

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

11-OKSATRİSİKLO[6.2.1.0^{2,7}]UNDEKA-2,4,6,9-TETRAEN
TÜREVLERİNİN SENTEZİ KİMYASAL VE FOTOKİMYASAL
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

105325

Aliye (ALAYLI) ALTUNDAŞ

Yönetici: Prof.Dr.Nihat AKBULUT

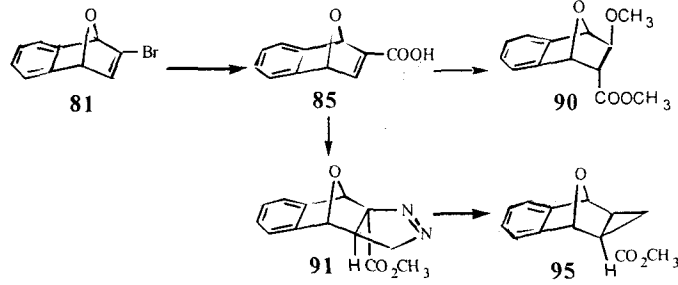
105325

Doktora Tezi

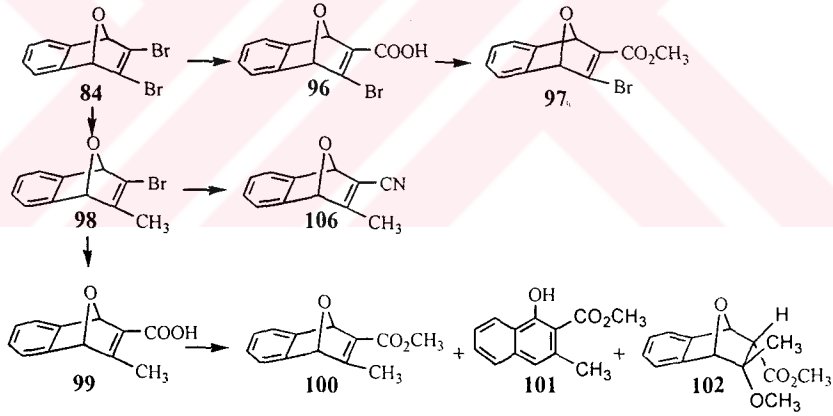
T.C.YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ÖZET

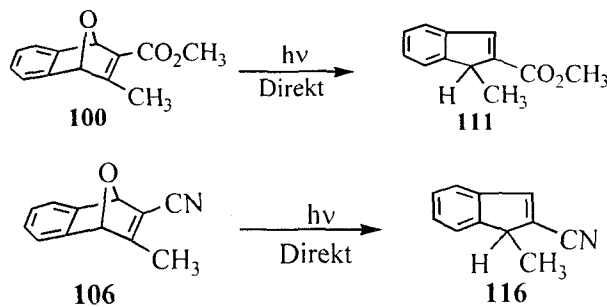
9-Mono süstitüe oksabenzonornbornadien türevlerini hazırlamak için uygun bir bileşik olan 9-bromo-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (**81**) çeşitli kimyasal transformasyonlarla; **85**, **90**, **91**, **95** bileşiklerine çevrildi.



9,10-Disüstitüe oksabenzonornbornadien türevlerini sentezlemek için, anahtar bileşik olan 9,10-dibromo-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (**84**) çeşitli transformasyonlarla **96**, **97**, **98**, **99**, **100**, **101**, **102**, **106** bileşiklerine dönüştürüldü.

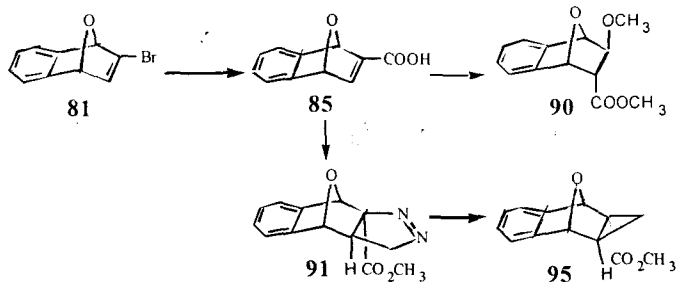


Metil 10-metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilat (**100**) ve metil 10-metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karbonitril (**106**) nın direkt fotolizi metil 1-metil-1H-inden-2-karboksilat (**111**) ve metil 1-metil-1H-inden-2-karbonitril (**116**)'yı verdi.

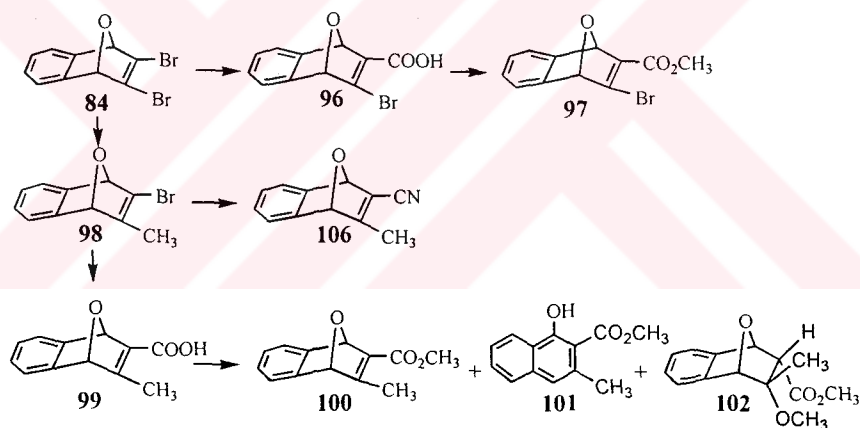


SUMMARY

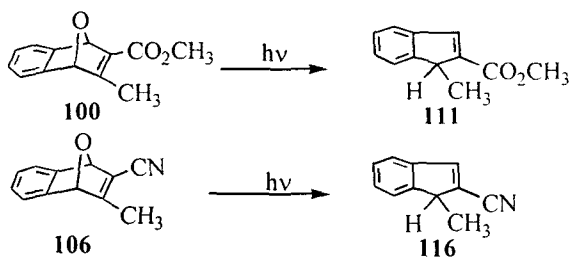
9-Mono substituted oxabenzonorbornadiene derivatives **85**, **90**, **91**, **95** were prepared starting from 9-bromo-11-oxatricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-2,4,6,9-tetraene (**81**).



Reaction of **84** with suitable reagents afforded 9,10-disubstituted oxabenzonorbornadiene derivatives **96**, **97**, **98**, **99**, **100**, **101**, **102**, **106**.



The direct photolysis of methyl 10-methyl-11-oxatricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-2,4,6,9-tetraene-9-carboxylate (**100**) formed methyl 1-methyl-1H-indene-2-carboxylate (**111**) and meanwhile methyl 10-methyl-11-oxatricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-2,4,6,9-tetraene-9-carbonitrile (**106**) afforded methyl 1-methyl-1H-indene-2-carbonitrile (**116**) in the same manner.



TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde Prof. Dr. Nihat AKBULUT'un yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarım boyunca karşılaştığım zorlukların aşılmasında her türlü yardımı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Nihat AKBULUT'a, her türlü konuda yanına rahatlıkla gidip bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim değerli hocam Doç. Dr. Yunus KARA'ya, yapı çözümlerindeki yardımlarından dolayı değerli hocam Prof. Dr. Hasan SEÇEN'e,

Daima görüş ve tavsiyelerinden faydalandığım, literatür ve yayınların temininde bana yardımcı olan kayınbiraderlerim Yrd. Doç. Dr. Ramazan ALTUNDAŞ ve Arş. Gör. Y.Bilgin ALTUNDAŞ'a

Tezimin düzeltilmesinde yardımda bulunan yüksek lisans öğrencisi Ebubekir TEPE'ye, Laboratuvarımda huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan Organik Kimya Grubu'na ve bölümümüzün bütün elemanlarına,

Gerek laboratuvar çalışmalarım ve gerekse tez yazımda bana destek olan kardeşim Azize ALAYLI'ya, sevgili eşim Olgun ALTUNDAŞ'a ve 98'den beri tüm işlerime varlığı ile ortak olan biricik oğlum M. Baybars ALTUNDAŞ'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Aliye (ALAYLI) ALTUNDAŞ

ŞUBAT 2001

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	I
SUMMARY.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
1. GİRİŞ.....	1
2. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	23
2.1. Benzendiazonyum-2-karboksilathidroklörür (78) sentezi ³⁶	23
2.2. 1,4-Epoksi-1,4-dihidronaftalin (1) in sentezi.....	23
2.3. 1,4-Epoksi-1,4-dihidronaftalinin (1) C ₂ Br ₂ Cl ₄ eşliğinde brominasyonu	25
2.4. 9-Bromo-11-oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (81) sentezi.....	28
2.5. 9,10-Dibromo-11-oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (84) sentezi ³	30
2.6. 11-Oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9 karboksilik asit (85) sentezi	32
2.7. 11-Oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9 karboksilik asit (85) in para-toluensülfonik asit (p-tosOH) ile esterleştirilmesi.....	34
2.8. 11-Oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (85) in diazometan ile esterleştirilmesi	38
2.9. Metil 14-oksa-10,11-diazatetrasiklo [6.5.1.0 ^{2,7} .0 ^{9,13}]pentadeka-2,4,6,10-tetraen-9-karboksilat (91) in benzen içerisindeki fotolizi.....	41
2.10. 10-Bromo-11-oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (96) in sentezi.....	43
2.11. Metil 10-bromo-11-oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilat (97) in sentezi.....	45
2.12. 9-Bromo-10-metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (98) sentezi	47
2.13. 10-Metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (99) in sentezi	49
2.14. 10-Metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (99)' un p-tosOH ile esterleştirilmesi.....	51
2.15. Metil 1-hidroksi-3-metil-2-naftoat (101) in asetillenmesi	57

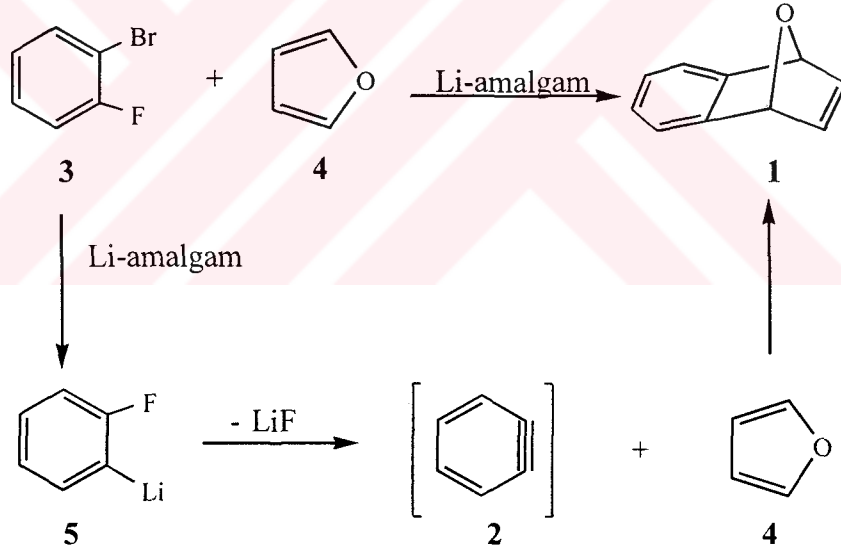
2.16.	10-Metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karbonitril (106) in sentezi	60
2.17.	Metil 10-metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilat (100) in direkt fotolizi.....	62
2.18.	10-Metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karbonitril (106) in direkt fotolizi	67
3.	DENEYSEL KISIM.....	70
3.1.	Saflaştırma.....	70
3.2.	Kromatografik Ayırmalar	70
3.3.	Spektrumlar	70
3.4.	Deneyler.....	70
3.4.1.	Benzendiazonyum-2-karboksilathidroklorür (78) sentezi ³⁶	70
3.4.2.	1,4-Epoksi-1,4-dihidronaftalen (1) sentezi ³⁷	71
3.4.3.	1,4-Epoksi-1,4-dihidronaftalenin (1) C ₂ Br ₂ Cl ₄ eşliğinde fotokimyasal brominasyonu.....	71
3.4.4.	9-Bromo-11-oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (81) sentezi.....	73
3.4.5.	9,10-Dibromo-11-oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (84) sentezi ³	75
3.4.6.	11-Oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (85) sentezi	76
3.4.7.	11-Oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (85) in p-tosOH ile esterleştirilmesi.....	77
3.4.8.	11-Oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (85) in diazometan ile esterleştirilmesi.....	80
3.4.9.	Metil 14-oksa-10,11-diazatetrasiklo[6.5.1.0 ^{2,7} .0 ^{9,13}]pentadeka-2,4,6,10-tetraen-9-karboksilat (91) in benzen içerisinde direkt fotolizi.....	81
3.4.10.	10-Bromo-11-oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (96) sentezi.....	83
3.4.11.	Metil 10-bromo-11-oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilat (97) sentezi	84
3.4.12.	9-Bromo-10-metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (98) sentezi	85
3.4.13.	10-Metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (99) sentezi	86
3.4.14.	10-Metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (99)' un p-tosOH ile esterleştirilmesi.....	88
3.4.15.	Metil 1-hidroksi-3-metil-2-naftoat (101) in asetillenmesi.....	92

3.4.16.	10-Metil-11-oksatrişiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karbonitril (106) in sentezi	94
3.4.17.	Metil 10-metil-11-oksatrişiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksi lat (100) in direkt fotolizi	95
3.4.18.	10-Metil-11-oksatrişiklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karbonitril (106) in direkt fotolizi.....	97
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ	98
5.	KAYNAKLAR	104



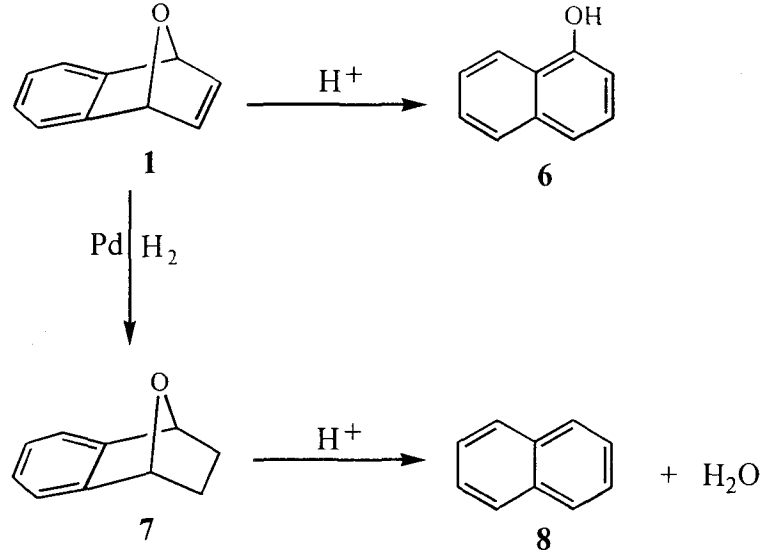
1. GİRİŞ

1,4-Epoksi-1,4-dihidronaftalin (1) ile ilgili çalışmalar ilk kez 1956 yılında Wittig ve Pohmerin bu bileşiği sentezlemesiyle başlamıştır¹. Wittig ve Pohmer dehidrobenzen (2) üzerine yaptıkları çalışmalarda dehidrobenzenden hidrojenkarbür oluştuğunu bunun da oldukça büyük yaşam süresine sahip olabileceğinden uygun bir dien ile reaksiyona sokmak gerekliliği üzerinde durmuşlardır. Dien olarak kör denemelerde lityum amalgam ile reaksiyona girmeyen eterli çözücülerde organo-metalik bileşikler oluşturan furanı (4) özellikle seçmişlerdir. Dehidrobenzeni (2) yakalama amacı için furanla (4) yaptıkları denemede %76 verimle erime noktası 55-56 °C arasında olan kötü kokulu yeni bir ürün sentezlemişlerdir. Bu yeni bileşiğin yapısının tayini için analizler yapılarak kapalı formülünün $C_{10}H_8O$ olduğunu tespit etmişlerdir (Şema 1.1).



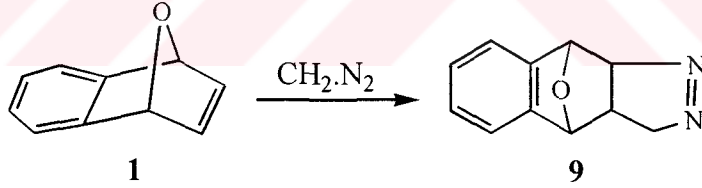
Şema 1.1

1,4-Epoksi-1,4-dihidronaftalin (1) in metanol içerisindeki hidroklorik asit ile muamelesi 1-naftolü (6) ve palladyum katalizörlüğünde, çift bağın indirgenmesi ve daha sonra asit katalize su çıkışı ile de % 90 verimle naftalin (8) elde ederek, sentezledikleri yeni bileşiğin yapısını kimyasal yöntemlerle doğrulamışlardır¹ (Şema 1.2).



Şema 1.2

Endooksit (1) kuvvetli halka gerilimine sahiptir ve şema 1.3' te görüldüğü gibi çift bağı; diazometan ile pirazolini (9) oluşturmak üzere reaksiyon verdiği¹ Wittig tarafından ileri sürülmüştür.

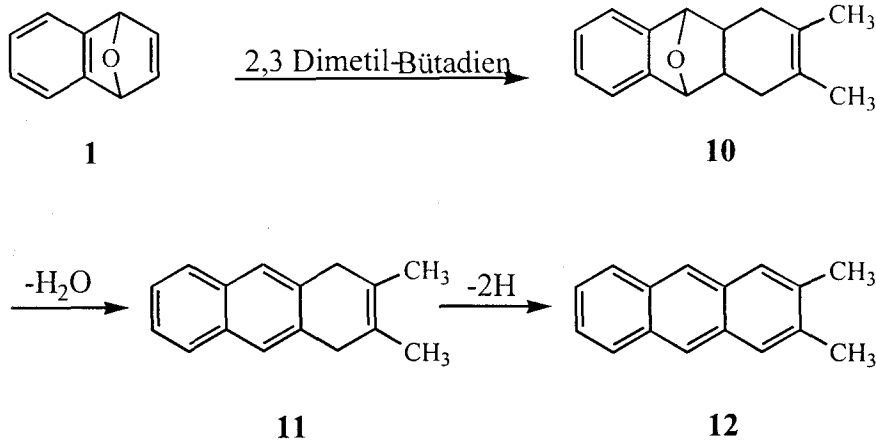


Şema 1.3

IUPAC adı 11-oksatisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen olan 1,4-epoksi-1,4-dihidronaftalene; köprü başında oksijen hetero atomu ihtiva eden benzonorbornadien (35) analogu olduğu için yaygın olarak oksabenzonorbornadien de denilmektedir^{2,3}.

Enno Wolthuis⁴, Wittig tarafından keşfedilen kısa yaşam süresine sahip benzinin, dienofil olarak furan ve diğer dienofillerle reaksiyonlarından birleşik halka sistemlerinin sentezlenebileceğini düşünmüştür. Benzinin furan ile reaksiyonundan oluşan 1,4-

epoksi-1,4-dihidronaftalini dienofil olarak metil süstitüe bütadienler ile reaksiyona sokarak bazı metil süstitüe antrasenlerin (**12**) sentezini gerçekleştirmiştir (Şema 1.4).

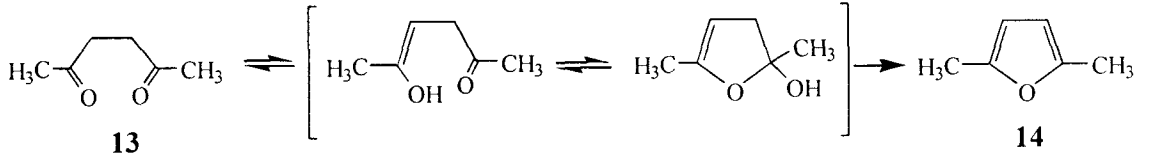


Şema 1.4

Süstitüe endooksit (**1**) in sentezi için iki yöntem düşünülebilir. Bunlardan birisi; literatürlerde belirtildiği⁶ gibi benzin tuzunun, hazırlanan furan türevleri ile [2+4] Diels-Alder katılma yöntemidir.

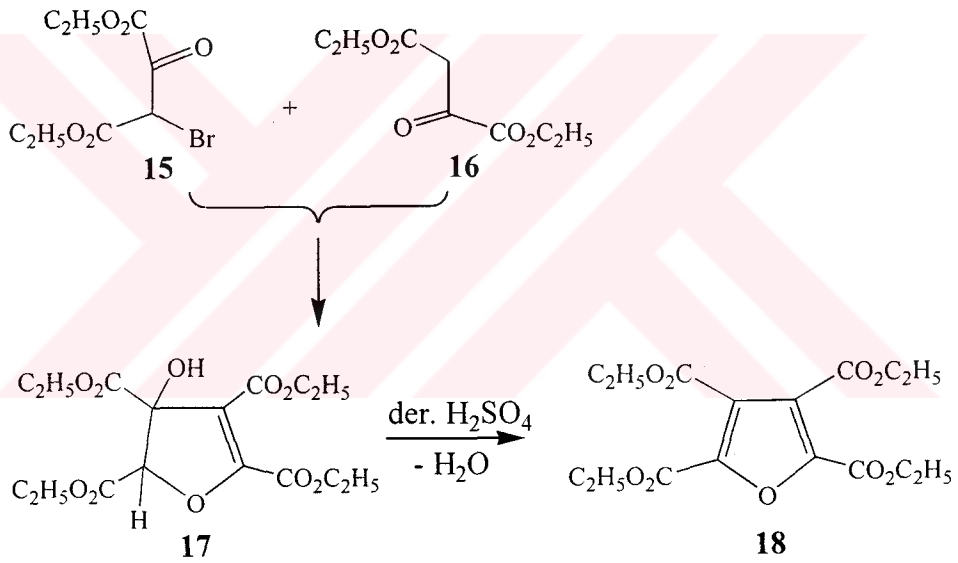
Furan $(4n+2)\pi$ sistemine uyduğu için aromatik bir bileşik olmakla birlikte, furanda kuvvetli elektronegatif halka oksijeni aromatik rezonansı azaltarak 1,3-dien karakterini arttırdığından dolayı Diels-Alder siklo katılma reaksiyonunu diğer aromatik bileşiklere göre daha kolay vermektedir⁵.

Furan türevlerinin sentezi için çeşitli yöntemler vardır. Furanın açıl türevleri, Friedel-Crafts açillendirilmesi koşulları altında ılımlı katalizörler kullanılarak elde edilebilir. Açillendirme hemen tamamıyla C-2 de vukubulur. Friedel-Crafts açillendirilmesi ile olumlu sonuçlar alınmasına karşın, alkil türevlerinin eldesinde Friedel-Crafts alkillendirilmesi furanlar için iyi sonuç vermez. Kataliz etkisiyle kısmen polimerizasyona ve kısmende polialkil türevlerinin oluşumuna yol açar⁵. 2,5-Dimetil furan (**14**); 2,5 hekzandionun (**13**) Poal-Knorr sentez yöntemi ile asit yada ZnCl_2 katalize siklizasyonundan elde edilmiştir⁵ (Şema 1.5).



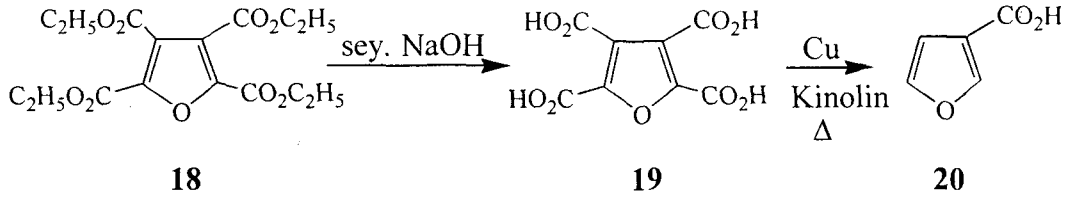
Şema 1.5

Furan türevi elde etme yöntemlerinden bir diğeri de Feist-Benary sentezidir. Bu reaksiyonda, piridin içinde, bir α -halojen keton yada α -halojen aldehitin bir β -keto ester ile halka kapanması sonucu furan türevi oluşur⁵ (Şema 1.6).



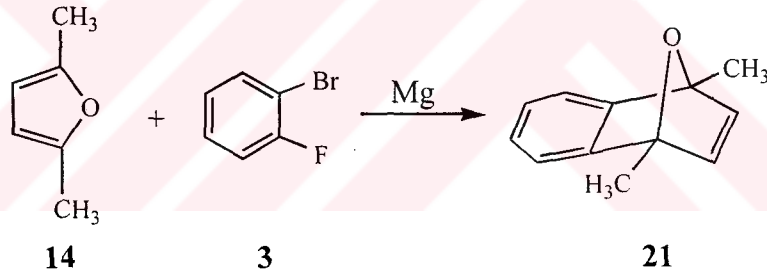
Şema 1.6

Eğer 3-furoik asit (**20**) elde etmek isteniyorsa, literatürde şimdiye kadar bilinen en iyi yöntem 2,3,4,5-tetrakarbometoksi furanın (**18**) hidrolizinden oluşan furan-2,3,4,5-terakarboksilik asitin (**19**) dekarboksilasyonudur⁵ (Şema 1.7).



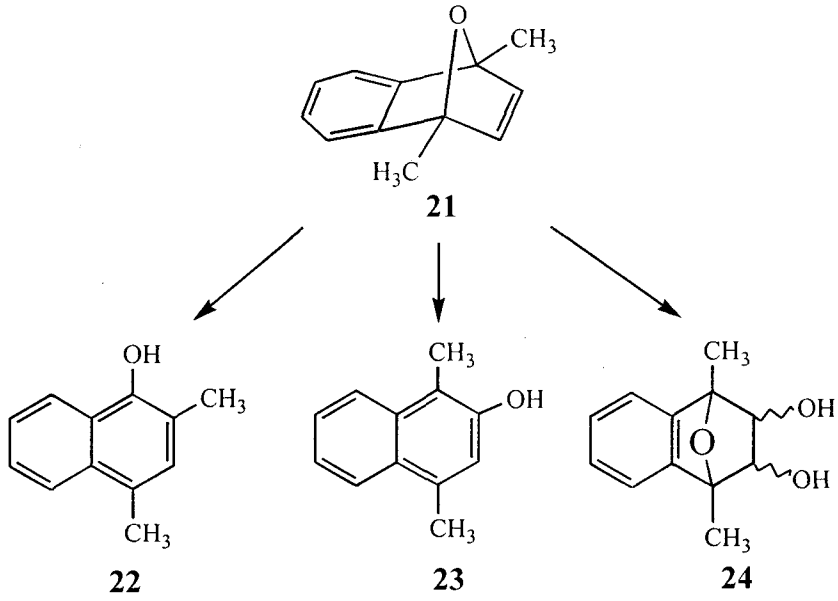
Şema 1.7

Newman ve gurubu⁶ benzinin furan ile reaksiyonundan sentezlenen ve yüksek verimle, basit deneysel prosedürlerle çeşitli naftalen türevlerine dönüştürülebilen sentetik öneme sahip 1,4-epoksi-1,4-dihidronaftalen türevi bileşiklerin sentezi üzerinde çalışmışlardır. 1,4-Dimetil endooksit **21'** in sentezini, ZnCl_2 katalizörlüğünde 2,5-hekzandionun (**13**) siklizasyonundan oluşan 2,5-dimetil furana (**14**) *in situ* olarak hazırlanan benzinin katılmasıyla gerçekleştirmişlerdir (Şema 1.8).



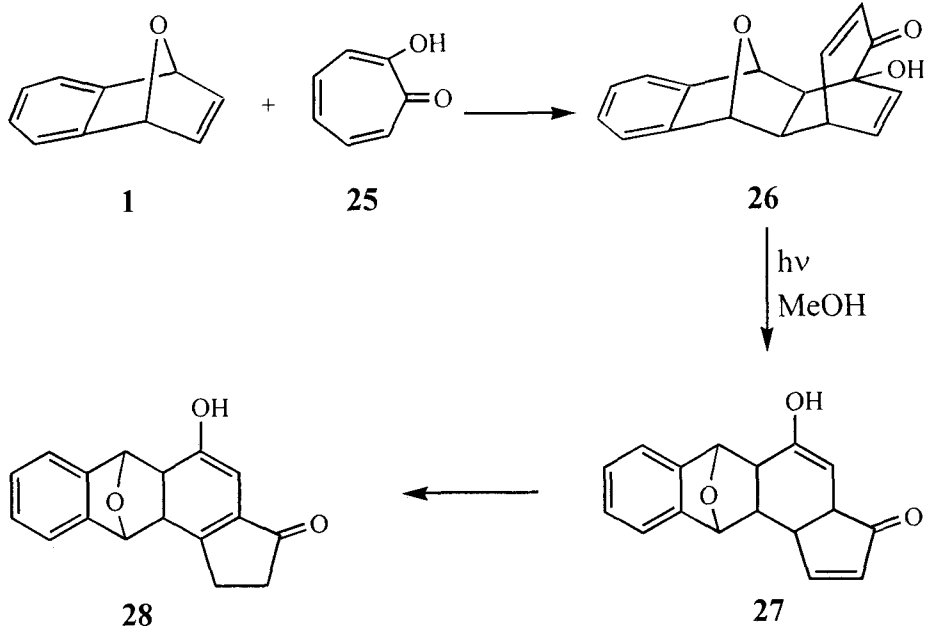
Şema 1.8

Şema 1.9'da görüldüğü gibi daha sonra **21'** in reaksiyon şartlarına bağlı olarak asit katalize düzenlenmesi 2,4-dimetil 1-naftolü (**22**) ve 1,4-dimetil 2-naftolü (**23**) vermiştir. Ayrıca endooksit **21'** in oksidasyonundan glikoller (**24**) sentezlenmiştir.



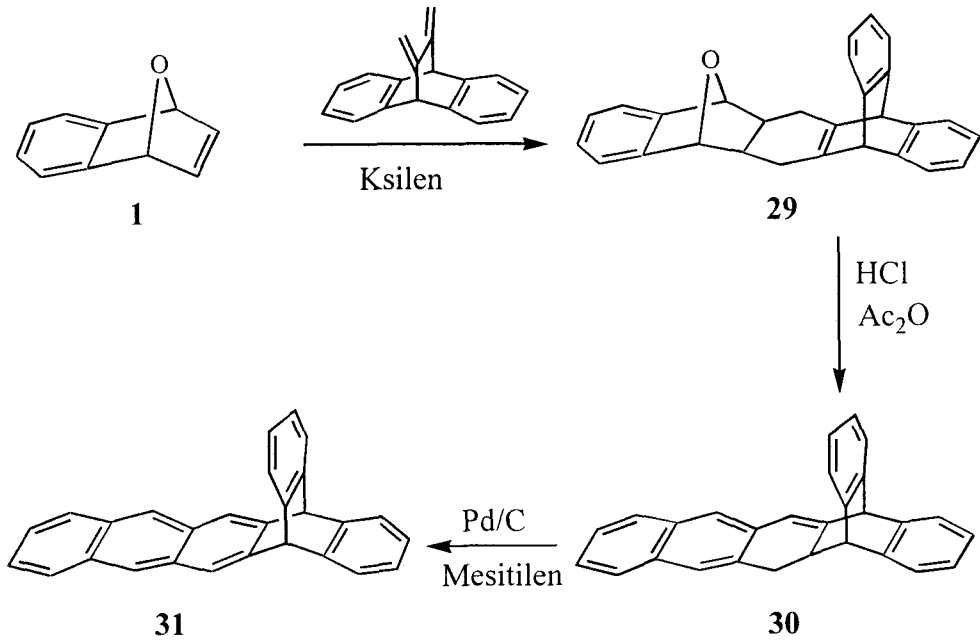
Şema 1.9

Norbornadienil bileşiklerinin dienofil olarak siklokatılma reaksiyonlarında dienlere karşı düşük reaktivite göstermelerine rağmen dimetil-7-oksabisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dikarboksilat, 7-oksanorbornadienil ve 1,4-epoksi-1,4-dihidronaftalen bileşiklerinin verimli dienofil olduklarını Sasaki ve gurubu⁷ tespit etmiştir. Bu bileşiklerin arttırılmış dienofil özelliğinin muhtemelen halka gerilimi ve proksimate oksijen atomunun elektronlarının orbitale katılmasından ileri gelebileceğini öne sürmüşlerdir. Böylece oksabenzonorbornadienin (1)' tropon ve tropolon (25) gibi elektron fakir dienlerle daha hızlı reaksiyon verdiklerini göstermişlerdir. Katılma reaksiyonu kapalı tüpte toluen içerisinde 130 °C' de 40 saat gibi bir sürede gerçekleştirilmiştir. Bu katılma ürünlerinin yüksek basınç 100-W cıva lamba kullanılarak ışınlandırılması sonucunda oluşan ürünler incelenmiştir.



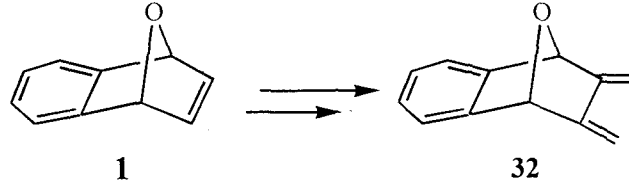
Şema 1.10

Luo ve Hard tarafından endooksit **1** dienofil olarak kullanılmış, yüksek termodinamik kararlılığa sahip rijit yapıli host-guest kompleks kavimleri ile dikkati çeken 2,3-naftotriptisen (**31**)' i sentezlemişlerdir. Triptisen **31**' deki antrasen kısmından çeşitli peptisenlerin sentezi için yararlanmışlardır⁸ (Şema 1.11)



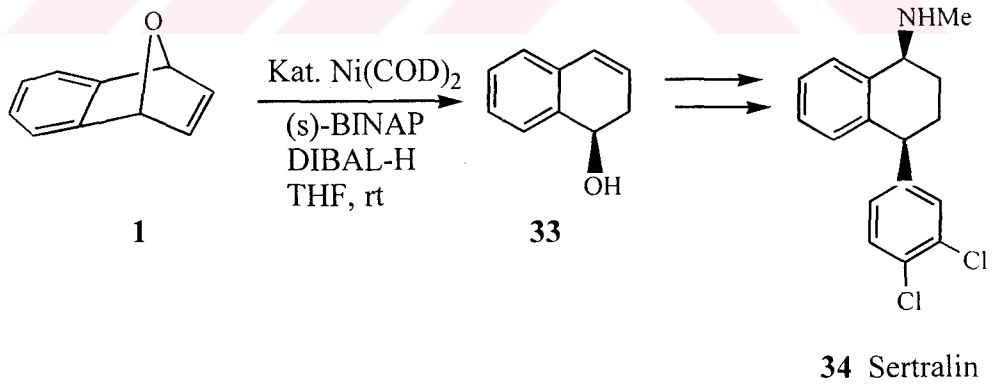
Şema 1.11

Aynı bilim adamları son yıllarda 2,3-bis(metilen)-7-oksabenzonorbornadieni **32** naftalen-1,4-endooksit **1** den çıkarak üç kademe gibi kısa bir yol ve yüksek verimle sentezlemişlerdir⁹ (Şema 1.12).



Şema 1.12

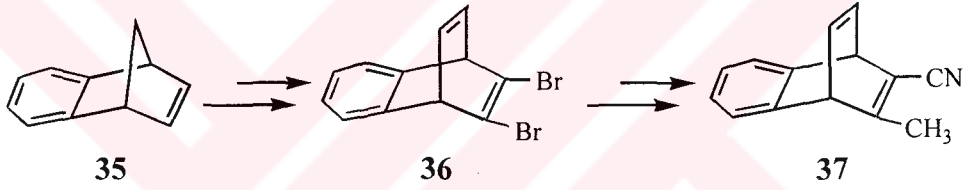
Lautens ve Rovis¹⁰ oksabenzonorbornadieni (**1**) $\text{Ni}(\text{COP})_2/\text{BINAP}$ ve DIBAL-H ile muamele ederek enantiyoselektif redüktif halka açılmasına maruz bırakarak, sinir sistemi, antitümör ve imminoregulator sistemine etki eden biyolojik aktif maddelerin yapıtaşını oluşturan tetrahidronaftol **33** halkasını elde etmişlerdir. Daha sonra bu bileşikten seratonin inhibitörü olarak yaygın öneme sahip anti depresant sertralinin (**34**) toplam sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şema 13).



Şema 1.13

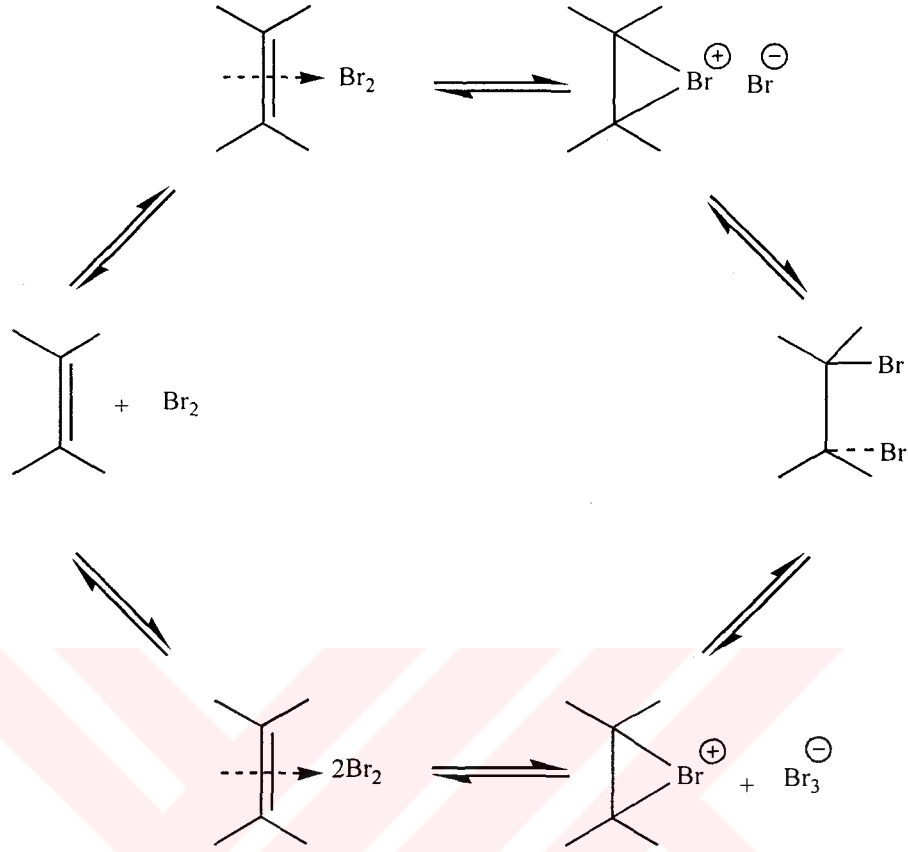
1,4-Epoksi-1,4-dihidronaftalen (**1**) ile ilgili literatür araştırması, **1**' in analogu olan benzonorbornadien (**35**) kadar üzerinde çalışılmamış olduğunu gösterdi. Özellikle sübsitüe **1**' in sentezlerine çok az rastlandı. Bunlar da heksadionun siklizasyon yoluyla sentezlenen furan türevlerine, benzin tuzunun [4+2] Diels-Alder katılması ile elde

edilen 1,8 türevleridir. 9,10-Disüstitüe asimetrik oksabenzonorbornadien türevlerinin sentezine ise rastlanamamıştır. Çünkü literatürde simetrik yada asimetrik **1'** in sentezi için öncelikle furan molekülüne süstitüentler takıldıktan sonra benzin tuzuna katılma yöntemi uygulanmıştır. Literatürde verilen şekilde furan türevlerini sentezlemek uzun zaman alması ile birlikte verimin düşük olması ile de geliştirilmesi gereken bir yöntemdir. Endooksit **1'** den 9,10-disüstitüe endooksit türevlerinin sentezi için Balcı ve grubunun süstitüe barralen (**37**) türevlerinin sentezinde geliştirdikleri yöntem uygulandı. Balcı ve grubu¹¹ öncelikle kendi geliştirdikleri metotla sentetik öneme sahip 2,3-dibromobenzobarraleni (**36**) sentezlemişler, daha sonra bromu diğer gruplarla süstitüe etmişlerdir. (Şema 1.14).



Şema 1.14

Bir çok bileşiğin sentezinde ara ürün olarak kullanılan bromlu bileşikler sentetik öneme sahiptirler. Bromun olefinlere katılması kimyanın doğuşu kadar eski olmasına rağmen bromlama mekanizması ve katılma esnasında oluşan ara ürünün yapısı hâlâ tartışma konusudur. Basit olefinler için kabul edilen genel mekanizma **Şema 1.15** de gösterilmiştir.

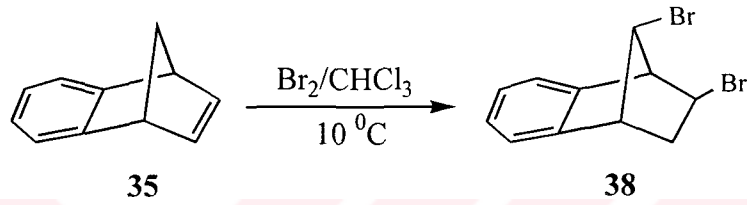


Şema 1.15

Bu mekanizmaya göre; önce brom ile olefin arasında bir yük transfer kompleksi oluşur¹². Bu yük transfer kompleksi daha sonra bozularak siklik-bromonyum iyonuna dönüşür. Bu iyonun karşıt anyonu çözücünün protik veya aprotik oluşuna bağlı olarak bromür (Br^-) veya tribromür (Br_3^-) kabul edilmiştir. Bu iyon çiftleri, trans katılma ürüne dönüşebileceği gibi, yeniden serbest brom ve yük transfer kompleksine dönüşebilir (Şema 1.15).

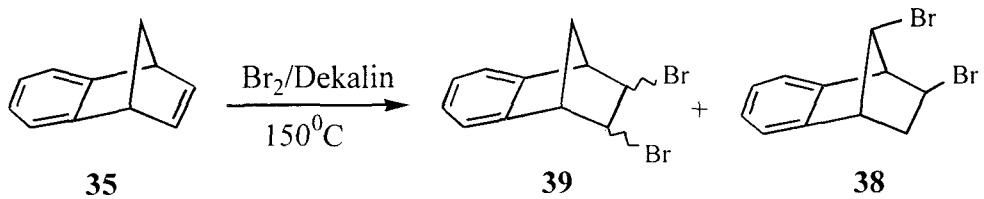
Bromlama reaksiyonlarında, siklik üç üyeli bromonyum iyonunun oluşmasına dair en destekleyici delil, adamantalidenadamantanın bromlanması esnasında oluşan bromonyum-tribromür tuzunun izole edilmesidir. Oldukça kararlı olan bu tuzun yapısı X-ray analizi ile aydınlatılmıştır. Böylece ilk kez üç üyeli bromonyum iyonunun varlığı ortaya konulmuştur¹³.

Konjuge olmayan olefinlerin bromlanması reaksiyonlarında, ara ürün olarak bromonyum iyonları oluşur. Bu reaktif ara ürünler daha sonra anti katılma ürünleri oluşturur¹⁴. Bununla beraber bisiklik yapıdaki rijit moleküllerin brominasyonu klasik alkenlerin brominasyonundan oldukça farklılık gösterir. Doymamış bisiklik sistemlerin brominasyonu Wagner-Meerwein düzenlenmesiyle molekülde iskelet düzenlenmesine yol açar¹⁵. Örneğin benzonorbornadiene (**35**) bromun elektrofilik katılması, kantitatif verimle Wagner-Meerwein düzenlenmesi sonucu bileşik **38** oluşur¹⁶ (Şema 1.16).



Şema 1.16

Doymamış bisiklik sistemlerin brominasyon reaksiyonlarında, reaksiyon sıcaklığının ürün dağılımı üzerine önemli etkisinin olduğu Balci ve gurubu tarafından ortaya konulmuştur¹⁷. Oda sıcaklığı veya daha düşük sıcaklıklarda yapılan brominasyon reaksiyonları alkil veya aril göçü eşliğinde Wagner-Meerwein düzenlenme ürünleri verirken yüksek sıcaklıklardaki (80-150 °C) brominasyon reaksiyonları kısmen veya tamamen iskelet düzenlenmesinin olmadığı ürünlerin oluşumu ile sonuçlanmaktadır¹⁷. Benzonorbornadienin (**35**) 150 °C de dekalin içindeki brominasyonundan düzenlenme olmaksızın %78 oranında normal katılma ürünleri vermesi, buna en güzel örneği teşkil etmektedir¹⁸ (Şema 1.17).

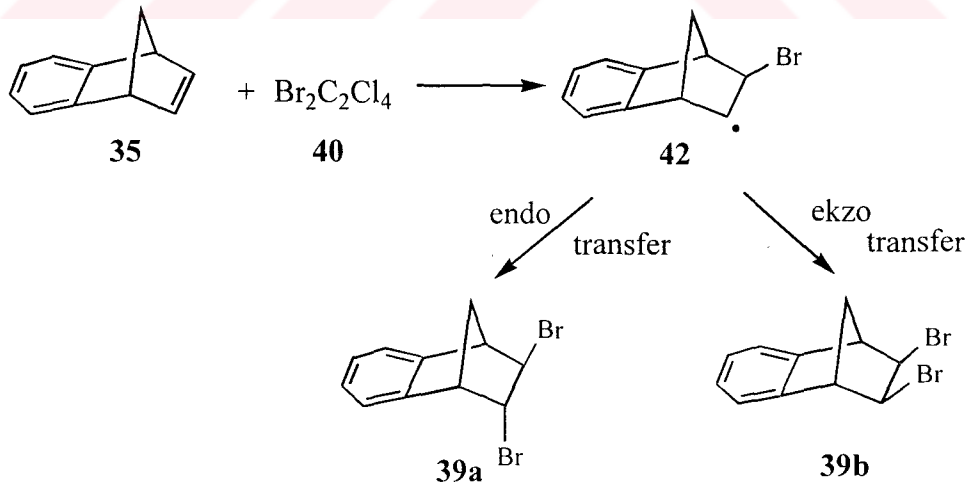


Şema 1.17

Benzonorbornadienin (35) brominasyonunda normal katılma ürünlerinin yüksek (%78) oranda oluşması, bromlama reaksiyonunun yüksek sıcaklıklarda serbest radikal mekanizması üzerinden yürüdüğünü göstermektedir. Çünkü radikal ara ürünlerin düzenlenmeye eğilimleri çok daha azdır. Gerçekten benzonorbornadienin (35) yüksek sıcaklık brominasyonu, bir serbest radikal inhibitörü olan 2,4,6-tri-tert-bütilfenol varlığında yapıldığında normal katılma ürünleri 39 oluşmaksızın, tamamen düzenlenme ürünün 38'in oluşması, yüksek sıcaklıkta bromlama reaksiyonunun serbest radikal mekanizması üzerinden yürüdüğünü açıkça ortaya koymaktadır¹⁹.

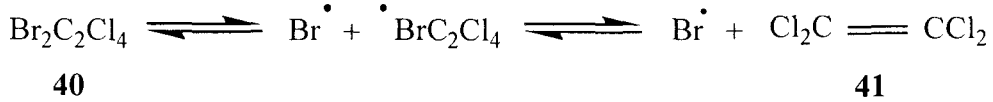
Yüksek sıcaklıkta bromlama reaksiyonu serbest radikal üzerinden yürüdüğü halde, düşük oranda da olsa düzenlenme ürünlerinin oluşması radikalik ve iyonik reaksiyonların yarış halinde olduğunu göstermektedir¹⁹.

Normal katılma brom ürünlerini elde etmek için baş vurulan yüksek sıcaklık brominasyonun haricinde; radikalik bromlama reaktifi olarak ilk önce Huyser ve De Mott²⁰ tarafından alilik pozisyonları bromlamada kullanılan 1,2-dibromotetrakloroetan (40) reaktifinin kullanılması ile de düzenlenme olmaksızın ürünler elde edilmektedir.



Şema 1.18

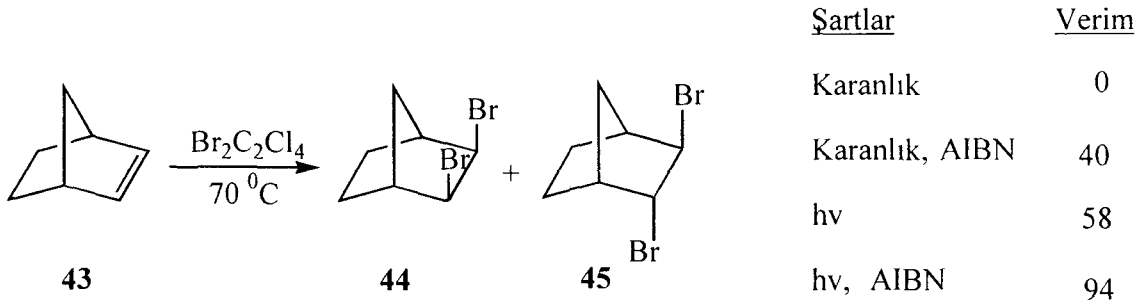
Wilt ve Chenier²¹ kolaylıkla bromlanacak alilik bir pozisyonun yokluğunda **40'** in bir olefinin çift bağına bromlayacağını göstermiştir. Benzonorbornadienin (**35**) 1,2-dibromotetrakloroetan (**40**) varlığında bromlanmasında trans-2,3-dibromobenzonorbornen (**39a**) ve ekzo,cis-2,3-dibromobenzonorbornadieni (**39b**) 89:11 oranında sentezleyip hiç düzenlenme ürününe rastlamamışlardır (Şema 1.18).



Şema 1.19

Dibromotetrakloroetan (**40**) ısı, ışık veya radikal başlatıcı eşliğinde brom radikali vererek tetrakloroetilen (**41**) dönüşür. Stokiyometrik olarak kullanılan bu reaktifin reaksiyonları oldukça temiz olarak yürür ve genellikle kantitatif dönüşüm sağlar. Reaksiyon sonucunda açığa çıkan diğer ürün sadece tetrakloroetilendir (**41**) (Şema 1.19).

Fry ve gurubu²² normal şartlar altında düzenlenen ve kompleks bir karışım veren norbornen (**43**) bileşiğinin brominasyonunu bu reaktif ile yaparak yüksek verimli normal katılma ürünleri **44** ve **45'** i elde etmişlerdir. Reaksiyon şartları değiştiğinde en ideal verim bir ışık kaynağı ve radikal başlatıcı eşliğinde elde edilmektedir (Şema 1.20).



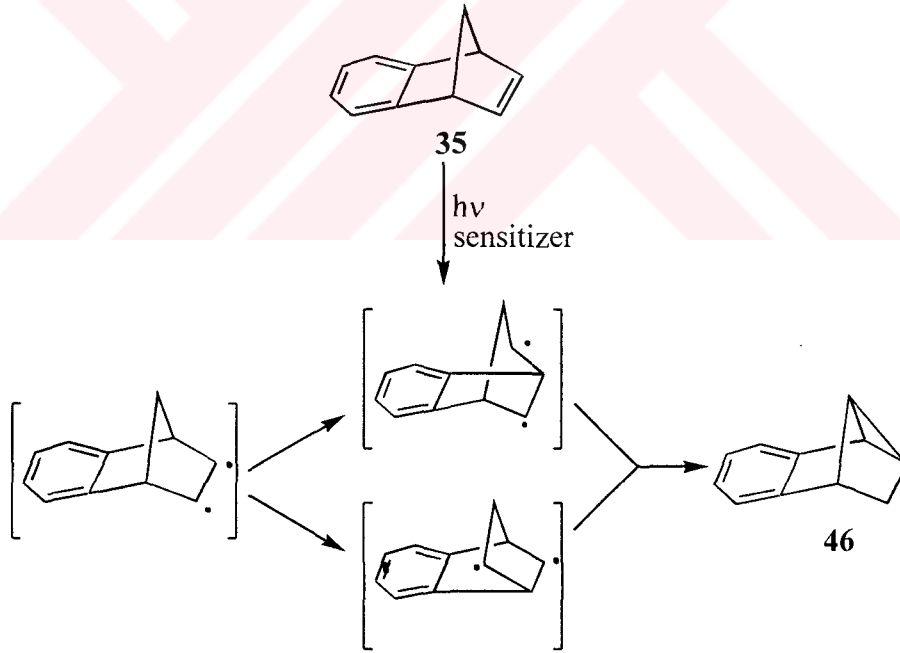
Şema 1.20

Bisiklik yapıdaki çok reaktif olefinlerin bir ışık kaynağı eşliğinde radikalik brominasyonu mümkün olmamaktadır. Çünkü molekül hızlı bir şekilde iyonik olarak reaksiyona girmektedir.

Genel fotokimya reaksiyonlarının araştırılması organik kimyada önemli gelişmelere yol açmıştır. Bu sahada yapılan çalışmalar reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasını ve fotokimyanın teorik olarak temellerinin anlaşılmasını sağlamıştır.

1,4-dien sistemi içeren bileşiklerden fotokimyasal reaksiyonları en çok incelenen moleküller benzobarralen ve benzonorbornadien bileşikleridir^{23,24}.

Benzonorbornadienin (35) bir sensitizer eşliğinde fotokimyasal reaksiyonu sonucu tek ürün olarak düzenlenmiş trisiklik yapıdaki hidrokarbon (46), molekül simetrik olduğu için her iki köprüleşme üzerinden tek ürün olarak oluşur.

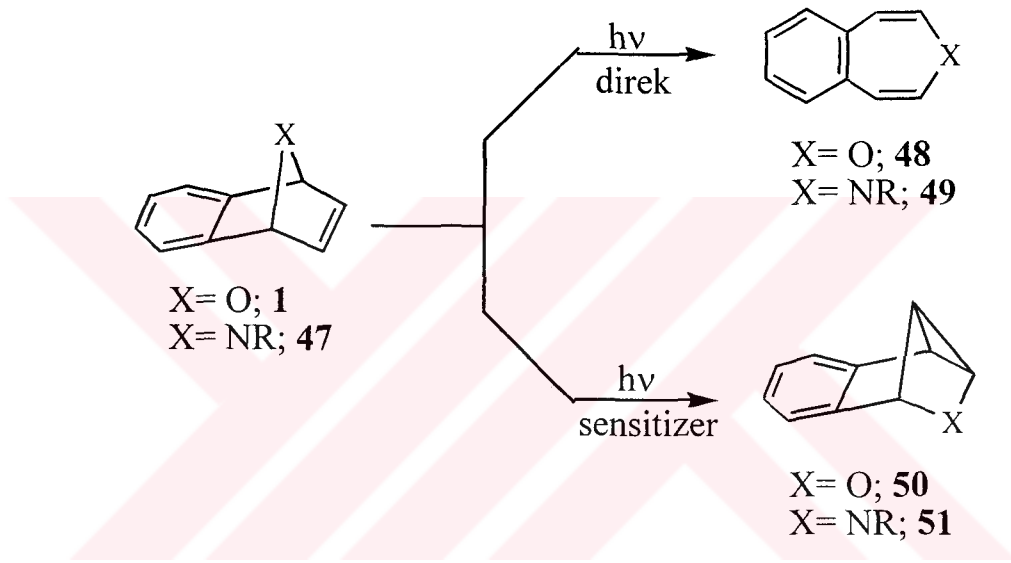


Şema 1.21

Molekül simetrisi, değişik sübstitüentler takılarak değiştirildiğinde, diğer bir ifade ile; aromatik halka, çift bağ veya köprü başı karbonlarına sübstitüentler takıldığında, benzo-vinil köprüleşmesi iki ayrı merkezden gerçekleşir. Bunun sonucunda; farklı izomerlerin

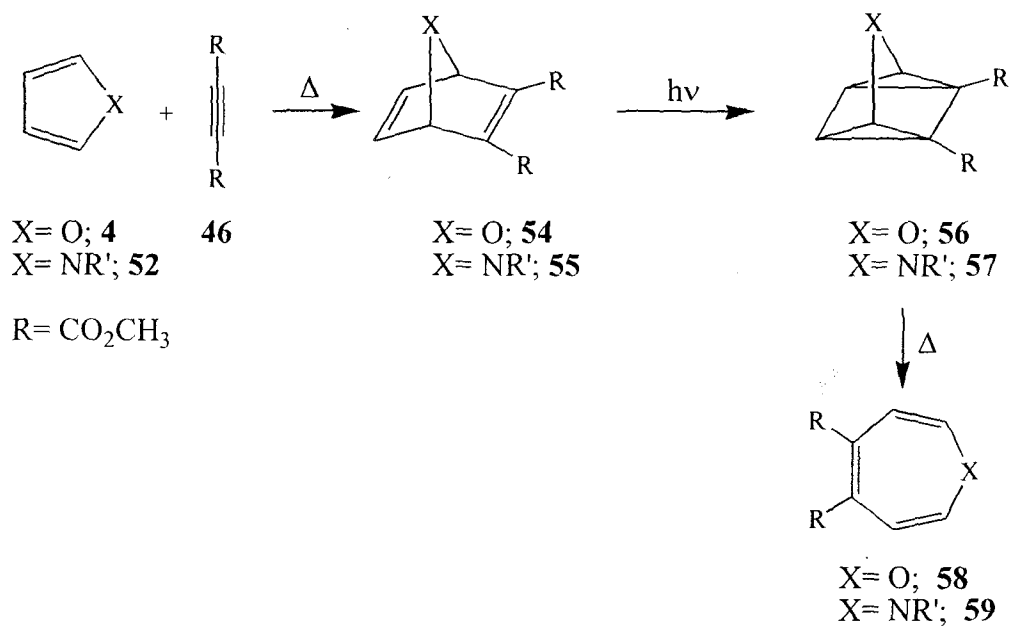
oluşma ihtimali ortaya çıkmaktadır. Eğer sübstitüentin tabiatına bağlı bir seçicilik yoksa iki ürün karışımı gözlenmektedir²⁵ (Şema 1.21).

Benzonorbornadien iskeleti içeren hetero türevlerinin (1,47) direk veya sensitizer eşliğindeki fotolizi, mekanistik bir ilgiye neden olduğu gibi, biyolojik aktif maddelerin temel taşı olan bileşiklerle karşılaşılması nedeniyle de son 35 yıl içerisinde bir çok araştırma grubunun ilgisini çekmiştir^{26,27}.



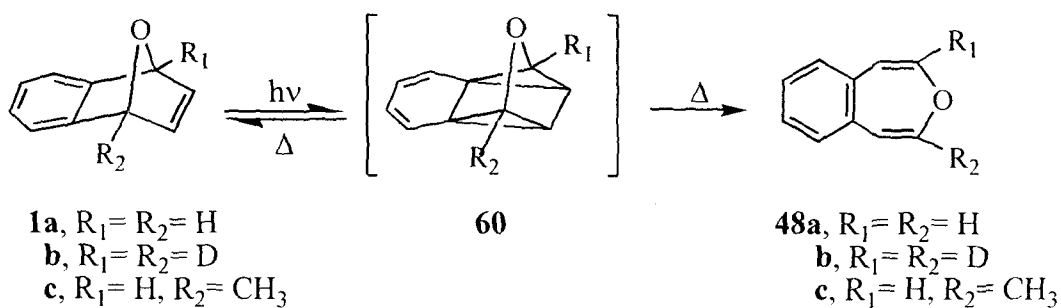
Şema 1.22

Prinzbach²⁸, sübstitüe 7-aza-norbornadien ve 7-oksa-norbornadienlerin 7-aza-quadrosiklo[2.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]heptanlara (56) (quadrosiklanlara) ve uygun 7-oksaquadrisiklanlara (57) fotokimyasal izomerizasyonunu daha sonra bunların azepin ve oksepin türevlerine (58, 59) termal dönüşümünü inceleyen ilk bilim adamlarından biridir (Şema 1.23).



Şema 1.23

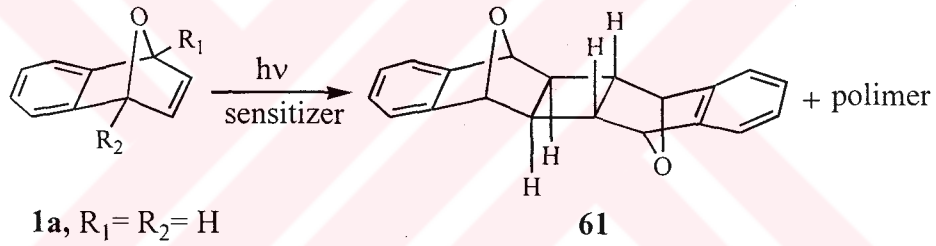
1,4-Epoksi-1,4-dihidronaftalen ve türevlerinin fotokimyasal davranışının incelenmesi üzerine ilk çalışmalar Ziegler ve Hammond tarafından gerçekleştirilmiştir²⁶. Ziegler, norbornadien analoglarının (**54,55**) quadrisiklanlar üzerinden azapin (**59**) ve oksepinlere (**58**) dönüşümünden²⁷ yola çıkarak bu bileşiklerin bir benzo analogu olan 1,4-epoksi-1,4-dihidronaftalinin %1 lik eter yada etanoldeki çözeltisini 254 nm de direk ışınlandırarak bunun benz[f]oksepine (**48**) fotokimyasal izomerizasyonunu incelemiştir (Şema 1.24).



Şema 1.24

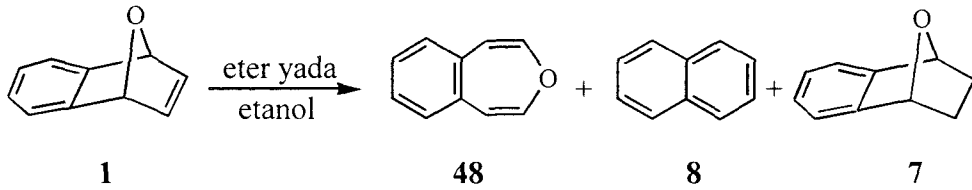
Eter, sikloheksan, yada mutlak etanoldeki endooksit **1a'** nın 254 nm' deki direkt ışınlandırılması %4-6 verimle benz[f]oksepini (**48a**) vermiştir. **48a'** nın yapısı Dimroth ve grubunun²⁹ önceden belirttiği fiziksel özellikleri karşılaştırılarak tespit edilmiştir. **1b** ve **1c** nin Fotolizinden de benzer şekilde **48b** ve **48c** oluşmaktadır. **48a'** nın oluşumunda quantum verimi 445 nm'deki optik densitenin ölçülmesiyle hesap edilerek, ışınlama zamanının fonksiyonu olarak **48a'** nın oluşum quantum verimi 200 dakikada 0.10, başlangıç metaryalinin fonksiyonu olarak ise 0.50 M' da 0.12 olarak bulunmuştur.

1a' nın Bir çözücü içerisinde sensitizer varlığında ışınlandırılmasında **48a** hiç izole edilememiş, %8 oranında dimer (**61**) ve %90 oranında polimerik metaryal olduğu düşünülen ürün oluşmuştur. Dimer ürün **61'** in NMR verileri simetrik yapıya sahip olduğunu açığa çıkarmıştır (Şema 2.25).



Şema 1.25

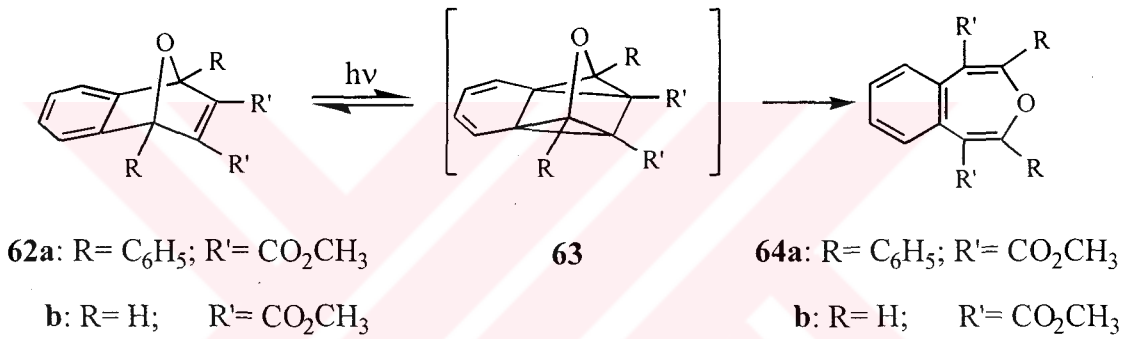
Sonuç olarak **1a'** nın bezoksepin **48a** ya direkt uyarılması uyarılmış singlet hal üzerinden ilerlerken önemli hiçbir triplet ürünle karşılaşılmamıştır. Direkt uyarılma şartlarında tek ürün (dönüşümün az olmasına rağmen) sadece benzoksepin dir. Ara ürün quadrisiklan (**60**) yakalanmaya teşebbüs edilmiş ise de başarılı olunamamıştır²⁷.



Şema 1.26

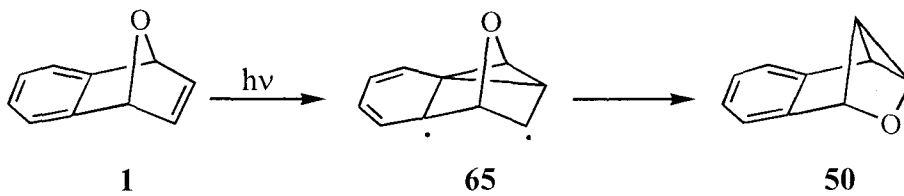
Başka bir grup Ziglerin bu deneyini tekrar ettiklerinde ilgi çekici sonuçla karşılaşarak, benzoksepin **47a'** nin yanında naftalin (**8**) ve indirgenmiş endooksit **7'** nin de oluştuğunu gözlemlemişlerdir³⁰ (Şema 1.26).

Prinzbach²⁸, endooksit **1** ve bunun 1,8-dimetil **21** türevlerinin direk fotolizini incelemiş, bunlarla ilgili az sayıdaki yayınlanmış makalelerde belirtildiğinin aksine elde edilmelerinin ve izolasyonunun kolay olduğuna dikkati çekmiştir. Ayrıca 1,8-difenil, 9,10-dikarbometoksi endooksit **62a** direkt fotolizinde %40-50 dönüşümle 2,4-difenil-1,5-bis-metoksikarbonil-3-benzoksepin (**64a**) elde ederlerken, buna karşılık **62b** nin direk fotolizinden **64b** nin yapısını aydınlatacak miktar elde edememişlerdir (Şema 1.27).



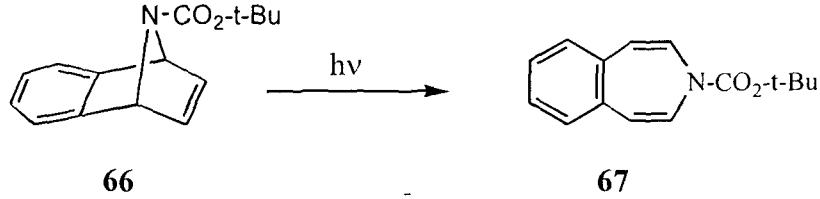
Şema 1.27

Edman³¹, benzonorbornadienin (**35**) fotokimyasal davranışının incelenmesinde, sensitizer varlığında di- π -metan düzenlenmesi ile trisiklik bileşik **46'** nin oluştuğunu; 7-oksobenzonorbornadienin (**1**) triplet sensitizer varlığında fotolizinde; 7-oksa ve 7-aza norbornadien türevlerinin T₁ seviyelerinin halka kapanması için yeterli enerjiye sahip olup quadrisiklan yada bundan türemiş ürünlere dönüşmesine karşın diradikal **65'** in yeterli enerjiye sahip olmadığını, **65'** in ya polimerleşen kararsız trisiklik eter **50'** ye izomerize olduğunu yada bir polimer başlatıcı olarak hizmet ettiğini bildirmiştir (Şema 1.28).



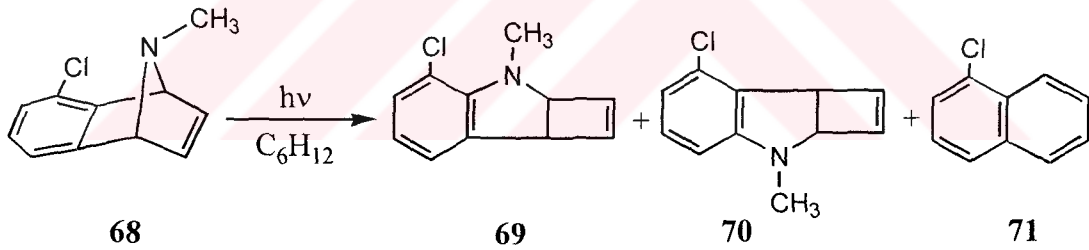
Şema 1.28

Trisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen iskelet sistemine sahip moleküllerden birisi de yapısında oksijen yerine azot ihtiva eden azabenzonorbordien (47)' dir. tert-Butil-11-azatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-11-karboksilatın (66) direkt ışınlandırılmasında benzoazepin türevi 67 elde edilirken (Şema 1.29);



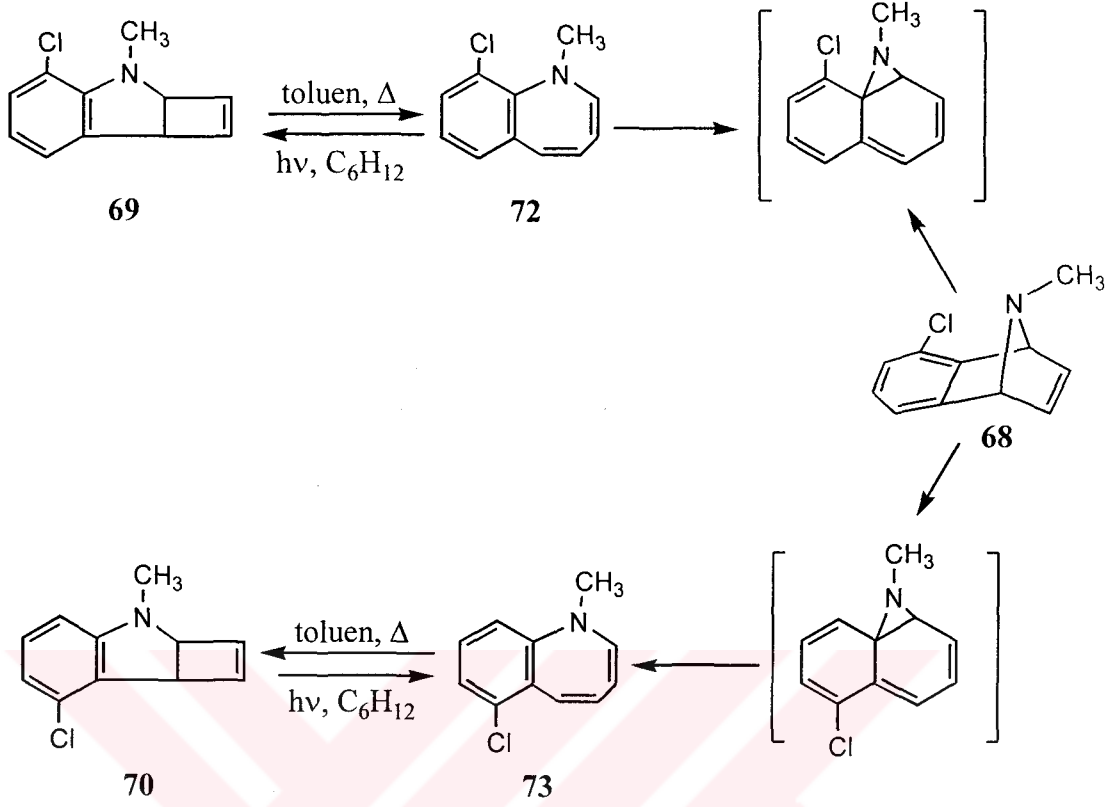
Şema 1.29

5-kloro-1,4-dihidro-9-metil-naftalin-1,4-imin (68)' in kuartz kapta, sikloheksan içerisinde, yüksek basınç 450 W Hanovia civa lambasında 27 saat ışınlandırılmasından dihidrosiklobutil[b]indoller (69,70) ve 1-kloro-naftalen (71) elde edilmiştir^{32,33} (Şema 1.30).



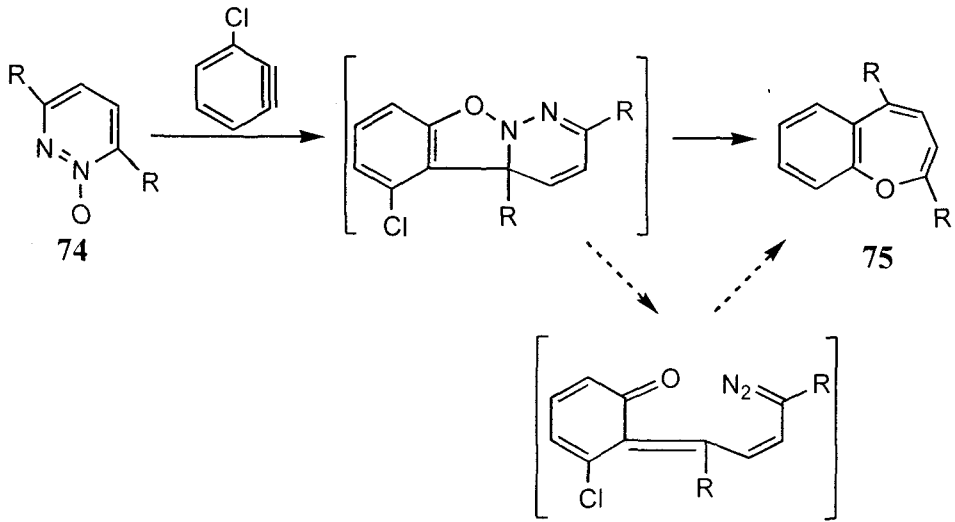
Şema 1.30

Her iki dihidrosiklobutil[b]indol (69,70) tolüenin reflux sıcaklığında ısıtılmasından 1-benzoazepin türevlerine (72,73) %90-95 verimle dönüştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca 69 ve 70, sikloheksan içerisinde, 454 nm Hg lambası kullanılarak üç saat ışınlandığında fotokimyasal olarak da 1-benzoazepin türevleri 72 ve 73' e dönüştüğü gözlenmiştir³⁴ (Şema 1.31).



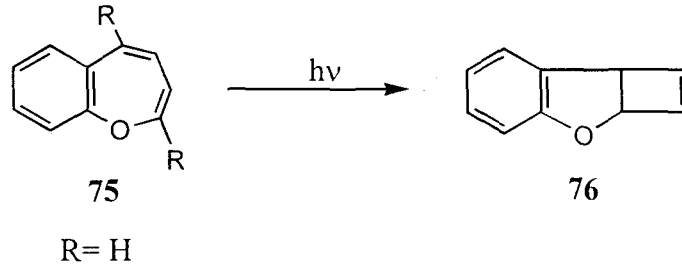
Şema 1.31

Hasegawa ve grubu³⁵ pridazin N-oksit (**74**) ve pridazinyum ylidlerinin benzin (**2**) ile 1,3-dipolar katılma reaksiyonundan elde edilen 1-benzoazepin ve 1-benzoksepinlerin oluşum mekanizmalarını ve fotokimyasal davranışlarını incelemişlerdir (Şema 1.32).



Şema 1.32

1-Benzoksepin (75)' in 360 nm' de, metilenklorür içerisinde 10 saat ışınlandırılmasından %70 verimle trisiklik bileşik 76' nin oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu da bize benzoksepinlerin fotokimyasal siklik kapanma ile başka ürünlere dönüştüğünü göstermektedir (Şema 1.33).



Şema 1.33

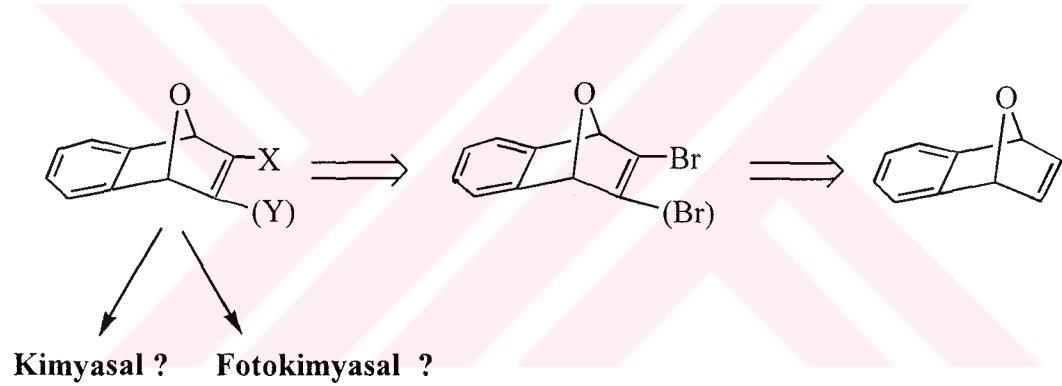
1,4-Epoksi-1,4-dihidronaftalen (1)' in fotokimyasal düzenlenmeye maruz kaldığı, direkt uyarılma sonucu singlet uyarılmış halden $[\pi 2_3 + \pi 6_s]$ siklo katılma ile benzoksepin (49), oluşan benzoksepinin sekonder reaksiyonla başka ürünlere dönüştüğü, indirgenmiş ürün 7' yi ve naftalin (8)' i, bir sentitizer varlığında uyarılma ile dimer 61' i, DPM düzenlene sonucunda kararsız trisiklik 50' yi verdiği bunun da reaksiyon ortamında polimerleştiği literatürde bilinmektedir^{26,27,31}.

Endooksit 1' in sübstitüe türevlerine literatürde çok az rastlanmıştır. Bunlar da özellikle simetrik 1,8-disübstitüe türevleridir. Bu güne kadar vinil pozisyonunda mono yada asimetrik di-sübstitüet ihtiva eden 1' in türevleri sentezlenmemiş ve literatürde bunların fotokimyasına ait örneklere de rastlanmamıştır. Çünkü literatürde 1' in sentezi için öncelikle sübstitüe furan türevlerinin sentezi gerçekleştirilip daha sonra benzine Diels-Alder katılma yönteminden başka uygun bir yol bilinmemektedir. Literatürde bilinen yöntemlerle furan türevleri hazırlama hem oldukça zaman almakta ayrıca simetrik sübstitüentler takılı furan türevleri elde edilebilmektedir.

Biz bu çalışmamızda öncelikle; biyolojik aktif maddelerin sentezi için önemli çıkış bileşiği olan endooksit 1' in türevlerini sentezlemeyi düşündük. Bu amaçla; vinilik pozisyonunda sübstitüentler ihtiva eden 7-oksabenzonorbornadien türevlerinin yeni bir yöntemle eldesi için monobromo-endooksitin 81 fotokimyasal brom katılma yöntemiyle sentezini gerçekleştirmeyi, daha sonra literatürde bilinen yüksek sıcaklık brominasyonu

reaksiyonunu, monobromo-oksabenzonorbornadien **81'** e uygulayarak simetrik yada anti simetrik oksabenzonorbornadien türevlerinin sentezi için önemli bir çıkış bileşiği olan dibromo-oksabenzonorbornadinin (**84**) sentezi düşünüldü. Daha sonra mono ve dibrom-endooksit **81** ve **84'** ten çıkarak vinil pozisyonuna hem elektron çekici hem de elektron sağlayıcı süstitüentlerin olduğu oksabenzonorbornadien türevlerinin sentezi gerçekleştirilecektir.

Endooksit **1'** in eter yada etanollü ortamda benzoksepine fotokimyasal dönüşümü bilinmekle birlikte, değişik çözücülerdeki fotokimyasal davranışı üzerine çalışmalar hiç denecek kadar azdır. Bu nedenle, sentezlenen farklı süstitüe endoksit türevlerinin değişik çözücüde fotokimyasal davranışının incelenmesi düşünülmüştür. Bu düşüncelerimizi bir şemada gösterip özetlersek;

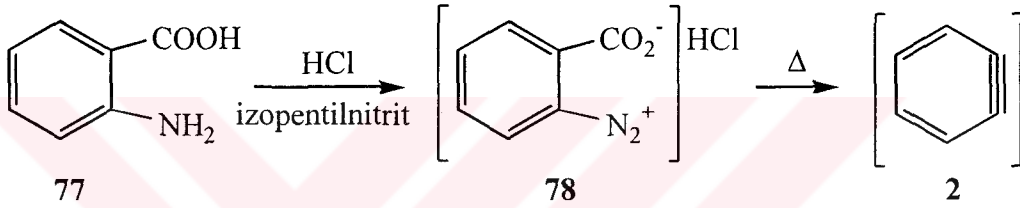


11-Oksatrisiklo-[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (**1**)' in türevlerinin sentezlenmesi kimyasal ve direkt ışınlandırılması sonucu elde edilen ürünlerin incelenmesidir. 11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraeni (**1**) seçmemizin nedeni ise üzerinde pek fazla çalışılmamış olması. oluşan ürünlerin doğal ürünlerin yapı taşları arasında olmasıdır.

2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.1 Benzendiazonyum-2-karboksilat hidroklorür (78)' in sentezi³⁶

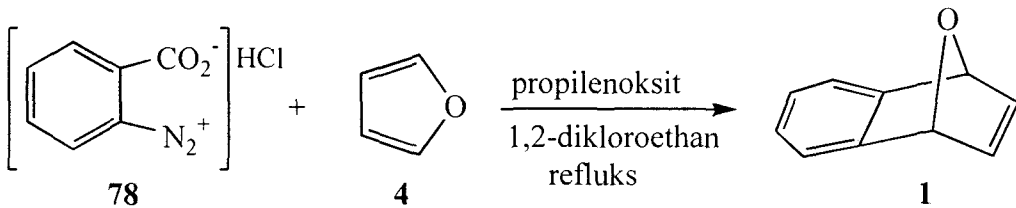
Manyetik olarak karıştırılan antranilik asitin (77) etanol içerisindeki çözeltisi 0 °C' ye soğutularak üzerine HCl damlatıldı. Sıcaklık 0 °C' nin altında tutularak çözeltiye izopentilnitrit ilavesi ile sarı çökeleğin oluştuğu gözlemlendi. Daha sonra oluşan benzendiazonyum-2-karboksilat-HCl (BDAK-HCl) (78) tuzu nuçeden vakumda süzülüp kurutuldu. Hazırlanan tuz kapalı kapta buz dolabında uzun süre muhafaza edilebilir.

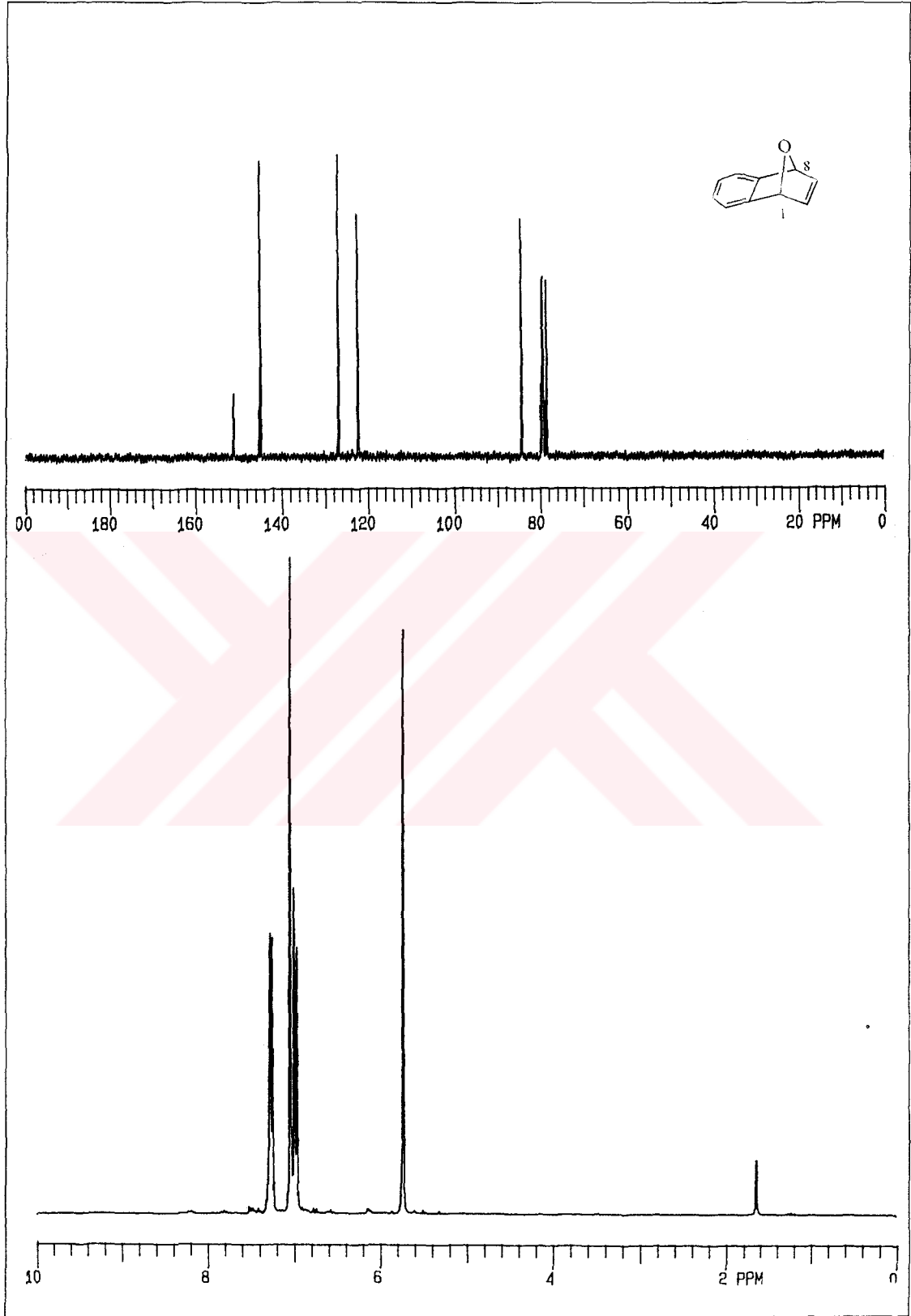


Oluşan BDAK-HCl ısıyla yada ışıkla kolayca CO₂ ve N₂ gazı çıkararak benzene (2) dönüşür.

2.2. 1,4-Epoksi-1,4-dihidronaftalin (1)' in sentezi³⁷

1,4-Epoksi-1,4-dihidronaftalin (1), furanın (4) benzin tuzuna (BDAK-HCl) [4+2] Diels-Alder katılması ile hazırlandı. Manyetik olarak karıştırılan furan ve propilen oksitin 1,2-dikloroetan içerisindeki çözeltisine bezin tuzu 78 ilave edilerek renk koyu kestane rengine dönünceye kadar refluks edildi. Çözücü çektilirdi. Work-up işleminden sonra ham endooksit 1 CCl₄' den kristallendirilerek %59 verimle saf olarak elde edildi.





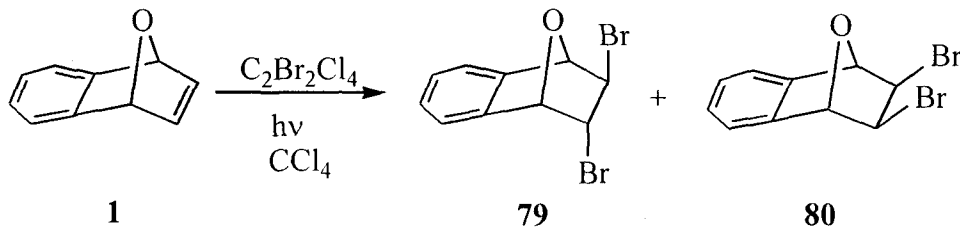
Şekil 2.1 Endoksit (1)' in 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Şekil 2.1' de endooksit **1**' in ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları görülmektedir. ^1H -NMR spektrumunda $\delta = 5.73$ ppm' deki kalın singlet oksijenin elektronegatif etkisi ile aşağı alana kayan köprübaşı (H_1, H_8) protonlarına aitken, aromatik protonlar $\delta = 6.96$ - 7.29 ppm' de AA'BB' sistemi verir. Vinilik protonlar AA'BB' sisteminin içinde $\delta = 7.04$ ppm' de kalın singlet olarak rezonans olurlar.

50 MHz ^{13}C -MNR spektrumunda alifatik bölgede görülen bir sinyal köprübaşı karbon atomlarına, olefinik bölgedeki dört sinyal de benzen halkası karbonları ile ve vinilik karbonlara aittir. Spektrumda gözlenen toplam beş sinyal yapının simetrisi ile uyum içerisindedir.

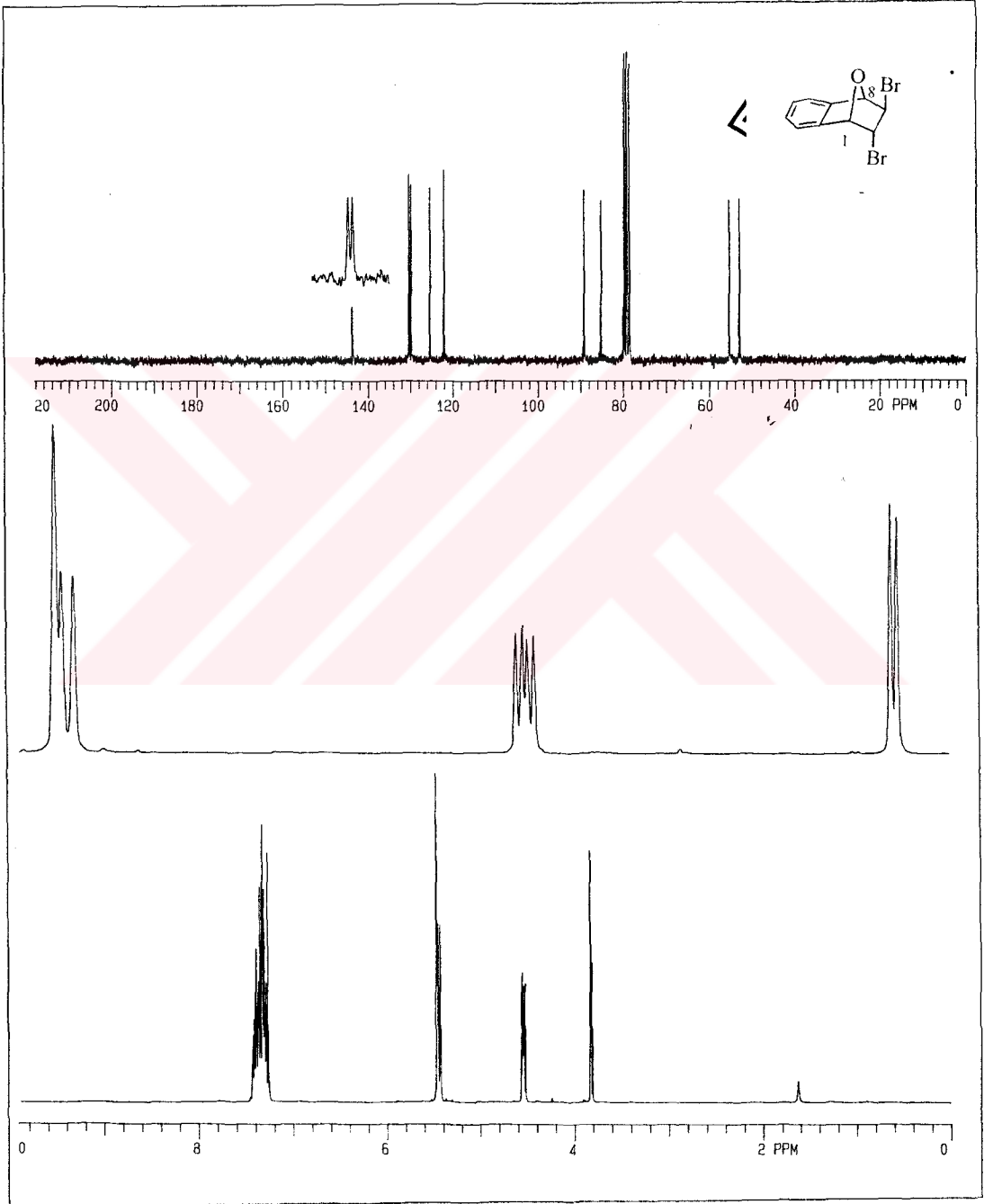
2.3. 1,4-Epoksi-1,4-dihidronaftalinin (**1**) $\text{C}_2\text{Br}_2\text{Cl}_4$ eşliğinde brominasyonu

7-Oksabenzonorbornadienin (**1**) düşük sıcaklık brominasyonunda düzenlenme sonucu aldehit olduğu bilinmektedir³. **1**' in CCl_4 içerisinde 500 W gücünde lamba ve reaktif olarak kullanılan dibromotetrakloroetan (**31**) ile azoizobütüronitril (AIBN) varlığında radikalik bromlanmasında, kantitatif dönüşümle normal katılma ürünleri **79** ve **80** yüksek verimle elde edildi. Reaksiyon ürünleri kolon kromatografisi ile ayrıldı.



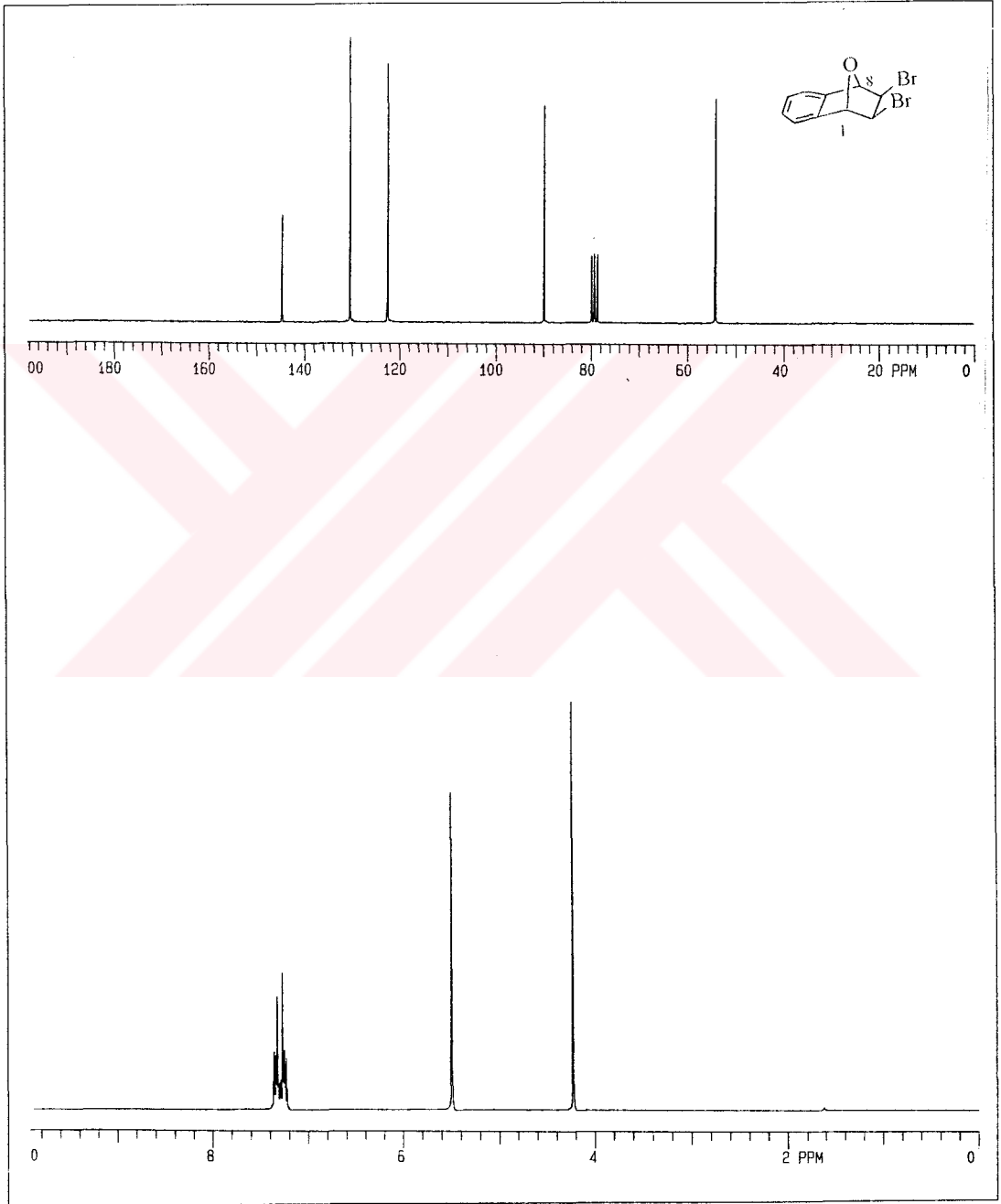
Şekil 2.2' de *trans*-9,10-dibromo-11-oksaspiro[6.2.1.0^{2.7}]undeka-2,4,6-trien (**79**)' un ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları görülmektedir. Aromatik protonlar $\delta = 7.41$ - 7.04 ppm arasında multipler olarak rezonans olmaktadır. H_1 protonu dihedral açının 90° ye çok yakın olmasından dolayı H_{10} ile çok az etkileşerek $\delta = 5.46$ ppm' de kalın singlet olarak rezonans sinyali verir. Köprü başı H_8 protonu H_9 protonu ile etkileşerek dublet

vermiştir ($J_{89}=4.6$ Hz). $\delta=4.55-4.52$ ppm' deki dubletin dubleti H_9 protonuna ait olup H_8 protonu ile 4.6 Hz etkileşerek dublete sonra H_{10} ile 2.6 Hz' lik bir etkileşmeyle de dubletin dubletine yarılmıştır. H_{10} Protonu H_9 ile etkileşerek ($J_{109}=2.6$ Hz) $\delta=3.82-3.81$ ppm' de dublet olarak sinyal verir.



Şekil 2.2 *trans*-Dibromo-7-oksabenzonorbornadien **79'** un 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

^{13}C -NMR Spektrumunda (Şekil 2.2) olefinik bölgedeki altı sinyal aromatik karbon atomlarına aitken köprübaşı karbonlarının rezonansı oksijen atomunun etkisi ile 89.12 ve 85.11 ppm' e kaymıştır. $\delta = 55.24$ ve 52.80 ppm' deki sinyaller bromun bağlı olduğu karbon atomlarına aittir. Toplam on sinyal yapının asimetrisini doğrulamaktadır.



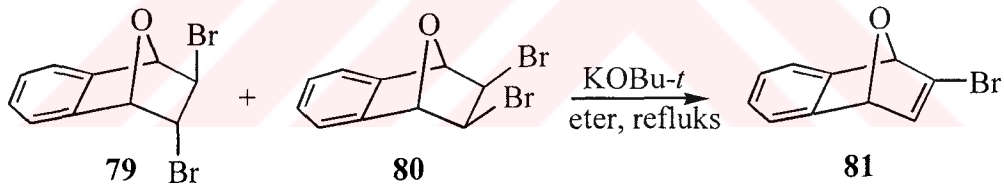
Şekil 2.3 *exo-cis*-9,10-Dibromo-11-oksaspiro[6.2.1.0^{2.7}]undeka-2,4,6-trien (80)' in 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Şekil 2.3' te diğer normal katılma ürünü *ekzo-cis*-9,10-dibromo-11-oksatisiklo [6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6-trien (**80**)' in NMR spektrumları görülmektedir. $\delta=7.3-7.24$ ppm de görülen AA'BB' sistemleri aromatik 4 protona aittir. Köprübaşı protonları ise bromo komşu protonlarla dihedral açının 90° 'ye yakın olmasından dolayı çok az etkileşerek $\delta=5.49$ ppm' de kalın singlet olarak rezonans olmaktadır .

¹³C-NMR Spekturumundaki olefinik bölgedeki üç ve alifatik bölgedeki iki olmak üzere toplam beş sinyal yapının simetrisi ile uyum içerisindedir (Şekil 2.3).

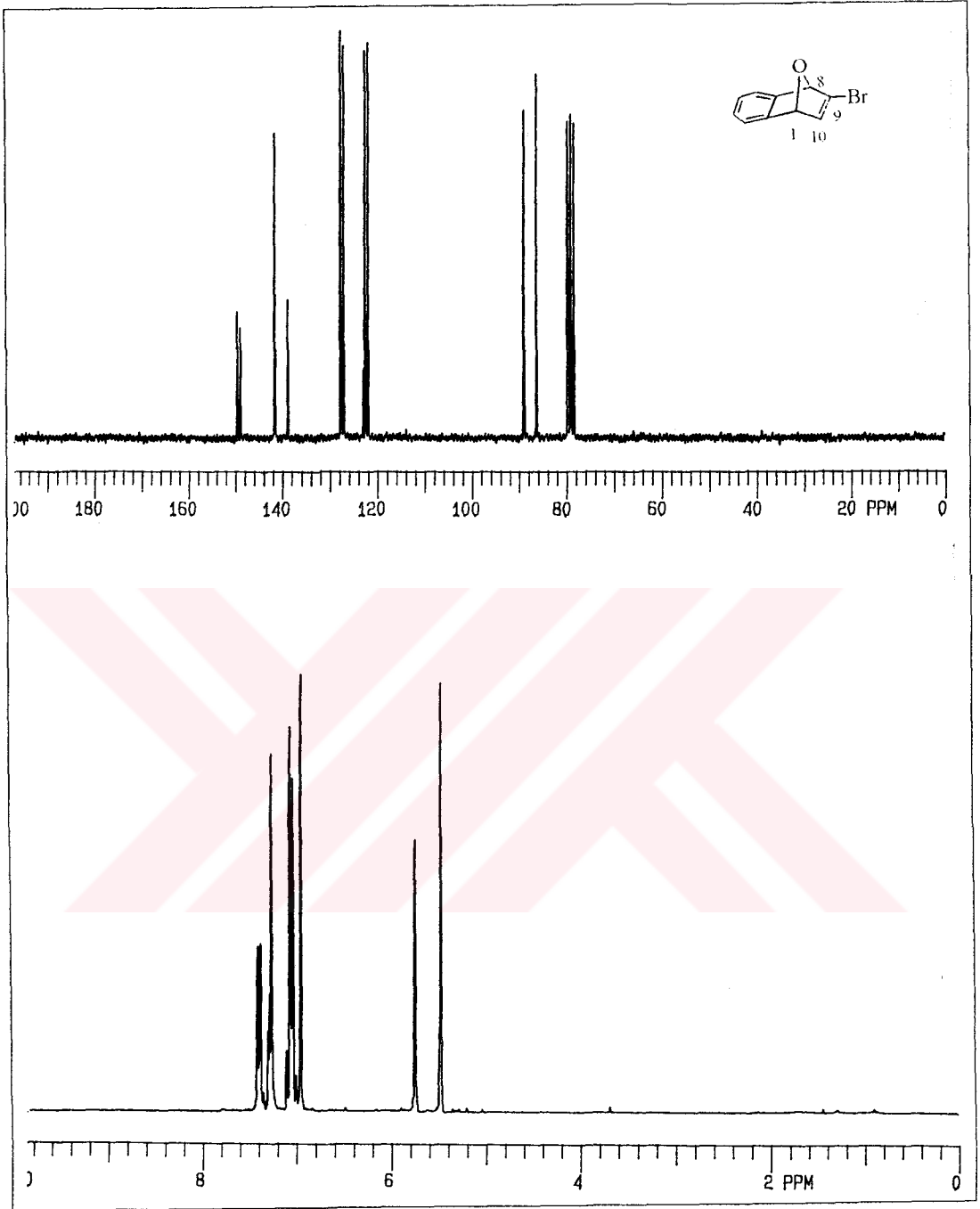
2.4. 9-Bromo-11-oksatisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetreen (**81**) sentezi

Dibromür (**79** ve **80**) karışımının eter içerisinde potasyum tersiyer bütoksit (KOt-Bu) bazı eşliğinde eliminasyonundan 9-bromoksabenzonorbornadien **81** %84 verimle elde edildi. Monobromür **81** etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı.



Monobromür **81**' in 200 MHz ¹H-NMR ve 50 MHz ¹³C NMR (Şekil 2.4) spektrumları görülmektedir.

$\delta= 7.42-7.00$ ppm' de Gözlenen multiplet aromatik halka protonlarına aittir. Olefinik H₁₀ protonu köprü başı protonu ile etkileşerek $\delta= 6.95$ ppm' de dublete yarılarak rezonans olmuştur ($J_{110}= 2.0$ Hz). Köprübaşı protonlarından H₁, $\delta= 5.84$ ppm' de multiplet H₈ ise $\delta= 5.47$ ' de kalın singlet vermiştir.

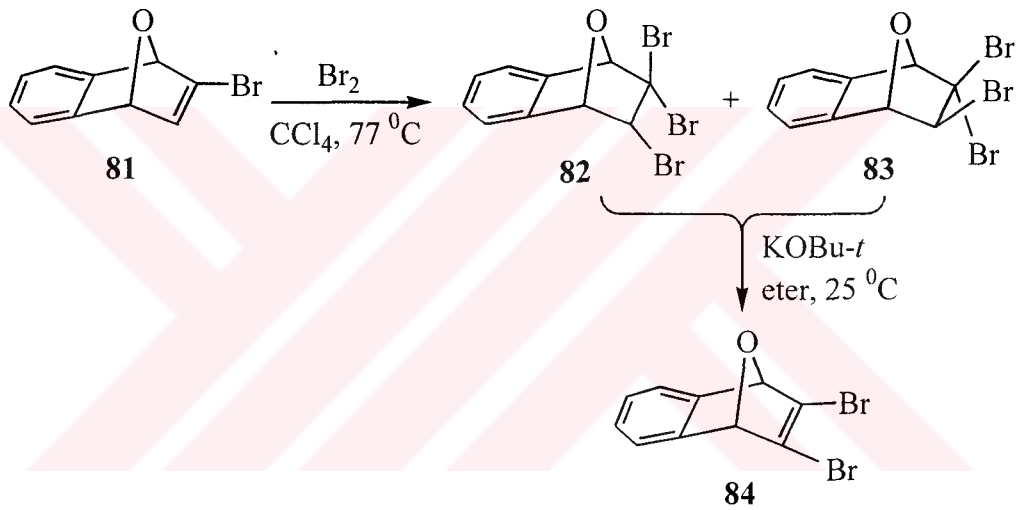


Şekil 2.4 9-Bromo-11-oksatisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (**81**)' in 200 MHz ¹H-NMR ve 50 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

Molekölün ¹³C-NMR spektrumunda beklendiği gibi olefinik bölgede sekiz, alifatik bölgede iki olmak üzere toplam on sinyal gözlenmesi molekül yapısını doğrulamaktadır.

2.5. 9,10-Dibromo-11-oksatrişiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (84) sentezi³

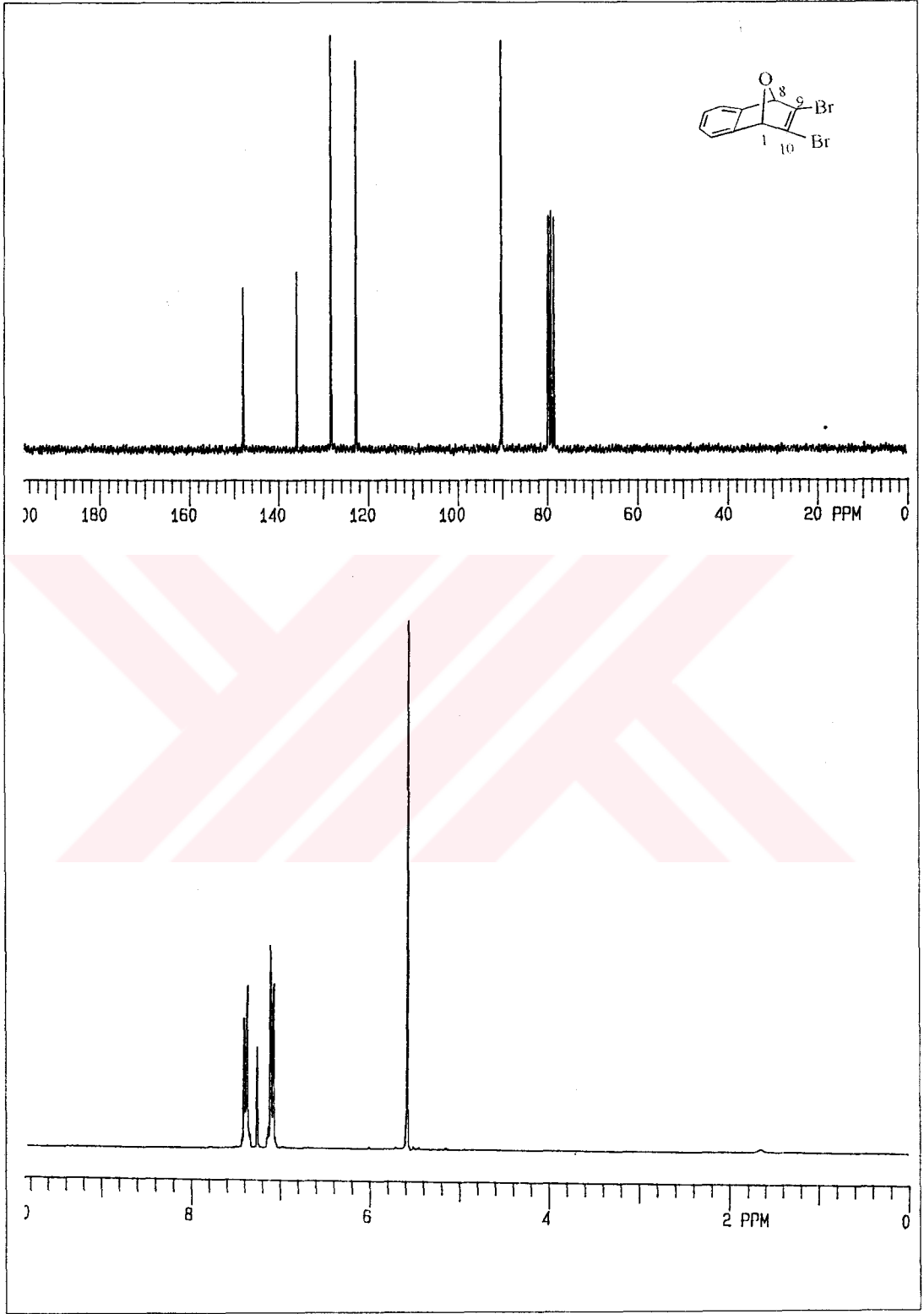
2-Bromo-oksabenzonorbornodien (81)' e CCl₄' ün reflüks sıcaklığında Br₂ buharı verilerek %100 verimle normal katılma ürünleri 82 ve 83 elde edildi. Elde edilen tribromürler 82 ve 83' ün, potasyum tersiyer bütoksit ile eter içerisinde, oda sıcaklığında eliminasyonundan hedeflenen anahtar bileşik dibromoksabenzonorbornadien 84 %80 verimle elde edilip kristallendirilerek saflaştırıldı.



Şekil 2.5' de dibromoksabenzonorbornadien 84' ün ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları görülmektedir.

¹H-NMR Spektrumunda aromatik protonlar $\delta = 7.43-7.06$ ppm' de AA'BB' sistemi vererek rezonans olurken köprübaşı protonları $\delta=5,59$ ppm' de muhtemelen benzilik etkileşmeden dolayı kalın singlet şeklinde sinyal verirler.

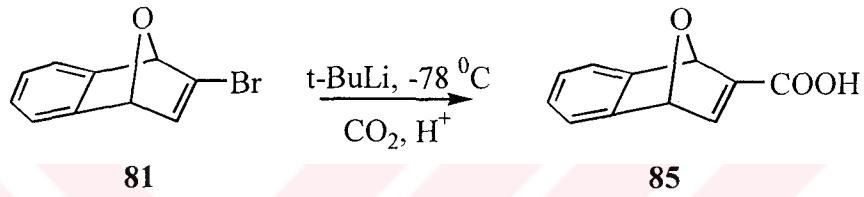
¹³C-NMR Spektrumunda olefinik bölgede dört ve alifatik bölgedeki bir sinyal olmak üzere toplam beş sinyal yapının simetrisi ile uyum içerisinde (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 9,10-Dibromo-11-oksatrişiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (84)' ün 200 MHz ¹H-NMR ve 50 MHz ¹³C-NMR spektrumları (CDCl₃)

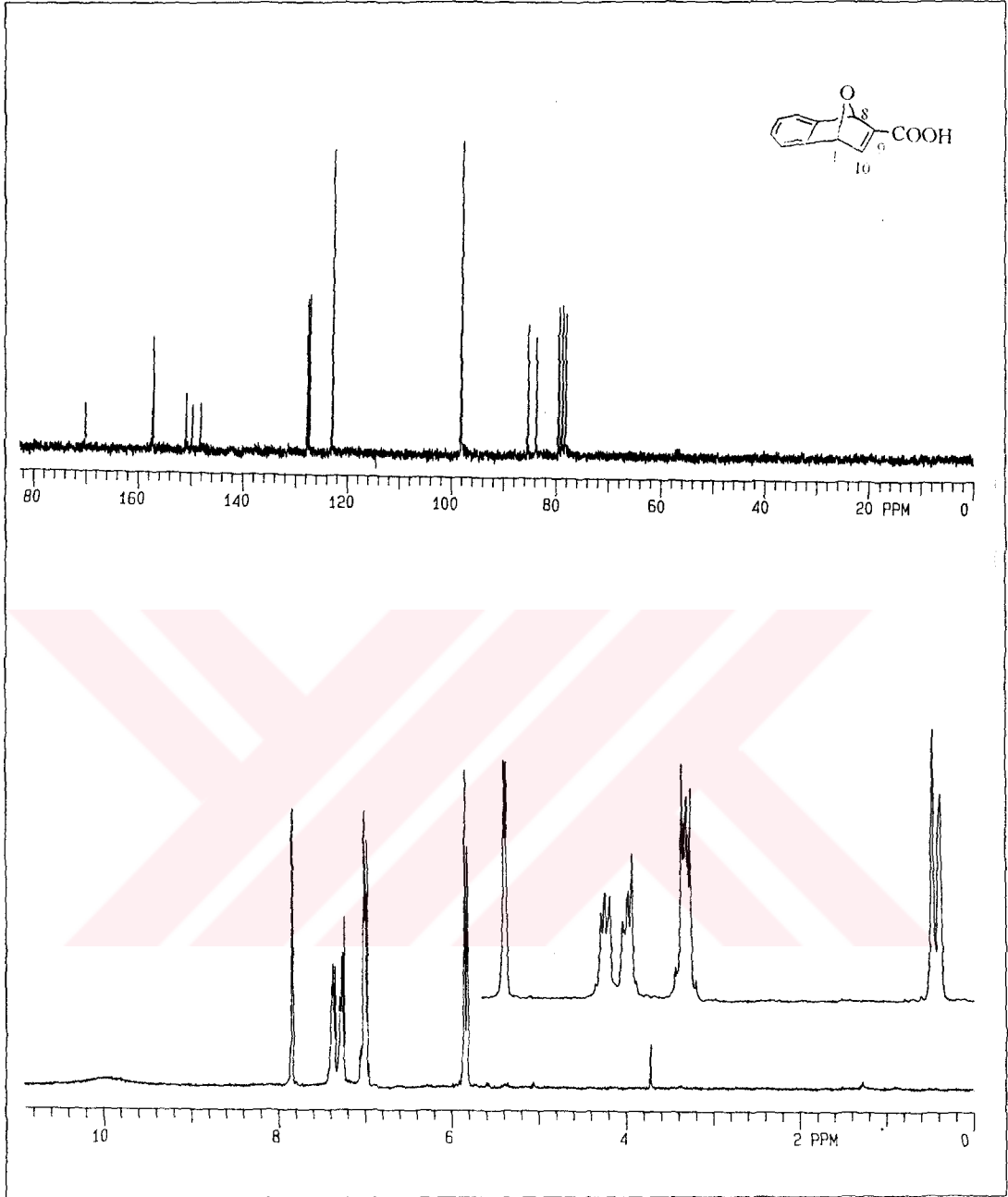
2.6. 11-Oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9 karboksilik asit (**85**) sentezi

Mono ve dibromoksobenzonorbornadien (**81,84**), diğer simetrik ve asimetrik süstitüent içeren oksabenzonorbornadien türevlerinin sentezi için önemli bir anahtar bileşiktir. Brom atomları doğrudan süstitüsyon veya önce metal holojen değışimi ve sonra da uygun elektrofillerin verilmesi ile kolayca süstitüe edilebilir. Bu yöntem farklı süstitüe oksobenzenorbornadien türevlerinin sentezi için uygulanması mümkün olan tek yöntemdir.



Alkil ve aril halojenlerin BuLi eşliğinde CO₂ ile reaksiyonundan karboksilik asitlerin sentezlendiği bilinmektedir³⁹. Bu bilgilerin ışığında oksabenzonorbornadien-9 karboksilik asit sentezi için monobromoksabenzonorbornadien **81**' in -78 °C' deki çözeltisine t-BuLi verildi. Daha sonra kuru buz (CO₂) ilave edilerek oksabenzonorbornadien-9 karboksilikasit tuzu elde edildi. pH= 2 Oluncaya kadar HCl ilave edilerek karboksilik asit **85** çöktürüldü. Work-up ile saflaştırıldı.

Karboksilik asit **85**' in ¹H-NMR spekturumunda (Şekil 2.6) δ=10 ppm' de yayvan olarak görülen sinyal karboksilik asitin fonksiyonel OH grubuna aittir. Olefinik H₁₀ protonu köprübaşı H₁ protonu ile etkileşerek δ= 7.85 ppm dublete yarılmıştır (J₁₁₀= 1.87 Hz). Aromatik protonlar, δ= 7.40-6.99 ppm arasında multipleret olarak görülmektedir. Köprübaşı protonları köprüdeki oksijen atomunun etkisiyle benzonorbornadiene göre daha aşağı alanda δ=5.83 ile 5.86 ppm' de rezonans olmuşlardır. H₁ Protonu hem H₁₀ hem de uzak benzilik etkileşme ile δ= 5.83 ppm' de multiplerete yarılrken, H₁ protonu uzak mesafe etkileşmesiyle δ= 5.86 ppm' de kalın singlet olarak sinyal verir.

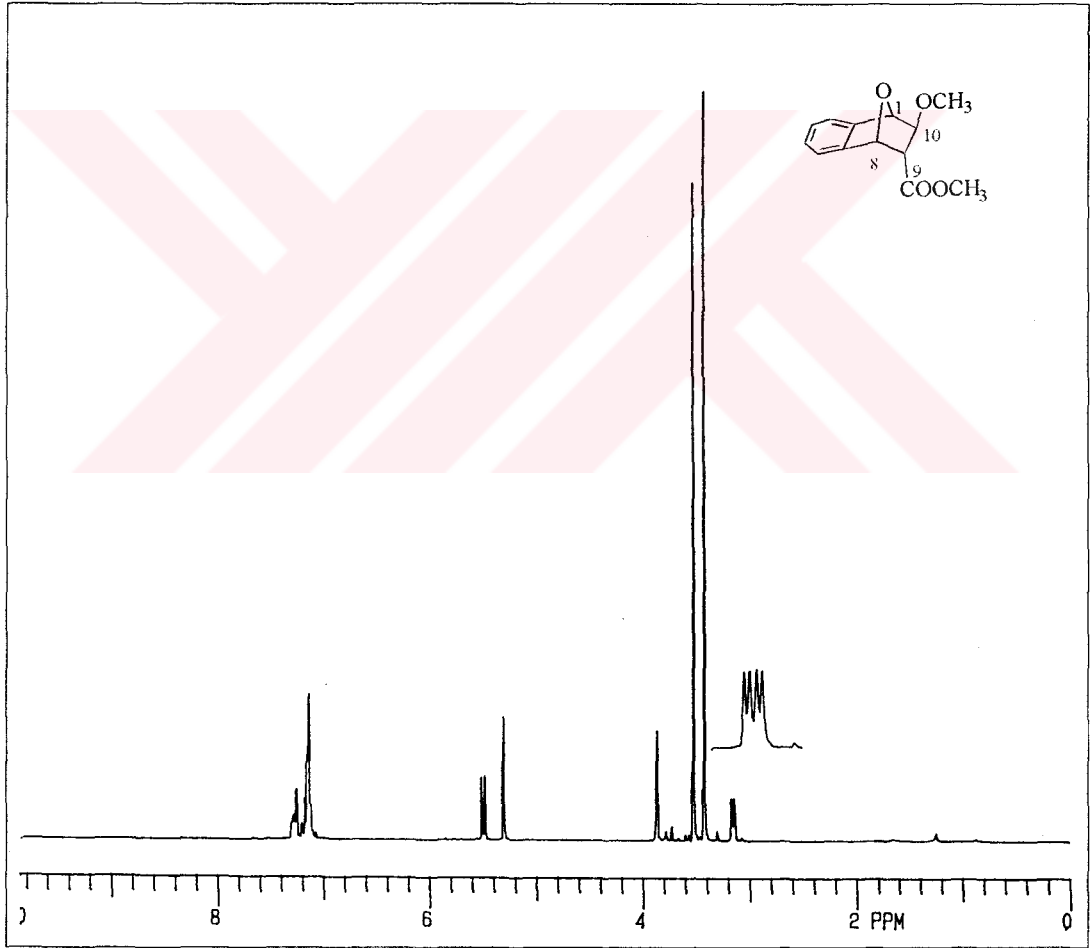


Şekil 2.6 Karboksilik asit **85'** in 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$)

Asit **85'** in ^{13}C -NMR (50 MHz) spektrumundaki $\delta=170$ ppm' deki sinyal karbonil grubuna aitken, aromatik ve vinilik karbonlar olefinik bölgede yedi sinyal ($\delta=123.07$ ppm' deki çakışık iki karbon atomu sinyali) ve $\delta=85.47$, 83.87 ppm' lerdeki alifatik iki köprübaşı karbon sinyali ile toplam onbir sinyal yapı ile uyum içerisindedir.

2.7. 11-Oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9 karboksilik asit (85)' in para-toluensülfonik asit (p-tosOH) ile esterleştirilmesi

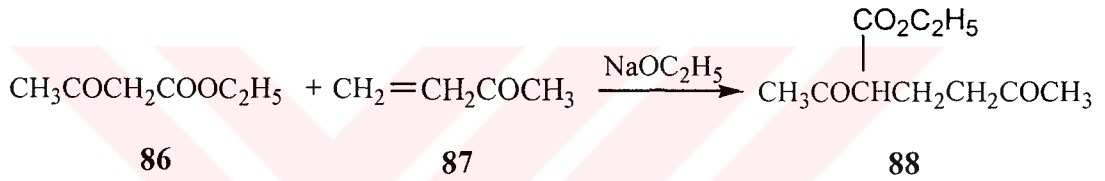
Manyetik olarak karıştırılan metanol içerisindeki asit **85'** e katalitik miktarda p.toluen sülfonik asit ilave edilerek 6 saat reflux edildi. Reaksiyon çözücüsü bu sürenin sonunda çektirilerek uzaklaştırıldı. Madde ekstraksiyon yöntemi ile saflaştırıldı. Ürünün NMR spektrumu arzu edilen esterleştirme ürününün oluşmadığı gözlemlendi. Reaksiyon şartları; reflux süresinin kısaltılması veya sadece oda sıcaklığında karıştırılma olarak değiştirilmesine rağmen yine aynı ürün ile karşılaşıldı.



Şekil 2.7 Metil (9-endo, 10-exo)-10-metoksi-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6-trien-9-karboksilatın (**90**) 200 MHz ¹H- NMR spektrumu (CDCl₃+ CCl₄)

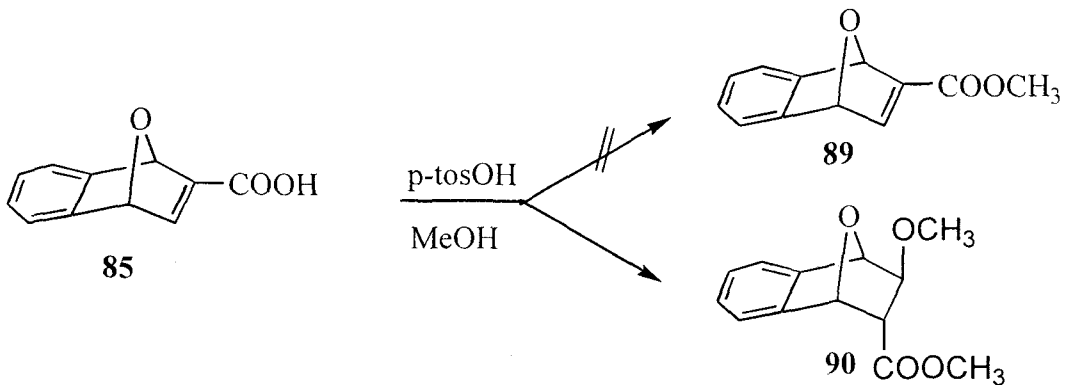
Bu ürünün yapısını aydınlatmak için NMR spektroskopisi deneylerinden faydalanıldı. ^1H -NMR Spektrumuna bakıldığında ilk göze çarpan iki metil grubunun ki biri esterleşme sonucu yapıya giren metoksi metili olması muhtemelken diğer metil grubunun nereden geldiği bir problem idi (Şekil 2.9). Bu problemi aşmak için asit veya bunların türevlerinin verdiği reaksiyonları inceledik. Bunun sonucunda 1,4-konjuge sistemlerde karşılaşılan Michael türü reaksiyon olabileceği düşünüldü.

En iyi Michael reaksiyonları β -keto esterler ya da β -diesterlerin α,β -doymamış ketonlara katılması ile vuku bulur. Örneğin etilasetoasetatın (86), 3-büten-2-on (87) ile sodyum etoksit varlığındaki reaksiyonundan % 94 verimle konjuge katılma 88 elde edilir.

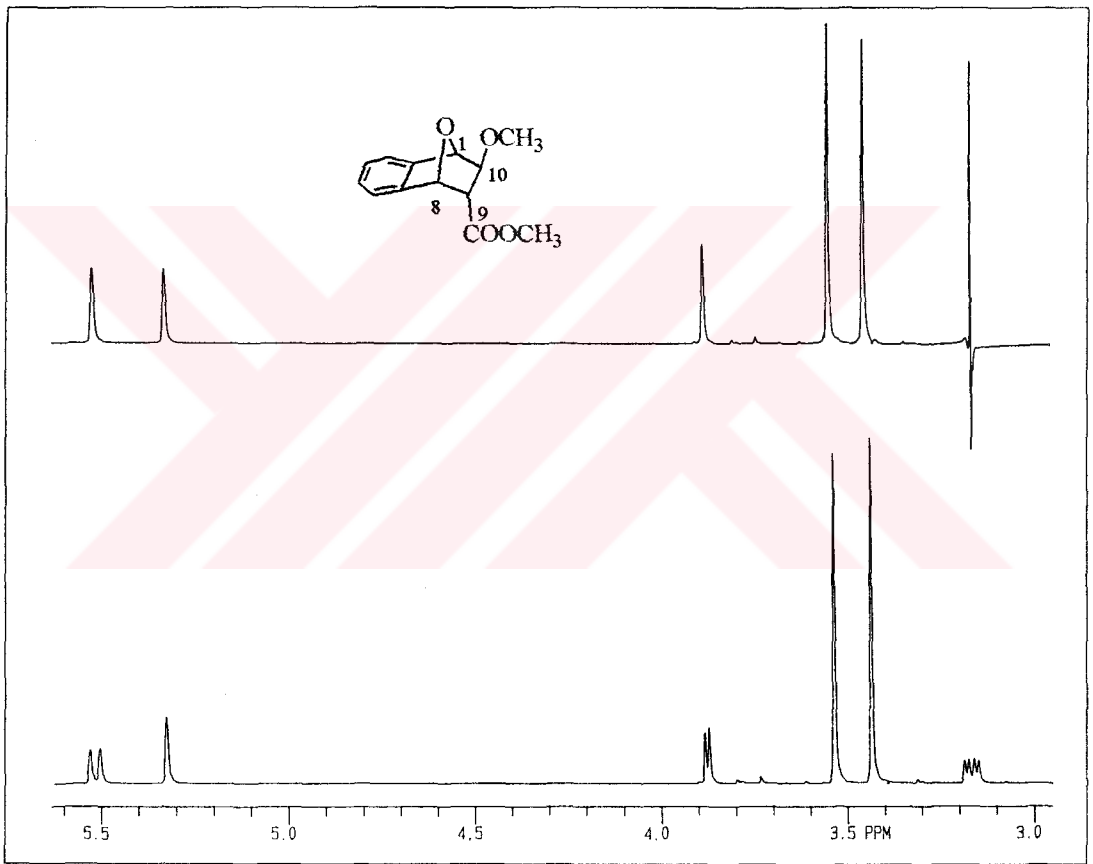


Bununla birlikte Michael reaksiyonları çok geniş çeşitliliğe sahiptir. Konjuge aldehit, ester, nitril, nitro bileşikleri hepsi Michael reaksiyonlarında elektrofil olarak hareket eder. Buna benzer olarak da β -diketon, β -keto esterler, malonik esterler, β -keto nitriller ve nitro bileşikleri ihtiva eden farklı donörlarda kullanılabilir³⁸.

Fakat bizim reaksiyonumuzdaki elektrofil yukarıda bahsettiğimiz bileşiklerden hiç biri değil sadece metanol idi. Reaksiyonun ilerleyişi; öncelikle p-tosOH in katalitik etkisi ile ester oluşumu daha sonra konjuge α,β doymamış esterlere metanolün 1,2 katılmasıdır.



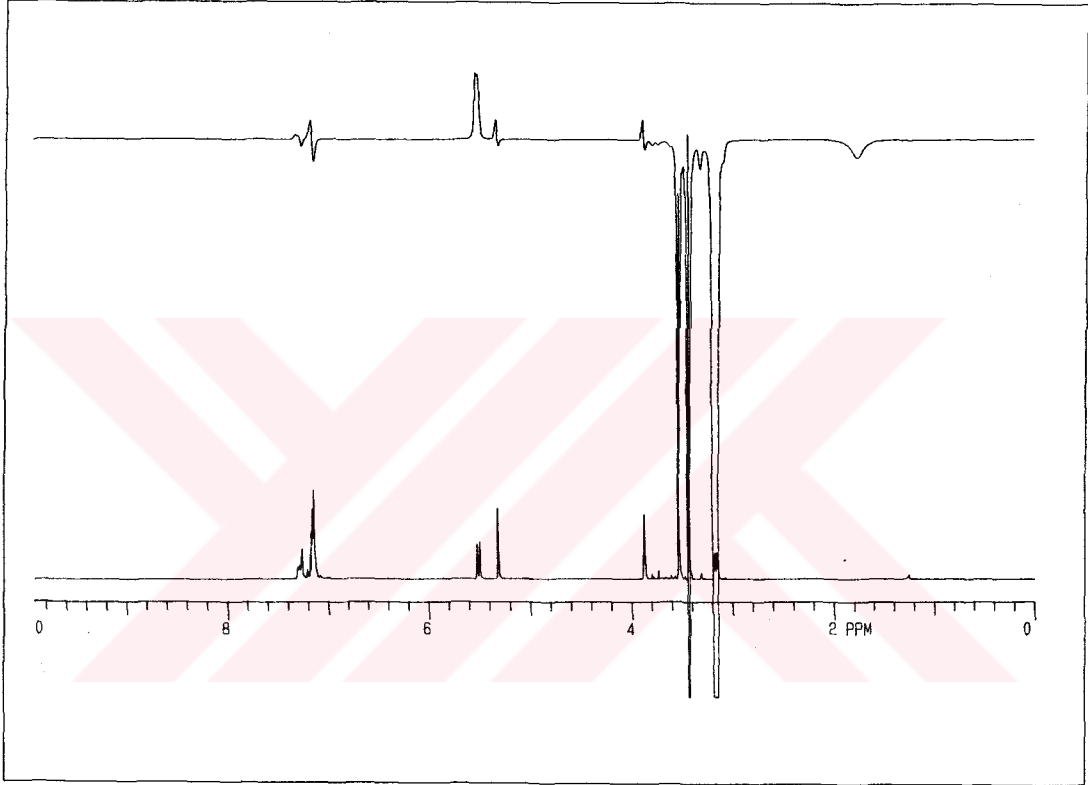
Molekülün ^1H -NMR spektrumu Şekil 2.7’ de görülmektedir. Aromatik protonlar $\delta=7.31$ - 7.12 ppm arasında multiplet vermektedir. Katılma ürününde iki farklı köprübaşı protonu $\delta=5.52$ - 5.49 ppm’ deki dublet ve $\delta=5.31$ ’ deki kalın singlet olarak rezonans olurlar. Ayrıca ^1H -NMR spektrumundan $\delta=3.53$ ppm’ deki pikin ester metiline, $\delta=3.43$ ppm’ deki pikin de metoksi metil protonlarına ait olduğu kolayca anlaşılmaktadır. $\delta=3.80$ - 3.87 ppm’ deki dublet, metoksi grubuna komşu olan protona ait iken 3.18 - 3.14 ppm’ deki dubletin dubleti ise karbonil grubuna komşu protona aittir.



Şekil 2.8 Metil (9R, 10R)-10-metoksi-11-oksatrişiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6-trien-9-karboksilatın (**90**) 200 MHz çift rezonans ^1H - NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$)

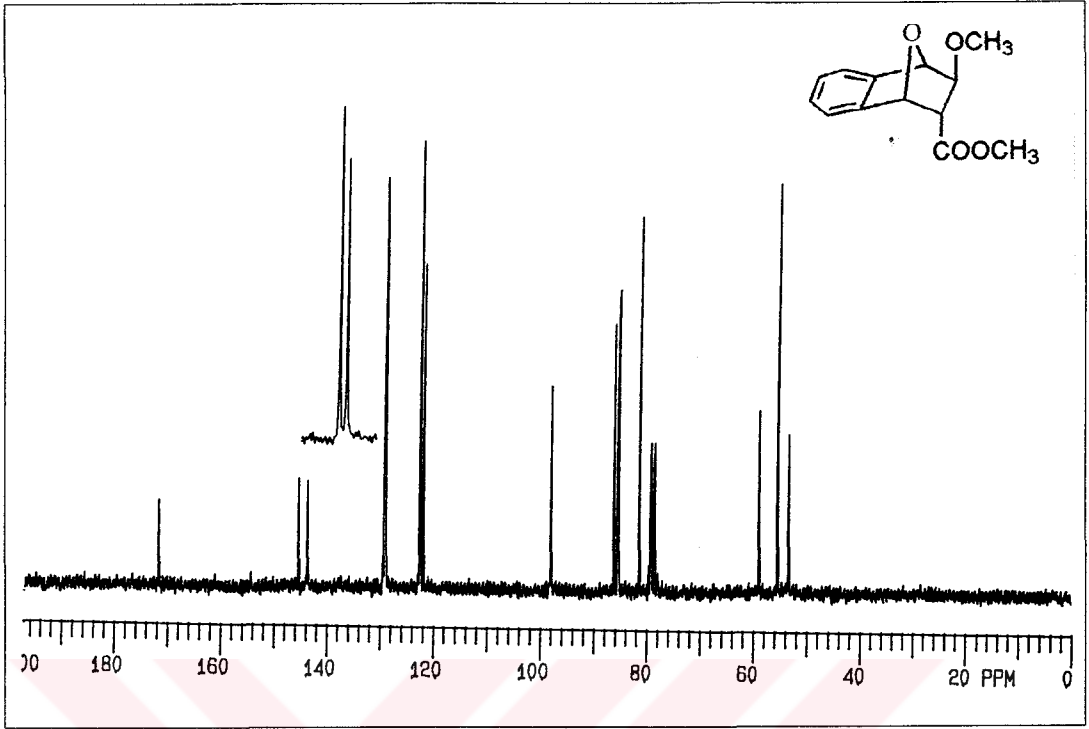
Moleküldeki grupların yönlerini kesin olarak belirlemek için çeşitli NMR deneylerine başvuruldu. Bilindiği gibi çift rezonans deneyleri sinyalleri daha basite indirgeyerek hem spektrumun yorumunu kolaylaştırırken hem de bir protona komşu olan diğer protonların belirlenmesinde yardımcı olur³⁹. Bu nedenle, bu spektrumda bazı protonlara

çift rezonans deneyi uygulandı (Şekil 2.8). H_9 ya da H_{10} Protonuna ait olan $\delta=3.16$ ppm 'deki dubletin dubleti çift rezonans yapıldığında $\delta=3.80$ ve 5.50 ppm' deki dubletler singlete dönüşmektedir. Ayrıca metoksi pikinin şiddetinde değişme olduğu görülmektedir. Bu değişiklikler bize H_9 protonunun her iki protona komşu olduğunu (H_8H_{10}) göstermektedir.



Şekil 2.9 Metil (9-endo, 10-exo)-10-metoksi-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6-trien-9-karboksilatın (**90**) 200 MHz NOE-diff ¹H- NMR spektrumu (CDCl₃+ CCl₄)

$\delta= 3.16$ ppm' deki H_9 Protonu NOE yapıldığında sadece H_8 protonu ile aynı uzayı paylaştığı spektrumdan anlaşılmaktadır (Şekil 2.9). Sonuç olarak katılma ürününün stero kimyasını, -OMe grubunun üst yüzeyden yaklaştığı ve karbonil grubu ile trans konumda olduğunu NMR spektroskopisi ile aydınlatmış olduk. Buna ilaveten H_9 ve H_{10} etkileşme sabiti $J_{910}=2.3$ Hz trans etkileşmesi gösterirken, H_8 ve H_9 arasındaki etkileşme $J_{89}=5.12$ Hz dir.



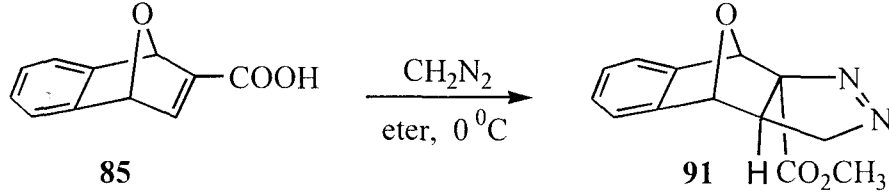
Şekil 2.10 Metil (9-endo, 10-exo)-10-metoksi-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6-trien-9-karboksilatın (**90**) 50 MHz ^{13}C - NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$)

Metanol katılmış **90** ürününün Şekil 2.10' daki ^{13}C -NMR spektrumunda; 171.96 ppm' deki pik karbonil karbonuna aittir. Aromatik karbon atomları 145.50-122.19 ppm arasında sinyal verirler. $\delta=86.48$ ile 84.57 ppm' deki İki sinyal köprübaşı karbonlarına ait iken, 81.56 ppm' deki sinyal ise metoksi grubunun bağlı olduğu karbon atomudur. $\delta=59.10, 55.61, 53.61$ ppm' deki Pikler ise alifatik diğer üç karbon atomuna aittir.

2.8. 11-Oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (**85**)' in diazometan ile esterleştirilmesi

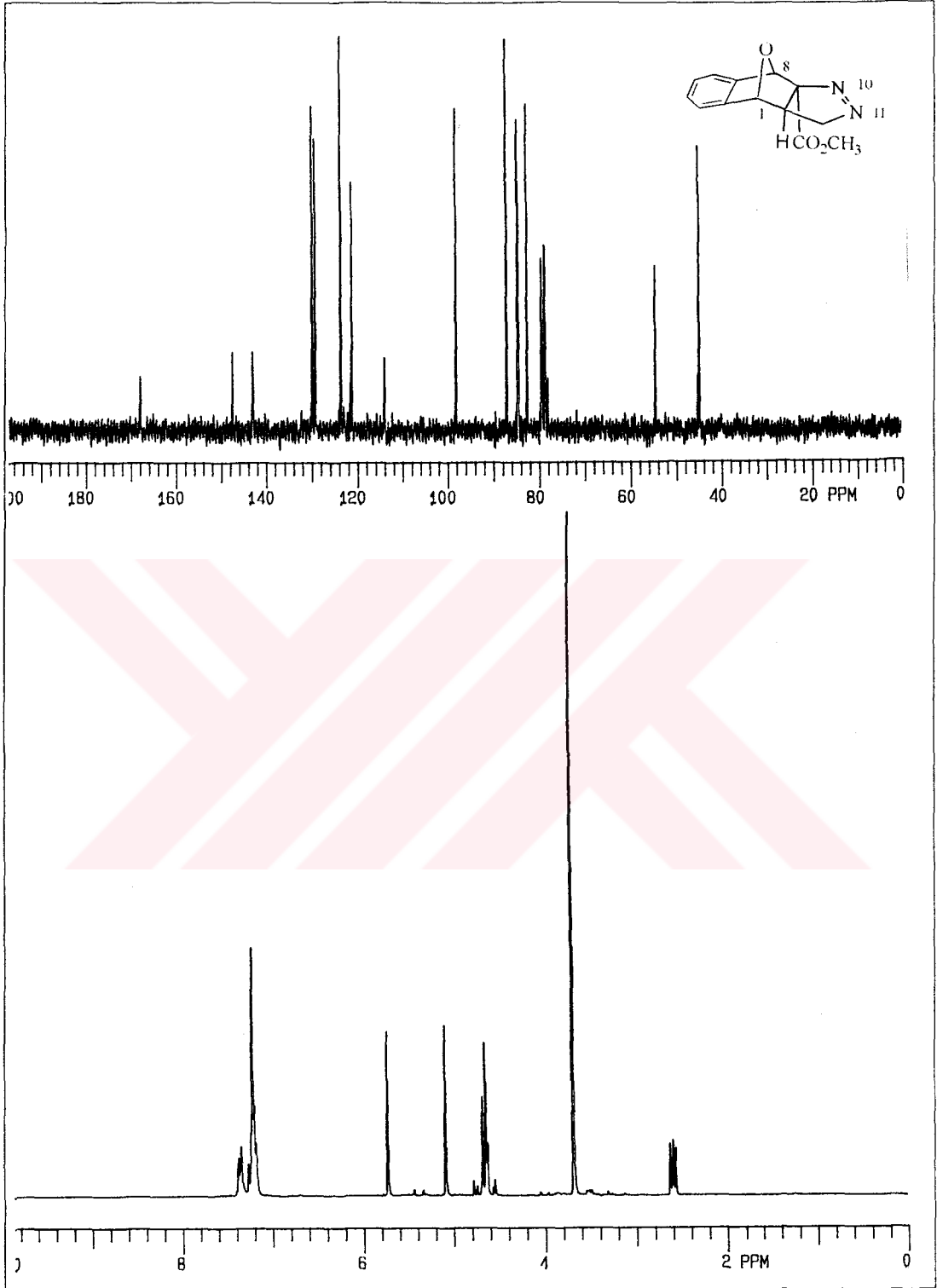
Asit **85**' in p-tosOH katalizörlüğünde MeOH içerisindeki esterleşme reaksiyonundan arzu edilen ürün elde edilemeyince, karboksilik asitlerin yüksek verimle metil esterlerine dönüştürme yöntemi olan diazometan ile esterleştirilme denendi. Bu amaçla karboksilik asit **85**' in eter içerisindeki çözeltisine yine *in situ* olarak hazırlanan diazometanın eterdeki çözeltisi 0 $^{\circ}\text{C}$ ' de damlatılarak reaksiyonun bitmesine izin verildi.

Ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındığında, asit grubuna ve çift bağa olmak üzere moleküle iki mol dizometan katılma ürünü olan pirazol **91** olduğu anlaşıldı.



Bu molekülün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 2.11) aromatik protonlar $\delta=7.38-7.15$ ppm arasında görülmektedir. $\delta= 5.72$ ppm' deki kalın singlet H_8 protonuna aitken diğer köprübaşı protonu H_1 , $\delta= 5.08$ ppm' de kalın singlet olarak rezonans olmaktadır. $\delta= 4.60-4.63$ ppm' de triplet gibi gözlenen üç çizgi aslında $\delta= 4.64$ ppm' de çakışan dubletin dubletidir ve azot atomunun etkisiyle aşağı alana kayan metilenik ($J_{\text{gem}}=4.25$ Hz) protonlarına aittir. $\delta=3.68$ ppm' de Görülen uzun ve kalın singlet metoksi metil protonlarına aittir. H_{13} protonu $\delta= 2.60$ ppm' de CH_2 protonlarıyla geminal etkileşerek dubletin dubleti vermektedir ($J=7.9$ Hz).

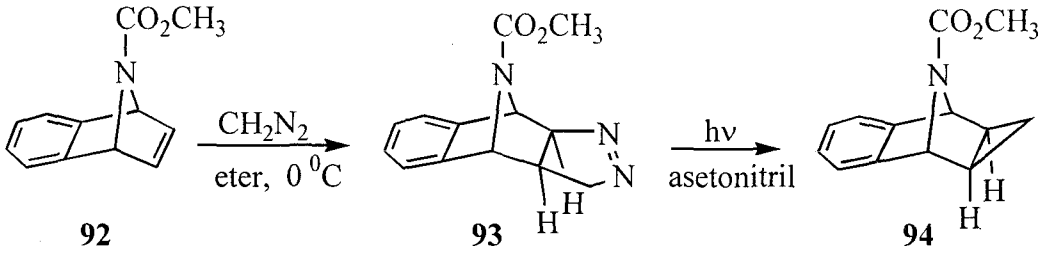
Bileşik **91**' in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda $\delta= 168.09$ ppm' deki sinyal karbonil karbonuna aitken, altı tane aromatik karbon atomu $\delta= 147.60-121.48$ ppm arasında rezons olmaktadır. C_1 , C_8 ve C_{13} karbonlar ısırasıyla $\delta= 87.14, 84.54, 82.72$ ppm' de, metil ve metilenik karbonlar ise $\delta= 54.58, 45.09$ ppm' de görülmektedir. Molekülde azot atomunun bulunduğu en güzel ispatı nitril karbonlarının rezonans sinyalinin gözlemlendiği $\delta= 114.06$ ppm' deki karbon atomu sinyali olup yapıyı tamamen doğrulamaktadır (Şekil 2.11).



Şekil 1.11 Metil 14-oksa-10,11-diazatetrasiklo[6.5.1.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadeka-2,4,6,10-tetraen-9-karboksilat (**91**)' in 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları ($\text{CDCl}_3+\text{CCl}_4$)

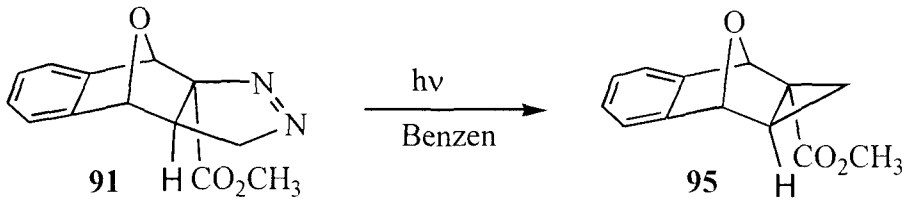
2.9. Metil 14-oksa-10,11-diazatetrasiklo[6.5.1.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadeka-2,4,6,10-tetraen-9-karboksilat (91)' in benzen içerisindeki fotolizi

Prinzbach ve gurubu²⁸, 1,4-epimino-9-metoksikarbonil-1,4-dihidronaftaline diazometan katarak katılma ürünü pirazol **93**' ü asetonitril içerisinde fotoliz ederek %37 verimle azot ayrılmış ürün **94**' ü elde etmişlerdir.

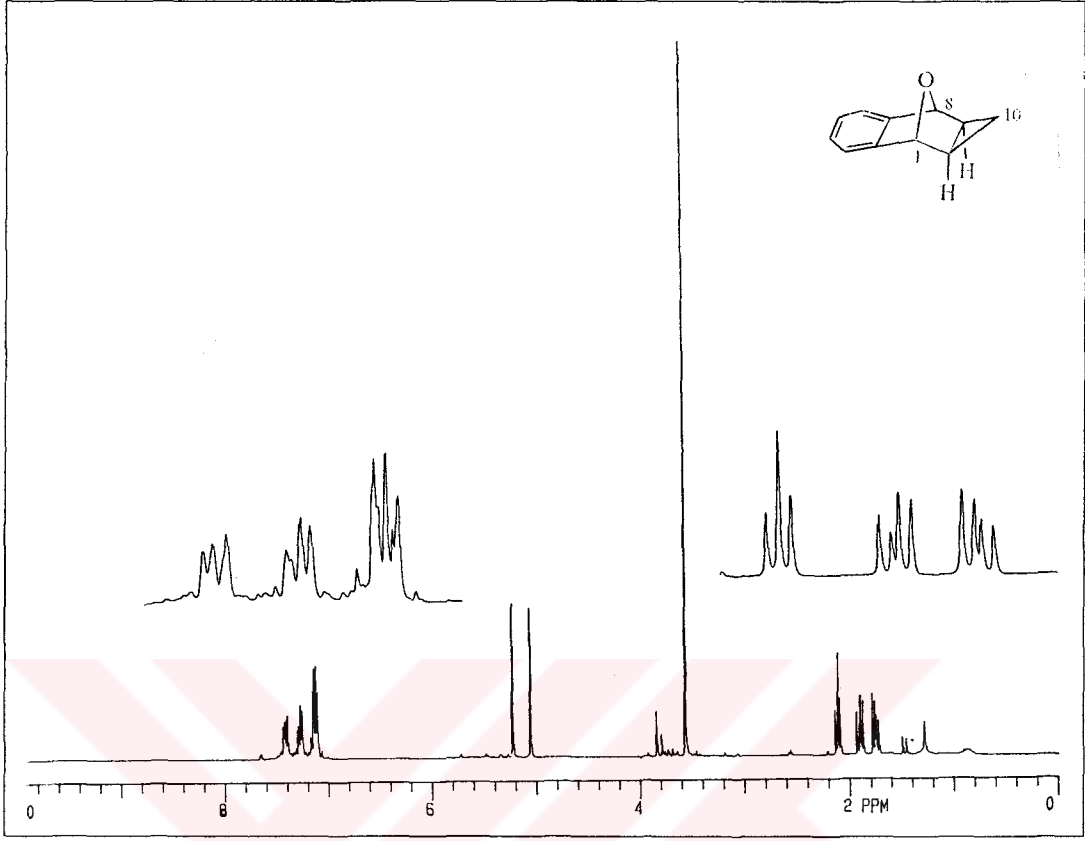


Çalışmamızın bir kısmını oksapirazol **91**' in fotolizi oluşturmaktadır. Fakat çözücü olarak singlet uyarılma şartlarına uygun olarak benzen seçilmiştir. Uyarılma sonucunda, azot molekülü çıkışıyla oluşan radikallerin düzenlenmeye maruz kalıp kalmayacağı araştırıldı.

Bunun için oksapirazol **91** benzen içinde 5.5 saat ışınlandırıldı. Bu sürenin sonunda %100 dönüşümle metil 12-oksatetrasiklo[6.3.1.0^{2,7}.0^{9,11}]dodeka-2,4,6-trien-9-karboksilat (**95**) elde edildi.

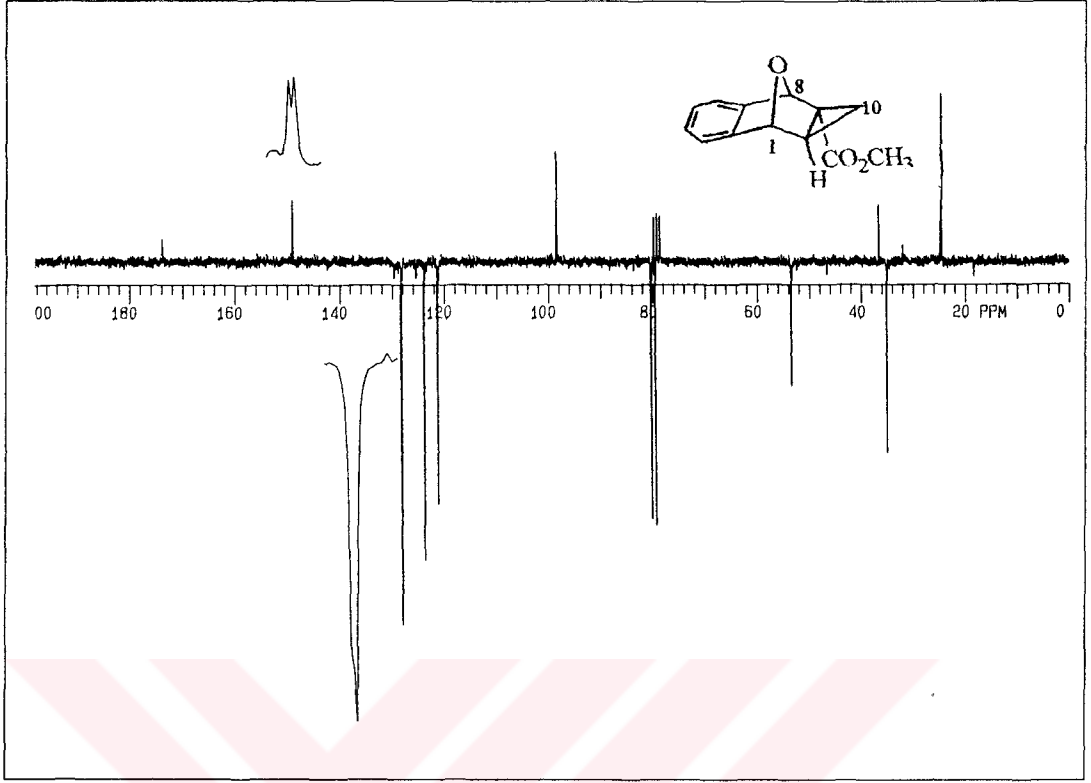


Metil 12-oksatetrasiklo[6.3.1.0^{2,7}.0^{9,11}]dodeka-2,4,6-trien-9-karboksilat (**95**)' ın 200 MHz ¹H-NMR spektrumu Şekil 2.12' te görülmektedir.



Şekil 2.12 Metil 12-oksatetrasiklo[6.3.1.0^{2,7}.0^{9,11}]dodeka-2,4,6-trien-9-karboksilat (**95**)' in 200 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃+CCl₄)

Aromatik protonlar $\delta = 7.43-7.09$ ppm arasında multiplet sistemi vermektedir. Köprübaşı protonların kimyasal kayma değerleri azot molekülünün ayrılmasıyla birbirine oldukça yaklaşmıştır. Köprübaşı H₈ protonu $\delta = 5.22$ ppm' de H₁ protonu $\delta = 5.05$ ppm' de kalın singlet olarak rezonans olmaktadır. Ester metilinin kimyasal kayma değerinde çok fazla bir değişiklik gözlenmemekte ve beklenen yerinde 3.56 ppm' de singlet olarak pik vermektedir. H₁₁ protonu siklopropan halkasındaki metilenik protonlarla etkileşerek $\delta = 2.13-2.09$ ppm' de triplet ($J_{1011} = 4.47$ Hz) yarılrken, siklopropan halkasındaki metilenik protonlar önce kendi aralarında AB sistemi vermekte ($J_{gem} = 7.12$ Hz) daha sonra da AB sistemi metilenik protonların H₁₁ protonuyla etkileşmesinden dublete yarılmaktadır ($J = 4.47$ Hz).

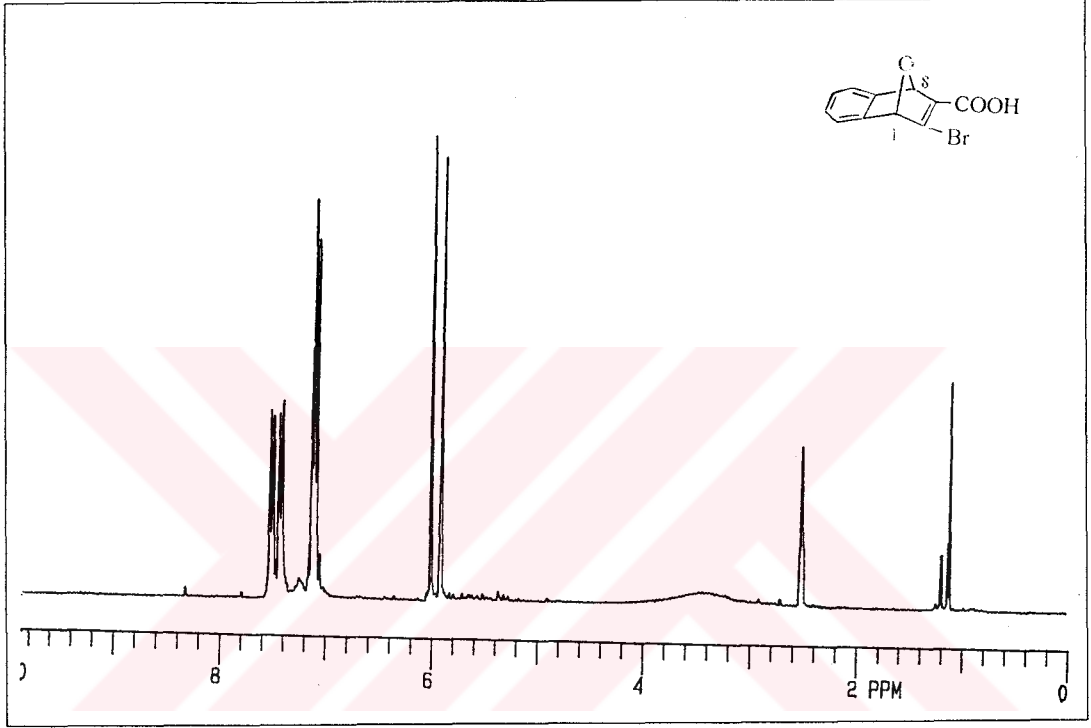
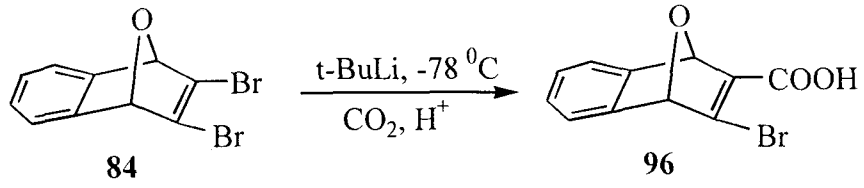


Şekil 2.13 Metil 12-oksatetrakisiklo[6.3.1.0^{2,7}.0^{9,11}]dodeka-2,4,6-trien-9-karboksilat (95)'in 50 MHz APT-¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃+CCl₄)

Molekül 95' in APT spektrumunda alifatik bölgede altı olefinik bölgede yedi olmak üzere toplam onüç sinyal görülmektedir. Aromatik kuaterner karbonlar $\delta = 148.91$ ppm' de üst üste çakışmaktadır. Karbonil karbonu 173.83 ppm' de pozitif sinyal vermektedir. 80 ppm civarındaki iki negatif sinyal köprübaşı karbonlarına aitken alifatik bölgedeki iki pozitif sinyal C₉, C₁₀ ; iki negatif sinyalde C₁₁ ve metoksi metil karbonlarına aittir (Şekil 2.13).

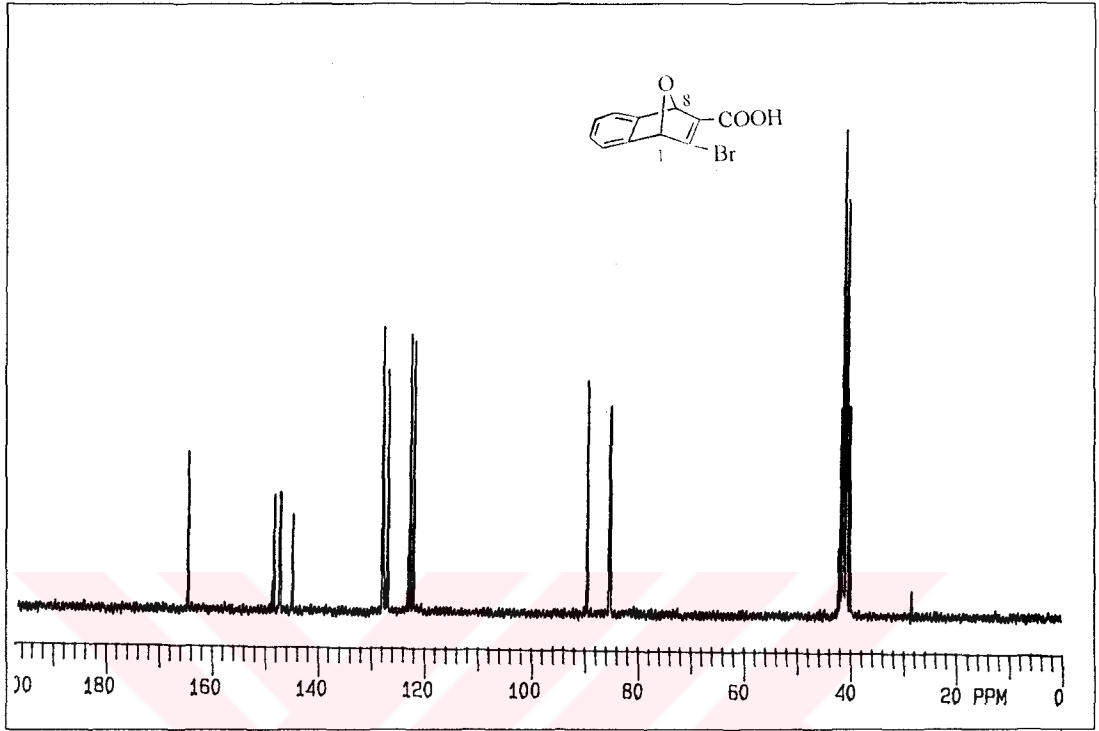
2.10. 10-Bromo-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (96)' nın sentezi

Dibromo-7-oksabenzonorbornadien 84' ün THF' deki çözeltisine, -78 °C' de t-BuLi daha sonra kuru buz (CO₂) ilave edilerek, reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesi sağlandıktan sonra ortam asitlendirilerek bileşik 96' nın oluşması sağlandı.



Şekil 2.14 10-Bromo-11-oksatrişiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (**96**)'nin 200MHz ¹H-NMR spektrumu (DMSO)

Asit **96**'nin ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 2.14) $\delta=7.53-7.09$ ppm arasındaki multipletler aromatik protonlara ait iken, köprübaşı protonları (H_1 , H_8) $\delta=6.01$ ile 5.92 ppm'de kalın singlet olarak rezonans olur. $\delta=3.48-3.38$ ppm arasında yayvan bir şekilde gözlenen sinyal DMSO içindeki su ve asit protonlarına aittir.

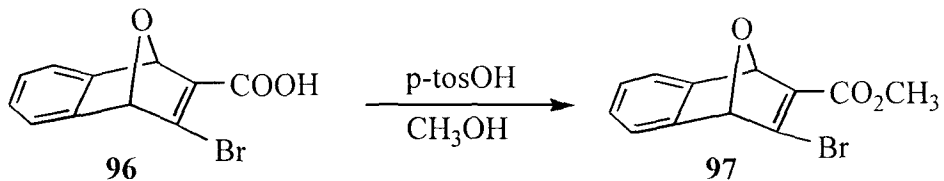


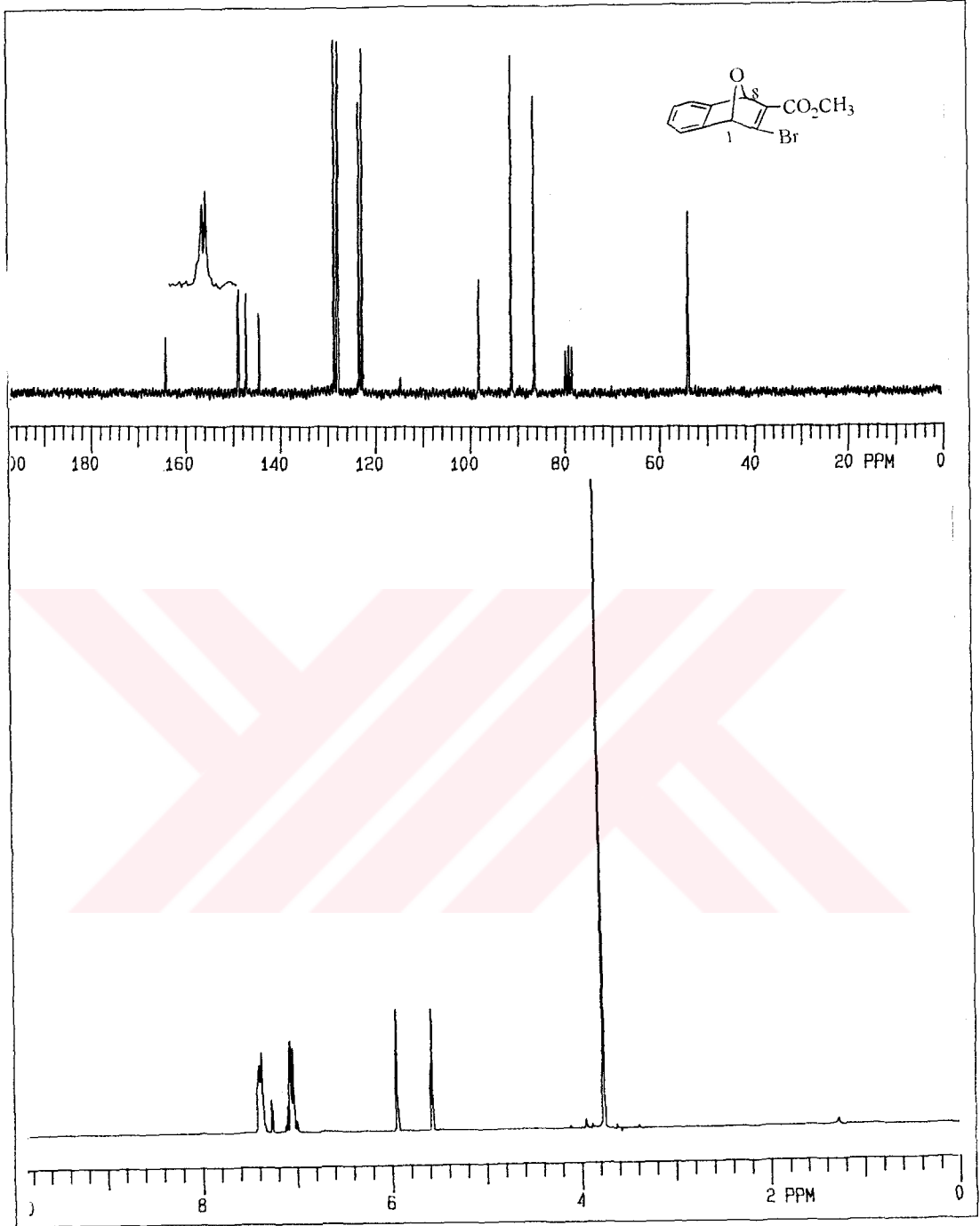
Şekil 2.15 10-Bromo-11-oksatriklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (**96**)'nın 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO)

Ayrıca bu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.15) köprü başı karbonları (C_1, C_8) $\delta=89.98$ ve $\delta=85.57$ ppm' de rezonans olmaktadır. Diğer olefinik ve aromatik karbon sinyalleri $\delta=148.82$ - 122.41 ppm arasında gözlenmektedir. İlave olarak $\delta=164.87$ ppm' de bir sinyalin gözlenmesi önerilen yapıda karbonil grubunun olduğunu göstermektedir.

2.11. Metil 10-bromo-11-oksatriklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilat (**97**)' in sentezi

Asit **96**'nın p-toluensülfonik asit katalizörlüğünde metanol ile esterleştirilmesinden ester **97** sentezlendi.





Şekil 2.16 Metil 10-bromo-11-oksatrişiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilat (**97'**)' nin 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$)

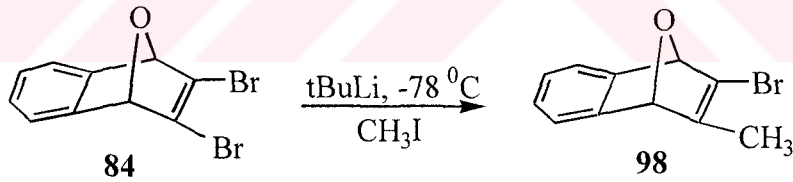
Ester **97'** nin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 2.16) aromatik protonlar $\delta = 7.40$ - 7.00 ppm arasında multiplet verirler. $\delta = 5.94$ ile $\delta = 5.57$ ppm' de Köprübaşı (H_1 ve H_8) protonları

rezonans olmaktadır. Ayrıca $\delta = 3.76$ ppm' deki singlet ise metil protonlarına aittir.

Şekil 2.16' da ester **97** bileşiğinin ^{13}C -NMR spekturumu görülmektedir. Karbonil karbonu $\delta = 164.21$ ppm' de rezonans olmaktadır. $\delta = 148.90, 148.83, 147.18, 144.47$ ppm' deki Dört sinyal ise aromatik ve olefinik kuvarterner karbonlara aittir. Geriye kalan dört aromatik karbon sinyali $\delta = 128.57-122.75$ ppm arasında gözlenmektedir. $\delta = 91.33-86.42$ ppm' de Köprü başı (C_1, C_8) karbonları rezonans olurken, metil karbonu alifatik bölgede $\delta = 53.74$ ppm' de sinyal vermektedir.

2.12. 9-Bromo-10-metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (98) sentezi

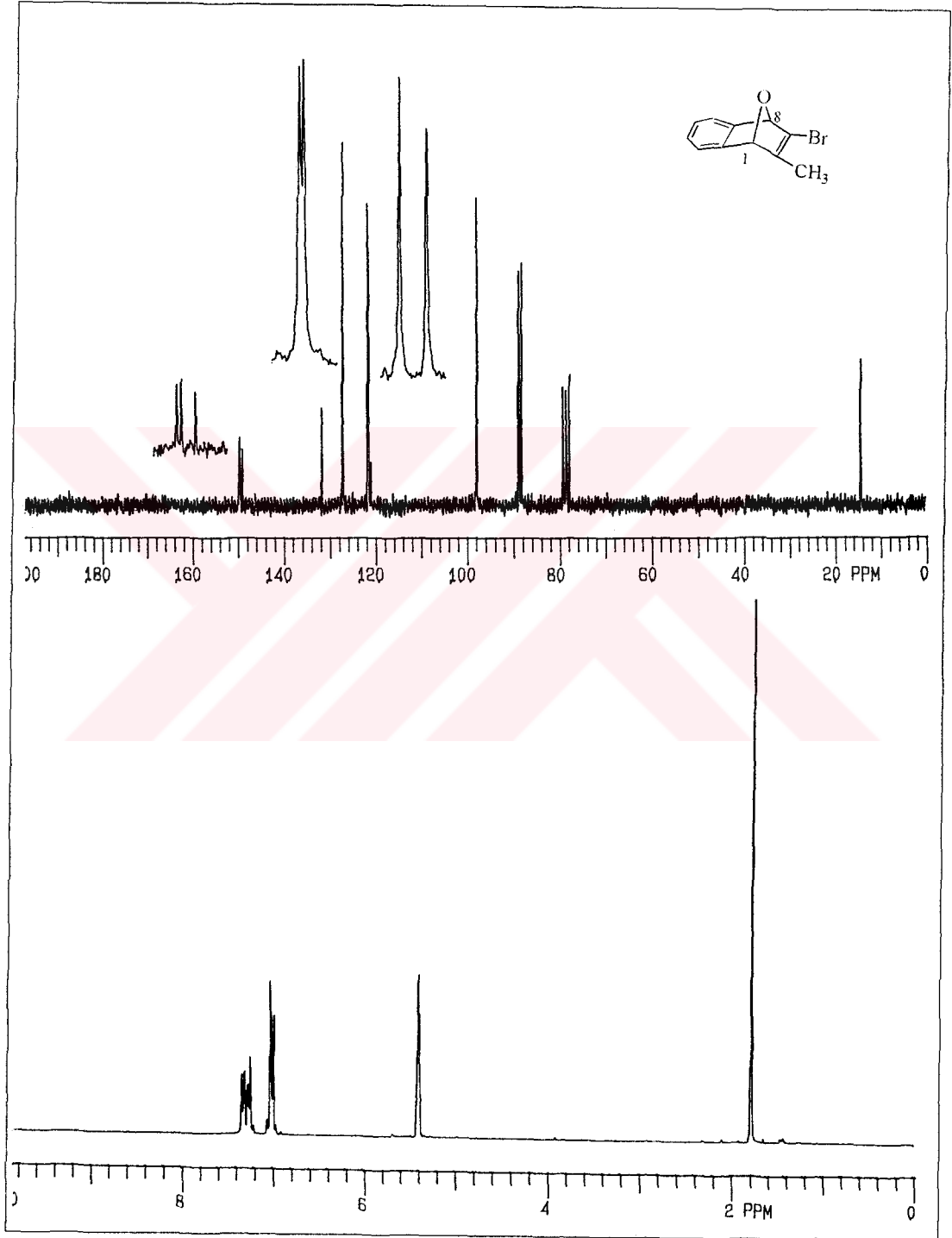
Dibromo-7-oksabenzonorbornadien **84**' ün THF' deki çözeltisi -78°C ' ye soğutularak t-Butillityum ve akabinde metiliyodür (CH_3I) ile muamele edilerek 9-bromo,10 metil oksatrisiklo-tetraen **98** sentezlenmek suretiyle ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



Bileşik **98**' in ^1H -NMR spektrumunda $\delta = 7.34-7.00$ ppm arasında gözlenen multipler aromatik protonlara aittir. Köprübaşı (H_1 ve H_8) protonları $\delta = 5.42$ ile 5.40 ppm' lerde kalın singlet olarak rezonans olurken, metil protonları $\delta = 1.80$ ppm' de pik vermiştir (Şekil 2.17).

98' in Şekil 2.17' deki ^{13}C spektrumunda olefinik bölgedeki sekiz sinyal aromatik ve olefinik karbon atomlarına aittir. Köprübaşı (C_1 ve C_8) karbonları $\delta = 89.05$ ile 88.64

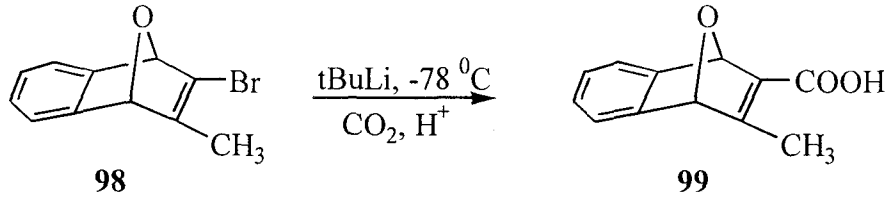
ppm' de rezonans olmuşlardır. $\delta = 14.42$ ppm' deki sinyal ise metil karbonuna ait olup yapıya metil girdiğinin göstergesidir.



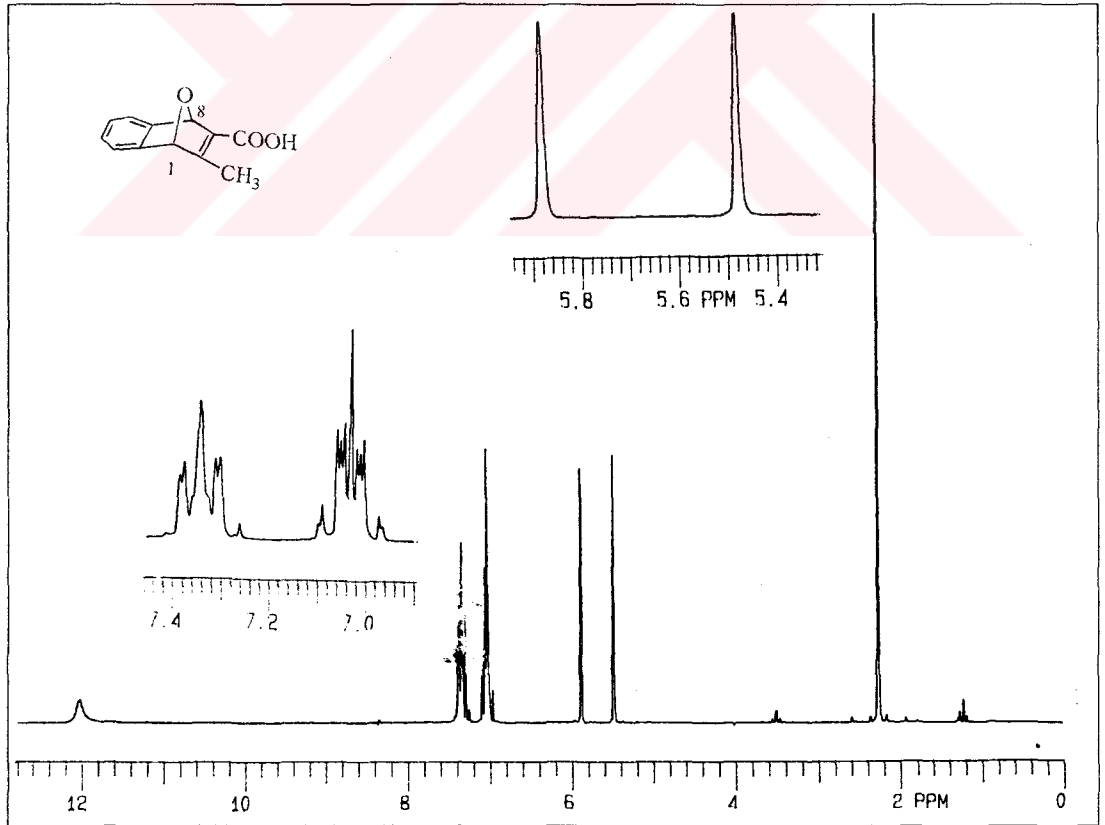
Şekil 2.17 9-Bromo-10-metil-11-oksatisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (**98**)' in 200 MHz ¹H-NMR ve 50 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃ + CCl₄)

2.13. 10-Metil-11-oksatrişiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (99)' un sentezi

9-Bromo-10-metil-oksabenzonornadien **98**'in THF' deki çözeltisi -78°C ' ye soğutuldu. Bu sıcaklıkta önce t-BuLi daha sonra kuru buz (CO_2) ilave edilerek asit **99**' un sentezi gerçekleştirildi. Bileşik **99** kolon kromatografisi ve kristallendirme ile saflaştırıldı.

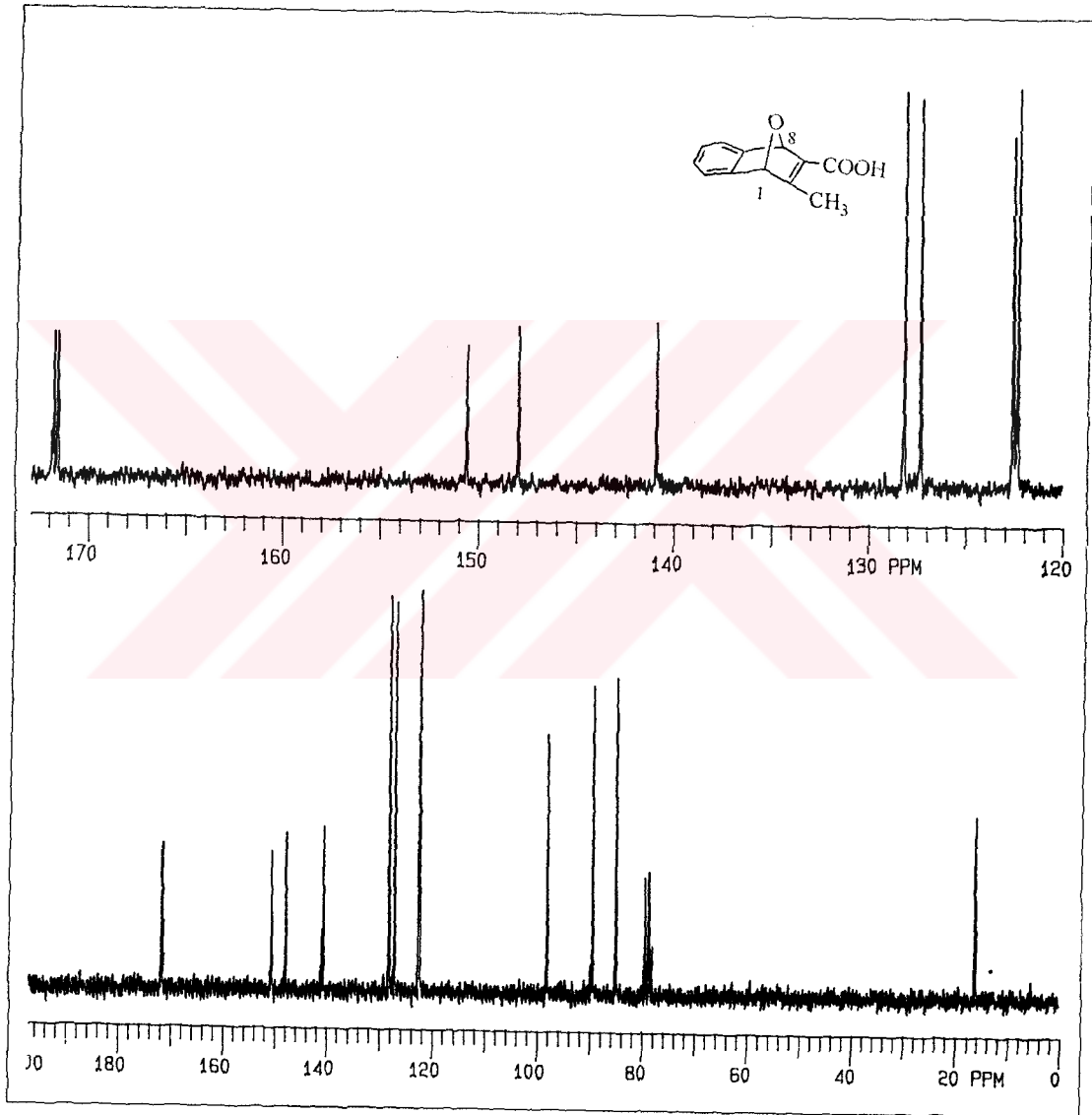


10-Metil-11-oksatrişiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (**99**)' un ^1H -NMR spektrumu Şekil 2.18' de görülmektedir.



Şekil 2.18 10-Metil-11-oksatrişiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (**99**)' un 200 MHz ^1H - NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$)

Aromatik protonlar, $\delta = 7.38-7.97$ ppm arasında multipler olarak rezonans olmaktadır. $\delta = 5.88$ ppm' de Köprübaşı H_8 protonu kalın singlet olarak rezonans olurken, diğer köprübaşı (H_1) protonu $\delta = 5.47$ ppm' de kalın singlet olarak sinyal verir. Metil protonları $\delta = 2.26$ ppm' de rezonans olurken ve $\delta = 12.02$ ppm' deki pikin asitin OH'ına ait olması yapıyı desteklemektedir.

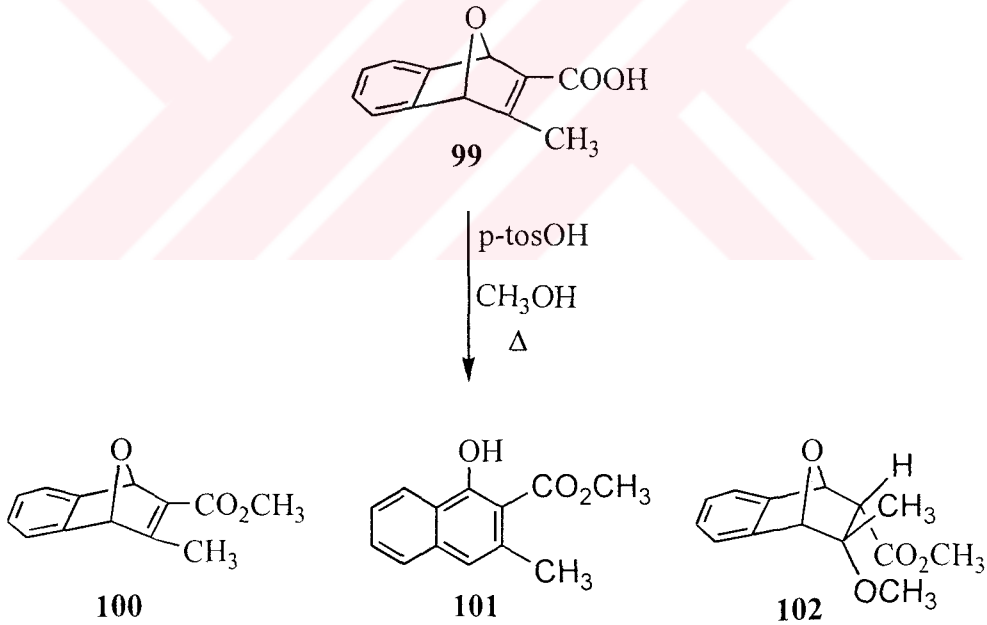


Şekil 2.19 10-Metil-11-oksatrişiklo[6.2.1.0^{2.7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (99)' un 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$)

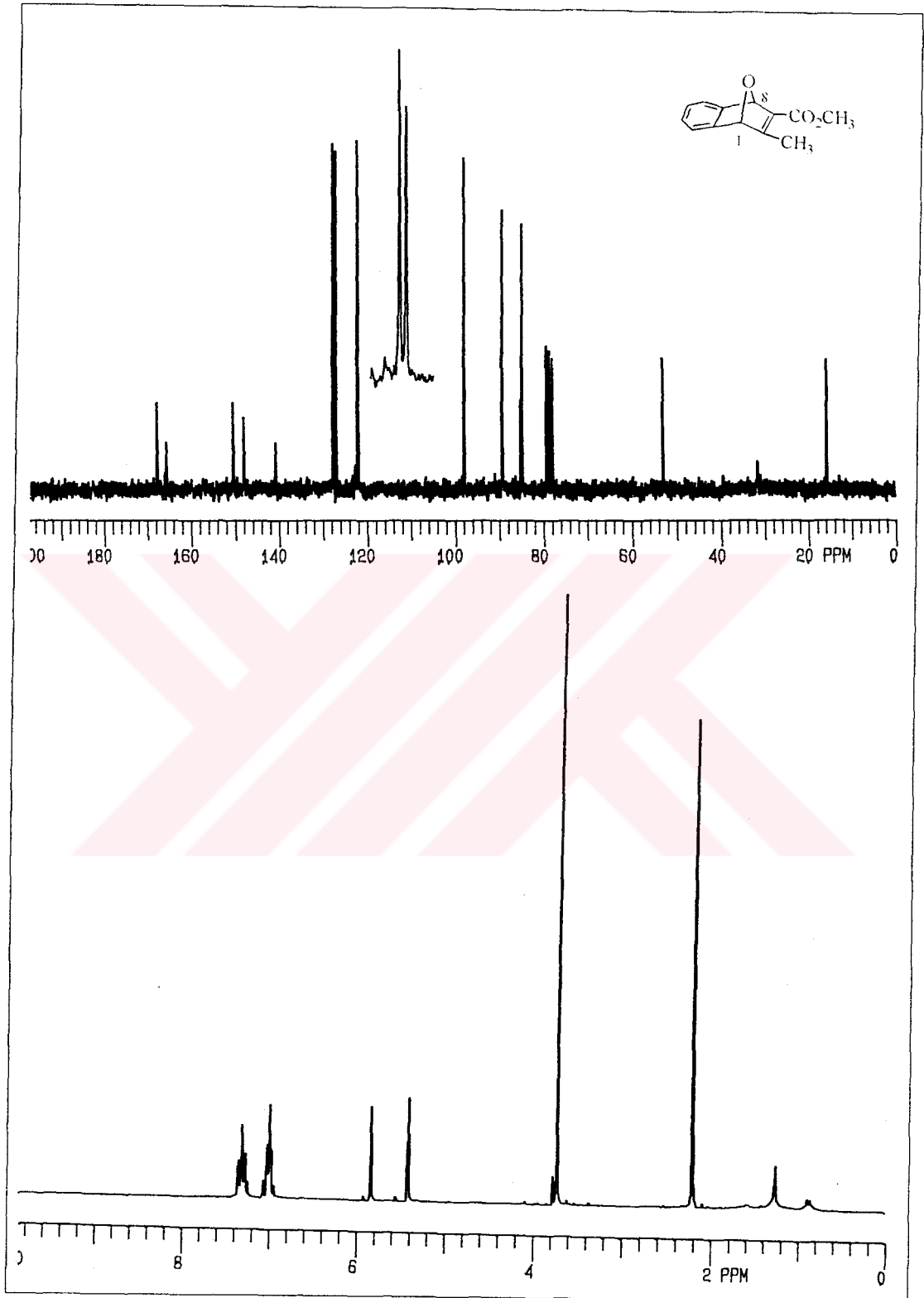
Bileşik **99**' un ^{13}C -NMR spektrumunda olefinik bölgedeki dokuz tane karbon atomu, $\delta = 89\text{--}85$ ppm arasında tipik iki köprübaşı (C_1 , C_8) karbon atomları, alifatik bölgedeki bir tane sinyal ile birlikte toplam oniki karbon piki yapıdaki karbon atomu sayısı ile uyum içerisinde (Şekil 2.19).

2.14. 10-Metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (**99**)' un p-tosOH ile esterleştirilmesi

Karboksilik asit **99** metanolde çözülüp üzerine katalitik miktarda p-tosOH ilave edilerek reflüks edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı work-up edilip kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Reaksiyon sonucunda ester ürün **100** ile birlikte iki farklı ürün daha oluştuğu gözlemlendi.



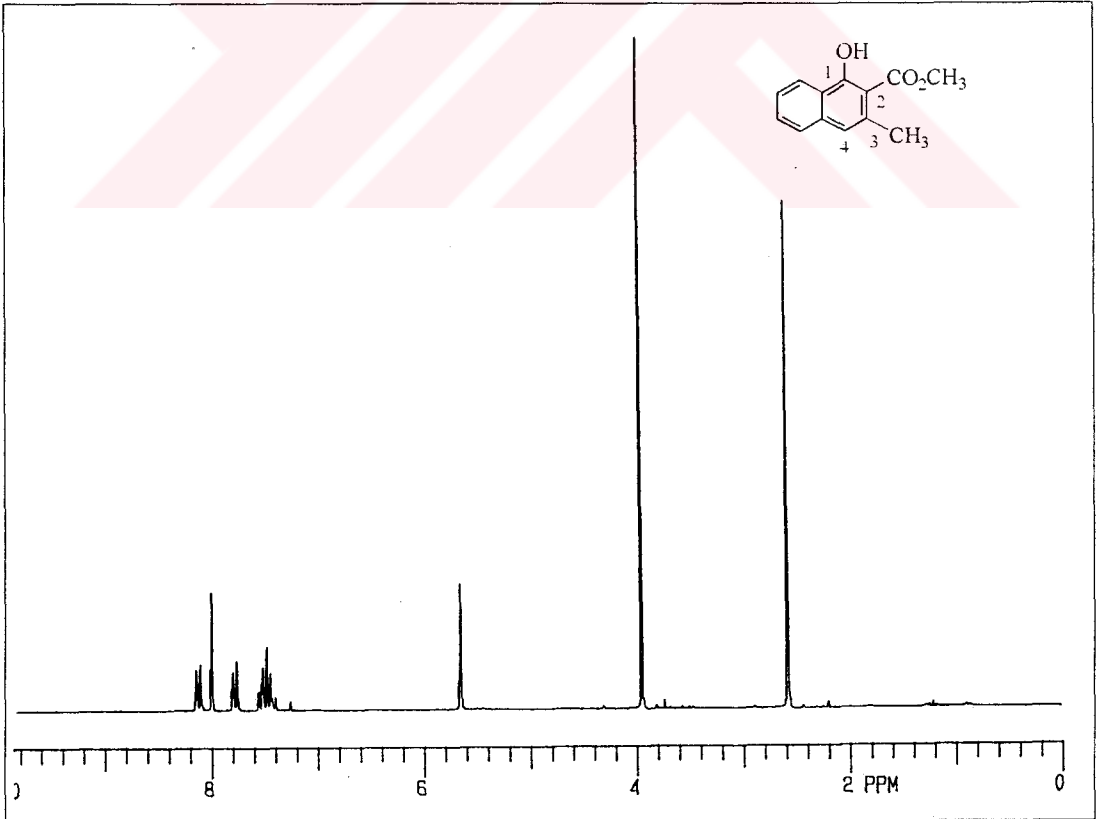
Ester **100**' ün ^1H -NMR spektrumu Şekil 2.20' de görülmektedir. Aromatik protonlar $\delta = 7.35\text{--}6.98$ ppm arasında multiplet olarak rezonans olmaktadır. Köprü başı protonları (H_1 ve H_8) $\delta = 5.85$ ile 5.43 ppm' lerde singlet vermişlerdir. Yapıya giren -OMe grubu $\delta = 3.74$ ppm' de singlet verirken, metil piki asit **99**' dakine benzer şekilde $\delta = 2.21$ ppm' de singlet olarak rezonans olmuştur.



Şekil 2.20 Metil 10-metil-11-oksatri siklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilat (**100**)' ün 200 MHz ¹H-NMR ve 50 MHz ¹³C-NMR spektrumları (CDCl₃+ CCl₄)

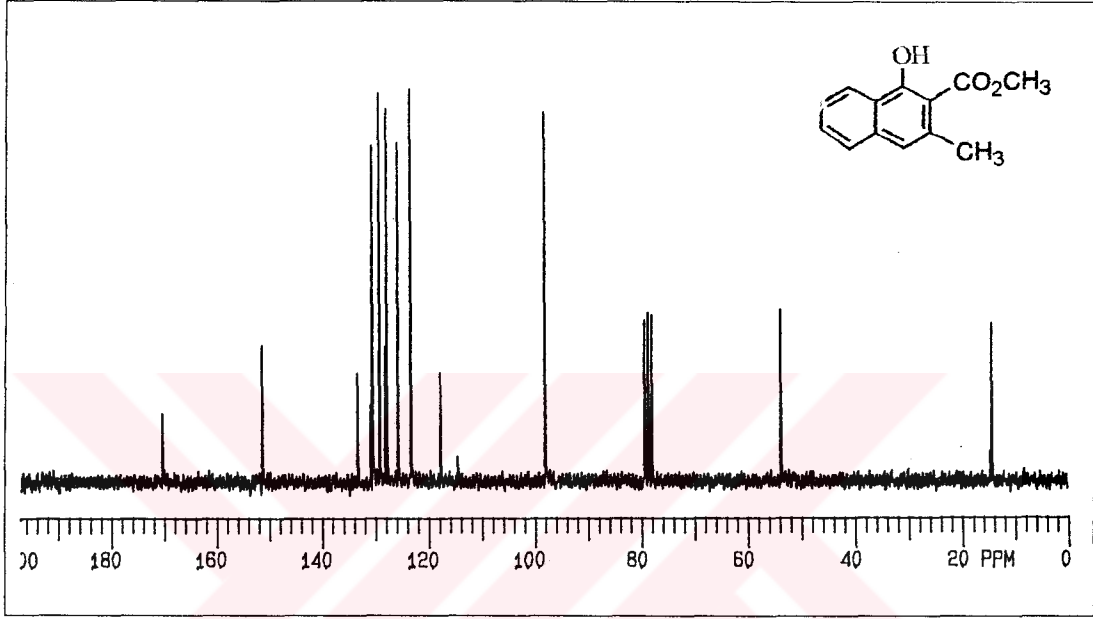
^{13}C -NMR Spektrumunda (Şekil 2.20) karbonil karbonu $\delta=168.12$ ppm' de rezonans olurken, $\delta=166.10$ ppm' deki karbon sinyali α,β -doymamış sistemlerde gözlenen konjugasyonun bu sistemlerde de gözlenmesinden dolayı aşağı alana kayan C_{10} karbon atomuna aittir. Diğer üç tersiyer karbon atomu $\delta=150.82$, 148.54 , 141.18 ppm' de geriye kalan aromatik dört karbon atomu sinyali $\delta=127.93$, 127.14 , 122.34 , 122.17 ppm arasında rezonans olmaktadır. Köprü başı karbon atomları tipik bölgeleri olan $\delta=89.46$ ile $\delta=85.21$ ppm' de görülmektedir. $\delta=53.17$ ile 15.80 ppm' deki iki sinyal sırasıyla metoksi metil karbon atomuyla metil karbon atomuna ait olup yapıyı tamamen doğrulamaktadır.

p-Toluensülfonik asitin katalizörlüğünde sıcaklığın etkisi ile eterik oksijen köprüsünün açılması sonucunda oluşan naftol **101**' in yapı tayini IR, NMR-spektroskopisi ve kimyasal transformasyonlarla yapıldı. IR spektrumunda 3489 cm^{-1} de görülen şiddetli gerilme titreşimi $-\text{OH}$ gurubunu varlığını ortaya koymaktadır.



Şekil 2.21 Naftol **101**' in 200 MHz ^1H -NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$)

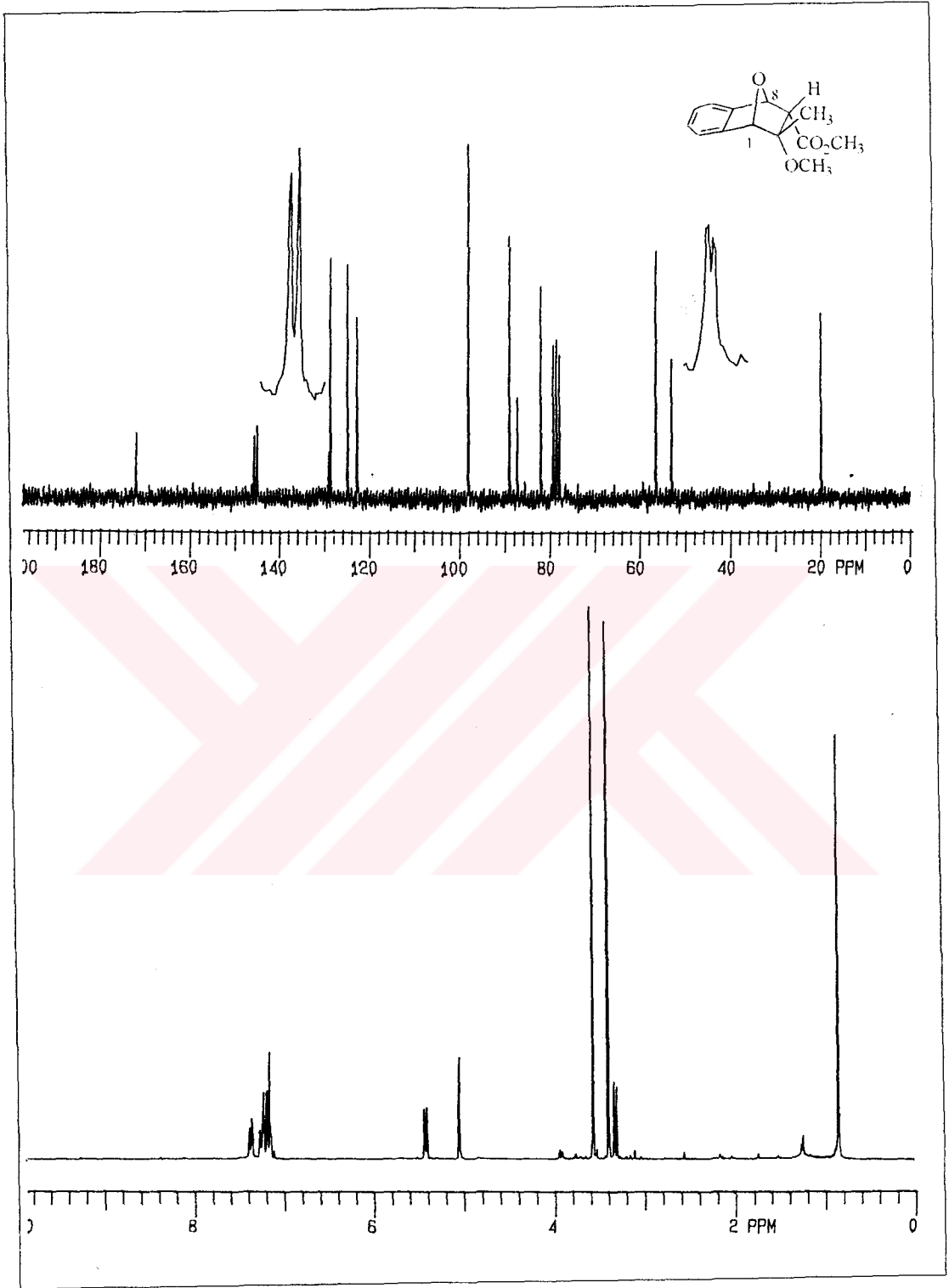
Bileşğin (**101**) ^1H -NMR spektrumu Şekil 2.21’ de görülmektedir. Aromatik protonlar; $\delta=8.14\text{-}7.40$ ppm’ de multiplet olarak rezonans olmaktadır. $\delta=5.65$ ppm’ de gözlenen singlet hidroksil gurubuna aittir. Karbonil gurubuna bağlı metil protonları $\delta=3.95$ ppm’ de aromatik halkaya bağlı metil protonları ise $\delta=2.58$ ppm’ de rezonans olmaktadır.



Şekil 2.22 Naftol **101**’ in 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$)

101 Bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.22) $\delta=170.31$ ppm’ de karbonil karbonu rezonans olurken, olefinik bölgedeki on ve alifatik bölgedeki iki rezonans sinyali ile birlikte toplam onüç sinyal naftol **101**’ in yapısı ile uyum içerisindedir.

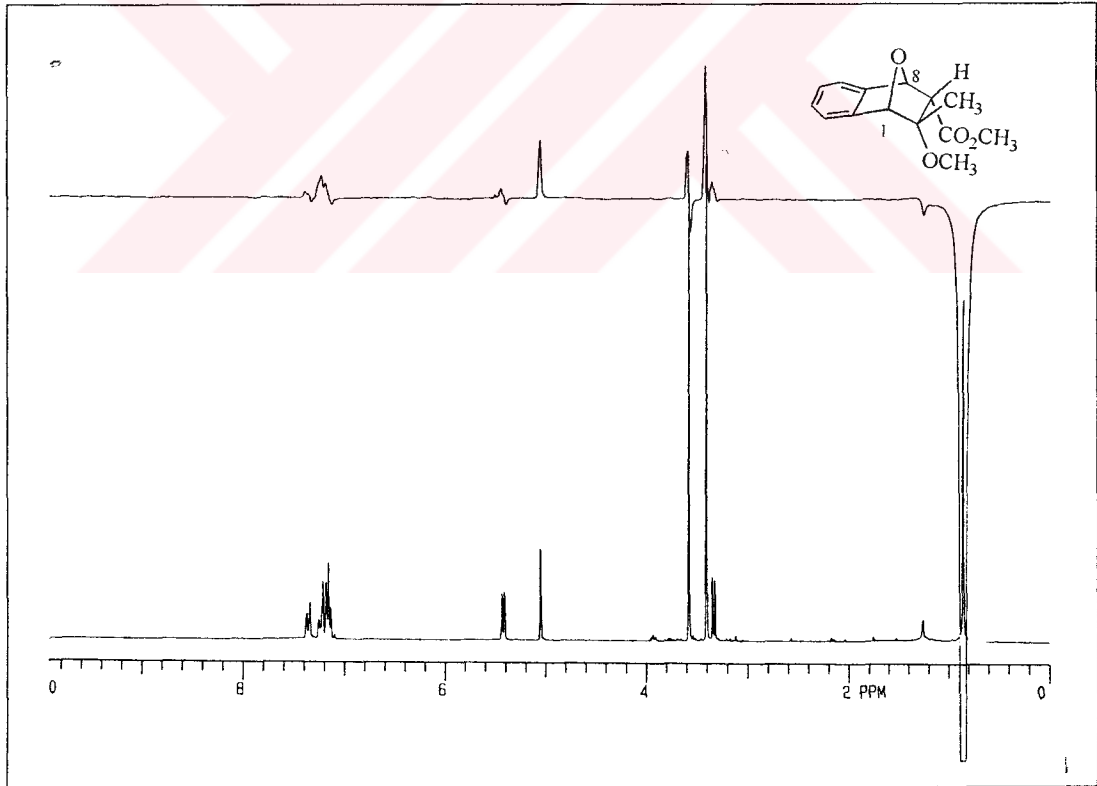
10-Metil,9-karboksilik asit **100**’ ün esterleştirilmesinde karşımıza çıkan diğer bir ürün de mono asit **85**’ in p-tosOH ile reaksiyonunda olduğu gibi, moleküle metanol katılması ile aynı mekanizma üzerinden oluşan **102**’ dir. Karbonil grubunun etkisi ile vinilik çift bağ elektronları zamanının büyük bir kısmını C_9 -karbonil karbonu arasından geçirdiğinden C_{10} karbonunda kısmi bir elektro pozitiflik oluşmaktadır. Buraya ortamda hem çözücü hem de reaksiyon maddesi olarak bulunan metanolün katılması protonun ayrılarak, C_9 karbonuna katılması ile $\text{C}_{9,10}$ metanol katılmış ürün **102** elde edilmiştir.



Şekil 2.23 Metil 10-metoksi-10-metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6-trien-9-karboksilat (**102**)' nin 200 MHz ¹H-NMR ve 50 MHz ¹³C-NMR spektrumları (CDCl₃+CCl₄)

Bileşik **102'** nin ^1H -NMR spektrumu Şekil 2.23' te görülmektedir. Aromatik dört protonun $\delta=7.38\text{-}7.13$ ppm arasında multipler olarak rezonans olduğu spektrumdan anlaşılmaktadır. Köprü başı H_1 protonu 5.05 ppm' de yakın mesafe etkileşecek proton olmadığından kalın singlet olarak pik vermektedir. $\delta=5.43\text{-}5.41$ ppm' de gözlenen dublet ($J=4.8$ Hz) H_8 protonuna ait olup H_9 protonuyla etkileşmektedir. Metoksi metili $\delta= 3.57$ ppm' de, metoksi metili de $\delta=3.40$ ppm' de singlet olarak rezonans olmaktadır. $\delta=0.85$ ppm' de gözlenen singlet ise metil protonlarına aittir.

^{13}C -NMR Spektrumunda $\delta=171.93$ ppm' deki pik karbonil karbonuna aitken; aromatik karbon atomları $\delta=145.72, 144.86, 128.75, 128.66, 124.78, 122.60$ ppm arasında rezonans sinyali vermektedir. $\delta=89.31, 87.51, 82.27$ deki Üç ve $\delta= 56.66, 53.24, 53.20, 20.06$ ppm' deki dört sinyal yapıya metoksi grubunun çift bağa katıldığı düşüncesini güçlendirip, ^{13}C -NMR verileri ile yapı uyum içerisinde (Şekil 2.23).



Şekil 2.24 Metil 10-metoksi-10-metil-11-oksatriklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6-trien-9-karboksilat (**102'**)' nin 200 MHz NOE-diff spektrumu ($\text{CDCl}_3+\text{CCl}_4$)

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR molekülün yapısını aydınlatmamızda yeterli olmasına rağmen, moleküldeki grupların yönlendirilmesinin nasıl olduğu konusunda yetersiz kalmıştır. Bu problemin çözümü için NOE-diff deneyine baş vuruldu. Bu amaçla; $\delta=0.85$ ppm' deki metil piki NOE yapıldığında $\delta=5.05$ ppm' de rezonans olan H_8 protonu pikinin, $\delta=3.40$ ppm' deki metoksi metil pikinin ve H_9 protonunun NOE verdiği gözlenmektedir. Bu verilerde bize metilin H_9 protonu ve H_8 protonu ile aynı uzayı paylaştığını göstermektedir.

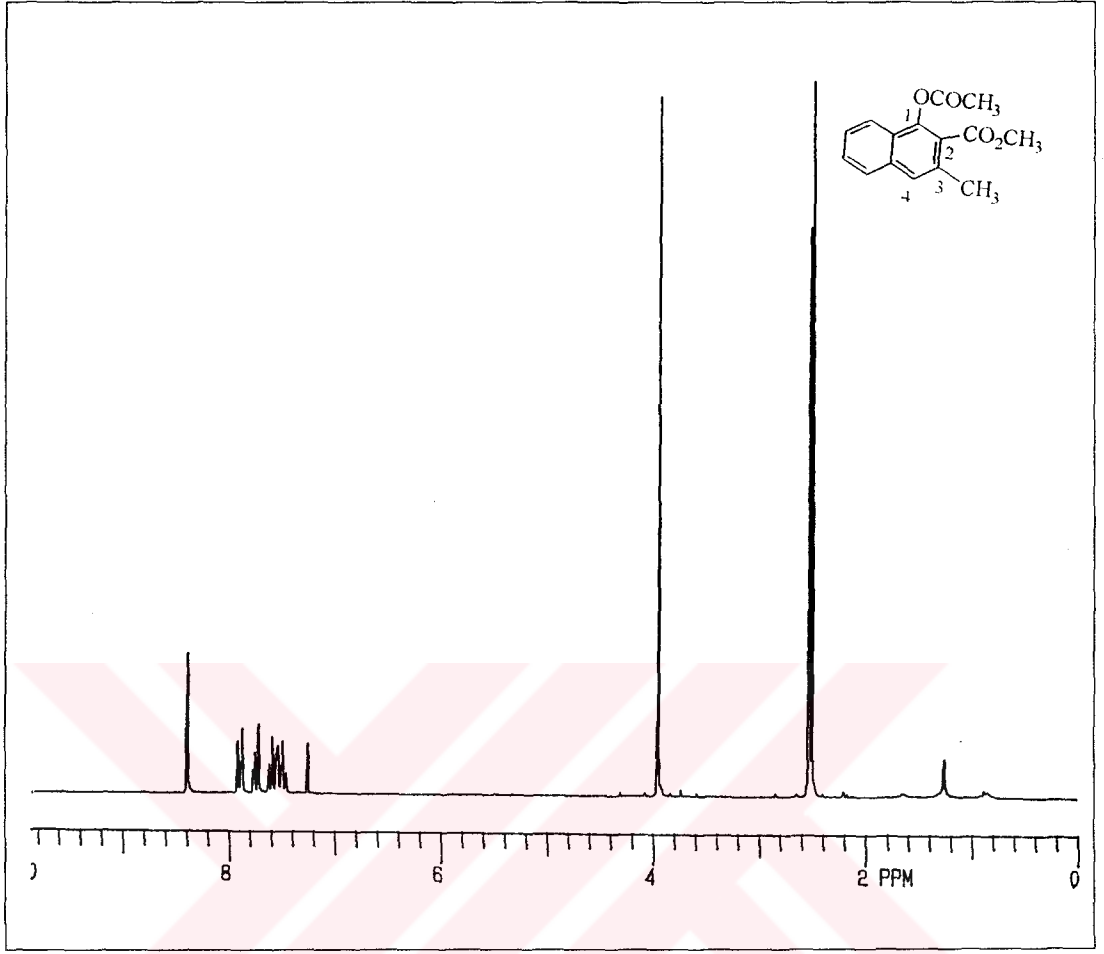
2.15. Metil 1-hidroksi-3-metil-2-naftoat (101)' in asetillenmesi

Naftol türevi bileşik (101) piridinde çözülüp 0°C ' ye soğutuldu. Bu sıcaklıkta asetil klorür ilave edilip reaksiyonun tamamlanması sağlandı. Ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



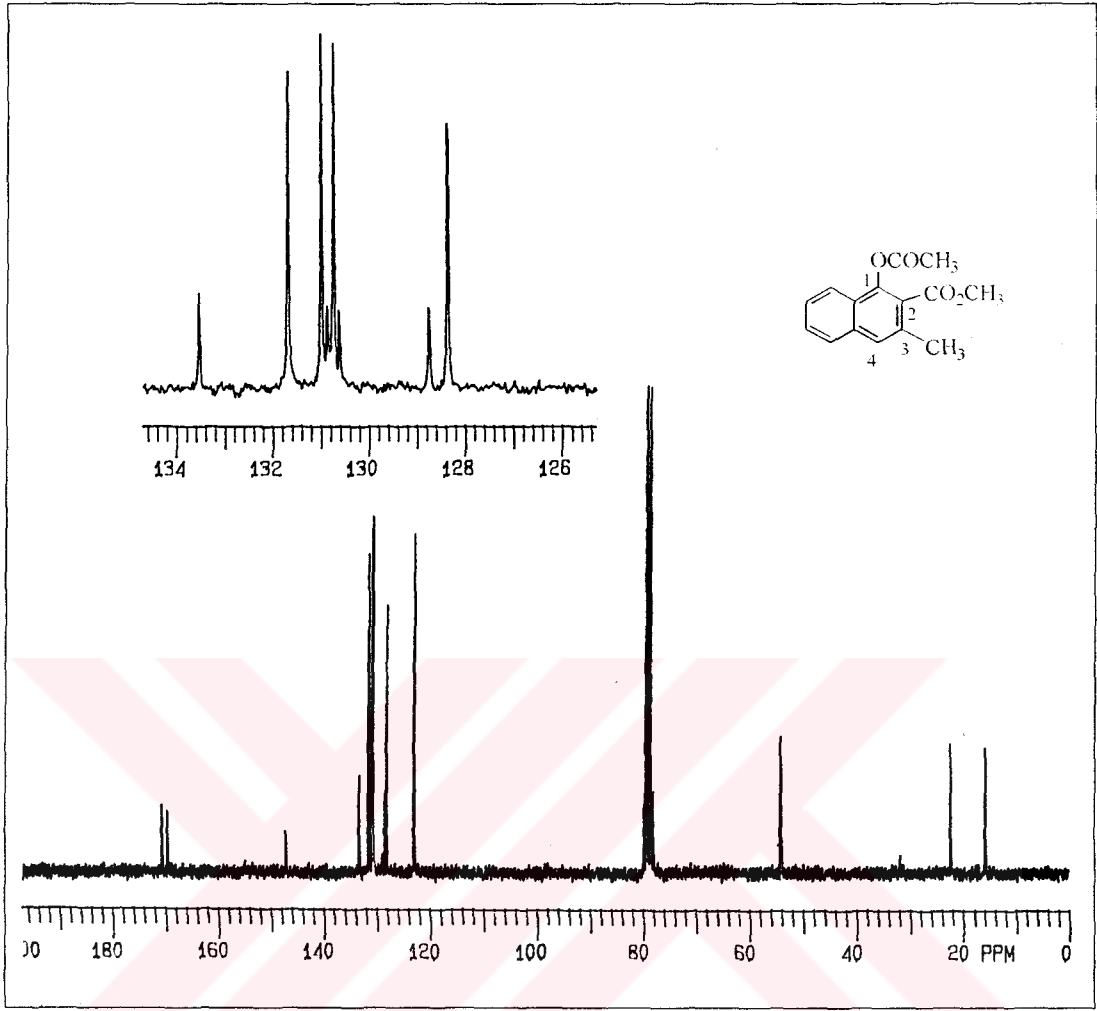
Asetatlanmış naftol türevi **103**' ün yapısı IR, NMR ve kütle spektroskopisi ile aydınlatıldı. IR spektroskopisinde 3489 cm^{-1} ' deki şiddetli OH gerilme pikinin kaybolması ve 1777 ve 1727 cm^{-1} de iki karbonil titreşim pikinin gözlenmesi hidroksil grubunun asetatlandığını göstermektedir.

Bileşik **103**' ün ^1H -NMR spektrumu Şekil 2.25' de görülmektedir. Molekülün yapısına uygun olarak; aromatik ve alifatik bölgede pikler görülmektedir. Aromatik protonların biri $\delta=8.40$ ppm' e kaymıştır, diğer aromatik protonlar $\delta=7.92$ - 7.46 ppm arasında multipler olarak rezonans olmuştur.



Şekil 2.25 Metil 1-(asetiloksi)-3-metil-2-naftoat (**103**)' ün 200 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃ + CCl₄)

Molekülün ¹H-NMR spektrumunda **101**' e göre $\delta=2.51$ ppm' de yeni bir keskin singletin gözlenmesi moleküle asetil grubunun bağlandığının kesin kanıtıdır. Diğer piklerin görünümünde ve kimyasal kayma değerlerinde fazla bir değişiklik olmamıştır. Metoksi metil protonları $\delta= 3.96$ ppm' de keskin singlet olarak rezonans olurken $\delta= 2.51$ ppm' de görülen singlet, metil protonlarına aittir.



Şekil 2.26 Metil 1-(asetiloksi)-3-metil-2-naftoat (103)' ün 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$)

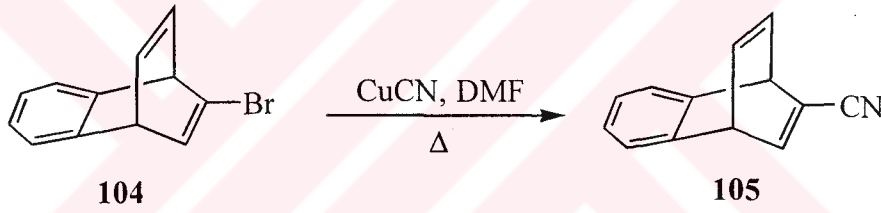
Bileşiğin 'decoupled' ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 2.26) karakteristik olup yapıyla uyum sağlamaktadır. $\delta=170.77$ ve $\delta=169.64$ ppm'deki sinyal karbonil karbonlarına, $\delta=147.26, 133.54, 131.69, 131.00, 130.88, 130.75, 130.63, 128.76, 128.37, 122.99$ ppm arasında gözlenen sinyaller aromatik karbon atomlarına, $\delta=54.12, 22.54, 15.94$ ppm'deki üç sinyal alifatik karbon atomlarına aittir.

Molekülün kütle spektrumunda 258.08920 m/e M^+ piki molekülün kütlesiyle uyum içerisindedir.

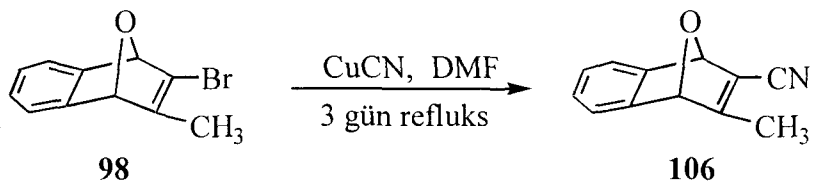
2.16. 10-Metil-11-oksatrikisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karbonitril (106)' nin sentezi

Aril veya vinil halojenürlerin siyano türevlerine dönüşümü, 150-200 °C' de piridin, DMF, kinolin, DMSO, N,N-dimetipirolidin, HMPA gibi çözücülerde bakır (I) siyanür ile bu halojenürlerin ısıtılmasıyla gerçekleşir³⁹.

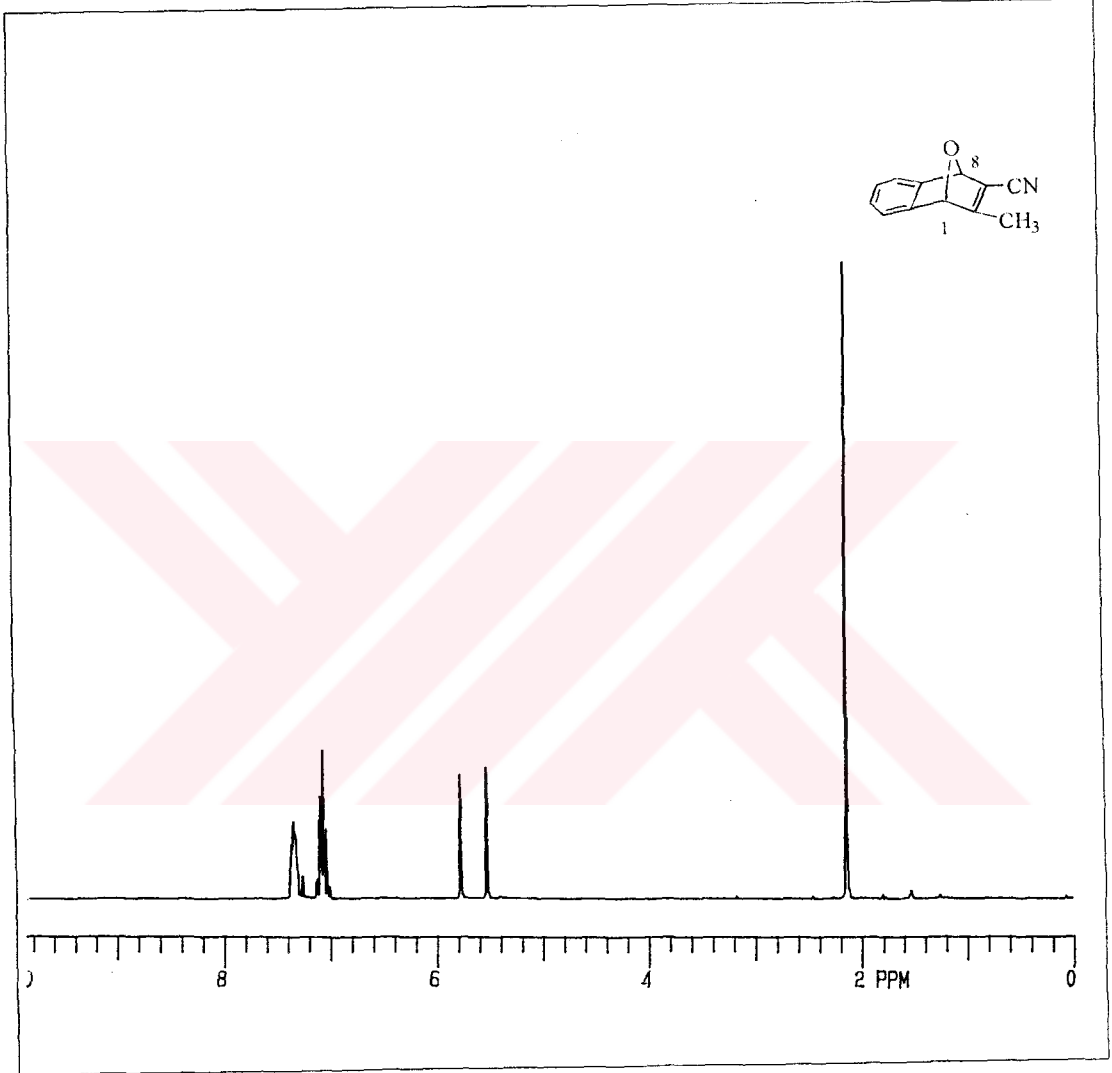
Bender ve grubu benzinin bromobenzene siklo katılması sonucu oluşan brom benzobarralenin (104), DMF'deki çözeltisine CuCN vererek monosiyanobenzobarraleni (105) sentezlemişlerdir⁴⁰.



10-Metil-11-oksatrikisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karbonitril (106) aynı yolla sentezlendi. 9-Bromo,10-metil-oksabenzonorbornadien 98' in, yeni destillenmiş DMF ' deki çözeltisi CuCN ile muamele edilerek 48 saat 100-105 °C' de refluks edildi. Oluşan karbonitril kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

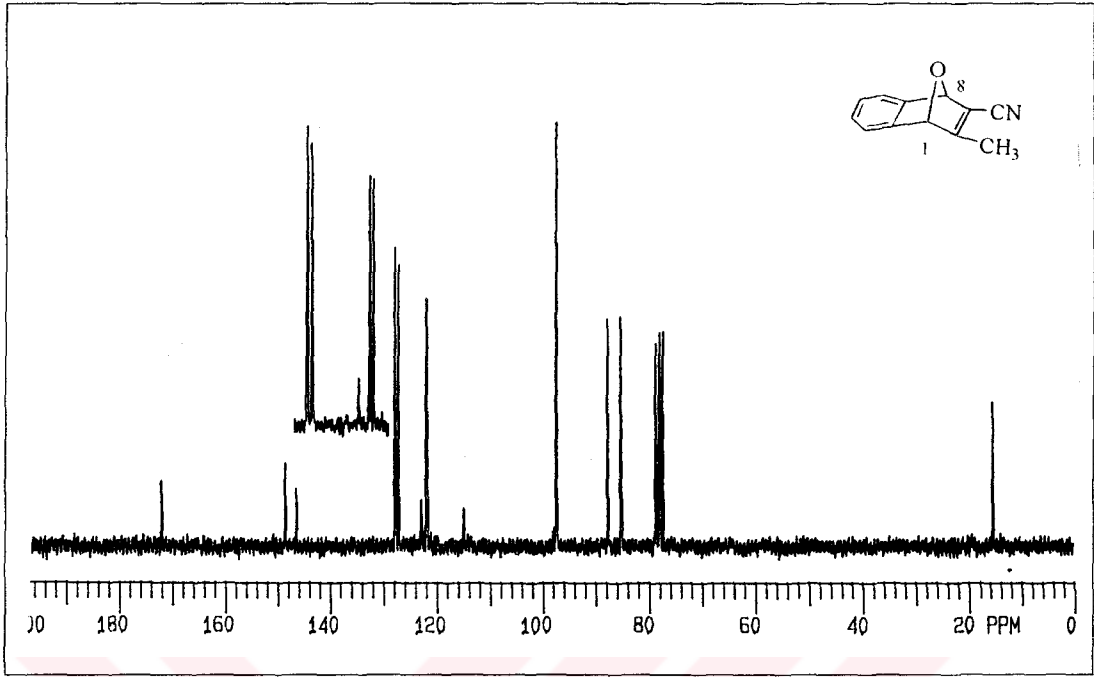


Karbonitril **106**'nın yapısı IR ve NMR tekniği ile aydınlatıldı. IR spektrumunda 2212 cm^{-1} 'deki şiddetli gerilme piki çift bağa komşu nitril grubuna ait olup moleküle $-\text{CN}$ grubunun girdiğini göstermektedir.



Şekil 2.27 10-metil-11-oksatri siklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karbonitril (**106**)
nın 200 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃ + CCl₄)

Bileşiğin (**106**) ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 2.27) aromatik protonlar $\delta=7.37\text{--}7.01$ ppm arasında multiplet vermektedir. $\delta=5.78$ ppm'deki kalın singlet köprübaşı H₈ protonuna aitken diğer köprü başı H₁ protonu $\delta=5.35$ ppm'de rezonans olmaktadır. Moleküldeki metil protonları $\delta=2.14$ ppm'de keskin singlet vermektedir.



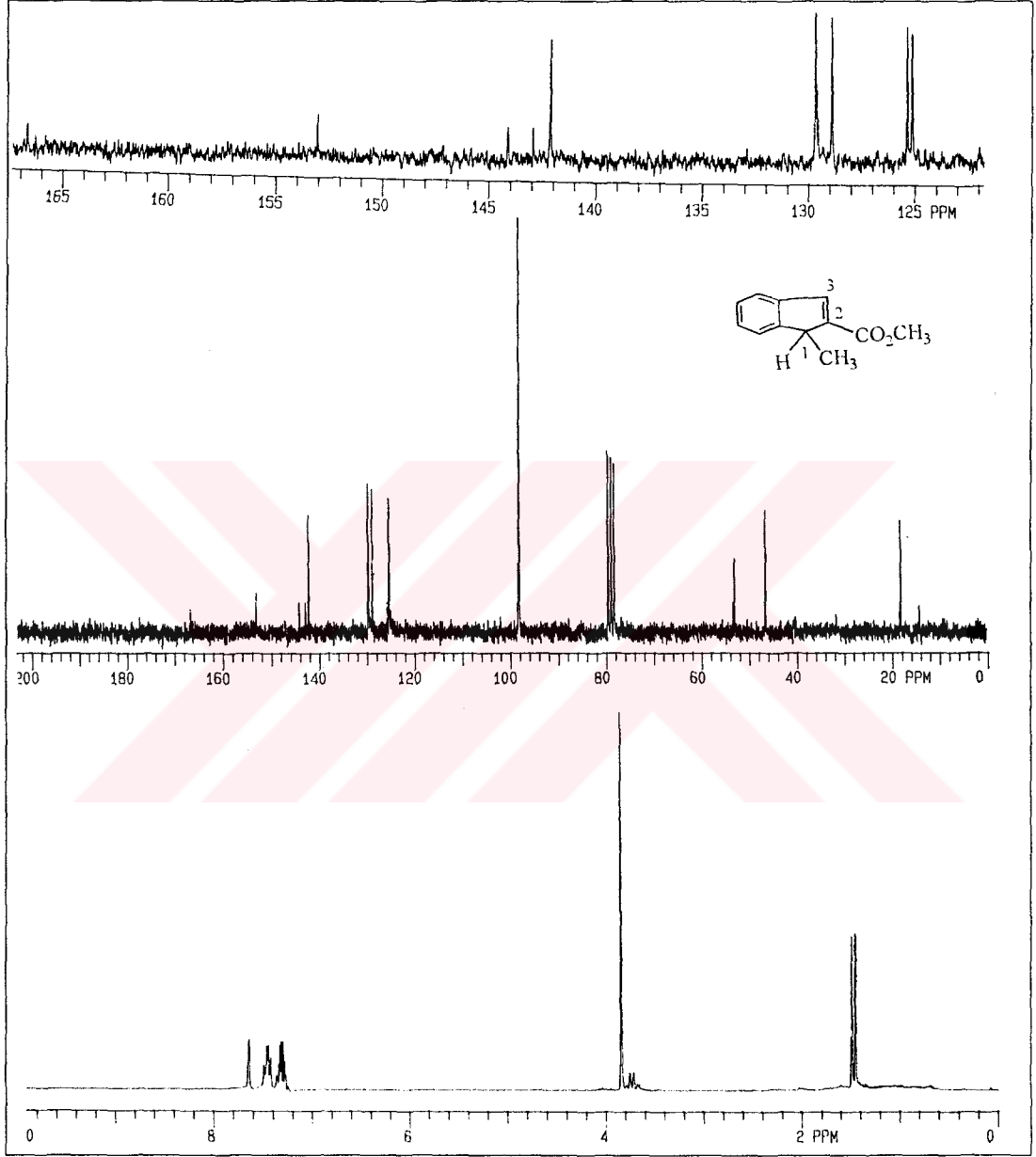
Şekil 2.28 10-Metil-11-oksatrişiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karbonitril (**106'**)'nın 50 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃ + CCl₄)

Molekül **106'**'nin Şekil 2.28'deki ¹³C-NMR spektrumunda molekülün asimetrik olmasından dolayı bütün karbonların ayrı sinyal vermesi beklenmektedir. Gerçekten de spektrum incelendiği zaman farklı bölgede oniki ayrı sinyal karşımıza çıkmaktadır. Bunlardan aromatik ve olefinik karbonlar $\delta=172.02, 148.63, 146.51, 127.77, 127.30, 123.17, 122.19, 121.79$ ppm arasında gözlenirken, köprübaşı karbonları beklenen yerlerinde $\delta=87.73$ ve 85.23 ppm'de rezonans olmaktadır. Alifatik bölgedeki pik ($\delta=15.44$) metil karbonuna aittir. $\delta=114.98$ ppm'deki kısa pik nitril karbonları için belirleyici olmakta ve yapıyı doğrulamaktadır.

2.17. Metil 10-metil-11-oksatrişiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilat (**100'**)'ün direkt fotolizi

10-Metil-9-karbometoksi-oksabenzonorbornadien **100** benzende çözülerek azot atmosferi altında 254 nm'de reaksiyon gidişatı 60 MHz ¹H-NMR spektroskopisi ile

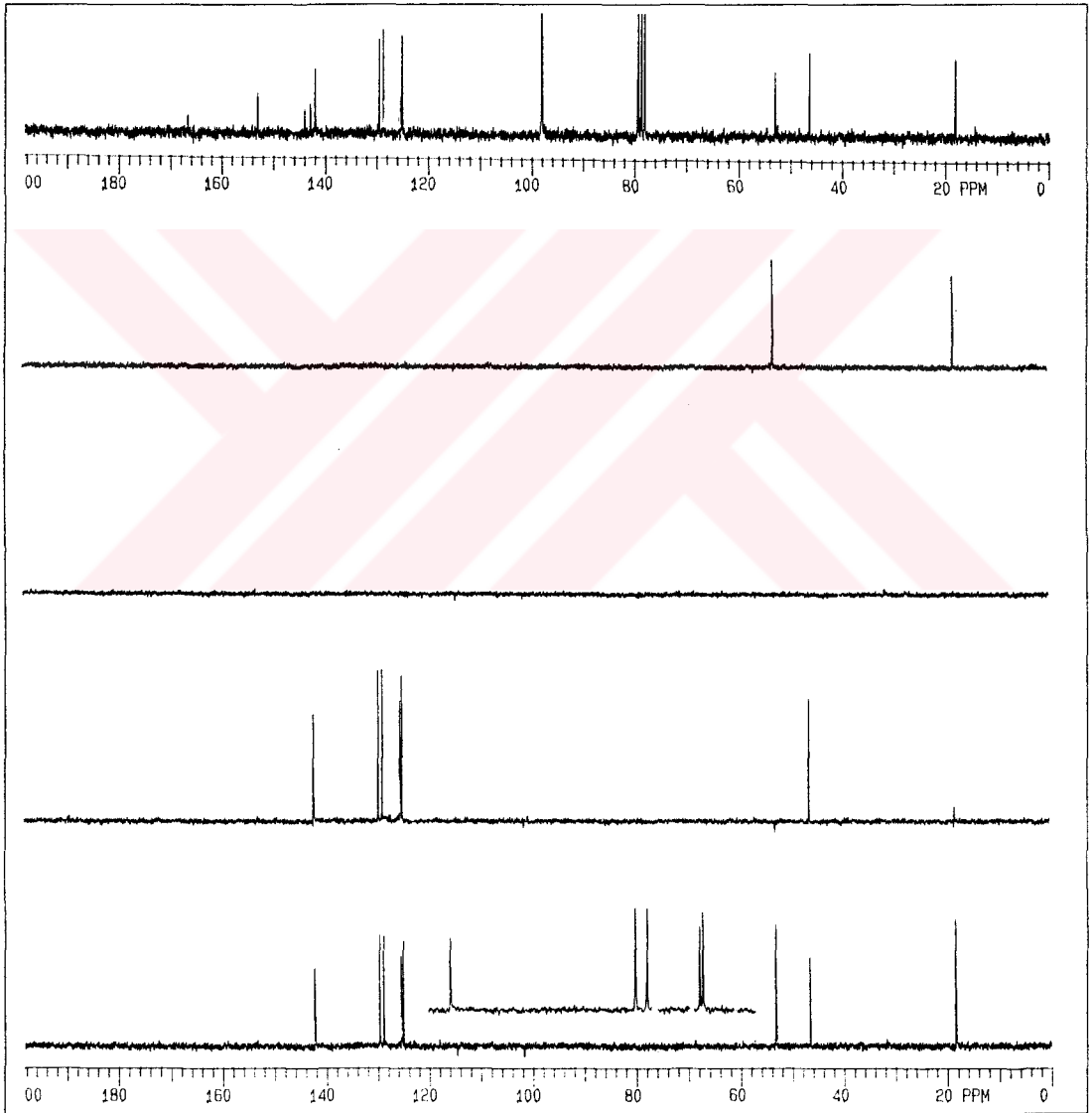
takip edilerek ışınlandırıldı. Reaksiyon sonunda benzen çektirilerek uzaklaştırıldı. Oluşan ürün kolon ve ince tabaka kromatografisi ile saflaştırılmaya çalışıldı.



Şekil 2.29 Fotokimya ürünü **111**' in 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$)

Bileşiğin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumuna ilk bakıldığında (Şekil 2.29) çıkış molekülündeki köprübaşı protonları ile bunların bağlı olduğu karbon atomlarının

kaybolduğu gözlenmektedir. Bu gözlemden de uyarılma sonucunda molekülde iskelet değişikliğinin olduğu anlaşılmaktadır. Bu tür sistemlerin singlet şartlarda uyarılmasından [2+2] siklo katılma sonucu benzoksepin türevlerine düzenlendiği bilinmektedir. Bu bilgiler ışığında molekülün uyarılma sonucu benzoksepin türevine dönüşebileceğini düşündük. Fakat ^1H -NMR spektrumunda çift bağ bölgesinde herhangi bir sinyalin olmayışı bizi bezoksepin oluşması yönündeki beklentilerimizin doğru olamayacağını gösterdi.



Şekil 2.30 Fotokimya ürünü 111' in 50 MHz ^{13}C -DEPT spektrumu ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$)

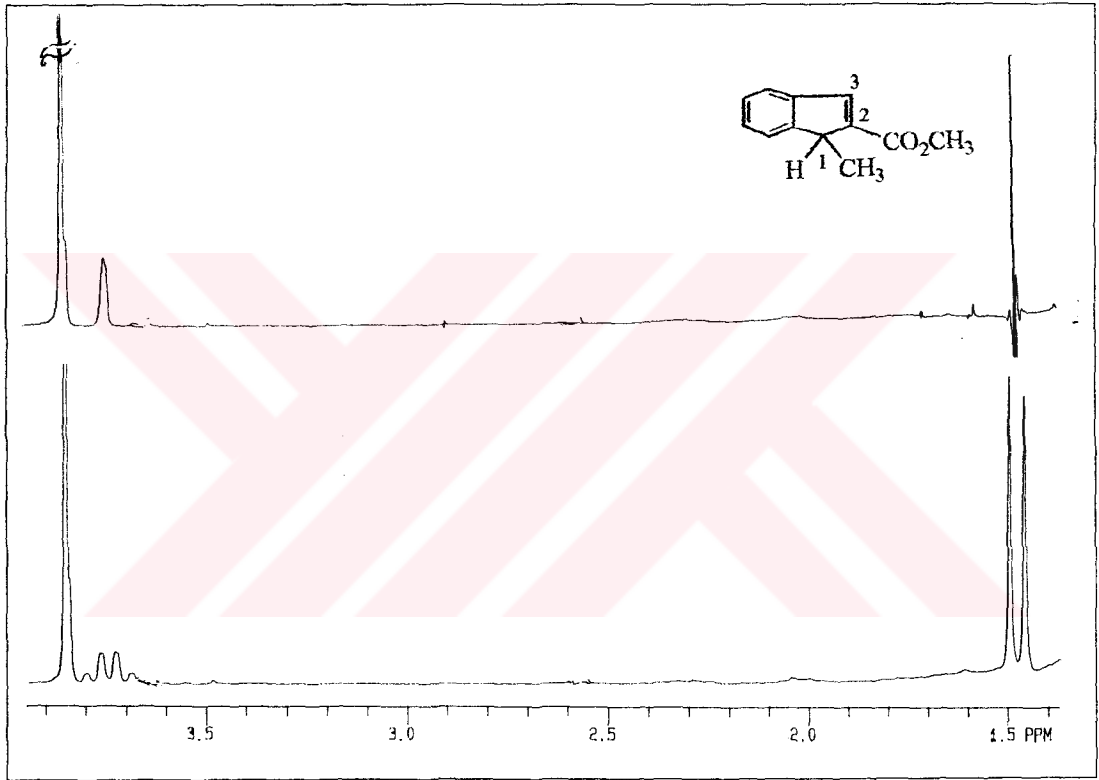
Bunun üzerine molekülün DEPT spektrumu alındı. Spektrumdan; molekülde iki metil karbonu, alifatik bölgede bir CH karbomu ve aromatik bölgedeki beş CH karbonu ile birlikte protonlanmış tüm karbon atomları sayısının sekiz olduğu anlaşıldı (Şekil 2.30).



Şekil 2.30 Fotokimya ürünü **111'** in HETCOR spektrumu ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$)

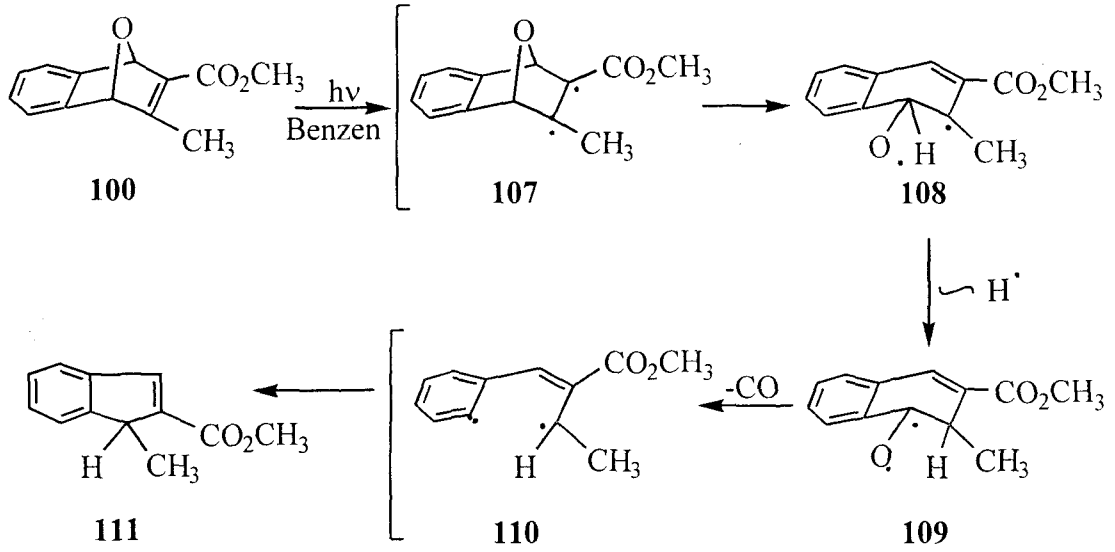
HETCOR spektrumunda $\delta = 1.49-1.45$ ppm' deki dubletin $\delta = 18.19$ ppm' deki karbon atomu ile korrele olduğu bu karbon atomunda metil karbonu olduğu ayrıca $\delta = 7.65-7.64$ ppm' deki dubletin ($J = 1.47$ Hz) $\delta = 142.02$ ppm' deki olefinik CH karbonu ile eşleştiği gözlenmektedir. ^1H -NMR spektrumunda aromatin soluna kaymış dublet ve ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta = 142.02$ ppm' e kaymış karbon atomu yapıda α, β -doymamış

bir sistem olduğu konusunda bilgi vermektedir. Bunun üzerine molekülde gerçekte aromata konjuge α,β -doymamış bir grup varlığını doğrulamak için soğukta brom katılarak molekülde meydana gelen değişiklikler takip edildi. Proton NMR spektrumunda $\delta=7.65-7.64$ ppm' deki dubletin kaybolup çift bağ bölgesinde yeni bir pikin çıkması, çift bağı brom ile doyurulması sonucunda konjugasyonun ortadan kalktığını açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 2.31 Fotokimya ürünü **111'** in 200 MHz Çift Rezonans spektrumu ($\text{CDCl}_3+\text{CCl}_4$)

Spektrumda çözülmesi gereken alifatik bölgedeki sinyallerdi. $\delta=3.85$ ppm' deki Keskin sinyal metoksi metil protonlarına ve $\delta=1.49-1.45$ ppm' deki dubletin muhtemelen CH karbonuna komşu metil sinyali olduğu anlaşılmaktadır. Bunu kesin olarak çift rezonans yapıldı (Şekil 2.31). Çift rezonans spektrumu alındığında sadece $\delta=3.84-3.85$ ppm' belirlemek için $\delta=1.49-1.45$ ppm' deki dublet ($J=7.5$ Hz) 72 ppm' deki kaurtetin ($J=7.35$ Hz) singlete dönüştüğü gözlemlendi. Buda metil grubunun CH ile komşu olduğu düşüncesini desteklemiştir.

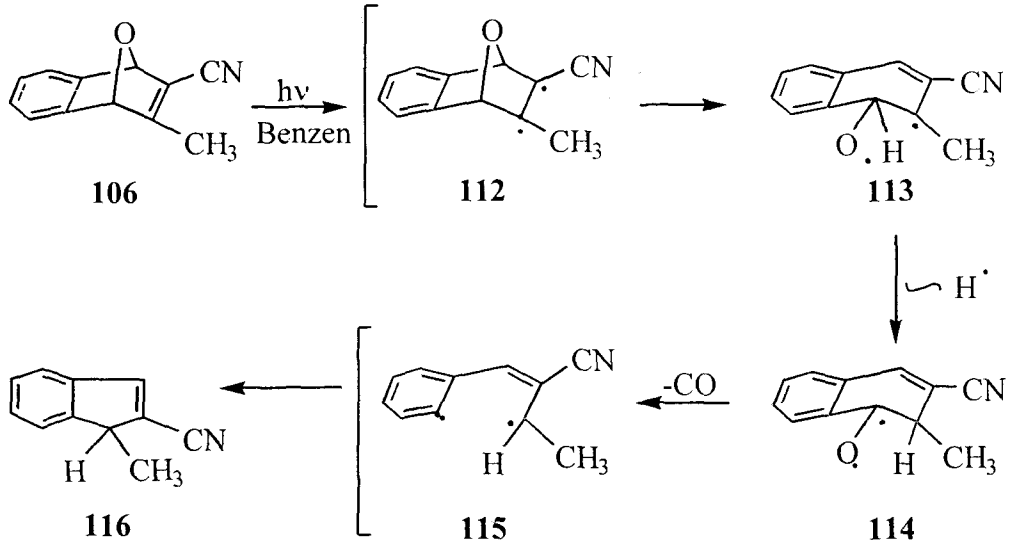


Bu verilerin ışığında ürünün; molekülün uyarılması sonucunda önce çift bağda 1,2-diradikalin oluşumu (107), yeni bir çift bağın meydana gelmesi için eterik oksijen halkasının açılması (108), metil radikalının oksijenin indüktif etkisi ile asidik karakteri artmış protonu abstraksiyonu (109), daha sonra molekülden CO çıkışı ile oluşan (110) radikallerin kaplingi sonucunda inden türevi; metil 1-metil-1H-inden-2-karboksilat (111) olduğu anlaşıldı. Molekülün kütle spektrumundaki 188 M^+ piki kütlesi ile uyum içerisinde olup yapıyı desteklemektedir.

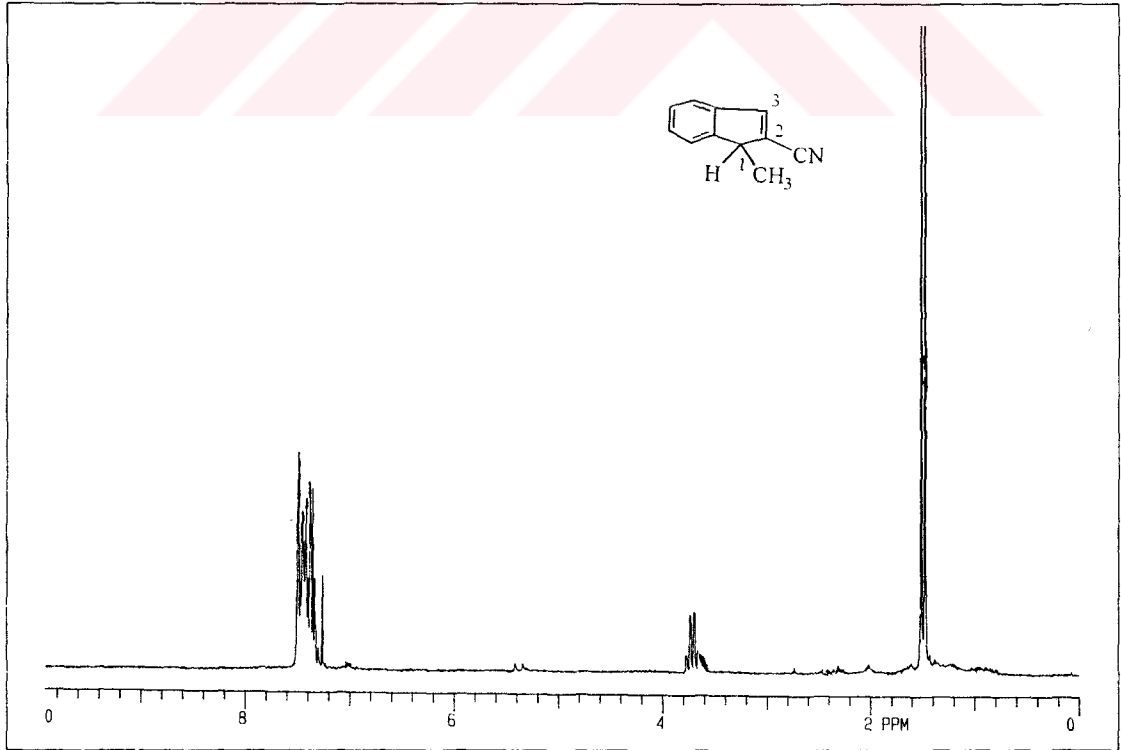
2.18. 10-Metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karbonitril (106)' nın direkt fotolizi

Karbonitril 106, 150 ml kuru benzen içerisinde çözülerek 254 nm' de azot atmosferi altında reaksiyon gidişatı NMR spektroskopisi ile takip edilerek 8 saat ışınlandırıldı. Benzen çektirilerek uzaklaştırıldı. Oluşan fotokimya ürünü 116 kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

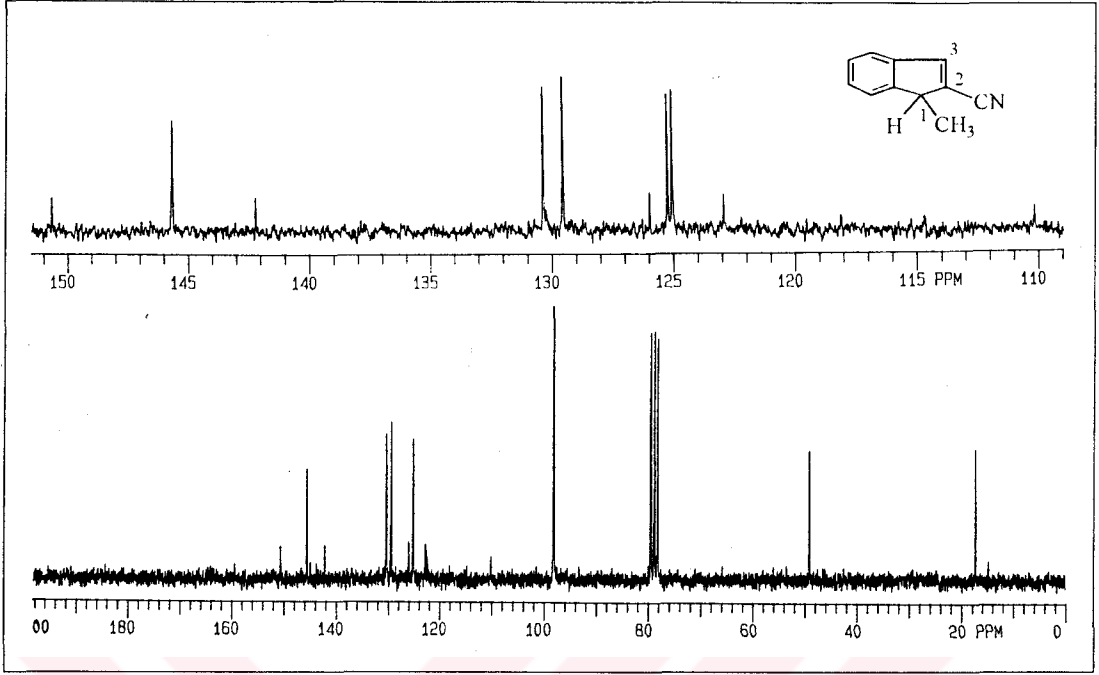
Karbonitril 106' nın direkt uyarılma sonucunda, 10-metil-9-karbometoksi-oksabenzonorbornadien 100' ün direkt şartlarda fotolizindeki gibi oluşan ürünün mekanizması ile aynı mekanizma üzerinden inden türevine dönüştüğü NMR spektroskopisi ile tespit edildi.



Bileşik 116' nin 1H -NMR spektrumunda; aromatik protonlar $\delta=7.50$ - 7.32 ppm arasında multiplet verirken, $\delta=3.77$ - 3.69 ppm arasında görülen kuartet metil protonları ile etkileşen ($J=7.54$ Hz, $J_{uzak\ mesafe}=1.5$ Hz) H_1 protonuna aittir. Metil protonu ise $\delta=1.51$ - 1.47 ppm' de H_1 ile etkileşerek ($J=7.54$ Hz) dublet şeklinde rezonans olmuştur (Şekil 2.32).



Şekil 2.29 İnden 116' nin 200 MHz 1H spektrumu ($CDCl_3+CCl_4$)



Şekil 2.33 İnden 116' nın 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$)

1-metil-1H-inden-karbonitril (116)' nın ^{13}C -NMR' ı Şekil 2.33' de görülmektedir. Olefinik bölgedeki sekiz, alifatik bölgedeki iki sinyal ve $\delta = 110.13$ ppm' deki tipik nitril karbon atomu sinyali ile birlikte toplam onbir rezonans sinyali yapı ile uyum içerisindedir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Saflaştırma

Deneyde kullanılan tüm çözücü ve kimyasal maddelerin saflaştırma işlemleri literatürde açıklanan şekilde yapıldı⁴¹.

3.2. Kromatografik Ayırmalar

Silikajel 60 (70-230 mesh ASTM) (merck) kolon kromatografisi için
0.2 mm silikajel 60 F₂₅₄ analitik ince tabaka kromatografisi için

3.3. Spektrumlar

¹H-NMR Varian 60 MHz Spektrometre

¹H-NMR Varian 200 MHz Spektrometre

¹³C-NMR Varian 50 MHz Spektrometre

Mattson 1000 FTIR Spektrofotometre

Mass Finnigan MAT MS Model 4000 Spektrometre

3.4. Deneyler

3.4.1. Benzendiazonyum-2-karboksilathidroklorür (78) sentezi³⁶

13.7 g (0.1 mol) Antranilik asit 270 ml etilalkolde (% 95 lik) çözüldü ve çözelti 0 °C' ye soğutuldu. Bu çözeltiye 10 ml derişik hidroklorik asit (HCl) bir damlatma hunisiyle 10 dakikada damlatıldıktan sonra başka bir damlatma hunisiyle, soğutulmuş 25 ml izopentilnitrit 20 dk' da damlatıldı. Bundan sonra sıcaklık +4 °C' nin altında tutuldu. İzopentilnitrit verilmeye başlandıktan sonra kirli sarı bir çökelek oluştuğu gözlemlendi. Karışım 1 saat karıştırıldıktan sonra 300 ml soğuk eter ilave edilerek 1 saat daha karıştırılması sağlandı. Çökelek vakum altında nuçeden hızlıca süzildükten sonra 100

ml soğuk eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. 16 g Benzendiazonyumkarboksilat-hidroklörür (BDAK-HCl) (78) elde edildi.

3.4.2. 1,4-Epoksi-1,4-dihidronaftalen (1)' in sentezi³⁷

Benzendiazonyumhidroklörür (78) (7.5 g, $4.1 \cdot 10^{-3}$ mol), furan (4) (8.5 g, 0.125 mol), propilenoksit (11 g aşırı) 200 ml 1,2-dikloroetanda çözüldü. Manyetik olarak karıştırılan reaksiyon çözeltisi yağ banyosunda refluks edilmeye başlandı. Refluks işlemine çözeltinin rengi açılncaya ve daha sonrada kestane rengine dönünceye kadar devam edildi. 2.5 Saat sonra reaksiyonun oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Çözücü evaparatörde çektilerilerek uzaklaştırıldı. Koyu kırmızı kalıntı 250 ml eterde çözülerek ayırma hunisine alındı. Organik faz 3 kez 100 ml 0.1 N NaOH çözeltisiyle daha sonra da 100 ml su ile yıkanarak kalsiyum klorür (CaCl_2) üzerinde kurutuldu. Eter evaparatörde çektilerilerek uzaklaştırıldı. 5.2 g %88 Verimle sarımsı katı madde elde edildi, bu da karbontetraklorür (CCl_4) üzerinden kristallendirildi. (3.5 g beyaz kristaller % 59 verim).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.29 - 6.96$ (m, aromatik 4H ve olefinik 2H), 5.73 (bs, köprübaşı, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.02, 145.01, 127.00, 122.25, 84.33$ ppm.

IR (KBr, cm^{-1}): 3080, 3929, 2263, 1931, 1804, 1600, 1472, 1370, 1293, 1191, 1140, 1089, 987, 910, 859, 757, 706, 655.

3.4.3. 1,4-Epoksi-1,4-dihidronaftalen (1)' in $\text{C}_2\text{Br}_2\text{Cl}_4$ eşliğinde fotokimyasal brominasyonu

100 ml' lik Bir balonda 1 g ($6.9 \cdot 10^{-3}$ mol) 1,4-epoksi-1,4-dihidronaftalen (1) ve 2.7 g dibromotetrakloroetan 70 ml CCl_4 içerisinde çözüldü. Manyetik olarak karıştırılan balona bir geri soğucu bağlanarak 500 watt güç kaynağına sahip lamba ile ışınlandırıldı. Reaksiyon çözücüsü refluks olmaya başlayınca radikal başlatıcı olarak katalitik miktarda azoizobütüronitril (A.I.B.N) ilave edildi. Reaksiyonun ilerleyişi NMR

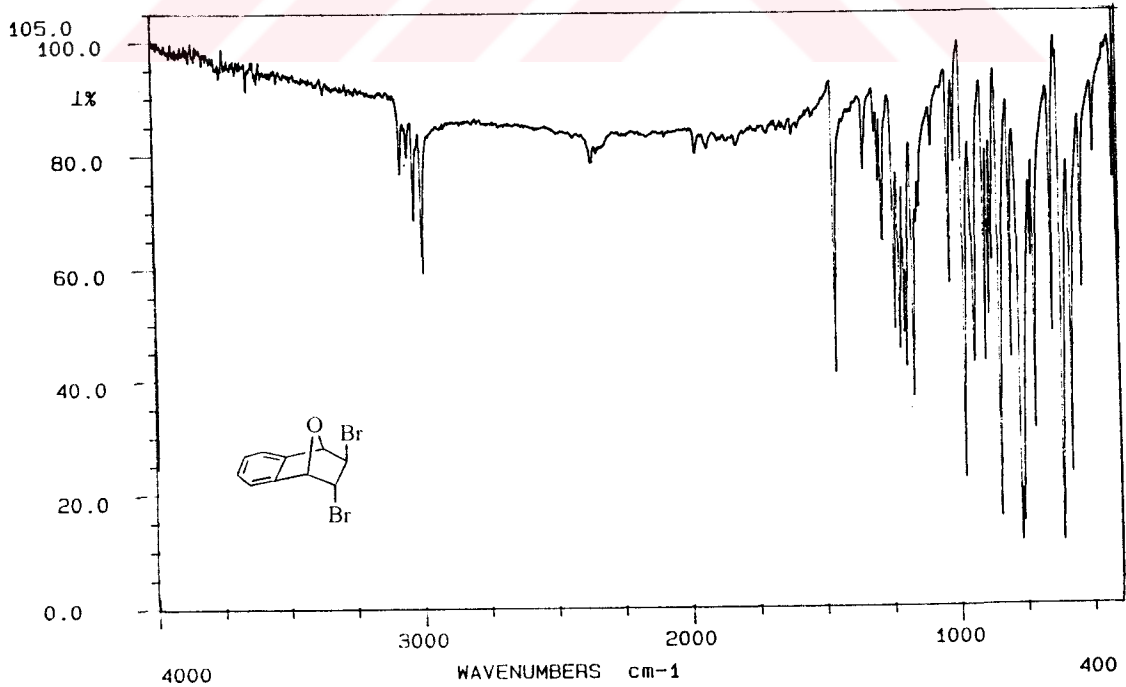
spektroskopisi ile takip edildi. 90 Dakika sonunda reaksiyonun bittiği gözlemlendi. Reaksiyon karışımı 30 cm (R=1 cm) lik silikagel kolonda % 5 eter-hekzan ile elüsyon yapılarak ayrıldı. 3–5. Fraksiyonlardan %67 verimle 1.43 g trans-9,10-dibromo-11-oksatrişiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6-trien (79) elde edildi. (E.n, 91–92 °C, CH₂Cl₂-hekzandan kristallendirilmiş ürün)³.

***endo, exo*-9,10-Dibromo-11-oksatrişiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6-trien (79)**

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.43-7.28 (m, aromatik 4H), 5.46 (bs, H₁, 1H), 5.45-5.42 (d, J₈₉ = 4.6 Hz, H₈, 1H), 4.55-4.52 (dd, J₉₁₀ = 2.6 Hz, H₉, 1H), 3.82-3.81 (d, H₁₀, 1H) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 143.61, 143.46, 130.24, 129.67, 125.31, 121.91, 89.12, 85.11, 55.24, 52.80 ppm.

IR (KBr, cm⁻¹): 3080, 3055, 3029, 3004, 2979, 1472, 1242, 1217, 1191, 1165, 997.



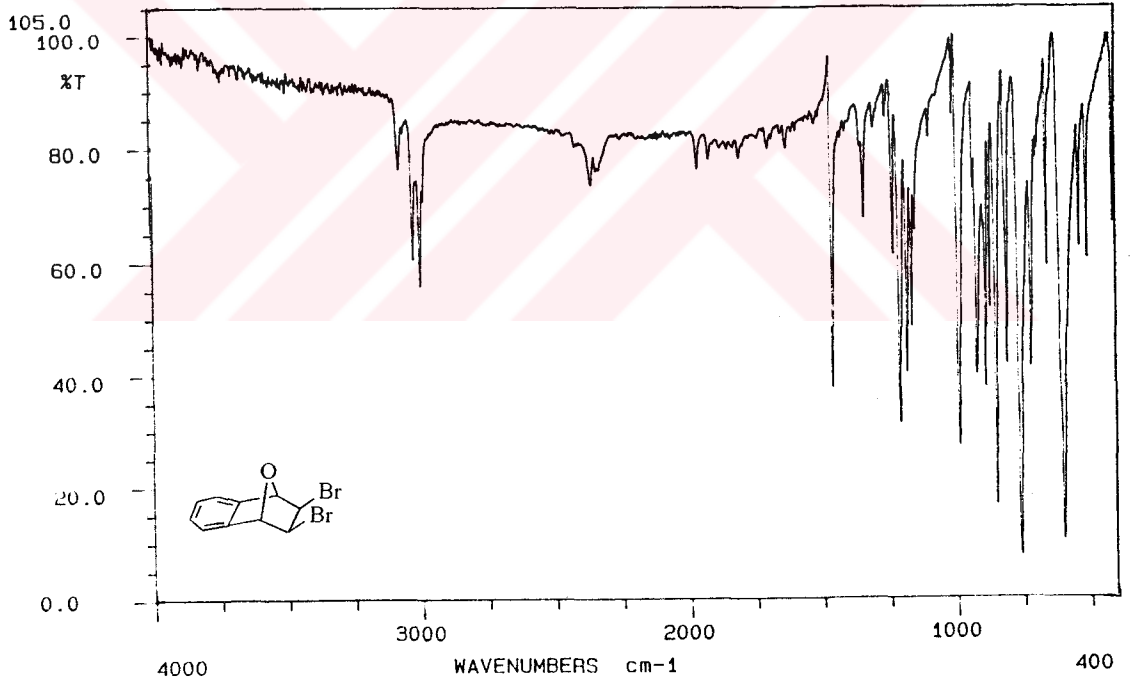
6, 7 ve 8. Fraksiyonlardan %33 verimle 0.70 g *exo-cis*-9,10-dibromo-11-oksatrişiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6-trien (**80**) elde edildi. Metilenklorür-hekzandan kristallendirilen maddenin erime noktası 146-147 °C olup literatürle aynı değerdedir³.

***exo,exo*-9,10-Dibromo-11-oksatrişiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6-trien (**80**);**

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.3-7.24 (AA'BB', aromatik 4H), 5.49 (bs, H₁, H₈, 2H), 4.22 (bs, H₉, H₁₀, 2H) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 144.68, 130.42, 122.48, 89.76, 54.08 ppm.

IR (KBr, cm⁻¹): 3106, 3029, 3004, 1472, 1217, 1165, 1012, 987, 859, 782.



3.4.4. 9-Bromo-11-oksatrişiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (**81**)' in sentezi

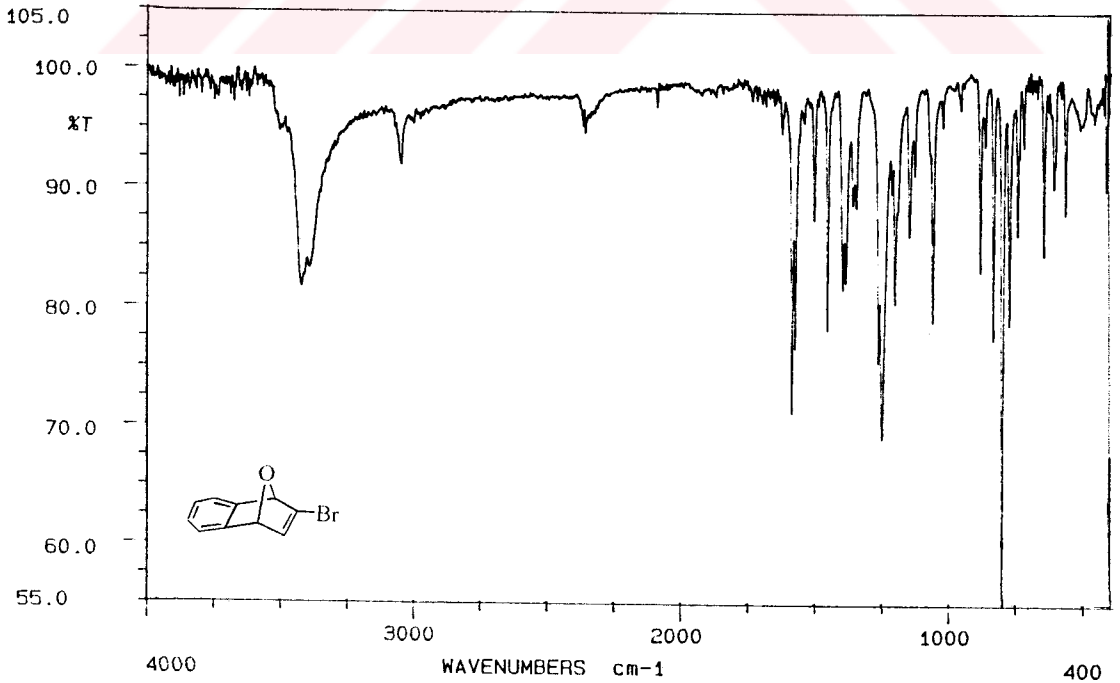
Ağızına kurutucu takılmış 100 ml' lik balonda 2.1 g ($6.9 \cdot 10^{-3}$ mol) *trans* ve *cis*-dibrom (**79**, **80**) karışımı 70 ml eterde çözüldü. Reaksiyon karışımını ihtiva eden balon tuz-buz banyosuna konularak sıcaklık 0 °C' ye getirildi. Bu sıcaklıkta 10 ml eterde süspanse

olmuş 1g ($9.8 \cdot 10^{-3}$ mol) potasyum tersiyerbütoksit (t-BuOK) 10 dakikada reaksiyon karışımına ilave edildi. Eliminasyonun olduğu KOt damlatıldığında çözeltinin renginin kahverengileşmesinden takip edildi. 2 Saat karıştırıldıktan sonra 2.5 saat reflux edilerek eliminasyonun tamamlanması sağlandı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirilip muhteviyatı ayırma hunisine alınarak 100 ml daha eter ilave edildi. Organik faz 3 kez su ile yıkanarak CaCl_2 üzerinden kurutuldu. Eter evaporatörde çektirilerek uzaklaştırıldı. Ele geçen katı madde etil alkolden kristallendirildi (1.3 g, %84 verim), beyaz renkli kristallerin E.N= 46-47°C (literatür değerleri ile uyum içerisindedir³, 45-46°C) dir.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 7.42–7.00 (m, aromatik 4), 6.96–6.95 (d, J_{110} = 2 Hz, H_{10}), 5.44 (m, H_1 , 1H), 5.47 (bs, H_8 , 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 149.61, 149.08, 141.76, 138.89, 127.92, 127.34, 122.88, 122.15, 89.01, 86.36 ppm.

IR (KBr, cm^{-1}): 3055, 1600, 1472, 1395, 1268, 1063, 808.



3.4.5. 9,10-Dibromo-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (84) sentezi³

100 ml' lik İki boyunlu bir balonda 1 g ($4.4 \cdot 10^{-3}$ mol) monobromür (81) 70 ml CCl₄ içerisinde çözüldü. Boyunlardan birine geri soğutucu bağlandı. Manyetik olarak karıştırılan reaksiyon refluks olmaya başlayınca diğer boyundan 1.1 eq. (774 mg) Br₂ buhar haline getirilerek reaksiyon kabına gönderildi. Brom ilavesi bittikten sonra 5 dk daha refluks edildi. CCl₄ Evaporatörde çektilerilerek uzaklaştırıldı. Bromun fazlası çözücünün uzaklaştırılması esnasında bertaraf edilmiş oldu. Kalıntının NMR spektrumunu alındığında %100 katılma olduğu gözlemlendi. 1.72 g ($4.4 \cdot 10^{-3}$ mol) 82 ve 83 Tribromür ürünleri elde edildi.

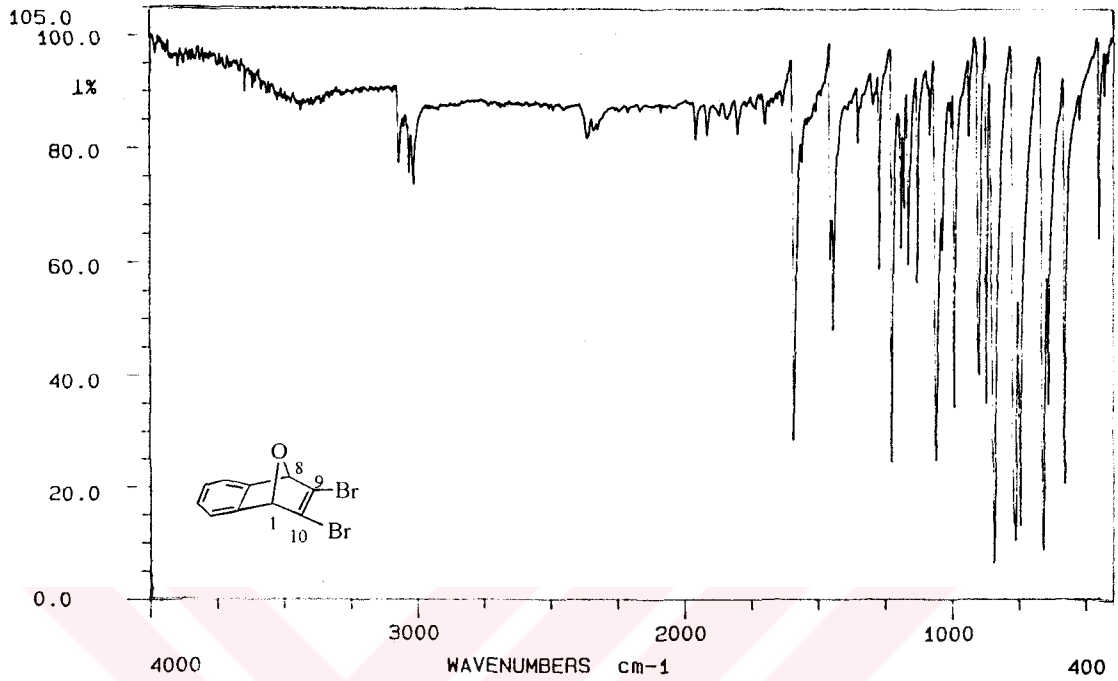
100 ml' lik Dibi yuvarlak bir balonda 1.72 g tribromür (82) ve (83) 50 ml eterde çözülerek tuz-buz banyosunda 0 °C' ye soğutuldu. Balonun içine 10 ml eterde çözülmüş 1.5 eq 750 mg KOt 10 dakika içinde ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı ayırma hunisine alınarak üzerine 150 ml eter ilave edildi. Organik faz 2 kez 100 ml su ile yıkanıp CaCl₂ üzerinde kurutuldu. Çözücünün evaporatörde uzaklaştırılması ile %80 verimle 1.24 g dibrom (84) elde edildi. Erime noktası literatürle aynı değerdedir³ (120 °C, metilenklorür-hekzan).

9,10-Dibromo-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (84)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.43-7.06 (AA'BB', aromatik 4H), 5.59 (bs, H₁ ve H₈, 2H) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 147.84, 135.93, 128.19, 122.69, 90.20 ppm.

IR (KBr, cm⁻¹): 3080, 3055, 3029, 1600, 1472, 1446, 1246, 1242, 1063, 1012, 859, 782, 757.



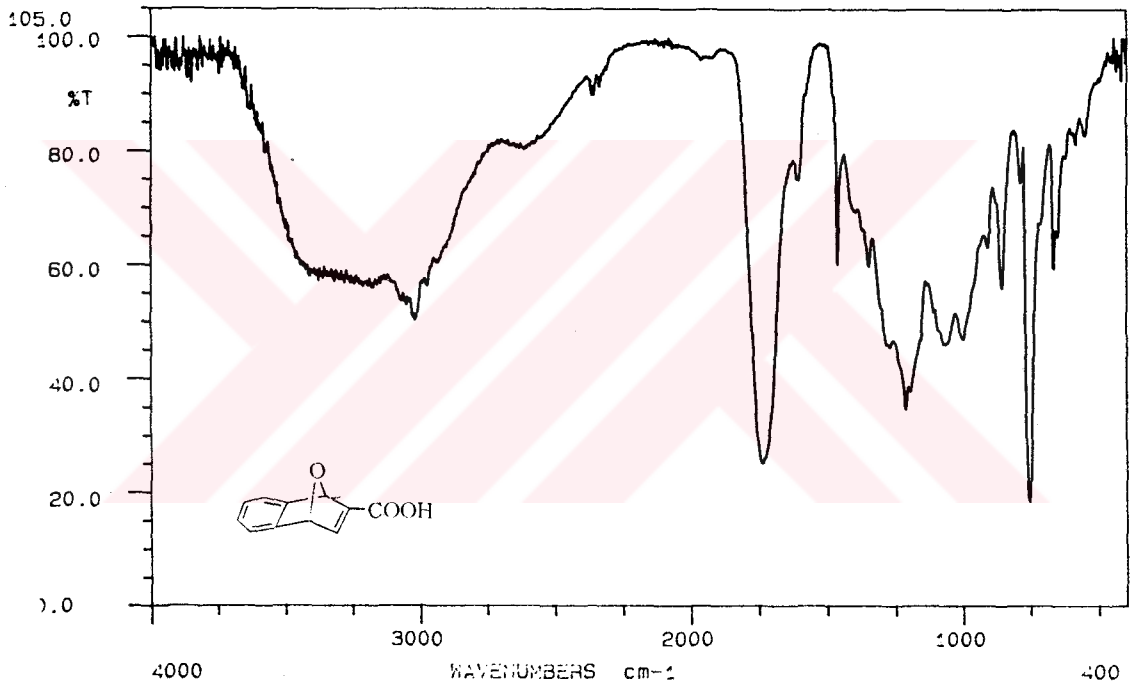
3.4.6. 11-Oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (85) sentezi

İki boyunlu dibi yuvarlak 100 ml' lik balon içerisinde 500 mg ($2.2 \cdot 10^{-3}$ mol) monobromür (81) eklenerek yeni destillenmiş 40 ml THF' de çözüldü. Balonun bir ağzı azot atmosferine bağlanarak Dewar kabına yerleştirildi. Dewar kabına aseton konularak sıvı azot ile -78°C ' ye soğutuldu. 30 Dakika bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra 1.2 eq 1.6 ml (1.7 M) t-BuLi şırınga edildi. Reaksiyon karışımı aynı sıcaklıkta 2 saat daha karıştırılarak 0.5 g kuru buz (CO_2) reaksiyon kabına eklendi. Sıcaklığın oda ısısına gelmesi için 8 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözücü kuruluğa kadar çektilerle uzaklaştırıldı. Kalıntı önce CHCl_3 ile ekstrakte edildi. Su fazı pH 1 oluncaya kadar 1.0 N HCl asit ile asitlendirildi. Daha sonra 3 kez 75 ml CHCl_3 ile yıkanarak organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücü evaporatörde çektilerle uzaklaştırıldı. Çektilerince katılaşıp hafif sarımsı renkte 310 mg madde elde edildi. Verim %74' dür.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ =10.00 (-COOH, 1H), 7.86-7.85 (d, J_{110} =1.87, H₁₀, 1H), 7.40-6.99 (m, aromatik, 4H), 5.83 (m, H₁, 1H), 5.86 (s, H₈, 1H) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ = 170.22, 157.36, 151.02, 149.88, 148.27, 127.87, 127.54, 123.07, 85.47, 83.87 ppm.

IR (KBr, cm⁻¹): 3438, 3106, 3055, 2978, 2927, 1753, 1625, 1472, 1370, 1293, 1217, 1089, 1012, 850



3.4.7. 11-Oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (85)' in p-tosOH ile esterleştirilmesi

Manyetik olarak karıştırılan 50 ml' lik bir balonda 100 mg ($0.54 \cdot 10^{-3}$ mol) asit (85) 5 ml metanol içerisinde çözüldü. Balonun içerisine katalitik miktarda (5 mg) p-tolüensülfonik asit ilave edilerek 6 saat refluks edildi. Bu sürenin sonunda metanol çektilerle reaksiyon karışımı 100 ml kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz iki kez 75 ml su ile yıkanarak Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücünün evaporatörde çektilerle

uzaklaştırılması ile %80 verimle 90 mg ürün elde edildi. NMR spektrumu alındığında beklenen üründen farklı bir ürün olan metanolün 1,4-konjuge çift bağlara katılma ürünü olduğu gözlemlendi.

Esterleşme ürünü elde edilemeyince sıcaklığın düşürülmesi ile konjuge katılmanın engellenebileceği düşüncesi ile reaksiyon oda sıcaklığında yapıldı. Bu amaçla; 100 mg ($0.54 \cdot 10^{-3}$ mol) monoasit (**85**), 5 ml MeOH içerisinde çözülüp üzerine katalitik miktarda p-toluensülfonik asit ilave edilerek 24 saat manyetik olarak karıştırıldı. Metanol çektilirerek uzaklaştırıldı. Kalıntı 100 ml kloroformda çözülerek organik faz iki kez su ile yıkanıp Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Çözücü çektilirerek uzaklaştırıldı. NMR spektrumu alındığında aynı verimle aynı katılma ürünü Metil (9-endo, 10-exo)-10-metoksi-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6-trien-9-karboksilatın (**90**)' in olduğu gözlemlendi.

¹H-NMR (200 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$): δ = 7.31-7.12 (m, aromatik, 4H), 5.52-5.49(d, J_{89} = 5.12 Hz, H_8 , 1H), 5.31 (bs, H_1 , 1H), 3.88-3.87 (d, J_{910} =2.3 Hz, H_4 , 1H), 3.53 (s, metil, 3H), 3.43 (s, metil, 3H), 3.18-3.14 (dd, J_{89} =5.12, J_{910} =2.3Hz) H_9 , 1H) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$): δ = 171.96, 145.50, 143.92, 129.44, 129.13, 122.76, 122.19, 86.48, 85.57, 81.56, 59.10, 55.61, 53.61 ppm.

IR (KBr, cm^{-1}): 3029, 2953, 2825, 1753, 1472, 1446, 1396, 1344, 1319, 1293, 1242, 1114, 1012, 910.

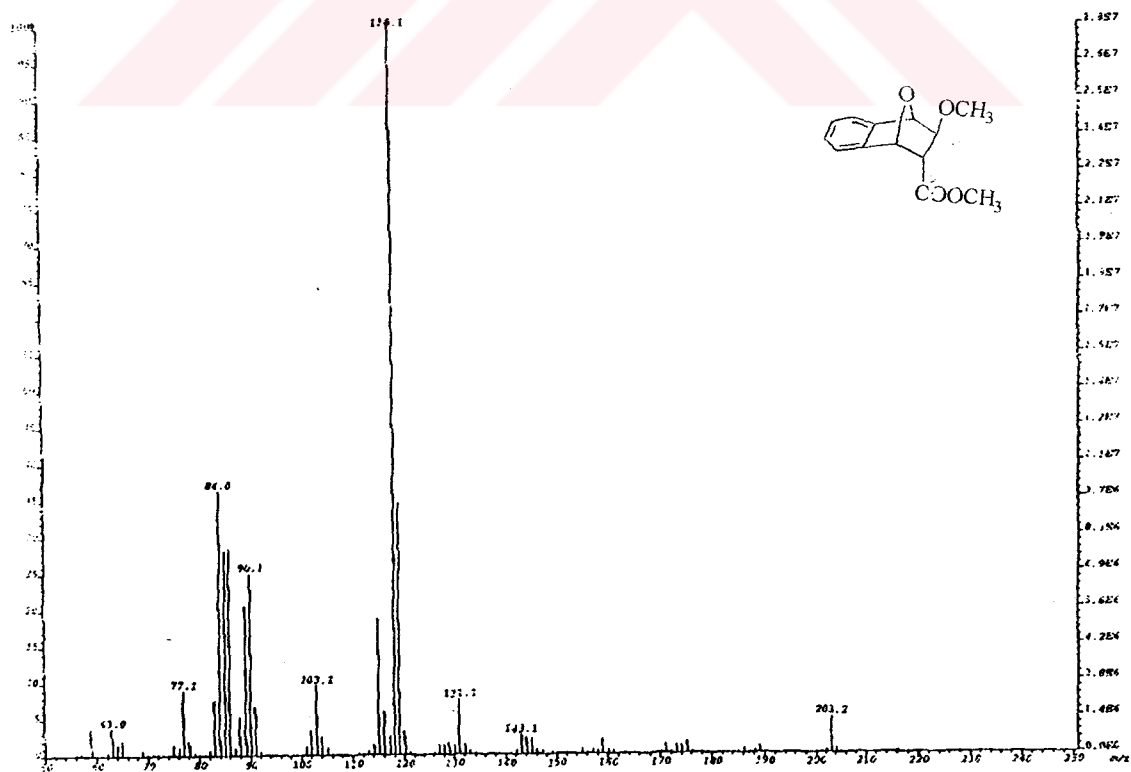
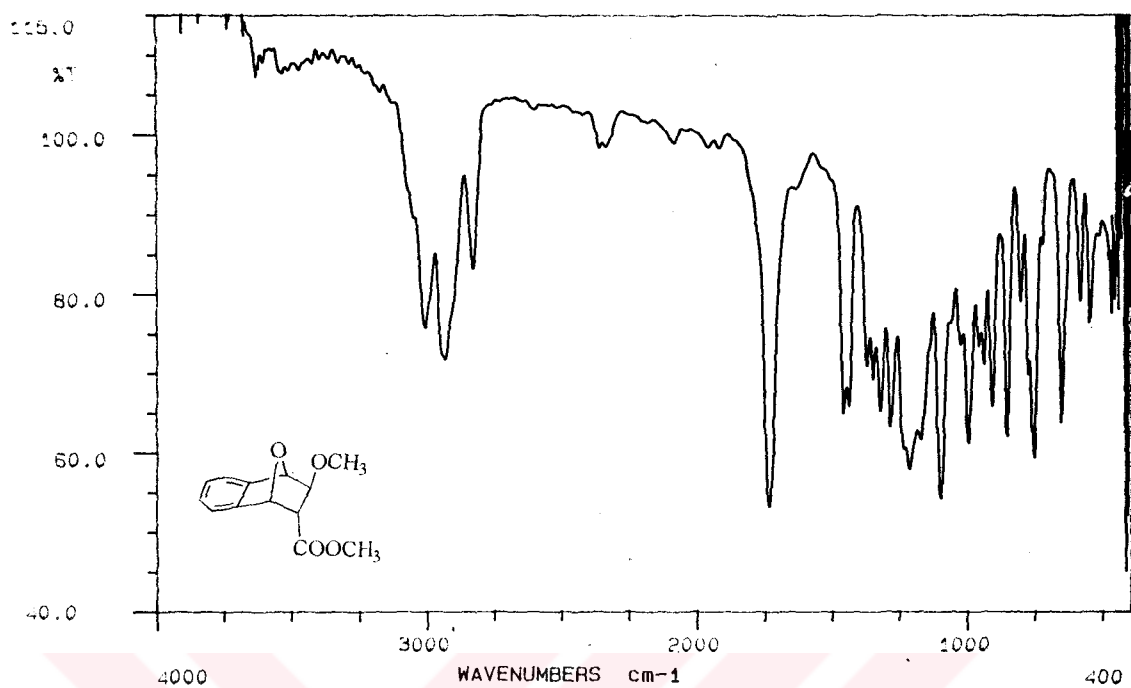
Kütle Spekturumu;

M^+ (- OCH_3): 203.2

M^+ (- $\text{HO}=\text{COCH}_3$): 143.1

M^+ (-C) : 131

M^+ (-CH): 118



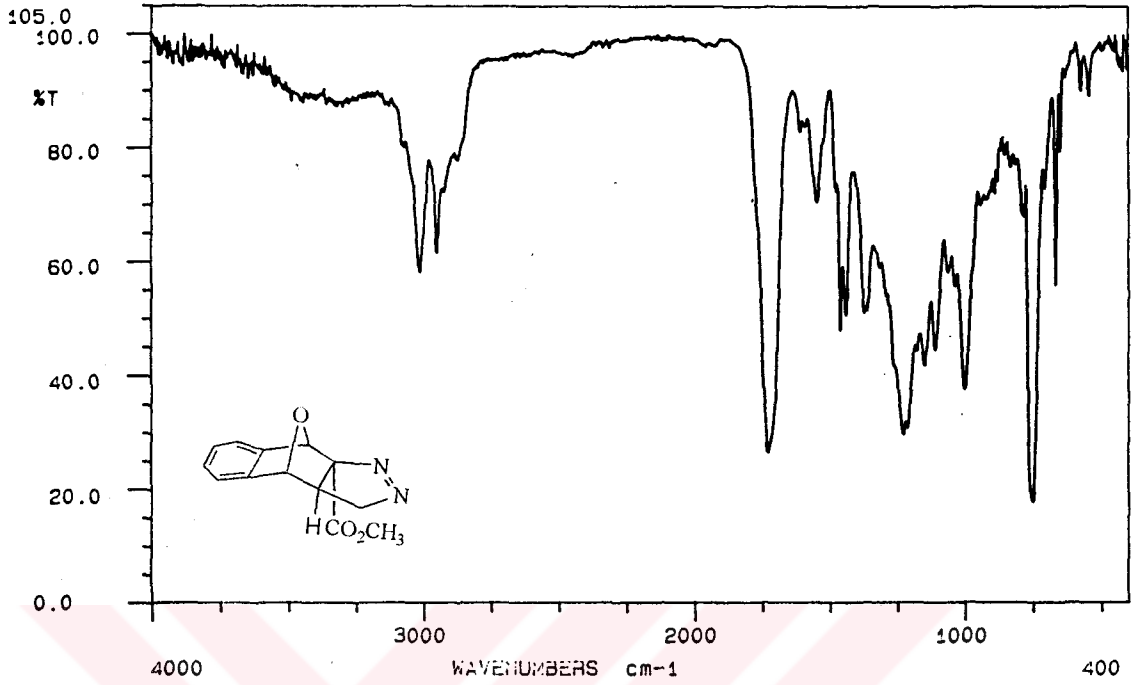
3.4.8 11-Oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (85)' in diazometan ile esterleştirilmesi

0.85 g (0.015 mol) KOH Geniş ağızlı rodajsız balonda çözüldü ve tuz-buz banyosunda 0 °C' ye soğutuldu. Manyetik olarak karıştırılan bu çözeltiye 50 ml eter ilave edilip üzerine 0.17 g N-metil-N-nitrozoüre 1 saat içerisinde kısımlar halinde ilave edildi. 0-5 °C arasında 1 saat daha karıştırıldı. Bir mezür vasıtasıyla eterli faz ayrıldı. KOH üzerinden kurutuldu. 0 °C' de Diazometanın bulunduğu balona 0.18 g (0.001 mol) monoasit **85'** in 10 ml eterdeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Yaklaşık bir saat sonra rengin berraklaştığı görüldü. Fakat diazometanın fazlasının uçması için bir gece bekletildi. Eter evaporatörde çektilerle uzaklaştırıldı. 60 MHz ¹H-NMR spektrumu alındığında %100 dönüşümle reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Küçük bir silikajel kolondan 1/4 oranında metilenklorür-hekzan ile yürütülerek %97 verimle 0.21 g iki mol diazometan katılma ürünü metil 14-oksa-10,11-diazatetrasiklo[6.5.1.0^{2,7}.0^{9,13}] pentadeka-2,4,6,10-tetraen-9-karboksilat (**91**) elde edildi.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ= 7.38-7.15 (m, aromatik, 4H), 5.72 (bs, H₈, 1H), 5.08 (bs, H₁, 1H), 4.68-4.63 (t, J_{gem}=7.7 Hz, J₁₀₁₁=4.2 Hz), 3.68 (s, metil, 3H), 2.63-2.57 (dd, H₁₁, 1H) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ= 168.09, 147.60, 142.99, 129.93, 129.39, 123.74, 121.48, 114.06, 87.11, 84.54, 82.72, 54.58, 45.09 ppm.

IR (KBr, cm⁻¹): 3106, 3029, 2978, 2927, 2876, 1753, 1574, 1472, 1446, 1395, 1293, 1242, 1165, 1114, 1012.



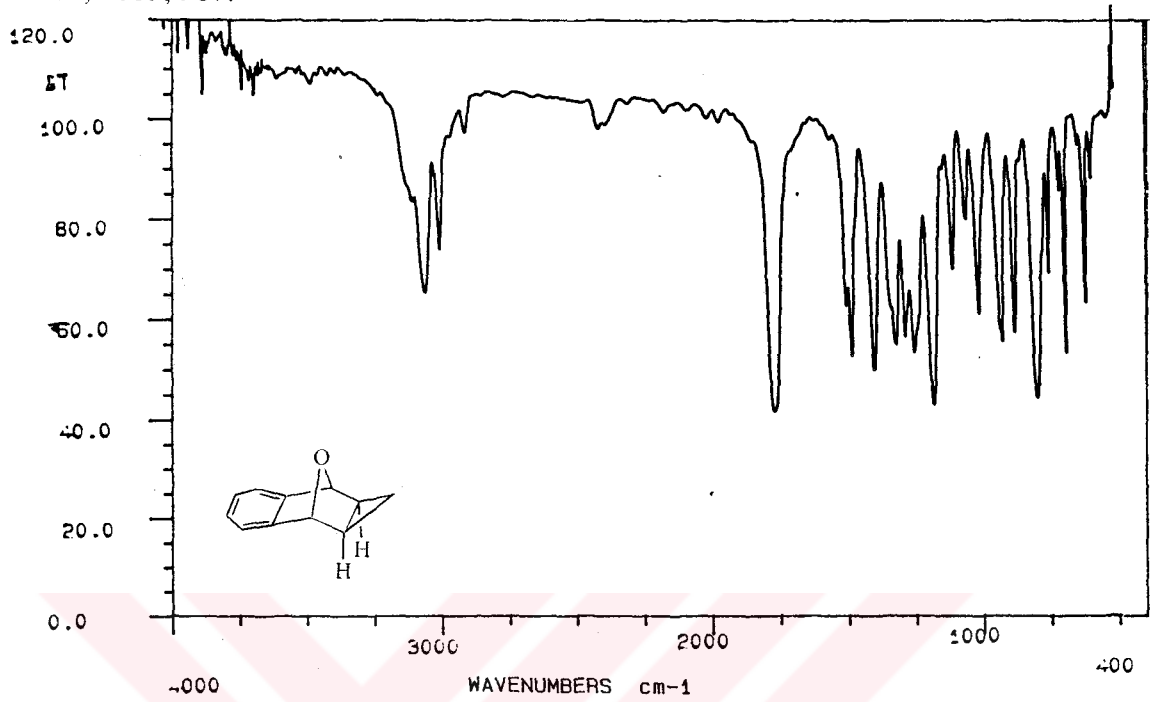
3.4.9. Metil 14-oksa-10,11-diazatetrakisiklo[6.5.1.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadeka-2,4,6,10-tetraen-9-karboksilat (91)' ın benzen içerisinde direkt fotolizi

70 mg (0.32 10^{-3} mol) Metil 14-oksa-10,11-diazatetrakisiklo[6.5.1.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadeka-2,4,6,10-tetraen-9-karboksilat (91) 150 ml benzen ihtiva eden fotokimya kabına konuldu. Manyetik olarak karıştırılan bu çözelti içerisinde azot gazı geçirilirken 254 nm' lik bir uv lambasıyla, reaksiyon gidişatı NMR spektroskopisiyle takip edildi. 5.5 saatlik sürenin sonunda %100 dönüşüm olduğu gözlemlendi. Benzenin evaporatörde çektirilerek uzaklaştırılması ile 70 mg metil 12-oksatetrakisiklo[6.3.1.0^{2,7}.0^{9,11}] dodeka-2,4,6-trien-9-karboksilat (95) elde edildi.

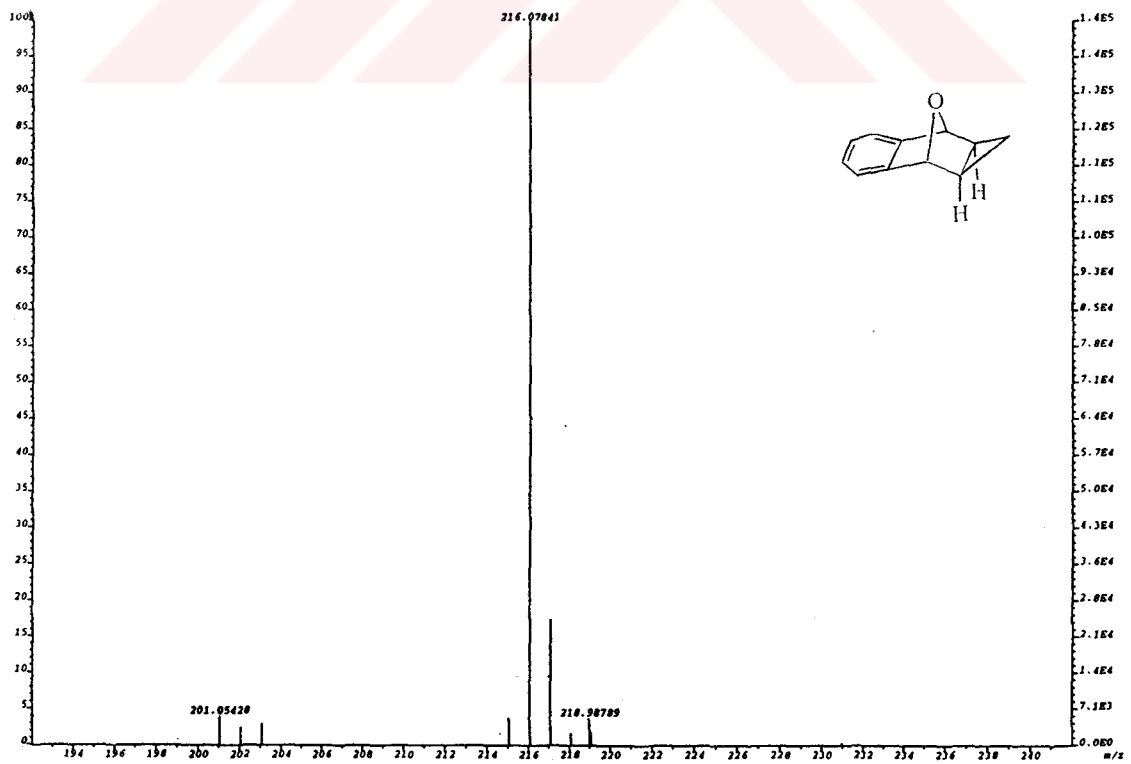
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃ + CCl₄) : δ =7.43-7.09 (Multiplet, aromatik 4H), 5.22 (bs, H₈, 1H), 5.05 (bs, H₁, 1H), 3.56 (s, 3H), 2.13-2.09 (t, J₁₁₁₀=4.47 Hz, H₁, 1H), 1.93-1.72 (AB, metilenik, J_{gem}=7.12, J₁₁₁₀=4.47 Hz, H₁₀, 2H) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ = 173.94, 148.89, 128.13, 123.78, 121.17, 80.27, 79.46, 53.42, 36.38, 34.98, 24.44 ppm.

IR (KBr, cm^{-1}) : 3080, 3029, 2978, 2876, 1753, 1472, 1446, 1370, 1293, 1242, 1217, 1165, 1089, 987.



Kütle Spektrumu : M^+ : 218.98, 216.078, $M^+ (-CH_3)$: 201.054



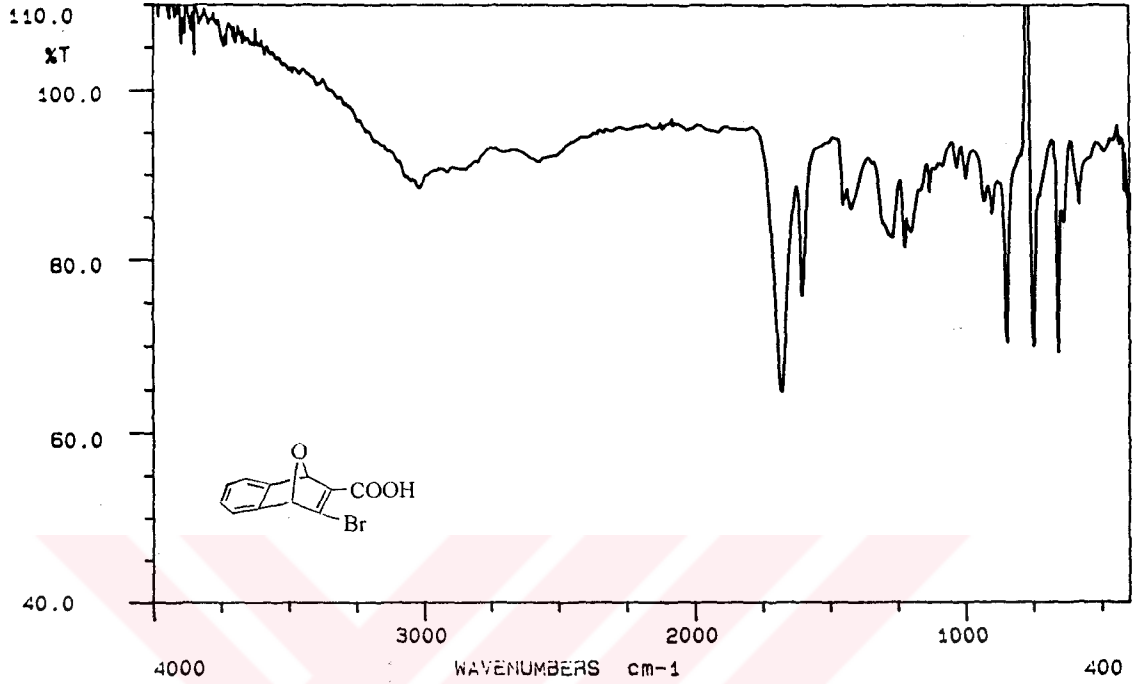
3.4.10 10-Bromo-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (**96**) sentezi

İki boyunlu 100 ml' lik bir balonda 1 g ($3.3 \cdot 10^{-3}$ mol) dibromür (**84**) 50 ml kuru THF de çözüldü. Sistem azot atmosferine bağlandı. Magnetik olarak karıştırılan bu çözelti -78°C ye sıvı azot ile soğutuldu. 1.2 eq. 1.7 M lık t-BuLi dan 2.33 ml bu çözeltiye şırınga edildi. 1 Saat aynı sıcaklıkta tutularak anyonun oluşması sağlandı. Daha sonra reaksiyon karışımına 0.8 g kuru buz (CO_2) ilave edildi. Kendiliğinden sıcaklığın 0°C ye çıkması sağlandıktan sonra, 2 saat de 0°C civarında reaksiyona devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımının çözücüsü kuruluğa kadar çektilirildi. Kalıntı 250 ml kloroformda çözülerek ayırma hunisine alındı. Organik faz 2 kez 50 ml su ile yıkandı. Su fazı pH 1 oluncaya kadar 0.1 N HCl ile asitlendirilerek 3 kez CHCl_3 ile ekstrakte edildi. Na_2SO_4 üzerinden kurutulan kloroform evaporatörde çektilirilerek uzaklaştırıldı. %88 verimle 0.78 g çektilirilince katılaşılan 10-bromo, 9-karboksilik asit **96** sentezlendi.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO): δ = 7.53-7.09 (m, aromatik, 4H), 6.01 (bs, H_1 , 1H), 5.92 (bs, H_8 , 1H), 3.48-3.38 (asit OH, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, DMSO): δ = 164.87, 148.82, 147.64, 147.41, 145.16, 128.11, 127.38, 123.23, 122.41, 89.98, 85.57 ppm.

IR (KBr, cm^{-1}): 3104, 2927, 2825, 1702, 1625, 1472, 1446, 1319, 1242, 1191, 859.



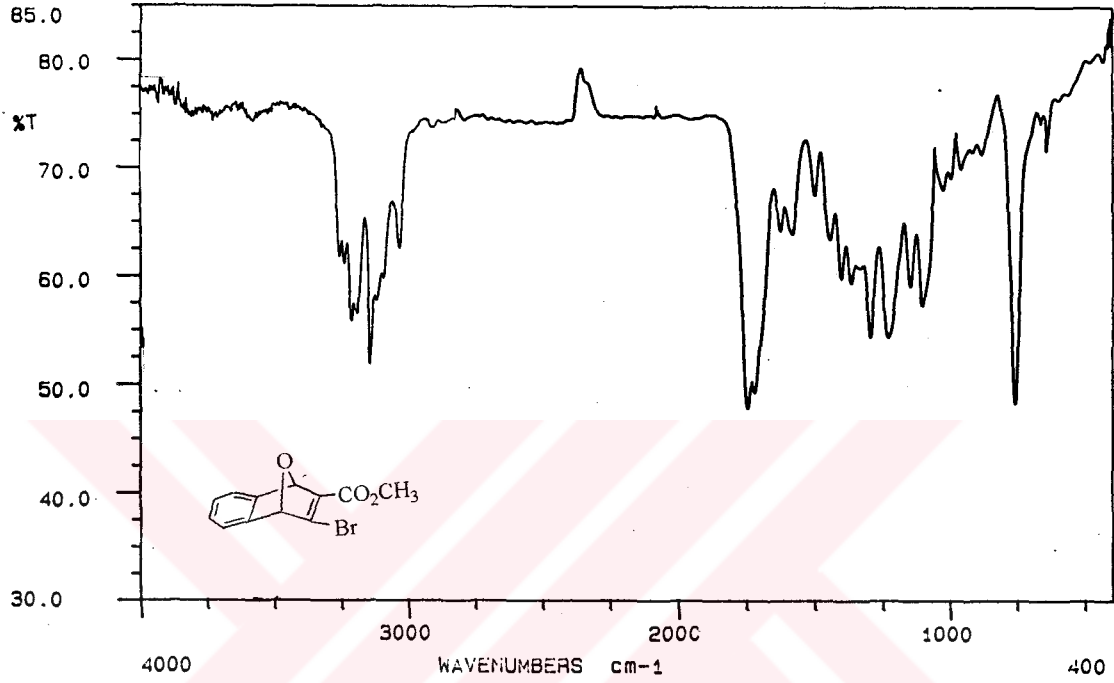
3.4.11 Metil 10-bromo-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilat (97)' nin sentezi

0.32 g ($1.2 \cdot 10^{-3}$ mol) 10-Bromo-9-karboksilik asit **96**, 15 ml MeOH içinde çözüldü. Üzerine katalitik miktarda p-toluensülfonik asit katılarak 3 gün reflux edildi. Bu sürenin sonunda metanol çektirilerek uzaklaştırıldı. Kalıntı 200 ml eterde çözülerek ekstrakte edildi. Organik faz 2 kez 50 ml su ile yıkanıp Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Eter çektirilerek uzaklaştırıldı. Katı madde metilen klorür-hekzan ile kristallendirilmesi ile % 91 verimle 0.335 g metil 10-bromo, 9-karboksilat (**97**) elde edildi. E.n. 104-105 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ = 7.40-7.04 (m, aromatik 4H), 5.93 (bs, H₁, 1H), 5.57 (bs, H₈, 1H), 3.78 (s, metil, 3H) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ = 164.21, 148.86, 148.81, 147.15, 144.45, 128.55, 127.73, 123.26, 122.72, 91.33, 86.42, 53.74 ppm.

IR (KBr, cm^{-1}): 3080, 3029, 2953, 1760, 1735, 1632, 1580, 1503, 1465, 1439, 1414, 1375, 1221, 1018, 772.



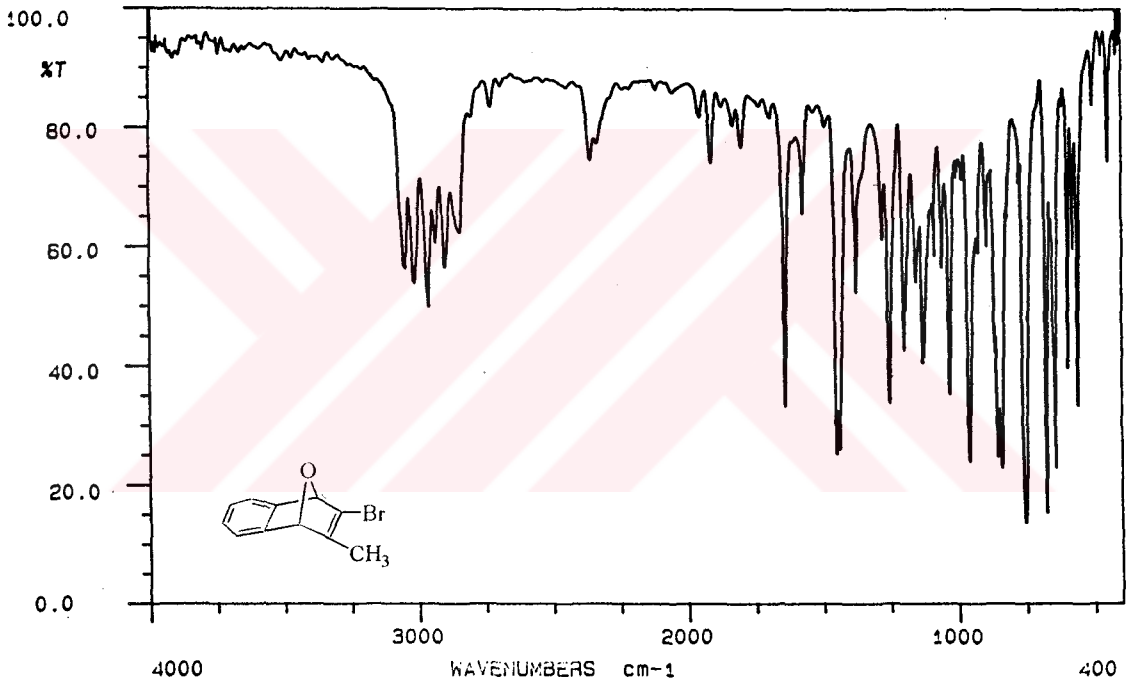
3.4.12 9-Bromo-10-metil-11-oksatriklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (98)' in sentezi

1.2 g ($4 \cdot 10^{-3}$ mol) 9,10-Dibrom tetraen **84** yeni destillenmiş 60 ml THF içinde çözüldü. Manyetik olarak karıştırılan sistem -78°C ye sıvı azot ile soğutuldu. Azot atmosferinde 1.2 eq 2.8 ml (1.7 M) t-BuLi şırınga edildi. 30 Dakika daha aynı sıcaklıkta karıştırılarak üzerine 1.1g (0.008 mol, 0.56 ml) CH_3I ilave edildi. Kendiliğinden oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırılmaya devam edildi. Bu sürenin sonunda THF kuruluğa kadar çektirildi. Kalıntının üzerine 50 ml su ilave edildi. 200 ml Eter ile ekstrakte edilerek organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Evaporatörde çözücü uzaklaştırıldıktan sonra reaksiyon ürünü 30 cm ($R=1$ cm)' lik silikajel kolona yüklendi. %5 Eter-hekzan ile yapılan elüsyon sonucu 5-8.fraksiyonlardan % 85 verimle 800 mg ürün 9-Bromo-10-metil-11-oksatriklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen (**98**) elde edildi. Etil alkolden kristallendirildi. E.n. $97-98^{\circ}\text{C}$, beyaz kristaller.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ = 7.34-7.00 (m, aromatik, 4H), 5.42 (bs, H₁, 1H), 5.40 (bs, H₁₀, 1H), 1.80 (s, metil, 3H) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ = 150.00, 149.83, 149.29, 132.05, 127.51, 127.45, 122.05, 121.57, 89.05, 88.64, 14.42 ppm.

IR (KBr, cm⁻¹): 3080, 3055, 2978, 2953, 2927, 2851, 1651, 1472, 1446, 1319, 1242, 1191, 859.



3.4.13 10-Metil-11-oksatrikisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (99)' un sentezi

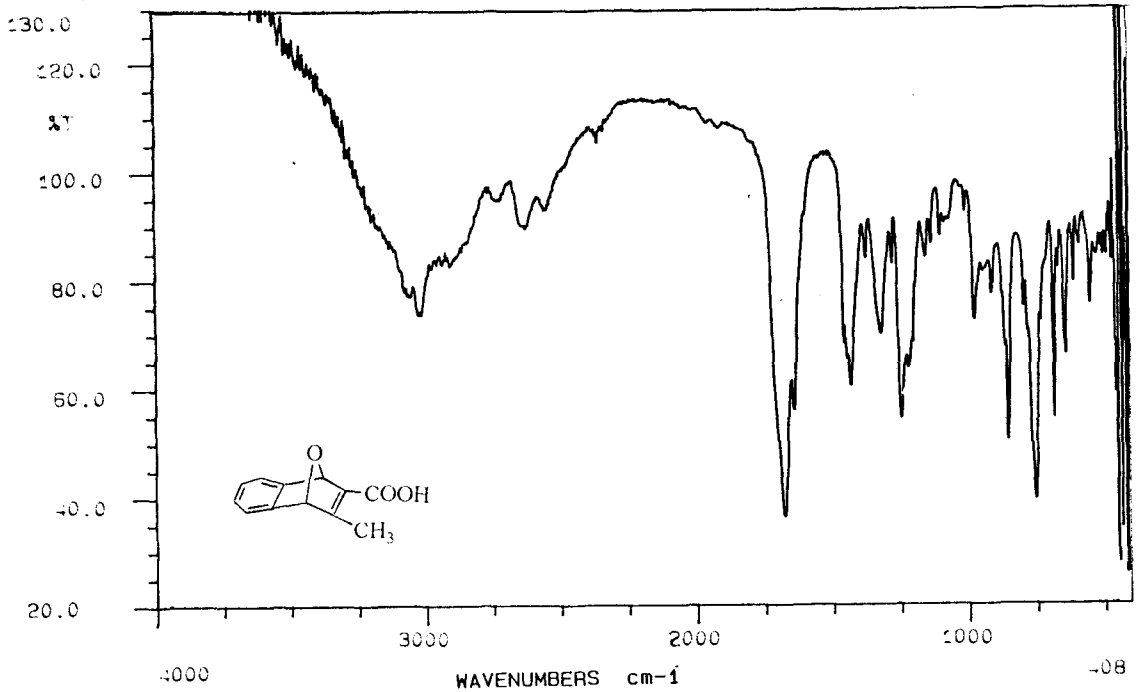
İki boyunlu 100 ml' lik bir balonda 0.8 g ($3.4 \cdot 10^{-3}$ mol) 9-bromo,10-metil tetraen **98**, 50 ml kuru THF içinde çözüldü. Sistem azot gazı atmosferine bağlandı. Manyetik olarak karıştırılan bu çözelti -78°C ' ye sıvı azot ile soğutuldu. Bu esnada 1.1 eq 2.2 ml ($3.74 \text{ m mol } 1.7 \text{ M}$) t-BuLi çözeltiye şırınga edildi. 45 Dakika aynı sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra 0.6 g kuru buz (CO₂) reaksiyon kabına ilave edildi. Kendiliğinden

sıcaklığın 0 °C' ye çıkması sağlandıktan sonra 2 saat 0 °C civarında karıştırıldı. Daha sonra THF çektirilerek uzaklaştırıldı. Kalıntı 50 ml CHCl₃ içerisinde çözülerek ayırma hunisine alındı. 3 Kez 40 ml su ile yıkandı. Su fazı pH 1 oluncaya kadar 0.1 N HCl ile asitlendirildi. 3 Kez 100 ml CHCl₃ ile yıkanan su fazından asit organik faza alınmış oldu. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulup evaporatörde çektirilerek uzaklaştırıldı. Kalıntı kısa bir silikajel kolondan %15 eter-hekzan ile süzüldü. Madde eterden kristallendirildi (550 mg , %80 verim). Beyaz renkli kristallerin erime noktası 161-164 °C olarak tespit edildi.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ=12.02 (bs, -COOH,1H), 7.38-6.97 (m, aromatik,4H), 5.88 (bs, H₈,1H),5.47 (bs, H₁, 1H), 2.26 (s, metil, 3H) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ= 171.83, 171.60, 150.61, 147.96, 140.88, 128.15, 127.29, 122.56, 122.34, 89.67, 85.02, 16.07 ppm.

IR (KBr, cm⁻¹): 3057, 3006, 2804, 2751, 2649, 2573, 1707, 1656, 1477, 1452, 1325, 1248, 1223, 993.



3.4.14. 10-Metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (99)' un p-tosOH ile esterleştirilmesi

0.27g ($1.3 \cdot 10^{-3}$ mol)10-Metil, 9-karboksilik asit **99**, 20 ml metanolde çözülüp üzerine katalitik miktarda p-tosOH ilave edildi. Manyetik olarak karıştırılan reaksiyon karışımı 48 saat refluks edildi. Bu sürenin sonunda MeOH kuruluğa kadar çektilirdi. Kalıntı 100 ml eterde çözülerek ayırma hunisine alındı. Eter fazı iki üç kez 50 ml su ile yıkanarak Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Organik faz uzaklaştırılıp 60 MHz NMR spektrumu alındığında ester ürünün haricinde başka ürünlerin de oluştuğu gözlemlendi. Karışım 15 cm (R=1 cm)' lik silikajel kolonda %5 eter-hekzan ile elüe edildi. 2-3. Fraksiyonlarda %30 verimle 86 mg ester **100** ürünü geldi. Polarite %50 arttırıldığında %24 verimle 70 mg metil 1-hidroksi-3-metil-2-naftoat (**101**), polarite %50 kloroform-hekzana çıkarıldığında 100mg % 34 verimle metanol katılma ürünü Metil 10-metoksi-10-metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6-trien-9-karboksilat **102** elde edildi.

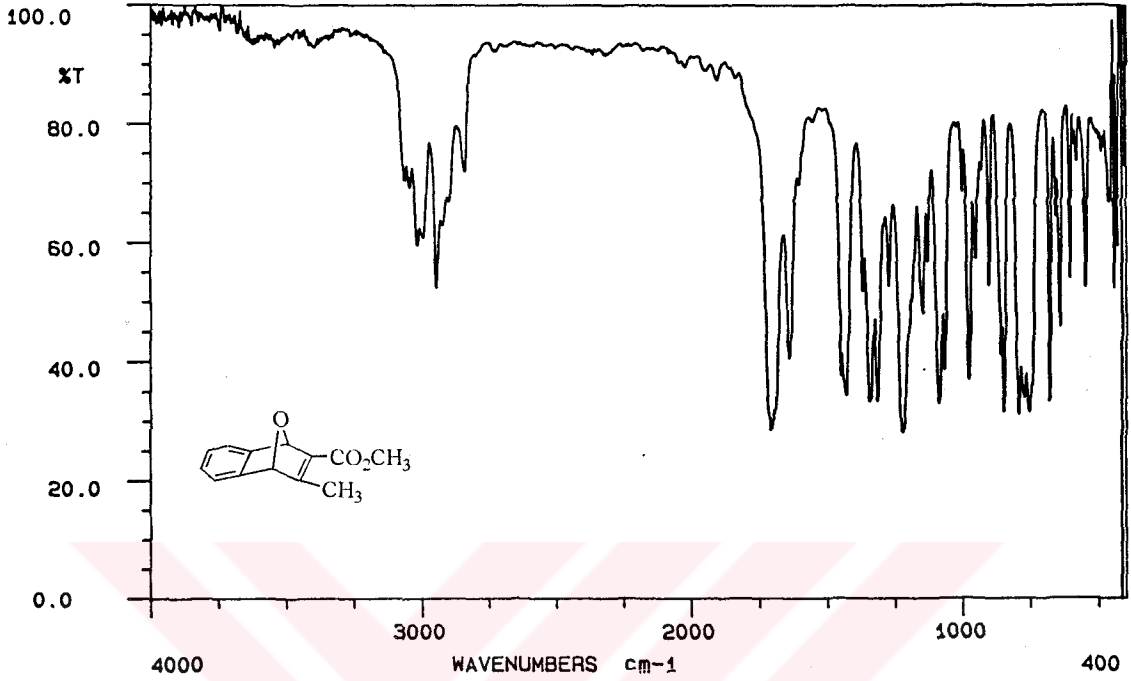
Metil 10-metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilat (**100**) hekzan içerisinde kristallendirildi (beyaz renkli kritaller, E.n. 44-46 °C).

Metil 10-metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilat (100)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ= 7.35-6.98 (m, aromatik, 4H), 5.85 (bs, H₈, 1H), 5.43 (bs, H₁, 1H), 3.73 (s, metoksit, 3H), 2.21 (s, metil, 3H) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ= 168.12, 166.10, 150.82, 148.45, 141.18, 127.93, 127.14, 122.34, 122.17, 89.46, 85.21, 53.17, 15.80 ppm.

IR (KBr, cm⁻¹): 3080, 3055, 3029, 3004, 2978, 2927, 2902, 2860, 1727, 1676, 1472, 1446, 1370, 1344, 1319, 1242, 1191, 1140, 1089, 1012, 859.

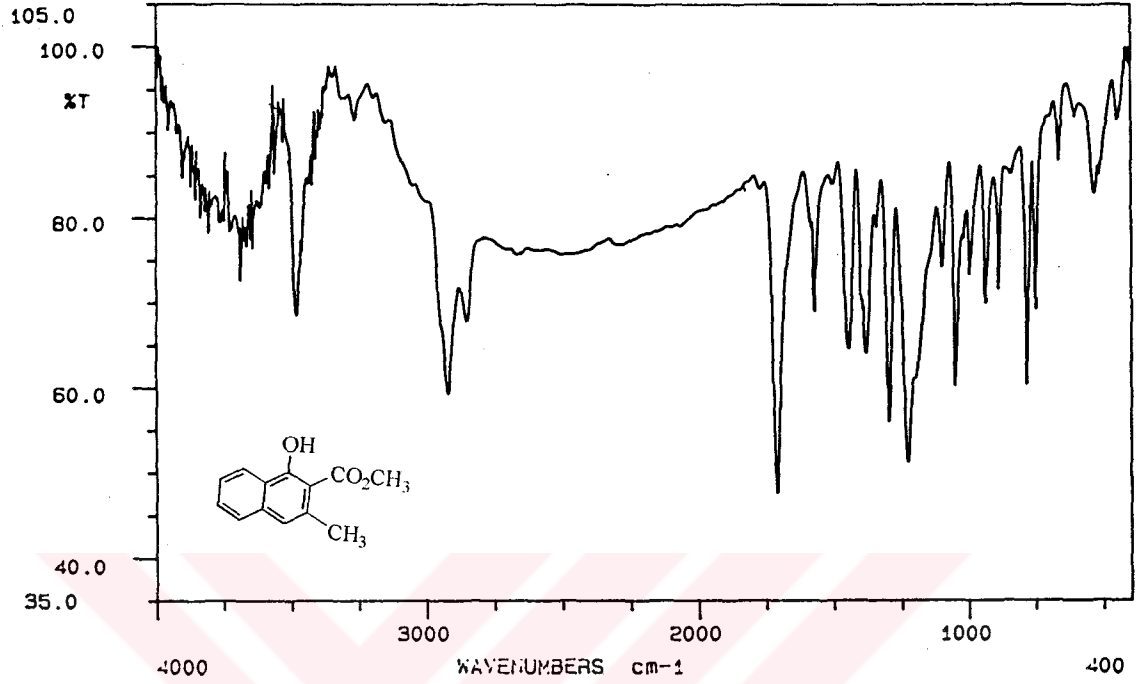


Metil 1-hidroksi-3-metil-2-naftoat (101) için; E:N 101 °C, (CHCl₃), renksiz kristaller.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ= 8.14-7.26 (m, aromatik, 4H ve H₄, 1H), 5.65 (bs, fenolik OH, 1H), 3.95 (s, metil,3H), 2.58 (s, metil, 3H) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ=170.31, 151.51, 133.53, 130.93, 130.57, 129.27, 128.09, 127.98, 125.95, 123.34, 117.99, 53.94, 14.65 ppm.

IR (KBr, cm⁻¹): 3489, 2978, 2953, 2876, 1727, 1574, 1440, 1395, 1319, 1242, 1217, 1063

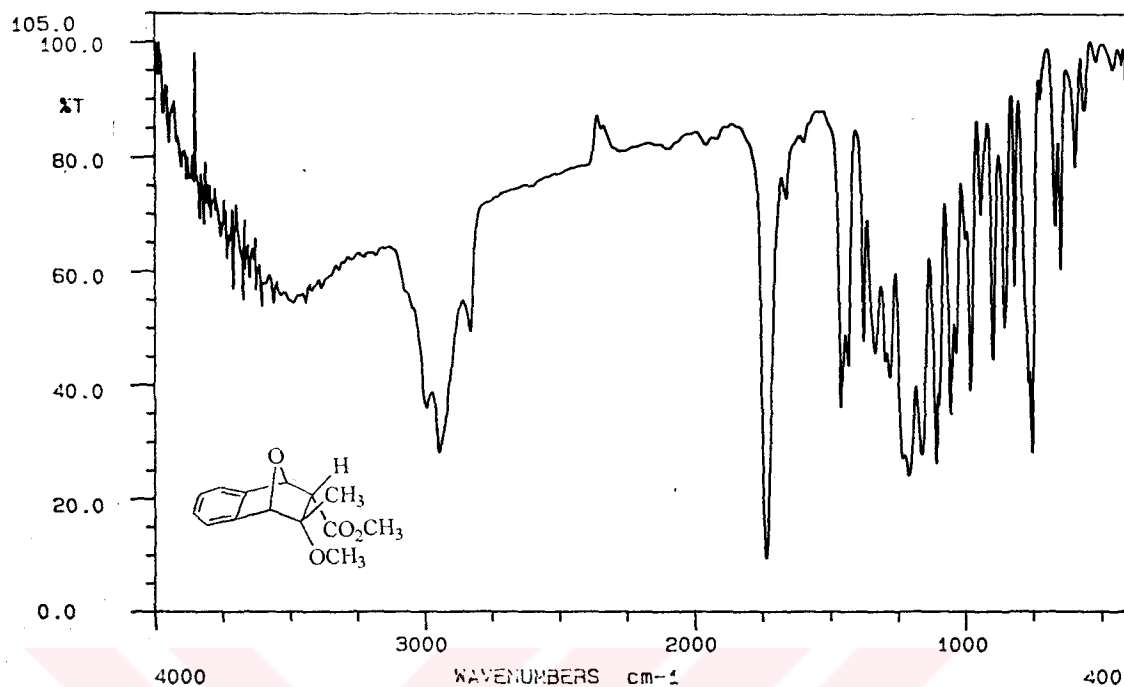


Metil 10-metoksi-10-metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.02,7]undeka-2,4,6-trien-9-karboksilat (102) için; E.N: 102 °C (CCl₄' den kristallendirilmiş ürün, renksiz).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ= 7.38-7.13 (m, aromatik,4H), 5.43-5.41 (d, J₈₉=4.85 Hz, H₈ 1H), 5.04 (bs,H₁ 1H), 3.57 (s, metoksit 3H), 3.40 (s, metoksit 3H), 3.34-3.32 (d, J₉₈= 4.85 Hz, H₉ 1H), 0.85 (s, metil 3H) ppm.

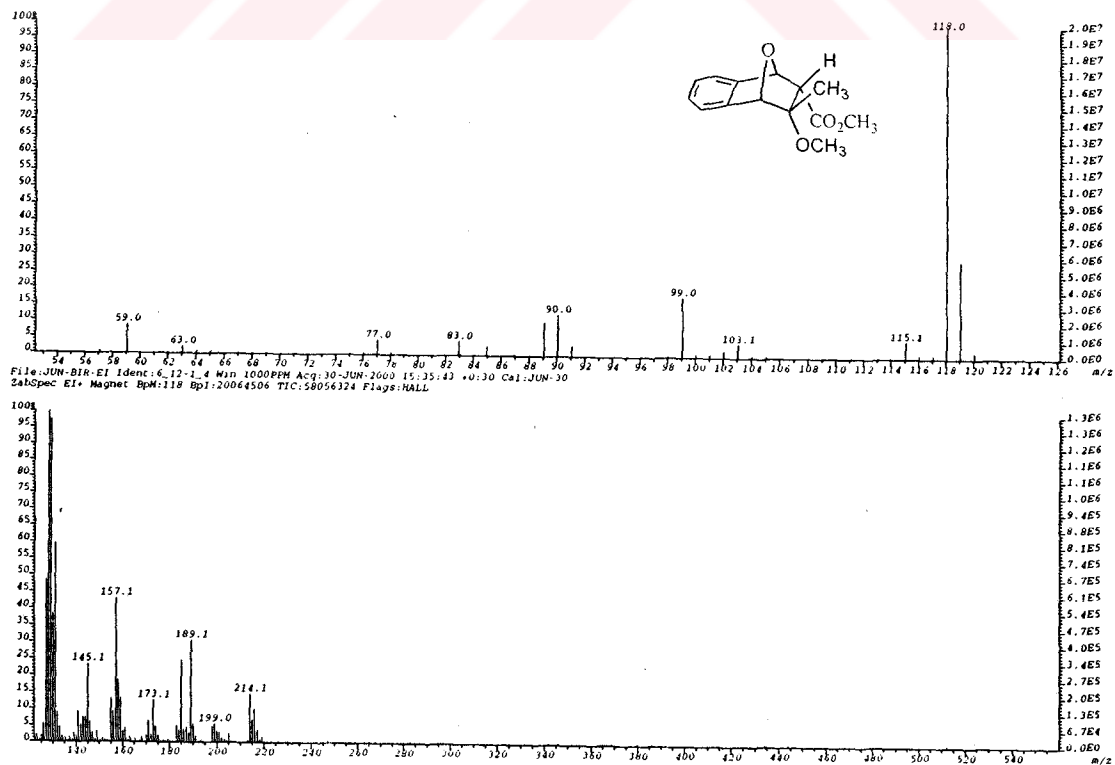
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ=171.93, 145.72, 144.86, 128.75, 128.66, 124.78, 122.60, 89.31, 87.51, 82.27, 56.66, 53.25, 53.20, 20.06 ppm.

IR (KBr, cm⁻¹): 3004, 2953, 2851, 1753, 1472, 1446, 1395, 1319, 1293, 1217



Kütle spektrumu:

M^+ ($-\text{OCH}_3$): 217.1, 214.1



Oda sıcaklığında esterleşme reaksiyonu:

100 mg ($0.5 \cdot 10^{-3}$ mol) Asit **99**, 10 ml metanol içinde çözülüp üzerine katalitik miktarda p-tosOH ilave edildi. 48 Saat manyetik olarak oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre zarfında reaksiyon TLC ile kontrol edildi ve reaksiyonun olmadığı gözlemlendi. Bunun üzerine reaksiyon karışımı 45 dakika reflüks edildi. TLC ile kontrol edilen reaksiyon tamamlandıktan sonra metanol çektilirerek uzaklaştırıldı. Kalıntı 100 ml CHCl_3 da çözülerek ayırma hunisine alındı. 2 kez 50 ml su ile yıkanarak organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Kloroform çektilirerek uzaklaştırıldı. Karışım 15-1 cm lik silikajel kolonda %5 eter-hekzan ile elüe edildi. Kolondan önce 90 mg %84 verimle ester ürünü **100**, polarite %50 eter-hekzana çıkarıldığında %5.6 verimle 6 mg alkol **101** ve %50 CHCl_3 -hekzan ile de 8 mg %7.5 verimle metanol katılma ürünü **102** elde edildi.

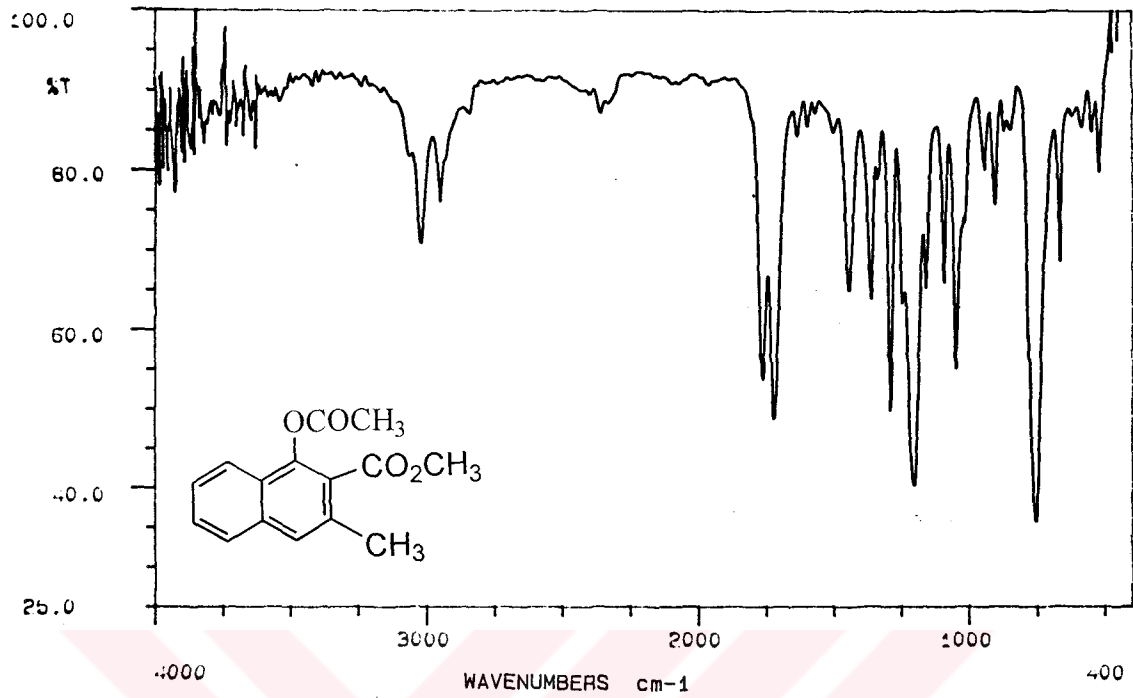
3.4.15 Metil 1-hidroksi-3-metil-2-naftoat (**101**)' in asetillenmesi

50 ml' lik Dibi yuvarlak bir balonda 60 mg ($0.28 \cdot 10^{-3}$ mol) naftol **101**, 50 mg piridinde çözüldü. 0°C ' ye Soğutulan ve manyetik olarak karıştırılan reaksiyon balonuna 50 mg asetil klorür damla damla ilave edilerek 24 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı kloroform ile ekstrakte edildi. Çözücü çektilirerek kalıntı 30 cm ($R=1\text{cm}$)' lik kolondan %10 etilasetat-hekzan ile elüe edildi. 15 ml'lik kısımlar halinde toplanan fraksiyonlarda 3-4. fraksiyonda %70 verimle 50 mg asetatlanmış ürün **103**' ün geldiği gözlemlendi. $\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3$ ile beyaz renkli kristaller oluşturan maddenin erime noktası $94-95^\circ\text{C}$.

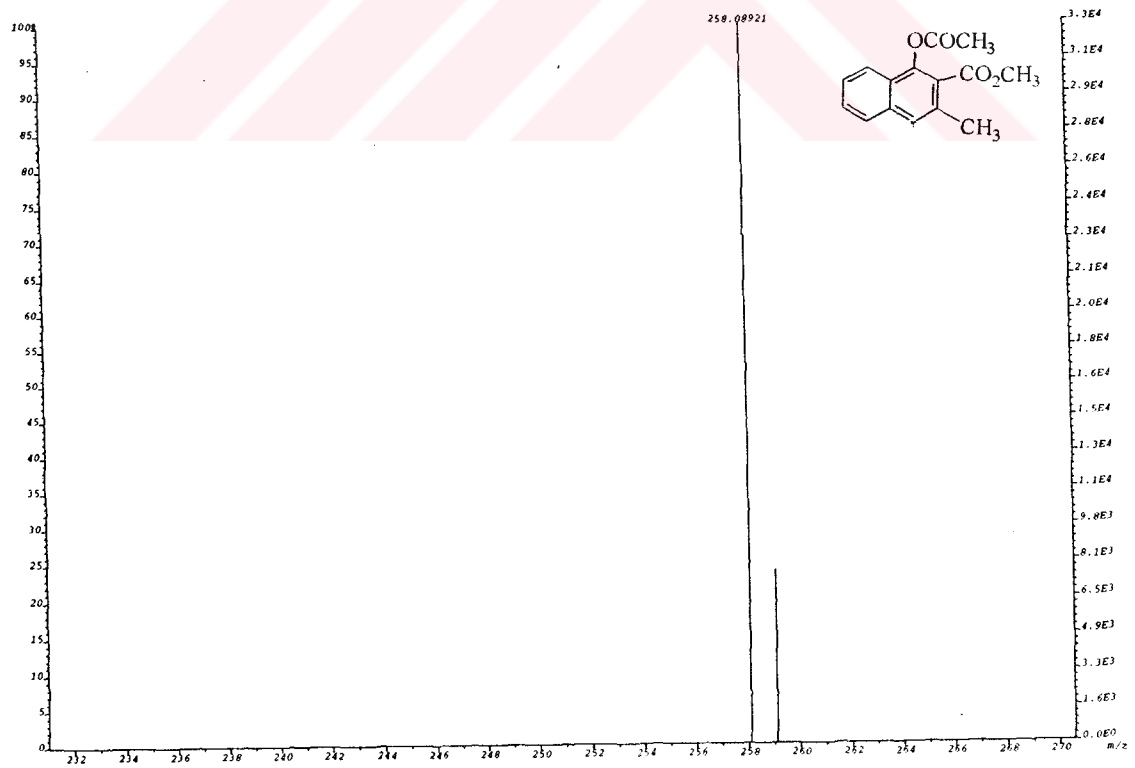
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.40$ (s, H_4 1H), 7.92-7.46 (m, aromatik 4H), 3.96 (s, metil 3H), 2.53 (s, metil 3H), 2.51 (s, metil 3H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.77, 169.64, 147.26, 133.54, 131.69, 131.00, 130.88, 130.75, 130.63, 128.76, 128.37, 122.99, 54.12, 22.24, 15.94$ ppm.

IR (KBr, cm^{-1}): 3080, 3029, 2953, 1778, 1727, 1472, 1370, 1293, 1217, 1114, 1063, 910.



Kütle spektrumu: M⁺ : 258.089209 m/e



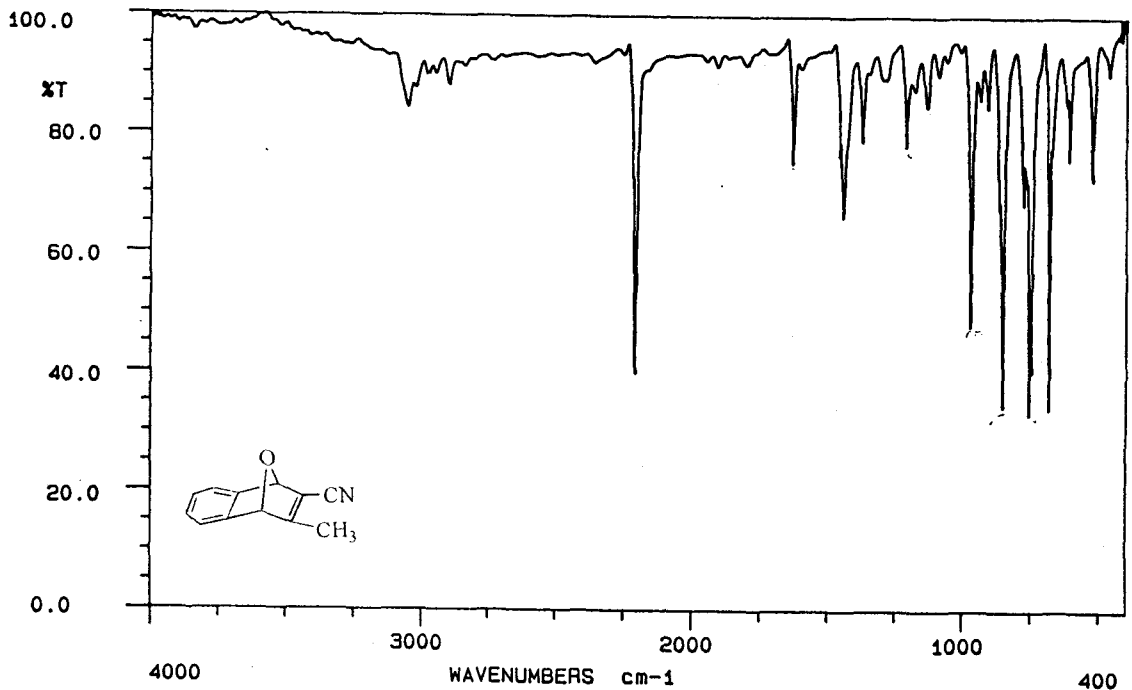
3.4.16 10-Metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karbonitril (106)' nın sentezi

0.250 g ($1.05 \cdot 10^{-3}$ mol) bromür **98** ve 0.2 g ($2.1 \cdot 10^{-3}$ mol) CuCN 20 ml kuru DMF' de çözüldü. Manyetik olarak karıştırılan çözelti 3 gün refluks edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım 200 ml benzen ile ekstrakte edildi. Organik faz 200 ml %10 luk FeCl₃, 200 ml %10 luk NaOH ve 150 ml su ile yıkanıp CaCl₂ üzerinden kurutuldu. Çözücü evaporatörde uçurulup ham ürün 30 cm (R=1 cm)' lik kolondan %10 kloroform-hekzan ile elüe edildi. 10 ml Olarak toplanan fraksiyonlarda 3-4. fraksiyonda reaksiyona girmemiş **98** gelirken 7-8. fraksiyonda karbonitril **106** geldiği gözlemlendi. %25.9 Verimle 50 mg elde edilen madde kloroform-hekzan çözücü karışımından kristallendirildi. Beyaz renkli kristallerin erime noktası 124 °C olarak tespit edildi.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃+CCl₄): δ = 7.37-7.01 (m,aromatik 4H), 5.78 (bs,H₈ 1H), 5.53 (bs, H₁ 1H), 2.14 (s, metil 3H) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃+CCl₄): δ = 172.02, 148.63, 146.51, 127.77, 127.30, 123.17, 122.19, 121.79, 114.98, 87.73, 85.23, 15.44 ppm.

IR (KBr, cm⁻¹): 3106, 3055, 2978, 2212, 1651, 1446, 1395, 1217, 1140, 987, 757, 706.



3.4.17 Metil 10-metil-11-oksatrisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karboksilat (100)' ün direkt fotolizi

100 mg ($0.46 \cdot 10^{-3}$ mol) ester **100**, 150 ml yeni destillenmiş kuru benzende çözülüp kuartz fotokimya kabına konuldu. 254 nm' de Hanovia düşük basınç Hg lambasında 10 saat ışınlandırıldı. Reaksiyon gidişatı ¹H-NMR spektroskopisiyle takip edilerek bu sürenin sonunda reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Benzen çektirilerek uzaklaştırıldı. Kalıntı 30 cm (R=1cm)' lik silikagel kolona yüklenerek %5 etilasetat-hekzan ile kolon yapıldı. 15 er ml' lik kısımlar halinde toplanan elüatlarda 3-5. fraksiyonlarda fotokimya ürününün geldiği gözlemlendi (80 mg, %80 verimle). Fotokimya ürünü çeşitli çözücülerde kristallendirilmeye çalışıldı ise de başarı sağlanamadı. Ancak buz dolabında katılaşıp maddenin oda sıcaklığında eridiği tespit edildi.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃+CCl₄): δ =7.65-7.64 (d, $J_{\text{uzak mesafe}} \approx 1.4$ Hz, H₃ 1H), 7.51-7.28 (m, aromatik 4H), 3.85 (s, metil 3H), 3.84-3.72 (q, $J=7.5$ Hz, H₁ 1H), 1.49-1.45 (d, $J=7.5$ Hz, metil 3H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃+CCl₄): δ =166.78, 153.09, 144.12, 142.95, 142.20, 129.79, 128.91, 125.37, 125.15, 53.24, 46.28, 18.25

IR (likit, cm⁻¹): 3078, 3021, 2992, 2952, 2941, 2878, 2873, 2850, 1727, 1625, 1574, 1472, 1446, 1344, 1268, 1191, 1165, 1063

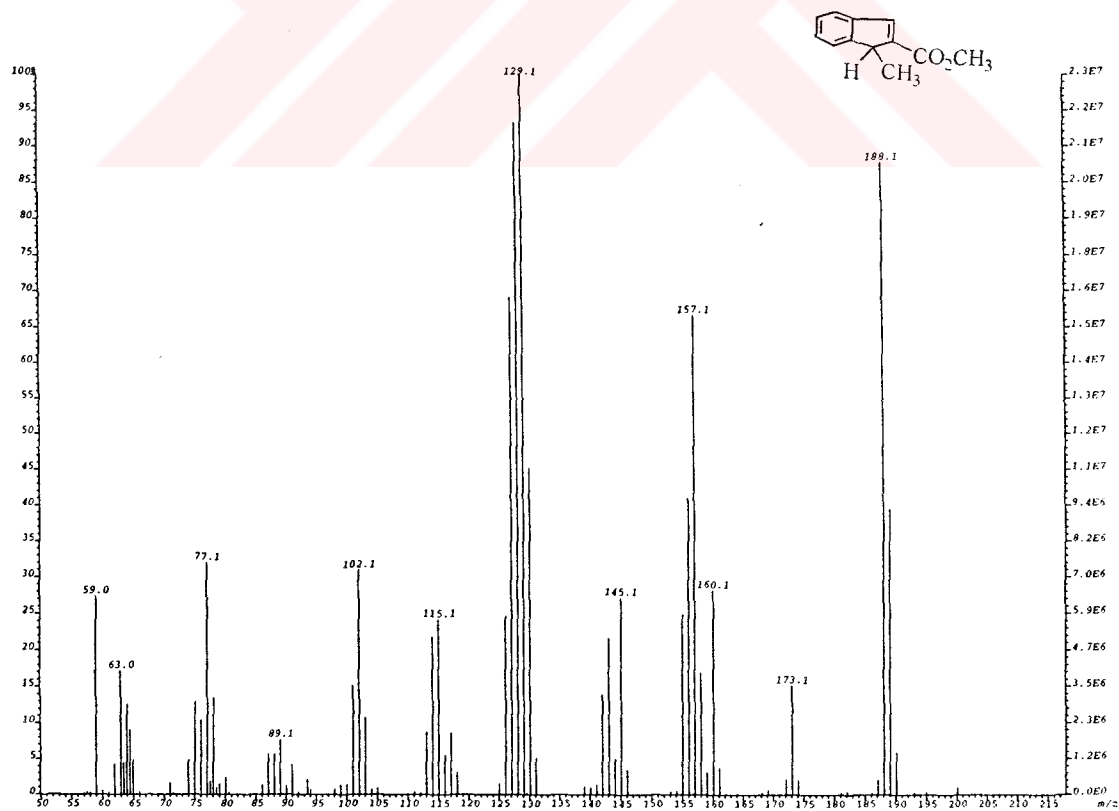
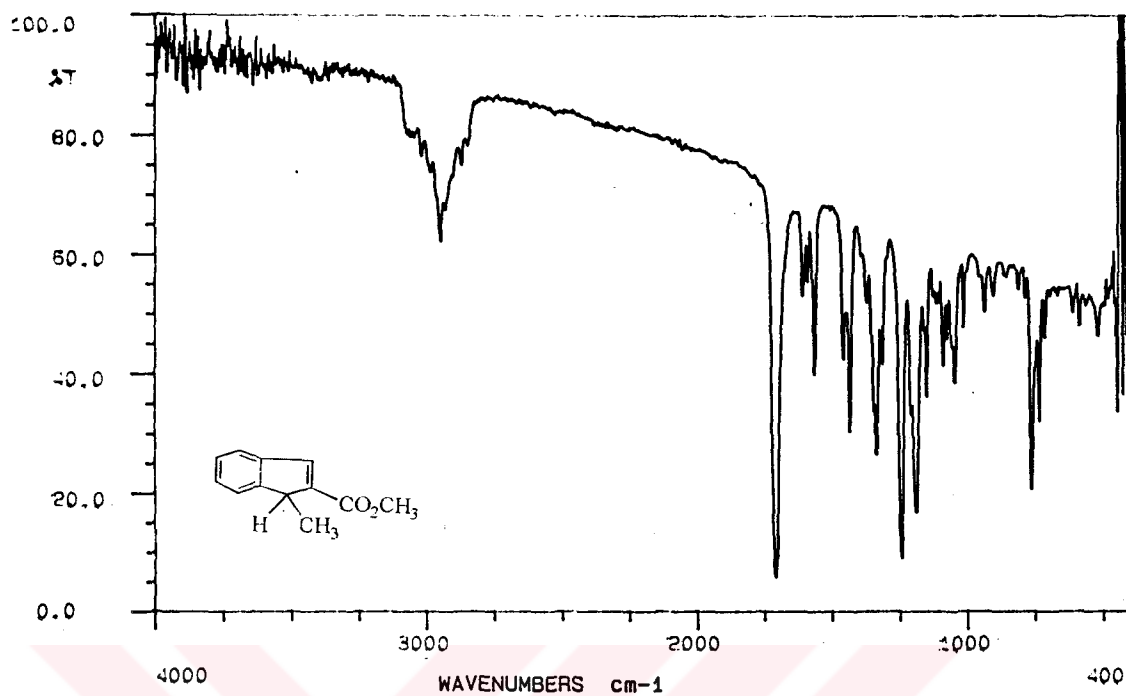
Kütle spektrumu:

M⁺: 188.1

M⁺(-CH₃): 173.1

M⁺(-O): 157.1

M⁺(-CO): 129.1



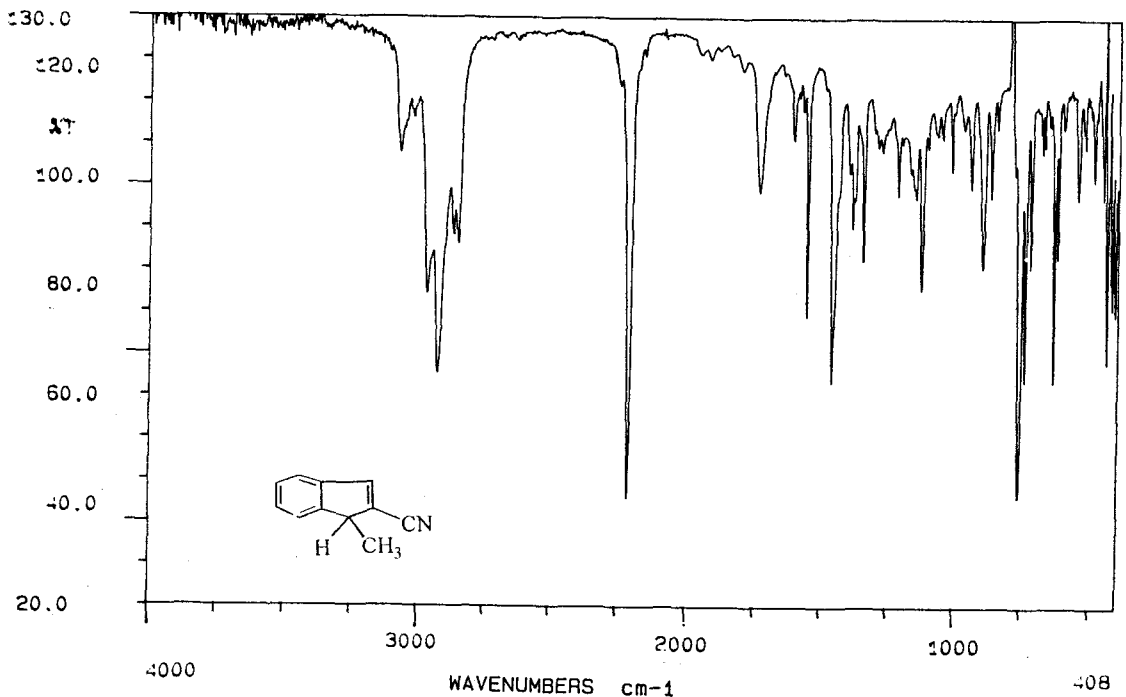
3.4.18 10-Metil-11-oksatrişiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-2,4,6,9-tetraen-9-karbonitril (106)' nın direkt fotolizi

70 mg ($0.38 \cdot 10^{-3}$ mol) Karbonitril **106**, 150 ml yeni destillenmiş kuru benzende çözölüp fotokimya kabına konuldu. 254 nm'de Hanovia low pressure Hg lambasında 8 saat ışınlandırıldı. Reaksiyon gidişatı $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisiyle takip edilerek bu sürenin sonunda %50 dönüşüm olduğu gözlemlendi. Benzen çektilerilerek uzaklaştırıldı. Kalıntı 30 cm ($R=1\text{cm}$)' lik silikagel kolona yüklenerek %10 etilasetat-hekzan ile kolon yapıldı. 15 er ml' lik kısımlar halinde toplanan elüatlarda 2-3. fraksiyonlarda fotokimya ürününü (30 mg, %50.5 verimle) gelirken, 6-8. fraksiyonlarda 30 mg çıkış geri alındı. Fotokimya ürünü **116** çeşitli çözücülerde kristallendirilmeye çalışıldı ise de başarı sağlanamadı. Ancak buz dolabında katılaşılan maddenin oda sıcaklığında eridiği tespit edildi.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3+\text{CCl}_4$): $\delta=7.5-7.32$ (m, aromatik 4H), 3.77-3.69 (q, $J=7.54$, $J_{\text{uzak mesafe}}=1.5$ Hz, H_1 1H), 1.51-1.47 (d, $J=7.54$ Hz, metil 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, $\text{CDCl}_3+\text{CCl}_4$): $\delta=150.68, 145.67, 142.21, 130.36, 129.54, 125.96, 125.23, 125.04, 122.94, 110.13, 49.13, 17.33$

IR (likit, cm^{-1}): 3080, 3055, 2978, 2953, 2902, 2851, 2212, 1753, 1625, 1574, 1472, 1395, 1344, 1140, 910, 782



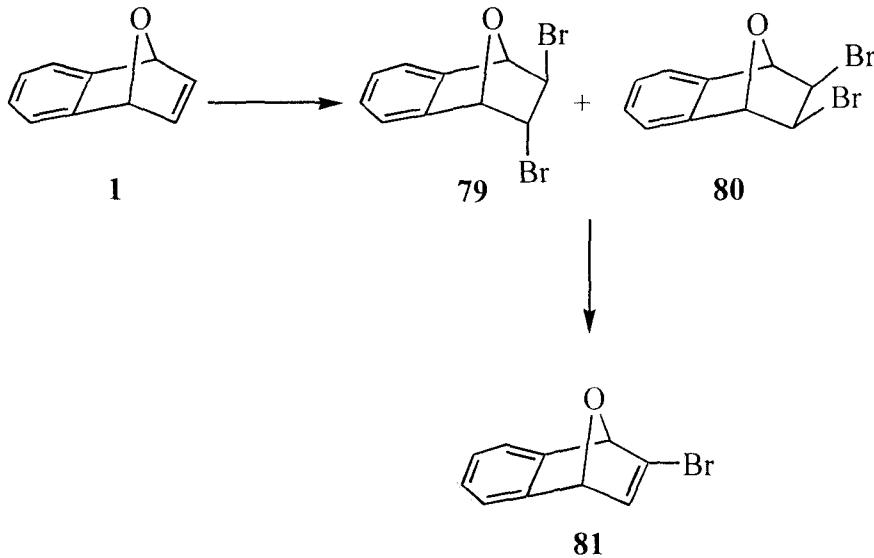
4.TARTIŞMA VE SONUÇ

Benzonorbornadien (**35**) molekülü 1.4 dien sistemi içerdiği için fotokimyasal olarak triplet şartlarda di- π -metan düzenlemesine uğradığı, singlet şartlarda ise dimer ürünlerinin elde edildiği bilinmektedir. Benzonorbornadienin (**35**) analogu olan 7-oksabenzonorbornadienin (**1**) triplet şartlarda uyarılmasından büyük oranda polimer ürün elde edilirken çok az miktarda dimer ürün, singlet şartlarda fotokimyasında ise benzoksepin, indirgenmiş endoksit ve naftalin elde edildiği çeşitli bilim adamlarının çalışmalarında açığa çıkmıştır.

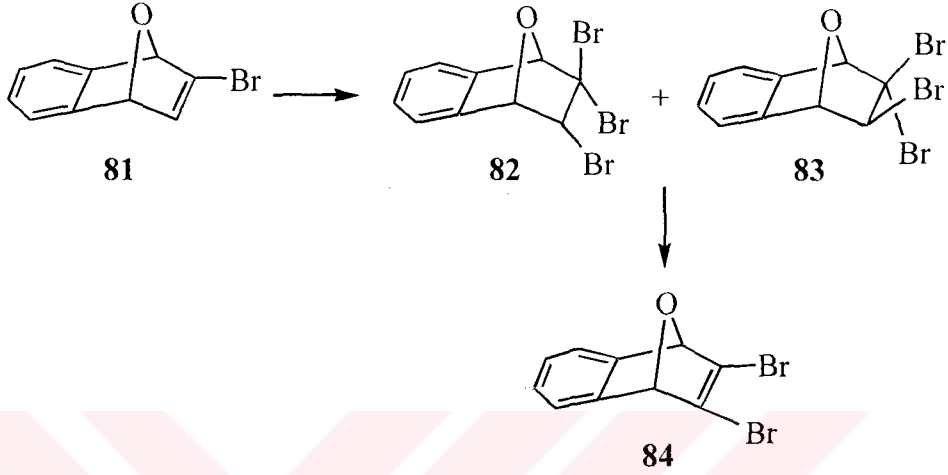
7-Oksabenzonorbornadien (**1**) gerek mono gerekse di-süstitüe türevlerinin sentezi ve fotokimyası üzerinde yapılan çalışmalar sınırlıdır.

Bu çalışmada ilk etapta 9-mono ve 9.10-disüstitüe-oksabenzonorbornadien türevlerinin sentezinde anahtar bileşik olan 9-bromo-oksabenzonorbornadiene (**81**) 9.10-dibromo-oksabenzonorbornadienin (**84**) sentezi amaçlandı.

Bunun için oksabenzonorbornadien (**1**) sentezlendikten sonra bu bileşiğin $C_2Br_2Cl_4$ ile ışınlandırılmasından **79** ve **80**, bu karışımın t-BuOK ile eliminasyonundan 9-bromo-oksabenzonorbornadien (**81**) elde edildi.



9-Bromo-oksabenzonorbornadienin (**81**) yüksek sıcaklık brominasyonundan elde edilen tribromür ürünleri (**82** ve **83**) HBr eliminasyonu ile 9,10-dibromo-oksabenzonorbornadien (**84**)'e dönüştürüldü.

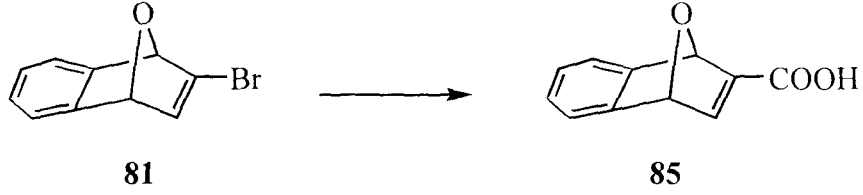


Yapılan brominasyon reaksiyonlarında herhangi bir düzenlenme ürünü ile karşılaşılma olmaması oksabenzonorbornadien **1**' in benzonorbornadien **35**' e göre muhtemelen köprüdeki oksijen atomunun etkisiyle daha az düzenlenmeye elverişli olduğunu gösterdi.

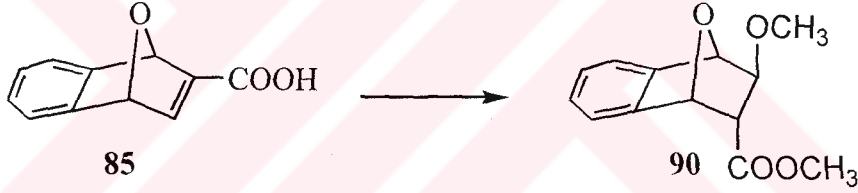
Süstitüe 7-oksabenzonorbornadien türevlerinin sentezi için, öncelikle sentezlenen furan türevlerinin benzin ile Diels-Alder katılması yönteminin uygulandığı girişte bahsedilmişti. Fakat bu yöntemden farklı olarak Balcı ve grubu tarafından benzonorbornadien (**35**) ve benzobarralen türevlerinin sentezinde uygulanan yöntemler oksabenzonorbornadien türevlerinin sentezi için kullanıldı. Bu sentezler sırasında molekülde bulunan oksijen köprüsünün reaktiviteye etkisi gözlenerek benzonorbornadiene göre molekülün daha hassas bir yapıya sahip olduğu ve ürünleri elde etmede verim düşüklüğü ve başka ürünler ile karşılaştığı tespit edilmiştir.

9,(10)-Mono ve disüstitüe-oksabenzonorbornadien türevlerin sentezlenmesi için 9,(10)-mono ve diholojen bileşikler çıkış bileşiği olarak kullanıldı.

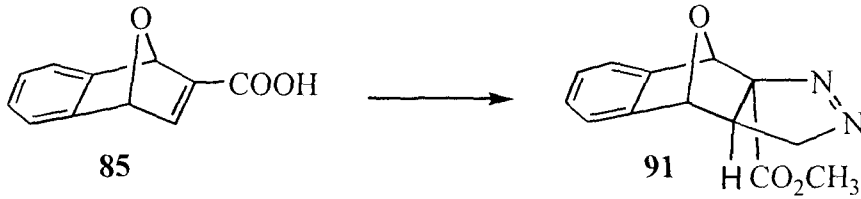
9-Bromo oksabenzonorborenadien **81**' in uygun reaktifle muamelesinden 11-oksatrisiklo [6.2.1.0^{2,7}] undeka- 2,4,6,9-tetraen-9-karboksilik asit (**85**) sentezlendi.



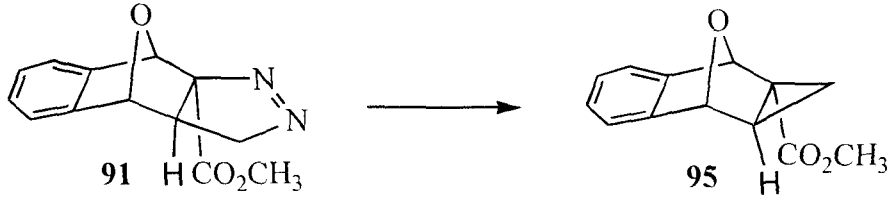
Bu asitin p-tosOH katalizörlüğünde MeOH içerisindeki esterleşme reaksiyonundan α - β doymamış karbonil grubu bileşiklerinin verdiği Michael tipi katılma ürünü **90** elde edildi.



Yine bu asitin metil ester elde edilmesinde bilinen en iyi yöntem olan diazometan ile esterleştirilmesinden, esterleşmenin yanında endo siklik çift bağa diazometanın katılmasıyla pirazol **91** elde edildi. N-sübstitüe 7-aza-benzonorborenadien sistemlerinde karşılaşılan bu reaksiyonu oksabenzonorborenadien de aynen vermektedir.

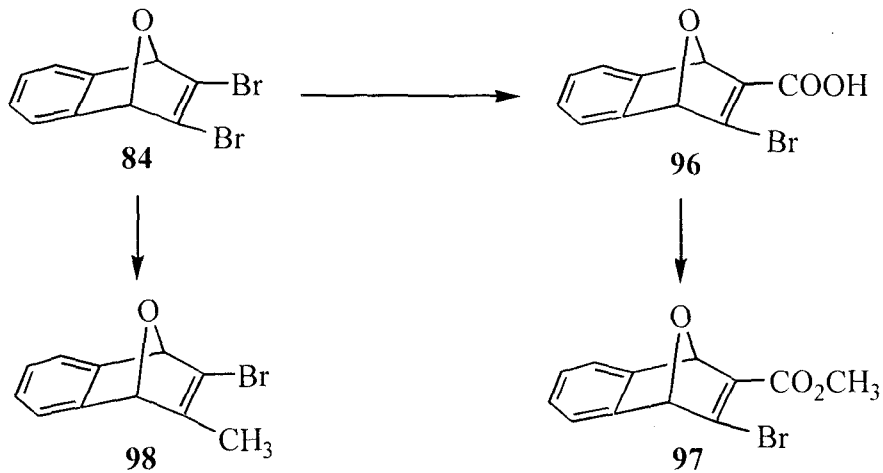


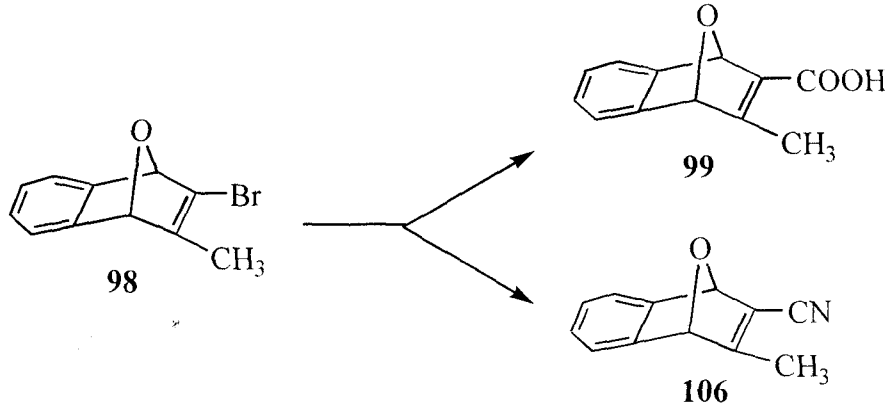
Pirazol **91**' in singlet uyarılma şartlarındaki reaksiyonundan % 100 dönüşümle azot çıkışıyla siklopropan oluşmuş ve ürün **95** elde edilmiştir.



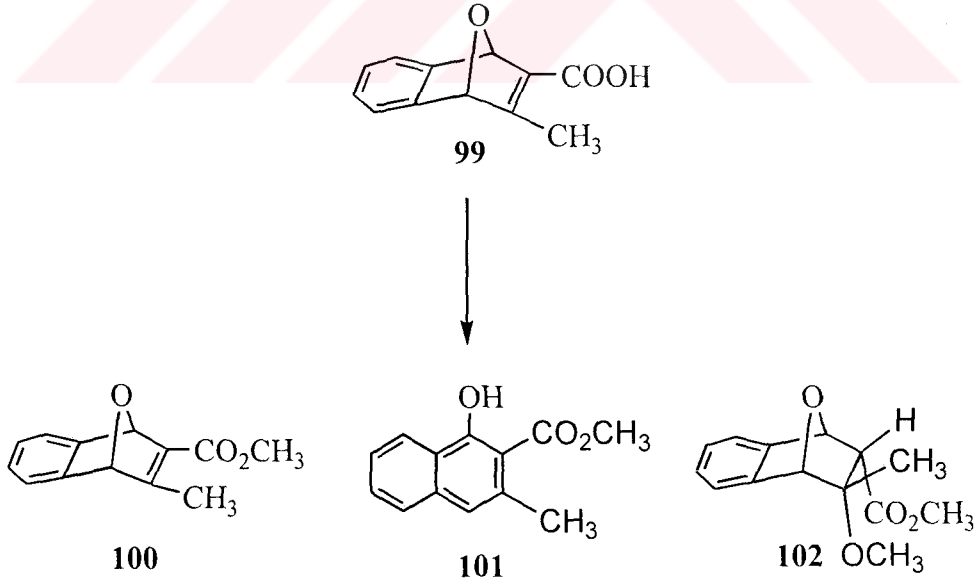
N-Süstitüe 7-aza-benzonorbornadien'e diazometan katılması sonucundaki ürünün asetonitril (triplet sensitizer) içerisindeki fotokimyasından % 37 verimde azot gazı uzaklaşmış ürün elde edilmiştir. Buda oksabenzonorbornadienin **91**' in direkt fotokimyasında, moleküldeki vinilik karbometoksi grubunun azot molekülünün uzaklaşmasını kolaylaştırdığını göstermektedir.

2,3-Dibromo-7-oksabenzonorbornadien (**84**)' ün çeşitli reaktiflerde muamelesinden 2-bromo-7-oksabenzonorbornadien-3-karboksilik asit **96**, bunun p-tosOH ile MeOH içerisindeki esterleşmesinden, 2-karbometoksi-3-bromo-7-oksabenzonorbornadien **97**, 2-bromo-3-metil-7-oksabenzonorbornadien **98**, 2-siyano-3-metil-7- oksabenzonorbornadien **106**, 3-metil-7-oksabenzonorbornadien-3-karboksilik asit **99**, bunun yine MeOH' lü ortamda esterleşmesinden 2-karbometoksi-3-metil-7- oksabenzonorbornadien **100**, bununla birlikte mono asitin esterleşmesinde karşılaşılan Michael türü katılma ürün **102** ve eterik oksijen halkasının açılmasıyla karşılaşılan metil 1-hidroksi-3-metil-2-naftoat (**101**) ürünleri elde edilerek saflaştırılmıştır.



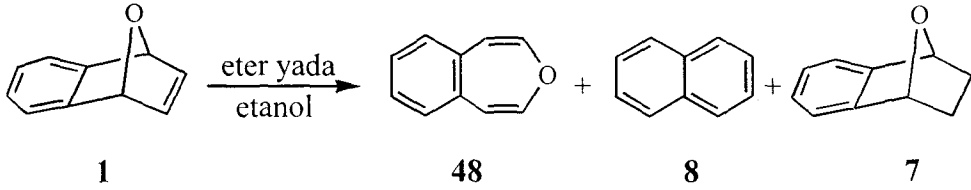


Mono asit **85'** in, bromo asit **96'** nin ve metil asit **99'** un aynı reaktiflerle esterleşmesi reaksiyonunda karşılaşılan ilginç nokta mono asitte hiç ester ürünü elde edilemeyip tamamen metoksi katılma ürünü oluşması, metil asitte bir miktar ester ürününün yanında Michael türü katılma ürünüyle birlikte süstitüe naftol ürünün olmuş olmasıyken, bromo asitin esterleşmesinde tamamen ester ürünü elde edilmiş olmasıdır. Bu da muhtemelen endo siklik çift bağı grupların aktive etmesi veya sterik etki faktörlerine bağlı olabilir.

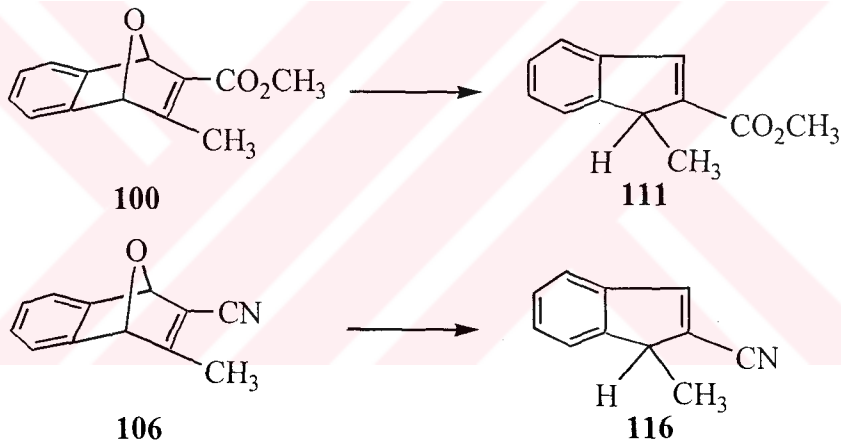


Mono asit **85'** deki çift bağ konjugasyondan dolayı oldukça aktif iken, metil asit **99'** daki metil grubunun gerek elektron sağlayıcı gerekse sterik etkisinden dolayı katılma ürününün yanında diğer ürünlerle karşılaşılmaması, bromo asit **96'** da ise bromun hacimli

bir atom olması nedeniyle metoksi grubunun yaklaşmamasından sadece ester ürünü elde edilmesi yukarıdaki tezimizi desteklemektedir.



7-Oksabenzonornadienin singlet şartlardaki fotokimyasından benzoksepin oluştuğu bilinmektedir. Ayrıca trietilamin içerisindeki 254 nm fotokimyasından benzoksepinin indirgenmiş endo oksit, deoksijenasyon ile naftalini verdiği literatürde bilinmektedir.



2-Karbometoksi-3-metil-7-oksabenzonornadien **100** ve 2-siyano-3-metil-7-oksabenzonornadien **106**'nın benzen içerisindeki fotokimyası incelendi. Beklenen ürün, diğer çalışmalarda olduğu gibi benzoksepin türevleriydi. Fakat beklenen ürün ile karşılaşılmadı. Bunun yerine uyarılma sonucunda molekülden karbon monoksit uzaklaşarak inden türevleri **111** ve **116**'nın oluştuğu tespit edildi. Literatürde azabenzonornadienin uyarılması sonucunda 1-benzazepin ile dengede olan indol türevlerine dönüştüğü, ayrıca 1-benzoksepinlerinde uyarılma sonucunda 4π -siklo kapanma ile inden türevlerine dönüştüğü bilinmektedir. Fakat oksabenzonornadien türevlerinin direkt uyarılması ile inden türevlerini vermesi ile ilk kez karşılaşıldı. Böylelikle literatüre yeni maddelerin sentezi kazandırılmış olundu.

KAYNAKLAR

1. Wittig, G., Pohmer, I., **1956**, Chem. Ber., 89, 1334.
2. Feng, C. C., Nandi, M., Samboiah, T., Cheng, C. H., **1999**, J. Org. Chem., 64, 3538.
3. Altundaş, A., Daştan, A., McKee, M. M., Balci, M., **2000**, Tetrahedron, 56, 6115
4. Wolthuis, E., **1961**, J. Org. Chem., 26, 2215.
5. İkizler, A., **1996**, “Heterohalkalı Bileşikler” II. Baskı, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon, 159.
6. Newman, M. S., Dali, H. M., Hung, W. M., **1975**, J. Org. Chem., 40, 2, 262.
7. Sasaki, T., Manabe, T., Nishida, S., **1980**, J. Org. Chem., 45, 476.
8. Luo, J., Hart, H., **1987**, J. Org. Chem., 52, 3631.
9. Luo, J., Hart, H., **1989**, J. Org. Chem., 54, 1762.
10. Lautens, M., Rovis, T., **1999**, Tetrahedron, 55, 8967.
11. Altundaş, R., **1995**, “Doktora Tezi”, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yayınlanmamış Çalışmalar).
12. a) Buckles, R. E., Yuk, J. P., **1953**, J. Am. Chem. Soc., 75, 5048.
b) Sergeev, G. B., Serguchev, Y. A., Smimov, V. U., **1973**, Russ. Chem. Rev., (Engl. Transl.) 42, 697.
13. a) Slebocka-Tilk, H., Ball, R. G., Brown, R. S., **1985**, J. Am. Chem. Soc., 107, 4504.
b) Strains, J., Wieringa, H., **1969**, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 907.
14. De la More, P. B. D., Bolton, R., **1982**, “Electrophilic Additions to Unsaturated Systems” 2. Ed., Elsevier, New York, 136.
15. a) Wittig, G., Knauss, E., **1958**, Chem. Ber., 91, 895.
b) Daştan, A., Demir, Ü., Balci, M., **1994**, J. Org. Chem., 59, 6534.
16. Wilt, J. W., Chenier, P. J., **1970**, J. Org. Chem., 35, 5, 1562.
17. Harmandar, M., Balci, M., **1985**, Tetrahedron Lett., 26, 5465.
18. Daştan, A., Balci, M., Hökelek, T., Ülkü, D., Büyükgüngör, O., **1994**, Tetrahedron, 50, 10555.
19. Daştan, A., **1995**, “Doktora Tezi”, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yayınlanmamış Çalışmalar).
20. Huyser, E. H., DeMott, D. N., **1963**, Chem. Ind. (London), 1954.
21. Wilt, J. W., Chenier, P. J., **1968**, J. Am. Chem. Soc., 90, 7366.

22. Fry, A. J., Franham, W. B., Holstein, B. J., Mitnickh, M., Riggs, L. C., **1969**, J. Org. Chem., 34, 4195.
23. Zimmerman, H. E., Givens, R. S., Pagni, R. M., **1968**, J. Am. Chem. Soc., 80, 4181.
24. Paquette, L. A., Bay, E., Ku, A. Y., Rondan, N., Houk, K., **1982**, J. Org. Chem., 47, 422.
25. Zimmerman, H. E., Bender, C. O., **1970**, J. Am. Chem. Soc., 92, 4366.
26. Ziegler, G. R., Hammond, G. S., **1968**, J. Am. Chem. Soc., 90, 513.
27. Ziegler, G. R., **1969**, J. Am. Chem. Soc., 91, 2, 446.
28. Knaupp, G., Perreten, J., Leute, R., Prinzbach, H., **1970**, Chem. Ber., 103, 2288.
29. Dimroth, K., Pohl, G., Follmann, H., **1966**, Ber., 99, 634.
30. Plousky, B. S., Franck, W. R., **1974**, J. Org. Chem., 39, 20, 3010.
31. Edman, R. S., **1969**, J. Am. Chem. Soc., 91, 25, 7103.
32. Swenton, J. S., Oberdier, J., Rosso, P. D., **1971**, Tetrahedron Lett., 42, 3947.
33. Kline, S., **1985**, Tetrahedron Lett., 26, 24, 2827.
34. Ikeda, M., Ohno, K., Uno, T., Tamura, Y., **1980**, Tetrahedron Lett, 21, 3403.
35. İgeta, H., Arai H., Hasegawa, H., Tsuchiya, T., **1975**, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 23, 11, 2791.
36. Paquette, L. A., Shen, C. C., **1990**, J. Am. Chem. Soc., 112, 1159.
37. Friedman, L., Logullo, E. M., **1963**, J. Am. Chem. Soc., 85, 1549.
38. McMurry, M., **1988** "Organic Chemistry" 2.Ed. Brooks/Cole Publishing Com., California.
39. Balcı, M., **1999**, Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Metu Press, Ankara, 213.
40. Bender, C. O., Broks, D. W., Cheng, W., Dolman, O'Shea, S. F., Shugarman, S. S., **1978**, CAN. J., Chem., 56, 3027.
41. Perrin, P. D., Armorego, W. L. F. , **1966**, "Purification of Laboratory Chemicals" Pergamon Press Ltd., New York.

BİLİMSEL VE TEKNİK KURULU
 TÜRKİYE
 DOKÜMANTASYON MERKEZİ