

84032

**1-FENİLSİKLOHEKZA-1,2-DİEN'İN SENTEZİ  
VE 1-(2,3-DİBROMOSİKLOHEKZ -1-EN-1-İL)BENZEN'İN  
METALİK ÇİNKO İLE REAKSİYONU**

**Yakup BUDAK**

84032

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TC. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**1999-TOKAT**

GAZIOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1-FENİL SİKLOHEKZA-1,2-DİEN'İN SENTEZİ  
VE 1-(2,3-DİBROMOSİKLOHEKZ-1-EN-1-İL)BENZEN'İN  
METALİK ÇİNKO İLE REAKSİYONU

Yakup BUDAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

84032

Bu tez, 30 / 09 / 1999 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından  
oy birliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

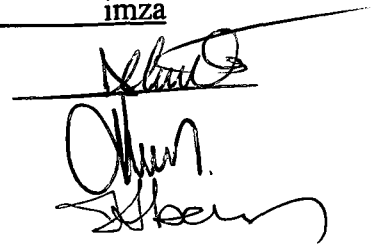
Ünvanı, Adı ve soyadı

imza

Başkan : Yrd.Doç.Dr. Mustafa CEYLAN

Üye : Yrd.Doç.Dr. Bülent BÜYÜKKIDAN

Üye : Yrd.Doç.Dr. Hayati SARI



ONAY:

Bu tez 30/09/1999 tarih ve 18 sayılı Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen  
jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Alper DURAK  
Enstitü Müdürü



## ÖZET

# 1-FENİLSİKLOHEKZA-1,2-DİEN'İN SENTEZİ VE 1-(2,3-DİBROMOSİKLOHEKZ -1-EN-1-İL)BENZEN'İN METALİK ÇİNKO İLE REAKSİYONU

Yakup BUDAK

Gaziosmanpaşa Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi  
1999, 63 sayfa

Danışman : Y.Doç. Dr. Mustafa CEYLAN  
Jüri : Y.Doç. Dr. Mustafa CEYLAN  
Jüri : Yrd.Doç.Dr. Bülent BÜYÜKKIDAN  
Jüri : Yrd.Doç.Dr. Hayati SARI

Bu çalışmada, ilk olarak siklopentanon (105)  $\text{PhMgBr}$  ile etkileştirilerek 1-fenil-siklopentanol (106) 'a dönüştürüldü. 106'dan P-TsOH yardımıyla bir mol su elimine edilerek 1-siklopent-1-en-il benzen (109) elde edildi. Alken 109'a dibrom karben katılarak 6,6-dibromo-1-fenilbisiklo[3.1.0]heksan (110) sentezlendi. 110 bileşiğinin  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  'de 1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-il)benzen (116)'e ,  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  'de ise bifenil (112)'e dönüştüğü gözlemlendi. Yine 110'un  $\text{AgNO}_3$  ile solvolizi 2-bromo -3-fenil sikloheks -2-en-1-ol (111)'u verdi.

Dibrom 116 'nın  $\text{Zn}$  ile reaksiyonu beklenen allen 117'nin yerine Wurtz-tipi iki kenetlenme ürünü verdi.

Ayrıca , 116  $\text{Zn}$  - asetik asit ve  $\text{LiAlH}_4$  ile indirgenerek 1-(2-bromosikloheks-2-en-1-il)benzen (120) 'ye dönüştürüldü. 120 'nin t-BuOK ile reaksiyonunda elde edilen hidrokarbonun bifenil olduğu  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  analiziyle tesbit edildi. Buda allen 117'nin oluştuğunun bir işaretidir.

**Anahtar kelimeler:** Allen, solvoliz, wurtz-tipi kenetlenme

**ABSTRACT**  
**1-PHENYLCYCLOHEX-1,2-DIENE OF SYNTHESIS**  
**AND 1-(2,3-DIBROMOCYCLOHEX -1- EN-1-YL)BENZENE OF**  
**METAL ZINC WITH REACTION**

**Yakup BUDAK**

**Gaziosmanpaşa University**  
**Graduate School of Natural and Applied Science**  
**Department of Chemistry**

**Masters Thesis**

**1999 63 pages**

**Supervisor : Asst.Prof.Dr.Mustafa CEYLAN**

**Jüry : Asst.Prof.Dr.Mustafa CEYLAN**

**Jüry : Asst.Prof.Dr. Bülent BÜYÜKKIDAN**

**Jüry : Asst.Prof.Dr.Hayati SARI**

In this study, at the first time the treatment of cyclopentanone (105) with phenylmagnesiumbromide (PhMgBr) followed by dehydration with 4-toluenesulfonic acid (P-TsOH) gave the alkene 1-cyclopent-1-en-yl (109). The product 6,6-dibromo-1-phenylbicyclo [3.1.0] hexane (110) was synthesized by the addition of dibromo-carbene to the alkene 109. The rearrangement of 110 at different temperatures (150 °C and 180 °C) yielded the 1-(2,3-dibromocyclohex-1-en-1-yl)benzene (116) and the biphenyl 112, respectively.

Silver ion-catalyzed solvolysis of 110 gave the 2-bromo-3-phenylcyclohex-2-en-1-ol (111)

The reaction of 116 with Zn afforded the two wurtz-like coupling products instead of expected allene 117.

The compound 1-(2-bromocyclohex-2-en-1-yl)benzene (120) was transformed by the reduction of 116 with Zn-Acetic Acid and LiAlH<sub>4</sub>. The product which is a hydrocarbon obtained by the reaction of 120 with t-BuOK was determined to be biphenyl by <sup>13</sup>C NMR Spectral analysis. This result is a evidence of allene 117 formation.

**Key Words:** Allene, solvolysis, wurtz-like coupling

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her safhasında gerek bilgi, fikir ve gerekse literatür temini konusunda her türlü desteği sağlayan, yol gösteren ve tez yazımında yardımlarını esirgemeyen tez yöneticisi kıymetli hocam Yrd.Doç. Dr. Mustafa CEYLAN ' a şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisansımın başlangıcından bu yana laboratuvar bilgisi, spektrum analizleri safhalarında yardımlarını gördüğüm sayın hocam Prof.Dr.Osman ÇAKMAK, a;

Bileşiklerin adlandırılmasında ve NMR yorumlarında yardımlarını esirgemeyen Atatürk üniversitesi Öğretim üyesi sayın Prof.Dr.Hasan SEÇEN 'e;

Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarının kaydedilmesinde yardımcı olan Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı Prof.Dr.Yaşar SÜTBEYAZ'a ve Öğretim Elemanı sayın Cavit KAZAZ ' a;

Ailemden uzakta olduğum zamanlarda yardımlarını, dostluğunu ve ağabeyliğini esirgemeyen değerli hocam Uzman Tahsin ÜNLÜ'ye Mustafa SOYLUTÜRK'e, Halil GÜLEROĞLU' na;

Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi yardımlarını bana sunan ağabeyim Zeki BUDAK'a;

Benden yüksek lisansım ve tez yazımım sırasında manevi desteğini ve dostluğunu gösteren kıymetli arkadaşlarım Kimya öğretmeni Halis Türker BALAYDIN'a , Gökhan ÇEVİK'e,Murat KÜLEKÇİ' ye, Öğr.Gör.M.Burcu GÜRDERE'ye ve İrfan ÖZDEMİR'e;

Yüksek lisans süresince bana yakınlık gösteren bölümümüz öğretim elemanlarına, araştırma görevlilerine memur ve hizmetlilerine bu çalışmayı proje olarak destekleyen Gaziosmanpaşa Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığına ve personeline ayrı ayrı teşekkür ederim.

Ayrıca, tüm hayatım boyunca beni her yönden destekleyen, moral veren, yaşam kaynağım sevgili aileme sevgi ve şükranlarımı bütün kalbimle ifade ederim.

Uzman Yakup Budak  
Eylül 1999

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	x
1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI.....	1
1.1. Allenler.....	1
1.2. Alkilhalojenürlerin Metalik Zn ile Reaksiyonları.....	14
Çalışmanın amacı.....	19
2. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	20
2.1. 1-(2,3-Dibromosikloheks -1-en-1-il) Benzen (116)' in Sentezi.....	20
2.1.1 1-Fenilsiklopentanol (106)' in Sentezi.....	21
2.1.2 1-Siklopent-1-en -il Benzen (109)'in Sentezi.....	22
2.1.3 1-Siklopent-1-en -il Benzen (109)'e Dibrom Karben Katılması.....	24
2.1.4 6,6-Dibromo-1-Fenilbisiklo[3.1.0]Hekzan (110)'ın ısı ve AgNO <sub>3</sub> ile.....	
Düzenlenme Reaksiyonlarının İncelenmesi.....	27
2.1.5 6,6-Dibromo-1-Fenilbisiklo[3.1.0] Hekzan (110)'in ısı ile Düzenlenme	
Reaksiyonları.....	32
2.1.6 1-(2,3-Dibromosikloheks -1-en-1-il) Benzen (116)' in Zn ile Reaksiyonu ..	35
2.1 1-(2-Bromosikloheks-2-en-1-il) Benzen (120)' in Sentezi.....	40
2.2.1 1-(2,3-Dibromosikloheks -1-en-1-il) Benzen (116)' in	
Zn ve H <sub>2</sub> O ile Reaksiyonu.....	40
2.2 1-(2,3-Dibromosikloheks -1-en-1-il) Benzen (116)' in Zn ve CH <sub>3</sub> OH	
ile Reaksiyonu.....	42

2.2.2	1-(2,3-Dibromosikloheks -1-en-1-il) Benzen ( 116)' in Zn ve CH <sub>3</sub> COOH i le Reaksiyonu.....	44
2.2.3	1-(2,3-Dibromosikloheks -1-en-1-il) Benze(116)' in LiAlH <sub>4</sub> ile İndirgenmesi.....	44
2.2.5	1-(2-Bromsikloheks-2-en-1-il) Benzen (120)'in Potasyum Tersiyer Bütoksit ile Reaksiyonu.....	48

### 3.DENEYSEL KISIM

3.1.1.	Safılaştırma.....	49
3.1.2.	Tetrahidrofuran.....	49
3.1.3.	Eter.....	49
3.1.4.	Karbon tetraklorür.....	49
3.1.5.	Metilen Klorür.....	49
3.1.6.	Diklor Metan.....	50
3.1.7.	Aseton.....	50
3.1.8.	Hekzan - Petrol Eteri .....	50
3.2	Kromatografik Ayırmalar.....	50
3.2.1	Kolon Kromotograofisi.....	50
3.2.2	İnce tabaka Kromotografisi.....	50
3.3	Spektroskopik Yöntemler.....	50

3.4.13	1-(2-Bromsiklohekz-2-en-1-il) Benzen (120)' in Furanlı Ortamda .....	
	Potasyum Tersiyer Bütoksit ile Reaksiyonu.....	57
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	58
	KAYNAKLAR.....	60
	ÖZGEÇMİŞ.....	63





## ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1. 1.1 Allenlerdeki $\pi$ -bağı Düzlemlerinin Geometrisi.....	1
1.1.2 Allenik $\pi$ -bağlarının Düzeni.....	2
1.1.3 Tetrasüstitüe Allenin iki Enantiyomerik İzomeri.....	3
2.1.1 1-Fenilsiklopentanol(106) 'un 200 MHz $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).....	21
2.1.2 1-Fenilsiklopentanol (106)'un 50 MHz $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).....	22
2.1.3 1-Siklopent-1-en-il Benzen (109)'in 200 MHz $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).....	23
2.1.4 1-Siklopent-1-en-il Benzen (109)'in 50MHz $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu( $\text{CDCl}_3$ ).....	24
2.1.5 6,6-Dibromo-1-Fenilbisiklo[3.1.0] Hekzan (110)'in 200 MHz $^1\text{H}$ - NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).....	25
2.1.6 6,6-Dibromo-1-Fenilbisiklo [3.1.0] Hekzan (110)'in 50 MHz $^{13}\text{C}$ - NMR Spektrumu( $\text{CDCl}_3$ ).....	26
2.1.7 2-Bromo 3-Fenilsikloheks-2-en-1-ol (111)' in 200 MHz $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu( $\text{CDCl}_3$ ).....	28
2.1.8 2-bromo 3-Fenilsikloheks-2-en-1-ol (111)' in 50 MHz $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu( $\text{CDCl}_3$ ) .....	29
2.1.9 Bifenil (112) Bileşiğinin 200 MHz $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).....	30
2.1.10 Bifenil (112) Bileşiğinin 50 MHz $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu( $\text{CDCl}_3$ ).....	31
2.1.11 1-(2,3-Dibromosikloheks -1-en-1-il) Benzen (116)' in 200 MHz $^1\text{H}$ - NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).....	32

2.1.12	1-(2,3-Dibromosikloheks-1-en-1-il) Benzen (116)' in 50 MHz <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu(CDCl <sub>3</sub> ).....	33
2.1.13	Dimer (118 veya 119)(Kristal) 'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	36
2.1.14	Dimer (118 veya 119)(Kristal) ' in <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	37
2.1.15	Dimer (118 veya 119 )( Sıvı ) 'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	38
2.1.16	Dimer (118 veya 119 )( Sıvı )' in <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	39
2.1.17	1-(2-Bromosikloheks-2-en-1-il) Benzene (120)'in 200 MHz <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ).....	40
2.1.18	1-(2-Bromosikloheks-2-en-1-il) Benzen (120)'in <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	41
2.2.1	3-Bromo-4-Fenilsikloheks-2-en-1-ilmetileter (121)'in 200 MHz <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ).....	42
2.2.2	3-Bromo-4-Fenilsikloheks-2-en-1-ilmetileter (121)'in 50 MHz <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu(CDCl <sub>3</sub> ) .....	43
2.2.3	1,2-Difenilsikloheksen (122) 'in 200 MHz <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ).....	45
2.2.4	1,2-Difenilsikloheksen (122)'in 50 MHz <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu(CDCl <sub>3</sub> ) .....	46

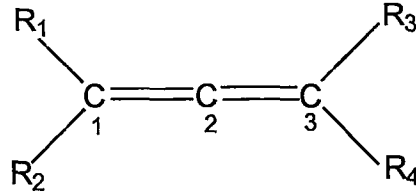
**KISALTMALAR VE SİMGELER**

DBI	: 1,3-Difenilbenzoizofuran
DMSO	: Dimetil sülfoksit
ppp	: Milyonda bir(NMR spektrumunda bir ölçü)
t-BuOK	: Potasyumtersiyerbutoksit
THF	: Tetrahidrofuran
TMS	: Tetrametilsilan
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
IR	: İnfrared Spektrumu

## 1.GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

### 1.1. Allenler

Bir karbon atomunun komşu iki karbon atomuna, çift bağlarla bağlı olduğu dienlere “Allenler” veya Kumulenler (Kumule Dienler) denir ve bu türden çift bağlara da “Kumule Çift Bağlar” adı verilir. Bu gurubun en basit üyesi 1,2-propadiendir (R=H).



Genel bir allen yapısı

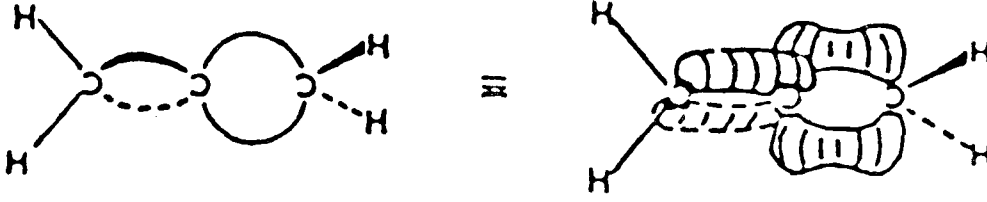
Allen molekülünde  $C_1$  ve  $C_3$  karbonları  $sp^2$ ,  $C_2$  karbonu ise  $sp$  hibritleşmesine uğramıştır.  $R_1R_2C_1$  ve  $R_3R_4C_3$  atom grupları birbirine dik ve birbirleriyle  $C_2$  de kesişen iki düzlem oluştururlar.  $C_1$  ve  $C_2$  ile  $C_2$  ve  $C_3$ 'ün birer p orbitallerinin girişiminden iki  $\pi$ -bağı meydana gelir (şekil 1.1)



Şekil 1.1. Allenlerdeki  $\pi$ -bağı düzlemlerinin geometrisi

Allenlerinin genel davranışlarının tam olarak anlaşılabilmesi için önce Kumule bağ sisteminden dolayı özel geometrileri incelenmelidir. Allen molekülünün moleküler orbitalleri terminal iki karbon atomunun düz bir şekilde bağlandığı merkezi karbon atomu ile karşılıklı iki dik  $\pi$ -bağlarını kapsar. Allen molekülünün bir ucunda bulunan hidrojen atomlarından biri molekülün diğer kısmının oluşturduğu düzlemin üstünde, diğeri de altındadır (Şekil 1.2).

Kumule çift bağlar birbirlerine dik olduklarından birbirleri ile girişim yapamazlar ve bu nedenle allen çift bağları arasında bir konjugasyon düşünülemez (Taylor, 1967).

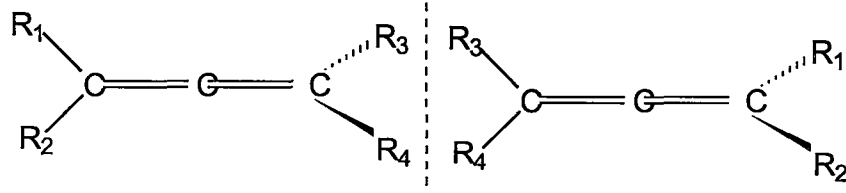


Şekil 1.2.Allenik  $\pi$ - bağlarının düzeni

Allen molekülü için bağ uzunlukları ( C=C:1 ,309-1,312 A ; C-H: 1, 061-1, 082 A; H-C-H bağ açısı :116-118) olarak, elektron difraksiyonu, infrared dik titreşim bantlarının çalışmasından ve raman spektroskopisinden bulunmuştur (Taylor,1967). Allendeki çift bağ karakteri keten gibi diğer kumulen bileşikleri için elde edilen sonuçlarla uyumludur. Allendeki bağların  $\delta$ - $\pi$  örtüşmesiyle kısmen triblet bağ karakteri göstermesi hiperkonjugasyonun varlığına işaret eder (David, 1967).



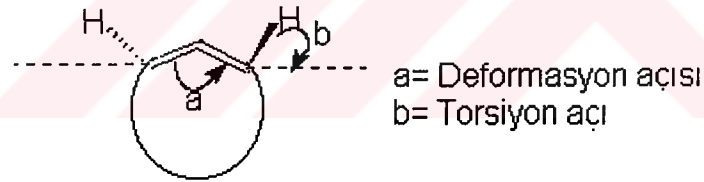
Herhangi bir molekülde çiral bir atomun bulunması (tetrahedral bir atoma dört farklı gurubun bağlı olması) moleküle optikçe aktiflik kazandırır. Genel olarak bir molekül, ayna görüntüsü ile çakışmıyorsa optikçe aktiftir. Allenler ise kiral atomları olmadığı halde optikçe aktiflik gösterirler. Allen molekülündeki kumula iki çift bağ( $\pi$ -bağları) düzlemleri birbirine diktir  $\pi$ -bağlarının bu geometrisi uç karbonlara bağlı gurupların birbirlerine dik düzlemlerde yer almalarına neden olur. Bundan dolayı uç karbonlarda farklı süstitüentler bulunduran allemler optikçe aktiflik gösterirler Şekil 1.3'de tetra süstitüe bir allenin iki enantiyomerik izomerisi gösterilmiştir (Robert,1989).



Şekil 1.3. Tetrasübstitüe allenin iki enantiyomerik izomeri.

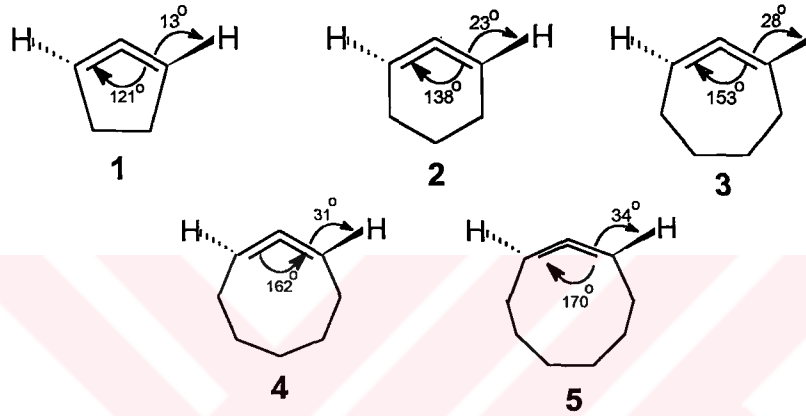
Bu enantiyomerler birbirinin ayna görüntüsü olup, üst üste çakışmazlar. Bu yüzden, 1,3-diklorallen kiral atomu olmadığı halde optikçe aktiflik gösterir. Bundan dolayı bir allen molekülünde, molekülün bir ucundaki hidrojen atomlarından yalnızca birinin molekülün düzlem ihtiva eden diğer kısmının altında veya üstünde olduğu düşünülür.

Allenler, merkez karbon atomunun  $sp$  hibritleşmesine ve terminal karbon atomlarının da  $sp^2$  hibritleşmesine uğramış olmalarından dolayı gerilim kazanmaktadır. Allen asiklik değil de siklik yapıda ise halkadaki karbon atomu sayısı ve bağlı sübstütientlerin yerine göre gerilim daha da artmaktadır.



Asiklik allenler, lineer bir geometriye sahip olup, doğal olarak gerilimli değildir. Gerilim; ideal bir bağlanma geometrisinden sapma anlamına gelir. Siklik allenlerdeki halka gerilimi lineer geometriye yani  $C=C=C$  açısının deforme olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla beraber, siklik allenlerdeki gerilimin kaynağı yalnızca açı deformasyonu değildir. Siklik allenlerdeki halkalaşma, ortogonal olan sübstütientleri planar yapıya geçmeye zorlar ve bir torsiyon ( bükülme ) gerilimi oluşur.

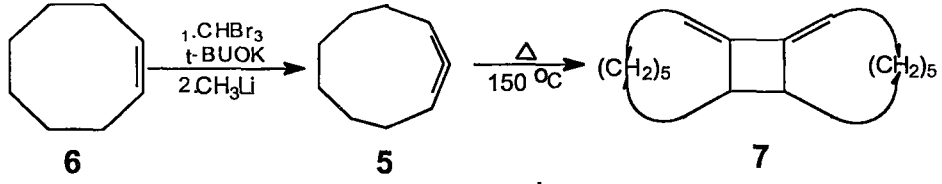
Gerilimli siklik allenler için yapısal veriler azdır . 1,2-siklononadien (5) için elektiron difraksiyon incelemeleri (Traetteberg,1981) ve bir türevi için yapılan X-ray kristal analizi (Luche,1977), allen (5)'in lineariteden  $10^\circ$  lik bir sapma, hidrojenlerin de planar yapıdan yaklaşık  $20^\circ$  lik bir sapma gösterdiğini ortaya koymuştur. Semiampirik MNDO hesaplamaları (Angus,1977) da oldukça benzer sonuçlar vermiştir. MNDO hesaplamalarından tahmin edilen deformasyon açıları ve düzlem dışı torsiyonal açıları aşağıda özetlenmiştir.



Diğer yaklaşımlarda benzer sonuçlar ortaya koymuştur. Gasteiger ve Dammer tarafından yapılan hesaplamalara göre; beş, altı, yedi ve sekiz üyeli siklik allenler için gerilim enerjisi sırasıyla; 30, 20, 15, 10, kkal/mol olduğu bulunmuştur (Gasteiger,1978).

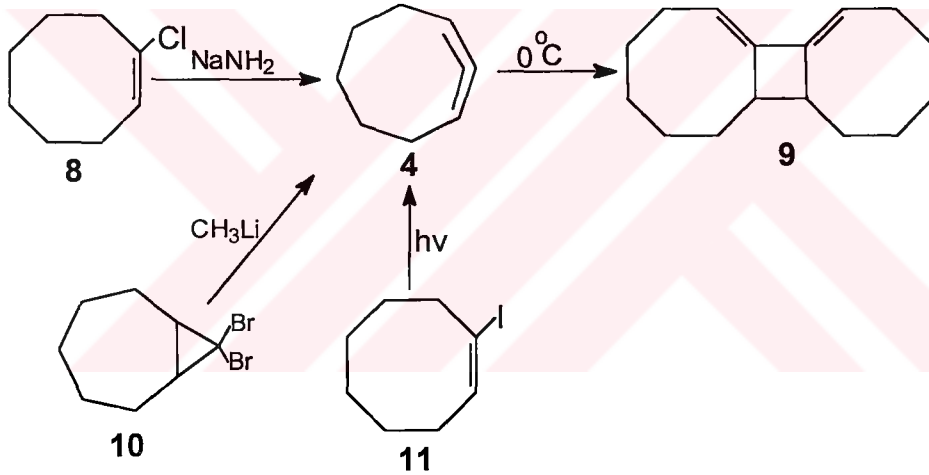
Siklik allenler de gözlenen açı deformasyonu ve torsiyon gerilimi, bu bileşikleri izole edilemeyecek kadar kararsız, reaktif birer ara ürün yapmıştır. Bu nedenle, bu gerilim moleküllerin sentezi, izolasyonu veya yakalanması geçen 35 yılın yoğun bir çalışma alanı olmuştur (Greenberg,1978). 1,2-Siklononadien (5) ilk kez 1951' de Blomquist ve grubu tarafından sentezlenmiş olup yapısı en iyi incelenmiş siklik allenler den birisidir (Blomquist,1951).

Daha sonra Skattebol bu bileşici siklookten'in (6) halka genişlemesi yoluyla daha kolay ve yüksek bir verimle sentezlenmiş tir (Skattebol,1961). Bu siklik allen izole edilebilecek kadar kararlı olup  $150^\circ\text{C}$ ' nine üzerinde dimerize olmaktadır.



Bu genel iki basamaklı yaklaşım, diğer siklik allen sentezlerine de geniş bir şekilde uygulanmaktadır (Schuster,1984). Allen **8**,  $170^\circ$  lik bir deformasyon açısına ve 5 kkal/mol' un altında bir gerilim enerjisine sahiptir.

1,2-Siklooktadien'in (**4**) sentezi, ilk olarak 1961'de Ball ve Landor tarafından gerçekleştirilmiştir (Ball,1961).1-Klorosiklookte'nin (**8**) dehidrohalojenasyonundan allen dimeri olduğu kabul edilen **12** izole edilmiştir.

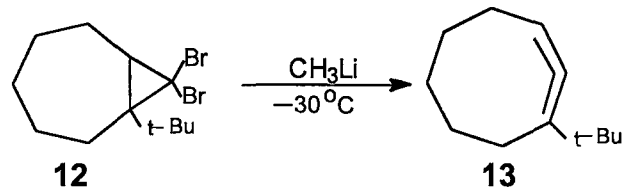


Daha sonraları Witting aynı yöntemi kullanarak **4**'ü 1,3-difenilbenzoizofuran (DBI) ile yakalamayı başarmıştır (Witting,1968). Marquis ve Gardner **4**' ün sentezinde karbenoid yöntemini uygulamışlardır. Bunun için dibrom karben katılma ürünü **10** metil lityum ile allene çevrilmiştir. Bu yöntem muhtemelen **4**'ün sentezi için iyi yoldur (Marquis,1966). Kropp, **4**' ün, vinil iyodür (**11**)' ün metan ol içindeki fotolozinden oluştuğunu ileri sürmüştür (Kroop,1983) . Siklooktadien **4**, kolay dimerize olduğu gibi, düşük sıcaklıklarda ve seyreltik çözeltilerde, hızlıca yapılmak üzere, NMR ve IR analizleri için kararlı olduğu gösterilmiştir (Visser,1972) .



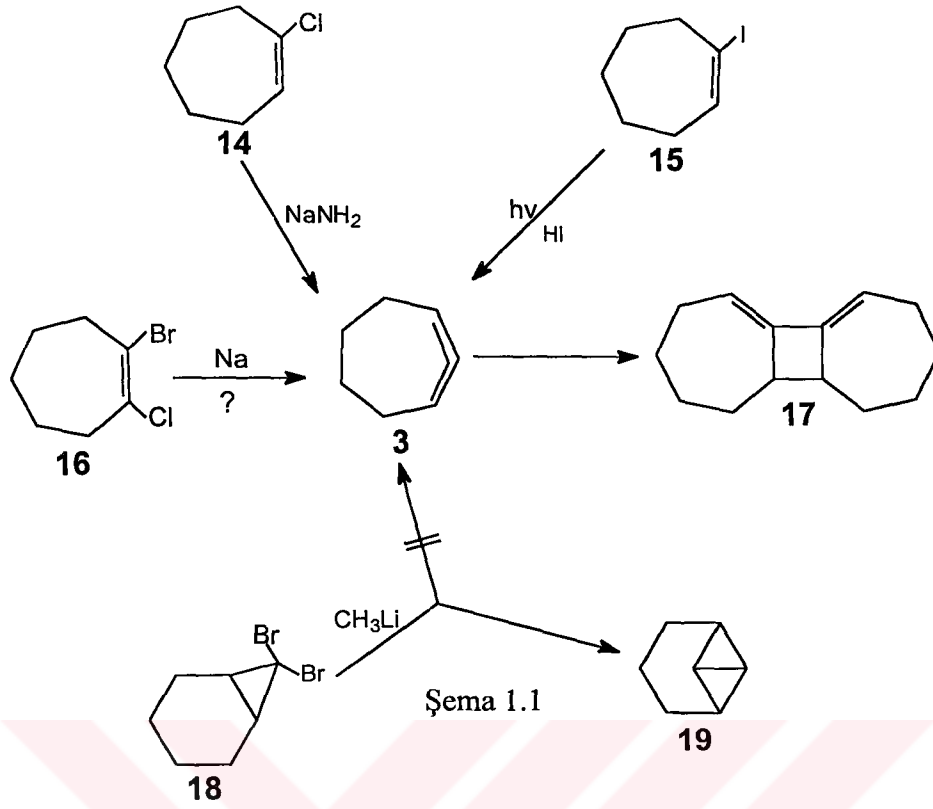
IR gerilme frekansı  $1950\text{ cm}^{-1}$  olup, bu değer siklononadien **8**' in gerilme frekansı  $1956\text{ cm}^{-1}$  den sadece biraz küçüktür (Johnson,1989). Semiampirik MO hesaplamaları, gerilimin artması ile IR gerilme frekansındaki bu düşüşü desteklemektedir (Johnson,1989).

İzole edilebilecek kadar kararlı 1,2-Siklooktadien türevi **13** olup, bu bileşik 1986'da ilgili dibrom bileşiği **12**'nin metil lityum ile reaksiyonu sonucu Johnson tarafından sentezlenmiştir (Johnson,1989).



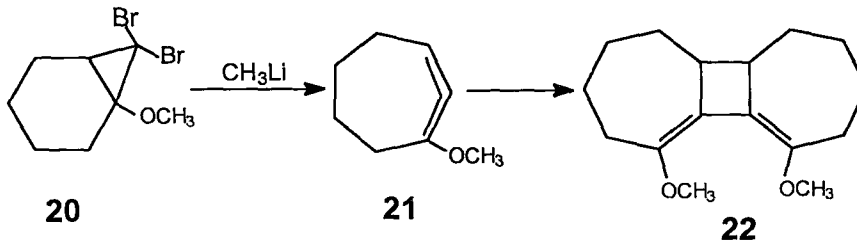
İzole edilen **13**' ün, saflaştırılabilecek kadar kararlı olduğu belirlenmiş ve yapısı spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir. Karakteristik allen gerilme frekansı  $1942\text{ cm}^{-1}$  de olup, allenik karbon atomlarının rezonans frekansları  $^{13}\text{C-NMR}$ ' da; 202.2, 117.7, 94.4 ppm' de gözlenmiştir.

Favorski, 1936' da 1-bromo-2-klorosiklohepten'i (**16**) metalik sodyum ile (eter içinde) muamele ederek destile edilebilir bir hidrokarbon elde ettiğini ve bunun 1,2-sikloheptadien (**3**) olduğunu ileri sürmüştür (Favorski,1936). Bu sonuç, yanlış olduğu halde 25 yıl olduğu gibi kabul edilmiştir.1961'de Ball ve Landor 1-klorosiklo-hepten (**14**)'in de hidrohalojenasyonundan dimer **17**' yi izole edince Favorski' nin 1936'da izole ettiğini ileri sürdüğü hidrokarbonun 1,2-silo heptadien (**3**) olmadığı ve dimer **17** olduğu anlaşılmıştır (Ball,1962), (Şema 1 .1 ).

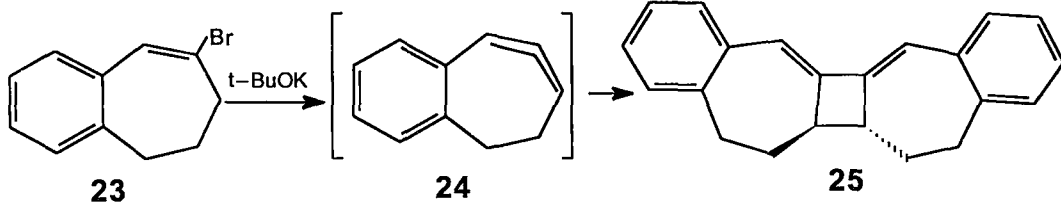


Böylece, Ball ve Landor gerilimli siklik allen sentezinde ilk öncü kişiler olarak bilinirler. 1,2-Sikloheptadien (3) izole edilemeyecek ve spektroskopik olarak gözlenemeyecek kadar reaktif bir allendir (Visser,1972).

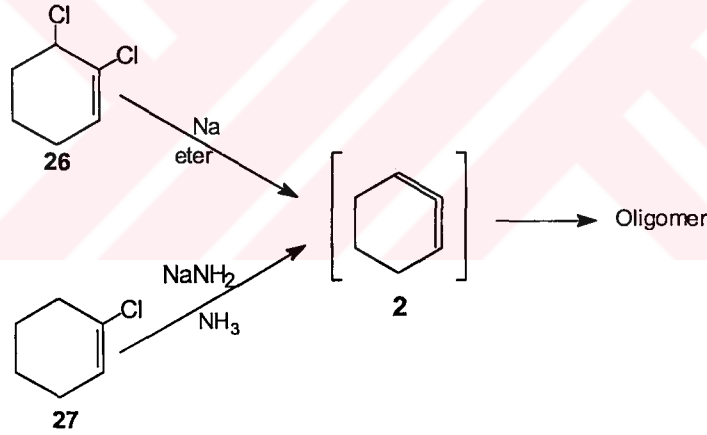
1,2-Sikloheptadien'in (3) sentezi için karbenoid yöntemi uygulanmış ancak arzu edilen allen yerine, C-H inersiyonuyla çok daha gerilimli bisiklobütan 19 elde edilmiştir. İlginçtir ki, bu yöntem metoksi türevi 21 için başarılı olup, dimer 22 % 85 verimle izole edilmiştir (Taylor,1972).



Yıldız ve Balcı,1-bromo-3,4-benzosikloheptadien'i (**23**) t-BURK ile muamele ederek oluşan gerilimli benzosiklik allen **24**' ün dimer ürünü olan **25**' i izole etmişlerdir. (Yıldız,1993)



1,2-Sikloheksadien'in (**2**) sentezi ile ilgili ilk çalışma 1935' de Favorski tarafından yapılmıştır (Favorski,1936). 1-Klorosiklohekzen (**27**)' in dehidrohalojenasyonu (Ball,1962) ve dikloro türevi **26**' nın dehalojenasyonundan uçucu olmayan bir oligomer oluştuğu bildirilmektedir (Domnin,1945). Bu iki reaksiyonun da ara ürün olan 1,2-sikloheksadien (**2**) üzerinden yürüdüğü ileri sürülmüştür.



1,2-Sikloheksadien'in (**2**) gerçekten oluştuğu ilk kez Witting ve Fritge tarafından 1966' da gösterilmiştir (Witting,1966).1-Bromosiklohekzen (**9**)' in bazik dehidrobrominasyonu sonucu [2 +2] dimer ürünü **33** yaklaşık % 7 verimle elde edilmiştir. Bu reaksiyonda ara ürün olarak 1,2-sikloheksadien (**2**)' in oluştuğu;DBI ile yakalanarak gösterilmiştir (Witting,1968). Yakalama ürününün iki stereoizomerden oluştuğu ayrıca gözlenmiştir (Moore,1972).

1,2-Sikloheksadien (2) daha sonra çok farklı yöntemlerle de sentezlenmiş olup, bunlar şema 1.2' de özetlenmiştir. 1,2-Sikloheksadien'in sentezinde en etkili metod, 6,6-dibromobisiklo[3.1.0]heksanın (30) MeLi ile reaksiyonudur (Moore,1970). Oluşan 2, stiren ile [ 2+2 ] siklo katılma reaksiyonu sonucu yakalanmıştır. Allen 2, -80 °C'de daha çok tetrameşe (%61 ) dönüşürken , 35 °C' de ana ürünün dimer 33 (%55) olduğu anlaşılmıştır.

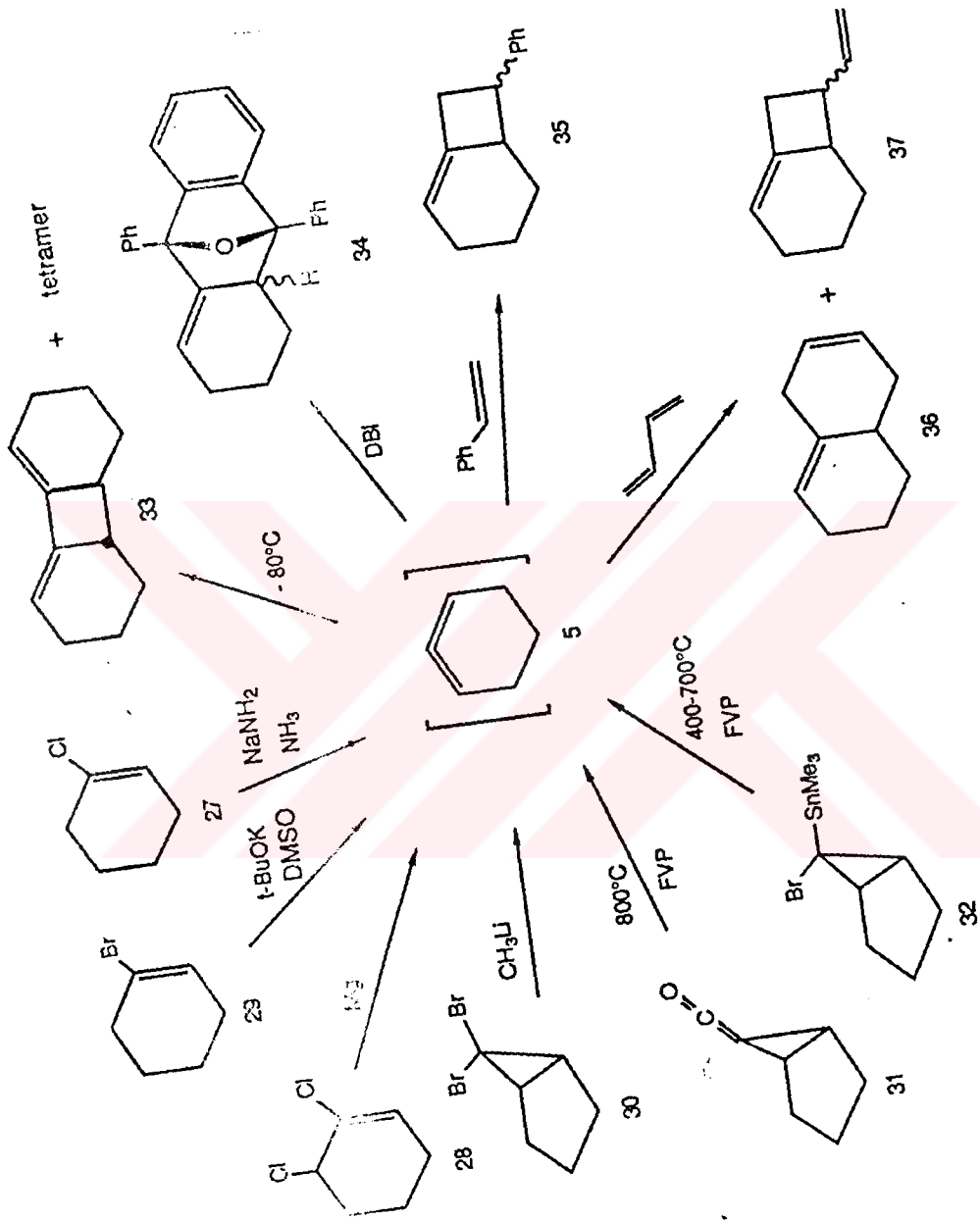
Bottini allen 2, yi stiren ve furan gibi yakalayıcı reaktiflerle yakalamıştır (Bottini,1997). Christil ve Schreck allen 2' nin asiklik 1,3-dienlerle olan reaksiyonlarını incelemiş ve [2+2] siklo katılma ürünleri yanında [4+2] katılma ürünlerini de gözlemişlerdir (Cheristl,1987). Ancak daha baskın olanın [2+2] katılma olduğu belirlenmiştir.

Allen 2' nin bir matriks içerisinde doğrudan gözlemlendiğine dair , iki çalışma mevcuttur. Wentrup , keten 31'in pirolizinden allen 2'yi yakaladığını ve bu bileşiğin 1886 cm<sup>-1</sup> de IR absorpsiyon piki verdiğini bildirmiştir (Wentrup,1983).

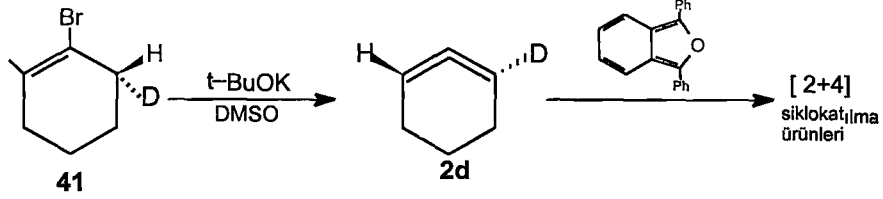
Daha sonraları, Runge ve Sander, 32'nin pirolizinden elde ettikleri allenin 2, 1829 cm<sup>-1</sup> de absorpsiyon piki verdiğini ileri sürmüşlerdir (Runge,1986). Semiampirik MNDO hesaplamaları allen 2 için 1850 cm<sup>-1</sup> de bir titreşim frekansı önermektedir.

Balcı ve Jones tarafından 1,2-sikloheksadienin 2 kiral olduğunu gösteren deneysel çalışmalar yapıncaya kadar (Balcı,1980), allen 2 için diradikalik 38 veya zwitter iyonik (39,40) bir yapı önerilmekteydi.

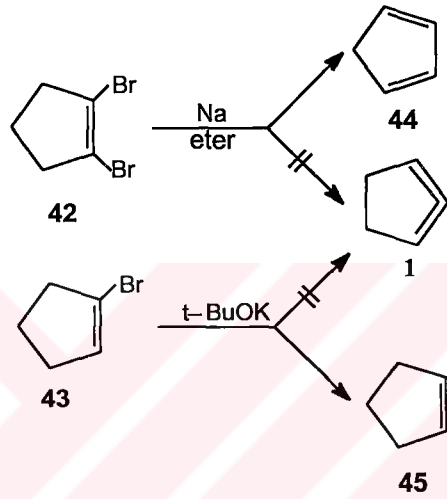
Balcı ve jones optikçe aktif 6-dötero-1-bromosikloheksenin 41 bazik dehidrobrominasyonundan elde ettikleri alleni 2d DBI ile yakalayıp yakalama ürünlerinin optikçe aktivite gösterdiklerini belirlemişlerdir (Balcı,1982). 1,2-Sikloheksadien'in kiral olduğu , ab initio MCSCF hesaplamalarıyla da desteklenmiştir (Schmidt,1982).



Şema 1.2

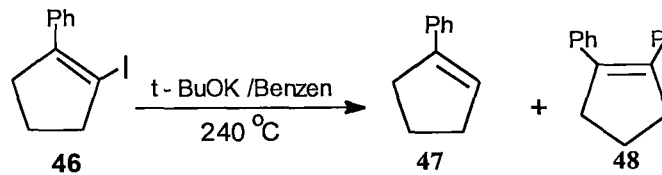


1,2-Siklopentadienin 1 sentezine ait ilk çalışma, 1935' lerde Favorski tarafından yapılmıştır. Favorski bu çok gerilimli alleni, **42**'yi metalik sodyum ile muamele ederek elde etmeğe çalışmış ancak allen yerine 1,3-Siklopentadien **44** oluşmuştur. (Favorski,1936).

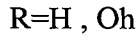
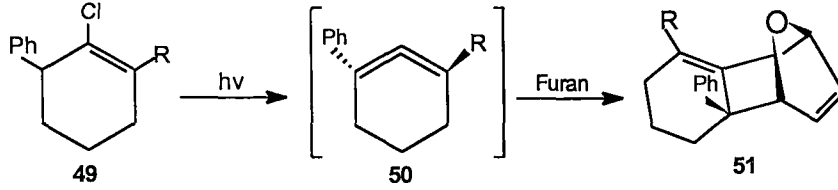


Vinilbromür **43** üzerinde yapılan dehidrohalojenasyon çalışmaları da sonuçsuz kalmış ve bu reaksiyondan da beklenilenin aksine siklopentin **45** elde edilmiştir (Witting,1972).

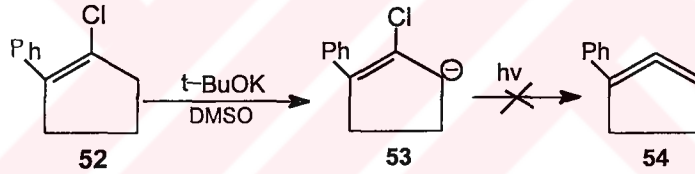
Ceylan alkin oluşumunu engellemek için 2-fenil-1-iyodosiklopenten'i (**46**) sentezleyip benzen içerisinde 240 °C 'de kapalı kaptaki t-BuOK ile reaksiyona tabi tuttuklarında allen yerine alken **47** ve **48**' i izole ettiklerini bildirmişlerdir (Ceylan,1995).



Tolbert ve İslam 1990 yılında yaptıkları çalışmada 49 bileşiğinin fotodehalojenasyonundan ara ürün olarak allen 2' nin bir türevi olan 1-fenil-1,2-Sikloheksadien (50)'yi sentezleyip, furan ile verdiği katılma ürünü 51 'i izole etmişlerdir (Tolberty,1990).

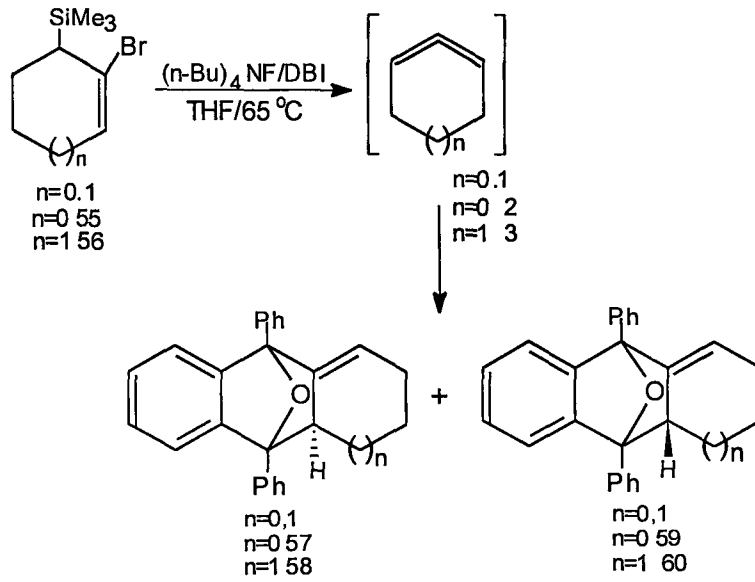


Yine aynı araştırmacılar 1-kloro-2-fenilsiklopenten (52)'in türevi olan 54 'ü fotodehalojenasyonla sentezle meyi amaçlamışlar fakat bu amaçlarına ulaşamamışlardır (Tolberty,1990)

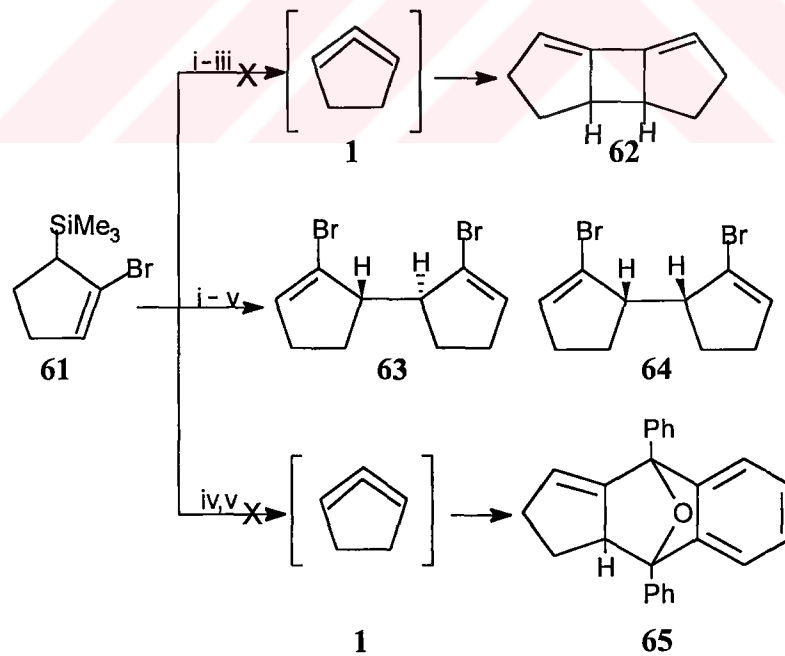


Gerilimli siklik allenlerin sentezi için geliştirilen en son yöntem  $\beta$ -halosilan eliminasyon yöntemidir. Bu yöntem Sütbeyaz ve grubu tarafından geliştirilmiş olup altı ve yedili halkalarda başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Sütbeyaz ve Ceylan ilgili trimetilsilil bileşikleri (55 ve 56)' yı DBI' lı ortamda tetrabutylamonyum flüorür ile reaksiyona sokularak  $\beta$ -halosilan eliminasyonuyla ara ürün olarak oluşan 2 ve 3 'ün DBI ile vermiş olduğu [4+2] katılma ürünleri exo-izomerler 57, 58 ve endo-izomerler 59 ve 60' ı yüksek verimlerle izole etmişlerdir (Sütbeyaz,1993).



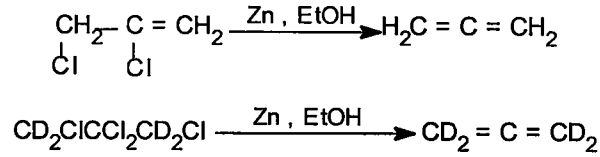
Bu yöntem, aynı grup tarafından allen 1'in sentezi içinde uygulanmış olup, ancak istenilen sonuca ulaşamamış wurtz-tipi kenetlenme ürünleri elde edilmiştir (Ceylan,1997).





## 1.2. Alkilhalojenürlerin metalik Zn ile reaksiyonları

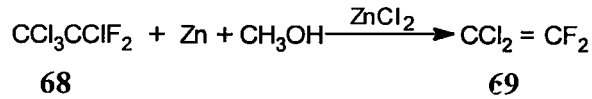
Literatürde alkilhalojenürlerin Zn ile eliminasyon , kenetlenme ve indirgenme reaksiyonlarını verdiği bilinmektedir. Dihalo alkenlerin Zn ile dehalojenasyonu ile asiklik allenler sentezlenebilir (Crips and Kiefer). Bu yöntem eski bir yöntem olmasına karşın hala yaygın olarak kullanılmaktadır.



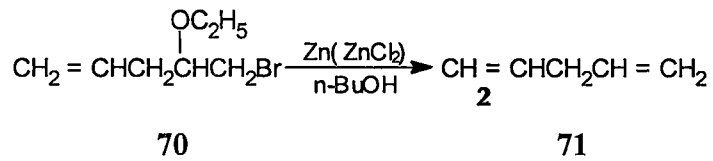
Dibormür 66'ün aseton içerisinde çinko tozu ile 2 saat reflüks edilmesiyle ilgili dien (67) yüksek bir verimle (%92) sentezlenmiştir (Eliot and Ball,1939).



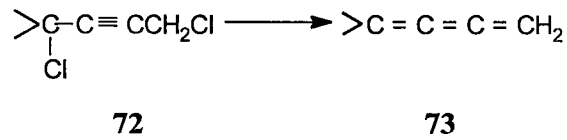
Tetraklorodiflorethanın (68) çinko tozu ve metan ol karışımı ile ZnCl<sub>2</sub> katalizörlüğünde %89-95 verimle 1,1-dikloro-2,2-difloretilen 69' in oluştuğu gözlenmiştir (Saner,1963).



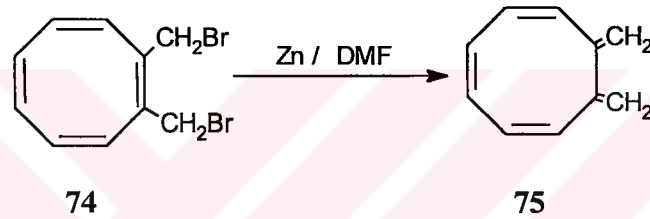
Grummit ve grubu 5-Bromo-4-etoksi-1-penteni 70 metan ol içinde çinko ile muamele ederek 1,4-pentadieni 71 sentezlemiştir (Grummit and Budewitz, 1963).



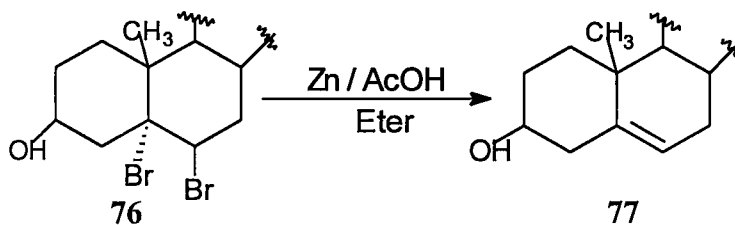
1,4-Dikloro-2-alkinlerin (72) dehalojenasyonu ile 1,2,3-trienler sentezlenebilir. Bunun için ilgili alkin DMSO içerisinde çinko tozu yada sodyum iyodür ile muamele edilerek 1,2,3- trienler (73) elde edilmiştir (Montijn,1967).



1,2-Bisbrommetilsiklootatetraen 74' in Zn-DMF ile reaksiyonundan debrominasyon ürünü 7,8-dimetilen- $\Delta^{1,3,5}$ -siklootatrien'in (75) oluştuğu belirlenmiştir (Elixs,1966).

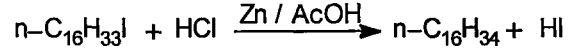


Kolesterol dibromür' ün (76) toz çinko ile debrominasyonu katalitik miktarda asetik asit ile gerçekleşebilir. Grignard reaktifinin oluşumundaki gibi bir miktar katalizör yardımıyla reaksiyon hızlandırılır (Fieser,1963).

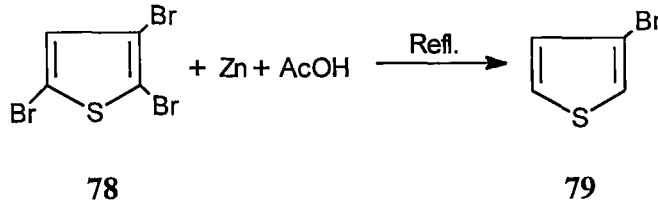


Levene, cetyl iodide'i çinko tozu ve asetik asit karışımı ile muamele ederek indirgenme ürünü olan n-hekzadekane yüksek bir verimle sentezlemiştir (Levene,1943).

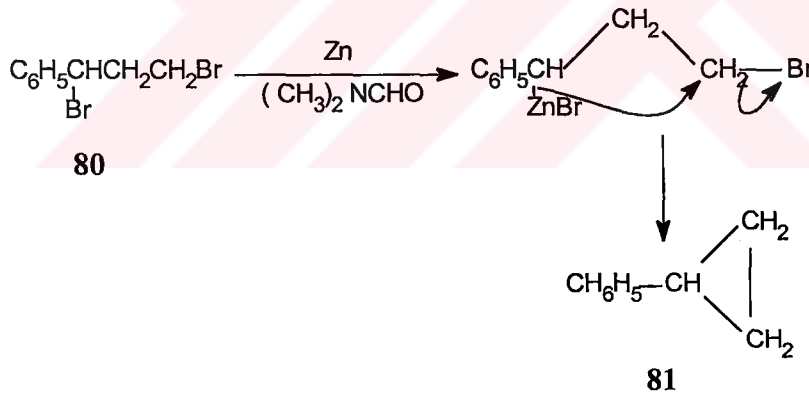
Alkil halojenürler protonlu ortamda Zn ile kolayca indirgenebilirler.



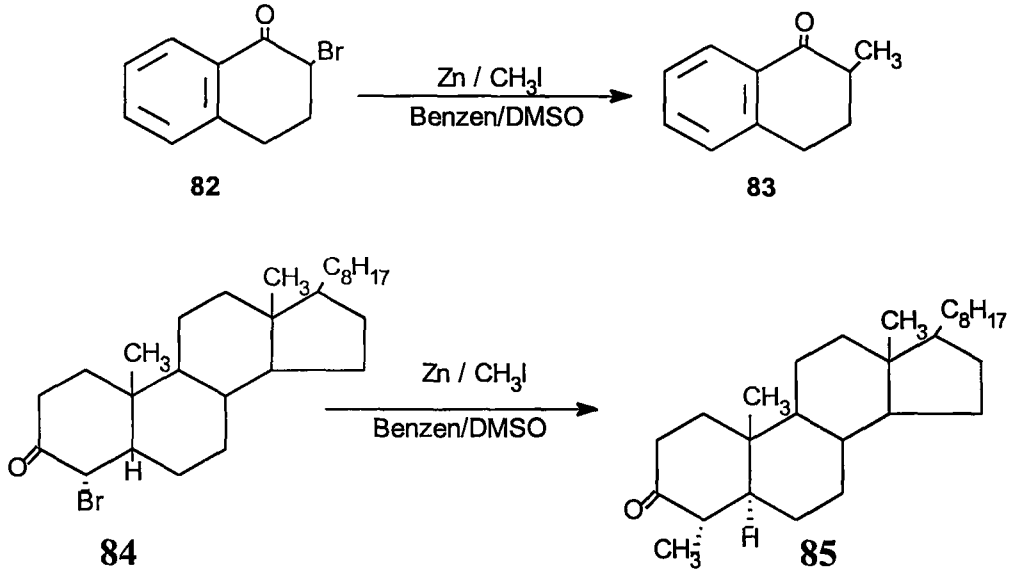
2,3,5-tribromotiyofendeki (78)  $\alpha$ -brom atomlarının seçici indirgenmesiyle 3-bromtiyofen (79) % 90 verimle elde etmiştir (Granowitz,1964).



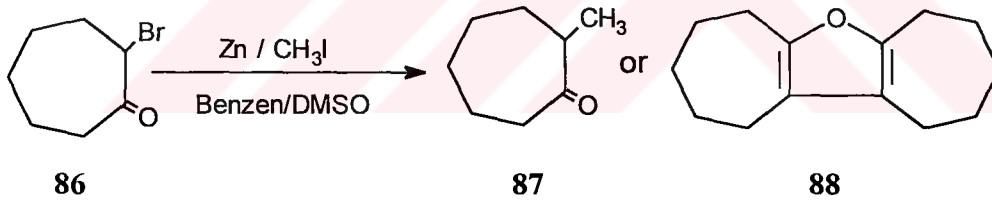
Colbin ve grubu 80 bileşiğini Zn ile muamele ederek yüksek bir verimle çok gerilimli halka olan siklopropan' ı içeren 81 bileşiğini sentezlemeyi başarmışlardır (Corbin,1964).



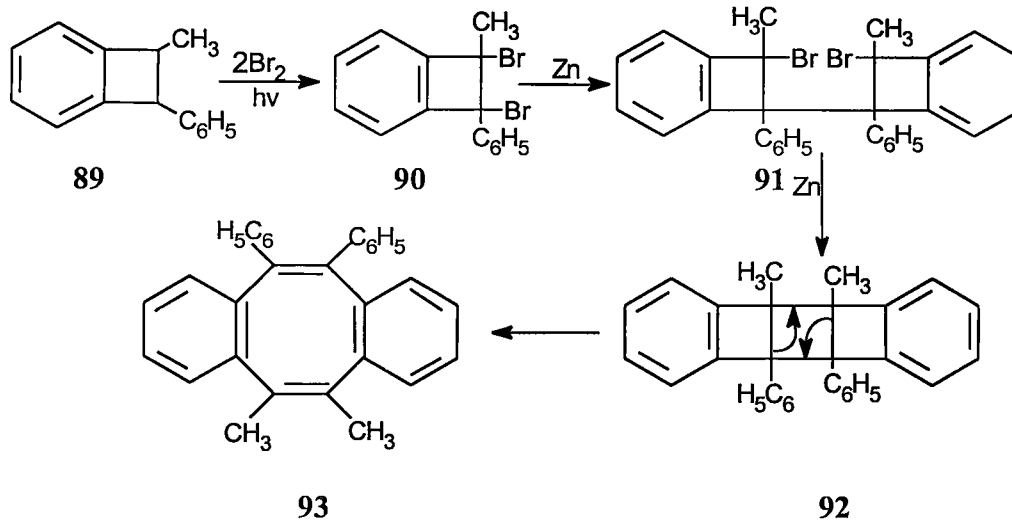
Dartmouth ve grubu  $\alpha$  - bromoketon olan 82 ve 84 ' un benzen, DMSO (10:1) içerisinde metil iyodür ve toz çinko ile muamelesinden kenetlenme ürünü  $\alpha$ - metil ketonları ( 83,85 ) sentezle meyi başarmışlardır (Spencer,1967).



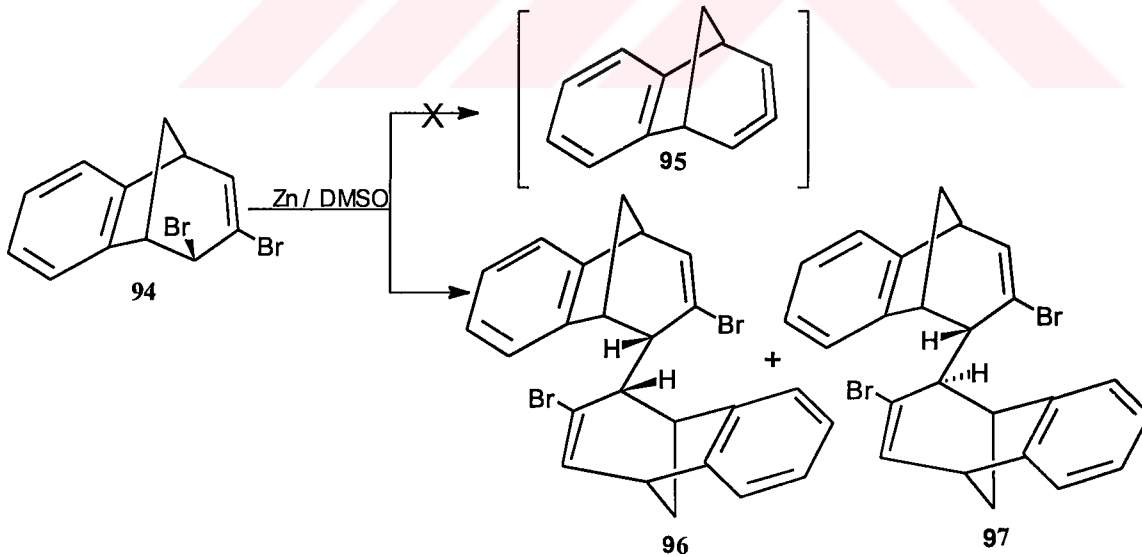
$\alpha$ -Bromketonlar (86) benzen –DMSO içerisinde Zn ve  $\text{CH}_3\text{I}$  ile düşük konsantrasyonlarda  $\alpha$ -metilketon (87) yüksek konsantrasyondaki reaktiflerle ise furan (88) oluşur (Blomquist,1964).



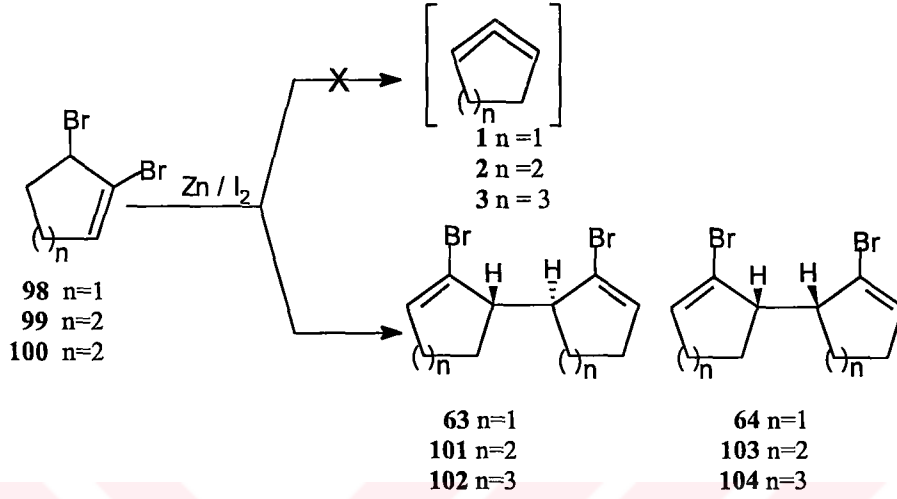
Blomquist ve Charles 2-bromo-1-metil-2-fenilbenzosiklobüten (89)' den brominasyon yoluyla 1,2-dibromo-1-metil-2-fenilbenzosiklobüten (90)' i elde etmişlerdir. Oluşan bu bileşiğe Zn ilave ederek wurtz tipi kentleme ürünü 91 elde edilmiş. Bunu da tekrar toz çinko ile muamele ederek 92 nolu kenetlenme ürününün oluştuğunu gözlemiştir. Bu kenetlenme ürünü kendiliğinden düzenlenerek 93 bileşiğini oluşturmuştur (Blomquist,1964).



Literatürde , dihalojenürlerin Zn eliminasyonuyla siklik allenlerin senteziyle ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Bundan hareketle Balcı ve gurubu **94** bileşimini Zn ile ayrı ayrı DMSO ve THF içerisinde reaksiyona tabii tutmuşlar ve beklenen allen **95** yerine Wurtz tipi iki kenetlenme ürünü (**96, 97**)'nün oluştuğunu gözlemişlerdir (Balcı,1993) .



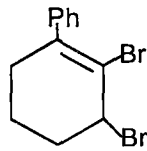
Yine Sütbeyaz ve grubu, Zn ile ilgili dibromosikloalkenlerin dehalojenasyonu ile ilgili gerilimli sikloalkenleri sentezlemeyi amaçlamışlar, fakat yapılan çalışmalarda şema 1.4 görüldüğü gibi beklenen allenler yerine wurtz-tipi kenetlenme ürünlerini sentezlemişlerdir (Ceylan,1997).



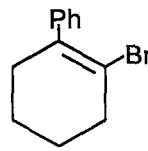
Şema 1.4

### ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmanın amacı, sikloheksa-1,2-dien bir türevi olan Zn ile dehalojenasyon ve klasik HX eliminasyon yöntemleri kullanılarak 1-fenilsikloheksa-1,2-dien' i (117) sentezlemektir. Bu amaca uygun olarak önce çıkış bileşikleri olan 1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il) benzen (116) ve 1-(2-bromosikloheks-2-en-1-il) benzen (120) siklopentanondan çıkılarak sentezlenecektir.



116



120

Çalışmanın bir başka amacında fenil grubunun katılma ve düzenlenme reaksiyonlarındaki etkisini araştırmak ve 1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il) benzen (116) ile Zn 'nun reaksiyonundan wurtz-tipi kenetlenme ürünlerini sentezlemektir.

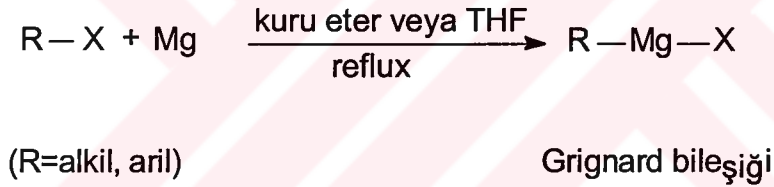
## 2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

### 2.1. 1-(2,3-dibromosikloheks -1-en-1-il) benzen (116)' in sentezi

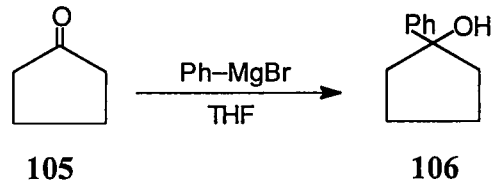
Çalışmanın ilk bölümünde 1-(2,3-dibromosikloheks -1-en-1-il) benzen (116)' in sentezi amaçlandı. Bu amaçla ilgili keton bileşiği siklopentanon (105) çıkış bileşiği olarak kullanıldı. Daha sonra elde edilen alkene karben katılarak açılma reaksiyonları sonucunda dibrom (116) bileşiğinin sentezine çalışıldı.

#### 2.1.1 1-Fenilsiklopentanol (106) ' in sentezi

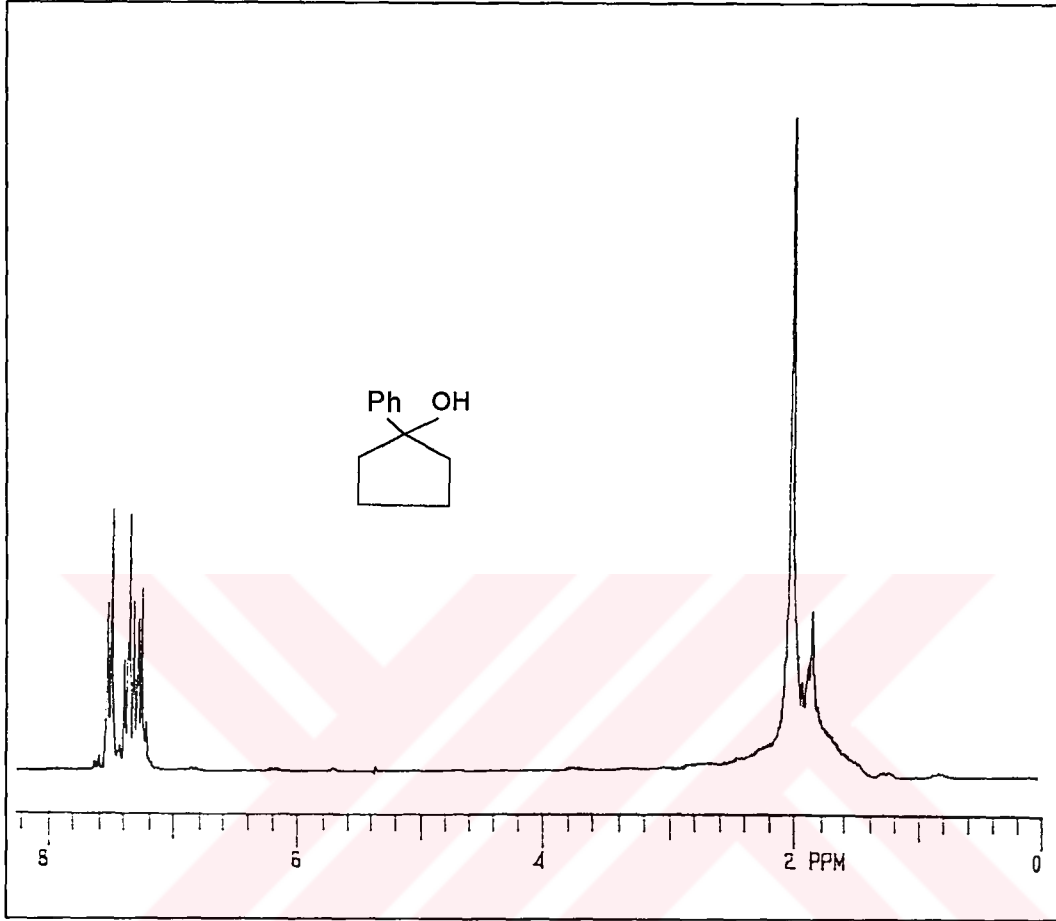
Grignard reaktifleriyle; ketonlardan yüksek verimlerle tersiyer alkoller elde edilir. Grignard reaktifleri ilgili alkil veya aril halojenürlerden metalik magnezyum ile kolayca hazırlanır.



Fenil magnezyum bromür ile siklopentanon (105)' un reaksiyonu sonucunda 1-fenilsiklopentanol (106) sentezlendi.



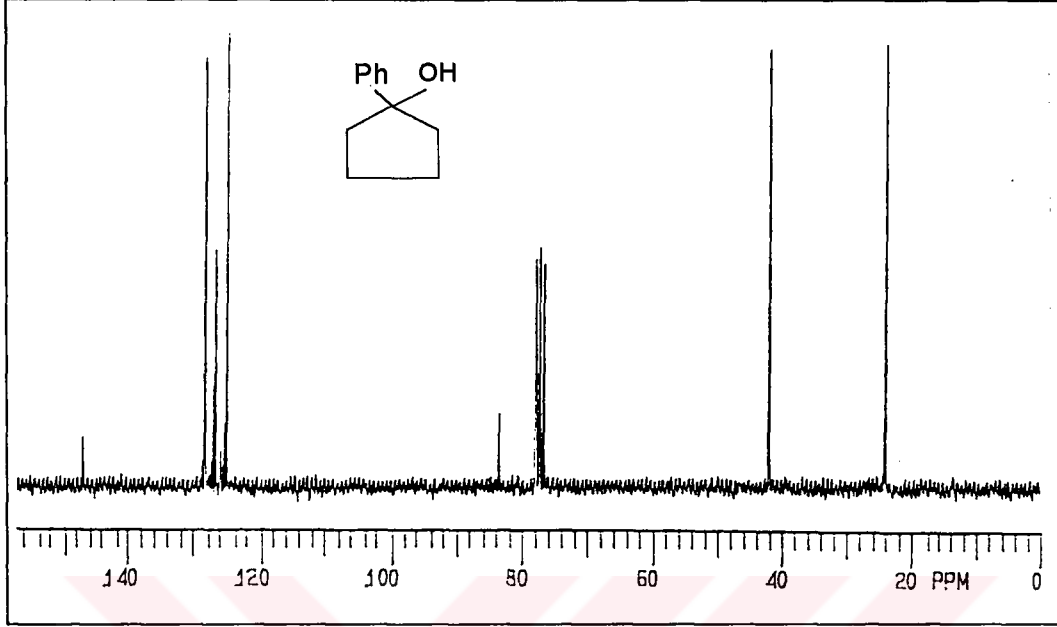
1-Fenilsiklopentanol (106)' un NMR spektrumunda (Şekil.2.1.1)  $\delta = 2.09$  ppm'de görülen multipllet 8 metilenik protona aittir. -OH protonu ise  $\delta = 1.84$  ppm'de rezonans olmaktadır.  $\delta = 7.50$  ppm'de 2 aromatik proton multipllet vererek rezonans olurken diğer üç aromatik proton ise  $\delta = 7.33$  ppm' de multipllet vermektedir.



**Şekil 2.1.1 1-Fenilsiklopentanol (106) ' un 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)**

Bileşiğin <sup>13</sup>C- NMR spektrumu Şekil 2.1.2' de görülmektedir. Spektrumda görülen yedi sinyal karakteristik olup yapıyla uyum içerisindedir.  $\delta = 24.35$  (2C) ve  $42.31$  (2C) (fenil ve -OH grubuna komşu karbonlar) ppm'de ki iki sinyal dört alifatik karbon'a aittir. -OH grubunun bağlı olduğu karbon  $\delta = 83.97$  ppm'de rezonans olmaktadır.  $\delta = 125.57$  (2C),  $127.28$  ve  $128.68$  (2C) ppm' de üç sinyal ise beş aromatik karbona aittir. Aromatik quaterner karbon ise  $\delta = 147.54$  ppm' de rezonans olmaktadır.

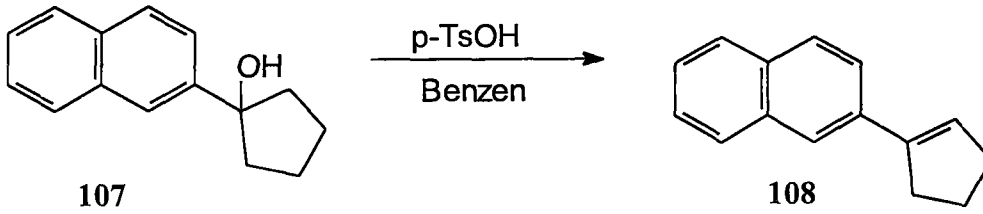




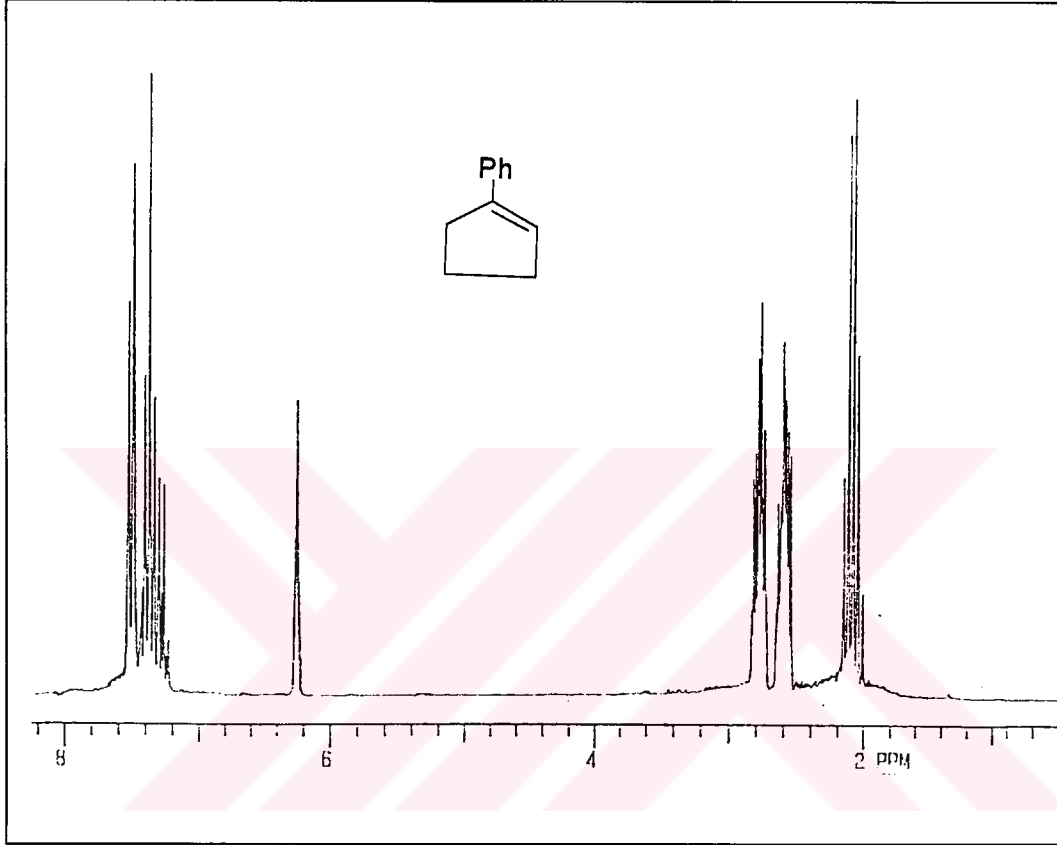
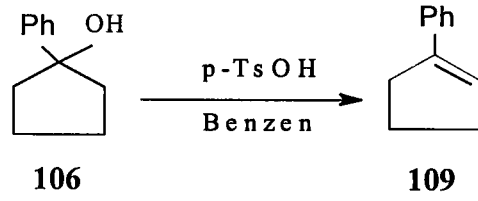
Şekil 2.1.2 1-Fenilsiklopentanol (106)' un 50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

### 2.1.2 1-Siklopent-1-en –il benzen (109)' in sentezi

Alkoller asidik ortamda ısıtıldıkları zaman 1 mol su kaybederek ilgili alkenleri verirler (Cilifford,1982)

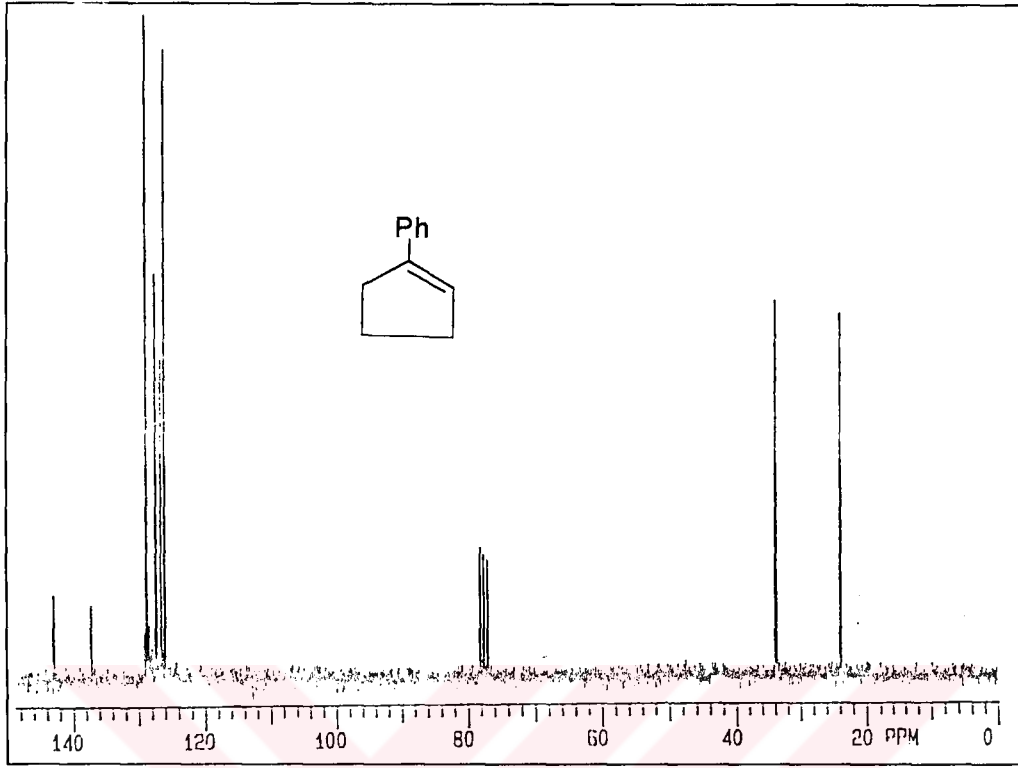


1-Fenilsiklopentanol (106)' un benzen içerisinde P-TsOH (paratoluensülfonik asit) ile 2 saat reflüks edilmek suretiyle (109)' un sentezi yüksek bir verimle gerçekleştirildi.



**Şekil 2.1.3** 1-Siklopent-1-en-İL benzen (109)' in 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

1-Siklopent-1-en-İL benzen (109)' in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil.2.1.3)  $\delta=2.45$  ve  $2.77$  ppm' de görülen iki ayrı multiyet dört allilik protona aittir. Allilik olmayan iki metilenik proton  $\delta=2.07$  ppm'de pentet vermektedir.  $\delta=6.25$  ppm'de görülen dubletin dubleti olefinik protona aittir. Beş aromatik proton ise  $\delta=7.40$  ppm' de multiyet vererek rezonans olmaktadır.

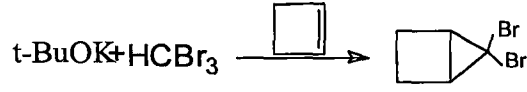


**Şekil 2.1.4 1-Siklopent-1-en-il benzen (109)'in 50MHz <sup>13</sup>C-NMR spektrumu(CDCl<sub>3</sub>)**

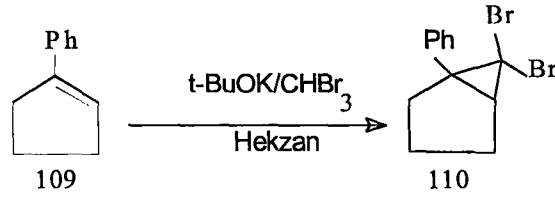
Bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda (Şekil 2.1.4 ) alifatik bölgede görülen iki sinyal üç alifatik karbon atomuna aittir. Bunlardan  $\delta=33.72$  ve  $33.91$  ppm' deki allilik karbonlara ait sinyaller spektrumda tek bir sinyal gibi görülmektedir. Diğer alifatik karbon ise  $\delta=23.91$  ppm' de rezonans olmaktadır. Aromatik ve çift bağ karbonları sırasıyla  $\delta= 142.96, 137.34, 128.79, (2C) 127.36, 126.61$  ve  $126.08 (2C)$  ppm'de rezonans olmaktadır.

### 2.1.3 1-Siklopent-1-en-1-il benzen (109)' e dibrom karben katılması

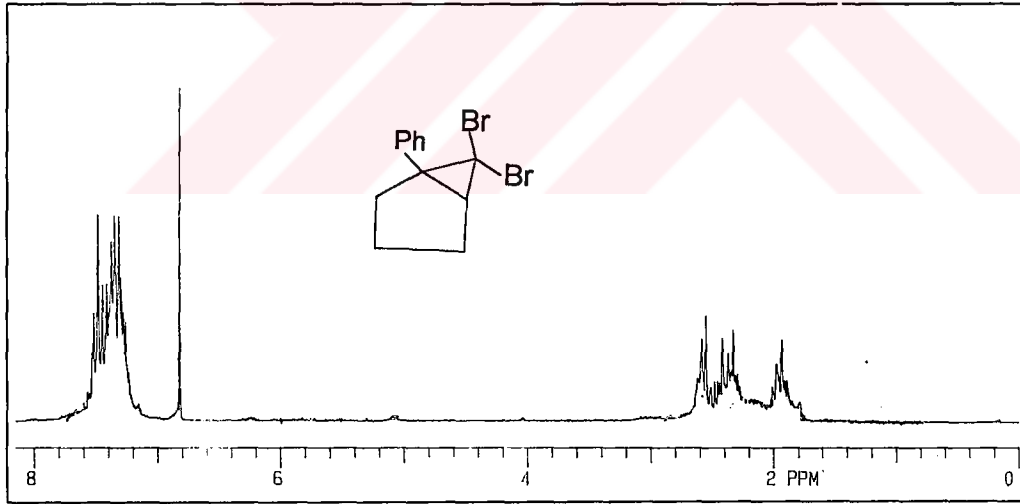
Karbenler , merkezi karbon atomunda bir elektron çifti ve oktet boşluğu bulunan nötral türlerdir. Çok aktif ara ürün oldukları için reaksiyon ortamında oluşur oluşmaz alkenlere katılarak ilgili siklopropan türevlerini verirler (Ceylan,1989).



1-Siklopent-1-en-1-il benzen (109)' e dibrom karben katılarak ilgili katılma ürünü 6,6-dibromo-1-fenilbisiklo [3.1.0] heksan (110) elde edildi. Reaksiyon 0°C'de başlatılıp oda sıcaklığında bir gece karıştırılarak tamamlandı.

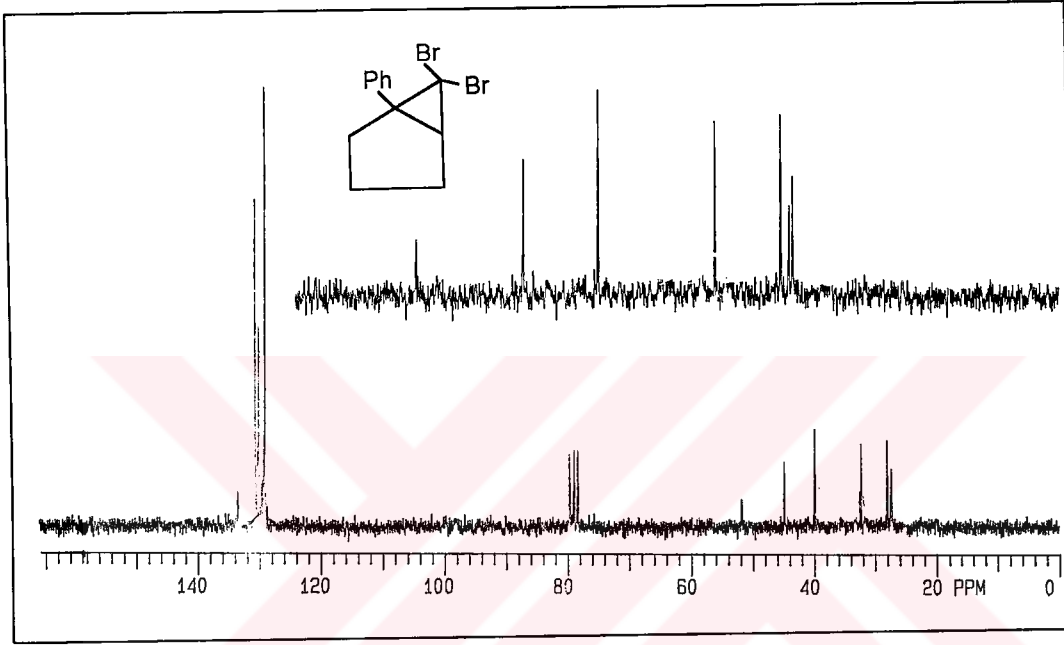


Alken ile bromoform 1:1 oranında reaksiyona tabi tutulduğunda alkenin bir kısmının reaksiyon girmedeği, 1:2 oranında kullanıldığında ise alken' in tamamının reaksiyona girdiği gözlemlendi.



Şekil 2.1.5 6,6-dibromo-1-fenilbisiklo[3.1.0] heksan (110)'ın 200 MHz <sup>1</sup>H- NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

Karben katılma (110) bileşiminin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 2.1.5) görüldüğü gibi aromatik protonlar  $\delta=7.25$  ppm' de multipler vermektedir. Diğer 6 metilenik protondan biri 2.62 ppm 'de diğerleri 2.43, 2.25 ppm arasında multipler vererek rezonans olmaktadır. Siklopropan protonu 1.86 ppm'de multipler vermektedir.

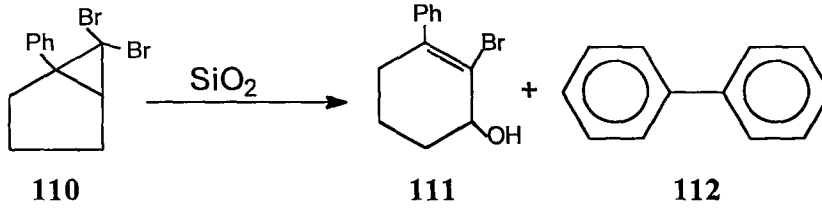


Şekil 2.1.6 6,6-dibromo-1-fenilbisiklo [3.1.0] hexane (110)' ın 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu( $\text{CDCl}_3$ )

Şekil 2.1.6 'da karben katılma bileşiminin (110)  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu görülmektedir. Aromatik kuvarterner karbon  $\delta=134.25$  ppm' de rezonans olmaktadır. Aromatik halkanın diğer karbonları sırasıyla  $\delta= 131.52$  (2C ), 129.25 ve 119.12 (2C) ppm 'de rezonans olmuştur. Fenil grubunun bağlı olduğu karbon  $\delta= 45.23$  ppm 'de rezonans olmaktadır. Fenil gurubu indüktif olarak elektron çeken bir grup olduğu için bağlı olduğu karbon atomunun kimyasal kayma değerini aşağı alana kaydırır. Brom atomlarının bağlı olduğu karbon atomu ise  $\delta= 51.92$  ppm' de rezonans olmaktadır.

Diğer siklopropan karbonu  $\delta=26.84$  ppm' de diğer beşli halkanın karbonu ise sırasıyla  $\delta= 40.04, 32.52, 28.32$  ppm' de rezonans olmuştur.

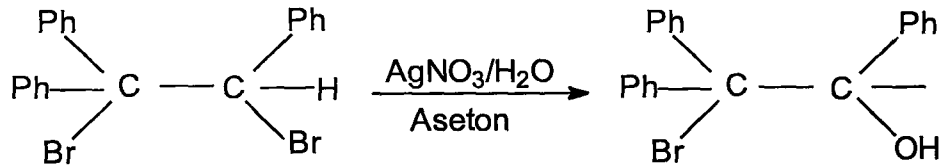
Karben katılma ürününün silikajel kolonda saflaştırılması esnasında,  $\text{SiO}_2$  ile reaksiyona girerek 2-bromo 3-fenilsikloheks-2-en-1-ol (111) ve Bifenil (112) bileşiğine dönüştüğü tesbit edildi.



#### 2.1.4 6,6-dibromo-1-fenilbisiklo[3.1.0]heksan (110)'ın $\text{AgNO}_3$ ile düzenlenme reaksiyonlarının incelenmesi

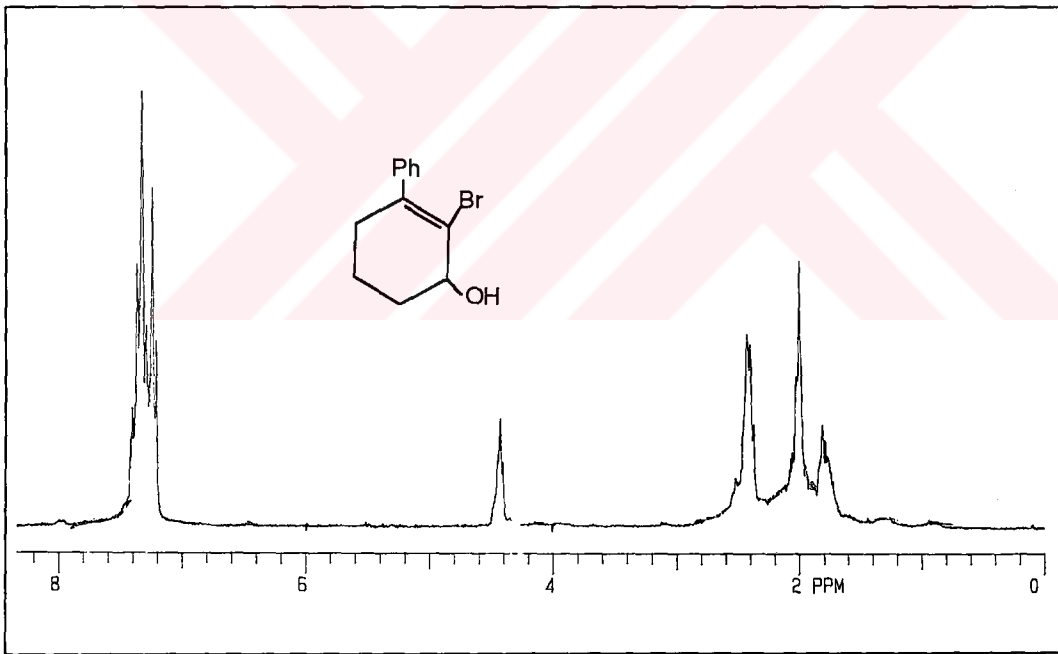
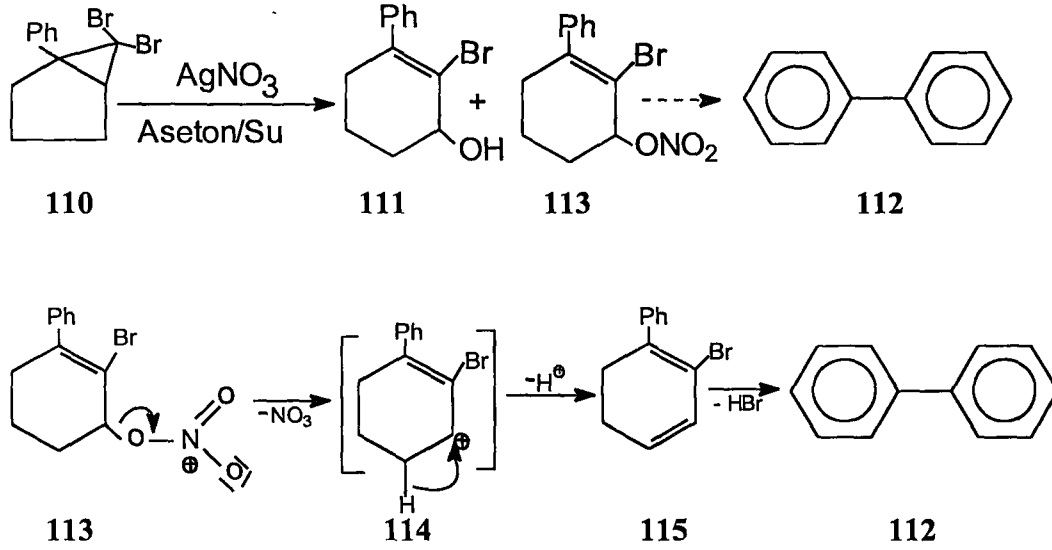
1-Siklopent-1-en -il benzen (109)'e karben katılma ürününün değişik şartlarda düzenlenme reaksiyonlarını belirlemek amacıyla ısı ve aseton-su karışımında  $\text{AgNO}_3$  ile muamele edildi.

Alkil halojenürler sulu ortamda  $\text{Ag}^+$  tuzlarıyla reaksiyona sokulduğunda önce  $\text{Ag}^+$  ile kovalent bağ oluşturarak allilik halojenür iyonu molekülden ayrılır ve geride kalan karbokatyona su katılmasıyla alkoller oluşur (Cromwell,1960).



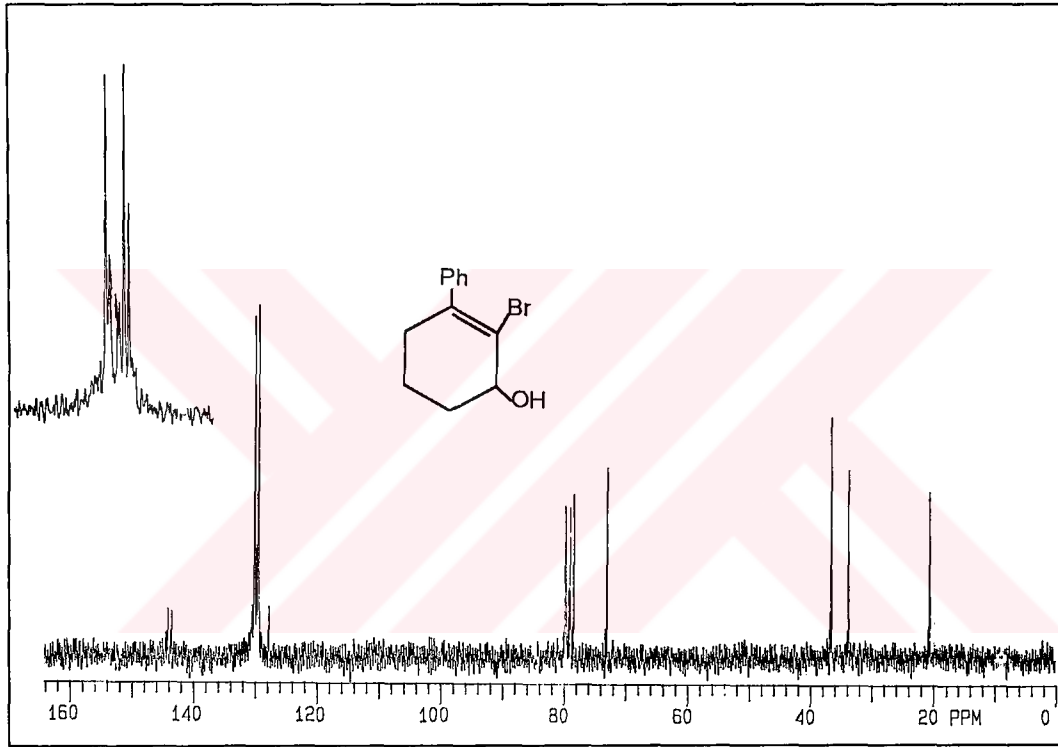
Karben katılma ürünü (110) alınıp aseton-su içerisinde  $\text{AgNO}_3$  ile muamele edildi. Ham ürün silikajel kolonda  $\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{CHCl}_3$  ile yürütülerek saflaştırıldı. Kolondan ilk gelen ürünün bifenil bileşiğinin olduğu gözlemlendi . Açılma ürünlerinden 3-Nitro-2-

bromo-1-fenil siklohekzen (113)'in bifenil bileşiğine dönüştüğü aşağıdaki mekanizmaya göre tahmin edilmektedir. Kolondan ikinci olarak alkol (111) ayrıldı.



Şekil 2.1.7 2-bromo 3-fenilsiklohekz-2-en-1-ol (111)' in 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

Alkol bileşiğinin (111)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda ( Şekil 2.1.7) görüldüğü gibi aromatik protonlar  $\delta=7.27$  ppm' de multipler vermektedir.  $-\text{OH}$  grubunun bağlı olduğu  $-\text{CH}$  protonu komşu iki protonla ayrı ayrı etkileşerek  $\delta=4.44$  ppm 'de dubletin dubletini vermektedir. Allilik protonlar ve  $-\text{OH}$  protonu  $\delta=2.33$  ppm' de üst üste çıkışarak multipler vermektedir . Diğer dört metilenik protonlardan ikisi  $\delta=2.00$  ppm' de diğer ikisi ise  $\delta= 1.77$  ppm' de multipler olarak rezonans olmaktadır.

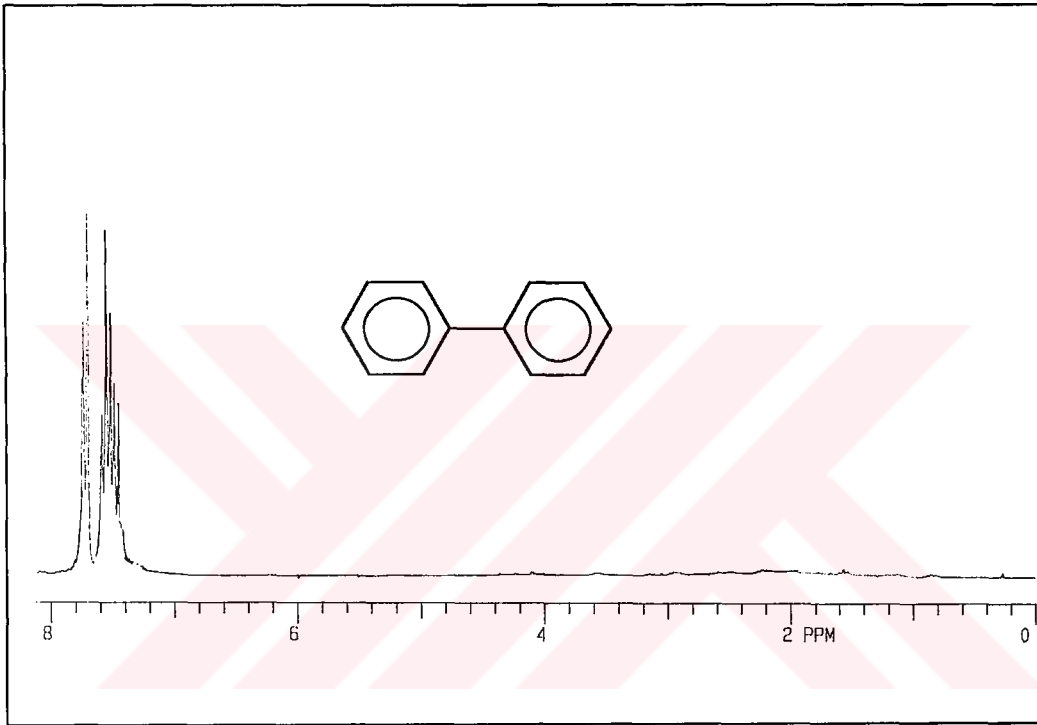


**Şekil 2.1.8** 2-bromo 3-fenilsikloheks-2-en-1-ol (111)' in 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu( $\text{CDCl}_3$ )

111 Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda ( Şekil 2.1.8 )' da görüldüğü gibi  $\delta=144.28$  ve  $143.68$  ppm' de olefinik ve aromatik kuvarterner karbonların sinyalleri görülmektedir. Diğer aromatik karbonlar sırasıyla  $\delta=130.22$  (2C),  $129.63$ ,  $129.45$  ( 3C) ppm 'de rezonans olmaktadır. Bromun bağlı olduğu olefinik karbon ise  $\delta= 127.91$  ppm 'de rezonans olmaktadır .  $\delta= 73.46$  ppm' de beklenildiği gibi  $-\text{OH}$

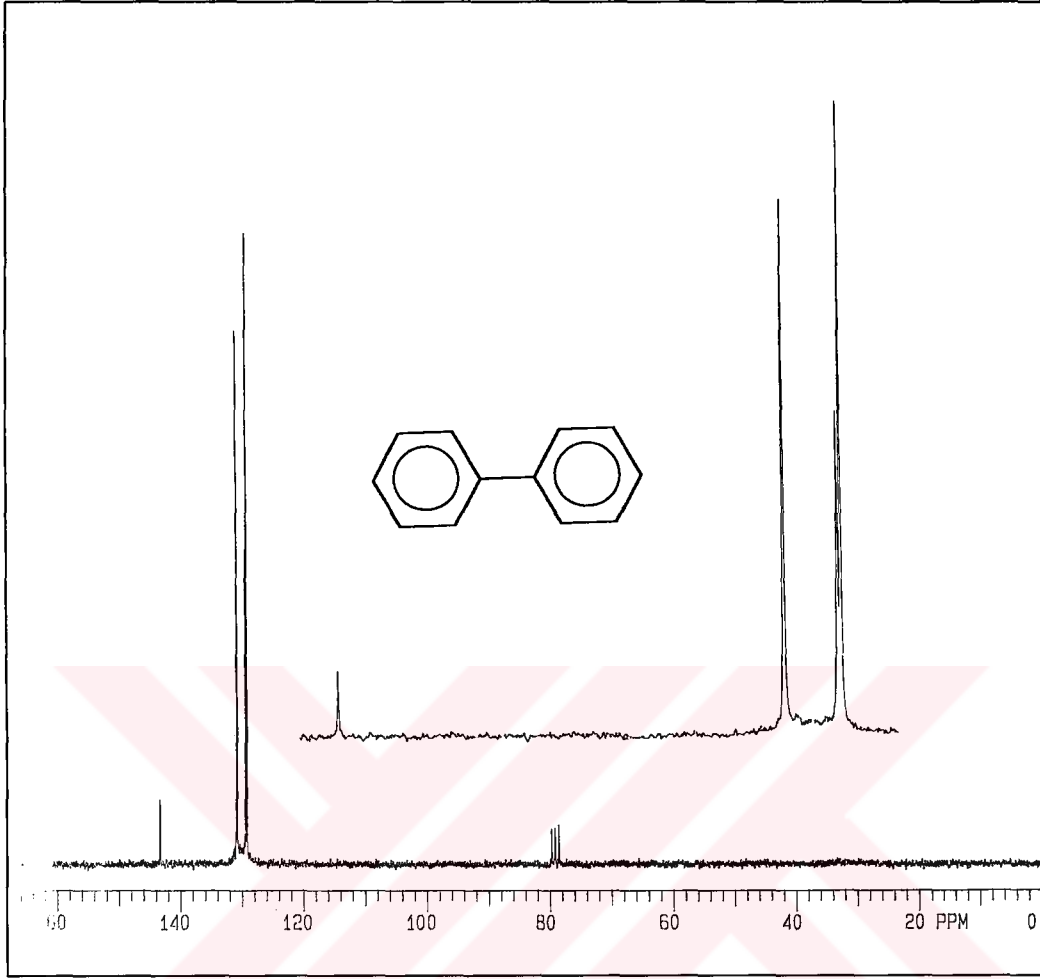


grubu nun bağılı olduğu karbon atomu sinyal vermektedir . Oksijen atomu karbondan daha elektronegatif olduğu için karbon –oksijen bağındaki elektronları kendine doğru çeker . Bu yüzden karbon üzerindeki elektron yoğunluğu azalır ve karbonun kimyasal kayma değeri aşağı alana kayar . Allilik karbon  $\delta=36.53$  ppm 'de rezonans olurken diğer iki halka karbonu ise  $\delta= 33.76 . 20.59$  ppm' de sinyal vermektedir .



**Şekil 2.1.9 Bifenil (112) bileşiğinin 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)**

Bifenil (112) bileşiğinin 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu şekil 2.1.9'de görülmektedir. Bifenil'de 2,2' ve 6,6' protonlarının birbirlerini ittiğinden dolayı elektronlar halkaya doğru kayacak bunun sonucu olarak elektron yoğunluğu azalacaktır. Bundan dolayı bu dört tanesi  $\delta=7.58$  ppm'de diğer protonlar ise 7,54 ppm 'de multipler vererek rezonans olmaktadır.

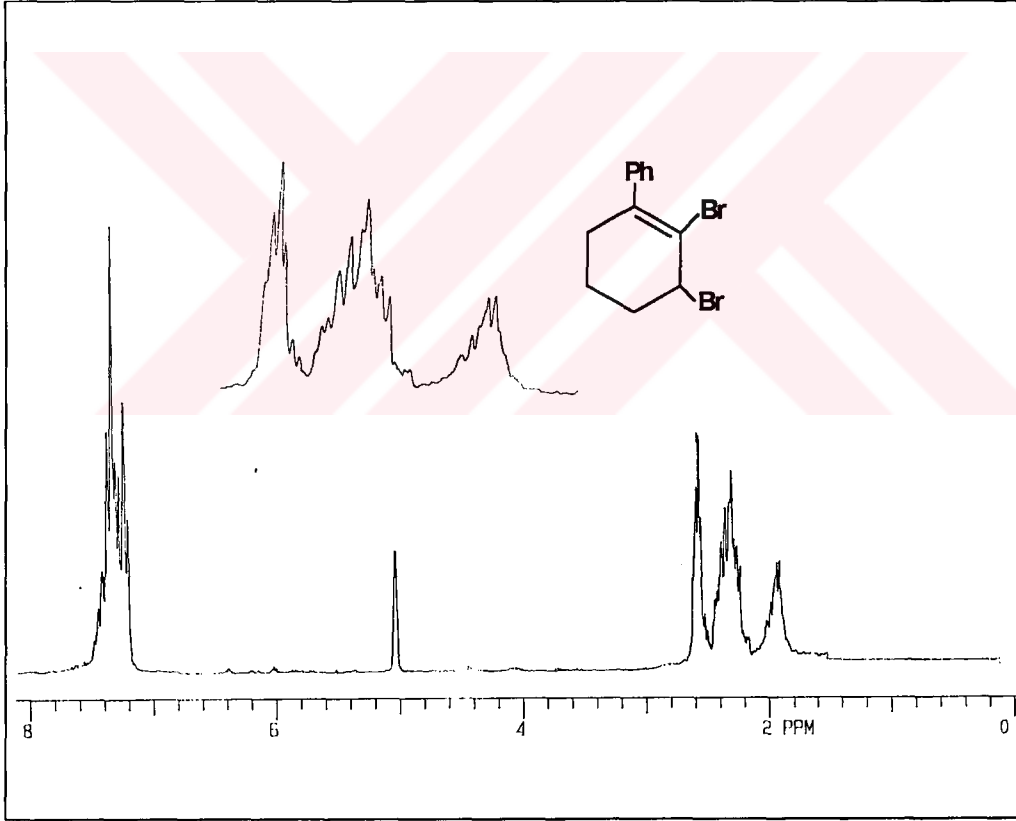
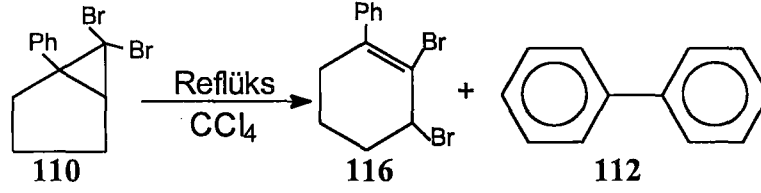


**Şekil 2.1.10** Bifenil (112) bileşiminin 50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu( $\text{CDCl}_3$ )

Bifenil(112) bileşiminin ( Şekil 2.1.10 )  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda görüldüğü gibi  $\delta=143.36$  (2C) ppm' de kuarterner karbonlar rezonans olurken diğer karbonlar sırasıyla  $\delta=130.89$ , (4C) .  $129.37$ , (2C) .  $129.28$  (4C) ppm' de görülmektedir.

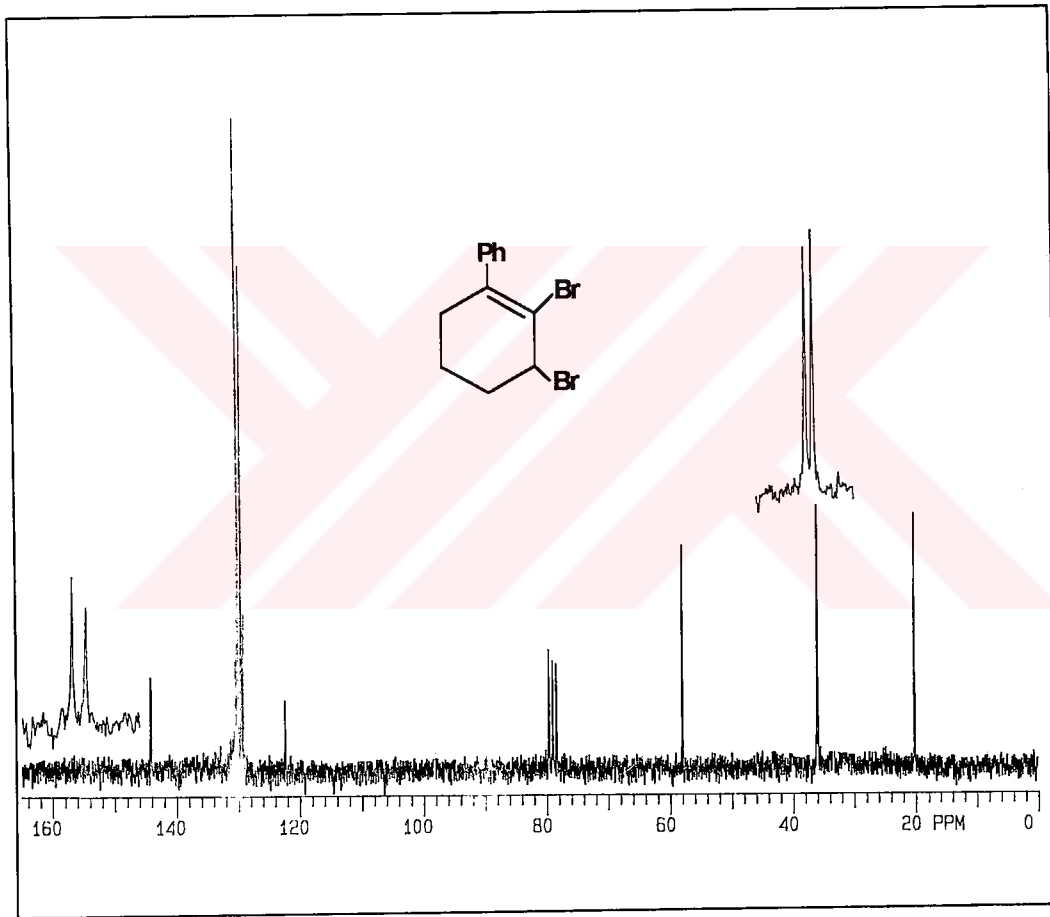
### 2.1.5 6,6-dibromo-1-fenilbisiklo[3.1.0] hekzan (110)' in ısı ile düzenlenme reaksiyonları

Dibrom (116) bileşiği elde edebilmek için karben katılma ürünü (110)  $\text{CCl}_4$  içerisinde beş saat reflüks işlemine tabi tutuldu. Gerekli saflaştırma işlemi yaptıktan sonra 1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il)benzen (116)' in yanı sıra bifenil (112) bileşiğinin de oluştuğu tesbit edildi .



Şekil 2.1.11 1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il) benzen (116)' in 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

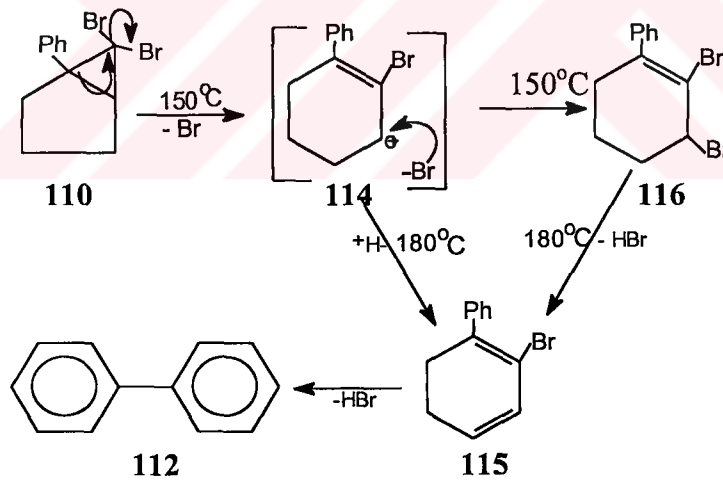
1-(2,3-dibromo-1-en-1-il) benzen (116)' in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil.2.1.11) görüldüğü gibi aromatik protonlar  $\delta=7.32$  ppm' de multipler vererek rezonans olmaktadır. Brom atomunun bağlı olduğu  $-\text{CH}$  protonu komşu iki protonla etkileşerek  $\delta= 5.04$  ppm' de dubletin dubletini vermekte fakat etkileşme sabitinin çok küçük olmasından dolayı spektrumda dublet olarak görülmektedir. Allilik iki proton  $\delta=2.58$  ppm' de multipler vermektedir. Diğer dört metilenik proton ise  $\delta= 2.32$  ppm ile 1.96 ppm arasında multipler vererek rezonans olmaktadır.



Şekil 2.1.12 1-(2,3-dibromosikloheks -1-en-1-il)benzen (116)' in 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu( $\text{CDCl}_3$ )

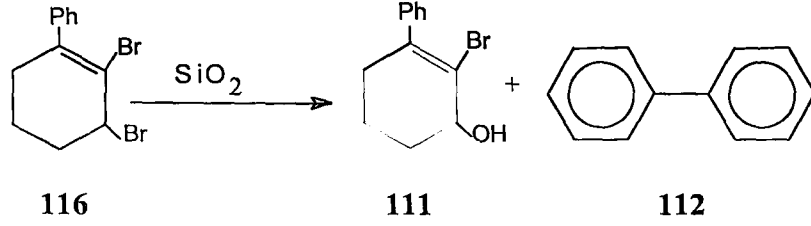
Dibrom bileşiği ( 116)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu şekil 2.1.12 ' de görülmektedir. Alifatik kuarternler karbon 144.27 ppm' de aromatik kuarternler karbon ise  $\delta=144.07$  ppm' de rezonans olmaktadır. Diğer aromatik karbonlar sırasıyla  $\delta=130.16$  (2C) , 129,66 (2C) 130.10 ppm 'de görülmektedir. Bromun bağlı olduğu olefinik kuarternler karbon  $\delta=122.44$  ppm' de rezonans olurken diğer bromun bağlı olduğu allilik karbon ise  $\delta=58.04$  ppm' de rezonans olmaktadır. Diğer karbonları ise sırasıyla  $\delta=36.49$ , 36.05, 20.187 ppm' de görülmektedir .

Dibrom bileşiğini tek ürün olarak elde edebiliriz düşüncesiyle karben katılma bileşiği kontrollü bir şekilde ısıtıldı. Sıcaklık 145-150 °C' ye geldiğinde dibrom bileşiğinin oluştuğu görüldü. Sıcaklığı 150 °C' nin üzerine çıkardığımızda bifenil (112) ve dibrom (116) ürün karışımının meydana geldiği gözlemlendi. Sıcaklık 180 °C' ye çıkarıldığında karben katılma bileşiğinin tamamının bifenil (112)' e dönüştüğü tesbit edildi.



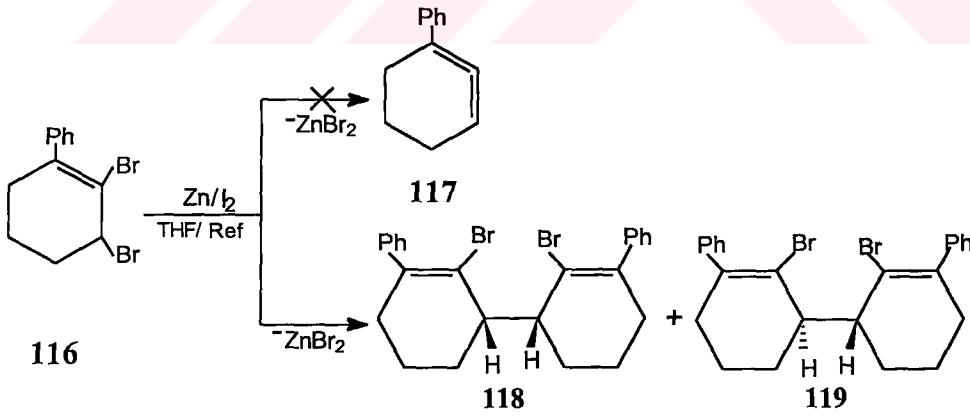
1,3-Sikloheksadien'lerin ısı yardımıyla HBr kaybederek benzene dönüştüğü literatürde bilinmektedir. Fenil grubunun bağlı olması bu düzenlenmeyi dahada kolaylaştırır.

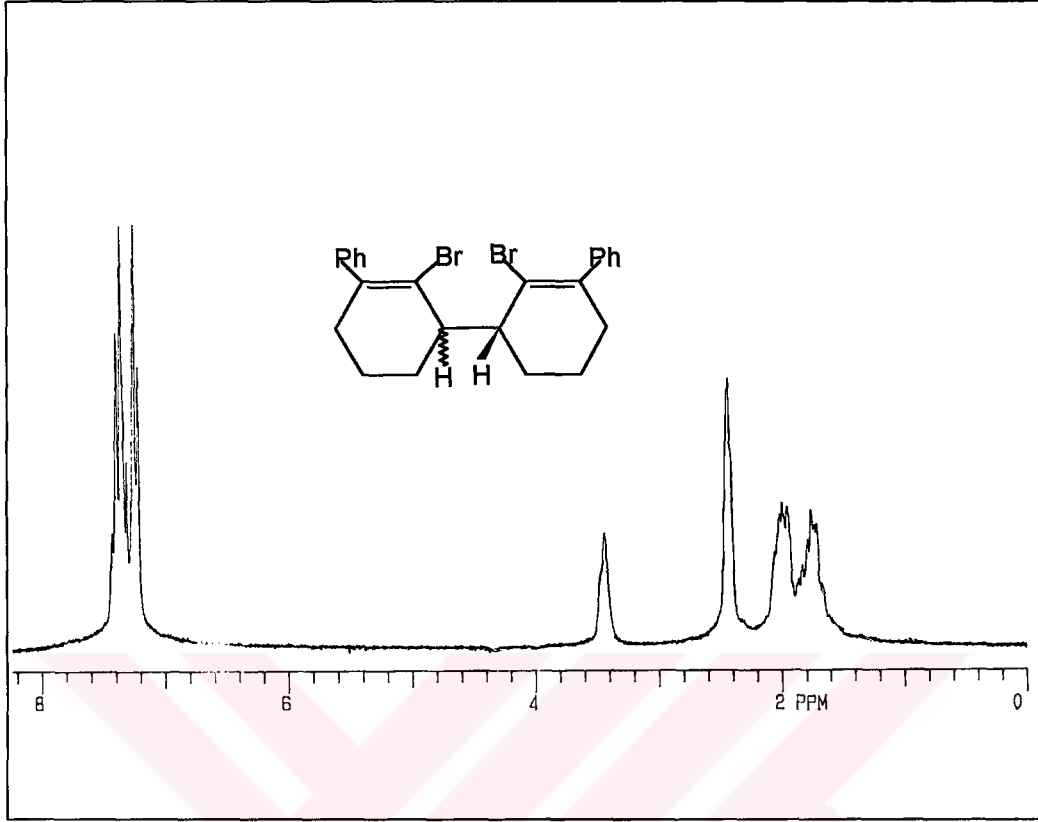
Elde edilen 1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il) benzen (116)' in silikajel kolondan saflaştırılması esnasında Bifenil (112) ve 2-bromo-3-fenilsikloheks-2-en-1-ol (111) bileşiklerine dönüştüğü gözlemlendi.



### 2.1.8 1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il) benzen (116)' in Zn ile reaksiyonu

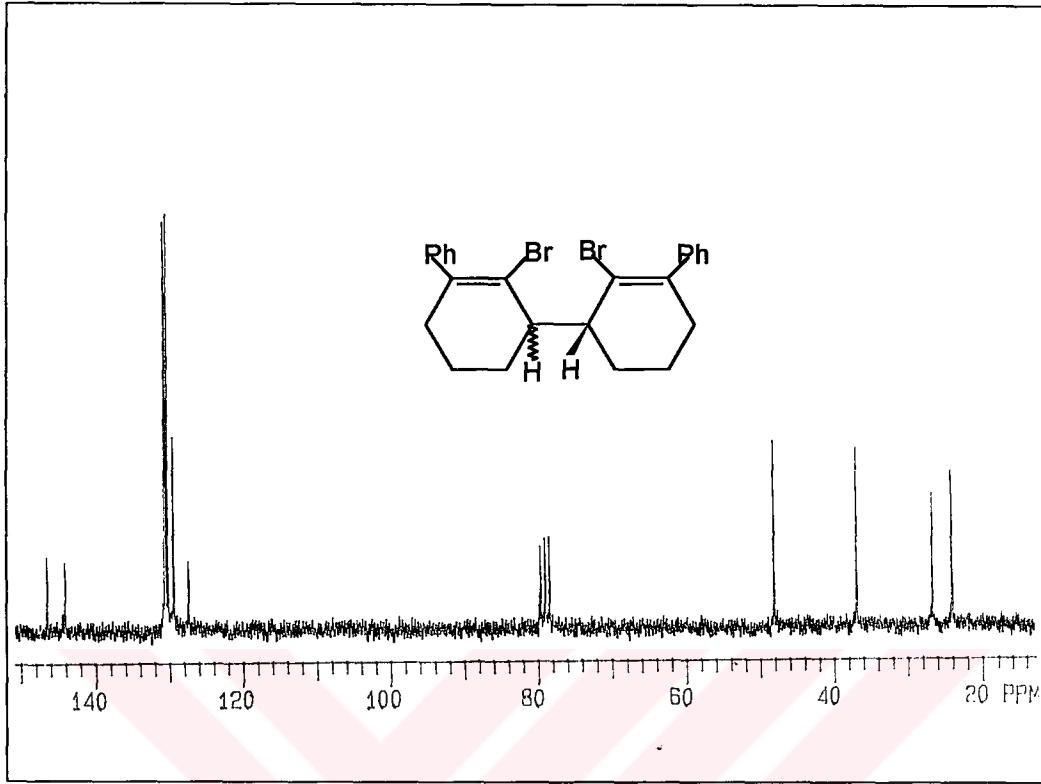
2,3-Dibromo siklo alkenenlerin Zn ile hem eliminasyon hemde kenetlenme reaksiyonları verdiği bilinmektedir (Ceylan,1995). Buradan hareketle 1-(2,3-dibromo sikloheks-1-en-1-il) benzen (116)' in Zn ile brom eliminasyonu; ilgili allen (117)' in sentezlenmesi amaçlandı. 1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il)benzen (116)' in THF içerisinde Zn ile 16 saat reflüks edildi. Saflaştırma ve kristallendirme ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ ) işlemlerinden sonra beklediğimiz eliminasyon yerine Wurtz tipi iki kenetlenme ürününün (118 ve 119) oluştuğu spektroskopik tayinler neticesinde belirlendi.





**Şekil 2.1.13 Kenetlenme ürünü (118 veya 119) (Kristal)' nün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu**

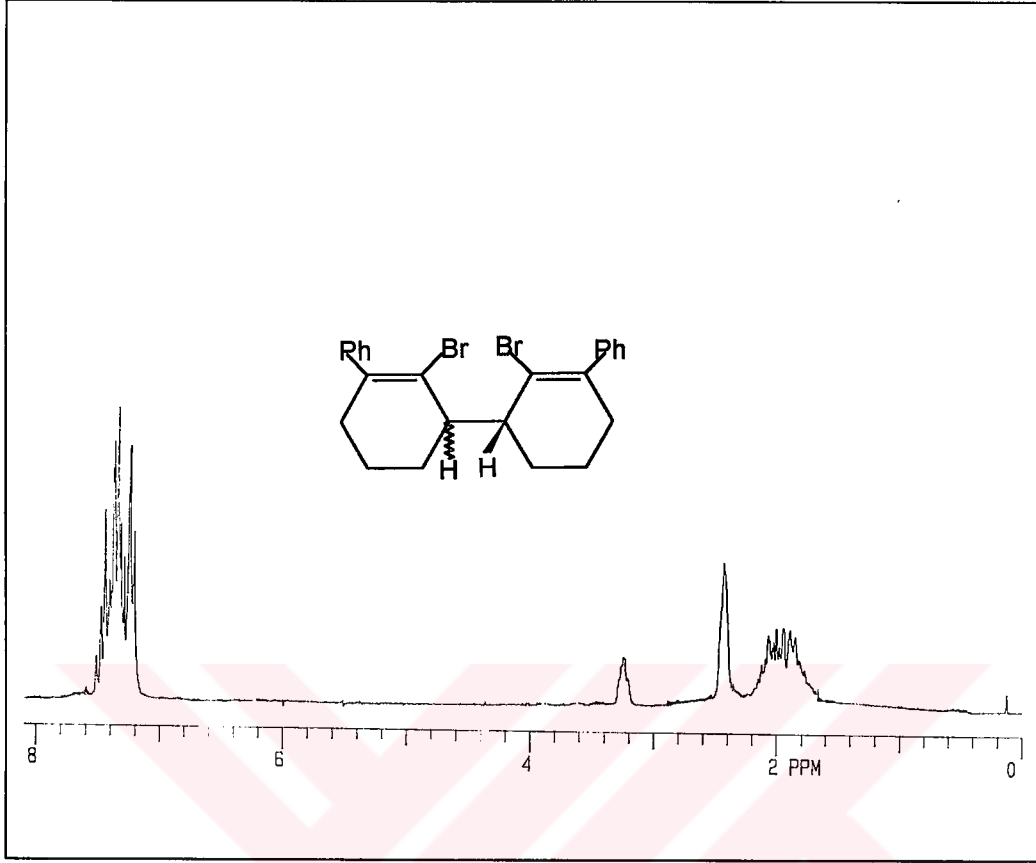
Şekil 2.1.13 ' de Kenetlenme (118 veya119) ' in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu görülmektedir.  $\delta=7.33$  ppm' de aromatik protonların multiplet vererek rezonans olmaktadır. İki köprü  $-\text{CH}$  protonu ise  $\delta= 3.43$  ppm' de multiplet vererek rezonans olurken diğer allilik iki proton  $\delta= 2.42$  ppm' de, metilenik protonlar ise  $\delta=2.05-1.65$  ppm arasında multiplet olarak görülmektedir.



**Şekil 2.1.14 Kenetleme ürünü (118 veya 119) (Kristal)' nün <sup>13</sup>C-NMR spektrumu**

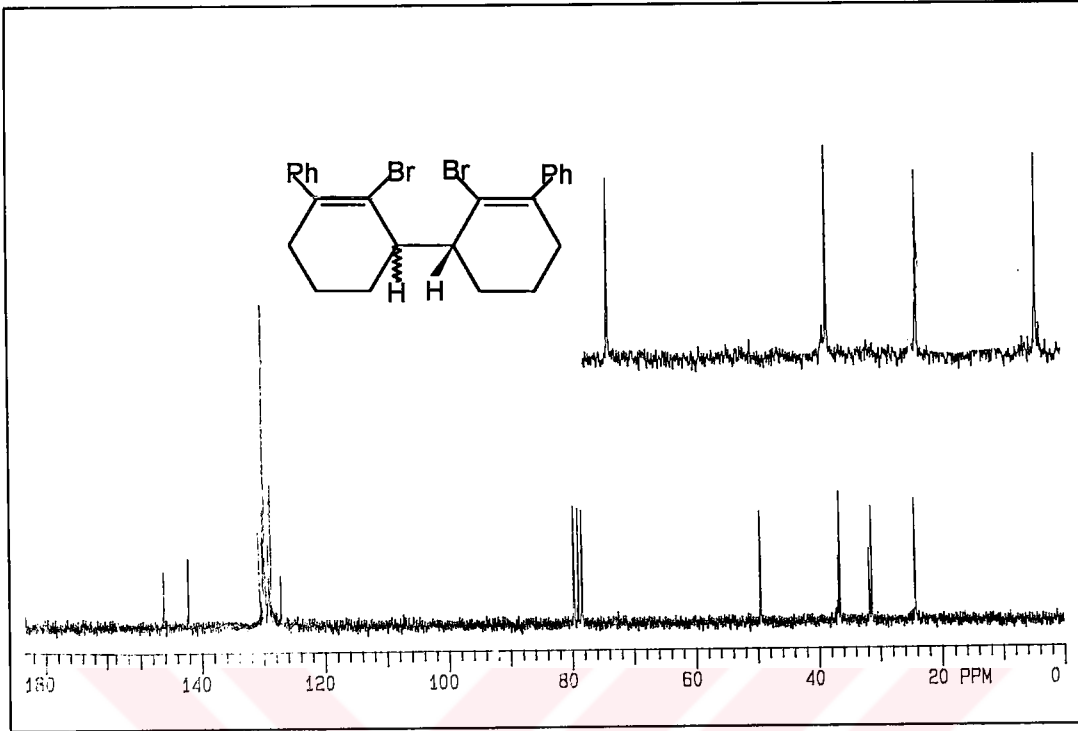
Şekil 2.1.14'de Kenetlenme (118 veya 119)' in <sup>13</sup>C-NMR spektrumu görülmektedir. Fenil grubunun bağlı olduğu olefinik kuvarterner karbonlar  $\delta=146.09$  ppm' de, aromatik kuvarterner karbonlar ise  $\delta= 143.73$  ppm' de rezonans olmaktadır. Diğer aromatik karbonlar ise sırası ile  $\delta= 130.19(4C)$ ,  $129.85(4C)$ ,  $129.05 (4C)$  ppm' de görülmektedir. Bromun bağlı olduğu olefinik karbonlar ise  $\delta= 127.00$  ppm' de sinyal vermektedir. Allilik karbonlar  $\delta= 48.14 (2C)$  ppm' de diğer halka karbonları ise  $\delta= 36.920 (2C)$  ve  $24.11 (2C)$ ppm' de pik vermiştir.  $\delta= 26.89 (2C)$ ppm' de görülen sinyal ise köprü karbon atomlarına ait sinyallerdir sinyal vermektedir.





**Şekil 2.1.15 Kenetleme ürünü (118 veya 119) (Sıvı)' nün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu**

Şekil 2.1.15'de kenetlenme (118 veya 119) (sıvı)' in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu görülmektedir. Aromatik protonlar  $\delta=7.35$  ppm' de geniş bir multiplet vermektedir. İki köprü  $-\text{CH}$  protonu ise  $\delta=3.24$  ppm' de multiplet vermektedir. Allilik protonlar ise  $\delta=2.43$  ppm' de multiplet vererek rezonans olmuştur. Halkada bulunan diğer metilenik protonlar ise  $\delta=2.12-1.77$  ppm arasında multiplet olarak rezonans olmaktadır.



**Şekil 2.1.16 Kenetleme ürünü (118 veya 119) ( Sıvı )' nün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu**

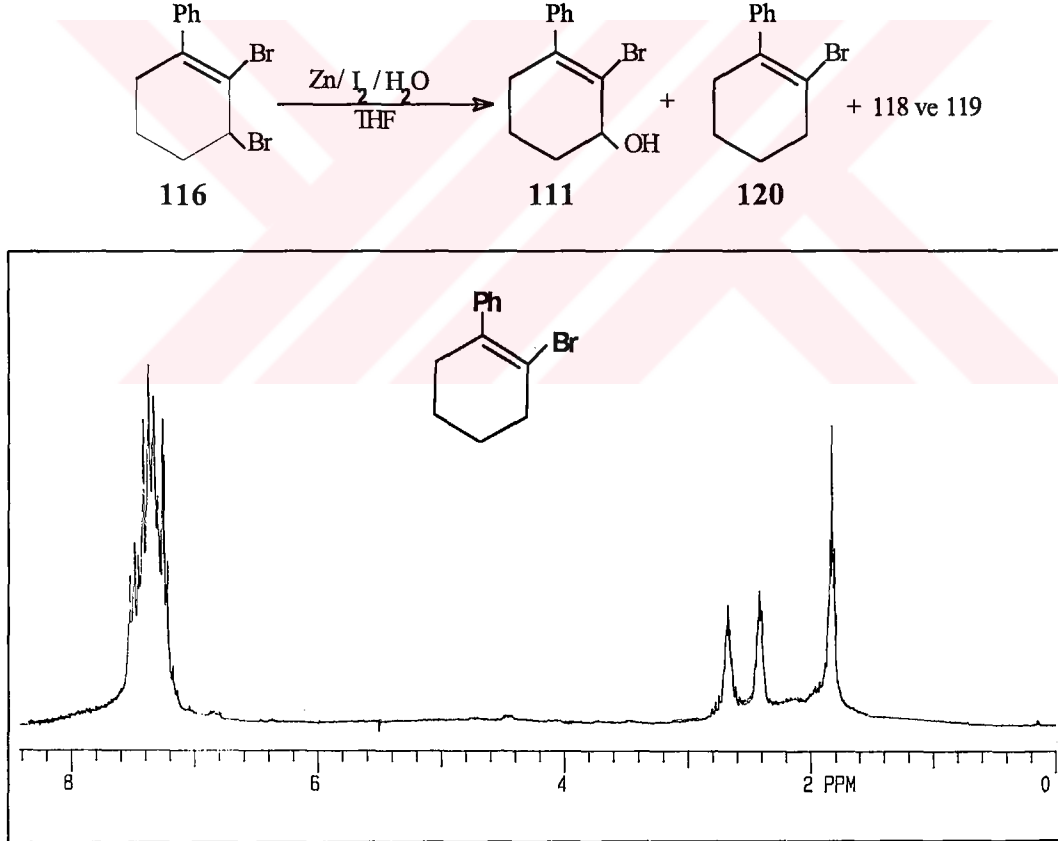
Kenetlenme ürünlerin (118 veya 119)' den sıvı olanının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 2.1.16' da görülmektedir. Fenil grubunun bağlı olduğu olefinik kuvarterner karbonlar  $\delta=146.32$  ppm' de, aromatik kuvarterner karbonlar ise  $\delta= 142.33$  ppm' de rezonans olmaktadır. Diğer aromatik karbonlar ise sırası ile  $\delta= 130.14(4\text{C})$ ,  $129.84(4\text{C})$ ,  $128.89(2\text{C})$  ppm' de görülmektedir. Bromun bağlı olduğu olefinik karbon ise  $\delta= 127.22(2\text{C})$  ppm' de sinyal vermektedir. Allilik karbonlar  $\delta= 49.68(2\text{C})$  ppm' de diğer metilenik halka karbonları ise  $\delta= 36.67(2\text{C})$  ve  $31.37(2\text{C})$  ppm' de  $\delta= 24.33(2\text{C})$  ppm' de görülen sinyal ise köprü karbon atomlarına ait sinyal görülmektedir.

## 2.1 1-(2-bromosikloheks-2-en-1-il)benzen (120)' in sentezi

Literatürlerde , alkil halojenürlerin Zn ve LiAlH<sub>4</sub> ile indirgenme reaksiyonlarını verdiği rapor edilmiştir. Dibrom bileşiği (116)' nin; Zn-H<sub>2</sub>O, Zn-CH<sub>3</sub>OH, Zn-CH<sub>3</sub>COOH ve LiAlH<sub>4</sub> ile indirgenme reaksiyonlarını incelendi.

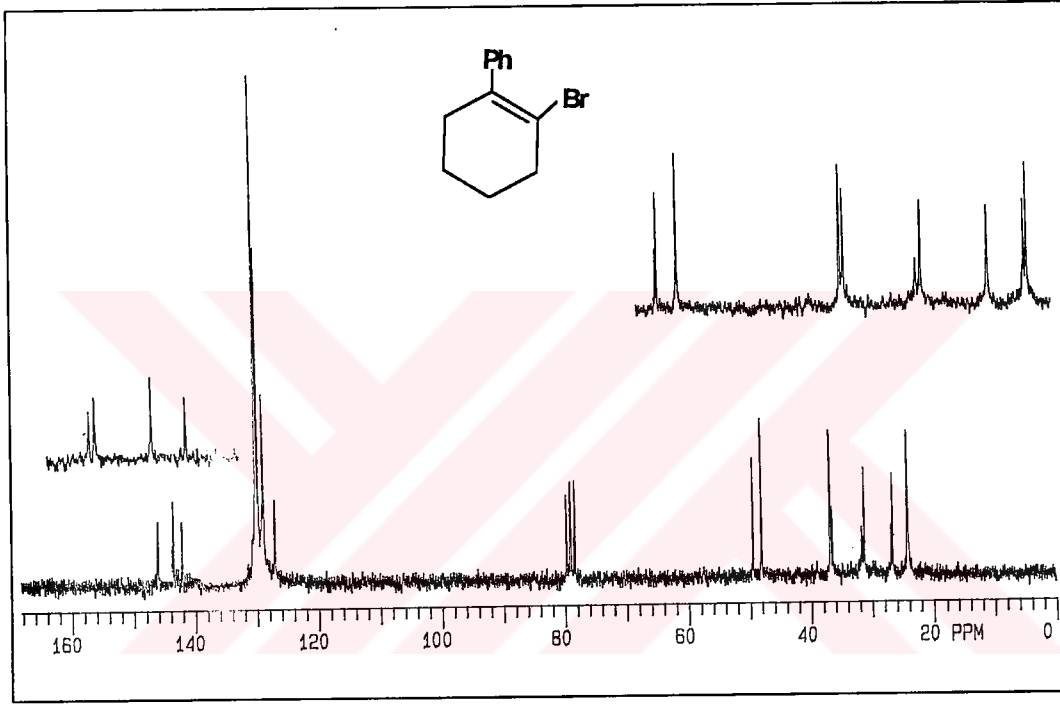
### 2.2.1 1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il)benzen (116)' in Zn ve H<sub>2</sub>O ile reaksiyonu

1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il)benzen (116)' in sulu ortamda Zn ile reaksiyonu sonucunda beklenen indirgenme ürünü (120) az miktarda oluştuğu, ana ürün olarak sübstitüsyon ürünü olan alkol (111)' ün meydana geldiği görüldü. Bunların yanı sıra kenetlenme ürünlerinin (118 veya 119)' de oluştuğu tespit edildi.



Şekil 2.1.17 1-(2-bromosikloheks-2-en-1-il) benzen (120)' in 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

Monobromür (120) bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 2.1.17)  $\delta=7.46$  ppm 'de aromatik protonlar multiyet vererek rezonans olmaktadır. Brom atomunun bağlı olduğu karbona komşu allilik protonlar  $\delta=2.67$  ppm' de fenil grubunun bağlı olduğu karbona komşu allilik protonlar ise  $\delta=2.41$  ppm' de ve diğer dört metilenik protonlar ise  $\delta=1.82$  ppm' de multiyet vererek rezonans olmaktadır.

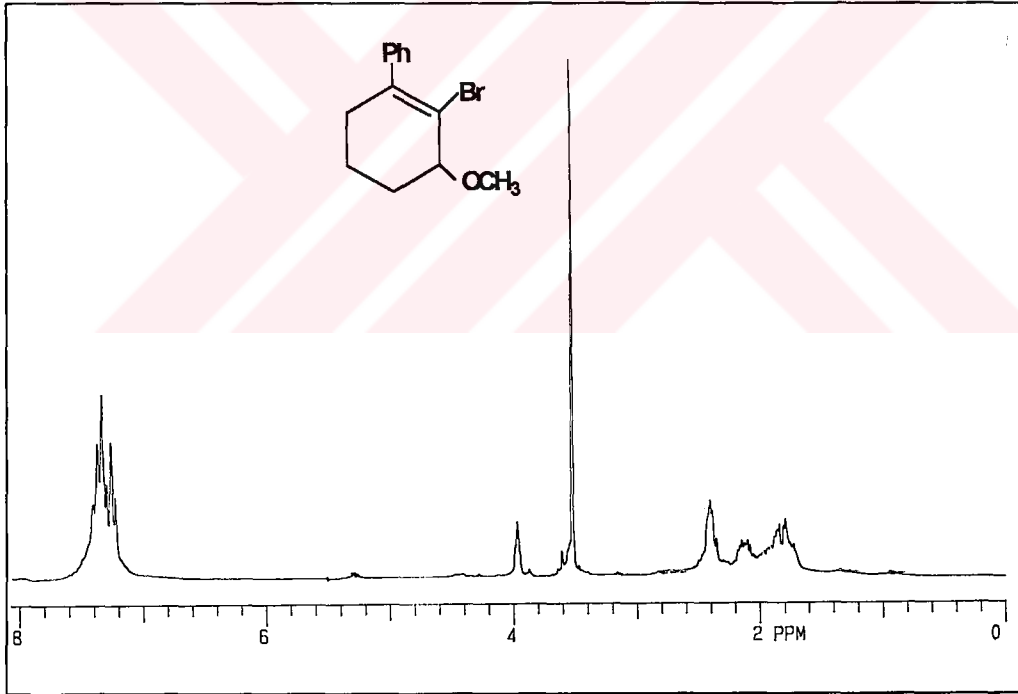
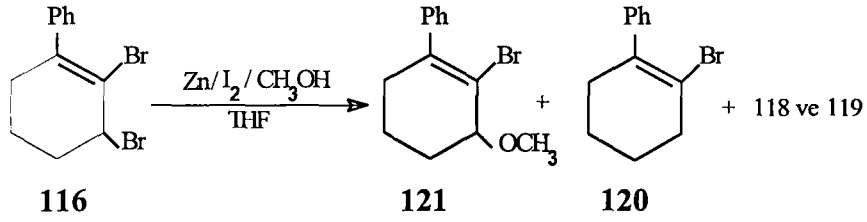


Şekil 2.1.18 1-(2-bromosiklohekz-2-en-1-il)benzen (120)'in  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

120 Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu (Şekil 2.1.18)' unda fenilin bağlı olduğu olefinik kuvarterner karbon  $\delta=146.10$  ppm' de, aromattaki kuvarterner karbon  $\delta=139.76$  ppm' de diğer aromatik karbonlar ise  $\delta=130.19$ ,  $129.99$ ,  $129.87$  ppm' de rezonans olmaktadır. Bromun bağlı olduğu olefinik karbon  $\delta=121.37$  ppm' de sinyal vermektedir. Diğer halkanın karbonları ise sırasıyla  $\delta=78.10$ ,  $39.89$ ,  $36.82$ ,  $27.26$  ppm' de sinyal vermektedir .

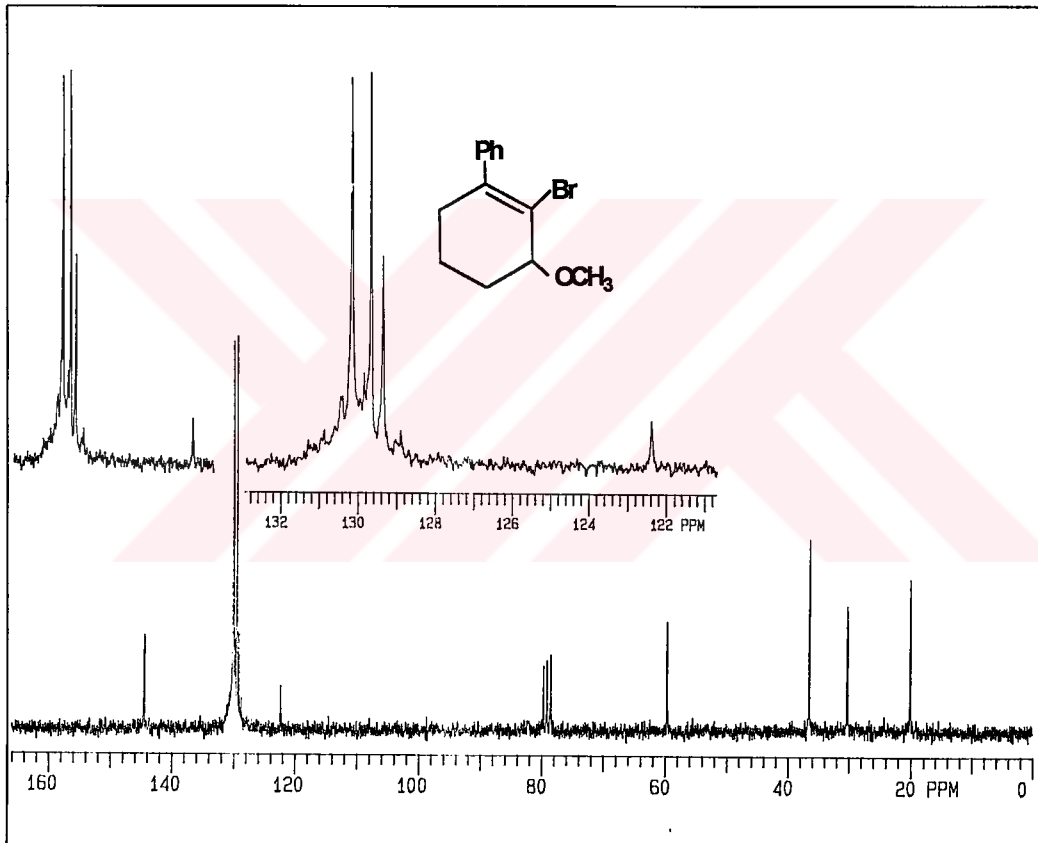
## 2.2 1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il)benzen (116)' in Zn ve CH<sub>3</sub>OH ile reaksiyonu

1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il) benzen (116) Zn ile CH<sub>3</sub>OH' lu ortamda 16 saat reflüks edildi. Elde edilen karışım saflaştırıldıktan sonra ana ürün olarak 3-bromo-4-fenilsikloheks-2-en-1-ilmetileter (121)' in elde edildiği görüldü. Yan ürün olarak monobromun ve kenetlenme ürünlerinin oluştuğu tespit edildi.



Şekil 2.2.1 3-bromo-4-fenilsikloheks-2-en-1-il-metileter (121)' in 200 MHz<sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

Şekil 2.2.' de (121) nolu bileşiğin spektrumu görülmektedir.  $\delta=7.31$  ppm' de gözlenen rezonans sinyalleri 5 aromatik protona aittir.  $-\text{OCH}_3$  grubunun bağlı olduğu  $-\text{CH}$  protonu komşu iki protonla etkileşerek  $\delta=3.97$  ppm' de multipler vermektedir. Metoksi grubunun protonları ise  $\delta=3.53$  ppm' de singlet vermiştir. Allilik protonların sinyali ise  $\delta=2.39$  ppm' de multipler olarak görülmektedir. Diğer dört halka protonlarından ikisi  $\delta=2.14$  ppm' de diğer iki side  $\delta=1.86$  ppm' de multipler vermektedir.

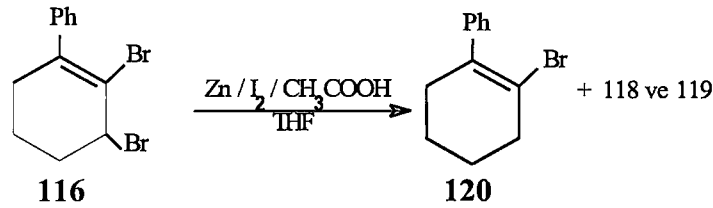


Şekil 2.2.2 3-bromo-4-fenilsikloheks-2-en-1-il-metileter (121)'in 50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu( $\text{CDCl}_3$ )

121 Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Şekil 2.2.2)' de görüldüğü gibi  $\delta=144.56$  ve  $130.43$  ppm' de olefinik ve aromatik kuvarterner karbonların sinyalleri görülmektedir. Diğer aromatik karbonlar sırasıyla  $\delta=130.02, 129.93, 129.55$  ppm 'de rezonans olmuştur. Bromun bağlı olduğu olefinik karbon ise  $\delta= 122.39$  ppm' de rezonans olmaktadır. Metoksi grubunun bağlı olduğu karbon  $\delta= 82.5$  ppm' de  $\delta= 58.74$  ppm' de ise beklenildiği gibi oksijen atomuna bağlı olan  $-\text{CH}_3$ ' ün karbon'u sinyal vermektedir. Allilik karbon atomu  $\delta=38.54$  ppm' de diğer üç halka karbonu ise  $\delta= 36.34, 30.25, 20.09$  ppm' de rezonans olmaktadır.

### 2.2.3 1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il) benzen (116)' in Zn ve $\text{CH}_3\text{COOH}$ ile reaksiyonu

1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il) benzen (116) alınıp üzerine Zn ve  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ilave edilerek 16 saat kaynama sıcaklığında. Gerekli saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra yapıya  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  girmediği ve monobrom bileşiğinin % 20 verimle kenetlenme ürününün ise % 10 verimle oluştuğu gözlemlendi .

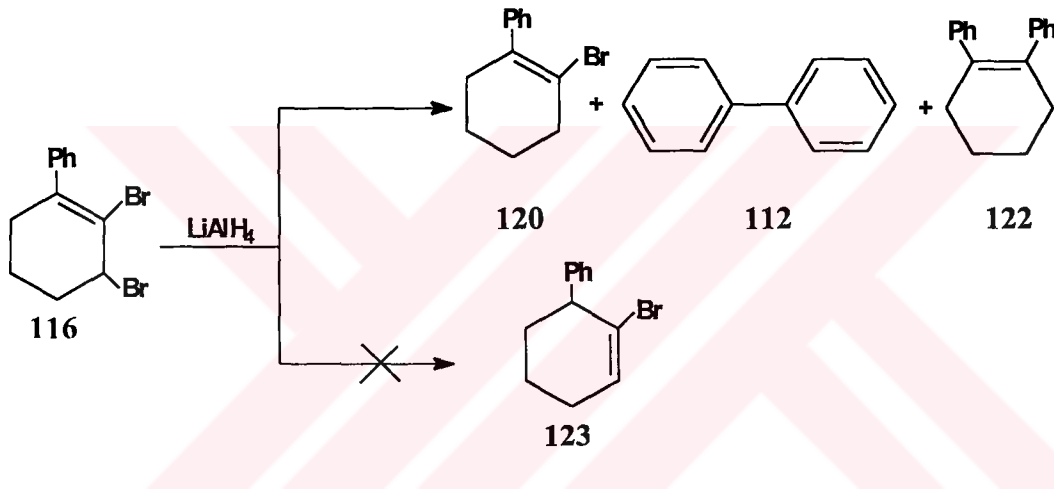


### 2.2.4 1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il) benzen (116)' in $\text{LiAlH}_4$ ile indirgenmesi

Dibrom bileşiğinin  $\text{Zn-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn-CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{Zn-CH}_3\text{COOH}$  ile indirgenme reaksiyonlarında amaçlanan bileşik düşük bir verimle elde edildi. Monobrom (120) bileşiğini

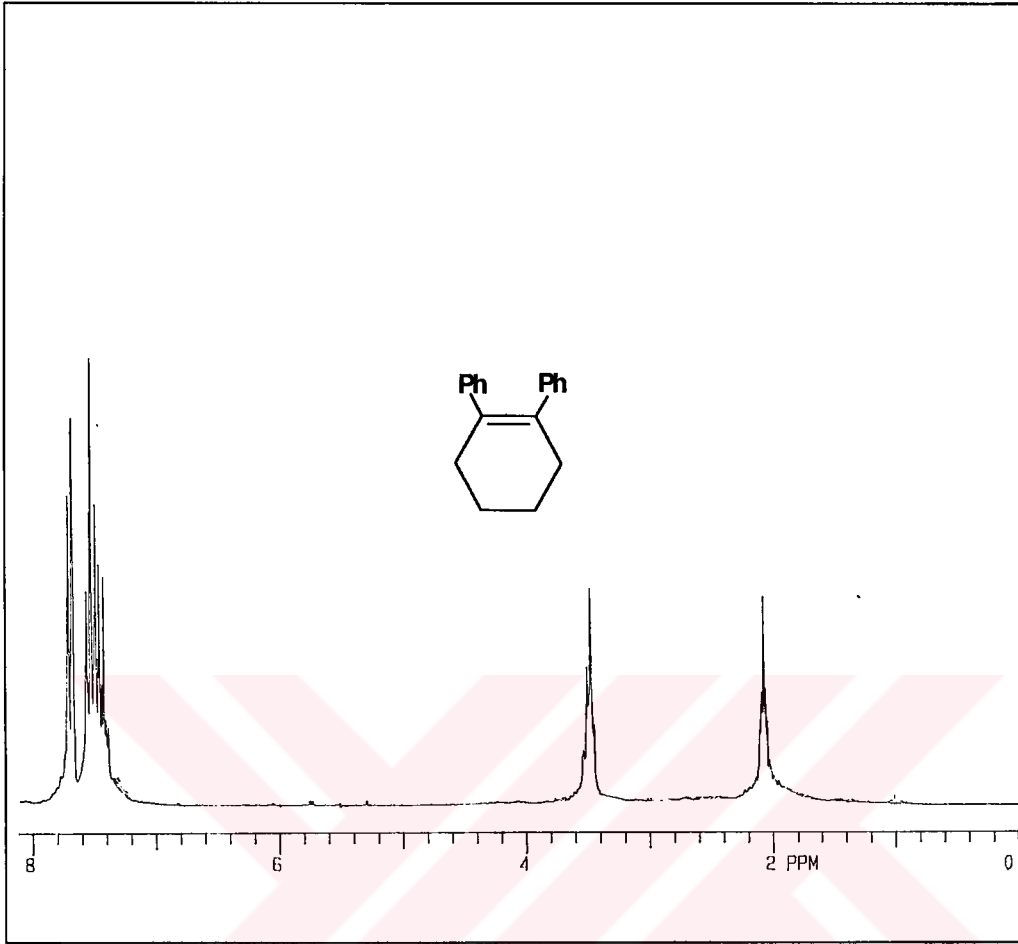
yüksek verimle elde edebilmek için literatürde bilinen  $\text{LiAlH}_4$  ile indirgenme reaksiyonu incelendi.

$\text{LiAlH}_4$  eterde çözülerek tuz-buz banyosuna yerleştirildi. Üzerine 1-(2,3-dibromo - sikloheks-1-en-1-il) benzen (116) ilave edilerek 24 saat reflüks işlemine tabi tutuldu. Elde edilen karışım saflaştırıldıktan sonra monobrom (120) bileşiğinin yanı sıra bifenil (112) ve 1,2- difenilsikloheksen (122)' in oluştuğu görüldü.



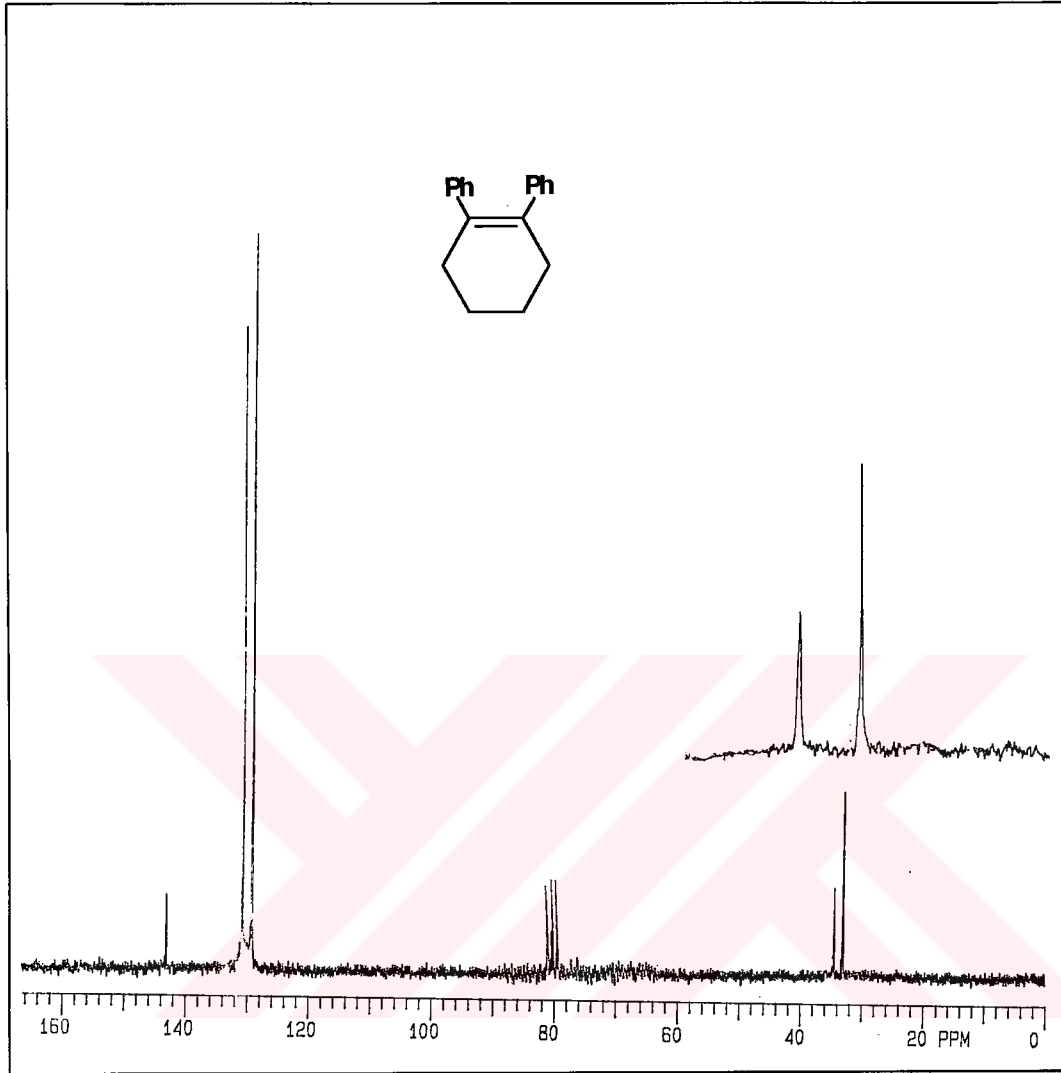
Dibrom (116)' in ısıyla  $\text{HBr}$  eliminasyonu sonucu bifenil (112) oluşmaktadır. Bu reaksiyonda difenil alken (122)' in yüksek sıcaklıkta radikalik mekanizmayla oluştuğu tahmin edilmektedir. Ancak, mekanizmayı belirlemek için ileride değişik çalışmalar yapılacaktır.





**Şekil 2.2.3** 1,2-Difenilsiklohekzen (122) 'in 200 MHz<sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

Şekil 2.2.3 1,2-Difenilsiklohekzen (122)' in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu yapının simetrik olduğunu göstermektedir.  $\delta=7.54$  ppm' de görülen geniş iki multiyet aromatik protonlara aittir. Allilik protonlar  $\delta= 3.49$  ppm' de multiyet diğer dört metilenik protonda  $\delta=2.1$ ppm' de multiyet vermektedir.

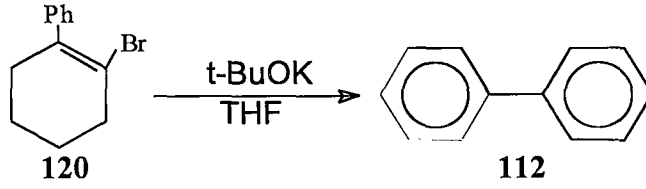


**Şekil 2.2.4 1,2-Difenilsiklohekzen (122)'in 50 MHz <sup>13</sup>C-NMR spektrumu(CDCl<sub>3</sub>)**

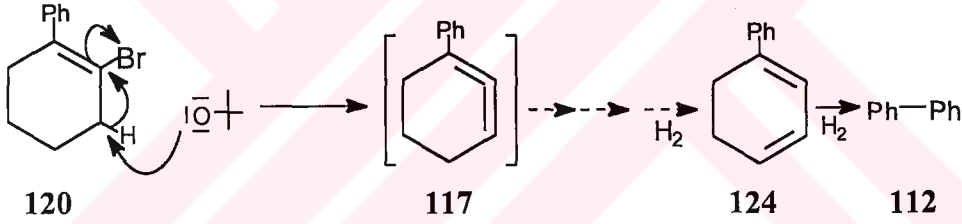
1,2-Difenilsiklohekzen (122)'in <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda (Şekil 2.2.4)  $\delta=143.30$  ppm ve  $\delta=131.49$  ppm' deki iki sinyal olefinik ve aromattaki iki kuvarterner karbona aittir. Diğer aromatik karbonları ise  $\delta=130.87$ , 130.1, 129.36, 79.26 ppm' de rezonans olmaktadır. Alifatik karbonlar ise  $\delta=34.593$ , 33.085 ppm' de rezonans olmuştur.

### 2.2.4 1-(2-bromsikloheks-2-en-1-il) benzen (120)'in Potasyum tersiyer bütoksit ile reaksiyonu

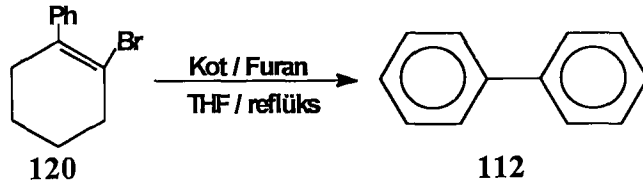
1-(2-bromsikloheks-2-en-1-il) benzen (120) kuru THF içerisinde potasyum tersiyer bütoksit ile reflüks sıcaklığında 16 saat reaksiyona tabi tutuldu. Elde edilen karışım saflaştırıldıktan sonra ana ürün olarak bifenil (112) bileşiğinin oluştuğu görüldü. Ayrıca az miktarda yan ürün oluştuğu tesbit edildi. Ancak miktarları az olduğu için yapı analizi yapılamadı.



Bu reaksiyonda monobrom alken (120)'in, literatürdeki benzer çalışmalara dayanarak, aşağıdaki mekanizma ile allen üzerinden bifenil (112)' e gittiği tahmin edilmektedir.



Aynı reaksiyon, oluşan alleni yakalamak amacıyla Furan' lı ortamda tekrar yapıldı . Reaksiyon sonucunda bifenil (112) bileşiğinin oluştuğu görüldü.



Yaptığımız literatür araştırmalarında benzer bileşiklerin yüksek sıcaklıkta aromatikliğe düşük sıcaklıkta ise oluşan ara ürünün yakalayıcı reaktifler ile katılma ürünleri verdiği tesbit edildi. Bu amaçla; ileride aynı reaksiyon daha düşük sıcaklıkta değişik yakalayıcılarla yapılacaktır.

### **3.DENEYSEL KISIM**

#### **3.1.1. Saflaştırma**

Deneylerde kullanılan tüm çözücü ve kimyasal maddelerin saflaştırma işlemleri literatürde belirtildiği şekilde modern yöntemlerle yapıldı. (Furniss, 1994; Armarego and Perrin, 1997).

#### **3.1.2 Tetrahidrofur**

Tetrahidrofur yuvarlak dipli bir balona konur. Sonra balona ufak parçacıklar halinde metalik potasyum veya sodyum atılır. İndikatör olarak az miktarda benzofenon ilave edilir. Geri soğutucu altında mavi renk oluşuncaya kadar reflüks edilir. Mavi renk oluşuktan sonra reflüks edilir (K.N:67 °C).

#### **3.1.3.Eter**

Eterdeki başlıca safsızlıklar su, etanol,ve peroksit olabilir, bir miktar eter aynı hacimde % 2'lik KI ve birkaç damla seyreklik HCl ile çalkalamakla ele geçen karışım, nişasta çözeltisi ile mavi bir renk verirse eterde peroksit bulunduğu anlaşılır. Peroksitlerin eterden uzaklaştırılması için 60 gr Demir(II)Sülfat. 6 ml derişik sülfirik asit ve 110 ml su ile elde edilen çözeltinin 20 ml 'si 1 lt eter ile çalkalanır. Sonra eterli faz alınıp Susuz kalsiyum klorür ile 24 saat kurutulur. Kurutma esnasında eterdeki alkolde kalsiyum klorür tarafından uzaklaştırılmış olur. Daha sonra karışım süzülerek süzüntünün her bir litresi içine sodyum teli preslenir. Böylece ele geçen etere mutlak eter denir. Eter koyu renkli kapalı şişelerde saklanmalıdır. Aksi taktirde eterin yavaşça oksitlenmesi ile yeniden peroksitler oluşur.

#### **3.1.4.Karbon tetraklorür**

Derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile çalkalandıktan sonra, organik faz CaCl<sub>2</sub> ve MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurtulur. Son olarak da P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinden ise destile edilir.

#### **3.1.5.Metilen klorür**

Su ile iyice yıkandıktan sonra, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> veya CaCl<sub>2</sub> ile kurutulur. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> veya Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile reflüks edilir, ve son olarak da destillenir.

### 3.1.6. Dikolor metan

Derişik  $H_2SO_4$  ile iyice çalkalandıktan sonra, %5  $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$  veya  $NaOH$  ile yıkandı.  $CaCl_2$  ile yıkanır ve  $CaSO_4$ ,  $CaH_2$  ve  $P_2O_5$  üzerinden destile edilir.

### 3.1.7. Aseton

Sulu  $AgNO_3$  ile muamele edildikten sonra  $NaOH$  çözeltisi ile çalkalanır, süzülür ve  $CaSO_4$  ile kurutulur. Destillendikten sonra kullanılır.

### 3.1.8. Hekzan - Petrol Eteri

Derişik  $H_2SO_4$  ile birkaç kez yıkandıktan sonra,  $KMnO_4$  rengi kaybolana kadar %10 luk  $H_2SO_4$  ile tekrar yıkanır. Sulu  $Na_2CO_3$  ile çalkalanır ve  $CaCl_2$  veya  $Na_2SO_4$  ile kurutulur, destile edildikten sonra kullanılır.

## 3.2 Kromatografik Ayırmalar

### 3.2.1 Kolon kromatografisi

Silikajel 60(70-230 mesh ,ASTM,Merck)

Alüminyum oksit 90(70-230)mesh ASTM,Merck)

### 3.2.2 İnce tabaka kromatografisi

Silikajel 60 HF 2547366(Preparatif)(Merck)

## 3.3 Spektroskopik Yöntemler

$^1H$ -NMR	60 MHz Jeol
	200 MHz Varian
$^{13}C$ -NMR	50 MHz Varian
	100 MHz Bruker

### 3.4 DENEYLER

#### 3.4.1 1-Fenilsiklopentanol (106)' in sentezi

100 ml kuru THF 'deki 3.84g (0.16mol) Mg üzerine birkaç parça iyot kristali ilave edilerek reflüks sıcaklığına kadar ısıtıldı. Aynı sıcaklıkta 50 ml THF' deki 30g (0.19mol) brombenzen 2.5 saat içerisinde ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat reflüks edildikten sonra tuz-buz banyosunda soğutuldu. Üzerine 15g (0.178mol) siklopentanon (105) ilave edilip oda sıcaklığında 2.5 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı eter ile (3x150ml) ekstrakte edilip organik faz magnezyum klorür üzerinden kurutuldu. Çözücü evaporatörde uzaklaştırılıp 1-Fenilsiklopentanol (106) elde edildi (24.5g,renksiz sıvı %84 verim)

$^1\text{H-NMR}$  ( 200 MHz , $\text{CDCl}_3$  ,ppm ) :  $\delta = 1.84$  (m, 1H),  $\delta = 2.09$  (m,8H),  $\delta = 7.33$  (m, 5H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz , $\text{CDCl}_3$  ,ppm ) :  $\delta = 147.54$ , 128.68 (2C), 127.28, 125.57 (2C) 83.97, 42.31, 24.35 .

#### 3.4.2. 1-Siklopent-1-en –il benzen (109 )'in sentezi

13g (0.079mol) 1-Fenilsiklopentanol (106) 100ml benzende çözüldü. 40mg paratoluen-sülfonik asit (P-TsOH) eklenip 3 saat reflüks edildi. Reaksiyon karışımı su ile yıkandıktan sonra organik faz  $\text{MgSO}_4$  üzerinden kurutulularak çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. K borusu destilasyon cihazı ile vakum altında destile edilerek 1-Siklopent-1-en –il benzen (109 )' in sentezi yüksek verimle gerçekleştirildi. (10.5 g renksiz sıvı %91 verim)

$^1\text{H-NMR}$  ( 200 MHz , $\text{CDCl}_3$  ,ppm ) :  $\delta = 2.45$  ( m, 2H),  $\delta = 2.77$  (m, 2H )  $\delta = 2.20$ ,  $\delta = 6.25$  ( m, 1 H ),  $\delta = 7.40$  (m, 5H )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( 50 MHz , $\text{CDCl}_3$  ,ppm ) :  $\delta = 142.96$ ,  $\delta = 137.34$ ,  $128.79$  ( 2C ),  $127.36$ ,  $126.61$ ,  $126.08$  ( 2C ),  $33.91$ ,  $33.72$ ,  $23.91$ .

### 3.4.3 1-Siklopent-1-en –il benzen (109)'e dibrom karben katılması

50 ml heksanda 6.23g (0,0556mol) potasyum tersiyer bütoksit çözülüp tuz-buz banyosunda soğutuldu. Bu çözeltiliye 14.07g (0,0556mol)  $\text{CHBr}_3$  ve 4 g (0,0276mol) 1-Siklopent-1-en –il benzen (109)' in 50ml heksan içindeki çözeltisi damlatma hunisi ile 1 saat içerisinde ilave edildi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen ürün buz üzerine boşaltılarak heksanla ekstrakte edildi. Ham ürün  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  üzerinden kurutulup çözücü eva paratörde uzaklaştırıldı (5.6g % 67 verim).

$^1\text{H-NMR}$  ( 200 MHz , $\text{CDCl}_3$  ,ppm) :  $\delta = 7.25$  ( m ,5H ),  $\delta = 2.62$  ( t, 2H ),  $\delta = 2.43$  ( m, 2H),  $\delta = 2.25$  ( m, 2H ),  $\delta = 1.86$  ( m, 2H )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( 50 MHz , $\text{CDCl}_3$  ,ppm ) :  $\delta = 134.25$ ,  $131.52$  (2C),  $129.25$  (2C),  $119.12$ ,  $45.23$ ,  $51.92$ ,  $26.84$ ,  $40.04$ ,  $32.52$ ,  $28.32$ .

### 3.4.4 2-bromo 3-fenilsikloheks-2-en-1-ol (111)' in sentezi

3.3g (0.0108mol) karben katılma ürünü (110) alınıp aseton-su (9/1) karışımında çözüldü. Üzerine 1.84 (0.108mol)  $\text{AgNO}_3$  ilave edilerek oda koşullarında yarım saat karıştırıldı Oluşan çökelek süzildükten sonra organik faz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  üzerinden kurutulup çözücü evapratörde uzaklaştırıldı. Ham ürün silikajel de heksan ve kloroform ile süzülerek saflaştırıldı. 0.5g (%33) bifenil (112) ve 1.2g (%56) 2-bromo 3-fenilsikloheks-2-en-1-ol (111) elde edildi.

$^1\text{H-NMR}$  ( 200 MHz , $\text{CDCl}_3$  ,ppm) :  $\delta = 7.27$  ( m, 5H ),  $\delta = 4.44$ , ( dd ,1H ),  $\delta = 2.33$  ( m, 3H),  $\delta = 2.00$  ( m 2H )  $\delta = 1.77$  ( m, 2H )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( 50 MHz , $\text{CDCl}_3$  ,ppm ) : 144.28, 143.68, 130.22, 129.63, 129.45, 127.91, 77.46, 36.53, 33.76, 20.59

### 3.4.5 1-(2,3-dibromosikloheks -1-en-1-il)benzen (116)' in sentezi

12 ml  $\text{CCl}_4$  içerisinde çözünen 1.17 g (3.84 mmol) karben katılma ürünü yağ banyosunda ısıtıldı. Yağ banyosunun sıcaklığı kontrollü bir şekilde 150 °C' ye kadar yükseltildi. Ortamın sıcaklığı 145- 150 °C arasında sabit tutuldu. Aynı sıcaklıkta 5 saat reflüks işlemine tabi tutuldu. Karışım 50ml eter ile ekstrakte edildikten sonra  $\text{NaSO}_4$  üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 1-(2,3-dibromosikloheks -1-en-1-il) benzen (116) elde edildi. (0.9 g % 74 verim )

$^1\text{H-NMR}$  ( 200 MHz , $\text{CDCl}_3$  ,ppm ) :  $\delta$  =7.32 ( m, 5H ),  $\delta$  =5.04 ( dd ,1H ),  $\delta$  = 2.58 ( m, 2H),  $\delta$  =2.32 ( m 2H ), d =1.96 ( m, 2H )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( 50 MHz , $\text{CDCl}_3$  ,ppm ) : 144.07, 130.16, 129.66, 129.63, 122.44, 58.04, 36.05, 36.49, 20.19.

### 3.4.6 Bifenil (112) bileşiğinin sentezi

0.134 g ( $4.4 \cdot 10^{-4}$  mol) karben katılma ürünü 3 ml  $\text{CCl}_4$  içerisinde kondanse edilerek karışım yağ banyosunda ısıtıldı. 175-180 °C'de sabit tutularak 3 saat karıştırıldı. Elde edilen karışım 20ml  $\text{CCl}_4$  ile ekstrakte edildi. Su ile yıkandı ve organik faz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  üzerinden kurutuldu. Çözücü evaporatörde uçurulduktan sonra bifenil bileşiği saf olarak elde edildi ( 0.06 g , % 88 verim ).

$^1\text{H-NMR}$  ( 200 MHz , $\text{CDCl}_3$  ,ppm ) :  $\delta$  =7.54 ( m, 10H ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( 50 MHz , $\text{CDCl}_3$  ,ppm ) : 143.36, 130.89, 129.37, 129.28



### 3.4.7 1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il) benzen (116)' in Zn ile reaksiyonu

50 ml'lik balonda 0.3 g (0.9mmol) 1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il) benzen (116) ve 0.08 g ( 1.25 mmol ) Zn 15 ml kuru THF içerisinde, geri soğutucu altında 65 °C sıcaklığa kadar ısıtılarak içerisine katalitik miktarda kristal iyot ilave edildi. Karışım 16 saat 65 °C yağ banyosu sıcaklığında reflüks edildi. Karışımın sıcaklığı oda koşullarına geldikten sonra katı kısım adi süzgeç kağıdından süzüldü. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra, kalıntı heksan-diklormetan karışımında kristallendirilerek 92 mg (% 41 verim) kristal ( E.N : 188-190 °C) ve 90mg (%40 verimle) sıvı izomer elde edildi.

<sup>1</sup>H-NMR ( 200 MHz ,CDCl<sub>3</sub> ,ppm) (Kristal) :  $\delta$  =7.33 ( m, 10H ),  $\delta$  =3.43 ( m ,2H ),  $\delta$  = 2.42 ( m, 4H),  $\delta$  =2.05 ( m, 4H ),  $\delta$  =1.65 ( m ,4H )

<sup>13</sup>C-NMR ( 50 MHz ,CDCl<sub>3</sub> ,ppm ) (Kristal) : 146.09 (2C), 143.73(2C), 130.19 (2C), 129.85(2C), 129.05 (2C), 127.00(2C), 48.14 (2C), 36.92 (2C), 26.89(2C) , 24.11 (2C) , 20.19 (2C).

<sup>1</sup>H-NMR ( 200 MHz ,CDCl<sub>3</sub> ,ppm) ( Sıvı ) :  $\delta$  =7.35 ( m , 10H ),  $\delta$  =3.24 ( m, 2H ),  $\delta$  = 2.43 ( m, 4H),  $\delta$  =2.12 ( m, 4H ),  $\delta$  =1.77 ( m ,4H )

<sup>13</sup>C-NMR ( 50 MHz ,CDCl<sub>3</sub> ,ppm ) ( Sıvı ) : 146.32 (2C), 142.33 (2C), 130.14 (2C), 129.84 (2C), 128.89(2C), 127.22 (2C), 49.68 (2C), 36.67 (2C), 31.37 (2C), 24.33 (2C)

### 3.4.8 1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il)benzen (116)' in Zn ve H<sub>2</sub>O ile reaksiyonu

1g ( 3mmol) 1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il) benzen (116 ) 20 ml THF içerisinde çözülüp üzerine 0.2 g (3 mmol) Zn ve 0.06g (3mmol) H<sub>2</sub>O ilave edilip 65 °C' ye

kadar ısıtıldı. Katalitik miktarda kristal iyot eklenerek aynı sıcaklıkta 15 saat reflüks edildi. Reaksiyon karışımına 50 ml su ilave edilip  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2x50 ml) ile ekstrakte edildi. Organik faz  $\text{CaCl}_2$  üzerinden kurtulduktan sonra çözücüsü evaporatör de uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün 30gr silikajel kolonda 9:1 hegzan-diklormetan ile yürütüldü. Kolondan önce monobrom (120) bileşiği ayrıldı ( 0.15g %20). Daha sonra 2-Bromo-3-fenilsikloheks-2-en-1-ol (111)' un geldiği görüldü ( 0.4g %50). En son saf  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile yürütüldükten sonra (118 ve 119) kenetlenme ürünlerinin geldiği tespit edildi (0.11g ,% 15 ).

$^1\text{H-NMR}$  ( 200 MHz , $\text{CDCl}_3$  ,ppm ) :  $\delta$  =7.46 ( m ,5H ),  $\delta$  =2.67 ( m, 1H ),  $\delta$  = 2.41 ( m, 2H),  $\delta$  =1.82 ( m , 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( 50 MHz , $\text{CDCl}_3$  ,ppm ) :  $\delta$  =146.10, 143.76, 130.19, 129.99, 129.87, 127.37, 79.10, 48.89, 36.82, 24.26

### 3.4.9 1-(2,3-dibromosikloheks -1-en-1-il)benzen (116)' in Zn ve $\text{CH}_3\text{OH}$ ile reaksiyonu

0.5 g (1.6mmol) 1-(2,3-dibromosikloheks -1-en-1-il) benzen (116)' in 10 ml THF'deki çözeltisine 0.1 g (1.6mmol) Zn ve 2 g (0.06mol)  $\text{CH}_3\text{OH}$  ilave edildi. Reflüks sıcaklığına kadar ısıtılan karışıma katalitik miktarda iyot kristali eklendi. 16 saat geri soğutucu altında reflüks edildi. Reflüks bittikten sonra, balon soğutuldu ve karışım adi süzgeç kağıdından süzüldü. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı ve 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile ekstrakte edildi. Su ile yıkandı ve  $\text{CaCl}_2$  üzerinden kurutuldu. Ham ürün silikajel kolona yüklenerek, petrol eteri ile yürütüldü. 0.26 g (%60 verim) 3-bromo-4-fenilsikloheks-2-en-1-ilmetil eter (121) , 0.05gr (%14 verim) kenetlenme ve 0.06 gr (%16 verim) monobrom (120) bileşikleri elde edildi.

$^1\text{H-NMR}$  ( 200 MHz , $\text{CDCl}_3$  ,ppm ) :  $\delta$  =7.31 ( m ,5H ),  $\delta$  =3.97 ( t ,1H ),  $\delta$  =3.53 (m, 3H),  $\delta$  =2.39 ( m 2H )  $\delta$  =2.14 ( m ,2H ),  $\delta$  =1.86

$^{13}\text{C-NMR}$  ( 50 MHz , $\text{CDCl}_3$  ,ppm ) :  $\delta$  =144.56, , 130.43, 130.02, 129.93, 129,55, 122.39, 58.74, 38.54, 30.25, 20.09

#### 3.4.10 1-(2,3-dibromosikloheks -1-en-1-il) benzen (116 )' in Zn ve $\text{CH}_3\text{COOH}$ ile reaksiyonu

1g ( 3.15mmol) dibrom (116) 50 ml lik bir balonda 25 ml susuz THF' da çözüldü. Bu çözeltiye 0.2 g(3.15mmol) Zn tuzu ve bir parça  $\text{I}_2$  katılarak  $90^\circ\text{C}$  'lik yağ banyosunda 15 saat reflüks edildi. Çözelti oda sıcaklığına soğutularak filtre edildi süzüntü 60ml hekzan ile ekstrakte edildi.  $\text{CaCl}_2$  üzerinden kurutularak çözücü uçurulduktan sonra kalıntı silikajel kolonda hekzan ile yürütüldü. Farksiyonlar birleştirilerek çözücülerini çekildi % 20 verimle 0.15g monobrom (120) ve % 10 verimle 0.15 g kenetlenme ürünü (118 ve 119) elde edildi.

#### 3.4.11 1-(2,3-dibromosikloheks -1-en-1-il)benzen (116)' in $\text{LiAlH}_4$ ile indirgenmesi

0.16g (4.2mmol)  $\text{LiAlH}_4$  50 ml lik bir balonda 20 ml mutlak eterde süspanse edildi. Balon tuz-buz banyosuna alınarak üzerine 1.33g (4.2mmol) dibrom (116) ilave edildi. Karışım 24 saat reflüks edildi. Çözelti oda sıcaklığına soğutularak reaksiyona damla damla su ilave edildi. Çökelek filtre edilip eter çözeltisi ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik faz  $\text{CaCl}_2$  üzerinden kurutuldu. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün silikajel kolonda hekzan ile yürütüldü ilk olarak 0.17g bifenil (112) %26 verimle elde edildi. 2.olarak hekzan-diklormetan ile yürütüldü 0.4 g ( % 30) monobrom bileşiği elde edildiği görüldü. Kolonun polaritesi artırılarak 3.olarak aseton ile yürütüldü 0.2 g(% 20 verim ) 1,2-difenilsikloheksen (122)' in oluştuğu görüldü.

<sup>1</sup>H-NMR ( 200 MHz ,CDCl<sub>3</sub> ,ppm) 1,2-Difenilsikloheksen :  $\delta$  =7.54 ( m ,10H ),  
 $\delta$  = 3.49 ( m ,4H ),  $\delta$  =2.1 ( m , 4H).

<sup>13</sup>C-NMR ( 50 MHz ,CDCl<sub>3</sub> ,ppm ) 1,2-Difenilsikloheksen:  $\delta$  =143.30, 131.49,  
 130.87, 129.36, 79.26, 34.593, 33.085, 31.85

#### 3.4.12 1-( 2-bromsiklo heks-2-en-1-il) benzen(120)'in Potasyum tersiyer bütoksit ile reaksiyonu

0.3 g (1.275mmol) 1-( 2-bromsikloheks-2-en-1-yl) benzen (120), 25 ml lik bir balonda 15 ml kuru THF de çözümlü üzerine 0.2g ( 1.8mmol) t-BuOK konuldu. Karışım oda sıcaklığında 16 saat geri soğutucu altında reflüks edildi karışıma bir miktar su verildikten sonra , petrol eteri ile ekstrakte edildi. Organik faz CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutuldu. Çözücü uçurulduktan sonra % 54 verimle 0.14 g bifenil (112) bileşiğinin elde edildiği görüldü. Ayrıca az miktarda yan ürün oluştuğu tesbit edildi.

#### 3.4.13 1-( 2-bromsikloheks-2-en-1-il) benzen ( 120)' in furanlı ortamda potasyum tersiyer bütoksit ile reaksiyonu

0.2 g (1.7mmol) 1-( 2-bromsikloheks-2-en-1-yl) benzen (120)'in 20 ml THF içerisinde ki çözeltisine 0.2 g (1.75mmol) t-BuOK ve 0.12g ( 1.75mmol) furan ilave edildi. Karışım 16 saat geri soğutucu altında reflüks edildi. Isıtma işleminden sonra THF evaporatörde uzaklaştırıldı ve geriye kalan karışıma 50 ml su ilave edilerek CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x50ml) ile ekstrakte edildi. Organik faz CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutuldu. Çözücü uçurulduktan sonra % 37 verimle 0.95 g bifenil (112) bileşiğinin oluştuğu görüldü

## SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, 1-fenilsikloheksa-1,2-dien' in sentezi üzerine çalışıldı. Çıkış bileşiği olan 1-(2-bromo-sikloheks-2-en-1-il) benzen (**120**) bileşiği literatür yöntemleri modifiye edilerek sentezlenmeye çalışıldı.

Siklopentanon  $\text{PhMgBr}$  ile 1-fenilsiklopentanol (**106**)'e dönüştürüldü. Alkolden dehidrotasyonla 1-siklopent-1-en-il benzen (**109**)' elde edildi. Elde edilen alken **109**' a dibrom karben katıldı. Bu reaksiyonda reaktantlar ( $\text{CHBr}_3$ ) 1:1 oranında kullanıldığında, alkenin bir kısmı muhtevlen fenil grubunun sterik etkisinden dolayı reaksiyona girmedi. Ancak 1:2 oranında  $\text{CHBr}_3$  kullanıldığında ise alkenin tamamının reaksiyona girdiği gözlemlendi.

Karben katılma ürünü ısı yardımıyla düzenlendi.  $180\text{ }^\circ\text{C}$ ' de çıkış bileşiğinin tamamının bifenil (**112**)' e dönüştüğü gözlemlendi.  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ' deki düzenlenmede ise tek ürün olarak 1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-1-il) benzen (**116**)' in oluştuğu tesbit edildi. Bu düzenlenmede iki ürün beklenirken, fenil grubunun kararlılık kazandırma sıندان dolayı tek ürün olarak **116**' nın oluştuğu tahmin edilmektedir.

1-(2-bromo-sikloheks-2-en-1-il)benzen (**120**)'i elde etmek için 1-(2,3-dibromosikloheks-1-en-il) benzen bileşiği (**116**)  $\text{Zn-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn-CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{Zn-CH}_3\text{COOH}$  ve  $\text{LiAlH}_4$  ile indirgenildi. Bu reaksiyonda en yüksek verim  $\text{LiAlH}_4$  ile indirgenmede gerçekleşti. Ayrıca,  $\text{LiAlH}_4$ ' le indirgenme sırasında 1,2-difenilsikloheksen (**122**) bileşiğinin oluştuğu NMR verilerine dayanarak tahmin edilmektedir. Bu bileşiğin yapısının tam olarak tayin edilmesi için elementel analizi yapılacaktır.

Allen **117**' yi sentezlemek amacıyla 1-(2-bromo-sikloheks-2-en-1-il)benzen **120**  $\text{t-BuOK}$  ile Furan ve DBI' lı ortamda reaksiyona tabi tutuldu ve bu reaksiyonda bifenil bileşiğinin olduğu spektroskopik analizleri neticesinde tespit edildi. Bifenil 'in allen **117** üzerinden oluştuğu literatür bilgilerine dayanarak tahmin edilmektedir.

Çalışmanın diğer bir bölümünde ise dibrom bileşiği 116' dan Zn ile ilgili allen 117'nin sentezlenmesi amaçlandı. Ancak yapılan çalışma sonucu allen yerine Wurtz-tipi kenetlenme ürünlerinin (118 ve 119) oluştuğu spektroskopik analizler neticesinde belirlendi.

Ayrıca karben katılma ürününü 6,6-dibromo-1-fenilbisiklo[3.1.0]hekzan (111)' in silikajel kolonda saflaştırılması sırasında SiO<sub>2</sub> ile düzenlenerek 2-bromo-3-fenil sikloheks-2-en-1-ol 111 ve bifenil 112 bileşiklerine dönüştüğü gözlemlendi. Yine benzer dönüşüm, 1-(2,3-dibromosiklo heks-1-en-il) benzen (116)' in saflaştırılması sırasında gözlemlendi. Aseton-su karışımında AgNO<sub>3</sub> ile muamelesinden elde edilen ham ürünün silikajel kolunda saflaştırılması esnasında 2-bromo-3-fenil sikloheks-2-en-1-ol 111, bifenil 112 ve 3-Nitro-2-bromo-1-fenil sikloheksen (113) elde edildi. Bütün bu dönüşümlerin iteratür bilgilerine dayanarak karbokasyon üzerinden yürüdüğü söylenebilir.

Yine 1-(2,3-dibromosiklo heks-1-en-il) benzen (116)' in Zn ile H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, ve CH<sub>3</sub>COOH' li ortamda indirgenme reaksiyonlarında, indirgenme ürünü 1-(2-bromo-sikloheks-2-en-1-il)benzen (120)' in yanı sıra sırasıyla, sulu ortamda 111 metanollü ortamda 121 ve kenetlenme ürünleri (118 ve 119), asetik asitli ortamda ise 120 ve kenetlenme ürünleri (118 ve 119) oluştuğu tespit edildi. Yukarıdaki reaksiyonda 3-bromo-4-fenilsikloheks-2-en-1-iletileter (121)'in oluşumu karben katılma ürünü 110'un AgNO<sub>3</sub> ve CH<sub>3</sub>OH'lü ortamda düzenlenmesiyle de desteklendi.

**KAYNAKALAR**

- ANGUST,R.O., SCHMIDT,M.W.,JOHNSON,R.P.,1977.Tetrahedron,33,961.**
- ALBERT,L.M.ISLAM,MD,N.J.1990. J.AM.CHEM.SOC.,112,6416**
- BALCI,M.,JONES, W.M., 1982. J.Am. Chem . Soc ., 103 , 2874**
- BALCI, M., HARMANDAR, M., 1984. Tetrahedron lett., 25 , 237.**
- BALCI,M.,JONES,W.M.,1980. J.Am. Chem.Soc.,102,7607.**
- BALL, W.J.,LANDOR , S.R.,1962. J. Chem. Soc. ,92, 5469**
- BALL,W.J.,LONDOR,S.R.,1961.Proc.Chem.Soc.London,143.**
- BLOMQUIST,A.T.,BURGER,R.E.,Jr.,LIU,L.H.,BOHRER,J.C.,SUCSY,A.C.,KL  
EIS,J.,1951.J.A m.Chem.Soc.,73,5 510.**
- BLOMQUIST,A.T.,CHARLES.,BOTTOMLEY,G.,1964. Contributed from the  
BOTTINI,A.T.,HILTON,L.L.,PLOTT,J.,1975.Tetrahedron,31,1997.**
- CEYLAN , M.,1995."Doktora tezi" Erzurum.**
- CEYLAN ,M.SEÇEN ,H. YAŞAR ,S. 1997.3 a) J.Chem. Research (S) 70-71  
b)J.ChemResearch.(M),0501-0508**
- CHERISTL,M.,SCHERECK,M.,1987.Angew,Chem.,Int.Ed.Engl.,26,449.**
- CHERISTL,M.,SCHERECK,M.,1987.Chem.Ber.,120,915.**
- CLIFFOED,M.,UTERMÖEHLEN,M.S.,ROLABD,E.LEHRY.,1987.  
J.Org.Chem.,52,5574.**
- CROMWELL,N.H.,AYER,R.P,FOSTER,P.W.,1960. J.Am.Chem.Soc.,82,130**
- CRIPS H.N.AND KIEFER E.F.,1962. Org. Syn.,42, 12**
- CORBİN T.F., R.C. HOHN, AND H.SHECHTER .,1964. Org. Syn., 44,30**
- DAVİD, R.T., 1967. ,Chem . Rev . , 67, 317 .**
- DOMNIN,N.A.,1945.J.Gen.Chem.USSR(Engl.Transl.),15,461.**
- ELIX J.A., M.V.SORGENTY, AND F. SOUNDHCIMER.,1966.Chem.Comm., 508**
- ELITOT ,C.G., , AND ,A. BALL , C.F.H.ALLEN, 1939.Can. J. Rescarsh ,17 B, 75**
- FAVORSKI, A.E.,1936.,Bull.Soc.Chim.Fr.,5,1727.**
- FAVORSKI, A.E.,1936.,J.Gen.Chem.USSR(Engl.Transl.),6, 720.**
- GASTEIGER, J.,DAMMER ,O.,1978.,Tetrahedron,34,2939.**
- GRANOWİTZ S.AND T. RAZNIKIEWICZ . ,1964. Org.Syn., 44, 9**

- GREENBERG, A., LIEBMAN, J. F., 1978, "Strained Organic Molecules". Academic Press, New York.**
- JOHNSON, C. R., TAIT, B. D., 1987. J. Am. Chem. Soc., 52, 281.**
- JOHNSON, R. P., 1989. Chem. Rev., 89, 1111.**
- KROPP, P. J., MCNEELY, S. A., DAVIS, R. D., 1983. J. Am. Chem. Soc., 105, 6907.**
- L. F. FIESER, 1963. Org. Syn., Coll. Vol., 4, 195**
- LUCHE, J. L., DAMINO, J. C., CRABBE, P., COHEN-ADDAD, C., LAJZEROWICZ, J., 1977. Tetrahedron, 33, 961.**
- MARQUIS, E. T., GARDNER, P. O., 1966. Tetrahedron Lett., 2793.**
- MOORE, W. R., MOGOLESKO, P. D., TRAFICANTE, D. D., 1972. J. Am. Chem. Soc., 94, 4753.**
- MONTIJN P. P., L. BRANDSMA, AND J. F. ARENS, 1967. Rec. Trav., 86, 126**
- MOORE, W. R., MOSER, W. R., 1970. J. Am. Chem. Soc., 92, 5469.**
- O. GRUMMÍT, E. P. BUDEWITZ, AND C. C. CHUDD. 1963. Org. Syn., Coll. Vol., 4, 748**
- PRICE, J. D., JOHNSON, R. P., 1986. Tetrahedron Lett., 27, 4679.**
- ROBERT, B. G., 1989. J. Chem. Educ., 66, 30.**
- RUNGE, A., SANDER, W., 1986. Tetrahedron Lett., 27, 5835.**
- SANER J. C., 1963. Org. Syn., Coll. Vol., 4, 268**
- SCHUSTER, H. F., COPPOLA, G. M., 1984. "Alkenes in Organic Synthesis", Wiley, New York.**
- SCHMIDT, M. W., ANGUS, R. O., JR., JOHNSON, R. R., 1982. J. Am. Chem. Soc., 104, 6838.**
- SHAKESPEARE, W. C., 1990. J. Am. Chem. Soc., 112, 6416.**
- SKATTEBOL, L., SOLOMON, S., 1969. Org. Synth., 49, 35.**
- SKATTEBOL, L., 1961. Tetrahedron Lett., 167**
- SPENCER T. A., R. W. BRITTON, AND D. S. WATTT, 1967. Am. Soc., 89, 5527**
- TAŞKESEN LIGİL, Y., KASHYAP, KAM. P., WATSON, W. H., BALCI, L., 1993. J. Org. Chem., 58, 326**
- TAŞKESEN LIGİL, Y., 1992. "Doktora tezi" Erzurum.**
- TAYLOR, K. G., HOBBS, W. E., CLARK, M. S., CHANCY, J., 1972. J. Org. Chem., 37, 2436.**



- TOLBERTY,L.M., ISLAM, MD. N., JOHNSON ,R.P., LOISELLI, P.M.,  
TRAETTEBERG,M.,BAKKEN,P.,ALMENNINGEN,A.,1981.J.Mol.Struct.,70,287.**
- VISSER,J.P.,RAMAKERS,J.E.,1972.,J.Chem.Soc.Chem.Comm.,178.**
- WENTRUP,C.,GROSS,G.,MAQUESTIAU,A.,FLAMMANG,R.,1983.Angew.Che  
m.,Int.Ed.Engl.,27,542.**
- WITTING,G.,FRITZE,P.,1966.,Angev.Chem.,Int.Ed.Engl.,5,846.**
- WITTING,G.,DORSCH,H,L.,MESKE-SCHULLER,J.,1968.Justus Liebigs Ann.  
Chem.,711,55.**
- WITTING,G.,FRITZE,P.,1968. Justus, Liebigs Ann. Chem.,711,82.**
- WITTING.G.,HEYN,J.,1972.,Justus Liebigs Ann. Chem.,756,1.**
- YILDIZ,Y.,SEÇEN,H.,KRAWIEC,W.H.,BALCI,M.,1993. J.Org.Chem.,58,5355**



## ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Erzurum'un Oltu ilçesinin Damarlıtaş köyünde doğdu. İlk ve orta tahsilini Bursa'da bitirdi. 1993 yılında Bursa Atatürk Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi Kimya bölümünden mezun oldu ve aynı yıl Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. 1997 yılında bölüm üçüncüsü olarak mezun oldu. Aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisansa başladı. Milli Eğitim Bakanlığına bağlı olarak 1 yıl kimya öğretmeni olarak görev yaptı. 1998 yılı aralık ayında Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde uzman olarak göreve başladı halen aynı kurumda görev yapmaktadır.

