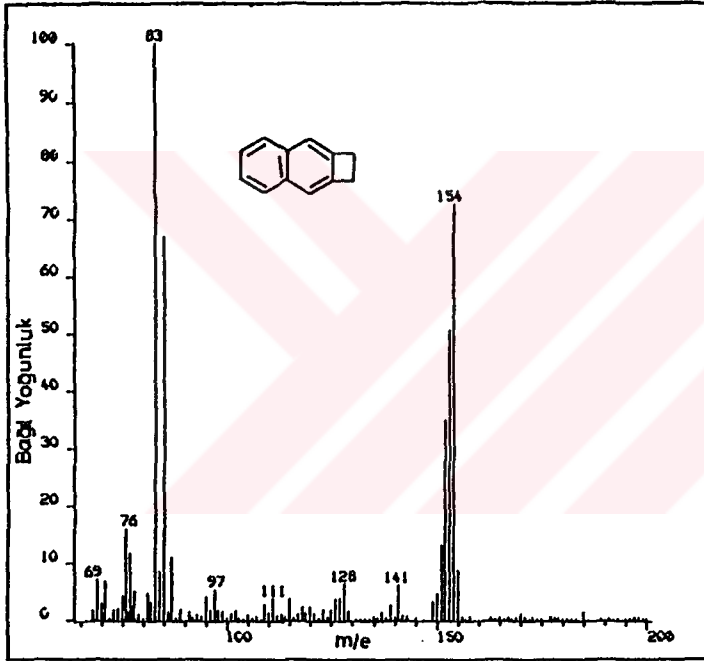
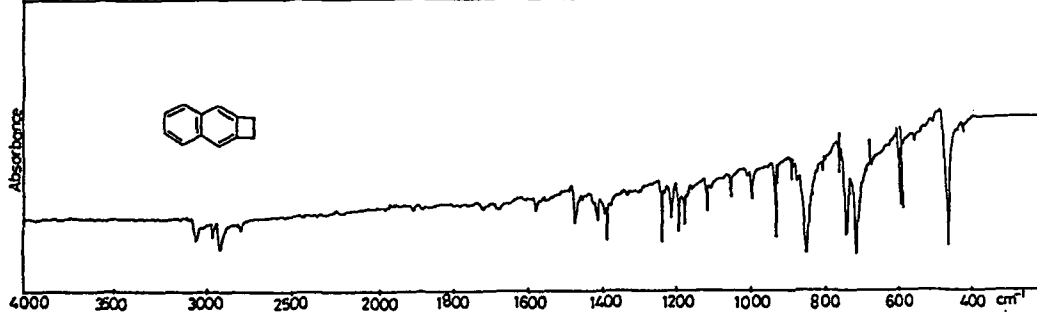
δ = 3.34 ppm singlet 4 metilenik proton

δ = 7.47 ppm singlet 2 aromatik proton

δ = 7.20-7.93 ppm AA'BB' sistemi 4 aromatik proton

### IR-Spektrumu (KBr)

3045	cm <sup>-1</sup>	=C-H	Gerilme titreşimi
2910	cm <sup>-1</sup>	C-H	" "
1600	cm <sup>-1</sup>	C=C	" "
1410	cm <sup>-1</sup>	C-C	" "



### Kütle

$$M^+ = 154$$

$$M^+ - \text{CH}_3 = 141$$

$$M^+ - \text{C}_2\text{H}_2 = 128$$

### 3.4.7. 1,5,7-Triazo-7-fenil-2,3-naftobisiklo[3.3.0]-okta-2-en-6,8-dionun 81 Sentezi

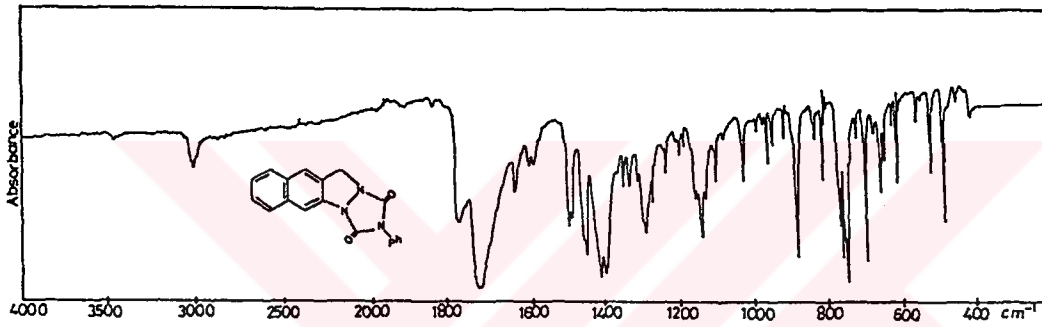
520 mg(3.7mmol) nafto[b]siklopropen 25 ml  $\text{CHCl}_3$  de çözüldü. Üzerine 650 mg(3.71mmol) PTAD ilave edildi. PTAD'ın kırmızı rengi 3-4 saat içerisinde kayboldu. Çözücü çekilip, ham ürün 50 g silikajel ile hazırlanmış kolonda önce

petrol eteriyle elüe edilerek reaksiyona girmemiş nafto[b]siklopropen ayrıldı. Daha sonra  $\text{CHCl}_3$ /petrol eteriyle(4/6)katılma ürünü elüe edildi. Ürün  $\text{CHCl}_3$  etanolden kristallendirildi. %77 verimle 82 bileşiği elde edildi. E.N 186-187°C dir.

### $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)

$\delta = 5.14$  ppm singlet 2 metilenik proton

$\delta = 7.97-7.30$  ppm multiplet 11 aromatik proton



### IR-Spektrumu (KBr)

3045	$\text{cm}^{-1}$	=C-H	Gerilme titreşimi
1725	$\text{cm}^{-1}$	C=O	" "
1600	$\text{cm}^{-1}$	C=C	" "
1500	$\text{cm}^{-1}$	C=C	" "
1015	$\text{cm}^{-1}$	C-N	" "

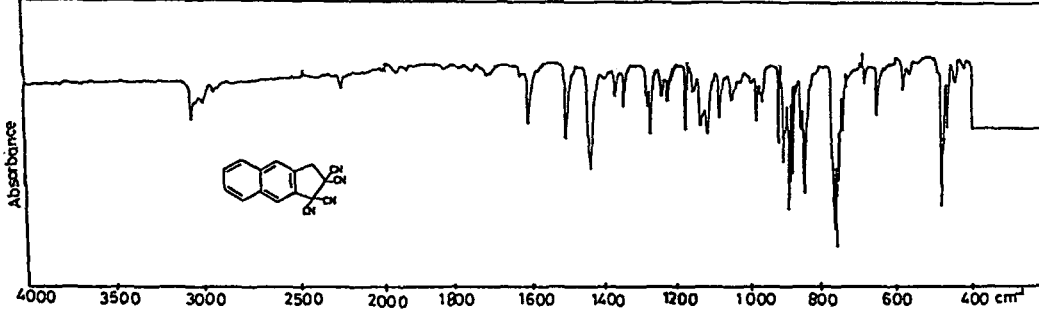
### 3.4.8. 1,2-Nafto-3,3,4,4-tetrasiyano-1-siklopentenin 83 Sentezi

200 mg(1.43 mmol) nafto[b]siklopropen ve 200 mg(1.5625 mmol) TCE 20 cm uzunluğunda ve 1 cm çapında bir tüpe konarak 5 ml  $\text{CHCl}_3$  da çözüldü ve tüpün ağzı kapatıldı. Bu tüp 60-70 °C deki bir yağ banyosunda 25 saat ısıtıldı. Sonra karışım silikajel kolondan  $\text{CHCl}_3$ /hekzanla (65:35) yürütüldü. İlk önce reaksiyona girmemiş nafto[b]siklopropen ayrıldı. Daha sonra katılma ürünü elüe edildi.  $\text{CHCl}_3$ -petrol eterinden kristallendirilen 84 bileşiği %47 verimle elde edildi. Beyaz renkli kristallerin erime noktası 119-120 °C dir.

### $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)

$\delta = 4.07$  ppm singlet 2 metilenik proton

$\delta = 8.27-7.55$  ppm multiplet 6 aromatik proton



### IR-Spektrumu (KBr)

3000-3050	cm <sup>-1</sup>	=C-H	Gerilme titreşimi
2245	cm <sup>-1</sup>	C=N	" "
1605-1500	cm <sup>-1</sup>	C=C	" "
1430	cm <sup>-1</sup>	-CH <sub>2</sub> -	Deformasyon titreşimi

### 3.4.9. 2,3-Benzofluorenin 87 Sentezi

140 mg(1 mmol) nafto[b]siklopropen 7.5 ml dioxanda çözüldü. Üzerine 250 mg(6.25 mmol) NaOH ve 1 g(5.42 mmol) BDAK-HCl tuzu ilave edildi ve 110-120 °C deki yağ banyosunda refluks edildi. 7 saat sonra ince tabakayla yapılan kontrolde nafto[b]siklopropenin tamamen harcandığı görüldü. Çözücü vakum destilasyonu yapılarak uzaklaştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı ince tabakaya yüklenerek petrol eteriyle yürütüldü. Yürümeyen kısım ile birlikte 5 ayrı fraksiyon görüldü. 3. fraksiyonda yürüyen maddenin benzin katılma ürünü olduğu <sup>1</sup>H-NMR spektrumundan anlaşıldı. 87 bileşiği %3 verimle elde edildi. Erime noktası 197-199 °C bulundu. Bu bileşiğin literatürdeki erime noktası 211-213 °C dir.

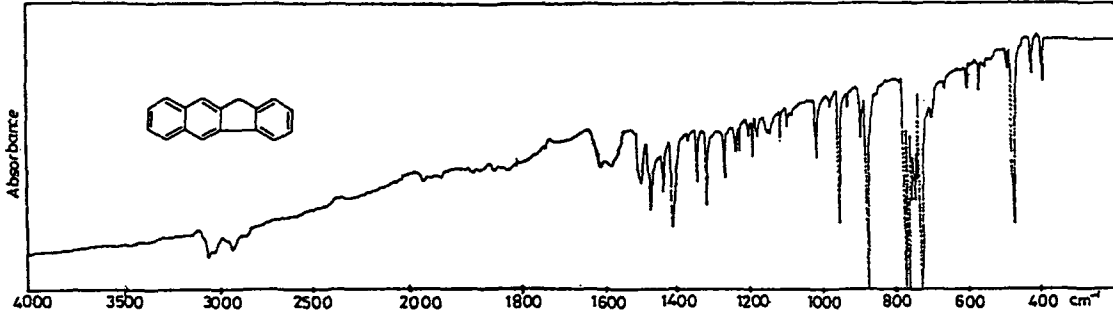
### <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (CCl<sub>4</sub>, TMS)

δ = 4.0 ppm singlet 2 metilenik proton

δ = 8.13-7.03 ppm multiplet 10 aromatik proton

### IR-Spektrumu (KBr)

3045	cm <sup>-1</sup>	=C-H	Gerilme titreşimi
2920	cm <sup>-1</sup>	C-H	" "
1590-1605	cm <sup>-1</sup>	C=C	" "



### 3.4.9.1. Benzendiazonyumkarboksilat hidroklorür (BDAK-HCl) Tuzunun Sentezi

10.28g(0.075 mmol) antranilik asidin 205 ml etilalkoldeki çözeltisi 0 °C ye soğutuldu. Aynı ayrı damlatma hunileriyle önce 7.5 ml derişik HCl çözeltisi 10 dakika içinde, sonra da 18.8 ml soğuk izopentilnitrit 20 dakikada damlatıldı. Damlatma işlemleri boyunca ve sonra sıcaklık +4 °C nin altında tutuldu. İzopentilnitrit verilmeye başlandıktan sonra kirli sarı renkte çökelek oluşmaya başladı. Damlatma işlemleri bittikten sonra 1 saat karıştırıldı. Daha sonra da 225 ml soğutulmuş eter verilip 1 saat daha karıştırıldı. 3 saat buzdolabında bekletildikten sonra çökelek sıvı kısımdan ayrıldı ve çökelek vakumda kurutuldu. 12 g BDAK-HCl tuzu elde edildi.

### 3.4.10. 2-Naftil,Fenilmetanın 88 Sentezi

140 mg(1 mmol) nafto[b]siklopropen 15 ml benzende çözülerek damlatma hunisiyle içinde 2 ml derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 20 ml benzen bulunan balona 2.5 saatte damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra asitin fazlasını nötralleştirmek için 3 g NaHCO<sub>3</sub> ilave edildi ve 30 dakika daha karıştırıldı. Süzüldükten sonra organik faz doygun NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ve suyla yıkandı. CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra silikajel kolondan CHCl<sub>3</sub>/hekzan (20:80) ile elüe edildi. Petrol eterinden kristallendirilen 88 bileşği %46 verimle elde edildi. Beyaz renkli kristallerin erime noktası 51-53 °C dir.

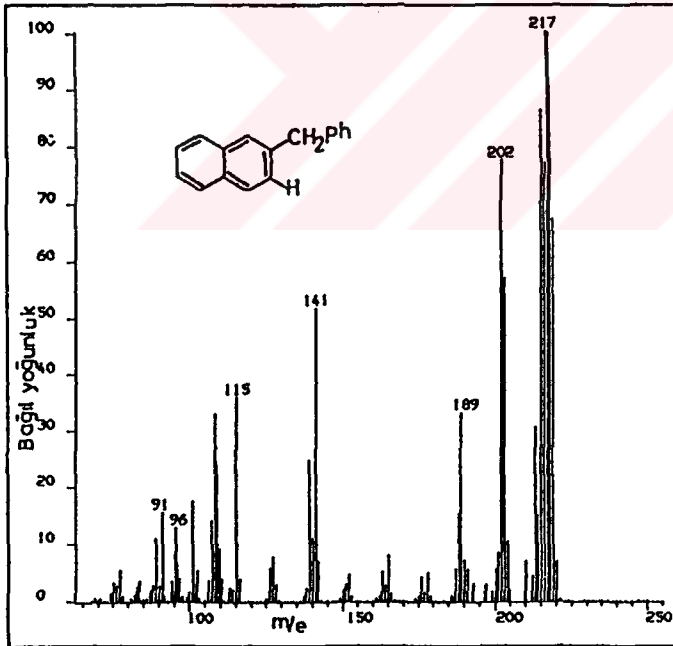
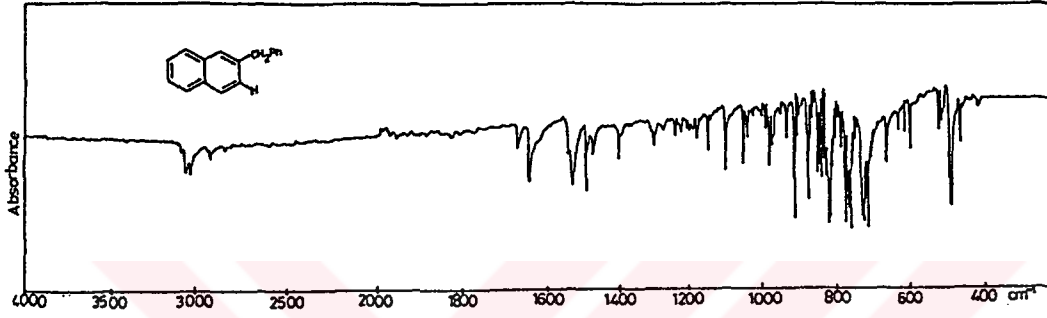
### <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (CCl<sub>4</sub>, TMS)

δ = 4.17 ppm singlet 2 metilenik proton

δ = 7.90-7.13 ppm multipllet 12 aromatik proton

**IR-Spektrumu (KBr)**

3020-3045	cm <sup>-1</sup>	=C-H	Gerilme titreşimi
2915	cm <sup>-1</sup>	C-H	" "
1595	cm <sup>-1</sup>	C=C	" "

**Kütle**

$$M^+ = 218, 219$$

$$M^+ - C_6H_5 = 141$$

$$M^+ - H = 217$$

$$C_7H_7 = 91$$

$$M^+ - CH_4 = 202$$



### 3.4.11. 2-Naftilmetilasetatın 89 Sentezi

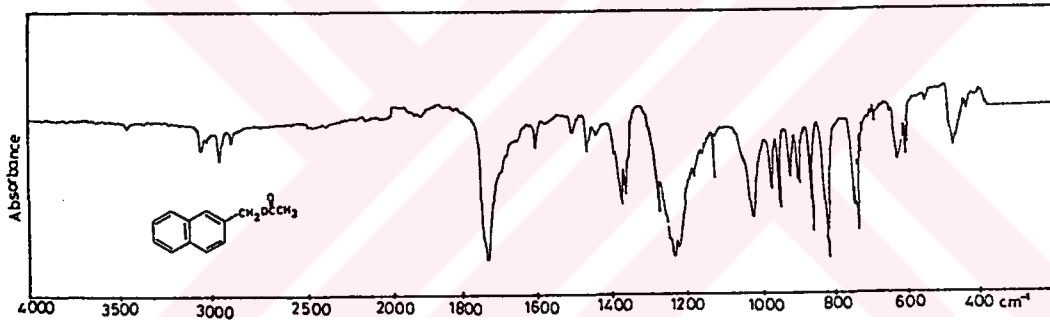
50 ml lik bir balona 140 mg(1 mmol) nafto[b]siklopropen ve 10 ml asetik asit kondu. 30 dakika refluks edildikten sonra 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ve 50 ml suyla seyreltildi. Organik faz ayrılıp su fazı  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile (2x20 ml) yıkandı. Birleştirilen organik fazlar doygun  $\text{NaHCO}_3$  ve suyla birkaç defa yıkandı. Organik faz  $\text{CaCl}_2$  üzerinden kurutuldu.  $\text{CCl}_4$  den kristallendirilen 89 bileşiği %85 verimle elde edildi. Erime noktası 57-58 °C dir.

#### $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu ( $\text{CCl}_4$ , TMS)

$\delta = 2.03$  ppm singlet 3 metil protonu

$\delta = 5.20$  ppm singlet 2 metilenik proton

$\delta = 7.97-7.30$  ppm multipllet 7 aromatik proton



#### IR-Spektrumu (KBr)

3020-3060	cm <sup>-1</sup>	=C-H	Gerilme titreşimi
2890-2925	cm <sup>-1</sup>	C-H	" "
1730	cm <sup>-1</sup>	C=O	" "
1600	cm <sup>-1</sup>	C=C	" "

### 3.4.12. 2-Naftilmetil,etileterin 90 Sentezi

140 mg(1 mmol) nafto[b]siklopropen 20 ml etanolde çözüldükten sonra üzerine bir damla derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilave edildi. 2 saat refluks edildikten sonra etanol uzaklaştırıldı. Daha sonra 30 ml  $\text{CHCl}_3$  ilave edildi. Kloroform fazı doygun  $\text{NaHCO}_3$  ve suyla yıkandı ve  $\text{CaCl}_2$  üzerinden kurutuldu. Kantitatif verimle katılma ürünü elde edildi.

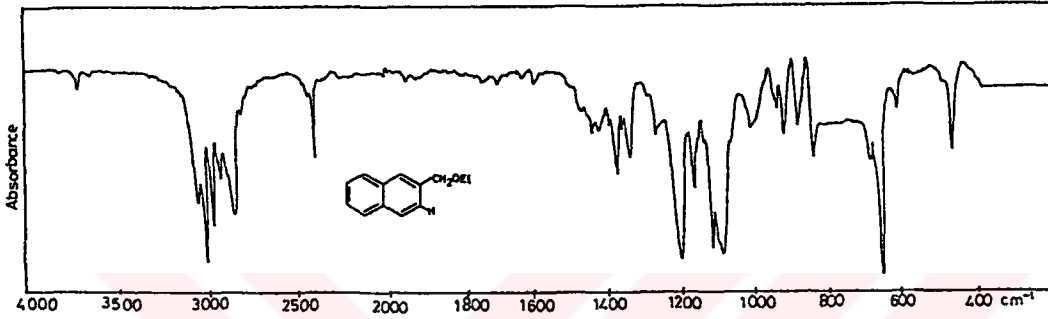
**<sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (CCl<sub>4</sub>, TMS)**

$\delta = 1.07-1.40$  ppm triplet 3 metil protonu

$\delta = 3.77-3.67$  ppm kvarted 2 metilenik proton

$\delta = 4.53$  ppm singlet 2 metilenik proton

$\delta = 6.87-7.90$  ppm multipler 7 aromatik proton

**IR-Spektrumu (CCl<sub>4</sub>)**

3020-3040	cm <sup>-1</sup>	=C-H	Gerilme titreşimi
2920	cm <sup>-1</sup>	C-H	" "
1860	cm <sup>-1</sup>	-O-CH <sub>2</sub> -	" "

**3.4.13. 2-Naftilmetilenklorürün 91 Sentezi**

140 mg(1 mmol) nafto[b]siklopropan 10 ml asetonunda çözüldükten sonra 250 mg derişik HCl ilave edilerek 2 saat refluks edildi. Aseton çektilirdikten sonra 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ilave edildi. Organik faz doygun NaHCO<sub>3</sub> ve suyla yıkandıktan sonra CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutuldu. Küçük bir silikajel kolondan petrol eteriyle süzüldü. Petrol eterinden kristallendirilen 91 bileşigi %80 verimle elde edildi. Erime noktası 47-48 °C dir.

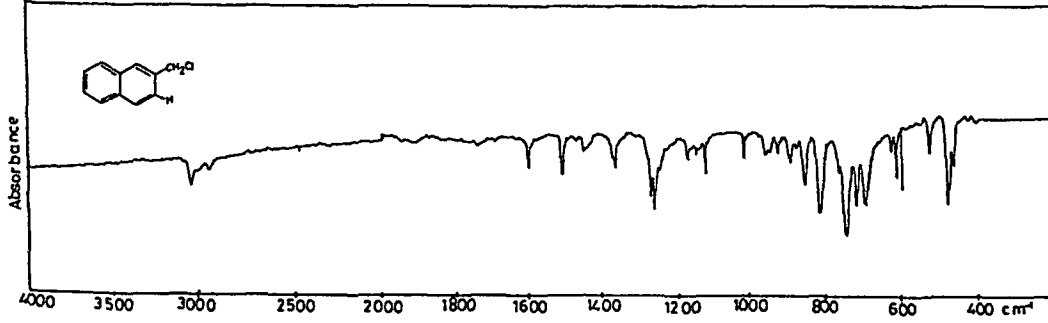
**<sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (CCl<sub>4</sub>, TMS)**

$\delta = 4.70$  ppm singlet 2 metilenik proton

$\delta = 7.93-7.27$  ppm multipler 7 aromatik proton

**IR-Spektrumu (KBr)**

3045	cm <sup>-1</sup>	=C-H	Gerilme titreşimi
1595-1520	cm <sup>-1</sup>	C=C	" "
750	cm <sup>-1</sup>	C-Cl	" "



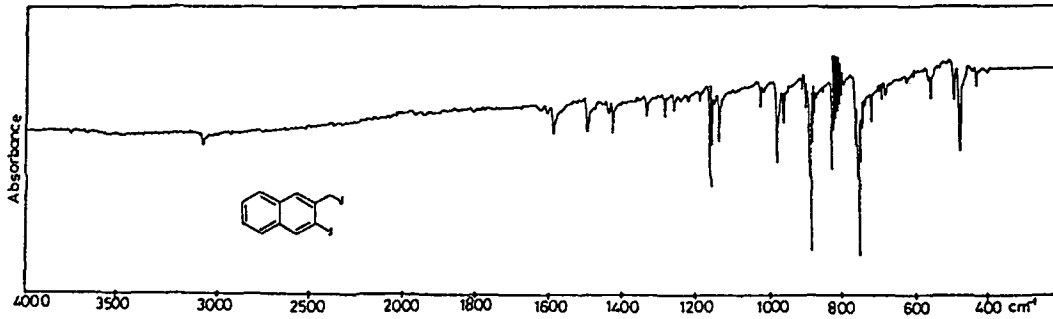
#### 3.4.14. 3-İyodo-2-naftilmetileniyodürün 94 Sentezi

140 mg(1mmol) nafto[b]siklopropen ve 270 mg(1.061mmol) I<sub>2</sub> 20 ml CCl<sub>4</sub> de çözülerek oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Karıştırma bittikten sonra iyodun fazlası Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ın sudaki çözeltisiyle yıkanarak giderildi. Daha sonra suyla yıkandıktan sonra organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Kantitatif verime yakın elde edilen 94 bileşiğinin erime noktası 114-115 °C dir. Ürün CCl<sub>4</sub> den kristallendirildi.

#### <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (CCl<sub>4</sub>, TMS)

δ = 4.67 ppm singlet 2 metilenik proton

δ = 8.43-7.33 ppm multiplet 6 aromatik proton



#### IR-Spektrumu (KBr)

3040 cm<sup>-1</sup> =C-H Gerilme titreşimi

1575 cm<sup>-1</sup> C=C " "

#### 3.4.15. 3-Bromo-2-naftilmetilenbromürün 96 Sentezi

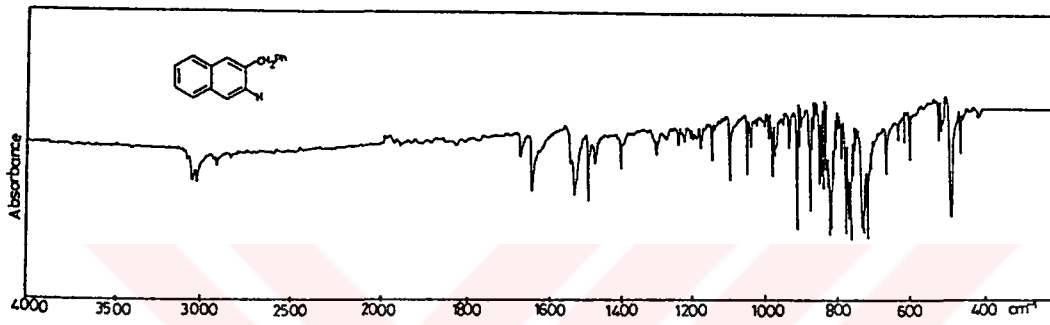
140 mg (1mmol) nafto[b]siklopropen 15 ml CCl<sub>4</sub> de çözüldü. Buna 160 mg (1mmol) bromun 5 ml CCl<sub>4</sub> deki çözeltisi ilave edildi. Bromun kırmızı rengi

hemen kayboldu. Kantitatif verimle elde edilen 96 bileşiği  $\text{CCl}_4$  den kristallen-  
dirildi. Erime noktası 108-109 °C dir.

### $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu ( $\text{CCl}_4$ , TMS)

$\delta = 4.67$  ppm singlet 2 metilenik proton

$\delta = 8.33-7.27$  ppm multiplet 6 aromatik proton



### IR-Spektrumu (KBr)

3040	cm <sup>-1</sup>	=C-H	Gerilme titreşimi
1615-1585	cm <sup>-1</sup>	C=C	" "
750	cm <sup>-1</sup>	C-Br	" "

### 3.4.16. 2-Metilnaftalinin 97 Sentezi

130 mg(0.93 mmol) nafto[b]siklopropen ve 5 mg Pd-C 25 ml lik iki boyunlu balona konarak oda sıcaklığında 24 saat hidrojen gazı geçirildi. Süzülerek katalizör uzaklaştırıldıktan sonra ürün silikajel ince tabakada petrol eteriyle yürütüldü. Saf olarak 80 mg katılma ürünü ayrılıp, petrol eterinden kristallendirildi. Erime noktası 34-36 °C dir.

### $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu ( $\text{CCl}_4$ , TMS)

$\delta = 2.17$  ppm singlet 3 metil protonu

$\delta = 7.90-7.0$  ppm multiplet 7 aromatik proton.

#### 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Nafto[b]siklopropen 2, naftalin halkasına bir metilen köprüsünün 2,3-pozisyonlarından anule olmuş bir bileşiktir. Sikloproparenler grubundan olan bileşik, bu gruba özgü çoğu reaksiyonları vermektedir. Bu çalışmada nafto[b]siklopropenin üç grupta toplanabilecek reaksiyonları incelenmiştir. Bunlar 1.Diklorkarben ile katılma reaksiyonu, 2.Çeşitli dienofillerle siklokatılma reaksiyonları, 3.Elektrofillerle olan reaksiyonlardır. Bu incelemelerden şu sonuçlar elde edilmiştir.

1) a- Diklorkarbenin nafto[b]siklopropene 2 katılması sonucu, 1,1-diklor-nafto[b]siklobüten 74 bileşiği elde edilmiştir. Benzosiklopropene dihalokarbenlerin katılması için öne sürülen 3 ayrı mekanizma<sup>40</sup>, 2 bileşiğine diklorkarben katılması için de önerilebilir. b- Elde edilen 74 bileşiği hidroliz edilerek yeni bir yol ile nafto[b]siklobütenon 63 sentezi gerçekleştirilmiştir. c-Diklorkarben katılma ürünü 74 ün Zn-Cu ile indirgenmesinden yeni bir yol ile nafto[b]siklobüten 76 bileşiği sentezlenmiştir.

2) Nafto[b]siklopropen 2 bileşiği ile bugüne kadar yapılan çalışmalardan<sup>47</sup> siklopropen halkasının reaktivitesinin dienlere karşı az olduğu bulunmuştur. Buna karşılık 2 bileşiği değişik dienofillerle kararlı katılma ürünleri oluşturmaktadır. Bu çalışmada bazı dienofillere nafto[b]siklopropenin reaktivitesi araştırılmıştır. Sonuçta, 2 bileşiğinin PTAD, TCE ve benzin gibi dienofillerle katılma ürünleri sentezlenmiştir. 2 bileşiği için dienofillerin reaktivitesinin PTAD, TCE ve benzen sırasında azaldığı, reaksiyon süresi ve katılma ürünlerinin veriminden anlaşılmaktadır.

2 bileşiğinin PTAD, TCE ve benzin ile katılma reaksiyonları dipolar ara ürünler üzerinden olmaktadır. Katılmanın ilk kademesinde 2 bileşiğinin siklopropen çift bağına elektrofilik bir katılma olmakta, daha sonra düzenlenerek 1,5-dipolar ara ürün üzerinden katılma tamamlanmaktadır. Benzin ile katılma reaksiyonunun sonucunda yeni bir yolla 2,3-benzoflouren sentezi gerçekleştirilmiştir. 2 bileşiğinin PTAD katılma ürününün 81 hidroliz ve yükseltgenmesi sonucu 5,6-benzoindazol bileşiği 82 sentezlenmeye çalışılmış, fakat katılma ürünü 81 in bu şartlarda bozunduğu görülmüştür.

Çalışmanın amacına uygun olarak, 2 bileşiğine  $\alpha$ -pyrone'nun [4+2] siklo-

katılması ile oluşabilecek bir üründen, CO<sub>2</sub> eliminasyonu ile benzo[10]anulen sentezini gerçekleştirmektir. 2 bileşiğinin  $\alpha$ -pyrone ile değişik şartlarda denenen reaksiyonlarında beklenen ürün sentezlenememiştir.  $\alpha$ -Pyrone'nun çözücü olarak alındığı bir reaksiyonda ise nafto[b]siklopropenin iki dimer ürününün olduğu 60 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumundan tahmin edilmektedir. Fakat bu dimerlerin yapısı tam olarak karakterize edilememiş olup, çalışmalar devam etmektedir. Bu sonuçta bize 2 bileşiğinin siklopropen halkasının dienlere karşı reaktivitesinin az olduğunu ortaya koymaktadır.

3) Nafto[b]siklopropende 2 siklopropen halkasının asitlere karşı dayanıksız olduğu bilinmektedir. Buna dayanarak bu çalışmada, 2 bileşiğinin HCl, CH<sub>3</sub>COOH gibi maddelerle direkt olarak, EtOH ve C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ile de asit katalizör-lüğünde katılma ürünleri sentezlenmiştir. Nafto[b]siklopropenin 2 asidik ortamda gerçekleştirilen bu reaksiyonlarında, H<sup>+</sup> önce siklopropen  $\pi$ -bağına katılır ve oluşan siklopropil katyonu düzenlenerek naftil karbokatyonu oluşur. Bu katyon ortamdaki nükleofil ile yakalanarak katılma tamamlanır. Çalışmada, ayrıca 2 bileşiğine Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> katılarak ilgili ürünler sentezlendi. Bütün bu reaksiyonlardan nafto[b]siklopropenin süstitüe naftalin türevlerinin sentezi için çok iyi bir reaktif olduğu sonucuna varılabilmektedir.

## KAYNAKLAR

1. Halton, B., 1990, Chem. Rev., 89, 1161-1185.
2. Vogel, E., Grimme, W., Korte, S., 1965, Tetrahedron Lett. 3625.
3. Billups, W.E., Chow, W.Y., 1973, J. Am. Chem. Soc. 95, 4099.
4. Anet, R., Anet, F.A.L., 1964, J. Am. Chem. Soc. 86, 525.
5. Closs, G.L., Kaplan, L.R., Bendall, I., 1967, J. Am. Chem. Soc. 89, 3376.
6. Dürr, H., Schrader, L., 1969, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 446.
7. Tanimata, S., Schafer, S., Ippen, J., Vogel, E., 1976, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 446.
8. Halton, B., Dent, R., Böhm, S., Offrear, D.H., Schmickler, H., Schaphoff, F., Vogel, E., 1985, J. Am. Chem. Soc. 107, 7175.
9. Müller, P., Rodriguez, D., 1986, Helv. Chem. Acta, 69, 1546.
10. Billups, W.E., Lin, L.J., Arney, B.E., Radin, W.A., Casserly, E.W., 1984, Tetrahedron Lett. 25, 3935.
11. Radlick, P., Crawford, H.T., 1974, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 127.
12. Saward, C.J., Vollhardt, K.P.C., 1975, Tetrahedron Lett. 4539.
13. Billups, W.E., Blakeney, A.J., Chow, W.Y., 1971, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1461.
14. Halton, B., 1973, Chem. Rev. 73, 113.
15. Prestein, J., Günther, H., 1974, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 276.
16. Davalian, D., Garratt, P.J., 1976, Tetrahedron Lett. 2815.
17. Davalian, D., Garratt, P.J., Koller, W., Mansuri, M., 1980, J. Org. Chem. 45, 4183.
18. Ippen, J., Vogel, E., 1974, Angew. Chem. 86, 780.
19. Okazaki, R., O-oka, M., Takitah, N., Inamoto, N., 1985, J. Org. Chem. 50, 180.
20. Bee, L.K., Garratt, P.J., Mansuri, M., 1974, J. Am. Chem. Soc., 1979.
21. Korte, S., 1968, Doktora tezi, Köln Üniversitesi, Almanya.
22. Wentrup, C., Wentrup-Byrne, E., Müller, P., 1979, Tetrahedron Lett. 4249.

23. Kumar, A., Tayal, S.R., Devaprabhakara, D., 1976, *Tetrahedron Lett.* 571.
24. Martin, J.C., Muchawski, J.M., 1984, *J. Org. Chem.* 49, 1040.
25. Nerdlein, R., Tadesse, L., 1988, *Helv. Chem. Acta*, 71, 249.
26. Cotton, F.A., Troup, J.M., Billups, W.E., Lin, L.P., Smith, C.V., 1975, *J. Organomet. Chem.* 102, 345.
27. Müller, P., Bernardinelli, G., Jacquier, V., Ricca, A., 1989, *Helv. Chem. Acta*, 72, 1619.
28. Mills, W.H., Nixon, G., 1930, *J. Am. Chem. Soc.* 2510.
29. Longuet-Higgins, H.C., Coulson, C.A., 1946, *Transfaraday Soc.* 42, 756.
30. Billups, W.E., Wayne, A., Rodin, M., Michael, M.H., 1988, *Tetrahedron*, 44, 1305-1338.
31. Stigiani, W.M., Lauri, V.W., Li, C.L., 1975, *J. Chem. Phys.* 62, 1890.
32. Corstensa-Oeser, E., Müller, B., Dürr, H., 1972, *Angew. Chem.* 84, 434.
33. Billups, W.E., Chow, W.Y., Leavell, H.K., Lewis, E.S., Mangrave, J.L., Sass, R.L., Schich, J.J., Werness, P.G., Wood, J.L., 1973, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7873.
34. Wiberg, K.B., Fenagira, R.A., 1968, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 3395.
35. Vogel, E., Aischer, A., Willms, K., 1974, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 398.
36. Cooper, M., Manat, S., 1970, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 1605.
37. Cook, E., Hill, A., 1940, *J. Org. Chem.* 5, 1996.
38. Carruthers, W., 1986, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, Cambridge University.
39. Browne, A., Halton, B., 1977, *Tetrahedron*, 33, 345.
40. a) Kagabu, S., Saito, K., 1988, *Tetrahedron Lett.*, 29, 675-676.  
b) Halton, B., Boese, R., Blaser, D., Lu, Q., 1991, *Aust. J. Chem.*, 44, 265-276.
41. Teim, A.O., Goodland, M.C., McOmie, F.W., 1983, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2659.
42. Weige, D., 1990, *J. Org. Chem.*, 55, 1667-1670.
43. Cava, P., Shirley, R.L., 1960, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 654.



44. Hart, H., Oku, A., 1972, J. Org. Chem. 37, 4261.
45. Beil. 5(1), 344.
46. Oskay, E., *Denel Organik Kimya* , 1979, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, s 35.
47. a) Balcı, M., Durucasu, İ., Yayınlanmamış çalışmalar.  
b) Torun, L., Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

T. C.  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi