

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

**Yüksek Lisans Tezi**

**YENİ FURANON BİLEŞİKLERİNİN  
AMİNLER İLE REAKSİYONLARI**

**Nazlıhan AKYOL YILMAZ**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI**

**Yozgat 2015**



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

**Yüksek Lisans Tezi**

**YENİ FURANON BİLEŞİKLERİNİN  
AMİNLER İLE REAKSİYONLARI**

**Nazlıhan AKYOL YILMAZ**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI**

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi  
tarafından 2014 FBE/T-82 kodu ile desteklenmiştir.**

**Yozgat 2015**

T.C.  
BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEZ ONAYI**

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 70110112002 numaralı öğrencisi Nazlıhan AKYOL YILMAZ'ın hazırladığı “Yeni Furanon Bileşiklerinin Aminlerle Sentezi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 23/01/2015 günü saat 13:30 'da yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİ ile karar verilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI (Danışman)



Üye : Doç. Dr. İsmail AKDENİZ



Üye : Doç. Dr. Şevket Hakan ÜNGÖREN



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 02.../03.../2015 tarih ve 06 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Enstitü Müdürü  
Doç. Dr. Hidayet ÇETİN

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ŞEKİLLER LİSTESİ.....	V
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
TEŞEKKÜR .....	ix
KISALTMALAR LİSTESİ.....	X
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Araştırmanın Amacı.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Literatür Bölümü.....</b>	<b>1</b>
<b>1.3. 1 Bileşiğinin Reaksiyonları.....</b>	<b>3</b>
1.3.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar .....	4
1.3.2. Direk Sikloadisyonlar .....	6
1.3.3. Nükleofiller ile Olan Reaksiyonlar.....	7
1.3.4. Fotokimyasal Reaksiyonları .....	12
<b>2. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>13</b>
<b>2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2. Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar .....</b>	<b>13</b>
<b>2.3. Deneylerde Kullanılan Metotlar .....</b>	<b>14</b>

<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>15</b>
<b>3.1.Etil(5E)-5-(siyanometilen)-2-(4-metoksifenil)-4-okso-4,5-dihidrofuran-3-karboksilat (NF-1) Sentezi</b> .....	<b>15</b>
<b>3.2. (2E)-[4-(4-meoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-oksofuran-2(3H)-yiliden] asetonitril (2a) Sentezi</b> .....	<b>18</b>
3.2.1 Bileşik 2a'nın Anilin İle Reaksiyonu .....	21
3.2.2 Bileşik 2a'nın 4- Flor-Anilin İle Reaksiyonu .....	24
3.2.3 Bileşik 2a'nın 4-Klor-Anilin ile Reaksiyonu .....	26
3.2.4 Bileşik 2a'nın 4-Brom-Anilin ile Reaksiyonu.....	29
3.2.5 Bileşik 2a'nın p-Anisidin ile Reaksiyonu.....	31
3.2.6 Bileşik 2a'nın o-toluidin ile Reaksiyonu .....	34
3.2.7 Bileşik 2a'nın 2-Amino-fenol ile Reaksiyonu.....	37
3.2.8 Bileşik 2a'nın o-Fenilendiamin ile Reaksiyonu .....	40
3.2.9 Bileşik 2a'nın 4-metil-1,2-fenilendiamin ile Reaksiyonu .....	42
3.2.10 Bileşik 2a'nın 4,5-dimetil-o-fenilendiamin ile Reaksiyonu .....	46
<b>3.3. Furan-3-on Türevi (2a) Bileşiğın Aromatik Aminler ile Reaksiyonlarından Oluşan Ürünlerin Tepkime Mekanizması</b> .....	<b>49</b>
<b>4. BULGULAR</b> .....	<b>50</b>
<b>4.1.Etil(5E)-5-(siyanometilen)-2-(4-metoksifenil)-4-okso-4,5-dihidrofuran-3-karboksilat (NF-1):</b> .....	<b>50</b>
<b>4.2.(2E)-[4-(4-meoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-oksofuran-2(3H)-yiliden]asetonitril (2a)</b> .....	<b>51</b>
<b>4.3.[2-Hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-okso-1-fenil-2,3-dihidro-1H-pirrol-2-il] asetonitril (2a-1)</b> .....	<b>51</b>
<b>4.4.[1-(4-florofenil)-2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3okso-2,3-dihidro-1H-pirrol-2-il]asetonitril (2a-2)</b> .....	<b>52</b>
<b>4.5.[1-(4-klorofenil)-2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3okso-2,3-dihidro-1H-pirrol-2-il]asetonitril (2a-3)</b> .....	<b>53</b>

<b>4.6.</b> [1-(4-bromoofenil)-2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -pirrol-2-il]asetonitril (2a-4).....	<b>53</b>
<b>4.7.</b> [2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-1,5-bis-(4-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -pirrol-2-il]asetonitril (2a-5) .....	<b>54</b>
<b>4.8.</b> [2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-1-(2-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -pirrol-2-il]asetonitril (2a-6).....	<b>55</b>
<b>4.9.</b> [2-hidroksi-1-(2-hidroksifenil)-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -pirrol-2-il]asetonitril (2a-7).....	<b>55</b>
<b>4.10.</b> [1-(2-aminofenil)-2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -pirrol-2-il]asetonitril (2a-8).....	<b>56</b>
<b>4.11.</b> [1-(2-amino-5-metilfenil)-2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -pirrol-2-il]asetonitril (2a-9).....	<b>57</b>
<b>4.12.</b> [1-(2-amino-4,5-dimetilfenil)-2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -pirrol-2-il] (2a-10).....	<b>58</b>
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....	<b>59</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>60</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>67</b>

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1. NF-1 Bileşiğinin IR Spektrumu .....	16
Şekil 2. NF-1 Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	17
Şekil 3. NF-1 Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	18
Şekil 4. 2a Bileşiğinin IR Spektrumu .....	19
Şekil 5. 2a Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	20
Şekil 6. 2a Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	21
Şekil 7. 2a-1 Bileşiğinin IR Spektrumu .....	22
Şekil 8. 2a-1 Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	23
Şekil 9. 2a-1 Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	24
Şekil 10. 2a-2 Bileşiğinin IR Spektrumu .....	25
Şekil 11. 2a-2 Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	26
Şekil 12. 2a-3 Bileşiğinin IR Spektrumu .....	27
Şekil 13. 2a-3 Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	28
Şekil 14. 2a-3 Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	29
Şekil 15. 2a-4 Bileşiğinin IR Spektrumu .....	30
Şekil 16. 2a-4 Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	31
Şekil 17. 2a-5 Bileşiğinin IR Spektrumu .....	32
Şekil 18. 2a-5 Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	33
Şekil 19. 2a-5 Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	34
Şekil 20. 2a-6 Bileşiğinin IR Spektrumu .....	35
Şekil 21. 2a-6 Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	36
Şekil 22. 2a-6 Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	37
Şekil 23. 2a-7 Bileşiğinin IR Spektrumu .....	38



<b>Şekil 24. 2a-7</b> Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu .....	39
<b>Şekil 25. 2a-8</b> Bileşiğinin IR Spektrumu .....	40
<b>Şekil 26. 2a-8</b> Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu .....	41
<b>Şekil 27. 2a-8</b> Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu .....	42
<b>Şekil 28. 2a-9</b> Bileşiğinin IR Spektrumu .....	43
<b>Şekil 29. 2a-9</b> Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu .....	44
<b>Şekil 30. 2a-9</b> Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu .....	45
<b>Şekil 31. 2a-10</b> Bileşiğinin IR Spektrumu.....	47
<b>Şekil 32. 2a-10</b> Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu .....	48

# YENİ FURANON BİLEŞİKLERİNİN AMİNLER İLE REAKSİYONLARI

**Nazlıhan AKYOL YILMAZ**

**Bozok Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**2015; Sayfa:80**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI**

## ÖZET

Bu çalışmada, başlangıç bileşiği olarak iki yeni furan-3-on türevi (**NF, 2**) sentezlendi. Furan-3-on bileşiklerinden biri ile (**2a**) bazı aromatik amin ve diamin türevlerinin reaksiyonları optimum koşullar altında gerçekleştirildi ve on adet yeni pirrol-3-on türevi bileşikler (**2a1-2a10**) elde edildi. Metot Würtz-Wittig reaksiyonu ve Michael Katılması yöntemlerini içermektedir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır. Sonuçlar, reaksiyonlarda kullanılan nükleofillerin ve sentez edilip kullanılan substratların yapı ve özellikleri yönünden mukayeseli olarak tartışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Aromatik Amin/Diamin, Yilid, Furan-3-on, Pirrol-3-on

# REACTIONS OF NEW FURANONE COMPOUNDS WITH AMINES

Nazhhan AKYOL YILMAZ

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

2015; Page:80

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI

## ABSTRACT

In this study, two novel compounds as starting furan-3-one derivative (**NF, 2**) have been synthesized. With one of the furan- 3-one compound (**2a**) reaction of certain aromatic amine and diamine derivative was carried out under optimal conditions and ten new pyrrole-3-one derivative compounds (**2a1-2a10**) were obtained. The method is contained in Würtz - Wittig and Michael Addition reactions. The structures of these newly synthesized compounds were determined by the result of elemental analysis, IR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectra. The effects and the behaviors of the nucleophiles and the news substrate in this reaction were discussed comparably according to their properties and structures.

**Key Words:** Aromatic Amines/-Diamines, Ylide, Furan-3-one, Pyrrole-3-one

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tez çalışmalarım süresince beni her konuda yönlendiren, ilgisini, yardımlarını esirgemeyen, tez çalışmam boyunca bölümümüzün tüm olanaklarını sunan bölüm başkanımız değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI'ya ve Öğretim Üyeleri Sayın Doç.Dr. Şevket Hakan ÜNGÖREN ile Doç. Dr. İrfan KOCA hocalarıma, Arş. Gör. Mehmet YAKAN'a, Arş. Gör. İ. Evren KIBRIZ'a, Uzman Mehmet GÜMÜŐ'e

Ayrıca, öğrenim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bana her zaman güvenen aileme teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

## KISALTMALAR LİSTESİ

- TLC : İnce Tabaka Kromatografisi  
NMR : Nükleer Mangnetik Rezonans  
IR : Infrared Spektroskopisi  
CDCl<sub>3</sub> : Döterokloroform  
DMSO: Dimetilsülfoksit  
Ph : Fenil

# 1. GİRİŞ

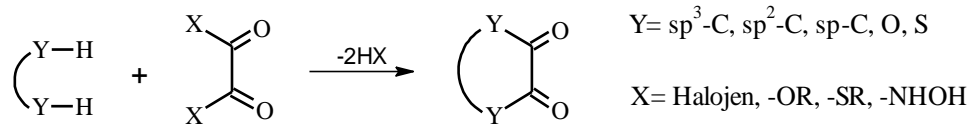
## 1.1. Araştırmanın Amacı

Literatür incelendiğinde lakton halkası ihtiva eden ve aktif olan 2,3-furandion türevi bileşiklerinin daha önceden sentez edildiği ve çeşitli nükleofillerle reaksiyonlarının incelendiği görülmüştür [2,8,71]. Bu çalışmanın ilk basamağında 2,3-furandion türevi (**2**, **NF**) bileşikleri ile (trifenilfosforanylid)asetonitril'in (**7**) reaksiyonları uygun deneysel koşullarda araştırıldı ve yeni furan-3-on türevleri (**NF-1**, **2a**) elde edildi.

Çalışmanın ikinci aşamasında furan-3-on türevi bileşiklerinden biri ile (**2a**) bazı aromatik amin ve diaminlerin uygun koşullardaki reaksiyonlarından da pirrol-3-on bileşiklerinin (**2a1-2a10**) sentezleri gerçekleştirildi.

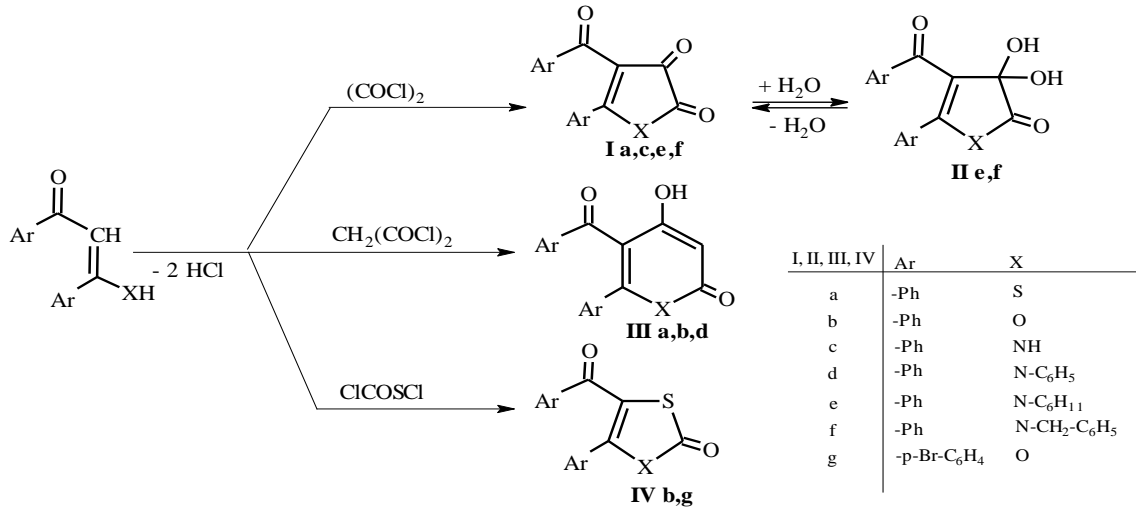
## 1.2. Literatür Bölümü

Literatür araştırıldığında, aşağıdaki reaksiyon şemasında gösterilen oksalil klorür ve türevlerinin çeşitli substratlarla reaksiyonları sonucunda, çeşitli visinal-dion sistemlerinin oluştuğu gözlenmiştir. Oksalik asit ve türevlerinin çeşitli nükleofillerle, direk olarak, sikloaçillenmesinde de yine aktif dionlar meydana gelmektedir. Bunlar, uygun bileşiklerle siklokondenzasyon reaksiyonları verdikleri gibi, katalitik şartlar altında termik yönden de parçalanmaya uğrarlar [1].

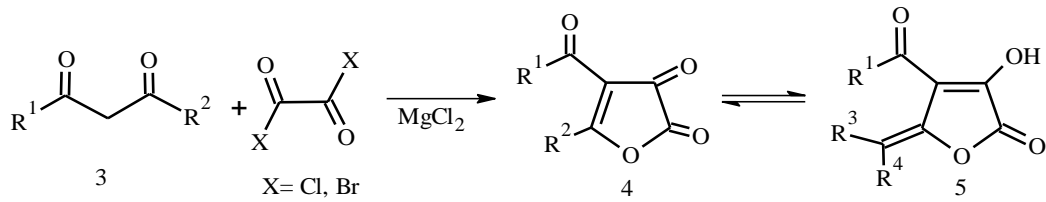


Çalışmalarımızda kullanılan ve örnek alınan visinal-dion sistemi, E. Ziegler ve çalışma grubu tarafından, 1,3-diketon olan dibenzoil metan'ın oksalil klorür ile siklo kondenzasyonundan elde edilmiştir [2]. Dibenzoilmetan'ın susuz eterli ortamda oksalil klorürle, oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sarı renkte, heterosiklik bir bileşik olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) elde edilir. Elde edilen **1** bileşiği, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde vakumda kararlılık göstermektedir [2]. Literatür araştırmalarında, dibenzoilmetan ve türevlerinin oksalil klorür ile siklokondenzasyonu sonucunda,

beşli heterosiklik sistemler, malonil klorür ile siklokondenzasyonundan da altılı heterosiklik bileşiklerin elde edildiği görülür [2-4]. Lakton halkası içeren diğer bir örnek olarak da dibenzoilmetan veya di-*p*-brom-benzoilmetan'ın klorokarbonil sülfoniklorürle reaksiyonundan, benzer tipte 4-aroil-5-aril-1,3-oksotiol-2-on bileşiği sentez edilmiştir [5].



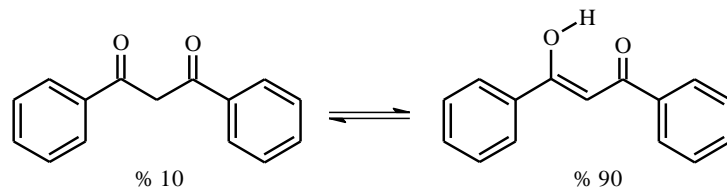
1,3-Dikarbonil bileşiklerinin MgCl<sub>2</sub> eşliğinde okzalil klorür ile reaksiyonlarından heterosiklik yapıya sahip çeşitli furan-2,3-dionlar sentezlenmiştir [6].



3,4,5	a	b	c	d	e	f
R <sup>1</sup>	Et	CHMe <sub>2</sub>	CHMe <sub>2</sub>	CMe <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHMe <sub>2</sub>	OMe
R <sup>2</sup>	Et	CHMe <sub>2</sub>	Et	Et	Et	CH <sub>2</sub> CHMe <sub>2</sub>
R <sup>3</sup>	H	Me	H	H	H	H
R <sup>4</sup>	Me	Me	Me	Me	Me	CHMe <sub>2</sub>

3,4	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p
R <sup>1</sup>	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OEt	OEt	OEt	OEt	OEt
R <sup>2</sup>										

Furandion türevi (**1**) ve onun analogları olan 4-(*p*-metoksibenzoil)-5-(*p*-metoksi-fenil)-2,3-furandion (**2**) ve 4-(*p*-metilbenzoil)-5-(*p*-metilfenil)-2,3-furandion (**3**) bileşikleri, su ve alkol gibi nükleofillere karşı çok hassas oldukları için sentez edildikten sonra sürekli vakum desikatöründe, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/parafin üzerinde muhafaza edilmelidirler. Furan-2,3-dion bileşiklerinin (**1-3**) sentezi için gerekli olan β-diketonlar literatürde verildiği gibi bir seri reaksiyonlar sonunda elde edilir [2,7-10]. Bilindiği üzere, dibenzoilmetan 1,3-diketon olup, keto-enol tautomer özelliği gösterir ve denge daha ziyade enol tarafındadır [11].



Yukarıda incelenen literatür bilgileri sonucunda, 2,3-furandion bileşiklerinin karbonil grupları ve bilhassa lakton halkaları bulundurmaları nedeniyle oldukça aktif oldukları ve bir çok heterosiklik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları görülmektedir [10,12-17].

Bu nedenle 2,3-furandion bileşiklerinden yola çıkarak yeni heterosiklik bileşiklerin sentez çalışmalarına başlamadan önce literatür'deki (**1-3**) bileşiklerinin reaksiyonlarının incelenmesi, çalışmalarımız sonucu elde edilen bileşiklerin de yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon mekanizmalarının açıklanmasında büyük önem taşır.

### 1.3. 1 Bileşiğinin Reaksiyonları

Bileşik **1**'in daha önceden çalışılan nükleofillerle verdiği reaksiyonlarına benzer reaksiyonları, diğer furan-2,3-dion bileşikleri de vermektedir. Bu yüzden, aşağıda yer alan literatürlerde daha çok **1** bileşiğinin tepkimeleri üzerinde açıklamalarda bulunulacaktır.

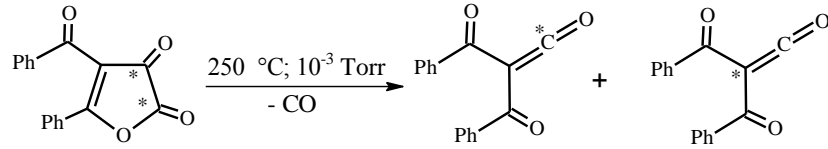
Bileşik **1** ile şimdiye kadar yapılan reaksiyonlar incelendiğinde, gerek kimyasal işlem ve gerekse reaksiyon türü bakımından çalışmalar dört şekilde sınıflandırılabilir:



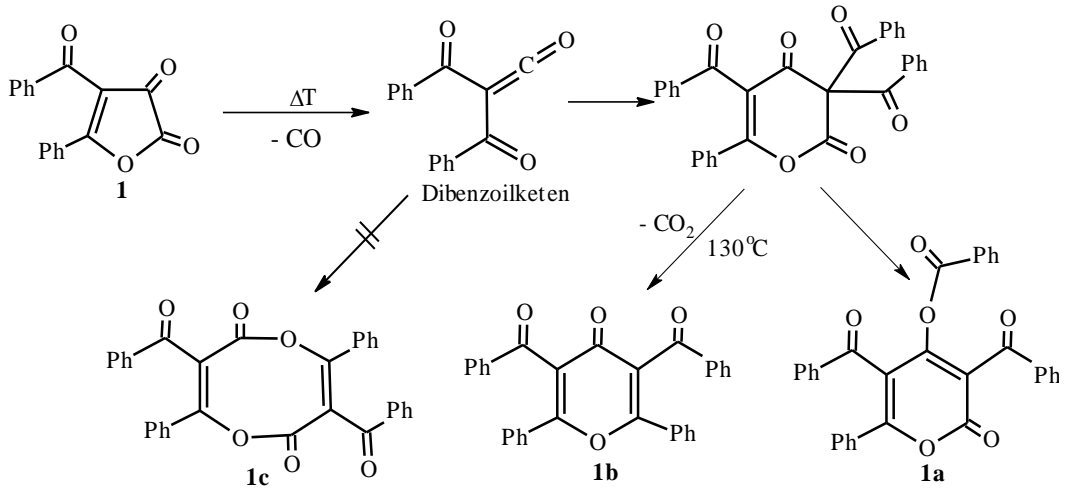
1. Termoliz sonucu oluşan sikloadisyonlar
2. Direk sikloadisyonlar
3. Nükleofillerle verdiği reaksiyonlar
4. Fotokimyasal reaksiyonlar

### 1.3.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar

Bileşik **1** gaz fazı piroliz metodu kullanılarak yapılan termolizinden, bir mol CO ayrılmasıyla dibenzoilketenin oluştuğu belirlenmiştir [18-20].

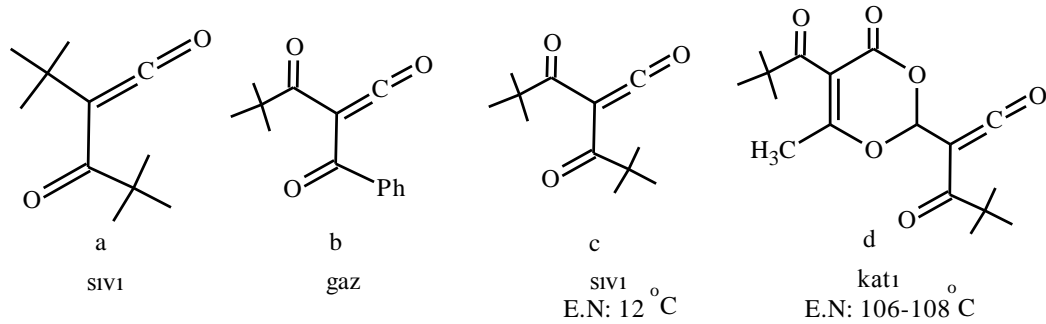


Bu termoliz reaksiyonlarıyla, **1**'in dekarbonillendirilmesi ile ara kademede oluşan aktif dibenzoilketen, eğer ortamda sikloadisyon yapacak substrat bulamazsa, reaksiyon ortamına göre iki şekilde dimerleşir [18,19,21,22]. Böylece, termoliz sonucu sikloadisyonlar ortaya çıkar. Örnek olarak, çözücü içerisinde 130 °C'de **1**'in termolizi neticesinde [4+2] sikloadisyonu ile **1b** bileşiğinin, [4+4] sikloadisyonu ile de **1c** bileşiğinin elde edildiği E. Ziegler tarafından yayınlanmıştır [2,3]. Fakat daha sonra X-ışını kristal yapı tayini metoduyla **1c** bileşiğinin oluşmadığı, [4+2] siklodimerizasyonu ile **1a** bileşiğinin meydana geldiği belirlenmiştir [19].

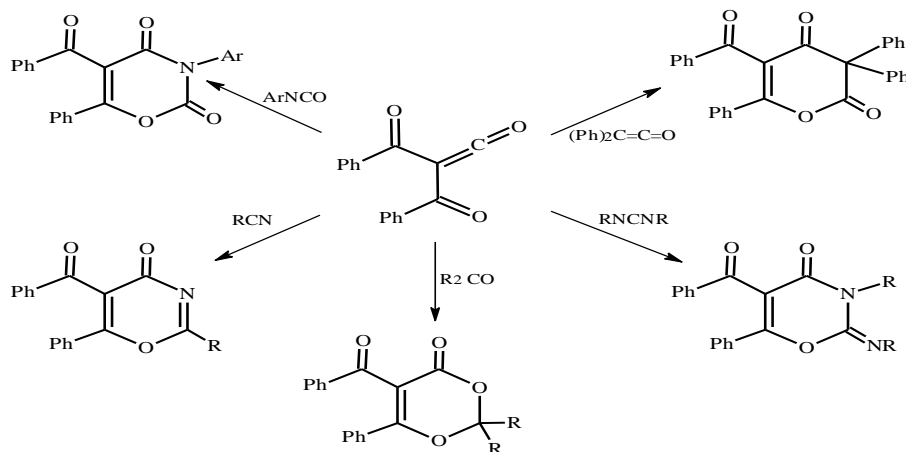


Son yıllarda, dibenzoilketen gibi bir çok yeni diaçilketenler ( $\alpha$ -oksoketenler) sentez edilmiştir [7,8,24,25].  $\alpha$ -Oksoketenler, normal koşullarda izole edilemeyen oldukça reaktif moleküllerdir. Bu ketenler, 2-diazo-1,3-dikarbonil bileşikleri, 1,3-dioxinon'ların termolizi ya da fotoliziyle elde edilirler [23,26-30]. Ayrıca,  $\alpha$ -oksoketenler; 2,3-furandion,  $\beta$ -ketoester ve asit klorürlerinin sadece termolizi ile de elde edilebilirler [31,32].

Diaçilketenlerin birçoğu düşük sıcaklıkta, Argon ortamında ya da inert çözelti ortamında oluşurlar [33,34]. Oda koşullarında *flaş vakum pirolizi* (FVP) ile elde edilebilen  $\alpha$ -oksoketenler de vardır [24]. Özellikle, tersiyer bütıl gibi hacimli grupların bulunması ketenlerin kararlılığını artıran faktörlerdendir.



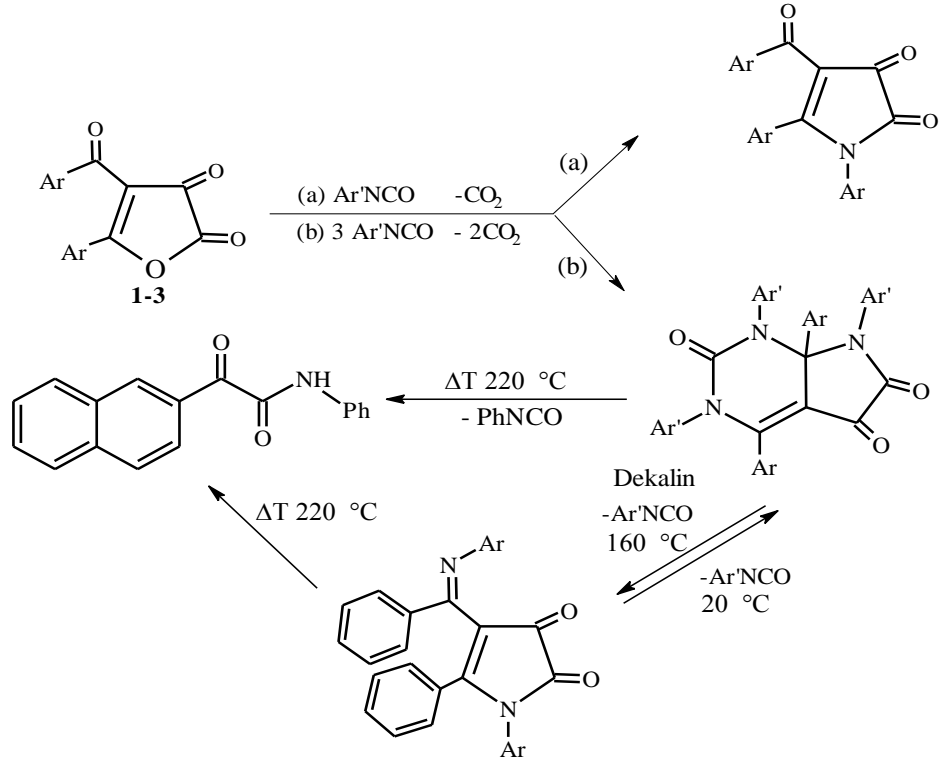
Bileşik 1'in termal bozunması ile ara kademede oluşan ve çok aktif bir bileşik olan dibenzoilketen, ortamda arilizosiyanatlar, karbodiimidler [35], nitriller [36,37] ve schiff bazları [38] gibi uygun bir dienofil olması durumunda [4+2] sikloadisyon reaksiyonu vererek 1,3-oksazin türevleri, çeşitli keten ve ketonlarla yapılan reaksiyonları ile de birçok altlı heterosiklik bileşikler sentez edilmiştir [39].



### 1.3.2. Direk Sikloadisyonlar

Heterosiklik 2,3-dion sistemlerindeki oxa-1,3-dien kısmı bir heterodiendir, çeşitli izosiyanatlar ve elektronca zengin alkenler ile (etilvinileter, vinilasetat, stiren gibi) [4+1] ya da [4+2] sikloadisyon reaksiyonları sonucunda mono ve bisiklik heterosiklik halka oluşturur [40-42]. Çalışmalar sonucunda, beş üyeli heterosiklik halkanın endosiklik (C=C) çift bağı ile benzoil grubundan oluşan oxa-1,3-diene, heterokumulenin [4+2] sikloadisyon reaksiyonuyla kondense halkalı ürünler elde edilmiştir [43-45].

(1-3) Bileşiklerinin çeşitli arilizosiyanat ile yapılan reaksiyonları da direk sikloadisyonlara örnektir. 60 °C'de ve 3 mol izosiyanat alınarak yapılan reaksiyonlarda önce 1 mol izosiyanat'ın heterodiene primer etkisiyle [4+2] heterosikloadisyonu gerçekleşmekte, daha sonra dekarboksilasyon sonucu çevrilme ile ikinci ve üçüncü mol izosiyanatın da katılmasıyla çeşitli pirrolo [2,3-d] pirimidin sistemleri sentez edilmiştir [43,46,47].



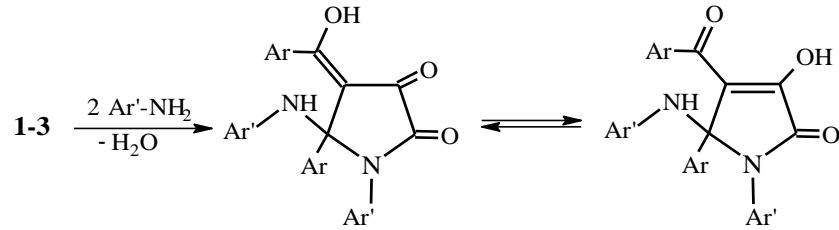
Genellikle düşük sıcaklıkta (60-80 °C'de) izonitril, schiff bazları, karbodiimit, izosiyanat ve ketenimin gibi çeşitli dienofillerle yapılan reaksiyonlarda kondense

halkalı bileşikler sentezlenmiştir. Daha sonraki çalışmalarda  $^{17}\text{O}$  izotopu işaretleme yöntemi, **1** bileşiğine uygulanmıştır. Bu yöntemle izosiyanatlar, karbodiimitler, keten iminlerin reaksiyonları yeniden araştırılmış ve daha önce elde edilene benzer hetero mono- ve bisiklik ürünler elde edilerek bu çalışmalarla, reaksiyonların yürüyüşüne ve mekanizmalarının aydınlatılmasına önemli katkılarda bulunulmuştur [48,49].

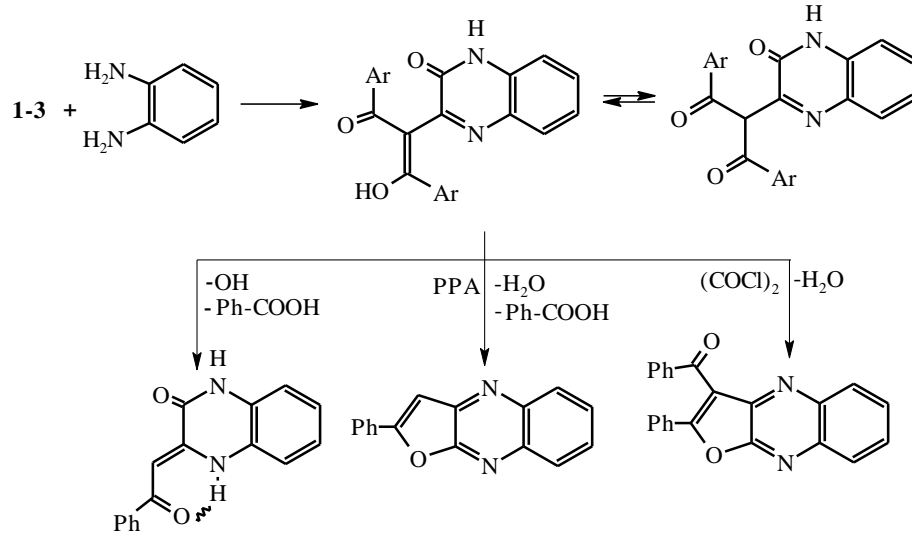
### 1.3.3. Nükleofiller ile Olan Reaksiyonlar

Daha öncede belirtildiği gibi, **1-3** bileşiklerinin elektrofilik merkezleri vardır ve nükleofillerle karşı oldukça aktiftirler. Dolayısıyla, nükleofilin yapısına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak çeşitli heterosiklik bileşiklerin sentezine imkan vermektedirler. Ancak, su ve etil alkol gibi nükleofiller ile kolayca etkileşerek, dibenzoilmetan ve okzalik asit (alkol takdirinde ester) türevleri verecek şekilde bozunarak başlangıç maddelerine dönüştükleri bilinmektedir [50,51].

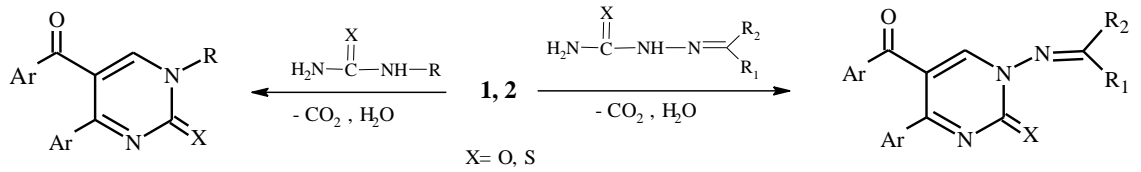
Literatürde yer alan **1-3**'ün çeşitli aminlerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonlarından bazıları aşağıda görülmektedir. **1-3**'ün aromatik aminlerle yapılan reaksiyonlarında çeşitli pirrolin türevi bileşikler sentez edilmiştir [8,16,50].



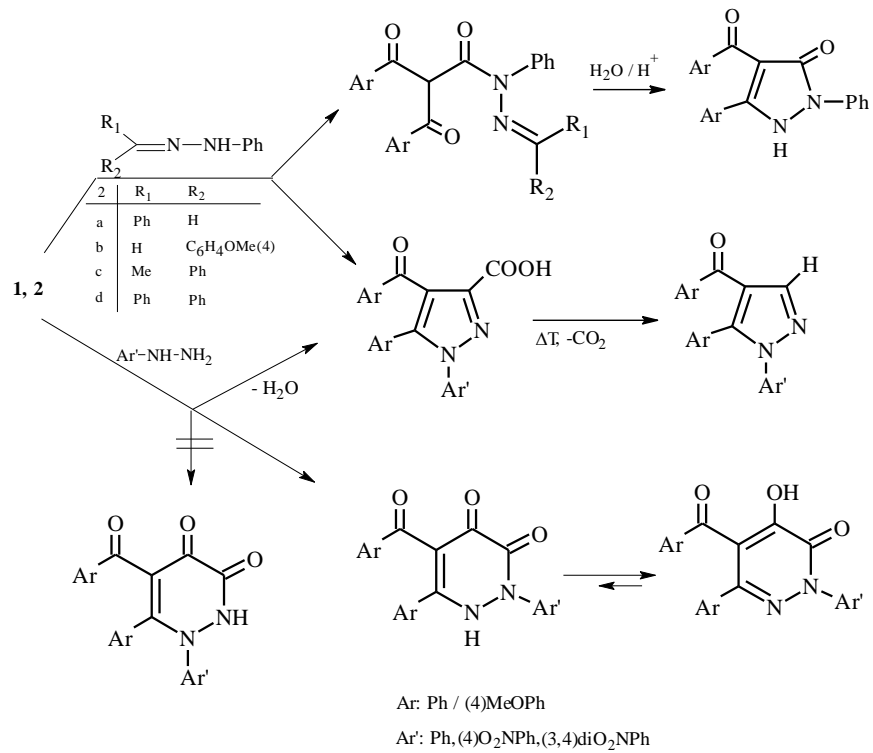
**1-3** Bileşiklerinin *o*-fenilendiaminlerle uygun şartlardaki reaksiyonlarında ise aşağıda görüldüğü gibi kinoksalin türevi bileşikler elde edilmiş ve bunların da müteakip reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [16,52,53].



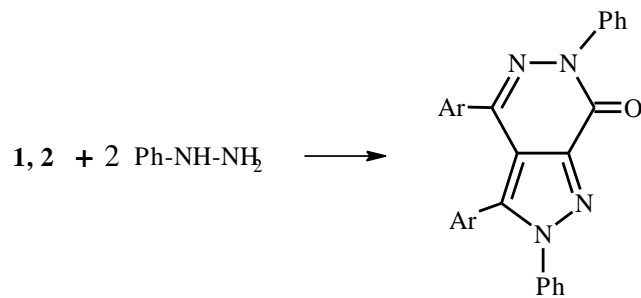
**1** ve **2**'nin çeşitli tiyosemikarbazonlar, semikarbazonlar, üreler ve tiyöürelerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [54-56]. **3**'ün semi- ve tiyosemikarbazonlarla reaksiyonları da çalışılmıştır [57-59].



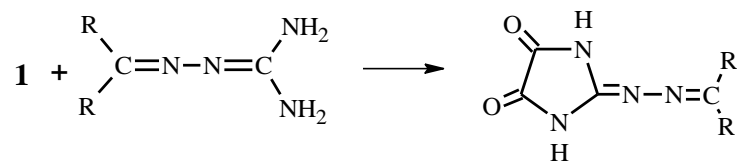
Diğer bir ilginç çalışma da **1** ve **2**'nin fenilhidrazinlerle ve **1**'in çeşitli fenilhidrazonlarla reaksiyonlarıdır. Burada her bir fenilhidrazon, **1** ile gerek benzenli ortamda ve gerekse 70-80 °C'lerde direk olarak bir pirazol-3-karboksilli asit türevini vermektedir [60-62]. Ayrıca, **2** bileşiğinin hidrazonlarla reaksiyonu sonucu propanohidrazit türevi olan düz zincirli bileşiklerin oluştuğu gözlenmiştir [63]. Diğer yönden **1** ve **2**'in fenilhidrazin ile reaksiyonunun süzütüsünden de bir piridazin-3-on türevi bileşik elde edilmiştir [60]. Toplu reaksiyon şeması ise aşağıda gösterildiği gibidir.



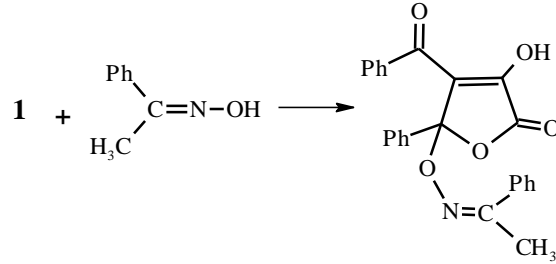
1 ve 2 Bileşiklerinin 2 mol fenilhidrazin ile reaksiyonlarından pirazolo-piridazin türevi bileşikler elde edilmiştir [64,65].



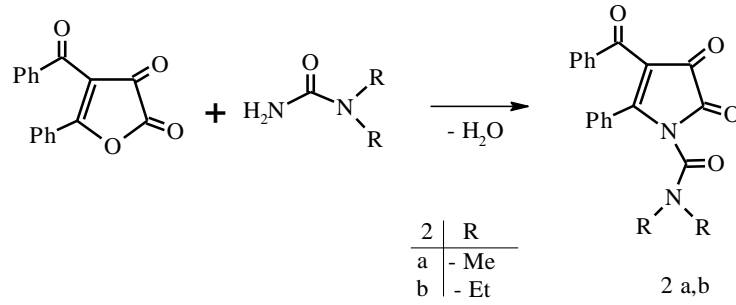
1'in çeşitli aminoguanidinlerle reaksiyonlarında ise pirimidin sistemleri yerine, aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü üzere, imidazol sistemlerinin oluştuğu belirlenmiştir [66].



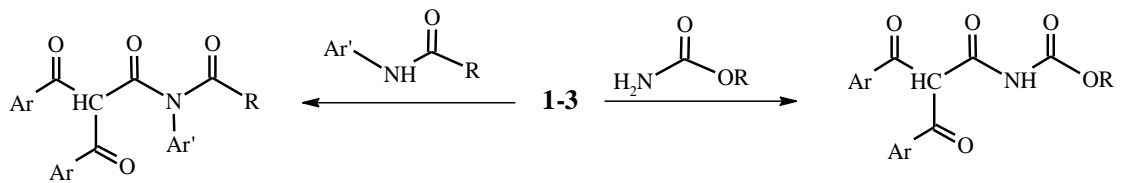
**1**'in oksimlerle de halka açılması olmadan direk katılma reaksiyonları verdiği görülmüştür. Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin ayrıca termolizi yapılarak, yeni tür bileşiklerin elde edilmesi yoluna gidilmiştir [67].



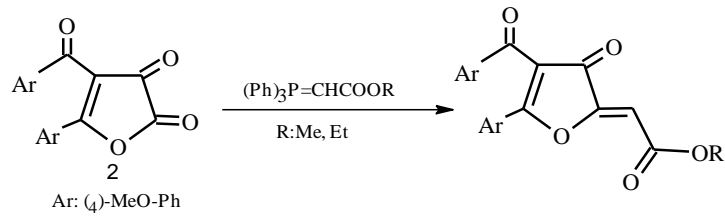
**1** Bileşiğinin *N,N*-dialkilürelerle reaksiyonundan ise aşağıda görülen pirroldion türevi bileşikler elde edilmiştir [68].



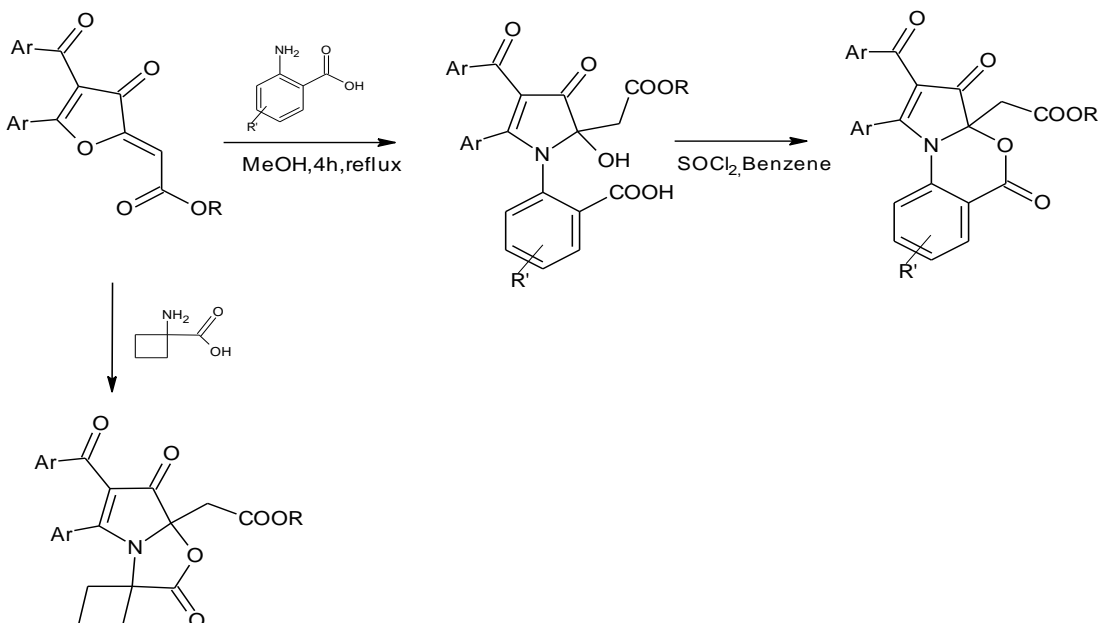
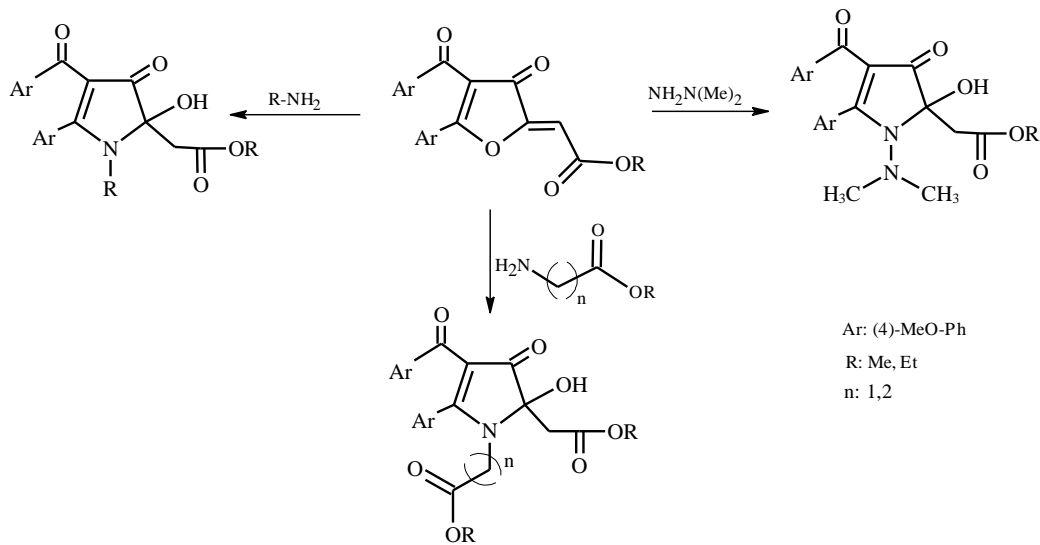
**1-3** Bileşiklerinin üretan, anilid ve amid türevleriyle reaksiyonları da çalışılarak, bu defa düz zincir yapısında sırasıyla; dibenzoilasetik asit-*N*-karboksialkil amid ve dibenzoil asetik asit-*N*-alkil amid türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [69-74].



Son yıllarda, **2** bileşiğinin bazı Wittig reaktifleri ile çözücü ortamında reaksiyonları sonucunda yeni furan-3(2*H*)-on bileşikleri sentezlenmiştir [75].



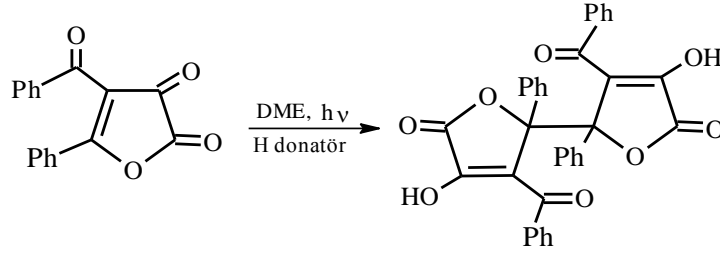
Bu bileşikler çeşitli aminler, hidrazinler, amino asitler, amino asit esterleri ve antranilik asit türevleri ile reaksiyonlarından çok sayıda pirrol-3-on türevleri elde edilerek tiyonil klorür ile halka kapama reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [76,77, 79].



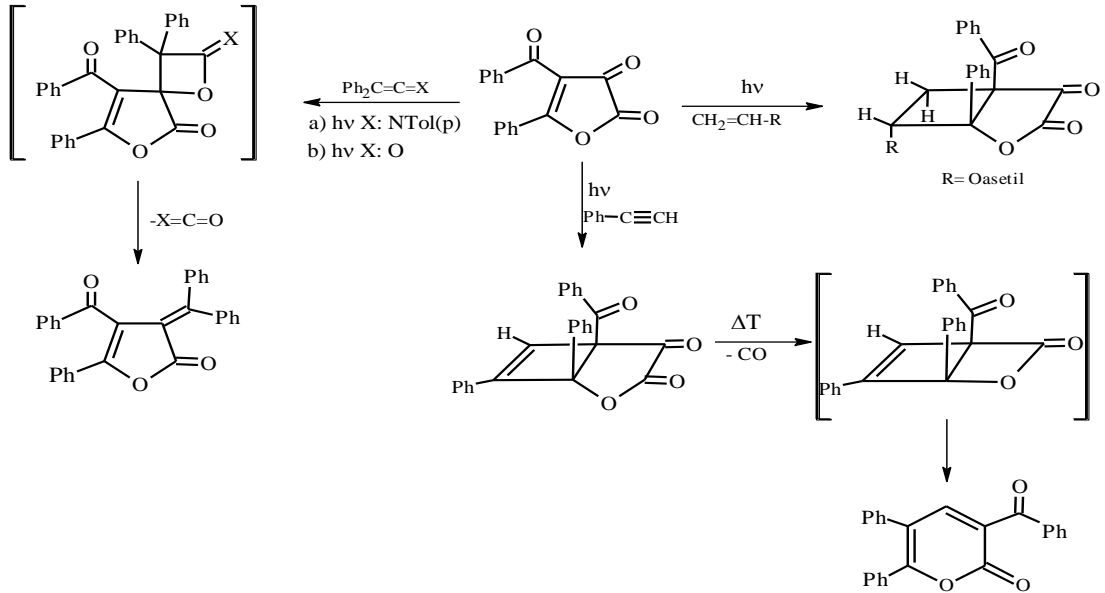


### 1.3.4. Fotokimyasal Reaksiyonları

1 Bileşiğinin yüksek basınçlı civa lambası ile inert bir çözücü (dimetoksi etan, toluen) içerisinde bir H-donatörle fotokimyasal indirgenmesi sonucu bis-furanon türevi bileşik sentez edilmiştir [51].



Vinil asetat, fenil asetilen gibi, elektronca zengin alken ve alkinlerin 1 bileşiği ile [2+2] sikloadisyon reaksiyonu neticesinde bisiklik yapıda heterosiklik bileşikler ve piron türevi ürünler elde edilmiştir. Ayrıca difenil keten veya N-aril difenilketeniminin ile fotokimyasal reaksiyonlarından furanon türevi bileşiklerin oluştuğu gözlenmiştir [42,51,78].



## **2. MATERYAL VE METOT**

### **2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Çalışmalarımızda kullanılan başlıca kimyasal maddeler, Merck, Aldrich, Fluka ve Sigma gibi firmalardan ithal edilen reaktifler olup, analitik saflıktadırlar. Reaksiyon ortamında ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan benzen, toluen, etil alkol, v.b. organik çözücüler ise laboratuvarımızda çeşitli işlemlerle saflaştırılarak kullanılmışlardır.

### **2.2. Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar**

Deneyler sırasında kullanılan araç ve cihazlar aşağıdaki sıralamada görülmektedir. Bunlardan gerektiği yerlerde yararlanılmıştır.

- LECO-932 CHNS-O marka elementel analiz cihazı,
- Perkin Elmer marka Spectrum One FT-IR spektrometresi,
- Heildoph marka Isıtıcıli manyetik karıştırıcı,
- Heildoph marka dönel buharlaştırıcı,
- Bruker marka Avance 400 MHz NMR cihazı,
- Electrothermal 9200 marka erime noktası cihazı,
- Nüve marka FN-500 model etüv (300°C),
- Camag marka ince tabaka kromatogram lambası (254/366 nm),
- DC Alufolien Kiesegel 60 F 254 Merck TLC levhaları.
- R17 Cot marka mekanik karıştırıcı
- Edwards marka vakum pompası

### 2.3. Deneylerde Kullanılan Metotlar

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

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ise; elementel analiz, IR, NMR spektrofotometrelerinden faydalanılmıştır. Bilindiği gibi IR spektroskopisi tekniği, organik bileşiklerdeki fonksiyonel grupların tespit edilmesinde kullanılır. Spektrumların değerlendirilmesinde IR korelasyon tabloları, literatür bilgileri ve bazı yardımcı kitaplardan faydalanılmıştır. NMR spektroskopisi yardımıyla molekülde bulunan hidrojen ve karbon atomlarının türü, komşu olduğu gruplar ve sayıları hakkında bilgi edinilebilir.  $CDCl_3$  ve DMSO'da çözülerek alınan NMR spektrumlarının yorumu NMR korelasyon tabloları, literatür bilgileri, bazı yardımcı kitaplar ve bilgisayar programlarından yararlanılarak yapılmıştır.

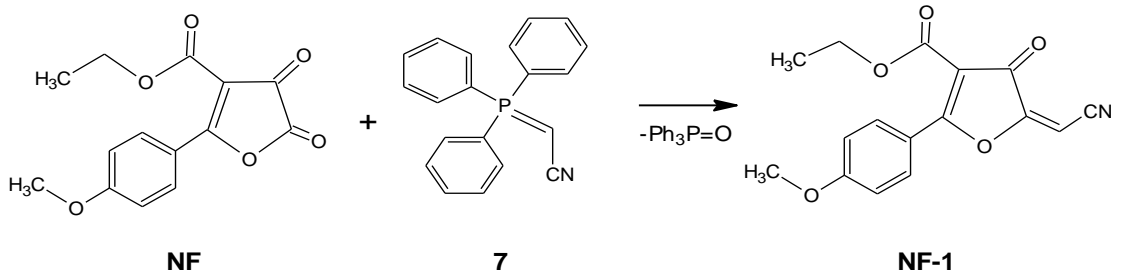
Elementel ve IR analizleri, Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, NMR analizleri, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yapılmıştır.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

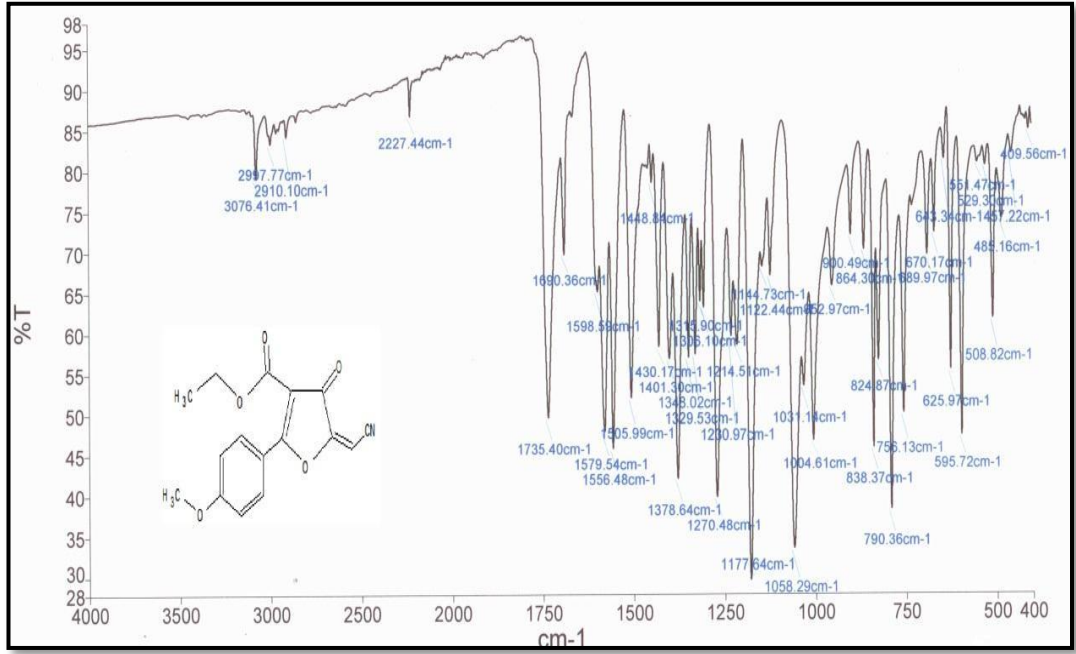
#### 3.1 Etil(5E)-5-(siyanometilen)-2-(4-metoksifenil)-4-okso-4,5-dihidrofuran-3-karboksilat (NF-1) Sentezi

Etil 2-(4-metoksifenil)-4,5-diokso-4,5-dihidrofuran-3-karboksilat (NF) bileşiği balonda tartılıp benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine (trifenilfosforanylid)asetonitril (7) bileşiği ayrı bir beherde benzende çözülüp balona yavaş yavaş ilave edildi. CaCl<sub>2</sub> kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılmaya bırakıldı. Çözücüsü rotavapordan atılıp, kalan yağimsı ürün çok az diklormetanda çözülüp dietileterde çöktürüldü. Oluşan sarı renkli ürün süzüldü. Yapılan ince tabaka kromatografisi (TLC), erime noktası tetkikleri sonucu ürünün başlangıç maddesinden farklı olduğu anlaşıldı.

Yeni ürünün elementel analizi yapıldı. Analiz sonucuna göre bu bileşiğin molekül formülünün C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub> şeklinde olduğu belirlendi.

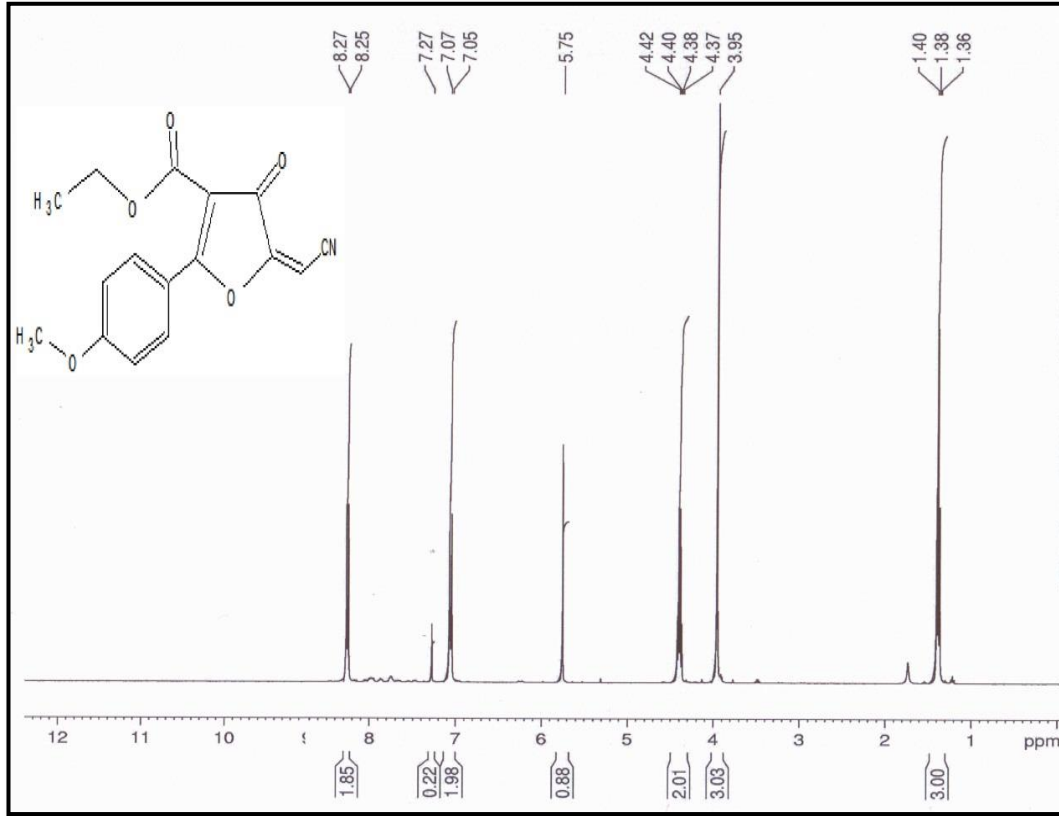


Şekil 1’de NF-1 bileşiğinin IR spektrumu verilmiştir. 3076.41 cm<sup>-1</sup>’deki pik aromatik C-H titreşimine, 2977.77-2910.10 cm<sup>-1</sup> arasındaki pikler ise alifatik C-H titreşimlerine aittir. 2227.44 cm<sup>-1</sup>’deki pik –CN grubuna aittir. 1735.40 cm<sup>-1</sup>’de ester karbonili ve 1690.36 cm<sup>-1</sup>’deki gerilme titreşimleri de halkadaki karbonil gruplarını temsil eder. 1598.58-1579.84 cm<sup>-1</sup>’deki pik C=C gerilme titreşimlerini gösterir.



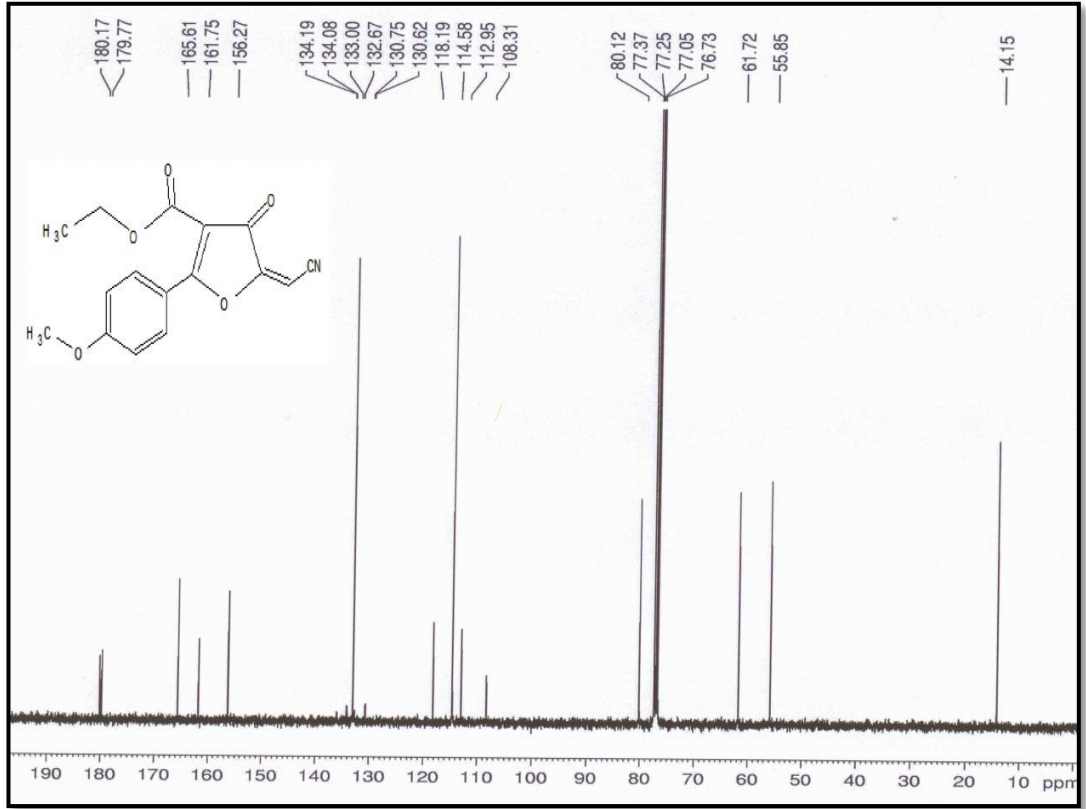
**Şekil 1. NF-1 Bileşiğinin IR Spektrumu**

Şekil 2’de verilen 400 MHz’lik <sup>1</sup>H-NMR spektrumu **NF-1** bileşiği CDCl<sub>3</sub>’da çözülerek alınmıştır. **NF-1** bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda:  $\delta = 1.36-1.38-1.40$  ppm’deki triplet pik CH<sub>2</sub>’ye bağlı CH<sub>3</sub> protonlarını vermektedir.  $\delta = 3.95$  ppm’deki singlet pik fenil halkasına bağlı metoksi grubundaki protonlara,  $\delta = 4.37-4.38-4.40-4.42$  ppm’deki kuartet pik metilen protonlarına aittir.  $\delta = 5.75$  ppm’deki metin (C-H) protonuna,  $\delta = 8.27-7.05$  ppm’deki multipler pikler ise aromatik halkadaki protonları simgeler.



Şekil 2. NF-1 Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Şekil 3’de NF-1 bileşiğinin 400 MHz’de ve CDCl<sub>3</sub>’da çözülerek alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna göre molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri yorumlanmıştır.  $\delta = 14.15$  ppm’deki CH<sub>2</sub>’ye bağlı CH<sub>3</sub> karbonuna,  $\delta = 55.85$  ppm’deki fenil halkasına bağlı metoksi karbonuna,  $\delta = 80.12$  ppm’deki nitril grubuna bağlı -CH karbonuna,  $\delta = 61.72$  ppm’deki metile bağlı CH<sub>2</sub> karbonuna,  $\delta = 165.61$ - $112.95$  ppm aralığında görülen multiple pik aromatik, alifatik C=C karbonlarına,  $\delta = 179.77$  ppm etoksi grubuna bağlı karbonil karbonuna,  $\delta = 180.17$  ppm’deki ise halkadaki karbonil karbonuna aittir. Ayrıca, spektrumdaki 77 ppm civarında görülen pikler ise çözücü olan CDCl<sub>3</sub>’a ait piklerdir.

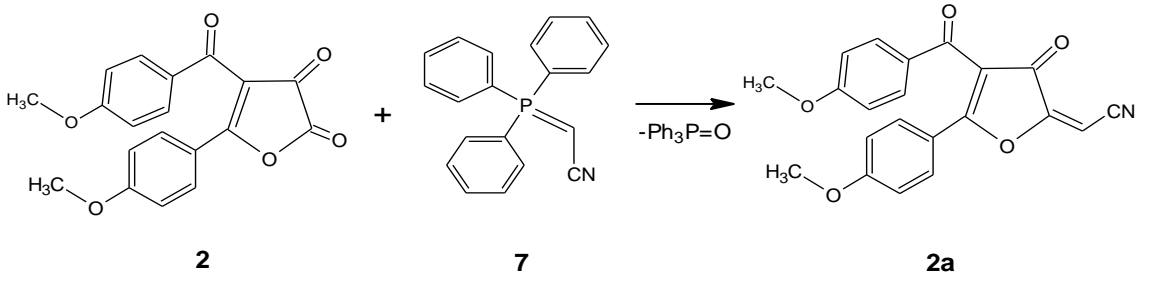


Şekil 3. NF-1 Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

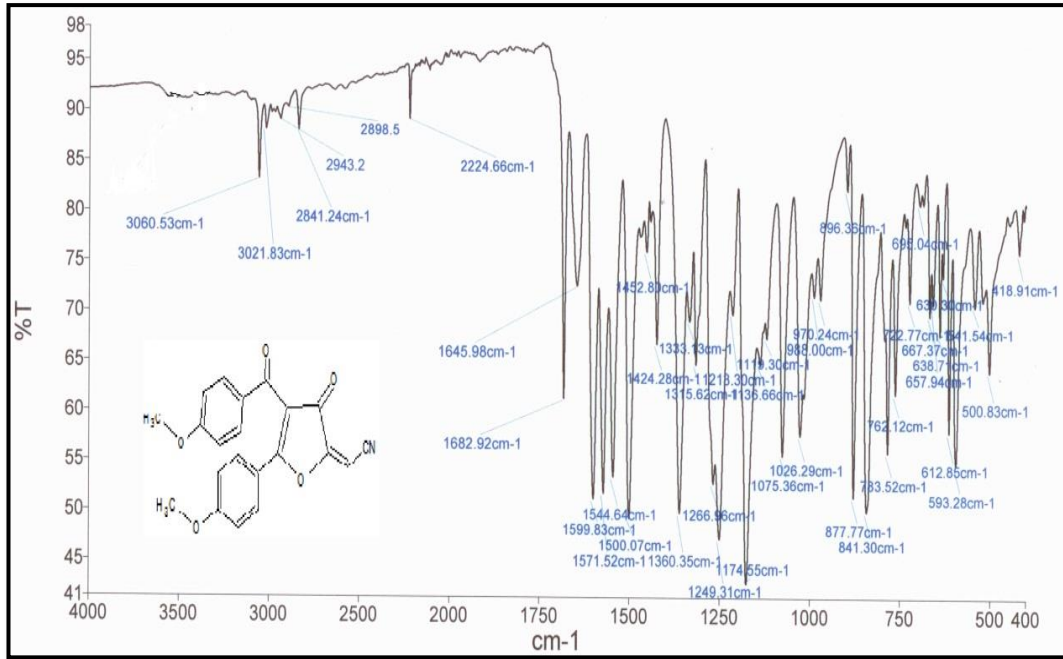
### 3.2 (2E)-[4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-oksofuran-2-(3H)-yiliden]asetonitril (2a) Sentezi

4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)furan-2,3-dion (**2**) bileşiği balonda tartılıp benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine (trifenilfosforanylid)asetonitril (**7**) bileşiği yavaş yavaş ilave edildi. CaCl<sub>2</sub> kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılmaya bırakıldı. Çözücüsü rotavapordan atılıp, kalan yağimsı ürün çok az diklormetanda çözülüp dietileterde çöktürüldü. Oluşan sarı renkli ürün süzüldü. Yapılan ince tabaka kromatografisi (TLC), erime noktası tetkikleri sonucu ürünün başlangıç maddesinden farklı olduğu anlaşıldı.

Yeni ürünün elementel analizi yapıldı. Analiz sonucuna göre bu bileşiğin molekül formülünün C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub> şeklinde olduğu belirlendi.



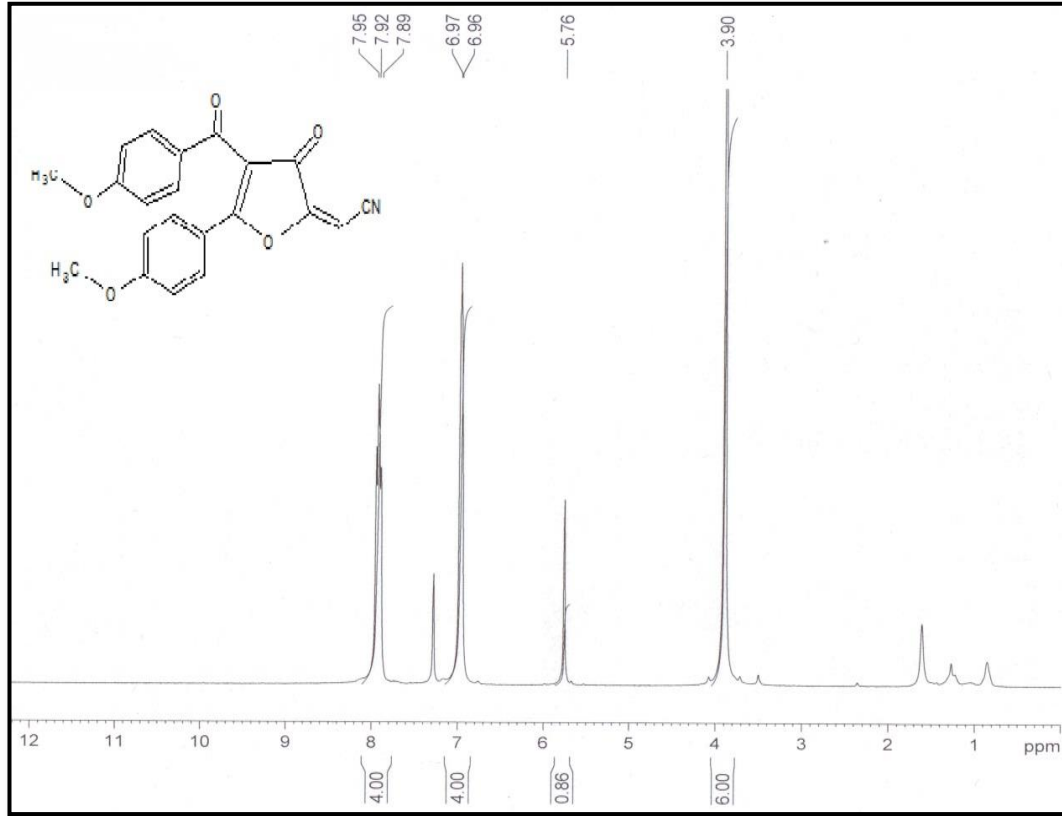
Şekil 4’de **2a** bileşiğinin IR spektrumu verilmiştir. 3060.53-3021.83  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikler aromatik C-H titreşimine, 2943.2-2841.24  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler ise alifatik C-H titreşimlerine aittir. 2224.66  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pik  $-\text{CN}$  grubuna aittir. 1682.92 ve 1645.98  $\text{cm}^{-1}$ ’deki gerilme titreşimleri moleküldeki karbonil gruplarını temsil eder. 1544.64  $\text{cm}^{-1}$  C=C titreşimleridir.



**Şekil 4. 2a Bileşiğinin IR Spektrumu**

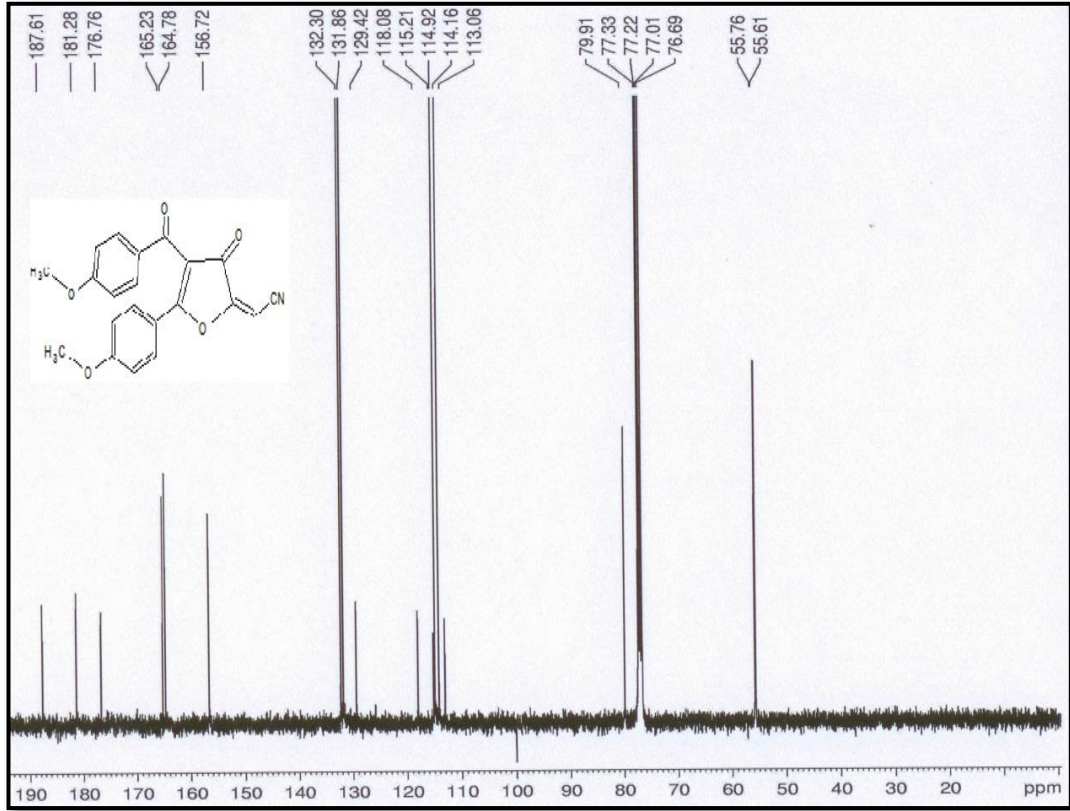
Şekil 5’de verilen 400 MHz’lik  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu **2a** bileşiği  $\text{CDCl}_3$ ’da çözülerek alınmıştır. **2a** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda:  $\delta = 3.90$  ppm’deki singlet pik fenil halkasına bağlı metoksi grubundaki protonlarını,  $\delta = 5.76$  ppm’deki metin (C-H) protonunu,  $\delta = 6.96$ -7.95 ppm’deki multiyet pikler ise aromatik halkadaki protonları simgeler.





**Şekil 5. 2a** Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Şekil 6'da **2a** bileşiğinin 400 MHz'de ve CDCl<sub>3</sub>'da çözülerek alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna göre molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değeri şöyle yorumlanmıştır.  $\delta = 55.76-55.61$  ppm'deki fenil halkasına bağlı metoksi karbonları,  $\delta = 79.91$  ppm'deki nitril grubuna bağlı -CH karbonu,  $\delta = 165.23-113.06$  ppm aralığında görülen multiple pik aromatik, alifatik C=C karbonları,  $\delta = 187.61$  ppm etoksi grubuna bağlı karbonil karbonu,  $\delta = 181.28$  ppm'deki ise halkadaki karbonil karbonudur. Ayrıca, spektrumdaki 77 ppm civarında görülen pikler ise çözücü olan CDCl<sub>3</sub>'a ait piklerdir.

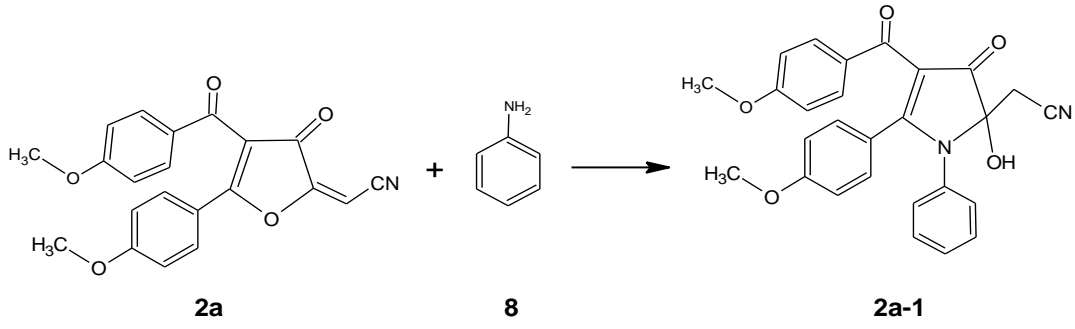


Şekil 6. 2a Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

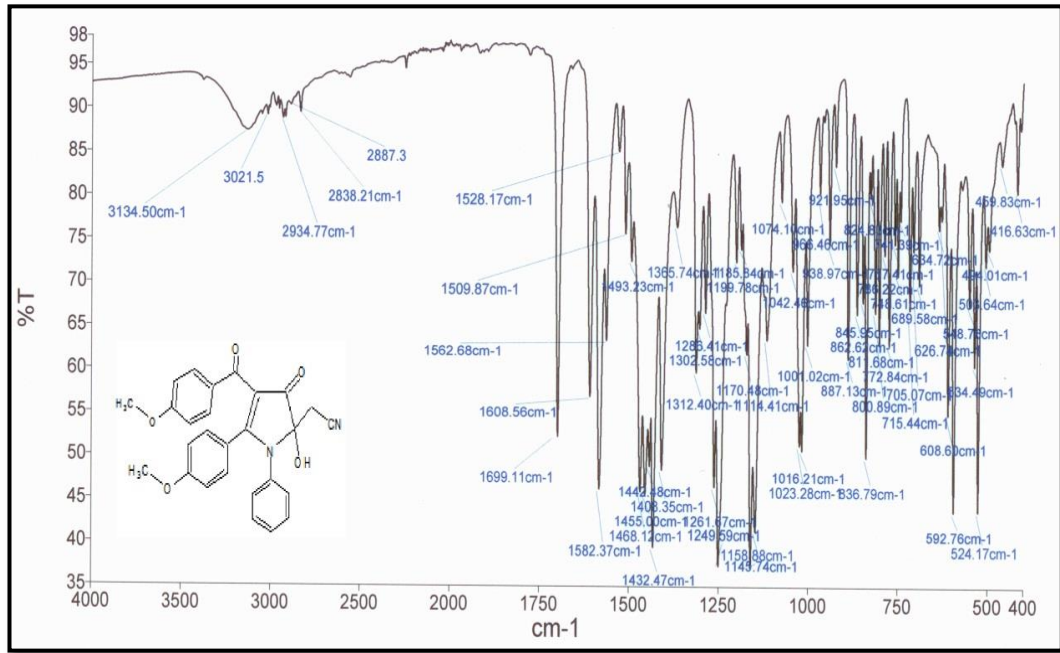
### 3.2.1 Bileşik 2a'nın Anilin İle Reaksiyonu

Bileşik 2a balonda tartılıp benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine anilin (8) bileşiği yavaş yavaş ilave edildi. CaCl<sub>2</sub> kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılmaya bırakıldı. Çözücüsü rotavapordan atılıp, oluşan ürün süzüldü. Yapılan ince tabaka kromatografisi (TLC), erime noktası tetkikleri sonucu ürünün başlangıç maddesinden farklı olduğu anlaşıldı.

Yeni ürünün elementel analizi yapıldı. Analiz sonucuna göre bu bileşiğin molekül formülünün C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> şeklinde olduğu belirlendi.



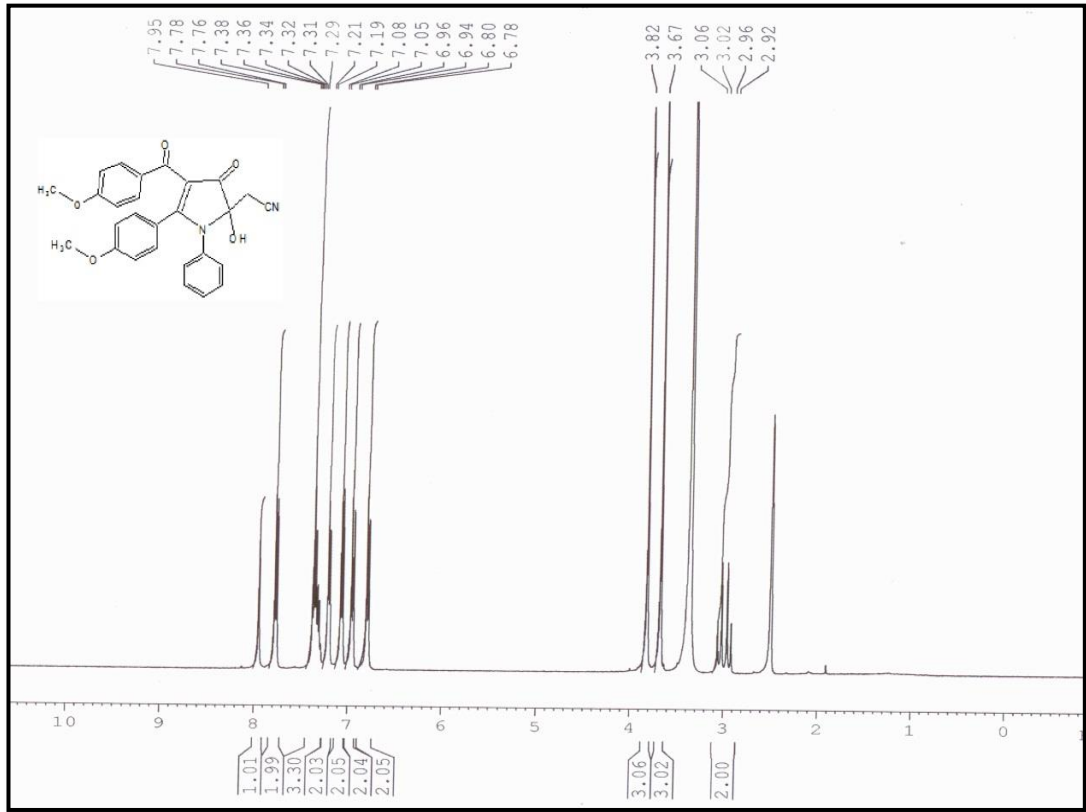
Şekil 7’de **2a-1** bileşiğinin IR spektrumu aşağıda verilmiştir.  $3134.50\text{cm}^{-1}$  deki pikler OH titreşimine,  $3021.5\text{-}2934.77\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler aromatik C-H titreşimine,  $2838.2\text{-}2887.3\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler ise alifatik C-H titreşimlerine aittir.  $2200\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik CN grubuna aittir.  $1699.11\text{ cm}^{-1}$ ’deki üst üste binmiş gerilme titreşimleri moleküldeki karbonil gruplarını temsil eder.  $1582.37\text{ cm}^{-1}$  C=C titreşimleridir.



**Şekil 7. 2a-1 Bileşiğinin IR Spektrumu**

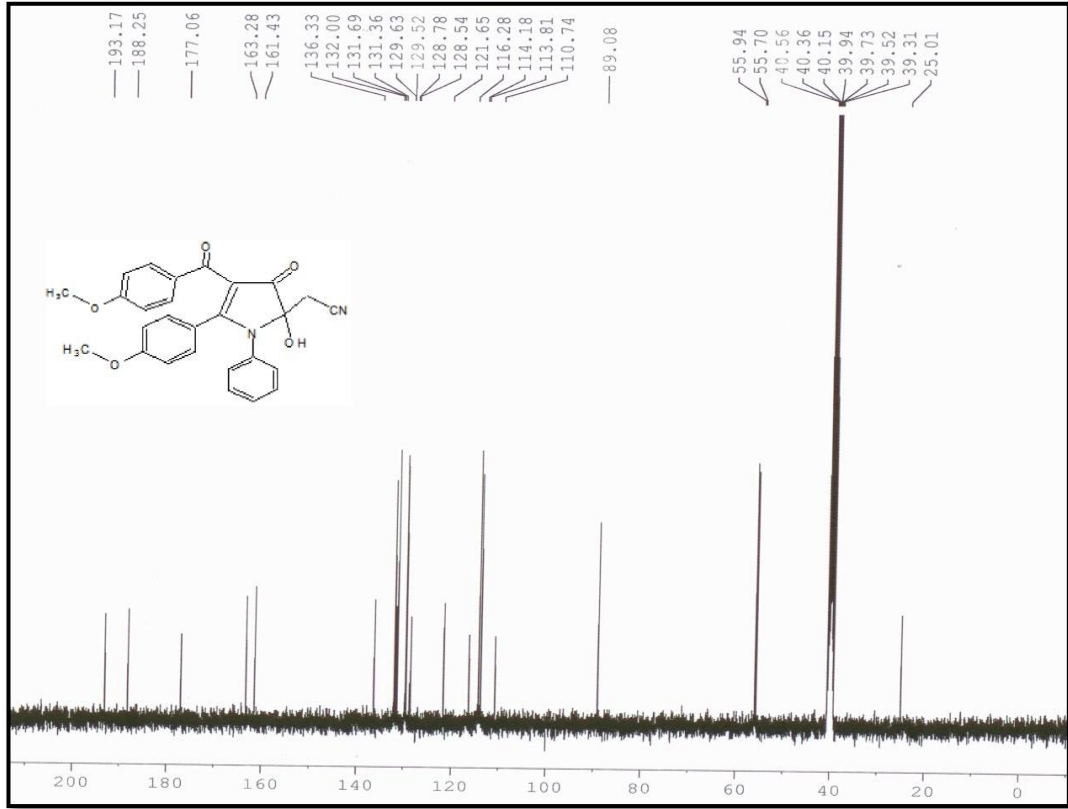
Şekil 8’de **2a-1** bileşiğinin DMSO’da çözülerek alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu verilmektedir. Buna göre: karbonil grubuna bağlı CH<sub>2</sub> protonlarında AB sistemi görülmektedir. Sistemin A kısmını  $\delta = 2.92, 2.96$  ppm’deki pikler, sistemin B kısmını  $\delta = 3.02, 3.06$  ppm deki pikler oluşturur.  $\delta = 3.83$  ve  $3.67$  ppm’de gözlenen pikler moleküldeki metoksi gruplarındaki protonlara,  $\delta = 7.95$  ppm’de gözlenen singlet pik

-OH protonlarına,  $\delta = 7.95$ - $6.78$  ppm arasında görülen multiple pik aromatik protonlara ve OH grubunun protonuna aittir. Ayrıca, spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içindedir.



Şekil 8. **2a-1** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

**2a-1** bileşiğinin DMSO çözülerek alınan  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu Şekil 9'da verilmiştir. Buna göre:  $\delta = 25.01$  ppm'deki pik nitril grubuna bağlı  $\text{CH}_2$  karbonunun,  $\delta = 55.70$ - $55.94$  ppm'deki ise fenil grubuna bağlı metoksi grubunun karbon pikidir.  $\delta = 89.08$  ppm'deki OH'ın bağlı olduğu karbonun piki,  $\delta = 110.74$ - $177.06$  ppm arasında görülen pikler aromatik, alifatik  $\text{C}=\text{C}$ ' lardır.  $\delta = 188.25$  ppm'deki pik grubuna bağlı karbonil karbonuna,  $\delta = 193.17$  ppm'deki pik ise beşli halkadaki karbonil karbonuna aittir. DMSO'ya ait pik ise  $\delta = 40$  ppm'deki şiddetli pik olarak görülmektedir.



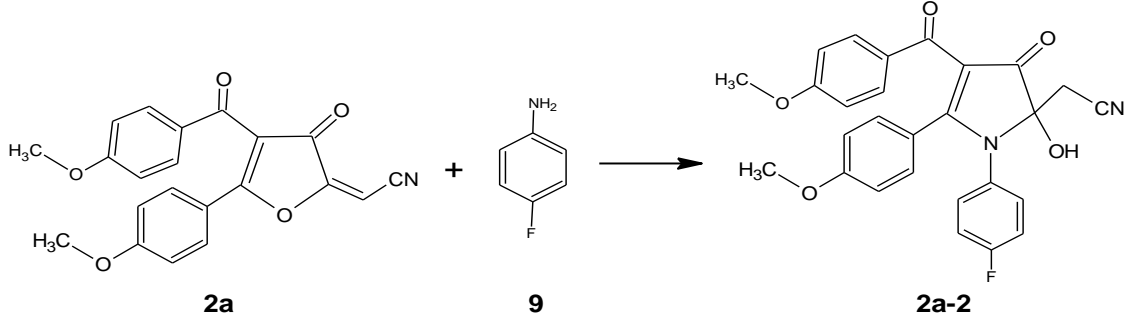
**Şekil 9.** **2a-1** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve elementel analiz bilgileri ışığında, **2a-1** bileşiğinin açık formülü aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre [2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-okso-1-fenil-2,3-dihidro-1*H*-pirrol-2-il]asetonit ril şeklinde adlandırılır. Adlandırma için ACD (Advanced Chemistry Development inc.) firmasının “IUPAC Name Generator” ve internetten alınan “Beilstein Auto Nom (ISIS draw 2.4)” ve “Chemsketch 5.0” programlarından yararlanılmıştır.

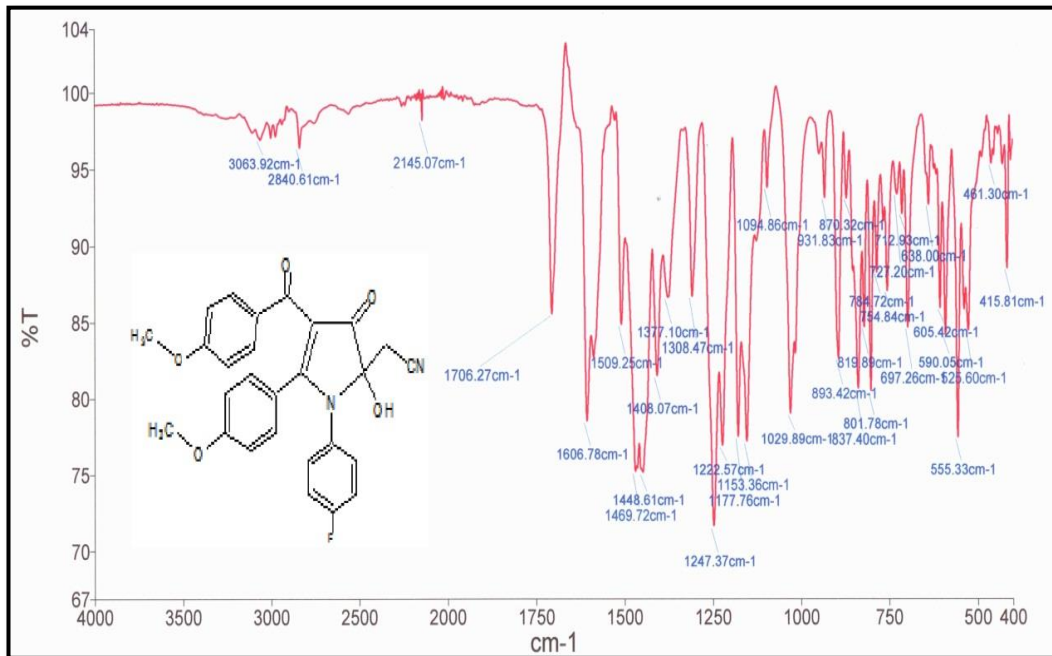
### 3.2.2 Bileşik 2a'nın 4- Flor-Anilin İle Reaksiyonu

Bileşik **2a** balonda tartılıp benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine 4-flor-anilin (**9**) bileşiği yavaş yavaş ilave edildi.  $\text{CaCl}_2$  kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılmaya bırakıldı. Çözücüsü rotavapordan atıldı. Oluşan ürün dietiletere alındı bir gece soğuk karıştırıldı, daha sonra süzüldü. Yapılan ince tabaka kromatografisi (TLC), erime noktası tetkikleri sonucu ürünün başlangıç maddesinden farklı olduğu anlaşıldı.

Yeni ürünün elemental analizi yapıldı. Analiz sonucuna göre bu bileşiğin molekül formülünün  $C_{27}H_{21}FN_2O_5$  şeklinde olduğu belirlendi.



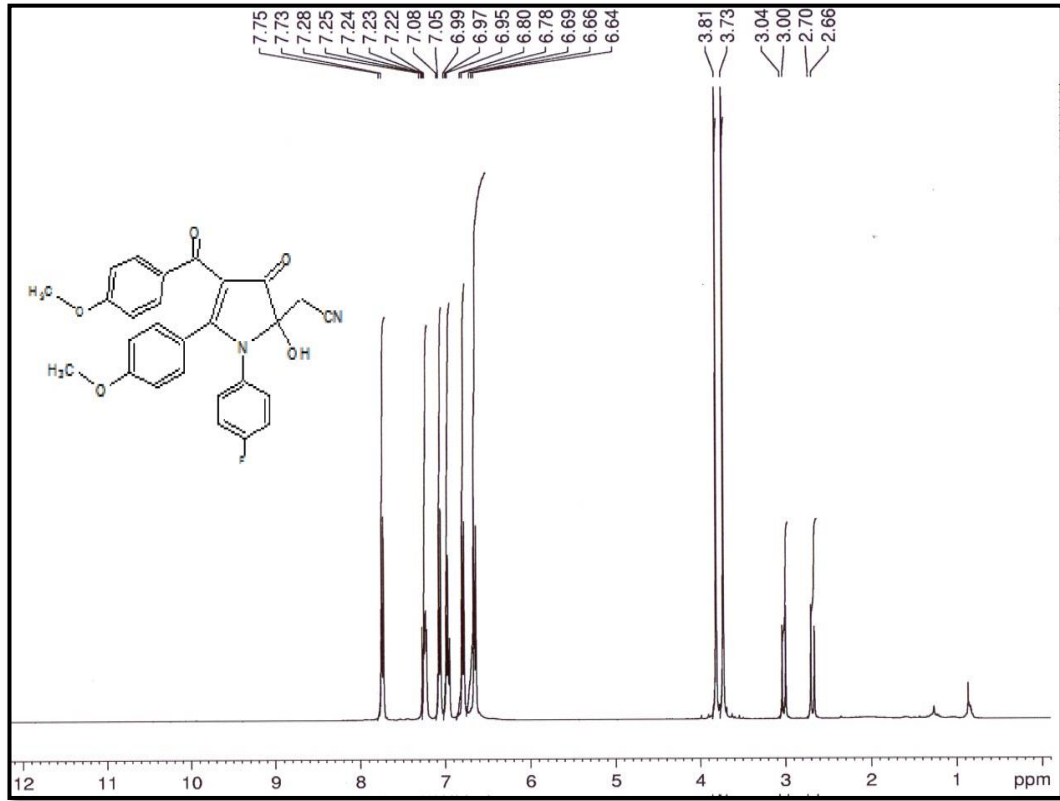
Şekil 10'da **2a-2** bileşiğinin IR spektrumu verilmiştir.  $3063.92cm^{-1}$  deki pik  $-OH$ ,  $2840.61cm^{-1}$  arasındaki pikler ise alifatik ve aromatik  $C-H$  titreşimlerine aittir.  $2145.07cm^{-1}$  deki pik  $-CN$  grubuna aittir.  $1706.27cm^{-1}$  deki üst üste binmiş gerilme titreşimleri moleküldeki karbonil gruplarını temsil eder.  $1606.76cm^{-1}$   $C=C$  titreşimleridir.  $1400-1000cm^{-1}$  aralığında da  $C-F$  grubunun titreşimleri görülür.



Şekil 10. **2a-2** Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 11'de **2a-2** bileşiğinin  $CDCl_3$ 'da çözülerek alınan  $^1H-NMR$  spektrumu verilmektedir. Buna göre;  $-CN$  grubuna bağlı  $CH_2$  protonlarında AB sistemi

görülmektedir. Sistemin A kısmını  $\delta = 2.76, 2.70$  ppm'deki pikler, sistemin B kısmını  $\delta = 3.00, 3.04$  ppm deki pikler oluşturur. 3.73-3.81 ppm'deki pikler fenil halkalarına bağlı olan metoksi gruplarındaki metil protonları, 6.64-7.75 ppm aralığındaki pikler ise aromatik protonları ve OH grubunun protonunu temsil eder.



Şekil 11. 2a-2 Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

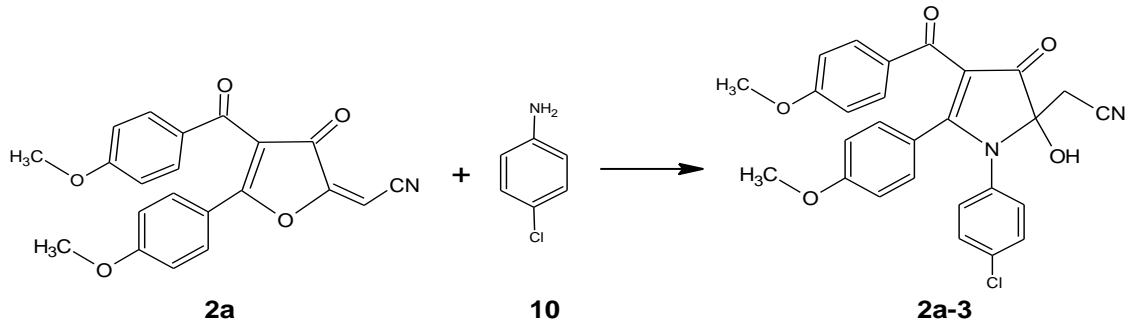
Bu bilgiler ışığında IUPAC adlandırma sistemine göre bileşik, [1-(4-florofenil)-2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3okso-2,3-dihidro-1*H*-pirrol-2-il] asetonitril şeklinde isimlendirilir.

### 3.2.3 Bileşik 2a'nın 4-Klor-Anilin ile Reaksiyonu

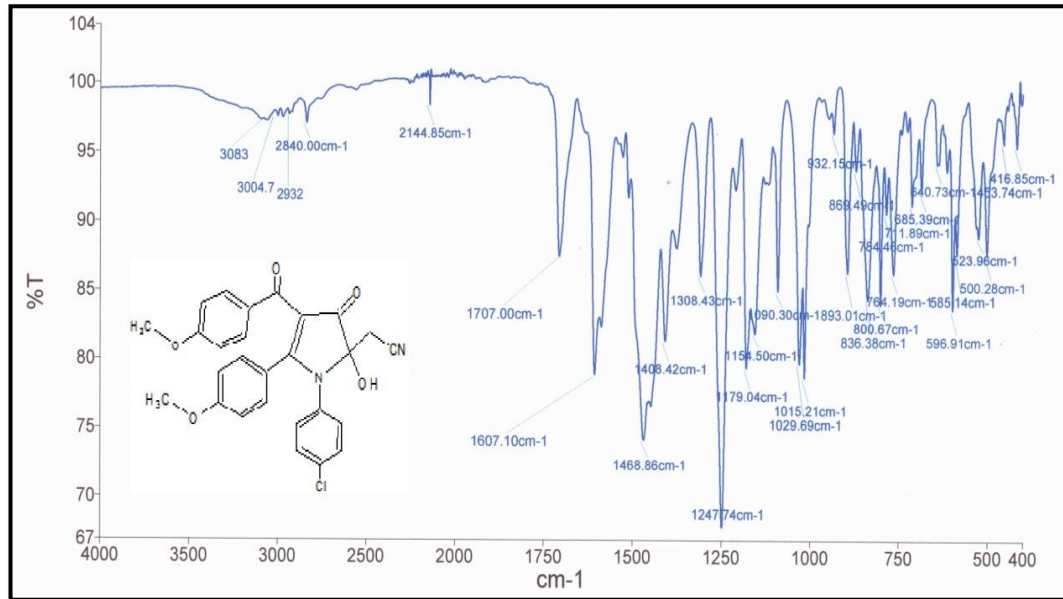
Bileşik 2a balonda tartılıp benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine 4-klor-anilin (10) bileşiği yavaş yavaş ilave edildi. CaCl<sub>2</sub> kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılmaya bırakıldı. Çözücüsü rotavapordan atıldı. Oluşan ürün dietiletere alındı. Bir gece oda şartlarında karışan madde süzüldü. Yapılan ince

tabaka kromatografisi (TLC), erime noktası tetkikleri sonucu ürünün başlangıç maddesinden farklı olduğu anlaşıldı.

Yeni ürünün elementel analizi yapıldı. Analiz sonucuna göre bu bileşiğin molekül formülünün  $C_{27}H_{19}O_5N_2Cl$  şeklinde olduğu belirlendi.



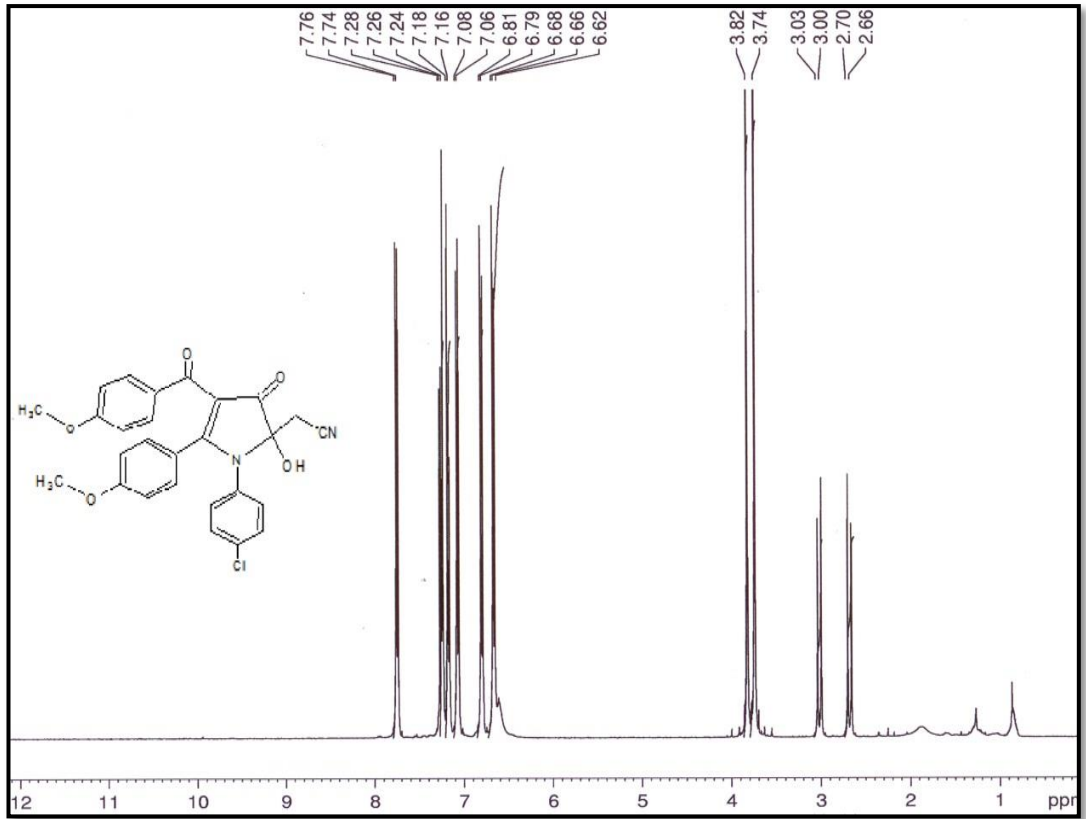
Şekil 12’de **2a-3** bileşiğinin IR spektrumu verilmiştir.  $3083\text{cm}^{-1}$  deki pik, -OH,  $3004.7\text{cm}^{-1}$  deki pikler aromatik C-H titreşimine,  $2932-2840\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler ise alifatik C-H titreşimlerine aittir.  $2144.85\text{cm}^{-1}$  deki pik -CN grubuna aittir.  $1707\text{cm}^{-1}$  deki üst üste binmiş gerilme titreşimleri moleküldeki karbonil gruplarını temsil eder.  $1607.10\text{cm}^{-1}$  C=C titreşimleridir.  $900-600\text{cm}^{-1}$  aralığında da C-Cl grubunun titreşimleri görülür.



Şekil 12. 2a-3 Bileşiğinin IR Spektrumu



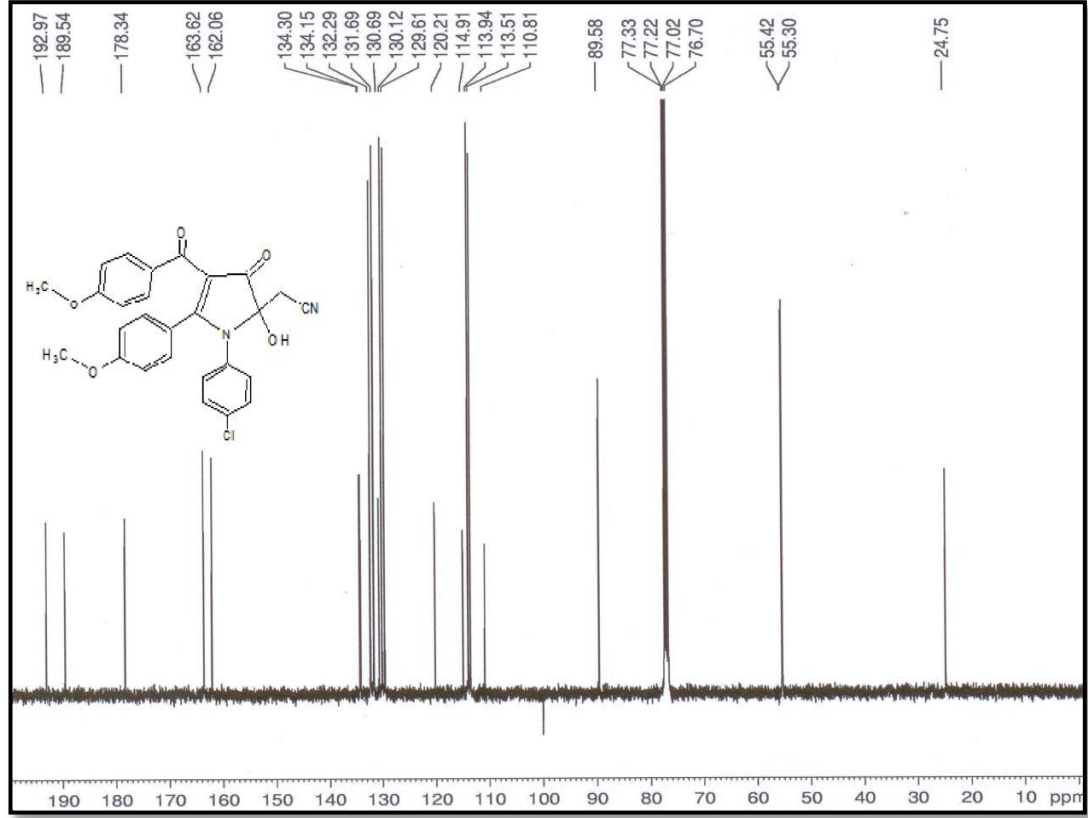
Şekil 13'de **2a-3** bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$ 'da çözülerek alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verilmektedir. Buna göre;  $-\text{CN}$  grubuna bağlı  $\text{CH}_2$  protonlarında AB sistemi görülmektedir. Sistemin A kısmını  $\delta = 2.66, 2.70$  ppm'deki pikler, sistemin B kısmını  $\delta = 3.00, 3.03$  ppm deki pikler oluşturur.  $3.74, 3.82$  ppm'deki pikler fenil halkalarına bağlı olan metoksi gruplarındaki metil protonlarıdır.  $6.62-7.76$  ppm aralığındaki pikler ise aromatik protonları ve OH grubunun protonunu temsil eder.



Şekil 13. **2a-3** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

Şekil 14'te **2a-3** bileşiğinin 400 MHz'de  $\text{CDCl}_3$ 'da çözülerek alınan  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumuna göre molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değeri şöyle yorumlanmıştır.  $\delta = 24.75$  ppm'deki  $\text{CN}$ 'e bağlı  $\text{CH}_2$  karbonunu,  $\delta = 55.42, 55.30$  ppm'deki fenil halkasına bağlı metoksi karbonlarını,  $\delta = 163.91, 100.25$  ppm aralığında görülen multiple pik aromatik, alifatik  $\text{C}=\text{C}$  karbonlarını,  $\delta = 165.07$  ppm etoksi grubuna bağlı karbonil karbonunu,  $\delta = 180.51$  ppm'deki metoksi grubuna bağlı karbonil karbonunu,  $\delta = 183.06$  ppm'deki ise halkadaki karbonil karbonunu

temsil eder. Ayrıca, spektrumdaki 77 ppm civarında görülen pikler ise çözücü olan  $CDCl_3$ 'a ait piklerdir.



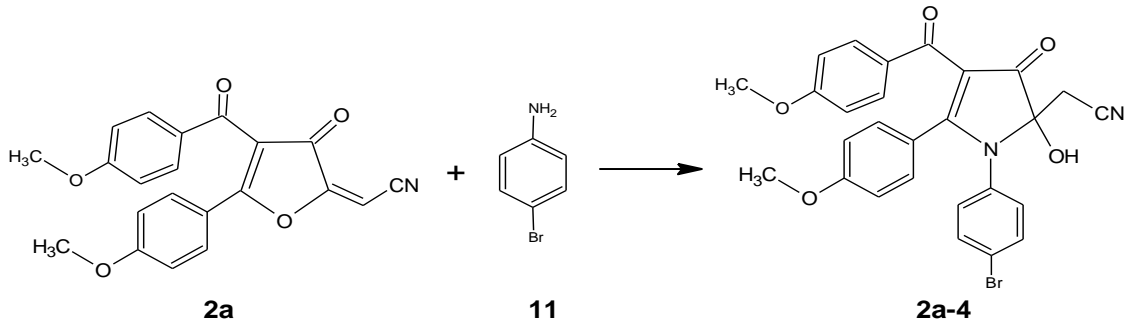
Şekil 14. 2a-3 Bileşiğinin  $^{13}C$ -NMR Spektrumu

Bu bilgiler ışığında IUPAC adlandırma sistemine göre bileşik, [1-(4-klorofenil)-2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1*H*-pirrol-2-il] asetonitril şeklinde isimlendirilir.

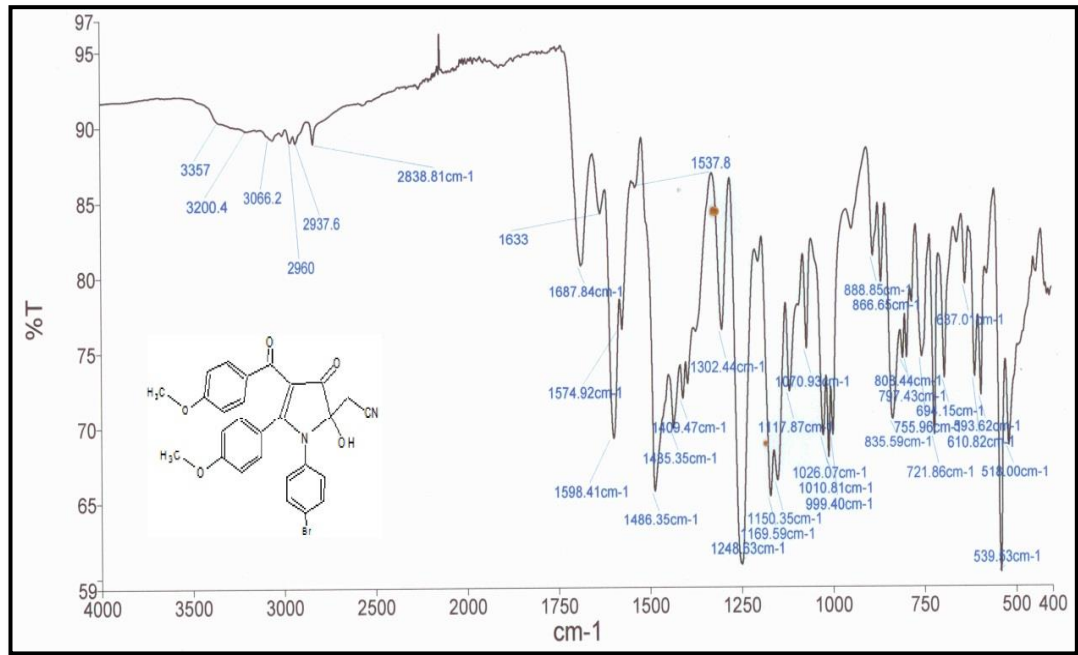
### 3.2.4 Bileşik 2a'in 4-Brom-Anilin ile Reaksiyonu

Bileşik 2a balonda tartılıp benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine 4-brom-anilin (11) bileşiği yavaş yavaş ilave edildi.  $CaCl_2$  kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılmaya bırakıldı. Çözücüsü rotavapordan atıldı. Madde heksanda çöktürüldü, daha sonra süzüldü. Yapılan ince tabaka kromatografisi (TLC), erime noktası tetkikleri sonucu ürünün başlangıç maddesinden farklı olduğu anlaşıldı.

Yeni ürünün elementel analizi yapıldı. Analiz sonucuna göre bu bileşiğin molekül formülünün  $C_{27}H_{19}O_5N_2Br$  şeklinde olduğu belirlendi.



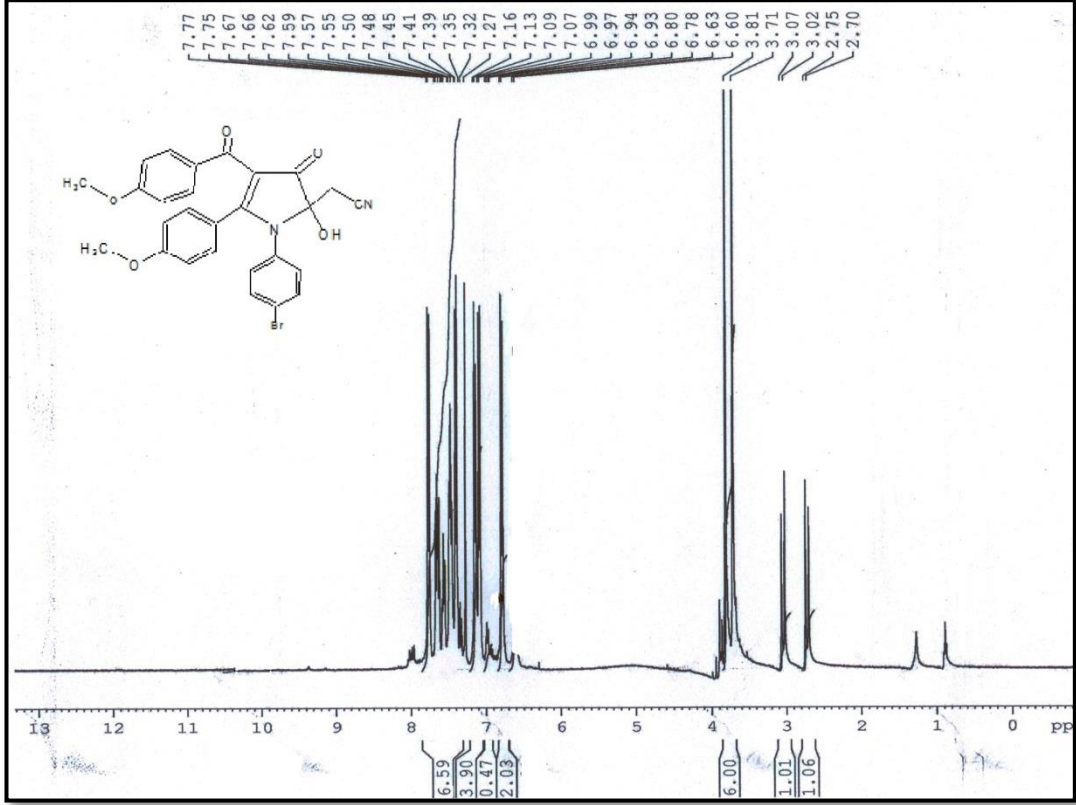
Şekil 15’de **2a-4** bileşiğinin IR spektrumu verilmiştir. 3357  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikler –OH titreşimine, 3200.4-3066,2 $\text{cm}^{-1}$ ’deki pik aromatik C-H titreşimine aittir. 2937.6-2838.81  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler ise alifatik C-H titreşimlerine aittir. 2125  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pik –CN grubuna aittir. 1687.84 ve 1633  $\text{cm}^{-1}$ ’deki gerilme titreşimleri moleküldeki karbonil gruplarını temsil eder. 1598.41  $\text{cm}^{-1}$  C=C titreşimleridir.



Şekil 15. **2a-4** Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 16’da **2a-4** bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$ ’da çözülerek alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verilmektedir. Buna göre; –CN grubuna bağlı  $\text{CH}_2$  protonlarında AB sistemi görülmektedir. Sistemin A kısmını  $\delta = 2.70, 2.75$  ppm’deki pikler, sistemin B kısmını  $\delta = 3.02, 3.07$  ppm deki pikler oluşturur. 3.71, 3.81 ppm’deki pikler fenil halkalarına

bağlı olan metoksi gruplarındaki metil protonları, 6.60-7.77 ppm aralığındaki pikler ise aromatik protonları ve OH grubunun protonunu temsil eder.



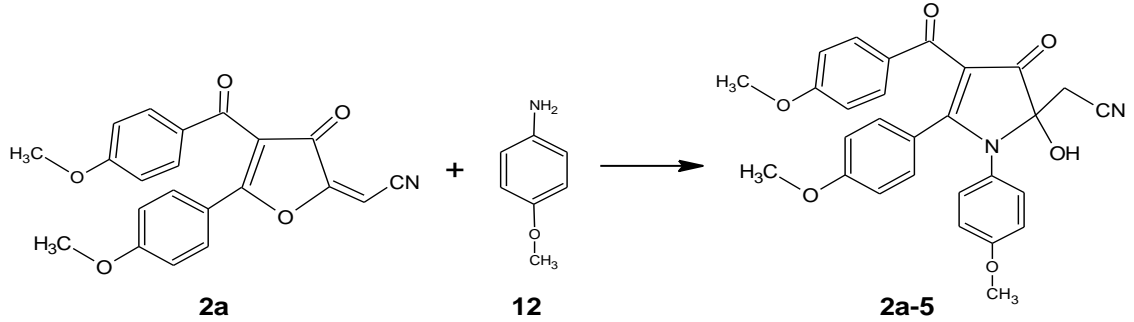
Şekil 16. 2a-4 Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Bu bilgiler ışığında IUPAC adlandırma sistemine göre bileşik, [1-(4-bromofenil)-2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3okso-2,3-dihidro-1H-pirrol-2-il] asetonitril şeklinde isimlendirilir

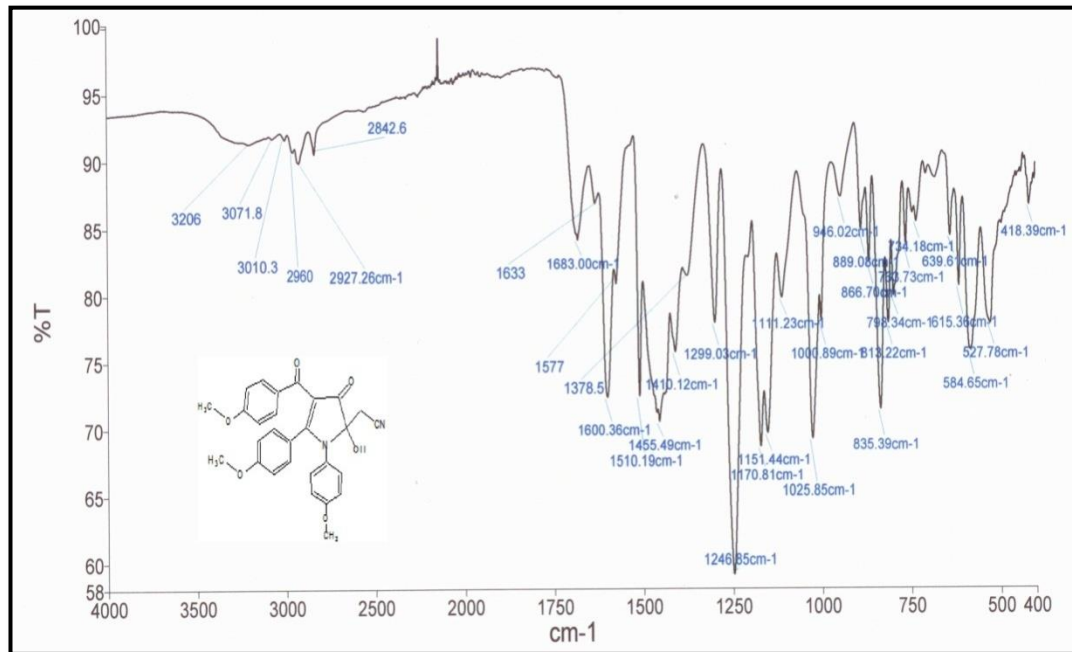
### 3.2.5 Bileşik 2a'nın p-Anisidin ile Reaksiyonu

Bileşik 2a benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine p-anisidin (12) ilave edilerek geri soğutucu altında, CaCl<sub>2</sub> kurutma başlığı takılarak kaynatıldı. Çözücü dönel buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Kalan yağmsı ürün mutlak eter-petrol eterine alındı. Bir gece oda şartlarında karışan madde süzüldü ve TLC uygulanarak etil asetat-*n*-hekzan (4:1) karışımında kolon kromatografisi yapılmaya karar verildi. Uygulanan kolon kromatografisi ile ürün saflaştırıldı ve elementel analiz sonucuna göre bileşiğin

kapalı formülünün  $C_{28}H_{22}N_2O_6$  olduğu belirlendi. İlgili bileşiğin reaksiyon denklemi ise aşağıdaki gibidir.



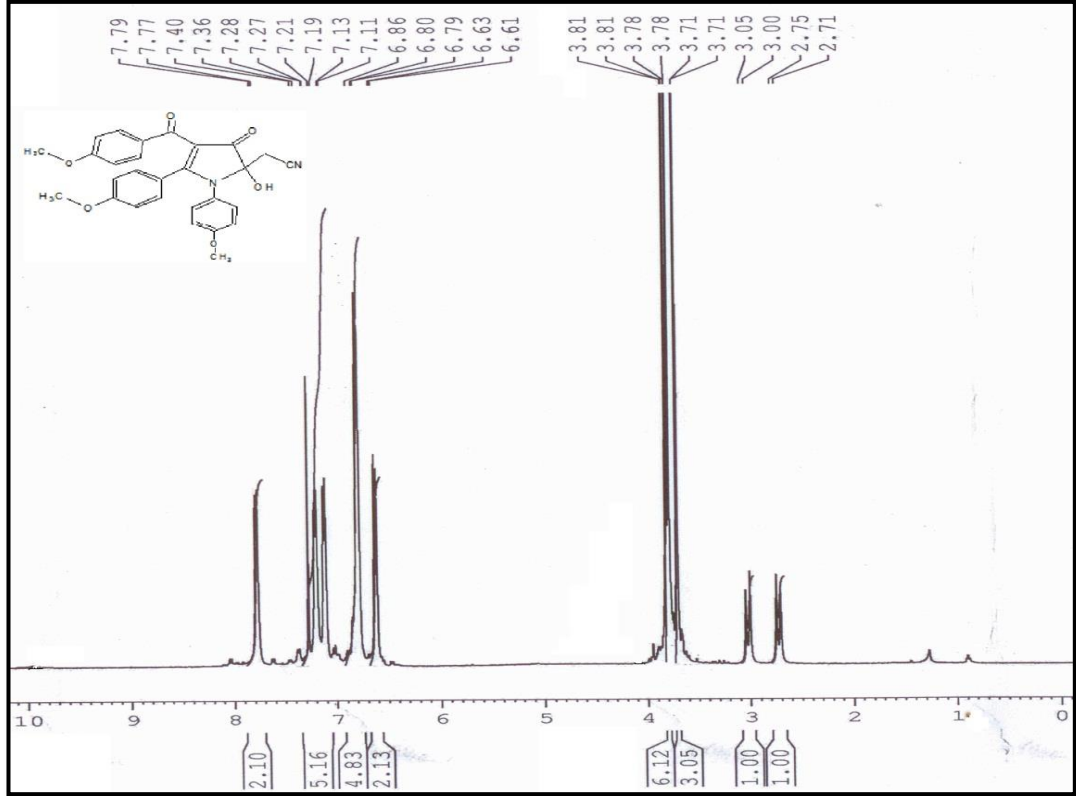
Şekil 17’de **2a-5** bileşiğinin IR spektrumu verilmiştir.  $3206\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler aromatik OH titreşimine,  $3071.8\text{-}3010.3\text{ cm}^{-1}$ ’de aromatik C-H,  $2960\text{-}2927.26\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler ise alifatik C-H titreşimlerine aittir.  $2300\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik  $-\text{CN}$  grubuna aittir.  $1683$  ve  $1633\text{ cm}^{-1}$ ’deki gerilme titreşimleri moleküldeki karbonil gruplarını temsil eder.  $1600.36\text{ cm}^{-1}$  C=C titreşimleridir.



Şekil 17. **2a-5** Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 18’de **2a-5** bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$ ’da çözülerek alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verilmektedir. Buna göre;  $-\text{CN}$  grubuna bağlı  $\text{CH}_2$  protonlarında AB sistemi

görülmektedir. Sistemin A kısmını  $\delta = 2.71, 2.75$  ppm'deki pikler, sistemin B kısmını  $\delta = 3.00, 3.05$  ppm deki pikler oluşturur.  $3.71, 3.71, 3.78, 3.78, 3.81, 3.81$  ppm'deki pikler fenil halkalarına bağlı olan metoksi gruplarındaki metil protonları,  $6.61-7.79$  ppm aralığındaki pikler ise aromatik protonları ve OH grubunun protonunu temsil eder.

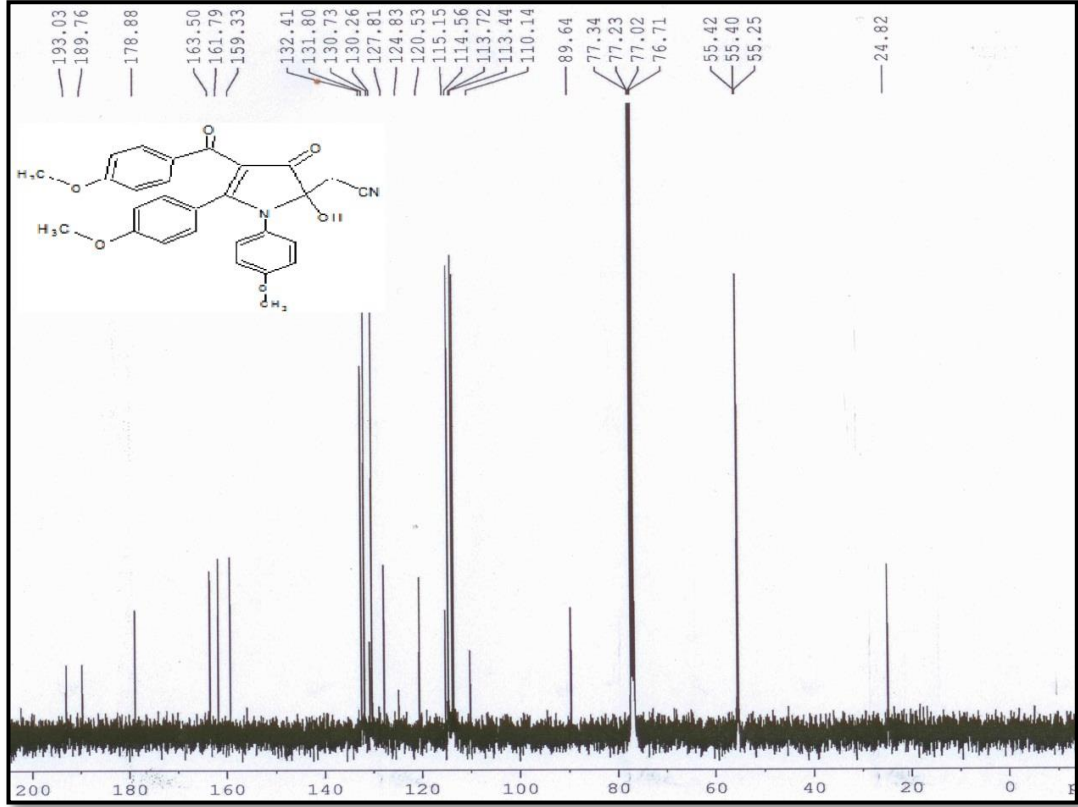


Şekil 18. 2a-5 Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Şekil 19'da 2a-5 bileşiğinin 400 MHz'de ve CDCl<sub>3</sub>'de çözülerek alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna göre molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değeri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

$\delta = 24.82$  ppm'deki pik -CN grubuna bağlı olan -CH<sub>2</sub> karbonunu,  $\delta = 55.25, 55.40, 55.42$  ppm'deki pikler fenil halkasına bağlı metoksi karbonlarını,  $\delta = 89.64$  ppm'deki pik hidroksil grubunun bağlı olduğu asimetrik karbon atomunu,  $\delta = 120.53$  ppm'deki pik -CN grubundaki karbon atomunu,  $\delta = 178.88-110.14$  ppm aralığında gözlenen sinyaller aromatik halkadaki karbon (C=C) ve pirrol halkasındaki çifte bağlı karbon atomlarını,  $\delta = 193.03, 189.76$  ppm'deki pikler ise moleküldeki

karbonil karbonlarını simgeler. Ayrıca, spektrumdaki 77 ppm civarlarında görülen pikler ise çözücü olan  $CDCl_3$  ' a ait piklerdir.



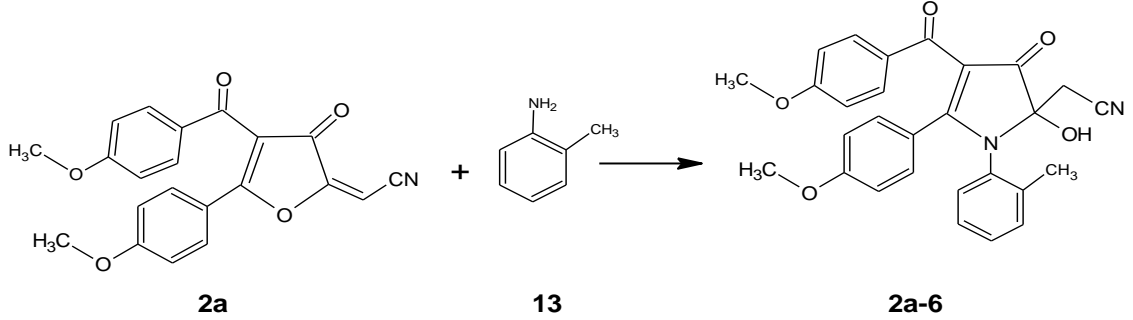
Şekil 19. 2a-5 Bileşiğinin  $^{13}C$ -NMR Spektrumu

Bu bilgiler ışığında IUPAC adlandırma sistemine göre bileşik, [2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-1,5-bis-(4-metoksifenil)-3okso-2,3-dihidro-1*H*-pirrol2-il]asetonitril şeklinde isimlendirilir.

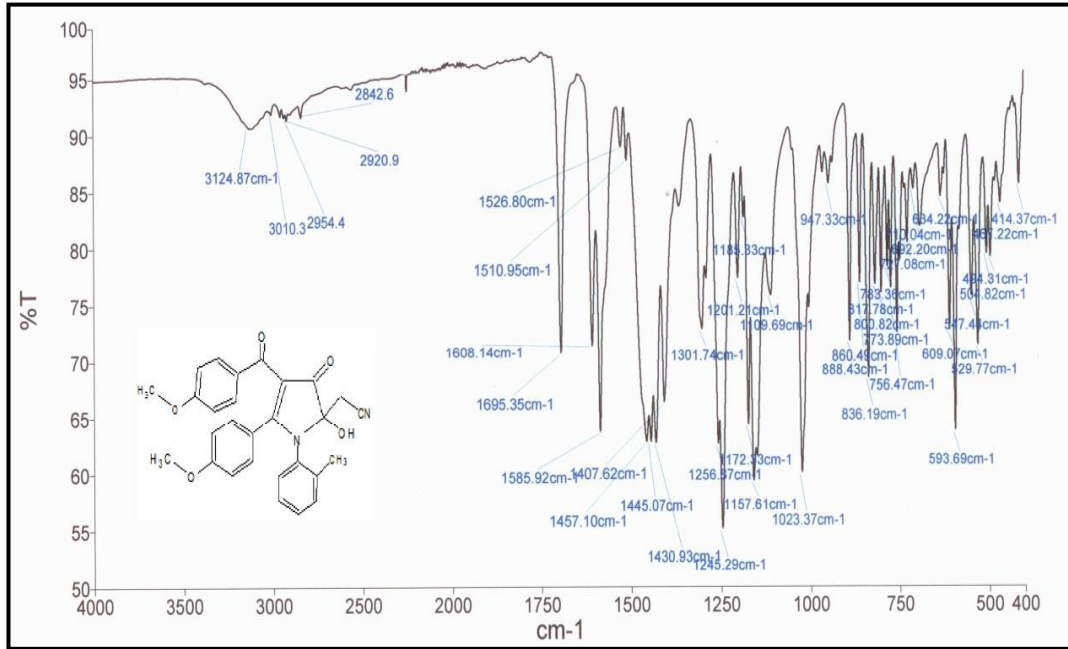
### 3.2.6 Bileşik 2a'nın o-toluidin ile Reaksiyonu

Bileşik 2a balonda tartılıp benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine o-toluidin (13) bileşiği yavaş yavaş ilave edildi.  $CaCl_2$  kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtmaya bırakıldı. Çözücüsü rotavapordan atıldı. Madde diyetilere alındı. Bir gece oda şartlarında karışan madde süzüldü. Yapılan ince tabaka kromatografisi (TLC), erime noktası tetkikleri sonucu ürünün başlangıç maddesinden farklı olduğu anlaşıldı.

Yeni ürünün elementel analizi yapıldı. Analiz sonucuna göre bu bileşiğin molekül formülünün  $C_{28}H_{22}O_5N_2$  şeklinde olduğu belirlendi.



Şekil 20’de **2a-6** bileşiğinin IR spektrumu verilmiştir.  $3124.87\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler aromatik OH titreşimine,  $3010.3\text{-}2954.4\text{ cm}^{-1}$ ’de aromatik C-H,  $2920.9\text{-}2842.6\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler ise alifatik C-H titreşimlerine aittir.  $2321.42\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik  $-\text{CN}$  grubuna aittir.  $1608.14$  ve  $1695.35\text{ cm}^{-1}$ ’deki gerilme titreşimleri moleküldeki karbonil gruplarını temsil eder.  $1585.92\text{ cm}^{-1}$  C=C titreşimleridir.



Şekil 20. **2a-6** Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 21’de **2a-6** bileşiğinin DMSO’da çözülerek alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verilmektedir. Buna göre;  $-\text{CN}$  grubuna bağlı  $\text{CH}_2$  protonlarında AB sistemi



görülmektedir. Sistemin A kısmını  $\delta = 2.93, 2.92$  ppm'deki pikler, sistemin B kısmını  $\delta = 3.01, 3.00$  ppm deki pikler oluşturur. 2.15, 2.48, 2.49, 2.50, 2.51 ppm aralığındaki pikler fenil halkasına bağlı metil protonlarını, 3.64, 3.65, 3.66, 3.67, 3.80, 3.81, 3.83 ppm'deki pikler fenil halkalarına bağlı olan metoksi gruplarındaki metil protonları, 6.73-7.99 ppm aralığındaki pikler ise aromatik protonları ve OH grubunun protonunu temsil eder.

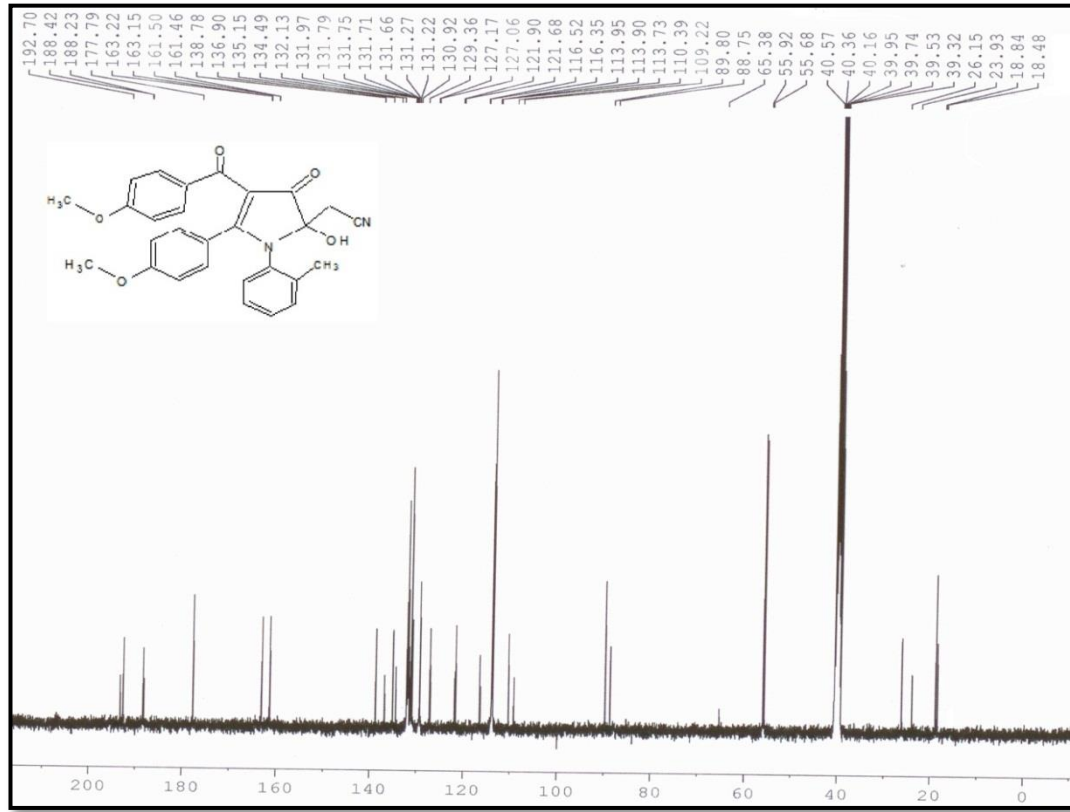


**Şekil 21.** 2a-6 Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Şekil 22'de 2a-6 bileşiğinin 400 MHz'de ve DMSO'da çözülerek alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna göre molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değeri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

$\delta = 18.48$  ppm'de fenil halkasına bağlı metil karbonu,  $\delta = 23.93-26.15$  ppm'deki pik -CN grubuna bağlı olan -CH<sub>2</sub> karbonunu,  $\delta = 55.68-55.92$  ppm'deki pikler fenil halkasına bağlı metoksi karbonlarını,  $\delta = 89.80$  ppm'deki pik hidroksil grubunun bağlı olduğu asimetrik karbon atomunu,  $\delta = 120.53$  ppm'deki pik -CN grubundaki karbon atomunu,  $\delta = 177.79-119.22$  ppm aralığında gözlenen sinyaller aromatik

halkadaki karbon (C=C) ve pirrol halkasındaki çifte bağlı karbon atomlarını,  $\delta = 192.70, 188.42$  ppm'deki pikler ise moleküldeki karbonil karbonlarını simgeler. Ayrıca, spektrumdaki 40 ppm civarlarında görülen pikler ise çözücü olan DMSO'ya ait piklerdir.



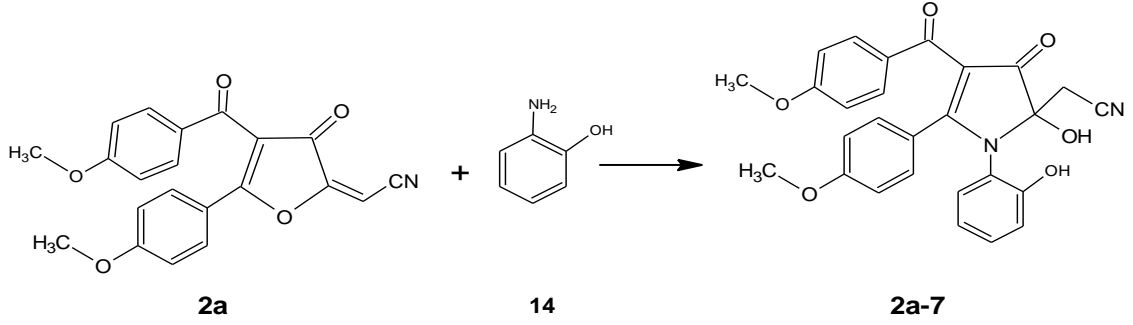
Şekil 22. 2a-6 Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

Bu bilgiler ışığında IUPAC adlandırma sistemine göre bileşik, [2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-1-(2-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1H-pirrol-2-il]asetonitril şeklinde isimlendirilir.

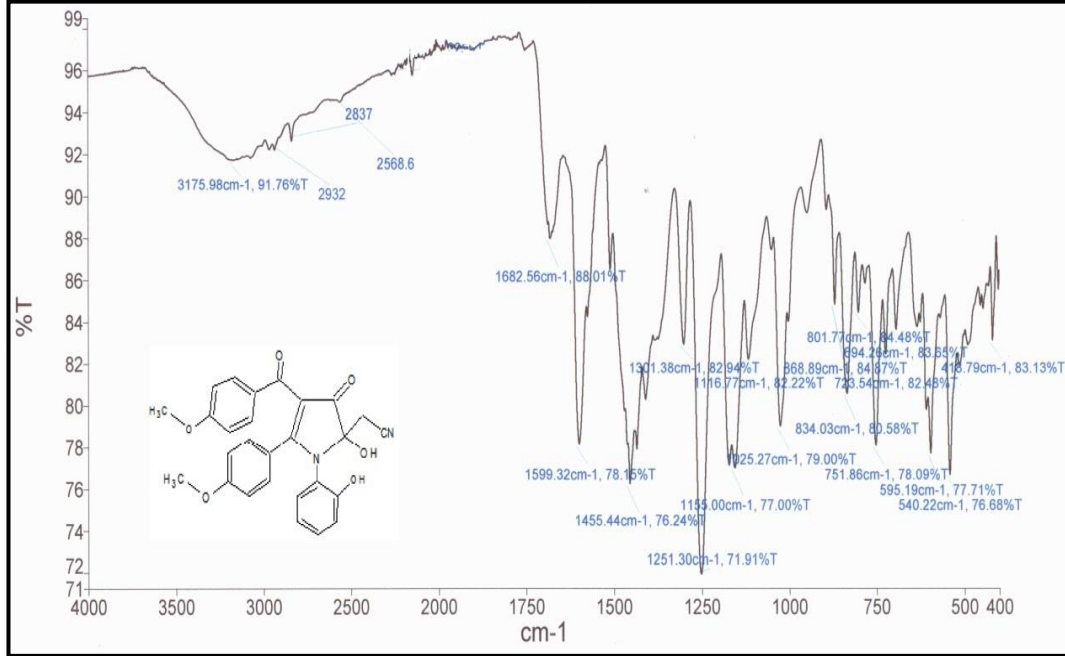
### 3.2.7 Bileşik 2a'nın 2-Amino-fenol ile Reaksiyonu

Bileşik 2a metanolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 2-amino-fenol (14) ilave edilerek geri soğutucu altında, CaCl<sub>2</sub> kurutma başlığı takılarak kaynatıldı. Çözücü dönel buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı ürün çok az diklormetanda çözülüp, etere alındı. TLC uygulanarak etil asetat-*n*-hekzan (4:1) karışımında kolon kromatografisi yapılmaya karar verildi. Uygulanan kolon kromatografisi ile ürün

saflaştırıldı ve elementel analiz sonucuna göre bileşiğin kapalı formülünün  $C_{27}H_{20}N_2O_6$  olduğu belirlendi. İlgili bileşiğin reaksiyon denklemi ise aşağıdaki gibidir.



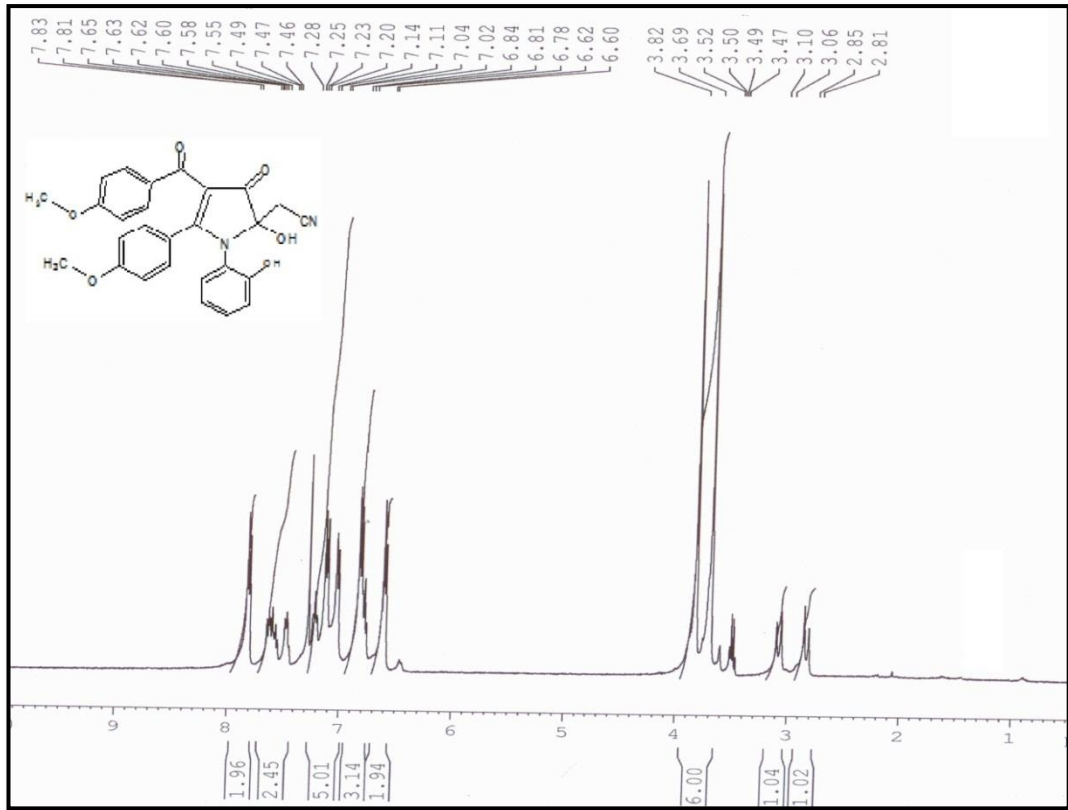
Şekil 23’de **2a-7** bileşiğinin IR spektrumu verilmiştir.  $3175.98\text{ cm}^{-1}$  deki pikler OH titreşimine,  $2932\text{-}2837\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler aromatik C-H titreşimine,  $2568.6\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler ise alifatik C-H titreşimlerine aittir.  $2375\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik CN grubuna aittir.  $1682.56\text{ cm}^{-1}$ ’deki üst üste binmiş gerilme titreşimleri moleküldeki karbonil gruplarını temsil eder.  $1599.32\text{ cm}^{-1}$  C=C titreşimleridir.



**Şekil 23. 2a-7 Bileşiğinin IR Spektrumu**

Şekil 24’de **2a-7** bileşiğinin 400 MHz’de  $CDCl_3$ ’da çözülerek alınan  $^1H$ -NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde:  $-CN$  grubuna bağlı  $CH_2$  proton-

larında AB sistemi görülmektedir. Sistemin A kısmını  $\delta = 2.81, 2.85$  ppm'deki pikler, sistemin B kısmını  $\delta = 3.06, 3.10$  ppm deki pikler oluşturur.  $\delta = 3.47, 3.49, 3.50, 3.52, 3.69, 3.82$  ppm'deki singlet pikler fenil halkasına bağlı metoksi gruplarındaki protonları,  $\delta = 7.83-6.60$  ppm'deki multipler pikler ise aromatik halkadaki protonları simgeler. Ayrıca, spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içindedir.



**Şekil 24.** 2a-7 Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

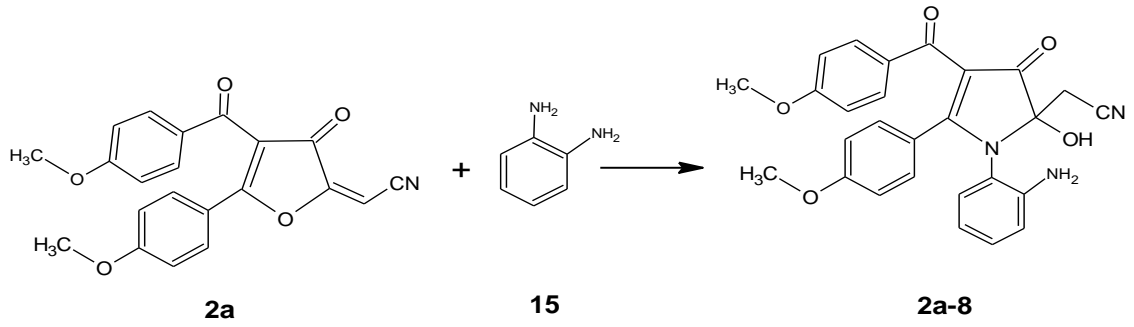
Bu bilgiler ışığında IUPAC adlandırma sistemine göre bileşik, [2-hidroksi-1-(2-hidroksifenil)-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1*H*-pirrol-2-il]asetonitril şeklinde isimlendirilir.

### 3.2.8 Bileşik 2a'nın o-Fenilendiamin ile Reaksiyonu

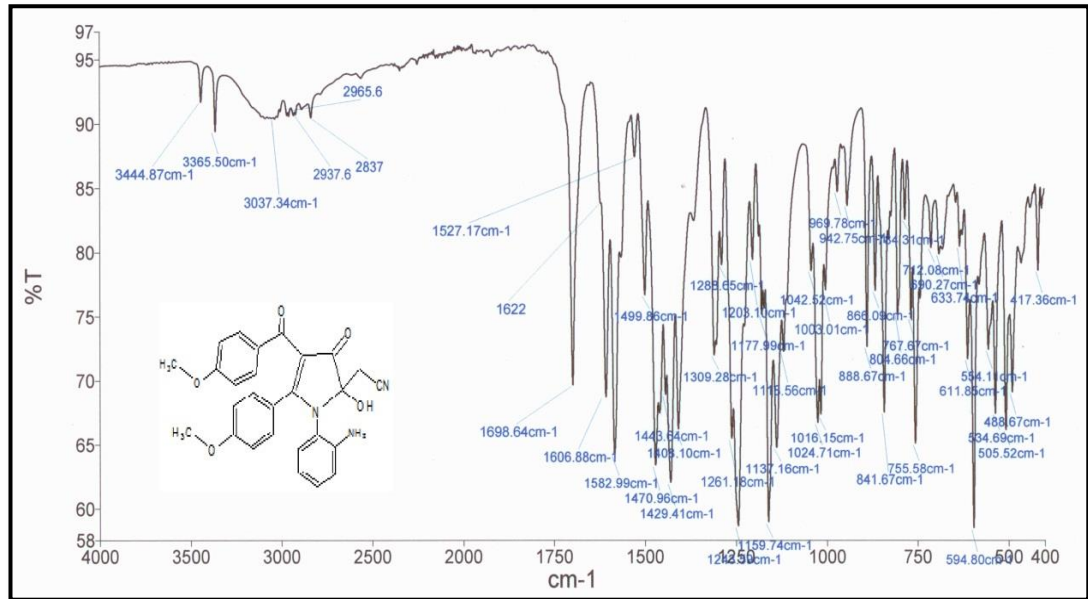
Bileşik 2a balonda tartılıp benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine o-fenilendiamin (15) bileşiği yavaş yavaş ilave edildi.  $\text{CaCl}_2$  kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılmaya bırakıldı. Daha sonra süzüldü. Yapılan ince tabaka

kromatografisi (TLC), erime noktası tetkikleri sonucu ürünün başlangıç maddesinden farklı olduğu anlaşıldı.

Yeni ürünün elementel analizi yapıldı. Analiz sonucuna göre bu bileşiğin molekül formülünün  $C_{27}H_{21}O_5N_3$  şeklinde olduğu belirlendi.

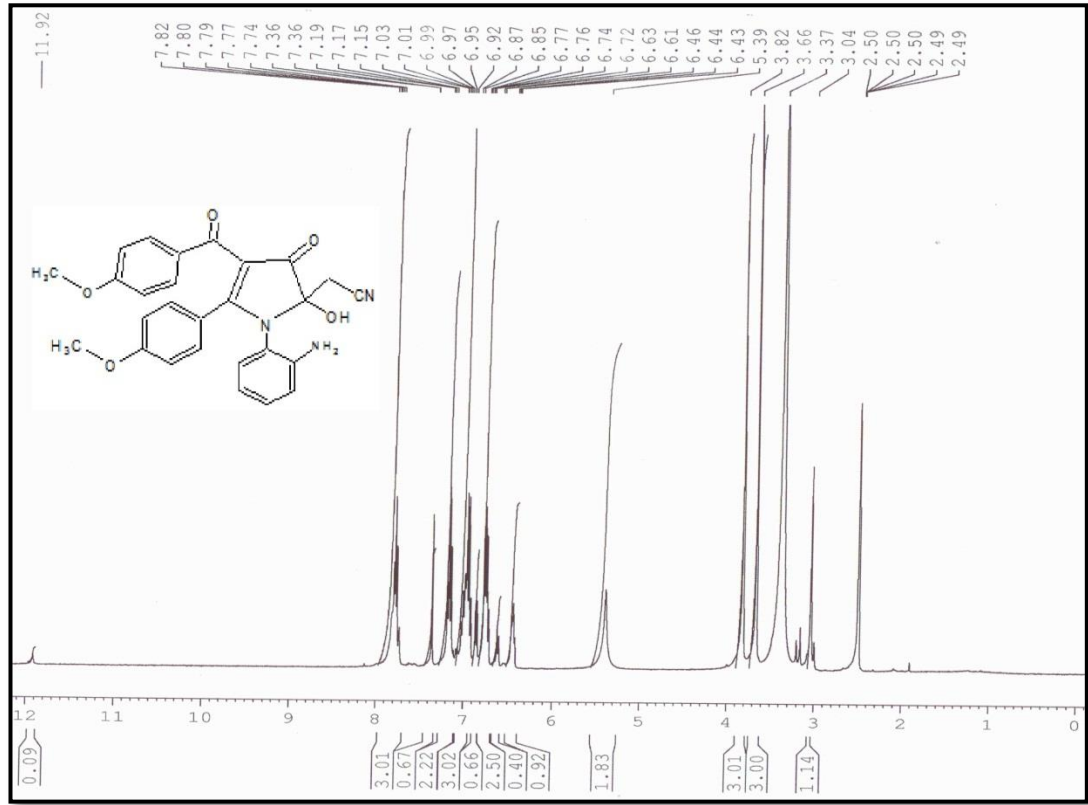


Şekil 25’de **2a-8** bileşiğinin IR spektrumu verilmiştir.  $3444.87-3365.50\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler  $NH_2$  titreşimine,  $3037.34\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik  $-OH$  titreşimleri,  $2965.6-2937\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler ise aromatik C-H titreşimlerine,  $2837\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler alifatik C-H titreşimlerine aittir.  $2181.81\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik  $-CN$  grubuna aittir.  $1698.64$  ve  $1606.88\text{ cm}^{-1}$ ’deki gerilme titreşimleri moleküldeki karbonil gruplarını temsil eder.  $1582.99\text{ cm}^{-1}$  C=C titreşimleridir.



Şekil 25. **2a-8** Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 26'da **2a-8** bileşiğinin DMSO'da çözülerek alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verilmektedir. Buna göre;  $-\text{CN}$  grubuna bağlı  $\text{CH}_2$  protonlarında AB sistemi görülmektedir. Sistemin A kısmını  $\delta = 2.49, 2.49$  ppm'deki pikler, sistemin B kısmını  $\delta = 2.50, 2.50$  ppm deki pikler oluşturur. 3.04, 3.37, 3.66, 3.82 ppm'deki pikler fenil halkalarına bağlı olan metoksi gruplarındaki metil protonlarını, 5.39 ppm'de pikler fenil halkasındaki  $-\text{NH}_2$  protonlarını, 6.39-7.82 ppm aralığındaki pikler ise aromatik protonları ve OH protonunu temsil eder.

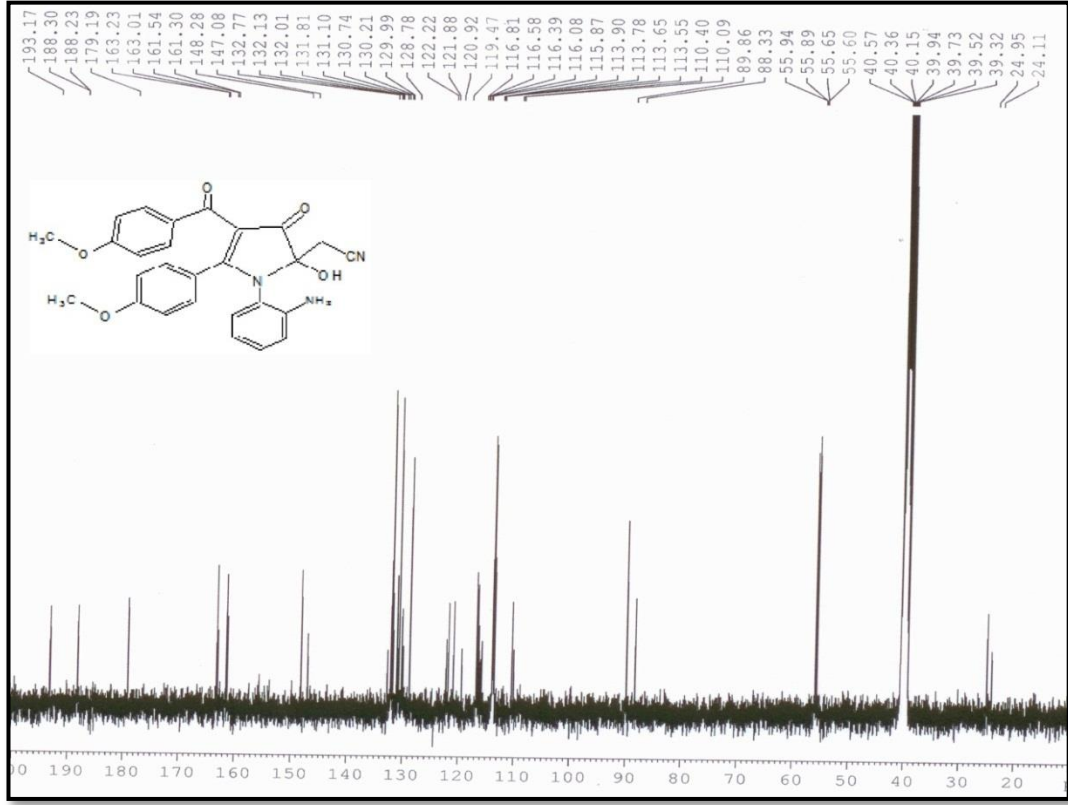


Şekil 26. **2a-8** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

Şekil 27'de **2a-8** bileşiğinin 400 MHz'de ve DMSO'da çözülerek alınan  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumuna göre molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değeri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

$\delta = 24.11, 24.95$  ppm'deki pik  $-\text{CN}$  grubuna bağlı olan  $-\text{CH}_2$  karbonunu,  $\delta = 55.60, 55.65, 55.89, 55.94$  ppm'deki pikler fenil halkasına bağlı metoksi karbonlarını,  $\delta = 89.86, 88.33$  ppm'deki pik hidroksil grubunun bağlı olduğu asimetric karbon atomunu,  $\delta = 120.92$  ppm'deki pik  $-\text{CN}$  grubundaki karbon atomunu,  $\delta = 110.09-$

179.19 ppm aralığında gözlenen sinyaller aromatik halkadaki karbon (C=C) ve pirrol halkasındaki çifte bağlı karbon atomlarını,  $\delta = 193.17, 188.30$  ppm'deki pikler ise moleküldeki karbonil karbonlarını simgeler. Ayrıca, spektrumdaki 40 ppm civarlarında görülen pikler ise çözücü olan DMSO'ya ait piklerdir.



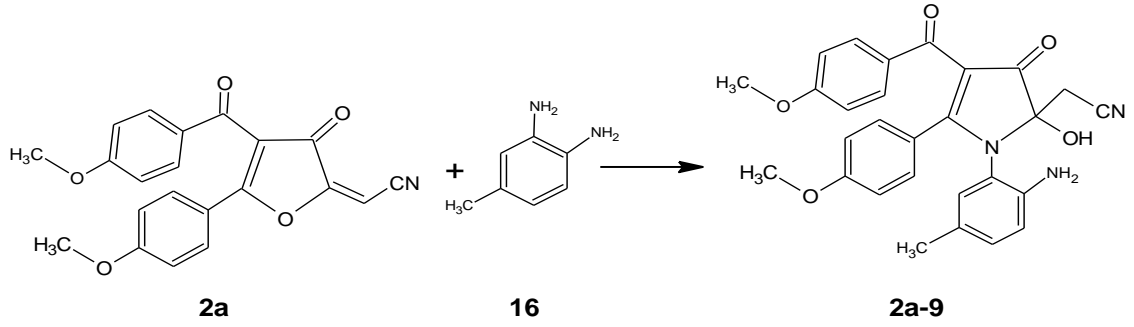
Şekil 27. 2a-8 Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

Bu bilgiler ışığında IUPAC adlandırma sistemine göre bileşik, [1-(2-aminofenil)-2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1*H*-pirrol-2-il] asetonitril şeklinde isimlendirilir.

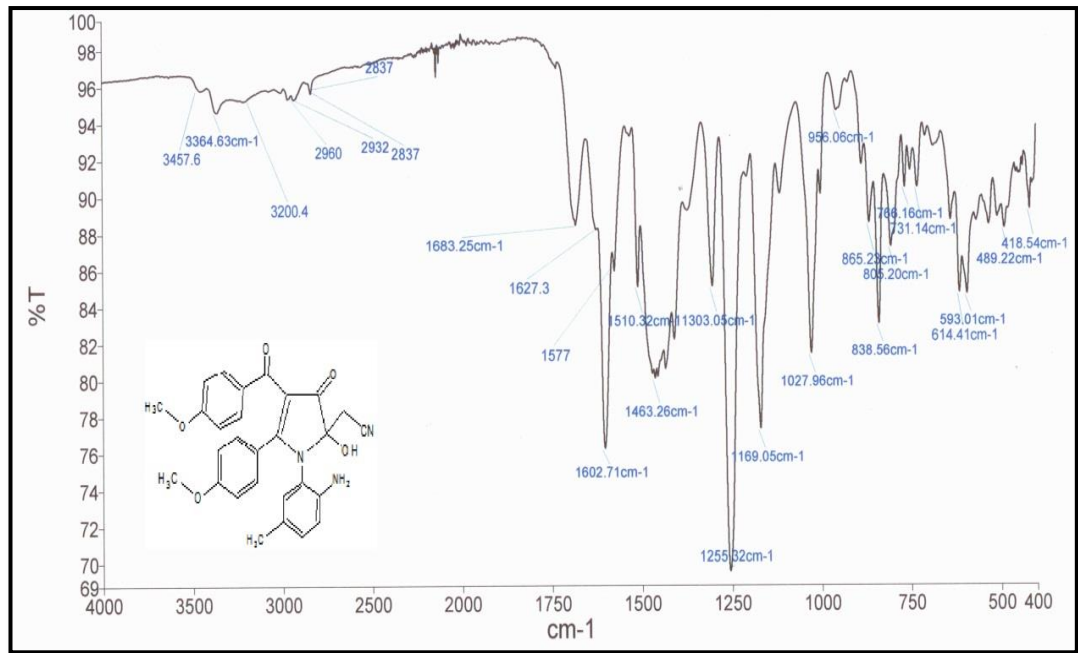
### 3.2.9 Bileşik 2a'in 4-metil-1,2-fenilendiamin ile Reaksiyonu

Bileşik 2a benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine 4-metil-1,2-fenilendiamin (**16**) ilave edilerek geri soğutucu altında, CaCl<sub>2</sub> kurutma başlığı takılarak kaynatıldı. Çözücü dönel buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı ürün çok az diklormetanda çözülüp, eterde çöktürüldü. TLC uygulanarak etil asetat-*n*-hekzan (4:1) karışımında kolon kromatografisi yapılmaya karar verildi. Uygulanan kolon kromatografisi ile

ürün saflaştırıldı ve elementel analiz sonucuna göre bileşiğin kapalı formülünün  $C_{28}H_{23}N_3O_5$  olduğu belirlendi. İlgili bileşiğin reaksiyon denklemi ise aşağıdaki gibidir.



Şekil 28'de **2a-9** bileşiğinin IR spektrumu aşağıda verilmiştir.  $3457.6-3354.63\text{ cm}^{-1}$  deki pikler  $NH_2$  titreşimlerine,  $3200.4\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-OH$  titreşimleri,  $2960-2932\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler aromatik C-H titreşimine,  $2837\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ise alifatik C-H titreşimlerine aittir.  $2304\text{ cm}^{-1}$  deki pik  $-CN$  grubuna aittir.  $1683.25$  ve  $1627.3\text{ cm}^{-1}$  deki gerilme titreşimleri moleküldeki karbonil gruplarını temsil eder.  $1577\text{ cm}^{-1}$  C=C titreşimleridir.

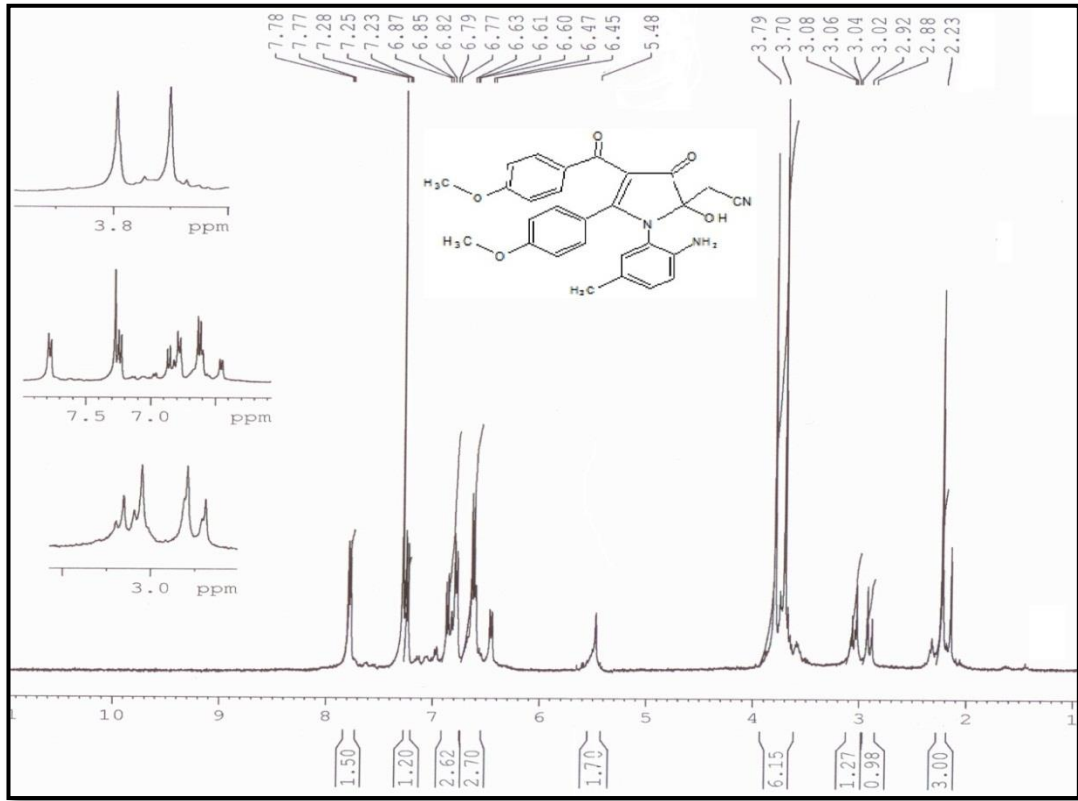


Şekil 28. **2a-9** Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 29'da **2a-9** bileşiğinin 400 MHz'de  $\text{CDCl}_3$ 'da çözülerek alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verilmiştir.

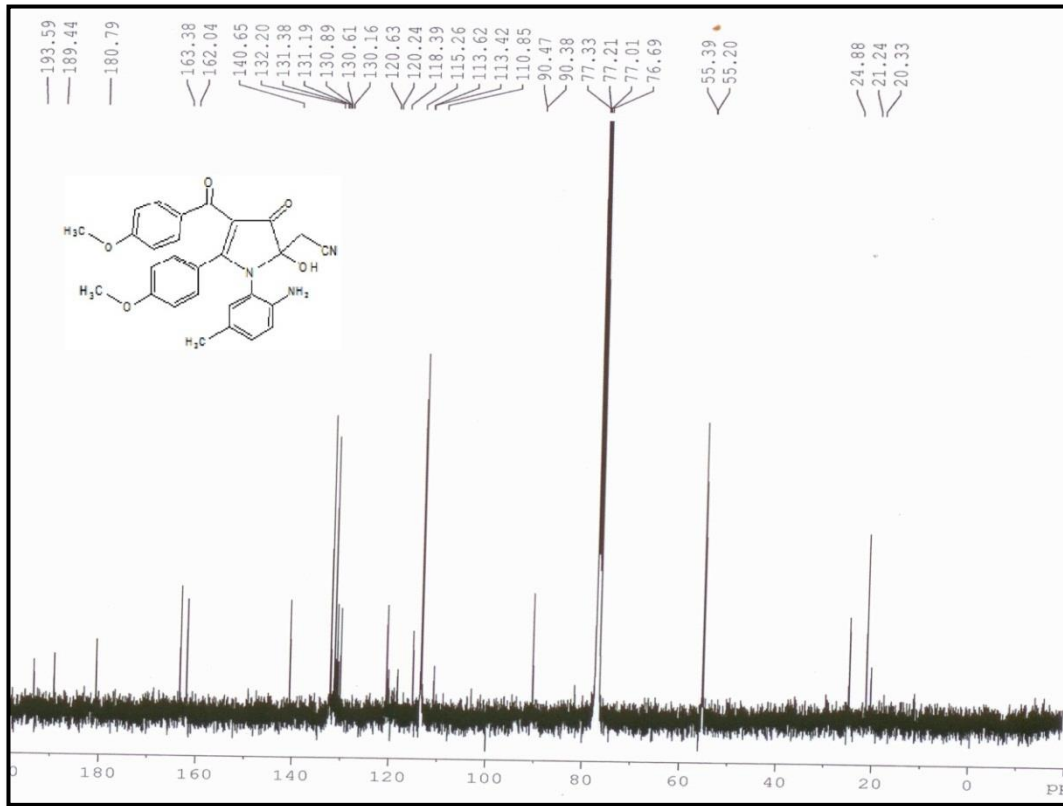
Spektrum incelendiğinde:  $\delta = 2.23$  ppm'deki singlet pik fenil halkasındaki metil protonları  $\delta = 2.88, 2.92, 3.02, 3.04, 3.06, 3.08$  ppm'de gözlenen sinyaller  $-\text{CN}$  grubuna bağlı olan  $-\text{CH}_2$  protanlarını,  $\delta = 3.70, 3.79$  ppm'deki singlet pikler fenil halkasına bağlı metoksi gruplarındaki protonları,  $\delta = 5.48$  ppm'deki pik  $\text{NH}_2$  protonunu,  $\delta = 7.78-6.45$  ppm'deki multipler pikler ise aromatik halkadaki protonları simgeler. Ayrıca, spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içindedir.



Şekil 29. **2a-9** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

Şekil 30'da **2a-9** bileşiğinin 400 MHz'de ve  $\text{CDCl}_3$ 'da çözülerek alınan  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumuna göre molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değeri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

$\delta = 20.33, 21.24, 24.88$  ppm'deki pik  $-\text{CN}$  grubuna bağı olan  $-\text{CH}_2$  karbonunu,  $\delta = 55.20, 55.39$  ppm'deki pikler fenil halkasına bağı metoksi karbonlarını,  $\delta = 90.38-90.47$  ppm'deki pik hidroksil grubunun bağı olduğu asimetrik karbon atomunu,  $\delta = 120.24$  ppm'deki pik  $-\text{CN}$  grubundaki karbon atomunu,  $\delta = 110.85-180.79$  ppm aralığında gözlenen sinyaller aromatik halkadaki karbon ( $\text{C}=\text{C}$ ) ve pirrol halkasındaki çifte bağı karbon atomlarını,  $\delta = 193.59, 189.44$  ppm'deki pikler ise moleküldeki karbonil karbonlarını simgeler. Ayrıca, spektrumdaki  $77$  ppm civarlarında görülen pikler ise çözücü olan  $\text{CDCl}_3$ ' ya ait piklerdir.

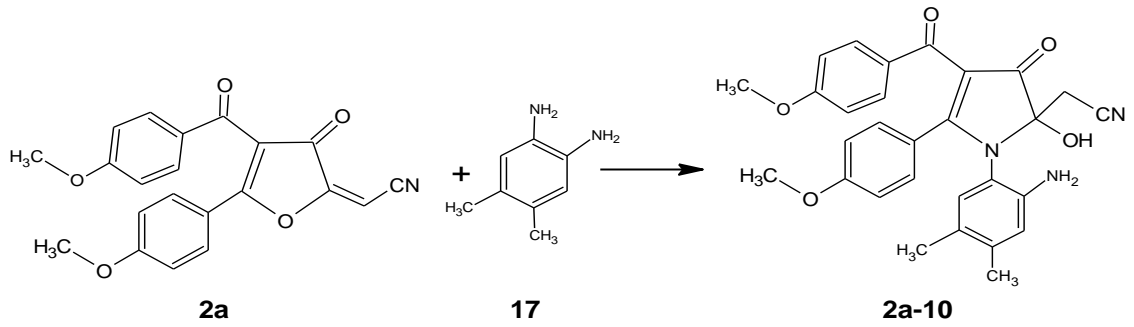


**Şekil 30. 2a-9 Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu**

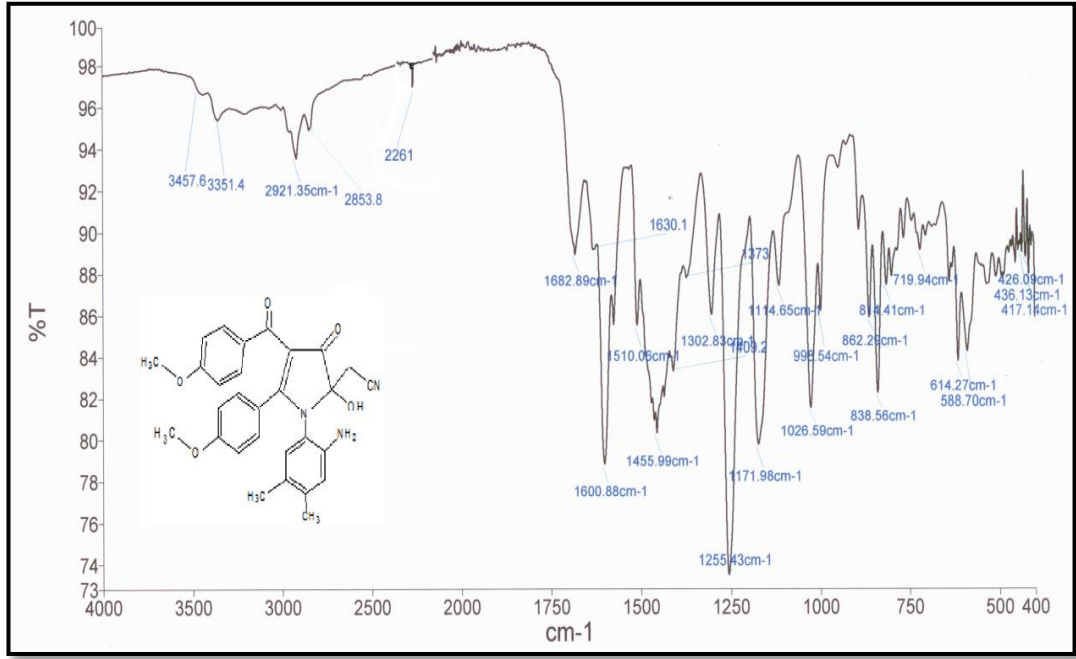
Bu bilgiler ışığında IUPAC adlandırma sistemine göre bileşik, [1-(2-amino-5-metilfenil)-2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1-*H*-pirrol-2-il]asetonitril şeklinde isimlendirilir.

### 3.2.10 Bileşik 2a'nın 4,5-dimetil-o-fenilendiamin ile Reaksiyonu

Bileşik **2a** benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine 4,5-dimetil-o-fenilendiamin (**17**) ilave edilerek geri soğutucu altında, CaCl<sub>2</sub> kurutma başlığı takılarak kaynatıldı. Çözücü dönel buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı ürün çok az diklormetanda çözülüp, eterde çöktürüldü. TLC uygulanarak etil asetatla kolon kromatografisi yapılmaya karar verildi. Uygulanan kolon kromatografisi ile ürün saflaştırıldı ve elementel analiz sonucuna göre bileşiğin kapalı formülünün C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> olduğu belirlendi. İlgili bileşiğin reaksiyon denklemi ise aşağıdaki gibidir.

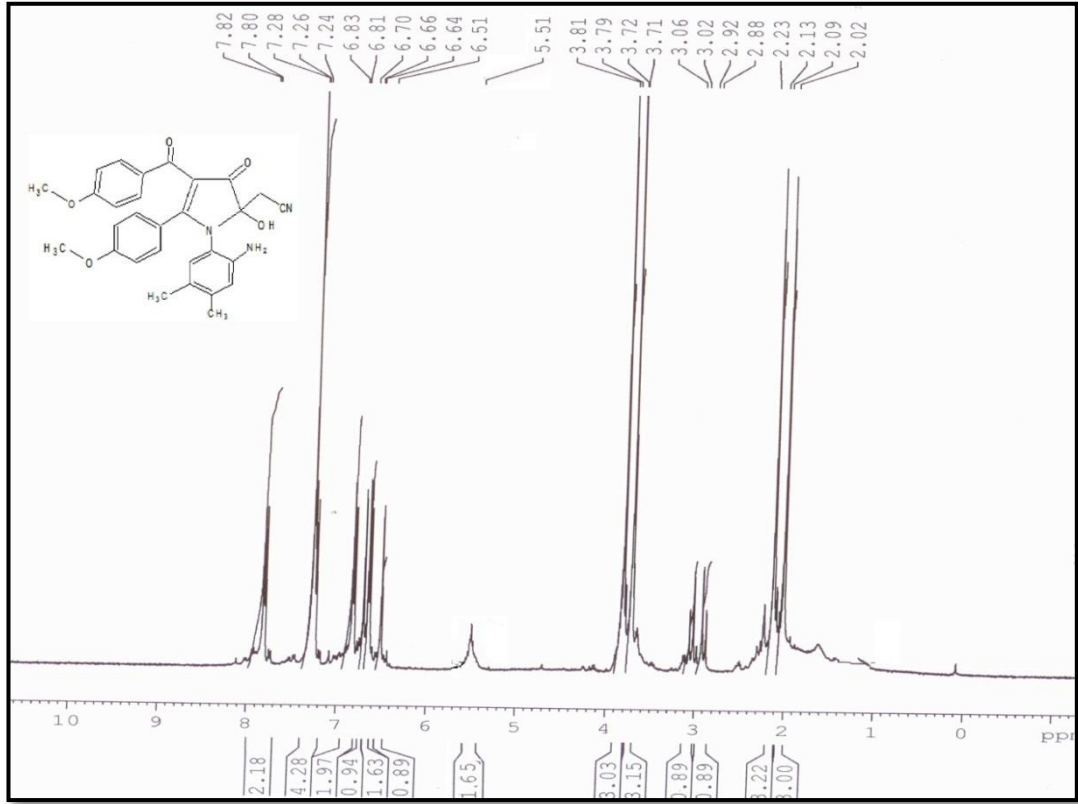


Şekil 31'de **2a-10** bileşiğinin IR spektrumu verilmiştir. 3457.6 cm<sup>-1</sup>'deki pikler NH<sub>2</sub> titreşimine, 3351.4 cm<sup>-1</sup>'deki pik -OH titreşimlerine 2921.35cm<sup>-1</sup>pik aromatik C-H titreşimine, 2853.8 cm<sup>-1</sup> deki pikler ise alifatik C-H titreşimlerine aittir. 2261 cm<sup>-1</sup> deki pik -CN grubuna aittir. 1682.89-1600.88 cm<sup>-1</sup>'deki gerilme titreşimleri moleküldeki karbonil gruplarını temsil eder. 1510 cm<sup>-1</sup> C=C titreşimleridir.



Şekil 31. 2a-10 Bileşiğinin IR Spektrumu

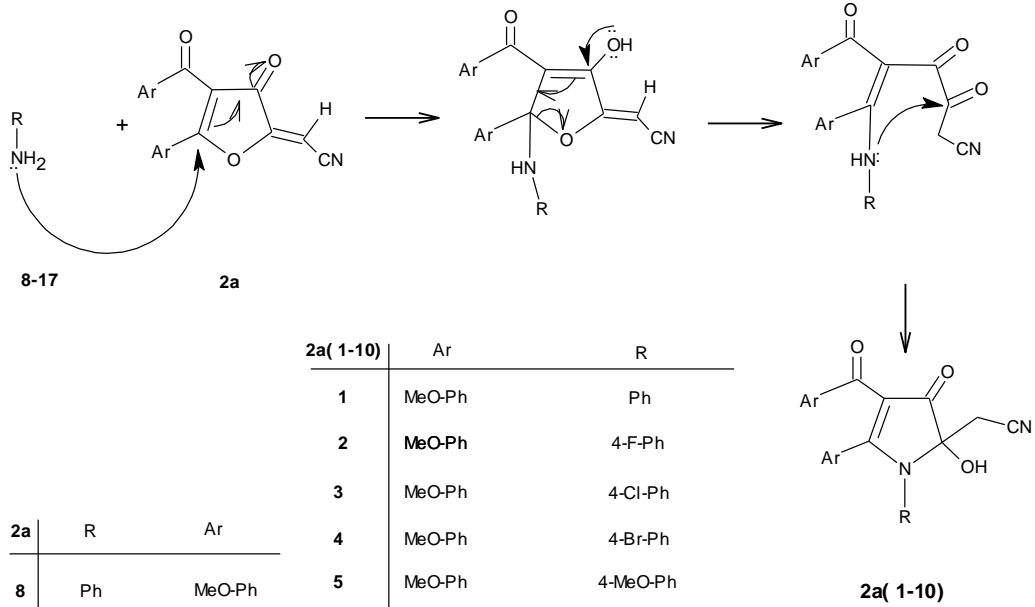
Şekil 32’de **2a-10** bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$ ’da çözülerek alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verilmektedir. Buna göre; 2.02, 2.09, 2.13, 2.23 ppm’deki pikler fenil halkasına bağlı metil gruplarını temsil eder.  $-\text{CN}$  grubuna bağlı  $\text{CH}_2$  protonlarında AB sistemi görülmektedir. Sistemin A kısmını  $\delta = 2.88, 2.92$  ppm’deki pikler, sistemin B kısmını  $\delta = 3.02, 3.06$  ppm deki pikler oluşturur. 3.71, 3.72, 3.79, 3.81 ppm’deki pikler fenil halkalarına bağlı olan metoksi gruplarındaki metil protonları, 5.51 ppm’de pikler fenil halkasındaki  $-\text{NH}_2$  protonları 6.51-7.82 ppm aralığındaki pikler ise aromatik protonları ve OH protonunu temsil eder.









Şekil 32. 2a-10 Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu

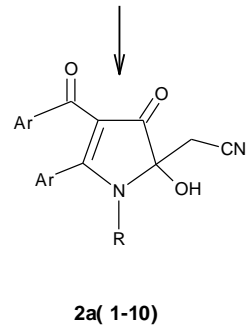
Bu bilgiler ışığında IUPAC adlandırma sistemine göre bileşik, [1-(2-amino-4,5-dimetilfenil)-2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1H-pirrol-2-il]asetonitril şeklinde isimlendirilir.

### 3.3 Furan-3-on Türevi (2a) Bileşiğın Aromatik Aminler ile Reaksiyonlarından Oluşan Ürünlerin Tepkime Mekanizması



2a	R	Ar
8	Ph	MeO-Ph
9	4-F-Ph	MeO-Ph
10	4-Cl-Ph	MeO-Ph
11	4-Br-Ph	MeO-Ph
12	4-MeO-Ph	MeO-Ph
13	2-Me-Ph	MeO-Ph
14	2-OH-Ph	MeO-Ph
15		MeO-Ph
16		MeO-Ph
17		MeO-Ph

2a(1-10)	Ar	R
1	MeO-Ph	Ph
2	MeO-Ph	4-F-Ph
3	MeO-Ph	4-Cl-Ph
4	MeO-Ph	4-Br-Ph
5	MeO-Ph	4-MeO-Ph
6	MeO-Ph	2-Me-Ph
7	MeO-Ph	2-OH-Ph
8	MeO-Ph	
9	MeO-Ph	
10	MeO-Ph	



#### 4. BULGULAR

Bu araştırmada deneylerin nasıl yapıldığı, deney metotlarının ve sentez edilen yeni bileşiklerin reaksiyon şartlarının nasıl olduğu bundan önceki bölümlerde verildi. Ayrıca deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve yararlanılan alet ve cihazlar belirtildi, spektrum yorumları yapıldı. Bu bölümde ise literatüre kazandırılan yeni bileşiklerin elementel analiz sonuçları, yani yapılarında yer alan C, H ve N yüzde oranlarının hesaplanan ve deneysel olarak bulunan değerleri ile kısaca IR ve <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C NMR deneysel sonuçları verildi.

##### 4.1. Etil (5E)-5-(siyanometilen)-2-(4-metoksifenil)-4-okso-4,5-dihidrofuran-3-karboksilat (NF-1)

0.28 g Etil 2-(4-metoksifenil)-4,5-diokso-4,5-dihidrofuran-3-karboksilat (NF) 30 mL benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.30 g (trifenilfosforanylid) asetonitril (7) ilave edilerek geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda çözücü dönel buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Ele geöen yağımsı ürün diklormetan-mutlak etere alındı. Ham ürün süzöldü sarı renkli ürün elde edildi. E.N. = 127 °C, verim % 26.77.

Molekül Formülü: C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>, Molekül Ağırlığı: 301 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	64.21	4.38	4.68
Bulunan :	64.05	4.10	4.50

IR Spektrumu (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ =3076 (arom. C-H), 2977-2910 (alif. C-H), 1735, 1690 (C=O), 1598, 1579 (C=C).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 8.27-7.05 (m, 4H, Ar-H), 5.75 (s, 1H, CH), 3.95 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.42,4.40,4.38,4.37 (dd, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.40,1.38,1.40 (t, 3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 180.17, 179.77 (C=O), 165.61, 161.75, 156.27, 134.19, 134.08, 133.00, 132.67, 130.75, 130.62, 114.58, 112.95, 108.31 (Ar-C=C), 61.72 (N-C), 55.85 (-OCH<sub>3</sub>), 14.15 (-CH<sub>2</sub>).

#### 4.2. (2E)-[4-(4-meoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-oksofuran-2-(3H)-yiliden]asetonitril (2a)

0.34 g 4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)furan-2,3-dion (2) 30 mL benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.30 g (trifenilfosforanylid)asetonitril (7) ilave edilerek geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda çözücü dönel buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Ele geçen yağimsı ürün diklormetan-mutlak etere alındı. 1 gece oda şartlarında karıştırıldı. Ham ürün süzöldü sarı renkli ürün elde edildi. E.N. = 150 °C, verim % 31.25.

Molekül Formülü: C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub>, Molekül Ağırlığı: 361 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	69.80	4.18	3.88
Bulunan :	69.50	3.95	3.45

IR Spektrumu (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ =3060-3021 (arom. C-H), 2943-2841 (alif. C-H), 1682-1645 (C=O), 1544 (C=C), 2224 (CN)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.95-6.96 (m, 8H, Ar-H), 5.75 (t, 1H, CH), 3.90 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 187.61, 181.28 (C=O), 176.76, 165.23, 164.78, 156.72, 132.30, 131.86, 129.42, 118.08, 115.21, 114.92, 114.16, 113.06 (Ar-C=C), 79.91 (N-C), 55.76, 55.61, (-OCH<sub>3</sub>).

#### 4.3. [2-Hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-okso-1-fenil-2,3-dihidro-1H-pirrol-2-il]asetonitril (2a-1)

0.36 g (2E)-[4-(4-meoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-oksofuran-2(3H)-yiliden]asetonitril (2a) bileşiğı 30 mL benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.09 g (0.09mL) anilin ilave edilerek geri soğutucu altında 3,5 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda soğumaya bırakıldı. Ham ürün süzöldü. E.N. = 213 °C, verim % 59

Molekül Formülü: C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Molekül Ağırlığı: 454.47 g/mol



Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	71.35	4.88	6.16
Bulunan :	71.05	4.60	5.90

IR Spektrumu (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$ = 3134 (OH), 3021-2934 (arom. C-H), 2838-2887 (alif. C-H), 1699 (C=O), 1582 (C=C), 2200 (CN)

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.95-6.78 (m, 13H, Ar-H), 3.82, 3.67 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.06, 3.02, 2.96, 2.92 (dd, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CN}$ )

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 193.17, 188.25 (C=O), 177.06, 163.28, 161.43, 136.33, 132.00, 131.69, 131.36, 129.63, 129.52, 128.78, 128.54, 121.65, 116.28, 114.18, 113.81, 110.74 (Ar-C=C), 89.08 (C-OH), 55.94, 55.70 ( $-\text{OCH}_3$ ), 25.01 ( $-\text{CH}_2$ ).

#### 4.4. [1-(4-florofenil)-2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3okso-2,3-dihidro-1H-pirrol-2-il]asetonitril (2a-2)

0.50 g (2E)-[4-(4-meoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-oksofuran-2(3H)-yiliden] asetonitril (2a) 30 mL benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.15 g 4-floranilin ilave edilerek geri soğutucu altında 2.5 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda çözücü dönel buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Ele geçen yağimsı ürün mutlak etere alındı. 1 gece oda şartlarında karıştırıldı. Ham ürün süzüldü sütlükahve renkli ürün elde edildi. E.N. = 139  $^{\circ}\text{C}$ , verim % 11.5.

Molekül Formülü:  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{FO}_5$ , Molekül Ağırlığı: 472.46 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	68.64	4.48	5.93
Bulunan :	68.40	4.20	5.70

IR Spektrumu (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$ = 3063 (OH), 3021-2934 (arom. C-H), 2840 (alif. C-H), 1706 (C=O), 1606 (C=C), 2145 (CN).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.75-6.64 (m, 12H, Ar-H), 3.81, 3.73 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.04, 3.00, 2.70, 2.76 (dd, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CN}$ ).

**4.5. [1-(4-klorofenil)-2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1H-pirrol-2-il]asetonitril (2a-3)**

0.50 g (2E)-[4-(4-meoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-oksofuran-2(3H)-yiliden] asetonitril (**2a**) 30 mL benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.18 g 4-kloranilin ilave edilerek geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda çözücü dönel buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Ele geçen yağimsı ürün mutlak etere alındı. Ham ürün süzöldü sütlükahve renkli ürün elde edildi. E.N. = 138 °C, verim % 19.85

Molekül Formülü: C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>ClO<sub>5</sub>, Molekül Ağırlığı: 488.91 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	66.33	4.33	5.73
Bulunan :	66.05	4.15	5.50

IR Spektrumu (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ = 3083 (OH), 3004 (arom. C-H), 2932-2840 (alif. C-H), 1707 (C=O), 1607 (C=C), 2144 (CN).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.76-6.62 (m, 13H, Ar-H), 3.82, 3.74 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.03, 3.00, 2.70, 2.66 (dd, 2H, -CH<sub>2</sub>-CN)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 192.97, 189.54 (C=O), 178.34, 163.62, 162.06, 134.15, 132.29, 131.69, 130.69, 130.12, 129.61, 120.21, 114.91, 114.94, 113.51, 110.81 (Ar-C=C), 89.58 (C-OH), 55.42, 55.30 (-OCH<sub>3</sub>), 24.75 (-CH<sub>2</sub>).

**4.6. [1-(4-bromoofenil)-2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1H-pirrol-2-il]asetonitril (2a-4)**

0.08 g (2E)-[4-(4-meoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-oksofuran-2(3H)-yiliden] asetonitril (**2a**) 30 mL benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.04 g 4-bromanilin ilave edilerek geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda çözücü dönel buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Ele geçen yağimsı ürün hekzanda çöktüröldü. Ham ürün süzöldü. E.N. = 110 °C, verim % 73.72.

Molekül Formülü: C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>BrO<sub>5</sub>, Molekül Ağırlığı: 533.37 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	60.80	3.97	5.25
Bulunan :	60.50	3.75	5.10

IR Spektrumu (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3357$  (OH), 3200-3066 (arom. C-H), 2937-2838 (alif. C-H), 1687-1633 (C=O), 1574 (C=C), 2125 (CN).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 6,60-7,77 (m, 12H, Ar-H), 3,71-3,81 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2,70-2,75-3,02-3,07 (dd, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-CN}$ )

#### 4.7. [2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-1,5-bis-(4-metoksifenil)-3okso-2,3-dihidro-1H-pirrol2-il]asetonitril (2a-5)

0.56 g (2E)-[4-(4-meoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-oksofuran-2(3H)-yiliden] asetonitril (**2a**) 30 mL benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.12 g p-anisidin ilave edilerek geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda çözücü dönel buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Ele geçen yağimsı ürün mutlak etere alındı. 1 gece oda şartlarında karıştırıldı. Ham ürün süzüldü ve etil asetat-*n*-hekzan (3:1) karışımında kolon kromatografisi uygulanarak ürün elde edildi. E.N. = 126 °C, verim % 8.26.

Molekül Formülü:  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ , Molekül Ağırlığı: 484.5 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	69.41	4.99	5.78
Bulunan :	69.20	4.70	5.50

IR Spektrumu (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3206$  (OH), 3071-3010(arom. C-H), 2960-2927 (alif. C-H), 1683-1633 (C=O), 1600 (C=C), 2300 (CN)

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 6,61-7,79 (m, 13H, Ar-H), 3,81,3.81,3.78,3.78, 3.71, 3.71 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2,71-2,75-3,00-3,05 (dd, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-CN}$ )

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 193.03, 189.76 (C=O), 178.88-110.14 (Ar-C=C), 89.64 (C-OH), 55.42, 55.40, 55.25 ( $-\text{OCH}_3$ ), 24.82 ( $-\text{CH}_2$ ).

**4.8. [2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-1-(2-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1H-pirrol-2-il]asetonitril (2a-6)**

0.50 g (2E)-[4-(4-meoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-oksofuran-2(3H)-yiliden] asetonitril (2a) 30 mL benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.15 g o-toluidin ilave edilerek geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda çözücü dönel buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Ele geçen yağimsı ürün mutlak etere alındı. 1 gece oda şartlarında karıştırıldı. Ham ürün süzülürken ürün elde edildi. E.N. = 173.5<sup>0</sup>C, verim % 61.54.

Molekül Formülü: C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Molekül Ağırlığı: 468.5 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	71.78	5.16	5.98
Bulunan :	71.50	4.90	5.60

IR Spektrumu (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ = 3124,87 (OH), 3010,3-2954 (arom. C-H), 2920-2542 (alif. C-H), 1695 ve 1608 (C=O), 1585 (C=C), 2321 (CN).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.79-6.73 (m, 13H, Ar-H), 3.64, 3.65, 3.66, 3.67, 3.80, 3.81, 3.83(s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.21, 3.17, 3.16, 3.15, 3.11,3.05, 3.01, 3.00, 2.93, 2.92, (dd, 2H, -CH<sub>2</sub>-CN), 2.15, 2.48, 2.49, 2.50, 2.51 (dd, 3H, CH<sub>3</sub>-Ph).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 192.70, 188.42 (C=O), 188.23, 177.79, 163.22, 163.15, 161.50, 161.46, 138.78, 136.90, 135.15, 134.49, 132.13, 131.97, 131.79, 131.75, 131.71, 131.66, 131.27, 131.22, 130.92, 129.36, 127.17, 127.06, 121.90, 121.68, 116.53, 113.90, 113.73, 110.39, 109.22 (Ar-C=C), 89.90 (C-OH), 65.38 (N-C), 55.92, 55.68 (-OCH<sub>3</sub>), 26.15, 23.93 (-CH<sub>2</sub>), 18.84.

**4.9. [2-hidroksi-1-(2-hidroksifenil)-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1H-pirrol-2-il]asetonitril (2a-7)**

0.30 g (2E)-[4-(4-meoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-oksofuran-2(3H)-yiliden] asetonitril (2a) 30 mL metanolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.10 g 2-aminofenol ilave edilerek geri soğutucu altında 2.5 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda çözücü dönel buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Ele geçen yağimsı ürün diklormetan-mutlak etere

alındı. Ham ürün süzüldü ve etil asetat-*n*-hekzan (3:1) karışımında kolon kroma tografisi uygulanarak ürün elde edildi. E.N. = 135 °C, verim % 33.

Molekül Formülü: C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Molekül Ağırlığı: 470.47 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	68.93	4.71	5.95
Bulunan :	68.75	4.42	5.80

IR Spektrumu (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν= 3175 (OH), 2932-2837 (arom. C-H), 2568 (alif. C-H), 1799, 1682 (C=O), 1599 (C=C), 2375 (CN)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.83-6.60 (m, 14H, Ar-H), 3.82, 3.69, 3.52, 3.50, 3.49, 3.47 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.10, 3.06, 3.52, 2.85, 2.81 (dd, 2H, CH<sub>2</sub>-CN).

#### 4.10. [1-(2-aminofenil)-2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1*H*-pirrol-2-il]asetonitril (2a-8)

0.36 g (2*E*)-[4-(4-meoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-oksofuran-2(3*H*)-yiliden] asetonitril (2a) 30 mL benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.11 g o-fenilendiamin ilave edilerek geri soğutucu altında 3.5 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda soğumaya bırakıldı. Ham ürün süzüldü ürün elde edildi. E.N. = 196 °C, verim % 65.

Molekül Formülü: C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Molekül Ağırlığı: 469.49 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	69.07	4.94	8.95
Bulunan :	68.80	4.65	8.70

IR Spektrumu (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν= 3444-3365 (NH<sub>2</sub>), 3037 (OH), 2965-2937 (arom. C-H), 2837 (alif. C-H), 1698-1606 (C=O), 1582 (C=C), 2181 (-CN).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.82-6.43 (m, 13H, Ar-H), 5.39 (s 2H -NH<sub>2</sub>) 3.82, 3.66 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.50, 2.50, 2.49, 2.49 (dd, 2H, CH<sub>2</sub>-CN).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 193.17, 188.30 (C=O), 188.23, 179.19, 163.23, 163.01, 161.54, 161.30, 148.28, 147.08, 132.77, 132.13, 132.01, 131.10, 130.74, 130.21, 129.99, 128.78, 122.22, 121.88, 120.92, 119.47, 116.81, 116.58, 116.39, 116.08, 115.87, 113.90, 113.78, 113.65, 113.55, 110.40, 110.09 (Ar-C=C), 89.86 (C-OH), 55.94, 55.89, 51.65, 55.60 (-OCH<sub>3</sub>), 24.95, 24.11 (-CH<sub>2</sub>).

**4.11. [1-(2-amino-5-metilfenil)-2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-okso-2,3-dihidro-1H-pirrol-2-il]asetonitril (2a-9)**

0.26 g (2E)-[4-(4-meoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-oksofuran-2(3H)-yiliden] asetonitril (2a) 30 mL benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.09 g 4-metil-1.2-fenilendiamin ilave edilerek geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda çözücü dönel buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Ele geçen yağimsı ürün diklormetan-mutlak etere alındı. Ham ürün süzüldü ve etil asetat-*n*-hekzan (3:1) karışımında kolon kromatografisi uygulanarak ürün elde edildi. E.N. = 128 °C, verim % 11.56.

Molekül Formülü: C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Molekül Ağırlığı: 483.51 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	69.55	5.21	8.69
Bulunan :	69.25	4.96	8.50

IR Spektrumu (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν=3457-3354 (NH<sub>2</sub>), 3200 (OH), 2960-2932 (arom. C-H), 2837 (alif. C-H), 1683-1627 (C=O), 1577 (C=C), 2304 (CN).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.78-6.45 (m, 13H, Ar-H), 5.48 (s 2H NH<sub>2</sub>) 3.79, 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.08, 3.06, 3.02, 2.92, 2.88 (dd, 2H, CH<sub>2</sub>-CN), 2.23 (s 3H CH<sub>3</sub>Ph)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 193.59, 189.44, (C=O), 180.79, 163.38, 162.04, 140.65, 132.20, 131.38, 131.19, 130.16, 120.63, 120.24, 118.39, 115.26, 113.62, 113.42, 110.85 (Ar-C=C), 90.47, 90.38 (C-OH), 55.39, 55.20 (-OCH<sub>3</sub>), 24.88, 21.24, 20.33(-CH<sub>2</sub>).

**4.12. [1-(2-amino-4,5-dimetilfenil)-2-hidroksi-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksi fenil)-3-okso-2,3-dihidro-1*H*-pirrol-2-il] (2a-10)**

0.36 g (2*E*)-[4-(4-meoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-3-oksofuran-2(3*H*)-yiliden] ase tonitril (**2a**) 30 mL benzende ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.14 g 4.5-dimetil-o-fenilendiamin ilave edilerek geri soğutucu altında 2.5 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda çözücü dönel buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Ele geçen yağimsı ürün diklormetan-mutlak etere alındı. Ham ürün süzöldü ve etil asetetta kolon kromatografisi uygulanarak ürün elde edildi. E.N. = °C, verim % 3.58.

Molekül Formölü: C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Molekül Ağırlığı: 497.54 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	70.01	5.47	8.45
Bulunan :	69.95	5.20	8.30

IR Spektrumu (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ =3457 (-NH<sub>2</sub>), 3351 (OH), 2921 (arom. C-H), 2853 (alif. C-H), 1682, 1600 (C=O), 1510 (C=C), 2261 (CN).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.82-6.51 (m, 11H, Ar-H), 5.51(s, 1H, NH<sub>2</sub>), 3.81, 3.79, 3.72, 3.71 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.06, 3.02, 2.92, 2.88 (dd, 2H, -CH<sub>2</sub>-CN), 2.23, 2.13, 2.09, 2.02 (dd, 6H, CH<sub>3</sub>-Ph).

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmamızın ilk aşamasında başlangıç maddeleri olarak önce furan-3-on türevi bileşikler (**NF-1, 2a**), furan-2,3-dion türevlerinden (**NF, 2**) yola çıkılarak sentez edilmişlerdir.

Çalışmamızın ikinci bölümünde furan-3-on türevlerinden biri ile bazı aromatik amin ya da diamin bileşiklerinin reaksiyonlarından pirrol-3-on türevleri elde edildi.

Furan türevleri, beş üyeli heterosiklik bileşiklerin en önemlileri arasında yer alır. Çeşitli süstitüe edilmiş furan halkaları ticari farmasotik maddeler, lezzet verici ve koku bileşikleri, insektisit ve antilösemik ajanlar olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda polisüstitüe furanlar, çeşitli heterosiklik ve asiklik bileşiklerin hazırlanması için başlangıç maddesi olarak kullanılabilir [80].

Pirrol en önemli heterosiklik bileşiklerden biridir. Tıbbi kimya ve organik sentezde giderek daha önemli hale gelmiştir. Pirrol ve türevlerinin, antibakteriyel, antitümör, analjezikler, antitüberküloz, antiinflamatuvar ve antialerjik olarak, biyolojik aktivitelere sahip oldukları gösterilmiştir. Sentetik ve sentetik olmayan pirol türevlerinin hazırlanması için çeşitli yöntemler bulunmaktadır [81].

Sentez edilen bu yeni bileşiklerin birçoğu ihtiva ettikleri aktif gruplar nedeniyle değişik reaksiyonlar için başlangıç maddesi olarak kullanılabilir olmaları, bu bileşiklerin önemini bir kat daha arttırmaktadır. Ayrıca elde edilen ürünlerin farmakolojik ve biyolojik aktiviteleri olabileceği düşünülmektedir. Bu durum daha sonra incelenecektir. Bu tür çalışmalarımızın yapılması araştırmalarımıza yeni boyutlar kazandırabilir.



## KAYNAKLAR

1. Wiesener, K., Beckert, R. Mayer, R., Oxalylchlorid und dessen Aquivalente als C<sub>2</sub> Synthesebausteine für Heterocyclen, wiss. Z. Techn. Uni. Dresden, 36, 87-96, 1987.
2. Ziegler, E., Eder, M., Beleggratis, C., Prewedourakis, E., Synthesen von Heterocyclen 103. Mitt: Über Reaktionen mit Oxalylchlorid, Monatsh. Chem., 98, 2249-2251, 1967.
3. Kollenz, G., Ziegler, E., Eder, M., Prewedourakis, E., 149. Mitt: Über Reaktionen mit Cyclischen Oxalylverbindungen, Monatsh. Chem., 101, 1597-1605, 1970.
4. Kollenz, G., Über Reaktionen mit Cyclischen Oxalylverbindungen, Monatsh. Chem., 103, 947-950, 1972.
5. He-Xi C. and Kollenz, G., 4-Benzoyl-5-phenyl-1,3-oxathiol-2-on. Synthesis and Reaction with *N*-Nucleophiles, J. Heterocyclic Chem., 30, 501-504, 1993.
6. Saalfrank, R.W., Lutz, T., Hörner, B., Gündel, J., Peters, K., Schnering, H.G., Vielseitige Synthese von 2,3-Dioxo-2,3-Dihydrofuranen und Alkylidenbutenoliden Kristal- und Molekül Struktur von 5-(4-Chlorphenyl)-4-methoxycarbonyl-2,3-dioxo-2,3-Dihydrofuran, Chem. Ber., 2289-2295, 1991.
7. Yıldırım, İ., Koca, İ., Synthesis, Characterization and Some Reactions of Novel 4-aryol-5-aryl-2,3-dihydro-2,3-furandiones, Kuwait J. Sci. Eng., 32/1, 49-60, 2005.
8. Koca, İ., Yeni 2,3-Furandion Türevi Bileşiklerin Sentezi ve Çeşitli Nükleofillerle Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2003.
9. Hökelek, T., et al., “4-(4-Methoxy benzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-2,3-dihydro-2,3-furandione”, Acta Cryst., E58, 30-32, 2002.
10. Bosshard, P., Eugster, C.H., The Development of the Chemistry of Furans, Academic Press, Newyork, 7, 377, 1966.

11. Allen, C.F., Abell, R.D., Nomington, J.B., *Org.Synth.Coll.*, Vol.I, 78-205, 1956
12. Yıldırım, İ., et al., Theoretical Investigations on the Mechanism of Interaction of 4-formyl furan-2,3-dione and urea, *J. Mol. Struct.-Theochem*, 334, 165-171, 1995.
13. Yıldırım, İ., et al., Quantum-Chemical Investigations on the Functionalized 1*H*-Pyrimidines, *Turk J Chem.*, 20, 27-32, 1996.
14. Yıldırım İ., İlhan, İ. Ö., Functionalization and Cyclization Reactions of Various Acetanilides with 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandione. Experimental and Theoretical Investigations, *J Heterocyclic Chem.*, 34(4), 1047-1051, 1997.
15. İlhan, İ.Ö., et al., Reactions of cyclic oxalyl compounds, Reaction of Some Furan-2,3-diones with various Hydrazine derivatives, *Asian J. Chem.*, 15, 1373-1379, 2003.
16. Yıldırım, İ., Koca, İ., 4-(4-Methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)furan-2,3-dione. Synthesis, Thermolysis and Reactions with Aromatic Amines and Diamines, *Asian J. Chem.*, 16/2, 899-909, 2004.
17. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Demir, E., Experimental and Theoretical Studies on the Functionalization Reactions of 4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid and –acid chloride with 2,3-diaminopyridine, *Molecules*, 10, 559-571, 2005.
18. Winter, H.W, *Doktora Çalışması*, Dissertation Universitat, Marburg, 1980.
19. Wentrup, C., et al., A.G., Acyl- and Thioacyl-ketenes: Synthesis of 3-Benzoyl-4-phenylthiet-2-one, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23, 800-802, 1984.
20. Wentrup, C., Kollenz, G., <sup>13</sup>C- and <sup>17</sup>O-labeling of Novel Rearrangements with Five-membered 2,3-dioxo-heterocycles, Synthesis and Applications of Isotopically Labeled Compounds, *Proceedings of the Second International Symposium*, Kansas City, MO, U.S.A, 515-516, 1985.
21. Kollenz, G., Akçamur, Y., Cycloadditionen Nach Thermolyse Heterocyclischer Fünfring-dionen, *İstanbul Üniv. Fen-Fak. Mec.*, Seri C, 46, 59-74, 1981.

22. Dinçer, M., et al., 3,5-Bis(4-methylbenzoyl)-2,6-bis(4-methylphenyl)-4*H*-pyran-4-one, *Acta Cryst.*, E60, o207-o209, 2004.
23. Wentrup, C., Heilmayer, W., Kollenz, G.,  $\alpha$ -Oxoketenes-Preparation and Chemistry, *Synthesis*, 1219-1248, 1994.
24. Kollenz, G., et al., On the Chemistry of Stable  $\alpha$ -Oxoketenes, *Croat. Chem. Acta*, 815-823, 2001.
25. Stadler, A., Zangger, K., Belaj, F., Kollenz, G., Neat Carbomethoxypivaloylketene-preparation and Chemical Reactivity, *Tetrahedron*, 57, 6757-6763, 2001.
26. Tidwell, T.T., Ketenes, Chap 4.6.1., 227-254, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1995.
27. Capuano, L., Drescher, S., Huch, V., Reaction of 2-Diazo-1,3-Diketones with 1,3-Ambident Nucleophilic Phosphorus Ylides: A New Synthesis of Monohetero-atomic Five and Six Membered Rings, *Liebigs Ann. Chem.*, 331-334, 1991.
28. Cossy, J., Belotti, D., Thellend, A., Pete, J.P., A Very Simple Synthesis of  $\alpha$ -Substituted  $\beta$ -ketoamides, *Synthesis*, 720-721, 1988.
29. Kaneko, C., Sato, M., Sakaki, J., Abe, Y., 1,3-Dioxin-4-ones as Versatile Intermediates for Organic Synthesis, *J. Heterocyclic Chem.*, 27, 25-30, 1990.
30. Meier, H., et al., Kinetische Untersuchungen zur Bildung der E- und Z-Enole bei der Thermolyse von 2-Diazo-1,3-dimethyl-1,3-propanon in Nucleophilen, *Chem. Ber.*, 121, 1643-1646, 1988.
31. Andreichikov, Y., Kollenz, G., Kappe, C.O., Leung-Toung, R., Wentrup, Direct Observation of Benzoilketenes, *Acta Chem. Scand.*, 46, 683-685, 1992.
32. Lynch, J.E., et al., Mechanism of an Acidchloride-imine Reaction and by Low Temperature FT-IR:  $\beta$ -Lactam Formation Occurs Exclusively Through a Ketene Intermediate, *J. Org. Chem.*, 54, 3792-3796, 1989.
33. Nikolaev, V.A., Korneev, S.M., Terent'eva, I.V., Korobytsina, I.K., Chemistry of Diazodicarbonyl Compounds, Synthesis, Stereochemistry, and Wolff Rearrangement of cis- and trans-4,6-di-tertbutyl-2-diazocyclohexane-1,3-diones, *J. Org. Chem.*, USSR Engl. Transl., 27, 1845-1858, 1991.
34. Popik, V.V., Nikolaev, V.A., Stereochemistry and Thermal Stability of Diazodiketones, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1791-1794, 1993.

35. Kollenz, G., Igel, H., Ziegler, E., Über Reactionen mit Cyclischen Oxalylverbindungen, 6. Mitt., Monatsh. Chem., 103, 450-459, 1972.
36. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., Synthesis of 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-oxazinones, Org. Prep. and Proced. Int., 5(6), 261-264, 1973.
37. Ziegler, E., et al., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Aliphatischen Nitrilen, Liebigs Ann. Chem., 12, 1751-1757, 1977.
38. Ziegler, E., Kollenz, G., Ott, W., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Schiffischen Basen, Synthesis, 11, 679-680, 1973.
39. Kollenz, G., et al., Eine einfache Synthese von 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-dioxin-4-onen, Synthesen von Heterocyclen, Z. Naturforschg, 33B, 701-704, 1973.
40. Kollenz, G., et al., Struktur der [4+1]-cycloaddukte aus Phenylisocyanid und 1,5-Diaryl-4-benzoylpyrrol-2,3-dion Undihrer Folgeprodukte-Eine Richtigstellung, Liebigs Ann. Chem., 73, 1801-1813, 1980.
41. Kollenz, G., et al., 1-Addukte von Arylisocyaniden an 4-Benzoyl-5-Phenyl furan-2,3-dion undihrer Produkte mit Nucleophilen, Liebigs Ann. Chem., 34,1137-1164, 1984.
42. Terpetschnig, E., Photochemical Reactions of Five-membered Heterocyclic 2,3-diones, Doktora Tezi, Graz Üniversitesi, 33, 1989.
43. Kollenz, G., et al., Zum Bildungsweg der Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine aus 4-benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion und Arylisocyanaten, Chem. Ber., 117, 1299-1309, 1984.
44. Kollenz, G., et al., Zur Reaktion Heterocyclischer Fünfring 2,3-dion mit Carbodiimideneine Synthese-Möglich für Heteroanaloge-7-desazoparinsysteme, Chem. Ber., 117, 1310-1329, 1984.
45. Kollenz, G., et al., Heteroanalogus Deazapurines VIA Novel 4+2 Cycloaddition Reactions of Ketenimines, Heterocycles, 26(3), 625-631, 1987.
46. Saçmacı, M., Akçamur, Y., Asian Journal of Chemistry, Products Form the Reactions of 4-(4-Methoxybenzoly)-5-(4-Methoxyphenyl)-2,3-Furandione With Aryl İsocyonates, Vol.16, No.2,877-883, 2004
47. Tan, A., 4-*p*-Metilbenzoil-5-*p*-Metilfenil-2,3-Furandion Bileşiğinin Çeşitli İzosiyanatlar ve İzotiyosiyanatlarla Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2007.

48. Heilmayer, W., Sterk, H., Kollenz, G., <sup>17</sup>O-labeling Studies on the Reaction of 4-Benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dione with Carbodiimides, *Tetrahedron*, 54, 8025-8034, 1998.
49. Kollenz, G., Sterk, H., Hutter, G., Mechanistic Investigations Aided by Isotopic Labeling 10. Investigations of Novel Furan-2,3-dione Rearrangements by <sup>17</sup>O- Labeling, *J. Org. Chem.*, 56(1), 235-239, 1991.
50. Terpetschnig, E., Diploma Tezi, 40, Graz Üniversitesi, 1986.
51. Kollenz, G., Heilmayer, W., Furan-2,3-diones- Versatile Synthons in Heterocyclic Chemistry, *Trends in Heterocyclic Chemistry*, 3, 379-395, 1993.
52. Ott, W., Ziegler, E., Kollenz, G., Umsetzung von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit o-Phenylendiamin, *Synthesis*, 7, 477- 478, 1976.
53. Yıldırım, İ., Koca, İ., Dinçer, M., Studies on the Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds: Synthesis and Thermolysis of 2,3-Dihydro-4-(4-methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)-furan-2,3-dione and its *N*-Reactions with Nucleophiles, *J. Chem Soc. Pak.*, 30(1), 134-141, 2008.
54. Akçamur, Y., et al., A Convenient Synthesis of Functionelized Pyrimidine-2-thiones, *J. Heterocyclic Chem.*, 25, 1419-1422, 1988.
55. Altural, B., et al., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Part 29: A Simple Synthesis of Functionelized 1*H*-Pyrimidines, *Monatsh. Chem.*, 120, 1015-1020, 1989.
56. Yıldırım, İ., et al., On the Synthesis of Some *N*-Alkyl Pyrimidine Derivatives and Determination of Their Structures, *Kuwait J. Sci. Eng.*, 29(2), 57-65, 2002.
57. Ceran, H., 4-*p*-Metilbenzoil-5-*p*-Metilfenil-2,3-Furandion Bileşiğinin Çeşitli İzosiyanatlar ve İzotiyosiyanatlarla Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2007.
58. Şahin, E., 4-*p*-Metilbenzoil-5-*p*-Metilfenil-2,3-Furandion Bileşiğinin Bazı Tiyosemikarbazonlarla Reaksiyonları ve Hidroliz Ürünlerinin 1,3,-Dikarbonil Bileşikleri ile Reaksiyonlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2007.
59. Önal Z., Yıldırım, İ., Reactions of 4-(*p*-Methylbenzoyl)-5-(*p*-methylphenyl)-2,3-furandione with Semi-/thiosemi-carbazones, *Heterocycl. Commun.*, 13/2-3, 113-120, 2007.

60. Akçamur, Y., et al., Zur Reaktion von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Phenylhydrazonen bzw. Phenylhydrazin, *Monatsh. Chem.*, 117, 231-245, 1986.
61. Yıldırım, İ., et al., 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid methanol solvate, *Acta Cryst.*, E61, o256-o258, 2005.
62. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Akçamur, Y., Experimental and Quantum-Chemical Calculations on Some 1*H*-pyrazole-3-carboxamide and -3-carboxylate derivatives Formation, *J. Mol. Struc-Theochem*, 738 /1-3, 275-279, 2005.
63. Saçmacı, M., Sarıpınar, E., Akçamur, Y., Synthesis of Novel Proponohydrazides and Their Hydrolysis Reactions, *Turk. J. Chem.*, 29, 401-407, 2005.
64. Akçamur, et al., Functionalization and Cyclization Reactions of 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic Acid, *J. Heterocyclic Chem.*, 34, 221-224, 1997.
65. İlhan, İ.Ö., Sarıpınar, E., Akçamur, Y., Synthesis of Some Pyrazole-3-carboxylic acid-hydrazide and Pyrazolopyridazine compounds, *Heterocycles*, 42, 117, 2005.
66. Sarıpınar, E., 4-Benzoil-5-Fenil-Furan-2,3-dion'un çeşitli Semikarbazonlar, Aminoguanidinler ve Amidlerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1990.
67. Akçamur, Y., Kollenz, G., A Simple Synthesis of Some Novel Oxime Ethers, *Org. Prep. Proceed. Int.*, 19, 52-56, 1987.
68. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Experimental and theoretical studies on some new pyrrol-2,3-diones formation, *Heteroatom Chem.*, 15, 9-14, 2004.
69. Yıldırım, İ., İlhan, İ.Ö., Experimental and Theoretical Investigations of Functionalization and Cyclization Reactions of 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion with Some Acetanilides, *Indian J. Chem.*, 36B, 1138-1147, 1997.
70. Fabian, W.M., et al., Synthese von Dibenzoylacet-N-carboxyalcylamiden und Semiempirische Rechnungen Zur keto-enol Tautomerie, *Monatsh. Chem.*, 123, 265-275, 1992.
71. İlhan, İ.Ö., Bazı Furan Türevi Visinal-dion Bileşiklerinin Çeşitli Anilidler, Amidler ve Hidrazinlerle Reaksiyonları, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1998.
72. Saçmacı, M., Bazı Visinal Dikto-furan Sistemlerinin Hidrazonlar, İzosiyanatlar, Üratanlar ile Reaksiyonlarının Deneysel ve Semiempirik Verileri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2003.

73. İlhan, İ.Ö., Altuntas, E; Yıldırım, İ., Reactions of 4-(p-methylbenzoyl)-5(p-methylphenyl)furan-2,3-dione with Various Anilides, *Asian J. Chem.*, 19(3), 2403-2409, 2007.
74. İlhan, İ.Ö., Ersan, F., Reaction of 4-(4-methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)furan-2,3-dione with Various Amides, *Asian J. Chem.*, 19(2), 1379-1384, 2007.
75. Üngören, Ş.H., Saçmacı, M., Akçamur, Y., Synthesis of New 2,3-Dihydrofuran-3-one Derivative and its Reactions with Some Primary Amines, *J. Heterocyclic Chem.*, 41, 151-155, 2004.
76. Saçmacı, M., Üngören, Ş.H., Akçamur, Y., Arıcı, C., Ülkü, D., 2,4,5-Substituted Furan-3(2H)-ones: Synthesis, Reactions with Amino Acid and Hydrazine Derivates, *Heteroatom Chem.*, 16, 235-241, 2005.
77. Saçmacı, M., Üngören, Ş.H., Akçamur, Y., Preparation and Characterization of Novel Pyrrol-3-ones Attached to  $\alpha/\beta$ -Amino Acids Esters and Amides, *Amino Acids*, 31(4), 397-401, 2006.
78. Terpetsching, E., Penn, G., Kollenz, G., Peters, K., Peters, E.M., von Schnering, H.G., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds. Photochemical and Thermal 2+2 Cycloadditions of Diphenylketene and Diphenylketene-*N*-(4-Metyl-Phenyl)-imine to Five Membered Heterocyclic 2,3-diones, *Tetrahedron*, 47, 3045-3058, 1991.
79. Koca, İ., Saçmacı M., Yılmaz F., Üngören Ş.H., Synthesis and Structural Characterization of Pyrrole Heterocyclic Systems Bearing Amino Acid Units: Novel Pyrrol-3-ones, Pyrrolo[1,2- $\alpha$ ][3,1]benzoxazines, and Pyrrolo[2,1-*b*][1,3]oxazoles, *J. Heterocyclic Chem.*, 51, 212-218, 2014.
80. Babu S. P., Suresh Babu K., Synthesis and antidiabetic activity of 2, 4-disubstituted furan derivatives, *Der Pharma Chemica*, 4(6):2178-2186, 2014.
81. Saçmacı M., Bölükbaşı H., Şahin E., Reactions of Some Furan-3-ones with 2,3-Diaminopyridine and its Derivatives, *90 Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 33, No. 1 2012.

## ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Çorum'un Alaca ilçesinde doğan Nazlıhan AKYOL YILMAZ, ilk ve orta öğrenimini Çorum Alaca Evren İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Çorum Alaca Şehit Nedim Tuğaltay Lisesi'nde tamamlamıştır. 2006 yılında Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazanıp 2011 yılında başarıyla mezun olduktan sonra 2012 yılında Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya ABD'nda Yüksek Lisans'a başlamıştır.

### İletişim Bilgileri

Adres : Günhan Mah. Coşkun Arslan Cad. Yeşilyurt Apt. No:9/4

19600 Alaca/ÇORUM

Cep : (505) 734 83 49

E-posta : [nazlihanakyol@gmail.com](mailto:nazlihanakyol@gmail.com)