

1-N,N-DİMETİLAMİNO METİL-2-NAFTOLÜN •
SÜBSTİTÜYE ANİLİNLERLE PİROLİZİ

Devrim Doğan

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç.Dr.Sevim Bilgiç

Mart-1987

Devrim Doğan'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol'ün Sübstitüye Anilinlerle Pirolizi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

.20/3./1987

Üye : Doç. Dr. Sevim Bilgiç

Üye : Doç. Dr. Cemil Çöretir

Üye : Yd. Doç. Dr. Orhan Bilgiç

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .1:4:1987....
..... gün ve .144-4....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET :

Bu çalışmada, 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftolün (24) elektron verici ve elektron çekici gruplarla sübstitüye olmuş anilinlerle pirolizi ile polisiklikheteroaromatik maddelerin oluşumu incelenmiştir.

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) para-kloro-orto-fenilendiamin gibi elektron çekici grupla sübstitüye anilinle pirolizi denenmiş, ancak oluşan ürünlerin izole edilemeyecek kadar az olması ve sübstitüye anilinlerin çok az olması nedeni ile deneyler tekrarlanamamıştır.

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) elektron verici gruplarla sübstitüye olmuş meta-toludin, para-etoksianilin ile pirolizi denenmiş % 10-40 arası verimle beklenen sübstitüye benz[*a*]akridinlerin oluştukları saptanmıştır.

Reaksiyon ortamında reaktif ara ürün olarak oluşması beklenen naftalin-kinon-metidin (22) varlığı Mannich bazının (24);
i) Toluen içerisinde ısıtılmasıyla dimerin (44) oluşumu
ii) Maleikanhidrit ile Diels-Alder reaksiyonu ile yine aynı dimerin (44) oluşumu ile kanıtlanmıştır.
iii) Ters-elektron gereksinimli Diels-Alder reaksiyonuna göre Mannich bazının (24) stiren ile reaksiyonu için gerekli şartlar oluşturulamadığından reaksiyon gerçekleştirilememiştir.

SUMMARY :

In this work, formation of the polycyclic heteroaromatic compounds with the pyrolysis of 1-N,N-dimethylaminomethyl-2-naphthol (24) with anilines that are substituted with electron-withdrawing and electron donating groups has been investigated.

The pyrolysis of the 1-N,N-dimethylaminomethyl-2-naphthol (24) with aniline, that was substituted with electron withdrawing group, such as para-chloro-ortho-phenylenediamine has been tried but, the experiment could not be repeated again, because the products were not enough to be isolated and the substituted aniline was not much.

The pyrolysis of the 1-N,N-dimethylaminomethyl-2-naphthol (24) with meta-toluidine and para-ethoxyaniline that were substituted with electron-donating groups, has been tried and has been found that the expected substituted benz[a]acridines were formed with about 10-40 % yields.

Presence of the naphthalene-quinone-methide (22) that was expected to be formed under the reaction condition as a reactive intermediate has been proven by heating the Mannich base (24),

- i) In toluene with the formation of the dimer (44)
- ii) With maleic anhydride with the formation of the same dimer (44) with the Diels-Alder reaction
- iii) The reaction of the Mannich base (24) with styrene, according to the opposite-electron demanded-Diels-Alder reaction, could not be done because the necessary conditions could not be formed.

TEŞEKKÜR

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün sübstitüye anilinlerle pirolizi konusundaki bu deneysel çalışma Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde, Doç.Dr.Sevim Bilgiç'in danışmanlığında yürütülmüştür.

Bu çalışmada, değerli vakitlerini ayırıp, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendiren Danışman Hocam Doç.Dr.Sevim Bilgiç'e minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca deneysel çalışmalarım ve maddelerimin spektrumlarının alınmasında büyük yardımlarını gördüğüm Değerli Hocam Yrd.Doç.Dr.Orhan Bilgiç'e teşekkür ederim.

Yine deneysel çalışmalarım sırasında Kimya Bölümü laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan Sayın Bölüm Başkanımız Doç.Dr.Cemil Öğretir'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm arkadaşlarıma, tezimin daktilo edilmesini gerçekleştiren arkadaşım Tülay Yücel'e teşekkürü bir borç bilirim.

Devrim Doğan

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Polisiklik Heteroaromatik Maddelerin Yeni Bir Yöntemle Sentezi	1
1.2 Polisiklik Heteroaromatik Maddelerin Oluşum Me- kanizmasının Araştırılması	12
1.2.1 <u>orto</u> -Çevrilme olasılığının araştırılması.	17
1.2.2 Kinon-metidin piroliz ortamında oluşma olasılığının araştırılması	22
2. ÇALIŞMANIN AMACI	24

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3. KİNON-METİDLER	28
3.1 Kinon-Metidlere Nükleofilik Maddelerin Katılma- sı	29
3.2 Kinon-Metidlerin Polimerleşmesi	32
3.3 Kinon-Metidlere Olefinlerin Katılması	35
4. DENEY BÖLÜM	39
4.1 Kullanılan Çözücüler	39
4.2 Azot Sistemi	39
4.3 Maddelerin Fiziksel Verilerinin Saptanması ...	39
4.4 2-Naftol Serisinde İsimlendirme	40
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	43
5.1 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) Sente- zi	43

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.2	1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) <u>para</u> - Kloro- <u>orto</u> -fenilendiamin (1,2-diamino-4-kloro- benzen) ile Pirolizi	44
5.3	1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) <u>meta</u> - Toludin ile Pirolizi	45
5.4	1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) <u>para</u> - Etoksianilin ile Pirolizi	47
5.5	1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) Dimer- leşme Reaksiyonu	49
5.6	1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) Male- ikanhidrit İle Alder-Kuralına göre Diels-Al- der Reaksiyonu	51
5.7	Stiren'in Sentezi	52
5.8	1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) Sti- ren ile Ters-Elektron Gereksiminli Diels-Al- der Reaksiyonu	52
6.	TARTIŞMA	65

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

6.1 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) Sübs- titüye Anilinlerle Pirolizi	65
6.2 Piroliz Sırasında Reaksiyon Ortamında Oluştuğu Varsayılan Naftalin-kinon-metidin (22) Varlığı- nın Araştırılması	72
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR DİZİNİ	84

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
1.1	2
1.2	5
1.3	6
1.4	13
1.5	15
1.6	16
1.7	23
5.1	8-Amino-10-klorobenz[a]akridinin (70) i.r. Spekt- rumu	54
5.2	8-Amino-10-klorobenz[a]akridinin (70) u.v. Spekt- rumu	55
5.3	9 veya 11-Metil-benz[a]akridinin (71a) veya (71b) i.r. Spektrumu	56
5.4	9 veya 11-Metil-benz[a]akridinin (71a) veya (71b) u.v. Spektrumu	57
5.5	9 veya 11-Metil-benz[a]akridinin (71a) veya (71b) n.m.r. Spektrumu	58

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.6 10-Etoksi-benz [a] akridinin (72) ı.r. Spektrumu...	59
5.7 10-Etoksi-benz [a] akridinin (72) u.v. Spektrumu...	60
5.8 10-Etoksi-benz [a] akridinin (72) n.m.r. Spektrumu.	61
5.9 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24), Dimeri- nin (44) ı.r. Spektrumu	62
5.10 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24), Dimeri- nin (44) u.v. Spektrumu	63
5.11 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24), Dimeri- nin (44) n.m.r. Spektrumu	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Pirano-kinolonun (5,R=H ve R=Me), çeşitli anilinlerle pirolizi ile oluşan heteroaromatik maddelerin verimleri	4
1.2 Kinolon-Mannich bazının (10,R=H) değişik anilinlerle pirolizi ile oluşan heteroaromatik maddelerin verimleri	7
1.3 Pirano-Piridonun (12,R=H ve R=Me) çeşitli anilinlerle pirolizi oluşan heteroaromatik maddelerin verimleri	8
1.4 2-Naftol Mannich bazının (24) değişik anilinlerle pirolizi ile oluşan polisiklikheteroaromatik ve dihidro maddelerinin verimleri	11
6.1 Sübstitüye benzakridinlerin u.v. spektrumları ...	67
6.2 Sübstitüye benzakridinlerin n.m.r. spektrumları .	70
7.1 Sentezlenen benzakridinlerin u.v. spektrumları ..	81
7.2 Sentezlenen benzakridinlerin n.m.r. spektrumları .	82

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
s	Singlet
br.s	Broad singlet
d	Doublet
t	triplet
q	Quartet
m	Multiplet
cm ⁻¹	Dalga boyu
nm	Nanometre
sh	Shoulder (omuz)
CDCl ₃	Dötorokloroform
DMSO	Dimetilsülfoksit
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
u.v.	Ultraviyole

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

KısaltmalarAçıklama

i.r.

Infrared

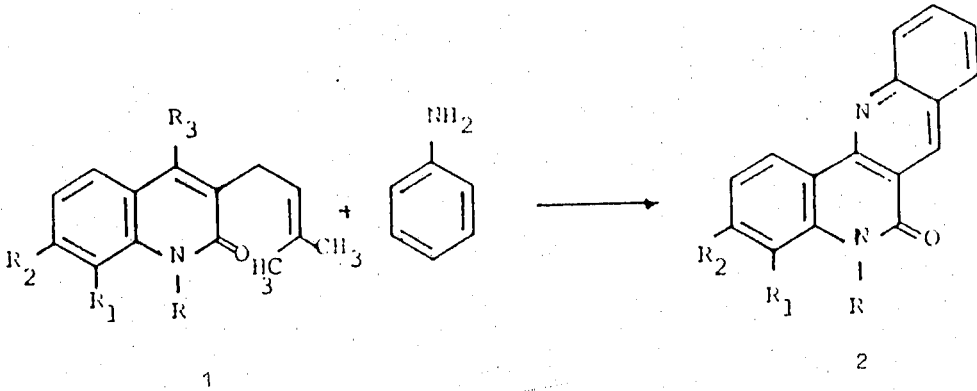
N.m.r.

Nükleer Manyetik Rezonans

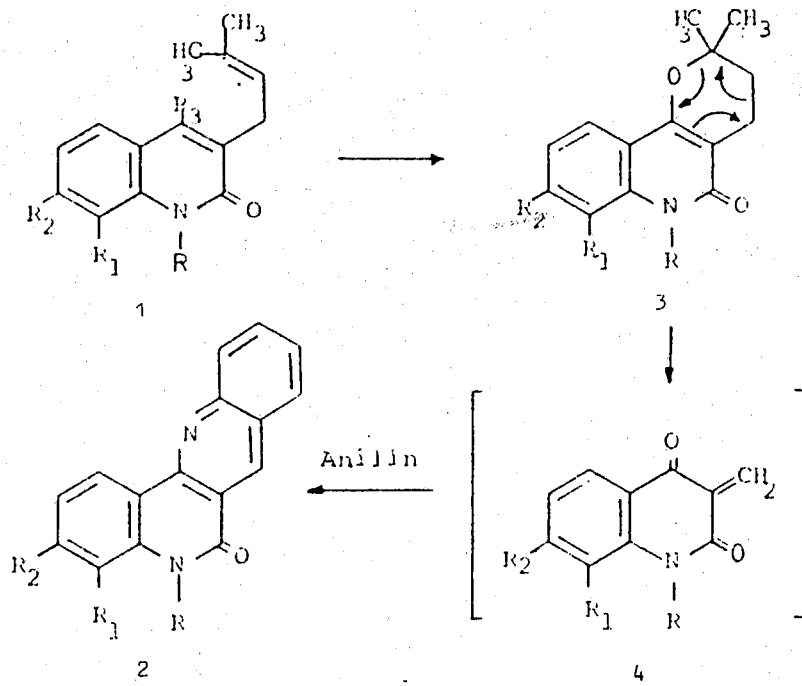
1. GİRİŞ :

1.1 Polisiklik Heteroaromatik Maddelerin Yeni Bir Yöntemle Sentezi :

Bir alkaloid olan preskimmianinin (1, R=H, R₁=R₂=R₃=OMe) sentezi için yapılan çalışmalarda (Storer and Young, 1972, 1973), 3,3-dimetilallil-4-hidroksi-2-kinolonun (1, R=H, R₁=R₂=OMe, R₃=OH), anilin ile difenileterli ortamda pirolizinin, tetrasiklik heteroaromatik maddeyi (2, R=H, R₁=R₂=OMe) oluşturduğu bildirilmiştir (Dels, et al. , 1977).



Tetrasiklik heteroaromatik maddenin (2, R=H, R₁=R₂=OMe) Şekil 1.1 de gösterilen mekanizmaya göre oluştuğu düşünülmüştür (Asherson and Young, 1977, 1980).

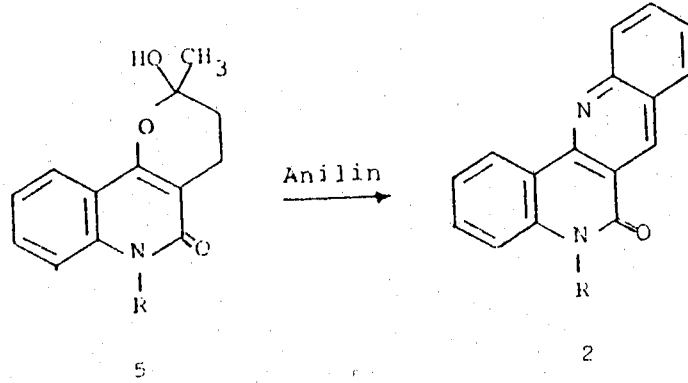


Şekil 1.1

Varsayılan mekanizmaya göre, kinolon (1, $R=H$, $R_1=R_2=O\text{Me}$, $R_3=OH$) üzerindeki 4-hidroksil grubu, önce olefinik bağa Markov-Nikoff katılması yaparak trisiklik eteri (3, $R=H$, $R_1=R_2=O\text{Me}$) verir. Trisiklik eter de (3, $R=H$, $R_1=R_2=O\text{Me}$), retro-Diels-Alder reaksiyonu ile kinolon-kinon-metid (4, $R=H$, $R_1=R_2=O\text{Me}$) ara ürününü oluşturabilir. Oluşan kinolon-kinon-metid de anilin ile heterosiklik maddeyi (2, $R=H$, $R_1=R_2=O\text{Me}$) verebilir.

Trisiklik eterin (5, $R=H$), anilin ile pirolizinin heteroaromatik madde oluşturup oluşturmayacağı düşünülmüş, bu nedenle trisiklik eterin (5, $R=H$) anilin ile difenileterli

ortamda ısıtılması sonunda tetrasiklik heteroaromatik madde- nin ($2, R=R_1=R_2=H$) oluştuğu saptanmıştır (Asherson and Young, 1977, 1980).



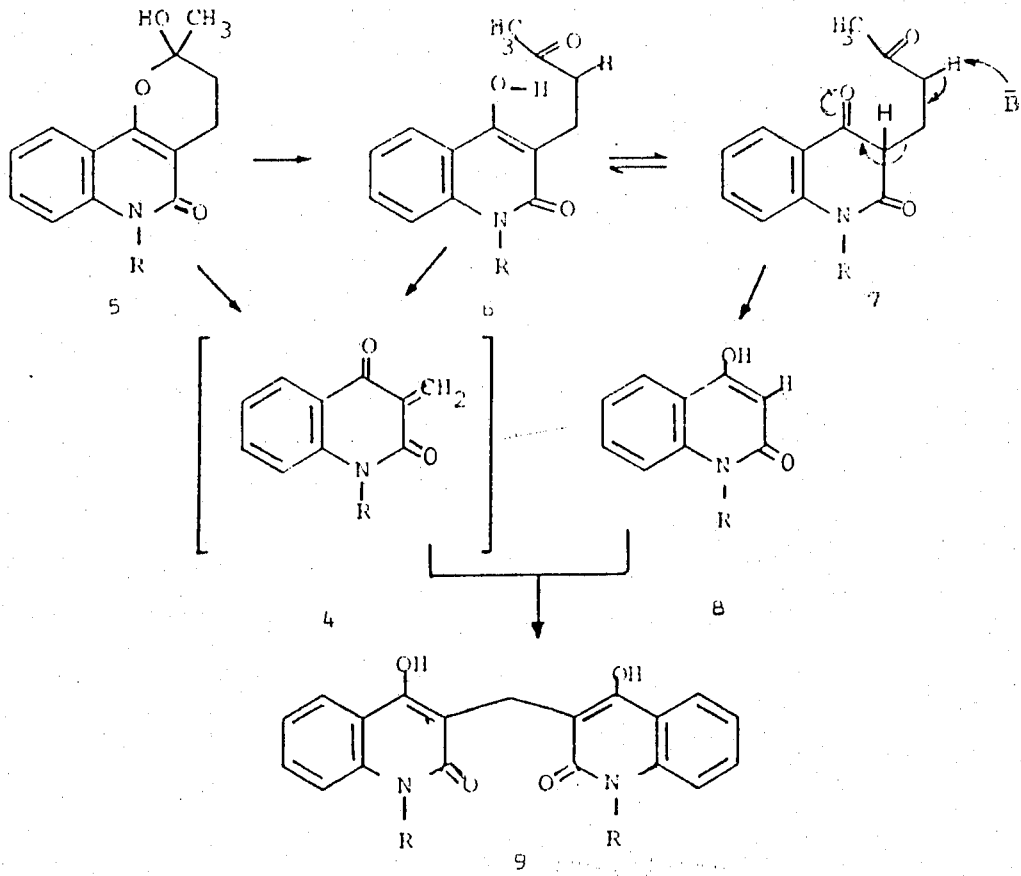
Trisiklik eterlerin ($5, R=H$ ve $R=Me$), elektron-verici gruplarla süstitüye anilinlerle pirolizinin, polisiklik heteroaromatik maddeleri iyi bir verimle oluşturdukları, ancak elektron çekici gruplarla süstitüye anilinler kullanıldığı zaman, tetrasiklik heteroaromatik maddelerin hemen hemen oluşmadığı, bunun yerine bis-kinolonların ($9, R=H$ ve $R=Me$) oluştuğu görülmüştür (Asherson and Young, 1980). Trisiklik eterlerin ($5, R=H$ ve $R=Me$), süstitüye anilinlerle pirolizi sonunda oluşan tetrasiklik maddelerin verimleri çizelge 1.1 de gösterilmiştir.

Bis-kinolonların ($9, R=H$ ve $R=Me$) oluşumu için de şekil 1.2 de gösterilen mekanizma önerilmiştir (Asherson and Young, 1980).

Önerilen mekanizmaya göre, önce piran halkasının açıldığı ve nükleofilik karakteri azalan anilinin, baz gibi davranarak, hemiasetalin (5, R=H) valans izomeri olan diketon (7, R=H) ile reaksiyona girdiği düşünülmüştür. Bunu izleyen retro-Michael reaksiyonuna göre oluşabilen kinolon (8, R=H), ortamdaki kinon-metid (4, R=H) ile bis-kinolonu (9, R=H) verebilir.

Çizelge 1.1 Pirano-kinolonun (5, R=H ve R=Me), çeşitli anilinlerle pirolizi ile oluşan heteroaromatik maddelerin verimleri.

Trisiklik eter	Anilin	Tetrasiklik maddenin verimi (%)
(5, R=H)	anilin	76
	o-fenilendiamin	66
	o-anisidin	64
	m-anisidin	48
	2-aminopiridin	5
	3-aminopiridin	1
(5, R=Me)	anilin	80
	o-anisidin	60
	m-anisidin	56
	3-pirazol	84
	5-aminoizokinolin	51
	5-aminoindol	73
	5-aminoindazol	71
	9-aminofenantren	29

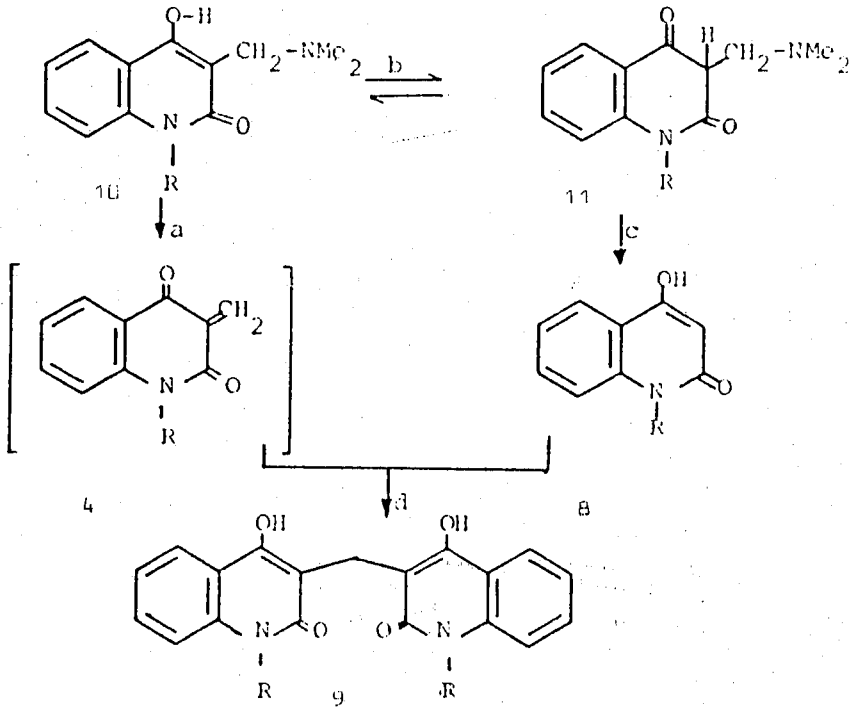


Şekil 1.2

Kinon-metid ara-ürününün (4, R=H) reaksiyon ortamında oluştuğu düşünülerek, sentez, kinon-metidi (4, R=H) doğrudan verecek bir yoldan yapılmak istenmiştir. Bunun için de kinolon-Mannich bazının (10, R=H) anilin ile pirolizi incelenmiştir. Piroliz sonunda, beklenen tetrasiklik maddenin (2, R=H) oluşmadığı, bunun yerine biskinolonun (9, R=H) oluştuğu anlaşılmıştır (Asherson and Young, 1980). Kinon-metid öncüsü olarak Mannich bazı (10, R=H) kullanıldığı zaman bis-kinolonun (9, R=H) oluşumu için şekil 1.3 de gös-

terilen mekanizma önerilmiştir.

Varsayılan mekanizmaya göre, kinolon-Mannich bazının (10, R=H), keto-tautomeri (11, R=H), retro-Mannich reaksiyonu ile (c) kinolonu (8, R=H) verir. Kinolon-Mannich bazından (10, R=H) (a) reaksiyonuna göre oluşan kinon-metid (4, R=H) kinolon (8, R=H) ile reaksiyona girerek (d) bis-kinolonu (9, R=H) oluşturabilir.



Şekil 1.3

Kinolon-Mannich bazının (10, R=H), sübstitüye anilin-

lerle pirolizi sonunda, oluşan tetrasiklik maddenin veriminin en yüksek %36 olduğu görülmüştür. Elektron-çekici gruplarla, nükleofilik karakterin azaldığı anilinlerle piroliz veriminin %4'e düştüğü saptanmıştır. Sonuçlar çizelge 1.2 de gösterilmiştir (Asherson and Young, 1977, 1980).

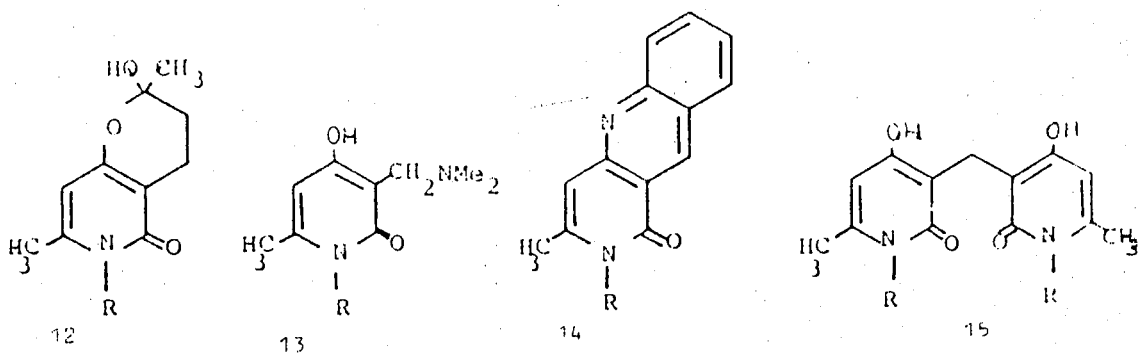
Çizelge 1.2 Kinolon-Mannich bazının (10, R=H) değişik anilinlerle pirolizi ile oluşan heteroaromatik maddelerin verimleri.

Kinolon-Mannich bazı	Anilin	Tetrasiklik maddenin verimi(%)
(10, R=H)	anilin	36
	o-fenilendiamin	29
	o-anisidin	26
	m-fenilendiamin	20
	2-aminopiridin	5
	3-aminopiridin	4

Sentezin genişletilmesi yönünden, kinon-metid öncüsü olarak pirano-piridon (12, R=H ve R=Me) ve piridon-Mannich bazı (13) düşünülmüştür.

Piridon-Mannich bazı (13) sentezlenemediği için, pirano-piridon (12, R=H ve R=Me) anilin ile ısıtılmıştır. Trisiklik heteroaromatik maddelerin (14, R=H ve R=Me) %47

ve %48 verimle oluştukları, bis-piridonun (15, R=H ve R=Me) ise, yan ürün olarak oluştuğu sonucuna varılmıştır (Asherson and Young, 1977, 1980). Pirano-piridonun (12, R=H ve R=Me) değişik anilinlerle piroliz sonuçları çizelge 1.3 de gösterilmiştir (Asherson and Young, 1977; Asherson, et al., 1980).



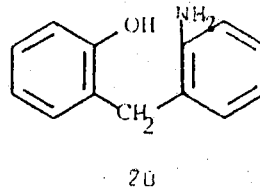
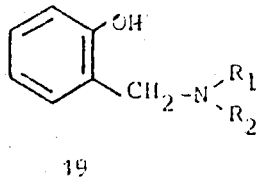
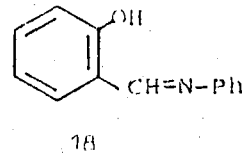
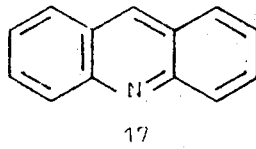
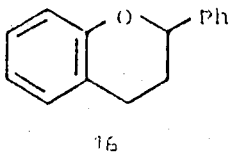
Çizelge 1.3 Pirano-piridonun (12, R=H ve R=Me) çeşitli a-nilinlerle pirolizi ile oluşan heteroaromatik maddelerin verimleri.

Pirano-piridon	anilin	Trisiklik maddenin verimi (%)
(12, R=H)	anilin	48
	o-anisidin	10
	3-aminopirazol	56
(12, R=Me)	anilin	47
	o-anisidin	25
	5-aminoizokinolin	56
	5-aminoindazol	46
	5-aminoindol	53

Kinon-metid öncüsünün aromatik karakterinin artmasının sonuç üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu nedenle piridon ve kinolondan daha aromatik olan fenolik maddelerle piroliz denenmiştir.

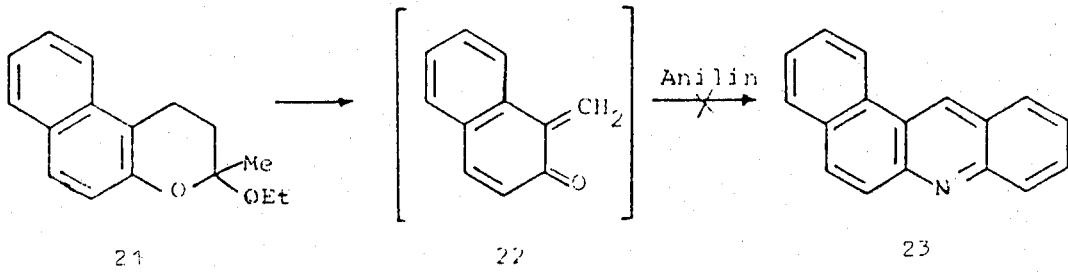
Flavan (16) difenileterli ortamda anilinle ısıtılmış, çok düşük verimle oluşan akridinle (17) birlikte, imin (18), amin (19, $R_1=H$, $R_2=Ph$) ve orto-süstitüye anilin (20) oluştuğu anlaşılmıştır. (Asherson, et al. , 1980).

Retro-Diels-Alder reaksiyonunun iyi çalışmaması düşüncesi ile fenol-Mannich bazının (19, $R_1=R_2=Me$) anilinle pirolizi denenmiştir. Akridinin (17) veriminin arttığı fakat iminin de (18) oluştuğu saptanmıştır (Bilgiç, et al. , 1978; Bilgiç and Young, 1980).

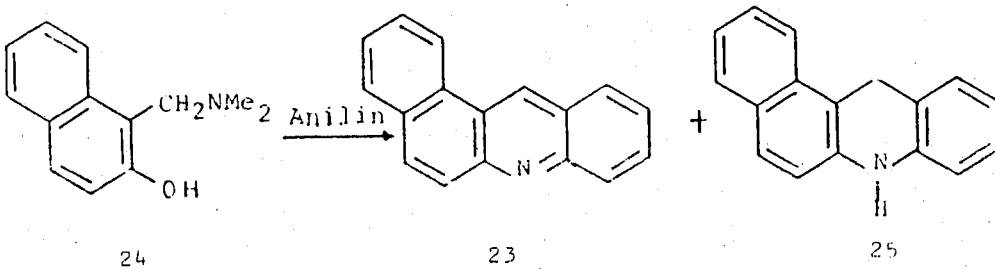


Metod, naftalin-kinon-metidi (22) oluşturacak öncü-

lerle denenmek istenmiş, nafto-piranın (21) anilinle pirolizi sonunda beklenen benz[a]akridinin (23) oluşmadığı anlaşılmıştır (Bilgiç, et al., 1978; Bilgiç and Young, 1980).



Nafto-piranın (21), retro-Diels-Alder reaksiyonunun beklenen benz[a]akridini (23) oluşturmaması üzerine 2-naftol-Mannich bazının (24) anilinle pirolizi denenmiştir. Piroliz sonunda benz[a]akridinin (23) benzakridan (25) ile birlikte oluştuğu saptanmıştır (Bilgiç, et al., 1978; Bilgiç and Young, 1980).



Piroliz, sübstitüye anilinlerle denenmiş, orto-anisidin, N-metilanilin ve para-toludin ile sübstitüye benzakridanın (25); meta-fenilendiamin ve 3,4-dimetoksianilin ile sübstitüye benzakridinin (23) oluştuğu anlaşılmıştır. Amino sübstitüye halkaya π -fazlalığı olan halka, örneğin; 5-aminoindol ve π -azlığı olan halka, örneğin; 5 aminoizokinolin bağlı olduğu zaman, polisiklik heteroaromatik maddelerin iyi bir verimle oluştukları sonucuna varılmıştır (Bilgiç, et al., 1978; Bilgiç and Young, 1980).

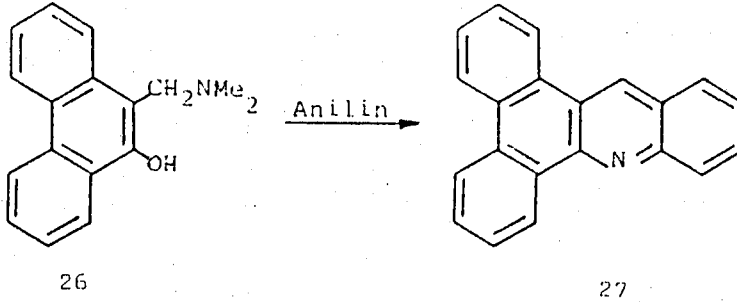
Çizelge 1.4 2-Naftol Mannich bazının (24) değişik anilinlerle pirolizi ile oluşan polisiklik heteroaromatik ve dihidro maddelerinin verimleri.

2-Naftol Mannich bazı	Anilin	Dihidromaddesi	Aromatikmadd.
		%	
(24)	anilin	36	25
	N-metilanilin	74	
	o-anisidin	75	
	m-fenilendiamin		43
	3,4-dimetoksianilin		41
	5-aminoizokinolin		68
	5-aminoindol		67
	5-aminoindazol		61

2-Naftol Mannich bazının (24) değişik anilinlerle pirolizinde bis-türevine rastlanmamıştır ve neden olarak da 2-naftol Mannich bazının keto-halinin, 2-naftolün aromatik-

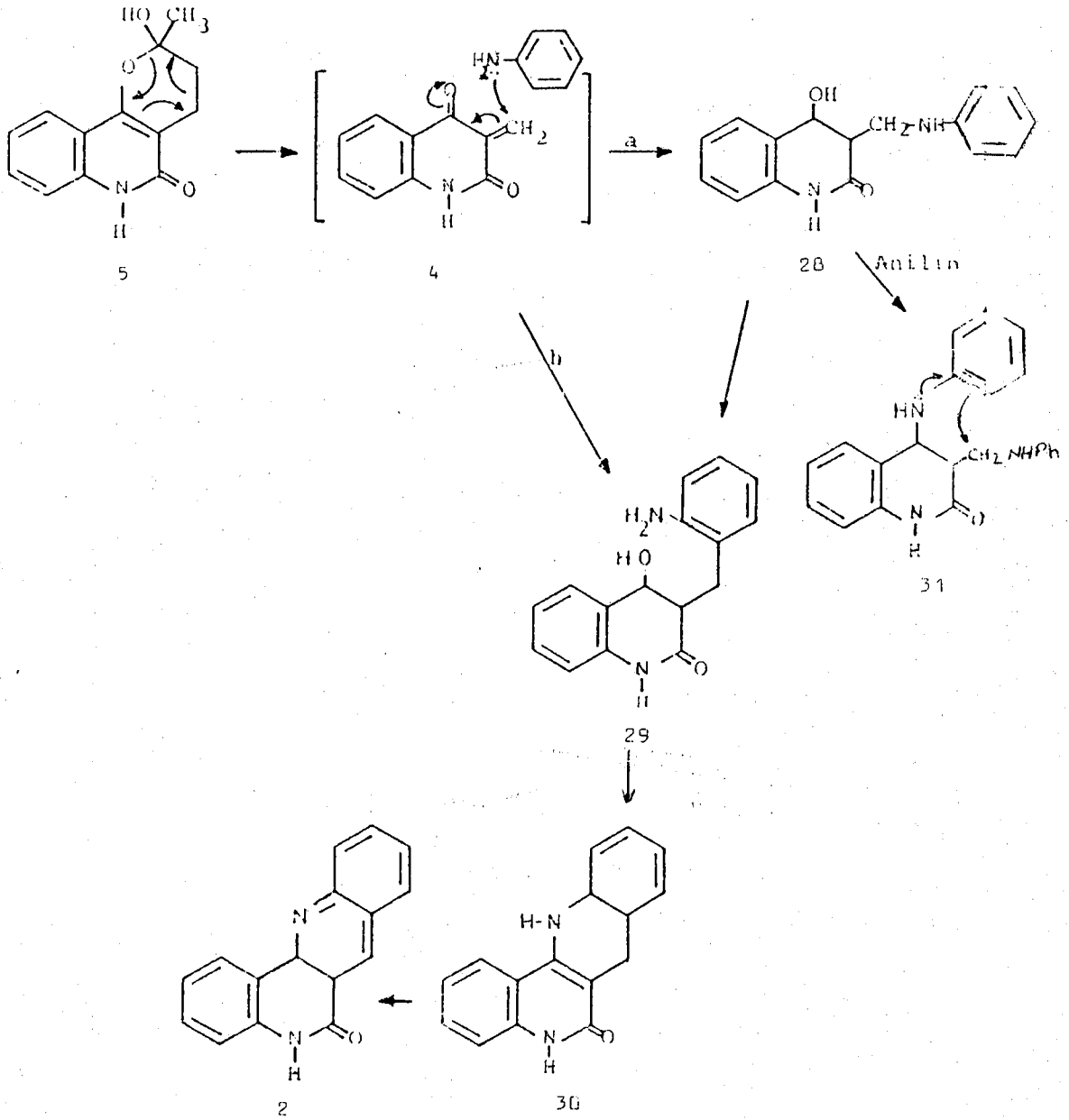
liğinden dolayı oluşamaması gösterilmiştir.

2-Naftol Mannich bazının (24), polisiklik heteroaromatik maddeleri bis-türevine rastlanmadan vermesi üzerine, 9-fenantrol Mannich bazının (26) pirolizi denenmiş, fiziksel verileri kaynak verileri ile aynı olan dibenz [a,c] akridin (27) elde edilmiştir (Bilgiç, et al. , 1978; Bilgiç and Young, 1980).



1.2 Polisiklik Heteroaromatik Maddelerin Oluşum Mekanizmasının Araştırılması :

Polisiklik heteroaromatik maddelerin retro-Diels-Alder yaklaşımı ile, piridon ve kinolon gibi, aromatik karakterin azaldığı maddelerle iyi sonuç vermesi üzerine, reaksiyonun, şekil 1.4 de gösterilen sırada yürüyebileceği düşünülmüştür (Asherson and Young, 1977).

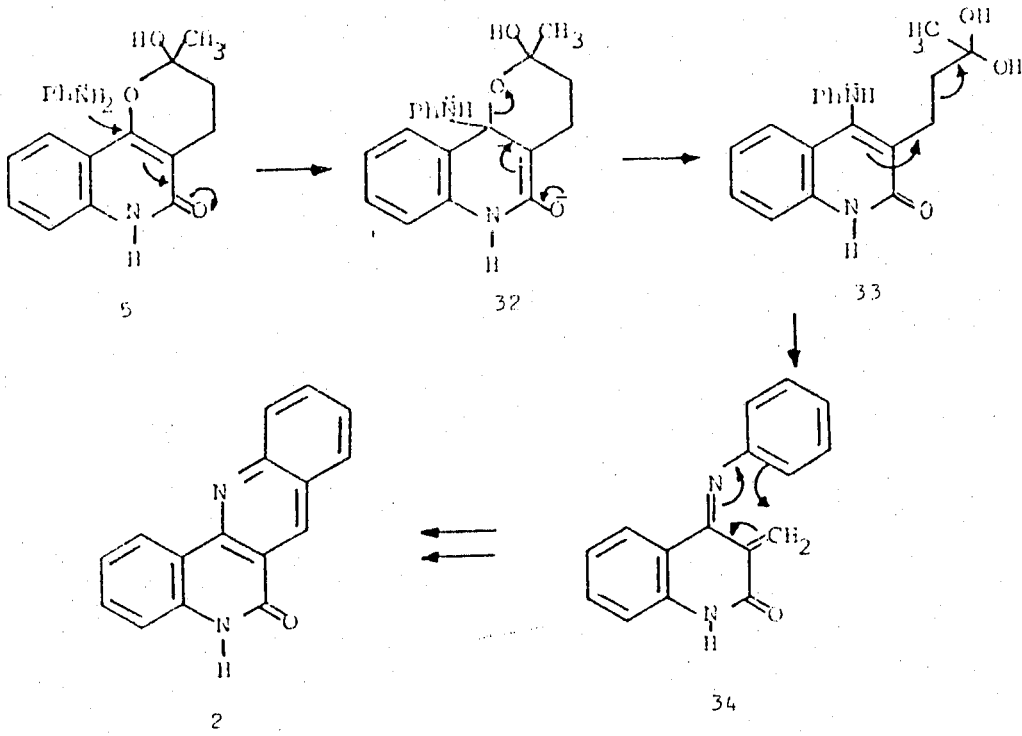


Şekil 1.4.

Önerilen mekanizmaya göre mümkün olan reaksiyon sırası şu şekilde verilmiştir. Retro-Diels-Alder reaksiyonu, kinon-metid olarak düşünülebilecek, enon-amidi (4) verir.

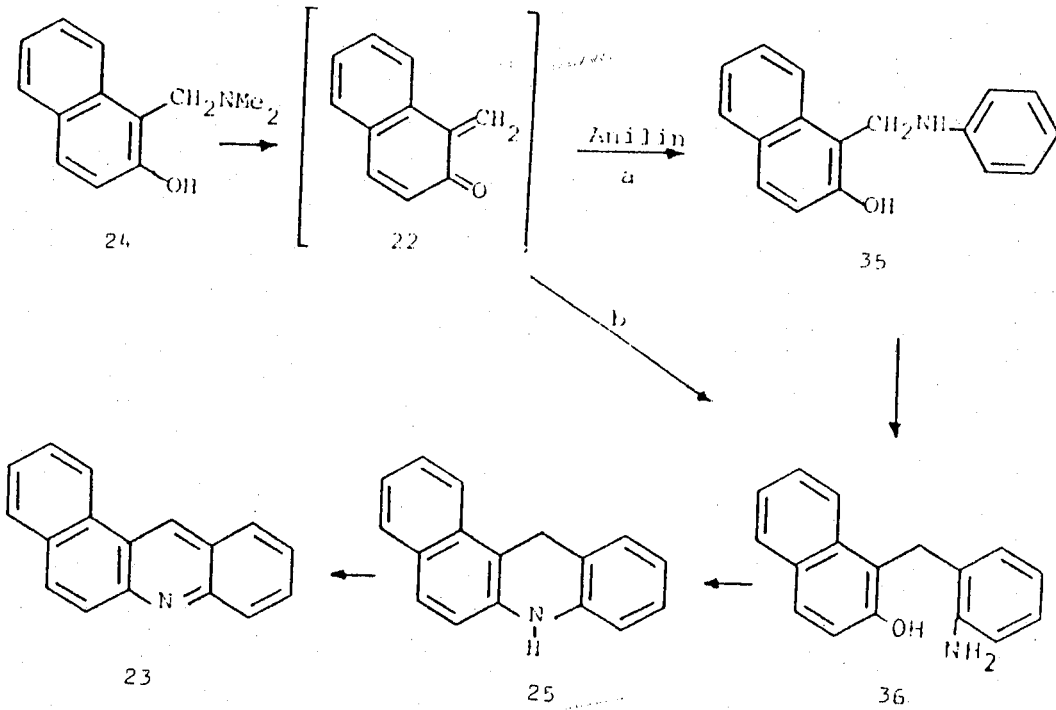
Anilinin bu reaksiyonunu izleyen, 1,4-katılması (a), amini farklı Mannich bazını (28) verebilir. Mannich bazı (28), daha sonra orto-çevrilmesine uğrayarak orto-süstitüye aniline (29) dönüşebilir. orto-Çevrilmiş anilin (29) ikinci bir olasılıkla, orto-karbonun doğrudan doğruya nükleofilik katılması ile de (b) oluşabilir. Daha sonra halka kapanması dihidro maddesini (30) verebilir. Oksidatif aromatikleşme ile tetrasiklik madde (12) oluşabilir (Bilgiç and Young, 1980). Diğer bir yaklaşım da, ikinci molekül anilinin Mannich bazı (29) ile oluşan diamindir (31) ki, bu da şekil 1.4 de gösterildiği gibi halka oluşturabilir (Asherson and Young, 1980).

Retro-Diels-Alder reaksiyonu içermeyen, başka bir mekanizmaya göre anilin, piran halkasına, Michael katılması yapar ve onu izleyen eliminasyon reaksiyonu ile alkol (33) oluşabilir. Alkol (33) de, vinilog retro-Prins reaksiyonuna göre trieni (34) verebilir. Elektrosiklik reaksiyonda tetrasiklik amidi (2) oluşturabilir (Asherson and Young, 1980).



Şekil 1.5

Aynı şekilde, 2-naftol Mannich bazı (24) içinde naptalin-kinon metid (22) üzerinden şekil 1.6 de gösterilen reaksiyon sırasına göre aromatik maddenin oluşabileceği düşünülmüştür (Bilgiç and Young, 1978; Asherson, et al. , 1981).

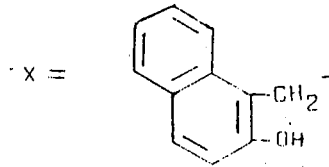
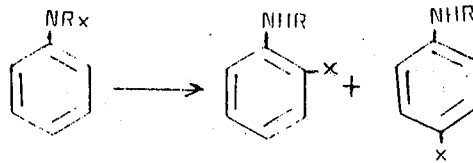


Şekil 1.6

Varsayılan mekanizmaya göre 2-naftol Mannich bazından (24), reaksiyon şartlarında ara-ürün olarak oluşan naftalin-kinon-metid (22), anilinle amini farklı Mannich bazını (35) verebilir (a). Mannich bazı (35) orto-çevrilmesine uğrayarak orto-süstitüye anilini (36) verir. orto-süstitüye anilinin orto-karbondan doğrudan saldırısı ile de oluşabilir (b). Halka kapanması ile dihidro maddesi (25), daha sonra da benz[a] akridin (23) oluşabilir.

4.2.1 orto-Çevrilme Olasılığının Araştırılması :

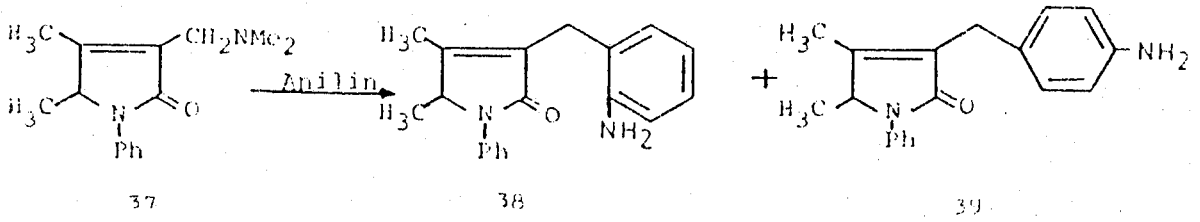
Şekil 1.4 ve şekil 1.6' da orto-çevrilmiş maddelerin (28), (35) reaksiyon ortamında oluşabilecekleri düşüncesi desteklenmek istenmiştir. Çünkü Mannich bazlarının orto-çevrilmesine uğradıkları bilinmektedir (Dewar, 1933).



Ayrıca Mannich bazlarının, asidik ortamda para-süstitüye ürünler verdikleri de bildirilmiştir (Thesing, et al. , 1954; Bodendorf and Raof, 1955).

Bu nedenle Mannich bazı yaklaşımı ile bu çevrilmeler tekrar incelenmiş, antipirin Mannich bazı (37) hazırlanmış, anilinle pirolizi denenmiştir (Bilgiç, 1978; Asherson, et al. , 1981). Piroliz sonunda orto-çevrilmiş ürünün (38)

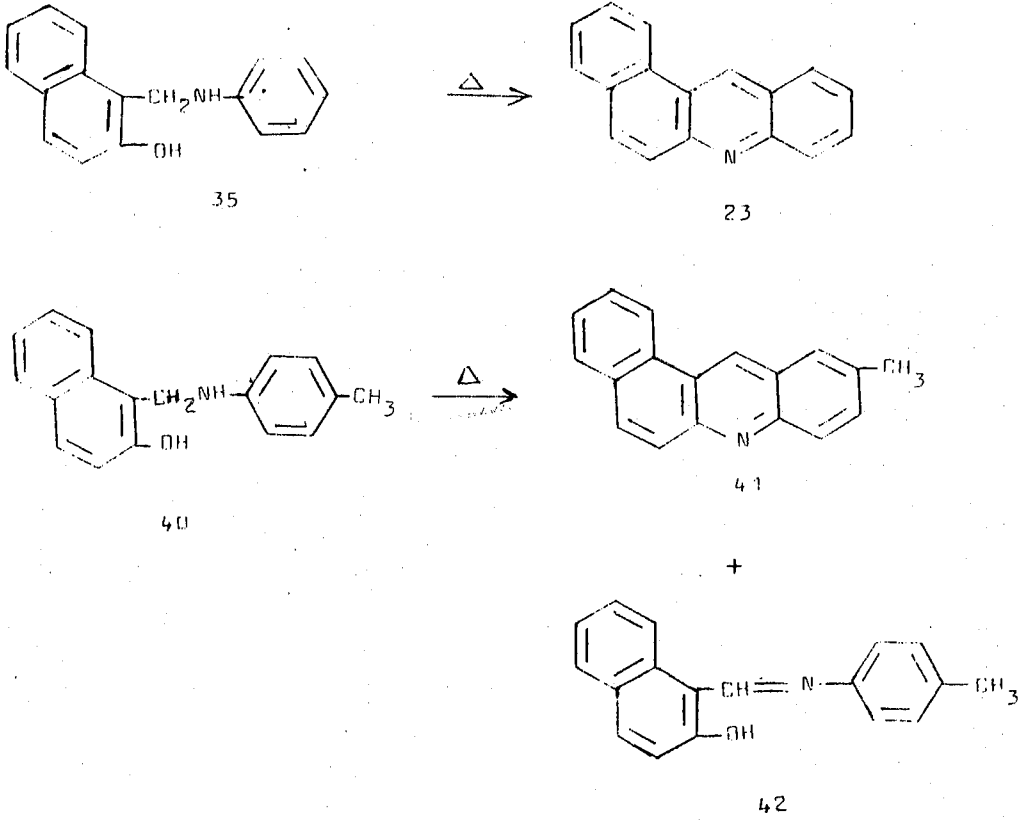
esas ürün olduğu, para-çevrilmiş ürünün (39) düşük bir verimle oluştuğu saptanmıştır (Bilgiç, 1978; Asherson, et al. , 1981).



Ancak, antipirin Mannich bazının (37), asidik ortamdaki çevrilmesini sadece para-süstitüye ürünü (39) verdiği bilinmektedir (Bodendorf and Raof, 1955).

orto-Süstitüye ürünün (38) halka kapanması denenmiş, halkanın kapanmadığı anlaşılmıştır. Halkanın kapanmama nedeninin, kinon-metid karbonilinin, amid karbonili olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Bilgiç, 1978; Asherson, et al. , 1981).

orto-Çevrilmiş ürünün (38) antipirin Mannich bazında gözlenmesi üzerine, orto-çevrilme olasılığı diğer Mannich bazları ile de denenmek istenmiştir. Kinolon Mannich bazı (28) oluşmadığı için 2-naftol Mannich bazları (35) ve (40) hazırlanmıştır.

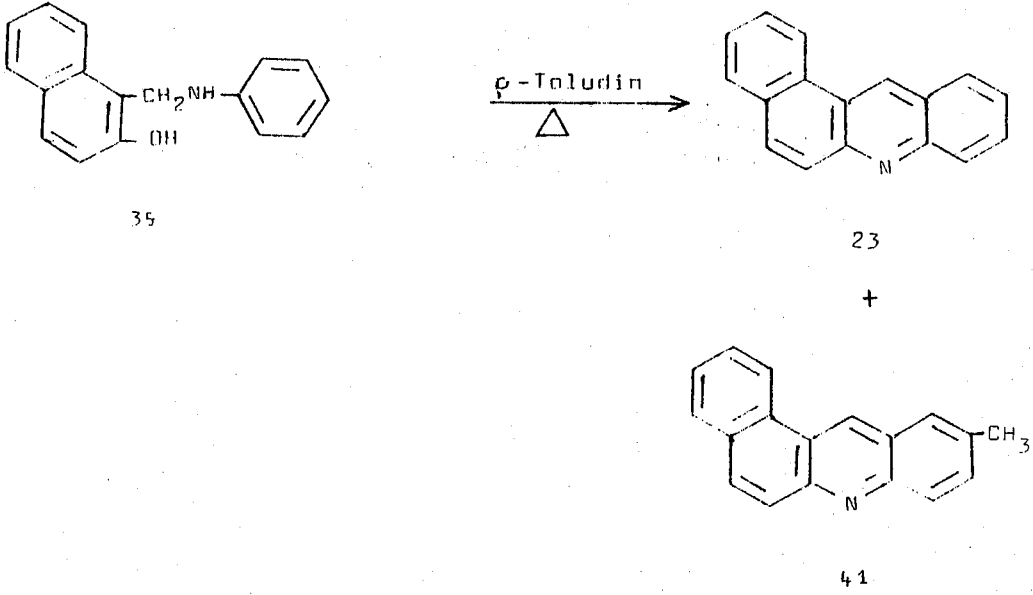


2-Naftol Mannich bazının (35) difenileterli ortamdaki pirolizinin %50 verimle benz [a] akridin (23) oluşturduğu anlaşılmıştır (Bilgiç, 1978; Asherson et al. , 1981).

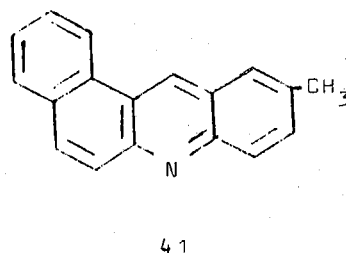
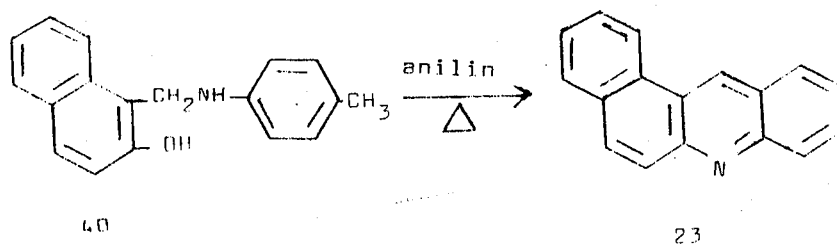
İkinci Mannich bazının (40) difenileterli ortamdaki pirolizinin ise süstitüye 10-metil-benz [a] akridini (41), %23 verimle, iminle (42) birlikte oluşturduğu saptanmıştır (Bilgiç, 1978; Asherson et al. , 1981).

Pirolizin, intra-moleküler veya inter-moleküler olup olmadığını anlamak için de Mannich bazının (35) para-toludin ile pirolizi denenmiştir. Piroliz sonunda benz [a] akridin

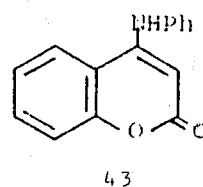
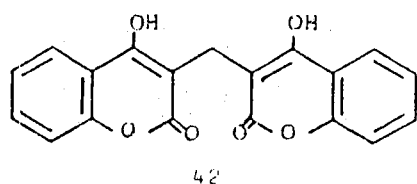
(23) ile 10-metil benz[a]akridinin (41) oluştuğu bildirilmiştir. İki farklı benz[a]akridinin oluşması üzerine reaksiyonunun inter-moleküler olduğu sonucuna varılmıştır (Bilgiç, 1978; Asherson et al. , 1981).



1-(N-para-Metil-fenilaminometil)-2-naftol (40), anilinle difenileterli ortamda ısıtılmış, tekrar iki farklı benzakridinin oluştuğu gözlenmiştir. Piroliz ürünlerinin verimlerinin 1:1 olmadığı, her zaman dışarıdan konulan anilin oluşturduğu benzakridinin veriminin yüksek olduğu anlaşılmıştır (Bilgiç, 1978; Asherson, et al. , 1981).



Bis-kumarinin (42) pirolizi sonunda anilino-kumarinin (43) yan ürün olarak oluşması üzerine, retro-Diels-Alder reaksiyonu üzerinden yürümeyen mekanizma ile (Bkz. Şekil 1.5) pirolizin polisiklik heteroaromatik maddeyi oluşturabileceği düşünülmüştür (Asherson, et al. ,1981).



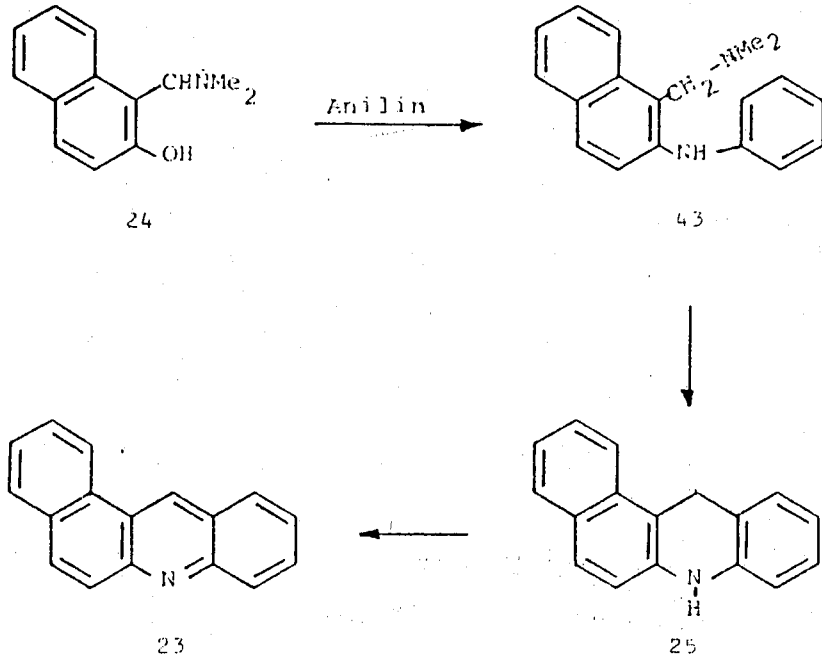
1.2.2 Kinon-Metidin Piroliz Ortamında Oluşma Olasılığının Araştırılması :

Kinon-metidin, reaksiyon sırasında oluşumunu desteklemek için, pirano-kinolon (5), etilvinil-eter, dihidropiran ve maleik anhidrit gibi diyonefillerle ısıtılmıştır. Isıtma sonunda, reaksiyon ortamında oluşması beklenen kinon-metidin (4), Diels-Alder ürünü yerine, başlangıç maddesinin değişmeden kaldığı anlaşılmıştır (Asherson, et al. , 1981).

Kinolon Mannich bazı (10) da, aynı şekilde, maleik anhidrit ile ısıtılmış, kinon-metidin (4) beklenen katılma ürününe rastlanmamıştır (Asherson, et al. , 1981).

Elde edilen bu sonuçlara dayanarak pirano-kinolon (5) pirano-piridon (12) gibi hemiasetallerin anilinlerle pirolizinin, ikinci olasılık olarak önerilen mekanizma üzerinden yürüdüğü sonucuna varılmıştır (Asherson, et al. , 1981). (Bkz. şekil 1.5).

2-Naftol Mannich bazının (24) anilinle pirolizinin şekil 1.7'de gösterilen reaksiyon sırasına göre benz[ajakridini (23) oluşturduğu bildirilmiştir (Asherson, et al., 1981).



Şekil 1.7

2-Naftol-Mannich bazının (24) anilinle pirolizinin benz[a]akridini (23) fenolik hidroksil grubunun amin ile yer değiştirdiği mekanizma üzerinden değilde (Bkz. Şekil 1.6), naftalin-kinon-metid (22) ara-ürünü üzerinden oluşturduğu saptanmıştır (Bilgiç, 1983).

2. ÇALIŞMANIN AMACI :

Giriş kısmında da belirtildiği gibi, polisiklik heteroaromatik maddeler pirano-piridon (12), pirano-kinolon (5) gibi hemi-asetallerin anilinle, difenileterli ortamda, 198^o de ısıtılması ile yüksek verimle oluşmuşlardır (Asherson and Young, 1977, 1980; Asherson, et al. , 1980).

Piridon Mannich bazı (13) sentezlenememiş, kinolon-Mannich bazının (10) farklı anilinlerle pirolizinde ise, polisiklik heteroaromatik maddeler düşük verimle oluşmuş, bis-kinolonların ((9) ve (15)) ise esas ürün olduğu anlaşılmıştır (Asherson and Young, 1977; Asherson, et al. , 1980).

Flavanın (16) anilinle pirolizi denenmiş, piroliz sonunda akrininin (17) düşük bir verimle oluştuğu anlaşılmıştır.

Fenol Mannich bazının (19) anilinle pirolizinde ise akrininin veriminde fazla artış olmamıştır (Bilgiç and Young 1980; Bilgiç, 1978).

Naftopiranın (21) anilinle pirolizinde ise beklenen benzakrinin (23) oluşmadığı gözlenmiştir. Naftalen Mannich bazının (24) anilinlerle pirolizinde ise benzakrinle (23) birlikte benzakridanın (25) oluştuğu saptanmıştır.

Piroliz orto-anisiidin, N-metilanilin ve para-toludin ile yapıldığı zaman sübstitüye benzakridanın (25) oluştuğu, meta-fenilendiamin ve 3,4-dimetoksianilin ile pirolizin sübstitüye benzakridini (23) verdiği anlaşılmıştır.

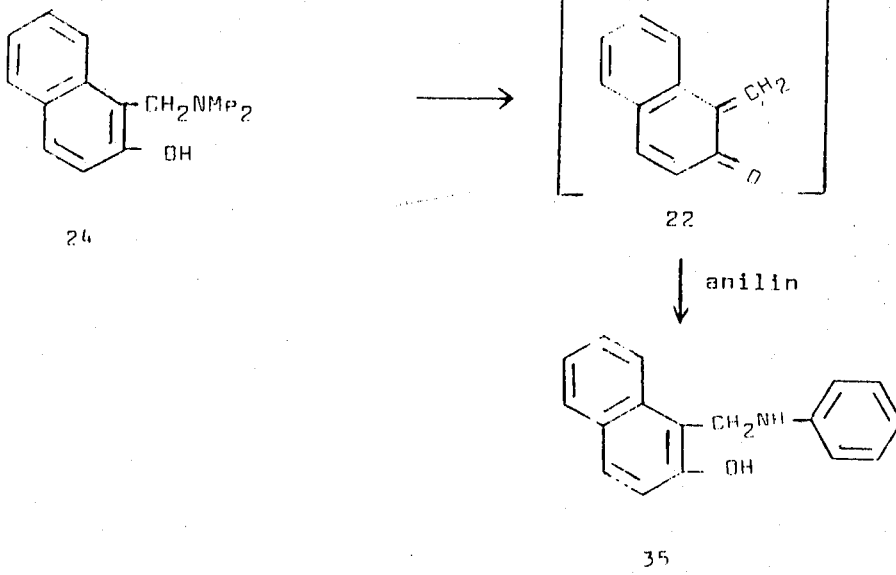
Aminosübstitüye halkaya π -fazlalığı olan halka ve π -azlığı fazla olan halka bağlandığı zaman polisiklik heteroaromatik maddelerin verimlerinin birbirlerine yakın oldukları saptanmıştır (Bilgiç and Young, 1978; Bilgiç, 1978).

Bu çalışmanın ilk amacı 1-N,N-dimetil aminometil-2-naftolün (24) pirolizini daha önce denenmeyen:

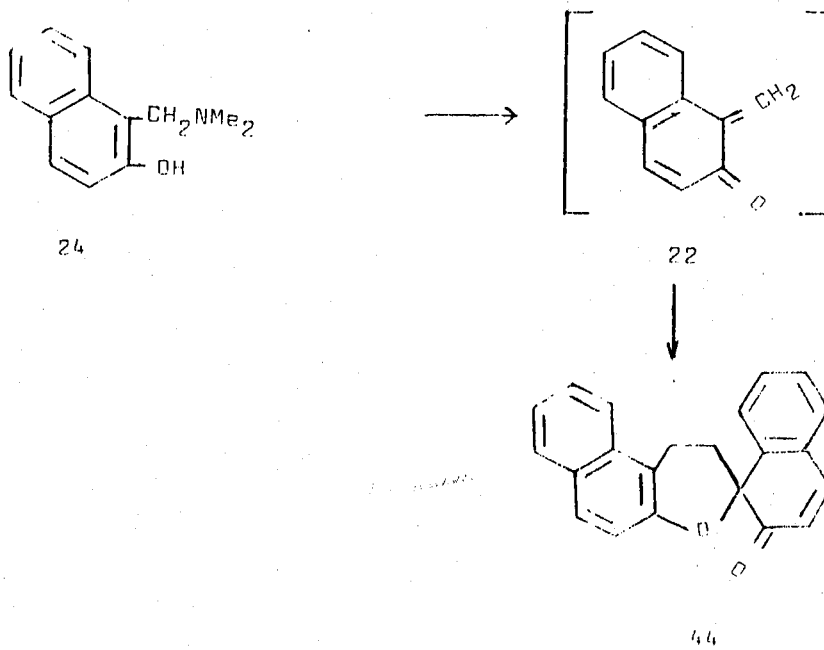
- (i) Elektronca fakir anilinlerle,
- (ii) Elektronca zengin anilinlerle tekrarlamak ve verim farklarını açıkça görmektir.

Giriş kısmında da belirtildiği gibi 1-N,N-dimetil aminometil-2-naftolün (24) anilinle benz [a] akridinin (23) naftalen kinon metid (22) ara-ürünü üzerinden oluşturduğu;

- (i) Kinon-metidlerin tipik reaksiyonu olan nükleofilik katılma reaksiyonu ile (Bilgiç, 1983);



(ii) Ayrıca kinon-metidin dimerleşme reaksiyonu ile kanıtlanmıştır (Bilgiç, 1983).



Çalışmanın ikinci amacı reaksiyon ortamında oluştuğu düşünülen naftalin-kinon-metidin (22) varlığını yeniden incelemektir.

Bunun içinde naftalen-Mannich bazının (24) dimeri (44) oluşturulmak istenmiştir. Aynı naftalen-Mannich bazının (24);

(i) Alder-kuralına göre maleik anhidrid ile Diels-Alder reaksiyonu,

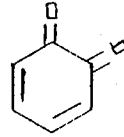
(ii) Ters-elektron gereksinimli Alder-kuralına göre elektronca zengin stiren ile Diels-Alder reaksiyonu incelenmek istenmiştir.

3. KİNON - METİDLER :

Reaktif ara-ürün olan "kinon-metid" detaylı olarak incelenmiştir (Cooke and Thomson, 1958; Turner, 1966).



45

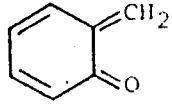


46

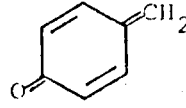
Kinondaki (45) ve (46) bir karbonil oksijeninin, metilen ile yer değiştirmesi sonunda oluşan "kinon-metidler", "metilen-kinonlar" veya "kinon-metinler" olarak da bilinirler.

Kinon-metidler, reaksiyonlarında tekrar aromatik yapıyı kazanmak istedikleri için, vinil-ketonlardan daha reaktiftirler.

orto-Kinon-metidler (47) ve para-kinon-metidler (48) olmak üzere, iki farklı kinon-metid vardır. Polisiklik heteroaromatik madde oluşumunda orto-kinon-metid (47) oluşumu önerildiği için, sadece orto-kinon metidlerden bahsedilecektir. Kinon-metidlerin reaksiyonları üç ana grupta incelenebilir (Gardner, et al. , 1959).



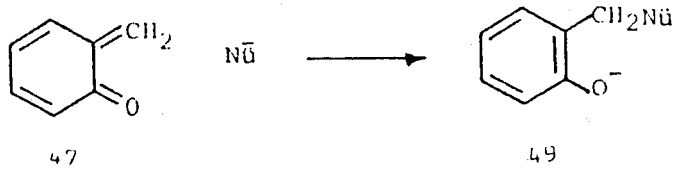
47



48

3.1 Kinon-Metidlere Nükleofilik Maddelerin Katılması :

Kararlı olsun veya olmasın, kinon-metidlerin en önemli özelliklerinden biri de nükleofillerle uç-metilen grubu olan benzilik pozisyonundan tepkimeye girmesidir.



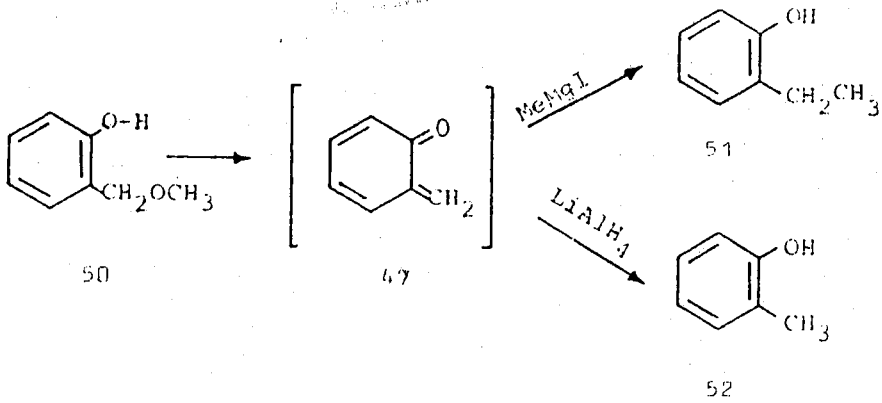
47

49

Tepkime sonunda bir molekül nükleofil, orto-kinon-metid (47) ile 1,4-katılması yapar.

orto-Kinon-metid (47), orto-metoksimetil fenolün (50) pirolizi ile, sıvı-azot sıcaklığında katı olarak elde edilmiş, -50° 'de ise sıvılaştığı görülmüştür (Cavitt, et al. , 1962; Merijan, et al. , 1963). Kinon-metidin (47) infrared spektrumu 1665 cm^{-1} de karbonil absorpsiyonu göstermiştir (Mc.Intosh and Chapman, 1971).

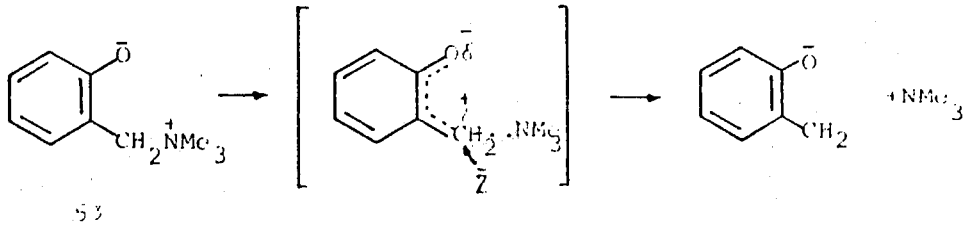
Kinon-metid ara-ürünü için fotoelektron spektroskopik verilerde elde edilmiştir (Eck, et al. , 1978).



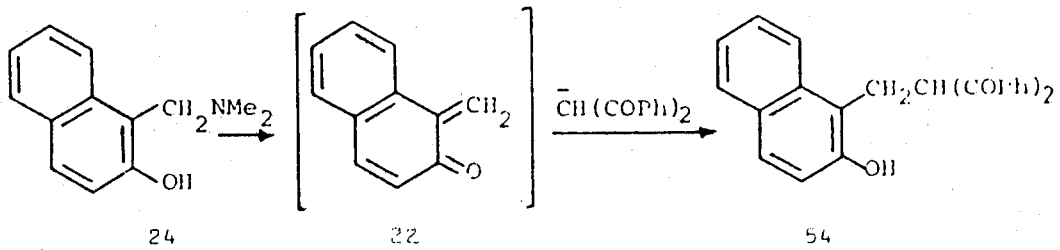
orto-Benzo-kinon-metid (47), Grignard reaktifi, metil magnezyum iyodür ile, 1,4-katılma ürünü olan, 2-etilfenolü (51) verdiği, lityumaliminyumhidrür ile indirgendiğinde orto-kresolün (52) oluştuğu görülmüştür (Cavitt, et al. , 1962).

İzole edilebilen kinon-metidlerin yanı sıra, pek çok kinon-metid de, reaksiyon ortamında ara-ürün olarak oluşur. Mannich bazı metiyodürlerinin (53) amin kısmının, metoksit, siyanür ve hidrür iyonları (Z⁻) ile yer-değiştirmesi, orto-pozisyonundaki anyonik oksijen tarafından kolaylaştırılır. Gardner ve çalışma arkadaşları (1959) yer-değiştirme reaksiyonunun bimoleküler olmasına rağmen, geçiş halinin yük dağılmış halde kinon-metide çok benzediği sonucuna varmışlar-

dır (Gardner, et al. , 1959).

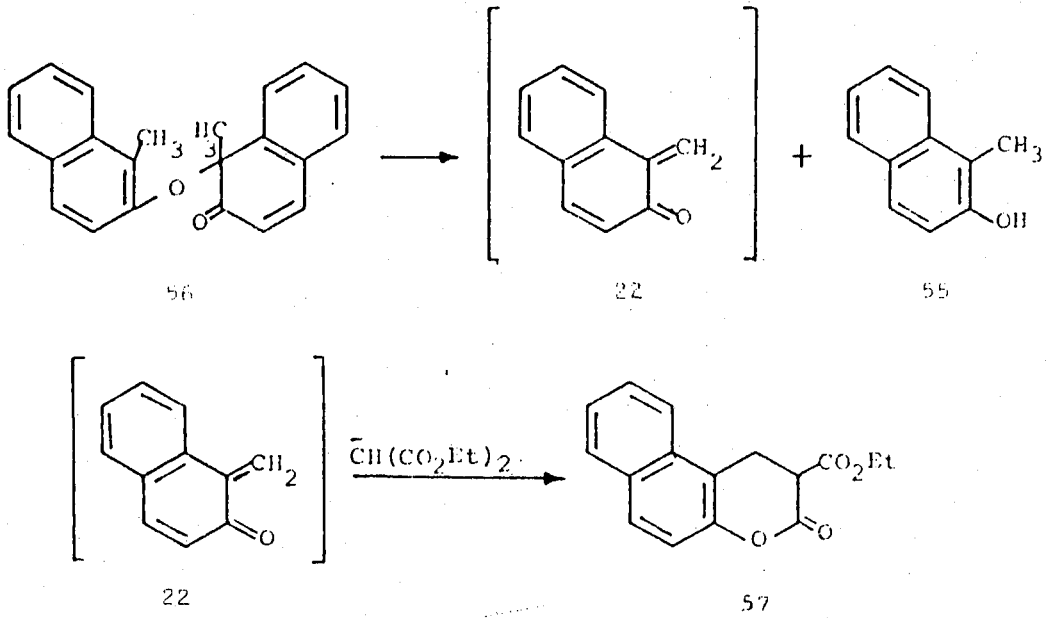


Hellmann ve Pohlmann (1962), naftalin-kinon-metidin (22) varlığını 1-N,N-dimetil aminometil-2-naftolün (24), bazik ortamdaki 1,4-katılması ile göstermişlerdir.



Cherbuliez ve Pummerer (1919) 1-metil-2-naftolün (55) dehidrojenasyonunun dimeri (56) verdiğini göstermişlerdir .

Smith ve Horner (1938), bu dimeri (56) ksilen içinde ısıttıkları zaman, başlangıç maddesi 1-metil-2-naftol (55) ile birlikte, kinon-metidin (22) oluştuğunu, sodyummalonat ile dihidrokumarini (57) sentezleyerek kanıtlamışlardır.

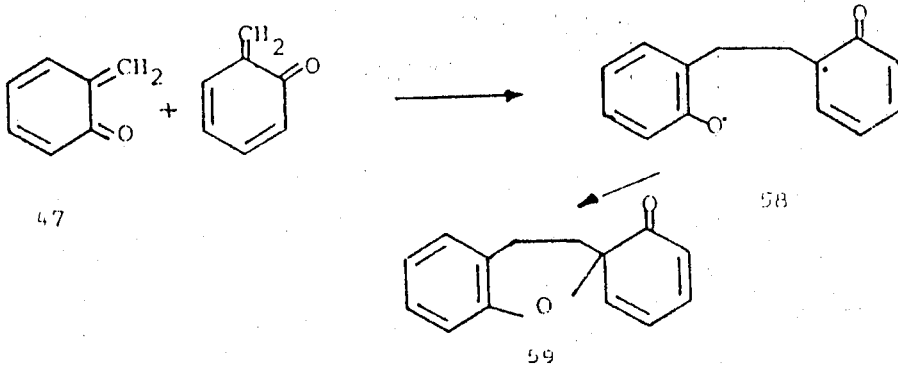


3.2 Kinon-metidlerin Polimerleşmesi :

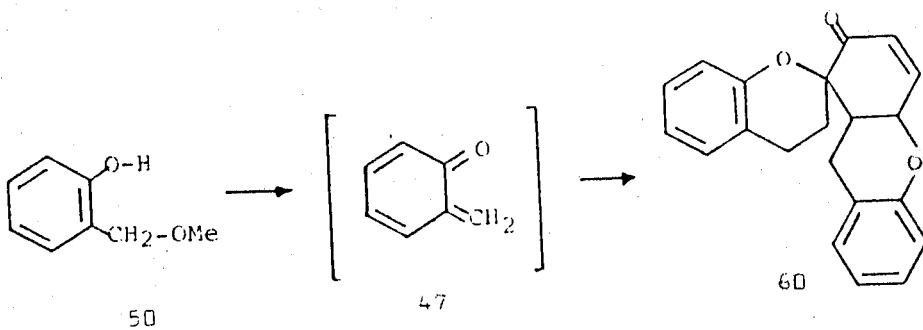
Sterik faktörler kinon-metidlerin polimerleşmeye karşı kararlılıklarını tayin eder, uç metilen grubu sübstitüye olmamış kinon-metidlerin izole edilmeleri mümkün değildir. orto ve para-kinon-metidler polimerleşme sonunda farklı ürünler verirler. orto-izomer (47) halkalı eter verirken,

para-izomeri (48) uç-uca dimerleşir.

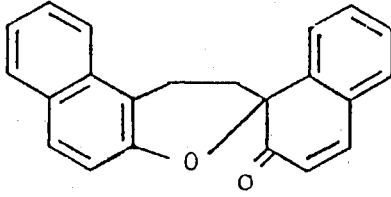
orto-Kinon-metidler (47), Diels-Alder reaksiyonu ile, dimerlerini (59) ve trimerlerini oluştururlar.



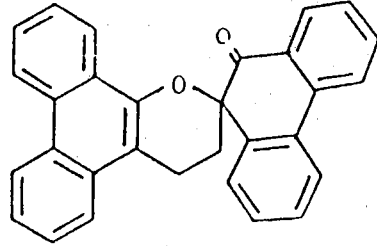
orto-Metoksifenolün (50) pirolizi ile oluşan ve -50° ye kadar kararlı olan orto-benzo-kinon-metidin (47), oda sıcaklığına kadar ısıtıldığında renksiz trimeri (60) oluşturduğu görülmüştür (Cavitt, et al . , 1962). Benzer trimerler halkada süstitüent bulunan orto-benzo-kinon-metiddenden elde edilmiştir (Merijan, et al . , 1963).



Naftalin ve fenantren kinon-metidleri, ((22) ve (62)) elde edilmek istenmiş, fakat dimerlerinin oluştuğu ((44) ve (61)) anlaşılmıştır (Gardner and Sarrafizadeh, 1960).

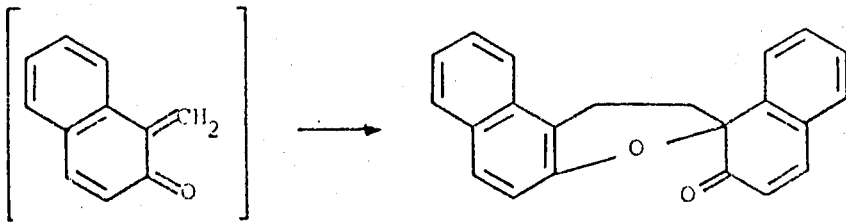


44



61

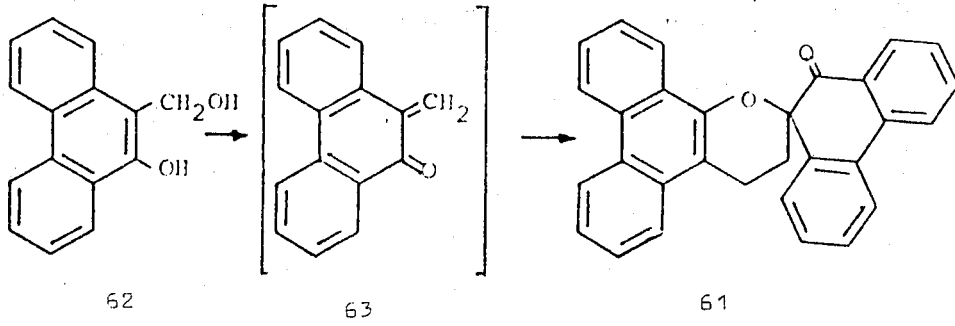
1-Metil-2-naftolün (55) dehidrojenasyonu sonunda oluşan dimerin (56), ksilen içinde ısıtıldığı zaman başlangıç maddesi (55) ile birlikte naftalen-kinon-metidi (22) verdiği 1,4-katılma reaksiyonlarında belirtilmişti (Bkz. sayfa 32). Oluşan naftalen-kinon-metidin (22) Diels-Alder reaksiyonu ile, naftalin-kinon-metid dimerini (44) verdiği açıklanmıştır (Pummerer and Cherbuliez, 1919).



22

44

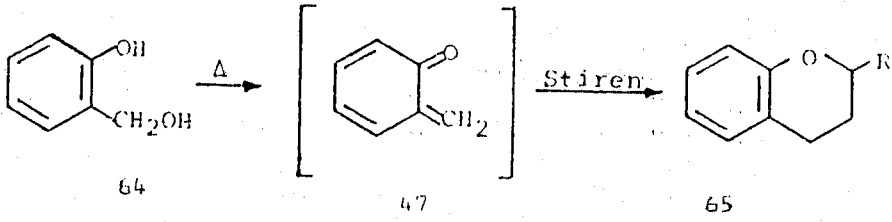
9-Fenantrolün, formaldehit ve dimetil aminle verdiği kararsız Mannich bazının (26) saflaştırılmak istenirken dimer (61) dönüştüğü anlaşılmıştır (Gardner and Sarrafizadeh, 1960). Aynı dimer (61) 9-fenantrolün, formaldehit ile olan reaksiyon ürününün (62), saflaştırılması sonunda da oluşmuştur (Gardner and Sarrafizadeh, 1960).



3.3 Kinon-Metidlere Olefinlerin Katılması :

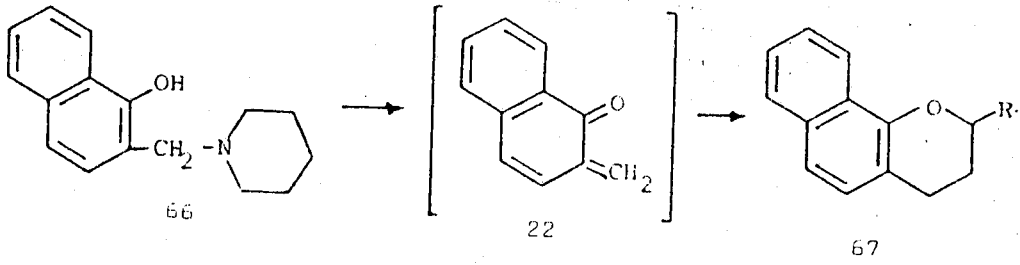
Bir molekül reaktif kinon-metid, diğer kinon-metidin çift bağı ile reaksiyona girdiği gibi, olefinlerle de birleşerek kroman türevini oluşturur. Kinon-metidlerin olefinlerle verdikleri reaksiyon tipik Diels-Alder reaksiyonudur.

Hultzch (1941 a, 1941 b), orto-hidroksimetil fenolün (64) yüksek sıcaklıkta, stiren ile 2-fenilkromanı (65, R=Ph) verdiğini göstermiştir.



Brugidou ve Christol (1963), orto-hidroksimetilfenol (64) ve fenol Mannich bazının (20), dien öncüsü olarak davrandıklarını, bütadien ile 2-vinil-kromanı (65, R=-CH=CH₂) verdiklerini açıklamışlardır. Fenol-Mannich bazının (20), izobütülen, stiren, 1,1-difeniletülen gibi elektronca zengin diyonefillerle, ters-elektron gereksinimli Diels-Alder ürünü olan 2-süstitüye kromanı oluşturdukları, n.m.r, u.v ve i.r spektroskopik verileri ile anlaşılmıştır (Brogidou and Christol, 1966).

Aynı şekilde 2-N-piperidinometil-1-naftolün (66) bütadien ve etilvinileter gibi elektronca zengin diyonefillerle Diels-Alder ürünü olan, 2-vinil-benzo-7,8-kromanı (67, R=-CH=CH₂) ve 2-etoksi benzo-7,8-kromanı (67, R=OC₂H₅) oluşturduğu spektroskopik verilerle kanıtlanmıştır (Brogidou and Christol, 1966).



2-Naftol Mannich bazının (24) ve 1-hidroksimetil-2-naftolün (68), naftalin-kinon-metid (22) ara-ürünü üzerinden ters elektron gereksinimli Diels-Alder ürünleri olan, 2-sübs-titüye benzo-5,6-kromanı (69) verdikleri spektroskopik veri-lerle anlaşılmıştır (Brogidou and Christol, 1963).

Wakselman ve Wilkas (1964) ise, bu reaksiyonlarda yüksek sıcaklığın sadece kinon-metid ürünlerinin oluşumu için gerekli olduğunu, Diels-Alder reaksiyonu için gerekli olmadığını savunmuşlardır.

4. DENEL BÖLÜM :

4.1 Kullanılan Çözücüler :

Metanol ve etanol, önce kalsiyum oksit, sonra mağnez-
yum ve iyot ile geri soğutucu altında reflux edilmiş, sonra
damıtılmıştır.

Kloroform önce su ile özütlenmiş, sonra susuz kalsi-
yum klorür'de bir gece bekletilip, damıtılmıştır.

Ayrıca eter, toluen ve difenileter çözücü olarak kul-
lanılmıştır.

4.2 Azot Sistemi :

Kullanılan azot, Habaş firmasından alınmıştır.

4.3 Maddelerin Fiziksel Verilerinin Saptanması :

U.V. Spektrumları : Perkin-Elmer 330 spektrofotometer
(Tübitak-Gebze) ve 150-20 Hitachi spektrofotometer (Anadolu
Üniversitesi) ile alınmıştır.

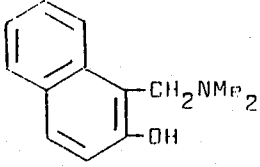
I.R. Spektrumları : Perkin-Elmer 983 spektrofotometer
(Tübitak-Gebze) ile alınmıştır.(3450 cm^{-1} , nem).

N.m.r. Spektrumları : Varian T.60 MHz'lik spektrofoto-
meter (Malatya-İnönü Üniversitesi), (Ankara Üniversitesi Fen-

Ede.Fak.), (O.D.T.Ü. Fen-Ede.Fak.) ile alınmıştır.

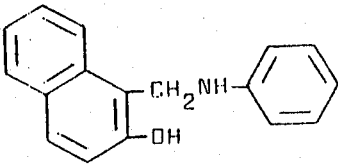
İnce tabaka kromatografisi için Merck Kieselgel (GF. 254.60) tipi kullanılmıştır. Analitik çalışmalar için, plaka kalınlığı 0,25 mm, preparatif çalışmalar için plaka kalınlığı 1 mm alınmıştır.

4.4 2-Naftol Serisinde İsimlendirme :



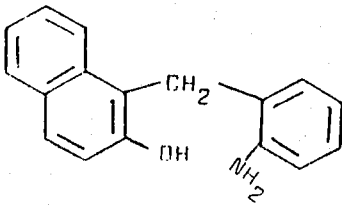
24

1-N,N-Dimetilaminometil
2-naftol



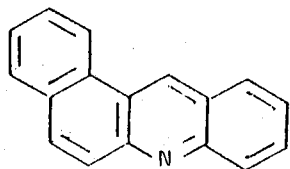
35

1-N-Fenilaminometil-2-
naftol



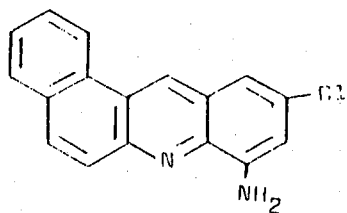
36

1-(orto-anilino-metil)-
2-naftol

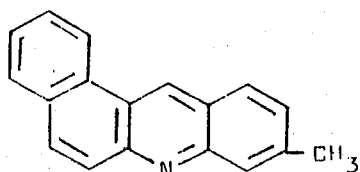


23

Benz[a]akridin

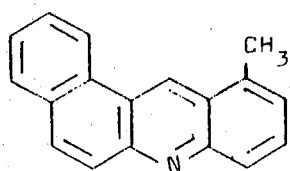


70

8-Amino-10-klorobenz[a]
akridin

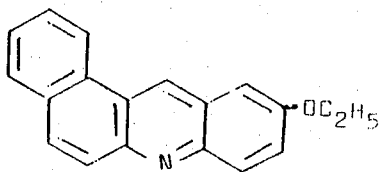
71a

9-Metil benz [a] akridin



71b

11-Metil benz [a] akridin



72

10-Etoksi benz[a] akri-
din

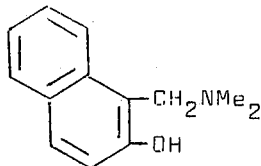
5. DENEYSEL ÇALIŞMA :

5.1 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol (24) Sentezi :

Mannich bazı (24) Synder ve Burke (1964,1948) yöntemine göre hazırlanmıştır.

β -Naftol (14,4 gr, 0,1 mol), 25 ml susuz etil alkol içerisinde çözülmüştür. Manyetik karıştırıcı ile yaklaşık bir saat soğutularak karıştırılmıştır. Dimetilamin (4,5 gr, 0,1 mol) ve formaldehit (3 gr, 0,1 mol) ayrı ayrı 5 ml susuz etil alkol'de çözülmüştür. Buz banyosunda formaldehit ve dimetilamin çözeltileri yavaş yavaş karıştırılmıştır. Bu karışım soğuk β -naftol çözeltisine damla damla karıştırılarak ilave edilmiştir. İlavenin sonunda kristaller oluştuğu görülmüştür. Oluşan kristaller süzülüp, ince tabaka kromatografisi (SiO_2 , CHCl_3) ile kontrol edildiğinde tek madde olduğu gözlenmiştir ($R_f=0,13$). Ürün alkolden kristallendirilmiştir. %83 verimle grimsi kristaller elde edilmiştir. Erime noktası : $74-75^\circ\text{C}$ (Kaynak: $76-76,5^\circ\text{C}$),(Synder, Brewster, 1948; Burke, et al. , 1964).

Spektroskopik verilerin, kaynak bulgularıyla uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır.



5.2 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) para-Kloro-orto-fenilendiamin (1,2-diamino-4-kloro benzen) ile Pirolizi :

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol (24) (201 mg, 1 mmol ve para-kloro-orto-fenilendiamin (142,5 mg, 1 mmol), difenil eter (3 ml) içerisinde, azot atmosferinde, 200°C'de, geri soğutucu altında sekiz saat ısıtılmıştır. Difenileterin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, ham ürün negatif ferrik klorür testi vermiştir. Ham ürünün ince tabaka kromatografisi (SiO₂,CHCl₃) altı madde (R_f=0,83, R_f=0,8, R_f=0,63, R_f=0,329, R_f=0,117, R_f=0,058) varlığını göstermiştir. Ham ürünün preparatif ince tabaka kromatografisi ile (SiO₂, CHCl₃) saflaştırılması, defalarca tekrarlandıktan sonra etanol'den sarı renkte kristaller elde edilmiştir (R_f= 0,63).

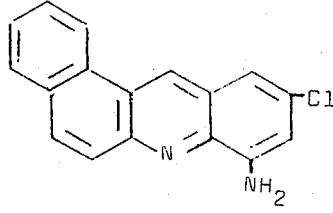
Verim : 10,30 mg (%3)

Erime noktası : 170-171°C

I.R.Spektrumu (KBr), ν_{\max} : 3380-3300 (-NH₂), 800 ve 700 cm⁻¹ (-orto-CL) (Şekil 5.1).

U.V.Spektrumu (CHCl₃), λ_{\max} : 271 (2,605), 292 (sh), 303 (0,788), 314 (0,848), 342 (0,503), 356 (0,505) nm (Şekil 5.2)

Maddenin çok az olması nedeniyle n.m.r. spektrumu alınamamıştır. Ancak u.v. ve i.r. spektrumlarından 8-amino-10-klorobenz[a]akridinin olduğu kanısına varılmıştır.



70

5.3 1-N,N-Dimetilaminometil -2-naftolün (24), meta-Toludin ile Pirolizi :

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol (24) (402 mg, 2 mmol) ve meta-toludin (190 mg, 2 mmol) difenileter (3 ml) içerisinde, azot atmosferinde, 200°C'de, geri soğutucu altında, altı saat ısıtılmıştır. Difenileterin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, ham ürünün negatif ferrik klorür testi verdiği gözlenmiştir. Ham ürünün ince tabaka kromatografisi (SiO₂, CHCl₃) iki madde varlığını göstermiştir. Ürün, kolon kromatografisi ile saflaştırılmaya çalışılmıştır. İnce tabaka kromatografisinde aynı gelen fraksiyonlar birleştirilmiştir. İki ürün elde edilmiştir (R_füst=0,62, R_falt=0,145). Üst tabaka alkolden sarı renkte iğne şeklinde kristaller vermiştir. Verim : 244,49 mg (%41,3)

Erime noktası : 144-145°C

I.R.Spektrumu (KBr), ν_{\max} : 1600, 1400, 824 ve 758 cm⁻¹ (aromatik halkaya ait pikler) (şekil 5.3)

U.V.Spektrumu (CHCl₃), λ_{\max} : 405,6 (-0,066), 384 (0,058), 378,4 (0,017), 364,4 (0,109), 359,2 (0,086), 347,2 (0,112),

297,2 (-0,194), 289,6 (0,456), 285,6 (0,389), 280,4 (0,542),
255,6 (0,097), 245,2 (0,188), 236 (0,150), 228 (0,176),
221,6 (0,160), 215,6 (0,171), 213,6 (0,153), 211,6 (0,174),
199,2 (0,147), 197,2 (0,161), 194,4 (0,140) nm.

H^+ , λ_{max} : 407,2 (0,297), 326 (-0,197), 296,8 (1,519), 270,4
(0,209), 263,6 (0,399), 246,8 (0,159), 240,4 (0,258), 235,2
(-0,028), 217,2 (0,092), 215,2 (0,076), 208 (0,105), 200
(0,071), 198 (0,056) nm.

OH^- , λ_{max} : 406 (-0,087), 384,4 (0,059), 378,4 (0,03), 364,4
(0,109), 359,2 (0,076), 347,6 (0,094), 297,6 (-0,302), 289,6
(0,495), 286 (0,410), 280,4 (0,592), 256 (0,072), 241,2
(0,234), 225,2 (0,105), 222,4 (0,119), 209,6 (0,099), 207,6
(0,114) nm (Şekil 5.4).

Bazik u.v. ile nötr u.v. spektrumunun aynı olmasına
karşı asidik u.v. spektrumunun farklı olduğu gözlenmiştir.

N.m.r Spektrumu, ($CDCl_3$), δ : 2,45 (3H,s,metil protonları),
9,06 (1H, s, H_{12} protonu), 8,47 (1H, d.d., $J=9Hz$, H_1 protonu
7,96-6,95 (m,aromatik protonlar) (şekil 5.5).

Elementel Analiz :

Teorik : %C 86,30;%N 5,59;%H 5,55

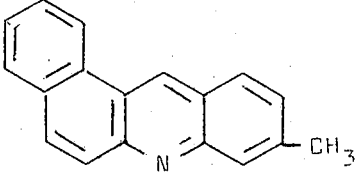
Hesaplanan : %C 88,25; %N 6,08; %H 5,66

Bu verilere uygun kapalı formül $C_{18}H_{13}N$ 'dir.

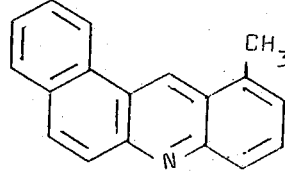
Spektroskopik verilerine kaynaklarda rastlanmayan
maddenin benz[a]akridin yapısında olduğu anlaşılmıştır.

Ancak n.m.r spektrumu 60 MHz'lik olduğundan yapının 9-metil

benz[a]akridin (71 a) veya 11-metilbenz[a]akridin (71 b) olduğu aydınlatılamamıştır.



71a



71b

Alt tabaka ($R_f = 0,145$) alkolden sarı renkte iğne şeklinde kristaller vermiştir.

Verim : 0,20 mg (% 0,0827)

Erime noktası : 220-222°C

Verim çok düşük olduğundan ve laboratuvar olanakları kısıtlı olduğundan yapı aydınlatılamamıştır.

5.4 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) para-Etoksi anilin ile Pirolyzi :

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol (24) (201 mg, 1 mmol) ve para-etoksianilin (137 mg, 1 mmol), difenileter (3 ml) içerisinde, azot atmosferinde, 200°C'de, geri soğutucu altında, altı saat ısıtılmıştır. Difenileterin vakum altında uzak-

laştırılmasından sonra ham ürün negatif ferrik klorür testi vermiştir. Ham ürünün ince tabaka kromatografisi (SiO_2 , CHCl_3) üç madde ($R_{f_{\text{üst}}}=0,60$, $R_{f_{\text{orta}}}=0,56$, $R_{f_{\text{alt}}}=0,50$) varlığını göstermiştir. Ham ürün preperatif ince tabaka kromatografisi ile (SiO_2 , CHCl_3) saflaştırılmıştır. Saflaştırma sonunda üç ürün elde edilmiştir ($R_{f_{\text{üst}}}=0,60$, $R_{f_{\text{orta}}}=0,56$, $R_{f_{\text{alt}}}=0,50$). Bu ürünlerden $R_{f_{\text{üst}}}=0,60$ ve $R_{f_{\text{orta}}}=0,56$ çok az olduğu için verim hesaplanamamıştır. $R_{f_{\text{alt}}}=0,50$ olan ürün etil alkol-kloroform (2:1) karışımından sarı renkte iğne şeklinde kristaller vermiştir.

Verim : 50,7 mg (% 15)

Erime noktası : 102-103°C

I.R.Spektrumu (KBr), ν_{max} : 1610, 1500, 820, 752 cm^{-1} (aromatik halkaya ait pikler) (şekil 5.6).

U.V.Spektrumu (CHCl_3), λ_{max} : 409,6 (0,141), 368 (0,211), 352 (0,199), 324,8 (0,256), 296,4 (-0,208), 268,8 (0,319), 264 (0,298), 240,4 (0,655), 220,4 (0,256), 216,4 (0,274), 210 (0,249), 208 (0,266), 195,2 (0,226) nm.

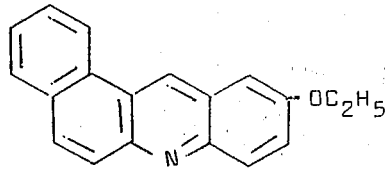
H^+ , λ_{max} : 396,4 (0,040), 354 (0,125), 296,4 (-0,327), 268 (0,136), 264,8 (0,124), 240 (0,290), 234 (0,062), 227,6 (0,109), 218,4 (0,99), 206 (0,113), 299,2 (0,091), 192,8 (0,106) nm.

OH^- , λ_{max} : 409,2 (0,072), 369,6 (0,136), 348 (0,112), 341,2 (0,124), 296,4 (-0,435), 268 (0,142), 264,4 (0,130), 241,2 (0,446), 218 (0,067), 213,6 (0,051), 212 (0,067), 210 (0,046), 204,8 (0,067), 202,4 (0,053), 197,6 (0,054), nm (şekil 5.7).

Baz ilavesi ile nötr u.v. spektrumunda absorpsiyon maksimumunda değişiklik olmadığı anlaşılmıştır.

N.m.r.Spektrumu (CDCl_3), δ : 1,46 (3H,t,- CH_3 -protonları), 4,10 (2H,q,- CH_2 -protonları), 9,28 (1H,s, H_{12} protonu) 8,19 (1H,d,J=9Hz, H_1 protonu), 7,93-6,19 (m, aromatik protonlar) (şekil 5.8).

Elementel analiz sonucu alınmayan ancak yukarıdaki spektroskopik verilerden, izole edilen maddenin 10-etoksi-benz[*a*]akridin (72) olduğu anlaşılmıştır.



72

5.5 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) Dimerleşme

Reaksiyonu :

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol (24) (402 mg, 2mmol) toluen (15 ml) içerisinde hidrokinon ile (20 mg), azot atmosferinde 170°C 'de , geri soğutucu altında yedi saat ısıtılmıştır. Toluene'in vakum altında uzaklaştırılmasından sonra

ham ürün negatif ferrik klorür testi vermiştir. Ham ürünün ince tabaka kromatografisinde (SiO_2 , CHCl_3) yürümeyen kısımla birlikte tek madde ($R_f=0,58$) olduğu gözlenmiştir. Ürün eterden sarı renkte kristaller vermiştir.

Verim : 60 mg (% 14,21)

Erime noktası : 139°C (kaynak: 143, $141-139^\circ\text{C}$) (Pummerer, Cherbuliez, 1919 ; Smith, Horner, 1938 ; Bilgiç 1983).

I.R.Spektrumu (KBr), ν_{max} : 1670 cm^{-1} (Karbonil grubu) (Şekil 5.9).

U.V.Spektrumu (CHCl_3), λ_{max} : 254 (sh), 295 (0,409), 302 (0,460), 325 (0,477) nm (Şekil 5.10).

N.m.r.Spektrumu (DMSO-d_6), δ : 6,41 (1H,d,J=9Hz) (Karbonil grubuna komşu aromatik proton), 8,27-7,22 (11H,aromatik protonlar), 3,4 (2H,m,- CH_2 -metilen protonları), 2,48 (2H,m- CH_2 -metilen protonları) (Şekil 5.11).

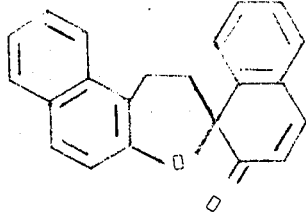
Elementel Analiz :

Teorik : %C 84,59, %H 5,16

Hesaplanan : %C 84,04, %H 5,63

Bu verilere uygun kapalı formül $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$

Yukarıdaki spektroskopik verilerden maddenin 2-naftol kinon-metid dimeri (44) olduğu anlaşılmıştır.



44.

5.6 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) Maleikanhidrit ile Alder-Kuralına Göre Diels-Alder Reaksiyonu :

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol (24) (402 mg, 2 mmol) maleikanhidrit (392 mg, 4 mmol) ve hidrokinon (20 mg) ile toluen içerisinde (15 ml), azot atmosferinde, 160-170°C'de, geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Toluenin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, ham ürün negatif ferrik klorür testi vermiştir. Ham ürünün ince tabaka kromatografisinde (SiO₂, CHCl₃) yürümeyen kısım ile birlikte, tek madde (R_F=0,58) olduğu gözlenmiştir. Preperatif ince tabaka kromatografisi (SiO₂, CHCl₃) ile saflaştırılan madde, eterden sarı renkte kristaller vermiştir.

Spektroskopik verilerin (i.r., u.v., n.m.r) bir önceki deneyde elde edilen sonuçlar ile aynı olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlardan maddenin dimër (44) yapısında olduğu anlaşılmıştır.

Böylece bu çalışma ile 2-naftol Mannich bazının (24), maleikanhidrit'e karşı duyarsız olduğu saptanmıştır.

5.7 Stiren'in Sentezi :

2-Fenil etanol (12,3 gr, 0,1 mol), tiyonil klorür (39 ml, 0,5 mol) içerisinde geri soğutucu altında kükürt dioksit gazı çıkışı bitinceye kadar reflux edilmiştir. Daha sonra reaksiyona girmeyen tiyonil klorür damıtılmıştır (75°C) Tiyonil klorür'ün ortamdan uzaklaştırılmasından sonra oluşan stiren vakum destilasyonu ile damıtılmıştır (146°C, 1 atm.)

Verim : 9,84 gr (% 80).

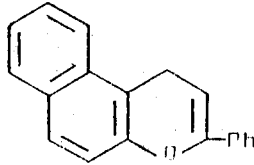
Damıtılan maddenin ince tabaka kromatografisi (SiO₂, CHCl₃) daha sonra O.D.T.Ü.'den alınan stiren örneği ile karşılaştırılmış ve sentezlenen maddenin stiren olduğu anlaşılmıştır. Kimya Mühendisliğindeki i.r. Spektrofotometresi ile maddenin stiren olduğunu kanıtlanmıştır.

5.8 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) Stiren ile Ters-Elektron-Gereksinimli Diels-Alder Reaksiyonu :

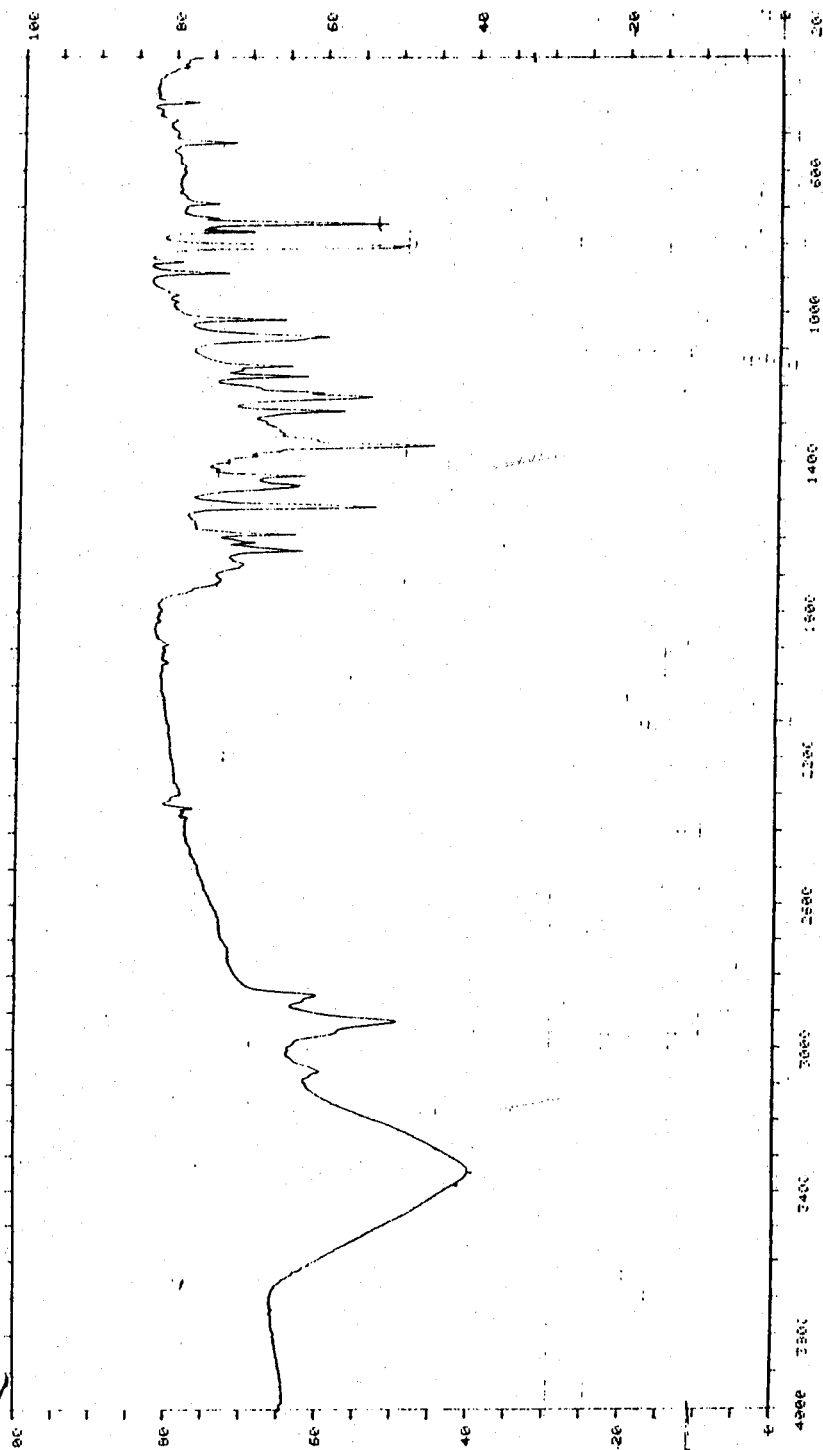
1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol (24), (402 mg, 2 mmol) ve stiren (416 mg, 4 mmol), susuz toluen içerisinde (5 ml),

hidrokinon (20 mg) ile, azot atmosferinde, geri soğutucu altında 160-170°C'de, iki saat ısıtılmıştır. Toluenin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra ham ürün negatif ferrik klorür testi vermiştir. Ham ürünün ince tabaka kromatografisinde (SiO₂, CHCl₃) çok fazla ürün olması nedeniyle saflaştırılma işleminden vazgeçilmiştir.

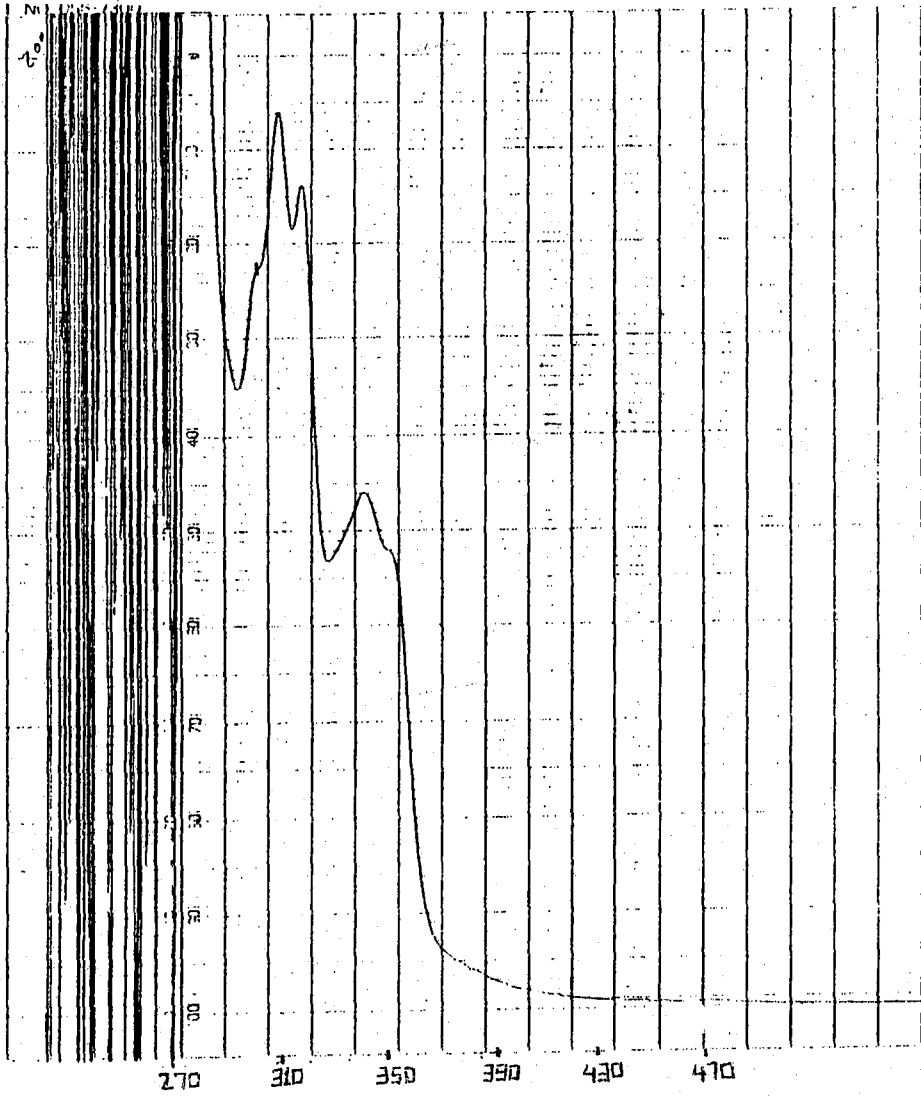
Aynı deneyin kaynaklarda (Brogidou and Christol, 1963, 1966) ampul içerisinde yapıldığı rapor edilmiştir. Laboratuvar şartlarında ampulü yapma olasılığımız olmadığından 2-fenil-5,6-benzo kroman (73) sentezlenememiştir.



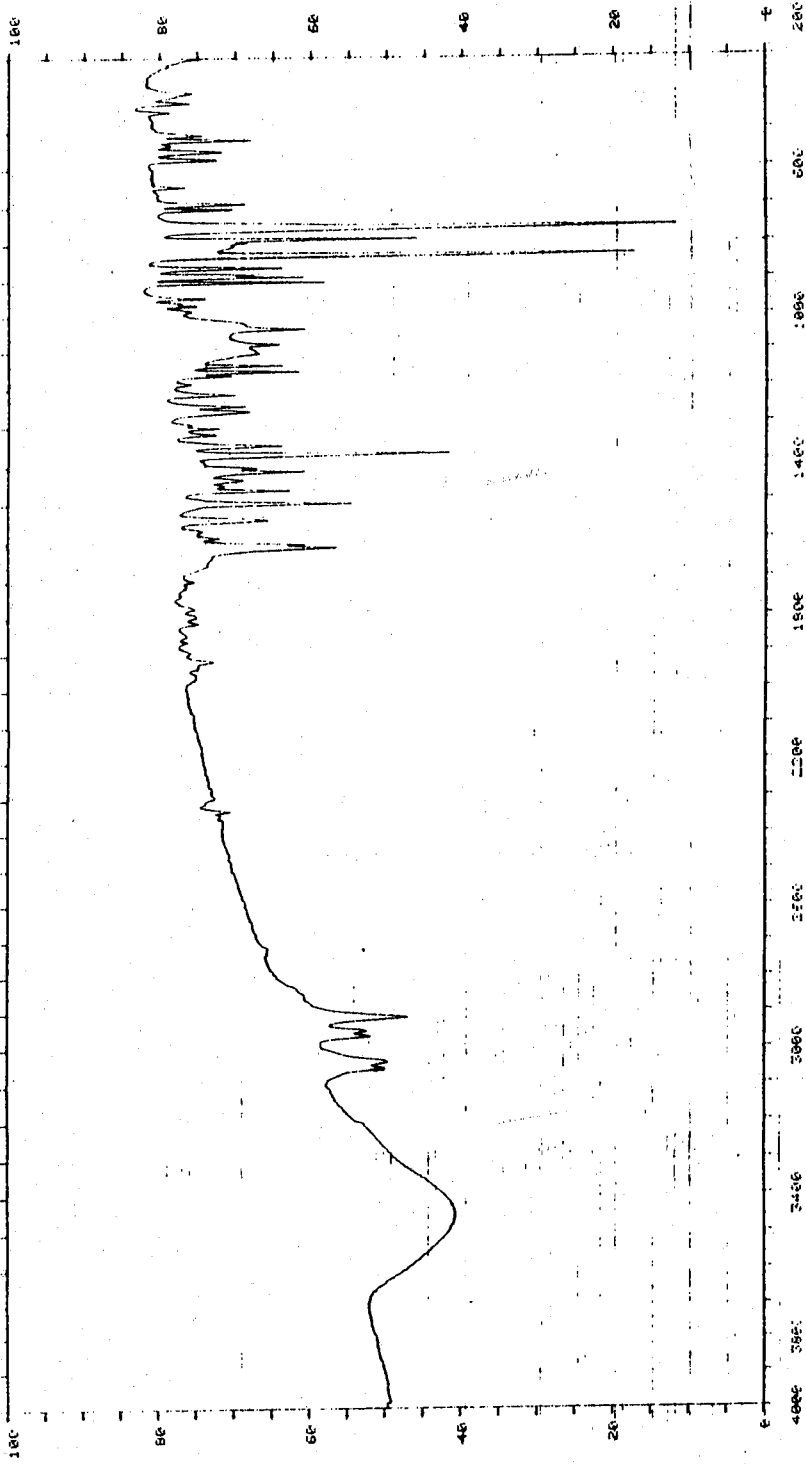
73



Şekil 5.1 8-Amino-10-kloro-benz[a]kridinin (70) i.r. spektrumu



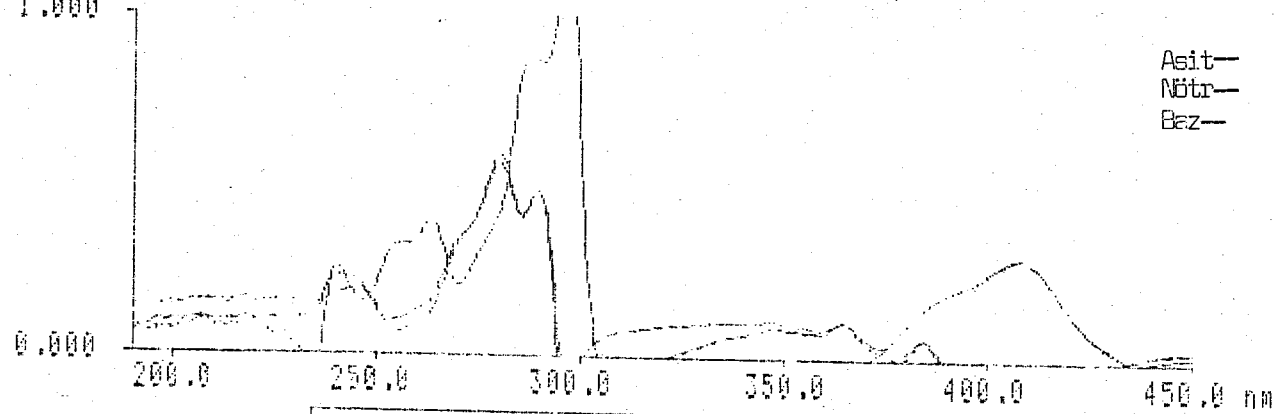
Şekil 5.2 8-Amino-10-kloro-benz[a]akridinin (70)
u.v. spektrumu



Şekil 5.3 9 veya 11-Metil-benz[a]akridinin (71a) veya (71b) i.r. spektrumu

REM:
Abs
1.000

02/19/87 PM 04:07

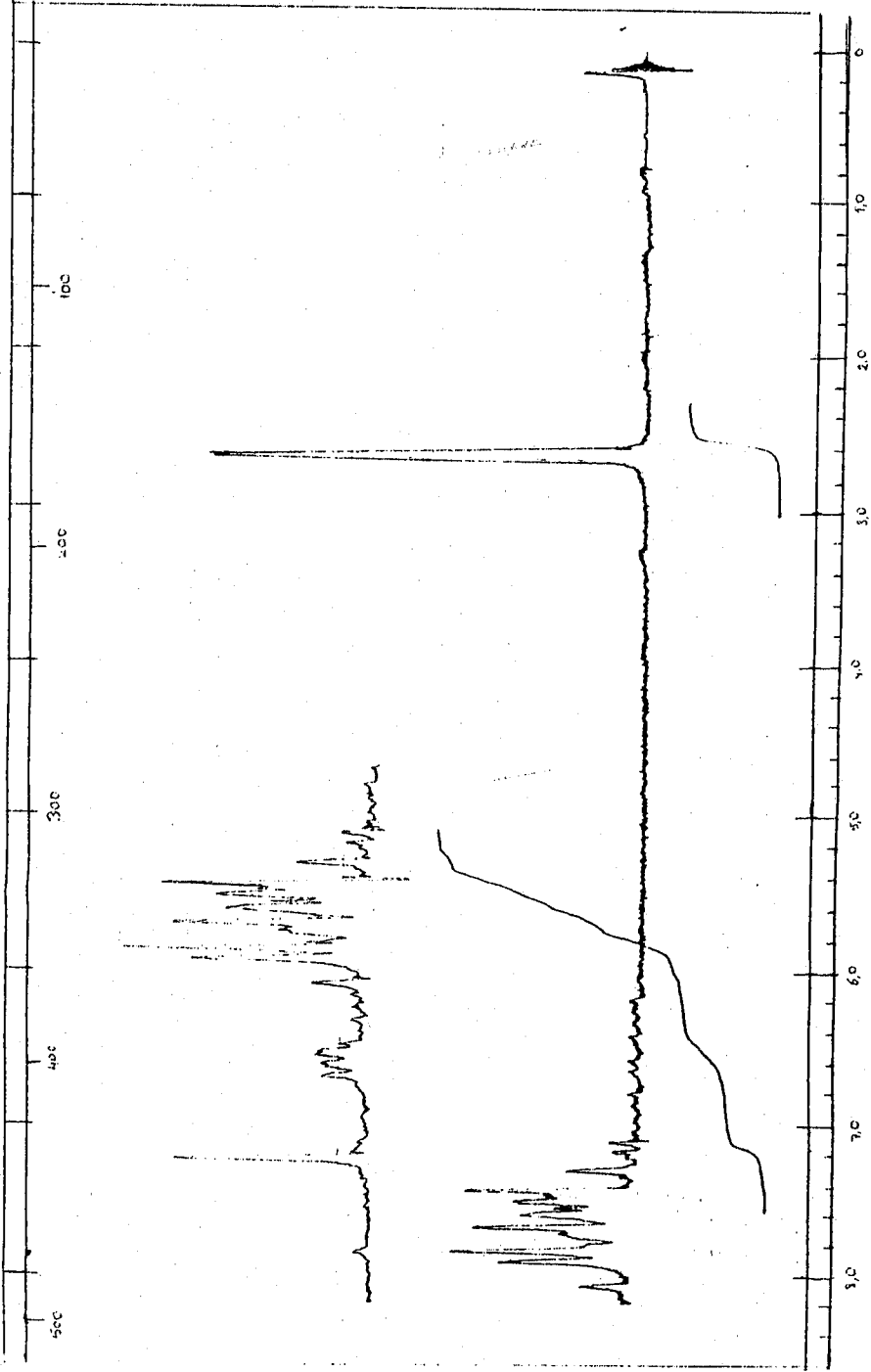


CURSOR:

[Empty cursor box]

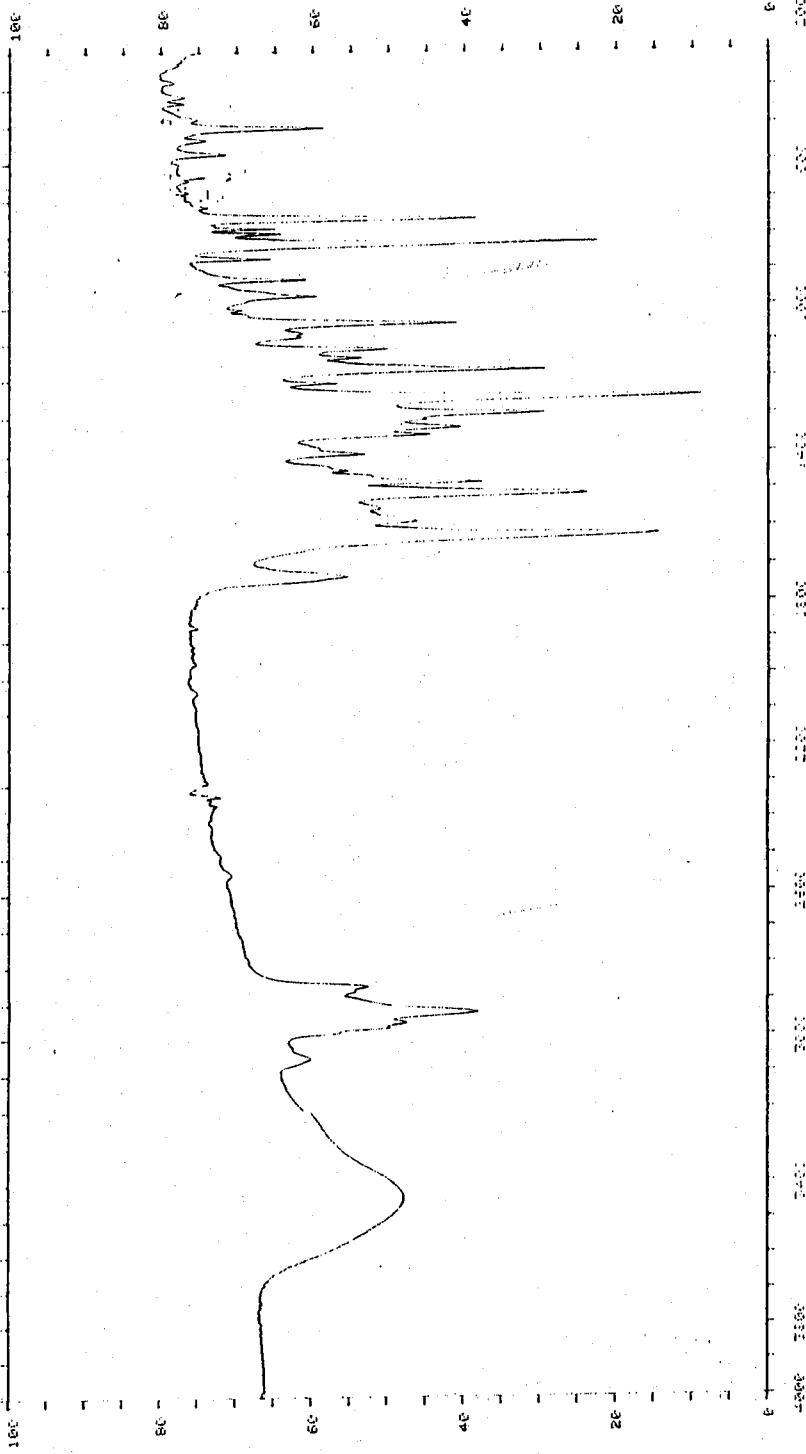
=====
190.0 nm
-0.100 Abs
=====

Şekil 5.4 9 veya 11-metil-benz[a]akridinin (71a) veya (71b) u.v. spektrumu



Şekil 5.5 9 veya 11-metil-benz[a]akridinin (71a) veya (71b)

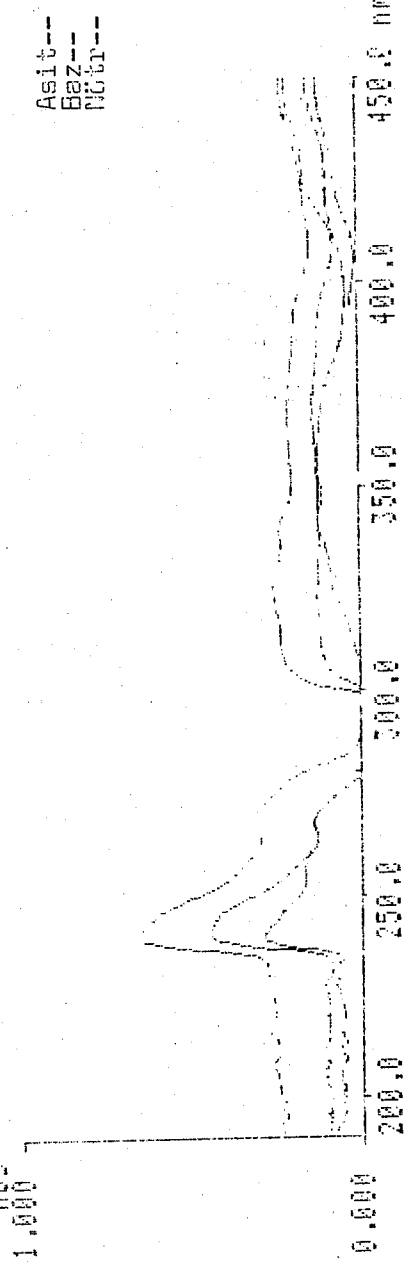
n.m.r. spektrumu



Şekil 5.6 10-Etoksi-benz[a]akridinin (72) i.r. spektrumu

02/19/87 PM 03:20

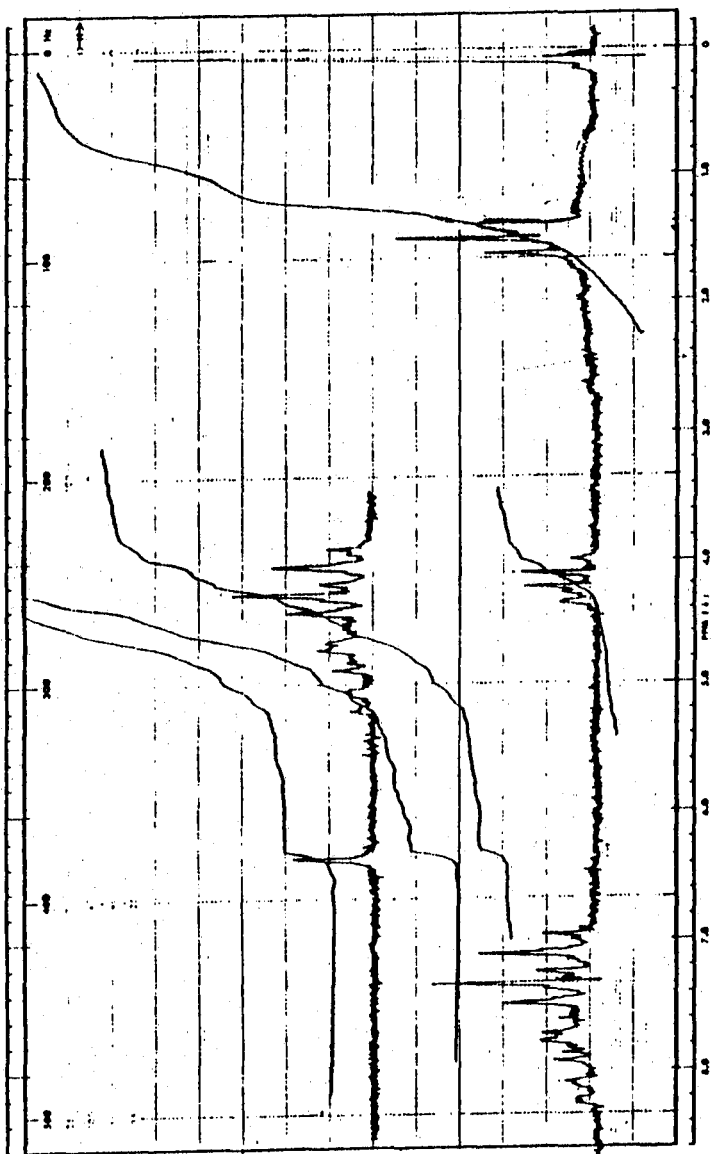
REM:
Abs



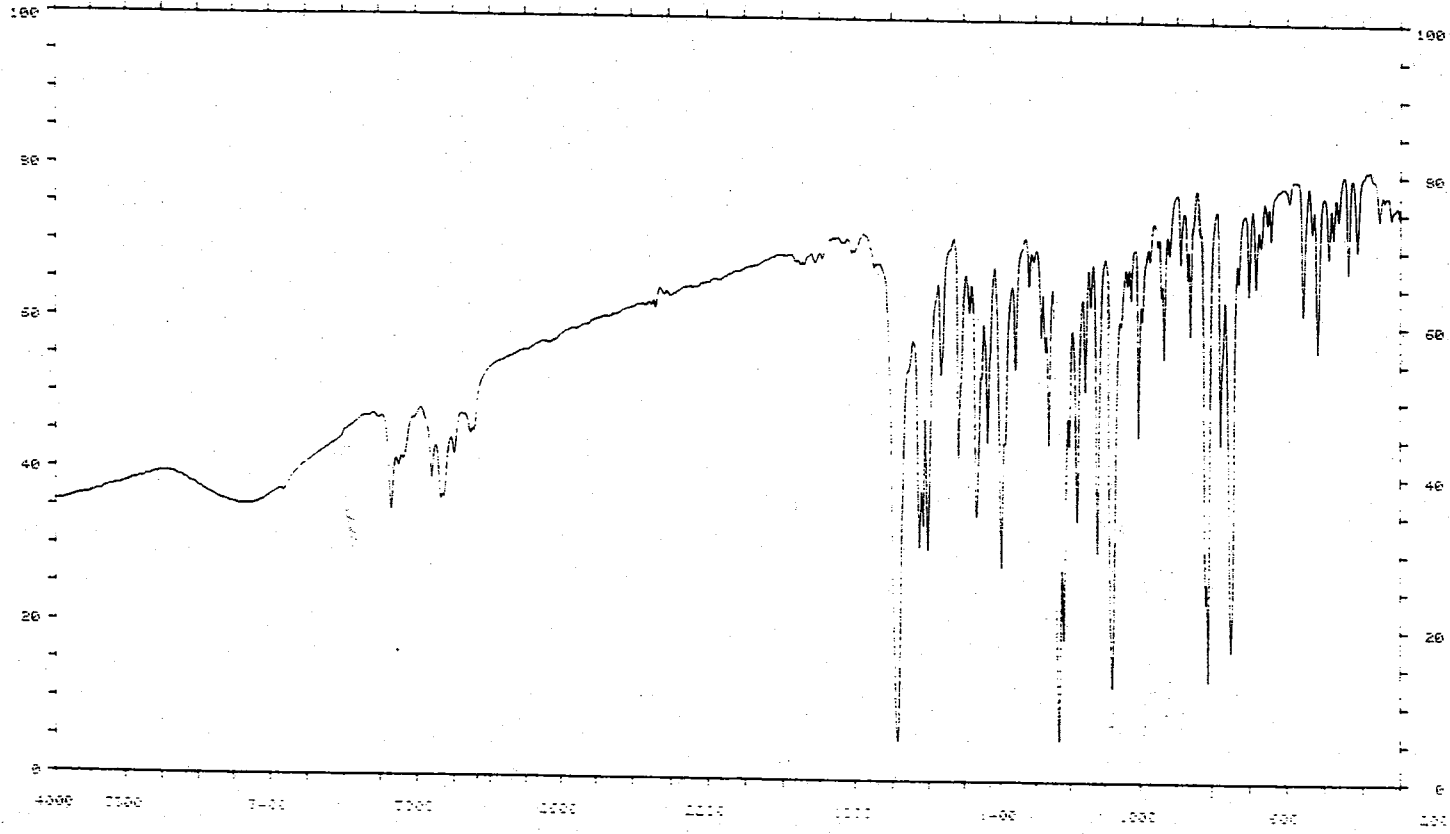
CURSOR:

250.12 nm
0.112 Abs

Şekil 5.7 10-Etoksi-benz[a]akridinin (72) u.v. spektrumu

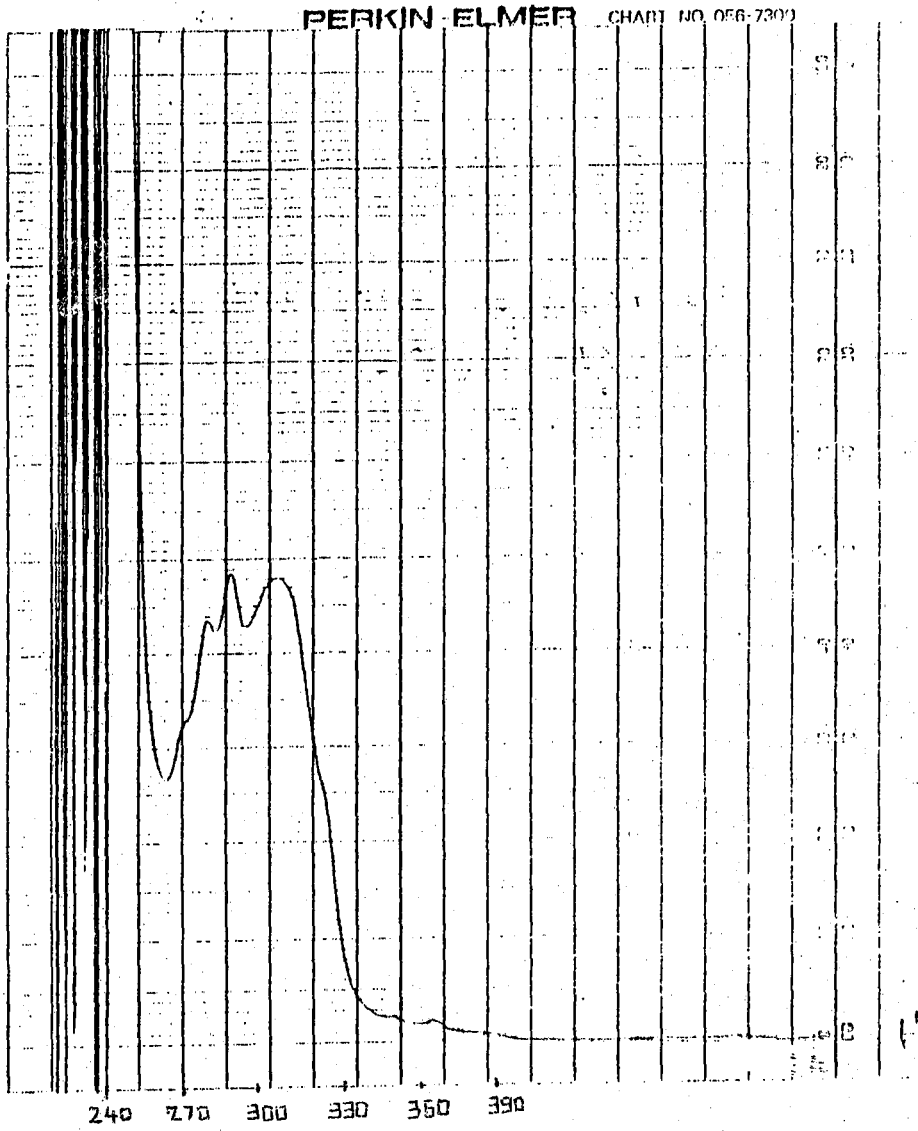


Şekil 5.8 10-Etoksi-benz[a]kridinin (72) n.m.r. spektrumu

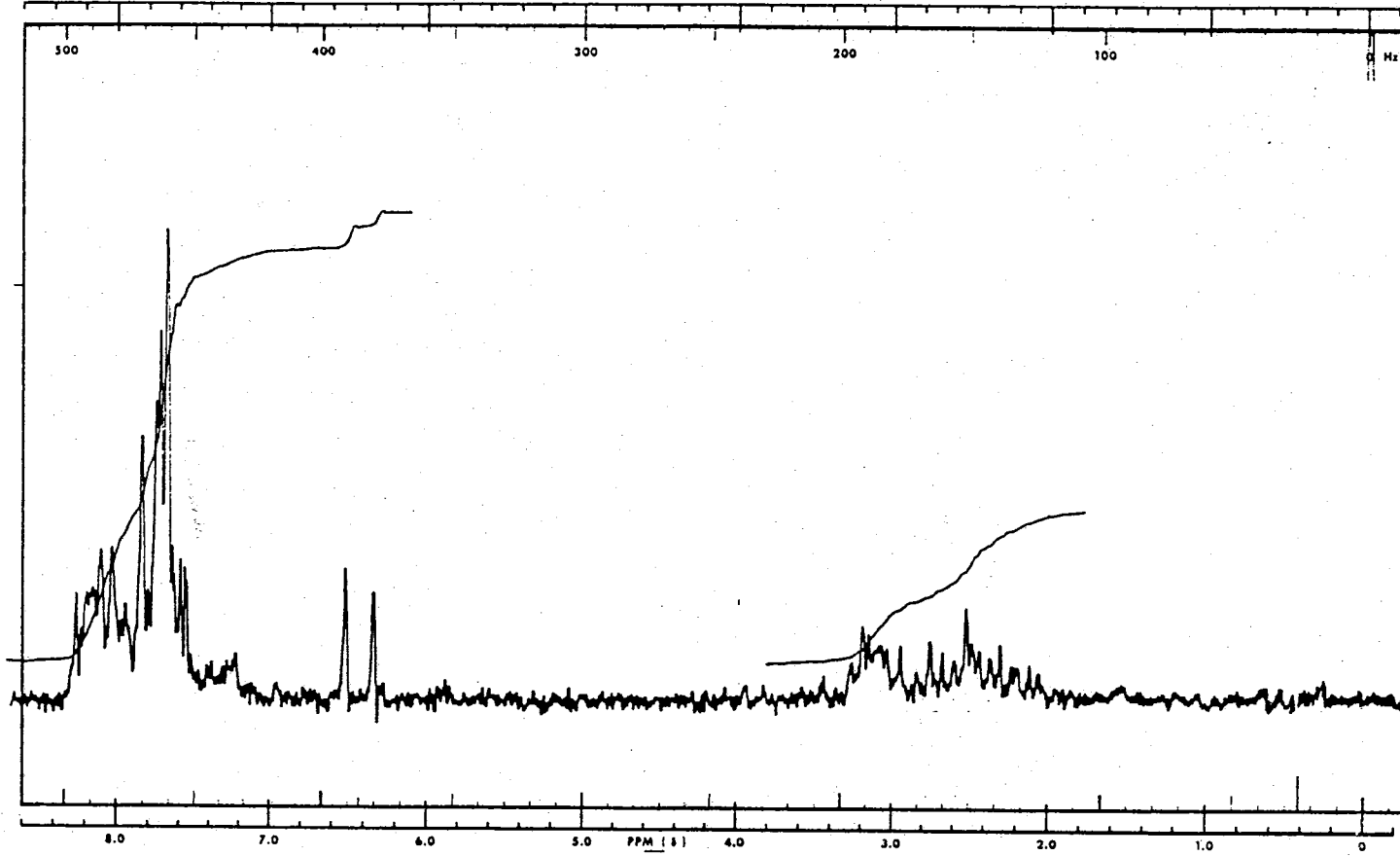


Şekil 5.9 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24), dimerinin

(44) i.r. spektrumu



Şekil 5.10 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24),
dimerinin (44) u.v. spektrumu



Şekil 5.11 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24), dimerinin
(44) n.m.r. spektrumu

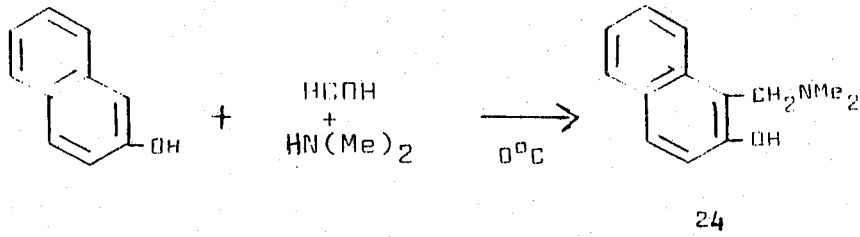
6. TARTIŞMA:

6.1 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) Sübstitüye Anilinlerle Pirolizi :

Çalışmanın amacında belirtildiği gibi, önce 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftolün (24) daha önce pirolizi denemeyen anilinlerle pirolizi denemek istenmiştir.

Bu nedenle başlangıç maddesi olan 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftol (24), Synder ve Burke (1948,1964) yöntemine göre sentezlenmiştir.

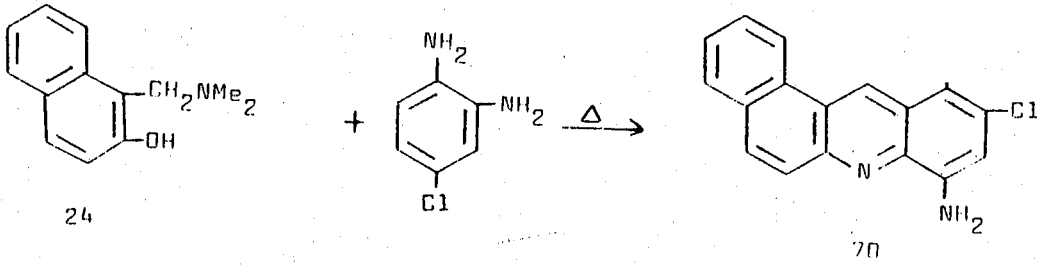
Susuz alkolde çözünmüş dimetilamin ve formaldehit buz banyosunda karıştırılmıştır. Bu karışım soğuk olarak, buz banyosunda bir saat karıştırılan β -naftolün susuz alkoldeki çözeltisine damla damla ilave edilmiştir. İlavenin sonunda kristallerin oluştuğu gözlenmiştir. Oluşan kristaller süzülüp, ince tabaka kromatografisi ile ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$) kontrol edildiğinde tek madde ($R_f=0,13$) olduğu anlaşılmıştır. Etanolden kristallenen ürün, %83 verimle grimsi kristaller vermiştir. Maddenin erime noktasının ($74-75^\circ\text{C}$) kaynaktaki erime noktası ile ($76-76,5^\circ\text{C}$) uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır (Synder, Burke, 1948, 1964).



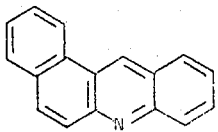
Daha sonra, 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftol (24), elektronca fakir para-kloro-orto-fenilendiamin ile, difenil-eterle ortamda, azot atmosferinde, 200°C'de, geri soğutucu altında, yedi saat ısıtılmıştır. Difenileterin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, ham ürün negatif ferrik klorür testi vermiştir. Ham ürünün ince tabaka kromatografisi (SiO₂, CHCl₃) üç madde varlığını göstermiştir. Bu maddelerin arasında u.v. lambasında mavi renkli görülen alttan ikinci madde preperatif ince tabaka kromatografisi (SiO₂, CHCl₃) ile saflaştırılmış (R_F=0,63) ve etanolden sarı renkte, iğne şeklinde (e.n.: 98-100°C) kristaller elde edilmiştir. Ancak verimin çok düşük olması ve elimizde deneyi tekrarlayacak para-kloro-orto-fenilendiamin bulunmaması nedeniyle sadece i.r. ve u.v. spektrumu alınabilmiştir. I.R. spektrumunda (KBr), 1500, 800 ve 750 cm⁻¹'de aromatik halkaya ait pikler ve 740 cm⁻¹'de klora ait pik gözlenmiştir (Bkz.şekil 5.1).

Oluşması beklenen 8-amino-11-kloro benz[a]akridinin (70) kloroformda alınan u.v. spektrumunda 303, 314, 342 nm'de absorpsiyon maksimumları, 356 nm'de ise omuz şeklinde pik gözlenmiştir (Bkz. şekil 5.2). Daha önce sentezlenen benz[a]akri-

dinlerin u.v. spektrumları (Bkz. çizelge 6.1) ile sentezlemeye çalıştığımız maddenin u.v. spektrumları karşılaştırıldığında bir paralellik olduğu gözlenmiş, n.m.r. spektrumu alınamamasına karşın sentezlenen maddenin yapısının 8-amino-11-kloro benz[a]akridin (70) olabileceği düşünülmüştür.



Çizelge 6.1 Sübstitüye benzakridinlerin u.v. spektrumları

 23		
Maddesi	$\lambda_{\max}^{\text{MeOH}} / \lambda_{\max}^{\text{OHMeOH}} (\text{nm})$	$\lambda_{\max}^{\text{H}^+\text{MeOH}} (\text{nm})$
8-amino-(23)	216, 231, 277, 5 (sh), 200, 303 (sh)	226, 232, 5, 277, 285, 5, 297 (sh), 332, 369, 367, 408
8-metoksi-(23)	230, 244 (sh), 285, 348 (sh), 366, 384	230, 235, 5, 247, 294, 308, 384, 401
8, 10-dimetoksi-(23)	225, 245, 273 (sh), 287, 295 (sh), 330, 344, 352, 382, 402	231, 265, 301, 384, 400
10-metil-(23)	225, 238, 253, 278, 287, 349, 367, 387	277, 5, 231 (sh), 254, 262, 286, 3, 294, 5, 387 (sh), 401

Aynı şekilde 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftol (24), 2-amino pridin ve para-bromo-anilin ile difenileterli ortamda, azot atmosferinde, 200°C'de, geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Ham ürünlerin ince tabaka kromatografisi sekiz-on madde göstermiş ve oluşan ürünler izole edilememiştir. Elimizde bu maddelerin az olması nedeniyle Mannich bazının (24) bu anilinler ile pirolizinden vazgeçilmiştir. Bu nedenle de denel bölüme deneyler yazılmamıştır.

Çalışmaya 1-N,N-dimetil aminometil-2-naftolün (24), elektronca zengin meta-toludin ile, difenileterli ortamda, azot atmosferinde, 200°C'de, geri soğutucu altında, altı saat ısıtılmasıyla devam edilmiştir. Difenil eterin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, ham ürün negatif ferrik klorür testi vermiştir. Ham ürünün ince tabaka kromatografisi ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$) tek madde ($R_f=0,62$) varlığını göstermiştir. Etanolden %41,30 verimle, sarı renkte, iğne şeklinde (e.n.: 144-145°C) kristaller elde edilmiştir. Kimyasal analiz sonunda %86,30 C, %5,55 H, %5,59 N bulunmuştur. Teorik değerler ise; %88,25 C, %5,66 H ve %6,08 N olup karbon, hidrojen ve azot için aradaki farklar, sırasıyla 1,95, 0,10 ve 0,43'tür. Bu analize uyan yapı $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}$ formülü ile gösterilebilir.

I.R. spektrumunda ise 1600, 1400, 824, 758 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait pikler gözlenmiştir (Bkz. şekil 5.3).

Maddenin u.v. spektrumunda ise (CHCl_3) 405,6, 384, 378,4, 364,4, 359,2, 347,2, 297,2, 289,6, 285,6, 280,4, 255,6, 245,2

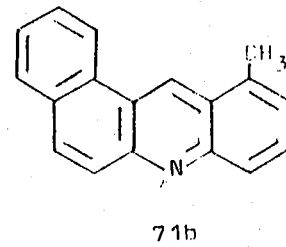
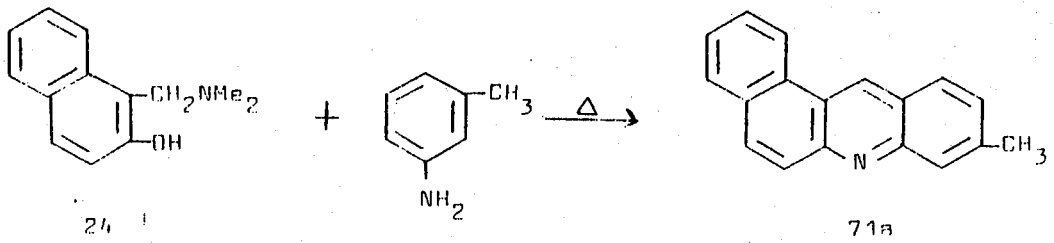
236, 228, 221,6, 215,6, 213,6, 211,6, 199,2, 197,2, 194,4 nm de absorpsiyon maksimumları gözlenmiş, baz ilavesi ile (NaOH) u.v. spektrumunda değişikliğin olmadığı, asit ilavesi ile, (H_2SO_4) ise absorpsiyon maksimumlarında kaymaların olduğu gözlenmiştir (Bkz. şekil 5.4) (Bkz. çizelge 5.3).

Alınan n.m.r. spektrum ($CDCl_3$) verileri, benz[a]akridinin yapısını doğrulamıştır. Ancak, metil grubunun 9-konumunda mı 11-konumunda mı olduğu aydınlatılamamıştır. (71a) veya (71b). Bu değerlendirme yapılırken β -naftol Mannich bazının (24) anilinle pirolizinden oluşan benz[a]akridinin (23) n.m.r. spektrum verisinden faydalanılmıştır (Çizelge 5.3).

Maddenin n.m.r. spektrumunda ($CDCl_3$) üç protonluk, 2,45 δ değerindeki singletin metil protonlarına ait olduğu anlaşılmıştır. Bir protonluk 9,06 δ değerindeki singletin H_{12} protonuna ait olduğu düşünülmüştür. Bir protonluk 8,47 δ değerindeki doubletin ($J=9$ Hz) H_1 -protonuna ait olduğu çizelge 5.2'deki süstitüye benz akridinlerin n.m.r. verileri ile karşılaştırılarak işaretlenmiştir. 6,95-7,96 δ Değerindeki multipletin, diğer aromatik protonlara ait olduğu anlaşılmıştır (Bkz. şekil 5.5).

Çizelge 6.2 Süstitüye benzakridinlerin n.m.r. spektrum verileri (δ).

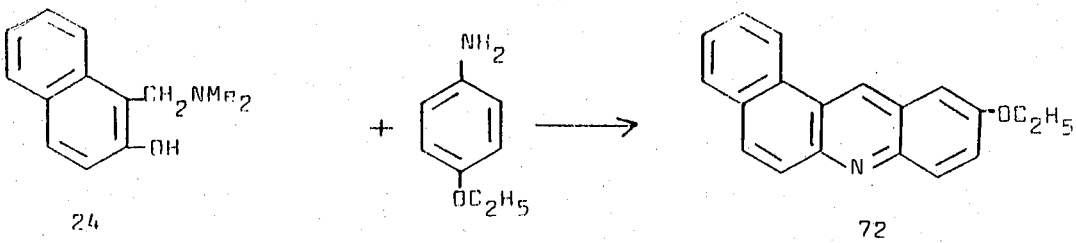
Benz[a]akridin	H ₁	H ₁₂	Aromatik Protonlar	Diğerleri
(23)	9,82(d)	9,58(s)	8,33-7,54(m)	-
8-Amino-(23)	8,67(d)	9,26(s)	7,92-6,88(m)	5,1(-NH ₂)
8-metoksi-(23)	8,69(d)	9,34(s)	6,22-7,01(m)	4,12(-OMe)
8,10-dimetoksi(23)	8,65(d)	9,15(s)	6,15-6,7(m)	4,06-3,92(-OMe)
10-metil-(23)	8,62(d)	9,18(s)	8,17-7,53(m)	2,54(-Me)



Mannich bazının (24), para-toludin ile pirolizinde dihidro maddesine (75) rastlanmasına rağmen (Bilgiç, 1978), meta-toludinle yaptığımız pirolizde dihidro maddesinin oluşmadığı gözlenmiştir.

Daha sonra, 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftol (24), para-etoksi-anilin ile, difenileterli ortamda, azot atmosferinde, 200°C'de, geri soğutucu altında, yedi saat ısıtılmıştır. Difenileterin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, ham ürün negatif ferrik klorür testi vermiştir. Ham ürünü, ince tabaka kromografisi ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$) üç madde varlığını göstermiştir ($R_{f_{\text{üst}}} = 0,60$, $R_{f_{\text{orta}}} = 0,56$, $R_{f_{\text{alt}}} = 0,50$). Ham ürünün preperatif ince tabaka kromotografisi ile ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$) saflaştırılmasından sonra, üç ayrı ürün izole edilmiştir. Alt tabakadaki madde ($R_{f_{\text{alt}}} = 0,50$) etanol-kloroform (2:1) karışımından sarı renkte, iğne şeklinde (e.n.: 102-103°C) kristaller elde edilmiştir. Diğer iki ürün çok az olduğu için verim hesabı yapılamamış ve spektrum alınamamıştır. Esas ürünün i.r. spektrumunda 1610, 1500, 820, 750 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait pikler gözlenmiştir (Bkz. şekil 5.6). Maddenin u.v. spektrumunda ise (CHCl_3); 409,6, 368,4, 352, 324,8, 296,4, 268,8, 264, 240,4, 220,4, 216,4, 210, 208, 195,2 nm'de maksimumlar gözlenmiş, baz (NaOH) ilavesi ile u.v. spektrumunda değişiklik olmadığı, asit (H_2SO_4) ilavesinde ise absorpsiyon maksimumlarında kaymaların olduğu gözlenmiştir (Bkz.şekil 5.7). Alınan n.m.r. spektrumu yapının 9-etoksi-benz[a]akridin (72) olduğunu desteklemiştir.

Bu değerlendirme yapılırken β -naftol Mannich bazının (24) anilinle pirolizinden oluşan benz[a]akridinlerin n.m.r. spektrum verilerinden faydalanılmıştır (Bkz. çizelge 6.2). Maddenin n.m.r. spektrumunda (CDCl_3) üç protonluk $1,46\delta$ değerindeki tripletin- CH_3 protonlarına ait olduğu anlaşılmıştır. İki protonluk $4,10\delta$ değerindeki quartetin metile komşu metilen- CH_2 -protonlarına ait olduğu düşünülmüştür. 1 protonluk $9,28\delta$ değerindeki singletin H_{12} -protonuna ait olduğu düşünülmüştür. Bir protonluk $8,18\delta$ değerindeki doubletin H_1 -protonuna ait olduğu çizelge 6.2'deki verilerle karşılaştırılarak işaretlenmiştir. $6,9-8,18\delta$ değerindeki multipletin diğer aromatik protonlara ait olduğu sonucuna varılmıştır (Bkz. şekil 5.8).



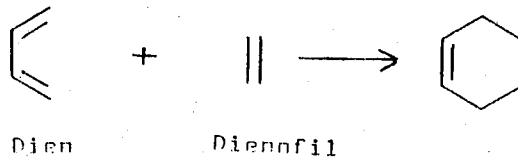
6.2 Piroliz Sırasında Reaksiyon Ortamında Oluştığı Varsayılan Naftalin-kinon-metidin (22) Varlığının Araştırılması:

Giriş kısmında'da belirtildiği gibi (Bkz. sayfa 16)

Mannich bazının (24) anilinle pirolizinin naftalin-kinon-metid ara-ürünü (22) üzerinden benz akridini (23) oluşturduğu belirtilmişti (Bilgiç, 1983) (Şekil 1.6).

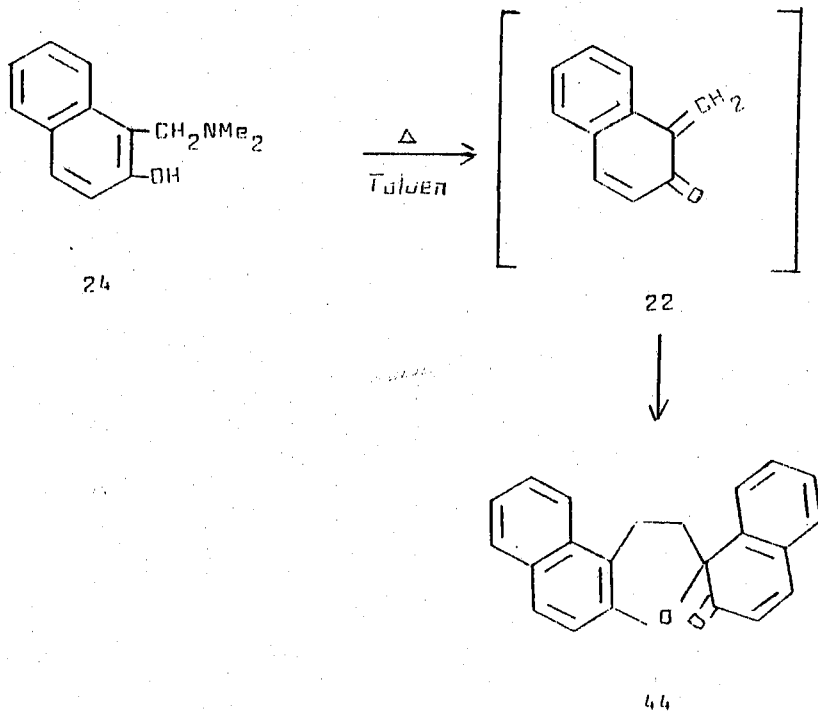
Kinon-metid (22) oldukça kararsız olduğundan izole edilmesi mümkün değildir. Ancak kinon-metidin (22) varlığının bazı reaksiyonlarla saptanması mümkündür. Bu reaksiyonlar daha önce açıklandığı gibi (Bkz. Bölüm 2), kinon-metidin nükleofillerle yaptığı katılma reaksiyonları, dimerleşme reaksiyonu ve Diels-Alder reaksiyonudur. Son iki reaksiyon Diels-Alder reaksiyonu ile ilgili olduğu için, bu iki reaksiyon yeniden incelenmek istenmiştir.

Bilindiği gibi Diels-Alder reaksiyonu bir dienofilin bir dien ile altı üyeli siklo alkenin oluşturduğu tek basamaklı siklo-katılma ($4\pi + 2\pi$) reaksiyonudur (Morrison and Boyd, 1973; Woodward and Hoffmann, 1968).



Diels-alder reaksiyonunun olabilmesi için dienin elektron verici sübstitüentler, dionefilin'de elektron çekici sübstitüentler içermesi gerekir. Dien'in cis-konformasyonunda olmasıda gereklidir. Reaksiyon kinetik kontrollü olup katılma sonunda endo-ürünü oluşur. Termodinamik kararlı olan ekzo-ürününün verimi çok düşüktür. Reaksiyon tek basamaklı (Conserted) olduğu için çözücüye bağlı değildir. Sıcaklık ve basıncın artması reaksiyonu hızını arttırır. Ayrıca $AlCl_3$ ve $SnCl_4$ gibi Lewis asitleride reaksiyonun hızını arttırırlar (Lutz, Bailey, 1964; Inukai, Kasai, 1965; Sauer and Wiest, 1964).

Naftalin-kinon-metidin (22) dimerleşme reaksiyonu, naftalin-kinon-metidin (22) dien ve dienofil olarak davrandığı Diels-Alder reaksiyonudur. Bu reaksiyon naftalin-kinon-metid öncüsü olarak Mannich bazı (24) kullanılarak tekrarlanmıştır.



1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol.(24)toluen içerisinde azot atmosferinde, 160-170^oC'de, geri soğutucu altında, yedi saat ısıtılmıştır. Toluenin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra ham ürün negatif ferrik klorür testi vermiştir. Ham ürünün ince tabaka kromatografisi (SiO₂,CHCl₃) yürümeyen kısım ile birlikte tek madde (R_F=0,58) varlığını göstermiştir. Preperatif ince tabaka kromatografisiyle (SiO₂,CHCl₃) saflaştırılan madde, eterden % 14,21 verimle sarı renkte kristaller vermiştir (e.n.: 139^oC; kaynak e.n.: 143, 139-141, 140-142^oC) (Pummerer, Cherbuliez, 1919; Smith, Horner, 1938; Bilgiç, 1983).

Kimyasal analiz sonunda % 84,04 C, % 5,63 H bulunmuştur.

Teorik değerler ise % 84,59 C, % 5,16 H olup karbon ve hidrojen için aradaki farklar sırasıyla, -0,55 ve 0,47 olduğundan analize uyan yapı C₂₂H₁₆O₂ formülü ile gösterilebilir.

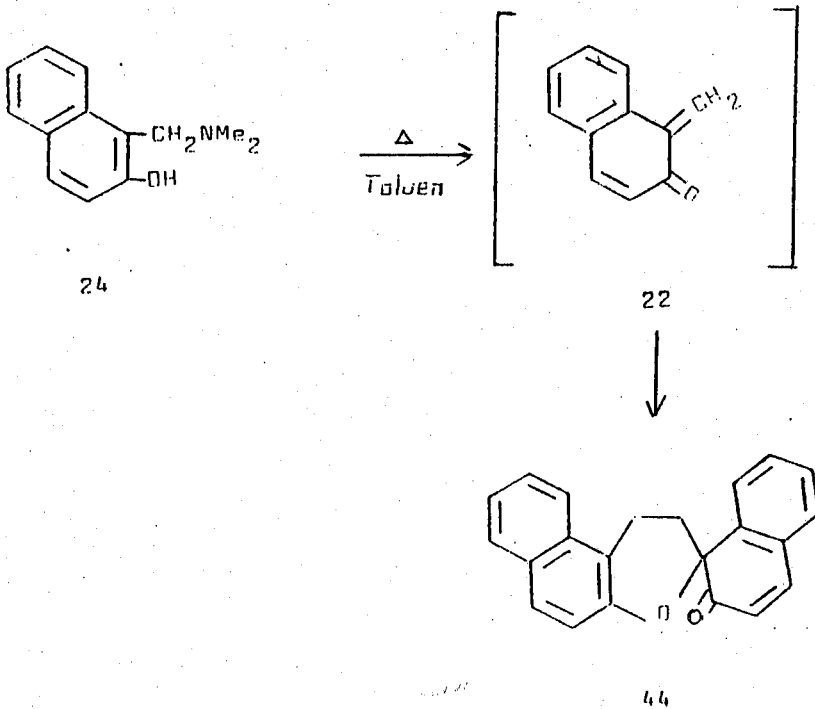
Maddenin i.r. spektrumu 1670 cm⁻¹'de karbonil bandı vermiştir (Bkz. şekil 5.9). Bu değer dimerdeki keton yapısına ait olup, daha önce sentezlenen dimerin (44) I.R. spektrum değeri ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır (Bilgiç, 1983).

Maddenin u.v. (CHCl₃) spektrumunda ise 254 (sh), 295, 302, 325 nm'lerde absorpsiyon maksimumları gözlenmiştir (Bkz. Şekil 5.10). Dimerin (44) kaynak u.v. spektrumunda (C₂H₅OH) ise 255, 270, 289, 302 ve 344 nm'de maksimumlar gözlenmiştir. Her iki u.v. spektrumunda'da maksimumlar arasında çözücüden kaynaklanan bazı kaymalara rastlanmıştır.

Maddenin n.m.r. spektrumunda ise (DMSO-d₆) kaynak spektrum verileriyle eşdeğer pikler vermiştir.

Bir protonluk 6,1 δ değerindeki doubletin (J=9 Hz) karbonil grubuna komşu protona ait olduğu anlaşılmıştır. On bir protonluk 7,22-8,27 δ değerindeki multipletin ise aromatik protonlara ait olduğu düşünölmüştür. 2,48-3,14 δ değerlerindeki ikişer protonluk çoklu piklerin ise metilen protonlarına-CH₂-, ait olduğu anlaşılmıştır (Bkz. şekil 5.11).

Piroliz sonunda kinon-metidin (22) ara-ürün olarak oluştuğu ve daha sonrada dimerini verdiği saptanmıştır.



Aynı dimerin, 1-metil-2-naftolün (55) dehidrojenasyonu ile oluşan dimerin (56) ksilen içinde ısıtılması sonunda başlangıç maddesi ile birlikte naftalin-kinon-metid (44) dimerini oluşturduğu rapor edilmiştir (Bkz. sayfa 32) (Smith and Horner, 1938).

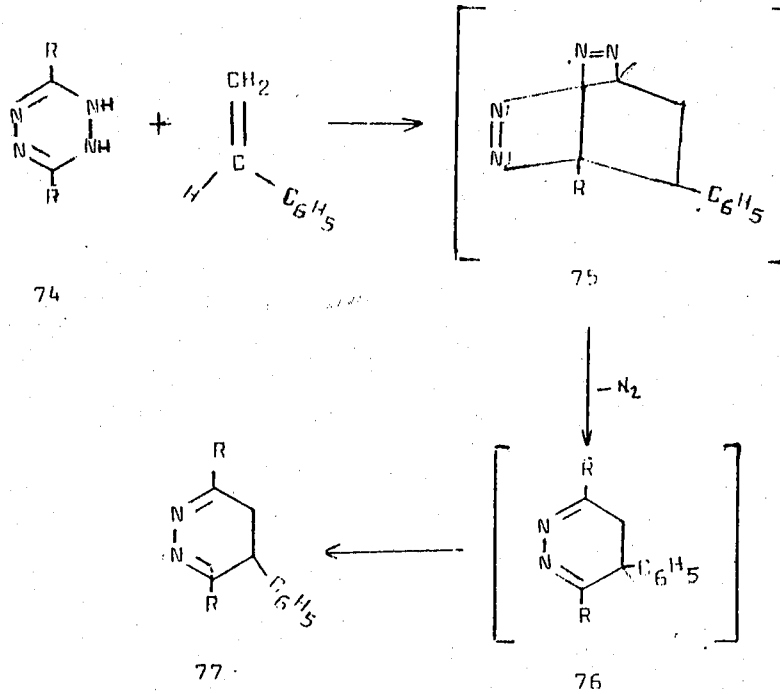
Naftalin-kinon-metidin (22) varlığını açıklayabilmek için ikinci reaksiyon olarak Mannich bazının (24), maleik anhidrit ile Diels-Alder reaksiyonu tekrarlanmıştır. 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftol (24), maleikanhidrit ve hidrokinon, toluen içerisinde azot atmosferinde, geri soğutucu altında, 160-170°C'de, altı saat ısıtılmıştır. Toluenin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra ham ürün negatif ferrik klorür testi vermiştir. Ham ürünün ince tabaka kromatografisi ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$) tek madde varlığını göstermiştir ($R_f=0,58$). Preparatif ince tabaka kromatografisi ile ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$) saflaştırılan madde eterden sarı renkte kristaller vermiştir. Maddenin erime noktasının bir önceki deneyde elde edilen maddenin erime noktası ile aynı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca i.r., u.v., n.m.r. spektrumlarında bir önceki deneyle uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlardan Mannich bazının (24), maleikanhidrit ile ısıtılması sonunda Diels-Alder ürününün oluşmadığı, bunun yerine naftalin-kinon-metidin dimerinin (44) oluştuğu anlaşılmıştır.

Maleikanhidritin Diels-Alder reaksiyonunu vermemesi üzerine, Mannich bazının (24) ara ürün olarak oluşturduğu naftalin-kinon-metidin elektronca zayıf bir dien olarak davrandığı, bu nedenle de elektronca zengin dione fillerin kullanılmasının gerektiği düşünülmüştür.

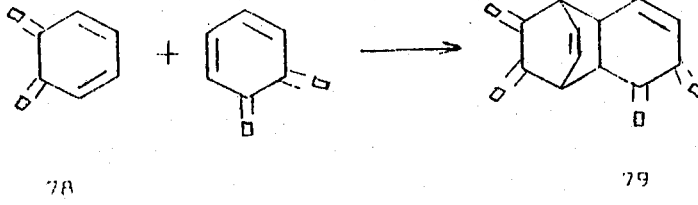
Ters-elektron gereksinimli Diels-Alder reaksiyonu olarak bilinen ve elektronca fakir dienlerin elektronca zengin dione fil-

lerle reaksiyona girdiklerine kaynaklarda rastlanmıştır (Fiesselman and Pummerer, 1940; Sauer and Wiest, 1962).

1,2,4,5-tetrazinlerin (74) olefinlerle ters-elektron gereksinimli Diels-Alder katılma reaksiyonlarını verdikleri bilinmektedir. Tetrazinlerdeki elektron çekici süstitüent-in reaksiyonu teşvik ettiğide saptanmıştır (Mielert, et al. , 1965; Heinrichs and Sauer, 1966).



Kinetik çalışmalar, çözücü etkileri ve aktivasyon parametreleri 1,2,4,5-tetrazinlerin (74) katılmalarının mekanistik olarak aynen Diels-Alder katılma tipinde olduğunu göstermiştir. Pek çok orto-kinonların (78) dien olarak davranma kapasitelerinin daha ağır bastığı bilinmektedir (Krzikalla and Linge, 1963).

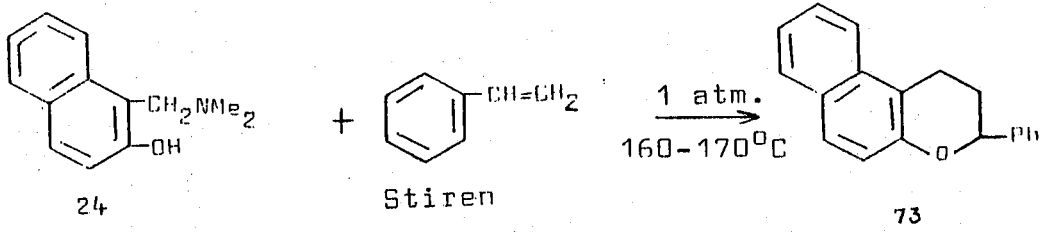


Naftalen Mannich bazının (24)da elektronca zengin dione fillerle ısıtıldıkları zaman naftalen-kinon-metid (22) üzerinden Diels-Alder ürünlerine (73) verdikleri rapor edilmiştir (Brugidou and Christol, 1963, 1966).

Ters-elektron gereksinimli Diels-Alder reaksiyonlarının ampul içerisinde yapıldığı bildirilmiştir. Laboratuvar şartlarımızda ampul yakma olanağımızın olmaması nedeniyle aynı deney, aynı şartlarda ancak geri soğutucu altında ve azot atmosferinde tekrarlanmak istenmiştir.

Reaksiyonda dionofil olarak kullanılmak istenen stiren laboratuvar'da bulunmadığından, laboratuvar'da bulunan 2-fenil etanol'den sentezi düşünülmüştür. Sülfirik asitli ortamda dehidrotasyon ile stiren sentezlenmesi mümkün olmasına karşın, polistirenin oluşma olasılığının çok yüksek olması nedeniyle tiyonil klorürle sentezi düşünülmüştür (Cram, et al. , 1980). Tiyonil klorür çözücü olarakta kullanıldığı için fazla miktarda alınmıştır. Kükürt dioksit gazının çıkışı bitinceye kadar reaksiyon karışımı geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Daha

sonra çözücü olarak kullanılan tiyonil klorür damıtılmıştır. En son olarak'da oluştuğu düşünülen stiren damıtılmıştır. Daha sonra O.D.T.Ü.'den alınan stiren örneği ile karşılaştırıldığında her iki maddeninde aynı olduğu anlaşılmıştır.



Stirenin sentezlenmesinden sonra, stiren Mannich bazıyla (24) toluen içerisinde, azot atmosferinde, geri soğutucu altında, $160-170^{\circ}\text{C}$ 'de, iki saat ısıtılmıştır. Toluenin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, ham ürün negatif ferrik klorür testi vermiştir. Ancak ham ürünün ince tabaka kromatografisi ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$) izole edilemeyecek kadar az madde oluşturduğundan saflaştırma işleminden vazgeçilmiştir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER :

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24), elektronca zengin anilinlerle süstitüye benzakridinleri iyi bir verimle oluşturduğu, ancak elektronca fakir anilinlerle verimin çok düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 7.1 Sentezlenen benzakridinlerin u.v. spektrumları.

Maddeler	λ_{\max} (nm)	
	MeOH	CH_2Cl_2
9-amino-11-kloro(70)	271, 292, 303, 314, 342, 356	-
9 veya 11-metil(71a) veya (71b)	260, 4, 285, 6, 289, 6, 297, 2, 347, 2, 359, 2, 364, 4, 378, 4, 384, 405, 6	263, 6, 270, 4, 296, 8, 326, 406, 2
10-etoksi(72)	268, 6, 296, 4, 324, 8, 352, 368, 409, 6	264, 8, 268, 296, 4, 354, 366, 4

Çizelge 7.2 Sentezlenen benzakridinlerin n.m.r. spektrumları (δ).

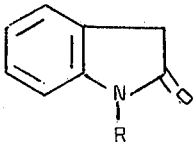
Benz[a]akridin	H ₁	H ₁₂	Aromatik Protonlar	Diğerleri
(23)	9,82(d)	9,58(s)	8,33-7,54(m)	-
9 veya 11-metil- (71a) veya (71b)	8,47(d)	9,06(s)	7,96-6,95(m)	2,45(-CH ₃)
10-etoksi(72)	8,18(d)	9,28(s)	7,93-6,19(m)	1,46(-CH ₃) 4,10(-OCH ₂)

Sentezlenen benzakridinlerin u.v. spektrumları kloroformda alınmış, asidik u.v. spektrumunda 9 veya 11-benz[a]akridin'de (71a) ve (71b) beklenen bathokromik (uzun dalga boyuna) kayma gözlenmiştir. 10-Etoksi benz[a]akridin'de (72) ise asit ilavesi ile bu kayma tersine olmuştur (çizelge 7.1).

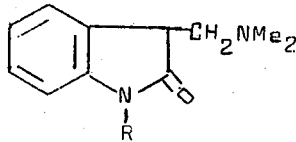
Sentezlenen benzakridinlerin n.m.r. spektrumları dötorokloroform'da alınmış (çizelge 7.2) ve daha önce sentezlenen benzakridinlerin dötorokloroform içerisindeki n.m.r. spektrumları ile uyum içerisinde oldukları gözlenmiştir (Bkz. çizelge 6.2).

Ayrıca ikinci amaç olan naftalin-kinon-metidin (22) varlığı da dimerleşme reaksiyonu ile yeniden desteklenmiştir.

Çalışma, başka kinon-metid öncüleri ile de denenebilir. Örneğin, N-sübstitüyeoksindol'ün (80) Mannich bazı (81) kinon-metid öncüsü olarak kullanılabilir. Araştırmanın sübstitüyeoksindol Mannich bazının (81) farklı anilinlerle piro-lizi ile genişletilmesi düşünülmektedir.



80



81

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Asherson, J.L., Young, D.W., 1977, J.C.S. Chem.Comm., 916 p.
- Asherson, J.L. , Young, D.W. , 1980, J.Chem.Soc., Perkin Trans 1. , 512 p. (a)
- Asherson, J.L. , Bilgiç, O. and Young, D.W. , 1980, J.Chem. Soc. , Perkin Trans 1. , 512 p.(b)
- Asherson, J.L. , Bilgiç, O. and Young, D.W. , 1981, J.Chem. Soc. , Perkin Trans 1. , 3041 p.
- Bilgiç, O. , 1978, D.Phil Thesis, University of Sussex, 161 p.
- Bilgiç, O. , Young, D.W. , 1980, J.Chem. Soc. , Perkin Trans 1. , 1233 p.
- Bilgiç, S. , 1983, Doçentlik Tezi, Anadolu Üniversitesi, 64s.
- Blicke, 1942, "Organic Reaktionen", Newyork, Vol. 1. John Wiley and Sons. Inc. N.Y.P. , 303 p.
- Blout, E.R. , Corley, R.S. , 1947, J.Amer. Chem. Soc. , 69, 755 p. (a)

Blout, E.R. , Corley, R.S. , 1947, J.Amer.Chem. Soc. , 69,
761 P. (b)

Blout, E.R. , Corley, R.S. , 1947, J.Amer.Chem. Soc. , 69,
763 p. (c)

Bodendorf, K. , Raof, H. , 1955, Liebigs. Ann.Chem. , 592,
26 p.

Brogidou, J. , Christol, H. , 1963, Bull.Soc.Chem. Fr. , 256,
3326 p. (a)

Brogidou, J. , Christol, H. , 1963, Comp. Rend. , 259, 3149
p. (b)

Brogidou, J. , Christol, H. , 1963, Seances. Acad. Sci, 256,
3149, 3326 p. (c)

Brogidou, J. , Christol, H. , 1966, Bull, Soc. Chem.Fr. , 6,
1974 p.

Burke, W.J. , Nasutavicus, W.A. and Weatherbee, C. , 1964,
J.Org.Chem. , 29, 407 p.

Buu-Hoi, Ng.Ph. , 1947, J.Chem.Soc. , 670 p.

Buu-Hoi, Ng.Ph. , 1950, J.Chem.Soc. , 1146, 2096 p.

- Buu-Hoi, Ng.Ph. , 1951, J.Chem. Soc. , 2871 p.
- Cavitt, S.B. , Sarrafizadeh R. ,H. and Gardner, P.D. , 1962,
J.Org.Chem. , 27, 1211 p.
- Cromvell and Cram, 1941, J.Amer.Chem.Soc. ,65, 301 p.
- Cromvell, 1946, Chem.Reus. , 38, 83 p.
- Cooke, R.G. , Thomson, R.H. , 1958, Australia, Rev.Pure. and
Appl. Chem. , 8, 85 p.
- Decombe, 1933, Comp. Rend. , 197, 258 p.
- Dewar, M.J.S. , 1963, "Molecular Rc arrangements" (Ed), P.de
Mayo Interscience, Vol. 1, 295 p.
- Eck, V. , Schweig, A.and Wermeer, A. , 1978, Tet.Lett. ,
2433 p.
- Gardner, P.D. , Sarrafizadeh R. , H. and Brandon, R.L. , 1959,
J.Amer. Chem. Soc. , 81, 5515 p. (a)
- Gardner, P.D. , Sarrafizadeh R. , H. and Rand, J. , 1959,
J.Amer. Chem. Soc. , 81, 3364 p. (b)
- Gardner, P.D, Sarrafizadeh R. , H. ,1960, J.Org.Chem. , 25,
641 p.
- Hellman, H, Pohlmann, S.L. , 1962, Annalen. , 648, 28 p.
- Helguist, et. al. , 1948, J.Amer. Chem. Soc. , 70, 23 p.

- Howe, Zambito, Synder and Tishler, 1945, J.Amer.ChemSoc. ,
67, 78 p.
- Hultzsich, K. , 1941, Chem.Ber. , 74, 898 p. (a)
- Hultzsich, K. , 1941, J.Pract.Chem. , 158, 275 p. (b)
- Inukai, T. and Kasai, M. , 1965, Org.Chem. , 30, 3567 p.
- Inukai, T. and Kasai, M. , 1966, Org.Chem. , 30, 3567 p.
- Kizikalla, H. and Linge, H. , 1963, Chem.Ber. , 96, 1751 p.
- Lutz, E.F. and Bailey, G.N. , 1964, J.Amer.Chem.Soc. , 86,
3899 p.
- Mcintosh, C.L. , Chapman, O.L. , 1971, Chem.Comn. , 771 p.
- Merijan, A. , Shoulders, B.A. and Gardner, P.D. , 1963, J.
Org.Chem. , 28, 2148 p.
- √ Morrison, R.T. and Boyd, R.N. , 1973, "Organic Chemistry",
Allyn and Bacon. Inc. , 925 p.
- Oels, R. , Storer, R. and Young, D.W. , 1977, J.Chem.Soc. ,
Perkin Trans I. , 2546 p.
- Pummerer, R. , Cherbuliez, E. , 1919, Chem.Ber. , 52, 1392 p.
- Pummerer, R. and Fiesselmann, H. , 1940, Liebigs, Ann.Chem. ,
544, 206 p.

- Rumynskaya, R.G. , 1981, U.S.S.R. , Deposited Doc. , VINITI, 4313 p.
- Sauer, J. and Wiest, H. 1962, Wiest Chem. , 74, 353 p.
- Sauer, J. , Wiest, H. and Mielert, A. , 1964, Chem. Ber. , 97, 3183 p.
- Sauer, J. and Mielert, A. , Long, D. and Peter, D. , 1965, Chem.Ber. , 98, 1435 p.
- Sauer, J. and Heinrichs, 1966, Tetrahedron Letters, 4979 p.
- Scholtz, 1891, Chem.Ber. , 24, 2409 p.
- Scholtz, 1898, Chem.Ber. , 31, 414, 1700 p.
- Schrauzer, G.N. and Glockner, P. , 1964, 97, 2451p .
- Smith, L.T. , Horner, J.W. , 1938, J.Amer.Chem.Soc. , 60, 676 p.
- Storer, R. , Young, D.W. , 1972, Tetrahedron Letters. , 2199 p.
- Storer, R. , Young, D.W. , 1973, Tetrahedron, 29, 1217 p.
- Synder, H.R. , Brewster, S.H. , 1948, J.Chem.Soc. , 70, 4230 p. 4230 p.
- Thesing, J. , Mayer, H. and Klüssendorf, s. , 1954, Chem. Ber. 87, 901 p.

- Thesing, I. , Zieg, H. and Mayer, H. , 1955, Chem.Ber. , 88,
1978 p.
- Turner, A.B. , 1964, Quart Rev. , 18, 347 p.
- Turner, A.B. , 1966, Progress in Chemistry of Organic Natural
Products, 24, 288 p.
- Ullmann, F. , Fedvadjian, 1903, Chem.Ber. , 36, 1027 p.
- Yates, P. and Eaton, P. , 1960, J.Amer.Chem.Soc, 82, 4432 p.
- Von-Braun, Kuhn and Goll, 1926, Chem.Ber. , 59, 2330 p.
- Wakselman, M. , Vilkas, M. , 1964, Compt.Rend. , 258, 1526 p.
- Woodward and Hoffmann, 1968, Accounts of Chemical Reserch,
1, 17 p.