

**T.C.  
BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**YENİ PERİNON TÜREVİ BOYARMADDELERİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Yunus ORUÇ**

**Tez Danışmanı  
Yrd. Doç. Dr. İrfan KOCA**

**Yozgat 2013**



**T.C.  
BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**YENİ PERİNON TÜREVİ BOYARMADDELERİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Yunus ORUÇ**

**Tez Danışmanı**

**Yrd. Doç. Dr. İrfan KOCA**

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi  
tarafından 2012 FBE/T-01 kodu ile desteklenmiştir.**

**Yozgat 2013**

**T.C.**  
**BOZOK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEZ ONAYI**

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 7011010021 numaralı öğrencisi Yunus ORUÇ'un hazırladığı “Yeni Perinon Türevi Boyarmaddelerin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 23/01/2013 günü saat 10:00’da yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİ ile karar verilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Şevket Hakan ÜNGÖREN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ali DELİBAŞ

Üye : Yrd. Doç. Dr. İrfan KOCA (Danışman)

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun ..11...../02...../2013 tarih ve ..03 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

  
Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Hidayet ÇETİN



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	ii
<b>ŞEKİLLER LİSTESİ</b> .....	v
<b>TABLolar LİSTESİ</b> .....	ix
<b>KISALTMALAR LİSTESİ</b> .....	x
<b>ÖZET</b> .....	xi
<b>ABSTRACT</b> .....	xii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	xiii
<b>GİRİŞ</b> .....	1
<b>1. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI</b> .....	2
1.1. Heterohalkalı Keten Aminaller .....	2
1.2. Heterohalkalı Keten Aminallerin Sentezi .....	3
1.2.1. Keten Ditiyoasetallerin Diaminlerle Reaksiyonu ile Sentezi .....	4
1.2.2. <i>Gem</i> -dihaloetilen, Keten <i>O,O</i> -asetaller veya Keten <i>N,O</i> -asetallerin Diaminlerle Reaksiyonu ile Sentezi .....	5
1.2.3. 1-Alkil-2-metil amidin Türevlerinin Açılması ile Sentezi .....	7
1.2.4. <i>S</i> -metillenmiş Üre Türevlerinin Aktif Metil ve Metilen Bileşikleriyle Reaksiyonu ile Sentezi .....	9
1.2.5. $\beta$ -ketoester bileşiklerinin Naftalin-1,8-diamin ile reaksiyonundan Sentezi ....	10
1.3. Heterohalkalı Keten Aminallerin Reaksiyonları .....	10
1.3.1. Alkillenme Reaksiyonları .....	10
1.3.1.1. Alkil Halojenürlerle Alkillenme Reaksiyonları .....	10
1.3.1.2. Asetilen Türevleriyle Alkillenme Reaksiyonları .....	11
1.3.1.3. Elektrofilik Alkenlerle Alkillenme Reaksiyonları .....	14
1.3.1.4. Arillenme Reaksiyonları .....	18
1.3.1.5. Aldehit ve Ketonlarla Alkillenme Reaksiyonları .....	18
1.3.2. Açılma Reaksiyonları .....	19
1.3.3. Çeşitli Elektrofillerle Reaksiyonları .....	22
1.3.4. 1,3-Dipollerle Reaksiyonları .....	23

	<u>Sayfa</u>
1.3.5. Çeşitli reaksiyonları .....	26
1.4. Perinonlar .....	27
<b>2. MATERYAL VE METOT</b> .....	<b>29</b>
2.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	29
2.2. Deneyleerde Kullanılan Araç ve Cihazlar .....	29
2.3. Deneyleerde Kullanılan Metotlar .....	30
<b>3. DENEYSSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>31</b>
3.1. Başlangıç bileşiği olarak 2-(alkil/aril)karbonilmetilen sübstitüeli 1 <i>H</i> - perimidinlerin sentezi .....	31
3.1.1. 2-(Alkil/aril)karbonilmetilen sübstitüeli 1 <i>H</i> -perimidinlerin (2) sentezi için genel prosedür: .....	31
3.1.1.1. 1-(1 <i>H</i> -perimidin-2(3 <i>H</i> )-iliden)aseton (2a) .....	31
3.1.1.2. 2-(1 <i>H</i> -Perimidin-2(3 <i>H</i> )-iliden)-1-feniletanon (2b) .....	34
3.1.1.3. 1-(4-metoksifenil)-2-(1 <i>H</i> -perimidin-2(3 <i>H</i> )-iliden)etanon (2c) .....	36
3.1.1.4. 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-(1 <i>H</i> -perimidin-2(3 <i>H</i> )-iliden)etanon (2d) .....	38
3.2. (8-açıl-10-okso-9,10-dihidro-7 <i>H</i> -pirrolo[1,2- <i>a</i> ]perimidin-9-il)asetik asit sentezi için genel prosedür: .....	41
3.2.1. (8-Asetil-10-okso-9,10-dihidro-7 <i>H</i> -pirrolo[1,2- <i>a</i> ]perimidin-9-il) asetik asit sentezi.....	42
3.2.2. (8-Benzoil-10-okso-9,10-dihidro-7 <i>H</i> -pirrolo[1,2- <i>a</i> ]perimidin-9-il)asetik asit sentezi:.....	48
3.2.3. (8-(4-Metoksibenzoil)-10-okso-9,10-dihidro-7 <i>H</i> -pirrolo[1,2- <i>a</i> ]perimidin-9- il)asetik asit sentezi .....	52
3.2.4. (8-(3,4-Dimetoksibenzoil)-10-okso-9,10-dihidro-7 <i>H</i> -pirrolo[1,2- <i>a</i> ]perimidin- 9-il)asetik asit sentezi.....	56
3.3. (8-Açıl-10-okso-9,10-dihidro-7 <i>H</i> -pirrolo[1,2- <i>a</i> ]perimidin-9-il)asetik asit Türevlerinin Muhtemel Oluşum Mekanizması .....	60
3.4. 2-(Alkil/aril)karbonilmetilen sübstitüeli 1 <i>H</i> -perimidinlerin sitrasonik anhidrit ile reaksiyonlarının incelenmesi .....	60
<b>4. BULGULAR</b> .....	<b>61</b>
4.1. (8-Asetil-10-okso-9,10-dihidro-7 <i>H</i> -pirrolo[1,2- <i>a</i> ]perimidin-9-il) asetik asit .....	61

	<b><u>Sayfa</u></b>
4.2. (8-Benzoil-10-okso-9,10-dihidro-7 <i>H</i> -pirrolo[1,2- <i>a</i> ]perimidin-9-il)asetik asit .....	62
4.3. (8-(4-Metoksibenzoil)-10-okso-9,10-dihidro-7 <i>H</i> -pirrolo[1,2- <i>a</i> ]perimidin-9-il)asetik asit .....	62
4.4. (8-(3,4-Dimetoksibenzoil)-10-okso-9,10-dihidro-7 <i>H</i> -pirrolo[1,2- <i>a</i> ]perimidin-9-il)asetik asit.....	63
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>65</b>
<b>Kaynaklar .....</b>	<b>68</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>78</b>

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: HKA'lerin genel formülü .....	2
Şekil 1.2: Benzimidazolin sübstitüe HKA'lerin tautomer yapıları .....	3
Şekil 1.3: HKA'lerin alkillenme ürünleri .....	3
Şekil 1.4: Keten ditiyoasetallerden HKA'lerin sentezi-I .....	4
Şekil 1.5: Keten ditiyoasetallerden HKA'lerin sentezi-II .....	4
Şekil 1.6: Keten ditiyoasetallerden HKA'lerin sentezi-III .....	5
Şekil 1.7: <i>Gem</i> -dihaloetilenden HKA'lerin sentezi .....	6
Şekil 1.8: Keten <i>O,O</i> -asetallerden HKA'lerin sentezi-I .....	6
Şekil 1.9: Keten <i>O,O</i> -asetallerden HKA'lerin sentezi-II .....	6
Şekil 1.10: <b>23</b> Bileşiğinininden HKA'lerin sentezi .....	7
Şekil 1.11: İmino esterlerden HKA'lerin sentezi .....	7
Şekil 1.12: Benzimidazol halkası içeren HKA'lerin sentezi-I .....	8
Şekil 1.13: Benzimidazol halkası içeren HKA'lerin sentezi-II .....	8
Şekil 1.14: Benzimidazol halkası içeren HKA'lerin sentezi-III .....	9
Şekil 1.15: <i>S</i> -metillenmiş üre türevlerinden HKA'lerin sentezi .....	9
Şekil 1.16: Açıl metiltiyoüre türevlerinden HKA'lerin sentezi .....	10
Şekil 1.17: Alkil halojenürlerle HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-I .....	11
Şekil 1.18: Alkil halojenürlerle HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-I .....	11
Şekil 1.19: Asetilen türevleri ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-I .....	12
Şekil 1.20: Asetilen türevleri ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-II .....	13
Şekil 1.21: Asetilen türevleri ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-III .....	13
Şekil 1.22: Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-I .....	14
Şekil 1.23: Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-II .....	14
Şekil 1.24: Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-III .....	15
Şekil 1.25: Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-IV .....	15
Şekil 1.26: Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-V .....	15
Şekil 1.27: Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-VI .....	16
Şekil 1.28: Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-VII .....	16
Şekil 1.29: Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-VIII .....	16



## Sayfa

Şekil 1.30: Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-IX .....	17
Şekil 1.31: Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-X .....	17
Şekil 1.32: Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-XI .....	17
Şekil 1.33: Halobenzen Türevleri ile HKA'lerin Arillenme Reaksiyonları .....	18
Şekil 1.34: Benzokinon ile HKA'lerin Arillenme Reaksiyonları .....	18
Şekil 1.35: Aldehitler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları .....	19
Şekil 1.36: Asetil aseton ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları.....	19
Şekil 1.37: HKA'lerin açillenme reaksiyonları-I .....	20
Şekil 1.38: HKA'lerin açillenme reaksiyonları-II .....	20
Şekil 1.39: HKA'lerin açillenme reaksiyonları-III.....	20
Şekil 1.40: HKA Türevi 89 bileşiğinden izotiyazol bileşiklerinin sentezi.....	21
Şekil 1.41: HKA Türevi 91 bileşiğinden benzotiyazol bileşiklerinin sentezi .....	21
Şekil 1.42: İzotiyazol bileşiklerinin (91) sodyum metoksit ile reaksiyonu.....	21
Şekil 1.43: HKA'lerin çeşitli elektrofillerle reaksiyonları-I .....	22
Şekil 1.44: HKA'lerin çeşitli elektrofillerle reaksiyonları-II .....	23
Şekil 1.45: HKA'lerin çeşitli elektrofillerle reaksiyonları-III.....	23
Şekil 1.46: HKA'lerin çeşitli 1,3-Dipollerle reaksiyonları-I .....	24
Şekil 1.47: HKA'lerin çeşitli 1,3-Dipollerle reaksiyonları-I .....	24
Şekil 1.48: HKA'lerin çeşitli 1,3-Dipollerle reaksiyonları-III.....	25
Şekil 1.49: HKA'lerin çeşitli 1,3-Dipollerle reaksiyonları-IV .....	25
Şekil 1.50: HKA'lerin çeşitli 1,3-Dipollerle reaksiyonları-V .....	26
Şekil 1.51: HKA türevi 93 Bileşiğinin hidrazin ile reaksiyonu .....	26
Şekil 1.52: İmidazol halkası içeren HKA türevinin hidroksilamin ile reaksiyonu .....	26
Şekil 1.53: Perimidin iskeleti içeren HKA'lerin çeşitli reaksiyonları .....	27
Şekil 1.54: Pirrolo[1,2- $\alpha$ ]perimidin türevlerinin çeşitli sentez metotları .....	28
Şekil 3.1: Perimidin halkası içeren HKA'lerin sentezi.....	31
Şekil 3.2: 2a Bileşiğinin IR spektrumu .....	32
Şekil 3.3: 2a Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	33
Şekil 3.4: 2a Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	34
Şekil 3.5: 2b Bileşiğinin IR spektrumu.....	35

## Sayfa

Şekil 3.6: 2c Bileşiğinin IR spektrumu .....	36
Şekil 3.7: 2c Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	37
Şekil 3.8: 2c Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	38
Şekil 3.9: 2d Bileşiğinin IR spektrumu.....	39
Şekil 3.10: 2d Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	40
Şekil 3.11: 2d Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	41
Şekil 3.12: Pirrolo[1,2- <i>a</i> ]perimidin bileşiklerinin sentezi.....	42
Şekil 3.13: 3a Bileşiğinin FTIR Spektrumu.....	43
Şekil 3.14: 3a Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	45
Şekil 3.15: 3a Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR Spektrumu .....	46
Şekil 3.16: 3a Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumunun yapı analizi .....	46
Şekil 3.17: 3a Bileşiğinin UV Spektrumu.....	47
Şekil 3.18: 3a Bileşiğinin TGA Analiz Grafiği.....	47
Şekil 3.19: 3b Bileşiğinin FTIR Spektrumu.....	48
Şekil 3.20: 3b Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	49
Şekil 3.21: 3b Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR Spektrumu .....	50
Şekil 3.22: 3b Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumunun yapı analizi .....	50
Şekil 3.23: 3b Bileşiğinin UV Spektrumu .....	51
Şekil 3.24: 3b Bileşiğinin TGA Analiz Grafiği.....	51
Şekil 3.25: 3c Bileşiğinin IR Spektrumu.....	52
Şekil 3.26: 3c Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	53
Şekil 3.27: 3c Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....	54
Şekil 3.28: 3c Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumunun yapı analizi.....	54
Şekil 3.29: 3c Bileşiğinin UV Spektrumu.....	55
Şekil 3.30: 3c Bileşiğinin TGA Analiz Grafiği.....	55
Şekil 3.31: 3d Bileşiğinin IR Spektrumu .....	56
Şekil 3.32: 3d Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	57
Şekil 3.33: 3d Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR Spektrumu .....	58
Şekil 3.34: 3d Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumunun yapı analizi .....	58
Şekil 3.35: 3c Bileşiğinin UV Spektrumu.....	59
Şekil 3.36: 3d Bileşiğinin TGA Analiz Grafiği.....	59

	<u>Sayfa</u>
<b>Şekil 3.37:</b> Pirrolo[1,2- <i>a</i> ]perimidin Bileşiklerinin oluşum mekanizması .....	60
<b>Şekil 3.38:</b> Perimidin içeren HKA'lerin sitrasonik anhidrit ile reaksiyonu.....	60
<b>Şekil 5.1:</b> 3a-d Bileşiklerinin Muhtemel Oluşum Mekanizması .....	65
<b>Şekil 5.2:</b> 3d Bileşiğinin tautomer yapıları .....	66

## TABLÖLAR LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo1:</b> Sentez Edilen Pirroloperimidin Türevi Bileşiklerin Bazı Özellikleri.....	67
---	----



## KISALTMALAR LİSTESİ

NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
IR	: Kıızıl ötesi
UV	: Mor ötesi
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
HKA	: Hetero halkalı keten aminal
DMAP	: Dimetil amino piridin
PTSA	: p-Toluen sülfonik asit
DBU	: 1,8-Diazabisikloundek-7-en
DMAD	: Dimetil asetilen dikarboksilat

# YENİ PERİNON TÜREVİ BOYARMADELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yunus ORUÇ

Bozok Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi

2013; Sayfa: 78

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. İrfan KOCA

## ÖZET

Bu çalışmada, öncelikle başlangıç bileşiği olarak kullanılacak olan hetero halkalı keten aminaller, naftalin-1,8-diamin ile  $\beta$ -ketoester bileşiklerinden elde edilmiştir. Perimidin iskeletine sahip hetero halkalı keten aminallerin maleik anhidrit ile reaksiyonundan yeni pirrolo perimidin bileşikleri, en- mekanizması üzerinden sentezlenmiştir.

Sentezlenen yeni perinon tipi boyarmaddelerin yapısı UV, IR, NMR gibi moleküler spektroskopik metotlarla karakterize edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Naftalin-1,8-diamin,  $\beta$ -ketoester, Hetero Halkalı Keten Aminaller, Perinon, Pirrolo perimidin.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL PERINONE  
DERIVATIVE DYES**

**Yunus ORUÇ**

**Bozok University,  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry  
Master of Science Thesis,**

**2013; Page: 78**

**Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. İrfan KOCA**

**ABSTRACT**

In this study, primarily heterocyclic ketene amins to be used as the starting compounds were obtained from naphthalene-1,8-diamine with  $\beta$ -ketoester compounds. Novel pyrrolo perimidin compounds were synthesized from the reaction of maleic anhydride and heterocyclic ketene amins including perimidine skeleton via en mechanism.

The structure of the synthesized new perinone type dyes have been characterized with molecular spectroscopic methods as UV, IR, NMR.

**Keywords:** Naphthalene-1,8-diamine,  $\beta$ -ketoester, Heterocyclic Ketene Amino, Perinone, Pyrrolo perimidine

## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen tez danıőmanım değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İrfan KOCA'ya teőekkürlerimi sunarım. Ayrıca laboratuvar çalıőmalarım sırasında tecrübelerinden yararlandığım Doç. Dr. Mustafa SAÇMACI'ya, Doç. Dr. şevket Hakan ÜNGÖREN'e, tez yazımında bana yardımcı olan Arő. Gör. İ. Evren KIBRIZ ve Uzman Mehmet GÜMÜő'e teşekkür ederim.

Tez kapsamında hedeflenen çalıőmaların yürütülebilmesi için verdikleri maddi destekten dolayı **BOZOK ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ BİRİMİ** yetkililerine ve çalıőanlarına őükranlarımı sunarım.



## GİRİŞ

İnsan, ilk çağlardan beri çevresinden faydalanmış, onu güzelleştirmeye ve korumaya çalışmıştır. Süslenme içgüdüğü nedeniyle doğadan birçok boya ve boyar madde elde etmiştir.

Doğal boyamacılık, doğada sağlanan çeşitli bitki ve böceklerdeki boyar maddelerden yararlanılarak yapılan boyamacılık işlemidir. Günümüzden 5000-6000 yıl önce başlayan doğal boyamacılık 1856 yılında William Henry Perkin tarafından ilk sentetik boyar maddenin bulunuşuna kadar değişmeden sürmüştür. 19.yüzyılın ikinci yarısında bir yandan yeni boyar maddeler bulunurken öte yandan bitkilerdeki boyar maddelerin sentezi gerçekleşmiştir. Boyar maddelerin büyük miktarlarda ve ucuz olarak sentezi doğal boyamacılığı ortadan kaldırmıştır.

Pirrollerin, perimidin bileşiklerine kondanse olmuş çok halkalı sistemlerine “perinonlar” denir. Perinonlar; kırmızıdan turuncuya kadar değişen renklerin farklı tonlarını sunarlar. Örnek olarak; Solvent Orange 60 ve Solvent Red 135 perinon tipi ticari boyalardır ve kullanımları günceldir.

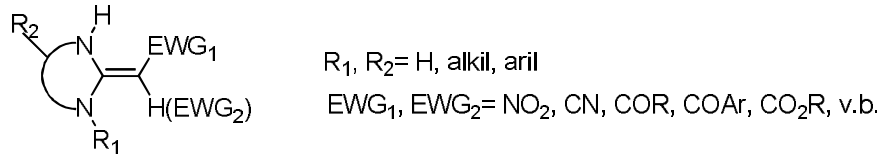
Bu tez kapsamında, boyarmadde olarak kullanılabilen yeni perinon tipi maddelerin hetero halkalı keten aminallerden sentezi amaçlanmıştır. Moleküler spektroskopik yöntemler ile sentezlenen bileşiklerin yapıları belirlenmiştir.

## 1. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Heterohalkalı keten amina (HKA) bileşikler, çok çeşitli birleşik halka sistemine sahip bileşiklerin sentezine imkan vermeleri nedeniyle organik sentez çalışmalarında başlangıç bileşiği olarak kullanılmaktadır [1-2]. Yapılarındaki elektron verici ve elektron çekici grupların konjugasyonu sonucu olarak normal sentez metotları ile elde edilemeyen bir çok bileşik sentezlenebilmektedir. Sentetik organik kimya açısından önemli olan bu bileşiklerin sentezi ve reaksiyonları hakkında kısa bir literatür özeti aşağıda sunulmaktadır.

### 1.1. Heterohalkalı Keten Aminaller

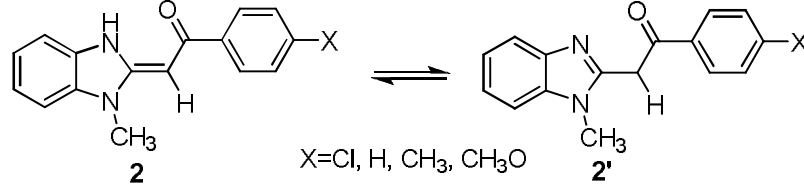
1,1-Endiamin olarak ta bilinen HKA'lerin genel formülü aşağıdaki gibidir.



Şekil 1.1. HKA'lerin genel formülü

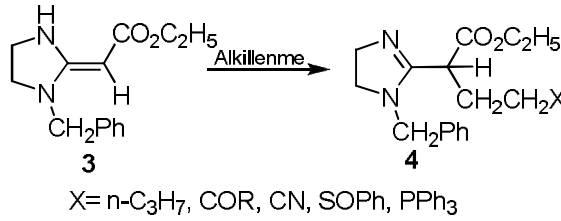
Elektron verici amino gruplarının ve elektron çekici süstitüentlerin ( $\text{EWG}_1, \text{EWG}_2$ ) konjugasyonu nedeniyle yapıdaki çift bağ polarize olmuştur. X-Ray analiz sonuçları çifte bağın bağ uzunluğunu 1.38-1.47 Å olduğunu göstermiştir [1-8]. Bu sonuç, normal bir alkende bulunan C=C bağ uzunluğundan daha büyük bir değerdir. Azot atomları üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftlerinin çifte bağ ile delokalizasyonu  $\alpha$ -karbon atomu etrafındaki elektron yoğunluğunu artırmaktadır. Bu nedenle  $\alpha$ -karbon atomunun nükleofilik gücü azot atomunun nükleofilik gücünden daha fazladır. Dolayısıyla  $\alpha$ -karbon atomu elektrofil araçlarla daha kolay etkileşime girmektedir.  $\alpha$ -karbon atomunun yanısıra  $\beta$ -karbon atomu,  $\alpha$ -karbon atomunda yer alan süstitüentler ve amin gruplarının reaksiyonlara katılması nedeniyle HKA'ler çok yönlü bileşiklerdir. HKA'ler ambident nükleofil olarak davranmaları sonucu nükleofilik katılma veya yer değiştirme ve kondenzasyon reaksiyonları ile çok çeşitli bitişik hetero halkalı bileşiklerin sentezine olanak sağlamaktadır. HKA'ler tautomeri ile amidin türevi izomer

oluşturmaları mümkün iken spektroskopik veriler asıl yapının 1,1-endiamin şeklinde olduğunu göstermektedir [9,10]. Bu güne kadar yapılan çalışmalar, sadece imidazolin- ve benzimidazolin süstitüe HKA'lerin iki izomere sahip olduğunu ve bunların bir dengede olduğunu göstermektedir [11-13].



**Şekil 1.2.** Benzimidazolin süstitüe HKA'lerin tautomer yapıları

**2** ve **2'** bileşikleri arasındaki denge fenil halkasındaki X- süstitüentine, sıcaklığa ve çözücüye bağlıdır. Dimetil sülfosit (DMSO) gibi polar aprotik çözücülerde dengenin yönü çoğunlukla **2** tarafındır [13]. Sterik etkinin tautomerik formların belirlenmesinde büyük etkisi olmasına rağmen HKA'lerin alkillenme ürünlerinin çoğunlukla amidin formunda olduğu gözlenmiştir [14,15].



**Şekil 1.3.** HKA'lerin alkillenme ürünleri

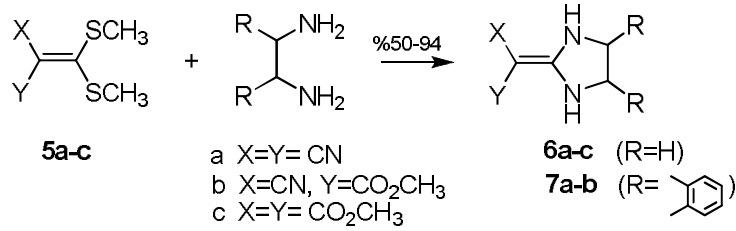
HKA'ler konusunda ilk çalışma [16], 1950'li yılların sonlarına doğru yayınlandığında kimyacılar tarafından çok fazla ilgi görmemiştir. Bu durum 1980'lere kadar devam etmiştir. Sonrasında HKA'ler bir çok sentez çalışmaları için başlangıç bileşiği olarak kullanılmaya başlanmıştır.

## 1.2. Heterohalkalı Keten Aminlerin Sentezi

HKA'lerin çeşitli sentez metotları aşağıdaki gibidir.

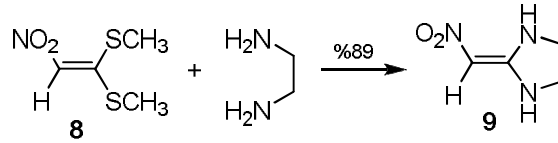
### 1.2.1. Keten Ditiyoasetallerin Diaminlerle Reaksiyonu ile Sentezi

1960'lı yılların başlarında Gompper ve Topel keten ditiyoasetallerin diaminlerle reaksiyonları sonucu HKA'lerin sentezlendiğini yayınlamışlardır [17]. Bu çalışmada malonnitril ve türevlerinden elde edilen keten ditiyoasetaller etilen diamin ve *o*-fenilen diamin ile reaksiyona sokulmuş ve beş üyeli HKA'ler iyi verimlerle elde edilmiştir.



Şekil 1.4. Keten ditiyoasetallerden HKA'lerin sentezi-I

Daha sonra nitro süstitüe HKA'ler benzer yolla sentezlenmiştir [18].



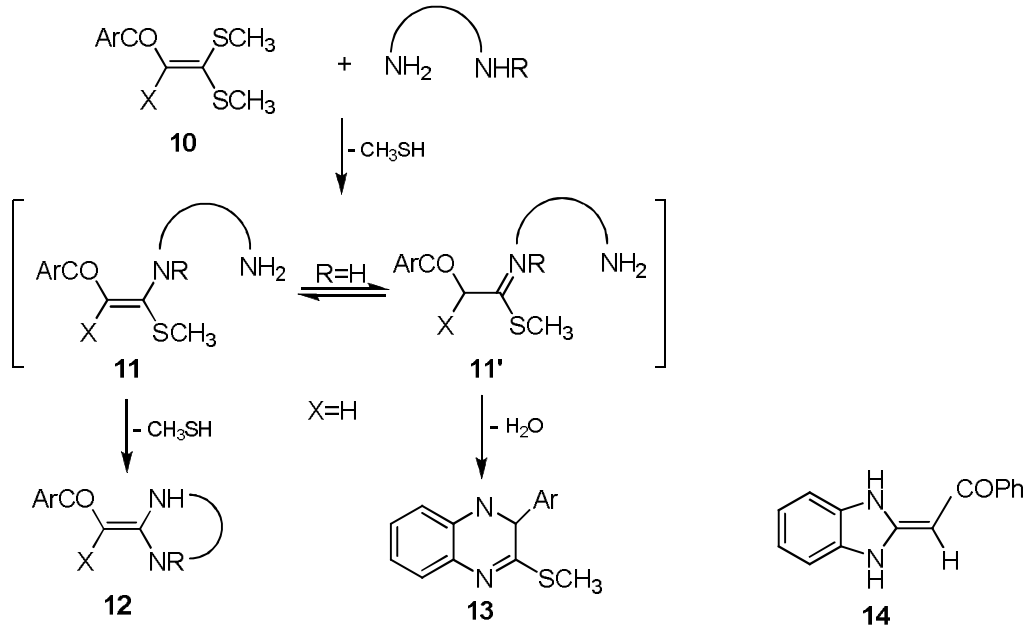
Şekil 1.5. Keten ditiyoasetallerden HKA'lerin sentezi-II

Yukarıda açıklanan metot deneysel açıdan bir çok avantaj sağlamaktadır. Öncelikle başlangıç bileşiği olarak kullanılan keten ditiyoasetaller kolaylıkla sentezlenebilirler. Aktif metil veya metilen bileşiklerinin uygun bir baz varlığında karbon disülfür ile reaksiyonu ketenlerin merkaptan tuzlarını vermektedir. Bunların uygun alkilleme vasıtalarıyla, özellikle alkil halojenürlerle alkilenmesi sonucu keten ditiyoasetaller kolaylıkla elde edilebilmektedir. Reaksiyonun avantajı tek kapta gerçekleşmesi ve verimin yüksek olmasıdır [19-24]. Elde edilen keten ditiyoasetaller alifatik ve orto aromatik diaminlerle kolaylıkla reaksiyon vererek HKA'ler elde edilir. Reaksiyonun takibi metantiyolün reaksiyon ortamından uzaklaşması gözlenerek kolayca takip edilebilir. Bu yöntemle birçok HKA'ler sentezlenmiştir. Bu çalışmalarda en çok kullanılan aktif metil veya metilen bileşikleri şunlardır: Nitro metan [18, 25-29], asetofenon türevleri [30, 31], aseton [32], halkalı ketonlar [1, 33, 34], 1,3-diketonlar



[33, 35, 36], malonatlar [17, 36, 37],  $\beta$ -ketoasetatlar [36-38],  $\alpha$ -siyano keton [38-40], siyano asetatlar [1, 17], aril asetonitriller [5], malonnitril [1, 18].

Bu metot çeşitli HKA'lerin sentezine olanak sağlarken 2-(aroilmetilen)benzimidazolin bu metot ile sentezlenememiştir. Onun yerine 1,5-benzodiazepinler sentezlenmiştir [38]. **10** bileşiğinin yapısındaki X grubunun hidrojen veya elektron çekici grup olması reaksiyonu yönlendirmektedir [41, 42].



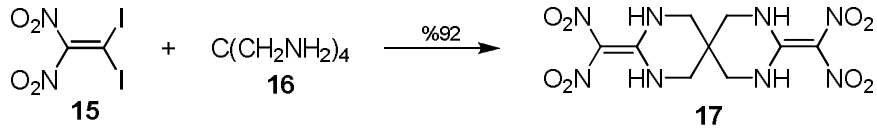
**Şekil 1.6.** Keten ditiyoasetallerden HKA'lerin sentezi-III

**11** ve **11'** bileşikleri arasındaki tautomerik yapılar göz önünde bulundurulursa X'in elektron çekici grup olması durumunda HKA'ler, X'in hidrojen olması durumunda yedi üyeli hetero halkalı bileşikler sentezlenmektedir. *N*-metil-*o*-fenilen diamin kullanıldığında ise benzimidazolin halkası içeren HKA'ler sentez edilmektedir.

### 1.2.2. Gem-dihaloetilen, Keten *O,O*-asetaller veya Keten *N,O*-asetallerin Diaminlerle Reaksiyonu ile Sentezi

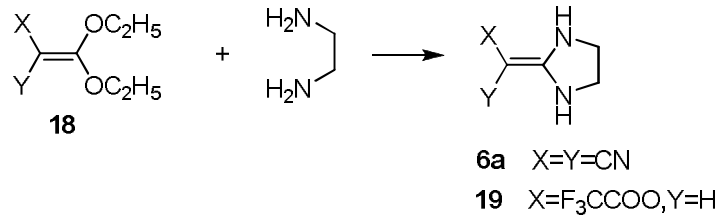
HKA'lerin sentezi için diğer bir metot gem-dihaloetilen bileşiklerinin diaminlerle reaksiyonlarıdır [8, 43, 44]. Keten ditiyoasetallerin yapısındaki metiltiyo gruplarına benzer olan halojen atomları amin grupları ile yer değiştirerek HKA'ler sentez edilirler.

Benzimidazolin sübstitüe keten aminaller (**14**), 1,1-dikloro benzoil eten ile *o*-fenilen diaminin reaksiyonundan bu metotla sentezlenebilmektedir [43]. Tetra iyodoetilen bileşiğinin nitrolanması ile elde edilen 1,1-diyodo-2,2-dinitro etilen (**15**) de diaminlerle kolaylıkla reaksiyon vermektedir. Örneğin tetrakis (aminometil) metan bileşiğinin 1,1-diyodo-2,2-dinitro etilen ile reaksiyonundan yüksek verimlerle spiro formunda keten amina bileşiği sentezlenmiştir [8].



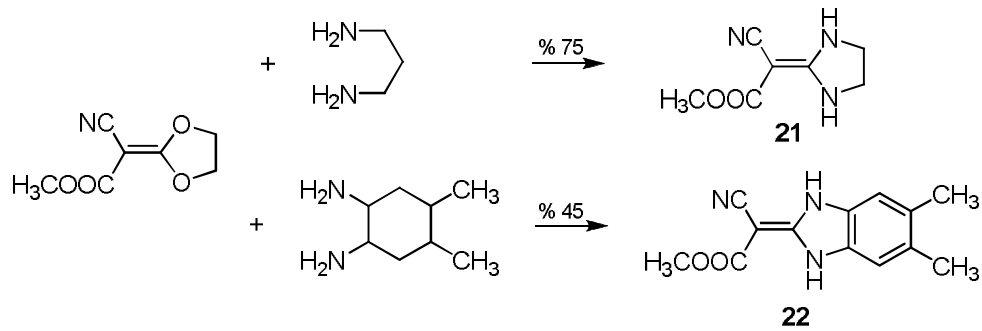
**Şekil 1.7.** Gem-dihaloetilenlerden HKA'lerin sentezi

Keten ditiyoasetaller ve *gem*-dihaloetilen bileşiklerine benzer metotla keten *O,O*-asetallerde diaminlerle alkol kondenzasyonu sonucu HKA'leri verirler [16,45].



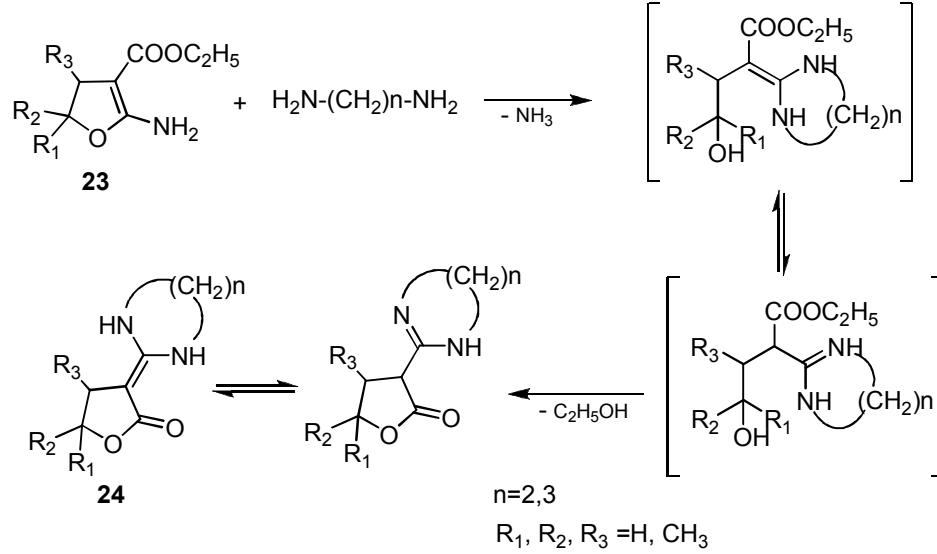
**Şekil 1.8.** Keten *O,O*-asetallerden HKA'lerin sentezi-I

Halkalı keten *O,O*-keten asetallerde benzer şekilde reaksiyon verirler [46].



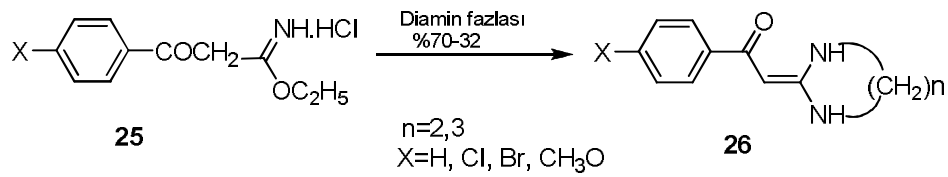
**Şekil 1.9.** Keten *O,O*-asetallerden HKA'lerin sentezi-II

2-amino-4,5-dihidro-3-furan karboksilat bileşiminin diaminlerle reaksiyonu da ilginç bir şekilde HKA sentezi ile sonuçlanmıştır. Reaksiyon mekanizması 4,5-dihidro furan halkasının açılması ve sonrasında lakton oluşumu şeklindedir [46-50].



**Şekil 1.10.** 23 Bileşiminin HKA'lerin sentezi

Benzoil-, nitro- ve ester süstitüe asetonitril bileşiminden elde edilen keten *N,O*-asetaller ve imino esterler de diaminlerle HKA'ler verirler [10,51,52].

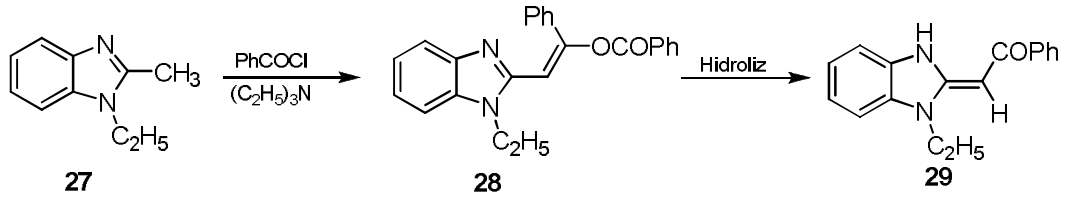


**Şekil 1.11.** İmino esterlerden HKA'lerin sentezi

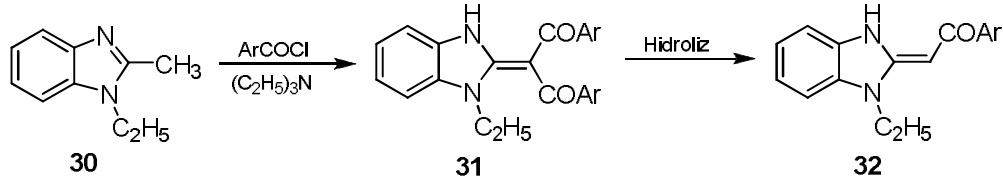
### 1.2.3. 1-Alkil-2-metil amidin Türevlerinin Açılmesi ile Sentezi

Yukarıda açıklanan sentez metotlarında diamin türevi bileşikler HKA'lerin sentezinde temel teşkil etmektedir. Bu metotta ise 1,3-diazo hetero halkalı bileşikler üzerinden sentezler gerçekleştirilmiştir. Yapılarında bulunan metil grubu hidrojenlerinin zayıf

asidik karakterde olması nedeniyle 2-metil imidazol ve 2-metil benzimidazol bileşikleri başlangıç bileşikleri olarak kullanılmışlardır. 1,3-dimetil imidazol ve 1-etil-2-metil benzimidazol bileşiklerinin bazik ortamda benzoil klorür ile reaksiyonu ve devamında hidrolizi keten aminalleri vermiştir. Bu reaksiyonda ilk basamakta diaçilleme gerçekleştirilmiş, hidroliz reaksiyonu ile açıl grubunun yapıdan uzaklaştırılmasıyla son ürün elde edilmiştir [53].

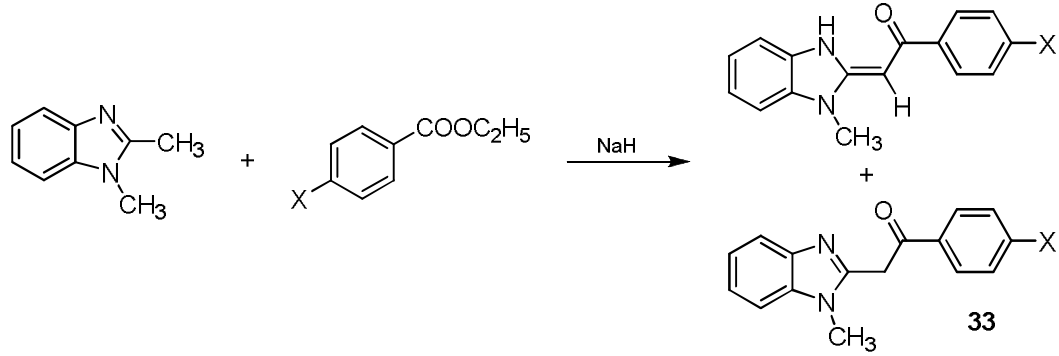


Şekil 1.12. Benzimidazol halkası içeren HKA'lerin sentezi-I



Şekil 1.13. Benzimidazol halkası içeren HKA'lerin sentezi-II

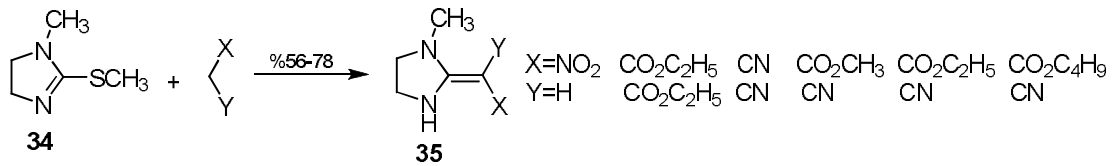
Açılme vasıtası olarak esterler kullanıldığında kuvvetli baza gereksinim vardır. Reaksiyon ürünü mono açılmiş üründür [4, 54]. 1,2-dimetil benzimidazol ve etil benzoat bileşiklerinin sodyum hidrür varlığında reaksiyonu HKA veya onun tautomeri olan amidin bileşiklerinin sentezi ile sonuçlanmıştır. Açılme reaksiyonu, Willgerodt-Kindler reaksiyonuna göre dietil karbonat ile yapılabilir. Ancak reaksiyon verimi düşüktür [55].



Şekil 1.14. Benzimidazol halkası içeren HKA'lerin sentezi-III

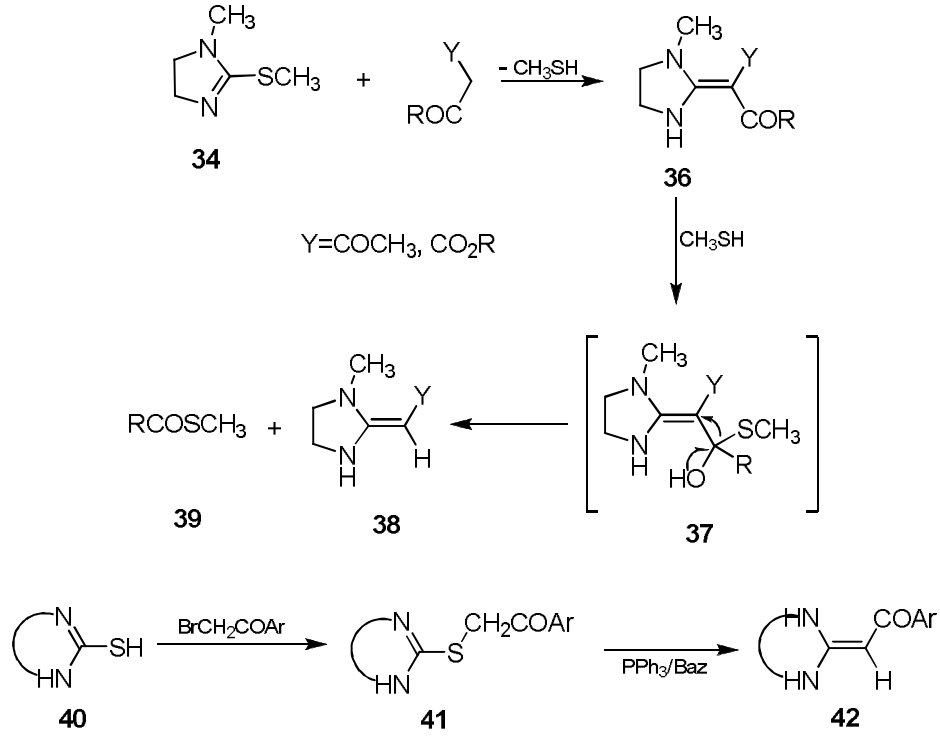
#### 1.2.4. S-metillenmiş Üre Türevlerinin Aktif Metil ve Metilen Bileşikleriyle Reaksiyonu ile Sentezi

1-metil-2-metiltiyolo-4,5-dihidroimidazol veya 1-metil-2-metiltiyolo-1,4,5,6-tetrahidropirimidin bileşiklerinin aktif metil veya metilen grubu içeren bileşiklerle kondenzasyon reaksiyonu sonucu yüksek verimlerle HKA'ler sentezlenebilir. **34** bileşiğinin  $\beta$ -ketoasetat veya asetilaseton ile reaksiyonu, asetil grubunun ayrılmasıyla **38** bileşiğinin sentezi ile sonuçlanmıştır. **34** bileşiğinin analogu olan 2-metiltiyoloimidazolin de benzer reaksiyonu verir. Ancak bu reaksiyon için oldukça aktif metilen grubu içeren bileşiklere gereksinim vardır [56-58].



Şekil 1.15. S-metillenmiş üre türevlerinden HKA'lerin sentezi

Açıl metiltiyoloüre türevlerinin trifenil fosfin ile kuvvetli bazik ortamda reaksiyonu sonucu HKA'lerin sentezlenebileceği literatürde yer almaktadır. Bu reaksiyonda benzimidazol bileşiklerini başlangıç bileşiği olarak kullanıldığında yan ürün olarak diazepin türevlerine rastlanmamıştır. Ancak reaksiyon verimi diğer reaksiyonlardan düşüktür [59].



Şekil 1.16. Açıl metiltiyöre türevlerinden HKA'lerin sentezi

### 1.2.5. $\beta$ -ketoester bileşiklerinin Naftalin-1,8-diamin ile reaksiyonundan Sentezi

Bölümümüz Organik Kimya Araştırma grubu tarafından çeşitli  $\beta$ -ketoesterlerin p-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde yüksek sıcaklıklarda geri soğutucu altında naftalin-1,8-diamin ile reaksiyonundan keten aminal bileşikleri sentezlenmiştir [60].

## 1.3. Heterohalkalı Keten Aminallerin Reaksiyonları

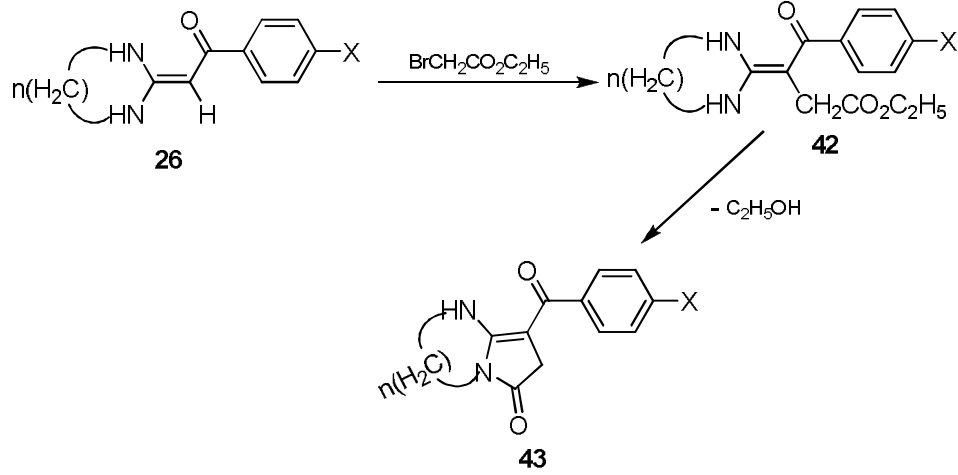
HKA'lerin reaksiyonları incelendiğinde aşağıdaki gibi bir sınıflandırma yapılabilir.

### 1.3.1. Alkillenme Reaksiyonları

#### 1.3.1.1. Alkil Halojenürlerle Alkillenme Reaksiyonları

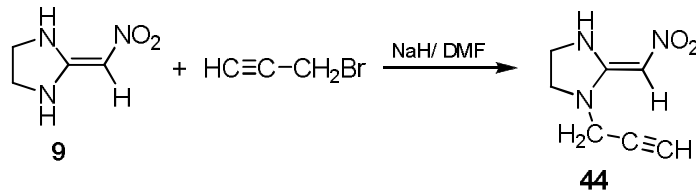
$\alpha$ -Karbon atomunun N- atomundan daha fazla nükleofilik karaktere sahip olması nedeniyle benzil klorür [61], pentil iyodür [62] gibi alkil halojenürlerle alkillenme reaksiyonları karbon atomu üzerinden gerçekleşir. HKA'lerin (26) etil bromo asetat ile

asetonitril veya dioksan içerisindeki reaksiyonu C- alkillenmiş ürünü verir. Sonrasında  $\gamma$ -laktam kondanse diazo heterohalkalı bileşiklerin (**43**) sentezi siklo kondenzasyon reaksiyonu ile gerçekleşir [61].



**Şekil 1.17.** Alkil halojenürlerle HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-I

Normal şartlarda çalışıldığında alkilleme karbon atomu üzerinde, kuvvetli bazik ortamda çalışıldığında azot atomu üzerinde gerçekleşmektedir [26, 27]. Örneğin nitro sübitüe HKA'in sodyum hidrüllü ortamda propargil bromür ile reaksiyonu N-alkillenmiş reaksiyon ürünü (**44**) verir [26].

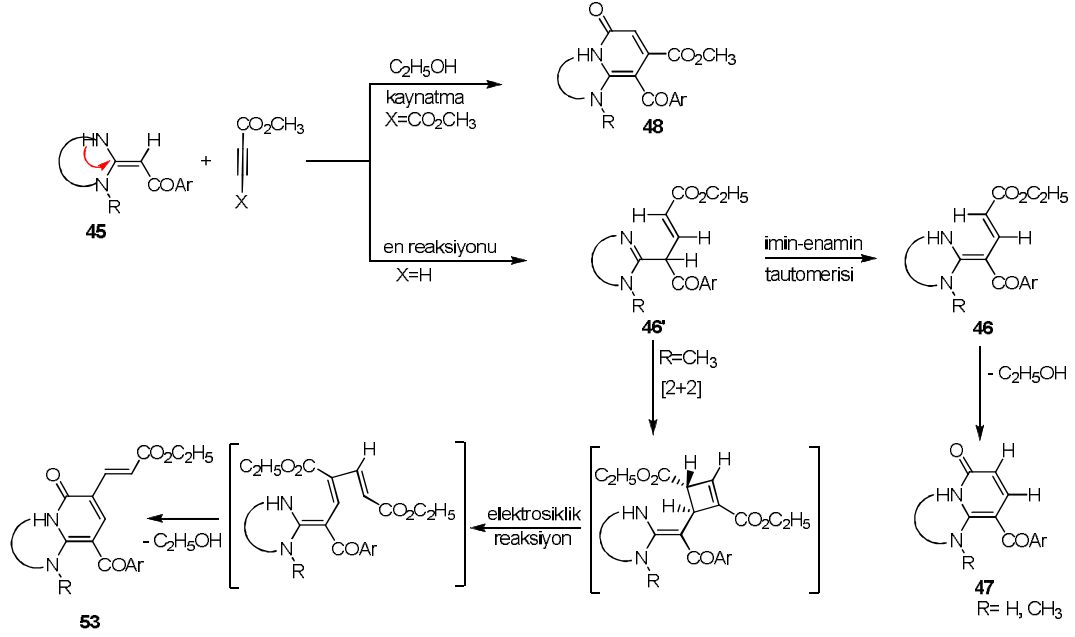


**Şekil 1.18.** Alkil halojenürlerle HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-I

### 1.3.1.2. Asetilen Türevleri ile Alkilleme Reaksiyonları

HKA'ler aktif asetilen türevleri ile kolayca reaksiyon verirler. Benzen, dioksan gibi aprotik çözücüler içerisinde propiolik asit esterlerinin HKA'ler ile reaksiyonu çoğunlukla C-alkillenmiş ürün (**46**) ile sonuçlanır. Bu ürünün etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması ile kondenzasyon gerçekleşir ve kondanse hetero halkalı

yeni bir bileşik (**47**) elde edilir. Dimetil asetilen dikarboksilat (DMAD) ile de benzer reaksiyonlar yapılmıştır [9, 62, 64].

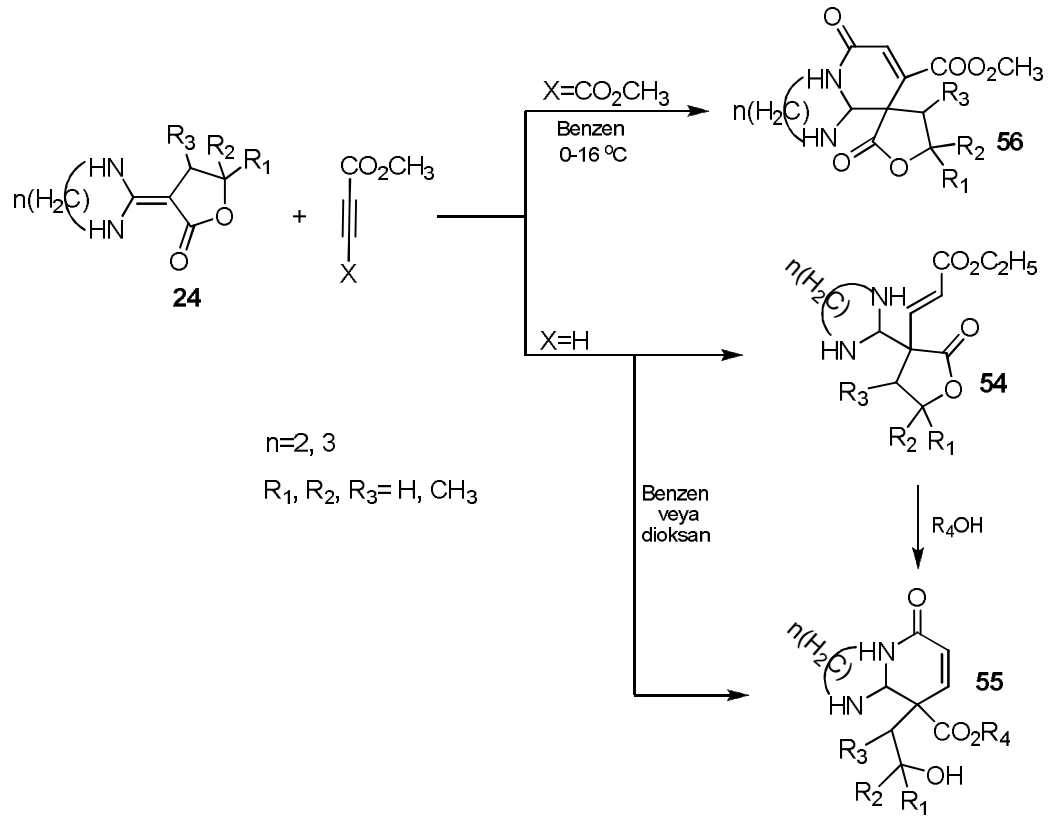


**Şekil 1.19.** Asetilen türevleri ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-I

Hetero keten aminlerin asetilen türevleri ile olan reaksiyonları incelendiğinde keten aminlerin asetilenlerin üçlü bağına katılması en- mekanizması ile gerçekleştiği görülmektedir [65]. 1,3-dimetil-2-benzoil metilen imidazolin bileşiği örneğinde olduğu gibi yapıdaki aminlerin tamamen süstitüe olduğu bileşiklerin asetilen türevleri ile reaksiyon vermedikleri gözlenmiştir. Bir azot atomu metillenmiş HKA bileşiği (**45**) asetilen türevleriyle reaksiyona girerek aşağıda belirtilen reaksiyon mekanizması üzerinden kondanse hetero halkalı bileşikler verir.

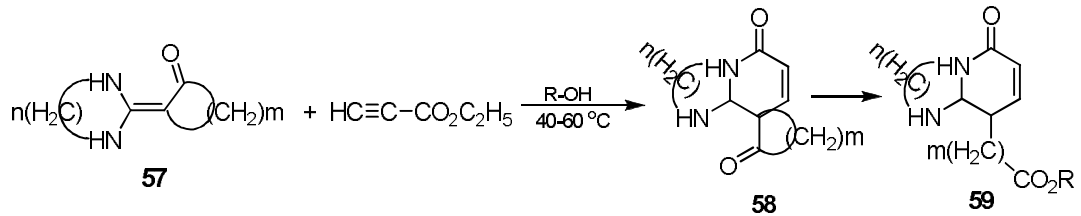
Lakton halkası içeren HKA bileşikleri de metil propiolat ile benzer katılma ve ardından kondenzasyon reaksiyonlarını verirler. Reaksiyon ürünü (**55**) incelendiği zaman lakton halkasının açıldığı görülür [66]. Aynı reaksiyon DMAD ile benzen içerisinde 0-10 °C'de yapılırsa lakton halkası açılmadan yapısı aşağıda verilen spiro bileşiği (**56**) elde edilir [67].





**Şekil 1.20.** Asetilen türevleri ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-II

Halkalı ketonlardan sentez edilen HKA'lerin etil propiolat ile reaksiyonundan da spiro bileşiklerinin sentezi beklenirken spiro bileşiğinin ılıman şartlarda kolaylıkla parçalanması ile kondanse hetero halkalı bileşikler (**59**) sentezlenmiştir [34, 68].

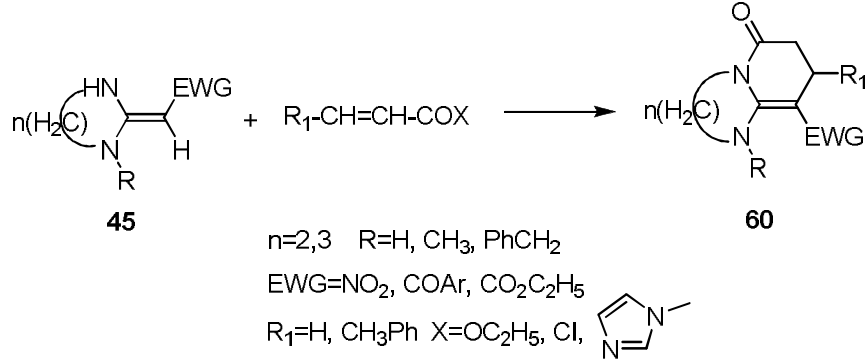


**Şekil 1.21.** Asetilen türevleri ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-III

### 1.3.1.3. Elektrofilik Alkenler ile Alkilleme Reaksiyonları

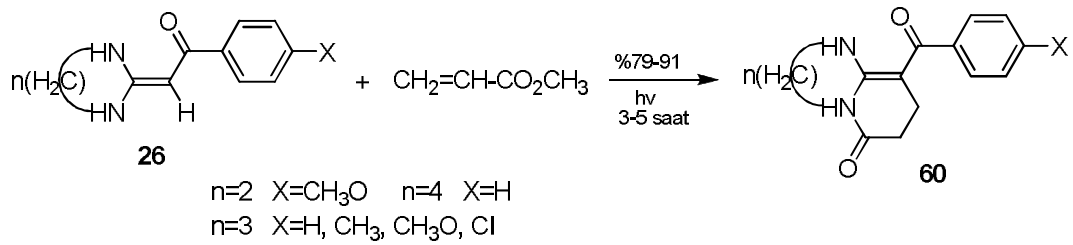
HKA'lerin  $\alpha,\beta$ -doymamış karbonil grubu içeren alkenlerle reaksiyonları sonucu karbon atomu üzerinden alkillenme gerçekleşir. Eş zamanlı olarak yapılan alkol, amin, su gibi grupların kondenzasyonu ile halkalaşma meydana gelir.

$\gamma$ -Laktam kondanse hetero halkalı bileşikler (**60**) bu yöntemle, metil akrilat, propenol klorür gibi elektrofilik alkenler ile HKA'lerin karbonil imidazolin bileşiklerinden elde edilmiştir [9,63,64].



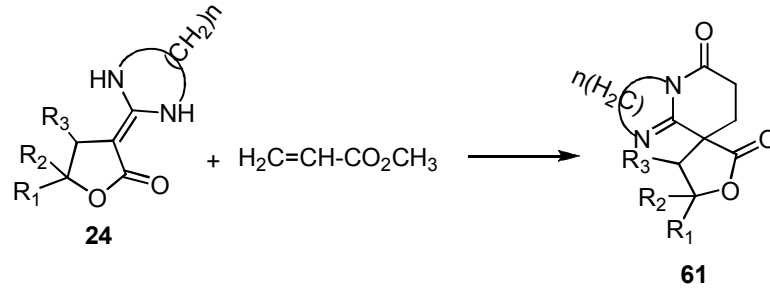
Şekil 1.22. Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-I

**26** Bileşiğinin metil akrilat ile fotokimyasal reaksiyonu yüksek verimle gerçekleşerek **60** bileşiği elde edilmiştir [69].



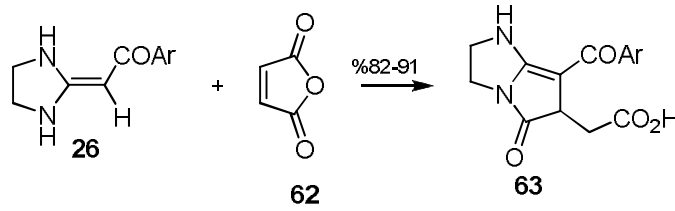
Şekil 1.23. Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-II

**24** Bileşiğinin metil akrilat ile reaksiyonundan spiro halkalı ürünler (**61**) elde edilmiştir [67].



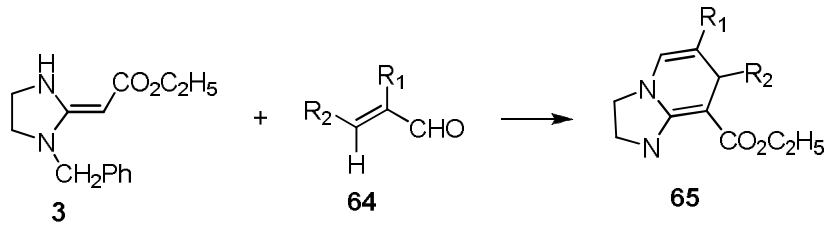
**Şekil 1.24.** Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-III

**26** Bileşiğinin maleik anhidrit ile reaksiyonu  $\gamma$ -laktam halkası içeren **63** bileşiğinin sentezi ile sonuçlanmıştır [70].



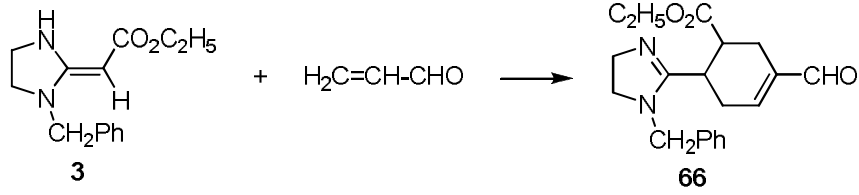
**Şekil 1.25.** Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-IV

Jones ve arkadaşları  $\alpha,\beta$ -enallerin HKA'ler ile reaksiyonlarından kondanse 1,4-dihidropiridin (**65**) bileşiklerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir [15].



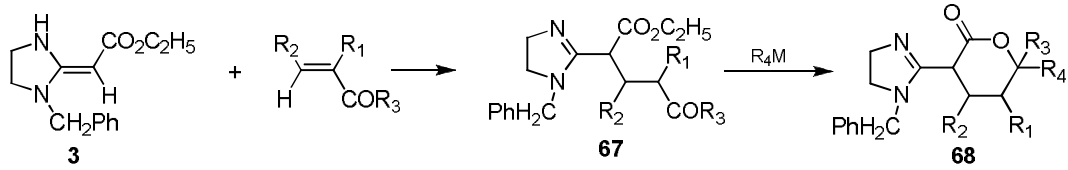
**Şekil 1.26.** Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-V

**3** Bileşiğinin akrolein ile reaksiyonu sikloheksen türevi (**66**) bileşiklerin sentezi ile sonuçlanmıştır. Reaksiyon mekanizması incelendiğinde 2 mol akrolein 1 mol **3** bileşiği ile molekül içi aldol kondenzasyonu vermesi sonucu sikloheksen halkasının oluştuğu görülür.



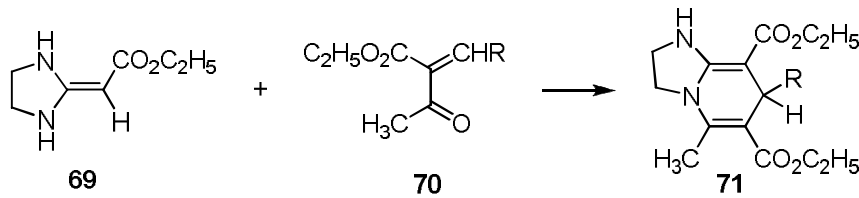
**Şekil 1.27.** Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-VI

HKA'lerin  $\alpha,\beta$ -doymamış ketonlar ile reaksiyonu da C-alkillenmiş ürünleri (**67**) verir. Ancak bu ürünler diğerleri gibi kondenzasyon reaksiyonu vermezler. Benzer C-alkillenmiş ürünler akrilonitril, vinil sülfoksit, vinil sülfon gibi elektrofilik alkenlerin reaksiyonlarından da elde edilirler. Bu ürünlerin organometalik bileşiklerle etkileştirilmesi lakton halkası içeren HKA'lerin sentezi ile sonuçlanır [62].



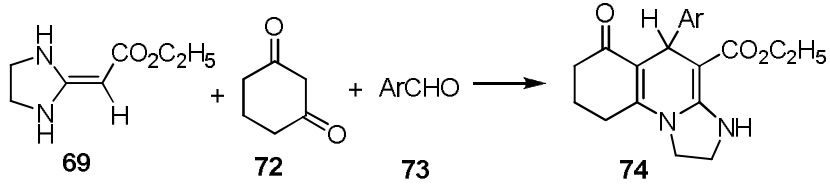
**Şekil 1.28.** Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-VII

Meyer ve çalışma grubu, HKA'lerin alkiliden asetoasetik asit esterleri ile reaksiyonundan **71** bileşiğini elde etmişlerdir. Reaksiyonda kondenzasyon, amin grubu ile ester grubu yerine karbonil grubu arasında gerçekleşmiştir [71, 72].



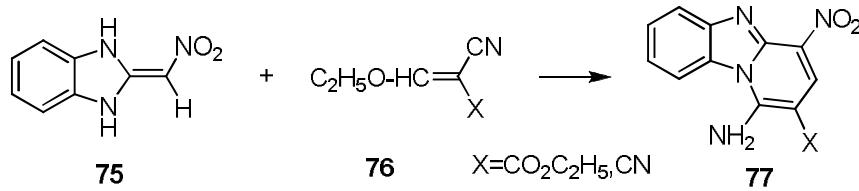
**Şekil 1.29.** Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-VIII

HKA bileşiğinin (**69**) 1,3-sikloheksandion ve aromatik aldehytlerle çok bileşenli reaksiyonları sonucu üç halkalı bileşikler (**74**) elde edilmiştir. Reaksiyon, aldehit ile diketon bileşiğinin kondenzasyonu ile başlar ve devamında en- mekanizması üzerinden keten aminalle C-alkillenme ve halkalaşma şeklinde sonlanır.



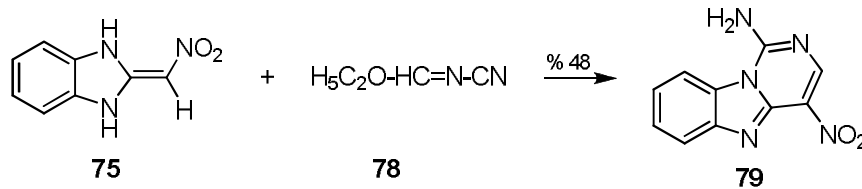
**Şekil 1.30.** Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-IX

HKA'lerin  $\alpha$ -C atomu, elektrofilik alkenlere katılma dışında alken yapısında bulunan bir grupla yer değiştirmek suretiyle nükleofil olarak ta davranabilir. Shafter ve Gewald, keten aminal bileşiğinin 76 bileşiği ile reaksiyonundan yüksek verimlerle pirido[1,2- $\alpha$ ]benzimidazol bileşiklerinin sentez edilebildiğini göstermişlerdir [73]. Siyanoasetat ve malonnitrilden elde edilen ketenditiyoasetal bileşiği de benzer şekilde reaksiyon vermiştir [74].



**Şekil 1.31.** Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-X

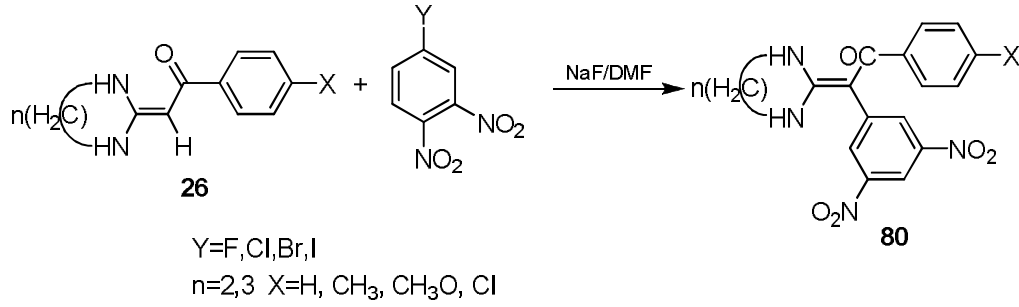
76 Bileşiği yerine imin yapısındaki 78 bileşiği ile reaksiyon yapıldığında pirimido[1,6- $\alpha$ ]benzimidazol (79) bileşikleri sentezlenmiştir. Reaksiyon HKA'lerin  $\alpha$ -C atomu etoksi grubu ile nükleofilik yer değiştirme ile başlamış ve amino grubu ile nitril grubunun siklo kondenzasyonu ile sonlanmıştır [73].



**Şekil 1.32.** Elektrofilik Alkenler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları-XI

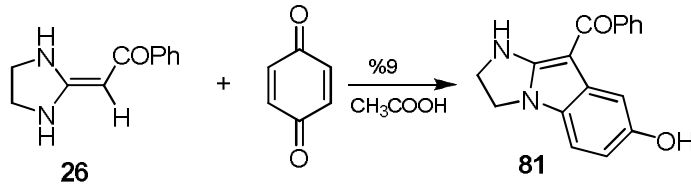
#### 1.3.1.4. Arillenme Reaksiyonları

Nötral şartlar altında, HKA bileşiğinin (**26**) halobenzen türevleri ile arillenme reaksiyonu gerçekleşmemektedir. DMF içerisinde sodyum hidrür ile reaksiyonundan elde edilen **26** bileşiğinin anyonu, 2,4-dinitrohalobenzen bileşikleriyle reaksiyona sokulduğunda C-arillenmiş ürünler (**80**) elde edilmiştir. En iyi verim 2,4-dinitroflorobenzen bileşiği ile elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar reaksiyonun radikalik nükleofilik yer değiştirme ( $SR_N^1$ ) mekanizması üzerinden yürüdüğünü göstermiştir [75].



Şekil 1.33. Halobenzen Türevleri ile HKA'lerin Arillenme Reaksiyonları

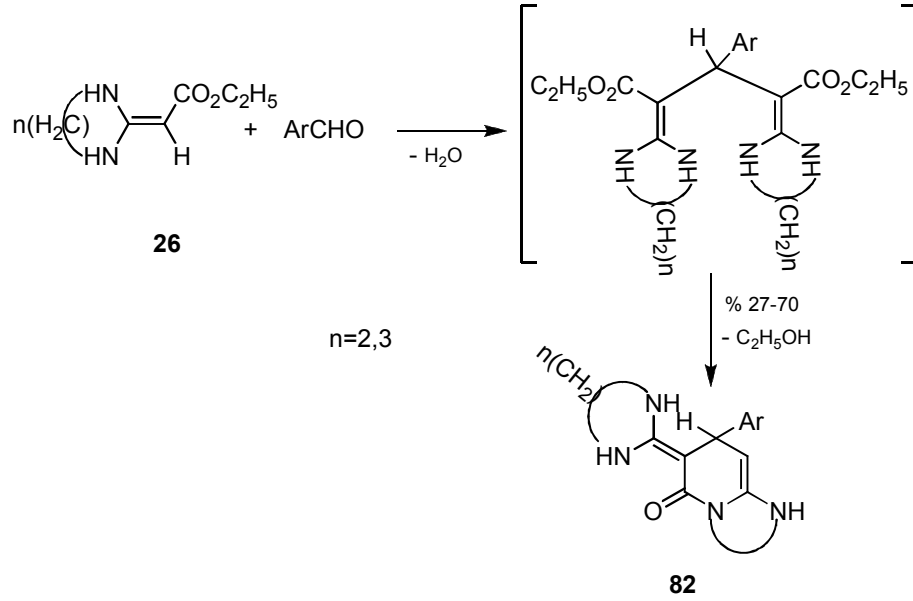
HKA'lerin (**26**) 1,4-benzokinin ile olan reaksiyonlarından üç halkalı indol türevi (**81**) elde edilmiştir [76].



Şekil 1.34. Benzokinin ile HKA'lerin Arillenme Reaksiyonları

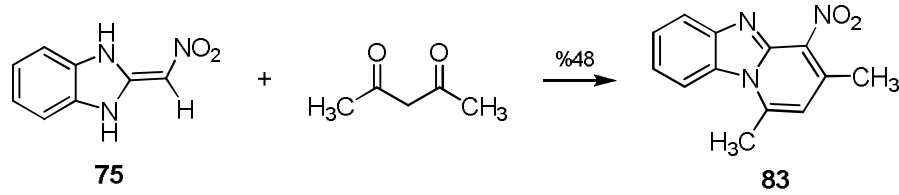
#### 1.3.1.5. Aldehit ve Ketonlar ile Alkilenme Reaksiyonları

Literatür incelendiğinde HKA'lerin aldehit ve ketonlarla reaksiyonlarına ilişkin çok az makaleye rastlanır. **69** Bileşiğinin aldehitlerle reaksiyonu, su ve etil alkol eliminasyonu neticesinde **82** bileşiğinin sentezi ile sonuçlanır [77].



**Şekil 1.35.** Aldehitler ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları

75 Bileşiğinin asetil aseton ile reaksiyonundan ise pirido[1,2- $\alpha$ ]benzimidazol türevi (83) bileşikler elde edilmiştir [78].

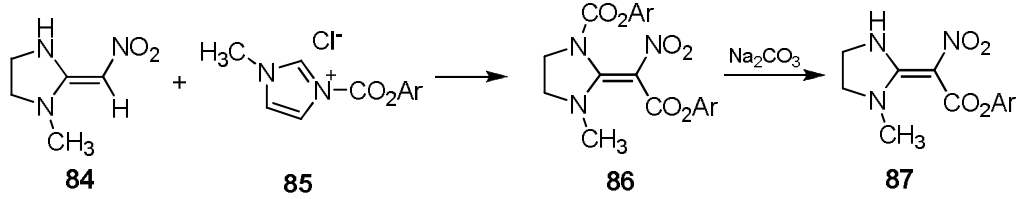


**Şekil 1.36.** Asetil aseton ile HKA'lerin alkilleme reaksiyonları

### 1.3.2. Açillenme Reaksiyonları

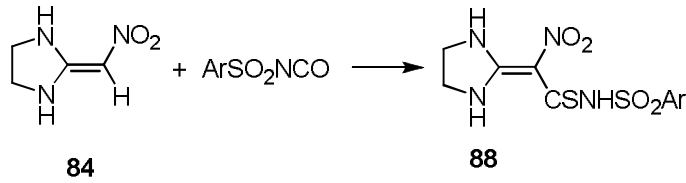
HKA'lerin açillenme reaksiyonları incelenirse, karboksilli asit halojenürleri ile reaksiyon verebilecek üç merkez olduğu görülür. HKA'lerin karboksilli asit klorürleri ile açillenme reaksiyonu çoğunlukla  $\alpha$ -karbon atomu üzerinde gerçekleşir. Ayrıca ikincil amino gruplarını da açillendirebilir. Örneğin, fenoksikarbonil klorür ile imidazol'den elde edilen 1-metil-3-fenoksikarbonil imidazolyum klorür (85) bileşiğinin nitro sübtitüe HKA (84) ile reaksiyonu hem amino grubunun hem de  $\alpha$ -karbon

atomunun açillenmesini sağlar. Sentezlenen **86** bileşiğinin hidrolizi ile  $\alpha$ -karbonu açillenmiş ürün elde edilir [79].



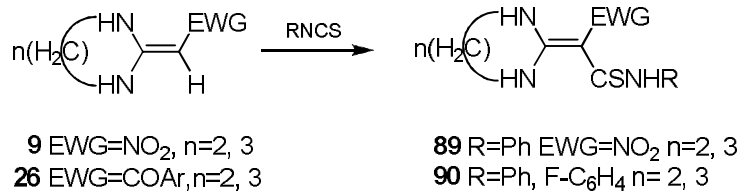
**Şekil 1.37.** HKA'lerin açillenme reaksiyonları-I

Karboksilli asit klorürlerinin yanı sıra izosiyanatlarla da açillenme yapılabilir. Karbamil sübstitüe HKA'ler (**88**), arilsülfonilizosiyanat ile **84** bileşiğinden kolaylıkla elde edilebilir [80].



**Şekil 1.38.** HKA'lerin açillenme reaksiyonları-II

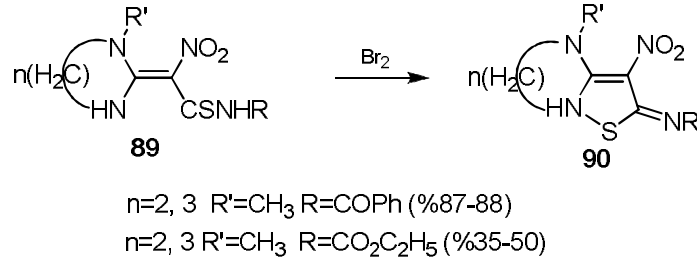
Rajappa ve arkadaşları, nitro sübstitüe enamın ve 1,1-endiaminlerin izosiyanatlarla karşı aktifliklerini incelenmişler ve **9** bileşiğinin alkil ve aril izosiyanatlarla karşı aktif olmadıklarını bulmuşlardır. Son zamanlarda bu çalışma tekrar incelenmiş izosiyanatlarla  $\alpha$ -karbonu açillenmiş ürünler (**89**) elde edilmiştir. Benzoil sübstitüe HKA (**26**) izotiyosiyanatlarla reaksiyona giderek, iyi verimlerle **90** bileşiği sentezlenmiştir [81].



**Şekil 1.39.** HKA'lerin açillenme reaksiyonları-III

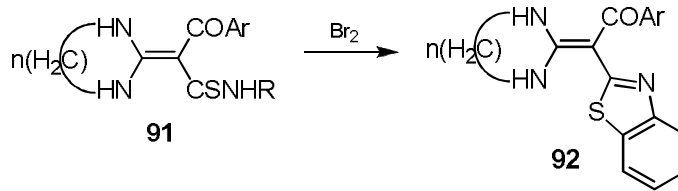


**89** Bileşiğinin brom ile oksidasyonu izotiyazol bileşiklerinin (**90**) elde edilmesini sağlamıştır. Reaksiyon verimi izotiyosiyanat yapısından gelen R- grubuna bağlıdır [81, 82].



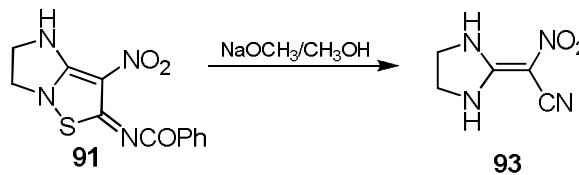
**Şekil 1.40.** HKA Türevi **89** bileşiğinden izotiyazol bileşiklerinin sentezi

Aynı şartlarda **91** bileşiğinin oksidasyonu ise izotiyazol bileşiği yerine benzotiyazol bileşiğinin oluşumu ile sonuçlanmıştır [81]. Reaksiyonun belirtilen yollardan ilerlemesi ikincil amin gruplarının ve  $\alpha$ -karbonuna bağlı elektron çekici grupların yapısına bağlıdır.



**Şekil 1.41.** HKA Türevi **91** bileşiğinden benzotiyazol bileşiklerinin sentezi

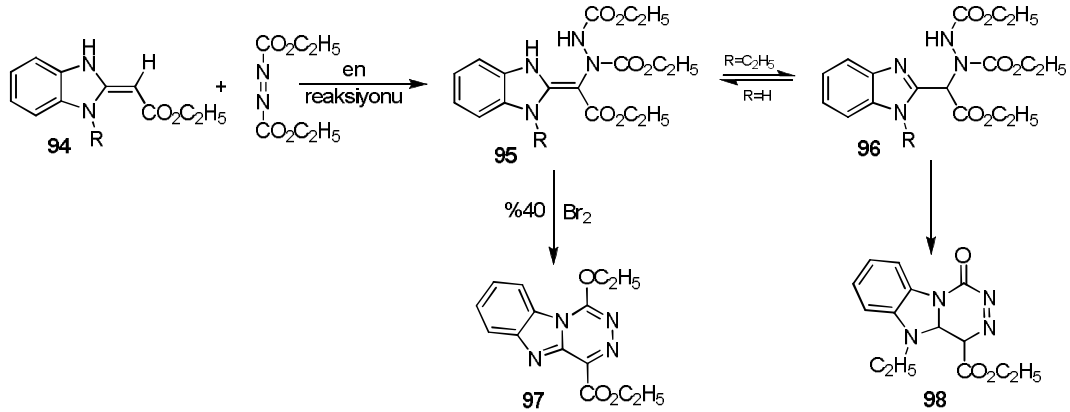
İzotiyazol bileşiklerinin metanol içerisinde sodyum metoksit ile reaksiyonu **93** bileşiğinin sentezini sağlamıştır [57,83].



**Şekil 1.42.** İzotiyazol bileşiklerinin (**91**) sodyum metoksit ile reaksiyonu

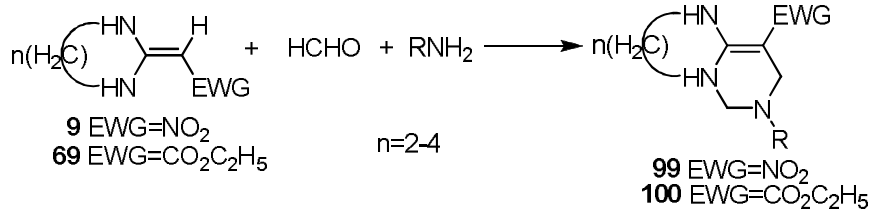
### 1.3.3. Çeşitli Elektrofillerle Reaksiyonları

Yukarıda açıklanan reaksiyonlar dışında HKA'ler çok çeşitli elektrofillerle reaksiyon verebilmektedirler. Protonlanma [10, 50], halojenlenme [50, 62, 84] ve nitrolanma [85] reaksiyonlarının yanı sıra fenil sülfonil klorür [84, 86] ve aril diazonyum katyonu [87, 88] ile reaksiyonları literatürde yer almaktadır. Adı geçen bu reaksiyonların tamamı  $\alpha$ -karbon atomu üzerinden ilerler. Benzimidazolin sübstitüe keten aminor (94) bileşiğinin dietil azodikarboksilat ile diklormetan içerisinde kaynatılarak yapılan reaksiyonu 95 ve 96 bileşiklerinin sentezi ile sonuçlanır. Reaksiyon en- mekanizmasıyla ilerler. 95 ve 96 bileşiklerinin brom ve diisopropiletamin ile reaksiyonu kolaylıkla gerçekleşir. 95 Bileşiği soğuk diklormetan içerisinde üç halkalı 97 bileşiğine yükseltgenirken 96 bileşiğinden de 98 bileşiği elde edilir [89].



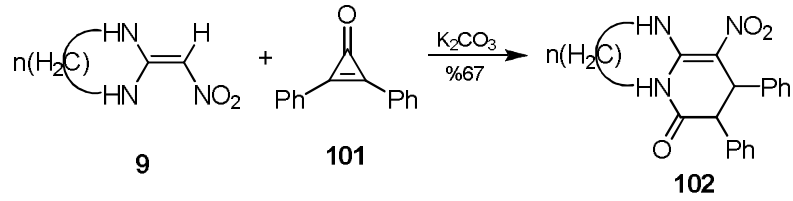
Şekil 1.43. HKA'lerin çeşitli elektrofillerle reaksiyonları-I

HKA'lerin Mannich reaksiyonları kapsamında, 9 ve 69 bileşikleri formaldehit ve birincil aminlerle etkileştirilmiş ve imidazol [1,2-*c*] pirimidin iskeletine sahip 99 ve 100 bileşikleri elde edilmiştir. Reaksiyon 2 mol formaldehit ve 1 mol amin arasında gerçekleşen kondenzasyon üzerinden yürümektedir [28, 90-92].



**Şekil 1.44.** HKA'lerin çeşitli elektrofillerle reaksiyonları-II

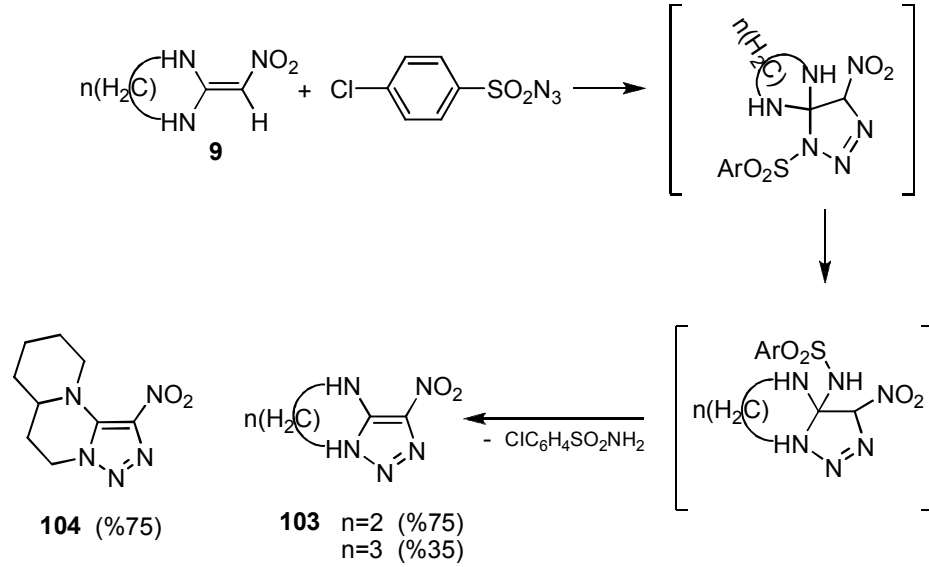
Potasyum karbonat varlığında **9** bileşiğinin difenil siklopropenon ile reaksiyonları yapılmış ve  $\gamma$ -laktam halkası içeren bileşikler (**102**) elde edilmiştir. Reaksiyon amin grubunun karbonil grubuna saldırısı ile başlar. Siklopropen halkasının açılması ve yeni bir halkalaşma ile sonlanır [93].



**Şekil 1.45** HKA'lerin çeşitli elektrofillerle reaksiyonları-III

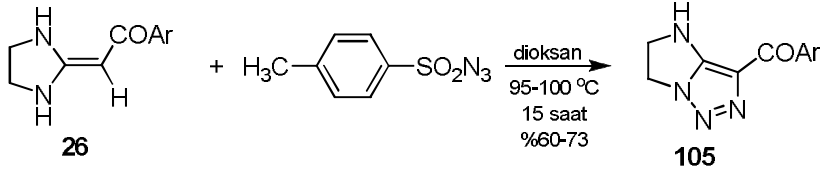
#### 1.3.4. 1,3-Dipollerle Reaksiyonları

HKA'ler ile azitler arasında yapılan çok sayıda çalışma vardır. Bu konuda ilk olarak 1979 yılında **9** bileşiği ile *p*-klorobenzen-sülfonil azit bileşiğinin reaksiyonu yayınlanmıştır [94]. Bu çalışma sonunda triazol halkası içeren yeni bileşikler iyi verimlerle elde edilmiştir. Reaksiyon mekanizması 1,3-sikloadisyon, Dimroth çevrilmesi ve deaminasyon basamakları üzerinden açıklanmıştır.



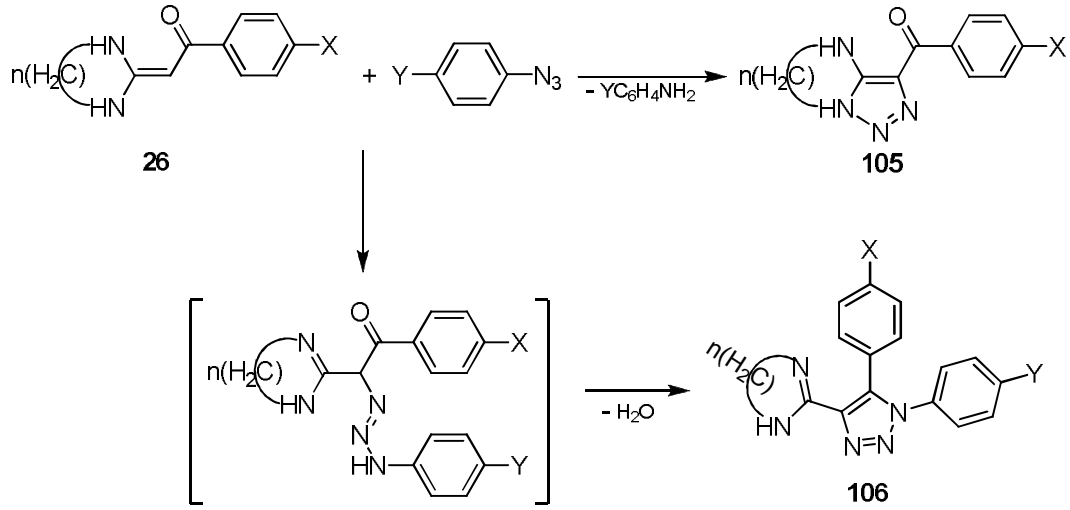
**Şekil 1.46.** HKA'lerin çeşitli 1,3-Dipollerle reaksiyonları-I

Benzer çalışma, Junjappa ve arkadaşları [24] tarafından **26** bileşiği *p*-metilbenzensülfonil azit ile yapılmış ve imidazo[1,2-*c*][1,2,3]triazol (**105**) bileşikleri sentez edilmiştir.



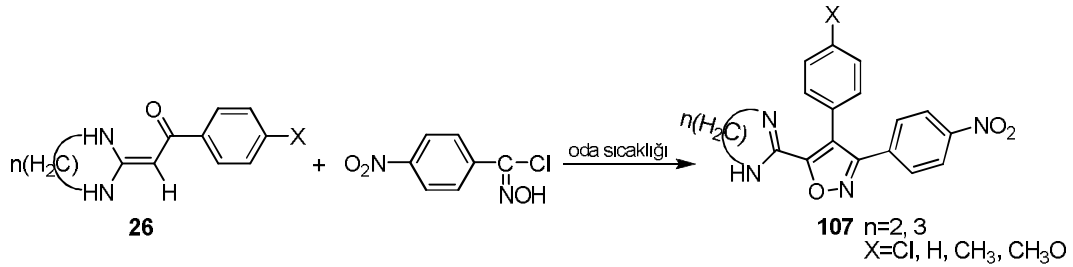
**Şekil 1.47.** HKA'lerin çeşitli 1,3-Dipollerle reaksiyonları-II

Aril azitlerle yapılan reaksiyonlarda ise triazol kondanse halkalı bileşikler (**105**) yan ürün olarak elde edilirken, sübstitüe triazol halkası içeren bileşikler (**106**) ana ürün olarak belirlenmiştir [89, 95]. Benzoil sübstitüe HKA, aril azitlere karşı 1,3-dipolarofil den çok nükleofil olarak etkimektedir. Dolayısıyla reaksiyon azit grubuna nükleofilik katılma ile başlar, devamında molekül içi kondenzasyon gerçekleşmesi ile halkalaşma şeklinde sonlanmaktadır [95].



Şekil 1.48. HKA'lerin çeşitli 1,3-Dipollerle reaksiyonları-III

1,3 Dipol olarak *p*-nitrobenzonitril oksit ile **26** bileşiğinin reaksiyonu incelenmiş, fakat nitril oksit bileşiğinin dimerleşmesi nedeniyle yeni bir ürün elde edilememiştir. Bunun üzerine **26** bileşiğinin *p*-nitrobenzhidroksamikasit klorürün reaksiyonu ılıman koşullarda incelenmiş ve izoksazol bileşikleri (**107**) elde edilmiştir [96].

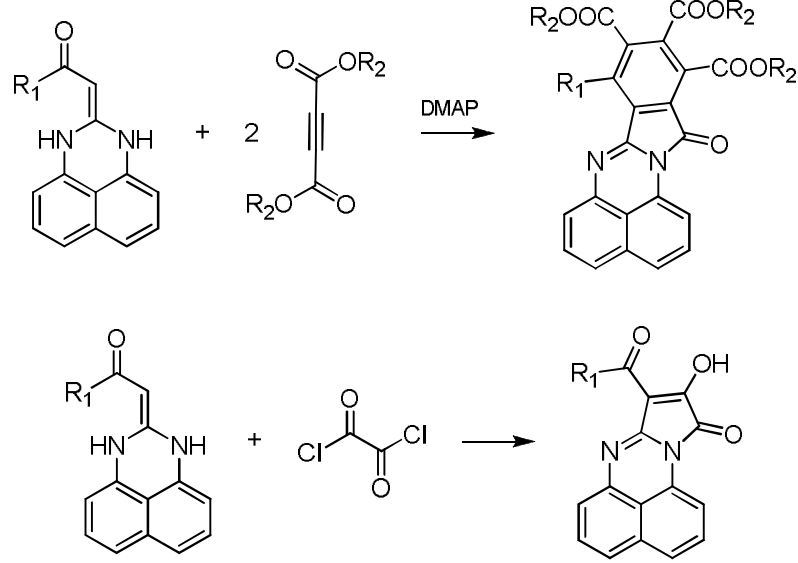


Şekil 1.49. HKA'lerin çeşitli 1,3-Dipollerle reaksiyonları-IV

2,4,6- Trimetilbenzonitril oksit bileşiğinin sterik engel nedeniyle dimerleşmemesi sonucu **26** bileşiği ile reaksiyonu gerçekleştirilebilmiştir ve izoksazol halkasına sahip **108** bileşiği elde edilmiştir [97]. **26** bileşiği bu reaksiyonda yine nükleofil olarak davranmıştır.



Perimidin halkası içeren keten aminallerin bazik ortamda dimetil asetlen dikarboksilat ile reaksiyonundan isoindolo perimidin bileşikleri, oksalil klorür ile reaksiyonundan ise pirrolo perimidin bileşikleri elde edilmiştir [60, 105].



Şekil 1.53. Perimidin iskeleti içeren HKA'lerin çeşitli reaksiyonları

#### 1.4. Perinonlar

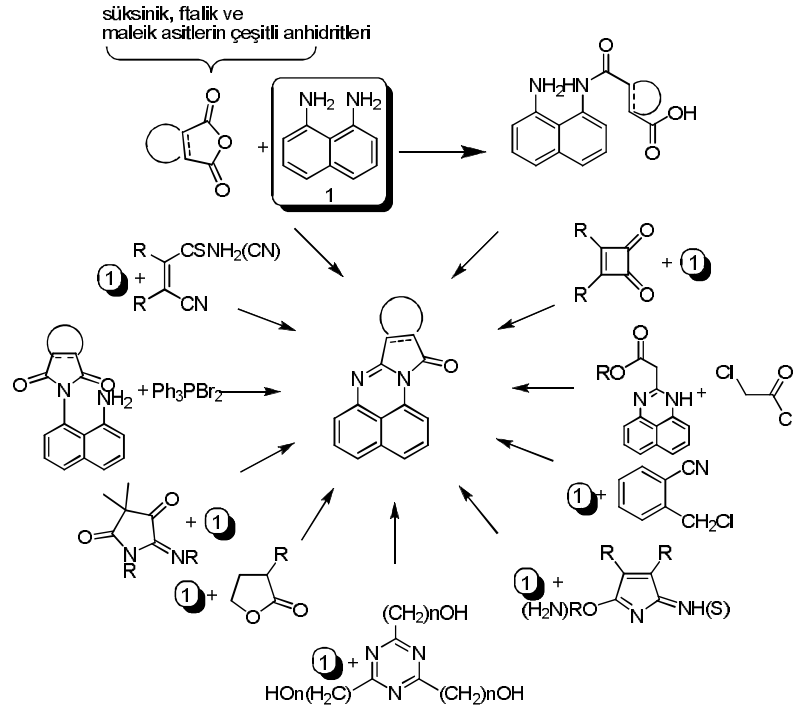
Süstitüe pirroollerin organik kimyada önemli bir yeri vardır. Özellikle Pirrol-2-ilid'ler, ilginç yapılarıdır ve bu tip heterohalkalar hayati önemi olan doğal bileşiklerin yapılarında (vitamin B12, prodigiosinler), doğal renklendirici bileşiklerin yapılarında (porfirinler, klorofiller) ve bazı sentetik renklendirici bileşiklerin yapılarında (BODIPY boyalar) bulunmaktadır.

Pirroollerin, perimidin bileşiklerine kondanse olmuş çok halkalı sistemlerine “perinonlar” denir. Perinonlar boya ve pigmentler olarak bilinir ve de endüstriyel plastiklerde kullanımı tavsiye edilmiştir [106]. Perinonlar; kırmızıdan turuncuya kadar değişen renklerin farklı tonlarını sunarlar. Örnek olarak; Solvent Orange 60 ve Solvent Red 135 perinon tipi ticari boyalardır ve kullanımları günceldir. Her ikisi de otomotiv lenslerinde (lamba plastiklerinin boyaları için) ve sanayi polimerlerinin renklendirilmesinde kullanılır. SR 135 otomobillerin kırmızı park lambalarının renklendirilmesinde

polikarbonata katılmaktadır. SR 179 ve SR 180; çok yüksek ısılara dayanıklılığı ile son zamanlarda tercih edilmektedir [106-110].

Pirroloperimidin iskeleti içeren polimerler; renkli materyaller, lüminesent sensörler, ışık yayan organik esaslı diyotlar ve diğer optoelektronik cihazlar konulu güncel araştırmalara katkı sağlamaktadır [101,112]. Bir seri 2-perimidiliden kısmı içeren pirrolo[1,2- $\alpha$ ]perimidin-10-on türevlerinin dikkate değer derecede potansiyel kemoterapik ajan olarak kullanımı keşfedilmiştir [113,114].

Pirrolo[1,2- $\alpha$ ]perimidin türevlerinin pratik ve kolay sentezleri için naftalin-1,8-diamin kimyasını temel almak kaçınılmaz görülmektedir. Bu nedenle sunulan metotlarda daha önce geliştirilmiş metotlarda olduğu gibi naftalin-1,8-diamin kimyası temel alınmıştır [106-122]. Pirrolo[1,2- $\alpha$ ]perimidin sentezi ile ilgili şimdiye kadar uygulanan preparatif çalışmalar aşağıda şema halinde özetlenmiştir.



Şekil 1.54. Pirrolo[1,2- $\alpha$ ]perimidin türevlerinin çeşitli sentez metotları



## **2. MATERYAL VE METOT**

### **2.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler**

DeneYlerimizde kullanılan reaktifler ve çözücüler, Merck, Aldrich, Fluka ve Sigma firmalarından alınmıştır ve analitik saflıktadırlar. Çözücü ve reaktifler saflaştırma işlemleri yapılmadan kullanılmıştır.

### **2.2. DeneYlerde Kullanılan Araç ve Cihazlar**

DeneYler sırasında kullanılan araç ve cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

- LECO-932 CHNS-O Elementel analiz cihazı,
- Perkin Elmer Spectrum Two Model FTIR spektrometresi (ATR),
- Bruker Avance 400 MHz NMR cihazı,
- Hach Lange DR 5000 Model UV spektrometresi
- Setaram Labsys TG-DSC/DTA Termal Analiz Cihazı
- Isıtıcıli manyetik karıştırıcı,
- Heildoph marka döner buharlaştırıcı,
- Electrothermal 9200 marka erime noktası cihazı,
- Nüve marka FN-500 model etüv (300°C),
- Camag marka ince tabaka kromatogram lambası (254/366 nm),
- DC Alufolien Kiesegel 60 F 254 Merck TLC levhaları.
- Edwards marka vakum pompası

### **2.3. Deneyleerde Kullanılan Metotlar**

Bilindiği gibi, kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, katalizör, reaktiflerin yapısı ve aktifliğidir. Çalışmalarımızda her bir reaksiyon için bu parametreler göz önüne alınarak, defalarca yapılan denemelerle, en uygun reaksiyon şartları belirlenmiştir. Genelde bütün reaksiyonlar, organik kimya preparatif çalışma metotlarına göre, kurutma başlıklı geri soğutucu altında, uygun çözücülerde reaktiflerin kaynatılmasıyla veya oda şartlarında karıştırılmak suretiyle, yukarıda belirtilen parametreler göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonların yürüyüşü ve sentezlenen ürünlerin saflığı ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip ve kontrol edilmiştir.

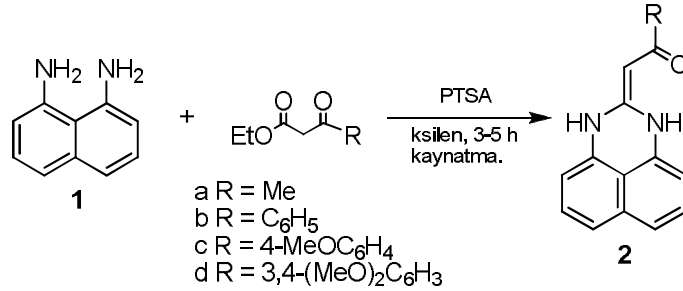
Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ise; elementel analiz, UV, IR, NMR tekniklerinden faydalanılmıştır.

Elementel, UV, TG ve IR analizleri, Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, NMR analizleri Erciyes Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmalarımızda hedeflediğimiz pirrolo perimidin bileşiklerinin sentezi için öncelikle araştırma laboratuvarlarımızda daha önce sentezi yapılmış olan perimidin iskeletine sahip keten aminated bileşiklerinin sentezi ve spektroskopik çalışmaları tekrarlanmıştır. Sonrasında bu bileşiklerin maleik anhidrit ve sitrasonik anhidrit ile reaksiyonları incelenmiştir. Yapılan incelemeler ile ilgili deneysel çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

#### 3.1. Başlangıç bileşiği olarak 2-(alkil/aril)karbonilmetilen süstitüeli 1H-perimidinlerin sentezi



Şekil 3.1. Perimidin halkası içeren HKA'lerin sentezi

#### 3.1.1. 2-(Alkil/aril)karbonilmetilen süstitüeli 1H-perimidinlerin (2) sentezi için genel prosedür:

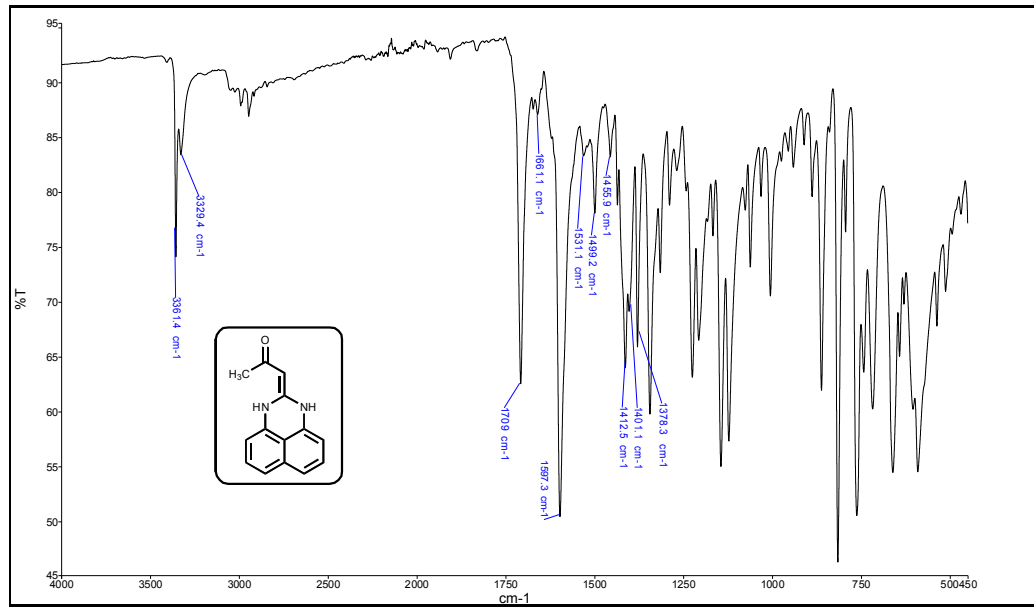
$\beta$ -ketoester (1 mmol) ve naftalin-1,8-diamin (1) (1mmol) bileşiklerinin 50 mL ksilendeki çözeltisine katalitik miktarda *p*-toluen sülfonik asit (PTSA) eklenerek geri soğutucu altında 3-5 saat kaynatıldı. Daha sonra reaksiyon ortamı soğumaya bırakıldı. Çöken ürün süzöldü. Asetonitril veya ksilende kristallendirilerek saflaştırıldı.

##### 3.1.1.1. 1-(1H-perimidin-2(3H)-iliden)aseton (2a)

Genel sentez metoduna göre 1 ile etil asetoasetat bileşiğinin reaksiyonundan elde edildi. Reaksiyondan 0,125 g gri renkli ürün % 56 verimle elde edilmiştir. Erime Noktası: 258-260 °C.

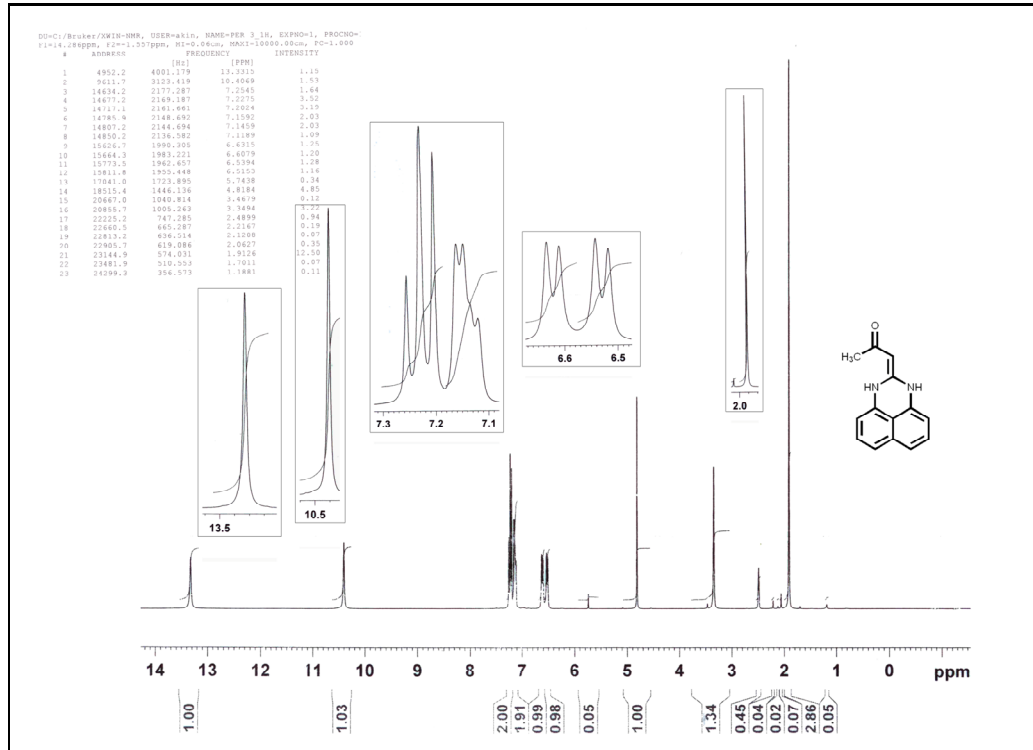
Elementel Analiz: C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan:	74.98	5.39	12.49
Bulunan :	74.65	5.56	12.38



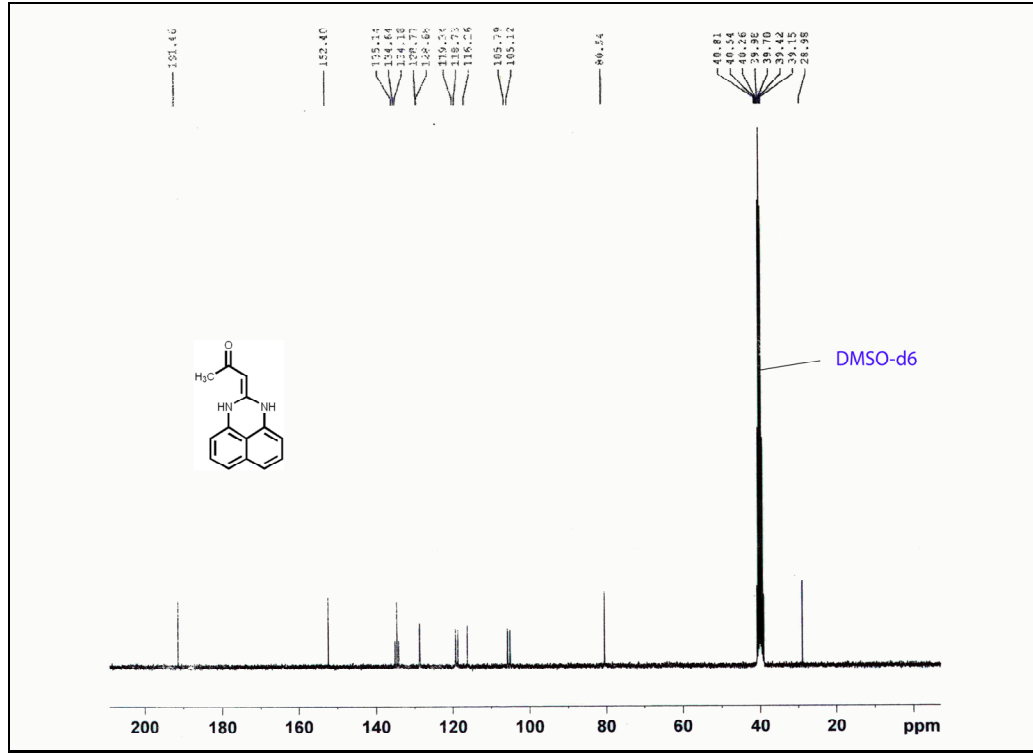
Şekil 3.2. 2a Bileşiğinin IR spektrumu

FT-IR (ATR):  $\nu_{\text{maks}}$ : 3361, 3329 (NH), 1709 (C=O), 1597-1413 (C=C) cm<sup>-1</sup>.



Şekil 3.3. 2a Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ): 13.33, 10.41 (s, 2H, NH), 7.26-6.52 (m, 6H, Ar-H), 4.82 (s, 1H, =CH), 1.91 ppm (COCH $_3$ ).



Şekil 3.4. 2a Bileşiminin <sup>13</sup>C NMR spektrumu

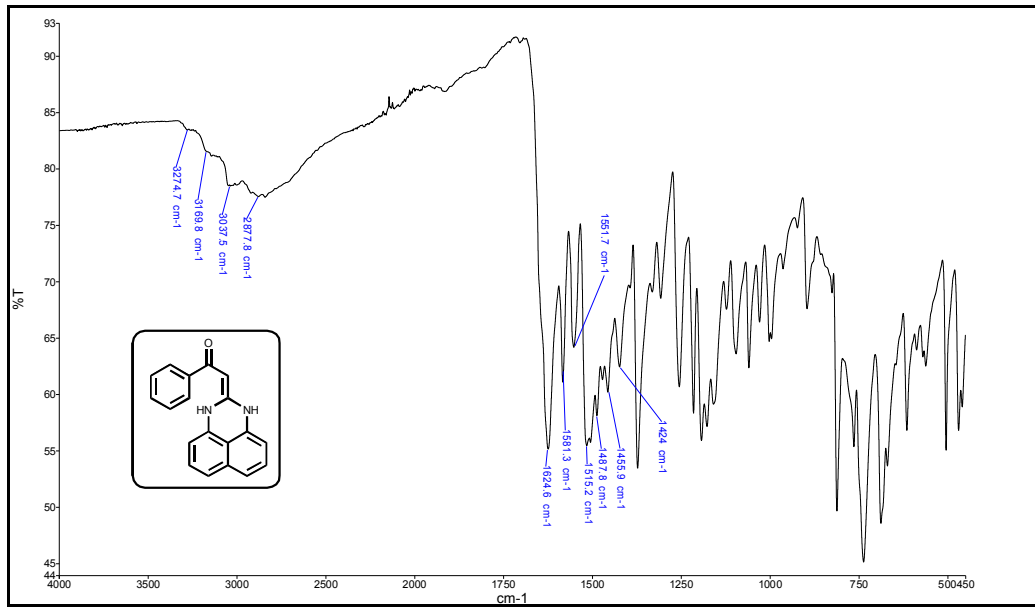
<sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 191.46 (C=O), 152.40 (C=CHCOMe), 135.14, 134.64, 134.18, 128.77, 128.68, 119.34, 118.73, 116.26, 105.79, 105.12 (C=C, aro.), 80.54 (C=CHCOMe), 28.98 ppm (CH<sub>3</sub>).

### 3.1.1.2. 2-(1*H*-Perimidin-2(3*H*)-iliden)-1-feniletanon (2b)

Genel sentez metoduna göre **1** ile etil benzoil asetat bileşiminin reaksiyonundan elde edildi. Reaksiyondan 0,172 g kahverengi renkli ürün %60 verimle elde edilmiştir. Erime Noktası: 246 °C.

Elementel Analiz: C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan:	79.70	4.93	9.78
Bulunan :	79.54	4.85	9.55



Şekil 3.5. 2b Bileşiğinin IR spektrumu

FT-IR (ATR):  $\nu_{\text{maks}}$ : 3275, 3170 (NH), 1625 (C=O), 1581-1424 (C=C) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 13.80, 10.73 (s, 2H, NH), 7.84-6.59 (m, 11H, Ar-H), 5.59 ppm (s, 1H, =CH).

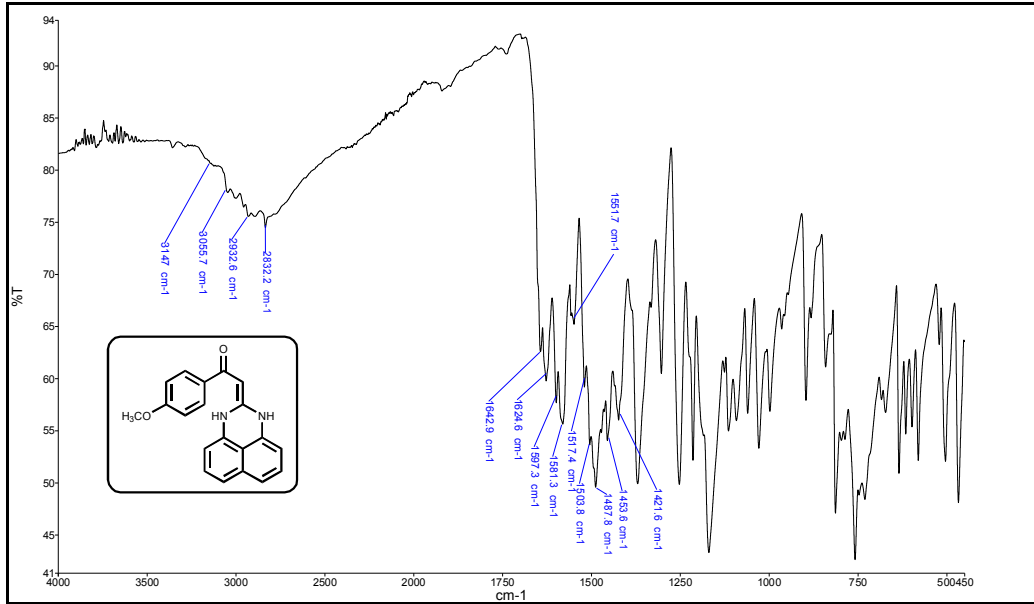
<sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 184.50 (C=O), 153.85 (C=CHCOPh), 140.50, 135.09, 134.70, 134.08, 130.88, 128.82, 126.64, 119.66, 119.00, 116.73, 106.18, 105.31 (C=C, aro.), 77.88 ppm (C=CHCOPh).

### 3.1.1.3. 1-(4-metoksifenil)-2-(1*H*-perimidin-2(3*H*)-iliden)etanon (2c)

Genel sentez metoduna göre **1** ile etil 4-metoksibenzoil asetat bileşiğinin reaksiyonundan elde edildi. Reaksiyondan 0,193 g kahverengi renkli ürün %61 verimle elde edilmiştir. Erime Noktası: 300 °C.

Elementel Analiz: C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

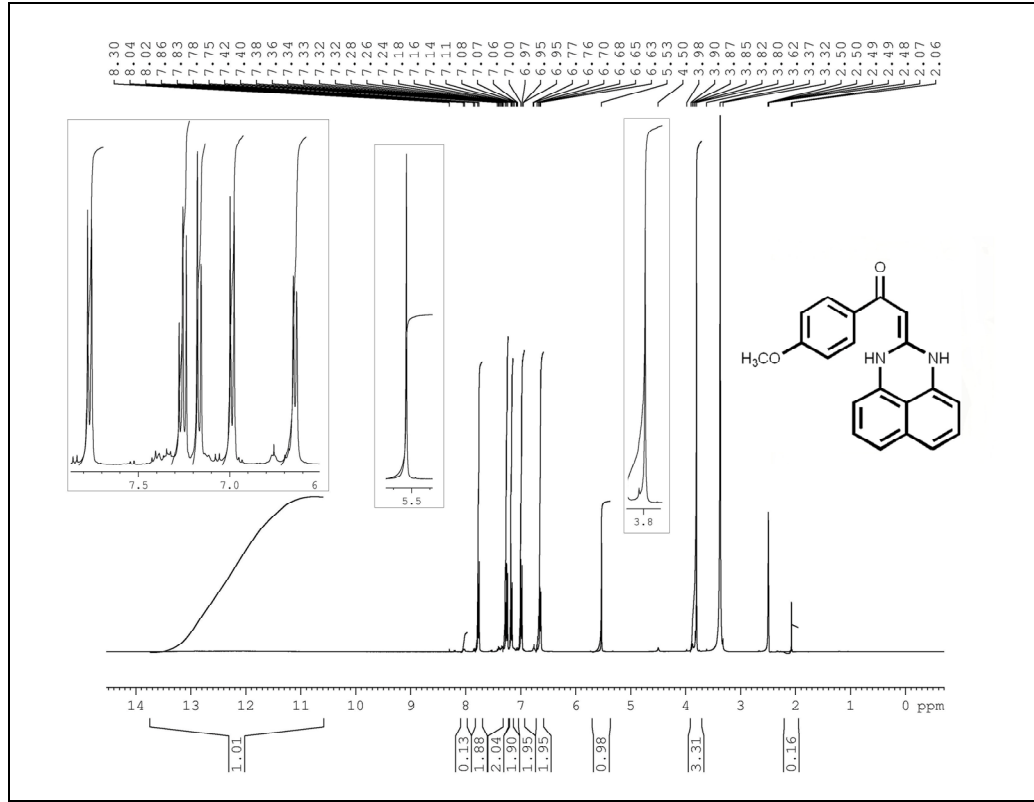
Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan:	75.93	5.10	8.86
Bulunan :	75.66	5.27	9.04



Şekil 3.6. 2c Bileşiğinin IR spektrumu

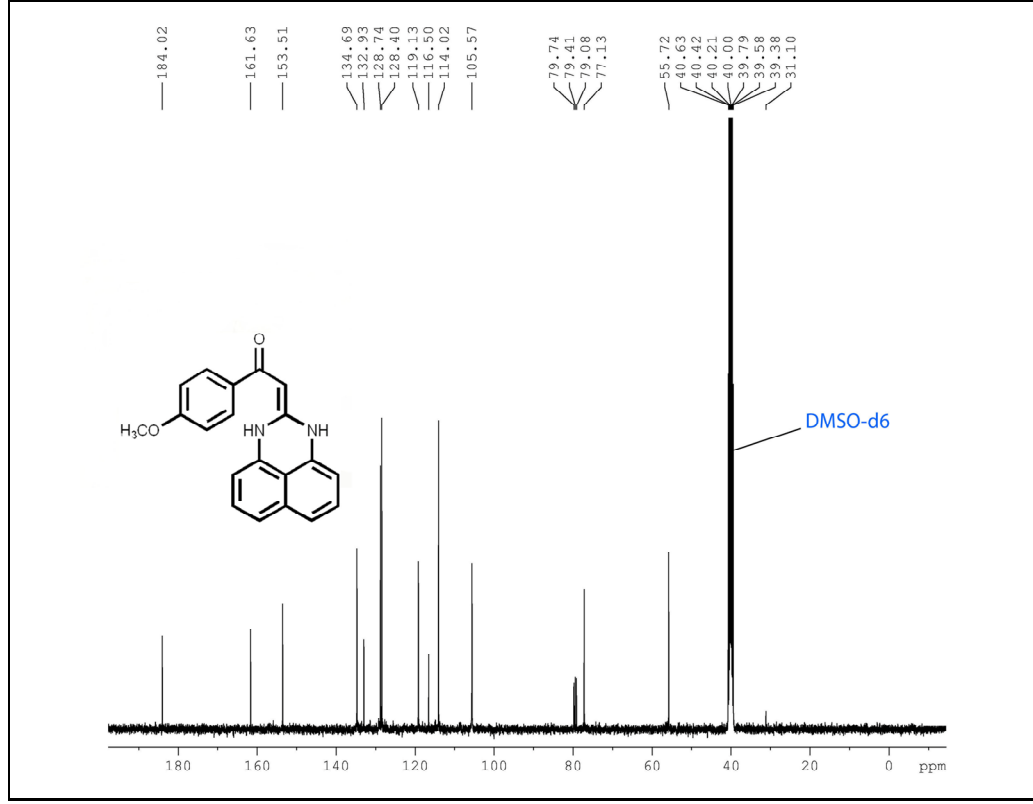
FT-IR (ATR):  $\nu_{\text{maks.}}$ : 3147 (NH), 1642(C=O), 1625-1422 (C=C) cm<sup>-1</sup>





Şekil 3.7. 2c Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-}d_6$ ): (NH, gözlenmedi), 8.30-6.63 (m, 10H, Ar-H), 5.53 (s, 1H, =CH), 3.80 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).



Şekil 3.8. 2c Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

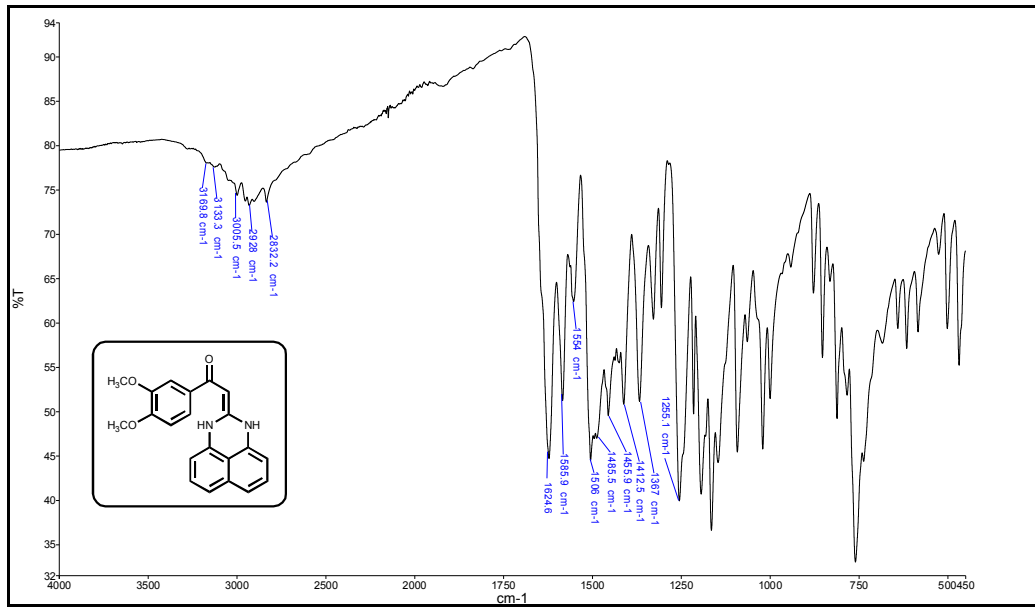
$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ): 184.02 (C=O), 153.51 ( $\text{C}=\text{CHCOPh}$ ), 161.63, 134.69, 132.93, 128.74, 128.40, 119.13, 116.50, 114.02, 105.57 (C=C, aromatik), 77.13 ( $\text{C}=\text{CHCOPh}$ ), 55.72 ppm (OCH<sub>3</sub>).

#### 3.1.1.4. 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-(1H-perimidin-2(3H)-iliden)etanon (2d)

Genel sentez metoduna göre 1 ile etil 3,4-dimetoksibenzoil asetat bileşiğinin reaksiyonundan elde edildi. Reaksiyondan 0,193 g kahverengi renkli ürün %61 verimle elde edilmiştir. Erime Noktası: 300 °C.

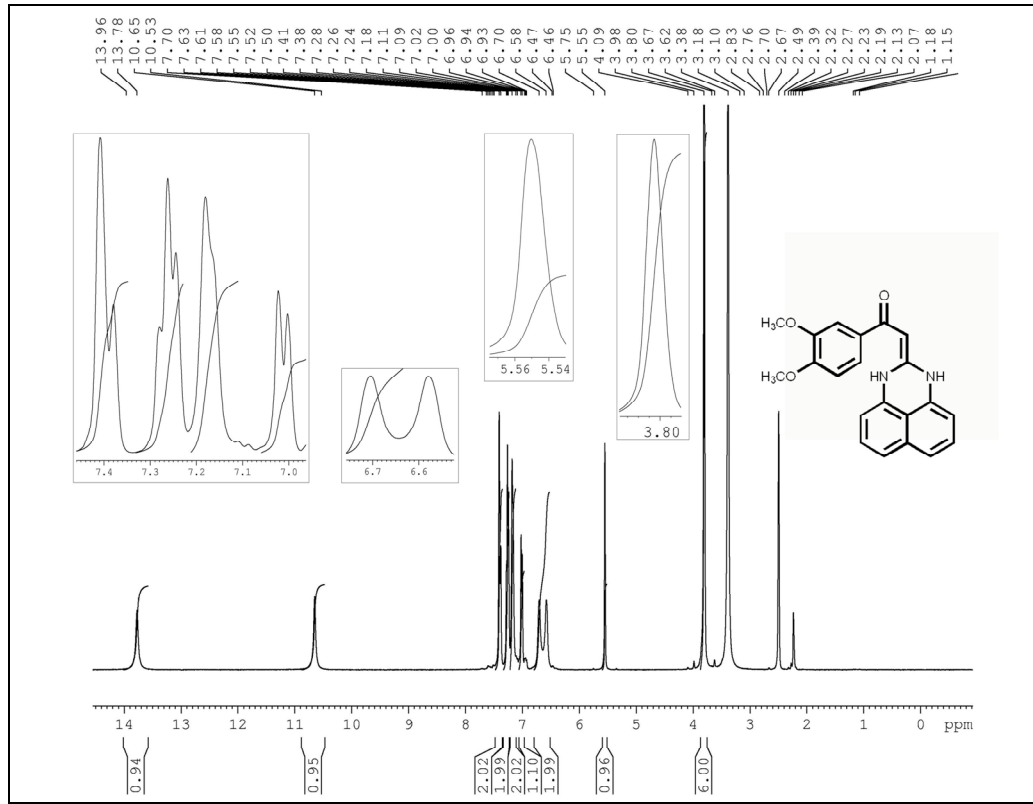
Elementel Analiz: C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan:	72.82	5.24	8.09
Bulunan :	72.71	5.46	8.24



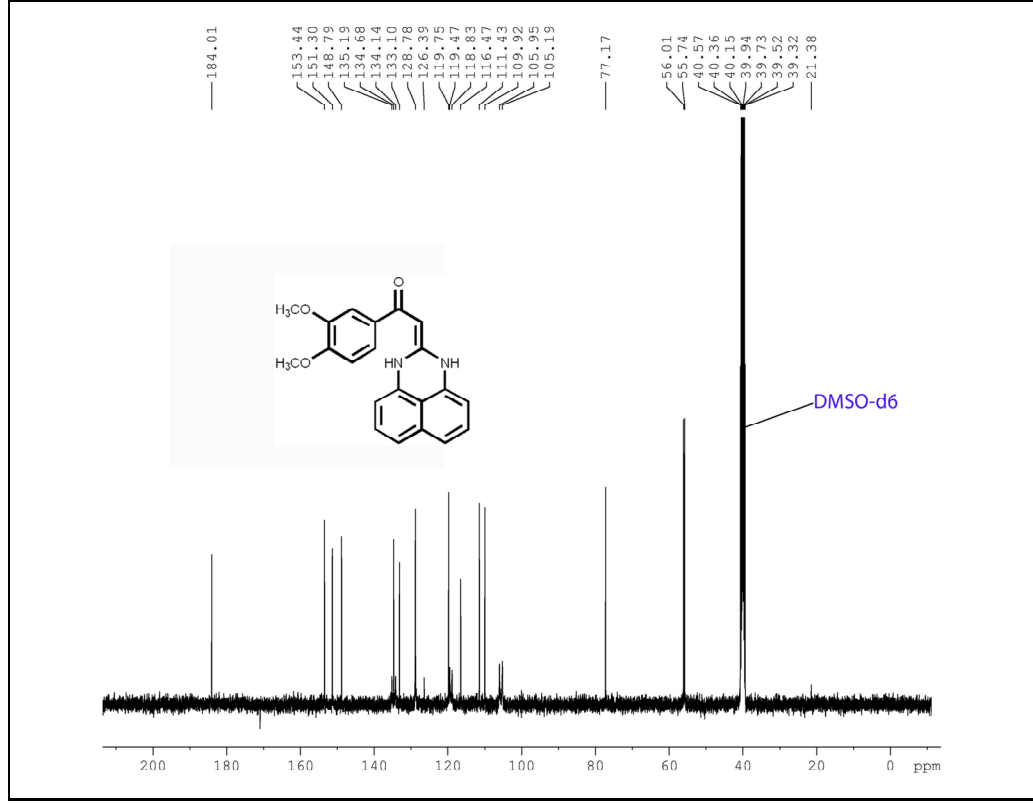
Şekil 3.9. 2d Bileşiğinin IR spektrumu

FT-IR (ATR):  $\nu_{\text{maks.}}$ : 3170, 3133 (NH), 1625(C=O), 1586-1413 (C=C) cm<sup>-1</sup>



Şekil 3.10. 2d Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-}d_6$ ): 13,96 (s, 1H, NH), 10,65 (s, 1H, NH), 7,70-6,58 (m, 9H, Ar-H), 5,55 (s, 1H, =CH), 3,80 (s, 6H,  $2 \times \text{OCH}_3$ ).

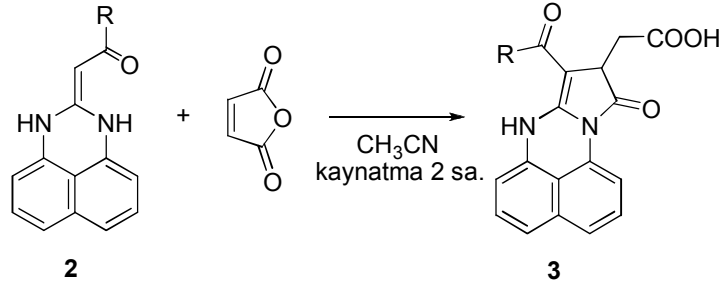


**Şekil 3.11.** 2d Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu

<sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 184.01 (C=O), 148.79 (C=CHCOPh), 153.44, 151.30, 135.19, 134.68, 134.14, 133.10, 128.78, 126.39, 119.75, 119.47, 118.83, 116.47, 111.43, 109.92, 105.95, 105.19 (C=C, aro.), 77.13 (C=CHCOPh), 56.01, 55.74 ppm (OCH<sub>3</sub>).

### 3.2. (8-açıl-10-okso-9,10-dihidro-7H-pirrol[1,2-a]perimidin-9-il)asetik asit sentezi için genel prosedür:

2-(alkil/aril)karbonilmetilen süstitüeli 1H-perimidinler ile maleik anhidrit (1:1) ekivalent oranlarında alınarak asetonitrilde geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda kaynatma işlemi durdurulup reaksiyon ortamı soğutuldu. Çöken ürün toluen, eter, etil asetat gibi çözücüler ile yıkanarak saflaştırıldı. Reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir.

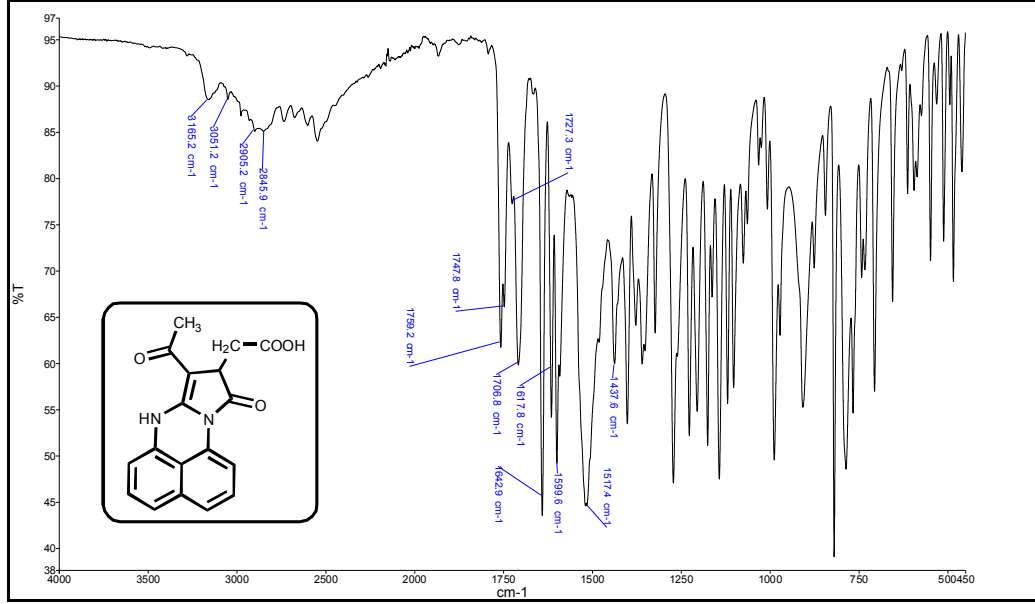


2,3: a R = Me; b R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; c R = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; d R = 3,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>

**Şekil 3.12.** Pirrolo[1,2-*a*]perimidin bileşiklerinin sentezi

### 3.2.1. (8-Asetil-10-okso-9,10-dihidro-7*H*-pirrolo[1,2-*a*]perimidin-9-il) asetik asit sentezi

0.500 g (2.23 mmol) **2a** bileşiği alınarak üzerine yaklaşık 30 mL asetonitril eklendi. Üzerine 0.219 g (2.23 mmol) maleik anhidrit ilave edilerek geri soğutucu altında reaksiyona sokuldu. Tamamen berrak bir çözelti elde edilmedi. İki saat kaynatma işleminden sonra ısıtma işlemi sonlandırılıp reaksiyon kabı soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığında çöken ham ürün süzüldü. Kristallendirme çalışmaları sırasında uygun bir kristallendirme çözücüsüne rastlanamadığından ürün toluen, eter, etil asetat çözücülerini ile yıkanarak saflaştırıldı. Saflaştırılan ürün miktarı (**3a**) 0.58 g dır (verim: % 80.7). İnce Tabaka Kromatografisi ve erime noktası tetkikleri sonucu başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan reaksiyon ürününün elementel analiz sonucuna göre kapalı formülünün C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> olduğu belirlendi.



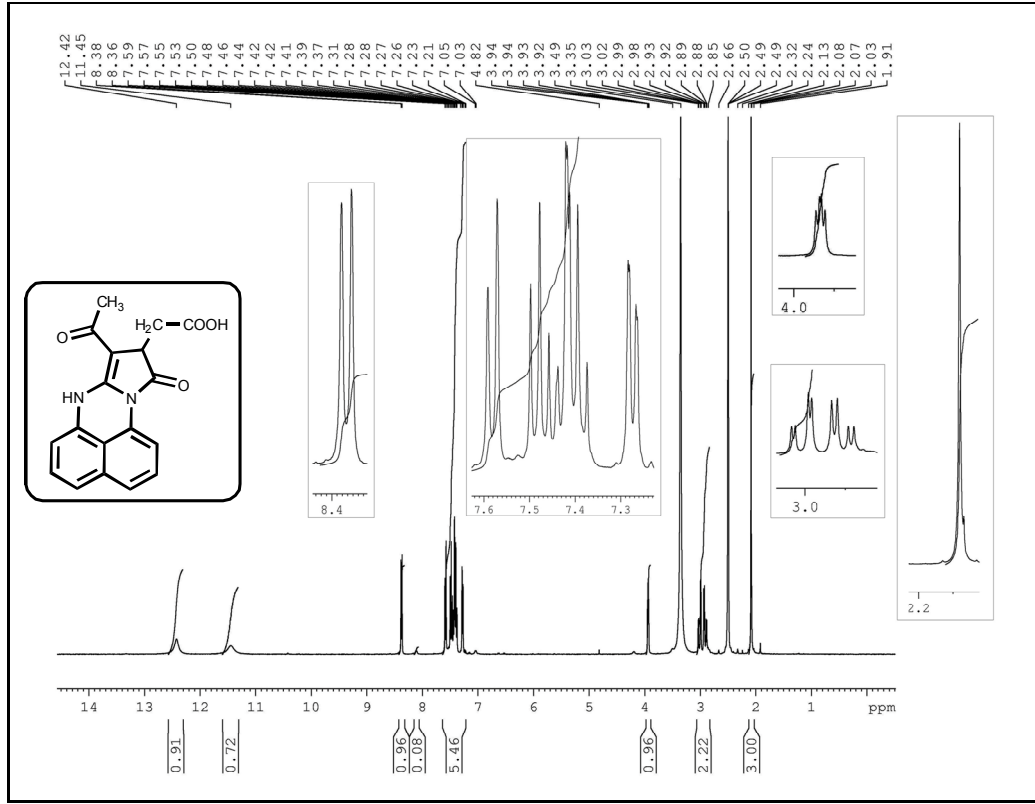
**Şekil 3.13. 3a Bileşiğinin IR Spektrumu**

Bilindiği gibi, IR spektroskopisi tekniği yardımıyla temel titreşim frekansları IR bölgede olan organik bileşiklerin fonksiyonel grupları belirlenir ve yapıları hakkında bazı ön bilgiler elde edilir. KBr disk tekniği ile bir bileşiğin spektrumu alınırken, kullanılan KBr'ün çok kuru olmasına dikkat edilmelidir. Genelde KBr yeterince saf olarak üretilir. Fakat KBr preslemeye hazırlanırken, ince öğütülüp yüzey alanı genişlediği için nem çekme olasılığı artar. Nemlilik özellikle  $3450\text{ cm}^{-1}$  ve  $1640\text{ cm}^{-1}$  de bozucu etki yapar. Bu etkiyi azaltmak için KBr birkaç saat boyunca  $200^\circ\text{C}$  civarında kurutulmalıdır. En iyi kurutma vakum desikatörü içerisinde  $150^\circ\text{C}$ 'de yapılır. Kurutulmuş KBr silikajel (özellikle mavisi) bulunan desikatörde saklanmalıdır [123]. Bazı katı ve sıvı maddelerin IR spektrumları kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımından yararlanılarak elde edilebilir. Bu uygulamada genellikle talyum bromür/talyum iyodürün bir karışık kristali veya germanyum ve çinko selenür levhalar kullanılır. İncelenecek örnek bu malzeme ile dıştan temas halindedir. Bu olayda ışık ara yüzeyden tam yansırken içinde örnek bulunan tarafa birkaç  $\mu\text{m}$  kadar girmekte ve kristale yeniden geri dönüp yoluna devam etmektedir. Işığın örnekle etkileştiği her ara yüzey bölgesinde absorpsiyon olanağı doğmakta ve böylece örneğin infrared spektrumu elde edilmektedir. Bu yöntem iç yansıma spektroskopisi (IRS) veya azalan tam yansıma spektroskopisi (ATR) adı verilir. ATR spektrumları alışımlı absorpsiyon

spektrumlarına benzerler, fakat onların tam aynısı değildirler. Genel olarak aynı pikler gözlemlendiği halde, bu piklerin bağıl şiddetleri farklıdır. Absorbans, gelme açısına bağlı olduğu halde numunenin kalınlığına bağlı değildir. Çünkü ışın numune içine doğru sadece birkaç mikrometrelik yol alır. Toplam azaltılmış yansıma spektroskopisinin absorpsiyon spektrumlarına başlıca üstünlüğü; oldukça az emekle, çok çeşitli numune tiplerine uygulanabilmesidir. İplikler, pamuk lifler, bezler ve yapay lifler yoğun bir kristal üzerine preslenerek incelenebilir. Pasta, toz veya süspansiyon halindeki numuneler de benzer bir kristal kullanılarak incelenebilir. Sıvı numuneler için ATR kristali sıvıya batırılarak spektrum alınır. Toplam azaltılmış yansıma spektroskopisi polimerler, kauçuk ve diğer benzeri katılar gibi bir çok maddeye uygulanmaktadır [124]. IR spektrumlarının değerlendirilmesinde, IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan yararlanılmıştır. IR spektrumlarının hidrojen gerilme bölgesinde 3700-3100  $\text{cm}^{-1}$  arasında yer alan geniş bandlar çeşitli O-H ve N-H gerilme titreşimlerine aittir. O-H bağları genellikle N-H bağlarından daha geniş, şiddetli ve yayvan bantlardır. Ayrıca, hidrojen köprüsü bağları bu gruplara ait pikleri genişletir ve düşük dalga sayısına kaymasına sebep olur [125-128].

Şekil 3.13.'te verilen ATR metodu ile alınmış **3a** bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3200-2850  $\text{cm}^{-1}$  aralığında bulunan pikler aromatik, olefinik, alifatik C-H, N-H ve asit grubu O-H titreşimlerine, 1759-1643  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen pik grubu moleküldeki karbonil gruplarına aittir. 1618-1438  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler  $\text{C}=\text{C}$  ve  $\text{C}=\text{N}$  titreşimlerini temsil etmektedir.

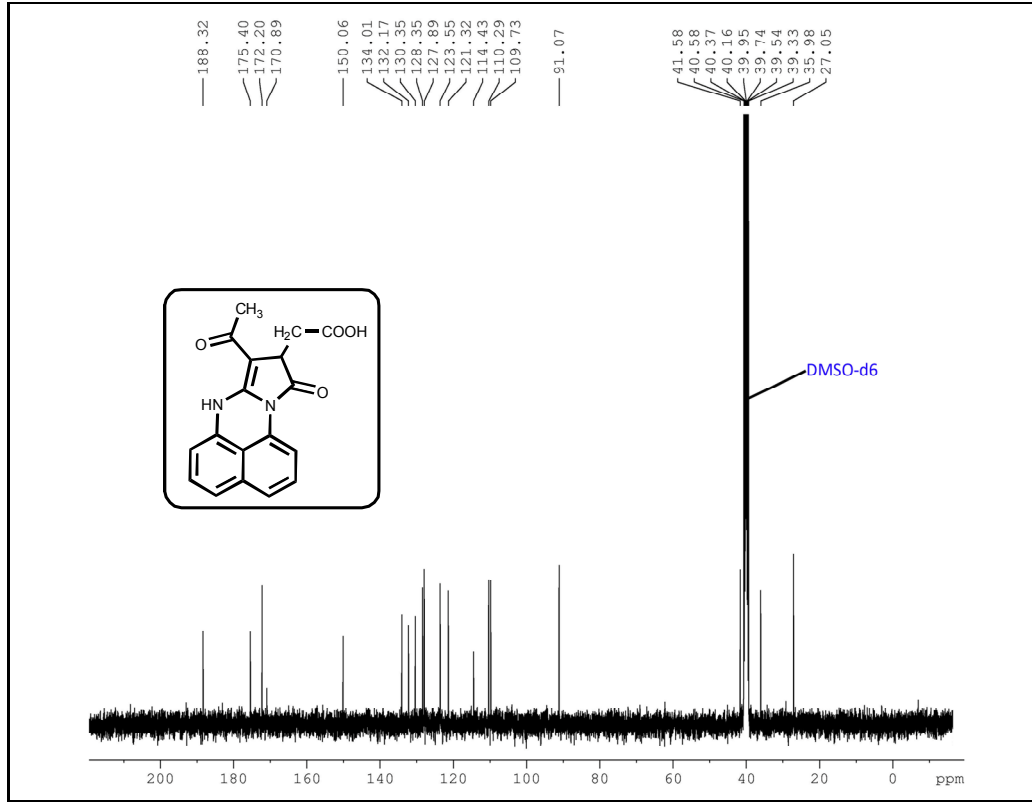




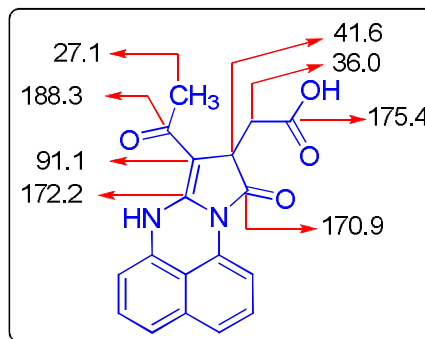
**Şekil 3.14.** **3a** Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

**3a** Bileşiğinin  $\text{DMSO-}d_6$  çözücüsü içinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 12.42 ve 11.45 ppm de gözlenen iki adet yayvan pik O-H ve N-H hidrojenlerine aittir. Altı hidrojene karşılık gelen 8.38-7.03 ppm aralığındaki sinyaller aromatik hidrojenleri temsil etmektedir. Pirrol halkasında bulunan asimetrik karbon atomundaki hidrojenler triplet sinyal şeklinde 3.93 ppm de gözlenmektedir. Asimetrik merkeze komşu diastereopik iki adet hidrojen atomu iki adet dubletin dubleti şeklinde 3.06 ve 2.88 ppm de sinyal vermektedir. Asetil grubundaki  $-\text{CH}_3$  hidrojenleri 2.08 ppm de singlet olarak görülmektedir.

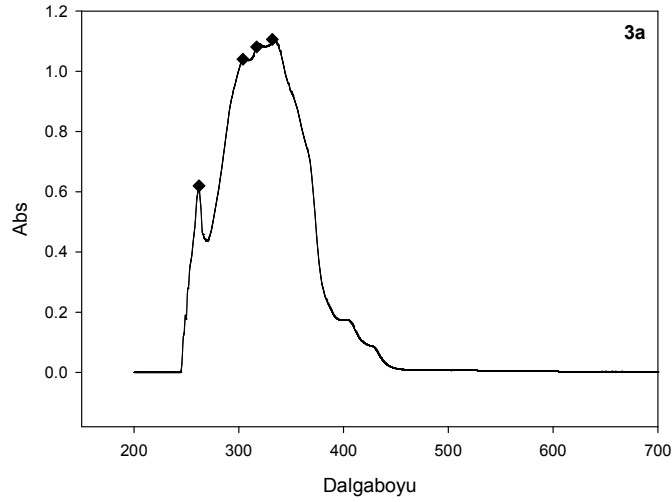
Şekil 3.15.'te verilen **3a** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu  $\text{DMSO-}d_6$  çözücüsü içinde çözülerek alınmıştır. Spektrumda görülen sinyallerin hangi gruplara ait olduğu aşağıda ayrıntılı olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.15. 3a Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu

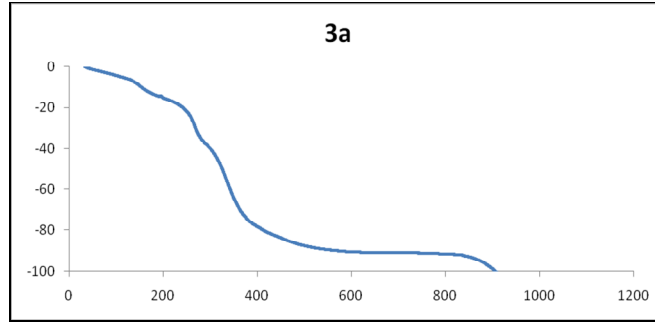


Şekil 3.16. 3a Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunun yapı analizi



**Şekil 3.17. 3a Bileşiğinin UV Spektrumu**

**3a** bileşiğinin DMF deki  $10^{-5}$  M çözeltisinin 200-700 nm aralığında alınan UV spektrumu Şekil 3.17.'de görülmektedir. Spektruma göre **3a** bileşiği 262, 304, 317, 332 nm dalga boylarında maksimum absorbans yapmaktadır.

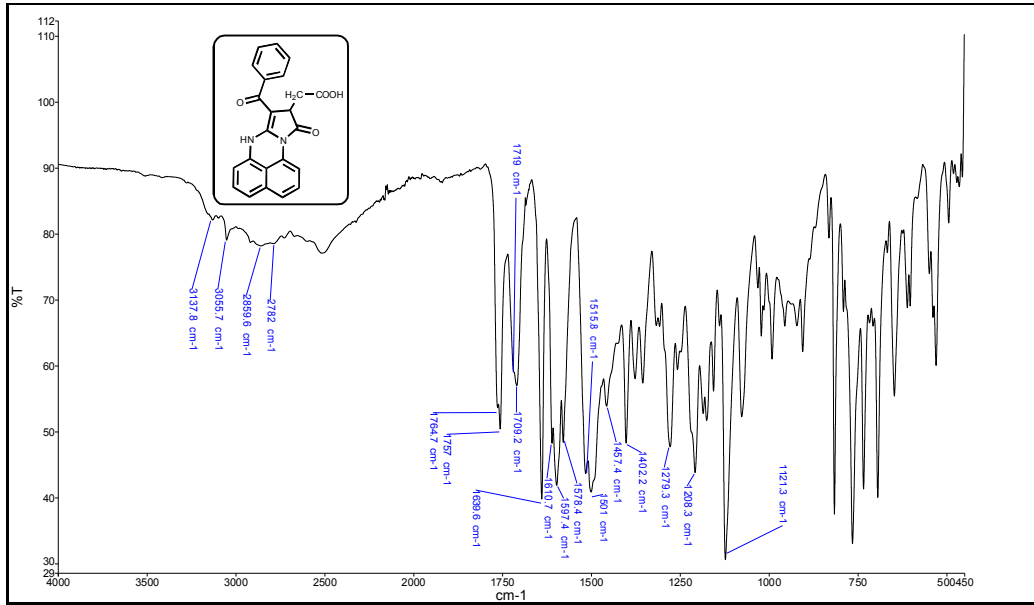


**Şekil 3.18. 3a Bileşiğinin TGA Analiz Grafiği**

Şekil 3.18.'de verilen termal analiz grafiğine göre **3a** bileşiği 239 °C den başlayarak kademeli olarak termal bozunmaya uğramıştır. İlk kademedeki bozunma, yaklaşık % 14-15 civarında olup dekarboksilasyon neticesinde meydana geldiği düşünülmektedir.

### 3.2.2. (8-Benzoil-10-okso-9,10-dihidro-7H-pirrolo[1,2-a]perimidin-9-il)asetik asit sentezi:

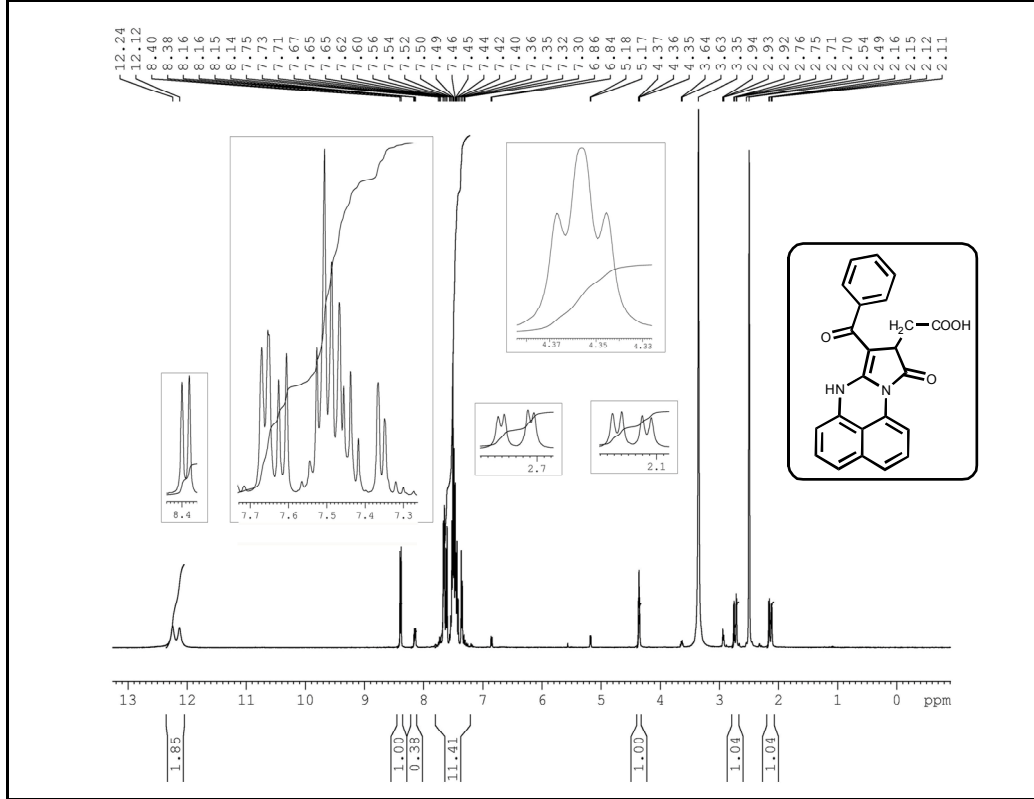
0.500 g (1,75 mmol) **2b** bileşiği alınarak üzerine yaklaşık 30 mL asetonitril eklendi. Üzerine 0,171 g (1,75 mmol) maleik anhidrit ilave edilerek geri soğutucu altında reaksiyona sokuldu. Tamamen berrak bir çözelti elde edilmedi. İki saat kaynatma işleminden sonra ısıtma işlemi sonlandırılıp reaksiyon kabı soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığında çöken ham ürün süzülde. Kristallendirme çalışmaları sırasında uygun bir kristallendirme çözücüsüne rastlanmadığından ürün sırasıyla toluen, eter, etil asetat çözücüleri ile yıkanarak saflaştırıldı. Saflaştırılan ürün miktarı (**3a**) 0.550 g dır (verim: % 81.9). İnce Tabaka Kromatografisi ve erime noktası tetkikleri sonucu başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan reaksiyon ürününün elementel analiz sonucuna göre kapalı formülünün  $C_{23}H_{16}N_2O_4$  olduğu belirlendi.



Şekil 3.19. **3a** Bileşiğinin FTIR Spektrumu

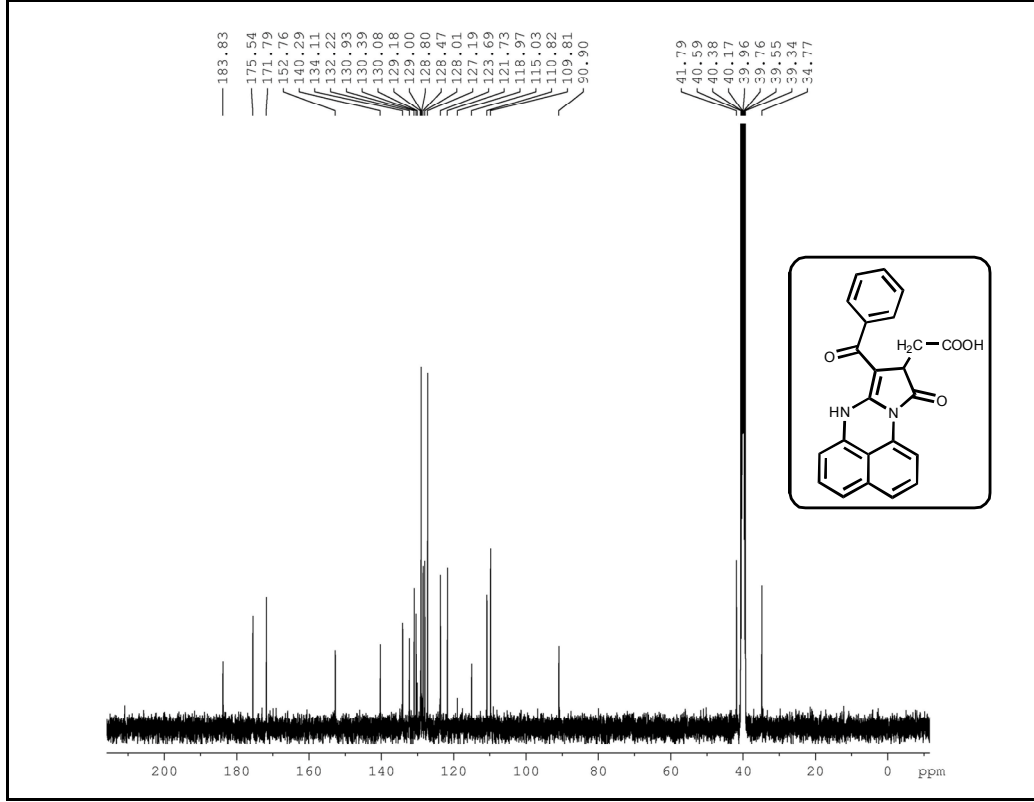
Şekil 3.19.'da verilen ATR metodu ile alınmış **3a** bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3200- 2850  $cm^{-1}$  aralığında bulunan pikler aromatik, olefinik, alifatik C-H, N-H ve asit grubu O-H titreşimlerine, 1765-1640  $cm^{-1}$  aralığında görülen pik grubu moleküldeki

karbonil gruplarına aittir. 1611-1438  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler  $\text{C}=\text{C}$  ve  $\text{C}=\text{N}$  titreşimlerini temsil etmektedir.



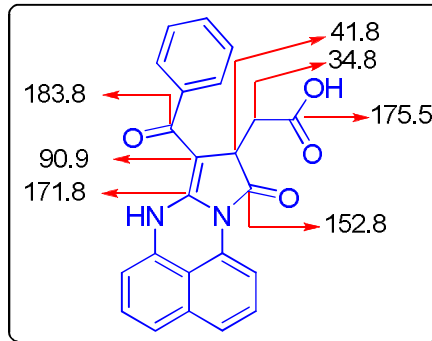
**Şekil 3.20.** **3b** Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

**3b** Bileşiğinin  $\text{DMSO-}d_6$  çözücüsü içinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 12.24 ve 12.12 ppm de gözlenen iki adet yayvan pik O-H ve N-H hidrojenlerine aittir. 8.40-6.84 ppm aralığındaki gözlenen sinyaller aromatik hidrojenleri temsil etmekle birlikte on bir hidrojen karşılık gelmektedir. Pirrol halkasında bulunan asimetric karbon atomundaki hidrojenler triplet sinyal şeklinde 4.36 ppm de gözlenmektedir. 2.73 ve 2.13 ppm de iki adet dubletin dubleti şeklindeki pikler diastereopik iki adet hidrojen atomunun varlığını kanıtlamaktadır.

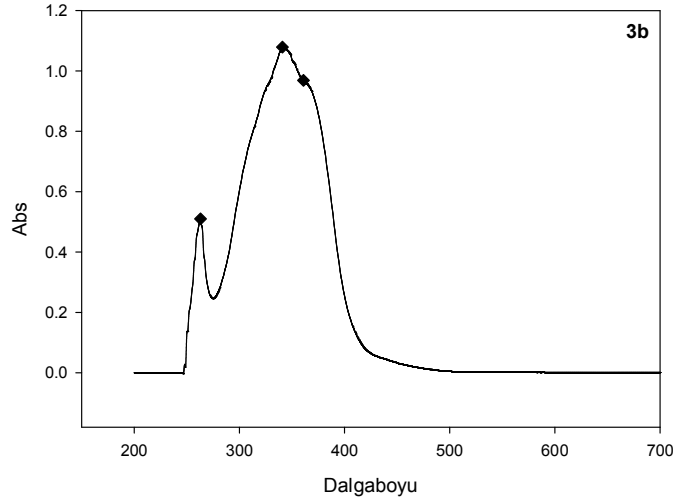


Şekil 3.21. 3b Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu

Şekil 3.21.'de verilen 3b Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu DMSO- $d_6$  çözücüsü içinde çözümlenmiştir. Spektrumda görülen sinyallerin hangi gruplara ait olduğu aşağıda ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

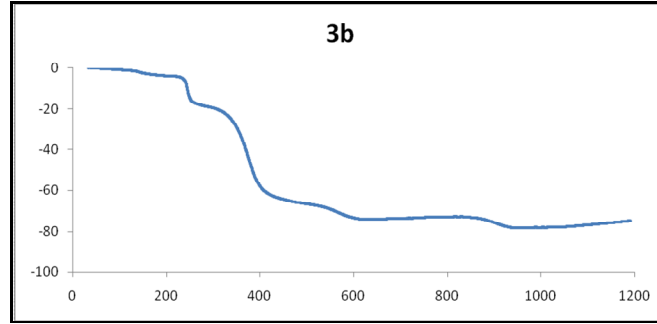


Şekil 3.22. 3b Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunun yapı analizi



**Şekil 3.23. 3b Bileşiğinin UV Spektrumu**

**3b** bileşiğinin DMF deki  $10^{-5}$  M çözeltisinin 200-700 nm aralığında alınan UV spektrumu Şekil 3.23.'te görülmektedir. Spektruma göre **3b** bileşiği 263, 341, 360 nm dalga boylarında maksimum absorbans yapmaktadır.

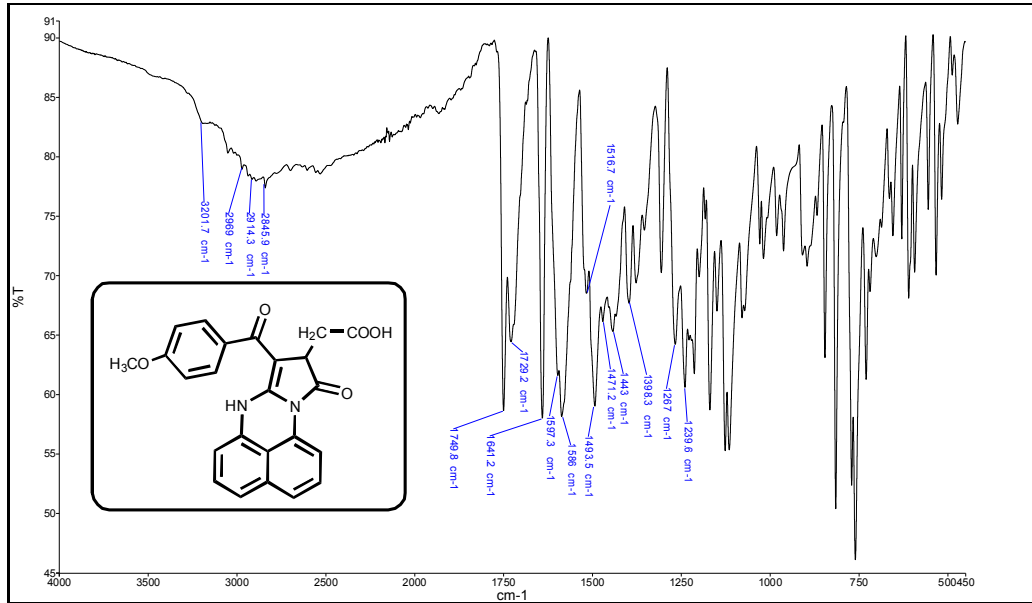


**Şekil 3.24. 3b Bileşiğinin TGA Analiz Grafiği**

Şekil 3.24.'te verilen termal analiz grafiğine göre **3b** bileşiği 236 °C den başlayarak kademeli olarak termal bozunmaya uğramıştır. İlk kademedeki bozunma, yaklaşık % 12-13 civarında olup dekarboksilasyon neticesinde meydana geldiği düşünülmektedir.

### 3.2.3. (8-(4-Metoksibenzoil)-10-okso-9,10-dihidro-7H-pirrolo[1,2-a]perimidin-9-il)asetik asit sentezi

0.500 g (1,58 mmol) **2c** bileşiği alınarak üzerine yaklaşık 30 mL asetonitril eklendi. Üzerine 0,155 g (1,58 mmol) maleik anhidrit ilave edilerek geri soğutucu altında reaksiyona sokuldu. Tamamen berrak bir çözelti elde edilmedi. İki saat kaynatma işleminden sonra ısıtma işlemi sonlandırılıp reaksiyon kabı soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığında çöken ham ürün süzülde. Kristallendirme çalışmaları sırasında uygun bir kristallendirme çözücüsüne rastlanmadığından ürün sırasıyla toluen, eter, etil asetat çözücileri ile yıkanarak saflaştırıldı. Saflaştırılan ürün miktarı (**3a**) 0,562 g dır (verim: % 85,8). İnce Tabaka Kromatografisi ve erime noktası tetkikleri sonucu başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan reaksiyon ürününün elementel analiz sonucuna göre kapalı formülünün  $C_{24}H_{18}N_2O_5$  olduğu belirlendi.

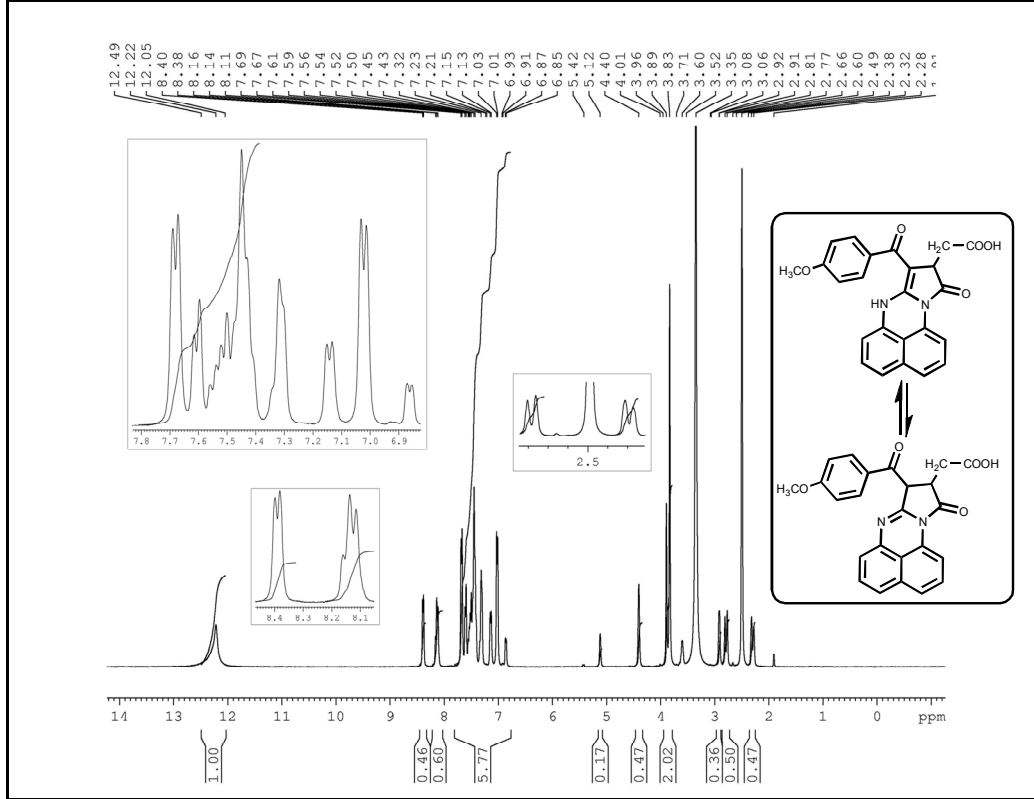


Şekil 3.25. **3c** Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.25.'te verilen ATR metodu ile alınmış **3a** bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3200-2850  $cm^{-1}$  aralığında bulunan pikler aromatik, olefinik, alifatik C-H, N-H ve asit grubu O-H titreşimlerine, 1750-1641  $cm^{-1}$  aralığında görülen pik grubu moleküldeki karbonil

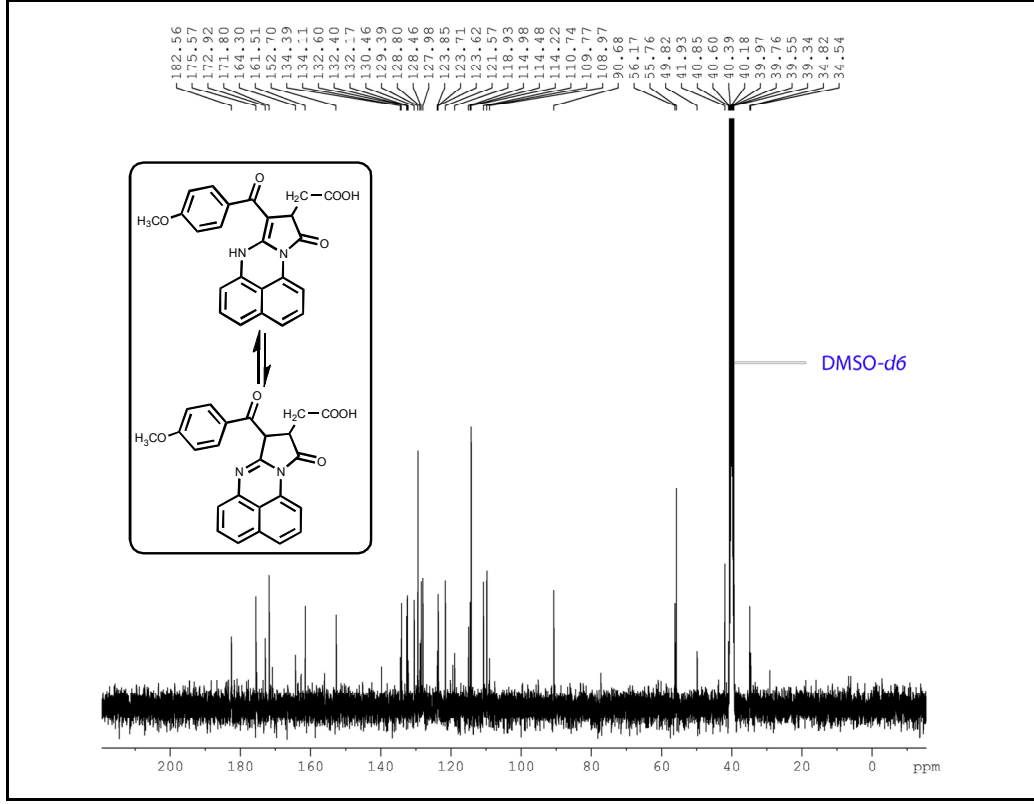


gruplarına aittir. 1597-1443  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler  $\text{C}\equiv\text{C}$  ve  $\text{C}\equiv\text{N}$  titreşimlerini temsil etmektedir.

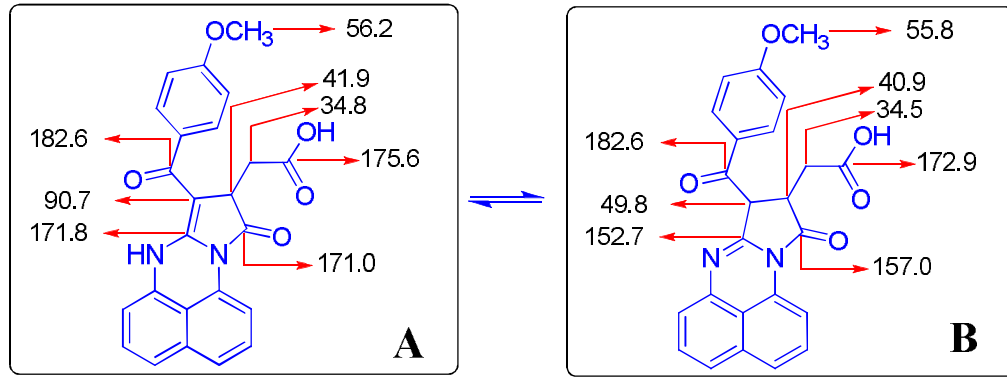


**Şekil 3.26.** 3c Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

3c Bileşiğinin  $\text{DMSO-}d_6$  çözücüsü içinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 12.22 ve 12.05 ppm de gözlenen yayvan pik O-H ve N-H hidrojenlerine aittir. 8.40-6.85 ppm aralığındaki gözlenen sinyaller aromatik hidrojenleri temsil etmektedir. Pirrol halkasında bulunan asimetric karbon atomundaki hidrojenler triplet sinyal şeklinde 4.40 ppm de gözlenmektedir. Benzen halkasındaki  $-\text{OCH}_3$  grubu 3.83 ppm de singlet olarak sinyal vermektedir. Diastereopik hidrojenler 2.81 ve 2.30 ppm de iki adet dubletin dubleti şeklinde görülmektedir. Spektrumda görülen diğer pikler ise molekül içerisinde hidrojen göçüyle meydana gelen diğer tautomer yapıya aittir. Örneğin aroil grubuna komşu karbona bağlı hidrojen 5.19 ppm de sinyal vermektedir.

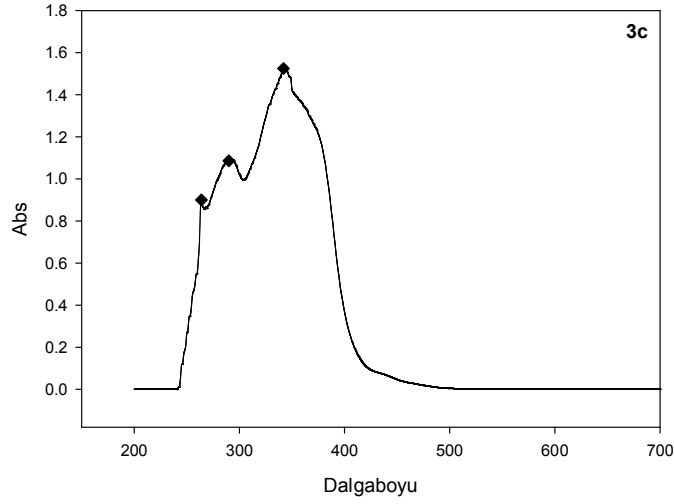


Şekil 3.27. 3c Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



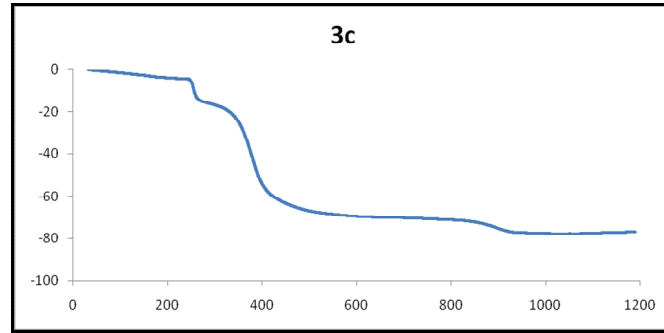
Şekil 3.28. 3c Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunun yapı analizi

Şekil 3.27.'de verilen 3c Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu DMSO- $d_6$  çözücüsü içinde çözümlenmiştir. 3c Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiği zaman, tautomer yapının varlığından daha net bir şekilde bahsedilebilmektedir. Spektrumda görülen sinyallerin hangi gruplara ait olduğu yukarıda ayrıntılı olarak gösterilmiştir.



**Şekil 3.29.** 3c Bileşiğinin UV Spektrumu

3c bileşiğinin DMF deki  $10^{-5}$  M çözeltisinin 200-700 nm aralığında alınan UV spektrumu Şekil 3.29.'da görülmektedir. Spektruma göre 3c bileşiği 264, 290, 342 nm dalga boylarında maksimum absorbans yapmaktadır.

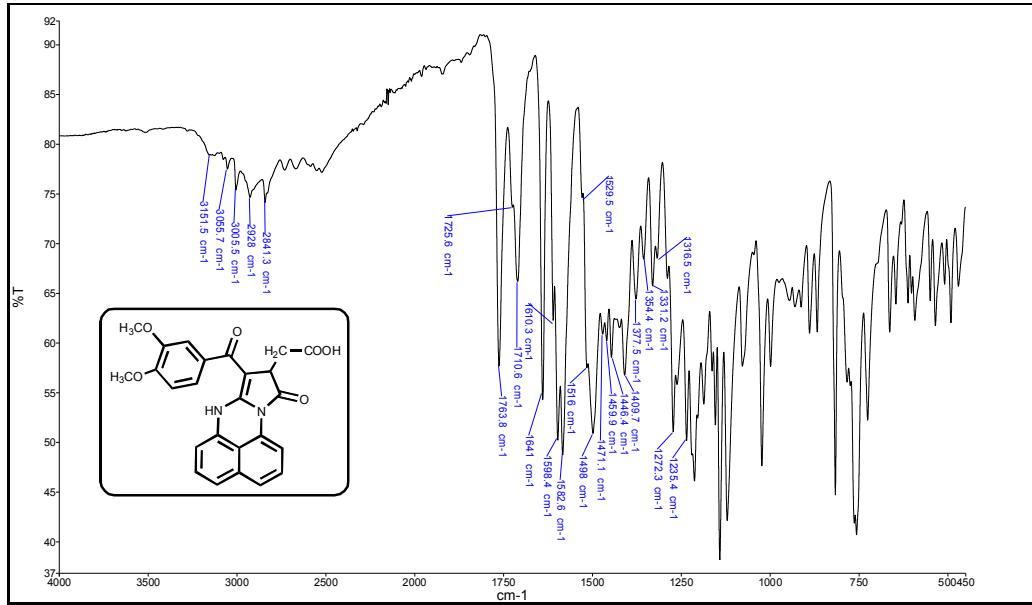


**Şekil 3.30.** 3c Bileşiğinin TGA Analiz Grafiği

Şekil 3.30.'da verilen termal analiz grafiğine göre 3c bileşiği 249 °C den başlayarak kademeli olarak termal bozunmaya uğramıştır. İlk kademedeki bozunma, yaklaşık % 10-11 civarında olup dekarboksilasyon neticesinde meydana geldiği düşünülmektedir.

### 3.2.4. (8-(3,4-Dimetoksibenzoil)-10-okso-9,10-dihidro-7H-pirrolo[1,2-a]perimidin-9-il)asetik asit sentezi

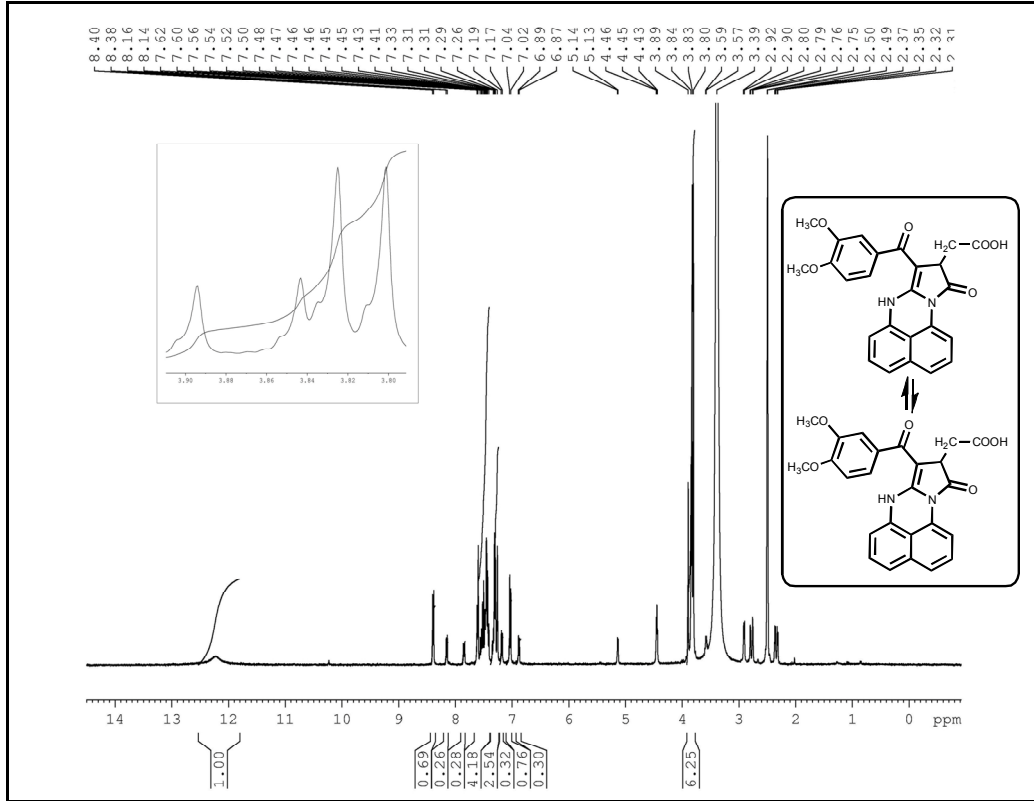
0.500 g (1.44 mmol) **2d** bileşiği alınarak üzerine yaklaşık 30 mL asetonitril eklendi. Üzerine 0.142 g (1.44 mmol) maleik anhidrit ilave edilerek geri soğutucu altında reaksiyona sokuldu. Tamamen berrak bir çözelti elde edilmedi. İki saat kaynatma işleminden sonra ısıtma işlemi sonlandırılıp reaksiyon kabı soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığında çöken ham ürün süzülde. Kristallendirme çalışmaları sırasında uygun bir kristallendirme çözücüsüne rastlanmadığından ürün sırasıyla toluen, eter, etil asetat çözücüleri ile yıkanarak saflaştırıldı. Saflaştırılan ürün miktarı (**3a**) 0,535 g dır (verim: % 83.4). İnce Tabaka Kromatografisi ve erime noktası tetkikleri sonucu başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan reaksiyon ürününün elementel analiz sonucuna göre kapalı formülünün  $C_{25}H_{20}N_2O_6$  olduğu belirlendi.



Şekil 3.31. **3d** Bileşiğinin IR Spektrumu

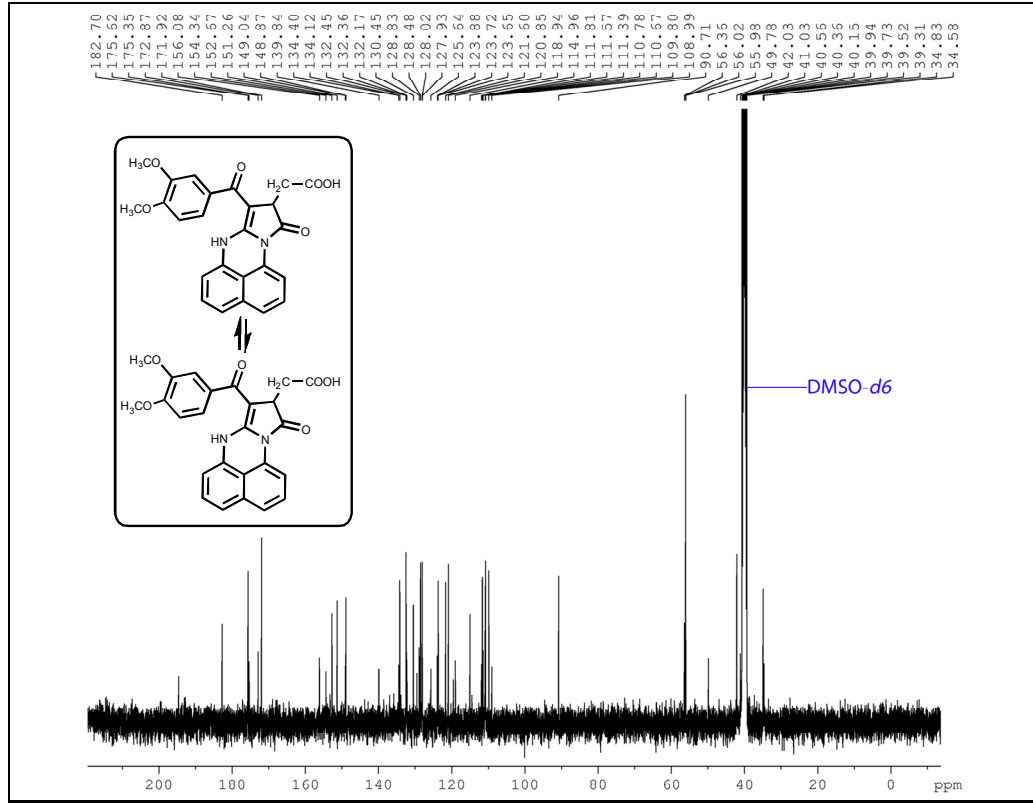
Şekil 3.31.'de verilen ATR metodu ile alınmış **3a** bileşiğinin FT-IR spektrumunda  $3150-2850\text{ cm}^{-1}$  aralığında bulunan pikler aromatik, olefinik, alifatik C-H, N-H ve asit grubu O-H titreşimlerine,  $1764-1641\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen pik grubu moleküldeki

karbonil gruplarına aittir. 1610-1446  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler  $\text{C}=\text{C}$  ve  $\text{C}=\text{N}$  titreşimlerini temsil etmektedir.

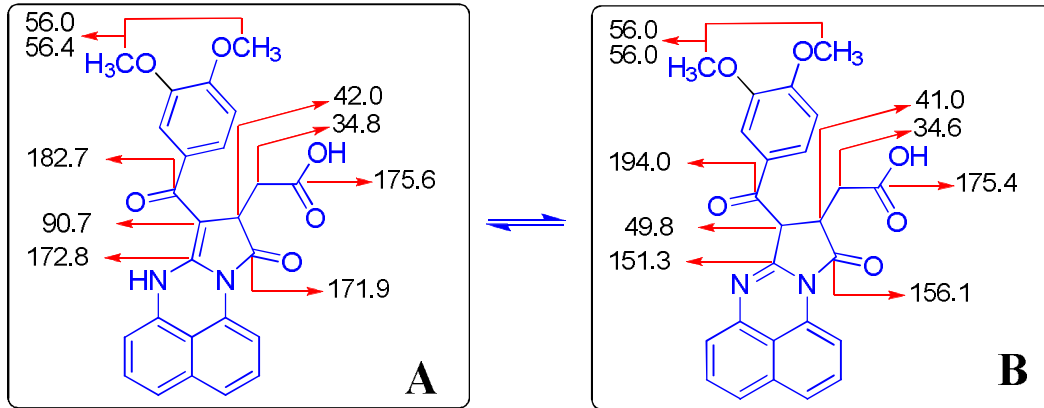


Şekil 3.32. 3d Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

3d Bileşiğinin  $\text{DMSO-}d_6$  çözücüsü içinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 12.30 ppm de gözlenen yayvan pik O-H ve N-H hidrojenlerine aittir. 8.40-6.87 ppm aralığındaki gözlenen sinyaller aromatik hidrojenleri temsil etmektedir. Pirrol halkasında bulunan asimetric karbon atomundaki hidrojenler triplet sinyal şeklinde 4.45 ppm de gözlenmektedir. Benzen halkasındaki  $-\text{OCH}_3$  grupları 3.83 ve 3.80 ppm de iki adet singlet olarak sinyal vermektedir. Diastereopik hidrojenler 2.78 ve 2.34 ppm de iki adet dubletin dubleti şeklinde görülmektedir. Spektrumda görülen diğer pikler ise molekül içerisinde hidrojen göçüyle meydana gelen diğer tautomer yapıya aittir. Örneğin aroil grubuna komşu karbona bağlı hidrojen 5.14 ppm de sinyal vermektedir.



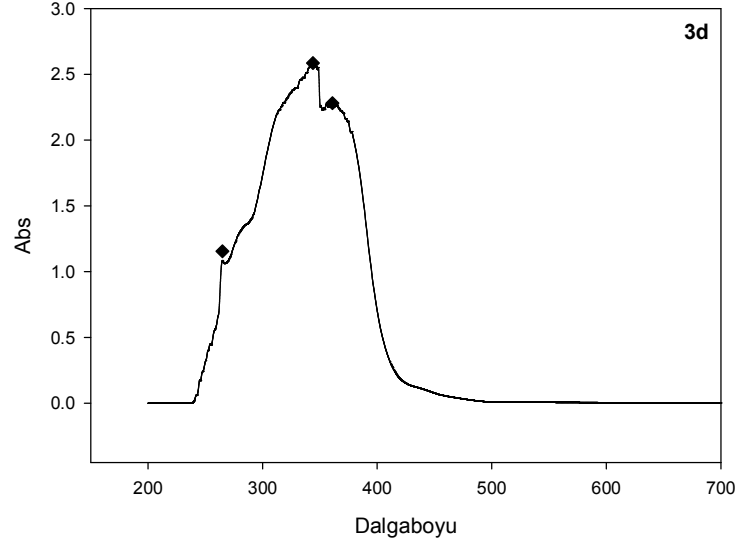
Şekil 3.33. 3d Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.34. 3d Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunun yapı analizi

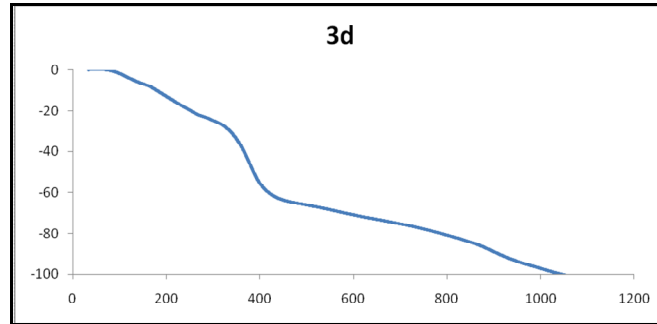
Şekil 3.33.'te verilen **3d** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu DMSO- $d_6$  çözücüsü içinde çözülerek alınmıştır. **3d** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiği zaman, tautomer yapının varlığı gözlenen sinyallerden çok net bir şekilde görülmektedir. Spektrumda

görülen sinyallerin hangi gruplara ait olduğu yukarıda ayrıntılı olarak gösterilmiştir.



**Şekil 3.35. 3c Bileşiğinin UV Spektrumu**

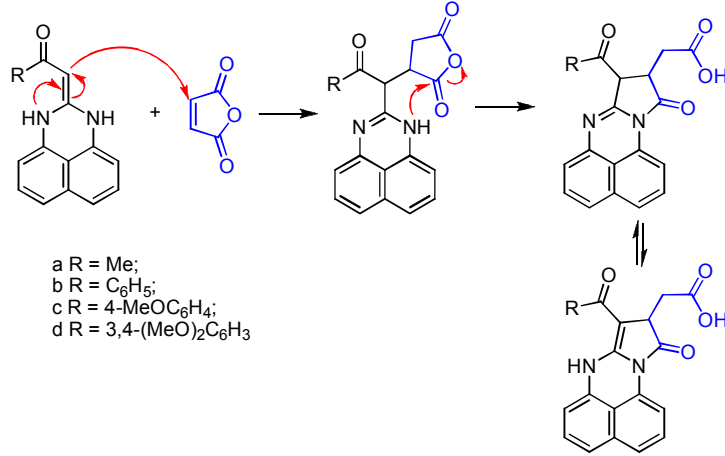
**3d** bileşiğinin DMF deki  $10^{-5}$  M çözeltisinin 200-700 nm aralığında alınan UV spektrumu Şekil 3.35.'te görülmektedir. Spektruma göre **3d** bileşiği 265, 344, 361 nm dalga boylarında maksimum absorban yapmaktadır.



**Şekil 3.36. 3d Bileşiğinin TGA Analiz Grafiği**

Şekil 3.36.'da verilen termal analiz grafiğine göre **3d** bileşiği 166 °C den başlayarak kademeli olarak termal bozunmaya uğramıştır. İlk kademedeki bozunma, yaklaşık % 10-11 civarında olup yapıdan dekarboksilasyon neticesinde meydana geldiği düşünülmektedir.

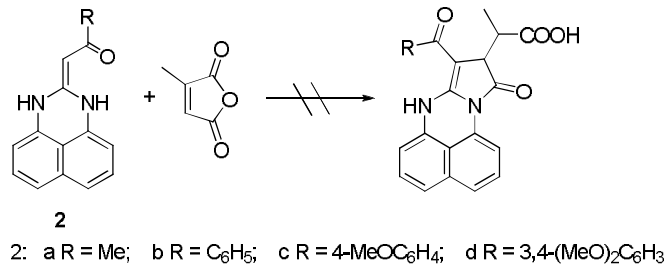
### 3.3. (8-Açıl-10-okso-9,10-dihidro-7H-pirrolo[1,2-*a*]perimidin-9-il) asetik asit Türevlerinin Muhtemel Oluşum Mekanizması



Şekil 3.37. Pirrolo[1,2-*a*]perimidin Bileşiklerinin oluşum mekanizması

### 3.4. 2-(Alkil/aryl)karbonilmetilen süstitüeli 1H-perimidinlerin sitrasonik anhidrit ile reaksiyonlarının incelenmesi

Tez çalışmasının bir kısmında, perimidin iskeleti içeren HKA'lerin (**2a-d**) sitrasonik anhidrit (3-metil maleik anhidrit) ile reaksiyonları yapılarak yeni pirrolo perimidin bileşiklerinin sentezi hedeflenmekteydi. Gerek çözücü ortamlarında gerekse direk reaksiyon denemelerinde kararlı herhangi bir ürün sentezlenemmiştir. Reaksiyon ortamına dimetilamino piridin (DMAP), 1,8-diazabisikloundek-7-en (DBU), trietil amin gibi bazik katalizör ve yahutta *p*-toluen sülfonik asit (PTSA), HCl, asetik asit gibi asidik katalizörler eklendiğinde olumlu sonuçlar elde edilememiştir.



Şekil 3.38. Perimidin içeren HKA'lerin sitrasonik anhidrit ile reaksiyonu



## 4. BULGULAR

Bu araştırmada deneylerin nasıl yapıldığı, deney metotlarının 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, spektrumların yorumu yapıldı. Bu bölümde ise, literatüre kazandırılan bu bileşiklerin elementel analiz sonuçları, teorik ve deneysel olarak bulunan değerleri, diğer spektroskopik analiz verileri belirtilmiştir.

### 4.1. (8-Asetil-10-okso-9,10-dihidro-7H-pirrolol[1,2-a]perimidin-9-il) asetik asit

0,500 g 1-(1H-perimidin-2(3H)-il)aseton (**2a**) ile 0,219 g maleik anhidrit alınarak asetonitrilde geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda kaynatma işlemini durdurulup reaksiyon ortamı soğutuldu. Çöken ürün toluen, eter, etil asetat gibi çözücüler ile yıkanarak saflaştırıldı. Verim: % 80.7. E. N.: 224-226 °C

Molekül Formülü: C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Molekül Ağırlığı: 322.31 g/mol

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan:	67.07	4.38	8.69
Bulunan :	66.77	4.23	8.66

IR (ATR):  $\nu_{\text{maks}}$ ; 3165 (NH), 1759, 1707, 1643 (C=O), 1618-1438 (C $\equiv$ C, C $\equiv$ N) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 12.42, 11.45 (2 × s, 2H, NH ve OH), 8.38-7.03 (m, 6H, Ar-H), 3.93 (t, 1H, CH), 3.06 (dd, 1H, Ha, CH<sub>2</sub>), 2.88 (dd, 1H, Hb, CH<sub>2</sub>), 2.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 188.32, 175.40, 170.9 (C=O), 172.20, 150.06-91.07 (C=C, C=N, aromatik), 41.58(CH), 35.98 (CH<sub>2</sub>), 27.05 (CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4.2. (8-Benzoil-10-okso-9,10-dihidro-7H-pirrolo[1,2-a]perimidin-9-il)asetik asit

0,500 g 1-fenil-2-(1H-perimidin-2(3H)-iliden)etanon (**2b**) ile 0.171 g maleik anhidrit alınarak asetonitrilde geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda kaynatma işlemi durdurulup reaksiyon ortamı soğutuldu. Çöken ürün toluen, eter, etil asetat gibi çözücüler ile yıkanarak saflaştırıldı. Verim: % 81.9. E. N.: 235-236 °C

Molekül Formülü: C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Molekül Ağırlığı: 384.38 g/mol

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan:	71.87	4.20	7.29
Bulunan :	71.47	4.19	7.19

IR (ATR):  $\nu_{\text{maks}}$ ; 3154 (NH), 1765, 1709, 1640 (C=O), 1611-1438 (C $\equiv$ C, C $\equiv$ N) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 12.24, 12.12 (2 × s, 2H, NH ve OH), 8.40-6.84 (m, 11H, Ar-H), 4.36 (t, 1H, CH), 2.73 (dd, 1H, Ha, CH<sub>2</sub>), 2.13 (dd, 1H, Hb, CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 183.8, 175.5, 171.8 (C=O), 152.8-90.9 (C=C, C=N, aromatik), 41.8 (CH), 34.8 (CH<sub>2</sub>) ppm.

#### 4.3. (8-(4-Metoksibenzoil)-10-okso-9,10-dihidro-7H-pirrolo[1,2-a]perimidin-9-il)asetik asit

0,500 g 1-(4-metoksifenil)-2-(1H-perimidin-2(3H)-iliden)etanon (**2c**) ile 0.155 g maleik anhidrit alınarak asetonitrilde geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda kaynatma işlemi durdurulup reaksiyon ortamı soğutuldu. Çöken ürün toluen, eter, etil asetat gibi çözücüler ile yıkanarak saflaştırıldı. Verim: % 85.8. E. N.: 235-236 °C

Molekül Formülü: C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Molekül Ağırlığı: 414.41 g/mol

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan:	69.56	4.38	6.76
Bulunan :	69.53	4.12	6.35

IR (ATR):  $\nu_{\text{maks}}$ ; 3202 (NH), 1750, 1729, 1641 (C=O), 1597-1443 (C $\equiv$ C, C $\equiv$ N) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 12.22, 12.05 (2 × s, 2H, NH ve OH), 8.40-6.85 (m, 10H, Ar-H), 4.40 (t, 1H, CH), 3.83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.81 (dd, 1H, Ha, CH<sub>2</sub>), 2.30 (dd, 1H, Hb, CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 182.6, 175.6, 172.9 (C=O), 164.3-90.7 (C=C, C=N, aromatik), 56.2 (OCH<sub>3</sub>), 41.9 (CH), 34.8 (CH<sub>2</sub>) ppm.

#### **4.4. (8-(3,4-Dimetoksibenzoil)-10-okso-9,10-dihidro-7H-pirrolo[1,2-*a*]perimidin-9-il) asetik asit**

0,500 g 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-(1*H*-perimidin-2(3*H*)-iliden)etanon (**2d**) ile 0.142 g maleik anhidrit alınarak asetonitrilde geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda kaynatma işlemi durdurulup reaksiyon ortamı soğutuldu. Çöken ürün toluen, eter, etil asetat gibi çözücüler ile yıkanarak saflaştırıldı. Verim: % 83.4. E. N.: 222-223 °C

Molekül Formülü: C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Molekül Ağırlığı: 444.44 g/mol

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan:	67.56	4.54	6.30
Bulunan :	67.84	4.42	6.08

IR (ATR):  $\nu_{\text{maks}}$ ; 3151 (NH, OH), 1764, 1726, 1641 (C=O), 1610-1446 (C $\equiv$ C, C $\equiv$ N)  $\text{cm}^{-1}$ .

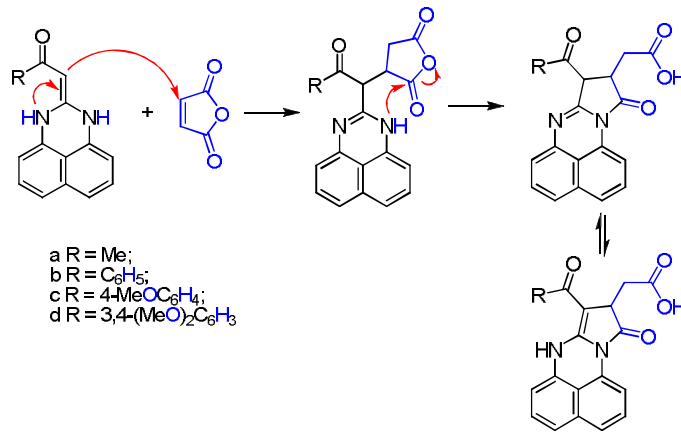
$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ) : 12,30 (s, 2H, NH ve OH), 8.40-6.87 (m, 9H, Ar-H), 4.45 (t, 1H, CH), 3.83, 3.80 ( $2 \times$  s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.78 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.34 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ) : 182.70, 175.62, 172.87 (C=O), 156.08-90.71 (C=C, C=N, aromatik), 56.02, 55.98 (OCH<sub>3</sub>), 42.03 (CH), 34.83 (CH<sub>2</sub>) ppm.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

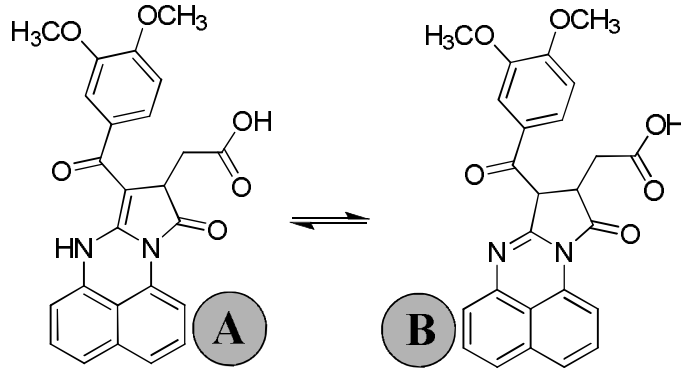
Bu çalışmada, öncelikli olarak bir çok farklı hetero halkalı sistemlerin sentezine imkan vermesi yönüyle sentetik organik kimyada çok yönlü bir substrat olarak kullanılan HKA'lerden perimidin iskeleti içeren türevleri(**2**) sentezlenmiştir. **2** bileşiklerinin maleik anhidrit ile reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin yapıları gerek elementel analiz gerekse FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarıyla aydınlatılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin bazı özellikleri UV ve TG analizleriyle incelenmiştir.

Sentez kimyası açısından önemli bir başlangıç maddesi olan **2** bileşiğinin maleik anhidritle reaksiyonlarından literatüre tamamen orijinal dört pirroloperimidin türevi bileşik (**3a-d**) kazandırılmıştır. Reaksiyon, aşağıda gösterildiği gibi, keten aminallerin en mekanizması üzerinden maleik anhidrite Micheal tipi nükleofilik atağı ile başlar. Daha sonra azot atomunun anhidrit karboniline saldırısı ile devam eder. Anhidrit halkasının açılması ve devamında halka kapanması ile pirrol halkası içeren laktam oluşumu ile sonlanır. Literatürdeki benzerlerine bakıldığında, boyarkimya açısından önemli bileşikler olabileceği düşünülen bu bileşiklerin bazı özellikleri aşağıdaki tabloda verilmektedir.



Şekil 5.1. 3a-d Bileşiklerinin Muhtemel Oluşum Mekanizması

**3a-d** bileşiklerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumları incelendiğinde, pirrol halkasında bulunan asimetric karbon atomuna bağlı hidrojen atomları 3.93-4.45 ppm aralığında triplet olarak sinyal vermektedirler. Diastereopik olan iki adet hidrojen atomları ise dubletin dubleti şeklinde gözlenmektedir. Aromatik halkaya bağlı hidrojen atomları da 6.85-8.40 ppm aralığında multipler şeklinde sinyal vermiştir.  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları incelendiğinde **3c** ve **3d** bileşiklerinin taotomer yapılar gösterdikleri sinyallerden anlaşılmaktadır. Örneğin **3d** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR analizi ve taotomer yapıları aşağıda gösterilmiştir.



**Şekil 5.2.** **3d** Bileşiğinin taotomer yapıları

TG analizlerinde bileşiklerin basamaklı olarak bozunmaya uğradığı, yaklaşık 250 °C civarındaki bozunmaların  $\text{CO}_2$  çıkışıyla gerçekteştiği düşünölmektedir. Perimidin halkasının karakteristik absorpsiyon bantları sentezlenen **3a-d** bileşiklerinin UV spektrumlarında da gözlenmektedir.

**Tablo1.** Sentez Edilen Pirroloperimidin Türevi Bileşiklerin Bazı Özellikleri

Bileşik	R	Reaksiyon Şartı	Verim %	Erime Noktası (°C)	Safılaştırma metodu
<b>3a</b>	Me	Asetonitril, 2 saat, kaynatma	80.7	222-224	Çözücü ile yıkama
<b>3b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Asetonitril, 2 saat, kaynatma	81.9	235-236	Çözücü ile yıkama
<b>3c</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Asetonitril, 2 saat, kaynatma	85.8	235-236	Çözücü ile yıkama
<b>3d</b>	3,4-(MeO)C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Asetonitril, 2 saat, kaynatma	83.4	222-223	Çözücü ile yıkama

Çalışmamızın ikinci basamağında başlangıç bileşikleri ile  $\alpha,\beta$ -doymamış karbonil grubu içeren sitrasonik anhidritin de benzer reaksiyonlar vereceği umudu ile reaksiyonları incelenmiştir. Ancak bir çok denemeye rağmen kararlı bir ürün elde edilememiştir. Bunun nedeninin çifte bağa bağlı metil grubunun sterik etkisinden kaynaklandığı söyleyebiliriz.

## Kaynaklar

1. Huang, Z., Wang, M., Heterocyclic Ketene Aminals, *Heterocycles*, 37(2), 1233-1262, 1994.
2. Wang, X., Zhu, N., Guo, F., Liu, Z., Huang, Z., Crystal structure of 2-(benzoylmethylene)hexahydropyrimidine, *Chinese J. Struct. Chem*, 6(1), 62-65, 1987.
3. Wang, X., Zhu, N., Guo, F., Liu, Z., Huang, Z., Crystal structure of 2-(benzoylmethylene)imidazolidine, *Chinese J. Struct. Chem*, 10(2), 103-105, 1991.
4. Anderson, M. W., Begley, M. J., Jones, R. C. F., Saunders, J., Dihydroimidazoles in synthesis: C-acylation of lithiodihydroimidazoles, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, (11), 2599-2602, 1984.
5. Huang, Z., Gan, W., Wang, X., Synthesis and x-ray structure analysis of 2-[cyano(aryl)methylene]imidazolidines, -hexahydropyrimidines, and -hexahydro-1H-1,3-diazepines, *J. Praktische Chemie*, 330(5), 724-734, 1988.
6. Adhikesavalu, D., Venkatesan, K., Push-pull ethylenes: the structures of 3-(2-imidazolidinylidene)-2,4-pentanedione (I),  $C_8H_{12}N_2O_2$ , and 3-(1,3-dimethyl-2-imidazolidinylidene)-2,4-pentanedione trihydrate (II),  $C_{10}H_{16}N_2O_2 \cdot 3H_2O$ , *Acta Crystallogr. C*, C 39(8), 1044-1048, 1983.
7. Destro, R., Cosentino, U., Moro, G., Ortoleva, E., Pilati, T., On the zwitterionic nature of strongly twisted push-pull ethylenes: the case of 3-(1,3-diisopropyl-2-imidazolidinylidene)-2,4-pentanedione monohydrate, studied by x-ray diffraction and ab initio calculations, *J. Mol. Struct*, 212, 97-111, 1989.
8. Baum, K., Bigelow, S. S., Nguyen N. V., Archibald, T. G., Gilardi, R., Flippen-Anderson, J. L., George, C., Synthesis and reactions of 1,1-diiododinitroethylene, *J. Org. Chem*, 57(1), 235-241, 1992.
9. Huang, Z. T., Tzai, L. H., Synthesis of ketene aminals with an imidazolidine ring by condensation of 4,5-dihydro-2-(methylthio)-2-imidazoles with active methylene compounds and some addition and cyclocondensation reactions, *Chem. Ber*, 119(7), 2208-2219, 1986.
10. Huang, Z., Liu, Z., Synthesis of 2-(benzoylmethylene)imidazolidines and -hexahydropyrimidines by condensation of ethyl benzoylacetimidates with 1,2-ethanediamine or 1,3-propanediamine, and some addition reactions, *Synthesis*, 4, 357-362, 1987.
11. Albright, J. D., Shepherd, R. G., Reactions of 1,2-dimethyl-5-nitroimidazole, novel methods of conversion of the 2-methyl group to a nitrile, *J. Heterocyclic Chem*, 10(6), 899-907, 1973.



12. Godefroi, E. F., Geenen, J. J. H., Van Klingerren, B.,; Van Wijngaarden, L. J., 2-Phenethylimidazole derivatives. Synthesis and antimycotic properties, *J. Med. Chem*, 18(5), 530-533, 1975.
13. Huang, Z., Wang, M., The synthesis and tautomerization of ketene aministrals with benzimidazoline ring, *Tetrahedron*, 48(12), 2325-2332, 1992.
14. Finch, N., Gemenden, C. W., Synthesis of an as-triazinobenzimidazole by oxidative cyclization, *Tetrahedron Lett*, (15), 1203-1206,1969.
15. Jones, R. C. F.; Hirst, S. C., Conjugate addition of imidazolines: a protocol for 1,4-addition to enones and other acceptors, *Tetrahedron Lett*, 30(39), 5361-5364, 1989.
16. Middleton, W. J., Engelhardt, V. A., Cyanocarbon chemistry. IV. Dicyanoketene acetals, *J. Am. Chem. Soc*, 80, 2788-2795, 1958.
17. Sandstroem, J., Static and dynamic stereochemistry of push-pull and strained ethylenes, *Top. Stereochem*,14,83-181, 1983.
18. Gompper, R., Toepfl, W., Carboxylic acid derivatives. V. Ketene derivatives. I. Substituted dithiocarboxylic acids and ketene mercaptals, *Chem. Ber*, 95, 2861-2870, 1962.
19. Gompper, R., Schaefer, H., Ketene derivatives. XII. Dithiocarboxylic acid esters and ketene mercaptals, *Chem. Ber*, 100(2), 591-604, 1967.
20. Dieter, R. K.,  $\alpha$ -Oxo ketene dithioacetals and related compounds: versatile three-carbon synthons, *Tetrahedron*, 42(12), 3029-3096, 1986.
21. Yokoyama, M., Imamoto, T., Organic reactions of carbon disulfide, *Synthesis*, (10), 797-824, 1984.
22. Tominaga, Y., Matsuda, Y., Synthesis of heterocyclic compounds using nitro ketene dithioacetal, *J. Heterocyclic Chem*, 22(4), 937-949, 1985.
23. Kolb, M., Ketene dithioacetals in organic synthesis: recent developments, *Synthesis*, (3), 171-190, 1990.
24. Junjappa, H., Ila, H., Asokan, C. V.,  $\alpha$ -Oxoketene-S,S-, N,S- and N,N-acetals: versatile intermediates in organic synthesis, *Tetrahedron*, 46(16), 5423-5506, 1990.
25. Villemin, D., Ben A, A., A convenient one-pot synthesis of ketene dithioacetals, *Synthesis* ,(4), 301-303, 1991.
26. Rajappa, S., Sreenivasan, R., Advani, B. G., Summerville, R. H., Hoffmann, R., Nitroenamines: part I. Enaminic character of nitrovinylamines and nitroketeneaminals, *Indian J. Chem B*, 15B(4), 297-300, 1977.

27. Tieman, C. H., Kollmeyer, W. D., Roman, S. A., 2-(Nitromethylene)-1,3-diazacycloalkanes, Ger. Offen, DE 2445421 A1 19750507,1975.
28. Shiokawa, K., Tsuboi, S., Kagabu, S., Moriya, K., Baasner, B., Dr (Nitromethylene)imidazoles and -pyrimidines as insecticides, Eur. Pat. EP 212600 A2 19870304, Appl, 1987.
29. Sone, M., Tominaga, Y., Matsuda, Y., Kobayashi, G., Reaction of 1-nitro-2,2-bis(methylthio)ethylene. V. Reaction with amines, Yakugaku Zasshi, 97(3), 262-267, 1977.
30. Schaefer, H., Bartho, B., Gewalt, K., Cyclizations with 1-nitro-2-anilinoethylenes, J. Praktische. Chemie, 319(1), 149-158, 1977.
31. Rudolf, W. D., Schierhorn, A., Augustin, M., Reactions of  $\sigma$ -haloacetophenones with carbon disulfide and phenyl isothiocyanate, Tetrahedron, 35(4), 551-556, 1979.
32. Huang, Z. T, Zhang, P. C., Synthesis of chiral heterocyclic ketene N,O-acetals, Synthetic. Commun, 19(17), 2999-3006, 1989.
33. Augustin, M., Groth, C., Synthesis and reactions of carbocyclic acylketene-S,S-acetals, J. Praktische. Chemie, 321(2), 215-225, 1979.
34. Seube, S., Lamazouere, A. M., Sotiropoulos, J., Synthesis of heterocyclic (+)-camphor derivatives, J. Heterocyclic Chem, 15(2), 343-346, 1978.
35. Huang, Z.T., Wang, X., Synthesis of cycloalkanone-substituted ketene amins and their reaction with ethyl propiolate, Chem. Ber, 120(11), 1803-1807, 1987.
36. Augustin, M., Bielka, S. Synthesis and reactions of 2,2- diacylketene heteroacetals, Z. Chem, 20(3), 96-97, 1980.
37. Wang, H., Wang, X., Huang, Z., Synthesis of acetyl-substituted heterocyclic ketene amins and their deacetylation reaction, Chem. Ber, 123(11), 2141-2145, 1990.
38. Huang, Z., Shi, X., Synthesis of isopropylidene malonate substituted heterocyclic ketene N-acetals, Synthetic. Commun, 20(9), 1321-1331, 1990.
39. Huang, Z. T., Wang, M. X., A new route to 3H-1,5-benzodiazepines and heterocyclic ketene amins from benzoyl substituted ketene dithioacetals and diamines, Synthesis, (12), 1273-1276, 1992.
40. Augustin, M., Jahreis, G., Reactions of open-chain and cyclic ketene-S,S-acetals with amines, J. Praktische. Chemie, 321(4), 699-703, 1979.
41. Rudolf, W. D., Augustin, M., Reactions of acylketene S,S-acetals with amines, J. Praktische. Chemie, 319(4), 545-560, 1977.

42. Augustin, M., Doelling, W., Synthesis of 2-(2-benzazolyl)-3,3-bis(alkylthio)acrylonitriles and their reactions with N-nucleophiles, *J. Praktische. Chemie*, 324(1), 3-11, 1982.
43. Doelling, W., Augustin, M., Bohrer, H., Syntheses of 2-(benzazol-2-yl)-2-benzoylketene-S,S-acetals and analogous reactions, *Z. Chem*, 25(5), 176-177, 1985.
44. Doelling, W., Khoudary, K., Augustin, M., Synthesis of S-[1-benzoyl-2,2-bis(methylthio)vinyl] N,N-pentamethylenethiocarbamates and their reactions with N nucleophiles, *J. Praktische. Chemie*, 331(4), 573-583, 1989.
45. Neidlein, R., Eichinger, T., Synthesis of ketene S,S-acetals from tetraethyl methylenebisphosphonate and some of its reactions, *Synthesis*, (12), 1228-1230, 1991.
46. Ushirogochi, A., Tominaga, Y., Matsuda, Y., Kobayashi, G., Synthesis of 1,5-benzodiazepines, *Heterocycles*, 14(1), 7-10, 1980.
47. Tominaga, Y., Fujito, H., Norisue, H., Ushirogochi, A., Matsuda, Y., Kobayashi, G., Synthesis of thieno[3,4-b][1,4]diazepine derivatives, *Yakugaku Zasshi*, 100(7), 699-705, 1980.
48. Levkovskaya, G. G., Mirskova, A. N., Kalikhman, I. D., Voronkov, M. G., Unconventional direction of the reaction of alkyl  $\beta,\beta$ -dichlorovinyl ketones with o-phenylenediamine, *Zh. Org. Kkim+*, 20(3), 634-638, 1984.
49. Shiokawa, K., Toshibe, S., Morie, K., 2-(Nitromethylene)imidazolidine analogs as agrochemical insecticides, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 62048681 A* 19870303, 1987.
50. Hojo, M., Masuda, R., Okada, E., Yamamoto, H., Morimoto, K., Okada, K., Facile synthesis of  $\beta$ -(trifluoroacetyl) ketene O,N-, S,N- and N,N-acetals, *Synthesis*, (3), 195-199, 1990.
51. Neidlein, R., Kikelj, D., Kramer, W., Heterocyclic compounds from 2-(alkoxycarbonylcyanomethylene)-1,3-dioxolanes, *J. Heterocyclic Chem*, 26(5), 1335-1340, 1989.
52. Wamhoff, H., Materne, C., Heterocyclic  $\beta$ -enamino esters. VIII. Reaction of 2-amino-3-carbethoxy-4,5-dihydrofurans with amidines and hydrazines, *Liebigs. Ann. Chem*, 754, 113-118, 1971.
53. Wamhoff, H., Materne, C., Knoll, F., Heterocyclic  $\beta$ -enamino esters. IX. Synthesis of furo[2,3-e]-1,4-diazepines and their NMR analysis using the tris(dipivalomethanato)europium complex, *Chem. Ber*, 105(3), 753-756, 1972.

54. Wamhoff, H., Materne, C., Heterocyclic  $\beta$ -enamino esters. 12. Synthesis of furo[2,3-b][1,5]benzodiazepines and furo[2,3-b][1,5]diazocines and of  $\alpha$ -heterocyclically substituted  $\gamma$ -lactones from ethyl 2-amino-4,5-dihydro-3-furancarboxylates, *Chem. Ber*, 107(6), 1784-1794, 1974.
55. Huang, Z. T., Wamhoff, H., Heterocyclic  $\beta$ -enamino esters. 32. Reactions of aliphatic diamines and methylamine with 2-amino-4,5-dihydro-3-furancarboxylic esters. Revised constitutions by carbon-13 NMR studies, *Chem. Ber*, 117(2), 622-632, 1984.
56. Ried, W., Sinharay, A., Nitroacetimidic acid esters, *Chem. Ber*, 96(12), 3306-3311, 1963.
57. Wamhoff, H., Materne, C., Synthesis of  $\Delta^2$ -thiazolinyl-,  $\Delta^2$ -oxazolinyl-, benzoxazolyl-, and perimidinyl-2-acetic esters, *Liebigs. Ann. Chem*, (4), 573-577, 1973.
58. Nair, M. D., Rajappa, S., Desai, J. A., Synthesis of 1,1-diamino-2-acylethylenes - a direct acylation route, *Indian. J. Chem. B*, 21B(1), 1-3, 1982.
59. Dannhardt, G., Laufer, S., Ring transformation of 2-phenacylideneimidazolidines into 5-(2-aminoethyl)aminoisoxazoles, *Synthesis*, (1), 12-15, 1989.
60. Üngören, Ş. H., Koca, İ., Yılmaz, F. Preparation of perinones via a novel multicomponent synthesis of isoindole scaffold, *Tetrahedron*, 67(30), 5409-5414, 2011.
61. Rajappa, S., Nair, M. D., Sreenivasan, R., Advani, B. G., Synthesis of 1,1-diamino-2-thioacylethylenes: a novel C-thioacylation by the Willgerodt-Kindler reaction, *Tetrahedron*, 38(11), 1673-1676, 1982.
62. Kollmeyer, W. D., Phenyl esters of 3-methyl-2-(1-nitro-2-oxo-2-phenoxyethylidene)-1-imidazolidinecarboxylic acids. US 4053622 A 19771011. U.S, 1977.
63. Rajappa, S., Nair, M. D., Advani, B. G.; Sreenivasan, R., Unexpected substitution of the acyl group in isothiazole-ring formation. Attempted conversion of 1-acyl-2,2-diaminoethylenes into 2-acyl-3,3-diaminoacrylonitriles, *J. Chem. Soc. Perk. T 1*, (12), 3161-3163, 1981.
64. Huang, Z., Tzai, L., The secondary reaction in the condensation of 1-methyl-2-methylthioimidazoline with active methylene compounds, *Chinese. Chem. Lett*, 2(4), 267-268, 1991
65. Nair, M. D., Desai, J. A., Synthesis of 1,1-diamino-2-acylethylenes - sulfide contraction route, *Indian. J. Chem. B*, 21B(1), 4-7, 1982.

66. Huang, Z., Liu, Z., Alkylation of heterocyclic ketene amins with benzyl chloride and ethyl bromoacetate. Synthesis of heterobicycles containing  $\gamma$ -lactam-fused diazaheterocycles, *Chem. Ber*, 122(1), 95-100, 1989.
67. Jones, R. C. F., Hirst, S. C., Nucleophilic attack on 2-(4-oxoalkyl)-2-imidazolines: a novel route to tetrahydropyridines and piperidines, *Tetrahedron Lett*, 30(39), 5365-5368, 1989.
68. Huang, Z., Liu, Z., Synthesis of imidazo[1,2-a]pyridine and pyrido[1,2-a]pyrimidine derivatives by the addition and cyclocondensation reactions of ketene amins containing an imidazolidine or hexahydropyrimidine ring with esters of  $\alpha,\beta$ -unsaturated acids, *Heterocycles*, 24(8), 2247-2254, 1986.
69. Jones, R. C. F., Smallridge, M. J., Annulation of imidazolines. Synthesis of imidazo[1,2-a]pyridones, *Tetrahedron Lett*, 29(39), 5005-5008, 1988.
70. Huang, Z., Wang, M., Further investigation on the reaction of heterocyclic ketene amins with ethyl propiolate: ene-type reaction of enamines and an unusual substituent effect, *J. Chem. Soc. Perk. T 1*, (9), 1085-1090, 1993.
71. Huang, Z., Wamhoff, H., Heterocyclic  $\beta$ -enamino esters. 33. Addition and cyclization reaction of 3-(2-imidazolidinylidene)- and 3-(hexahydro-2-pyrimidinylidene)-2(3H)-furanones with hydrochloric acid, halogens, and methyl propiolate, *Chem. Ber*, 117(5), 1856-1867, 1984.
72. Huang, Z., Wamhoff, H., Heterocyclic  $\beta$ -enaminoesters, 34. New types of spiro compounds by addition and cyclization reactions of 3-(2-imidazolidinylidene)- and 3-(tetrahydro-2(1H)-pyrimidinylidene)dihydro-2(3H)-furanones with methyl acrylate and dimethyl acetylenedicarboxylate, *Chem. Ber*, 117(5), 1926-1934, 1984.
73. Huang, Z., Wang, X. J., A facile ring cleavage of cyclic ketones. Synthesis of 9-(alkoxycarbonylalkyl)pyrido[1,2-a]pyrimidines, *Tetrahedron Lett*, 28(14), 1527-1528, 1987.
74. Zhao, W., Huang, Z., The photochemical reaction of heterocyclic ketene amins with methyl acrylate, *Synthetic. Commun*, 23(7), 1039-1046, 1993.
75. Gupta, A. K., Ila, H., Junjappa, H., Polarized ketene S,S- and S,N-acetals. Part 66. Cyclocondensation of acylketene S,N- and N,N-acetals with maleic anhydride and maleimide. A facile one-step synthesis of pyrano[3,4-c]pyrrole, pyrrolo[3,4-c]pyridine, and condensed pyrrole derivatives, *Synthesis*, (4), 284-286, 1988.
76. Meyer, H., Bossert, F., Horstmann, H., Dihydropyridines, II. Synthesis of 1,4-dihydropyridines with bridgehead nitrogen, *Liebigs. Ann. Chem.*, (11-12), 1888-1894, 1977.

77. Meyer, H., Bossert, F., Horstmann, H., Dihydropyridines, III. Synthesis of 2-aminodihydropyridines via Michael addition, *Liebigs. Ann. Chem*, (11-12), 1895-1908, 1977.
78. Schaefer, H., Gewalt, K., 2-Imino-3-nitro-6-aminopyridine and 4-nitro-1-aminopyrido[1,2-a]benzimidazole from nitroketene amins, *Z. Chem*, 18(9), 335-336, 1978.
79. Kurata, K., Awaya, H., Tominaga, Y., Matsuda, Y., Kobayashi, G., Synthesis of indolizine derivatives and their reactions. II, *Yakugaku Zasshi*, 98(5), 631-635, 1978.
80. Zhao, W. Y., Huang, Z., Arylation of heterocyclic ketene amins with 2,4-dinitrohalobenzenes by a radical nucleophilic substitution mechanism, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (12), 1967-1970, 1991.
81. Aggarwal, V., Kumar, A., Ila, H., Junjappa, H., Polarized ketene N,N- and S,N-acetals as novel enamine components for the Nenitzescu indole synthesis. XV, *Synthesis*, (2), 157-158, 1981.
82. Meyer, H., Bossert, F., Horstmann, H., Dihydropyridines V. Synthesis of aminodihydropyridones, *Liebigs. Ann. Chem*, (9), 1483-1490, 1978.
83. Schaefer, H., Gewalt, K., 2-Nitromethylbenzazoles and 2,2-bisbenzazolyls by condensation with 1-nitro-2,2-bis(methylthio)ethylene, *Z. Chem*, 16(7), 272, 1976.
84. Kollmeyer, W. D., Roman, S. A., Soloway, S. B., N-(Arylsulfonyl)-2-nitro-2-1-methyl-2-(1,3-diazacycloalkylidene) acetamides, US 4029791 A 19770614 U.S, 1977.
85. Huang, Z., Yang, J., Reaction of heterocyclic ketene amins with aryl isothiocyanates and synthesis of sulfur-containing heterocycles therefrom, *Heteroatom Chem*, 3(5-6), 487-493, 1992.
86. Rajappa, S., Advani, B. G., Sreenivasan, R., Nitroenamines: part IV. Synthesis of 4-nitroisothiazole derivatives from nitroketene amins, *Indian J. Chem B*, 15B(10), 886-889, 1977.
87. Rajappa, S., Advani, B. G., Sreenivasan, R., Nitroenamines. III. Synthesis of 3,3-diamino-2-nitroacrylonitriles from 1,1-diamino-2-nitroethylenes, *Tetrahedron*, 33(9), 1057-1060, 1977.
88. Tieman, C. H., Kollmeyer, W. D., Roman, S. A., 2-(Nitromethylene)hexahydro pyrimidines, US 3969354 A 19760713 U.S, 1976.
89. Finch, N., Gemenden, C. W., Heterocyclic synthesis with 2-benzimidazoleacetic acid derivatives, *J. Org. Chem*, 35(9), 3114-3119, 1970.

90. Tieman, C. H., Kollmeyer, W. D., Roman, S. A., 2-(Nitromethylene)-1,3-diazepines., US 3971774 A 19760727 U.S, 1976.
91. Baum, K., Nguyen N. V., Gilardi, R., Flippen-Anderson, J. L., George, C., Nitration of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylenes, *J. Org. Chem*, 57(11), 3026-3030, 1992.
92. Kollmeyer, W. D., Phenyl esters of 3-methyl-2-(1-nitro-2-oxo-2-phenoxyethylidene)-1-imidazolidinecarboxylic acids, US 4053622 A 19771011 U.S, 1977.
93. Schaefer, H., Gewalt, K., Synthesis and reactions of 2-(aryloxy)-2-nitroketene aminals, *J. Praktische. Chemie*, 322(1), 87-93, 1980.
94. Ruan, M. D., Fan, W. Q., Gu, Y. Z., Jiang, H. J., Bu, Y. F., Synthesis of 2-[1-(aryloxy)-1-(aryloxy)methylidene]imidazolidines by the reaction of 2-(aryloxy)methylideneimidazolidines with aryldiazonium salts, *Synthetic Commun.*, 21(12-13), 1307-1313, 1991.
95. Wolf, H., Becker, B., Homeyer, B., Stendel, W., Preparation of imidazolidino- and pyrimidinopyrimidines as insecticides, nematocides, and ectoparasiticides, EP 247477 A1 19871202 Eur. Pat. Appl. 1987.
96. Augustin, M., Guenther, E., Synthesis and reactions of derivatives of 3,3-diaminoacrylic acid, *Z.Chem*, 28(12), 436-437, 1988.
97. Takahashi, M., Nozaki, C., Shibasaki, Y., Reaction of diphenylcyclopropenone with nitroketene aminals. Synthesis of 6-amino-2-pyridones and their m-chloroperbenzoic acid oxidation to 2,3-diphenylmaleimides, *Chem. Lett*, (6), 1229-1232, 1987.
98. Viswanathan, N. I., Balakrishnan, V., 4-Nitro-1,2,3-triazoles from nitro- $\alpha\beta$ -unsaturated gem-diamines, *J. Chem. Soc. Perk. T 1*, (10), 2361, 1979.
99. Huang, Z., Wang, M., The reaction of benzoyl substituted heterocyclic ketene aminals with aryl azides. A facile approach to synthesize 1,5-diaryl-4-(2-imidazolyl)-1,2,3-triazoles, *Chinese Chem. Lett*, 1(1), 5-8, 1990.
100. Huang, Z., Wang, M., The reaction of benzoyl-substituted heterocyclic ketene aminals with aryl azides, *J.Org.Chem*, 57(1), 184-190, 1992.
101. Koca, İ., Üngören, Ş. H., Kibrız, İ. E., Yılmaz, F. The synthesis of new pyrrolo[1,2-a]perimidin-10-one dyes via two convenient routes and its characterizations, *Dyes and Pigments*, 95(2), 421-426, 2012.
102. Huang, Z., Wang, M., The reaction of benzoyl substituted heterocyclic ketene aminals with 4-nitrobenzhydroxamic acid chloride, *Synthetic Commun*, 21(10-11), 1167-1176, 1991.

103. Huang, Z., Wang, M., The reaction of benzoyl substituted heterocyclic ketene amins with 2,4,6-trimethylbenzointrile oxide, *Synthetic Commun*, 21(18-19), 1909-1915, 1991.
104. Sustmann, R., Orbital energy control of cycloaddition reactivity, *Pure. Appl. Chem*, 40(4), 569-593, 1974.
105. Rajappa, S., Sreenivasan, R., Nitroenamines: Part VIII. Synthesis of aminomethylamidines from nitroketeneaminals, *Indian J. Chem B*, 17B(4), 339-341, 1979.
106. Herbst, W., Hunger, K., *Industrial Organic Pigments*, 3 rd Ed, Wiley-VCH, p9, 2004.
107. Slinger, F.H., Wilkinson, D.G., Howard, H.T., U.S. Patent 2, 799, 352, 1958, *Chem. Abstr.*, 1958, 55, 28601.
108. Nagao, Y., Tsuda, K., Kozawa, K., Uchida. T., Synthesis and Properties of Benzimidazole And Naphthoimidazole Derivatives Of Perylene-Dicarboximide, *Heterocycles*, 54(2), 757-764, 2001.
109. Alfredo, N.V., et al, Highly Effective Low Temperature Route To Pyrroloperimidines Synthesis And Their Copolymerization With Styrene And Methyl Methacrylate, *Polymer*. 49(17), 3654-3662, 2008.
110. Mizuguchi, J.J., Crystal structure and electronic characterization of trans-and-cis-perinone pigments, *Phys. Chem. B*, 108 (26), 8926-8930, 2004.
111. Arici, E, et al, Time dependence of the steady state fluorescence in polymer guest-host systems, *Macromol. Chem. Phys.* 201(14), 1679-1686, 2000.
112. Meng, Y., et al, Colored poly(arylene ether)s containing benzoylene benzimidazole, phthaloperinone, and phthalocyanine moieties, *Macromolecules*, 33(25), 9185-9191, 2000.
113. Cado, F, Bazureau, J.P., Hamelin, J., Regioselective aza-annulation to a heterocyclic ketene amina: a new route to ethyl 1-oxo-2,3-dihydropyrido-[1,2-a]-(5H)-perimidine-4-carboxylates, *Heteroatom Chem.*, 9(3), 523-528, 1997.
114. Weislow, O. S. et al, *J. Nat. Cancer Inst.*, 81(8), 577-586, 1989.
115. Cado, F, Bazureau, J. P., Hamelin, J., Synthesis of 2-oxo- $\Delta$ (2)-pyrrolino-[1,2-a]-(4H)- perimidine by N,C-cyclocondensation to a heterocyclic ketene amina *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 105(5), 273-278, 1996.
116. Al-Khathlan, H., Zimmer, H., Dibromo triphenyl phosphorane Promoted Synthesis of Condensed Heterocyclic-Systems From Aromatic Diamines, *J. Heterocyclic Chem.*, 25(3), 1047-1049, 1988.



117. Pozharskii, A.F., Dalnikovskaya, V.V., Perimidines, Russ. Chem. Rev., 816, 50, 1981.
118. Burkhardt, U.; Johne, S., Synthesis of 8H-1,2,4-Triazolo[4,3-a]Perimidines, J. Prakt. Chem., 328(2), 237-244, 1986.
119. Capuano, L., Wamprecht, C., Alpha-Ketodicarboxylic Acid Chloride Imide Chlorides In The Synthesis of Heterocycles .2. New Condensed and Spiro Rings, Liebigs Ann., (5), 938-943, 1986.
120. Howard, T. H., Wilkinson, D.G., U.S. Patent 2, 799, 607, 1958, Chem. Abstr. 1955, 55, 28600.
121. Dehnert, J., S.Z. Patent 1, 396, 255, 1966; Chem. Abstr. 1966, 61, 2990.
122. Watson, W. H., Chen, T., Richmond, M G., Reaction of dichloromaleic anhydride with 1,8-diaminonaphthalene: Synthesis and X-ray diffraction structure of 8,9-dichloropyrrolo [1,2-a]perimidin-10-on, J. Chem. Crystallogr., 34(10), 697-703, 2004.
123. Günzler, H, Böck, H., IR-Spektroskopie, Eine, Eihführung, 104-106, Verlag Chemie, Gmbh, D-6940 Weinheim, 1975.
124. Yıldız, A., Genç, Ö., Enstrümental Analiz, 112, Hacettepe Üniv. Yayınları, A-64, Ankara, 1993.
125. Silverstein, R. M., Bassler, A. C., Morrill, T. C., Spectrometric Identification of Organic Compounds, Fourth Edition, John Wiley and Sons, N.Y., p.95-304, USA, 1981.
126. Erdik, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Bölüm 3-5, Gazi Yayınevi, Ankara, 1993.
127. Willard, E. D. H., Merrit, L., Dean, A., Setle, E., Instrumental Methods of Analysis, 6th von Nostrand Comp., Newyork, p. 177-216 and 316-372, 1981.
128. Williams, D. H., Fleming, J., Spektroskopische Methoden zur Structur Aufklärung, Stuttgart, p. 45-75, 1975.

## ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Manisa'da doğan Yunus ORUÇ, ilk, orta ve lise öğrenimini Manisa'da tamamlamıştır. 2001 yılında Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazanıp 2005 yılında başarıyla mezun olmuştur. 2010 yılında Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans'a başlamıştır.

2009 yılında Ankara İl Emniyet Müdürlüğü'nde polis memuru olarak göreve başlamış olup halen aynı görevine devam etmektedir. Medeni hali bekardır.

### **İletişim Bilgileri:**

Adres: 506. Cadde Karşıyaka Toki C-4 Blok No:29 Yeni Mahalle ANKARA

E-mail: yunus\_oruc45@hotmail.com

Cep: 0 507 773 3923