

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENAMİNON BİLEŞİKLERİNİN METALO KARBEN ARA ÜRÜNLERİNE
KARŞI REAKTİVİTESİ**

**DOKTORA TEZİ
Fusun Şeyma GÜNGÖR**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

MART 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENAMİNON BİLEŞİKLERİNİN METALO KARBEN ARA ÜRÜNLERİNE
KARŞI REAKTİVİTESİ**

**DOKTORA TEZİ
Fusun Şeyma GÜNGÖR
(509022105)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 01 Şubat 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 24 Mart 2010

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Özkan SEZER (İTÜ)
Eş Danışman : Prof. Dr. Olcay ANAÇ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Naciye TALINLI (İTÜ)
Prof. Dr. Nüket ÖCAL (YTÜ)
Prof. Dr. Keriman GÜNAYDIN (İÜ)
Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK (İTÜ)
Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN (YTÜ)**

MART 2010

Anneme ve babama,

ÖNSÖZ

Enamino karbonil bileşikleri organik sentezde kullanılabilir çok yönlü ara ürünlerdir. Bu çalışmada enamino karbonil bileşiklerinin dimetil diazomalonat ile reaksiyonları incelenmiştir.

Çalışmam sırasında bilgi ve yardımları ile yol gösteren ve her aşamada tüm sorularımı sabırla yanıtlayan sevgili hocam Doç. Dr. Özkan SEZER'e, maddi ve manevi desteği ile sürekli yardımcı olan ve iyi bir araştırmacı olarak yetişebilmem için çaba harcayan sevgili hocam Prof. Dr. Olcay ANAÇ'a, deneysel çalışmalarım sırasında her türlü yardımlarını gördüğüm laboratuardaki çalışma arkadaşlarıma ve çalışmamda maddi destek sağlayan İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne teşekkür ederim.

Ayrıca özellikle spektroskopik analizlerim için yardım edip her aşamada destek olan sevgili eşim Dr. Barış KIŞKAN'a, maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan sevgili anneme, babama ve kardeşime ve hayatımı daha anlamlı hale getiren kızım Bilge Yağmur KIŞKAN'a teşekkür ederim.

Şubat 2010

Fusun Şeyma GÜNGÖR

Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Metal Karben Oluşumu ve Reaksiyonları	3
2.1.1 Siklopropan oluşumu	3
2.1.2 Araya girme reaksiyonları.....	5
2.1.3 İlid oluşumu ve reaksiyonları.....	6
2.1.3.1 Amonyum ilidleri	8
2.1.3.2 Karbonil ilidleri	9
α,β -/ $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Konjuge karbonil ilidlerinin Elektrohalkalaşması ile dihidrofuran ve dihidrooksepin sentezi	11
2.1.4 Amonyum ve karbonil ilidi oluşumu yarışı	22
2.2 Enaminonlar	22
2.2.1 Enaminonlar ile diazo bileşikleri reaksiyonları	23
3. DENEYSEL KISIM.....	27
3.1 Kullanılan Kimyasallar	27
3.2 Kullanılan Cihazlar	27
3.3 Çıkış Bileşiklerinin Sentezi	28
3.3.1 Enaminon sentezi için birinci yol.....	28
3.3.1.1 β -Ketoaldehit Sodyum Enolat Sentezi İçin Genel Yöntem	28
3.3.1.2 β -Oksoaldehit Sodyum Enolatların Serbest Hale Getirilmesi	28
3.3.1.3 β -Açıl Vinil Klorür Sentezi	29
3.3.1.4 Enaminon Sentezi İçin Genel Yöntem I	
3.3.1.5 Enaminon Sentezi için Genel Yöntem II	
3.4 Enaminonların Katalitik Ortamda Dimetil Diazomalonat ile Reaksiyonu İçin Genel Yöntem	35
4. SONUÇLAR	61
KAYNAKLAR	81
EKLER.....	89
ÖZGEÇMİŞ.....	129

KISALTMALAR

NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
IR	: İnfrared
GC	: Gaz Kromatografisi
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
Me	: Metil
EtOAc	: Etil asetat
Ph	: Fenil
Cu(acac)₂	: Bakır (II) asetilasetonat
Cu(hfacac)₂	: Bakır (II) heksafluoroasetilasetonat
Cu(OTf)₂	: Bakır (II) trifluorometansülfonat

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Deneyleerde kullanılan enaminonlar.....	61
Çizelge 4.2 : (<i>E</i>)-3-(metil(fenil)amino)-1-fenilprop-2-en-1-on'un (82c) dimetil diazomalonat ile reaksiyonunda katalizörün ürün dağılımına etkisi* ...	63
Çizelge 4.3 : Enaminonların dimetil diazomalonat ile Cu(acac) ₂ katalizörlüğündeki reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin dağılımları	63
Çizelge 4.4 : 83 no'lu bileşiklerin Ha ve Hb değerleri ile ³ J _{AB} değerleri.....	73
Çizelge 4.5 : 84 no'lu bileşiklerin Ha ve Hb değerleri ile ³ J _{AB} değerleri.....	73

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : α,β -doymamış karbonil bileşiklerinin dimetil diazomalonat ile reaksiyonları.	1
Şekil 2.1 : Karben kompleksleri.	3
Şekil 2.2 : Diazo bileşiklerinin verdikleri reaksiyonlar	3
Şekil 2.3 : Alkenlerle diazo bileşiklerinin reaksiyonu	4
Şekil 2.4 : Siklopropanlaşma reaksiyonu	4
Şekil 2.5 : α -Diazoketonların (1) vinileterlerle Rh-katalizli reaksiyonu	4
Şekil 2.6 : Diazo piruvat bileşiğinin sikloheksen ve dihidropiran ile verdiği reaksiyonlar.	5
Şekil 2.7 : Sikloheksenin dimetil diazomalonat ile reaksiyonu.	5
Şekil 2.8 : Etil fenildiazoasetat ile dihidroaromatik bileşiğinin (9) reaksiyonu.	6
Şekil 2.9 : Metal-kompleks ilidler veya serbest ilidler.	6
Şekil 2.10 : α -Diazokarbonil bileşiğinden furan sentezi.	7
Şekil 2.11 : Metal karbenlerle 1,2-kaymalarının genel gösterimi.	7
Şekil 2.12 : Diazoketon bileşiğinin verdiği 1,3-dipolar siklokatalizma reaksiyonu.	8
Şekil 2.13 : α,β -Doymamış aldehitlerle etil diazoasetatın reaksiyonu.	8
Şekil 2.14 : Spiroazetidinyum ilidinin halka genişleme reaksiyonu.	8
Şekil 2.15 : Karbonil ilid oluşumu.	9
Şekil 2.16 : Karbonil karbonunda alkenik/aromatik konjugasyonu olan konjuge karbonil ilidler [35].	9
Şekil 2.17 : Karbonil karbonunda alkenik konjugasyon olan konjuge karbonil ilidler [1-3].	9
Şekil 2.18 : Karbonil karbonunda aromatik konjugasyon olan konjuge karbonil ilidler [36-38].	10
Şekil 2.19 : Karbonil karbonunda alkenik konjugasyonu olan konjuge karbonil ilidler [8, 39, 40].	10
Şekil 2.20 : Hem karbonil hem de karben karbonunda alkenik konjugasyona sahip konjuge karbonil ilidler [8, 39-42].	10
Şekil 2.21 : α -Metoksimetilen ketonların etil diazoasetat ile reaksiyonu.	11
Şekil 2.22 : α - ve β -İononun diazo bileşikleriyle Cu(acac) ₂ katalizli reaksiyonu.	12
Şekil 2.23 : Z-tri-sübstitüye konjuge ketonlarla dimetil diazomalonatın reaksiyonu.	12
Şekil 2.24 : Tetra-sübstitüye konjuge keton (23) ile dimetil diazomalonatın reaksiyonu.	12
Şekil 2.25 : α,β -Konjuge esterler ile diazo β -dikarbonillerin Cu(acac) ₂ katalizörü varlığındaki reaksiyonundan dihidrofuran oluşumu.	13
Şekil 2.26 : Stereoseçici paladyum-katalizörlüğünde indol-3-akriloil türevi Oppozet's kiral sultam (bornan[10,2]sultam) ile diazometanın siklopropanlaşma reaksiyonu.	13
Şekil 2.27 : Kiral bis(oksazolin)-bakır(I) kompleksi katalizörlüğünde trans-sinnamat esterinin enantiyoseçici siklopropanlaşması.	14

Şekil 2.28 : Schiff-bazı rutenyum(II) kompleksi katalizörlüğünde metil metakrilatın enantiyoseçici siklopropanlaşması.....	14
Şekil 2.29 : Elektronca fakir alkenlerin siklopropanlaşması.	15
Şekil 2.30 : Cu(acac) ₂ katalizörü varlığında stirildikarbonil bileşikleri ile diazobiskarbonillerin reaksiyonu.	15
Şekil 2.31 : Bpy* bakır katalizli enonlar ile diazo bileşiklerinin [4+1] siklokatalizme reaksiyonu.....	16
Şekil 2.32 : Rh ₂ (OAc) ₄ katalizörlüğünde β,β'-siyano/ <i>p</i> -Cl-fenil konjuge diazo bileşikleri (36) ile aril aldehitlerin (37) reaksiyonu.	17
Şekil 2.33 : Aril aldehitlerle β,β'-siyano/ <i>p</i> -Cl-fenil konjuge diazo bileşikleri (36) Rh ₂ (OAc) ₄ katalizörü varlığında maleik anhidritle reaksiyonu.	17
Şekil 2.34 : Rh ₂ (OAc) ₄ katalizörlüğünde stirildiazoasetat ile sinnamaldehidin reaksiyonu.	18
Şekil 2.35 : Rh ₂ (OAc) ₄ katalizörlüğünde stirildiazoasetat ile benzaldehidin reaksiyonu.	18
Şekil 2.36 : Rh ₂ (OAc) ₄ katalizörlüğünde metil stirildiazoasetat ile sinnamaldehit türevlerinin reaksiyonu.	19
Şekil 2.37 : 3(<i>E</i>)-butadieniloksiranın (50) termal halka açma reaksiyonu [64].	19
Şekil 2.38 : 3(<i>E</i>)/3(<i>Z</i>)-butadieniloksiranın termal halka açma reaksiyonu [66].	20
Şekil 2.39 : Stiril epoksit'in (56) termal halka açma reaksiyonu.	20
Şekil 2.40 : Oksiranın (58) termal reaksiyonu.	21
Şekil 2.41 : Stiriloksiranın (59) termal reaksiyonu.	21
Şekil 2.42 : <i>Z</i> -1,2-epoksi-3-heksen-5-in türevinin (61) termoliz reaksiyonu.	21
Şekil 2.43 : α-Diazoketoamidin amonyum ve karbonil ilidinden oluşan ürünleri. ...	22
Şekil 2.44 : Enaminonun karbenlerle verebilebileceği reaksiyon yolları.	23
Şekil 2.45 : α-Diazoketonun birincil ve ikincil enaminonlarla termal reaksiyonu. ..	24
Şekil 2.46 : α-Diazoketonun birincil ve ikincil enaminonlarla Cu(acac) ₂ katalizörlüğündeki reaksiyonu.	24
Şekil 2.47 : Açık zincirli enaminonlar ve enamino esterlerin etil diazoasetat ile bakır-katalizli reaksiyonları.	24
Şekil 2.48 : Yarı halkalı enaminonların etil diazoasetat ile bakır-katalizli reaksiyonu.	25
Şekil 2.49 : Yarı halkalı enaminonların vinildiazoasetat ile bakır-katalizli reaksiyonu.	26
Şekil 3.1 : β-Ketoaldehit sodyum enolat sentezinin genel denklemi.....	28
Şekil 3.2 : β-Ketoaldehit sodyum enolatın serbest hale getirilmesi.	29
Şekil 3.3 : β-Açiloil vinil klorür sentezi.	29
Şekil 3.4 : Enaminon (82) sentezi (1. yol).	29
Şekil 3.5 : Enaminon (82) sentezi (2. yol).	34
Şekil 3.6 : 83a bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	36
Şekil 3.7 : 83a bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.	36
Şekil 3.8 : 83o:84o (1:2) karışımının ¹ H NMR spektrumu.....	41
Şekil 3.9 : 83o:84o (1:2) karışımının ¹³ C NMR spektrumu.	41
Şekil 3.10 : 83p:91 (1:1) karışımının ¹ H NMR spektrumu.....	43
Şekil 3.11 : 83p:91 (1:1) karışımının ¹³ C NMR spektrumu.	43
Şekil 3.12 : 84a bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	44
Şekil 3.13 : 84m:83m (4:1) karışımının ¹ H NMR spektrumu-1.	48
Şekil 3.14 : 84m:83m (4:1) karışımının ¹ H NMR spektrumu-2.	48
Şekil 3.15 : 84m:83m (4:1) karışımının ¹³ C NMR spektrumu.	49
Şekil 3.16 : 85l bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	50

Şekil 3.17 : 85l bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	51
Şekil 3.18 : 86c bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	52
Şekil 3.19 : 86c bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	52
Şekil 3.20 : 87i bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	56
Şekil 3.21 : 87i bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	56
Şekil 3.22 : 89 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	58
Şekil 3.23 : 89 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	59
Şekil 4.1 : Enaminonlar ile dimetil diazomalonatın reaksiyonu.....	62
Şekil 4.2 : (E)-3-(metil(fenil)amino)-1-fenilprop-2-en-1-on'un (82c) dimetil diazomalonat ile reaksiyonu.	62
Şekil 4.3 : 86c'nin tek kristalinin analizi ile belirlenen yapısı.	62
Şekil 4.4 : C _α -H araya girme ürünlerinin oluşumu için önerilen mekanizma	64
Şekil 4.5 : Nafton (86) ürünü için olası mekanizmalar-1.	65
Şekil 4.6 : Nafton (86) ürünü için olası mekanizmalar-2	66
Şekil 4.7 : Kinolin (87n) bileşiğinin tek kristalinin analizi ile belirlenen yapısı.....	67
Şekil 4.8 : Kinolin (87) bileşiğinin oluşumu için olası mekanizmalar.	67
Şekil 4.9 : 83f ile 83f:84f (1.58:0.68) karışımının ¹ H NMR spektrumlarının 5.3-6.6 ppm bölgesinin karşılaştırılması.	68
Şekil 4.10 : 83f bileşiğinin yapısı.	69
Şekil 4.11 : 83f bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	69
Şekil 4.12 : 83a:84a karışımının HETCOR spektrumu.	70
Şekil 4.13 : 84f bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	71
Şekil 4.14 : Dihidrofuran oluşumu için mekanizma önerileri	72
Şekil 4.15 : 83o:84o (1:2) karışımının ¹ H NMR spektrumu.....	74
Şekil 4.16 : 83o:84o (1:2) karışımının ¹³ C NMR spektrumu.....	74
Şekil 4.17 : 5H-Dihidrofuran için önerilen mekanizma.	75
Şekil 4.18 : (E)-etil 3-(pirolidin-1-il)akrilat'ın (82r) dimetil diazomalonat ile reaksiyonu.....	75
Şekil 4.19 : (E)-3-(dimetilamino)akrilaldehidin (82s) dimetil diazomalonat ile reaksiyonu.	76
Şekil 4.20 : 88 no'lu bileşiğin ¹ H NMR spektrumu.	76
Şekil 4.21 : 89 numaralı bileşiğin tahmini oluşum mekanizması.....	77
Şekil 4.22 : (E)-3-etil 1,1-dimetil 1-(pirolidin-1-il)prop-2-ene-1,1,3-trikarboksilat (89) bileşiğin ¹ H NMR spektrumu.	77
Şekil 4.23 : 89 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	78
Şekil 4.24 : Trimetil 3-(dimetilamino)-5-metoksi-3,3a-dihidrofuro[2,3-b]furan-2,2,4(6aH)-trikarboksilat'ın (90) oluşumu	78
Şekil 4.25 : 90 no'lu bileşiğin ¹ H NMR spektrumu.	79
Şekil 4.26 : 90 no'lu bileşiğin ¹ H NMR spektrumunun 4.60-6.45 ppm aralığı.....	79
Şekil 4.27 : 90 no'lu bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu	80
Şekil A.1 : 82b'nin ¹ H NMR spektrumu.	91
Şekil A.2 : 82e'nin ¹ H NMR spektrumu.....	91
Şekil A.3 : 82e'nin ¹³ C NMR spektrumu	92
Şekil A.4 : 82f'nin ¹ H NMR spektrumu	92
Şekil A.5 : 82f'nin ¹³ C NMR spektrumu	93
Şekil A.6 : 82g'nin ¹ H NMR spektrumu	93
Şekil A.7 : 82g'nin ¹³ C NMR spektrumu	94
Şekil A.8 : 82i'nin ¹ H NMR spektrumu	94
Şekil A.9 : 82j'nin ¹ H NMR spektrumu	95
Şekil A.10 : 82j'nin ¹³ C NMR spektrumu	95

Şekil A.11 : 82k'nin ¹ H NMR spektrumu	96
Şekil A.12 : 82k'nin ¹³ C NMR spektrumu	96
Şekil A.13 : 82l'nin ¹ H NMR spektrumu	97
Şekil A.14 : 82m'nin ¹ H NMR spektrumu	97
Şekil A.15 : 82m'nin ¹³ C NMR spektrumu	98
Şekil A.16 : 82n'nin ¹ H NMR spektrumu	98
Şekil A.17 : 82o'nun ¹ H NMR spektrumu	99
Şekil A.18 : 82o'nun ¹³ C NMR spektrumu	99
Şekil A.19 : 82p'nin ¹ H NMR spektrumu	100
Şekil A.20 : 82p'nin ¹³ C NMR spektrumu	100
Şekil A.21 : 83b'nin ¹ H NMR spektrumu	101
Şekil A.22 : 83b'nin ¹³ C NMR spektrumu	101
Şekil A.23 : 83c'nin ¹ H NMR spektrumu.....	102
Şekil A.24 : 83c'nin ¹³ C NMR spektrumu	102
Şekil A.25 : 83e'nin ¹ H NMR spektrumu.....	103
Şekil A.26 : 83e'nin ¹³ C NMR spektrumu	103
Şekil A.27 : 83f'nin ¹ H NMR spektrumu	104
Şekil A.28 : 83f'nin ¹³ C NMR spektrumu.....	104
Şekil A.29 : 83g'nin ¹ H NMR spektrumu	105
Şekil A.30 : 83g'nin ¹³ C NMR spektrumu	105
Şekil A.31 : 83h'nin ¹ H NMR spektrumu	106
Şekil A.32 : 83h'nin ¹³ C NMR spektrumu	106
Şekil A.33 : 83j'nin ¹ H NMR spektrumu	107
Şekil A.34 : 83j'nin ¹³ C NMR spektrumu	107
Şekil A.35 : 83k'nin ¹ H NMR spektrumu	108
Şekil A.36 : 83k'nin ¹³ C NMR spektrumu	108
Şekil A.37 : 84a'nın ¹³ C NMR spektrumu	109
Şekil A.38 : 84f:83f (1.58:0.68) karışımının ¹ H NMR spektrumu	110
Şekil A.39 : 83g:84g (9:1) karışımının ¹ H NMR spektrumu.....	110
Şekil A.40 : 84i:82i (3:1) karışımının ¹ H NMR spektrumu	111
Şekil A.41 : 84i:82i (3:1) karışımının ¹ H NMR spektrumunun 6.7-8.3 ppm aralığı	111
Şekil A.42 : 84i:82i (3:1) karışımının ¹³ C NMR spektrumu	112
Şekil A.43 : 84j:83j (1.79:1) karışımının ¹ H NMR spektrumu.....	112
Şekil A.44 : 84j:83j (1.79:1) karışımının ¹³ C NMR spektrumu	113
Şekil A.45 : 84l'nin ¹ H NMR spektrumu	113
Şekil A.46 : 84l'nin ¹ H NMR spektrumunun 6.75-7.25 ppm aralığı.....	114
Şekil A.47 : 84l'nin ¹³ C NMR spektrumu	114
Şekil A.48 : 84p'nin ¹ H NMR spektrumu	115
Şekil A.49 : 84p'nin ¹³ C NMR spektrumu	115
Şekil A.50 : 84p'nin NOESY spektrumu-1	116
Şekil A.51 : 84p'nin NOESY spektrumu-2	116
Şekil A.52 : 85a'nın ¹ H NMR spektrumu.....	117
Şekil A.53 : 85a'nın ¹³ C NMR spektrumu	117
Şekil A.54 : 85b'nin ¹ H NMR spektrumu	118
Şekil A.55 : 86d'nin ¹ H NMR spektrumu	118
Şekil A.56 : 86d'nin ¹³ C NMR spektrumu	119
Şekil A.57 : 86m'nin ¹ H NMR spektrumu	119
Şekil A.58 : 86m'nin ¹ H NMR spektrumunun 6.8-8.1 ppm aralığı.....	120
Şekil A.59 : 86m'nin ¹³ C NMR spektrumu	120
Şekil A.60 : 87f'nin ¹ H NMR spektrumu	121

Şekil A.61 : 87f'nin ^{13}C NMR spektrumu	121
Şekil A.62 : 87g'nin ^1H NMR spektrumu	122
Şekil A.63 : 87g'nin ^1H NMR spektrumunun 6.7-7.6 ppm aralığı	122
Şekil A.64 : 87g'nin ^{13}C NMR spektrumu	123
Şekil A.65 : 87h'nin ^1H NMR spektrumu	123
Şekil A.66 : 87h'nin ^{13}C NMR spektrumu	124
Şekil A.67 : 87n'nin ^1H NMR spektrumu	124
Şekil A.68 : 87n'nin ^{13}C NMR spektrumu	125
Şekil A.69 : 87o'nun ^1H NMR spektrumu	125
Şekil A.70 : 87o'nun ^{13}C NMR spektrumu	126
Şekil A.71 : 87o'nun HSQC spektrumu-1	126
Şekil A.72 : 87o'nun HSQC spektrumu-2	127
Şekil A.73 : 87o'nun HSQC spektrumu-3	127

ENAMİNON BİLEŞİKLERİNİN METALO KARBEN ARA ÜRÜNLERİNE KARŞI REAKTİVİTESİ

ÖZET

Enaminonlar (β -amino α,β -doymamış keton) hem nükleofilik enaminleri hem de elektrofilik enonları içeren çok yönlü sentetik ara ürünlerdir. Bu tez çalışmasında üçüncül enaminon bileşiklerinin dimetil diazomalonat ile bakır(II) asetilasetonat katalizörü varlığında reaksiyonları incelenmiştir.

İlk olarak (*E*)-3-(metil(fenil)amino)-1-fenilprop-2-en-1-on'un dimetil diazomalonat ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyondan beklenmedik bir şekilde ana ürün olarak bir nafton bileşiği (dimetil 2-(metil(fenil)amino)-4-oksonaftalen-1,1(4*H*)-dikarboksilat) elde edilmiştir. Bileşiğin yapısı tek kristalinin analizi ile anlaşılmıştır. Reaksiyonda ayrıca bir dihidrofuran (dimetil 3-(metil(fenil)amino)-5-fenilfuran-2,2(3*H*)-dikarboksilat) bileşiği de ele geçmiştir. Bu sonuçlar üçüncül enaminonlar ile karben/metal karbenlerin daha önce literatürde bildirilen reaksiyonlarından çok farklıdır. Bu nafton ürününün oluşum mekanizmasına ait veri elde etmek amacıyla anilino grubu fonksiyonlandırılarak yeni deneyler yapılmıştır. Ancak bu reaksiyonlarda, difenilamino enaminon deneyi hariç, hiç nafton türevi ürün gözlenmemiştir. Reaksiyon sonuçlarına dayanılarak nafton türevlerinin oluşum mekanizmaları tartışılmıştır.

4-Nitroanilino fonksiyonlu enaminonun reaksiyonundan sadece dihidrofuran türevi bir bileşik elde edilmiştir. *N*-metil-*p*-anisidino ve *N*-metil-*p*-toluidino enaminonların reaksiyonlarından ise, farklı bir şekilde, ana ürün olarak kinolin türevleri ele geçmiştir. Kinolin bileşiğinin yapısı bir tek kristalinin analizi ile de teyit edilmiştir. Kinolin türevlerinin yanı sıra reaksiyonlardan 3*H*-dihidrofuran türevleri de elde edilmiştir. Bu reaksiyonlarda 3*H*-dihidrofuranların yanı sıra ikinci bir tür dihidrofuran (5*H*-dihidrofuran) türevi ürünlerin varlığı da tespit edilmiştir. İki dihidrofuran bileşiğinin gaz kromatogramında alıkonma zamanları çoğunlukla aynı olduğundan 5*H*-dihidrofuran ürününün varlığı ¹H NMR spektrumu ile anlaşılmıştır.

N-Metil anilino grubu sabit tutulup ve benzoil grubunun 4-konumu süstitüye edilerek (metoksi, nitro ve metil grupları ile) reaksiyonlar tekrarlanmıştır. Bu reaksiyonlarda nafton türevlerine rastlanılmamıştır ve yine kinolin türevleri ana ürün olarak elde edilmiştir. Yan ürünler olarak da 3*H*- ve 5*H*-dihidrofuran bileşikleri ele geçmiştir. Özellikle 4-metoksibenzoil maddesinin reaksiyonunda kinolin bileşiği 3*H*-dihidrofurana göre 14 kat fazla oluşmuştur. Tüm bu verilere dayanılarak bu çalışmada kinolin bileşiğinin nasıl oluştuğuna dair bir mekanizma önerilmiştir.

Anilino grupları yerine dialkilamino grupları kullanıldığında ise 3*H*-dihidrofuran bileşikleri ana ürün olarak elde edilmiştir. Bu bileşiklerin yanı sıra reaksiyonda bu kez C α -H araya girme ürünleri de ele geçmiştir. Azot atomuna dimetil grubu bağlyken, benzoil grubunun 3-konumu süstitüye edilerek reaksiyonlar yinelenmiştir. 3-Konumunda nitro grubu bulunduğunda, reaksiyondan sadece 3*H*-

dihidrofuran bileşigi ele geçmiştir. Aynı konuma metoksi bağlıken de *5H*-dihidrofuran ve C_α-H araya girme ürünleri elde edilmiştir. Bu beklenmeyen *5H*-dihidrofuran bileşiklerinin oluşum mekanizmaları tartışılmış ve bir mekanizma önerisi yapılmıştır.

Karbonil grubu asetil seçilerek reaksiyonlar tekrarlanmış, bu reaksiyonlarda da ana ürünün kinolin türevleri olduğu tespit edilmiştir. Yan ürünler olarak da *3H*- ve *5H*-dihidrofuranlar elde edilmiştir.

THE REACTIVITY OF ENAMINONES TOWARDS METALLO CARBEN INTERMEDIATES

SUMMARY

Enaminones (β -amino- α,β -unsaturated ketones) are versatile synthetic intermediates that combine the ambident nucleophilicity of enamines with the ambident electrophilicity of enones. In this study, we investigated the reactions of enaminones with dimethyl diazomalonate in the presence of copper(II) acetylacetonate.

In the reaction of (*E*)-3-(methyl(phenyl)amino)-1-phenylprop-2-ene-1-one with dimethyl diazomalonate a naphthone compound, dimethyl 2-(methyl(phenyl)amino)-4-oxonaphthalene-1,1-(4*H*)-dicarboxylate, was obtained as a major product unexpectedly. The structure of compound was identified by crystallographic analysis. A dihydrofuran derivative, dimethyl 3-(methyl(phenyl)amino)-5-phenylfuran-2,2(3*H*)-dicarboxylate, was also obtained in the reaction. These results are different from the earlier reports of other groups on the reactions of tertiary enaminones with carbenes/metal carbenes. In various experiments, functionalized anilino groups were used to understand the mechanism of naphthone formation. However, no naphthone derivatives were obtained in these experiments except for the reaction of the diphenylamino enaminone. The mechanism of naphthone derivatives formation, therefore, could not be explained.

A dihydrofuran derivative was obtained as the sole product when nitro group is at the *para* position of the anilino group. Quinoline derivatives were formed as the major product in the case of usage of *N*-methyl-*p*-anisidino and *N*-methyl-*p*-toluidino enaminones. The structure of quinoline compound was also confirmed by crystallographic analysis. Besides the quinoline derivative, a 3*H*-dihydrofuran derivative was also obtained in the reaction. Moreover, a second type dihydrofuran derivative, a 5*H*-dihydrofuran, was also detected. On gas chromatograms, the retention times of these dihydrofuran compounds are the same or very close to each other in most cases. Therefore, the existence of the 5*H*-dihydrofuran product was proved by ^1H NMR spectroscopy.

In other experiments 4-substituted (methoxy, nitro, and methyl) benzoyl groups were used. In these reactions, naphthone derivatives were not detected. Instead, quinoline derivatives were obtained as the major products. 3*H*- and 5*H*-dihydrofuran compounds were isolated as side products. In particular, the quinoline product was in 14-folds excess against the 3*H*-dihydrofuran in the reaction of 4-methoxybenzoyl starting compound. According to the data mentioned above, a mechanism for quinoline formation was proposed.

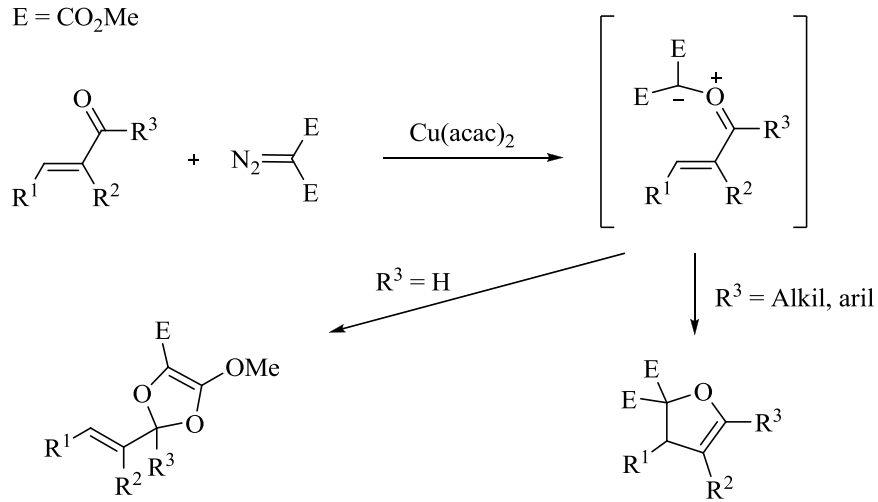
3*H*-dihydrofuran compounds were obtained as major products when dialkylamino groups were used instead of anilino groups. This time, $\text{C}_\alpha\text{-H}$ insertion products were also obtained besides above mentioned compounds. Same reactions were carried out by using 3-substituted benzoyl *N,N*-dimethylamino starting molecules. In the case of

3-nitrobenzoyl group, a *3H*-dihydrofuran was obtained as the sole product. Furthermore, when the nitro group was replaced with methoxy, a *5H*-dihydrofuran and a C_α-H insertion product were obtained. A mechanism was proposed for the formation of these unexpected *5H*-dihydrofuran compounds.

The reactions of acetyl enaminones were also realized and quinoline derivatives were isolated as the major products. *3H*- and *5H*-dihydrofurans also formed as side products in these reactions.

1. GİRİŞ

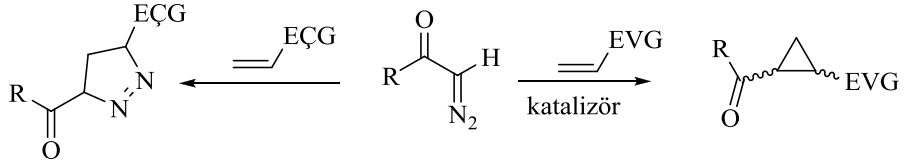
Spencer'in öncü çalışmalarından [1-3] esinlenmiş olan grubumuz bir süredir α,β -doymamış karbonil bileşikleri ve metal karben ara ürünlerinden türeyen karbonil ilidlerinin formal 1,5-elektrohalkalaşma reaksiyonları üzerinde çalışmaktadır [4-7]. Dimetil diazomalonat gibi diaçil diazo bileşiklerinin Cu(II) asetilasetonat varlığında α,β -doymamış keton ve esterler ile bozunması, ağırlıklı olarak, dihidrofuran ürünlerini vermektedir. Diğer yandan α,β -enallerin dioksalen ürünlerini verdiği bildirilmiştir. Reaksiyonların sözü edildiği şekilde gerçekleşmesi için doymamış karbonil bileşiklerinin β -konumunda mono-sübstitüye olmaları ve trans geometriye sahip olmaları gerektiği vurgulanmıştır. Söz konusu ürünlerin daha ileri reaksiyonlar da verebildiği bildirilmiştir (Şekil 1.1). Benzer formal elektrohalkalaşma reaksiyonları Hamaguchi [8] ve daha yakın tarihte Sliwinska [9] tarafından da bildirilmiştir.



Şekil 1.1 : α,β -doymamış karbonil bileşiklerinin dimetil diazomalonat ile reaksiyonları.

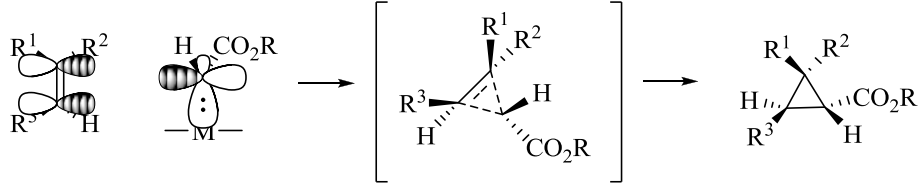
Grubumuz yukarıda sözü edilen çalışmalarda β -konumunda alkil/aril substitüenti taşıyan α,β -doymamış karbonil bileşikleri kullanmıştır. Sürmekte olan çalışmalarımızın bir parçası olarak β -konumunda azot gibi bir heteroatomun varlığının reaksiyonun yürüyüşünü nasıl etkileyeceği görülmek istenmiştir. Bu çıkış

maddeleri, Spencer grubunun incelemiş olduğu [1-3] sabit cisoid geometrili β -alkoksi- α,β -doymamış ketonlar ile de analogdur.



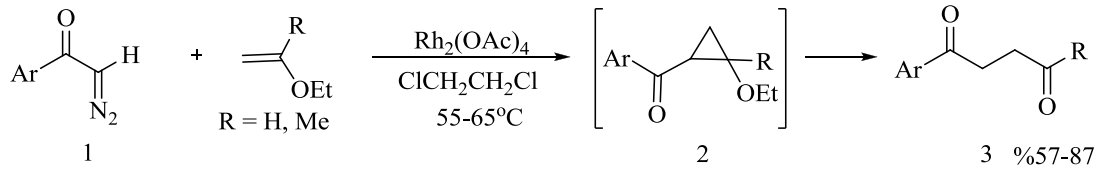
Şekil 2.3 : Alkenlerle diazo bileşiklerinin reaksiyonu.

α -Diazokarbonil bileşiklerinin metal katalizli reaksiyonlarında siklopropan türevlerinin oluşumu beklenen bir durumdur (Şekil 2.4) [14-17].



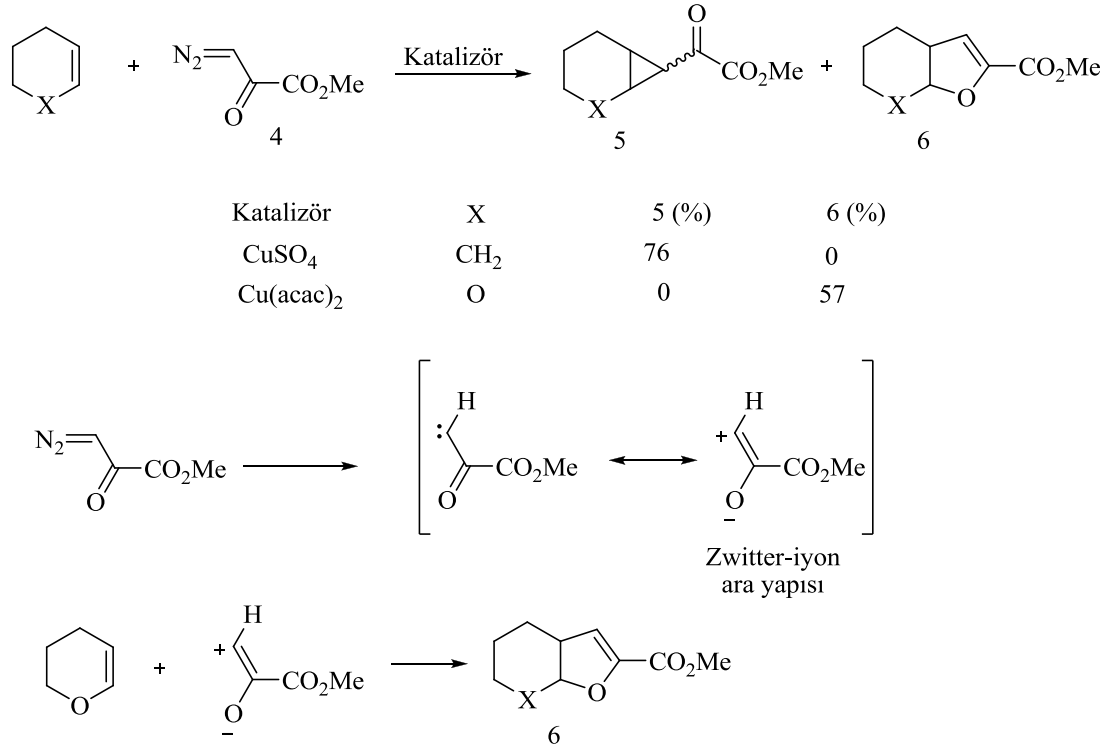
Şekil 2.4 : Siklopropanlaşma reaksiyonu

Hem elektron verici hem elektron çekici grupları içeren siklopropanlar halka açılımına eğilimlidir [18]. Örneğin α -diazoketonların (1) vinileterlerle Rh-katalizli reaksiyonunda oluşan elektron çekici karbonil ve elektron verici alkoksi grubunu taşıyan siklopropan ürünü (2) yine Rh-katalizli ortamda açılarak 1,4-diketon türevlerini (3) vermektedir (Şekil 2.5) [19].



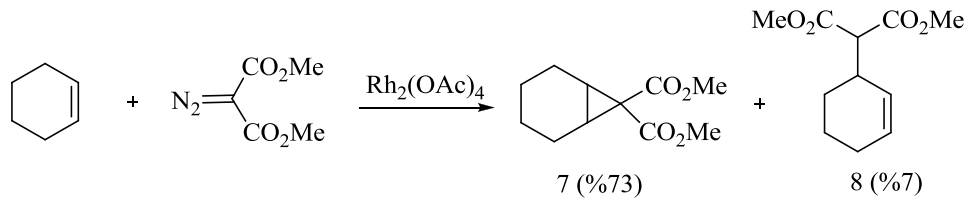
Şekil 2.5 : α -Diazoketonların (1) vinileterlerle Rh-katalizli reaksiyonu.

Tek elektron çekici grubu olan yukarıdaki diazo bileşiğinin aksine iki elektron çekici grubu olan metal karben ara ürünlerinin elektrofiliği artacaktır. İki elektron çekici grubu olan bu metal karbenler, karben karbonundaki yükü rezonansla kararlı kılarak 1,3-zwitter-iyon ara yapılarını oluştururlar. Özellikle elektronca zengin alkenlerle yapılan reaksiyonlarda bu zwitter-iyon ara yapılarından oluşan [3+2] ürünler elde edilir. Buna bir örnek olarak sikloheksen ile 4 no'lu diazo piruvat bileşiğinin reaksiyonundan siklopropan türevi (5) elde edilir. Dihidropiran ile reaksiyonundan ise siklopropan türevi yerine dihidrofuran ürünü (6) elde edilir [20] (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 : Diazo piruvat bileşiğinin sikloheksen ve dihidropiran ile verdiği reaksiyonlar.

Sikloheksenin dimetil diazomalonat ile reaksiyonunda siklopropanların (7) yanında C-H araya girme ürünü (8) de elde edilmiştir [21, 22] (Şekil 2.7). Sikloheksen bileşiği fonksiyonlandırıldığında C-H araya girme ürününün oranı artmaktadır.



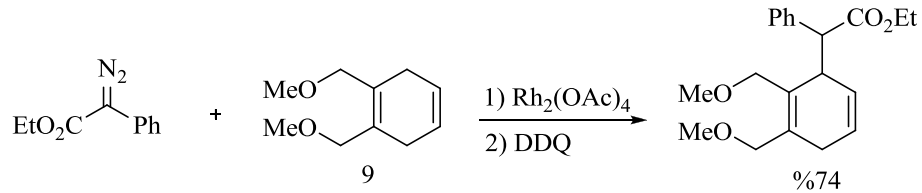
Şekil 2.7 : Sikloheksenin dimetil diazomalonat ile reaksiyonu.

2.1.2 Araya girme reaksiyonları

Karbenin mevcut bir C-H bağına hücumu ile C-C bağı oluşturması oldukça geniş inceleme konusu olmaktadır. Metal karbenin C-H araya girmesi için Rh(II)-kompleksleri etkili katalizörlerdendir. Bunun yanı sıra bakır veya rutenyum kompleksleri de bu reaksiyonlarda etkindir. Dirodyum tetrakarboxilatlar molekül içi C-H araya girme reaksiyonlarında çok yaygın olarak kullanılırlar. Ancak bu katalizörler akseptör süstitüye karbenoidlerin moleküller arası C-H araya girme reaksiyonlarında daha az etkilidir. Reaksiyonda diazo bileşiği çok yavaş

eklenmedikçe karben dimeri ürünleri baskın olmakta ve reaksiyon çok az regioseçicik göstermektedir. Hatta C-H bağı fenil, vinil veya heteroatomlarla aktive edilmesine rağmen seçicilik yine de çok azdır. Karben dimerizasyonundan kaçınmak için tek yol katalizörün ligand büyüklüğünü arttırmaktır [23-27].

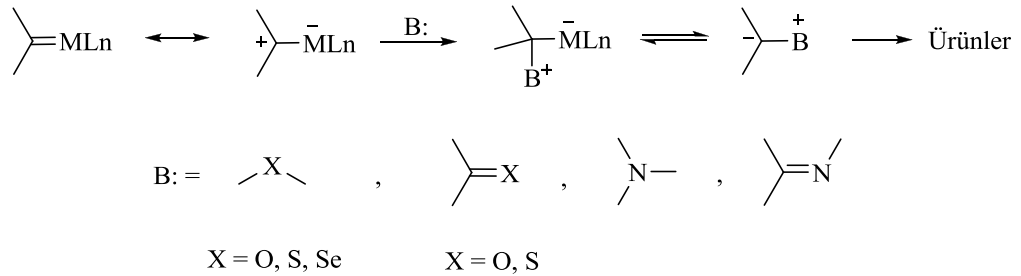
Donör/akseptör süstitüye karbenoidlerin moleküller arası C-H araya girme reaksiyonunun kemo-, regio- ve stereoseçicilik konusunda üstün özellikler taşıdığı görülmüştür. Arildiazoasetat ve vinildiazoasetatlardan oluşan metal karbenler Davies ve grubu tarafından oldukça geniş bir şekilde çalışılmıştır [28-31]. Donör/akseptör süstitüye karbenoidlerin yüksek kararlılığından dolayı dimer oluşumu bu reaksiyonlarda daha az görülür. Etil fenildiazoasetat ile dihidroaromatik (9) bileşiğinin Rh- katalizli reaksiyonunda C-H araya girme ürünü oluşmuştur. Reaksiyon oldukça regioseçicidir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : Etil fenildiazoasetat ile dihidroaromatik bileşiğinin (9) reaksiyonu.

2.1.3 İlid oluşumu ve reaksiyonları

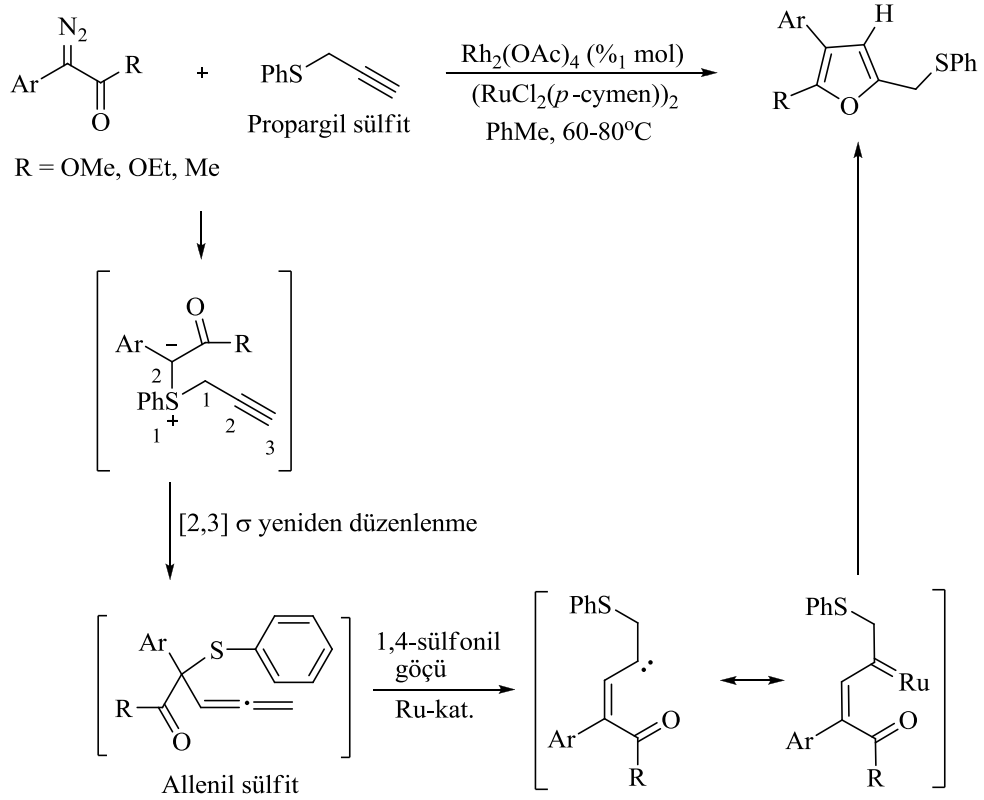
Metal karben ara ürününün elektronca fakir karbenik karbonu ile Lewis bazının bağ yapmamış elektron çiftinin etkileşiminden metal-kompleks ilidler veya serbest ilidler oluşur. Bu ilidler oldukça reaktif olup kararlı ürünleri oluşturmak için başka reaksiyonlara girerler (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 : Metal-kompleks ilidler veya serbest ilidler.

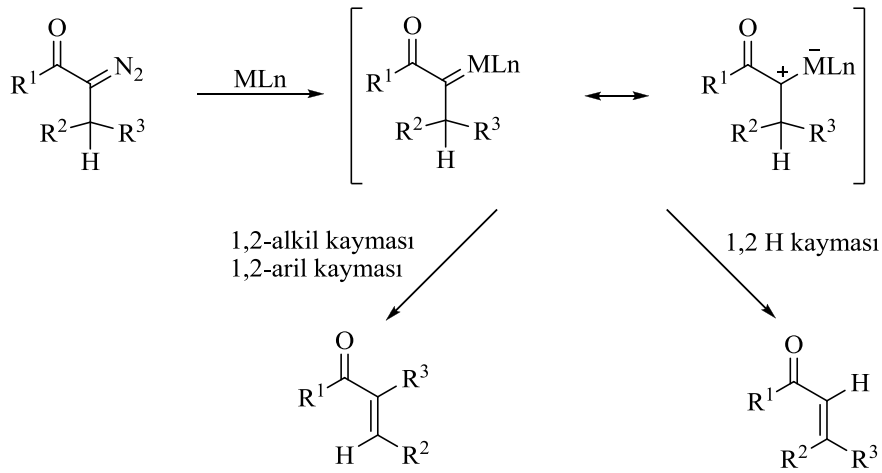
Bu ilidlerin tipik reaksiyonları şöyle sınıflandırılabilir [32]:

- Allilik, propargilik ve allenik ilidlerin [2,3] sigmatropik düzenlenmeleri (Şekil 2.10).



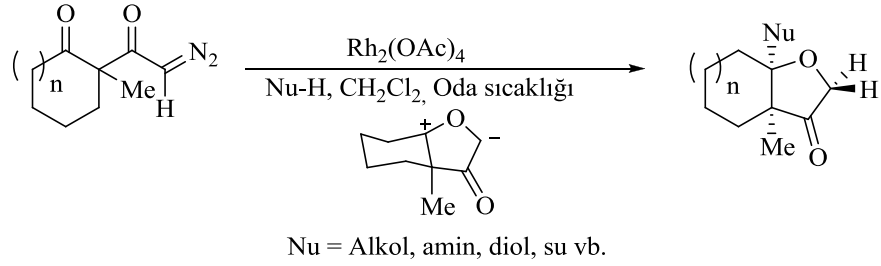
Şekil 2.10 : α -Diazokarbonil bileşiğinden furan sentezi.

-1,2- Kaymalar (Şekil 2.11).



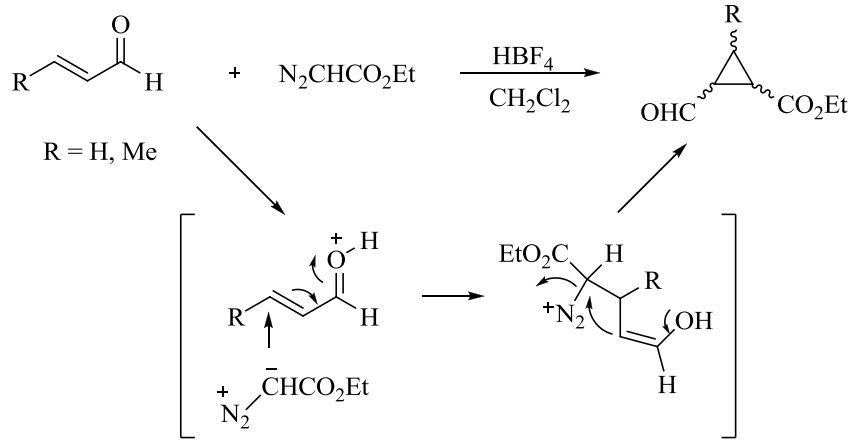
Şekil 2.11 : Metal karbenlerle 1,2-kaymalarının genel gösterimi.

- Karbonil bileşiklerinden ve iminlerden oluşan ilidlerin dipolarofillerle 1,3-dipolar siklokatalıma reaksiyonları (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 : Diazoketon bileşiğinin verdiği 1,3-dipolar siklokatlama reaksiyonu.

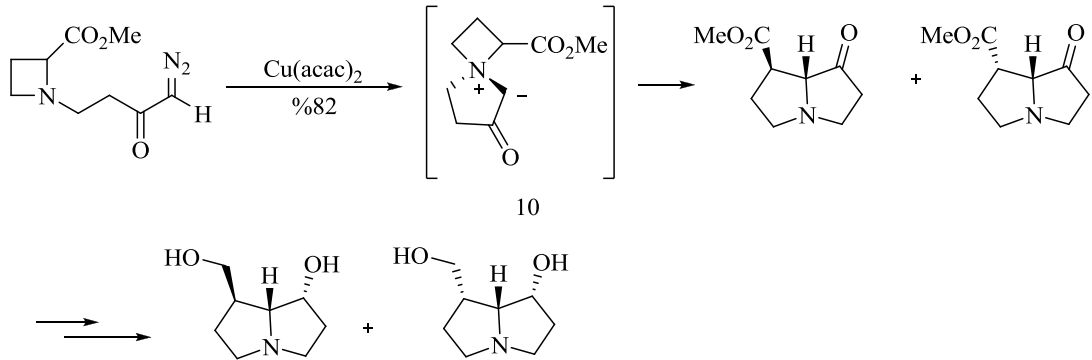
- Nükleofilik katılma/eliminasyon ile epoksit veya siklopropanların oluşumu (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 : α,β -Doymamış aldehytlerle etil diazoasetatın reaksiyonu.

2.1.3.1 Amonyum ilidleri

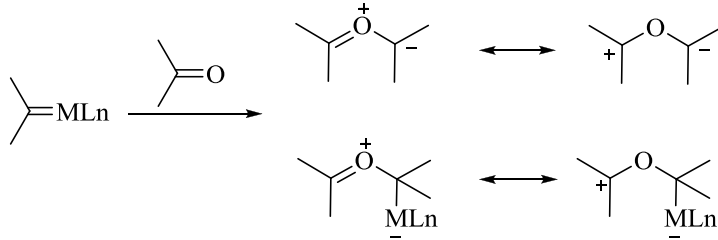
Metal karbenlerle aminlerden oluşan amonyum ilidler, 1,2-kaymaları veya [2,3] sigmatropik düzenlenmelerle uygun ürünleri oluştururlar [33]. Örneğin, Vanecko and West, pirolizidin alkaloidlerin sentezinde spiro azetidinyum ilidinin (10) halka genişleme reaksiyonunu incelemişlerdir (Şekil 2.14) [34].



Şekil 2.14 : Spiroazetidinyum ilidinin halka genişleme reaksiyonu.

2.1.3.2 Karbonil ilidleri

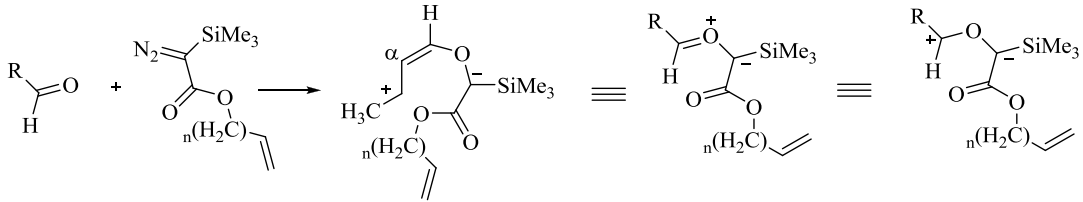
Karbonil grubundaki oksijenlerin bağ yapmamış elektronları ile metal karben kompleksinin elektronca fakir karbenik karbonu bir karbonil ilidi oluşturur (Şekil 2.15) [32].



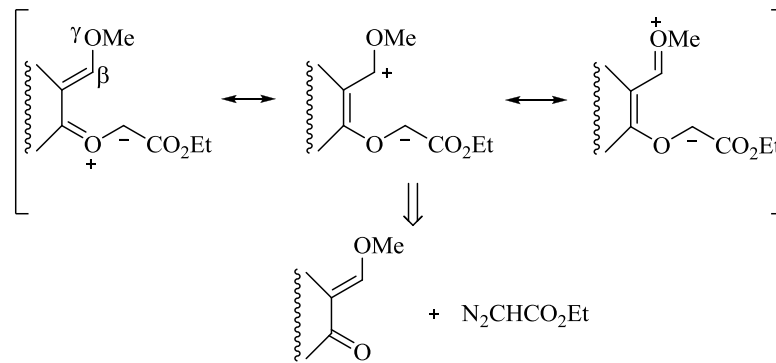
Şekil 2.15 : Karbonil ilid oluşumu.

Başlangıç diazo ve karbonil bileşiğindeki süstitüentin donör/akseptör karakterine göre oluşan konjuge karbonil ilidlerdeki karbonil veya karben karbonundaki alifatik/aromatik konjugasyonun varlığına göre bu dipollerin farklı reaksiyonları gerçekleştirmeleri mümkündür. Bu dipoller Şekil 2.16-2.20'deki gibi sınıflandırılabilirler.

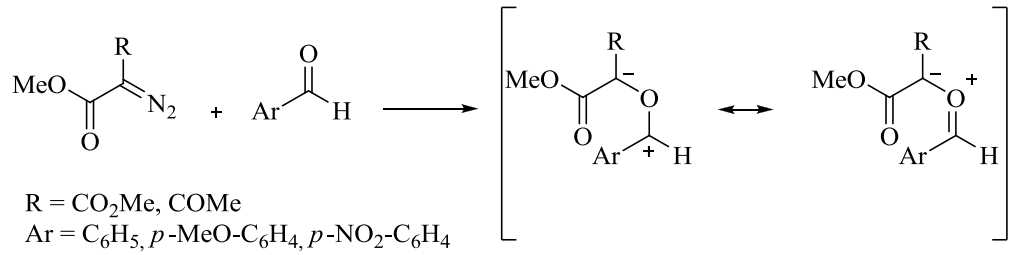
R = Ar, MeCH=CH-



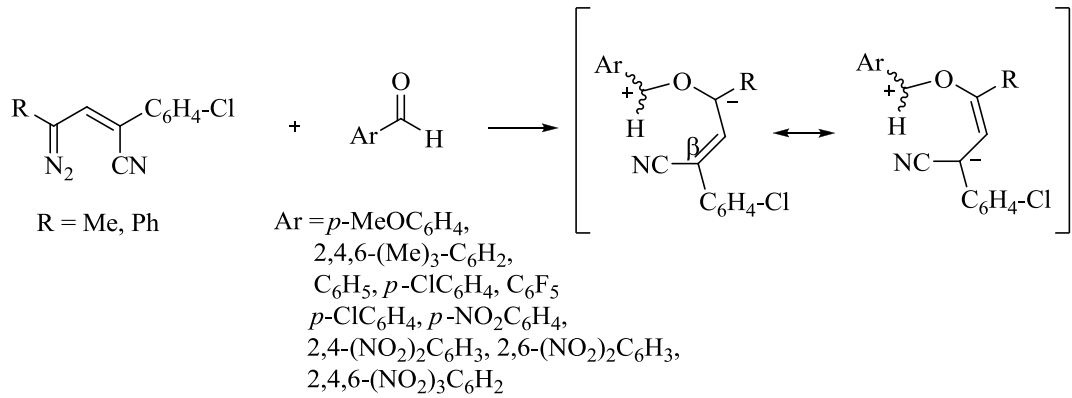
Şekil 2.16 : Karbonil karbonunda alkenik/aromatik konjugasyonu olan konjuge karbonil ilidler [35].



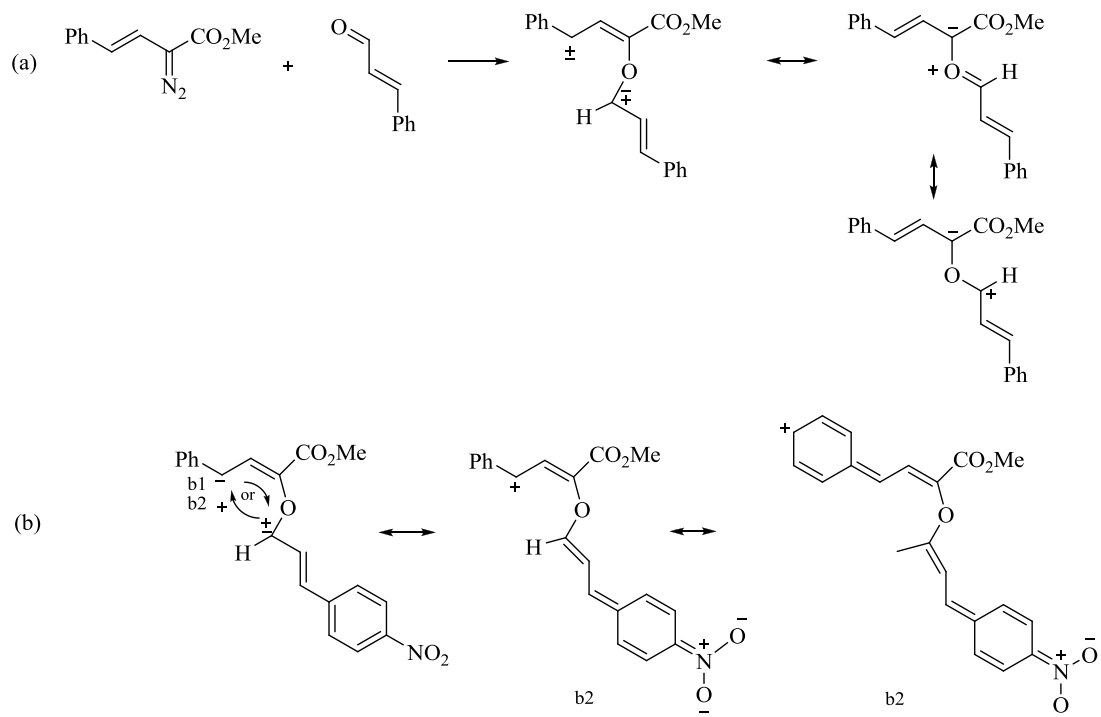
Şekil 2.17 : Karbonil karbonunda alkenik konjugasyon olan konjuge karbonil ilidler [1-3].



Şekil 2.18 : Karbonil karbonunda aromatik konjugasyon olan konjuge karbonil ilidler [36-38].



Şekil 2.19 : Karbonil karbonunda alkenik konjugasyonu olan konjuge karbonil ilidler [8, 39, 40].

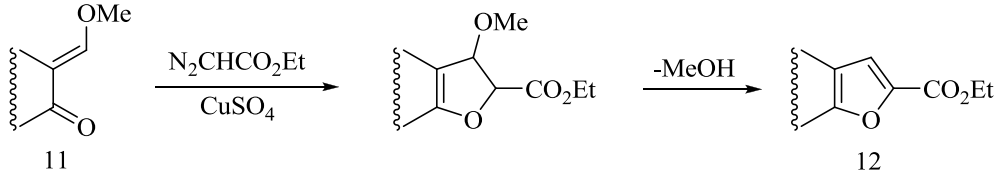


Şekil 2.20 : Hem karbonil hem de karben karbonunda alkenik konjugasyona sahip konjuge karbonil ilidler [8, 39-42].

α,β -/ $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Konjuge karbonil ilidlerinin Elektrohalkalaşması ile dihidrofuran ve dihidrooksepin sentezi

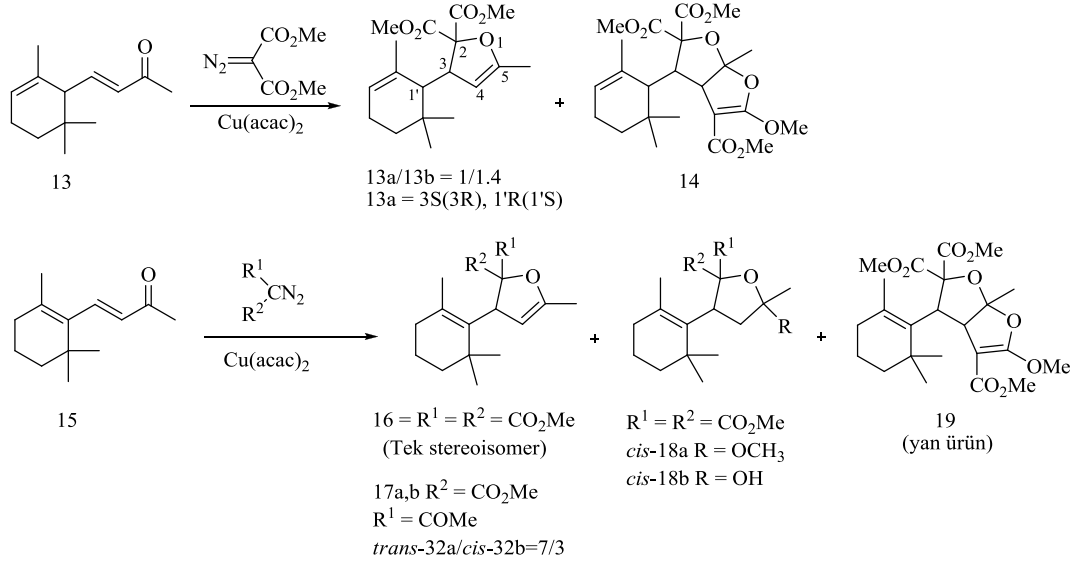
Diazo ve α,β -/ $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ - konjuge karbonil bileşiklerinden oluşan konjuge karbonil ilidleri 1,3-, 1,5- ve 1,7- dipol oluşumları ve sonrasında siklokatlma/elektrohalkalaşma reaksiyonları ile sırasıyla oksiran, dihidrofuran ve dihidrobenzoksepinleri oluştururlar [43-49].

Bu konudaki ilk çalışma karbonil ve olefin kısmı birbirine göre *s-cis* olan α -metoksimetilen ketonların (11) etil diazoasetat ile reaksiyonunu inceleyen Spencer ve grubuna aittir. Reaksiyonda ilk aşamada karbonil ilid oluşumu ve sonrasında metanol ayrılmasıyla furan karboksilik asit esterleri (12) elde edilmiştir (Şekil 2.21) [1-3].



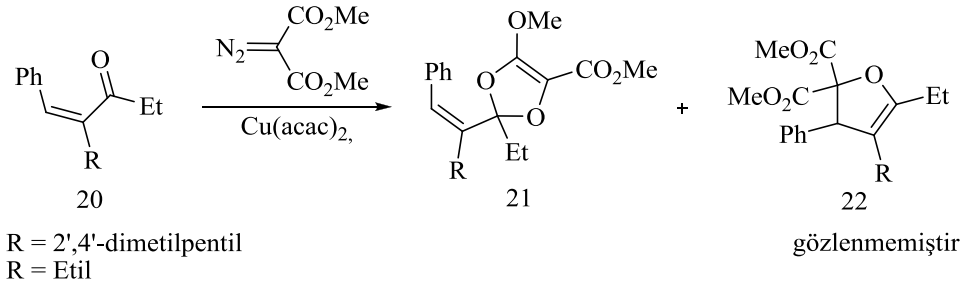
Şekil 2.21 : α -Metoksimetilen ketonların etil diazoasetat ile reaksiyonu.

Bu çalışmadan 35 yıl sonra 1997'de Anaç ve grubu [4] α,β -doymamış karbonil bileşikleri ile metal karbenlerin reaksiyonlarının incelendiği ilk çalışmalarını yayınlamışlardır [5-7, 50]. Bu ekip diazodikarbonillerle β -C-H içeren α,β -enonların /en-esterlerin/ en-diesterlerin bakır(II) asetilasetonat katalizörü varlığında reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Oluşan konjuge karbonil ilidler, karbenik karbondaki iki karbonil grubunun varlığı sayesinde karben karbonundaki elektron çekiciliğinin arttığı 1,3-dipolleri oluşturur. Çalışmalarındaki hem karben karbonunun hem de kullanılan katalizör ligandının yeteri kadar elektrofil olması karbenoidin elektrofilliğini arttırmıştır. Fakat beklenenin aksine bu karbenoid yeterli bir seçicilik göstererek (yüksek reaktivite = yüksek elektrofillik = düşük seçicilik olması gerekirken) kemo/stereokontrollü reaksiyonlar gerçekleştirmiştir. Çünkü sterik etkilere hassas olan bu *s-cis* konjuge karbonil ilidler karşıt dönüşlü 1,5-elektrohalkalaşma reaksiyonu ile dihidrofuran türevlerini oluşturur (Şekil 2.22).

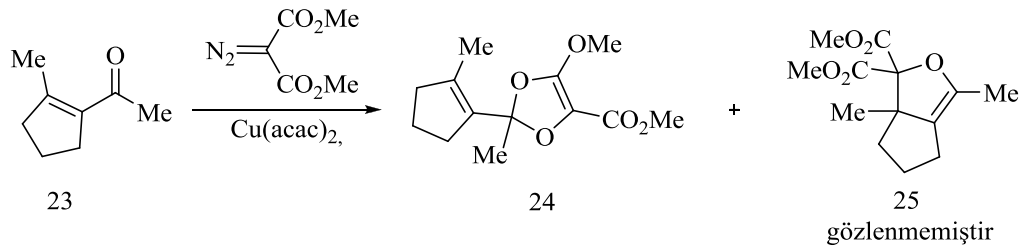


Şekil 2.22 : α - ve β -İononun diazo bileşikleriyle Cu(acac)_2 katalizli reaksiyonu.

Z-di/tri-sübstitüye konjuge keton (20, Şekil 2.23) veya tetra-sübstitüye konjuge ketonların (23, Şekil 2.24) β -karbonlarındaki sterik engellemeler reaksiyonlardaki dihidrofuran oluşumunu engellerler. Z-enonlar (20) ve β -C'da iki sübstitüenti olan enonlar (23) ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda dihidrofuran türevleri (22, 25) gözlenmemiştir. Dihidrofuranlar yerine, yine bir elektrosiklik 1,5-halka kapanma reaksiyonu ile, dioksol türevleri (21, 24) oluşmuştur.

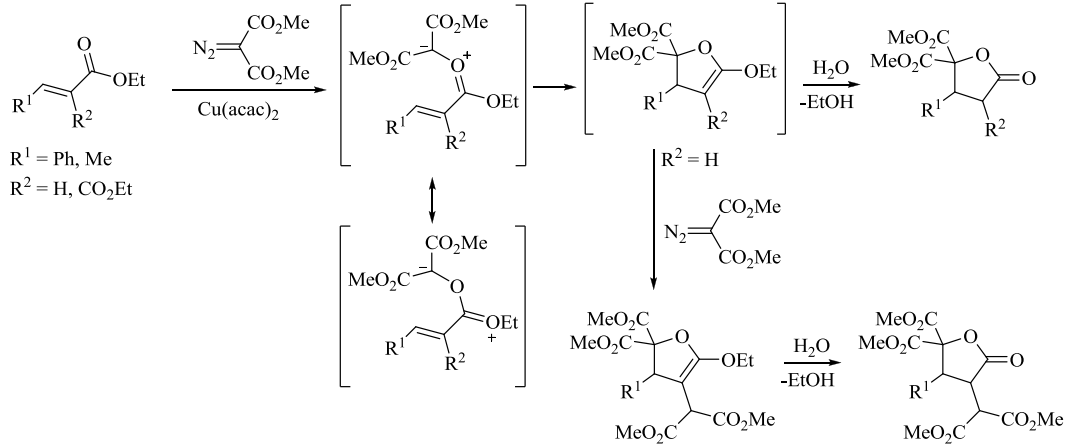


Şekil 2.23 : Z-tri-sübstitüye konjuge ketonlarla dimetil diazomalonatın reaksiyonu.



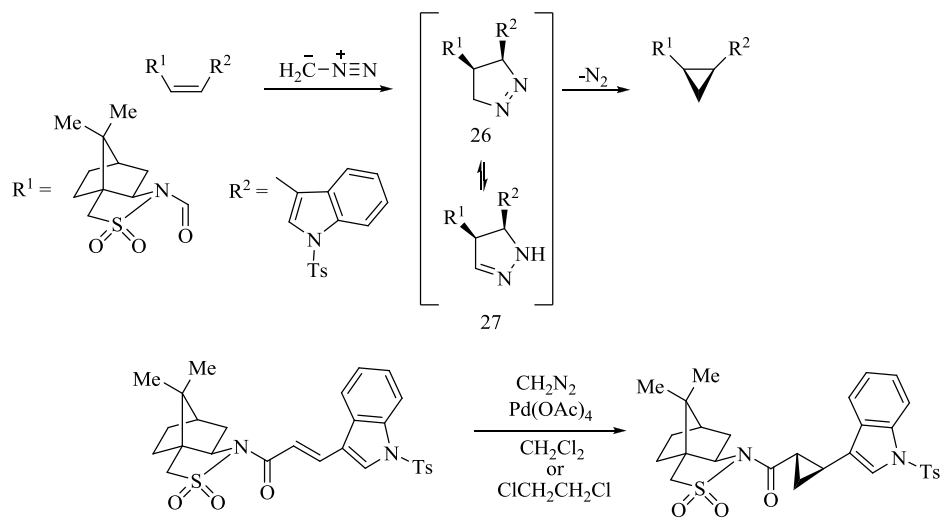
Şekil 2.24 : Tetra-sübstitüye konjuge keton (23) ile dimetil diazomalonatın reaksiyonu.

Anaç ve grubu ayrıca konjuge esterler/diesterlerin reaksiyonunda, konjuge ketonlara nazaran daha kolay bir şekilde, dihidrofuranlardan türeyen lakton/lakton türevlerini elde etmişlerdir. (Şekil 2.25) [7, 50].



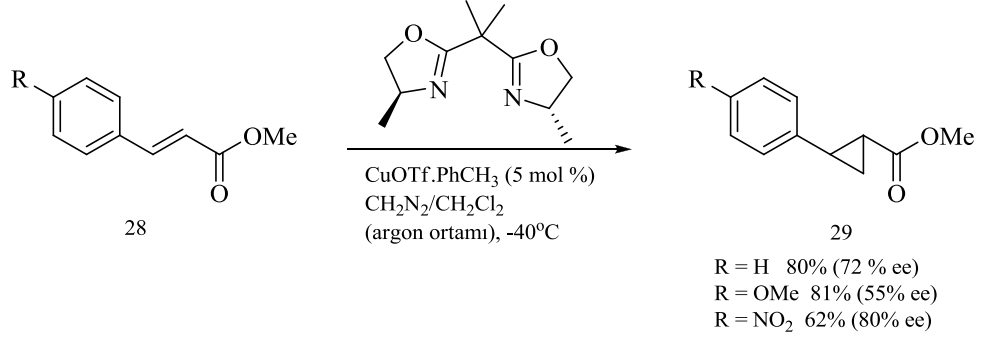
Şekil 2.25 : α,β -Konjuge esterler ile diazo β -dikarbonillerin $Cu(acac)_2$ katalizörü varlığındaki reaksiyonundan dihidrofuran oluşumu.

1995’de Nichols ve grubunun yaptığı çalışmada ise konjuge esterler ile diazometanın stereoseçici-paladyum katalizörü varlığında reaksiyonundan siklopropan türevleri elde edilmiştir [51]. Söz konusu reaksiyonlarda diazo bileşiğinin 1,3-dipolar siklokattılmasıyla oluşan kararsız pirazolinler (26, 27) üzerinden siklopropan türevleri oluşmuştur (Şekil 2.26). Reaksiyondaki tek yönden kararlı 1,5-dipol (donör süstitüye R ve süstitüye olmayan karben) dihidrofuran oluşumunu desteklememektedir.



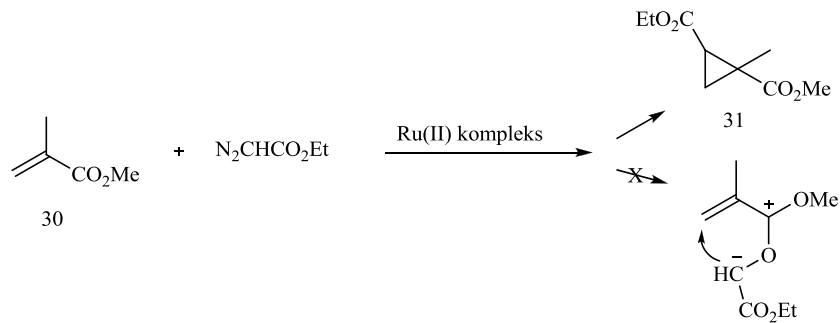
Şekil 2.26 : Stereoseçici paladyum-katalizörlüğünde indol-3-akriloyl türevi Oppozet’s kiral sultam (bornan[10,2]sultam) ile diazometanın siklopropanlaşma reaksiyonu.

Benzer şekilde Charette ve grubu [52] *trans*-sinnamat esterlerinin (28) enantiyoseçici siklopropanlaşma reaksiyonu için kiral bis(oksazolin)-bakır(I) komplekslerinin etkili bir katalizör olduğunu göstermiştir (Şekil 2.27). Reaksiyonda yüksek verimle ve yüksek enantiyomer fazlalığı ile metil sinnamat türevleri (29) elde edilmiştir. Reaksiyonda karbonil ilidlerinden türeyen ürünler gözlenmemiştir.



Şekil 2.27 : Kiral bis(oksazolin)-bakır(I) kompleksi katalizörlüğünde *trans*-sinnamat esterinin enantiyoseçici siklopropanlaşması.

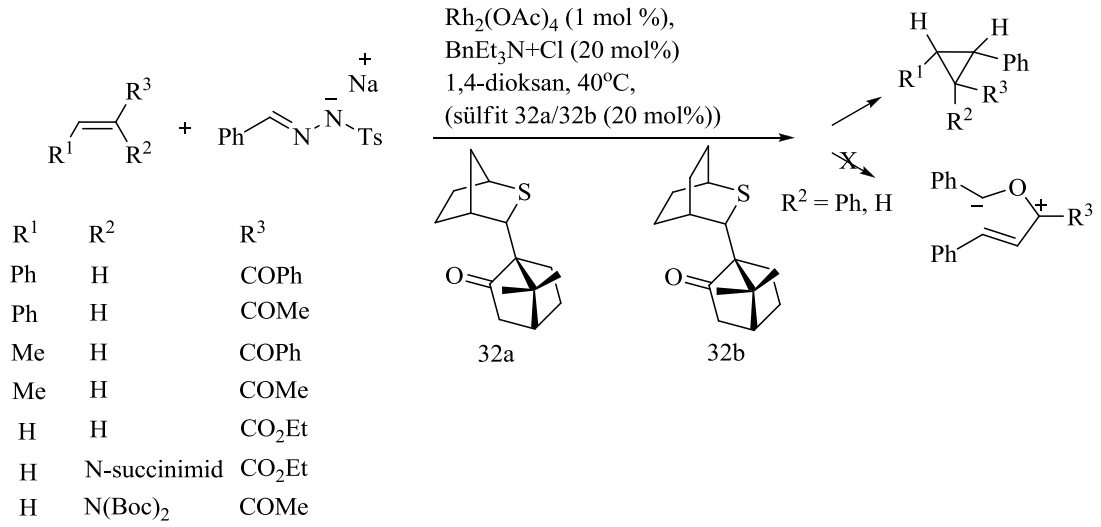
Doyle [53, 54] ve Nakamura [55, 56] diazo esterlerin α,β -doymamış karboniller ve nitrillerle katalizörsüz ortamdaki reaksiyonlarını incelemişlerdir. Reaksiyonlarda 1,3-dipolar siklokatalım sonucu oluşan pirazolinlerin bozunmasıyla oluşan rasemik siklopropan türevleri elde edilmiştir. Nguyen ve grubu da [57] Schiff-bazı rutenyum(II) kompleksleri katalizörü varlığında elektronca fakir metil metakrilatlar (30) ile etil diazoasetatın reaksiyonundan enantiyoseçici siklopropan türevleri (31) elde etmiştir (Şekil 2.28). Reaksiyonda konjuge karbonil ilidinden oluşan herhangi bir ürünün yokluğu reaksiyon sırasında oluşabilecek olası 1,5 dipolün yeterli kararlılıkta olmadığına bir göstergesidir.



Şekil 2.28 : Schiff-bazı rutenyum(II) kompleksi katalizörlüğünde metil metakrilatın enantiyoseçici siklopropanlaşması.

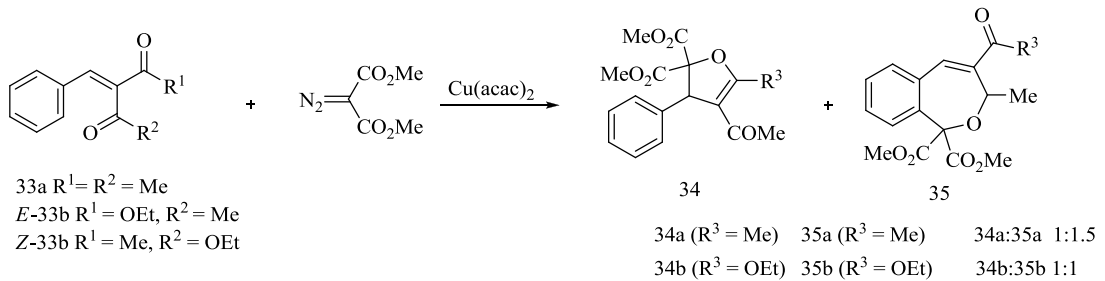
Aggarwal ve grubu reaksiyon ortamında oluşturulan diazo bileşiği ile fenil ketonlar, metil ketonlar ve α -amino-sübstitüye akrilatlar gibi elektronca fakir alkenlerin

siklopropanasyonu için katalitik yöntem geliştirmiştir (Şekil 2.29) [58-61]. Bu reaksiyonlar da dihidrofuran türevleri gözlenmemiştir.



Şekil 2.29 : Elektronca fakir alkenlerin siklopropanlaşması.

Anaç ve grubunun yapmış olduğu çalışmalarda [7, 50] siklopropan türevleri yerine dihidrofuran türevleri elde edilmiştir. Reaksiyon koşullarında oksiran türevleri, muhtemelen sterik etkilere karşı hassas ve daha gergin halkalar olması nedeniyle, gözlenmemiştir. Bu reaksiyonlardan dihidrofuran türevlerinin oluşumu 1,5-dipolün oluşumu için gerekli olan ilid kararlılığının sağlanmış olması ile açıklanabilir. En az bir keton fonksiyonu olan stirdikarbonillerin reaksiyonundan 1,5-elektrohalkalaşma ile dihidrofuran türevleri (34) ve 1,7-elektrohalkalaşma ile dihidrobenzoksepin türevleri (35) elde edilmiştir (Şekil 2.30). Bu çalışmada benziliden asetilasetonun (33a) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ katalizörlüğünde dimetil diazomalonat ile reaksiyonu sonucu 1:1,5 oranında dihidrofuran:dihidrobenzoksepin türevleri elde edilmiştir.

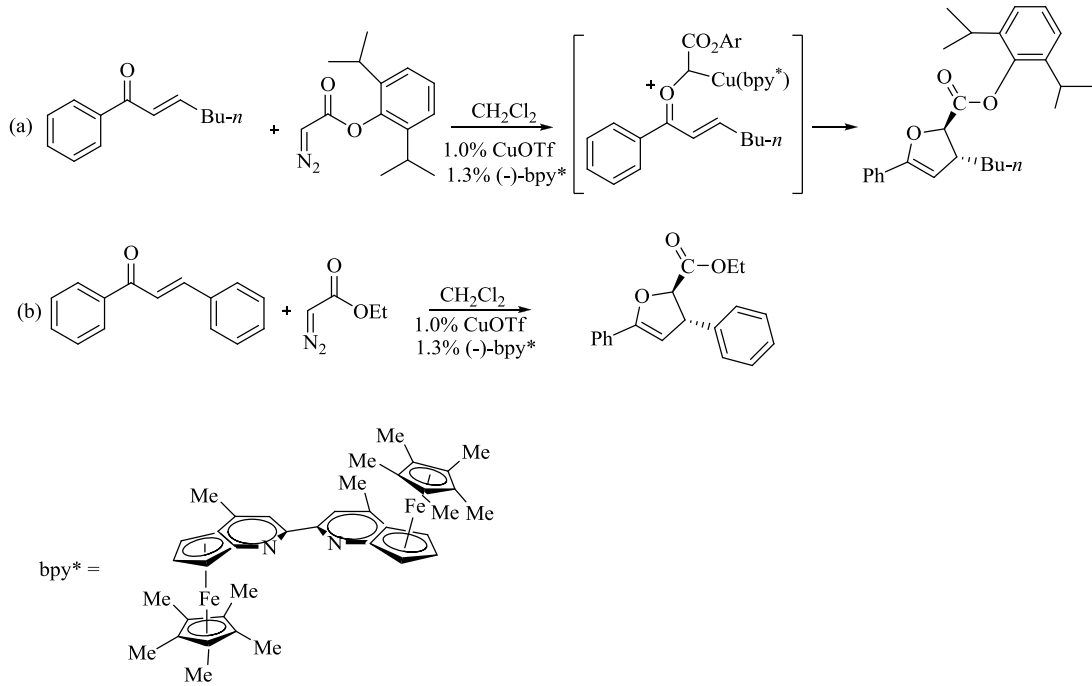


Şekil 2.30 : $\text{Cu}(\text{acac})_2$ katalizörü varlığında stirdikarbonil bileşikleri ile diazobiskarbonillerin reaksiyonu.

Z- ve E-etil asetobenziliden asetatlardan (Z-33b, E-33b) her ikisi ile aynı koşullarda yapılan reaksiyonlarda konjuge keton ve konjuge ester ilidlerinin reaktiviteleri

kıyaslanmıştır. Her iki denemede de ester ilidinden sadece dihidrofuran türevi (34b) ve keton ilidinden sadece dihidrobenzoksepin türevi (35) yaklaşık aynı oranlarda elde edilmiştir. Buradan ester ilidinin dihidrobenzoksepin oluşumunu tercih etmediğini sadece keton ilidinin tercih ettiğini ve keto-ilidinin de fenil halkasının geçici olarak aromatikliğini kaybetmesi ile ürünü verebildiği anlaşılmaktadır.

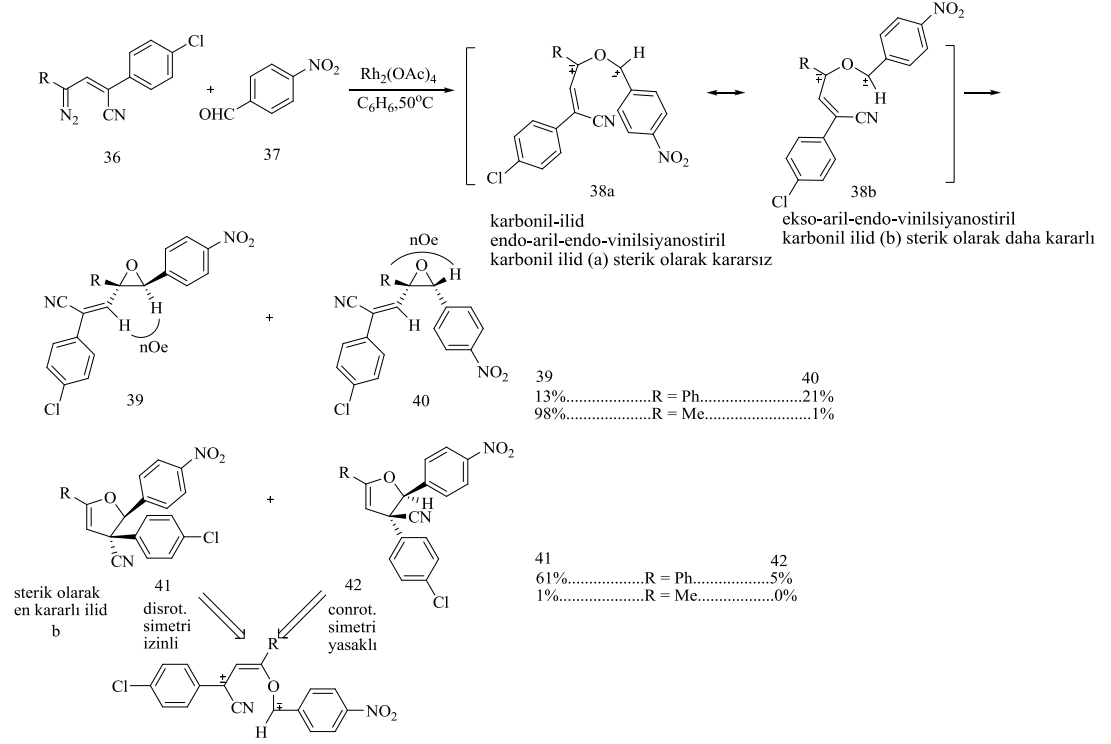
Son ve Fu'nun bakır katalizli enonlar ve diazo bileşikleri ile yaptıkları çalışmada, Anaç ve grubunun çalışmalarındaki benzer şekilde dihidrofuran türevlerini elde etmişlerdir (Şekil 2.31) [62].



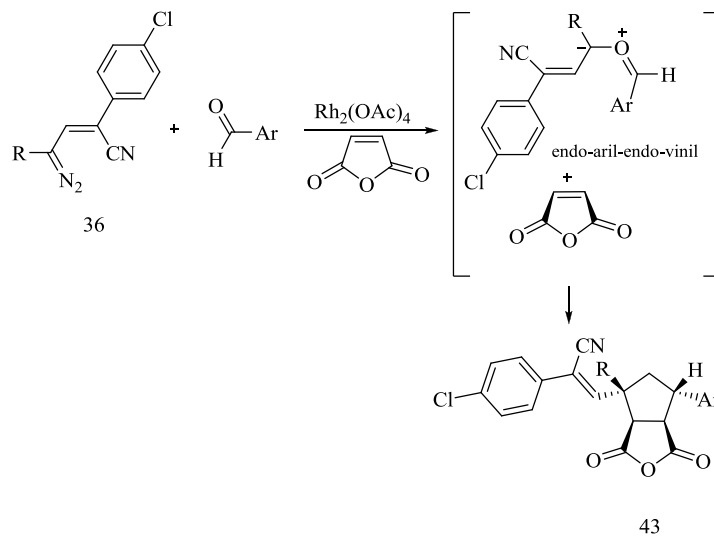
Şekil 2.31 : Bpy* bakır katalizli enonlar ile diazo bileşiklerinin [4+1] siklokatalıma reaksiyonu.

Hamaguchi'nin 2001 yılında yaptığı çalışmasında β,β' -siyano/*p*-Cl-fenil (akseptör/donör) konjuge diazo bileşikleri (36) ile aril aldehytlerin (37) $Rh_2(OAc)_4$ katalizörü ile reaksiyonları incelenmiştir. Bu çalışmada, elektron verici sübstitüentli benzaldehitin (mesitol aldehyt) hem karbenik karbon hem de β -C'dan zayıfça kararlı 1,3- ve 1,5-dipolleri oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu dipollerin reaktivite yarışından Z-viniloksiranların (39) oluşumu diğerine göre (40) artmıştır. Benzaldehitte elektron çekici sübstitüentlerin (*p*-nitrobenzaldehyt) varlığında ise kararlı olmayan 1,3- ve 1,5-dipollerin meydana geldiği görülmüştür. Bu durumda da 40 no'lu oksiranın ve dihidrofuranların (41 ve 42) oluşumları artar. Daha fazla elektronegatif grubun (2,4-dinitrobenzaldehyt) varlığı dihidrofuran oluşumunu tercih eder (Şekil 2.32) [8, 39].

Hamaguchi'nin bu çalışmasında karbonil ilid ara ürününün başlangıç stereokimyasını anlayabilmek için reaktif dipolarofillerle diazo bileşikleri ve sübstitüye benzaldehitler reaksiyona sokulmuştur (Şekil 2.33). Bu reaksiyonlardan sadece tek siklokatlma ürünü (43) elde edilmiştir. Bu da başlangıç karbonil ilidinin stereokimyasının endo-aril-endo-vinil olduğunu göstermiştir.



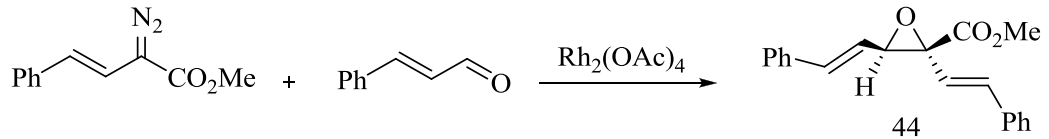
Şekil 2.32 : $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ katalizörlüğünde β,β' -siyano/*p*-Cl-fenil konjuge diazo bileşikleri (36) ile aril aldehitlerin (37) reaksiyonu.



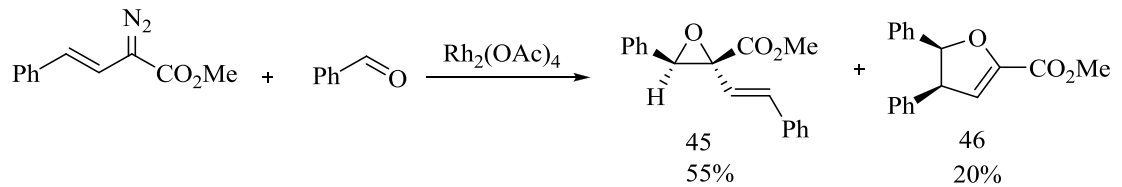
Şekil 2.33 : Aril aldehitlerle β,β' -siyano/*p*-Cl-fenil konjuge diazo bileşikleri (36) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ katalizörü varlığında maleik anhidritle reaksiyonu.

Ayrıca termal koşullarda viniloksiranların vinilkarbonil ilidi üzerinden dihidrofurana dönüşmeleri de incelenmiştir. Viniloksiranların termal halka açması ile oluşan vinilkarbonil ilidler, maleik anhidrite karşı oldukça reaktif olan ve karbenik reaksiyonlardan oluşan ilidlerden daha farklıdır. Şekil 2.32’de vinilkarbenoidlerin benzaldehidin oksijenine hücum ederek oluşturduğu kararsız endo-aril-endo-siyanostiril karbonil ilidi (38a) gösterilmiştir. Bu başlangıç ilid koşut dönüşlü halkalaşma ile oksiranları (39) oluşturur. 38a İlidi sterik olarak daha tercih edilen ekso-aril-endo-vinil karbonil ilidi (38b) C-O bağı etrafında dönerek oluşturur. 38b’nin konrotatorik halkalaşması ile 40 no’lu oksiranlar elde edilir.

2001’de Davies ve DeMeese’nin [63] stirildiazoasetat ile benzaldehidin reaksiyonunu incelediği çalışmasında, daha önce Doyle ve grubunun (Şekil 2.34) yaptığı benzer çalışmada açıklanandan daha kompleks bir durum olduğunu gösterilmiştir (Şekil 2.35). Reaksiyonda epoksit (45) ürününün yanı sıra *cis*-dihidrofuran türevleri de (46) elde edilmiştir. Çalışmacılar böylelikle vinilepoksitlerin termal koşullarda yeniden düzenlenerek *cis*-dihidrofuranları (46) oluşturduğunu göstermişlerdir. Reaksiyonda Rh-katalizli reaksiyon koşullarında epoksidin daha kararlı ve daha iyi verimlerle oluştuğunu da açıklamışlardır.

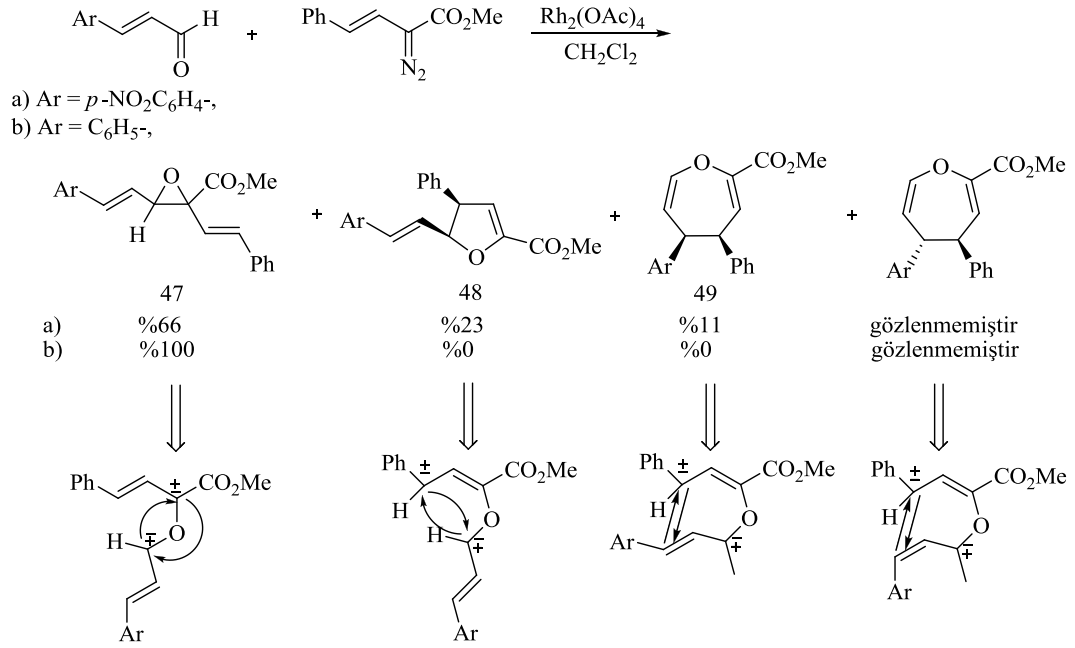


Şekil 2.34 : Rh₂(OAc)₄ katalizörlüğünde stirildiazoasetat ile sinamaldehydin reaksiyonu.



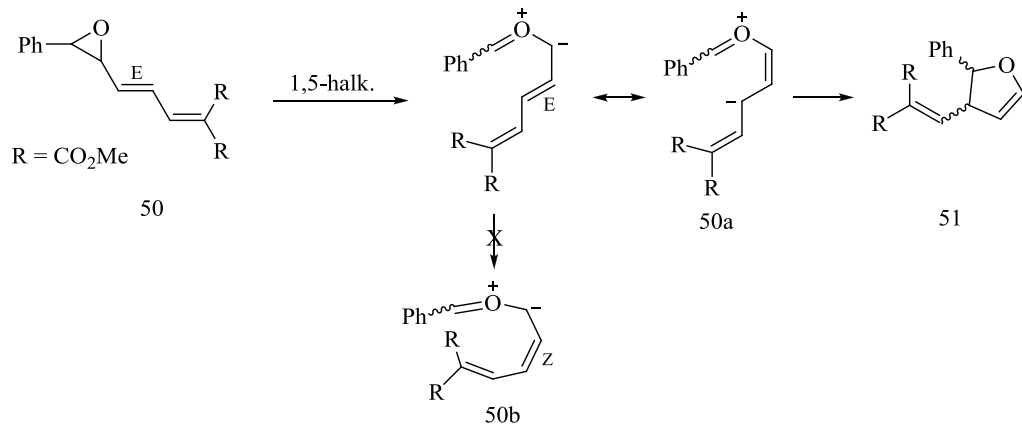
Şekil 2.35 : Rh₂(OAc)₄ katalizörlüğünde stirildiazoasetat ile benzaldehidin reaksiyonu.

Davies ve DeMeese’nin bu çalışmasından sonra Doyle ve grubu da başka bir analog çalışma yaparak [36] modifiye sinamaldehytlerle stirildiazoasetatların reaksiyonundan 3-, 5- ve hatta 7- üyeli yeni halkalı bileşiklerin oluşumunun mümkün olduğunu göstermişlerdir (Şekil 2.36a).

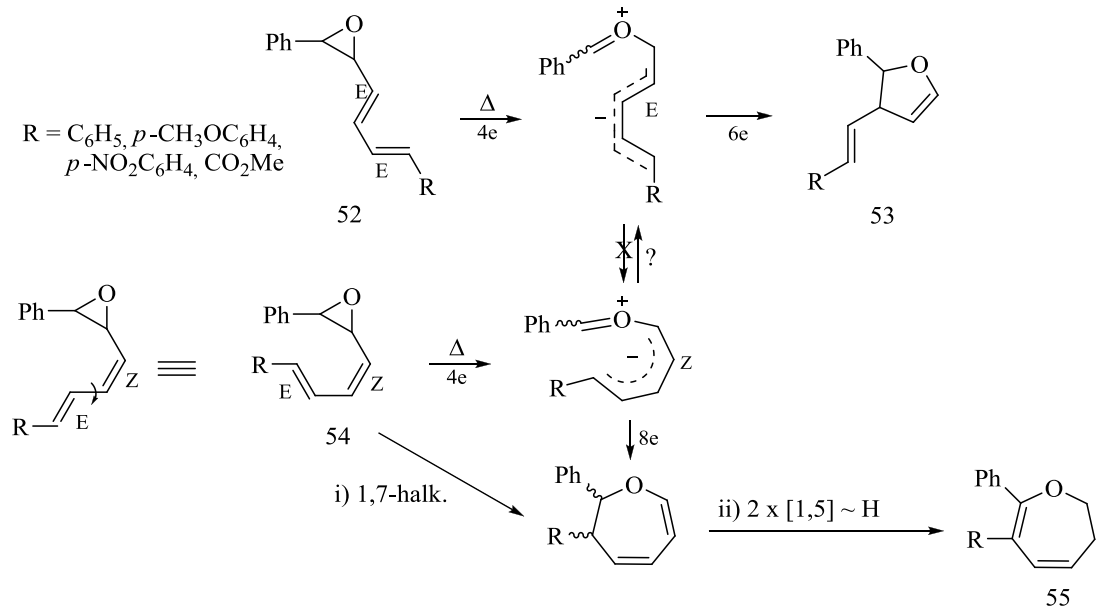


Şekil 2.36 : Rh₂(OAc)₄ katalizörlüğünde metil stirildiazoasetat ile sinnamaldehit türevlerinin reaksiyonu.

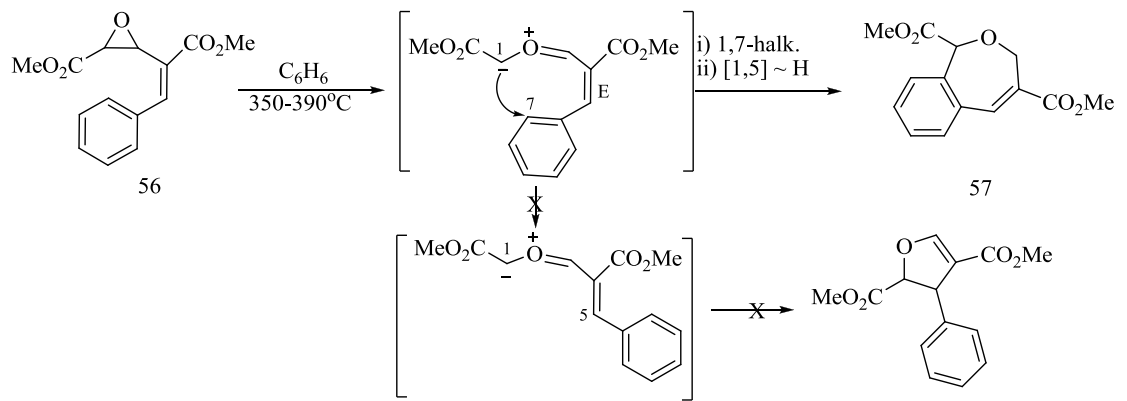
Vinil/Stiril/Butadieniloksiranların çeşitli termal halka genişleme reaksiyonları Eberbach ve grubu tarafından incelenmiştir [43, 64-67]. Konjuge oksiranların halka açılımı ile oluşan konjuge karbonil ilidin karbonil süstitüenti olası *E/Z* yönlendirmelerini doğrudan etkileyebilir. *E*- Konfigürasyonundaki α,β-konjuge butadieniloksiranlar (50) 1,7-halkalaşmayı gerçekleştiremez (Şekil 2.37). Şekil 2.38’de ise butadieniloksirandan (52) α,β-çift bağının *Z*→*E*’ye dönüşümü ile dihidrofuran türevi (53) elde edilir. Öte yandan benzer bir dönüşümle stirilepoksitler (56) 1,5-halkalaşma gerçekleştiremez (Şekil 2.39).



Şekil 2.37 : 3(*E*)-butadieniloksiranın (50) termal halka açma reaksiyonu [64].

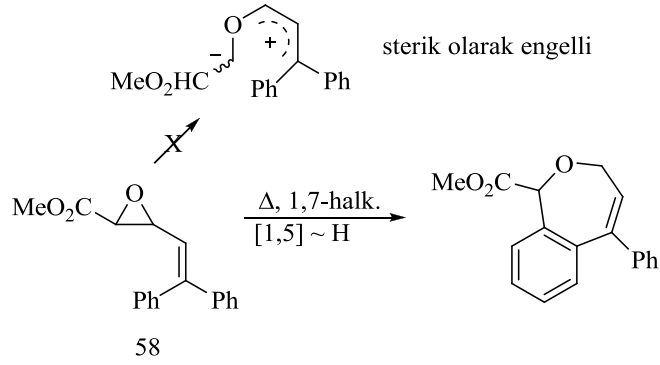


Şekil 2.38 : 3(E)/3(Z)-butadieniloksiranın termal halka açma reaksiyonu [66].

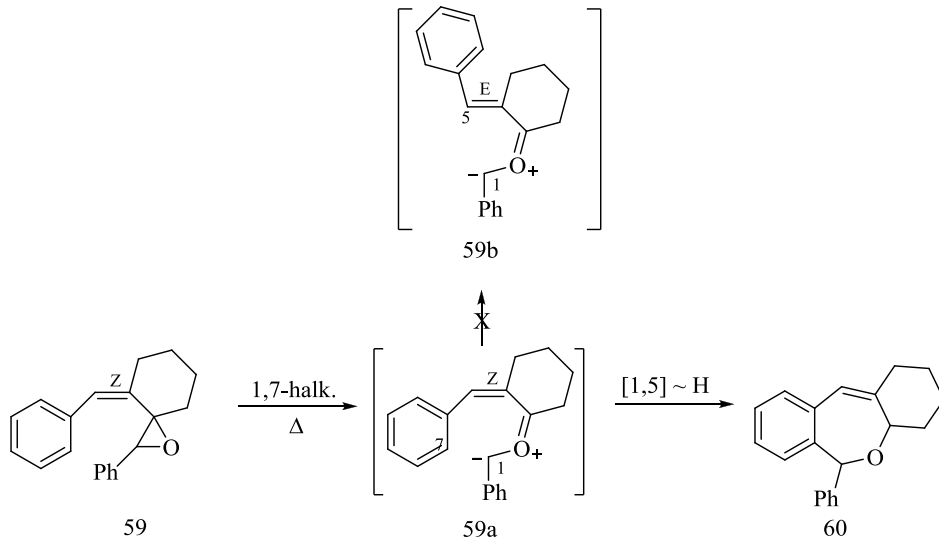


Şekil 2.39 : Stilil epoksit'in (56) termal halka açma reaksiyonu.

Şekil 2.40'da stililoksirandaki (58) β, β' -difenil süstitüentinden dolayı sterik engelli olduğundan 1,5-halka kapanma reaksiyonu gerçekleşmez. Benzer bir reaksiyonda sadece benzoksepin türevi (60) elde edilir (Şekil 2.41). Herhangi bir dihidrofuran türevinin olmaması da $Z \rightarrow E$ (59a \rightarrow 59b) dönüşümünün meydana gelmediğini gösterir.

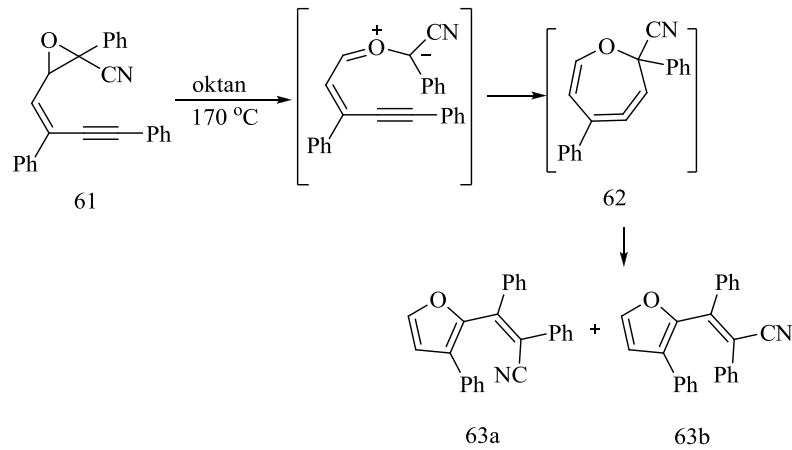


Şekil 2.40 : Oksiranın (58) termal reaksiyonu.



Şekil 2.41 : Stiloksiranın (59) termal reaksiyonu.

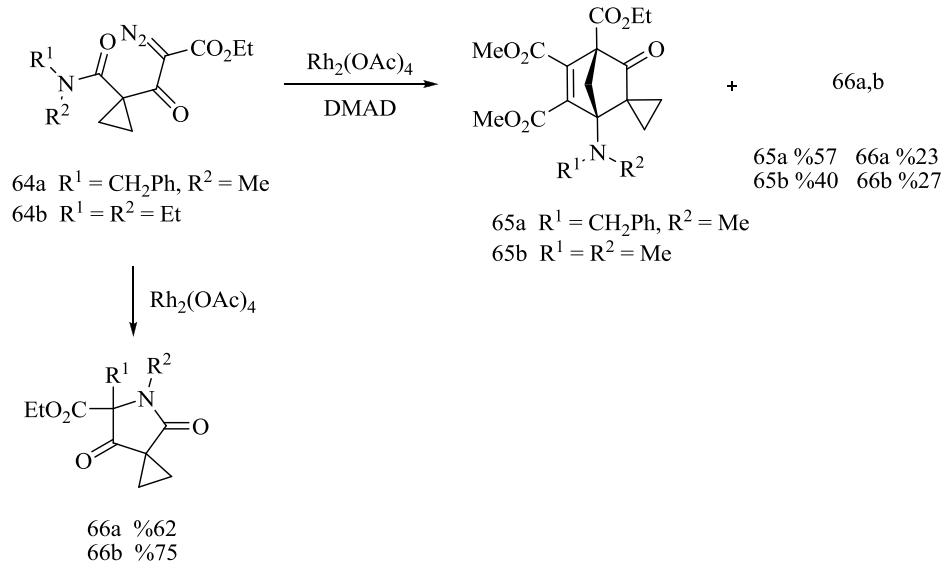
Z-1,2-epoksi-3-heksen-5-in'den oluşan karbonil ilidleri beklenmedik biçimde C-C üçlü bağına 1,7-elektrohalkalaşma reaksiyonu yapar (Şekil 2.42). Sonuç yedi üyeli sikloallenler de halka küçülmelerinden dolayı dihidrofuran türevlerini oluşturur.



Şekil 2.42 : Z-1,2-epoksi-3-heksen-5-in türevinin (61) termoliz reaksiyonu.

2.1.4 Amonyum ve karbonil ilidi oluşumu yarışı

Padwa ve grubu α -diazoketoamidin (64a) amonyum ilid reaksiyonunda ürün dağılımını incelemişlerdir (Şekil 2.43) [68]. Reaksiyondan beklendiği gibi karbonil ilidin dimetil asetilendikarboksilat (DMAD) ile reaksiyon ürünü olan 65a'nın oluşumu tercih edilir. Reaksiyon karışımı incelendiğinde karışımın %57 65a'dan ve %23 laktamdan (66a) oluştuğu bulunmuştur. Dimetil asetilendikarboksilat eklenmeyen reaksiyonda ise %62 verimle tek ürün olan 66a elde edilmiştir. Bu ürün, *N*-açilamonyum ilidinin benzil grubunun 1,2-kaymasıyla oluşmuştur. Diazo bileşiği 64b olduğunda reaksiyon karışımındaki ürün dağılımı dimetil asetilendikarboksilat varlığında %40 65b ve %27 66b şeklindedir. Dimetil asetilendikarboksilat yokken yine tek ürün 66b %75 verimle elde edilmiştir.



Şekil 2.43 : α -Diazoketoamidin amonyum ve karbonil ilidinden oluşan ürünleri.

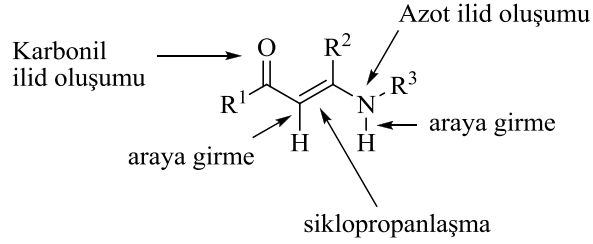
Hem karbonil hem amonyum ilidi oluşumu 64a ve 64b için genel bir özelliktir. Bu ilidler izole edilememesine rağmen çeşitli reaksiyon koşulları altındaki ürün dağılımları onların birbirine dönüşümü için kuvvetli bir kanıttır.

2.2 Enaminonlar

Enaminonlar organik sentezde kolaylıkla elde edilebilen ve oldukça önemi olan bileşiklerdir. Enaminonların genel olarak reaktivitelerine bakıldığında elektrofil hücumları için 3 odak (N, C α , O) bulunmaktadır. Bu yüzden elektrofilik karben ve karbenoidlerle kolaylıkla reaksiyon vermesi beklenir.

Enaminondaki reaktif merkezlerin varlığından dolayı karben reaksiyonların kemoseçiciliği, özellikle de geçiş metal katalizli karben transfer reaksiyonları, önemli bir konu haline gelmiştir [14, 69, 70].

Enaminon ile karben arasında beş ana reaksiyon yolu olduğu söylenebilir (Şekil 44). Siklopropanlaşma, N-H bağına araya girme, C α -H bağına araya girme ve karbonil ilidi oluşumu.



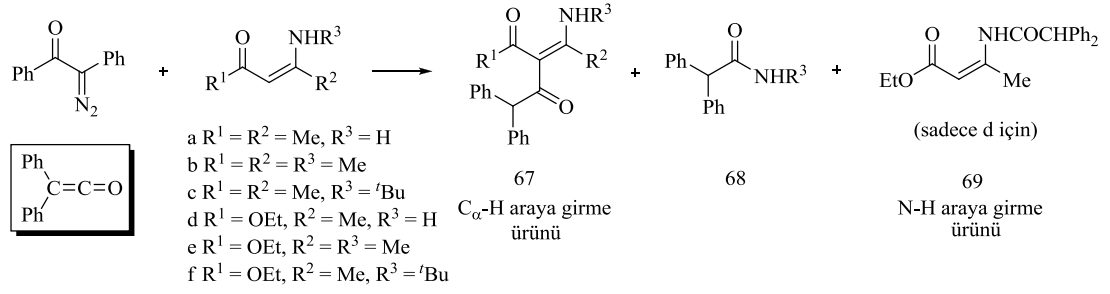
Şekil 2.44 : Enaminonun karbenlerle verebilebileceği reaksiyon yolları.

N-H araya girme reaksiyonu başlangıçta azot ilidi oluşumu ve sonrasında 1,2-H kaymasının gerçekleşmesi ile açıklanabilir. Benzer şekilde C α 'ya karbenin elektrophil hücumu ile oluşan dipolar ara ürününün 1,2-H kaymasıyla formal C-H araya girme ürünü elde edilir. Ayrıca bu ara ürünün 1,3- halkalaşmasıyla siklopropan türevi meydana gelebilir.

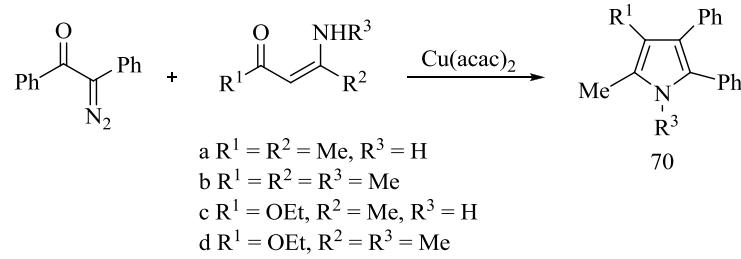
Siklopropanlaşma genellikle enamino esterlerin (amino grubu = morfolino, piperidino, piperidino) metilen veya diklorkarbenle reaksiyonunda oluşur. Ancak "push-pull"(donör-akseptör)-süstitüye siklopropanlar kolaylıkla halka açıp dipolar bir ara yapı üzerinden yeni ürünlere dönüşür [71]. Kararlı siklopropanlar ise süstitüye urasillerin varlığında halkalı N-açıl enaminonların etil diazoasetat ile bakır katalizörlüğünde reaksiyonundan elde edilmiştir [72].

2.2.1 Enaminonlar ile diazo bileşikleri reaksiyonları

Kascheres ve grubu, diazoketonların ve diazoasetatların birincil ve ikincil enaminonlarla termal ve bakır katalizli reaksiyonlarını incelemişlerdir. Bu reaksiyonlardan enaminonların yapısına ve süstitüentlerine bağlı olarak N-H bağına ya da C α -H bağına karben araya girme ürünlerini (sırasıyla 69 ve 67) veya pirol türevlerini (70) elde etmişlerdir (Şekil 45 ve 46). Pirolün oluşum mekanizması ilgili yayınlarda net bir şekilde açıklanamamıştır [73-76].

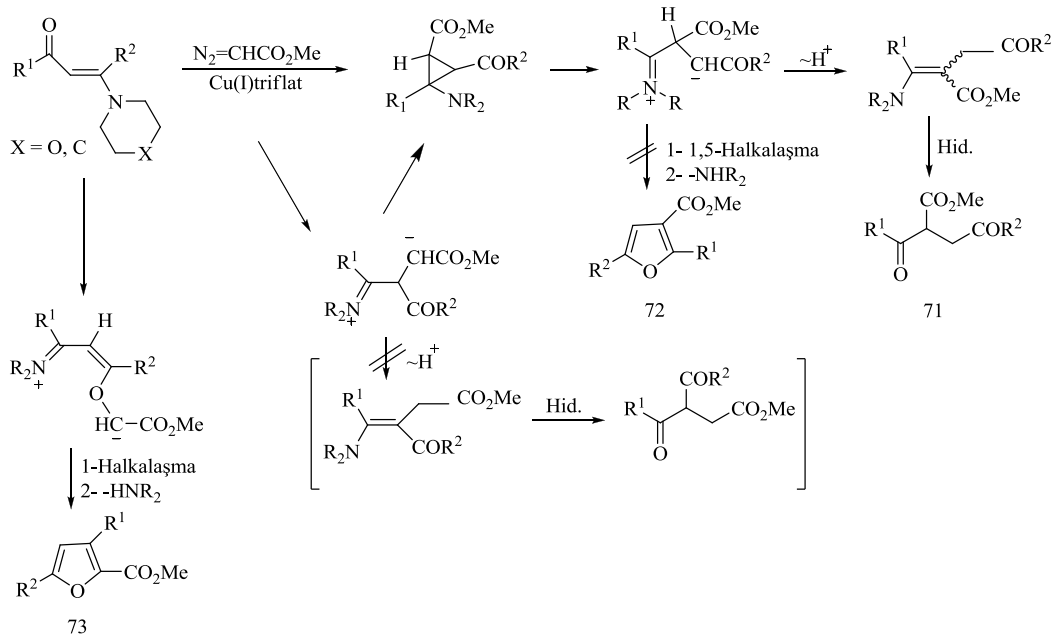


Şekil 2.45 : α -Diazo ketonun birincil ve ikincil enaminonlarla termal reaksiyonu.



Şekil 2.46 : α -Diazo ketonun birincil ve ikincil enaminonlarla Cu(acac)_2 katalizörlüğündeki reaksiyonu.

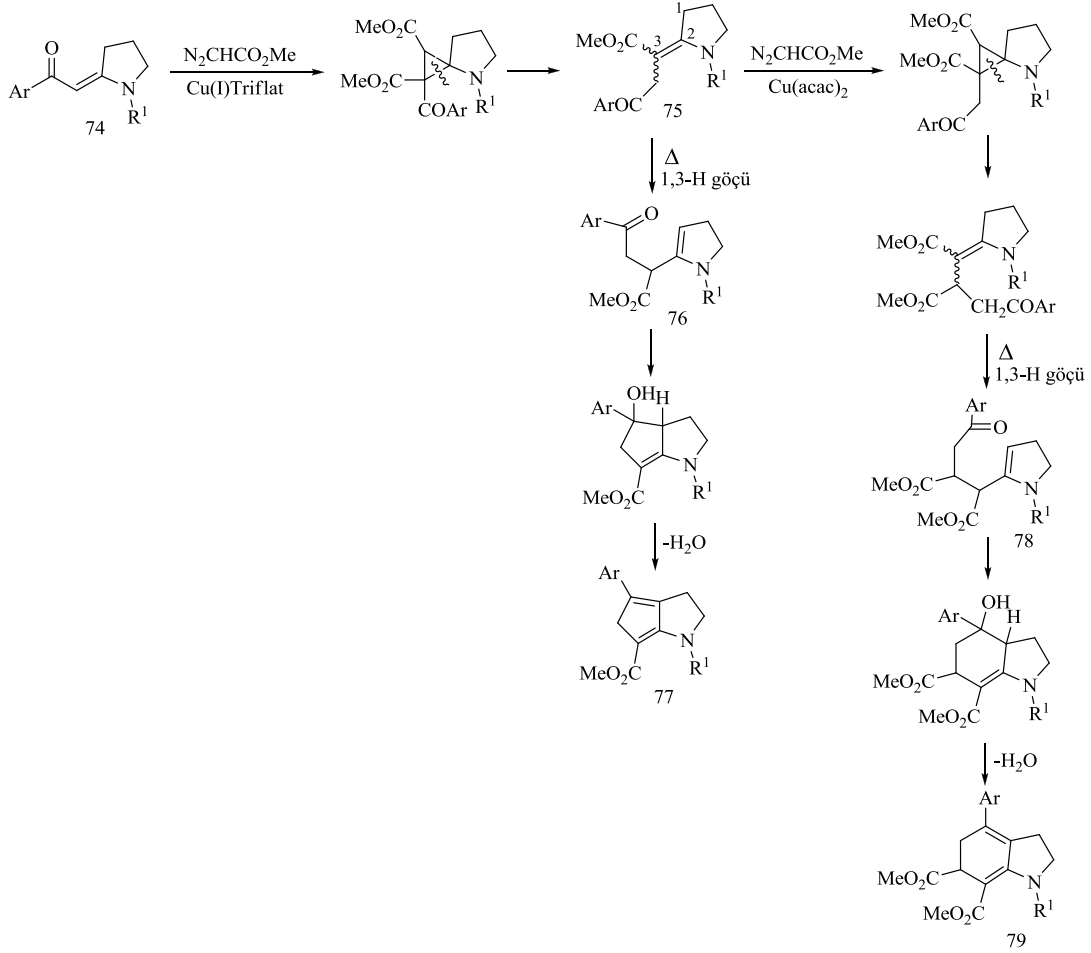
Bu reaksiyonların aksine Maas ve grubu alkoksikarbonilkarbenlerin açık zincirli enaminonlar ve enamino esterlerle bakır-katalizli reaksiyonlarından 2-açıl-3-aminosiklopropan-1-karboksilatların halka açılması ile oluşan türevlerini (71) elde etmişleridir (Şekil 47) [77]. Sadece bir reaksiyonda çok az oranda dihidrofuran türevini (78) tespit etmişlerdir.



Şekil 2.47 : Açık zincirli enaminonlar ve enamino esterlerin etil diazoasetat ile bakır-katalizli reaksiyonları.

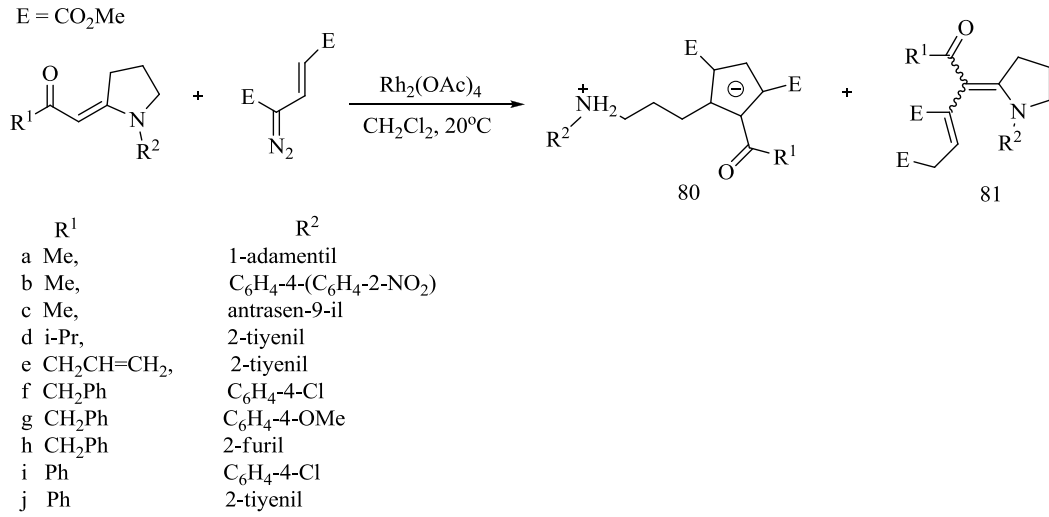
Yine aynı grubun 1998 yılında yaptıkları çalışmada yarıhalkalı enaminonların (74) enamin çift bağına karben araya girme ürünleri gözlenmiştir (Şekil 48) [78].

76→77'ye ve 78→79'a dönüşüm enamin reaktivitesine bağlıdır. Bu dönüşüm azota Me bağlı iken azota benzil bağlı olduğu duruma göre daha çok oluşur. (Enamin fonksiyonunun nükleofilitesi: NPh<NCH₂Ph<NMe) Azota fenil sübstitüenti bağlı iken bu dönüşüm hiç gerçekleşmez ve sadece 75 numaralı ürün elde edilir.



Şekil 2.48 : Yarı halkalı enaminonların etil diazoasetat ile bakır-katalizli reaksiyonu.

1998 yılındaki çalışmaların devamı niteliğinde 1999 ve 2009 yıllarında iki ayrı çalışma Maas ve grubu tarafından yapılmış olup halkalı betain ürünleriyle (80) yine araya girme ürünleri (81) elde edilmiştir (Şekil 49) [79, 80]. Bu reaksiyonlarda azot atomunun bazikliği arttıkça reaksiyon sırasında doğrudan *betain* oluşumu gözlenmiştir ve 81→80 ısısal izomerizasyon gerçekleşmiştir. Öte yandan azot üzerinde Ph sübstitüentinin olması *betain* oluşumunu engellemiştir. Enaminonun açıl kısmındaki R¹ sübstitüentinin de ürün dağılımına etkisi vardır ancak bu etki çalışmalarda açıklanamıştır.



Şekil 2.49 : Yarı halkalı enaminonların vinildiazoasetat ile bakır-katalizli reaksiyonu.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Çözücü olarak kullanılan diklormetan, etil asetat, etanol, metanol, dietileter, benzen Merck, kloroform ve heksan Riedel de Haën firmalarından satın alınmıştır. Asetik asit %100 glasiyal Riedel de Haën, sodyum hidrür %60 ve tiyonil klorür %99.5 Aldrich firmalarından satın alınmıştır.

Kolon kromatografisi için kullanılan alümina (aluminiumoxid 90 active, neutral, 70-230 mesh), preparatif TLC için kullanılan alümina (aluminium oxide 60 GF₂₅₄ neutral type E), preparatif TLC için kullanılan silika (silica gel 60 GF₂₅₄) Merck firmasından satın alınmıştır.

3'-metoksiasetofenon %97, 4'-metoksiasetofenon, 4'-metilasetofenon Alfa Aesar, 4'-nitroasetofenon Merck, 3'-nitroasetofenon Fluka firmalarından satın alınmıştır.

4-Metoksi-*N*-metilanilin %98, 4-metil-*N*-metilanilin %98, 4-nitro-*N*-metilanilin %97 Sigma Aldrich firmasından satın alınan kimyasallardır. *N,N*-Dimetil formamid dimetil asetal %97 Alfa Aesar, *N*-metilanilin, *N,N*-dimetil amonyum hidroklorür, difenilamin Merck firmasından satın alınmıştır.

(*E*)-etil 3-(pirolidin-1-il)akrilat (82r) Alfa Aesar firmasından, (*E*)-3-(dimetilamino)akrilaldehit (82s) Sigma Aldrich firmasından alınan kimyasallardır.

Dimetil diazomalonat literatür prosedürüne [81] göre sentezlenmiştir.

3.2 Kullanılan Cihazlar

IR spektrumları Perkin Elmer Spektrum One B cihazı ile alınmıştır. Katı bileşikler için ATR (Attenuated Total Reflection) kullanılarak IR çekimi gerçekleştirilmiştir. ¹H NMR analizleri 250 MHz ve 500 MHz Bruker (AC) cihazlarda TMS iç standart kullanılarak alınmıştır. ¹³C NMR analizleri de 60 MHz ve 125 MHz'de gerçekleştirilmiştir. GC-MS analizlerinde Hewlett-Packard cihazına bağlı HP-1 kapiler kolon kullanılmıştır. Kolon sıcaklık programı 100°C'de 5 dakika izotermal,

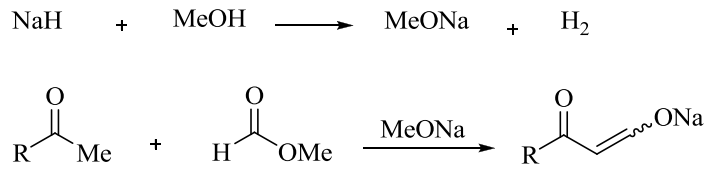
dakikada 20° hız ile 290°C'ye ısıtma ve 290°C'de 10 dakika isotermdir. Alıkonma zamanları (t_R) dakika cinsinden verilmiştir.

3.3 Çıkış Bileşiklerinin Sentezi

3.3.1 Enaminon sentezi için birinci yol

3.3.1.1 β -Ketoaldehit Sodyum Enolat Sentezi İçin Genel Yöntem

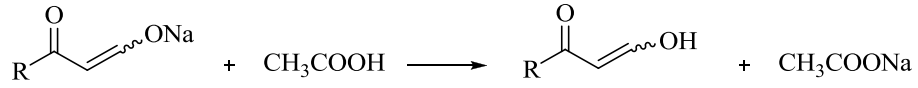
Üç boyunlu bir litrelik balona 0.8 mol %80'lik NaH tartılıp üzerine hemen 400 mL kuru eter eklendi. Balon mekanik karıştırıcı, geri soğutucu ve damlatma hunisi ile donatılıp geri soğutucunun tepesine CaCl₂ tübü yerleştirildi. Damlatma hunisine 0.8 mol metanol konup karıştırılarak balon içeriği üzerine damlatıldı. Kaynamanın ve özellikle köpürmenin şiddetlenmemesine dikkat edildi. Ekleme bitip köpürme yavaşlayınca 10 dakika kaynatıldı. Ardından oda sıcaklığına soğutuldu. Böylece 0.8 mol sodyum metoksit hazırlandı. Madde eter içinde güzelce çöken beyaz tortu halindeydi. Bu karışım tuz-buz banyosu ile 0°C'ye soğutuldu. Damlatma hunisine 0.8 mol metil keton ve 0.84 mol metil format karışımı kondu ve balon içeriği üzerine sıcaklık 10-15°C'yi geçmeyecek şekilde 30-40 dakikada damlatıldı. Bu sırada karışım hamurlaştı. Karıştırmayı şiddetlendirmek için ilave çözücü eklemek gerekti. Eklemenin ardından sistem nemden korunarak gece boyu karıştırıldı. Ertesi gün hamur halindeki karışım üç porosite fritten süzüldü. Süzüntü renksiz olana kadar eterle yıkama yapılarak vakumda 40°C'de kurutuldu.



Şekil 3.1 : β -Ketoaldehit sodyum enolat sentezinin genel denklemi.

3.3.1.2 β -Oksoaldehit Sodyum Enolatların Serbest Hale Getirilmesi

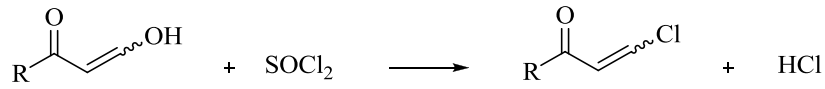
Kuru toz haldeki sodyum enolat yeterince soğuk suda çözüldü. Tepkimeye girmemiş keton ve olası yan ürünler diklormetan ile ekstrakte edilip ayrıldı. Sulu çözeltiye ekivalent miktar 2 N asetik asit karıştırıldı. Hemen diklormetan ile ekstrakte edilip su ve doygun tuzlu su ile yıkandı. MgSO₄ ile kurutuldu ve çözücü oda sıcaklığında dönel buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı.



Şekil 3.2 : β -Ketoaldehit sodyum enolatın serbest hale getirilmesi.

3.3.1.3 β -Açıl Vinil Klorür Sentezi

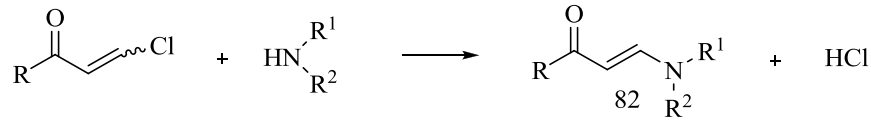
0.1 mol β -Ketoaldehit 100 mL benzen ve 0.11 mol tıyonil klorür karışımı HCl çıkışı bitene kadar geri soğutucu altında kaynatılır. Benzenin uzaklaştırılmasının ardından bakiye vakumda damıtılır. Uçuk sarı karakteristik kokulu sıvı buzdolabında donar. 17.5-20°C'de erir. Verim: % 65.



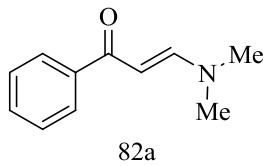
Şekil 3.3 : β -Açıl vinil klorür sentezi.

3.3.1.4 Enaminon Sentezi İçin Genel Yöntem I

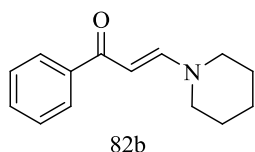
14 mmol β -Açıl vinil klorür ile 14 mmol amin benzende çözülür ve HCl çıkışı bitene kadar kaynatılır. Benzenin uzaklaştırılmasının ardından bakiye katı ise uygun kristallendirme çözücüsü ile kristallendirilir, sıvı ise vakum damıtması ya da kromatografi ile saflaştırılır.



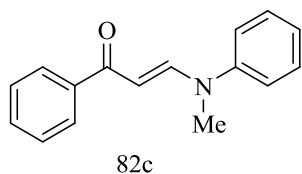
Şekil 3.4 : Enaminon (82) sentezi (1. yol).



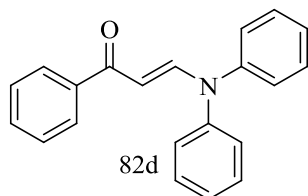
(*E*)-3-(Dimetilamino)-1-fenilprop-2-en-1-on (82a): Ham katılar heksandan kristallendirildi. t_R : 12.07. EI-MS: 175 (M^+ , 52), 158 (100), 143 (7), 131 (9), 105 (21), 98 (62), 77 (20). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 7.88 (dubletin bozuk dubleti, $J = 9.77$ Hz/2.89-2.20 Hz, 2H), 7.82 (d, $J = 12.34$ Hz, 1H), 7.44-7.34 (m, 3H), 5.70 (d, $J = 12.36$ Hz, 1H), 3.11 (geniş singlet s, 3H), 2.91 (geniş singlet, 3H).



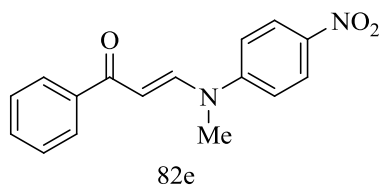
(*E*)-1-Fenil-3-(piperidin-1-il)prop-2-en-1-on (82b): Ham katılar benzende çözülüp heksandan çöktürüldü [82]. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 7.86 (dubletin bozuk dubleti, $J = 7.64$ Hz/1.52-2.22 Hz, 2H), 7.76 (d, $J = 12.49$ Hz, 1H), 7.46-7.34 (m, 3H), 5.80 (d, $J = 12.47$ Hz, 1H), 3.34 (geniş singlet, 4H), 1.64 (geniş singlet, 6H) (Şekil Ek A1).



(*E*)-3-(Metil(fenil)amino)-1-fenilprop-2-en-1-on (82c): Ham katılar heksandan kristallendirildi [83]. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 8.22 (d, $J = 12.68$ Hz, 1H), 7.93 (dubletin bozuk dubleti, $J = 7.71$ Hz/1.43-1.80 Hz, 2H), 7.49-7.34 (m, 5H), 7.22-7.13 (m, 3H), 6.09 (d, $J = 12.68$ Hz, 1H), 3.38 (s, 3H).

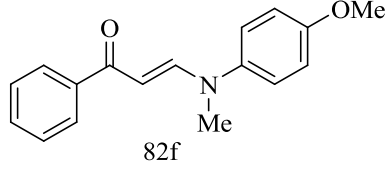


(*E*)-3-(Difenilamino)-1-fenilprop-2-en-1-on (82d): Ham katı benzende çözülüp heksandan çöktürüldü. t_R : 17.08. EI-MS: 299 (M^+ , 65), 282 (20), 222 (48), 194 (100), 167 (18), 131 (4), 105 (32), 77 (39). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 8.49 (d, $J = 12.74$ Hz, 1H), 7.77 (dd, $J = 7.89$ Hz/1.5 Hz, 2H), 7.47-7.27 (m, 10 H), 7.18 (d, $J = 7.81$ Hz, 3H), 6.02 (d, $J = 12.78$ Hz, 1H).

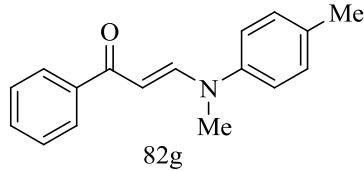


(*E*)-3-(Metil(4-nitrofenil)amino)-1-fenilprop-2-en-1-on (82e): Ham ürün benzenden kristallendirildi. Erime noktası = 132-134°C. IR ν_{max} (CH_2Cl_2): 1642, 1543, 1503 t_R : 18.38. EI-MS: 282 (M^+ , 50), 265 (100), 236 (10), 205 (15), 177 (27), 159 (27), 131

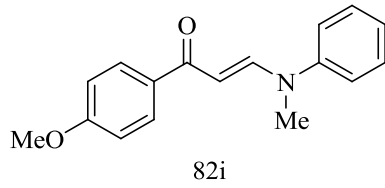
(62), 105 (32), 77 (39). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 8.31 (d, $J = 12.80$ Hz, 1H), 8.25 (d, $J = 9.18$ Hz, 2H), 7.95 (d, $J = 8.25$ Hz, 2H), 7.56-7.42 (m, 3H), 7.30 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 6.34 (d, $J = 12.80$ Hz, 1H) (Şekil Ek A2). ^{13}C NMR (60 MHz, CDCl_3) δ 189.34, 148.90, 146.19, 138.93, 133.57, 131.00, 129.88, 127.20, 126.67, 124.19, 119.86, 99.02, 37.59 (Şekil Ek A3).



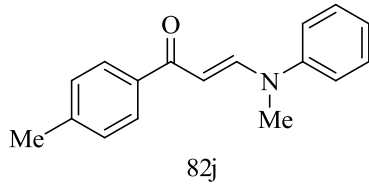
(*E*)-3-((4-Metoksifenil)(metil)amino)-1-fenilprop-2-en-1-on (82f): Deneyden elde edilen ham katılar heksandan kristallendirildi. Erime noktası = 146-148°C. IR ν_{max} (ATR): 3012, 2967, 1641, 1552, 1232 cm^{-1} . t_R : 16.12. EI-MS: 267 (M^+ , 100), 251 (95), 190 (27), 162 (94), 147 (54), 105 (48), 77 (44). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 8.12 (d, $J = 12.53$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 6.50$ Hz, 2H), 7.48-7.42 (m, 3H), 7.13 (d, $J = 8.81$ Hz, 2H), 6.90 (d, $J = 8.82$ Hz, 2H), 6.00 (d, $J = 12.45$ Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.36 (s, 3H) (Şekil Ek A4). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 188.27, 156.32, 149.84, 139.25, 130.18, 127.19, 126.63, 121.60, 113.71, 108.76, 94.98, 54.56, 31.10 (Şekil Ek A5).



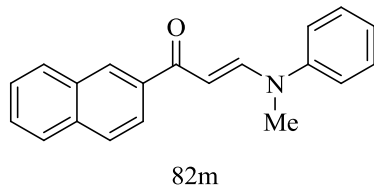
(*E*)-3-(Metil(*p*-tolil)amino)-1-fenilprop-2-en-1-on (82g): Deneyden elde edilen ham katılar heksandan kristallendirildi. Erime noktası = 109-111°C. IR ν_{max} (ATR): 3057, 2982, 1634, 1545, 1254, 1313 cm^{-1} . t_R : 15.30. EI-MS: 251 (M^+ , 70), 234 (90), 174 (54), 146 (100), 131 (43), 105 (41), 77 (34). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 8.19 (d, $J = 12.69$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J = 6.58$ Hz, 2H), 7.48-7.43 (m, 3H), 7.18 (d, $J = 8.15$ Hz, 2H), 7.09 (d, $J = 8.26$ Hz, 2H), 6.05 (d, $J = 12.68$ Hz, 1H), 3.37 (s, 3H), 2.34 (s, 3H) (Şekil Ek A6). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 188.35, 149.31, 139.19, 133.88, 130.23, 129.05, 127.21, 126.66, 119.61, 95.45, 30.70, 19.74 (Şekil Ek A7).



(*E*)-3-(metil(fenil)amino)-1-(4-Metoksifenil)prop-2-en-1-on (82i): Deneyden elde edilen ham katılar etil asetattan kristallendirildi. Erime noktası = 194-198°C. IR ν_{\max} (ATR) : 3005, 2667, 1641, 1552, 1240 cm^{-1} . t_R : 16.41. EI-MS: 267 (M^+ , 53), 250 (100), 236 (5), 160 (23), 132 (75), 77 (32). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 8.21 (d, $J = 12.65$ Hz, 1H), 7.94 (d, $J = 8.69$ Hz, 2H), 7.39-7.33 (m, 2H), 7.21-7.12 (m, 3H), 6.92 (d, $J = 8.71$ Hz, 2H), 6.09 (d, $J = 12.66$ Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.38 (s, 3H) (Şekil Ek A8). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 187.08, 161.36, 148.43, 145.53, 131.73, 130.15, 122.67, 119.37, 112.92, 112.45, 95.61, 58.54, 37.16.

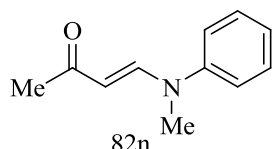


(*E*)-3-(Metil(fenil)amino)-1-*p*-tolilprop-2-en-1-on (82j): Deneyden elde edilen ham katılar heksandan kristallendirildi. Erime noktası = 134-136°C. t_R : 14.31. EI-MS: 251 (M^+ , 40), 234 (59), 160 (30), 132 (100), 91 (46), 77 (37). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.14 (d, $J = 12.69$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J = 7.81$ Hz, 2H), 7.30 (bozuk t, $J = 8.30$ -7.32 Hz, 2H), 7.18-7.14 (m, 4H), 7.09 (bozuk tripletin dubleti, $J = 6.83$ -7.81 Hz/0.98 Hz, 1H), 6.03 (d, $J = 12.68$ Hz, 1H), 3.32 (s, 3H), 2.33 (s, 3H) (Şekil Ek A9). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 188.08, 148.67, 145.51, 140.83, 136.36, 128.50, 127.93, 126.80, 123.81, 119.42, 95.92, 36.80, 20.50 (Şekil Ek A10).

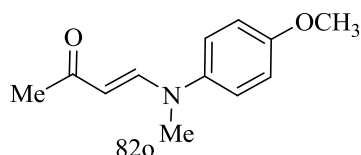


(*E*)-3-(Metil(fenil)amino)-1-(naftalen-2-il)prop-2-en-1-on (82m): Benzende çözülüp heksandan çöktürülerek saflaştırıldı. Erime noktası = 107-109°C. IR ν_{\max} (ATR): 3050, 2960, 1641, 1530, 1247, 1083 cm^{-1} . t_R : 16.71. EI-MS: 287 (M^+ , 70), 270 (100), 182 (8), 160 (34), 132 (75) 77 (30). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.36 (geniş s, 1H), 8.21 (d, $J = 12.69$ Hz, 1H), 7.97 (dubletin bozuk dubleti, $J = 8.53$ Hz/1.46-1.95 Hz,

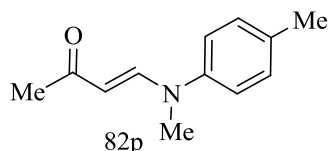
1H), 7.88 (d, $J = 7.81$ Hz, 1H), 7.81 (d, $J = 8.78$ Hz, 1H), 7.79 (d, $J = 8.54$ Hz, 1H), 7.45 (pentetin dubleti, $J = 6.83-7.56-8.05-6.83$ Hz/1.46-1.47-1.96-1.46-1.47 Hz, 2H), 7.31 (bozuk tripletin dubleti, $J = 7.32-6.83$ Hz/1.95-0.97-1.95 Hz, 2H), 7.16 (bozuk tripletin dubleti, $J = 7.54-8.54$ Hz/1.46-0.98 Hz, 2H), 7.10 (t, $J = 7.32$ Hz, 1H), 6.18 (d, $J = 12.69$ Hz, 1H), 3.36 (s, 3H) (Şekil Ek A14). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 188.22, 148.98, 145.46, 136.38, 133.94, 131.77, 128.54, 128.24, 127.25, 126.99, 126.69, 126.45, 125.34, 123.96, 123.59, 119.50, 96.06, 36.43 (Şekil Ek A15).



(*E*)-4-(Metil(fenil)amino)but-3-en-2-on (82n): Kaynama noktası = 144-145°C/3 mmHg. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (d, $J = 13.1$ Hz, 1H), 7.30 (bozuk triplet, $J = 7.66-7.92$ Hz, 3H), 7.08 (bozuk dublet, $J = 8.29$ Hz, 2H), 5.36 (d, $J = 13.10$ Hz, 1H), 3.20 (s, 3H), 2.13 (s, 3H) (Şekil Ek A16).



(*E*)-4-((4-Metoksifenil)(metil)amino)but-3-en-2-on (82o): Heksandan kristallendirildi. Erime noktası = 146-148°C. IR ν_{max} (ATR): 3057, 2967, 1664, 1552, 1500, 1240 cm^{-1} . t_R : 12.80. EI-MS: 205 (M^+ , 95), 190 (100), 162 (60), 147 (97), 121 (24) 77 (12). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 7.74 (d, $J = 13.0$ Hz, 1H), 7.03 (d, $J = 8.85$ Hz, 2H), 6.84 (d, $J = 8.85$ Hz, 2H), 5.29 (d, $J = 13.0$ Hz, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.19 (s, 3H), 2.12 (s, 3H) (Şekil Ek A17). ^{13}C NMR (60 MHz, CDCl_3) δ 185.43, 153.28, 149.01, 140.17, 116.16, 114.09, 106.55, 46.94, 46.83, 28.96 (Şekil Ek A18).

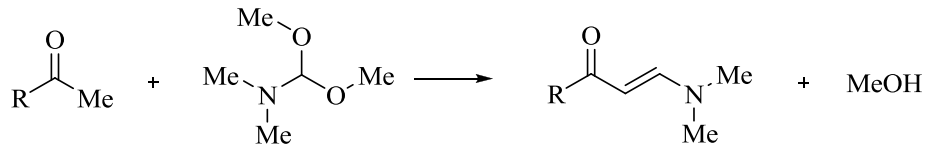


(*E*)-4-(Metil(p-tolil)amino)but-3-en-2-on (82p): Heksandan kristallendirildi. Erime noktası = 109-111°C. IR ν_{max} (ATR) : 3027, 2915, 1664, 1596, 1552, 1508, 1336, 1254 cm^{-1} . t_R : 11.17. EI-MS: 205 (M^+ , 95), 190 (100), 162 (60), 147 (97), 121 (24) 77 (12). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 7.79 (d, $J = 13.10$ Hz, 1H), 7.08 (d, $J = 7.98$

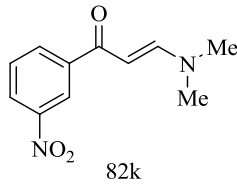
Hz, 2H), 6.96 (d, $J = 8.01$ Hz, 2H), 5.31 (d, $J = 13.09$ Hz, 1H), 3.17 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.11 (s, 3H) (Şekil Ek A19). ^{13}C NMR (60 MHz, CDCl_3) δ 195.95, 148.65, 144.10, 134.56, 130.00, 120.42, 101.23, 37.18, 28.11, 20.68 (Şekil Ek A20).

3.3.1.5 Enaminon Sentezi için Genel Yöntem II

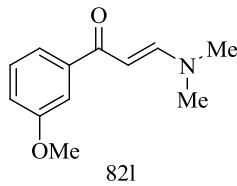
74 Mmol asetofenon ile 20 mL dimetil formamid dimetilasetal 2 saat 120°C 'de ısıtılır. Ürün oluşumu gaz kromatografisi ile takip edilir. Reaksiyon karışımını dönel buharlaştırıcıda buharlaştırılır. Geriye kalan yağimsı sıvı soğutulunca kristallenir. Kristaller heksan ile yıkanır ve kurutulur. Verim %80.



Şekil 3.5 : Enaminon (82) sentezi (2. yol).



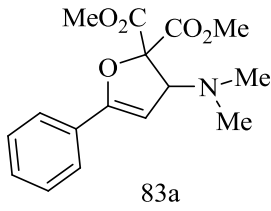
(*E*)-3-(Dimetilamino)-1-(3-nitrofenil)prop-2-en-1-on (82k): Heksandan kristallendirildi. Erime noktası = $70-73^\circ\text{C}$. t_R : 14.28. EI-MS: 220 (M^+ , 43), 203 (100), 157 (12), 98 (73), 70 (13). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 8.68 (geniş s, 1H), 8.27 (bozuk tt benzeri t, $J = 9.10$ Hz- ~ 1.90 Hz, 2H), 7.88 (d, $J = 12.18$ Hz, 1H), 7.58 (t, $J = 7.90$ Hz, 1H), 5.70 (d, $J = 12.18$ Hz, 1H), 3.19 (s, 3H), 2.98 (s, 3H) (Şekil Ek A11). ^{13}C NMR (60 MHz, CDCl_3) δ 185.39, 155.19, 148.21, 142.10, 133.41, 129.21, 125.27, 122.27, 91.29, 45.23, 37.48 (Şekil Ek A12).



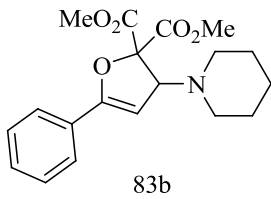
(*E*)-3-(Dimetilamino)-1-(3-metoksifenil)prop-2-en-1-on (821) [84]: ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 7.77 (d, $J = 12.34$ Hz, 1H), 7.45 (geniş s, 2H), 7.29 (bozuk triplet $J = 7.99-8.30$ Hz, 1H), 6.98 (d, $J = 7.78$ Hz, 1H), 5.67 (d, $J = 12.34$ Hz, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.10 (geniş s, 3H), 2.90 (geniş s, 3H) (Şekil Ek A13).

3.4 Enaminonların Katalitik Ortamda Dimetil Diazomalonat ile Reaksiyonu İçin Genel Yöntem

Kuru 3 boyunlu balona 10 mL benzende çözülmüş 2.1 mmol enaminon ve $9.8 \cdot 10^{-3}$ mmol katalizör kondu. Azot atmosferi altında kaynayan çözeltiye 1 mL benzende çözülmüş 1.4 mmol dimetil diazomalonat yaklaşık 1,5-2,5 saatte damlatıldı. Dimetil diazomalonatın tükenmesi IR ile takip edildi. 2130 cm^{-1} deki diazo bandı kaybolunca çözelti hemen siyah bant süzgeç kağıdından süzüldü ve uygun kromatografik yöntemlerle saflaştırıldı.

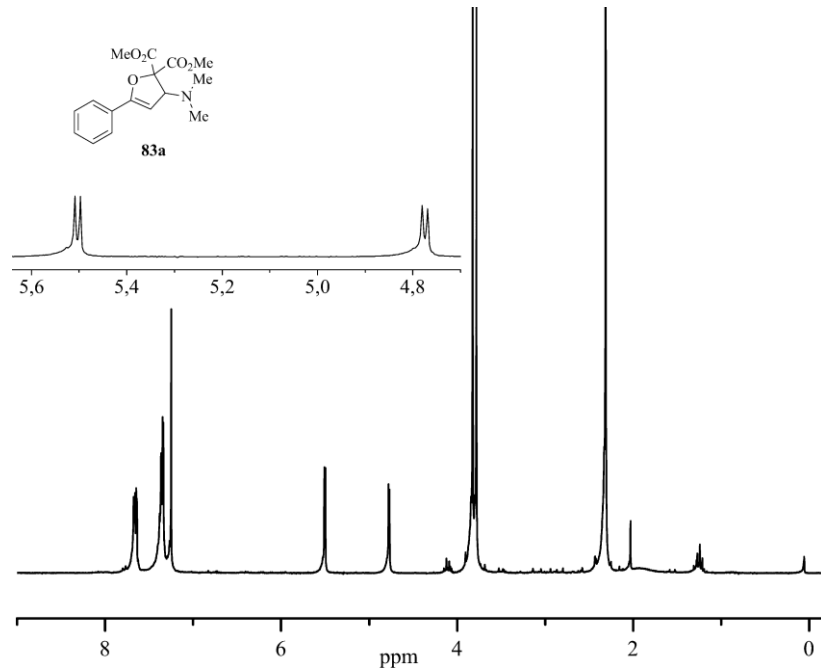


Dimetil 3-(dimetilamino)-5-fenilfuran-2,2(3*H*)-dikarboksilat (83a): Ham deney karışımına kolon kromatografisi (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 5:2) yapıldı. Kolonun 11-30 no'lu fraksiyonuna aynı koşulda preparatif TLC yapıldı. Başlangıçtan itibaren 3. zon. t_R : 12.9. EI-MS: 305 (M^+ , 32), 304 (46), 290 (10), 274 (7), 261 (51), 246 (45), 217 (70), 202 (70), 171 (40), 158 (100), 144 (16), 115 (53), 105 (9), 77 (16), 59 (10). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 7.65 (dubletin bozuk dubleti, $J = 7.74 \text{ Hz}/4.3\text{-}2.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.38-7.33 (m, 3H), 5.50 (d, $J = 2.86 \text{ Hz}$, 1H), 4.77 (d, $J = 2.86 \text{ Hz}$, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 2.32 (s, 6H) (Şekil 3.6). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 167.32, 165.46, 155.29, 130.58, 128.50, 127.17, 124.87, 93.18, 91.41, 72.39, 52.35, 51.73, 41.46 (Şekil 3.7).

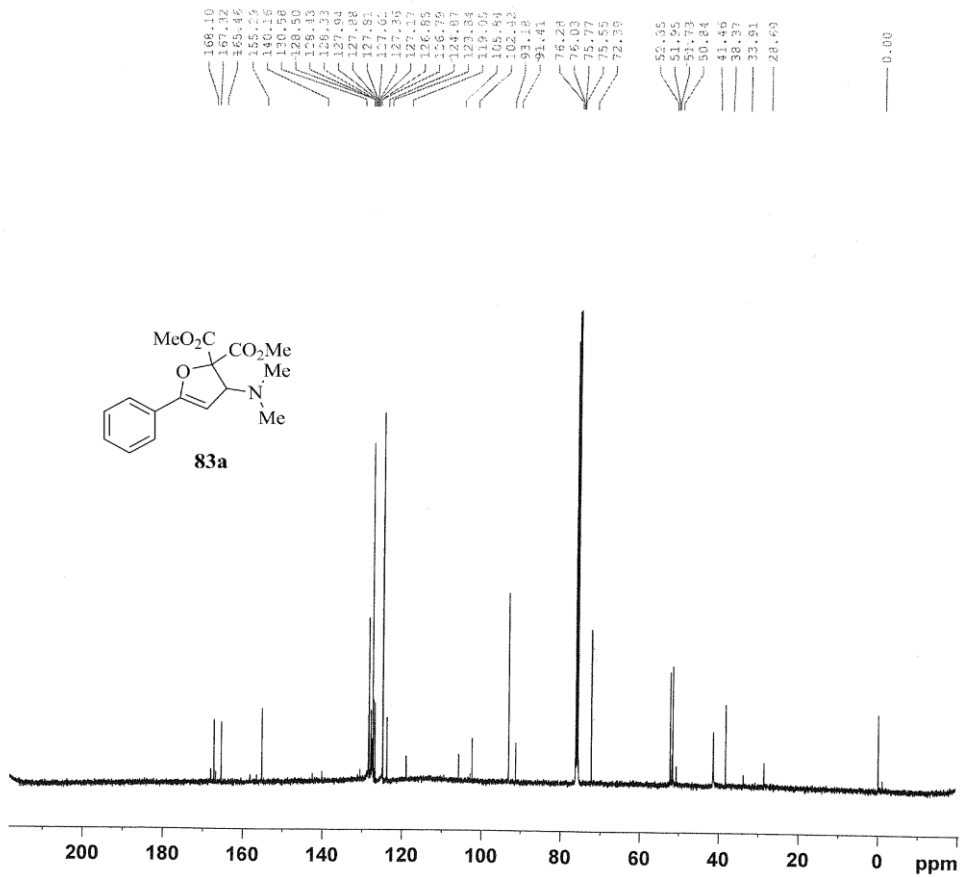


Dimetil 5-fenil-3-(piperidin-1-il)furan-2,2(3*H*)-dikarboksilat (83b): Ham deney karışımından kolon kromatografisi (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 5:1) ile saflaştırılmıştır. Kolonun 10-23 no'lu fraksiyonu. t_R : 14.49. EI-MS: 345 (M^+ , 13), 344 (20), 286 (100), 261 (29), 217 (31), 185 (34), 129 (11), 115 (18), 84 (7), 59 (4). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 7.64 (dubletin bozuk dubleti, $J = 7.78 \text{ Hz}/4.33\text{-}1.90 \text{ Hz}$, 2H), 7.37-7.33 (m, 3H), 5.52 (d, $J = 2.82 \text{ Hz}$, 1H), 4.73 (d, $J = 2.81 \text{ Hz}$, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 2.64-2.55 (m, 4H), 1.44-1.26 (m, 6H) (Şekil Ek A21). ^{13}C NMR (60 MHz,

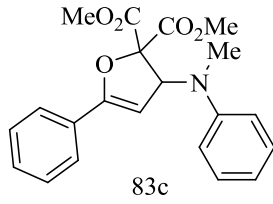
CDCl₃) δ 162.80, 133.37, 130.06, 128.64, 128.40, 102.50, 92.82, 88.60, 50.76, 44.64, 29.67, 22.52 (Şekil Ek A22).



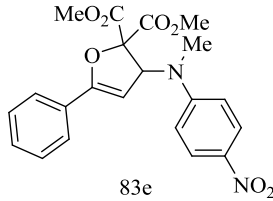
Şekil 3.6 : 83a bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



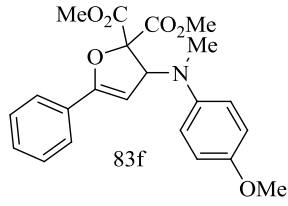
Şekil 3.7 : 83a bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu.



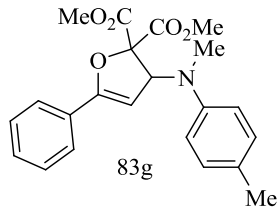
Dimetil 3-(metil(fenil)amino)-5-fenilfuran-2,2(3*H*)-dikarboksilat (83c): Ham deney karışımına Al₂O₃, 5:1 heksan: EtOAc koşulunda kolon kromatografisi yapıldı. Kolonun 1-2. Fraksiyonu. Kırmızı-kahve yağ. *t_R*: 15.7. EI-MS: 367 (M⁺, 9), 261 (100), 217 (64), 202 (40), 185 (7), 171 (22), 158 (8), 129 (8), 115 (19), 105 (6), 77 (14), 59 (5). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 7.73 (dubletin bozuk dubleti, *J* = 6.50 Hz/1.9-2.08 Hz, 2H), 7.41 (dubletin bozuk dubleti, *J* = 5.03 Hz/1.34-2.22 Hz, 3H), 7.30 (bozuk tripletin bozuk dubleti, *J* = 7.08-8.52 Hz/1.88-1.38-0.92 Hz, 2H), 7.00 (d, *J* = 8.05 Hz, 1H), 6.8 (t, *J* = 7.18 Hz, 1H), 6.12 (d, *J* = 3.12 Hz, 1H), 5.43 (d, *J* = 3.02 Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 3.52 (s, 3H), 2.77 (s, 3H) (Şekil Ek A23). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 168.17, 166.00, 156.85, 149.27, 129.71, 129.12, 129.00, 128.49, 126.09, 117.79, 113.56, 95.58, 91.40, 69.67, 53.58, 52.63, 32.84 (Şekil Ek A24).



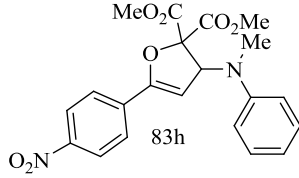
Dimetil 3-(metil(4-nitrofenil)amino)-5-fenilfuran-2,2(3*H*)-dikarboksilat (83e): Ham deney karışımından kolon kromatografisi ile (Al₂O₃, heksan:EtOAc 4:1 ile saflaştırıldı. Kolon fraksiyonlarından 5-9. fraksiyon. Erime Noktası = 167-170°C. IR *v*_{max} (ATR): 1730, 1592, 1383, 1229 cm⁻¹. *t_R*: 21.63. EI-MS: 412 (M⁺, 1), 261 (100), 217 (61), 202 (38), 171 (23), 115 (16), 59 (7). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.15 (dd, *J* = 7.28 Hz/2.23-2.16 Hz, 2H), 7.73-7.69 (m, 2H), 7.44-7.37 (m, 3H), 6.97 (dd, *J* = 7.40 Hz/2.02-2.06 Hz, 2H), 6.20 (d, *J* = 3.14 Hz, 1H), 5.40 (d, *J* = 3.11 Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 3.46 (s, 3H), 2.85 (s, 3H) (Şekil Ek A25). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 167.78, 165.45, 158.15, 153.59, 137.40, 131.51, 129.49, 128.75, 127.19, 124.59, 113.28, 95.72, 92.88, 69.69, 52.81, 51.72, 32.16 (Şekil Ek A26).



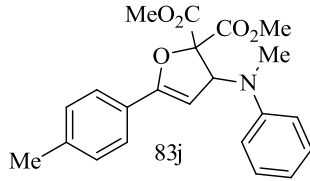
Dimetil 3-((4-metoksifenil)(metil)amino)-5-fenilfuran-2,2(3H)-dikarboksilat (83f): Ham deney karışımından kolon kromatografisi ile (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 4:1 ile başlandı, polarlık derece derece artırıldı.) alınan fraksiyonlardan 6-11 numaralı fraksiyona silika plakadan heksan:EtOAc 5:2 koşulunda preparif TLC yapıldı. Başlangıçtan itibaren 1. zon. IR ν_{max} (ATR): 2982, 2960, 1738, 1508, 1083 cm^{-1} . t_R : 16.94. EI-MS: 397 (M^+ , 37), 338 (44), 261 (100), 217 (72), 185 (76), 171 (32), 129 (31), 115 (23), 59 (13). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 7.69-7.68 (m, 2H), 7.39-7.37 (m, 3H), 6.92 (d, $J = 9.20$ Hz, 2H), 6.84 (d, $J = 9.12$ Hz, 2H), 5.92 (d, $J = 2.73$ Hz, 1H), 5.41 (d, $J = 2.87$ Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 2.71 (s, 3H) (Şekil Ek A27). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 167.24, 165.05, 155.60, 151.32, 143.07, 128.61, 128.22, 127.44, 125.03, 114.19, 113.50, 94.57, 90.68, 69.97, 54.73, 52.47, 52.38, 32.30 (Şekil Ek A28).



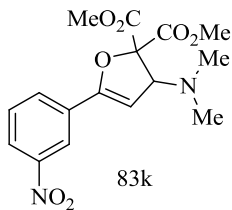
Dimetil 3-(metil(*p*-tolil)amino)-5-fenilfuran-2,2(3H)-dikarboksilat (83g): Ham deney karışımından kolon kromatografisi ile (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 4:1 ile başlandı, polarlık derece derece artırıldı.) alınan fraksiyonlardan 3-5 numaralı fraksiyona alümina heksan:EtOAc 4:1 koşulunda prepatif TLC yapıldı. Başlangıçtan itibaren 2. zon. t_R : 16.14. IR ν_{max} (CH_2Cl_2): 3027, 2960, 1738, 1515 cm^{-1} . EI-MS: 381 (M^+ , 16), 322 (41), 261 (100), 217 (66), 185 (70), 171 (33), 129 (29), 115 (23), 91 (26), 59 (15). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.63 (dubletin bozuk dubleti, $J = 7.57$ Hz/2.93-1.47 Hz, 2H), 7.33-7.30 (m, 3H), 6.91 (d, $J = 8.29$ Hz, 2H), 6.80 (d, $J = 8.78$ Hz, 2H), 5.94 (d, $J = 3.41$ Hz, 1H), 5.33 (d, $J = 2.93$ Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.47 (s, 3H), 2.66 (s, 3H), 2.19 (s, 3H) (Şekil Ek A29). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 167.18, 165.02, 155.68, 146.33, 128.62, 128.49, 128.20, 127.44, 126.04, 125.03, 112.80, 94.62, 90.54, 69.20, 52.48, 51.62, 31.95, 19.26 (Şekil Ek A30).



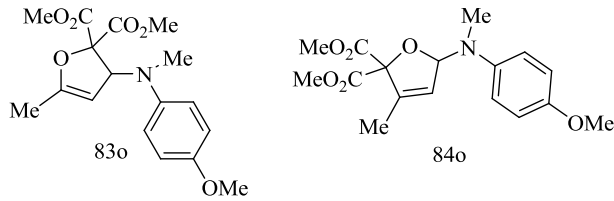
Dimetil 3-(metil(fenil)amino)-5-(4-nitrofenil)furan-2,2(3*H*)-dikarboksilat (83h): Ham deney karışımından preparatif TLC (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 4:1) ile alınan başlangıçtan itibaren 4. zona ikinci defa preparatif TLC (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 5:2) yapıldı. Başlangıçtan zonu. t_R : 16.47. EI-MS: 412 (M^+ , 4), 394 (12), 353 (47), 306 (45), 262 (100), 231 (42), 106 (46), 77 (48), 59 (36). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.19 (dd, $J = 8.78$ Hz/1.95 Hz, 2H), 7.79 (dd, $J = 8.79$ Hz/1.95 Hz, 2H), 7.23-7.22 (m, 2H), 6.91 (d, $J = 8.29$ Hz, 2H), 6.74 (t, $J = 7.32$ Hz, 1H), 6.06 (d, $J = 2.92$ Hz, 1H), 5.57 (d, $J = 3.42$ Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.46 (s, 3H), 2.69 (s, 3H) (Şekil Ek A31). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 166.69, 164.53, 153.59, 148.06, 147.26, 133.87, 128.07, 125.80, 122.83, 117.26, 112.71, 108.77, 98.96, 68.76, 51.90, 28.68 (Şekil Ek A32).



Dimetil 3-(metil(fenil)amino)-5-*p*-tolilfuran-2,2(3*H*)-dikarboksilat (83j): Ham deney karışımından preparatif TLC (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 5:1) ile saflaştırıldı. Başlangıçtan itibaren 7. zon. t_R : 14.98. EI-MS: 381 (M^+ , 2), 275 (100), 231 (70), 216 (74), 185 (43), 129 (54), 77 (95), 59 (47). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 7.59 (d, $J = 7.92$ Hz, 2H), 7.28-7.18 (m, 3H), 6.97 (d, $J = 8.10$ Hz, 2H), 6.76 (bozuk t, $J = 7.14$ -7.05 Hz, 2H), 6.05 (d, $J = 2.35$ Hz, 1H), 5.33 (d, $J = 2.70$ Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.49 (s, 3H), 2.74 (s, 3H), 2.37 (s, 3H) (Şekil Ek A33). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 167.20, 164.98, 156.00, 148.30, 138.85, 128.13, 127.96, 125.37, 124.98, 116.71, 112.54, 93.65, 90.38, 68.66, 52.48, 51.55, 31.77, 20.40 (Şekil Ek A34).



Dimetil 3-(dimetilamino)-5-(3-nitrofenil)furan-2,2(3*H*)-dikarboksilat (83k): Ham deney karışımından kolon kromatografisi ile (Al₂O₃, heksan:EtOAc 9:1 ile başlandı, polarlık derece derece artırıldı.) saflaştırıldı. *t_R*: 14.50. EI-MS: 350 (M⁺, 8), 306 (16), 291 (100), 262 (46), 231 (24), 157 (8), 115 (12), 59 (7). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.41 (bozuk t, *J* = 1.71 Hz, 1H), 8.12 (ddd, *J* = 8.29 Hz/2.44 Hz/0.98 Hz, 1H), 7.91 (dubletin bozuk tripleti, *J* = 8.29 Hz/0.98-1.46 Hz, 1H), 7.48 (t, *J* = 8.05 Hz, 1H), 5.62 (d, *J* = 2.93 Hz, 1H), 4.76 (d, *J* = 2.44 Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 2.27 (s, 6H) (Şekil Ek A35). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 166.93, 165.03, 153.00, 130.49, 130.12, 128.50, 122.81, 119.85, 108.77, 96.29, 91.62, 72.49, 52.47, 51.81, 40.90 (Şekil Ek A36).

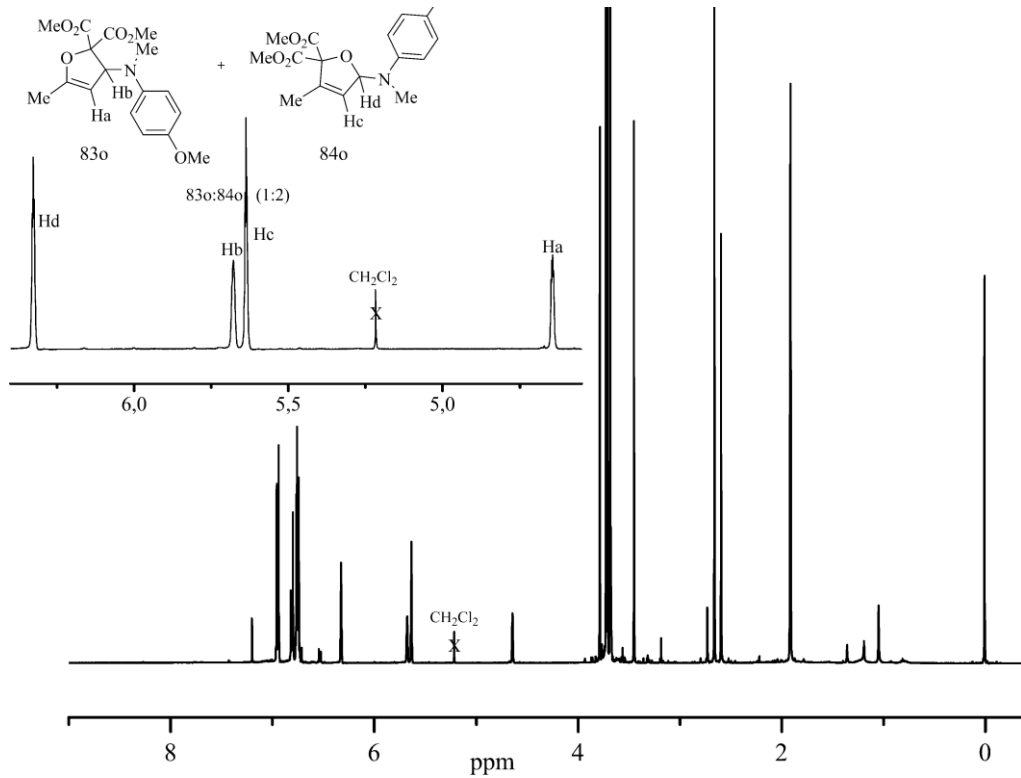


Dimetil 3-((4-metoksifenil)(metil)amino)-5-metilfuran-2,2(3*H*)-dikarboksilat (83o) ve dimetil 5-((4-metoksifenil)(metil)amino)-3-metilfuran-2,2(5*H*)-dikarboksilat (84o): Ham üründen kolon kromatografisinin 3-8 fraksiyonuna Al₂O₃, heksan:EtOAc 4:1 koşulunda preparatif TLC ile saflaştırılmaya çalışıldı. Sarı sıvı yağ olarak 83o:84o (1:2) karışımı elde edildi.

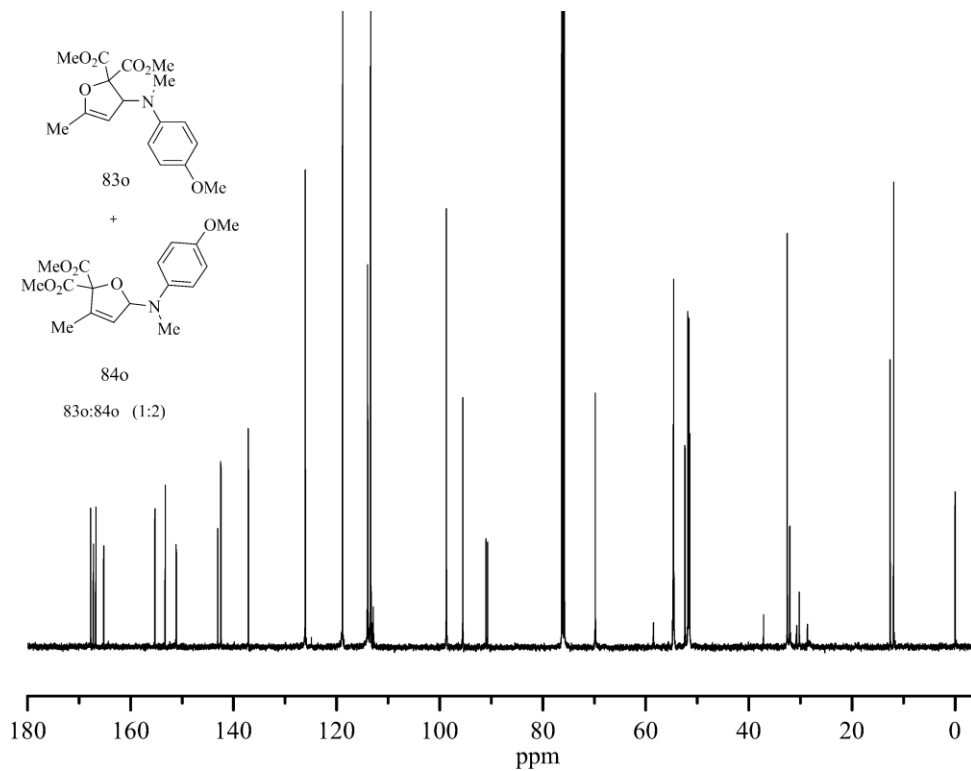
83o için: *t_R*: 13.95 EI-MS: 335 (M⁺, 36), 276 (32), 155 (81), 137 (100), 109 (40), 59 (33). Karışımdan ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 6.79 (dubletin bozuk tripleti, *J* = 6.83 Hz/2.44-3.42 Hz, 2H), 6.74 (dubletin bozuk tripleti, *J* = 8.13 Hz/3.41-2.44-2.93 Hz, 4H' den 2H), 5.66 (geniş s, 1H), 4.63 (dubletin kuarteti, *J* = 2.93 Hz/1.46-1.47-0.97 Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 3.44 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 1.90 (bozuk triplet, *J* = 1.96-1.46 Hz, 6H'den 3H) (Şekil 3.8). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 167.24, 165.23, 155.30, 151.15, 143.10, 114.00, 113.44, 91.04, 90.73, 69.80, 54.68, 52.38, 51.49, 32.04, 12.60 (Şekil 3.9).

84o için: *t_R*: 14.16. EI-MS: 335 (M⁺, 56), 276 (75), 155 (100), 137 (44), 109 (42), 59 (17). Karışımdan ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 6.93 (dd, *J* = 6.83Hz/1.96 Hz, 2H), 6.74 (dt, *J* = 8.13 Hz/3.41-2.44-2.93 Hz, 4H'den 2H), 6.31 (d, *J* = 1.46 Hz, 1H), 5.62 (d, *J* =,1.46 Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 2.65 (s, 3H), 1.90 (bozuk triplet, *J* = 1.96-1.46 Hz, 6H'dan 3H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 167.75,

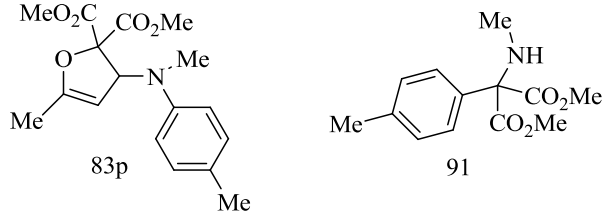
166.75, 153.29, 142.50, 137.14, 126.09, 118.86, 113.37, 98.71, 95.52, 54.57, 51.82, 51.63, 32.55, 11.91.



Şekil 3.8 : 83o:84o (1:2) karışımının ¹H NMR spektrumu.



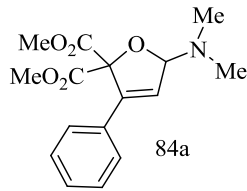
Şekil 3.9 : 83o:84o (1:2) karışımının ¹³C NMR spektrumu.



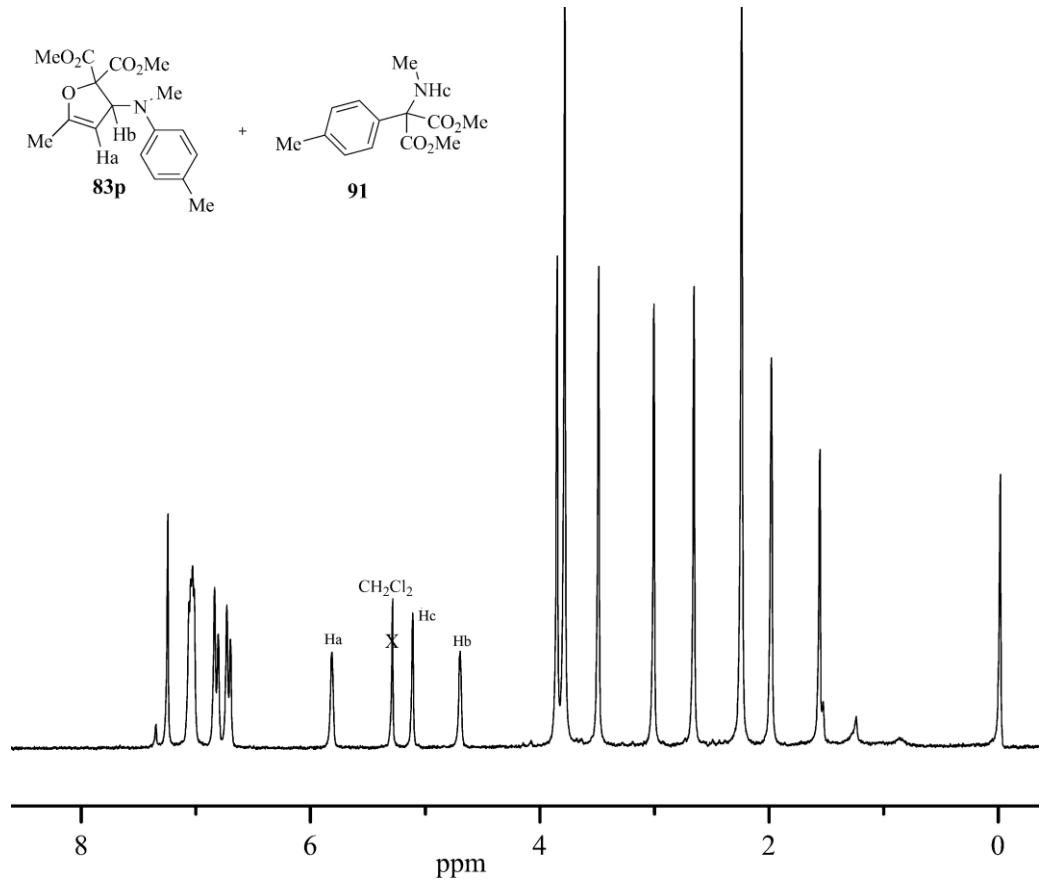
Dimetil 5-metil-3-(metil(*p*-tolil)amino)furan-2,2(3*H*)-dikarboksilat (83p) ve dimetil 2-(metilamino)-2-*p*-tolilmalonat (91): Ham üründen kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. (Silika, heksan:EtOAc 4:1 ile başlandı, polarlık derece derece artırıldı.) Kolon fraksiyonlarından 19-29 numaralı fraksiyonuna (silika plakadan 4:1 heksan:EtOAc koşulundan) preparatif TLC yapıldı (başlangıçtan itibaren 1.zon). 1:1 oranında 83p:91 karışımı elde edildi.

Dimetil 5-metil-3-(metil(*p*-tolil)amino)furan-2,2(3*H*)-dikarboksilat (83p): t_R : 13.27. EI-MS: 319 (M^+ , 29), 199 (18), 155 (100), 121 (92), 91 (28), 59 (18). Karışımın 1H NMR spektrumundan (250 MHz, $CDCl_3$) δ 6.81 (d, $J = 7.92$ Hz, 1H), 6.71 (d, $J = 7.92$ Hz, 1H), 5.81 (geniş s, 1H), 4.69 (geniş s, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.48 (s, 3H), 2.65 (s, 3H), 2.23 (s, 6H'den 3H), 1.98 (s, 3H) (Şekil 3.10). Karışımın ^{13}C NMR spektrumundan (500 MHz, $CDCl_3$) δ 167.19, 167.18, 155.38, 146.35, 128.78, 128.42, 112.92, 95.60, 90.59, 69.07, 51.60, 51.52, 34.77, 19.23, 12.61 (Şekil 3.11).

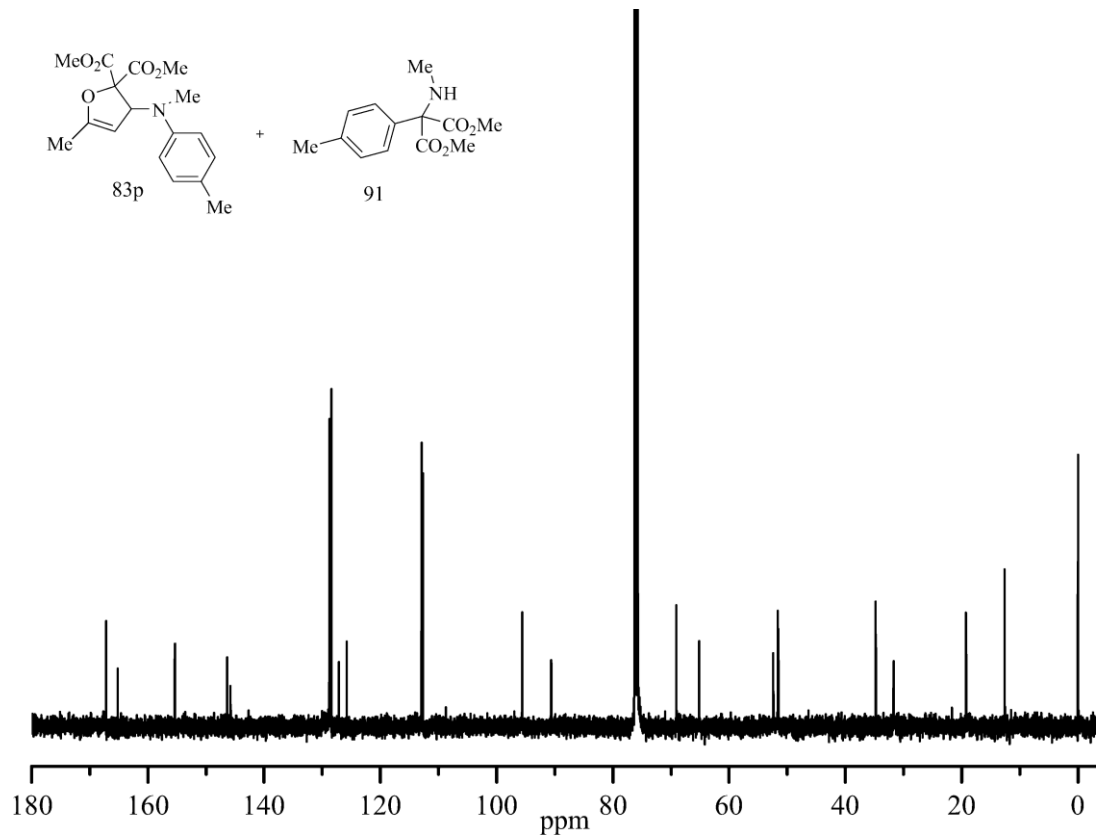
Dimetil 2-(metilamino)-2-*p*-tolilmalonat (91): t_R : 11.67. EI-MS: 251 (M^+ , 21), 192 (100), 132 (11), 118 (14), 91 (14), 59 (3). Karışımın 1H NMR spektrumundan (250 MHz, $CDCl_3$) δ 7.06-7.01 (m, 4H), 5.10 (geniş s, 1H), 3.78 (s, 6H), 3.00 (s, 3H), 2.23 (s, 6H'dan 3H). Karışımın ^{13}C NMR spektrumundan (500 MHz, $CDCl_3$) δ 165.19, 145.78, 127.17, 125.79, 112.68, 65.17, 52.40, 31.71, 19.25.



Dimetil 5-(dimetilamino)-3-fenilfuran-2,2(5*H*)-dikarboksilat (84a): Ham deney karışımına kolon kromatografisi (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 5:2) yapıldı. Kolonun 32-42 numaralı fraksiyonuna aynı koşulda preparatif TLC yapıldı. Başlangıçtan itibaren 2. zon. IR ν_{max} (CH_2Cl_2): 2982, 1731, 1440, 1075. t_R : 12.75. EI-MS : (M^+ , 13), 261 (89) 246 (100), 185 (60), 172 (31), 158 (53), 115 (38), 59 (8). 1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ 7.42 (dubletin bozuk dubleti, $J = 6.57$ Hz/4.20-2.17 Hz, 2H), 7.33-7.29 (m, 3H), 6.19 (d, $J = 1.38$ Hz, 1H), 5.95 (d, $J = 1.41$ Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.73 (s, 3H),

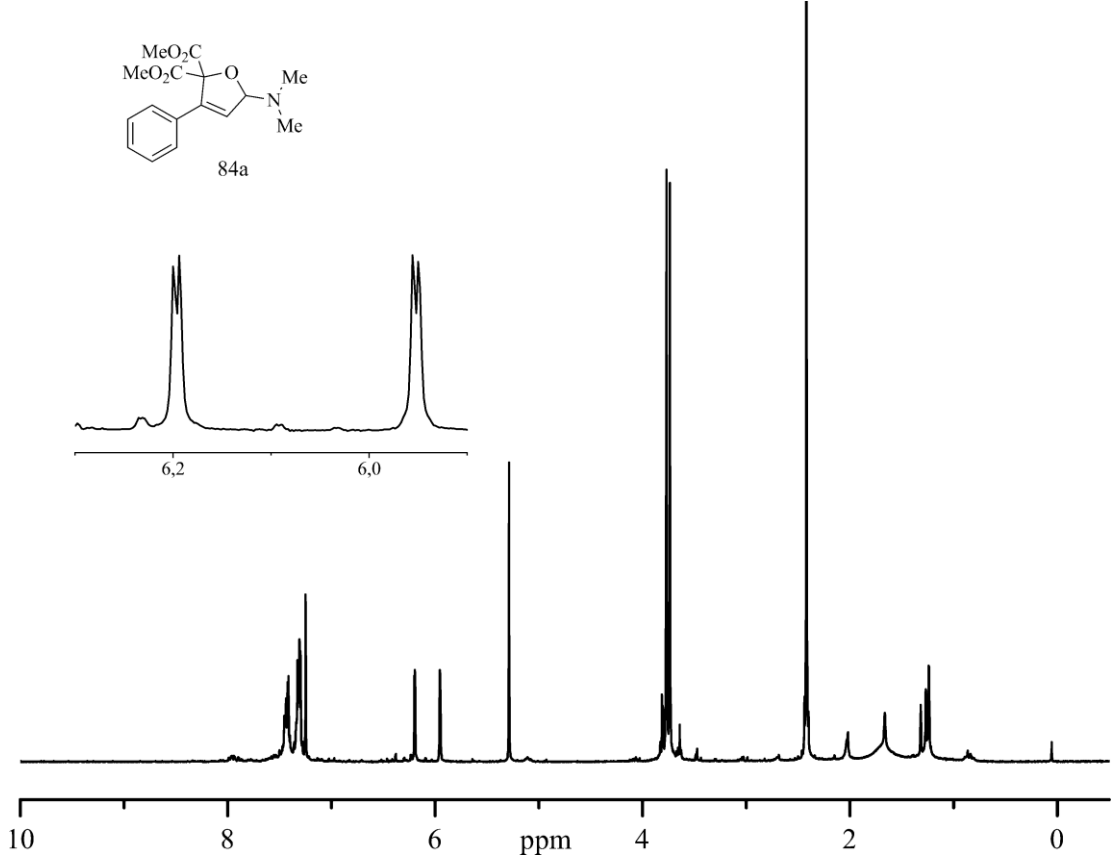


Şekil 3.10 : 83p:91 (1:1) karışımının ¹H NMR spektrumu.

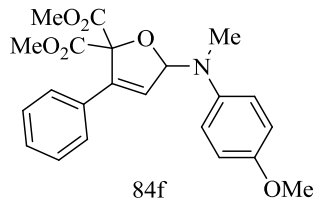


Şekil 3.11 : 83p:91 (1:1) karışımının ¹³C NMR spektrumu.

2.41 (s, 6H) (Şekil 3.12). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 168.03, 166.23, 141.68, 132.54, 128.10, 127.33, 127.67, 126.79, 102.91, 102.11, 52.56, 51.12, 38.38 (Şekil Ek A37).

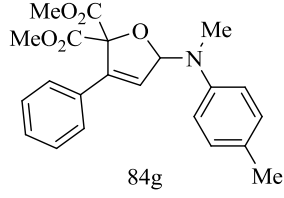


Şekil 3.12 : 84a bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

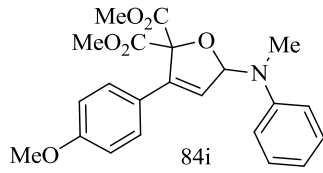


Dimetil 5-((4-metoksifenil)(metil)amino)-3-fenilfuran-2,2(5H)-dikarboksilat (84f): Ham deney karışımından kolon kromatografisi ile (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 4:1 ile başlandı, polarlık derece derece artırıldı.) alınan fraksiyonlardan 12-18 numaralı fraksiyona silika plakadan heksan:EtOAc 5:2 koşulunda preparatif TLC yapıldı. Başlangıçtan itibaren 4. zonun 1.58:0.68 oranında 84f:83f karışımı olduğu ^1H NMR ile tespit edildi. t_R : 17.37. EI-MS : 397 (M^+ , 36), 338 (47), 261 (100), 217 (69), 185 (71), 171 (36), 129 (33), 115 (27), 77 (16), 59 (8). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ

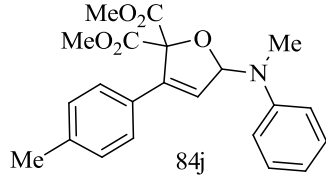
7.40-7.39 (m, 1H), 7.27-7.26 (m, 2H), 6.99 (d, $J = 8.27$ Hz, 2H), 6.85 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 6.78 (d, $J = 8.78$ Hz, 2H), 6.51 (d, $J = 1.46$ Hz, 1H), 6.24 (d, $J = 1.46$ Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 2.77 (s, 3H) (Şekil Ek A38).



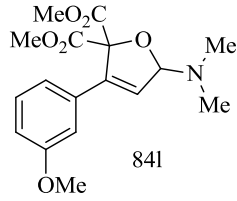
Dimetil 5-(metil(*p*-tolil)amino)-3-fenilfuran-2,2(5*H*)-dikarboksilat (84g): Ham deney karışımından kolon kromatografisi ile (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 4:1 ile başlandı, polarlık derece derece artırıldı.) alınan fraksiyonlardan 3-5 numaralı fraksiyona alümina heksan:EtOAc 4:1 koşulunda preparatif TLC yapıldı. Başlangıçtan zonu. 9:1 oranında 83g:84g elde edildi. Bu karışım GC de tek pik verdi. t_R : 16.14. EI-MS: 381 (M^+ , 16), 322 (41), 261 (100), 217 (66), 185 (70), 171 (33), 129 (29), 115 (23), 91 (26), 59 (15). Karışımından ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.42-7.40 (m, 3H), 7.27-7.26 (m, 2H), 7.01 (d, $J = 8.78$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J = 8.29$ Hz, 2H), 6.61 (d, $J = 1.46$ Hz, 1H), 6.24 (d, $J = 1.46$ Hz, 1H), 3.69 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 2.79 (s, 3H), 2.21 (s, 3H) (Şekil Ek A39).



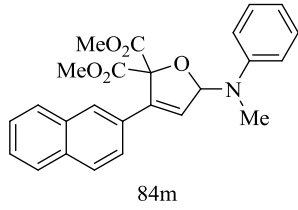
Dimetil 3-(4-metoksifenil)-5-(metil(fenil)amino)furan-2,2(5*H*)-dikarboksilat (84i): Ham deney karışımından kolon kromatografisi ile (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 4:1 ile başlandı, polarlık derece derece artırıldı.) saflaştırıldı. Kolonun 51-61 fraksiyonu. (3:1 oranında çıkış enaminon bileşiği ile birlikte) t_R : 17.37. EI-MS: 397 (M^+ , 1), 338 (17), 291 (100), 250 (20), 215 (30), 187 (15), 159 (12), 145 (8), 77 (11), 59 (5). Karışımından ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.38 (d, $J = 8.79$ Hz, 2H), 7.22-7.18 (m, 3H), 6.99 (d, $J = 8.30$ Hz, 2H), 6.81-6.79 (m, 2H), 6.65 (geniş singlet, 1H), 6.15 (d, $J = 1.46$ Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 2.81 (s, 3H) (Şekil Ek A40-41). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 168.01, 166.90, 159.02, 148.26, 140.20, 128.74, 128.23, 128.10, 124.94, 119.12, 115.69, 112.71, 97.07, 90.43, 54.26, 51.96, 51.83, 31.72 (Şekil Ek A42).



Dimetil 5-(metil(fenil)amino)-3-*p*-tolilfuran-2,2(5*H*)-dikarboksilat (84j): Ham deney karışımından preparatif TLC (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 4:1) ile saflaştırılmaya çalışıldı. 83j ile karışım halinde elde edildi. Preparatif TLC’de başlangıçtan itibaren 6 zona 84j:83j 1.79:1 oranında karışım olduğu ^1H NMR ile belirlenmiştir. t_R : 14.88. EI-MS: 381 (M^+ , 1), 322 (7), 275 (28), 198 (19), 143 (14), 119 (100), 91 (35), 77 (23). Karışımdan ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.31 (d, $J = 7.81$ Hz, 2H), 7.22-7.20 (m, 2H), 7.08 (d, $J = 7.81$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J = 8.29$ Hz, 2H), 6.82 (bozuk t, $J = 7.32$ -6.83 Hz, 1H), 6.65 (geniş s, 1H), 6.21 (d, $J = 1.46$ Hz, 1H), 3.70 (s, 3H), 3.60 (s, 3H), 2.82 (s, 3H), 2.28 (s, 3H) (Şekil Ek A43). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 169.18, 168.07, 149.48, 141.89, 139.09, 129.33, 129.21, 128.60, 127.95, 126.21, 120.38, 116.93, 98.33, 91.80, 53.17, 53.03, 32.98, 21.45 (Şekil Ek A44).

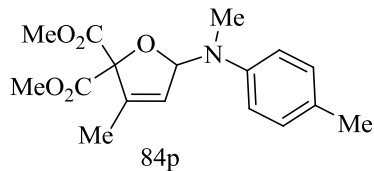


Dimetil 5-(dimetilamino)-3-(3-metoksifenil)furan-2,2(5*H*)-dikarboksilat (84l): Ham üründen kolon kromatografisi ile (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 85:15 ile başlandı, polarlık derece derece artırıldı.) saflaştırıldı. Kolonun 58-76 numaralı fraksiyonu. IR ν_{max} (CH_2Cl_2): 2975, 1738, 1596. t_R : 13.7. EI-MS: 335 (M^+ , 21), 291 (90), 276 (100), 247 (40), 187 (46), 159 (19), 115 (11), 82 (20), 59 (7). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.16 (bozuk t, $J = 8.30$ -7.81 Hz, 1H), 6.95 (d, $J = 7.56$ Hz, 1H), 6.94 (d, $J = 1.46$ Hz, 1H), 6.79 (dt çizgilerden birisi sadece d olarak yarılmış, $J = 8.7$ Hz, 4J değerleri ise heterojendir: 2.44-1.47-0.95 Hz, 1H), 6.11 (d, $J = 1.47$ Hz, 1H), 5.88 (d, $J = 1.47$ Hz, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 2.35 (s, 6H) (Şekil Ek A45-46). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 168.11, 166.86, 158.29, 141.05, 140.06, 128.24, 128.14, 119.38, 113.12, 112.75, 102.41, 54.20, 51.92, 51.68, 38.40 (Şekil Ek A47).

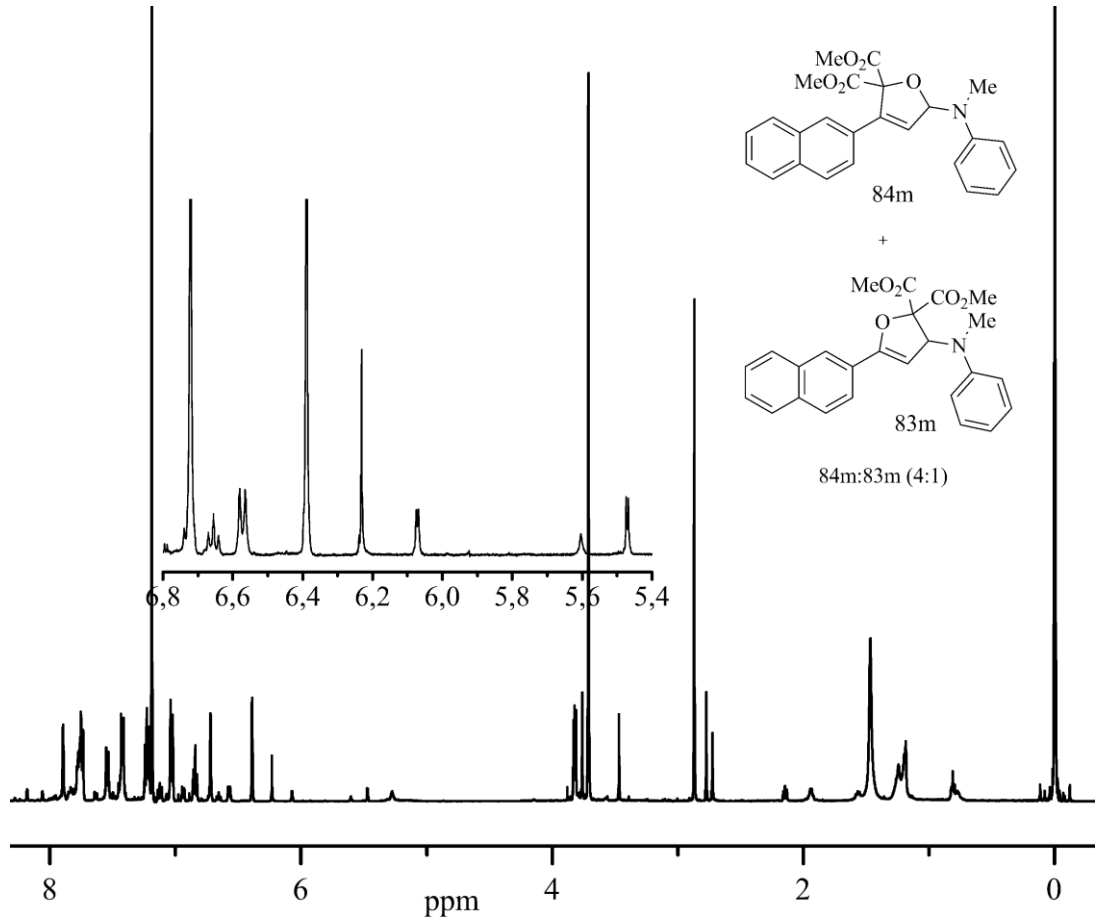


Ham üründen kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 4:1 ile başlandı, polarlık derece derece artırıldı.) Kolon fraksiyonlarından 4-6 numaralı fraksiyonuna (Al_2O_3 plakadan 4:1 heksan:EtOAc koşulundan) preparatif TLC yapıldı (başlangıçtan itibaren 3.zon). 4:1 oranında 84m:83m karışımı elde edildi. GC'de tek pik veriyor. t_R : 17.37. EI-MS: 417 (M^+ , 2), 399 (9), 368 (19), 311 (100), 270 (33), 235 (43), 207 (35), 179 (30), 77 (14), 59 (8).

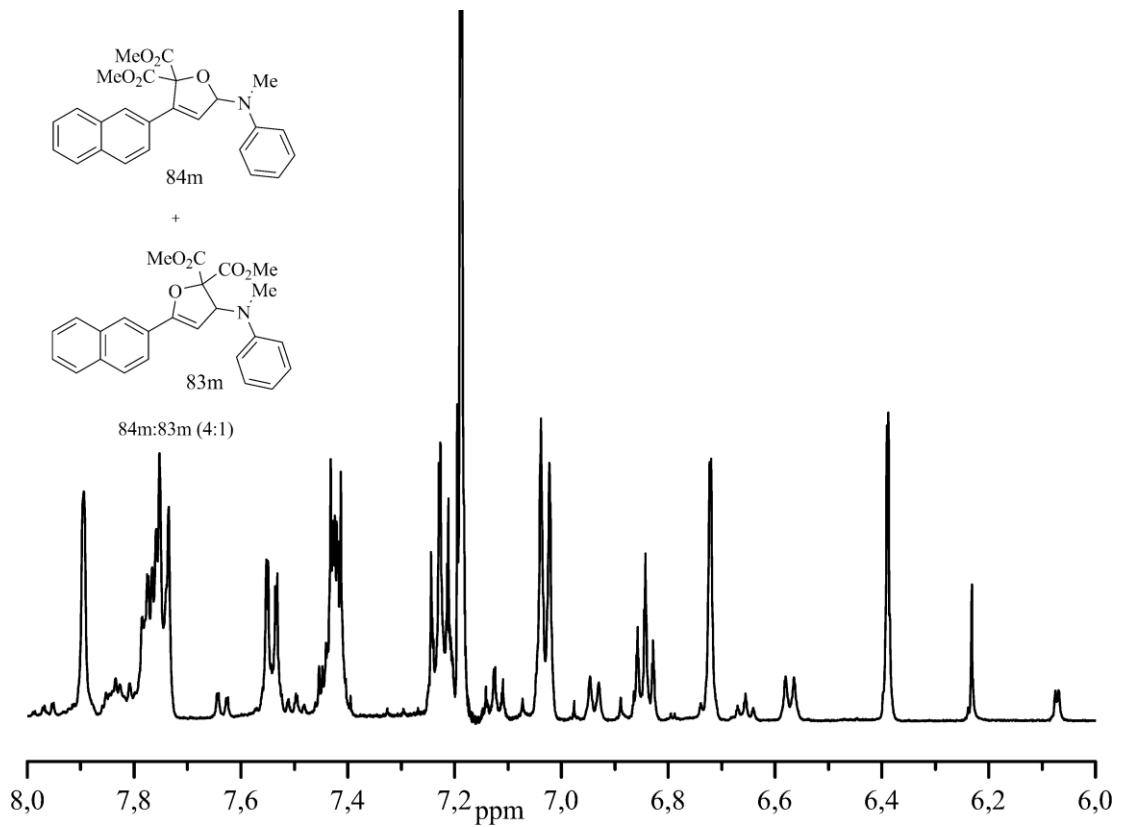
Dimetil 5-(metil(fenil)amino)-3-(naftalen-2-il)furan-2,2(5H)-dikarboksilat (84m): Karışımdan ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.89 (geniş s, 1H), 7.78-7.73 (m, 3H), 7.54 (dubletin bozuk dubleti, $J = 8.54$ Hz/1.95-1.47 Hz, 1H), 7.43-7.41 (m, 2H), 7.22 (bozuk tripletin dubleti, $J = 8.29$ -7.81Hz/0.97 Hz, 2H), 7.03 (dd, $J = 8.78$ Hz/0.98 Hz, 2H), 6.84 (t, $J = 6.35$ Hz, 1H), 6.72 (d, $J = 1.47$ Hz, 1H), 6.38 (d, $J = 1.47$ Hz, 1H), 3.713 (s, 3H), 3.711 (s, 3H), 2.86 (s, 3H) (Şekil 3.13-14). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 167.98, 166.86, 148.25, 140.76, 140.60, 132.25, 131.99, 128.14, 127.60, 127.42, 126.86, 126.55, 126.53, 125.75, 125.40, 124.29, 119.26, 115.80, 97.20, 90.60, 52.03, 51.90, 31.90 (Şekil 3.15).



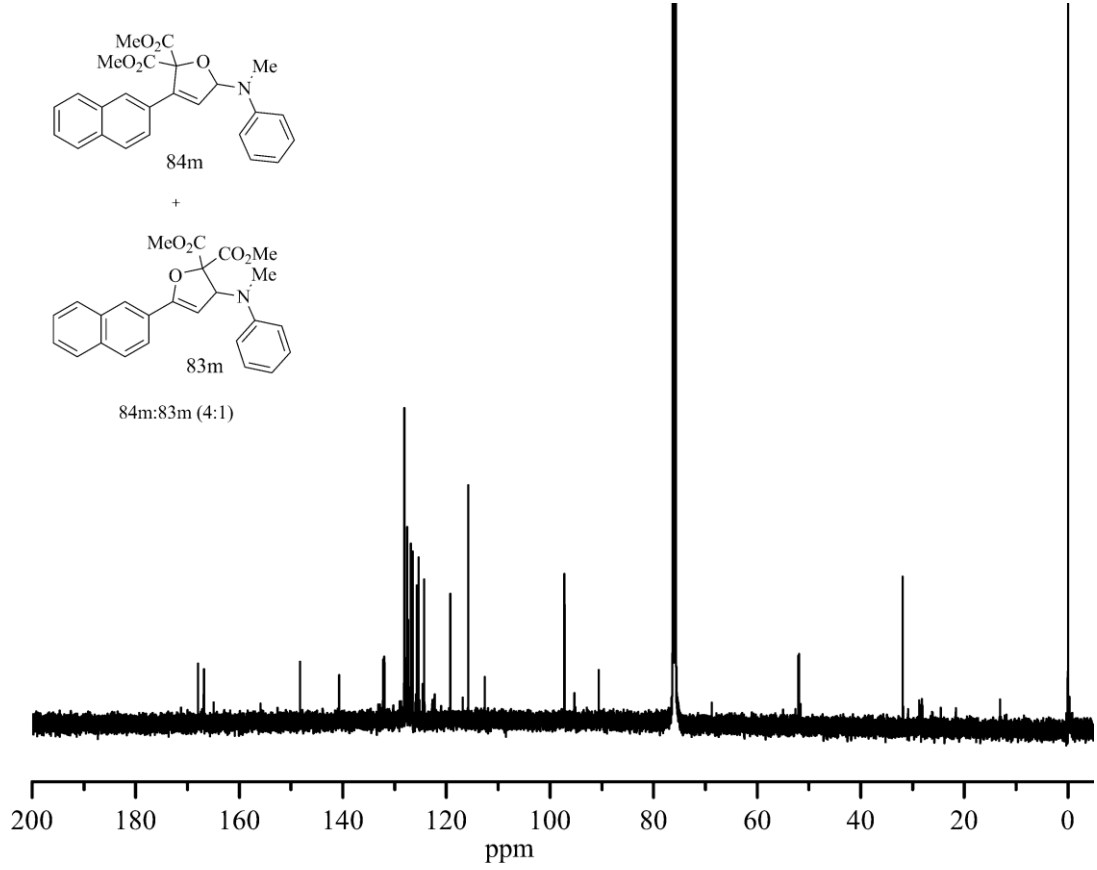
Dimetil 3-metil-5-(metil(*p*-tolil)amino)furan-2,2(5H)-dikarboksilat (84p): Kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. (Silika, heksan:EtOAc 4:1 ile başlandı, polarlık derece derece artırıldı.) Kolon fraksiyonu 44. Sarı yağimsı madde. IR ν_{max} (CH_2Cl_2): 2982, 2878, 1746, 1523, 1269. t_R : 12.69. EI-MS: 319 (M^+ , 24), 260 (44), 199 (36), 155 (100), 121 (57), 91 (33), 59 (36). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 6.98 (d, $J = 8.78$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J = 8.78$ Hz, 2H), 6.42 (d, $J = 1.46$ Hz, 1H), 5.63 (d, $J = 1.46$ Hz, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 2.68 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 1.92 (s, 3H) (Şekil Ek A48). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 167.74, 166.75, 146.13, 137.21, 128.59, 128.54, 125.99, 116.34, 97.71, 91.01, 51.84, 51.65, 31.71, 19.42, 11.91 (Şekil Ek A49) (Şekil Ek A50-51).



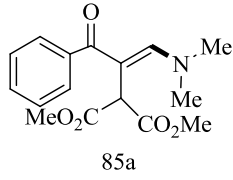
Şekil 3.13 : 84m:83m (4:1) karışımının ^1H NMR spektrumu-1.



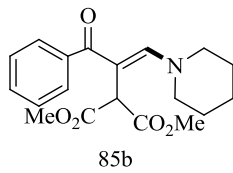
Şekil 3.14 : 84m:83m (4:1) karışımının ^1H NMR spektrumu-2.



Şekil 3.15 : 84m:83m (4:1) karışımının ^{13}C NMR spektrumu.

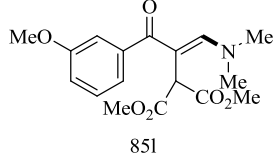


Dimetil 2-(1-(dimetilamino)-3-okso-3-fenilprop-1-en-2-il)malonat (85a): Ham deney karışımına kolon kromatografisi (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 5:2) yapıldı. Kolonun 11-30 numaralı fraksiyonuna aynı koşulda preparatif TLC yapıldı. Başlangıçtan itibaren 2. zon. t_R : 13.53. EI-MS: (M^+ , gözlenmedi), 246 (100), 187 (40), 172 (4), 158 (4), 115 (6), 105 (18), 77 (11), 72 (15). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 7.94 (d, $J = 6.92$ Hz, 2H), 7.57-7.42 (m, 3H), 7.35 (s, 1H), 3.81 (s, 6H), 3.64 (s, 1H), 2.44 (s, 6H) (Şekil Ek A52). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 201.03, 146.08, 140.21, 134.62, 123.45, 122.96, 118.12, 51.24, 47.32, 30.43, 29.21 (Şekil Ek A53).

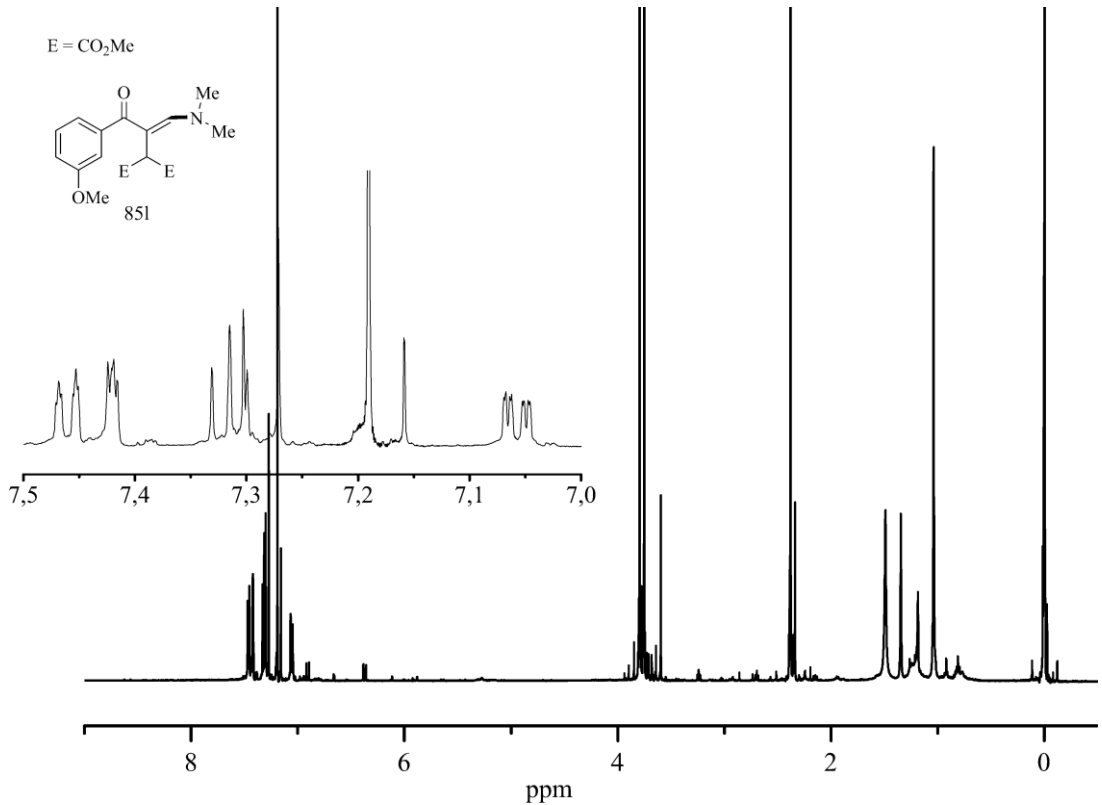


Dimetil 2-(3-okso-3-fenil-1-(piperidin-1-il)prop-1-en-2-il)malonat (85b): Ham deney karışımından kolon kromatografisi (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 5:1) ile alınan 27-30

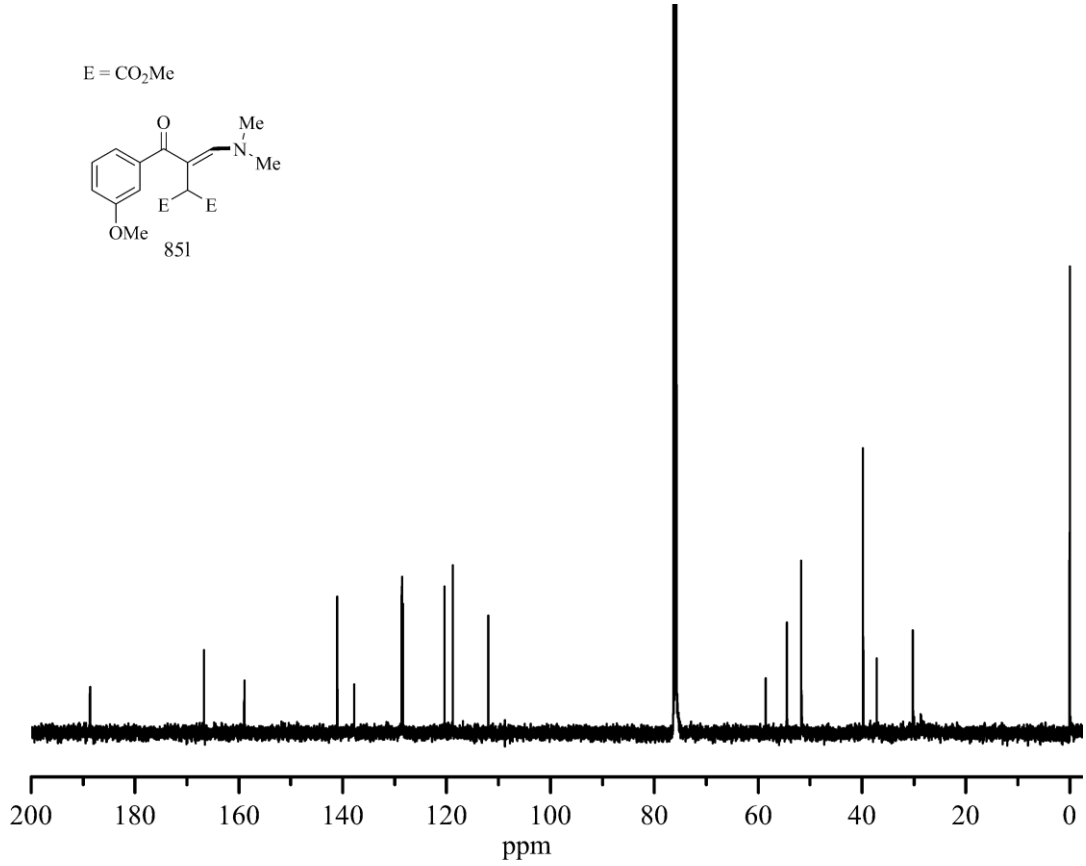
numaralı fraksiyona aynı koşullarda preparatif TLC yapıldı. Başlangıçtan itibaren 3. zon. t_R : 14.87. EI-MS: 344 ($M^+ - H^+$, 1), 286 (100), 227 (13), 198 (4), 148 (3), 105 (14), 77 (6). 1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ 7.94 (dd, $J = 7.72$ Hz/1.60 Hz, 2H), 7.58-7.44 (m, 3H), 7.39 (s, 1H), 3.78 (s, 6H), 3.76 (s, 1H), 2.63-2.59 (m, 4H), 1.31-1.26 (m, 6H) (Şekil Ek A54).



Dimetil 2-(1-(dimetilamino)-3-(3-metoksifenil)-3-oksoprop-1-en-2-il)malonat (851): Kolon kromatografisi ile (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 85:15 ile başlandı, polarlık derece derece artırıldı.) saflaştırıldı. Kolonun 49-50 no'lu fraksiyonu. t_R : 14.5. EI-MS: M^+ gözlenmedi, 276 (100), 217 (33), 135 (14), 107 (7), 72 (14), 59 (2). 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.46 (dt, $J = 8.0$ Hz-1.0 Hz, 1H), 7.42 (bozuk t, $J = 2.44$ -1.47 Hz, 1H), 7.31 (t, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.06 (ddd, $J = 8.3$ Hz/2.9 Hz/0.97 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.75 (s, 6H), 3.59 (s, 1H), 2.38 (s, 6H) (Şekil 3.16). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 188.70, 166.73, 158.95, 141.05, 137.77, 128.61, 128.37, 120.42, 118.81, 111.96, 58.55, 54.48, 51.68, 39.78 (Şekil 3.17).

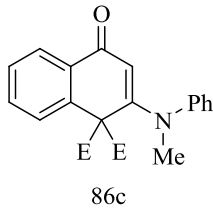


Şekil 3.16 : 851 bileşiğinin 1H NMR spektrumu.

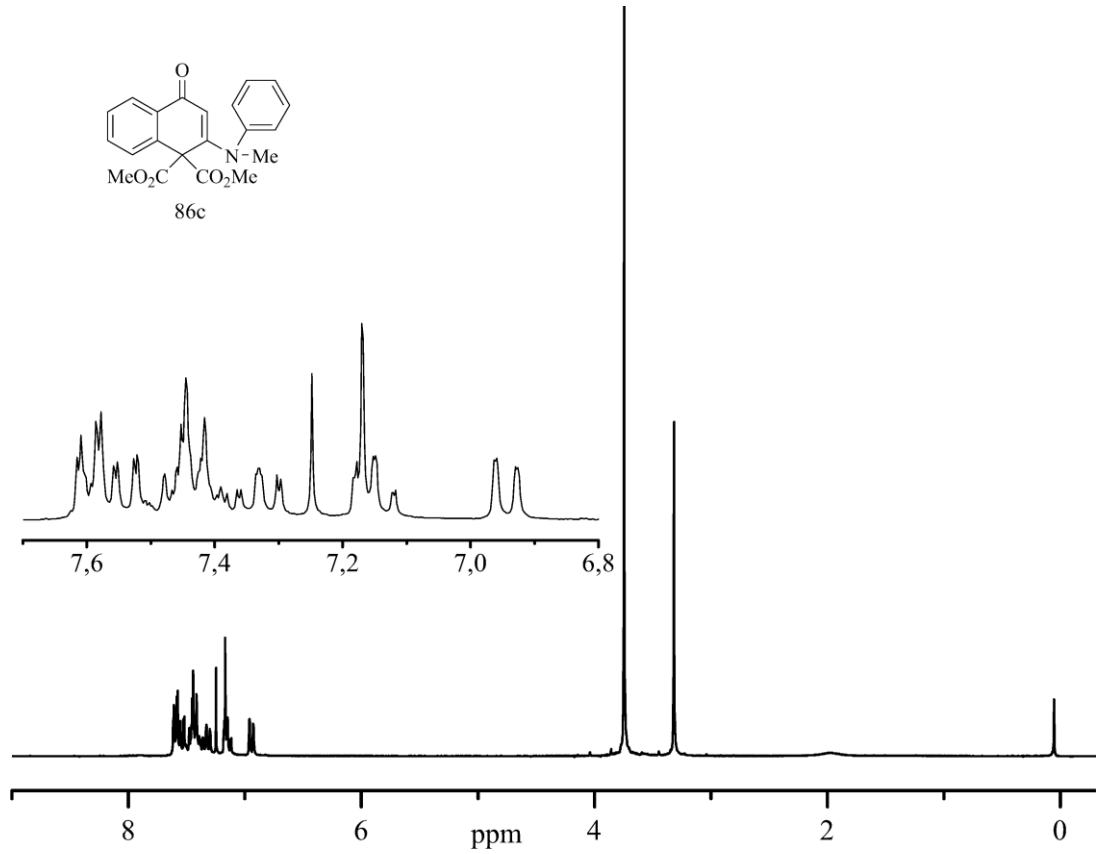


Şekil 3.17 : 851 bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu.

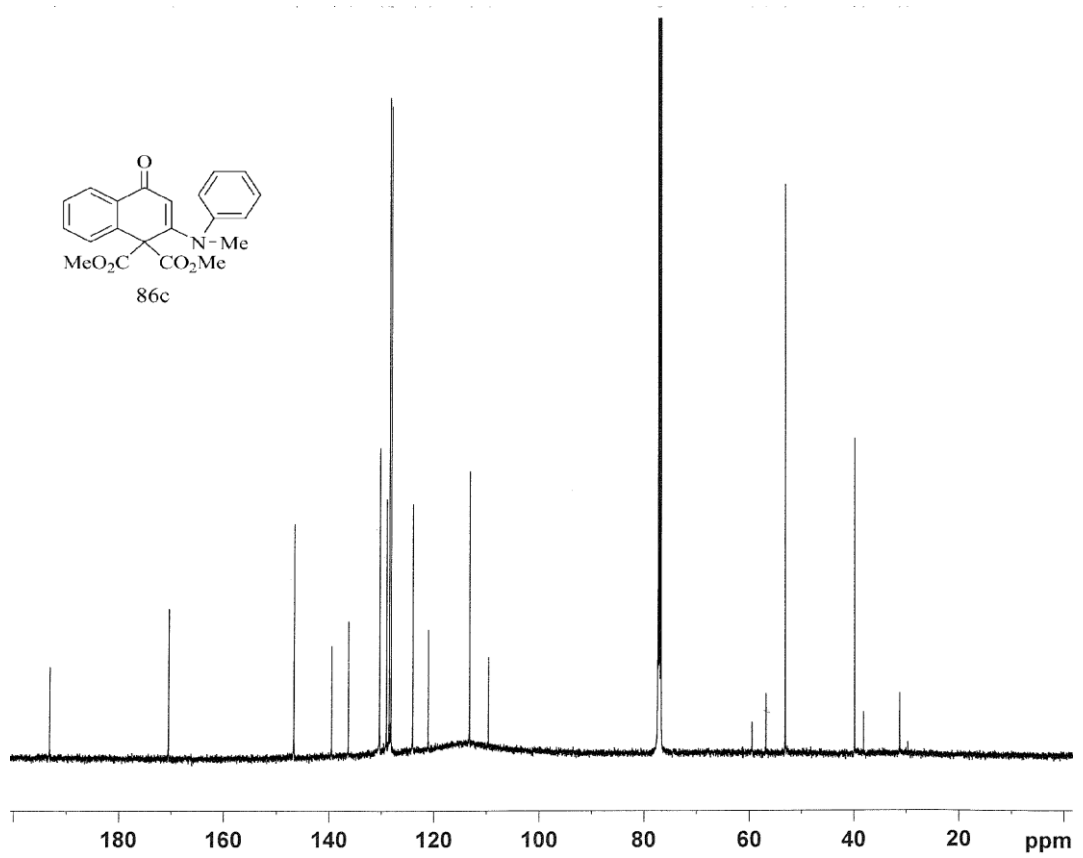
E = CO₂Me



Dimetil 2-(metil(fenil)amino)-4-oksonaftalen-1,1(4*H*)-dikarboksilat (86c): Ham deney karışımında doğrudan çöken kristaller süzülüp hızlıca ve damla damla diklormetan ile yıkandı. Erime noktası = 262-265°C (bozunuyor). *t_R*: 17.82. EI-MS: 365 (M⁺, 1), 306 (100), 278 (3), 262 (2), 246 (4), 234 (3), 218 (4), 143 (4), 102 (2), 77 (3). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 7.59 (dubletin bozuk dubleti, *J* = 7.42 Hz/1.42 -1.80 Hz, 2H), 7.54 (dd, *J* = 7.83 Hz/1.40 Hz, 1H), 7.47-7.29 (m, 4H), 7.16 (s, 1H), 7.14 (td, *J* = 7.50 Hz/0.89 Hz, 1H), 6.94 (dd, *J* = 8.24 Hz/0.63 Hz, 1H), 3.74 (s, 6H), 3.31 (s, 6H) (Şekil 3.18). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 193.24, 170.53, 146.77, 139.57, 136.36, 130.41, 130.37, 129.08, 128.55, 128.21, 124.05, 121.18, 113.23, 109.64, 59.52, 53.14, 39.85 (Şekil 3.19).

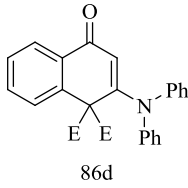


Şekil 3.18 : 86c bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



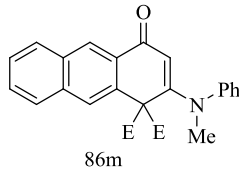
Şekil 3.19 : 86c bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu.

E = CO₂Me



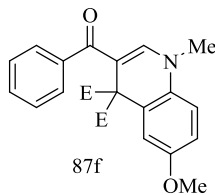
Dimetil 2-(difenilamino)-4-oksonaftalen-1,1(4*H*)-dikarboksilat (86d): Ham ürün kolon kromatografisi ile (Al₂O₃, heksan:EtOAc 5:1 ile saflaştırıldı. Kolon fraksiyonlarından 35 numaralı fraksiyon. *t_R*: 21.41. EI-MS: 427 (M⁺, 1), 368 (100), 207 (8), 105 (3), 77 (5). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 7.63-7.55 (m, 3H), 7.51-7.40 (m, 5H), 7.37 (s, 1H), 7.34-7.26 (m, 4H), 7.16-7.10 (m, 2H), 3.79 (s, 6H) (Şekil Ek A55). ¹³C NMR (60 MHz, CDCl₃) δ 146.75, 143.96, 132.00, 131.62, 130.02, 129.62, 129.01, 127.44, 127.04, 126.35, 116.50, 102.38, 56.83, 52.14 (Şekil Ek A56).

E = CO₂Me



Dimetil 2-(metil(fenil)amino)-4-oksoantrasen-1,1(4*H*)-dikarboksilat (86m): Ham ürün preparatif TLC (Al₂O₃, heksan:EtOAc 5:1) ile saflaştırıldı. Başlangıçtan itibaren 1.zon. *t_R*: 20.56. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.02 (geniş singlet, 1H), 7.85-7.81 (m, 2H), 7.65 (d, *J* = 8.79 Hz, 1H), 7.49 (bozuk pentetin dubleti, *J* = 8.54-8.54-6.1-7.08 Hz/1.46 Hz, 2H), 7.27 (bozuk tripletin dubleti, *J* = 7.32-7.56 Hz/1.47 Hz, 2H), 7.16 (s, 1H), 7.10 (bozuk t, *J* = 7.81-7.32 Hz, 1H), 6.89 (d, *J* = 8.29 Hz, 1H), 3.72 (s, 6H), 3.24 (s, 3H) (Şekil Ek A57-58). ¹³C NMR (125MHz, CDCl₃) δ 192.19, 169.54, 145.83, 135.93, 135.42, 133.29, 131.46, 129.43, 128.06, 127.75, 127.52, 127.18, 126.80, 126.24, 123.07, 120.18, 112.23, 108.95, 55.98, 52.16, 52.15, 38.82 (Şekil Ek A59).

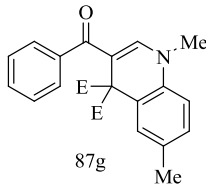
E = CO₂Me



Dimetil 3-benzoil-6-metoksi-1-metilkinolin-4,4(1*H*)-dikarboksilat (87f): Ham deney karışımından kolon kromatografisi ile (Al₂O₃, heksan:EtOAc 4:1 ile başlandı,

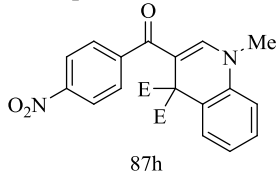
polarlık derece derece artırıldı.) alınan fraksiyonlardan 42-48 numaralı fraksiyona alümina plakadan heksan:EtOAc 1:4 koşulunda preparatif TLC yapıldı. Başlangıçtan itibaren 4. zon. IR ν_{\max} (ATR): 2982, 2870, 1723, 1455, 1075 cm^{-1} . t_R : 19.77. EI-MS: 395 (M^+ , 2), 336 (100), 234 (5), 173 (4), 105 (3), 77 (4). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.52 (dubletin bozuk tripleti, $J = 6.383 \text{ Hz}/1.95\text{-}1.47 \text{ Hz}$, 2H), 7.39 (tt, $J = 7.32\text{Hz}/1.46 \text{ Hz}$, 1H), 7.35 (bozuk tripletin tripleti, $J = 7.81\text{-}6.83 \text{ Hz}/1.47 \text{ Hz}$, 2H), 7.08 (s, 1H), 7.06 (bozuk triplet, $J = 1.46\text{-}1.95 \text{ Hz}$, 1H), 6.82 (d, $J = 1.46 \text{ Hz}$, 2H), 3.74 (s, 3H), 3.68 (s, 6H), 3.23 (s, 3H) (Şekil Ek A60). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 192.02, 169.35, 145.03, 138.78, 129.33, 129.23, 127.52, 127.16, 121.36, 114.18, 114.12, 113.34, 107.48, 56.07, 54.68, 52.38, 38.94 (Şekil Ek A61).

E = CO_2Me



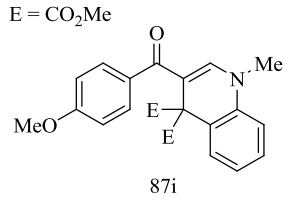
Dimetil 3-benzoil-1,6-dimetilkinolin-4,4(1*H*)-dikarboksilat (87g): Ham deney karışımından kolon kromatografisi ile (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 4:1 ile başlandı, polarlık derece derece artırıldı.) saflaştırıldı. Kolon fraksiyonlardan 37-38 numaralı fraksiyon. IR ν_{\max} (CH_2Cl_2): 3057, 2982, 1634, 1545, 1254 cm^{-1} . t_R : 18.36. EI-MS: 379 (M^+ , 1), 320 (100), 260 (4), 157 (5), 105 (3), 77 (4). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.52 (dubletin bozuk tripleti, $J = 6.34 \text{ Hz}/0.98\text{-}1.95 \text{ Hz}$, 2H), 7.39 (tt, $J = 7.32\text{Hz}/1.47 \text{ Hz}$, 1H), 7.35 (tt, $J = 7.32 \text{ Hz}/1.47 \text{ Hz}/1.47\text{-}1.95 \text{ Hz}/0.98 \text{ Hz}$, 2H), 7.28 (geniş singlet, 1H), 7.08 (s, 1H), 7.06 (dubletin kuarteti, $J = 8.29 \text{ Hz}/0.98 \text{ Hz}$, 1H), 6.77 (d, $J = 8.29 \text{ Hz}$, 1H), 3.69 (s, 6H), 3.23 (s, 3H), 2.27 (s, 3H) (Şekil Ek A62-63). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 192.10, 169.58, 145.73, 138.74, 133.13, 132.86, 129.59, 129.28, 128.79, 127.52, 127.17, 119.99, 112.16, 108.40, 55.81, 52.38, 52.10, 38.82, 19.79 (Şekil Ek A64).

E = CO_2Me

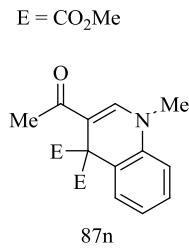


Dimetil 1-metil-3-(4-nitrobenzoil)kinolin-4,4(1*H*)-dikarboksilat (87h): Ham deney karışımından preparatif TLC (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 4:1 ile başlandı) saflaştırıldı.

Başlangıç zonu. Erime noktası = 127-129°C. IR (ATR): 3067, 3007, 2953, 1739, 1644, 1521, 1482, 1336 cm⁻¹. *t_R*: 18.64. EI-MS: 410 (M⁺, 1), 351 (100), 305 (14), 143 (5). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.28 (d, *J* = 8.49 Hz, 2H), 7.73 (d, *J* = 8.52 Hz, 2H), 7.55 (d, *J* = 7.81 Hz, 1H), 7.35 (bozuk t, *J* = 7.47-7.91 Hz, 1H), 7.18 (t, *J* = 7.46-7.42 Hz, 1H), 7.03 (s, 1H), 6.97 (d, *J* = 8.21 Hz, 1H), 3.75 (s, 6H), 3.34 (s, 3H) (Şekil Ek A65). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 189.98, 169.17, 147.84, 146.07, 144.49, 134.99, 129.46, 128.27, 123.60, 122.50, 120.06, 112.50, 108.67, 55.73, 52.23, 39.07 (Şekil Ek A66).

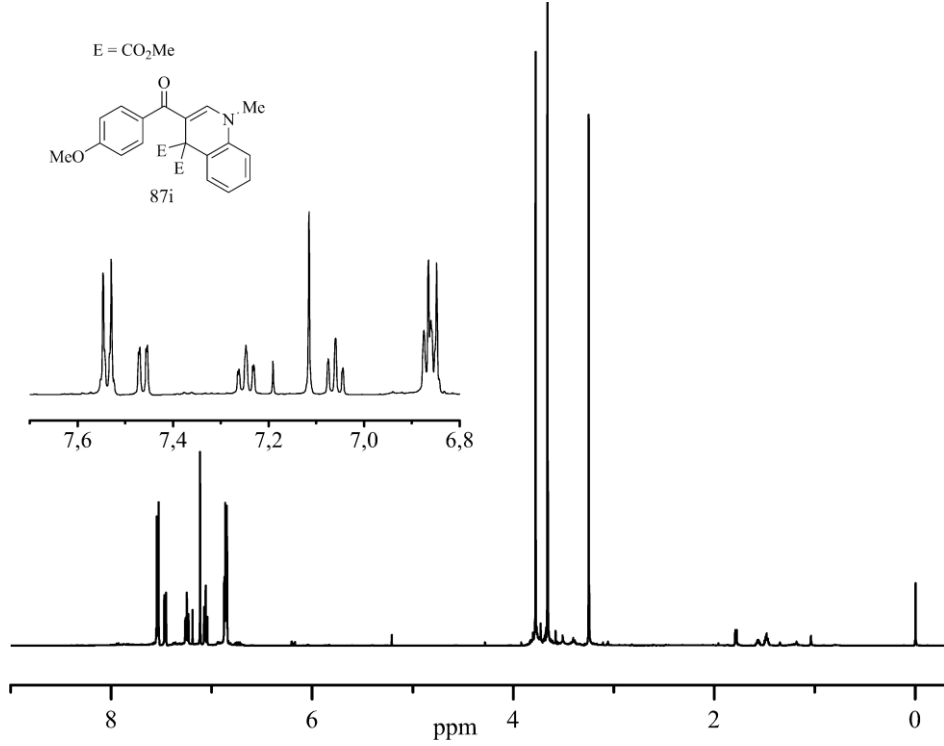


Dimetil 3-(4-metoksibenzoil)-1-metilkinolin-4,4(1*H*)-dikarboksilat (87i): Ham deney karışımından kolon kromatografisi ile (Al₂O₃, heksan:EtOAc 4:1 ile başlandı, polarlık derece derece artırıldı.) saflaştırıldı. Kolonun 126-127 numaralı fraksiyonu. Erime noktası = 198-200°C. *t_R*: 21.59. EI-MS: 395 (M⁺, 3), 336 (100), 143 (16), 77 (3). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.53 (d, *J* = 8.29 Hz, 2H), 7.46 (dd, *J* = 7.81 Hz/0.97 Hz, 1H), 7.24 (td, *J* = 7.81 Hz/0.98 Hz, 1H), 7.11 (s, 1H), 7.05 (bozuk t, *J* = 7.32-7.81 Hz, 1H), 6.86 (d, *J* = 6.83 Hz, 1H), 6.85 (d, *J* = 8.78 Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.65 (s, 6H), 3.24 (s, 3H) (Şekil 3.20). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 191.41, 169.58, 160.66, 145.00, 135.52, 131.01, 129.68, 129.34, 128.02, 122.81, 120.10, 112.51, 112.15, 108.53, 56.08, 54.38, 52.03, 38.75 (Şekil 3.21).

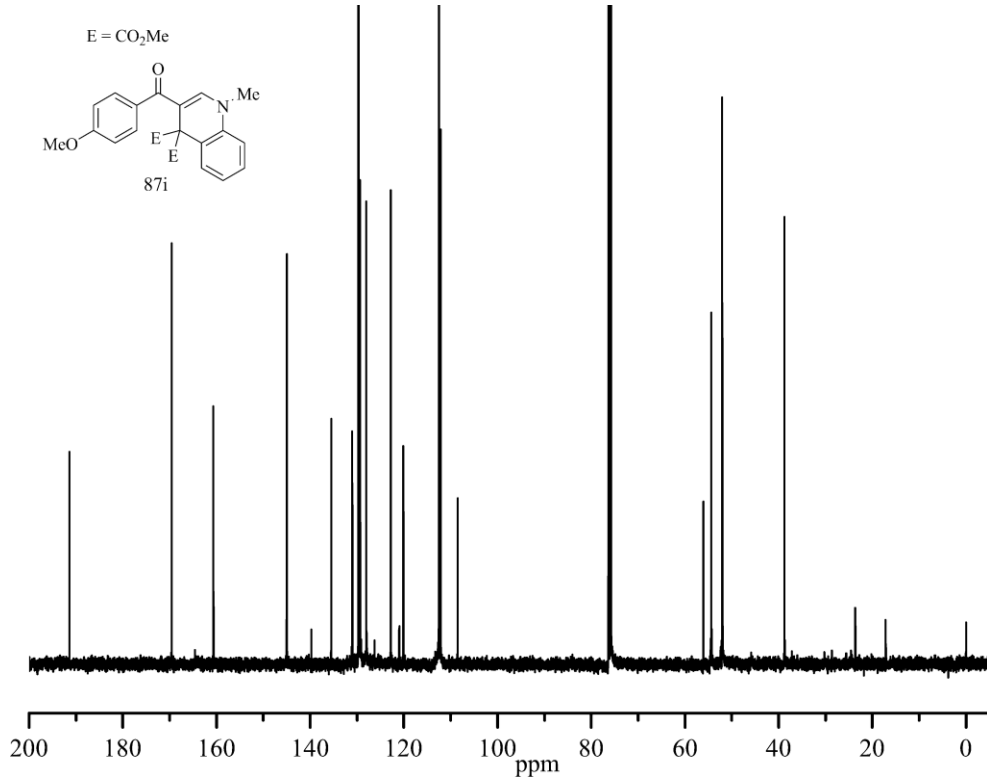


Dimetil 3-asetil-1-metilkinolin-4,4(1*H*)-dikarboksilat (87n): Ham üründen kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Heksan:EtOAc (5:1, alümina) Erime Noktası = 216-218°C. IR *v*_{max} (CH₂Cl₂): 3087, 2982, 2945, 1731, 1626, 1567, 1478 cm⁻¹. *t_R*: 14.77. EI-MS: 303 (M⁺, 4), 244 (100), 210 (4), 184 (6), 143 (14). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 7.47 (d, *J* = 6.92 Hz, 1H), 7.40 (s, 1H), 7.30 (bozuk triplet, *J* = 8.25-7.36 Hz, 1H), 7.10 (bozuk triplet, *J* = 8.01-7.36 Hz, 1H), 6.93 (d, *J* = 8.33 Hz, 1H), 3.69

(s, 6H), 3.41 (s, 3H), 2.32 (s, 3H) (Şekil Ek A67). ^{13}C NMR (60 MHz, CDCl_3) δ 190.01, 170.48, 143.52, 136.41, 130.24, 128.95, 123.79, 121.04, 113.09, 110.67, 52.95, 39.78, 24.31 (Şekil Ek A68).

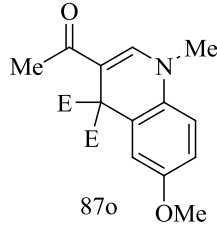


Şekil 3.20 : 87i bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



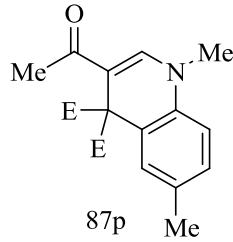
Şekil 3.21 : 87i bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

E = CO₂Me

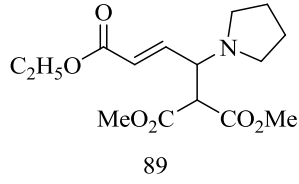


Dimetil 3-asetil-6-metoksi-1-metilkinolin-4,4(1*H*)-dikarboksilat (87o): Ham üründen kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. (Al₂O₃, heksan:EtOAc 7:3 ile başlandı, polarlık derece derece artırıldı. Kolonun 55-56 numaralı fraksiyonu. Erime Noktası = 203-205°C. IR ν_{\max} (ATR): 3094, 2938, 1753, 1596, 1485, 1053 cm⁻¹. t_R : 15.66. EI-MS: 333 (M⁺, 4), 274 (100), 216 (3), 173 (8), 50 (1). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.32 (s, 1H), 6.99 (dd, $J = 2$ Hz/0.98 Hz, 1H), 6.81 (s, 1H), 6.80 (s, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.62 (s, 6H), 3.33 (s, 3H), 2.24 (s, 3H) (Şekil Ek A69). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 193.12, 170.59, 156.41, 143.64, 130.55, 122.40, 115.28, 115.26, 114.49, 109.50, 56.77, 55.88, 53.20, 40.17, 24.50 (Şekil Ek A70) (Şekil Ek A71-72-73).

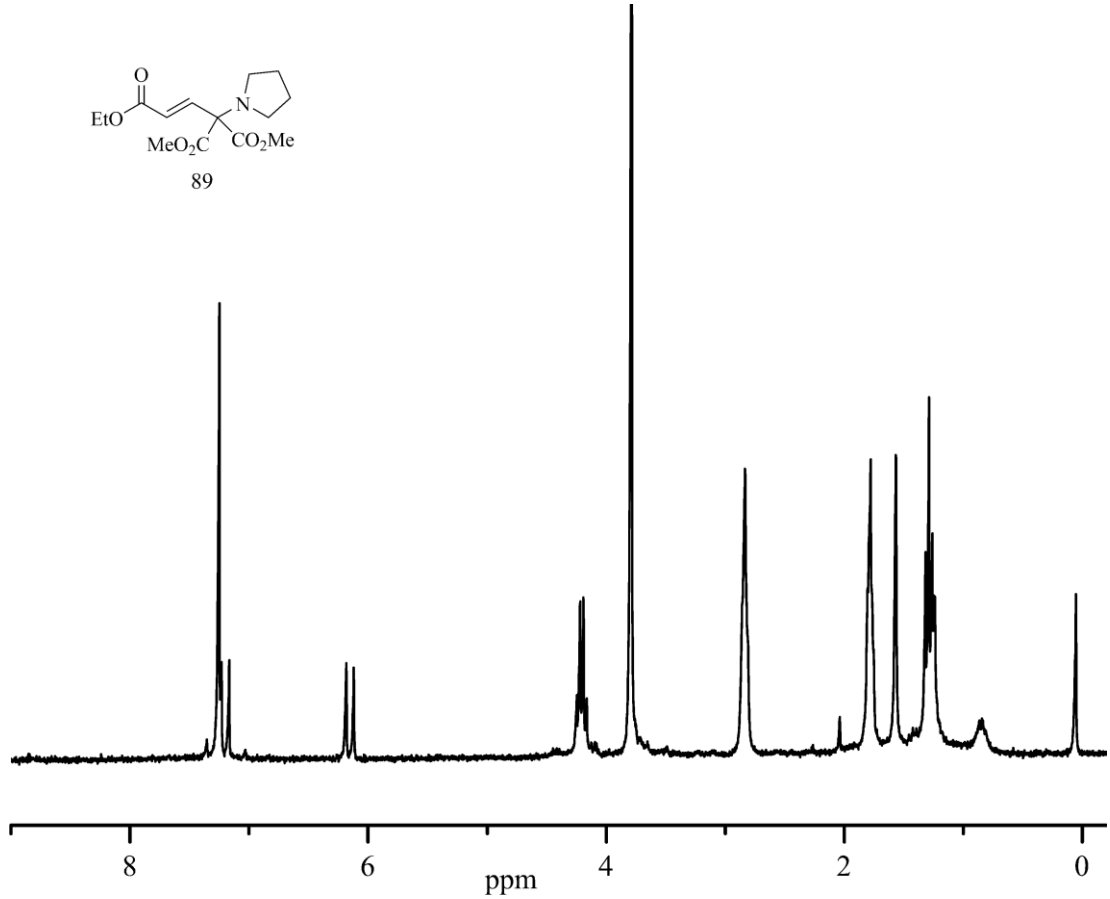
E = CO₂Me



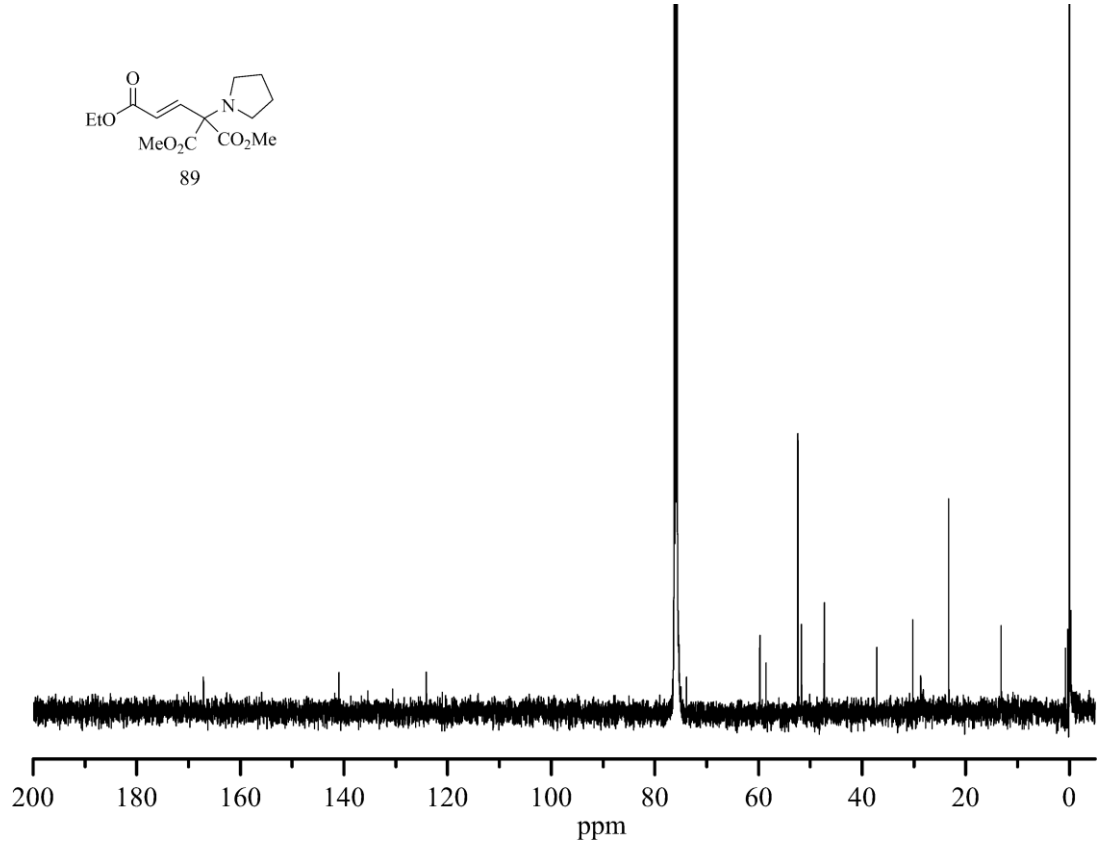
Dimetil 3-asetil-1,6-dimetilkinolin-4,4(1*H*)-dikarboksilat (87p): Ham üründen kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. (Silika, heksan:EtOAc 4:1 ile başlandı, polarlık derece derece artırıldı.) Kolon fraksiyonlarından 101-110 numaralı fraksiyonuna (silika plakadan 4:1 heksan:EtOAc koşulundan) preparatif TLC yapıldı (başlangıçtan itibaren 3.zon). IR ν_{\max} (CH₂Cl₂): 2975, 2863, 1746, 1478, 1485, 1098 cm⁻¹. t_R : 13.84. EI-MS: 317 (M⁺, 4), 258 (100), 198 (4), 157 (15), 115 (3), 59 (1). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 7.38-7.10 (m, 2H), 7.08 (s, 1H), 6.82-6.80 (m, 1H), 3.69 (s, 6H), 3.39 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.20 (s, 3H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 140.01, 136.29, 128.73, 124.94, 117.88, 112.07, 69.41, 52.38, 30.89, 26.22, 21.66.



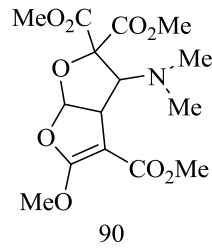
(*E*)-4-Etil 1,1-dimetil 2-(pirolidin-1-il)but-3-ene-1,1,4-trikarboksilat (89): Kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 4:1 ile başlandı, polarlık derece derece artırıldı.) Kolon fraksiyonu 14-21. Sarı yağimsı madde. t_R : 12.37. EI-MS: 299 (M^+ , 1), 240 (100), 212 (6), 152 (13), 106 (5). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 7.20 (d, $J = 16.07$ Hz, 1H), 6.15 (d, $J = 15.80$ Hz, 1H), 4.20 (q, $J = 7.12$ Hz, 2H), 3.78 (s, 6H), 2.83 (m, 4H), 1.78 (m, 4H), 1.29 (bozuk t, $J = 7.13$ -7.21 Hz, 3H) (Şekil 3.22). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 167.14, 141.01, 124.12, 92.38, 76.19, 59.74, 52.38, 51.69, 23.30, 13.18 (Şekil 3.23).



Şekil 3.22 : 89 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



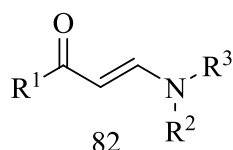
Şekil 3.23 : 89 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.



Trimetil 3-(dimetilamino)-5-metoksi-3,3a-dihidrofuro[2,3-b]furan-2,2,4(6aH)-trikarboksilat (90): Ham karışımdan preparatif TLC (Al_2O_3 , heksan:EtOAc 4:1) ile saflaştırıldı. t_R : 12.9. EI-MS (İzomer I+II): M^+ gözlenmedi, 300 (9), 240 (3), 182 (14), 174 (100), 142 (29), 95 (5), 59 (6). İzomer-I: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 6.18 (dd, $J = 5.86$ Hz/1.47 Hz, 1H), 5.98 (dd, $J = 5.86$ Hz/2.44 Hz, 1H), 5.64 (dd, $J = 2.44$ Hz/1.46 Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 2.41 (s, 3H). İzomer-II: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 6.29 (dd, $J = 2.93$ Hz/1.95 Hz, 1H), 5.05 (bozuk t, $J = 2.92$ -2.45 Hz, 1H), 4.75 (dd, $J = 2.93$ Hz/1.95 Hz, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 2.26 (s, 3H). ^{13}C NMR (İzomer I+II) δ 167.47, 166.53, 166.50, 166.42, 131.23, 125.28, 92.45, 87.82, 77.37, 52.73, 52.03, 51.83, 51.44, 51.25, 51.08, 50.98, 50.74, 40.06.

4. SONUÇLAR

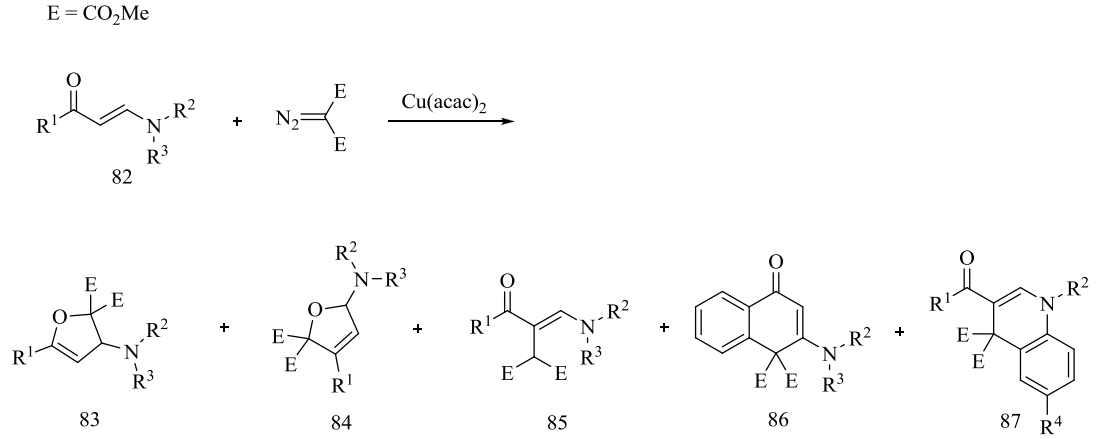
Çalışmamızda β -amino- α,β -doymamış ketonlar (enaminonlar, 82) ile dimetil diazomalonatın metal katalizör varlığında reaksiyonları incelenmiştir. Tez kapsamında deneylerde kullanılan enaminonlar (82) Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.



Çizelge 4.1 : Deneylerde kullanılan enaminonlar.

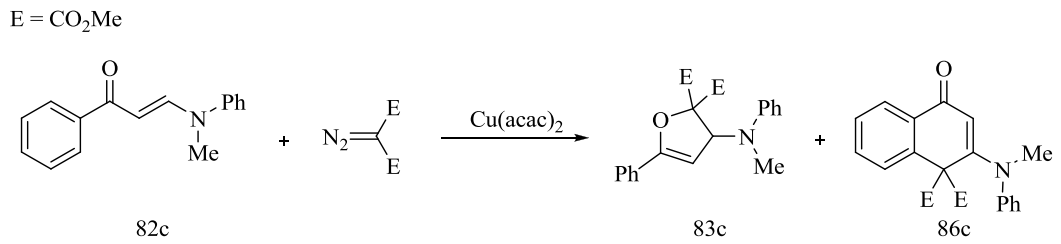
Deney no	Kod	R ¹	R ²	R ³
1	82a	Ph	Me	Me
2	82b	Ph		-(CH ₂) ₅ -
3	82c	Ph	Me	Ph
4	82d	Ph	Ph	Ph
5	82e	Ph	Me	4-NO ₂ C ₆ H ₄
6	82f	Ph	Me	4-MeOC ₆ H ₄
7	82g	Ph	Me	4-MeC ₆ H ₄
8	82h	4-NO ₂ C ₆ H ₄	Me	Ph
9	82i	4-MeOC ₆ H ₄	Me	Ph
10	82j	4-Me C ₆ H ₄	Me	Ph
11	82k	3-NO ₂ C ₆ H ₄	Me	Me
12	82l	3-MeOC ₆ H ₄	Me	Me
13	82m	2-naftil	Me	Ph
14	82n	Me	Me	Ph
15	82o	Me	Me	4-MeOC ₆ H ₄
16	82p	Me	Me	4-MeC ₆ H ₄
17	82s	EtO		-(CH ₂) ₄ -
18	82t	H	Me	Me

Genel reaksiyon denklemi Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

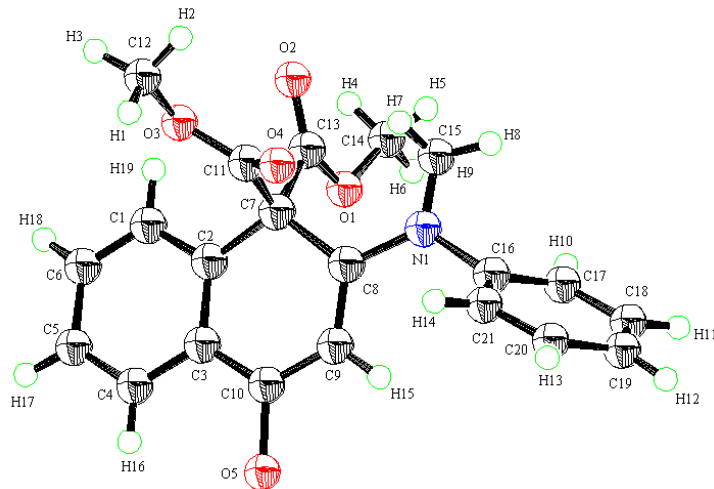


Şekil 4.1 : Enaminonlar ile dimetil diazomalonatın reaksiyonu.

Deneylere ilk olarak Şekil 4.2’de görülen reaksiyonla başlandı. Bu reaksiyonda daha önceki çalışmalarımız ile [4-7] paralellik gösterir şekilde, 83 numaralı dihidrofuran bileşiği oluşmuştur. Ancak bunun bir yan ürün olduğu anlaşılmıştır. Reaksiyonda dihidrofuranın üç katı oranında oluşan ana ürün, daha önce herhangi bir karbon reaksiyonunda görülmemiş olan nafton (86) türevidir. Bu bileşiğin yapısı bir tek kristalinin analizi ile tespit edilmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.2 : (*E*)-3-(metil(fenil)amino)-1-fenilprop-2-en-1-on’un (82c) dimetil diazomalonat ile reaksiyonu.



Şekil 4.3 : 86c’nin tek kristalinin analizi ile belirlenen yapısı.

Bu ürün dağılımına katalizörün etkisini anlayabilmek için çeşitli katalizörlerle aynı deney tekrarlanmış ve sonuçları Çizelge 4.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2 : (*E*)-3-(metil(fenil)amino)-1-fenilprop-2-en-1-on’un (82c) dimetil diazomalonat ile reaksiyonunda katalizörün ürün dağılımına etkisi*

Katalizör	83c	86c
Cu(acac) ₂	1	3.52
Cu(OTf) ₂	1	0.35
Cu(hfacac) ₂	1	0.09
Rh ₂ (CH ₃ CO ₂) ₄	1	0.05
Rh ₂ (CF ₃ CO ₂) ₄	1	-

* (Ham karışım, GC, düzeltilmemiş oranlar)

Çizelge 4.2’den anlaşıldığı üzere 86c’nin en fazla oluştuğu katalizör Cu(acac)₂’dir. Ligandların elektron çekici özelliği arttıkça 86c’nin oranının 83c’ye göre azaldığı Çizelge 4.2’den görülmektedir. Rodyum katalizörleri kullanıldığında da 86c’nin oranında belirgin bir azalma göze çarpmaktadır.

Deney bu sefer, önce azot üzerindeki gruplar değiştirilerek sonra da karbonil grubuna bağlı süstitüentler değiştirilerek tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.3’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.3 : Enaminonların dimetil diazomalonat ile Cu(acac)₂ katalizörlüğündeki reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin dağılımları.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	83	84	85	86	87
a	Ph	Me	Me	-	1	0.33	0.56	-	-
b	Ph	-(CH ₂) ₅ -	-	-	1	0.35 ^a	0.23	-	-
c	Ph	Me	Ph	H	1	0.53 ^b	-	3.52	-
d	Ph	Ph	Ph	H	1 ^b	-	-	2.47	-
e	Ph	Me	Ph	NO ₂	1	-	-	-	-
f	Ph	Me	Ph	OMe	1 ^c	1 ^c	-	-	3.52
g	Ph	Me	Ph	Me	1	d	-	-	1.27
h	4-NO ₂ C ₆ H ₄	Me	Ph	H	1	-	-	-	11.73
i	4-MeOC ₆ H ₄	Me	Ph	H	1 ^b	0.72	-	-	14.30
j	4-MeC ₆ H ₄	Me	Ph	H	1	0.98	-	-	1.20
k	3-NO ₂ C ₆ H ₄	Me	Me	-	1	-	-	-	-
l	3-MeOC ₆ H ₄	Me	Me	-	-	1	0.30	-	-
m	2-Naftil	Me	Ph	H	1 ^c	1 ^c	-	0.84	-
n	Me	Me	Ph	H	-	-	-	-	1 ^e
o	Me	Me	Ph	OMe	1 ^f	5.08	-	-	5.36
p	Me	Me	Ph	Me	1 ^d	1 ^d	-	-	1.13

^a Saf numune elde edilememiş, GC alıkonma zamanı ve safsızlık içeren bir numunesinin ¹H NMR spektrumu ile varlığı tespit edilmiştir.

^b Saf numune elde edilememiş, GC alıkonma zamanı ile varlığı tespit edilmiştir.

^c GC’ de iki ürün tek pik vermiştir. 83/84 oranı belirsizdir.

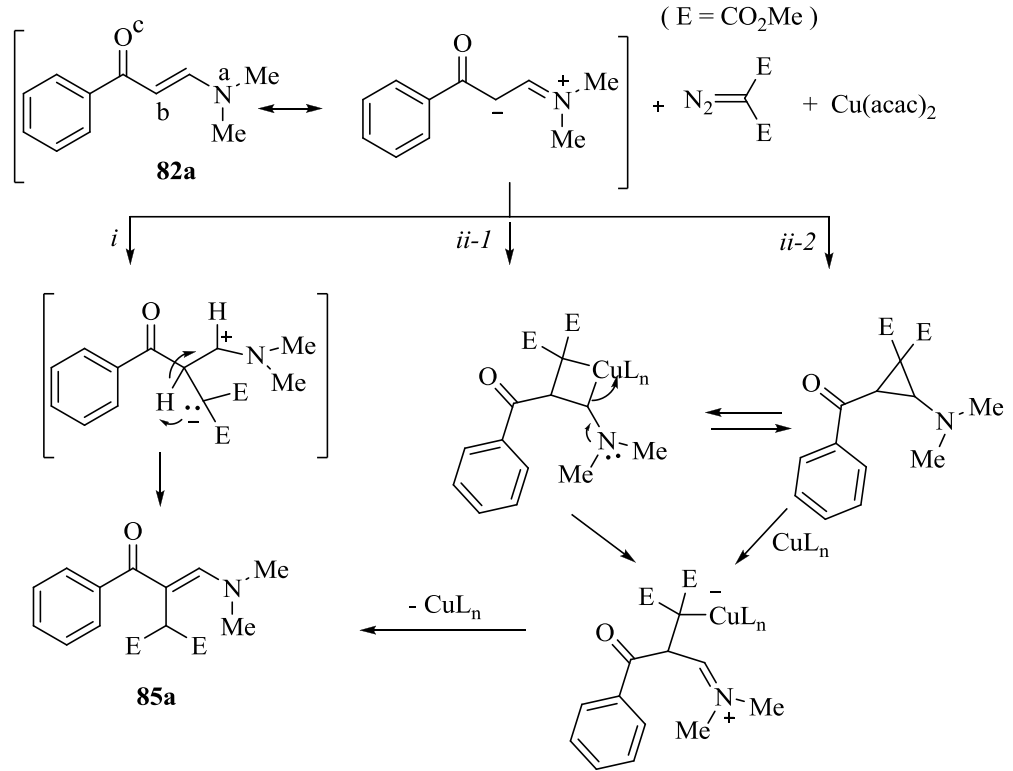
^d Saflaştırma aşamasında sadece bir fraksiyonda önemsenmeyecek ölçüde görülmüştür. Tespiti ¹H NMR ile yapılmıştır.

^e Reaksiyonda başka ürün ele geçirilememiştir.

^f 84o ile karışım halinde elde edilmiştir.

Maas ve Müller'in bulgularının [77] aksine, reaksiyonların tamamına yakınında (82l ve 82n ile yapılan reaksiyonlar hariç) önemli miktarda 3*H*-dihidrofuran (83) ürünü gözlenmiştir. β -Süstitüentinin dimetilamino ve piperidino olduğu durumlarda 3*H*-dihidrofuran bileşikleri ana ürün olarak gözlenmiştir. Ayrıca 82e ve 82k ile yapılan reaksiyonlarda da 3*H*-dihidrofuranlar (83) tek üründür. Bu reaksiyonlarda karben dimerleri de gözlenmiştir. Bu da bugüne kadar yapmış olduğumuz çalışmalar [4-7] ile karşılaştırıldığında beklenen bir sonuçtur. 3*H*-Dihidrofuran türevlerinin yanı sıra az miktarda C_{α} -H araya girme ürünleri (85) de reaksiyonlarda gözlenmiştir (82a, 82b ve 82l ile yapılan deneylerde). Bu C_{α} -H araya girme ürünlerinin oluşumu için iki mekanizma önerilebilir:

- i) İlk olası mekanizmada karben, elektronca zengin karbonile göre α -C'nuna yönelir ve bu karbon ile bağ yapar (*i*, Şekil 4.4).
- ii) Diğer olası mekanizmada ise ya metal karbenle enaminonun çift bağı bir metallasiklobutan halkası oluşturur ve bu halkanın düzenlenmesiyle ürün oluşur (*ii-1*, Şekil 4.4) ya da bir siklopropan ara yapısının açılımı söz konusudur (*ii-2*, Şekil 4.4). Ancak reaksiyonlarımızda siklopropan ürünleri tespit edilememiştir.

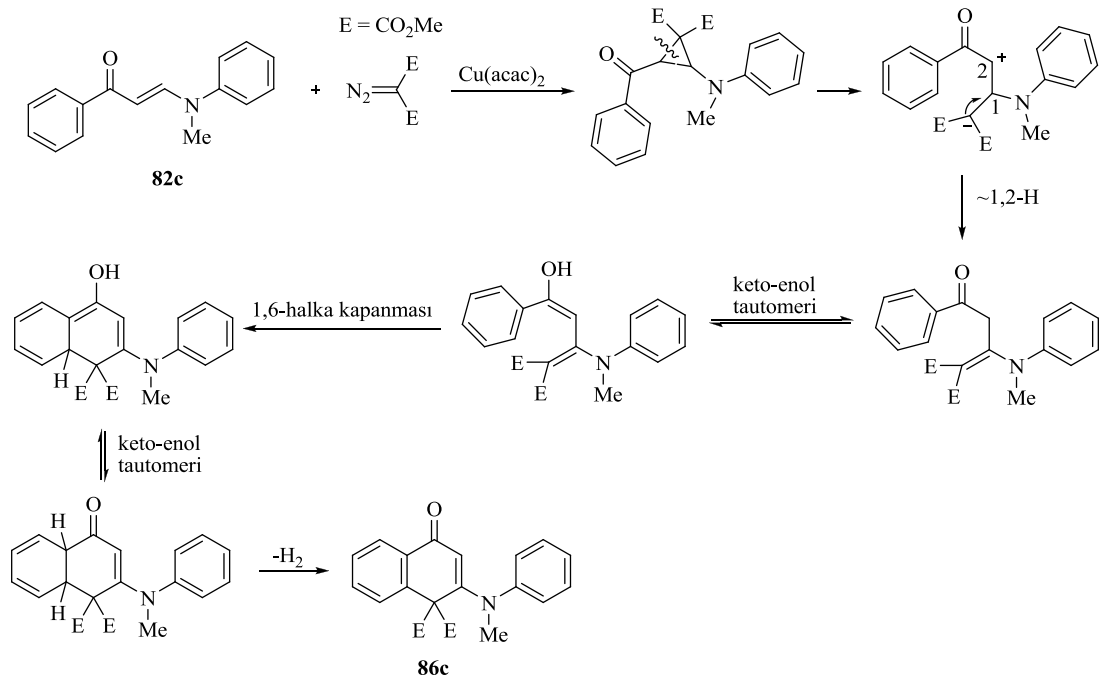


Şekil 4.4 : C_{α} -H araya girme ürünlerinin oluşumu için önerilen mekanizma.

Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi 82c, 82d ve 82m ile yapılan reaksiyonlarda nafton (86) ürünü reaksiyonda ana üründür. Çıkış bileşiğinde benzoil grubu aynı kalarak anilinin fenil halkasının nitro, metoksi ve metil grupları ile 4- konumundan süstitüye edilmesi (82e, 82f, 82g) nafton (86) ürününün oluşumunu tamamen engellemiştir. Benzer şekilde anilin halkası sabit tutularak benzoil grubunun da nitro, metoksi ve metil grupları ile süstitüye edilmesi (82h, 82i, 82j) ile de nafton ürünü yine oluşmamıştır.

Çalışmamızda nafton bileşiklerinin oluşumuna dair olası mekanizmalar irdelenmiştir:

i) Bu reaksiyonda bir aromatik nükleofilik süstitüsyonun gerçekleşmiş olabileceği fikri doğabilir. Ancak bunun olabilmesi için elektrofilik metal karbenin elektronca fakir β -CH bağının arasına girmesi gerekir ki bu da beklenen bir şey değildir (Şekil 4.5). Gerçi Çizelge 4.2’ye göre metal karbenin ligandlarının elektron çekiciliği azaldıkça nafton ürününün oluşumunun artması bu mekanizmayı destekliyor gibi görünse de tüm deney sonuçlarına bakıldığında bu mekanizmanın sorgulanması gerektiği sonucuna varılmaktadır.



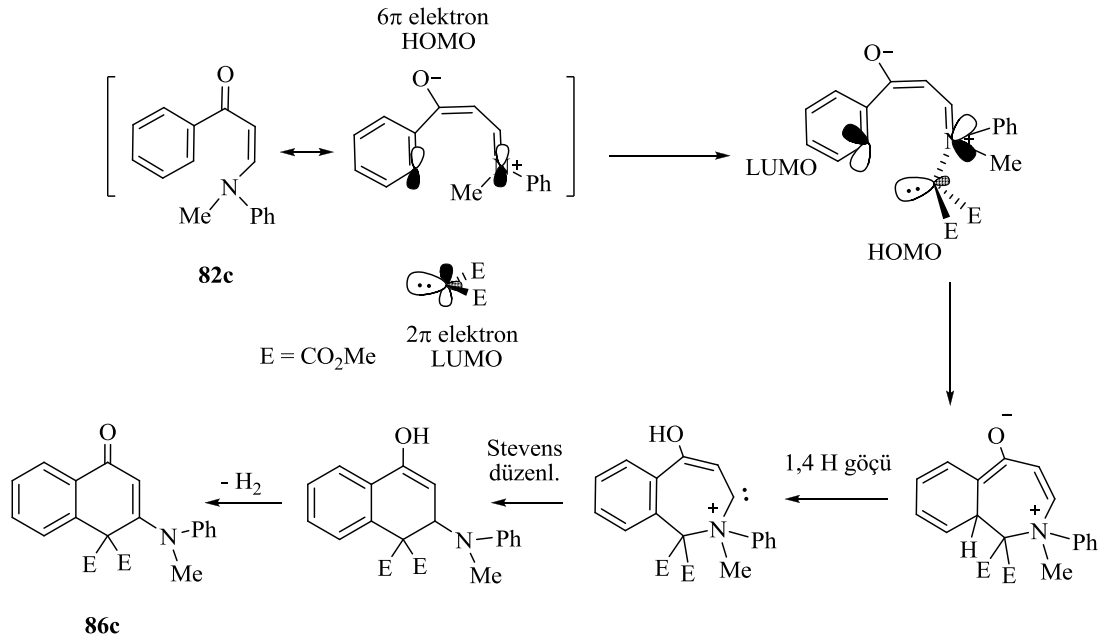
Şekil 4.5 : Nafton (86) ürünü için olası mekanizmalar-1.

Reaksiyonun nükleofilik aromatik süstitüsyon üzerinden yürüyüp yürümediğini anlayabilmek için enaminonların benzoil halkası süstitüentlendirilmiştir. Bunun için 82h, 82i ve 82j ile deneyler yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde nafton türevlerinin

bu reaksiyonlarda hiç oluşmadığı ve tamamen yeni kinolin türevlerinin (87) oluştuğu tespit edilmiştir. Özellikle benzoil grubunun 4- konumuna metoksi bağlı olduğunda kinolin türevi ürün (87i), 3*H*-dihidrofuran türevi (83i) ürüne göre yaklaşık olarak 14 kat fazla oluşmuştur. Bu beklenmeyen sonuç nafton oluşumunun aromatik nükleofilik süstitüsyon mekanizması üzerinden yürüyebileceği olasılığını azaltmaktadır.

ii) Reaksiyonun oluşabilecek bir siklopropanın halka açılmasıyla ilerlediği düşünülebilir (Şekil 4.5) [77]. Bu mekanizma, ileride sözü edilecek olan kinolin oluşum mekanizması ile de ortak yanlar taşımaktadır ve olasılığı, tartışılan üç mekanizma arasında, daha yüksek olarak değerlendirilmiştir.

iii) Şekil 4.6'da, nafton oluşumu için, formal [6+1] reaksiyonu üzerinden gerçekleşen alternatif bir mekanizma verilmektedir. Bu mekanizmada önerilen dipolar-trien yapısının 6 π elektronu ve karbenin 2 π elektronu toplamda 8 π elektronlu bir geçiş perisiklik sistemini (4*n*, *n*=2) oluşturmaktadır [85]. Yarı senkronize olarak yürüyen [6+1] çeletropik mekanizmada başlangıçta bu 6 π elektron sisteminin oluşumu önemlidir. Bu sistemin oluşabilmesi için de azot atomunun kolaylıkla bağ yapmamış elektron çiftini çift bağa sunması gereklidir.

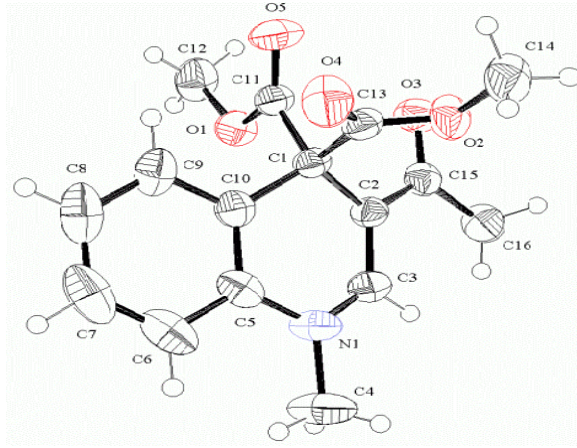


Şekil 4.6 : Nafton (86) ürünü için olası mekanizmalar-2.

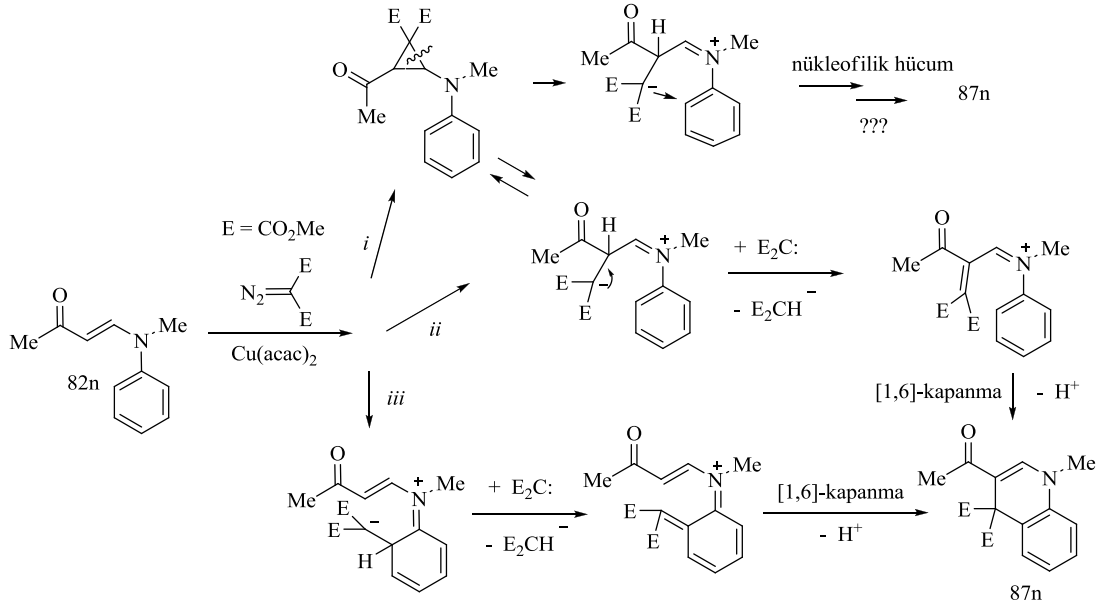
Maas'ın 2009 yılındaki çalışmasında enaminonların nükleofilliği artan sırayla N(Me)₂>NCH₂Ph>NPh şeklindedir. Dolayısıyla azot atomunun nükleofilitesinin en

güçlü olduğu $-N(\text{Me})_2$ durumunda bu ürünün daha çok olması beklenir. Ancak bu durum, ilgili reaksiyonda gözlenmemiştir (82a ile yapılan reaksiyon). O halde bu durumda ara aşamalarda azot atomuna bağlı fenilin π elektron sisteminin fazladan bir yönlendirme ya da konjugasyon etkisi olduğu düşünülebilir.

82h, 82i ve 82j ile yapılan deneylerde ana ürün olarak kinolin türevlerinin (87) oluştuğu tespit edilmiştir. Bu ürünün yapısı bir tek kristalinin analizi ile de teyit edilmiştir (Şekil 4.7). Bu ürünün oluşumuna dair mekanizma önerisi Şekil 4.8’ de verilmiştir.



Şekil 4.7 : Kinolin (87n) bileşiğinin tek kristalinin analizi ile belirlenen yapısı.

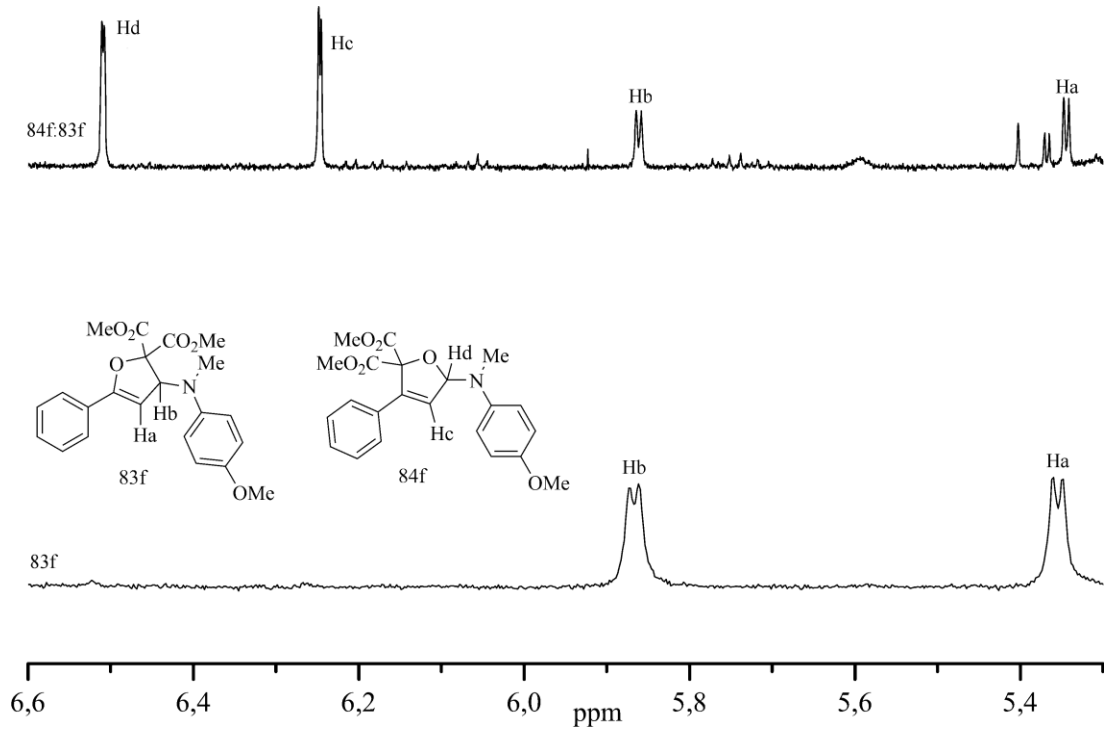


Şekil 4.8 : Kinolin (87) bileşiğinin oluşumu için olası mekanizmalar.

Daha önce de belirtildiği gibi 87 no’lu bileşiğin en çok oranda oluşmasına 4-metoksibenzoil anilino enaminon (82i) deneyinde rastlanmıştır. Reaksiyonda kinolin

türevi (87), 3*H*-Dihidrofuran (83)'a göre yaklaşık 14 kat fazla oluşmuştur. Bu da, Şekil 4.8'deki ii yolunu desteklemektedir: Anilin halkası metoksi tarafından elektronca zenginleştirildiği için azot atomu bağ yapmamış elektron çiftini fenil yerine daha çok çift bağ ile paylaşmaktadır ve karben/metal karben nükleofilik karakterdeki α - C'nu ile kolaylıkla bağ yapmıştır. Bu ara ürün aynı zamanda bir siklopropanın halka açması sayesinde de oluşabilir (*i*, Şekil 4.8). Dikkat edilirse aynı siklopropan yapısı, reaksiyonlarda gözlenen nafton türevlerinin oluşumu için de bir öncü olarak önerilmiştir (Şekil 4.5). Böyle bakılacak olduğu takdirde, Şekil 4.8/ii yolu olasılığı daha yüksektir. Öte yandan Şekil 4.8/iii yolu, elektronca zengin aromatik halkanın elektrofilik substitusyon üzerinden ürüne dönüşme olasılığını özetlemektedir. Burada azota göre *orto* konumuna yönelen karben aynı zamanda *para* konumuna da yönlenebilmeliydi. Ancak reaksiyonlarımızda *para* konumuna bağlı karben ürünleri gözlenmediğinden bu yol diğerlerine göre daha az olasıdır.

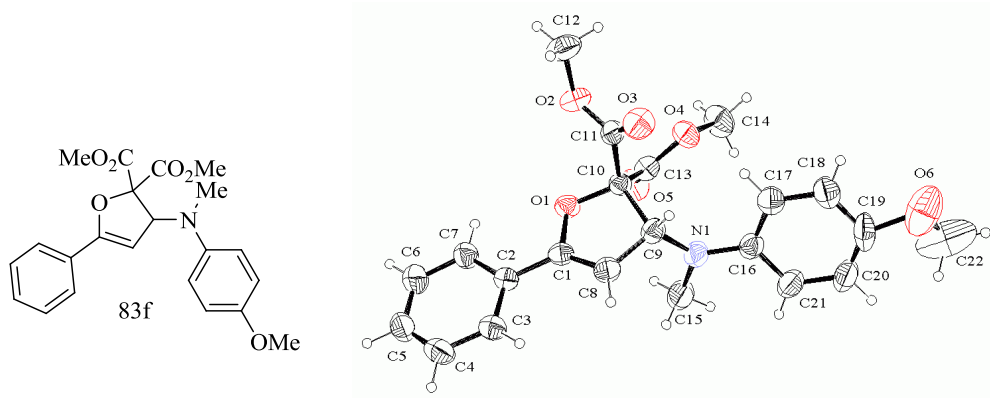
Yine Çizelge 4.3'e bakıldığında 82l ve 82n ile yapılan deneyler haricinde reaksiyonların ürün dağılımında önemli ölçüde 3*H*-dihidrofuran (83) bileşiğinin oluştuğu görülmüştür. Bu bileşiğin yanı sıra reaksiyonlarda bu bileşiğe benzer ¹H NMR spektrumu ve neredeyse aynı kütle spektrumu veren ikinci bir dihidrofuran bileşiğine (84) rastlanılmıştır (Şekil 4.9).



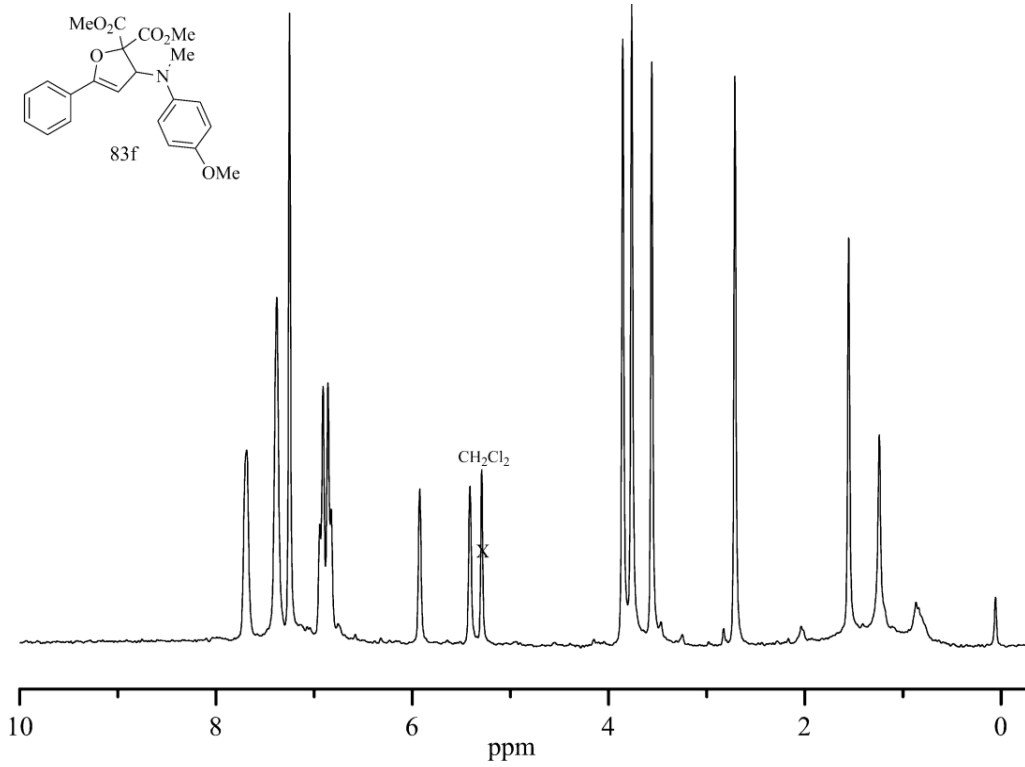
Şekil 4.9 : 83f ile 84f:83f (1.58:0.68) karışımının ¹H NMR spektrumlarının 5.3-6.6 ppm aralığının karşılaştırılması.

Bileşiklerin ^1H NMR spektrumları karşılaştırıldığında bir protonluk sinyallerinin kimyasal kayma ve etkileşme sabitleri değerleri dışında bir farklılık gözlenmemiştir (Çizelge 4.4-4.5).

83 numaralı bileşiğin hangisi olduğunu anlamak için bir deneyde H lerin kimyasal kayma değerleri 5.92 (d, $J = 2.73$ Hz, 1H), 5.41 (d, $J = 2.87$ Hz, 1H) olan bileşiğin bir kristalinin analizi yaptırılmış ve yapının gerçekten 3*H*-dihidrofuran (83) türevi olduğu açığa çıkmıştır (Şekil 4.10-4.11).

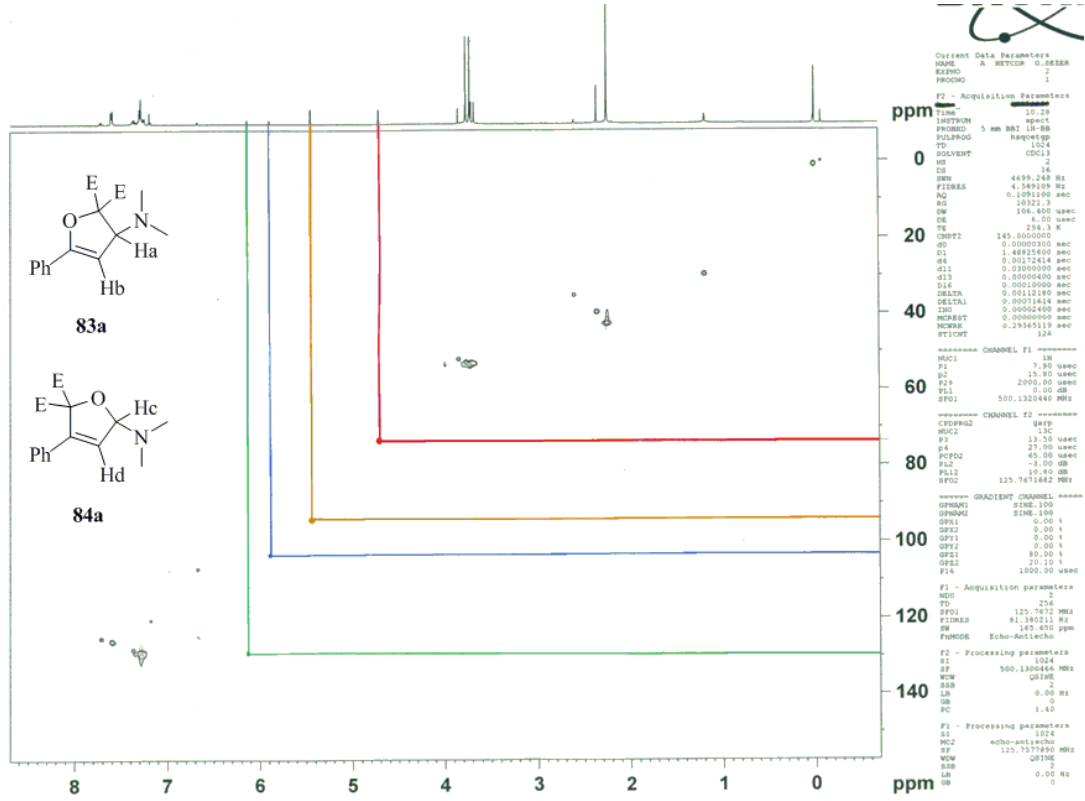


Şekil 4.10 : 83f bileşiğinin yapısı.



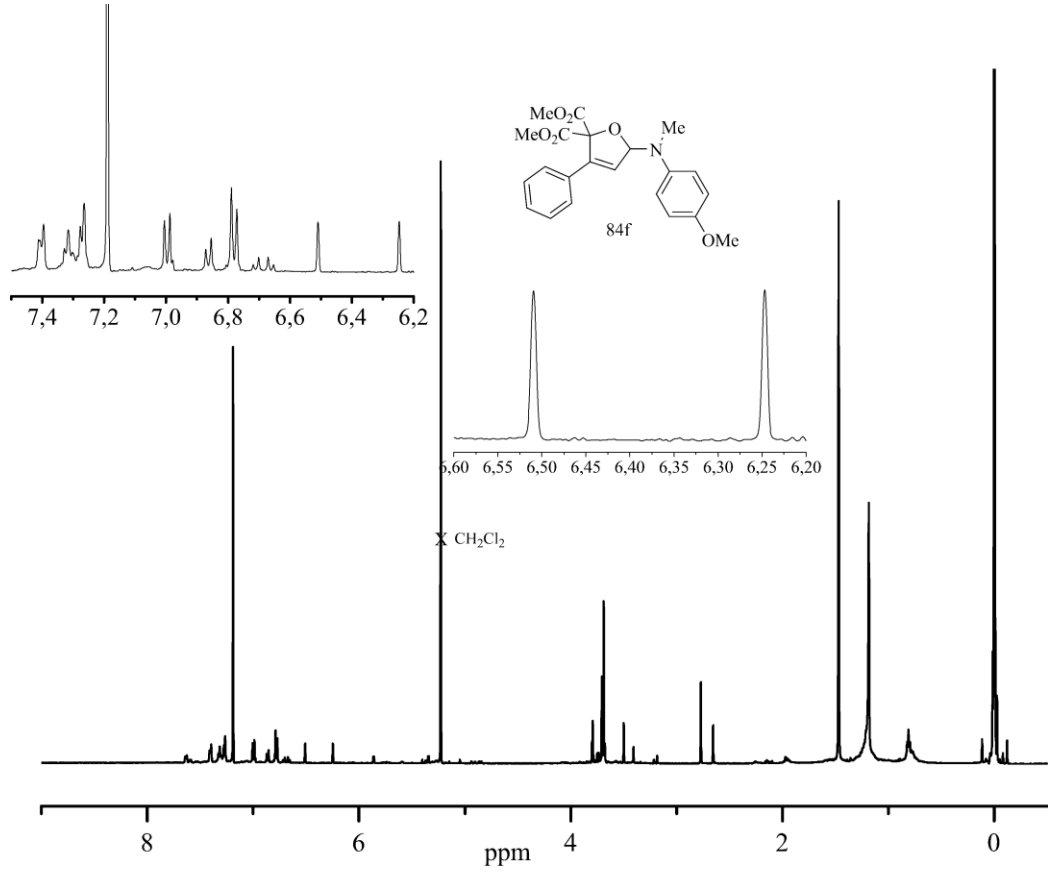
Şekil 4.11 : 83f bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Hangi protonun hangi karbona bağlı olduğunu anlamak amacıyla 83a ve 84a karışımının HETCOR analizi yaptırılmıştır. Analiz sonucuna göre Ha'nın bağlı olduğu karbonun kimyasal kayma değerinin 72.39 ppm ve Hb'nin bağlı olduğu karbonun kimyasal kayma değerinin 91.41 olduğu spektrumda görülmektedir. Ayrıca 84a'daki Hc'nin bağlı olduğu karbonun kimyasal kayma değerinin 102.91 ppm ve Hd'nin bağlı olduğu karbonun kimyasal kayma değerinin de 126.79 ppm olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.12).



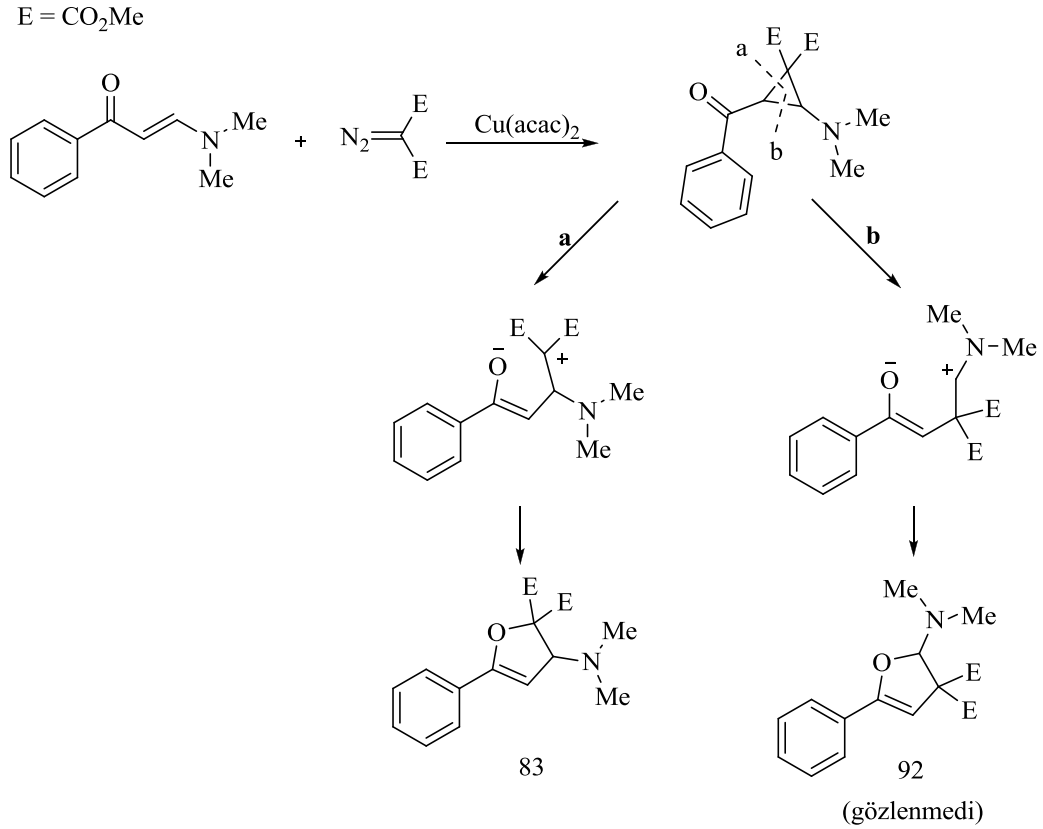
Şekil 4.12 : 83a:84a karışımının HETCOR spektrumu

Aynı deneyde elde edilen ikinci bir dihidrofuran bileşiği ¹H NMR spektrumuna bakıldığında protonların kimyasal kaymaları ve etkileşme sabitleri sırasıyla 6.24 ve 6.51 ppm ile $J = 1.46$ Hz olduğu görülmüştür (Şekil 4.13). (84p bileşiğinin NOESY spektrumu EK Şekil A48-49'da verilmiştir.)



Şekil 4.13 : 84f bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

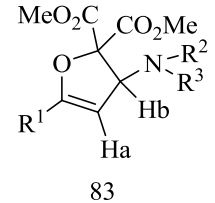
Aynı yapının ^{13}C NMR spektrumuna bakıldığında aromatik bölgenin içinde çıkan ve değeri 118-126 ppm aralığında olan bir karbonun varlığı görülmektedir. Maas çalışmasında [77] ikinci bir tür dihidrofuran yapısının oluşumuna ait bir mekanizma önermiş ama bu bileşiğin varlığını tespit etmemiştir (Şekil 4.14). Söz konusu mekanizmada önerisinde öncelikle bir siklopropan halkası oluşabilmekte, sonrasında bu halka a ve b yönlerinden açılıp 3*H*-dihidrofuranı (83) ve diğer dihidrofuranı (92) oluşturabilmektedir. Maas'ın çalışmalarında tespit etmediği bu yeni dihidrofuran bileşiğinin varlığı kendi çalışmamızda sorgulanmıştır. Bu yeni dihidrofuranın (92) olasılığının yapısı teorik olarak incelendiğinde bileşiğin ^1H NMR'ında protonların kimyasal kayma ve etkileşme sabitine ait teorik değerleri elimizdeki dihidrofuran bileşiği ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Ancak 92 no'lu bileşiğin teorik ^{13}C NMR spektrumu dikkatle incelendiğinde esterlerin bağlı olduğu karbonun ya da O-C-N karbonunun değerinin bizdeki gibi 118-127 aralığında olamayacağı da açıktır. O halde bizim çalışmamızdaki yeni dihidrofuran yapısının 92 ile belirtilen yapı olmadığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.14 : Dihidrofuran oluşumu için mekanizma önerileri.

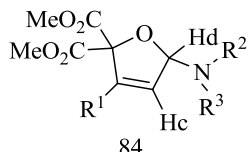
Bu ikinci tür dihidrofuran bileşiği bazı deneylerde gaz kromatogramında 3H-dihidrofuran bileşiği ile beraber tek pik vermektedir. Bazı deneylerde de bu iki bileşiğin ayrımı mümkün olmamıştır. Ancak ayrımı mümkün olmayan durumlarda bile bu iki cins dihidrofuran yapısının karışım halinde olduğu ¹H NMR spektrumundan kolaylıkla anlaşılmaktadır (Şekil 4.15). 84 numaralı yapının protonlarının kimyasal kayma değerleri bu yeni dihidrofuranın protonlarının kimyasal kayma değerleri ile uyum göstermektedir. Ayrıca ¹³C NMR spektrumuna bakıldığında 4 numaralı karbonun (Şekil 4.16'da işaretli olan) 126.09 ppm'de çıkması bu yapının önerilen yapıyla uyumlu olduğunu göstermektedir (Şekil 4.16).

Çizelge 4.4 : 83 no'lu bileşiklerin Ha ve Hb değerleri ile $^3J_{AB}$ değerleri.

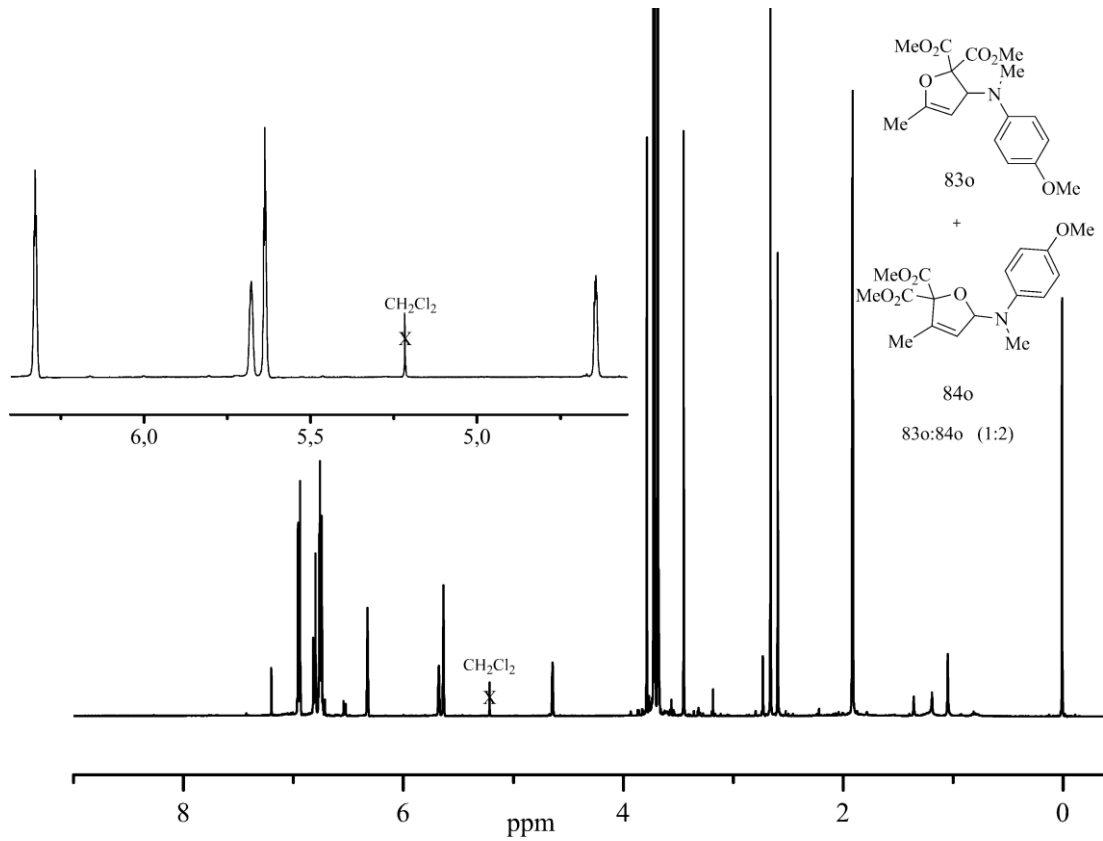
 83	83a	83b	83c	83e	83f	83g	83h	83j	83k	83m	83o	83p
Ha' nin δ değeri	4.77	4.73	5.43	5.40	5.41	5.33	5.57	5.33	4.76	5.47	4.63	4.69
$^3J_{AB}$ değeri	2.86	2.81	3.02	3.11	2.87	2.93	3.42	2.70	2.44	2.92	2.93	gs
Hb' nin δ değeri	5.50	5.52	6.12	6.20	5.92	5.94	6.06	6.05	5.62	6.07	5.66	5.81
$^3J_{AB}$ değeri	2.86	2.82	3.12	3.14	2.73	3.41	2.92	2.35	2.93	3.41	gs	gs

*gs = Geniş singlet

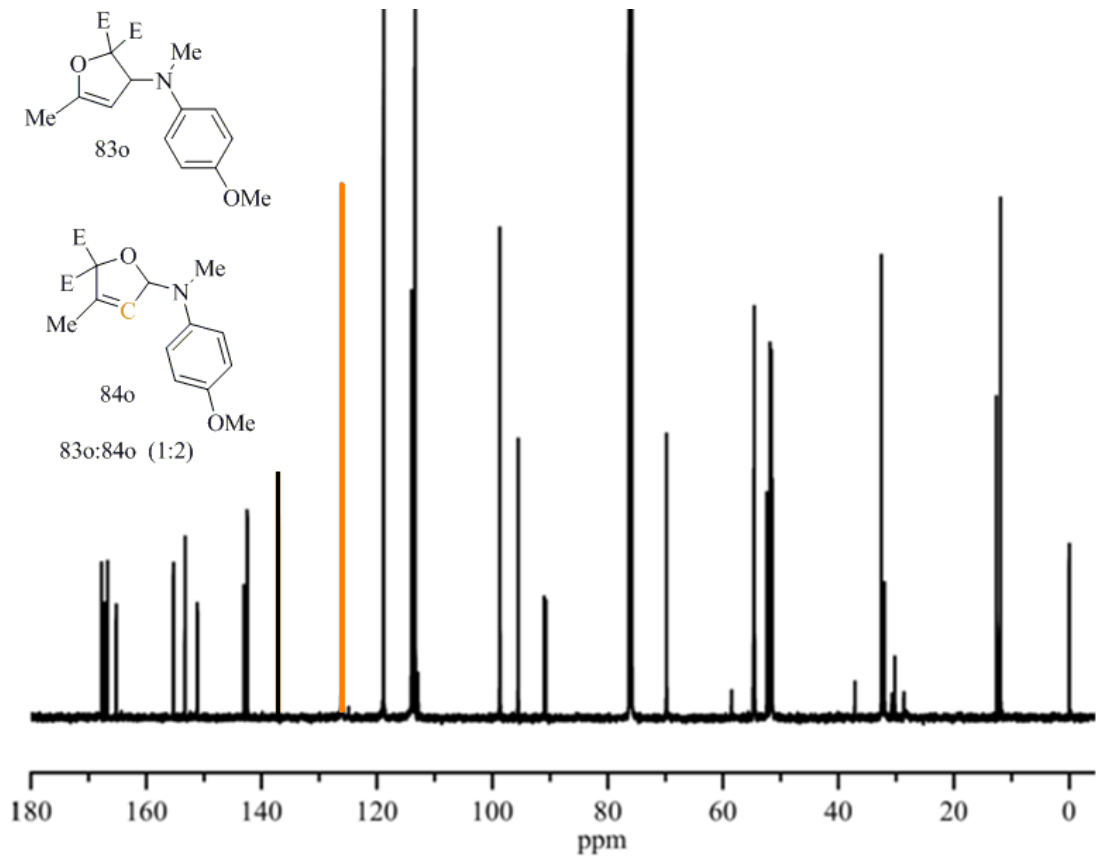
Çizelge 4.5 : 84 no'lu bileşiklerin Ha ve Hb değerleri ile $^3J_{AB}$ değerleri.

 84	84a	84f	84g	84i	84j	84l	84m	84o	84p
Hc' nin δ değeri	5.95	6.24	6.24	6.15	6.21	5.88	6.38	5.62	5.63
$^3J_{AB}$ değeri	1.41	1.46	1.46	1.46	1.46	1.47	1.47	1.46	1.46
Hd' nin δ değeri	6.19	6.51	6.61	6.65	6.65	6.11	6.72	6.31	6.42
$^3J_{AB}$ değeri	1.38	1.46	1.46	gs	gs	1.47	1.47	1.46	1.46

*gs = Geniş singlet

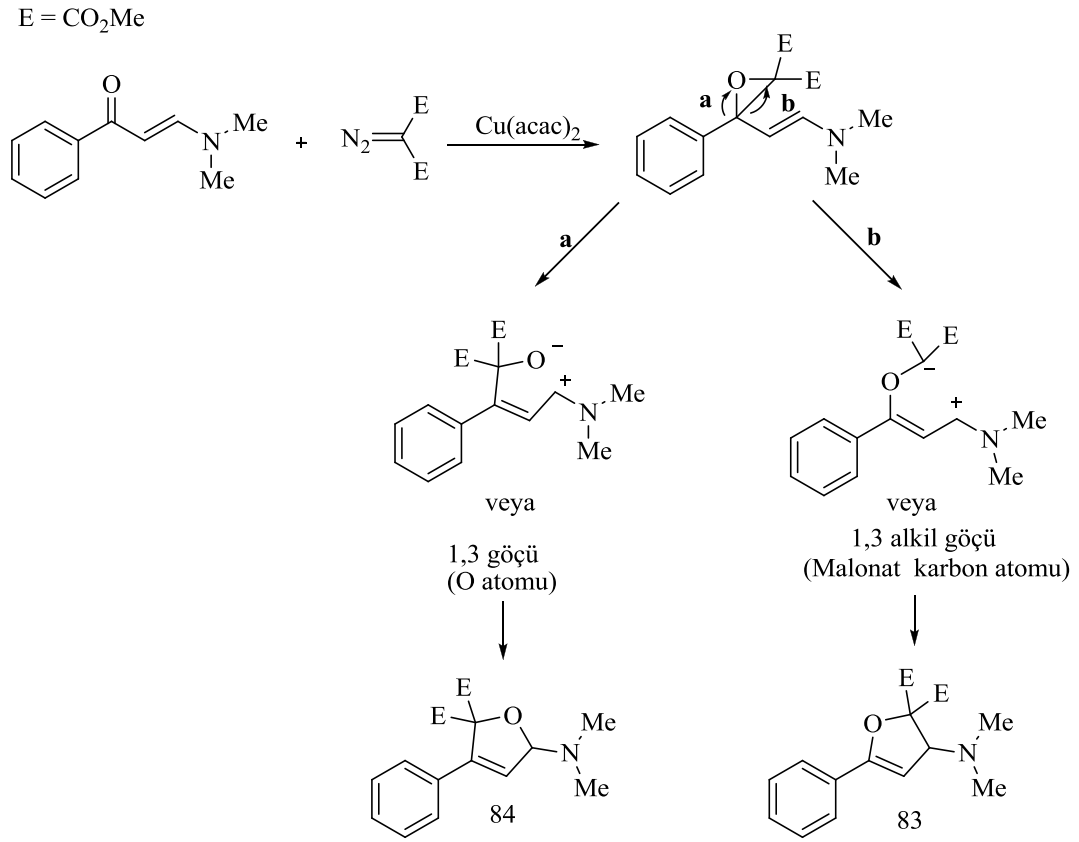


Şekil 4.15 : 83o:84o (1:2) karışımının ^1H NMR spektrumu.



Şekil 4.16 : 83o:84o (1:2) karışımının ^{13}C NMR spektrumu.

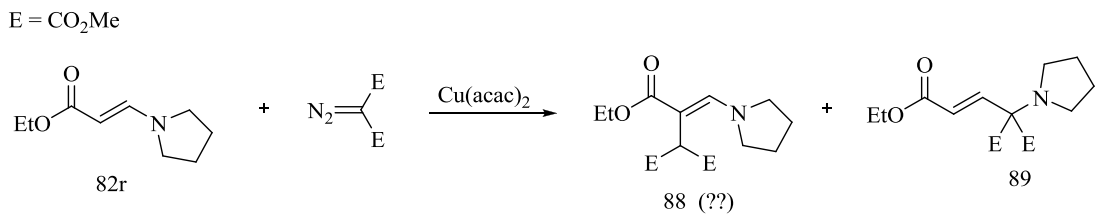
Şekil 4.17’de ise bu ikinci tür dihidrofuran türevinin yapısının nasıl oluştuğuna dair mekanizma önerisi bulunmaktadır.



Şekil 4.17 : 5H-Dihidrofuran için önerilen mekanizma.

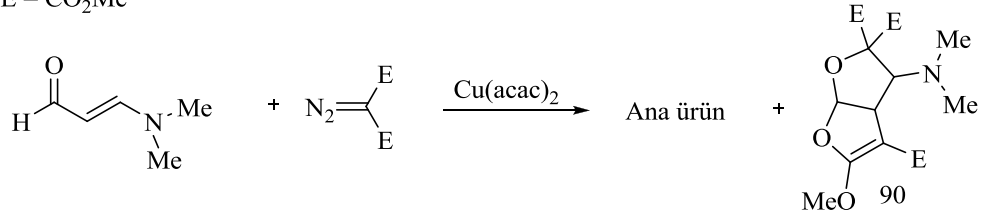
Çizelge 4.3’e bakıldığında benzoil grubuna 3 konumunda metoksi grubu bağlıken bu dihidrofuran bileşiklerinden sadece 5H-dihidrofuran (84) elde edilmiştir. Aynı konuma nitro grubu bağlı iken de sadece 3H-dihidrofuran (83) bileşiği oluşmuştur.

Enamino ketonların (enaminonların) dimetil diazomalonat ile reaksiyonlarından farklı olarak enamino ester (82r) ve enamino aldehit (82s) ile de aynı reaksiyonlar tekrarlanmıştır (Şekil 4.18-4.19).



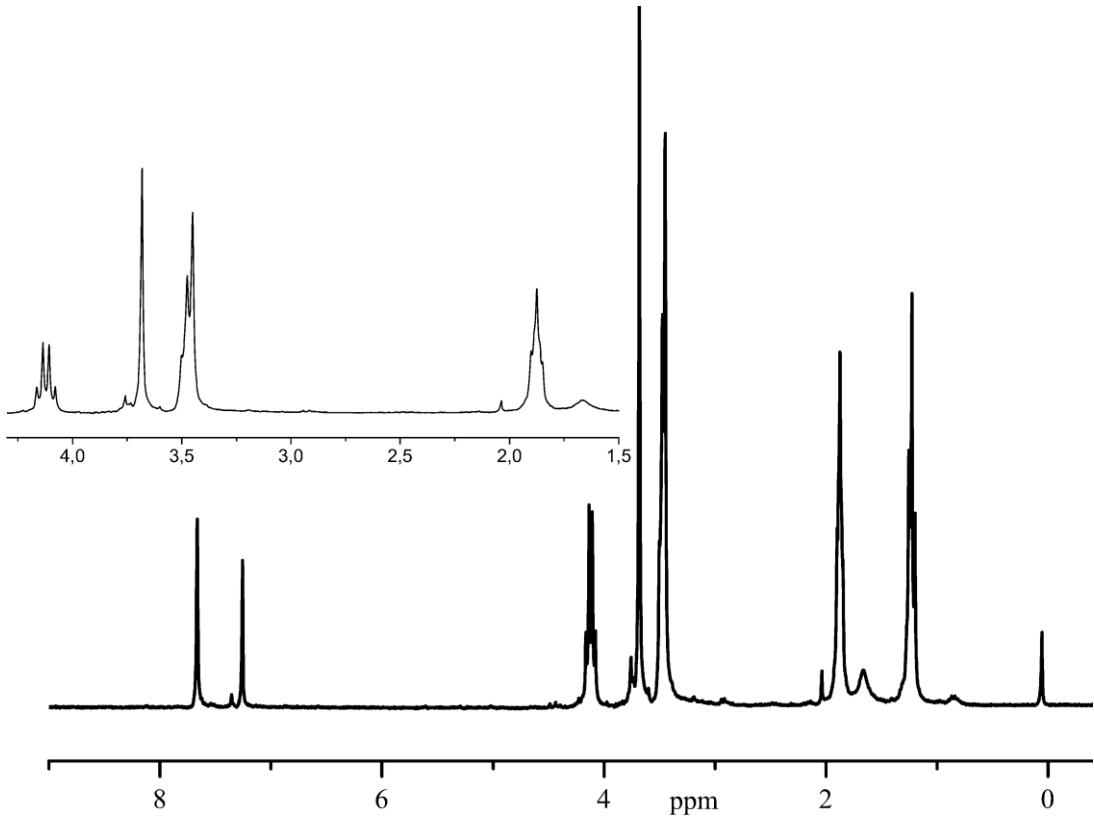
Şekil 4.18 : (E)-Etil 3-(pirolidin-1-il)akrilat’ın (82r) dimetil diazomalonat ile reaksiyonu.

E = CO₂Me



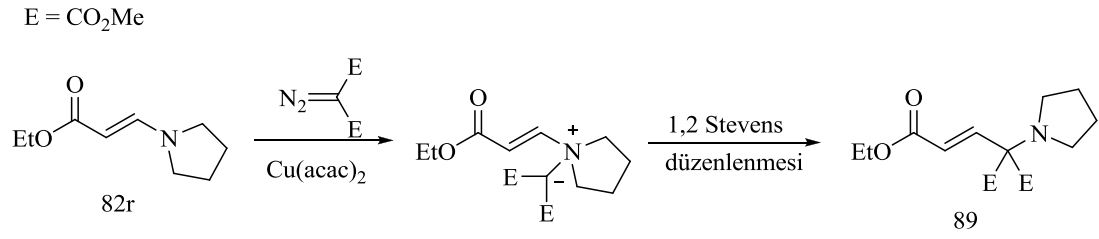
Şekil 4.19 : (*E*)-3-(Dimetilamino)akrilaldehidin (82s) dimetil diazomalonat ile reaksiyonu.

(*E*)-Etil 3-(pirolidin-1-il)akrilat'ın (82r) dimetil diazomalonat ile Cu(acac)₂ varlığında reaksiyonu sonucu oluşan ana ürünün (88) ¹H NMR spektrumunda δ 7.8'de görülen singlet sinyal, şekilde gösterilen C_α-H araya girme yapısını ima etmektedir. Ancak iki ayrı ester sinyalinin varlığı yapıda bir dönme engelini ifade etmekte ve bu da 88 yapısı ile çelişkili gözükmemektedir. Benzer şekilde ¹³C NMR spektrumunda iki ayrı ester (δ 164, 167) ve bir keton karbonuna ait (δ 186) sinyaller görülmüştür, ki bu da 88 yapısı konusunda ki şüpheleri artırmaktadır. Bileşiğin ¹H NMR spektrumu sırasıyla Şekil 4.20'de görülmektedir. Yapının aydınlatılması için çalışmalar sürmektedir.



Şekil 4.20 : 88 no'lu bileşiğin ¹H NMR spektrumu.

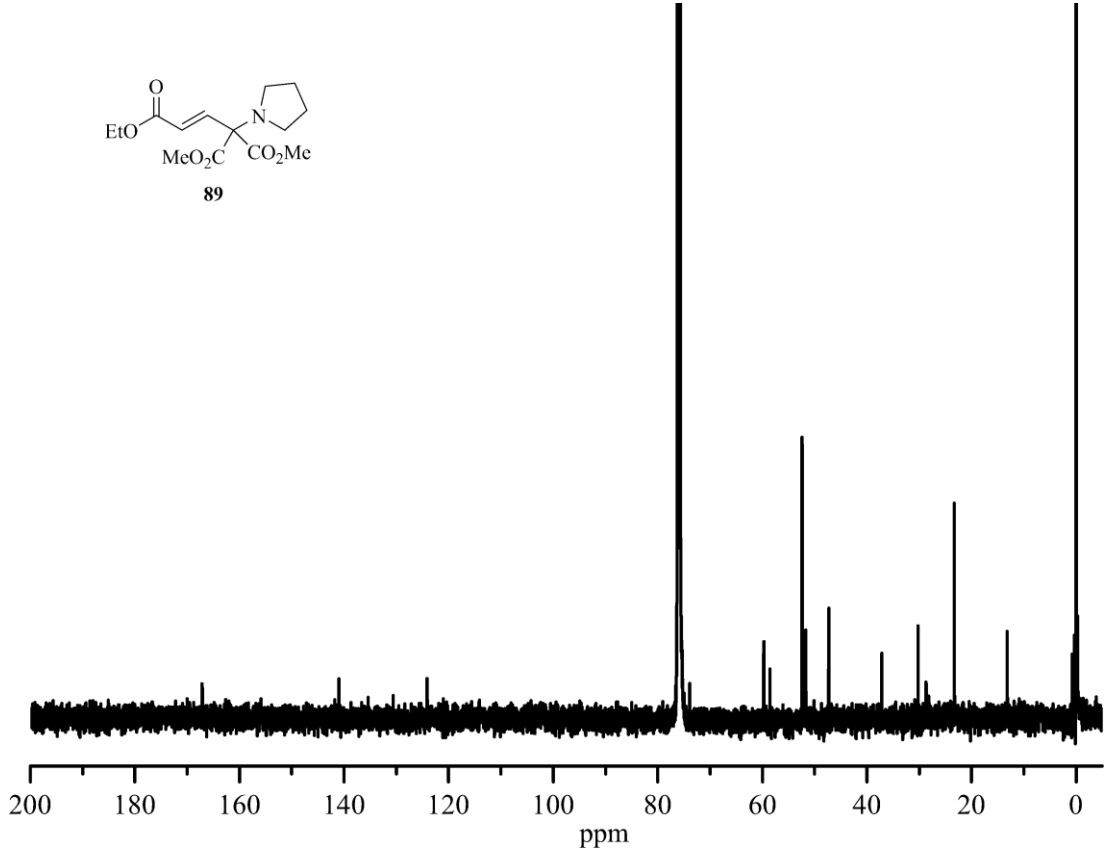
Ayrıca bu deneyden elde edilen ikinci ağırlıklı ürünün azot ilidi üzerinden meydana geldiği de anlaşılmıştır (Şekil 4.21).



Şekil 4.21 : 89 numaralı bileşiğin tahmini oluşum mekanizması.



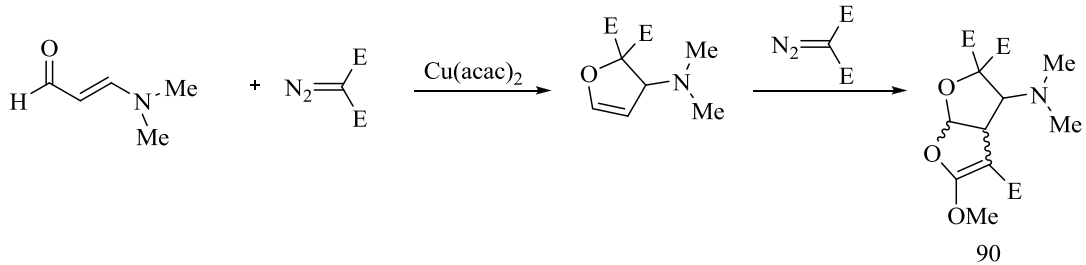
Şekil 4.22 : (*E*)-3-Etil 1,1-dimetil 1-(pirolidin-1-il)prop-2-ene-1,1,3-trikarboksilat (89) bileşiğin ¹H NMR spektrumu.



Şekil 4.23 : 89 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

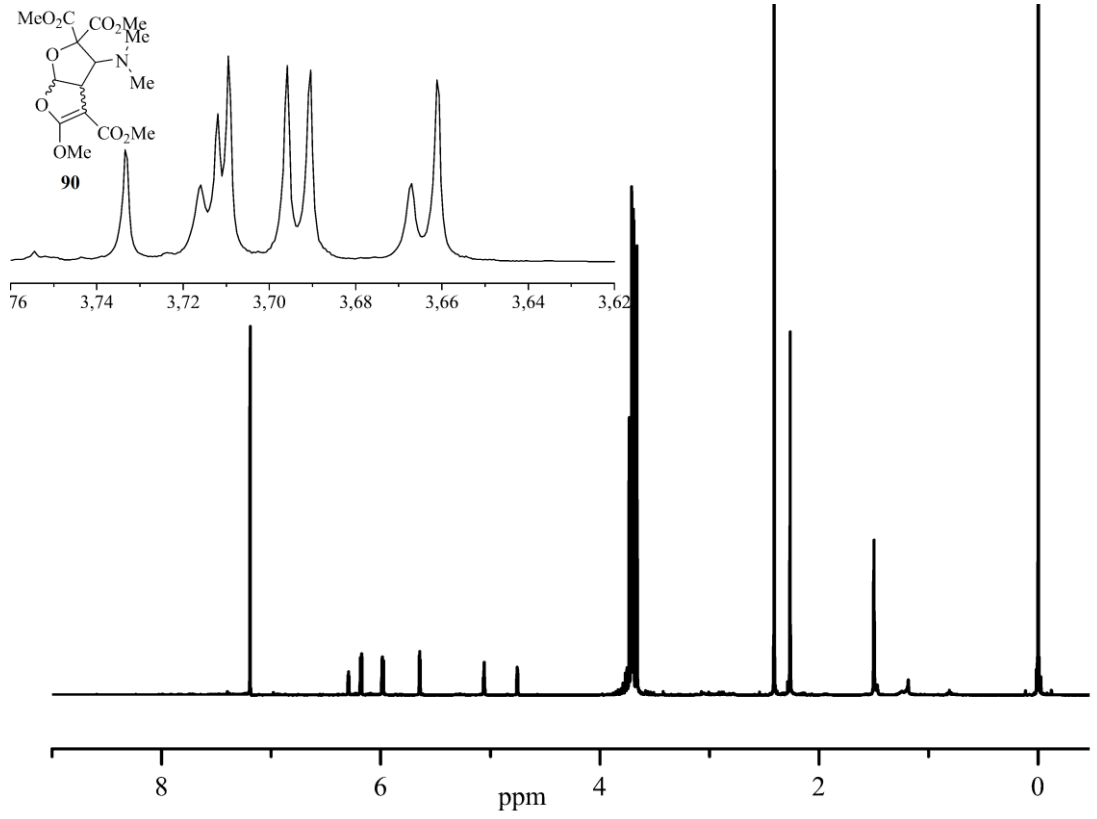
(*E*)-3-(Dimetilamino)akrilaldehidin (82s) dimetil diazomalonat ile reaksiyonundan 2 ürün elde edilmiştir. Ayırma ve saflaştırma çabaları sırasında ana ürün kolaylıkla bozulduğundan yapısı aydınlatılamamıştır. İkinci ağırlıklı ürün ise gaz kromatogramında tek görünen ancak ^1H NMR spektrumunda 2 izomer halinde bulunan 90 numaralı bileşiktir. Bu bileşik karbonil ilidi üzerinden 1,5-halka kapanması ile oluşan dihidrofurana ikinci bir karben katılmasıyla ([3+2]) oluşur (Şekil 4.24).

E = CO_2Me

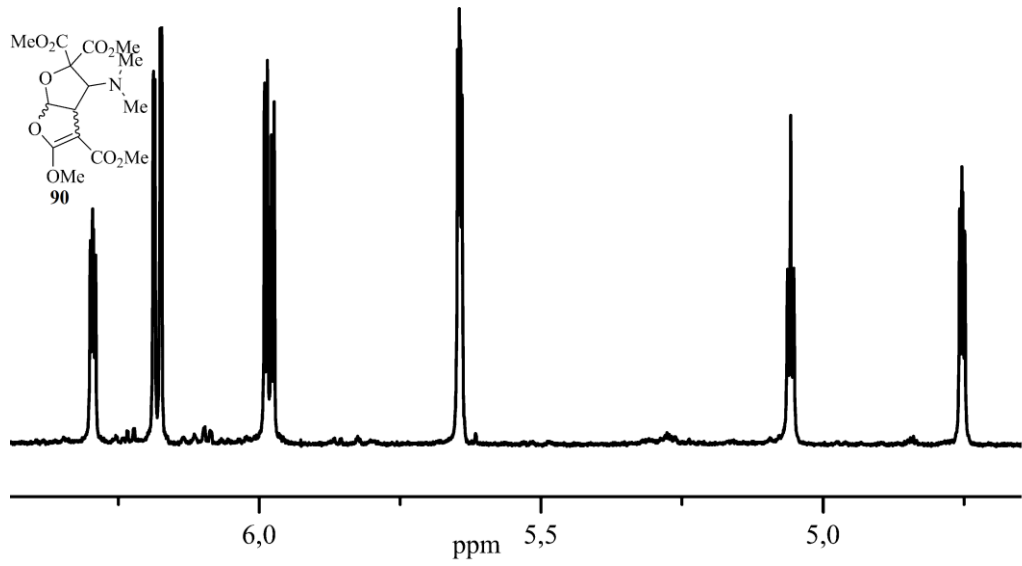


Şekil 4.24 : Trimetil 3-(dimetilamino)-5-metoksi-3,3a-dihidrofuro[2,3-b]furan-2,2,4(6a*H*)-trikarboksilat'ın (90) oluşumu.

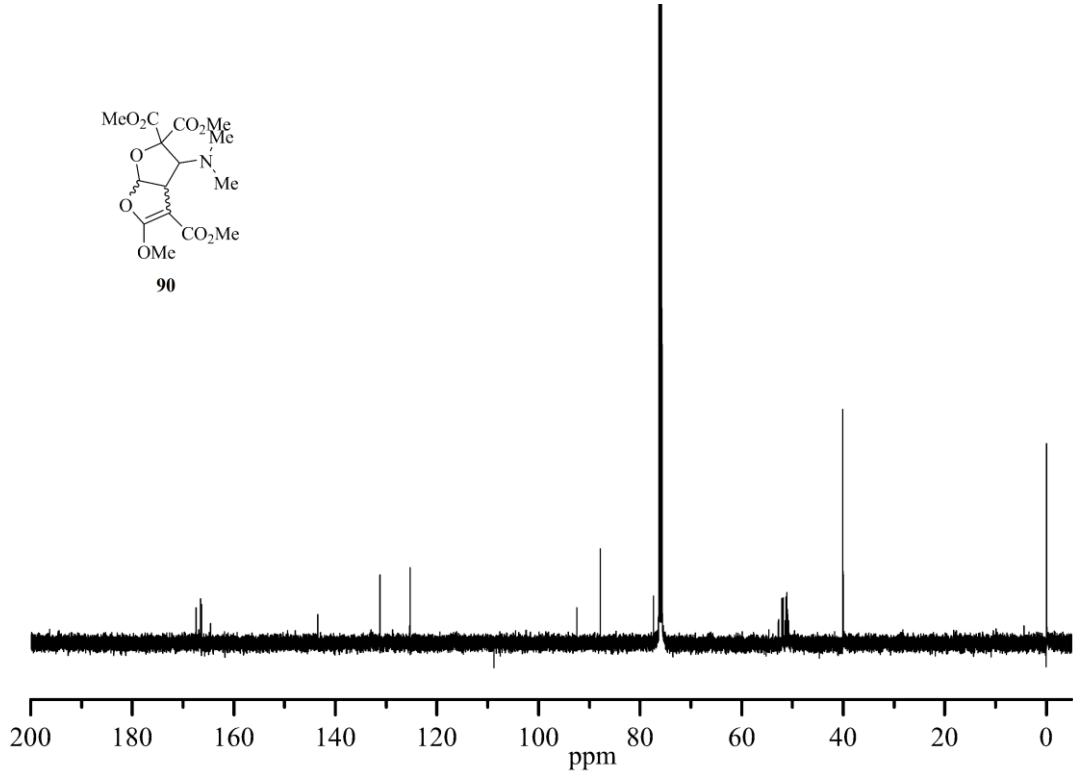
Bu 90 numaralı bileşiğin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.25-4.26 ve 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.25 : 90 no'lu bileşiğin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 4.26 : 90 no'lu bileşiğin ^1H NMR spektrumunun 4.60-6.45 aralığı.



Şekil 4.27 : 90 no'lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

Sonuç olarak gerçekleştirdiğimiz bu çalışma, üçüncül enaminonların dimetil diazomalonat ile bakır(II) asetilasetonat katalizörlüğündeki reaksiyonlarının beklenmedik ürünler verdiğini ortaya çıkarmıştır. Karben/metal karben reaksiyonlarında nafton ve kinolin türevi ürünlerin oluşumu ilk defa bu çalışmada gözlenmiştir. Aynı zamanda günümüze kadar alışkın olunan 3*H*-dihidrofuran türevi ürünlerin oluşumunun yanı sıra beklenmedik bir şekilde 5*H*-dihidrofuran türevleri de ilk defa bu çalışmada gözlenmiştir. Bu yeni ürünlerin oluşumu için mekanizma önerilerinde bulunulsa da tam bir mekanistik aydınlatma için daha ileri teorik çalışmaların yapılması gereklidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Spencer, T. A., Villarica, R. M., Storm, D. L., Weaver, T. D., Friary, R. J., Posler, J. and Shafer, P. R.**, 1967, Total synthesis of racemic methyl vinylacrylate, *Journal of the American Chemical Society*, 89, 5497-5499.
- [2] **Storm, D. L., Spencer, T. A.**, 1967, Furan synthesis by 1,4 addition of carboethoxycarbene to α -methoxymethylene ketones, *Tetrahedron Letters*, 8, 1865-1867.
- [3] **Murayama, S. T., Spencer, T. A.**, 1969, Another novel furanoid product from the reaction of a 2-methoxymethylene ketone with carboethoxycarbene, *Tetrahedron Letters*, 10, 4479-4482.
- [4] **Anac, O., Daut, A.**, 1997, Reactions of α,β -enones with diazo compounds. Part 2: Synthesis of dihydrofuran derivatives, *Liebigs Annalen-Recueil*, 1249-1254.
- [5] **Anaç, O., Sezer, Ö., Daut özdemir, A.**, 2003, Reactions of α,β -Enones with Diazo Compounds, Part 3: On the nature of the 1,5-ring closure of α,β -enone ylides, *Helvetica Chimica Acta*, 86, 290-298.
- [6] **Anac, O., Güngör, F. Ş., Kahveci, C., Cansever, M. S.**, 2004, Reactions of α,β -enones with diazo compounds - Part 4: Reaction pathways from (Z)- and (E)- α,β -enones with dimethyl diazomalonate, *Helvetica Chimica Acta*, 87, 408-415.
- [7] **Anac, O., Güngör, F. Ş., Merey, G.**, 2006, Synthesis of highly functionalized γ -lactones via 1,5-electrocyclic ring closure, *Helvetica Chimica Acta*, 89, 1231-1240.
- [8] **Hamaguchi, M., Matsubara, H., Nagai, T.**, 2001, Reaction of vinylcarbenoids with benzaldehydes: Formation of vinylcarbonyl ylides followed by ring closure to oxiranes and dihydrofurans, *Journal of Organic Chemistry*, 66, 5395-5404.
- [9] **Sliwiska, A., Warkentin, J.**, 2007, Reactions of dimethoxycarbene with dimethyl 2,3-dicyanomaleate and fumarate, *Organic Letters*, 9, 2605-2607.
- [10] **Dörwald, F. Z.**, 1999, *Metal carbenes in organic synthesis*. Wiley-VCH, New York.
- [11] **Doyle, M. P., Duffy, R., Ratnikov, M., Zhou, L.**, 2010, Catalytic carbene insertion into C_{α} -H Bonds, *Chemical Reviews*, 2, 704-724.
- [12] **Doyle, M. P., Griffin, J. H., Bagheri, V., Dorow, R. L.**, 1984, Correlations between catalytic reactions of diazo compounds and stoichiometric reactions of transition-metal carbenes with alkenes. Mechanism of the cyclopropanation reaction, *Organometallics*, 3, 53-61.

- [13] **Doyle, M. P., Dorow, R. L., Tamblyn, W. H.**, 1982, Cyclopropanation of alpha,beta-unsaturated carbonyl compounds and nitriles with diazo compounds. The nature of the involvement of transition-metal promoters, *The Journal of Organic Chemistry*, 47, 4059-4068.
- [14] **Padwa, A., Austin, D. J.**, 1994, Ligand effects on the chemoselectivity of transition metal-catalyzed reactions of alpha-diazo carbonyl compounds, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 33, 1797-1815.
- [15] **Ye, T., Mckervey, M. A.**, 1994, Organic synthesis with alpha-diazo carbonyl compounds, *Chemical Reviews*, 94, 1091-1160.
- [16] **Padwa, A., Weingarten, M. D.**, 1996, Cascade processes of metallo carbenoids, *Chemical Reviews*, 96, 223-270.
- [17] **Ye, T., Doyle, M. P.**, 1998, *Modern catalytic Methods for organic synthesis with diazo compounds*. Wiley, New York.
- [18] **Reissig, H.-U., Zimmer, R.**, 2003, Donor-acceptor-substituted cyclopropane derivatives and their application in organic synthesis, *Chemical Reviews*, 103, 1151-1196.
- [19] **Muthusamy, S., Srinivasan, P.**, 2006, New rhodium(II) catalyzed synthesis of 1,4-dicarbonyl compounds from alpha-diazo ketones using vinyl ethers as two-carbon synthons, *Tetrahedron Letters*, 47, 6297-6300.
- [20] **Davies, H. M. L., Antaulinakis, E. G.**, 2001, *Organic Reactions*, 57, Wiley.
- [21] **Peace, B. W., Carman, F., Wulfman, D. S.**, 1971, Soluable copper(I)-catalyzed decomposition of dimethyl diazomalonate and di-tert-butyl diazomalonate in presence of some cycloalkenes, *Synthesis-International Journal of Methods in Synthetic Organic Chemistry*, 658-&.
- [22] **Peace, B. W., Wulfman, D. S.**, 1973, Preparation and reactions of diazomalonate esters, *Synthesis-Stuttgart*, 137-145.
- [23] **Diaz-Requejo, M. M., Belderrain, T. R., Nicasio, M. C., Trofimenko, S., Perez, P. J.**, 2002, Intermolecular copper-catalyzed carbon-hydrogen bond activation via carbene insertion, *Journal of the American Chemical Society*, 124, 896-897.
- [24] **Caballero, A., Diaz-Requejo, M. M., Belderrain, T. R., Nicasio, M. C., Trofimenko, S., Perez, P. J.**, 2003, Highly regioselective functionalization of aliphatic carbon-hydrogen bonds with a perbromohomoscorpionate copper(I) catalyst, *Journal of the American Chemical Society*, 125, 1446-1447.
- [25] **Caballero, A., Diaz-Requejo, M. M., Belderrain, T. R., Nicasio, M. C., Trofimenko, S., Perez, P. J.**, 2003, Functionalization of carbon-hydrogen bonds of hydrocarbons and ethers via carbene Insertion with copper(I)-homoscorpionate catalysts, *Organometallics*, 22, 4145-4150.

- [26] **Cheung, W.-H., Zheng, S.-L., Yu, W.-Y., Zhou, G.-C., Che, C.-M.**, 2003, Ruthenium porphyrin catalyzed intramolecular carbenoid C_α-H insertion. Stereoselective synthesis of cis-disubstituted oxygen and nitrogen heterocycles, *Organic Letters*, 5, 2535-2538.
- [27] **Choi, M. K.-W., Yu, W.-Y., Che, C.-M.**, 2005, Ruthenium-catalyzed stereoselective intramolecular carbenoid C_α-H insertion for and lactam formations by decomposition of α-diazoacetamides, *Organic Letters*, 7, 1081-1084.
- [28] **Davies, H. M. L., Beckwith, R. E. J.**, 2003, Catalytic enantioselective C_α-H activation by means of metallo carbenoid-induced C_α-H insertion, *Chemical Reviews*, 103, 2861-2904.
- [29] **Singh, G. S., Mdee, L. K.**, 2003, Reactions of carbenoids and ketenes from alpha-diazocarbonyls and their applications in natural products synthesis, *Current Organic Chemistry*, 7, 1821-1839.
- [30] **Gois, P. M. P., Afonso, C. A. M.**, 2004, Stereo- and regiocontrol in the formation of lactams by rhodium-carbenoid C-H insertion of alpha-diazoacetamides, *European Journal of Organic Chemistry*, 3773-3788.
- [31] **Davies, H. M. L., Nikolai, J.**, 2005, Catalytic and enantioselective allylic C-H activation with donor-acceptor-substituted carbenoids, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 3, 4176-4187.
- [32] **Zhang, Z. H., Wang, J. B.**, 2008, Recent studies on the reactions of alpha-diazocarbonyl compounds, *Tetrahedron*, 64, 6577-6605.
- [33] **Roberts, E., Sancon, J. P., Sweeney, J. B.**, 2005, A New class of ammonium ylide for [2,3]-sigmatropic rearrangement reactions: Ene-endo-spiro ylids, *Organic Letters*, 7, 2075-2078.
- [34] **Vanecko, J. A., West, F. G.**, 2005, Ring expansion of azetidinium ylides: rapid access to the pyrrolizidine alkaloids turneforcidine and platynecine, *Organic Letters*, 7, 2949-2952.
- [35] **Alt, M., Maas, G.**, 1994, Transition-metal-catalyzed decomposition of diazo(trialkylsilyl)-acetates: Intermolecular formation and trapping of carbonyl ylides, *Tetrahedron*, 50, 7435-7444.
- [36] **Doyle, M. P., Forbes, D. C., Protopopova, M. N., Stanley, S. A., Vasbinder, M. M., Xavier, K. R.**, 1997, Stereocontrol in intermolecular dirhodium(II)-catalyzed carbonyl ylide formation and reactions. Dioxolanes and dihydrofurans, *Journal of Organic Chemistry*, 62, 7210-7215.
- [37] **Demarch, P., Huisgen, R.**, 1982, Carbonyl ylides from aldehydes and carbenes, *Journal of the American Chemical Society*, 104, 4952-4952.
- [38] **Huisgen, R., Demarch, P.**, 1982, 3-Component reactions of diazomalonic ester, benzaldehyde, and electrophilic olefins, *Journal of the American Chemical Society*, 104, 4953-4954.

- [39] **Hamaguchi, M., Matsubara, H., Nagai, T.**, 2000, Reaction of vinylcarbenoids with aldehydes: formation of vinylcarbonyl ylides followed by ring closure to oxiranes and dihydrofurans, *Tetrahedron Letters*, 41, 1457-1460.
- [40] **Doyle, M. P., Hu, W. H., Timmons, D. J.**, 2001, Highly stereoselective syntheses of five- and seven-membered ring heterocycles from ylides generated by catalytic reactions of styryldiazoacetates with aldehydes and imines, *Organic Letters*, 3, 3741-3744.
- [41] **Doyle, M. P., Hu, W. H., Timmons, D. J.**, 2001, Epoxides and aziridines from diazoacetates via ylide intermediates, *Organic Letters*, 3, 933-935.
- [42] **Russell, A. E., Brekan, J., Gronenberg, L., Doyle, M. P.**, 2004, Divergence of carbonyl ylide reactions as a function of diazocarbonyl compound and aldehyde substituent: Dioxolanes, dioxolenes, and epoxides, *Journal of Organic Chemistry*, 69, 5269-5274.
- [43] **Eberbach, W., Burchardt, B., Trostmann, U.**, 1979, Ring expansion reactions of (Z)-styryloxiranes with phenyl ring involvement-Formation of 2,7-dihydro-4-benzoxepins, *Tetrahedron Letters*, 4049-4052.
- [44] **Eberbach, W., Roser, J.**, 1985, Stereoselective synthesis and thermal behavior of (Z)-epoxyhexenyne- A simple and general route to 2-vinylfurans, *Heterocycles*, 23, 2797-2802.
- [45] **Eberbach, W., Trostmann, U.**, 1985, Butadienyloxiran-dihydrooxepin-isomerisierung. Ringerweiterungsreaktionen von sterisch fixierten und benzoanellierten epoxyhexadienen durch 1,7-elektrocyclisierung konjugierter carbonyl-ylide, *Chemische Berichte*, 118, 4035-4058.
- [46] **Eberbach, W., Roser, J.**, 1986, Thermally initiated reactions of (z)-epoxyhexenyne a facile preparation of 3,4-annulated furans, *Tetrahedron*, 42, 2221-2234.
- [47] **Eberbach, W., Roser, J.**, 1987, The epoxyhexenyne-vinylfuran transformation: Evidence for carbene intermediates, *Tetrahedron Letters*, 28, 2685-2688.
- [48] **Eberbach, W., Norbert Laber, H. F.**, 1988, A Simple route to furo[3,4-b]furans, compounds with a new diheteropentalene system, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 27, 568-569.
- [49] **Eberbach, W., Norbert Laber, H. F.**, 1988, Ein einfacher Zugang zu Furo[3,4-b]furanen, verbindungen mit einem neuen diheteropentalen-System, *Angewandte Chemie*, 100, 599-600.
- [50] **Anac, O., Sezer, O., Candan, O., Gungor, F. S., Cansever, M. S.**, 2008, Carbonyl ylide reactions of alpha-benzylidene-beta-dicarbonyl compounds: Competitive formation of dihydrofurans and dihydrobenzoxepines, *Tetrahedron Letters*, 49, 1062-1065.
- [51] **Vangveravong, S., Nichols, D. E.**, 1995, Stereoselective synthesis of trans-2-(indol-3-yl)cyclopropylamines: Rigid tryptamine analogs, *The Journal of Organic Chemistry*, 60, 3409-3413.

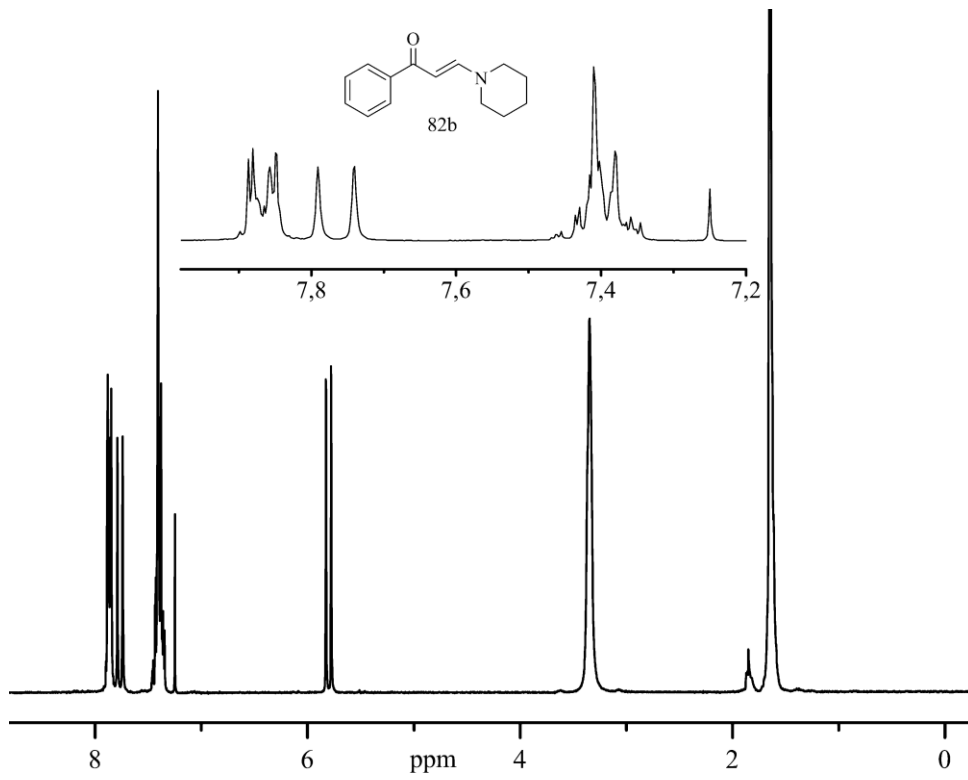
- [52] **Charette, A. B., Janes, M. K., Lebel, H.**, 2003, Bis(oxazoline)-copper(I)-catalyzed enantioselective cyclopropanation of cinnamate esters with diazomethane, *Tetrahedron-Asymmetry*, 14, 867-872.
- [53] **Doyle, M. P., Dorow, R. L., Tambllyn, W. H.**, 1982, Cyclopropanation of alpha,beta-unsaturated carbonyl compounds and nitriles with diazo compounds- The nature of involvement transition metal promoters, *Journal of Organic Chemistry*, 47, 4059-4068.
- [54] **Doyle, M. P., Colzman, M. R., Dorow, R. L.**, 1983, Effective methods for the synthesis of 2-pyrazolines and pyrazoles from diazocarbonyl compounds, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 20, 943-946.
- [55] **Nakamura, A., Konishi, A., Tatsuno, Y., Otsuka, S.**, 1978, Highly enantioselective synthesis of cyclopropane derivatives through chiral cobalt(II) complex catalyzed carbenoid reaction-General scope and factors determining enantioselectivity, *Journal of the American Chemical Society*, 100, 3443-3448.
- [56] **Nakamura, A., Konishi, A., Tsujitani, R., Kudo, M., Otsuka, S.**, 1978, Enantioselective carbenoid cyclopropanation catalyzed by chiral vic-dioximatocobalt(II) complexes prepared from natural camphor and beta-pinene-Mechanism and stereochemistry, *Journal of the American Chemical Society*, 100, 3449-3461.
- [57] **Miller, J. A., Jin, W. C., Nguyen, S. T.**, 2002, An efficient and highly enantio- and diastereoselective cyclopropanation of olefins catalyzed by Schiff-base ruthenium(II) complexes, *Angewandte Chemie-International Edition*, 41, 2953-2956.
- [58] **Aggarwal, V. K., Thompson, A., Jones, R. V. H., Standen, M. C. H.**, 1996, Novel catalytic and asymmetric process for aziridination mediated by sulfur ylides, *Journal of Organic Chemistry*, 61, 8368-8369.
- [59] **Aggarwal, V. K., Smith, H. W., Jones, R. V. H., Fieldhouse, R.**, 1997, Catalytic asymmetric cyclopropanation of electron deficient alkenes mediated by chiral sulfides, *Chemical Communications*, 1785-1786.
- [60] **Aggarwal, V. K., Smith, H. W., Hynd, G., Jones, R. V. H., Fieldhouse, R., Spey, S. E.**, 2000, Catalytic cyclopropanation of electron deficient alkenes mediated by chiral and achiral sulfides: scope and limitations in reactions involving phenyldiazomethane and ethyl diazoacetate, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1*, 3267-3276.
- [61] **Aggarwal, V. K., Alonso, E., Hynd, G., Lydon, K. M., Palmer, M. J., Porcelloni, M. and Studley, J. R.**, 2001, Catalytic asymmetric synthesis of epoxides from aldehydes using sulfur ylides with in situ generation of diazocompounds, *Angewandte Chemie-International Edition*, 40, 1430-1433.
- [62] **Son, S., Fu, G. C.**, 2007, Copper-catalyzed asymmetric [4+1] cycloadditions of enones with diazo compounds to form dihydrofurans, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 1046-1047.

- [63] **Davies, H. M. L., Demeese, J.**, 2001, Stereoselective synthesis of epoxides by reaction of donor/acceptor-substituted carbenoids with alpha,beta-unsaturated aldehydes, *Tetrahedron Letters*, 42, 6803-6805.
- [64] **Eberbach, W., Trostmann, U.**, 1977, Thermal and photochemical ring opening of butadienyloxirane, *Tetrahedron Letters*, 3569-3572.
- [65] **Eberbach, W., Burchardt, B.**, 1978, Die vinyloxiran-dihydrofuranisomerisierung: Mechanismus und präparative anwendung, *Chemische Berichte*, 111, 3665-3698.
- [66] **Eberbach, W., König, G., Trostmann, U.**, 1979, Die ringerweiterung von butadienyloxiranen: konkurrenz von dihydrofuran- und dihydrooxepin-bindung, *Tetrahedron Letters*, 20, 4649-4652.
- [67] **Eberbach, W., Hadicke, E., Trostmann, U.**, 1981, Stereochemistry of the 1,7-dipolar cyclization of conjugated carbonyl ylides, *Tetrahedron Letters*, 22, 4953-4956.
- [68] **Curtis, E. A., Worsencroft, K. J., Padwa, A.**, 1997, Cyclization of rhodium carbenoids using ester and amido carbonyl groups, *Tetrahedron Letters*, 38, 3319-3322.
- [69] **Doyle, M. P.**, 1986, Catalytic methods for metal carbene transformations, *Chemical Reviews*, 86, 919-939.
- [70] **Maas, G.**, 1987, Transition metal catalyzed decomposition of aliphatic diazo compounds- New results and applications in organic synthesis, *Topics in Current Chemistry*, 137, 75-253.
- [71] **Bieraugel, H., Akkerman, J. M., Lapierrarmande, J. C., Pandit, U. K.**, 1976, Functionalized enamines 24. Reactions of beta-amino-alpha,beta-unsaturated esters with carbenes, *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society*, 95, 266-269.
- [72] **Elguero, J., Ochoa, C., Stud, M.**, 1982, Reactivity of 5-methyl-2H-1,2,6-thiadiazin-3(6H)-one 1,1-dioxide towards alkylating agents and carbenes, *Heterocycles*, 17, 401-404.
- [73] **Eberlin, M. N., Kascheres, C.**, 1988, Catalyzed reaction of diazodiphenylethanone and related diazo ketones with enaminones as a source of pyrroles, *Journal of Organic Chemistry*, 53, 2084-2086.
- [74] **Eberlin, M. N., Takahata, Y., Kascheres, C.**, 1990, Experimental and theoretical study of the reactivity of primary and secondary enaminones towards diphenylketene- A comparison of AM1 and HAM/3 semiempirical methods, *Journal of Organic Chemistry*, 55, 5150-5155.
- [75] **Augusti, R., Eberlin, M. N., Kascheres, C.**, 1995, Reactions of carbethoxycarbene with enaminones, formation of unexpected pyrroles, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 32, 1355-1357.
- [76] **Kascheres, C. M.**, 2003, The chemistry of enaminones, diazocarbonyls and small rings: our contribution, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14, 945-969.

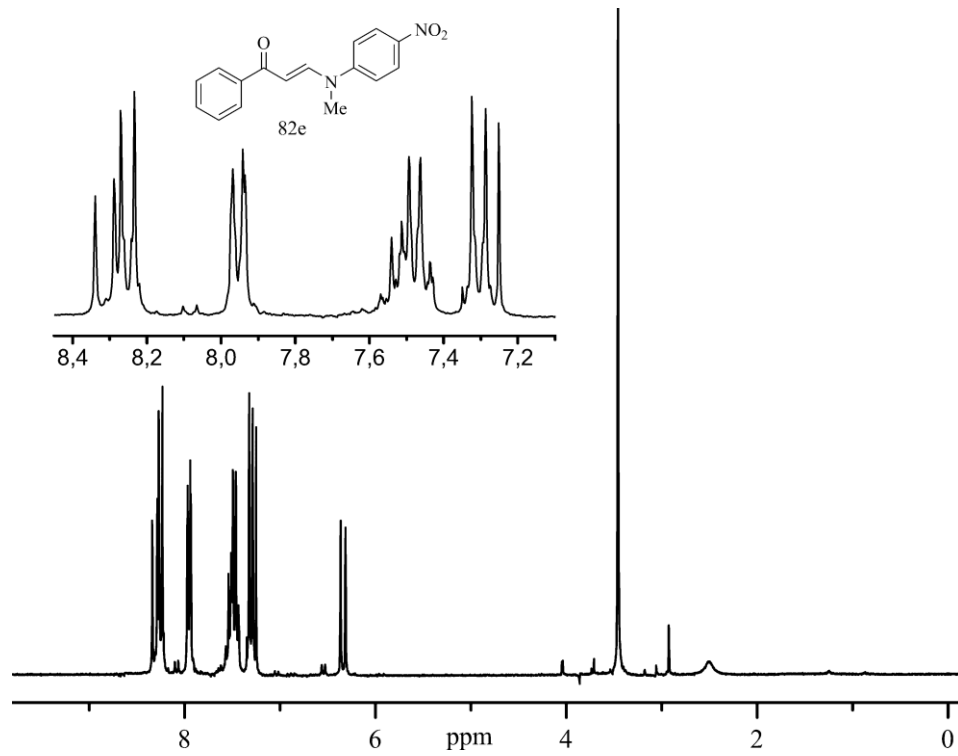
- [77] **Maas, G., Muller, A.**, 1998, Alkoxy-carbonylcarbene transfer to acyclic tertiary enaminones, *Journal Fur Praktische Chemie-Chemiker-Zeitung*, 340, 315-322.
- [78] **Muller, A., Maier, A., Neumann, R., Maas, G.**, 1998, Alkoxy-carbonylcarbene transfer to semicyclic enaminones-A route to cyclopenta[b]pyrrole and indole ring systems, *European Journal of Organic Chemistry*, 1177-1187.
- [79] **Maas, G., Muller, A.**, 1999, (omega-ammonioalkyl)cyclopentadienides by rhodium-catalyzed vinylcarbene transfer to semicyclic enaminocarbonyl compounds, *Organic Letters*, 1, 219-221.
- [80] **Muller, A., Endres, A., Maas, G.**, 2009, Rhodium-catalyzed reactions of a vinyl diazoacetate with N-substituted semicyclic enaminones, *Acta Chimica Slovenica*, 56, 535-544.
- [81] **Wulfman, D. S., McGibboney, B. G., Steffen, E. K., Thinh, N. V., McDaniel, R. S., Peace, B. W.**, 1976, Metal salt catalyzed carbenoids.15. Synthetic and structural aspects of copper salt catalyzed additions of bis-methoxycarbonyl carbene to olefins, *Tetrahedron*, 32, 1257-1265.
- [82] **Elcherif, S., Rene, L.**, 1988, A one-pot synthesis of beta-acylenamines, *Synthesis-Stuttgart*, 138-140.
- [83] **Van Heyningen, E.**, 1958, Aldol-type condensations with disubstituted formamides, *Journal of the American Chemical Society*, 80, 5470-5471.
- [84] **Collet, A., Jacques, J., Chion, B., Lajzerowicz, J.**, 1975, Absolute configuration and circular-dichroism of 3-hydroxy-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidine, *Tetrahedron*, 31, 2243-2246.
- [85] **Fujimoto, H., Hoffmann, R.**, 1974, Molecular orbital study of the addition of singlet methylene to butadiene, *The Journal of Physical Chemistry*, 78, 1167-1173.

EK A.1 : SPEKTRUMLAR

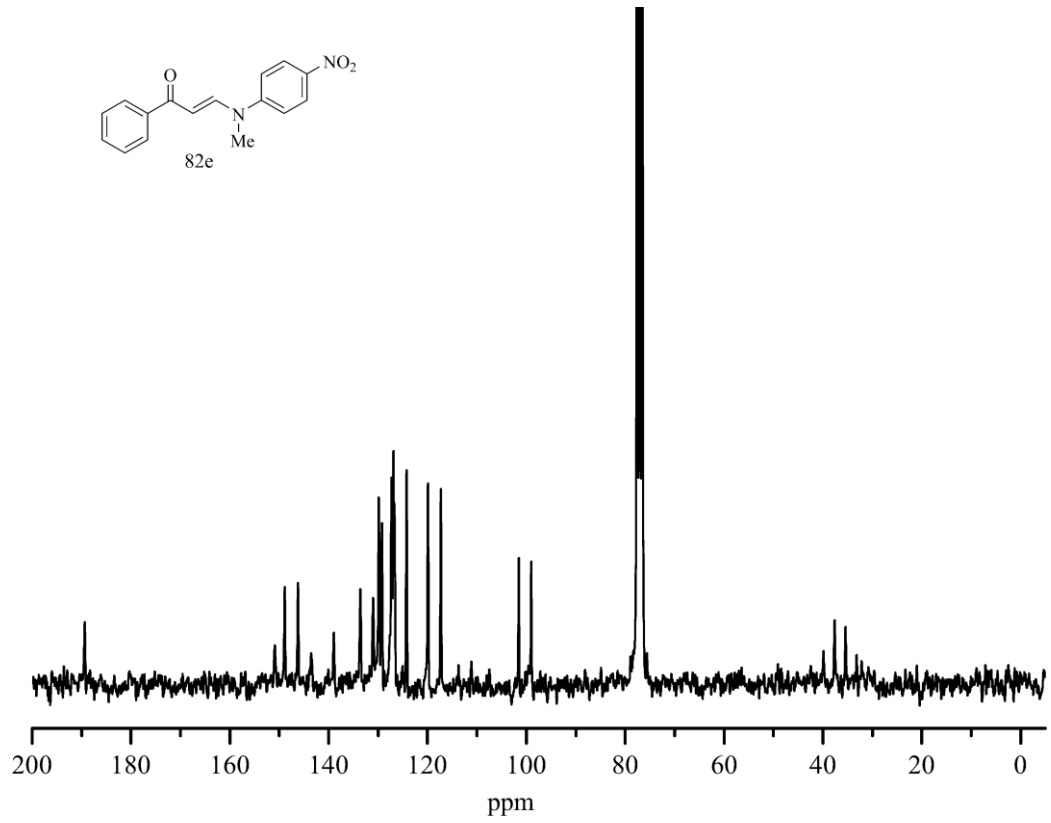
EK A.1: SPEKTRUMLAR



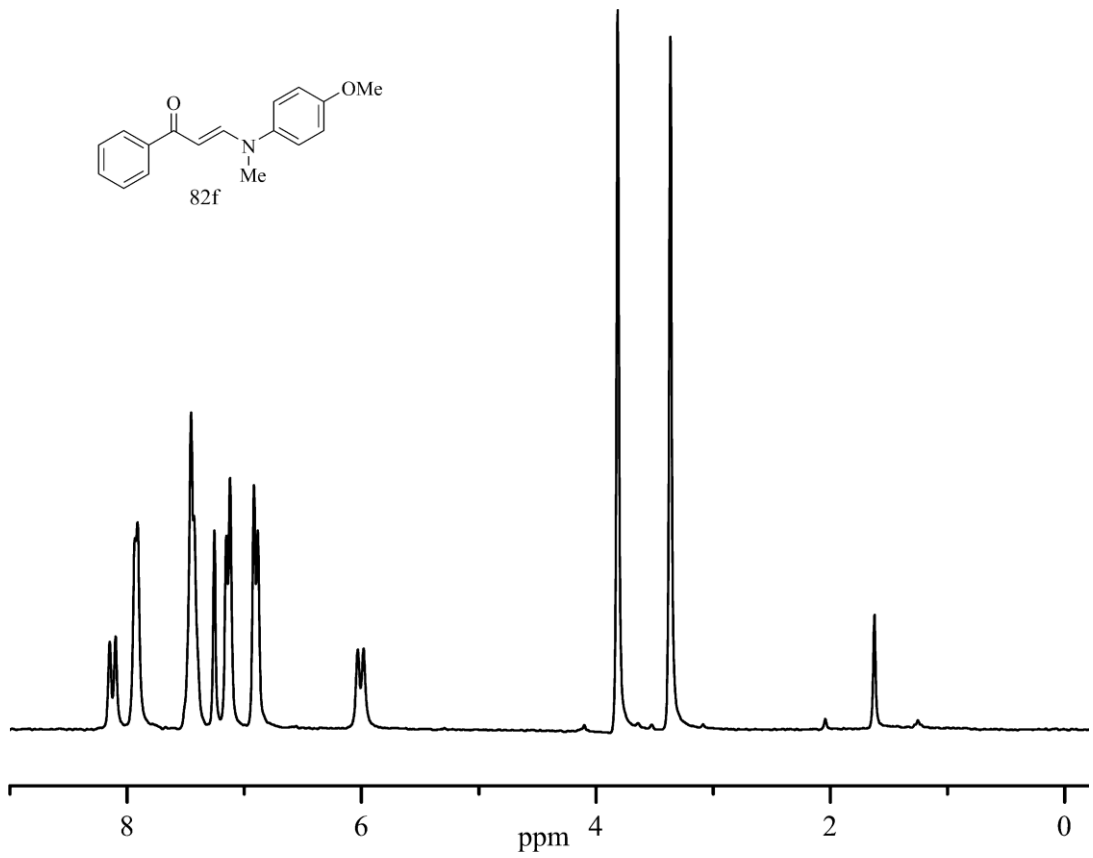
Şekil A.1 : 82b'nin ¹H NMR spektrumu.



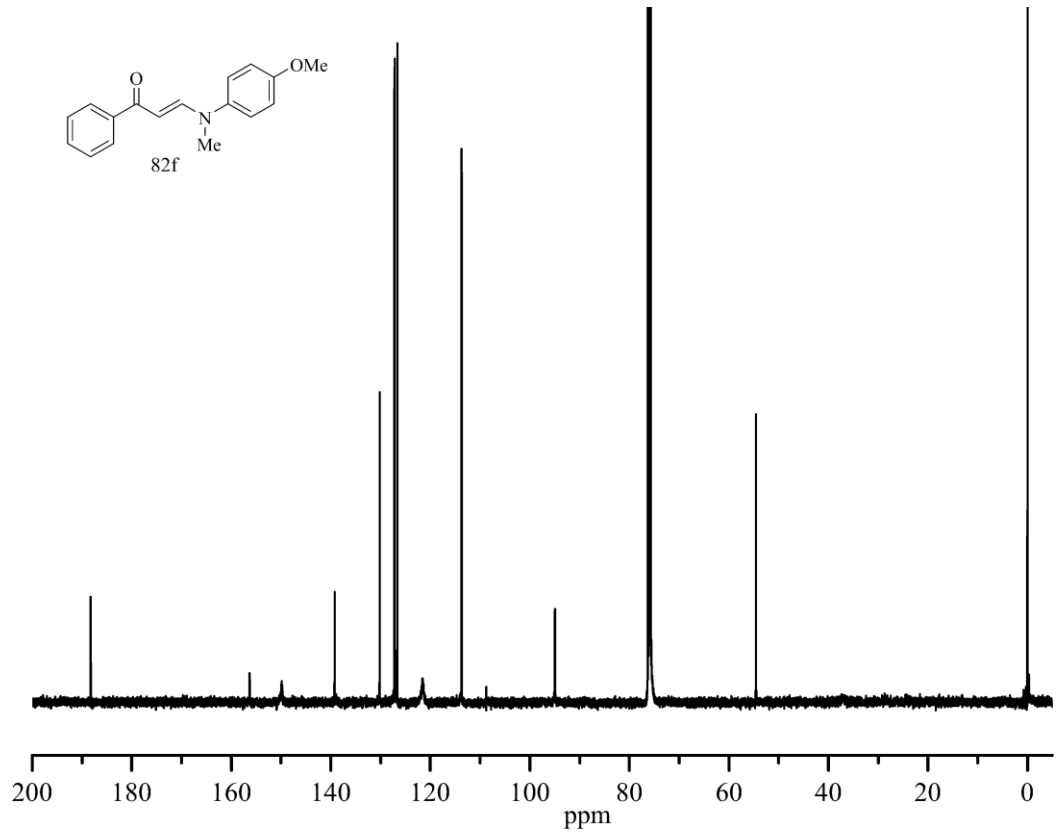
Şekil A.2 : 82e'nin ¹H NMR spektrumu



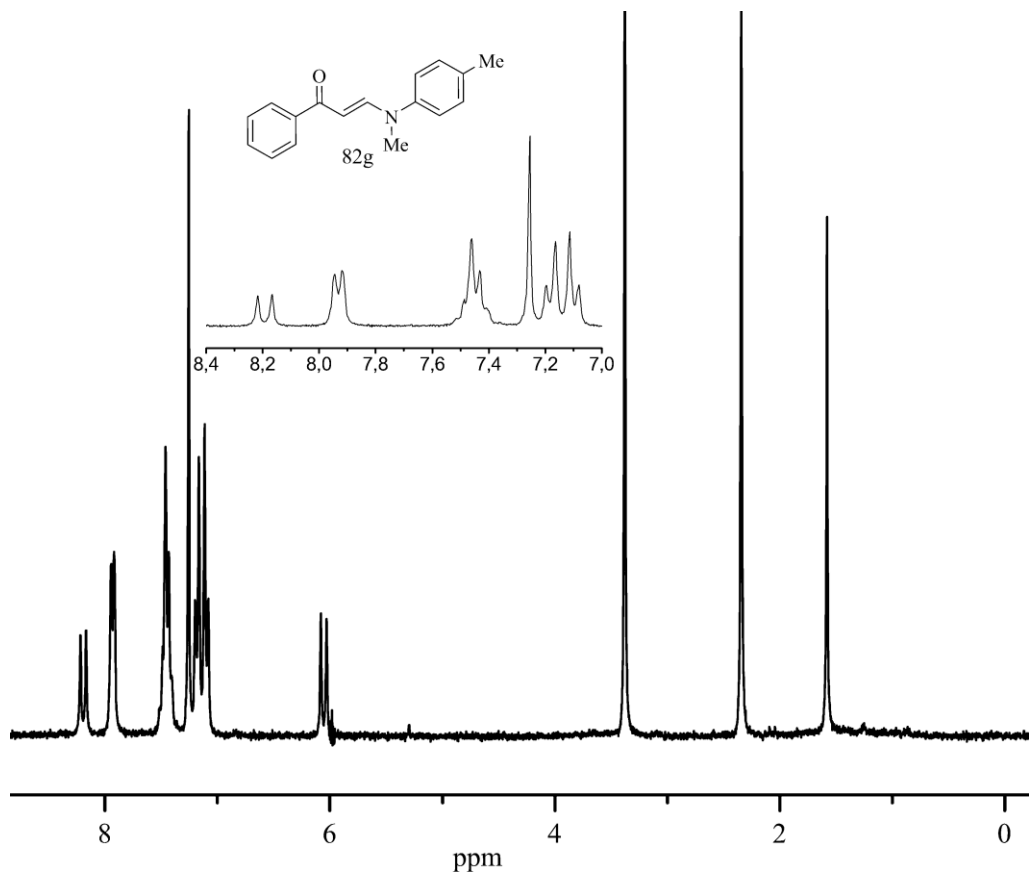
Şekil A.3 : 82e'nin ¹³C NMR spektrumu



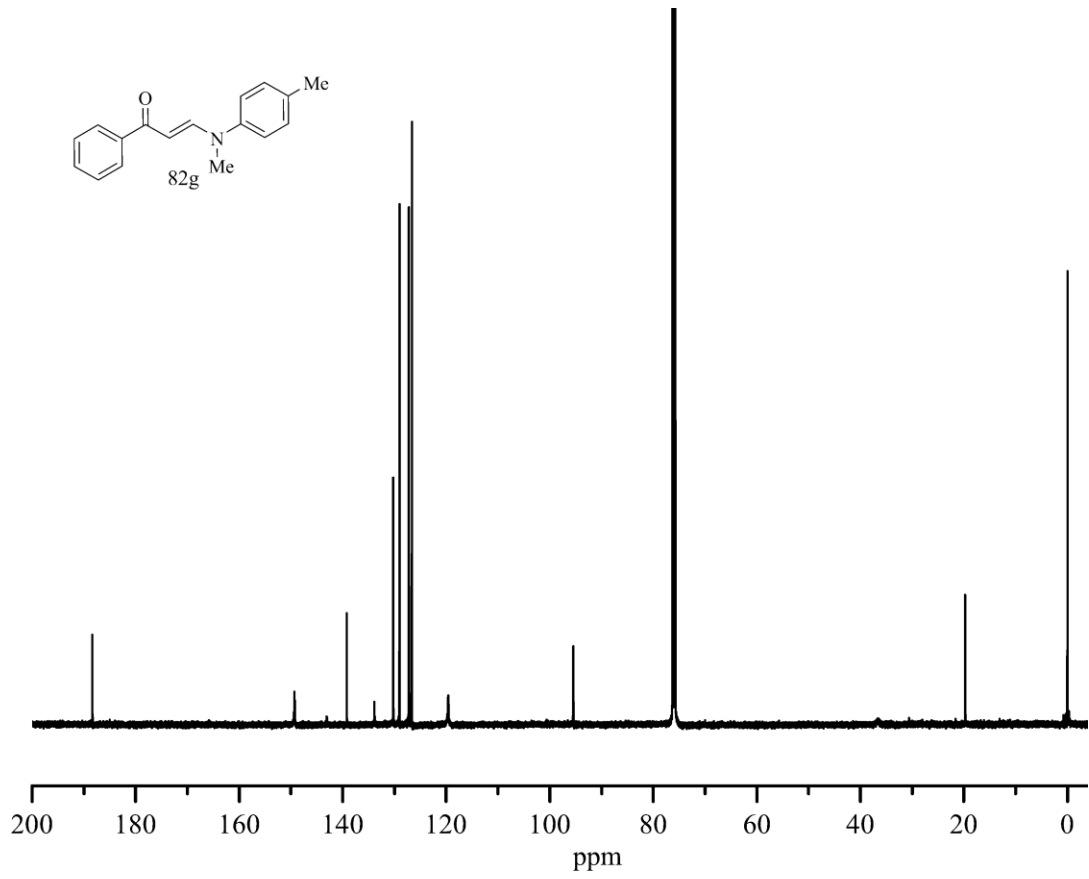
Şekil A.4 : 82f'nin ¹H NMR spektrumu



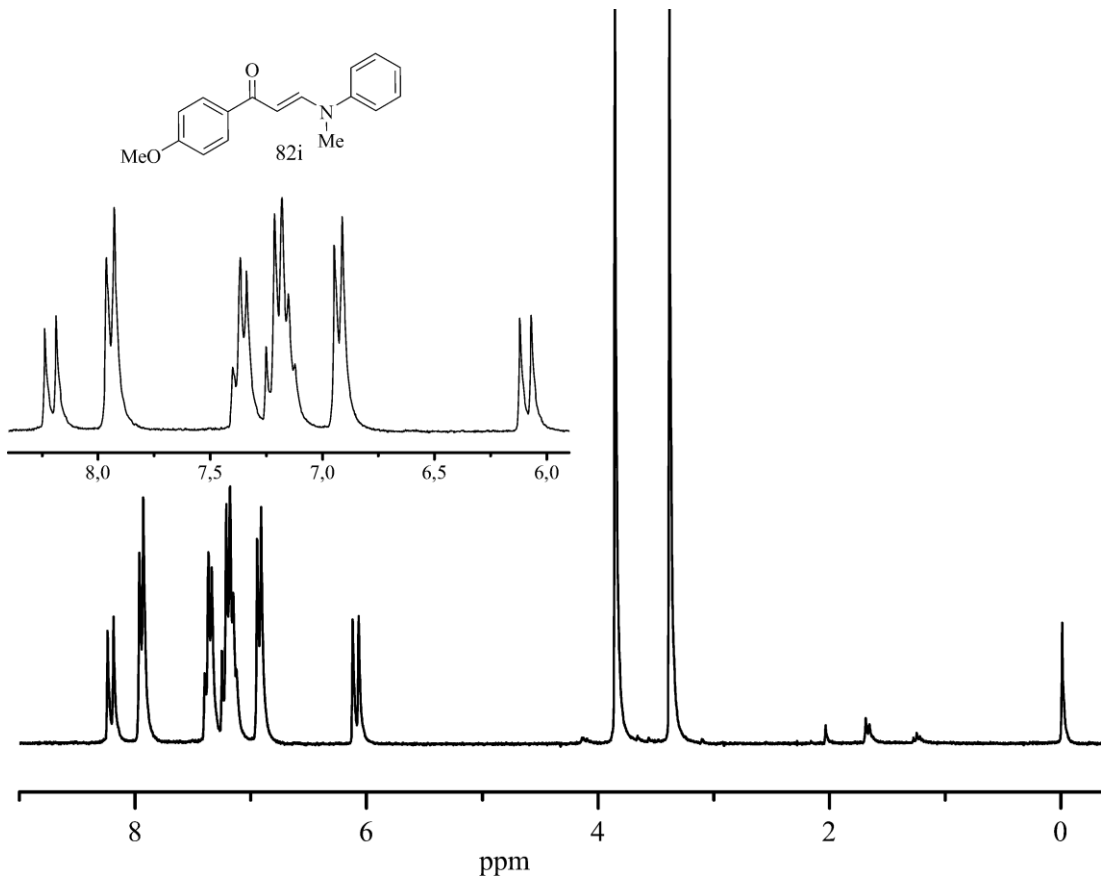
Şekil A.5 : 82f'nin ¹³C NMR spektrumu



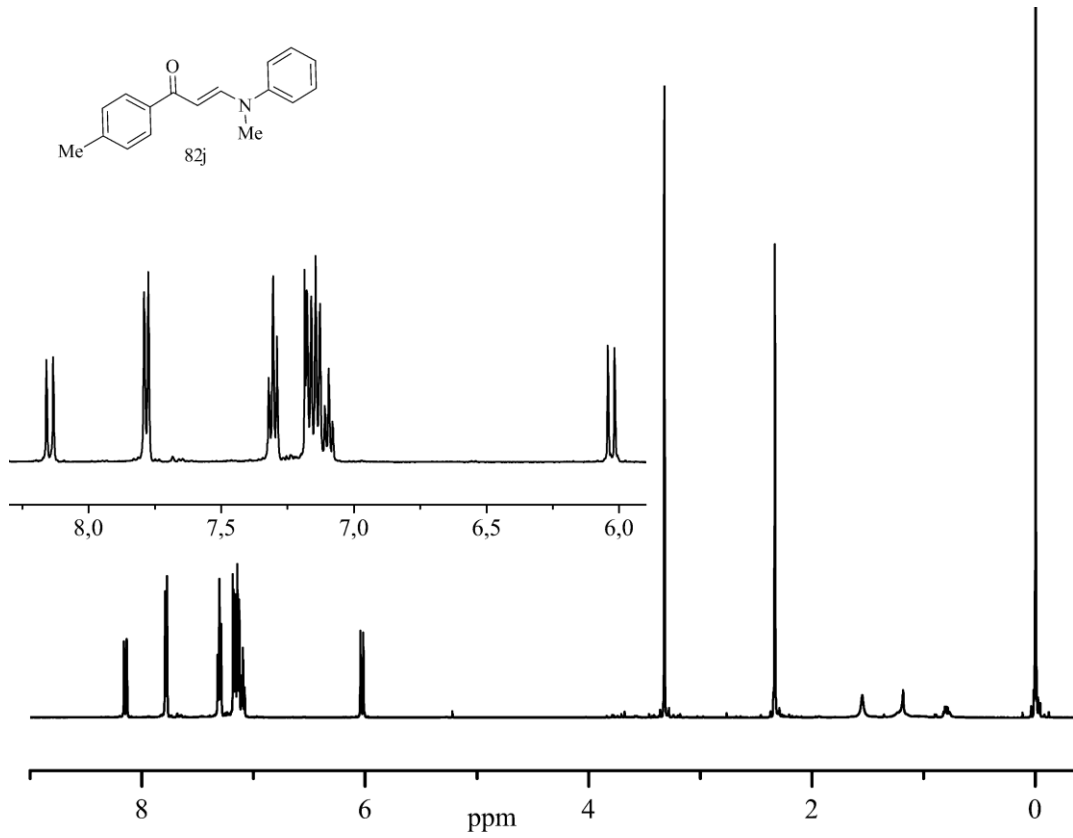
Şekil A.6 : 82g'nin ¹H NMR spektrumu



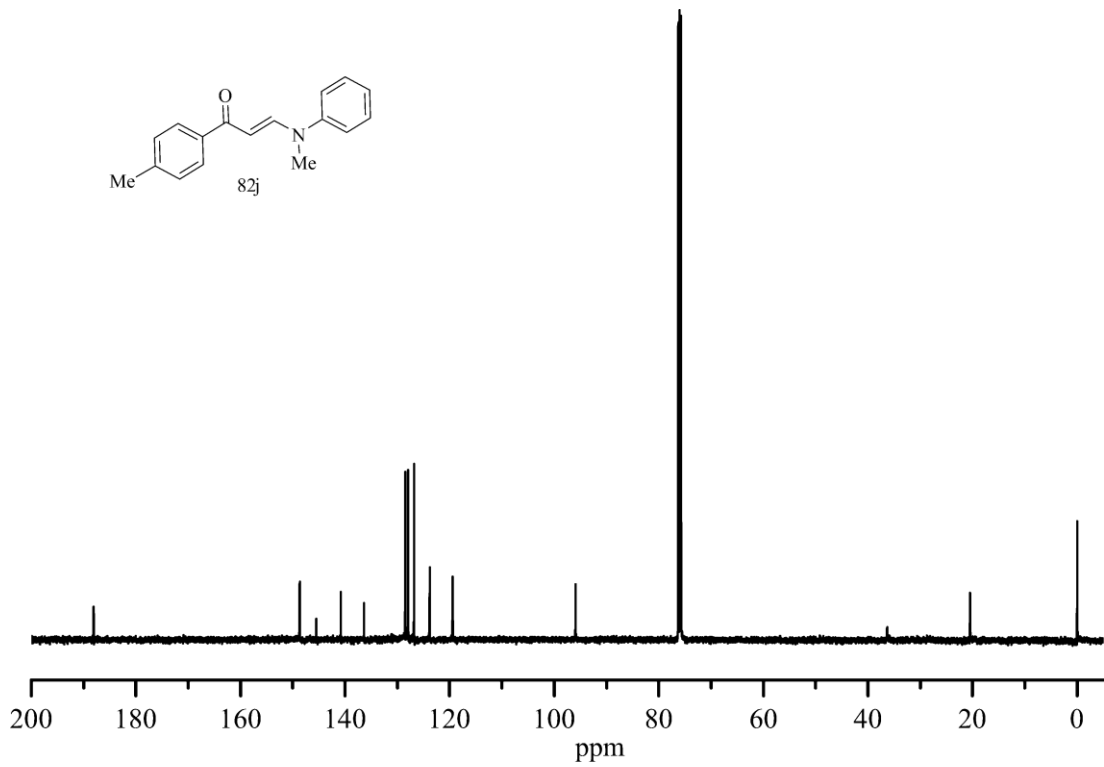
Şekil A.7 : 82g'nin ^{13}C NMR spektrumu



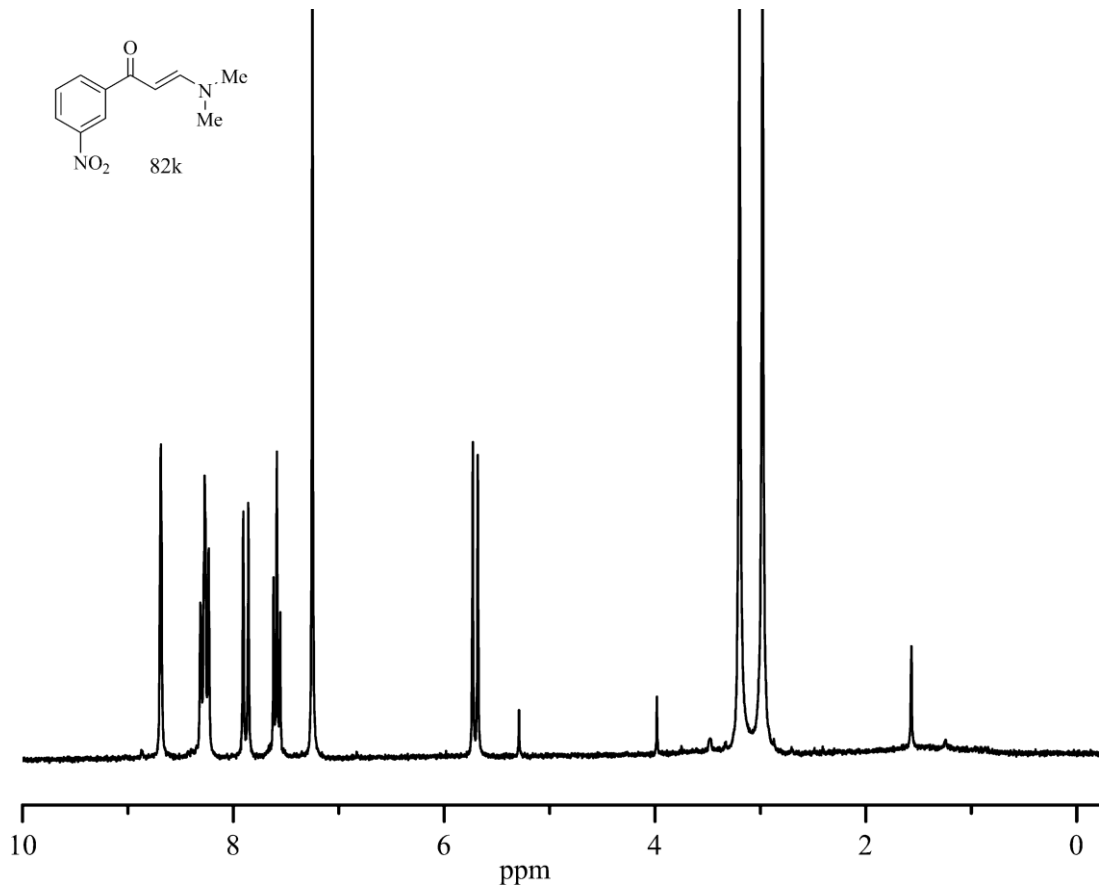
Şekil A.8 : 82i'nin ^1H NMR spektrumu



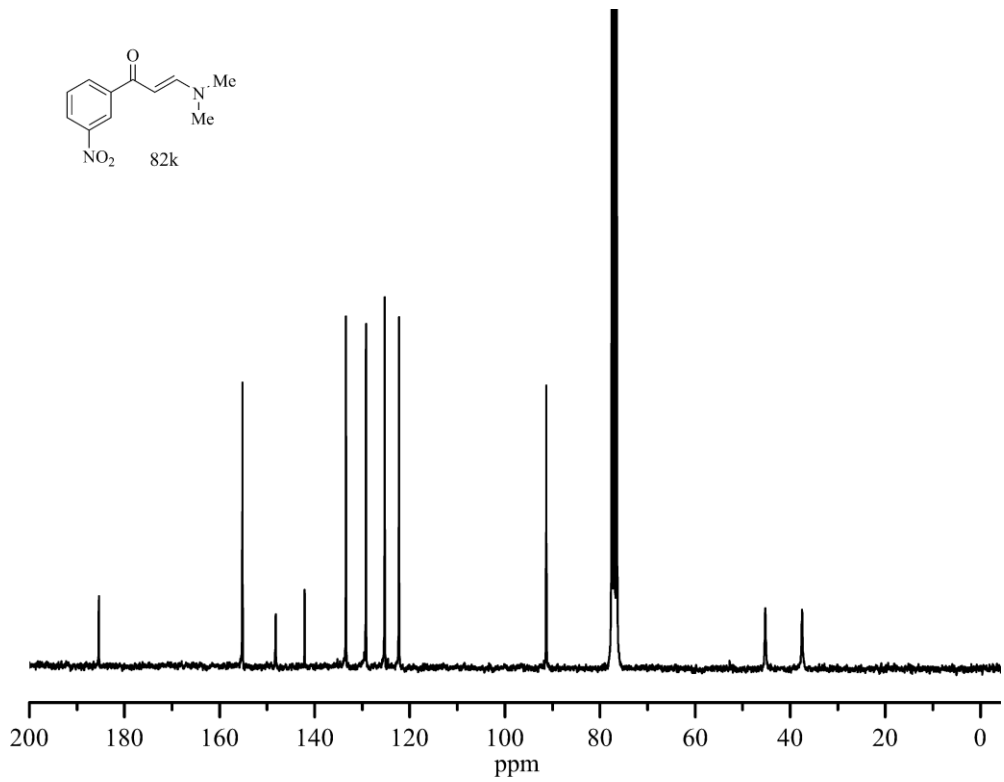
Şekil A.9 : 82j'nin ¹H NMR spektrumu



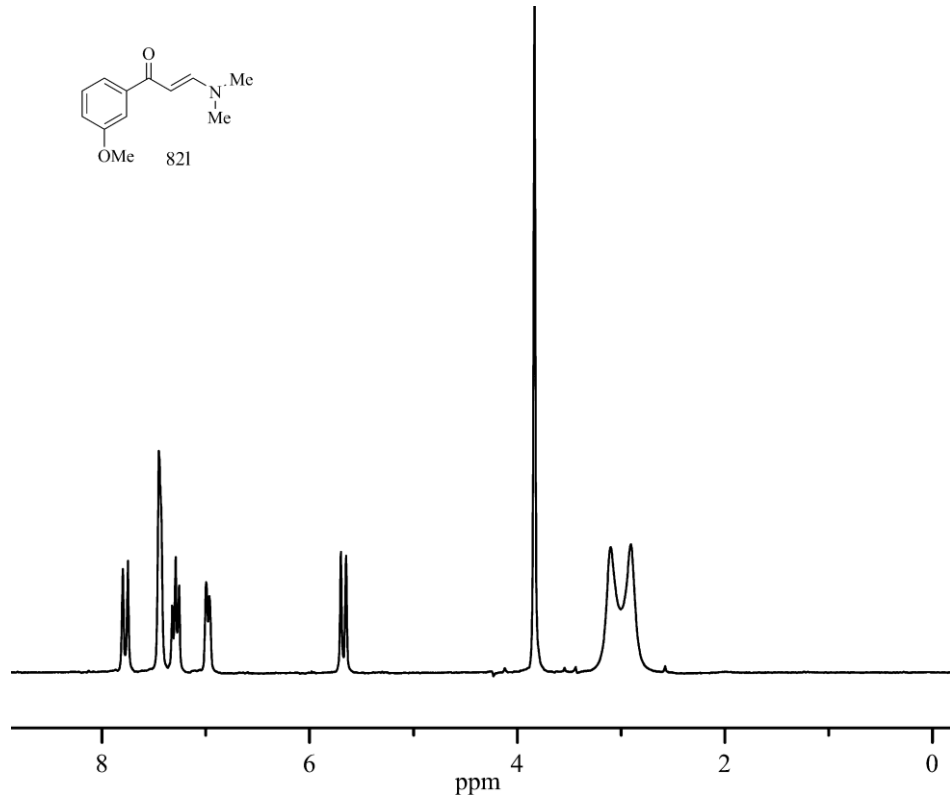
Şekil A.10 : 82j'nin ¹³C NMR spektrumu



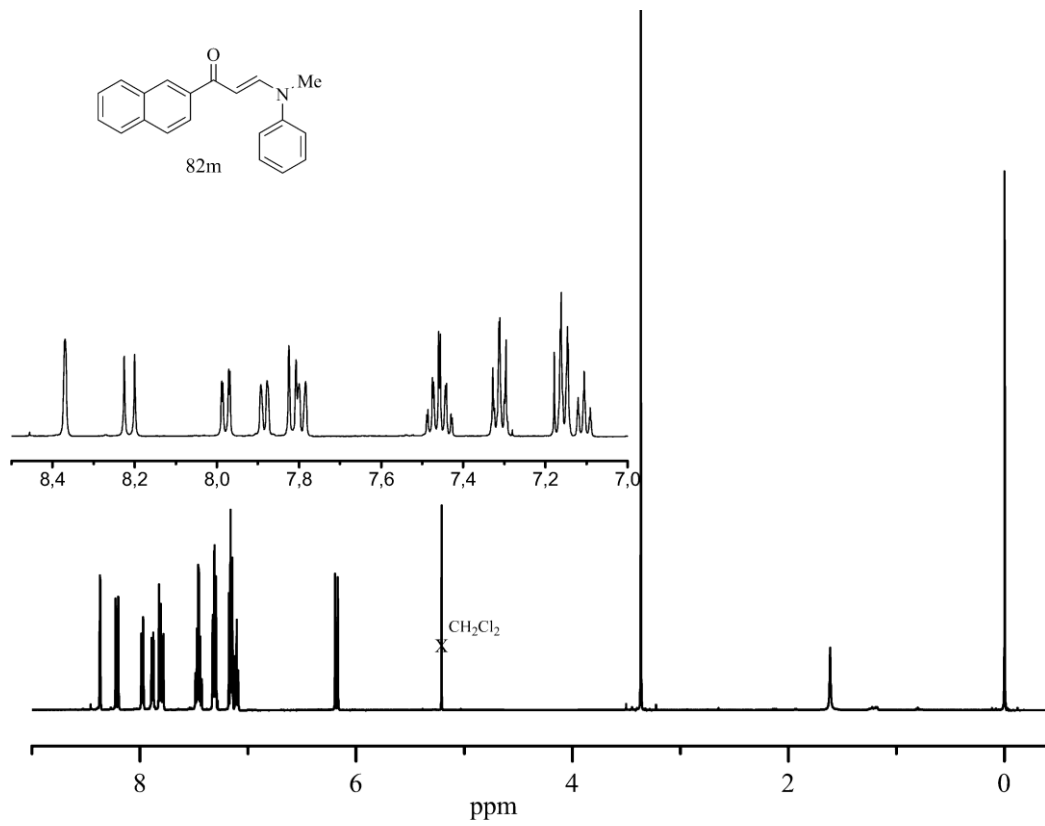
Şekil A.11 : 82k'nin ¹H NMR spektrumu



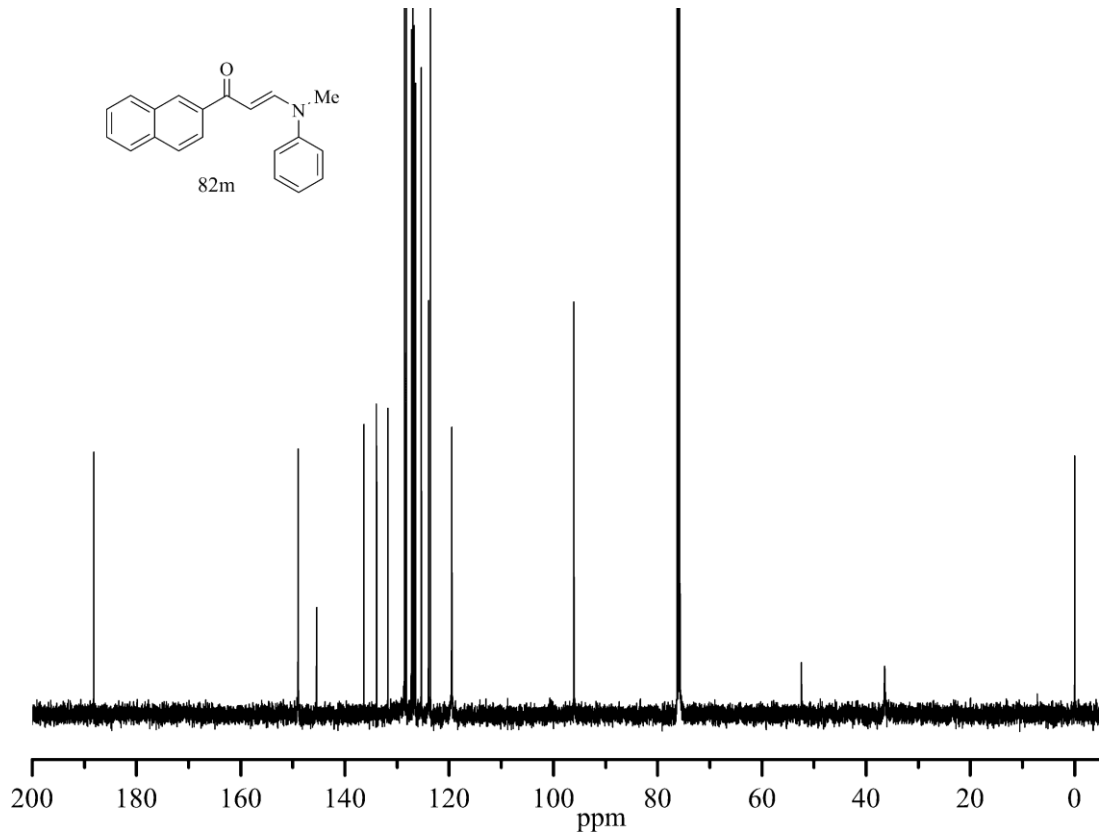
Şekil A.12 : 82k'nin ¹³C NMR spektrumu



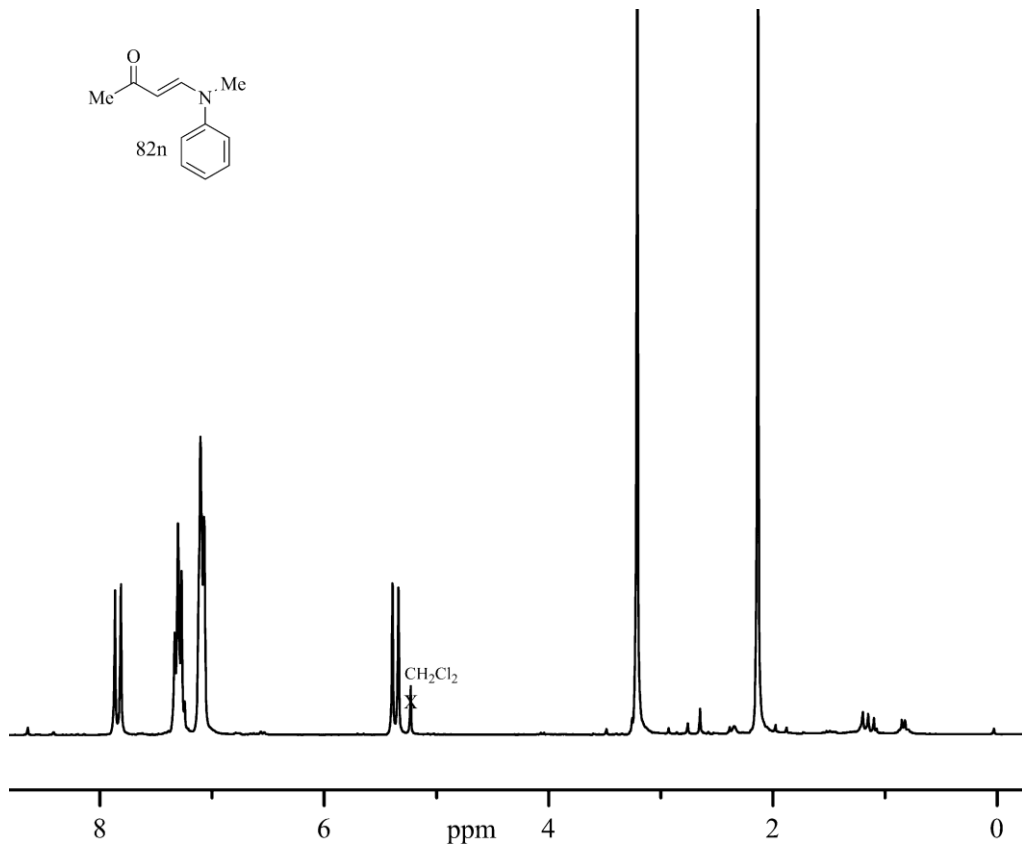
Şekil A.13 : 82l'nin ¹H NMR spektrumu



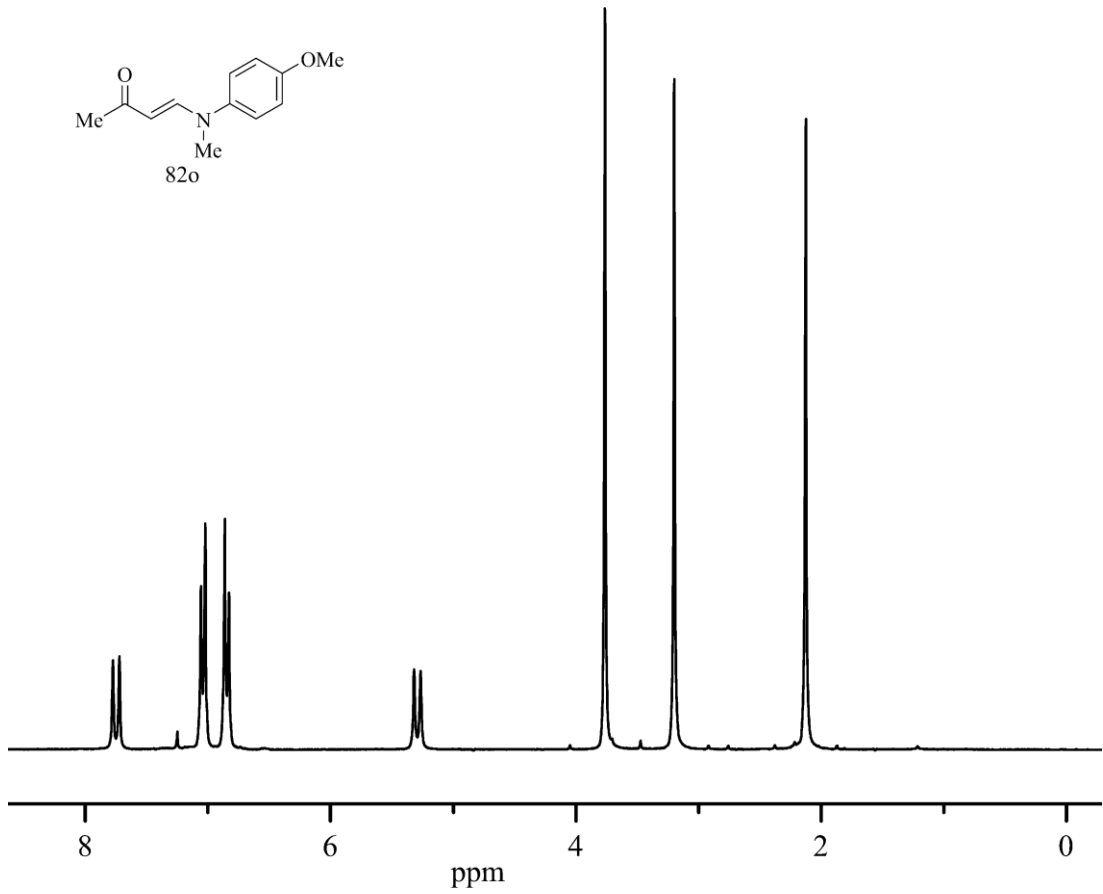
Şekil A.14 : 82m'nin ¹H NMR spektrumu



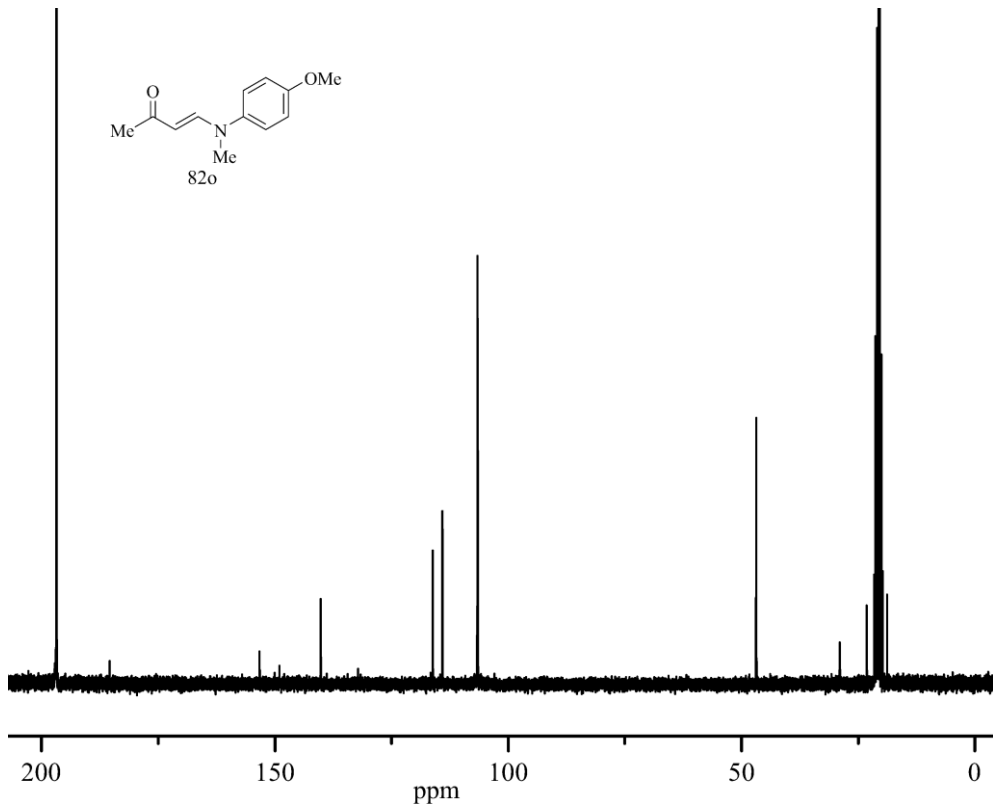
Şekil A.15 : 82m'nin ¹³C NMR spektrumu



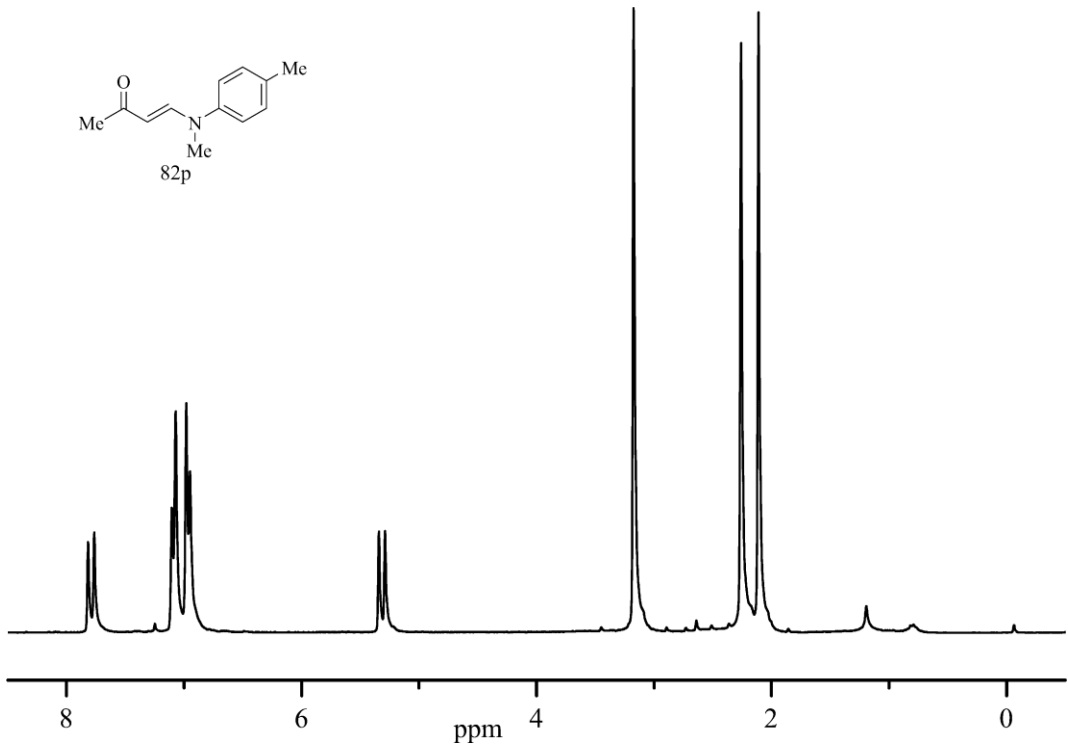
Şekil A.16 : 82n'nin ¹H NMR spektrumu



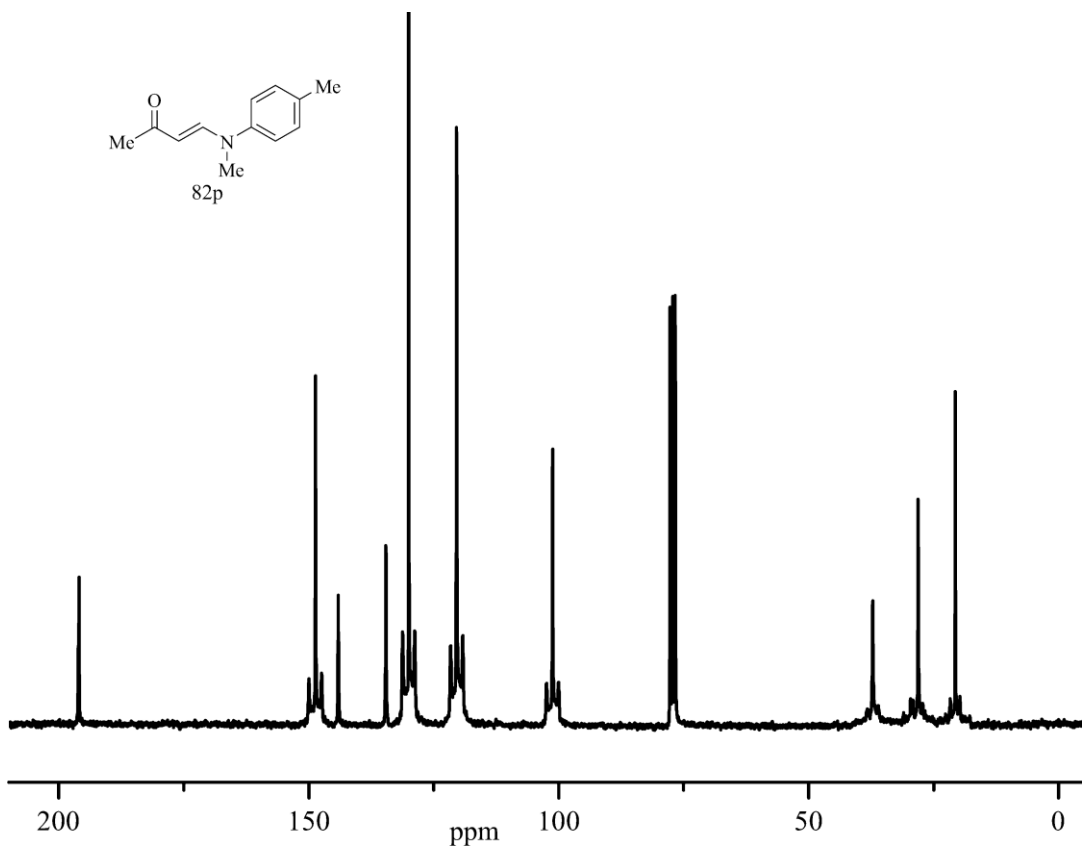
Şekil A.17 : 82o'nun ¹H NMR spektrumu



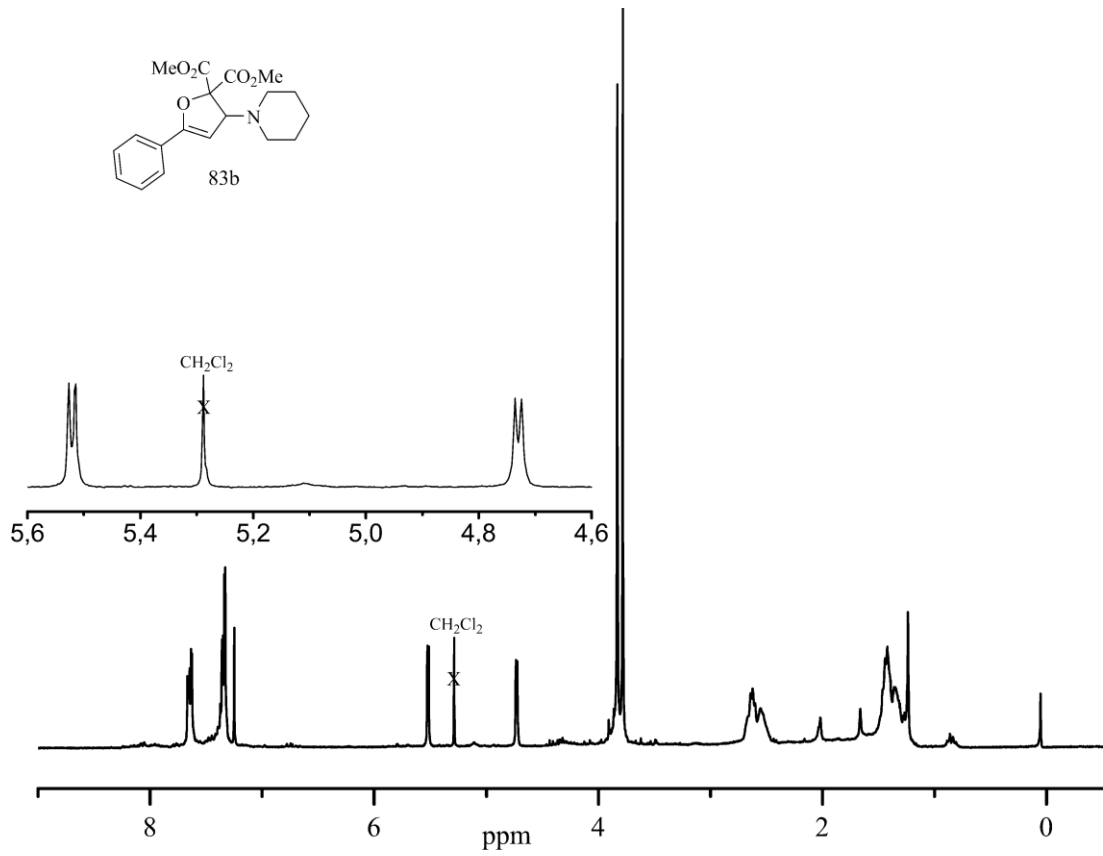
Şekil A.18 : 82o'nun ¹³C NMR spektrumu



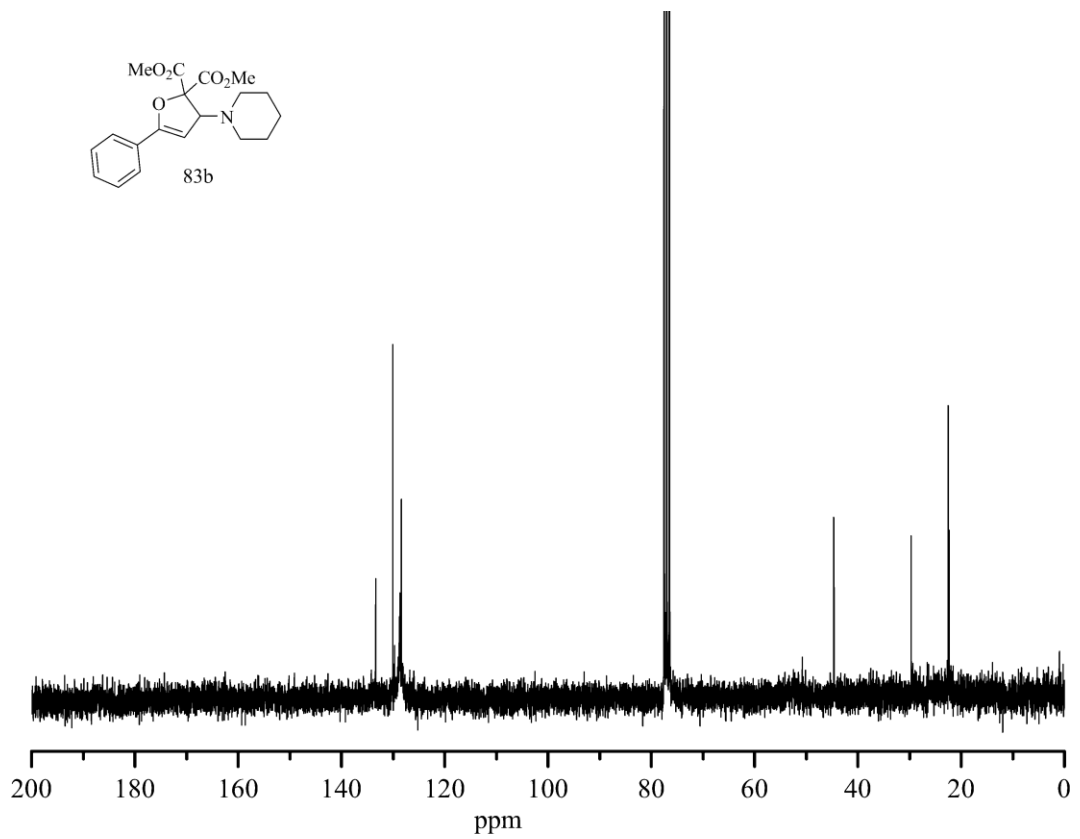
Şekil A.19 : 82p'nin ¹H NMR spektrumu



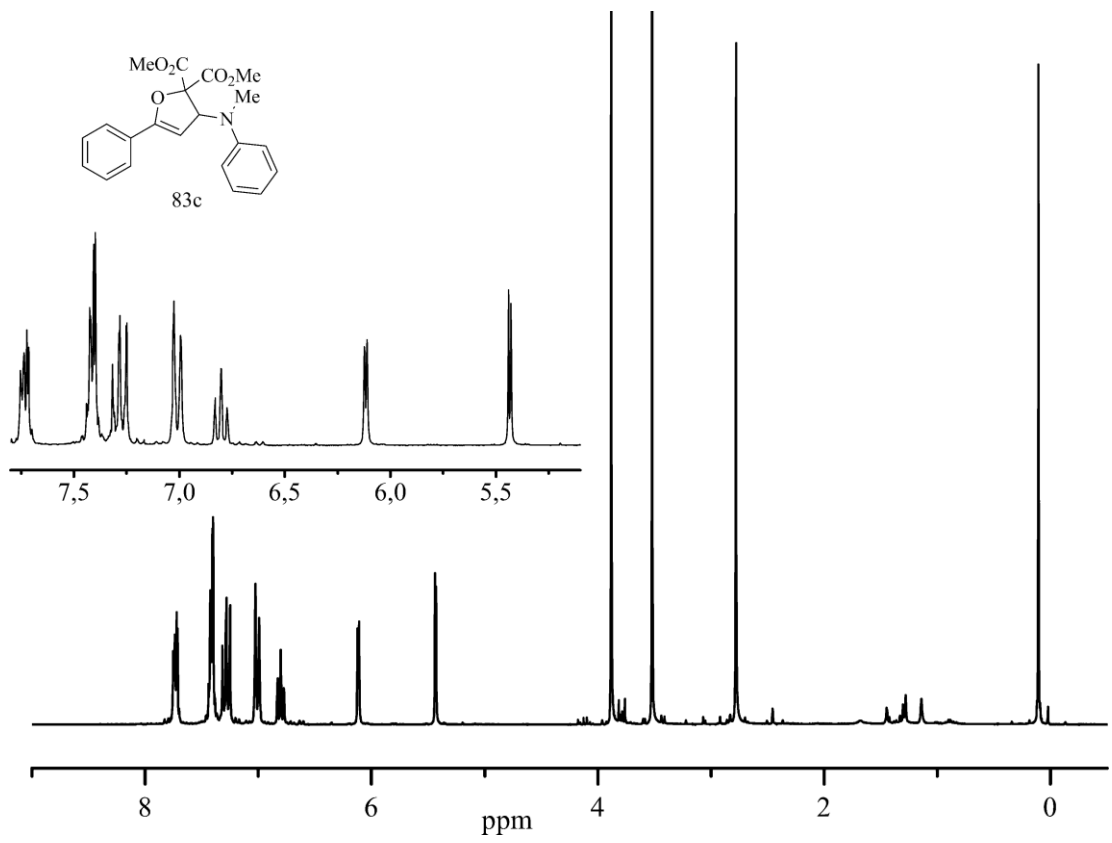
Şekil A.20 : 82p'nin ¹³C NMR spektrumu



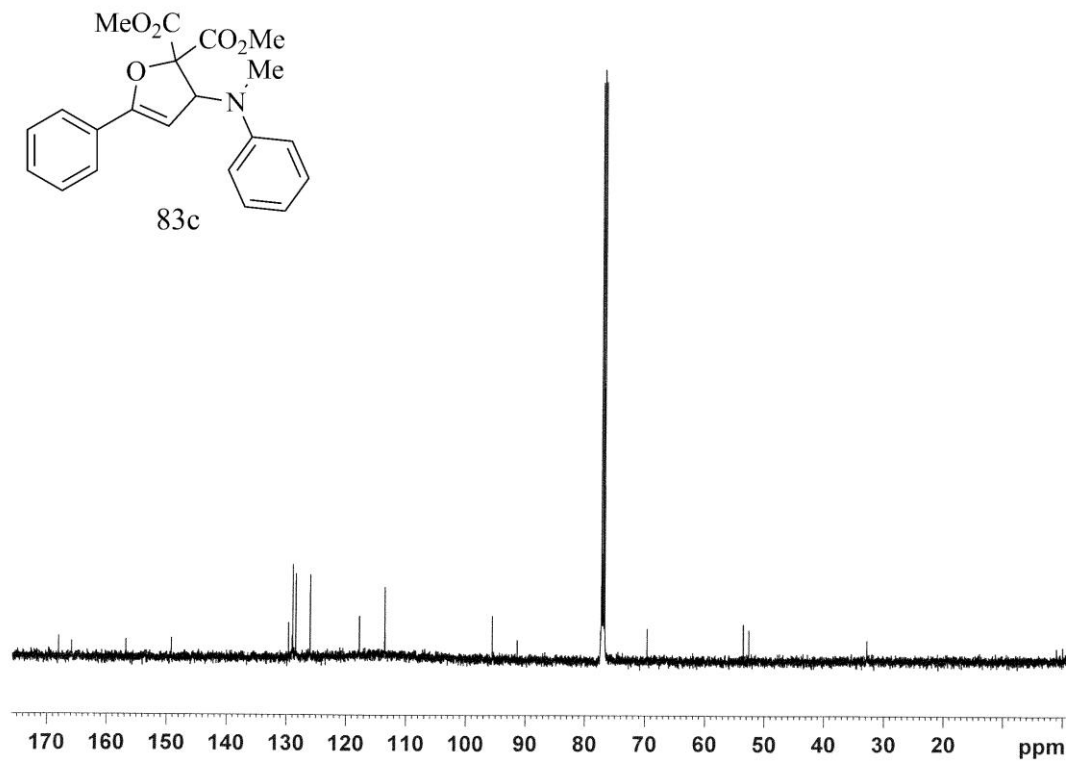
Şekil A.21 : 83b'nin ¹H NMR spektrumu



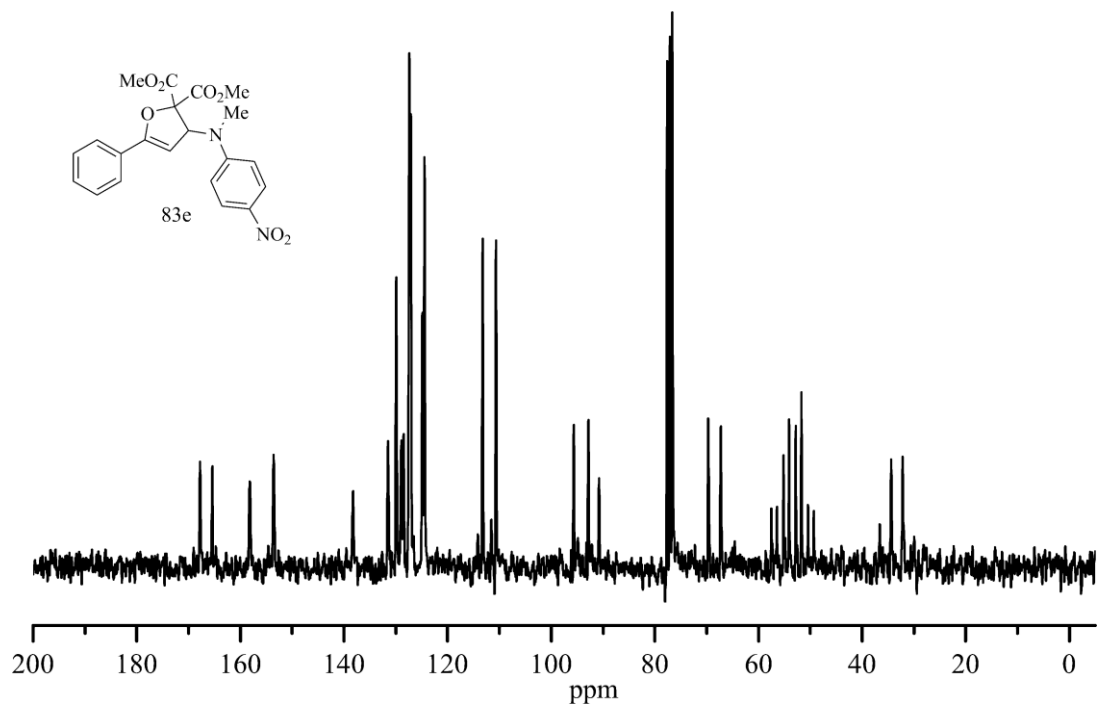
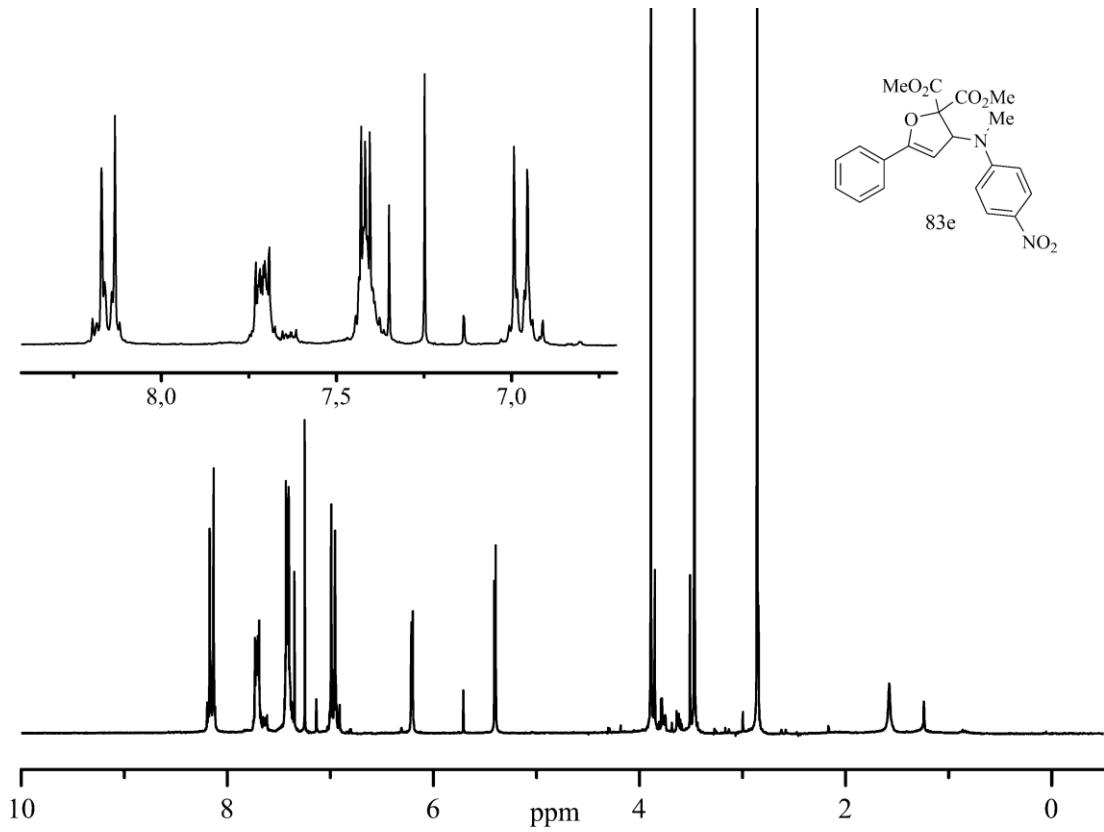
Şekil A.22 : 83b'nin ¹³C NMR spektrumu

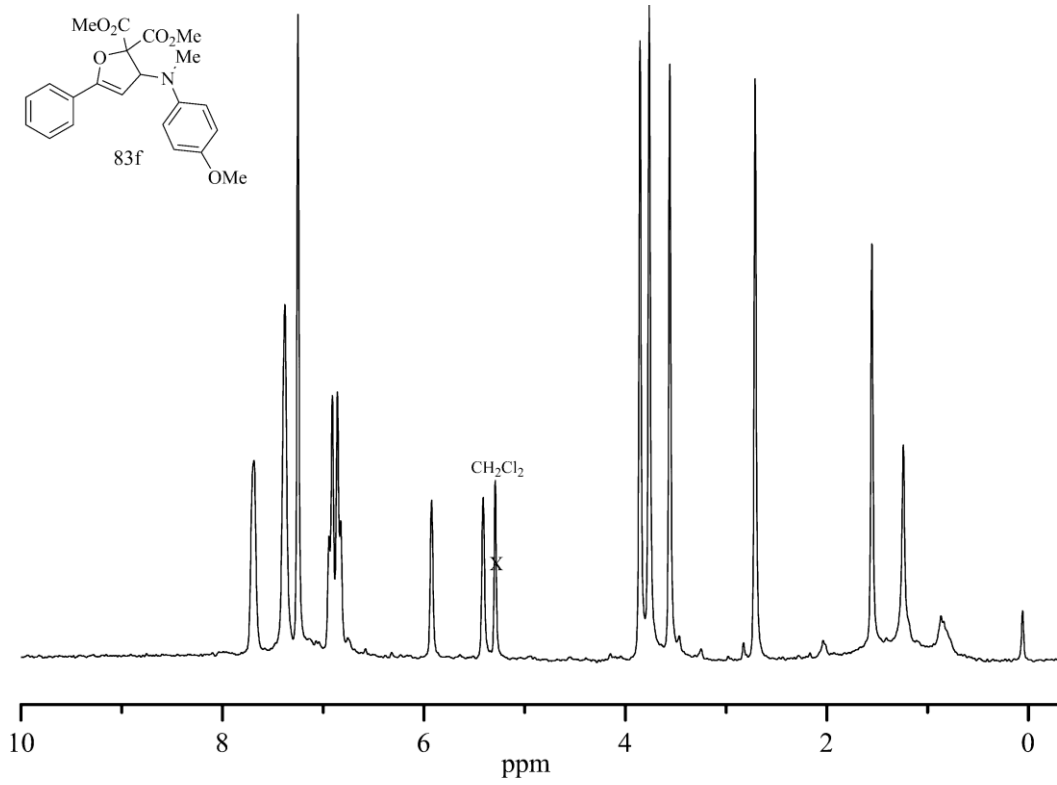


Şekil A.23 : 83c'nin ¹H NMR spektrumu

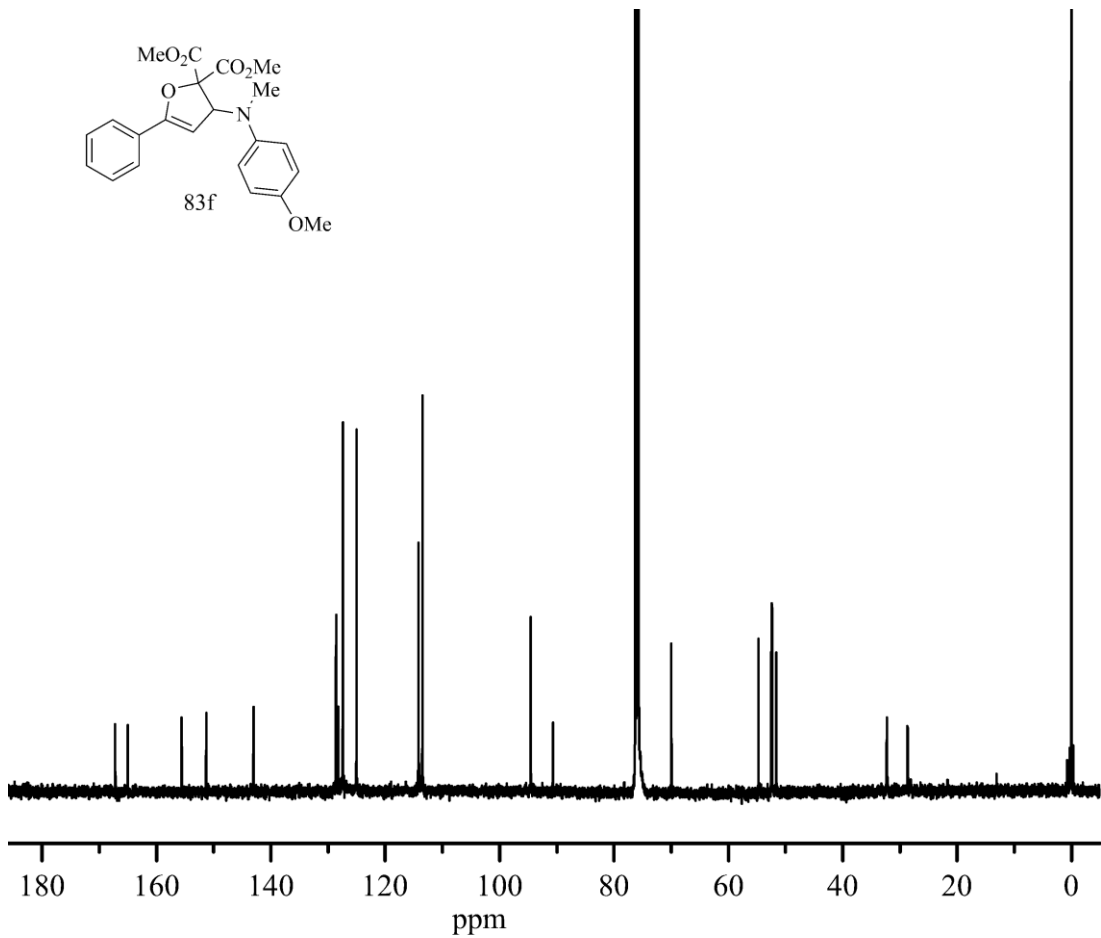


Şekil A.24 : 83c'nin ¹³C NMR spektrumu

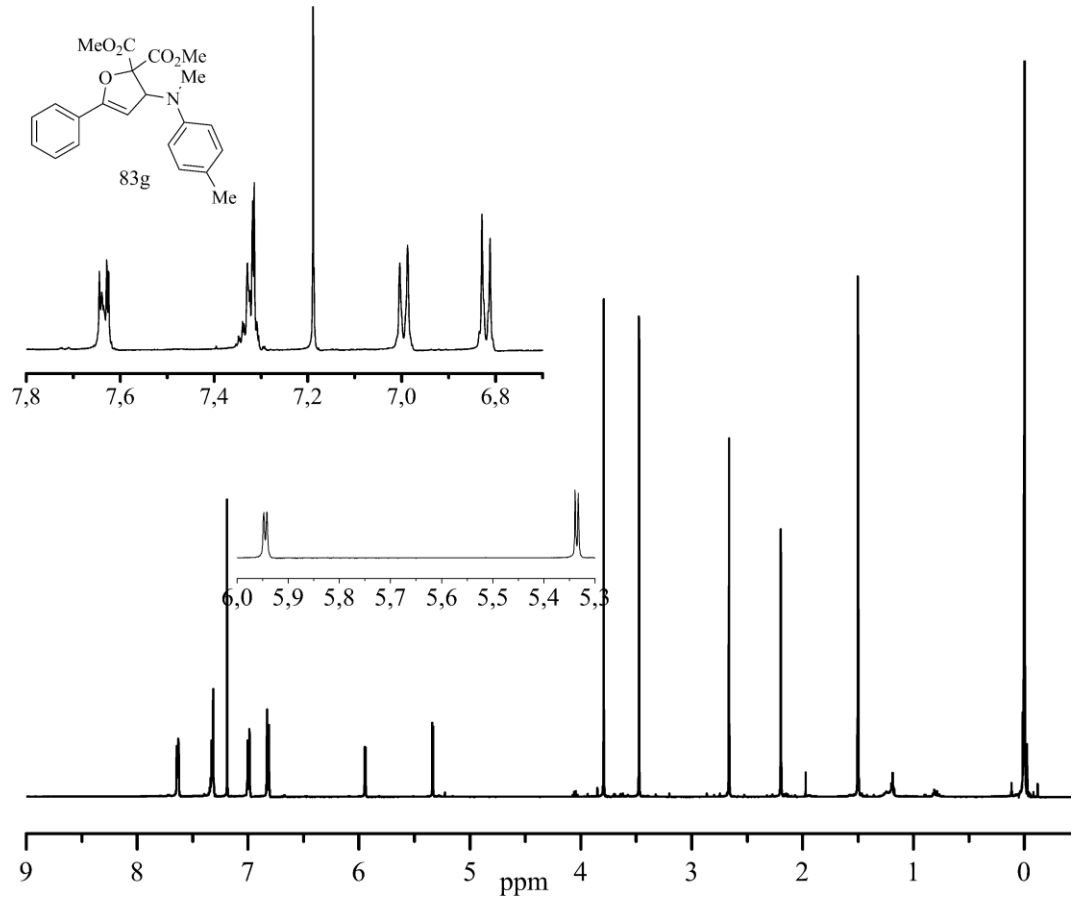




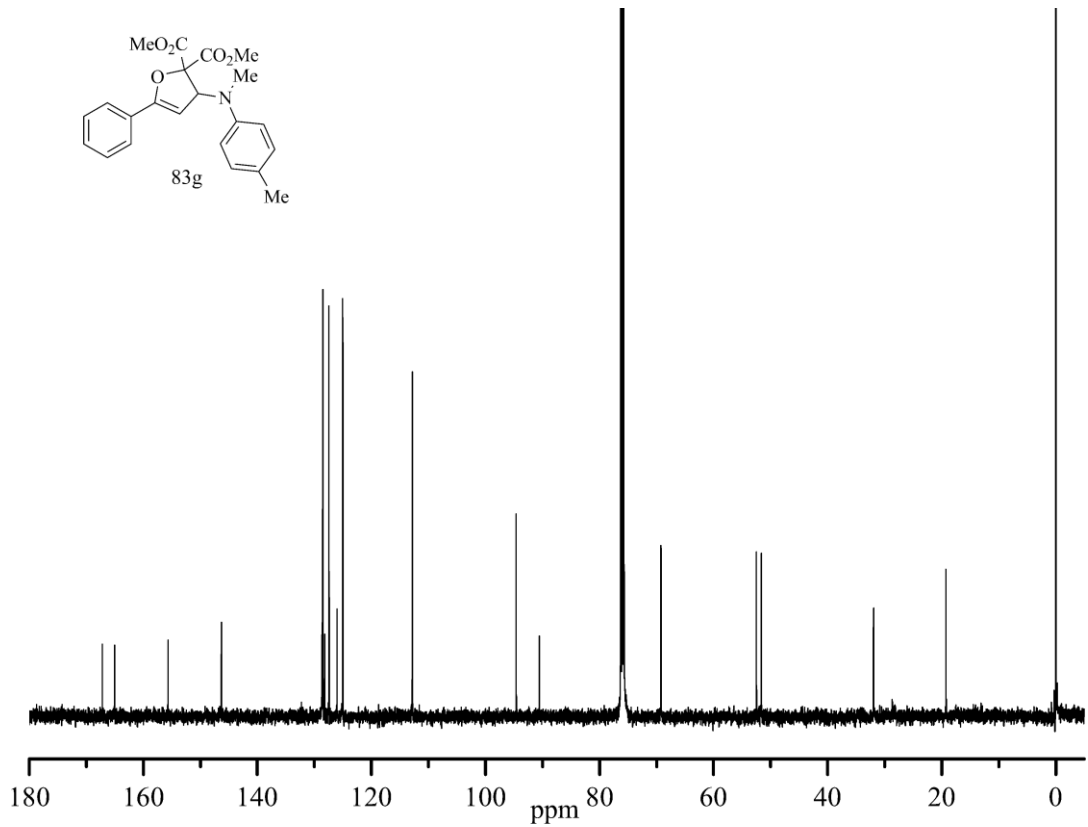
Şekil A.27 : 83f'nin $^1\text{H NMR}$ spektrumu



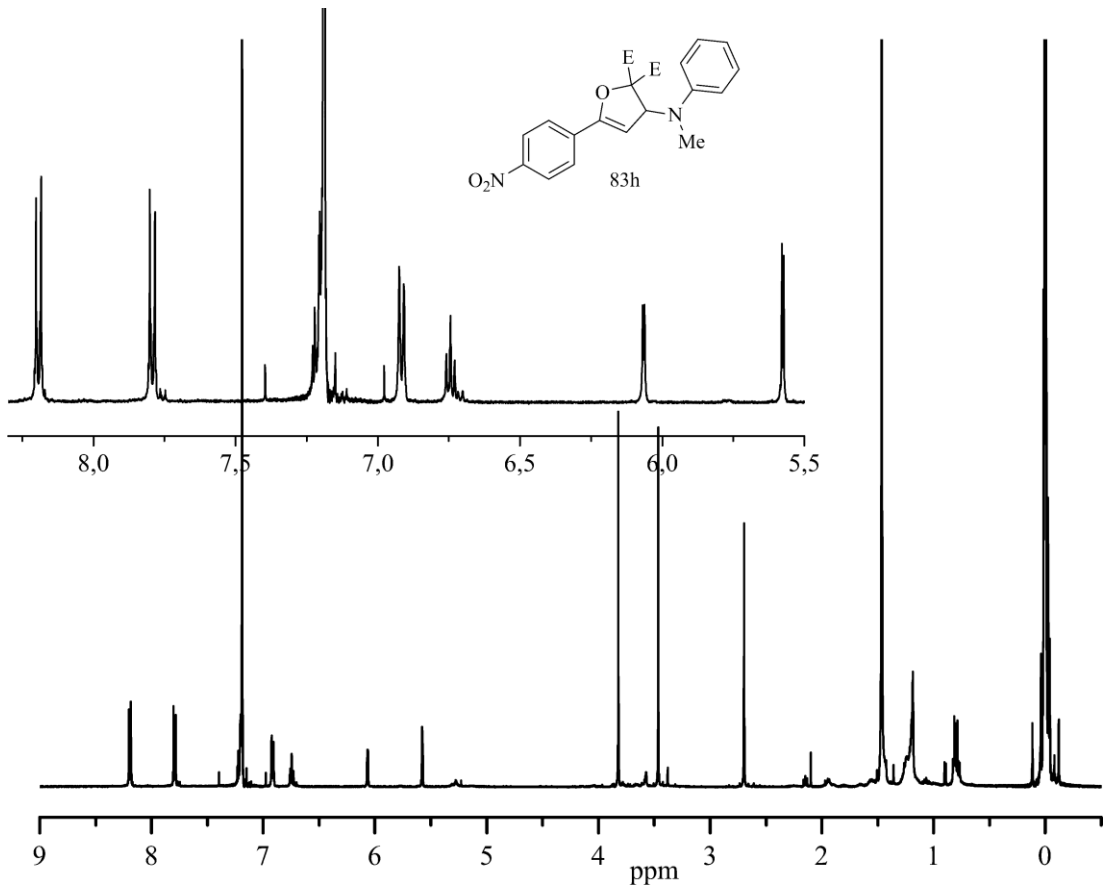
Şekil A.28 : 83f'nin $^{13}\text{C NMR}$ spektrumu



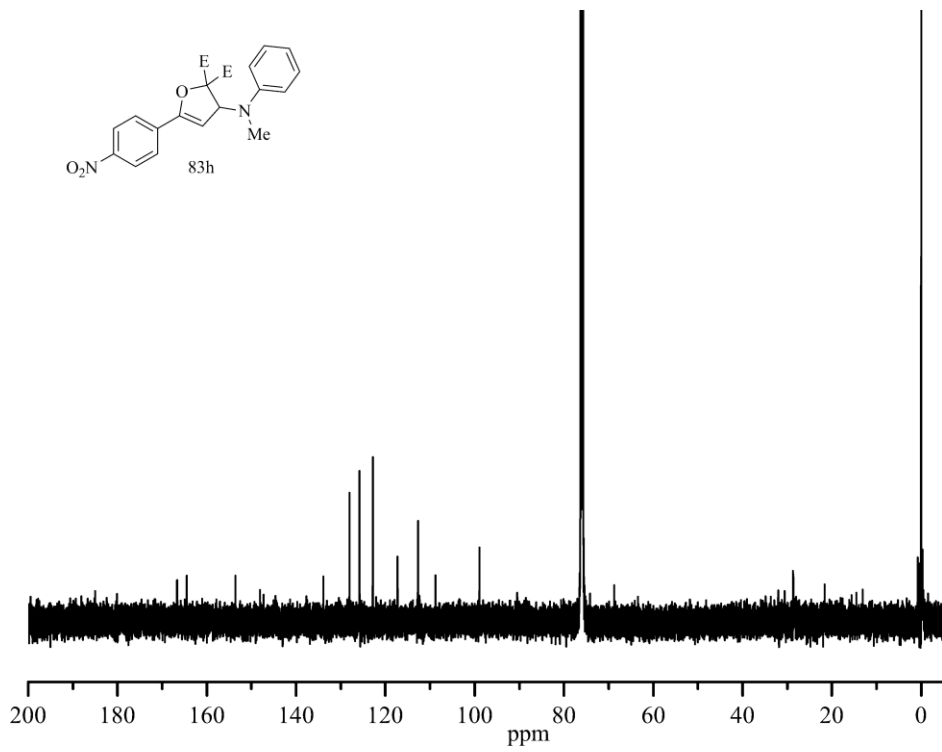
Şekil A.29 : 83g'nin ^1H NMR spektrumu



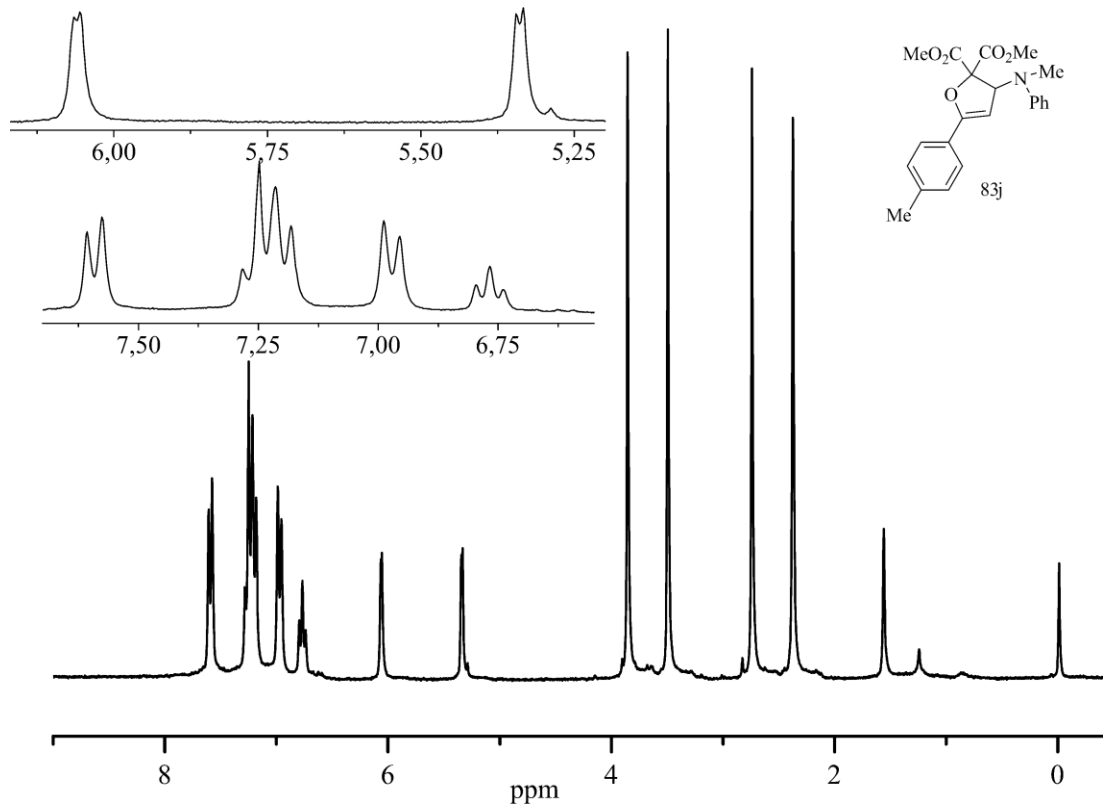
Şekil A.30 : 83g'nin ^{13}C NMR spektrumu



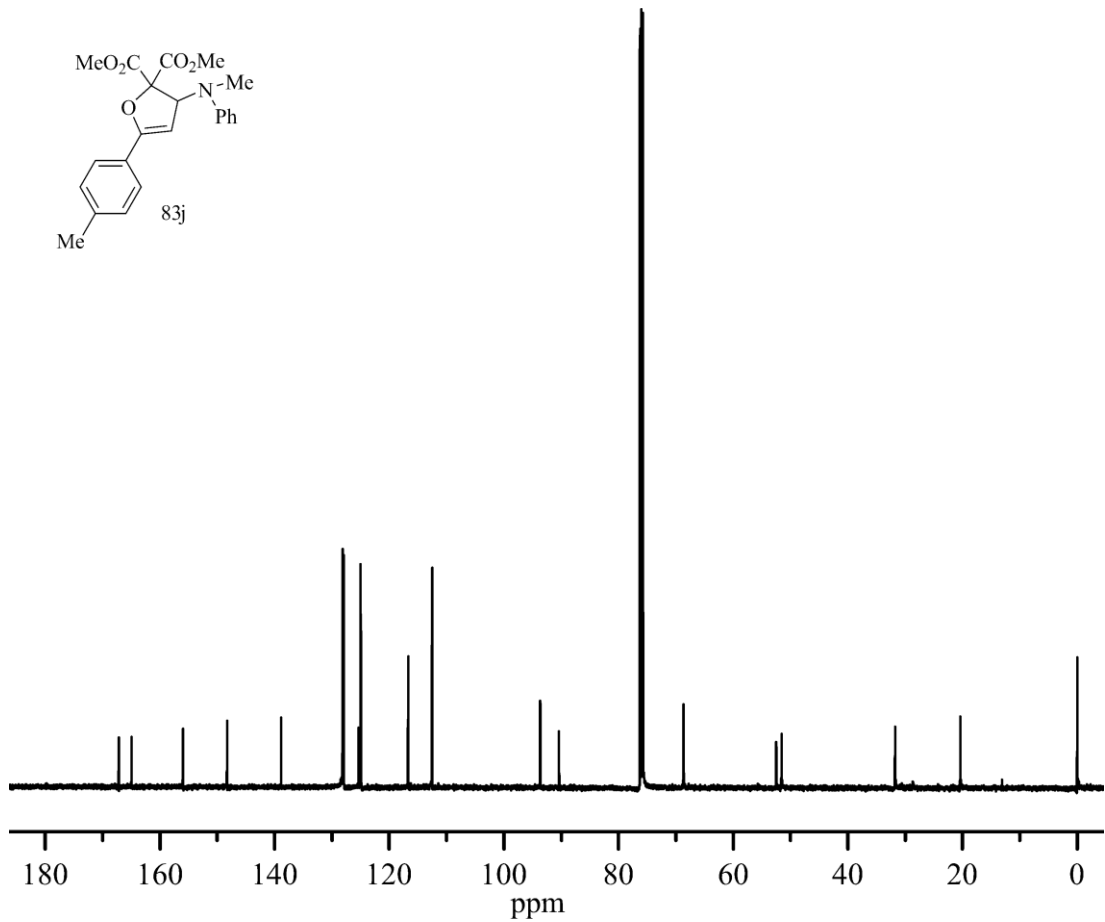
Şekil A.31 : 83h'nin ^1H NMR spektrumu



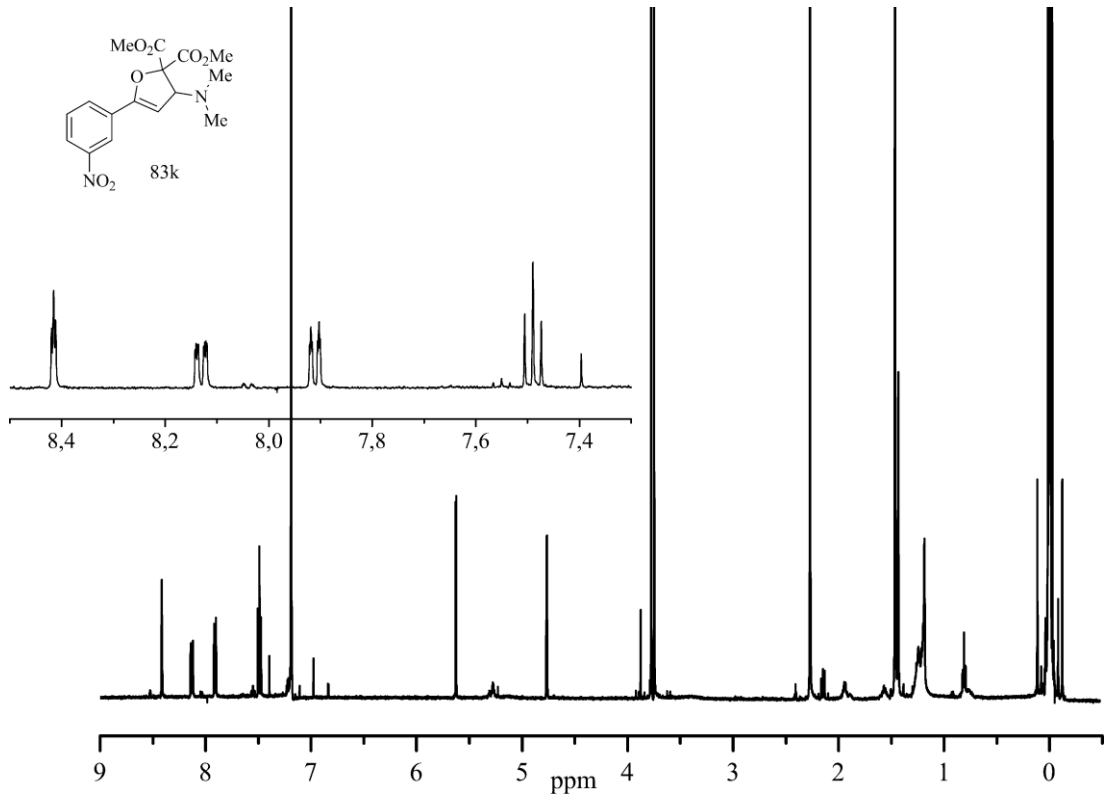
Şekil A.32 : 83h'nin ^{13}C NMR spektrumu



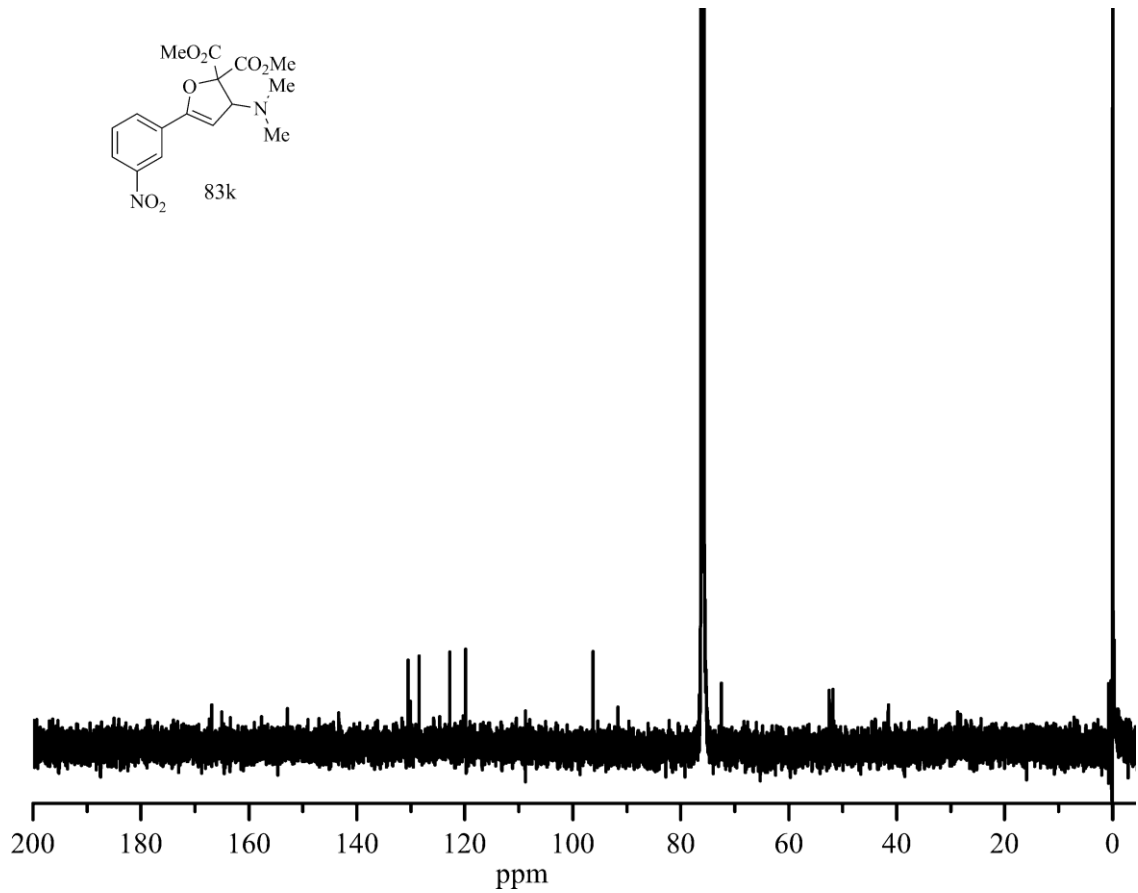
Şekil A.33 : 83j'nin ¹H NMR spektrumu



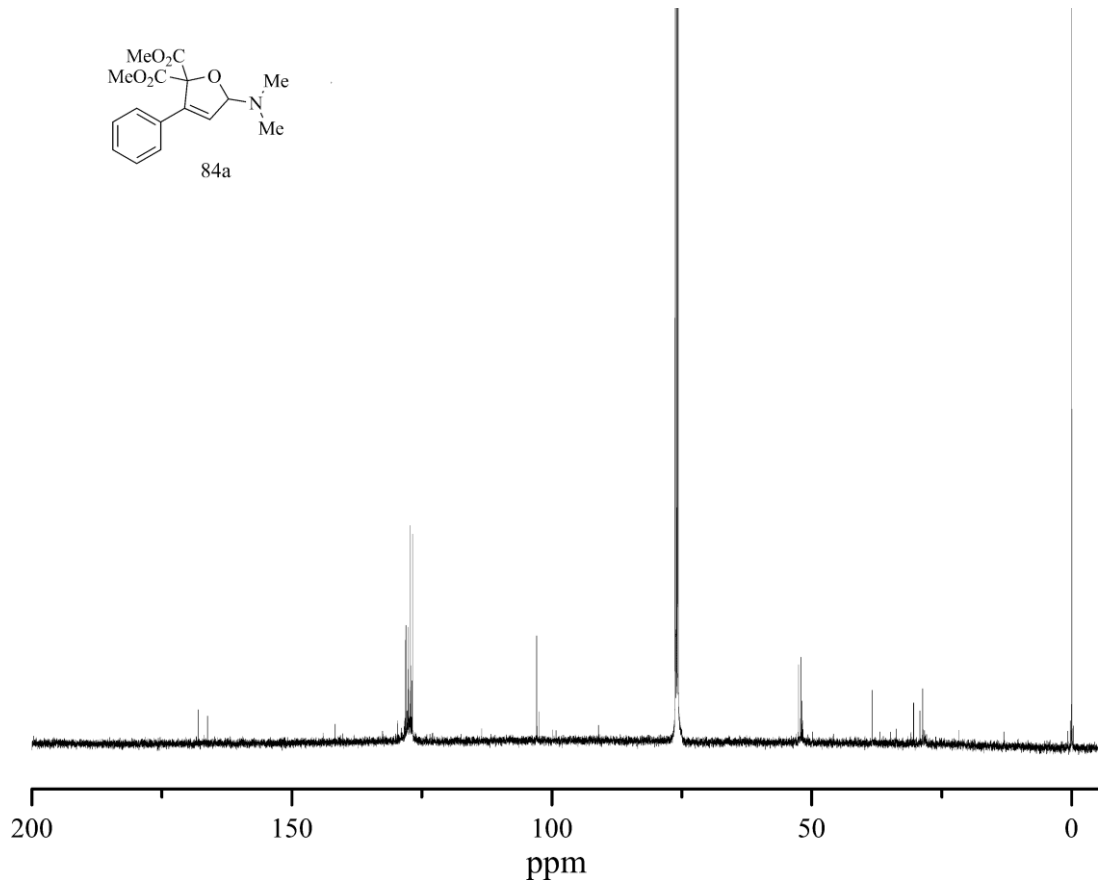
Şekil A.34 : 83j'nin ¹³C NMR spektrumu



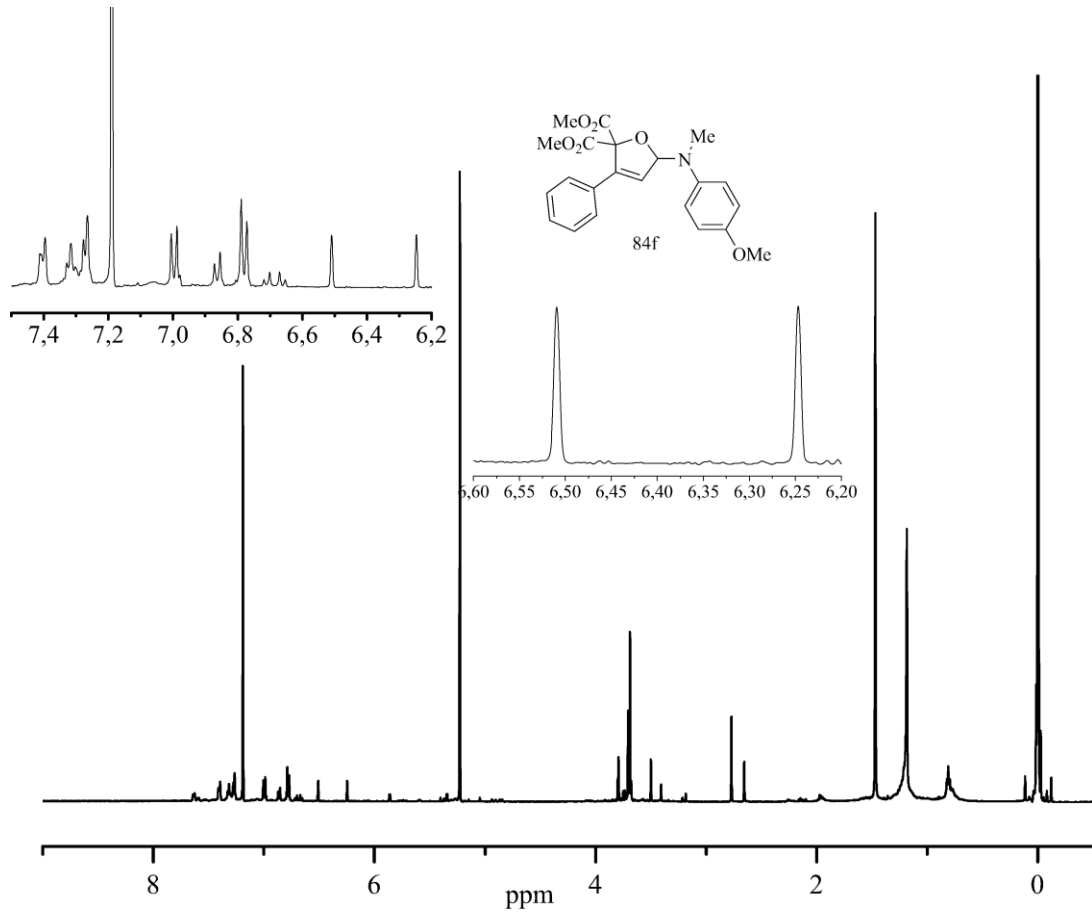
Şekil A.35 : 83k'nin ¹H NMR spektrumu



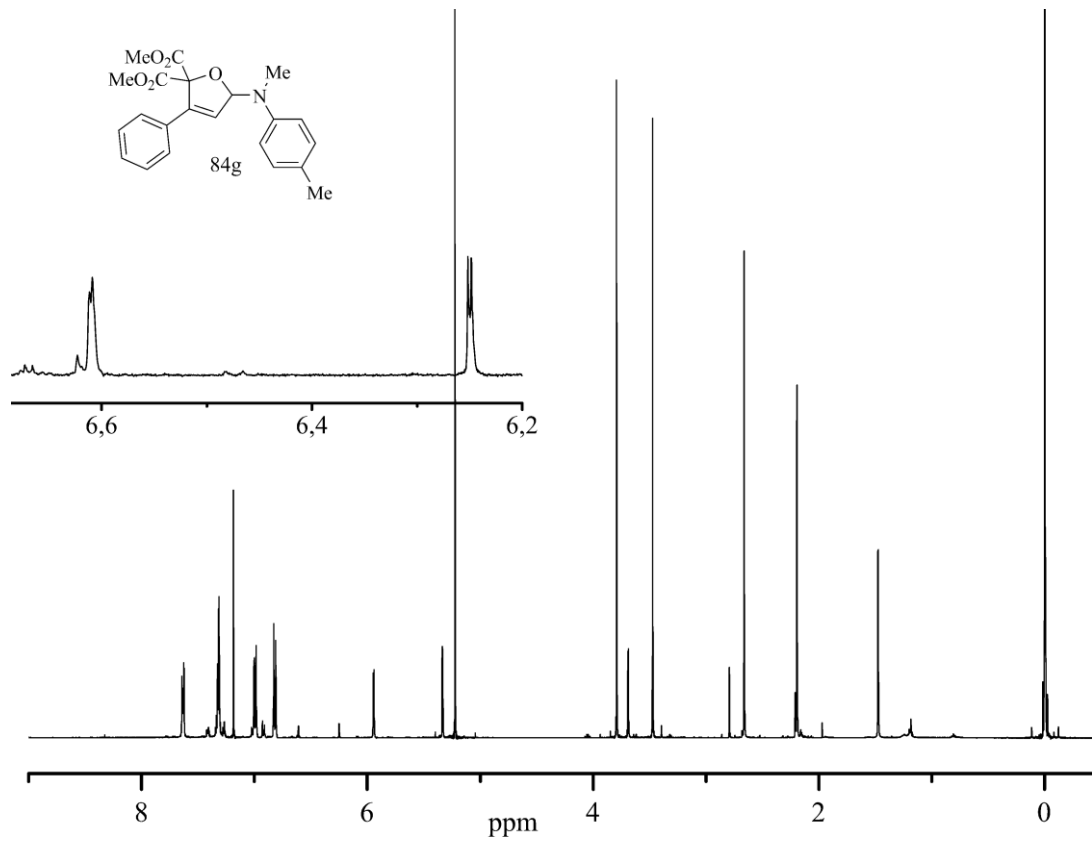
Şekil A.36 : 83k'nin ¹³C NMR spektrumu



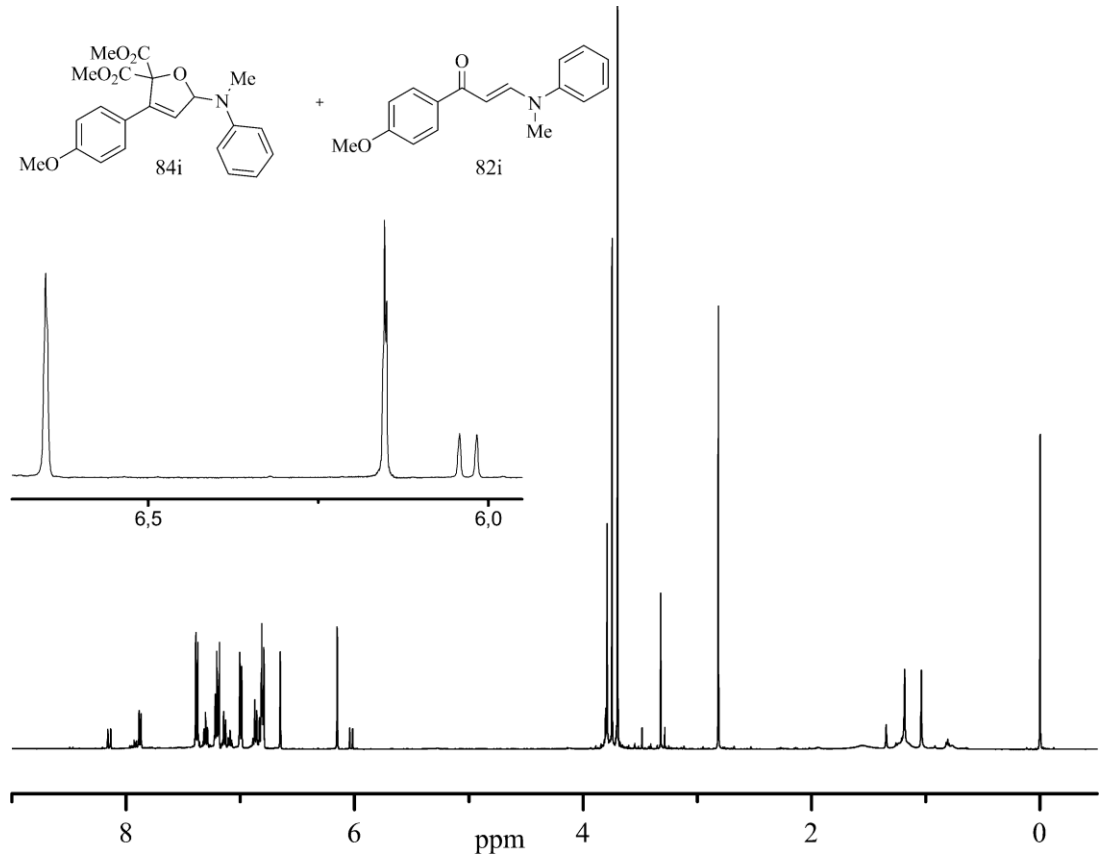
Şekil A.37 : 84a'nın ^{13}C NMR spektrumu



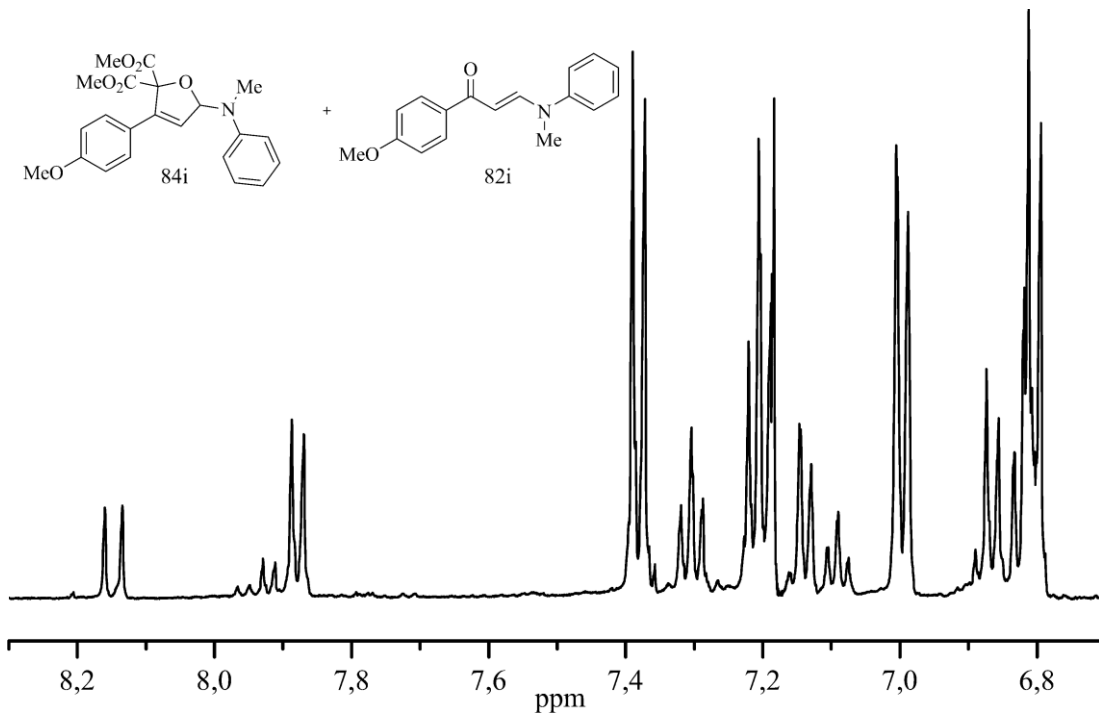
Şekil A.38 : 84f:83f (1.58:0.68) karışımının ^1H NMR spektrumu



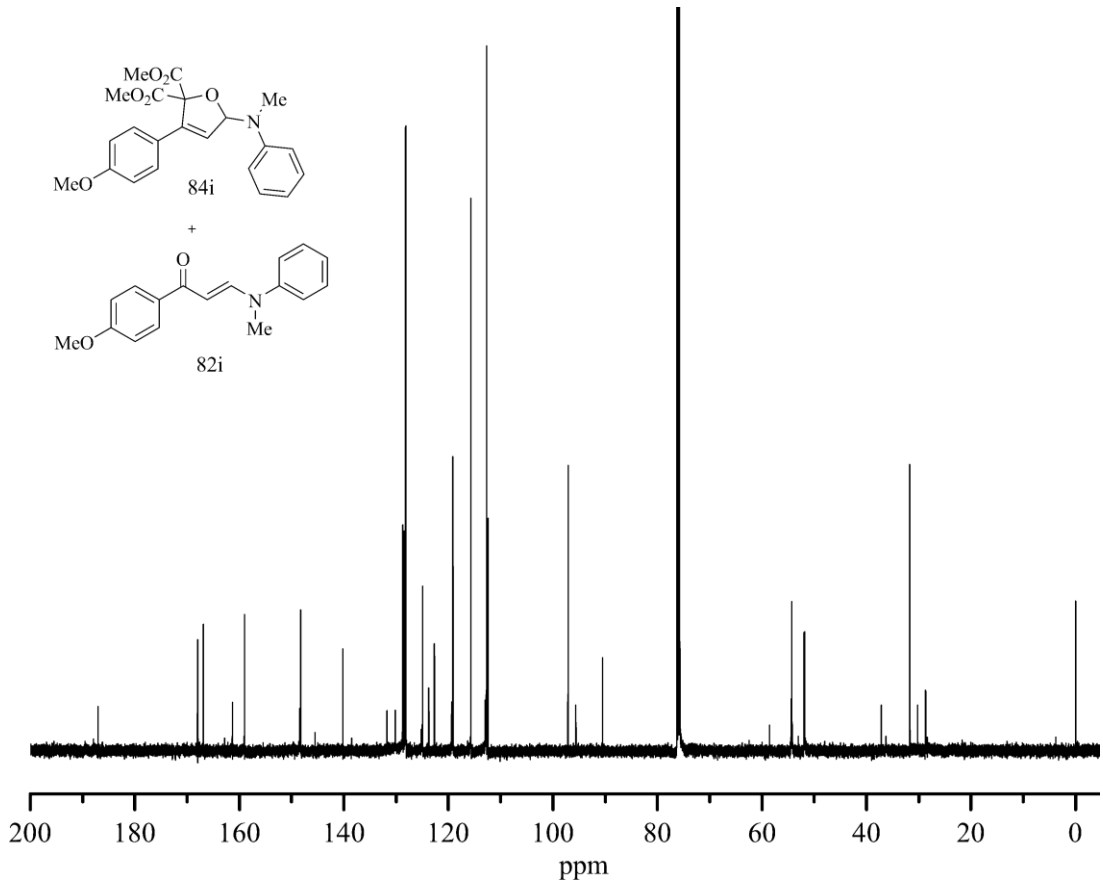
Şekil A.39 : 83g:84g (9:1) karışımının ^1H NMR spektrumu



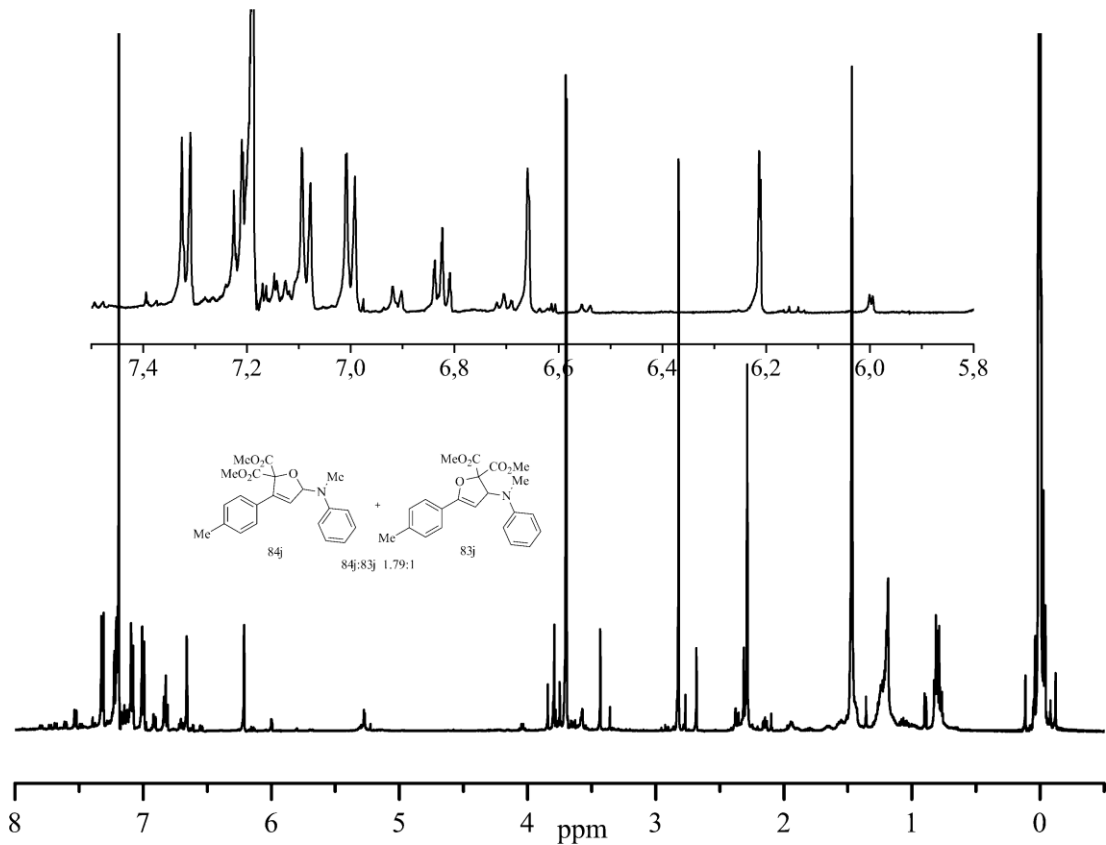
Şekil A.40 : 84i:82i (3:1) karışımının ^1H NMR spektrumu



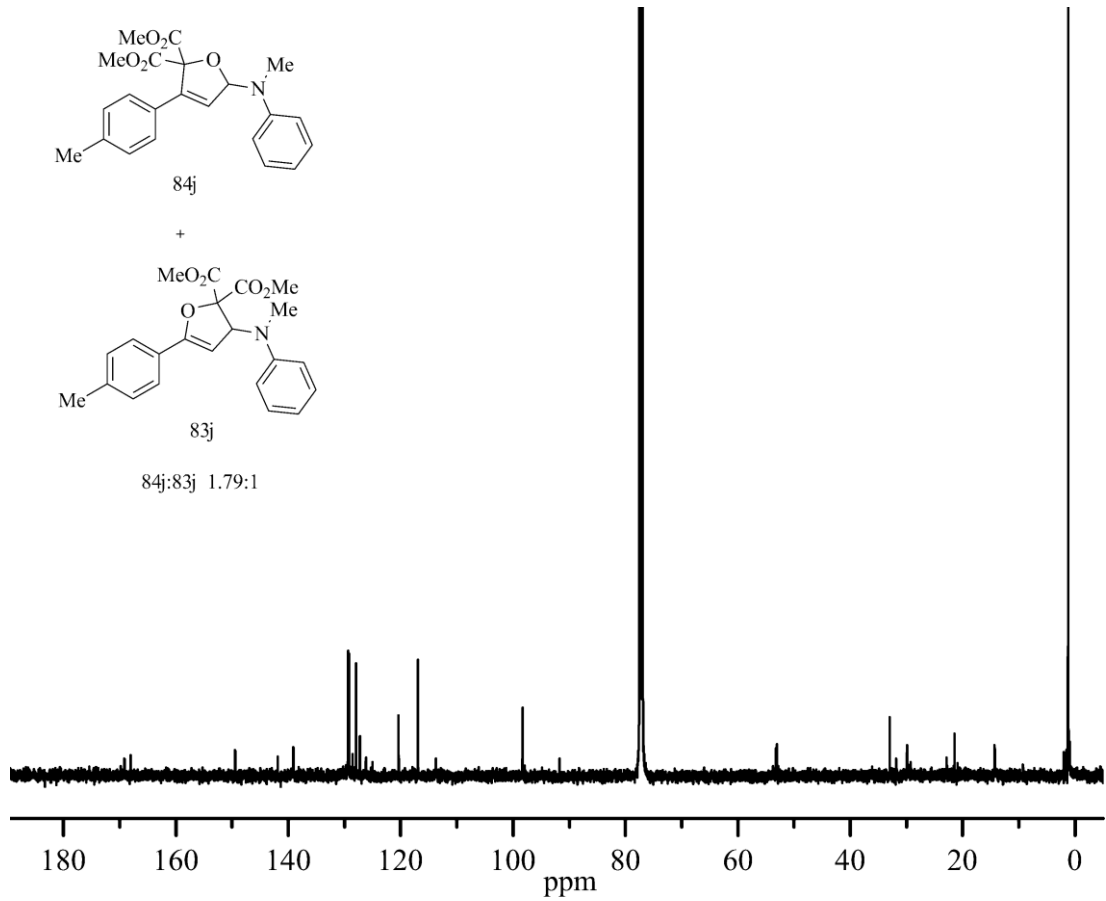
Şekil A.41 : 84i:82i (3:1) karışımının ^1H NMR spektrumunun 6.7-8.3 ppm aralığı



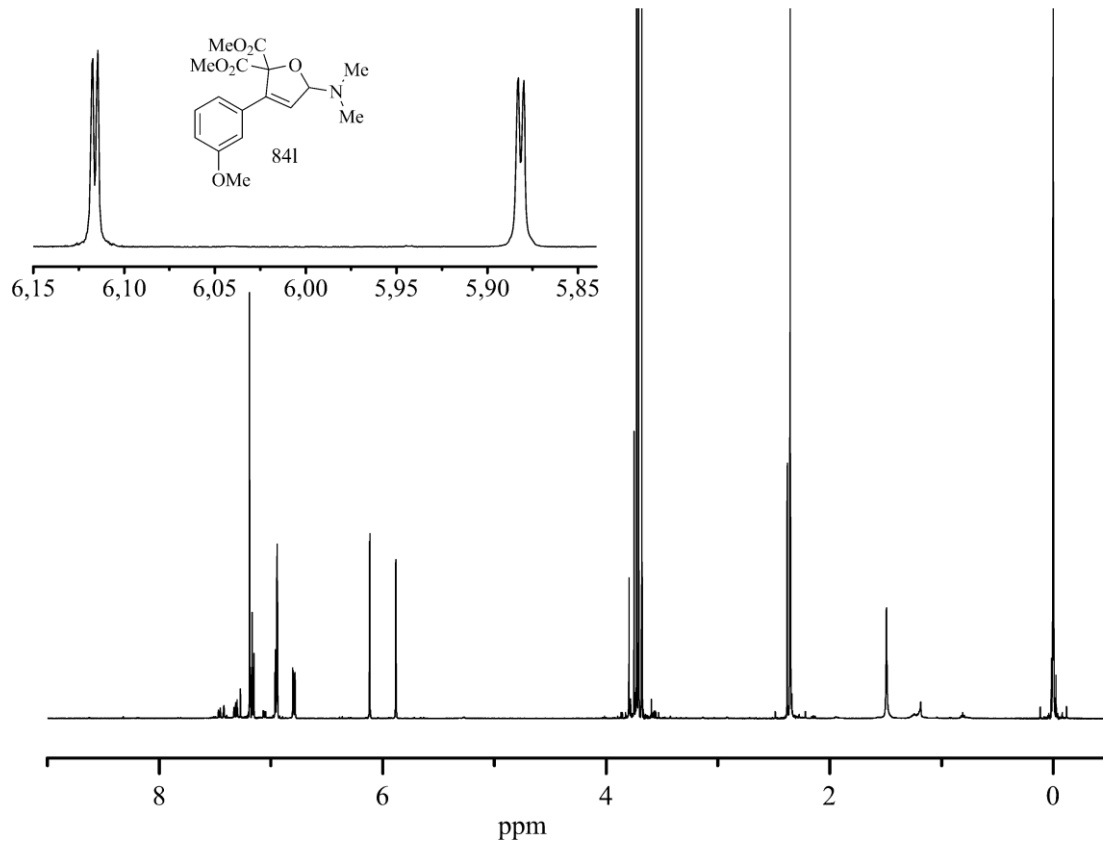
Şekil A.42 : 84i:82i (3:1) karışımının ^{13}C NMR spektrumu



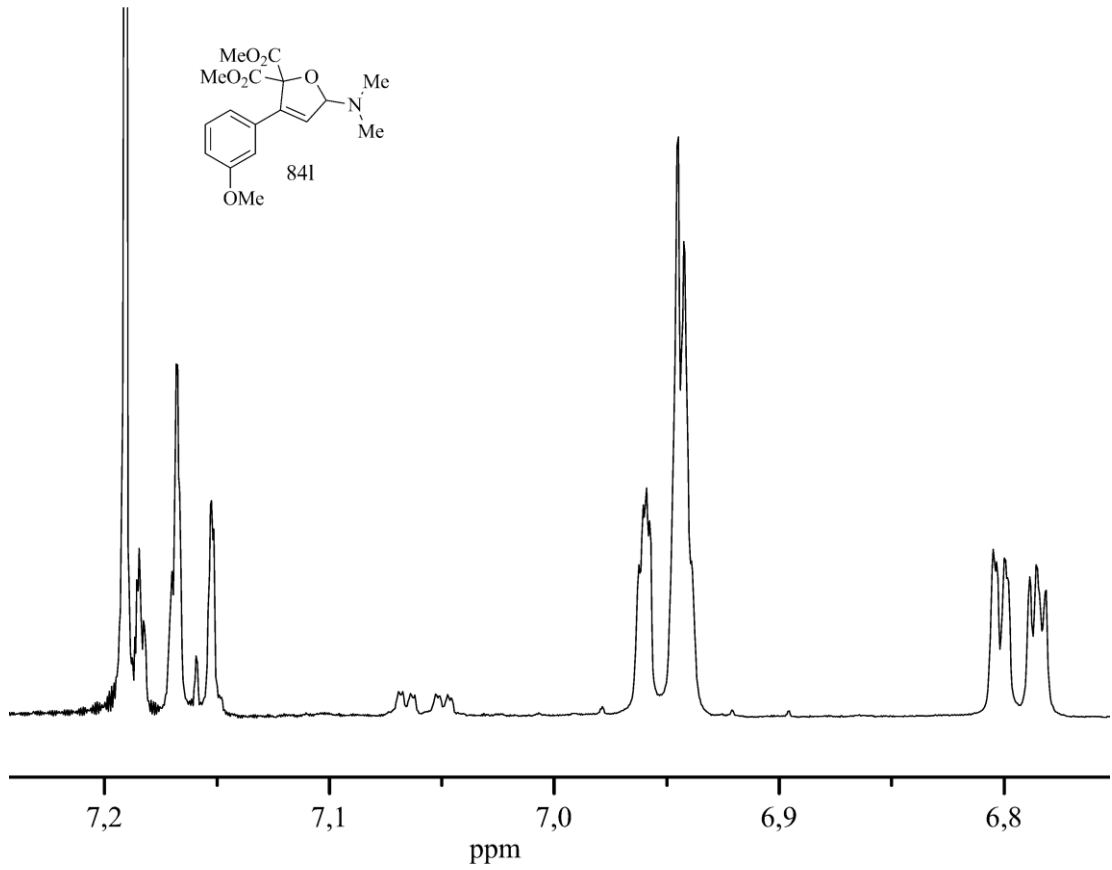
Şekil A.43 : 84j:83j (1.79:1) karışımının ^1H NMR spektrumu



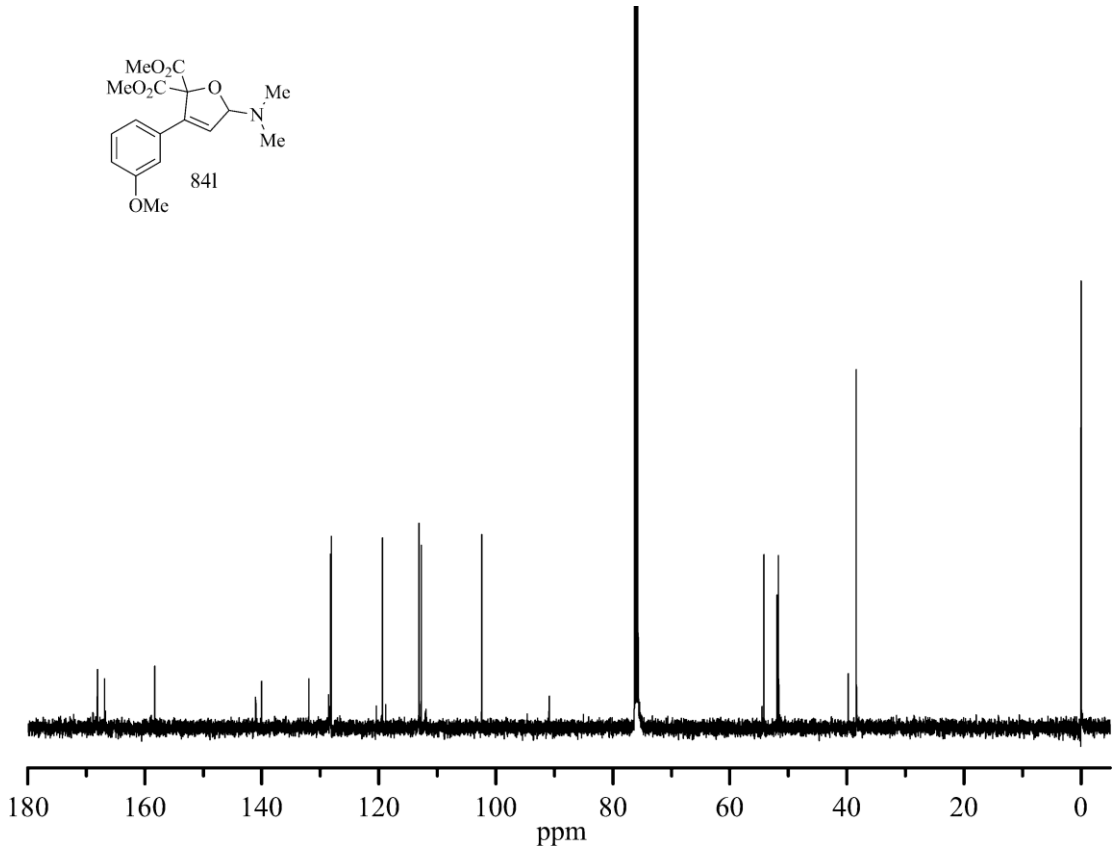
Şekil A.44 : 84j:83j (1.79:1) karışımının ^{13}C NMR spektrumu



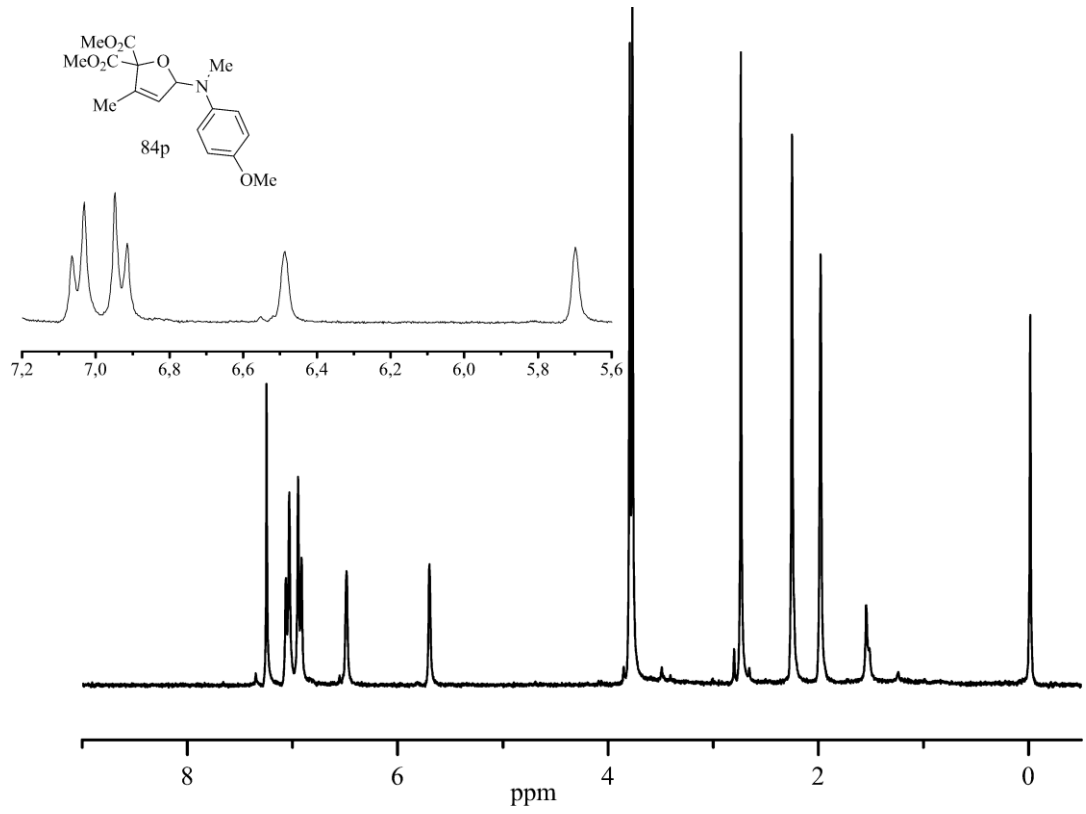
Şekil A.45 : 84l'nin ^1H NMR spektrumu



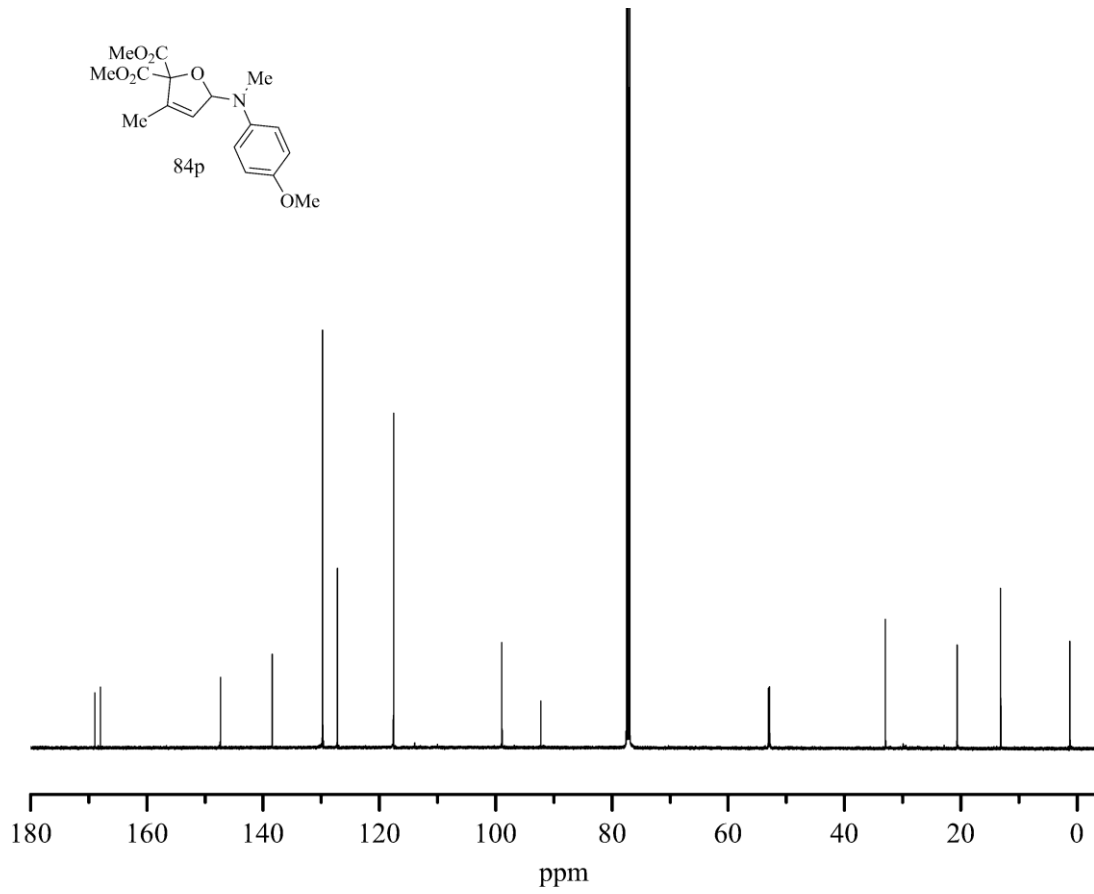
Şekil A.46 : 84l'nin ^1H NMR spektrumunun 6.75-7.25 ppm aralığı



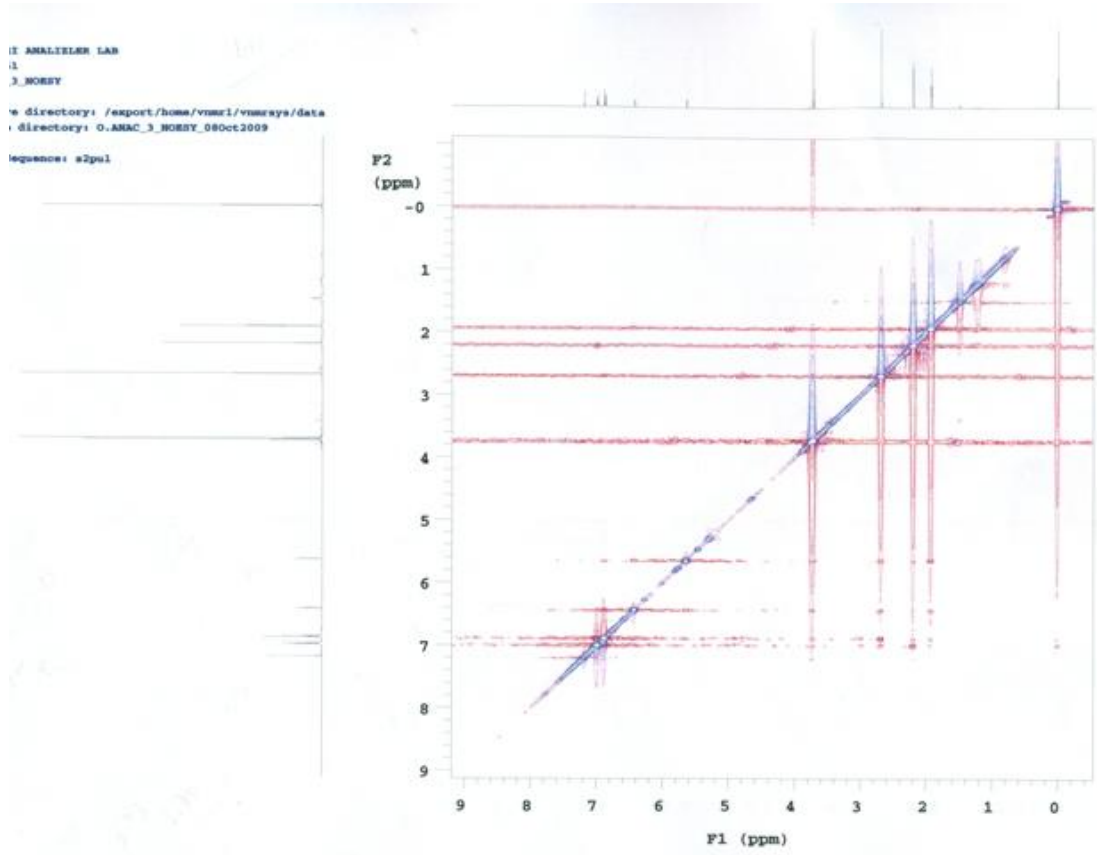
Şekil A.47 : 84l'nin ^{13}C NMR spektrumu



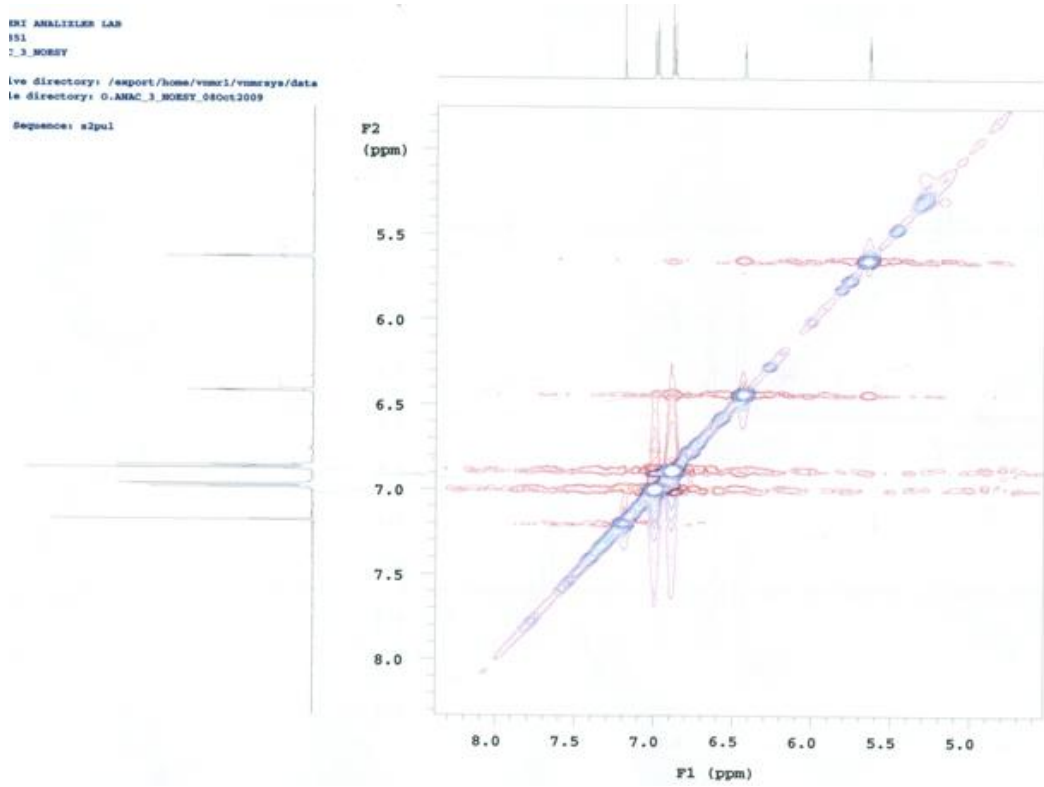
Şekil A.48 : 84p'nin ^1H NMR spektrumu



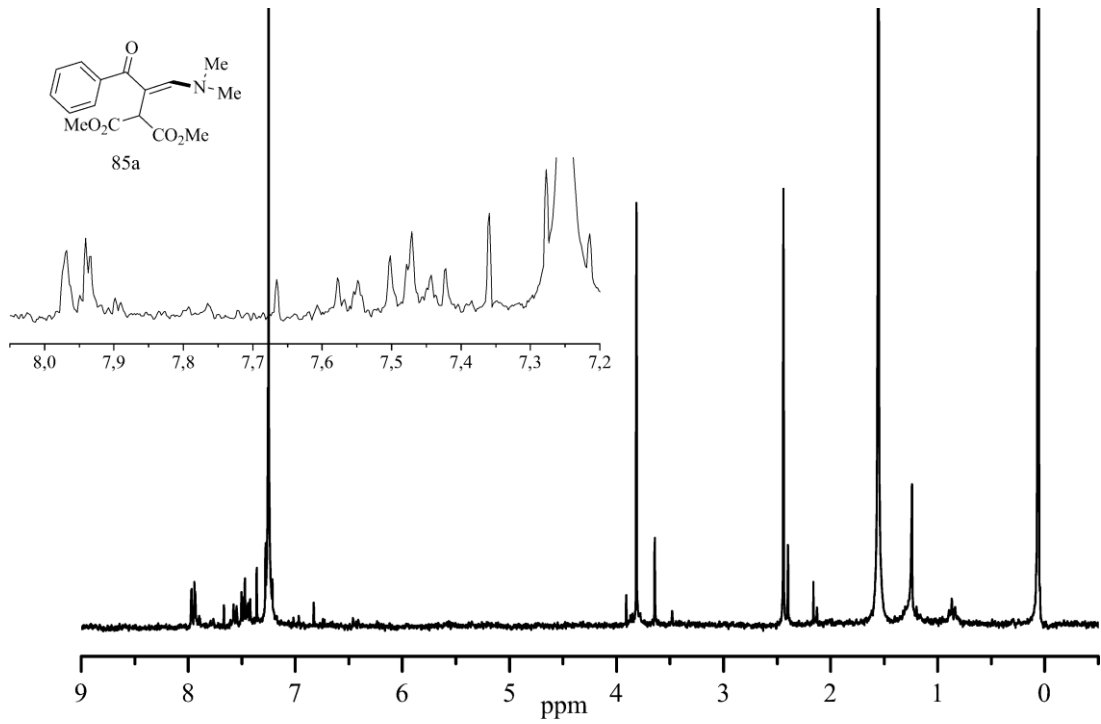
Şekil A.49 : 84p'nin ^{13}C NMR spektrumu



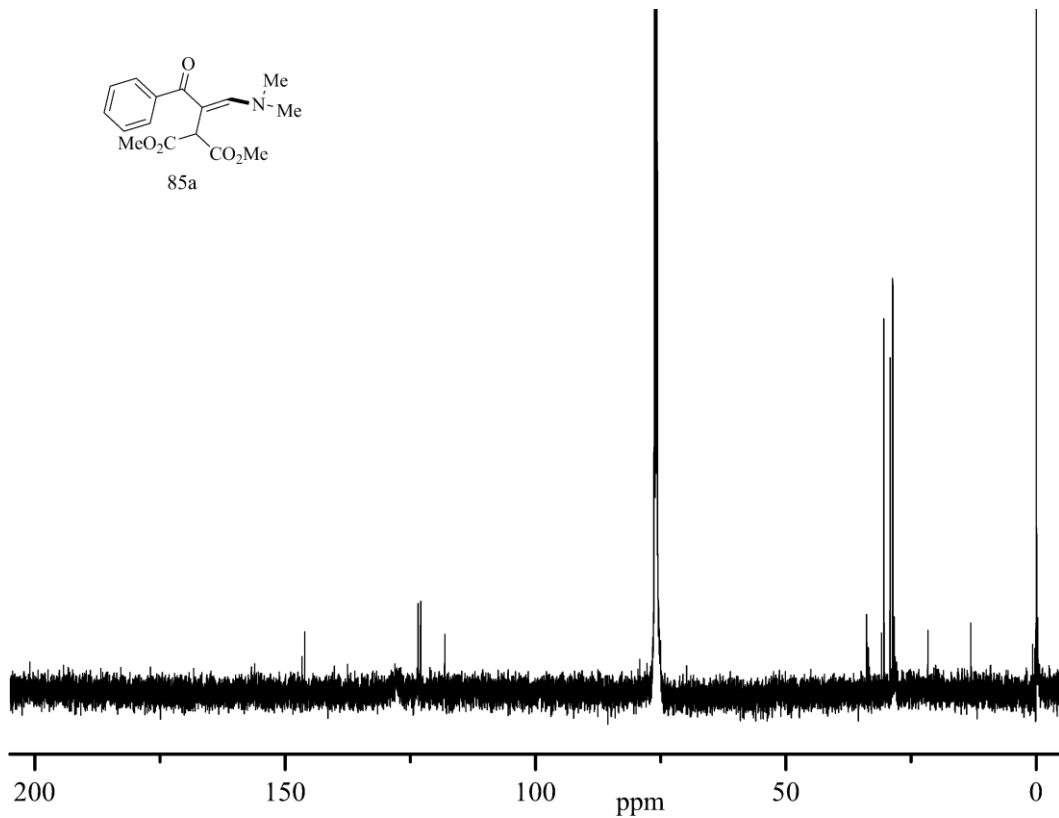
Şekil A.50 : 84p'nin NOESY spektrumu-1



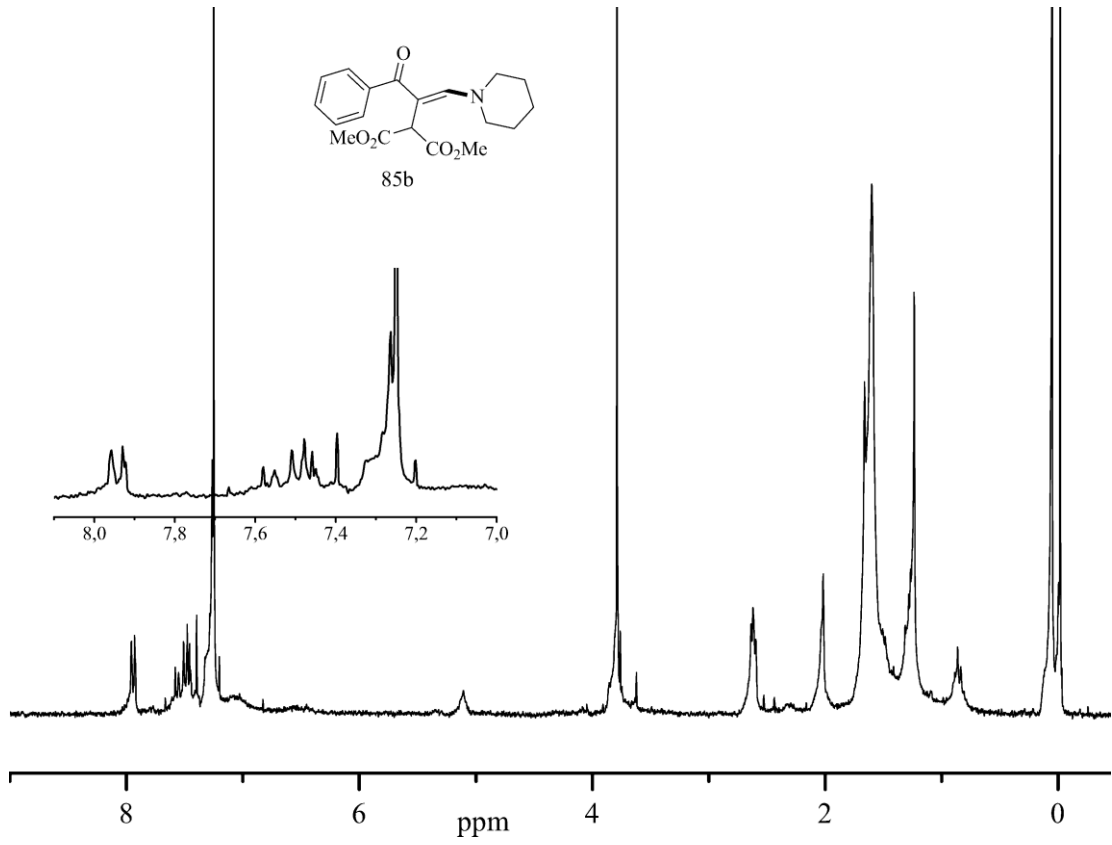
Şekil A.51 : 84p'nin NOESY spektrumu-2



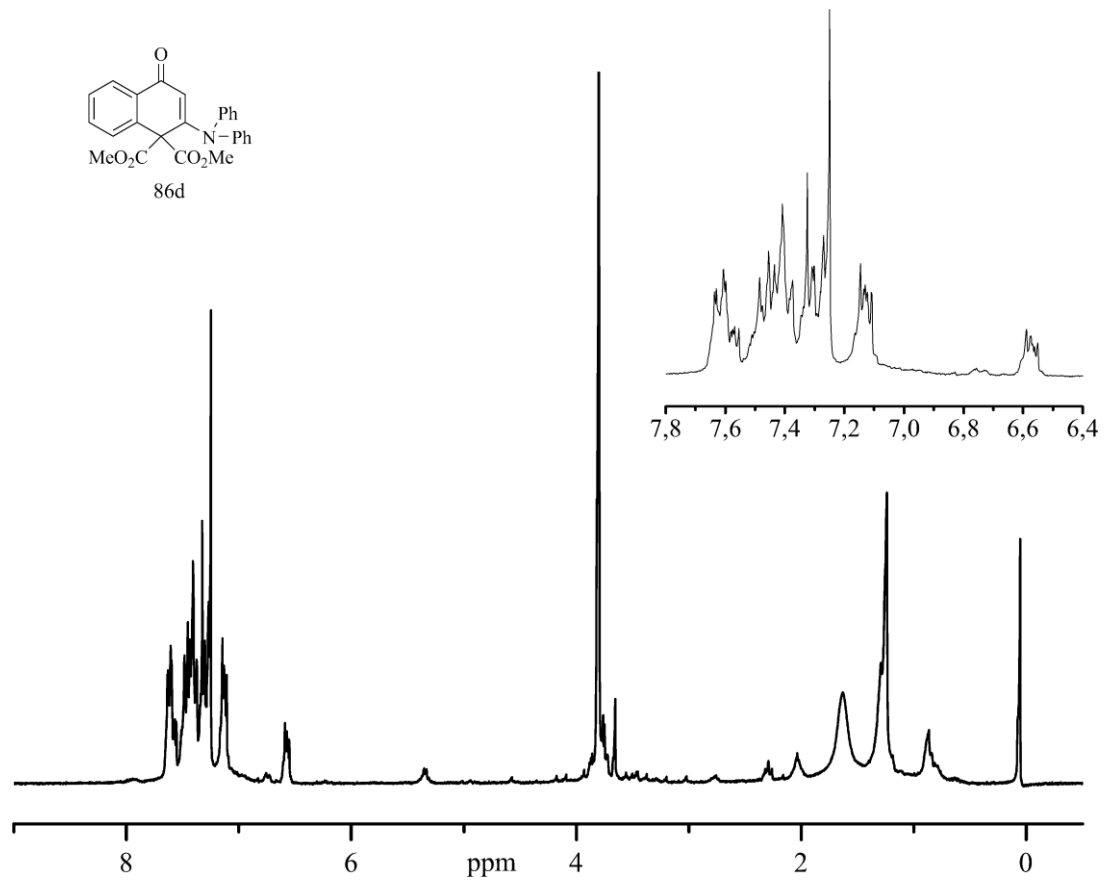
Şekil A.52 : 85a'nın ¹H NMR spektrumu



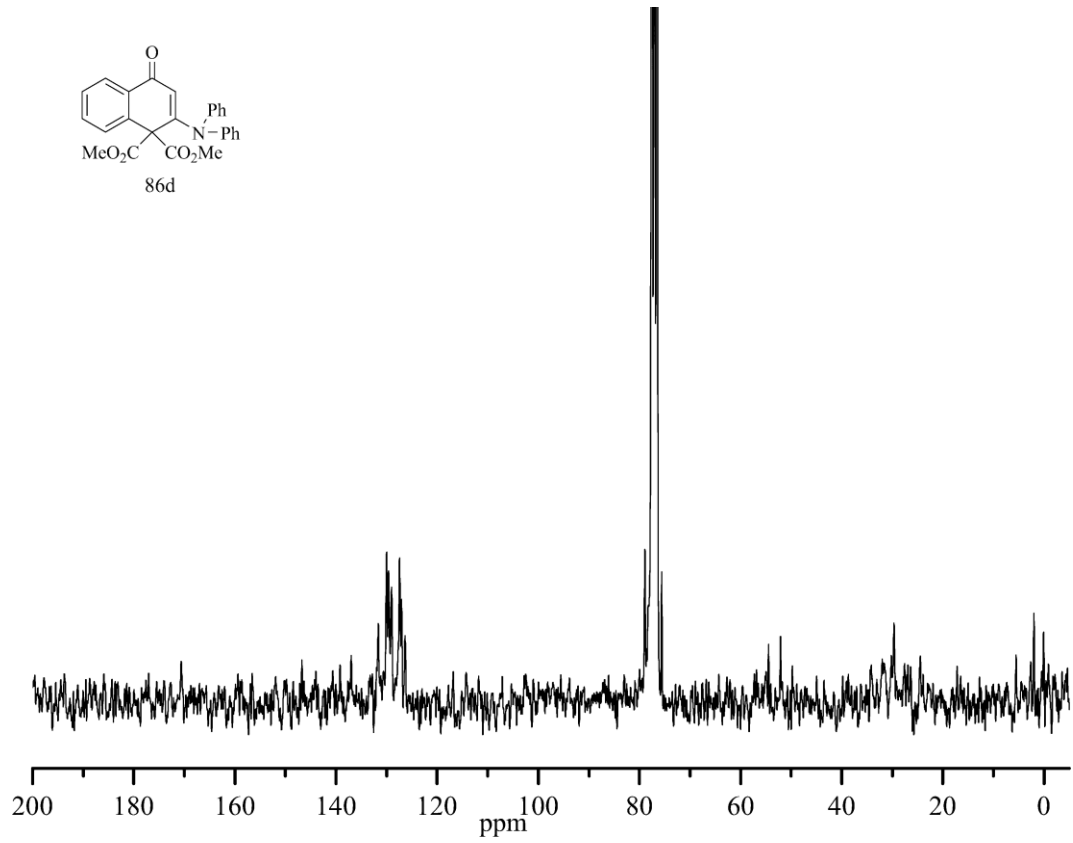
Şekil A.53 : 85a'nın ¹³C NMR spektrumu



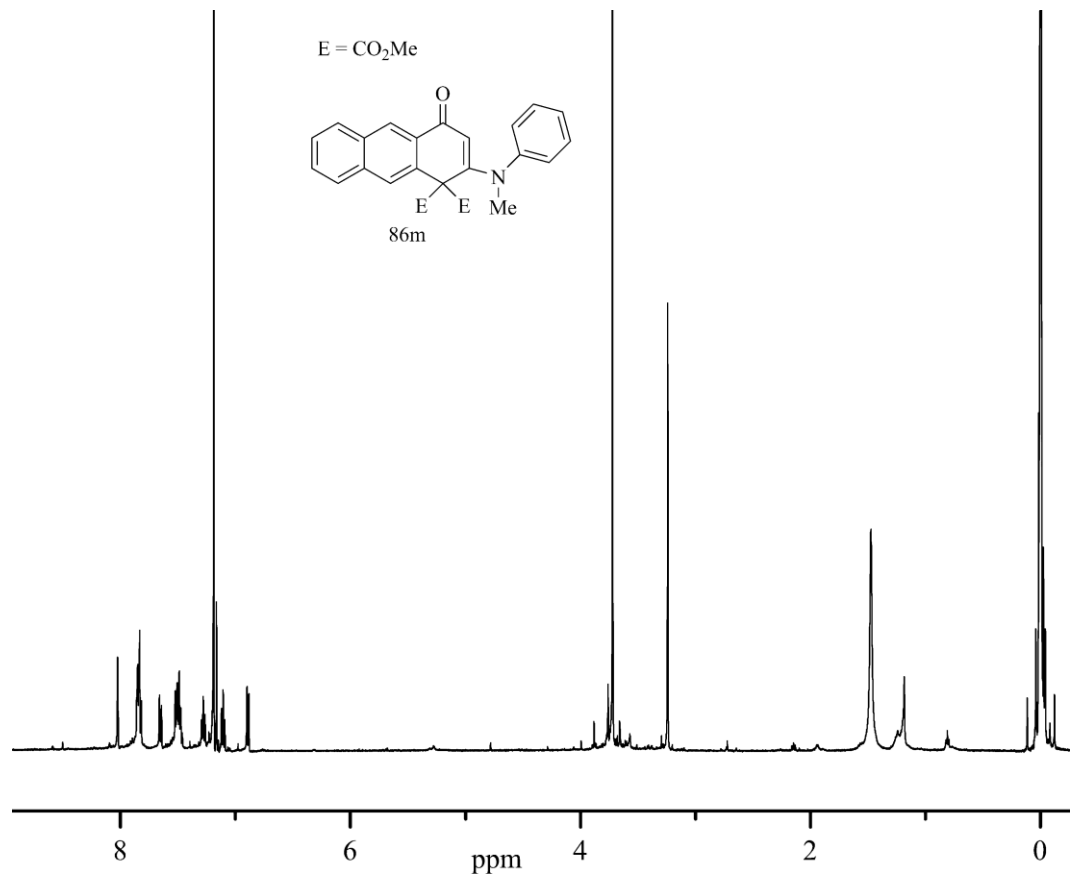
Şekil A.54 : 85b'nin ¹H NMR spektrumu



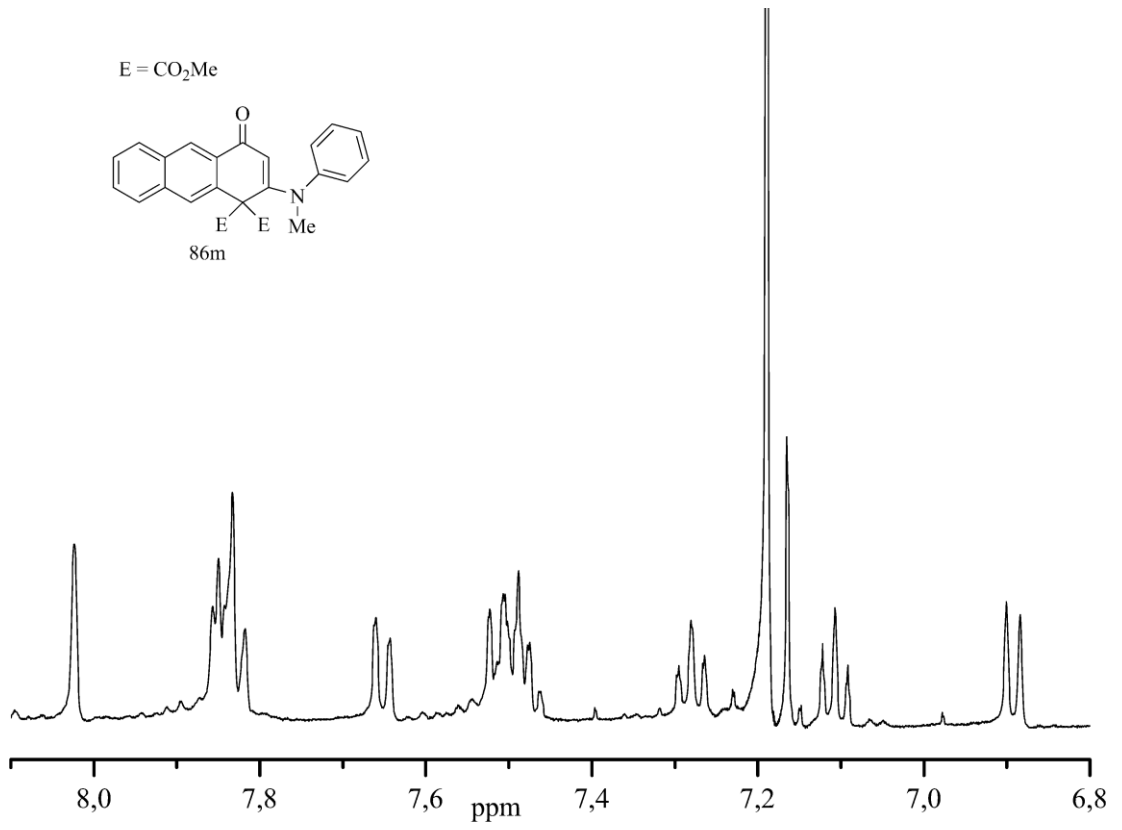
Şekil A.55 : 86d'nin ¹H NMR spektrumu



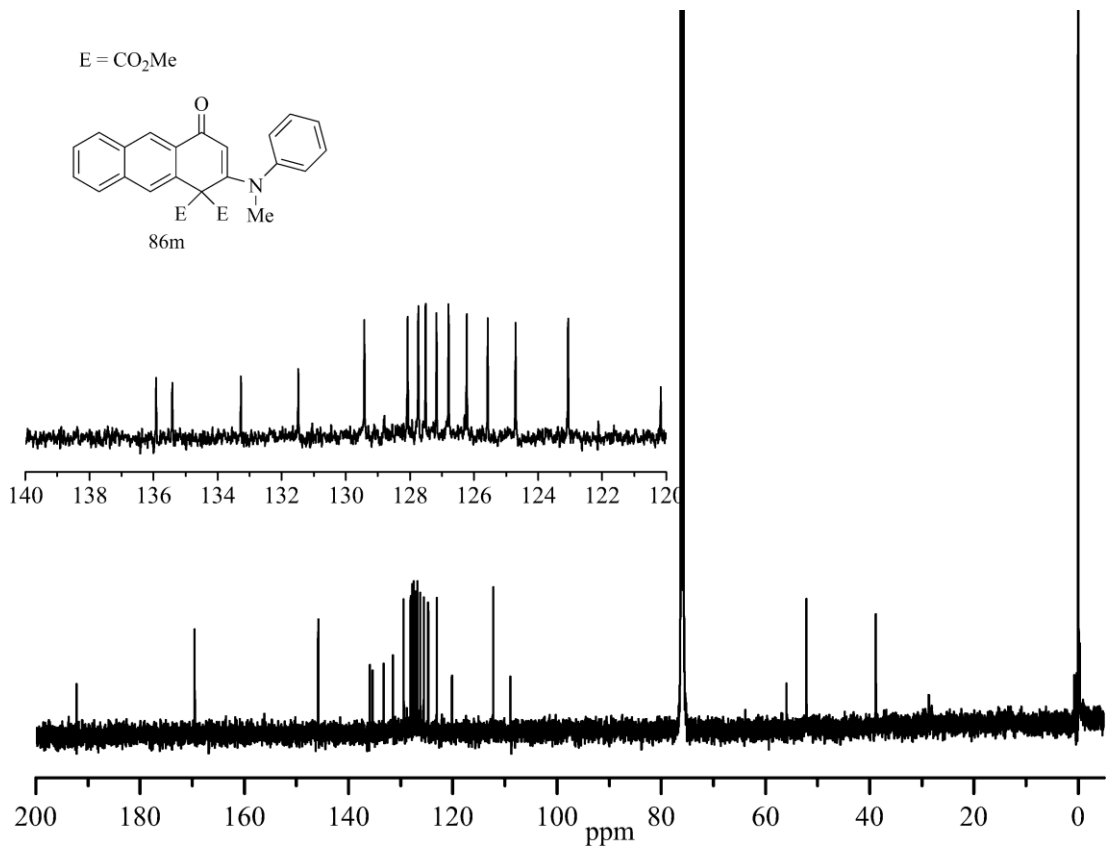
Şekil A.56 : 86d'nin ^{13}C NMR spektrumu



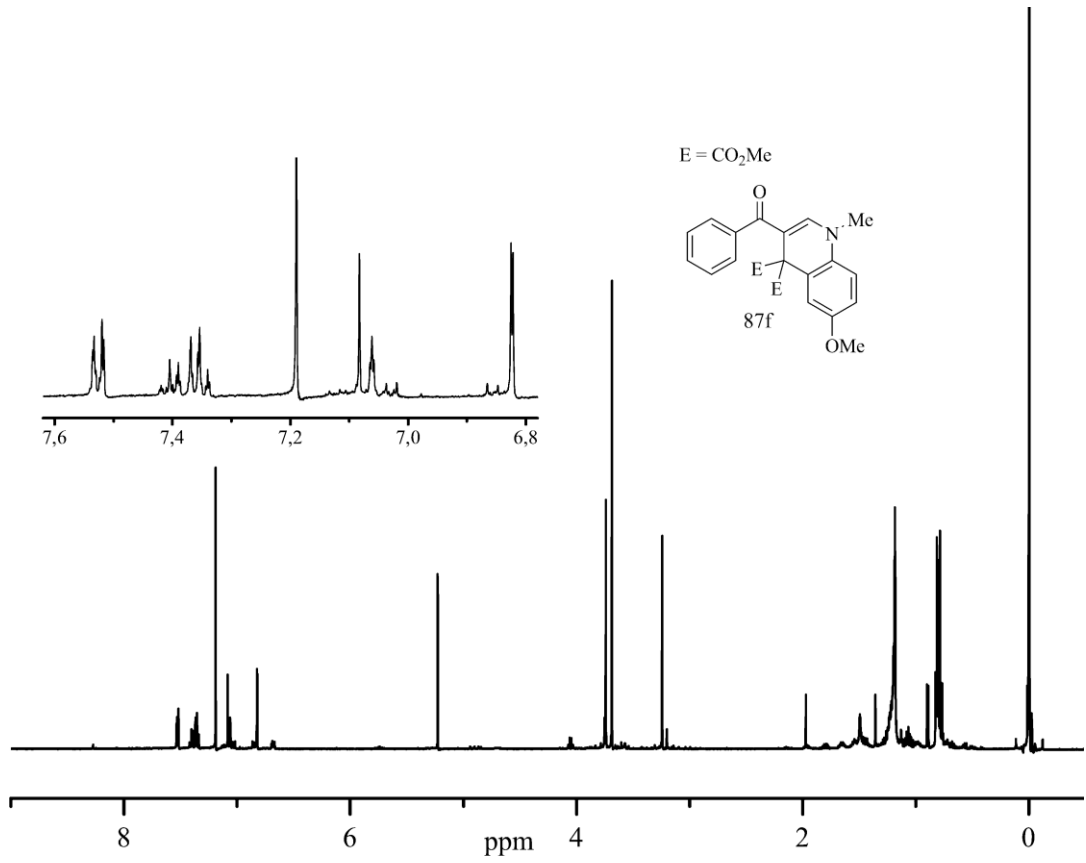
Şekil A.57 : 86m'nin ^1H NMR spektrumu



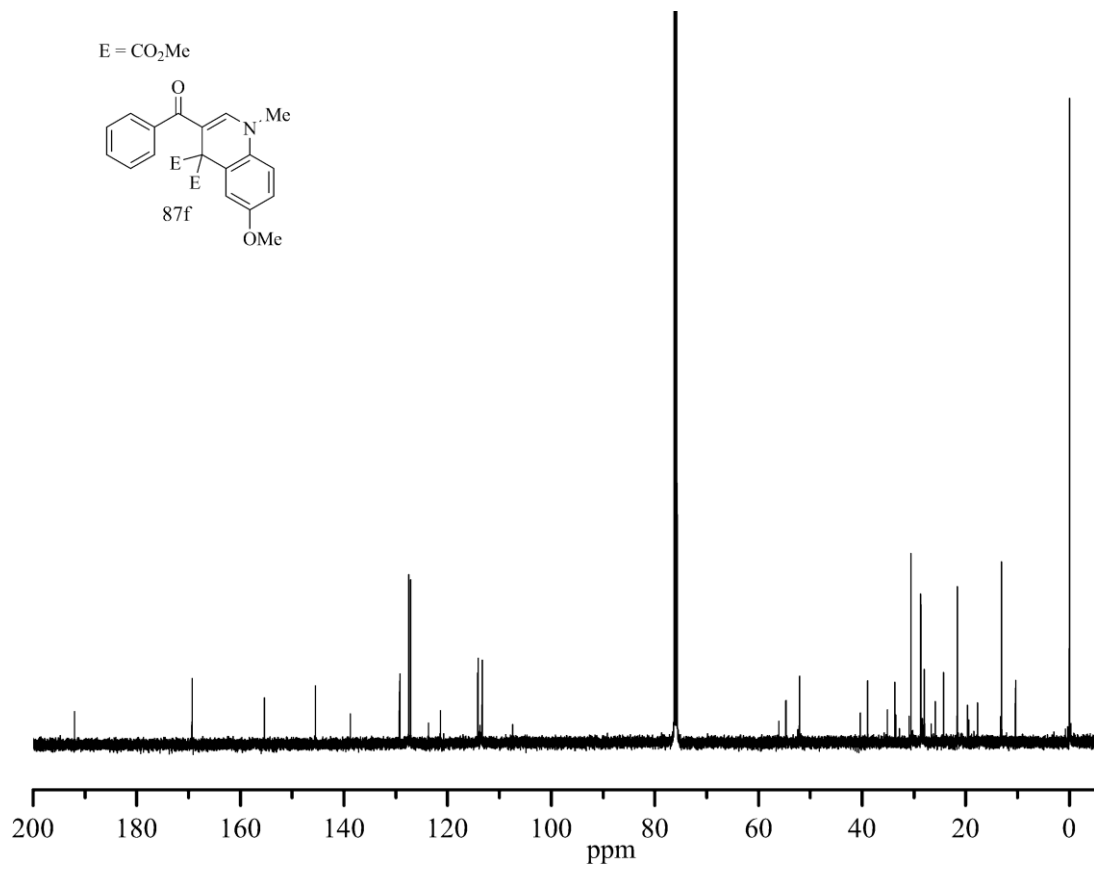
Şekil A.58 : 86m'nin ¹H NMR spektrumunun 6.8-8.1 ppm aralığı



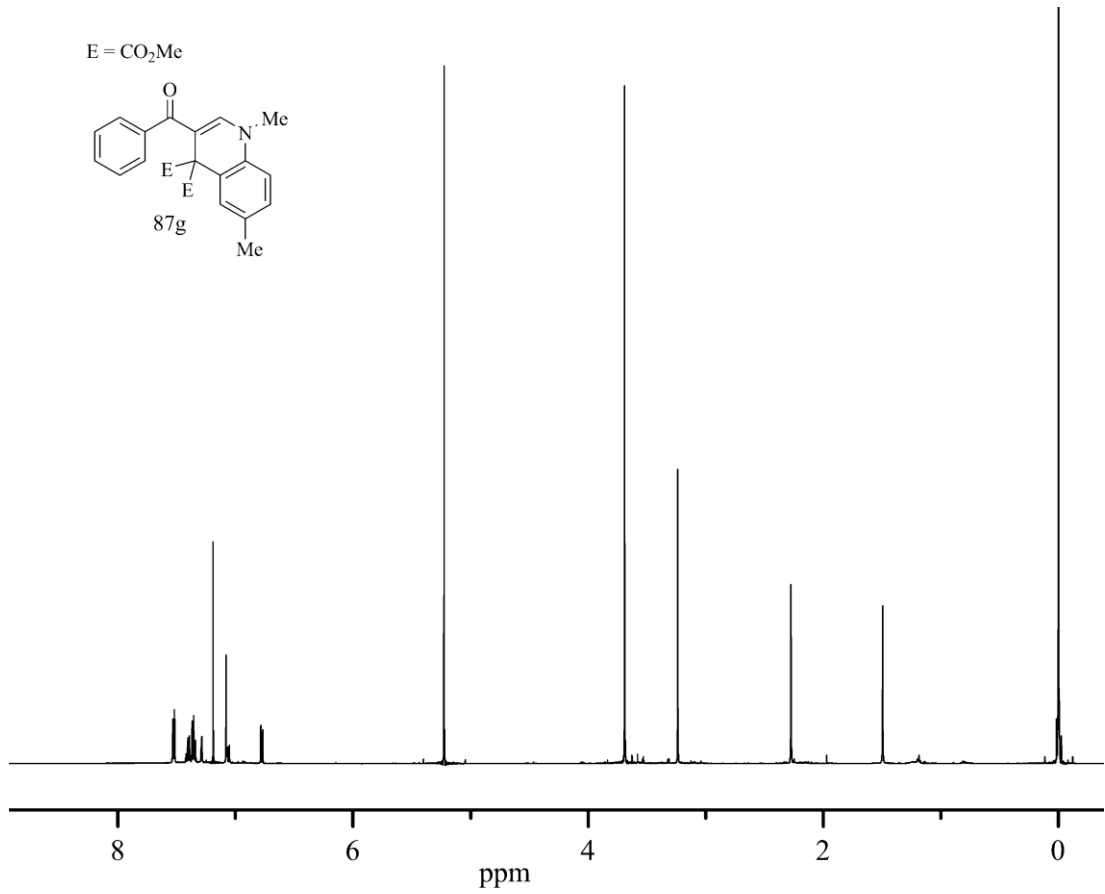
Şekil A.59 : 86m'nin ¹³C NMR spektrumu



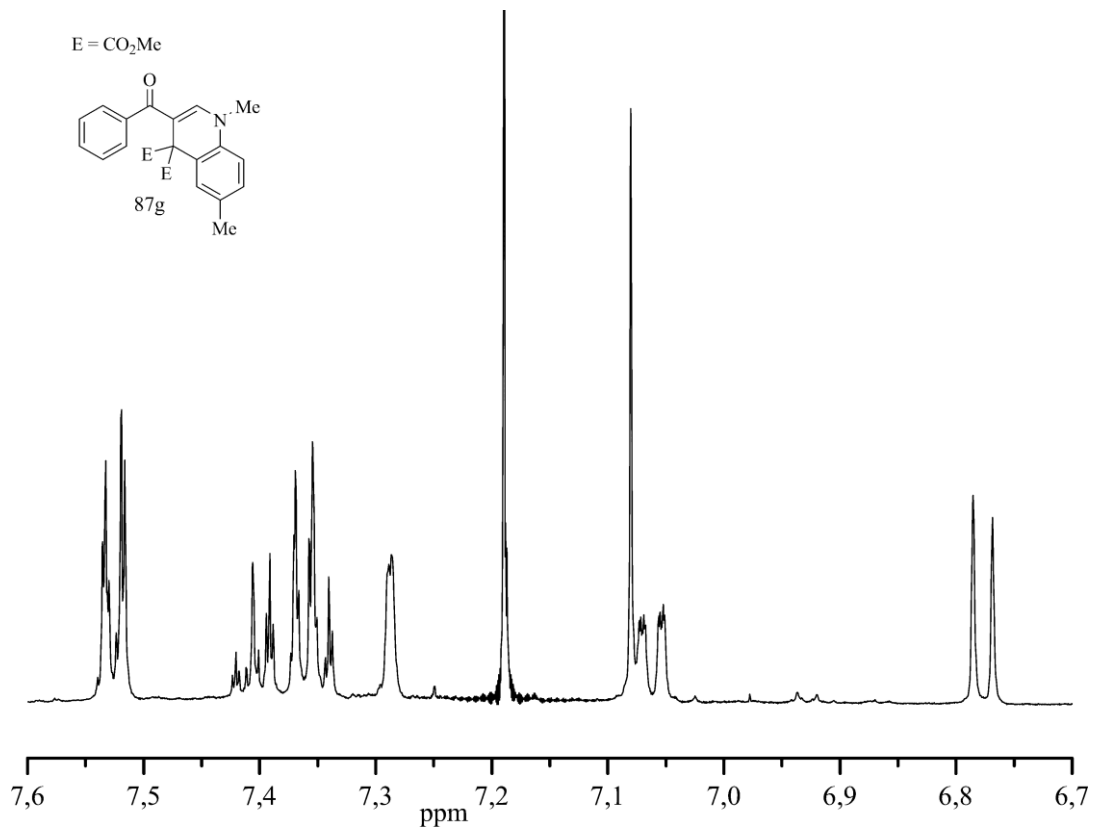
Şekil A.60 : 87f'nin ¹H NMR spektrumu



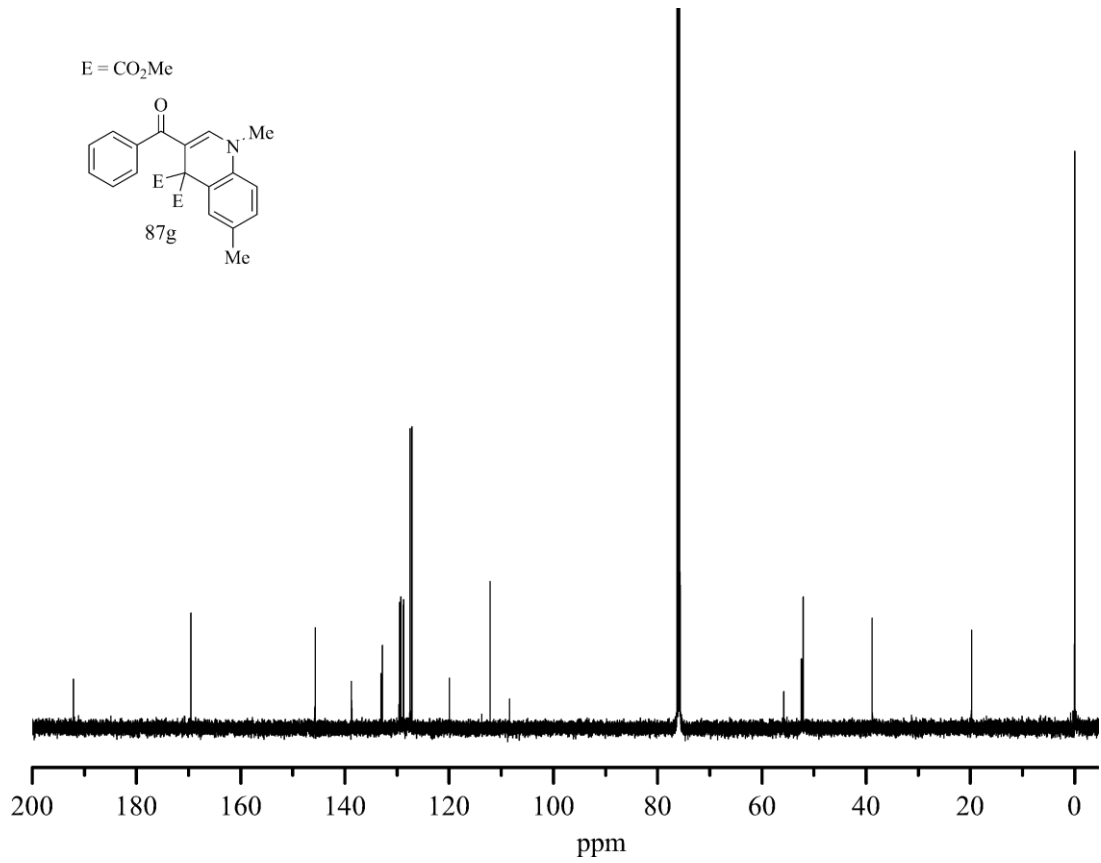
Şekil A.61 : 87f'nin ¹³C NMR spektrumu



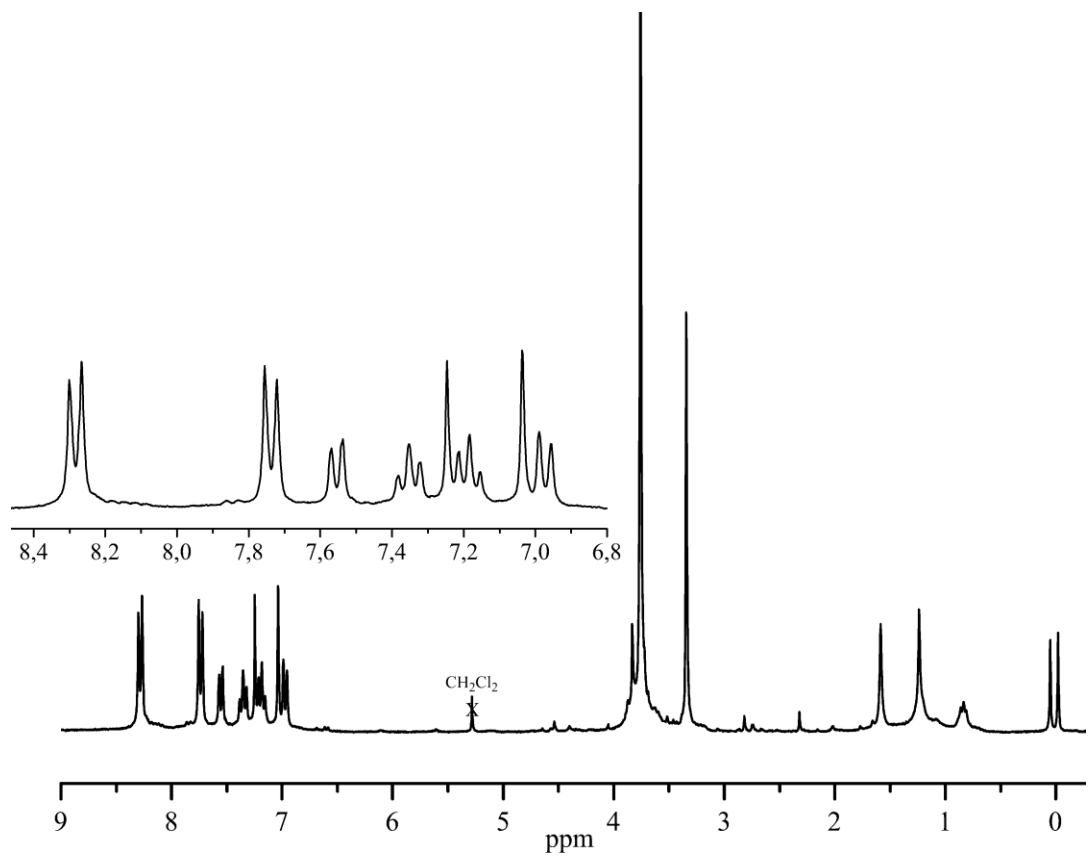
Şekil A.62 : 87g'nin ¹H NMR spektrumu



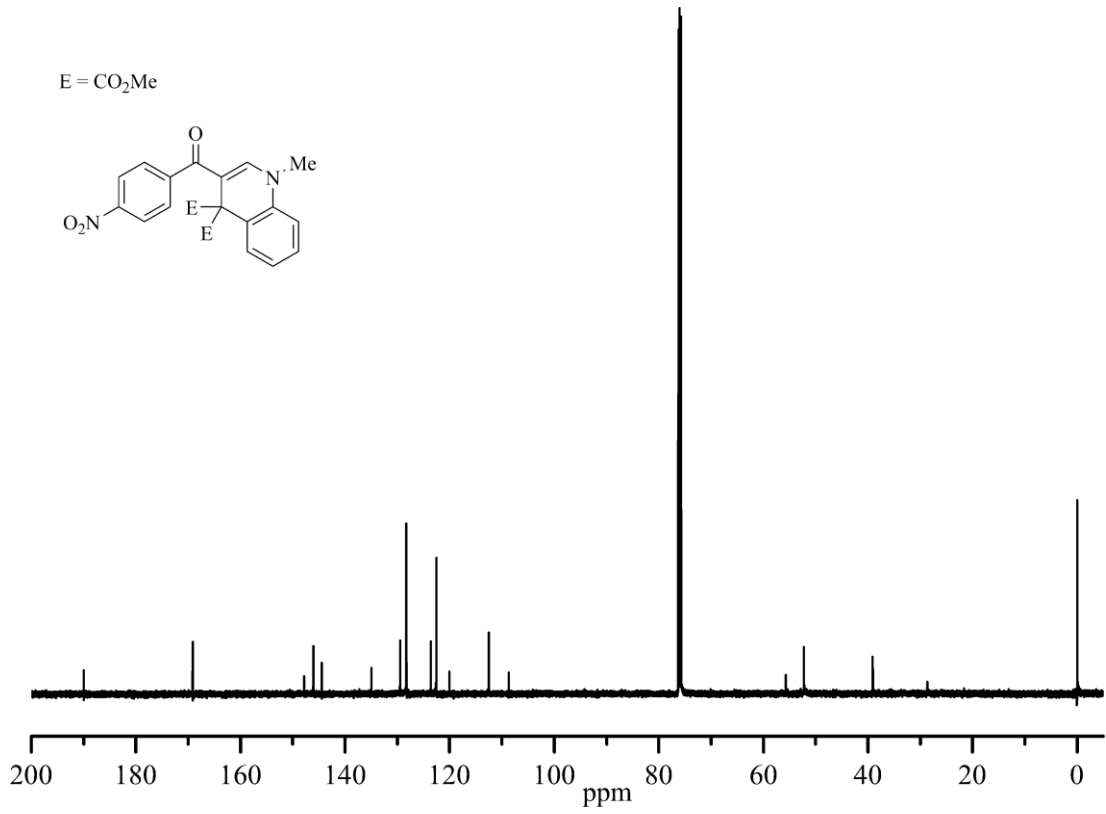
Şekil A.63 : 87g'nin ¹H NMR spektrumunun 6.7-7.6 ppm aralığı



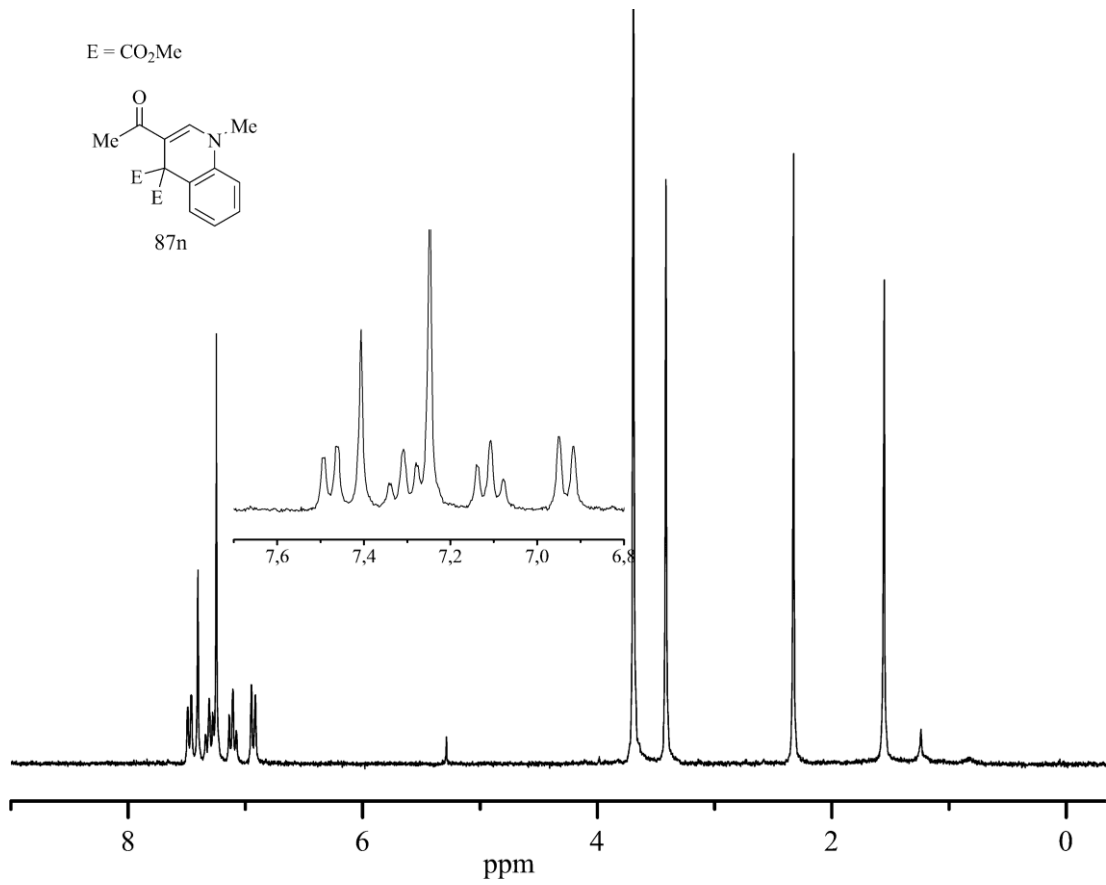
Şekil A.64 : 87g'nin ¹³C NMR spektrumu



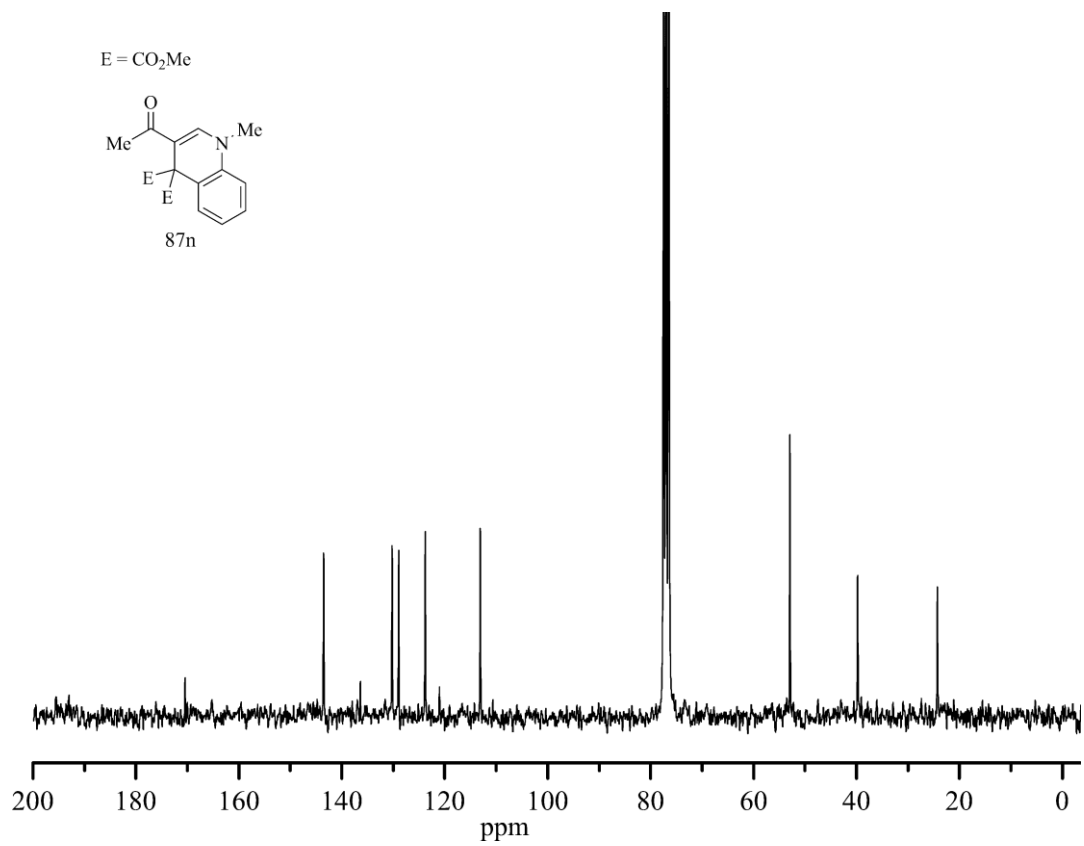
Şekil A.65 : 87h'nin ¹H NMR spektrumu



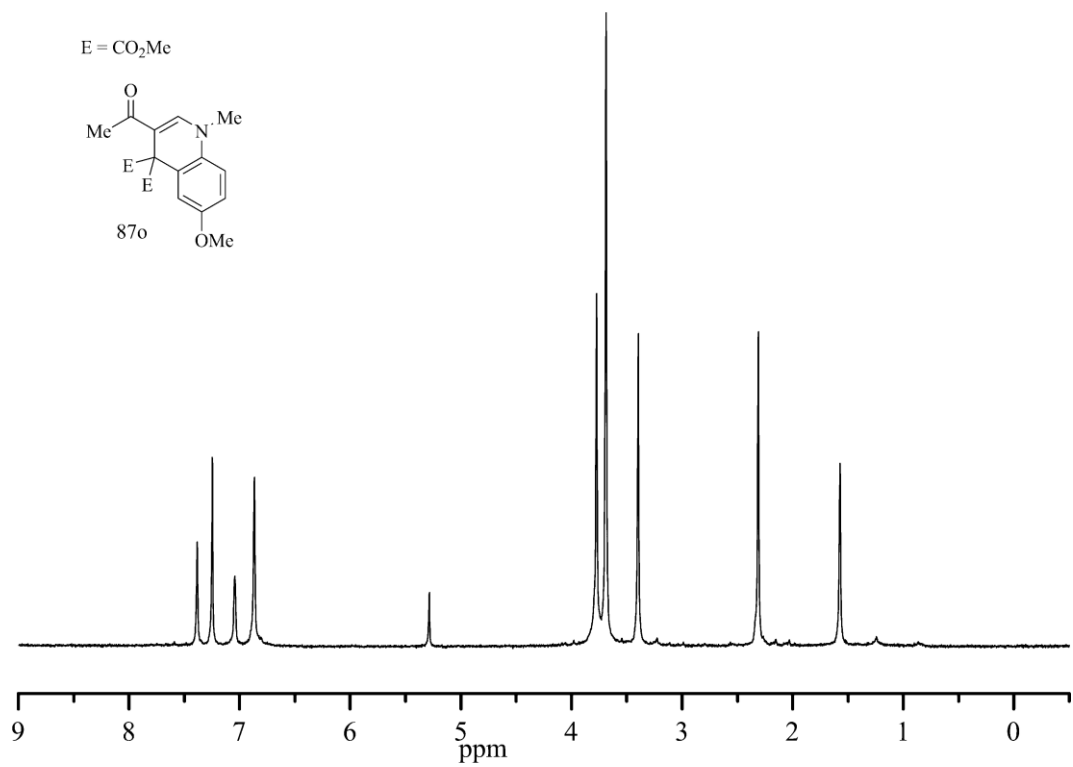
Şekil A.66 : 87h'nin ¹³C NMR spektrumu



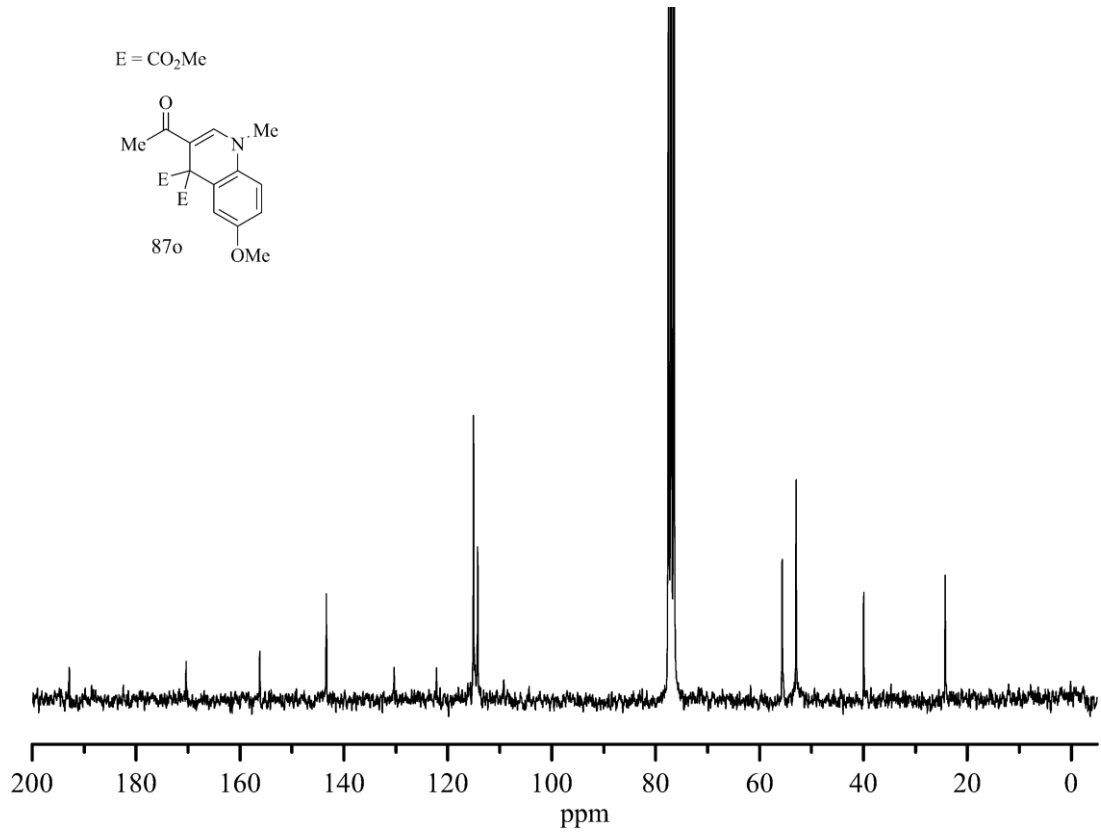
Şekil A.67 : 87n'nin ¹H NMR spektrumu



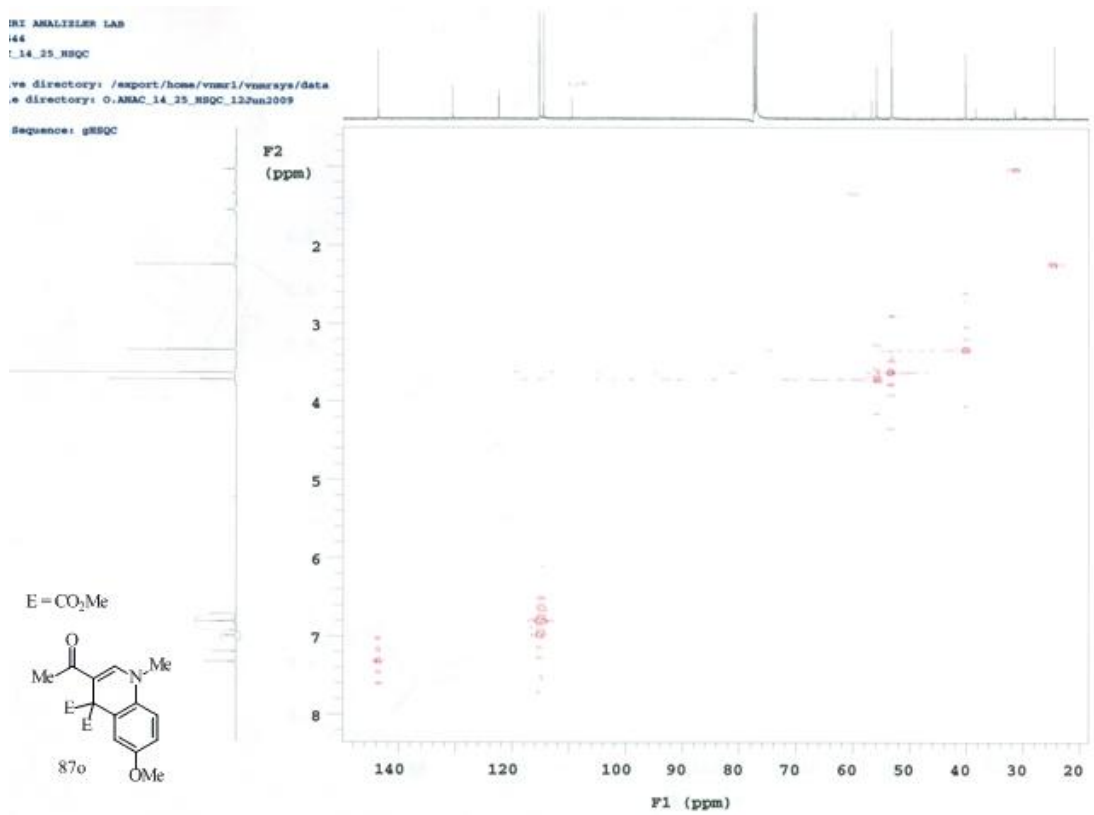
Şekil A.68 : 87n'nin ¹³C NMR spektrumu



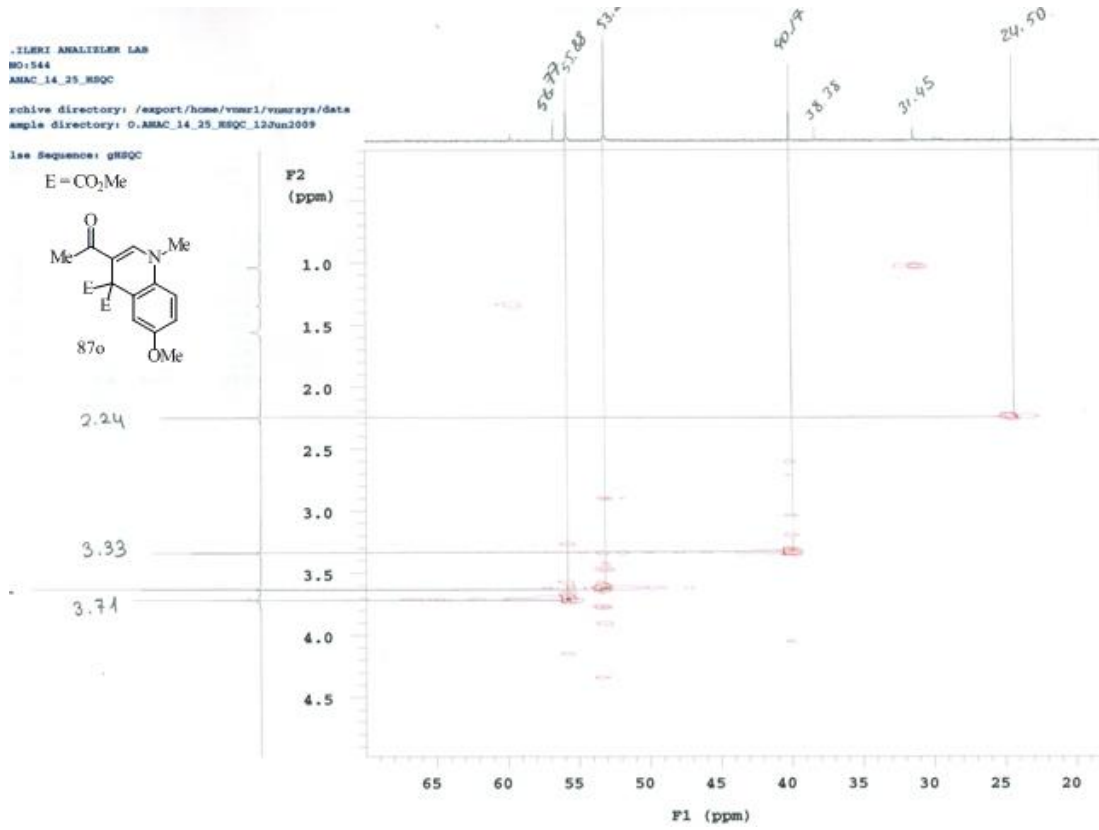
Şekil A.69 : 87o'nun ¹H NMR spektrumu



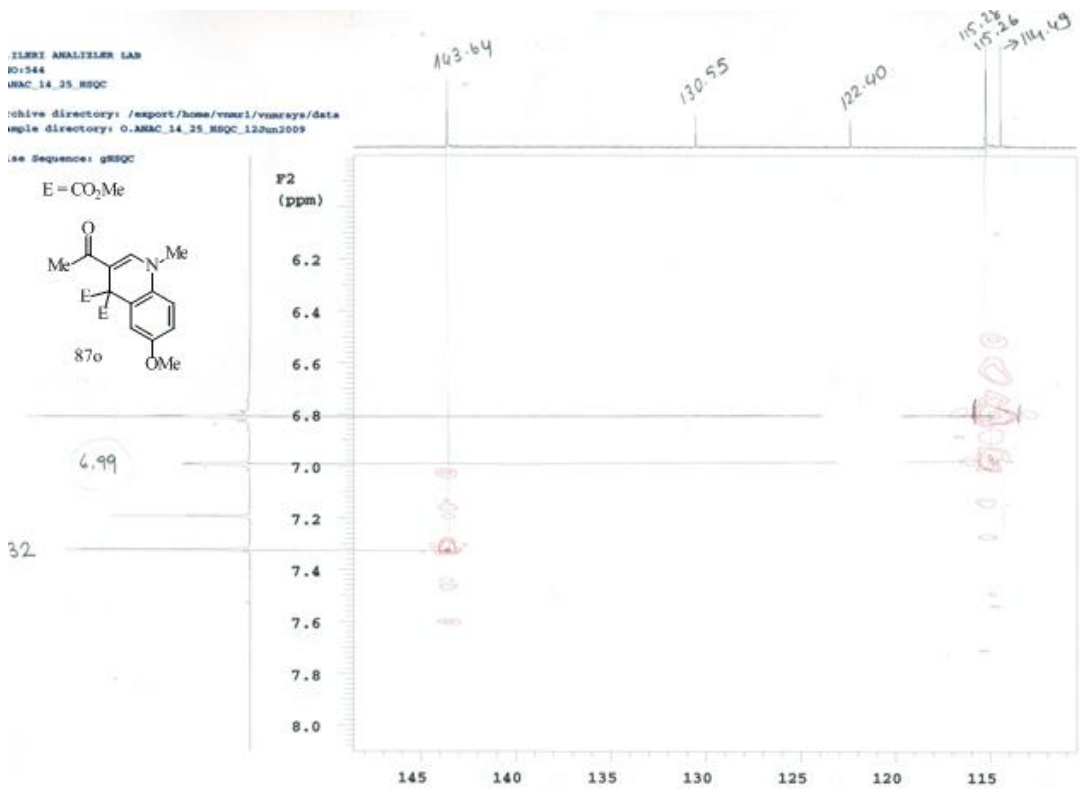
Şekil A.70 : 87o'nun ¹³C NMR spektrumu



Şekil A.71 : 87o'nun HSQC spektrumu-1



Şekil A.72 : 87o'nun HSQC spektrumu-2



Şekil A.73 : 87o'nun HSQC spektrumu-3

ÖZGEÇMİŞ



- Ad Soyad:** Füsun Şeyma Güngör
- Doğum Yeri ve Tarihi:** Ordu, 16 Kasım 1978
- Adres:** İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34469 Maslak İstanbul
- Lisans Üniversitesi:** İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 1999.

Yayın Listesi:

- Anaç, O., **Güngör, F. Ş.**, Kahveci, Ç., Cansever, M.Ş., 2004: Reactions of α,β -enones with diazo compounds-Part 4. Reaction pathways from (Z)- and (E)- α,β -enones with dimethyl diazomalonate, *Helvetica Chimica Acta*, 87, 408-415.
- Anaç, O., **Güngör, F. Ş.**, Merey, G., 2006: Synthesis of highly functionalized γ -lactones via 1,5-elektrocyclic ring closure, *Helvetica Chimica Acta*, 89, 1231-1240.
- Çelik, M. A., Yurtsever, M., Tüzün, N. Ş., **Güngör, F. Ş.**, Sezer, Ö., Anaç, O., 2007: Metal-catalyzed cyclization reactions of carbonyl ylides: Synthesis and DFT study of mechanisms, *Organometallics*, 26, 2978-2985.
- **Güngör, F. Ş.**, Sezer, Ö., Anaç, O., 2007: Observations on the copper(II) catalyzed reactions of enamines and dimethyl diazomalonate, *Tetrahedron Letters*, 48, 4883-4886.
- Anaç, O., Sezer, Ö., Candan, Ö., **Güngör, F. Ş.**, Cansever, M. Ş., 2008: Carbonyl ylide reactions of α -benzylidene- β -dicarbonyl compounds: Competitive formation of dihydrofurans and dihydrobenzoxepines, *Tetrahedron Letters*, 49, 1062-1065.
- Anaç, O., **Güngör, F.Ş.**, 2010: Electrocyclization reactions of vinyl, styryl, and butadienyl conjugated carbonyl/azomethine ylides, *Tetrahedron*, kabul edildi.

Kongreler:

Stereoelectronics effects on the 1,5-ring closure reactions of enone-carbonyl ylides arising from carbenes, **Güngör, F. Ş.**, Anaç, O., Daut-Özdemir, A., Sezer, Ö., Poster sunumu, 10. Blue Danube Sym. Heterocyclic Chemistry, Vienna, Austria, 2003.

Enaminon bileşiklerinin bakır(II) asetilasetonat varlığında dimetil diazomalonat ile reaksiyonlarının incelenmesi, **Güngör, F. Ş.**, Sezer, Ö., Anaç, O., Poster sunumu, XX. Ulusal Kimya Kongresi, Kayseri, 2006.

1,5-Elektrosiklik halka kapanma reaksiyonları ile γ -laktonların sentezi, Merey, G., **Güngör, F. Ş.**, Anaç, O., Poster sunumu, XX. Ulusal Kimya Kongresi, Kayseri, 2006.

Yeni 2-(fenil)amino-4-oksonaftalen türevlerinin sentezi, **Güngör, F. Ş.**, Anaç, O., Sezer, Ö., Poster Sunumu, XXI. Ulusal Kimya Kongresi, Malatya, 2007.

The reactions of dimethyl diazomalonate with unsaturated-biscarbonyl derivatives, Candan, O., **Güngör, F. Ş.**, Anaç, O., Poster sunumu, Zing Heavier Heterocycles and Heteroatom Chemistry Conference, Cancun, Mexico, 2008.

Preparation of α,β -unsaturated imines for the catalytic reactions with dimethyl diazomalonate, Tarakçı, N., Merey, G., **Güngör, F. Ş.**, Anaç, O., Poster Sunumu, Zing Heavier Heterocycles and Heteroatom Chemistry Conference, Cancun, Mexico, 2008.