

**Mangan(III)-Asetat ile Hidrokarbonların Oksidasyon
Mekanizmasının Araştırılması ve Yeni Doğal Ürün
Sentezlerinin Geliştirilmesi**

Proje No: 106M335

Prof. Dr. Metin Balcı
Yrd. Doç. Dr. Raşit Çalışkan
Dr. Benan Kılbaş
Arş. Gör. Yasemin Altun
Alper Mazınlı
Ali Ordu şengül
Berk Müjde

NİSAN 2009
ANKARA

Önsöz

Proje kapsamında alkenlerin $Mn(OAc)_2$ ve $Cu(OAc)_2$ eşliğinde 1,3-dikarbonil bileşikleri ile olan reaksiyonların mekanizması incelendi. Katılma mekanizmasının, literatürde yaygın bir kitle tarafından kabul gördüğü gibi olmadığı belirlendi. Ayrıca $Mn(OAc)_2$ eşliğinde asetik asitin çift bağlara katılması ile oluşan lakton halkasının indirgenmesi ile siklitol sentezleri için yeni bir yöntem geliştirildi. Asetilaseton ile tapılan reaksiyonlarda asetil gruplarından birinin amonyak gazı ile uzaklaştığı ve bu noktadan hareket ederek çift bağların kloroasetilasyonu için yeni bir yöntem geliştirildi.

Mangan(III)-Asetat ile Hidrokarbonların Oksidasyon Mekanizmasının Araştırılması ve Yeni Doğal Ürün Sentezlerinin Geliştirilmesi başlıklı ve 106M335 nolu bu proje TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Şekil ve Şema Listeleri	4
Özet	6
Abstract	7
1. GİRİŞ	8
2. SONUÇLAR	10
2.1. Benzonorbornadien ve 7-heterobenzonorbornadienin radikalik halkalaşma reaksiyonları	10
2.2. Homobenzonorbornadienin radikalik halkalaşma Reaksiyonları	15
2.3. Benzobarelenin radikalik halkalaşma reaksiyonları	22
2.4. Mangan(III)asetat oksidasyonunun doğal ürün sentezlerine uygulanması	27
2.5. Mangan(III)aset oksidasyonunda oluşan ara ürünün HCl ile yakalanması ve reaksiyonun sentetik potansiyelinin Araştırılması	31
2.6. Sikloheptatirienin radikalik halkalaşma reaksiyonları	34
3. SONUÇ ve TARTIŞMA	37
4. DENEYSEL KISIM	41
5. REFERANSLAR	66

Şekil ve Şema Listeleri

Şekil 1. 17, 18 nolu bileşiklerinin X-ışınları analiz sonucu elde edilen yapıları	12
Şekil 2. 29 nolu bileşiğin X-ışınları analizi sonucu elde edilen yapısı	15
Şekil 3. 33 nolu bileşiğinin X-ışınları analizi ile elde edilen yapısı	14
Şekil 4. 83 nolu bileşiğinin X-ışınları analizi ile elde edilen yapısı	32
Şema 1. Genel Mekanizma Şeması	8
Şema 2. Benzonorbornadienin dimedon ile $Mn(OAc)_3$ ile reaksiyonu	10
Şema 3. Benzonorbornadienin asetilaseton ile $Mn(OAc)_3$ ile reaksiyonu	11
Şema 4. Oksabenzonorbornadienin dimedon ile $Mn(OAc)_3$ ile reaksiyonu	12
Şema 5. Oksabenzonorbornadienin dimedon ile $Mn(OAc)_3$ eşliğinde oluşan ürünlerin ile reaksiyonunun mekanizması	13
Şema 6. Oksabenzonorbornadienin ile dimedonun $Mn(OAc)_3$ eşliğinde oluşturduğu ürünün oluşum mekanizması ile reaksiyonu	13
Şema 7. Oksabenzonorbornadienin asetilaseton ile $Mn(OAc)_3$ ile reaksiyonu	14
Şema 8. Azabenzonorbornadienin dimedon ile $Mn(OAc)_3$ ile reaksiyonu	14
Şema 9. Homobenzonorbornadienin dimedon ile $Mn(OAc)_3$ ve $Cu(OAc)_2$ ile reaksiyonu	16
Şema 10. Homobenzonorbornadienin dimedon ile $Mn(OAc)_3$ ve $Cu(OAc)_2$ eşliğinde oluşan ürünlerin oluşum mekanizması	17
Şema 11. Homobenzonorbornadienin dimedon ile $Mn(OAc)_3$ ve $Cu(OAc)_2$ eşliğinde oluşan sekonder ürünlerin oluşum mekanizması	18
Şema 12. Homobenzonorbornadienin dimedon ile $Mn(OAc)_3$ ve $Cu(OAc)_2$ eşliğinde sekonder ürünlerin oluşumunda Wagner-Meerwen düzenlenmesinin oluşmaması	19
Şema 14. Homobenzonorbornadienin dimedon ile $Mn(OAc)_3$ ile reaksiyonu	20
Şema 15. Homobenzonorbornadienin dimedon ile $Mn(OAc)_3$ eşliğinde oluşan ürünlerin oluşum mekanizması	21
Şema 16. Homobenzonorbornadienin asetilaseton ile $Mn(OAc)_3$ ve $Cu(OAc)_2$ ile reaksiyonu	22
Şema 17. Benzobarrelenin dimedon ile $Mn(OAc)_3$ ve $Cu(OAc)_2$ ile reaksiyonu	22
Şema 18. Benzobarrelenin dimedon ile $Mn(OAc)_3$ ve $Cu(OAc)_2$ eşliğinde oluşan ürünlerin oluşum mekanizması	23
Şema 19. Benzobarrelenin dimedon ile $Mn(OAc)_3$ ve $Cu(OAc)_2$ eşliğinde oluşan sekonder ürünlerin oluşum mekanizması	24
Şema 20. Benzobarrelenin dimedon ile $Mn(OAc)_3$ eşliğinde oluşan ürünlerin oluşum mekanizması	25
Şema 21. Benzobarrelenin asetilaseton ile $Mn(OAc)_3$ ve $Cu(OAc)_2$ eşliğinde oluşan ürünlerin oluşum mekanizması	26

Şema 22. Benzobarrelenin asetilaseton ile $Mn(OAc)_3$ ve $Cu(OAc)_2$ eşliğinde oluşan ürünlerin hidrolizi	27
Şema 23. Siklohekzendiasetatın $Mn(OAc)_3$ eşliğinde asetik asit ile reaksiyonu	28
Şema 24. Bishomosikloheksantetrolün sentezi	29
Şema 25. Siklohekzentriasetatın $Mn(OAc)_3$ eşliğinde asetik asit ile reaksiyonu	29
Şema 26. Bishomosikloheksanpentolün sentezi	30
Şema 27. Oksabenzonorbornadienin dimedon ve HCl ile $Mn(OAc)_3$ eşliğinde reaksiyonu	31
Şema 28. Oksabenzonorbornadienin asetilaseton ve HCl ile $Mn(OAc)_3$ eşliğinde reaksiyonu	33
Şema 29. Norbornenin asetilaseton ve HCl $Mn(OAc)_3$ eşliğinde reaksiyonu	34
Şema 30. Siklohekzenin asetilaseton ve HCl $Mn(OAc)_3$ eşliğinde reaksiyonu	34
Şema 31. Sikloheptatrienin asetilaseton ile $Mn(OAc)_3$ ve $Cu(OAc)_2$ eşliğinde reaksiyonu	35
Şema 32. Sikloheptatrienin asetilaseton ile CAN eşliğinde reaksiyonu	35
Şema 33. Sikloheptatrienin ile asetilasetonun oluşturduğu ürünlerin termolizi	36
Şema 34. Sikloheptatrienin dimedon ile $Mn(OAc)_3$ eşliğinde reaksiyonu	36
Şema 35. Sikloheptatrienin dimedon ile CAN eşliğinde reaksiyonu	37
Şema 36. Metoksisikloheptatrienin asetilaseton ile CAN eşliğinde reaksiyonu	37

Özet

Radikal siklizasyon reaksiyonlarında bileşiklerin halojen veya başka fonksiyonel grupları R_3SnH ile serbest radikallere indirgenir, radikalın siklizasyonu ile oluşan yeni yeni radikalın hidrokarbona indirgenmesi ile zincir reaksiyonu tamamlanır. Oksidatif serbest radikal oluşumunda radikalın terminasyonu da oksidatifdir. Basit çıkış bileşiklerinden oldukça fazla fonksiyonel grup içeren ürünler elde edildiğinden, bu yöntemin sentetik potansiyeli oldukça yüksektir.

Asetik asitin alkenlere oksidatif katılması ilk kez Heiba/Dessau ve Bush/Finkbeiner tarafından 1968 yılında rapor edilmiş olup oksidatif serbest-radikal siklizasyonu için genel bir yaklaşımdır. Genel olarak, oksidatif veya redüktif oluşturulan bir radikal intra- veya intermoleküler olarak çift bağa katılarak yeni bir radikal oluşturur. $Mn(III)$ asetat, radikal terminasyonunda oluşan radikali hemen ilgili karbokatyona yükseltir. $Mn(OAc)_3$ oksidasyon reaksiyonunun yönünü takip etmek ve ikinci oksidasyon reaksiyonunun siklizasyondan önce mi yoksa sonra mı olduğunu belirlemek için bu proje kapsamında sekonder radikaller bisiklik sistemler üzerinde oluşturuldu ve sistemin Wagner-Meerwein tipi bir düzenlenmeye maruz kalıp kalmadığı araştırıldı. Sonuç olarak siklizasyonun yükseltgenmeden sonra olduğu belirlendi.

$Mn(OAc)_3$ oksidasyon reaksiyonu ile polihidroksi bileşiklerin sentezi için yeni bir yöntem geliştirildi. Ayrıca, asetilasetonun $Mn(OAc)_3$ ve HCl eşliğinde çift bağlara katılması ile oluşan ürünlerin amonyak ile reaksiyona sokulması sonucunda da çift bağların kloroasetilasyonu için yeni bir yöntem geliştirildi. Projenin son bölümünde sikloheptatrien türevlerinin $Mn(OAc)_3$ ve $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ oksidasyonuna karşı davranışı incelendi.

Abstract

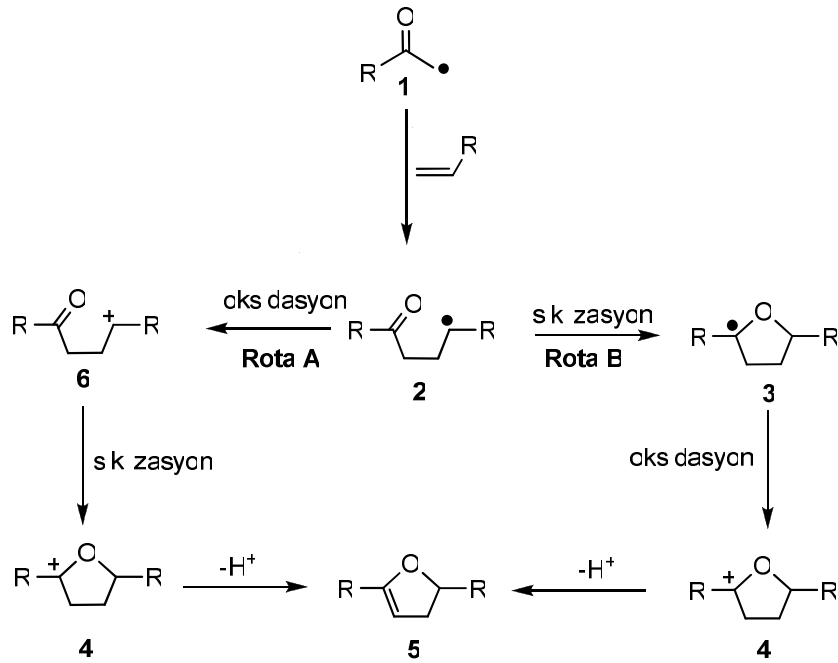
Radical cyclization of alkenes are widely used procedure and involves the reduction of a halide or other functional group to a radical with R_3SnH , followed by cyclization and reduction of the resulting radical to a hydrocarbon in the chain propagation steps. Oxidative free-radical cyclization in which the initial radical is generated oxidatively and/or the cyclic radical is terminated oxidatively. Since more highly functionalized products can be prepared from simple precursors, this methodology has considerable synthetic potential.

The oxidative addition of acetic acid to alkenes reported by Heiba and Dessau and Bush and Finkbeiner in 1968 provides the basis for a general approach to oxidative free-radical cyclization. Generally, an oxidatively or reductively generated radical can add intra- or intermolecularly to the double bonds forming new radicals. In the termination step of $Mn(OAc)_3$ reaction is the formed radical rapidly oxidizes to carbocation. In order to follow the mode of the $Mn(OAc)_3$ oxidation and to see whether the second oxidation takes place before or after the cyclization reaction, we successfully generated secondary radicals in bicyclic systems to see whether the system will undergo a Wagner-Meerwein type rearrangement or not and noticed that the cyclization takes place after oxidation reaction.

Beside the exploring the reaction mechanism of the $Mn(OAc)_3$ oxidation reaction, we have developed a new general synthetic methodology leading to the synthesis of polyhydroxy compounds. Furthermore, we have searched the addition of acetylacetone to the alkenes in the presence of $Mn(OAc)_3$ and HCl . Hydrolysis of the products by ammonia resulted in the chloroacetylation of a double bond which is a new synthetic protocol. Lastly, the behaviour of cycloheptatriene derivatives in the presence of $Mn(OAc)_3$ and $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ was searched.

1. GİRİŞ

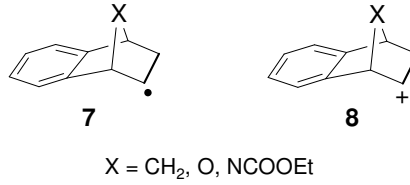
Geçiş metal tuzları aracılığı ile oluşturulan karbon radikallerinin çift bağlara katılması, organik kimyada karbon-karbon bağının oluşturulmasında uygulanan önemli yöntemlerden biridir.¹ Kullanılan metal tuzlarının en önemlilerinden birisi Mn(III)asetat'tır. Heiba, Dessau, Bush ve Finkbeiner, Mn(OAc)₃ ile yapmış oldukları çalışmalarda; alkenlerin asetik asit içerisinde geri soğutucu altında ısıtıldığı zaman γ -laktonlara dönüştüğünü gösterdiler (Şema 1).² Genel olarak oksidatif veya redüktif koşullarda oluşan radikal **1** çift bağ karbonuna katılarak yeni radikal **2**'yi oluşturur. İlgili radikalın reaksiyonu oksidatif ya da redüktif olarak sonlanabilir. **2** nolu radikalın siklizasyonu sonucu **3** nolu radikal oluşur.³ Oluşan radikalın elektron vererek yükseltgenmesi ve akabinde proton eliminasyonu ile **5** nolu dihidrofuran türevi meydana gelir (Rota B).^{4,5}



Şema 1

Ancak, bu reaksiyonun mekanizmasında tartışılması gereken bazı noktalar vardır. Örneğin, 5 nolu dihidrofuranın oluşumu için alternatif bir mekanizma ileri sürülebilir. Bu mekanizmaya göre; önce 2 nolu radial siklizasyondan önce elektron vererek yükseltgenir ve ilgili kation 6 oluşur. Meydana gelen kationun proton çıkarması sonucunda dihidrofuran türevi oluşabilir (Rota A). Bu çalışmanın amaçlarından birisi bu iki mekanizma (siklizasyonun radikal veya karbokasyon safhasında oluşup oluşmadığı) arasında bir ayırım yapmaktır.

Heiba ve Dessau radikal 2'nin oksidasyonu sonucu karbokasyon 6'nın oluştuğunu ileri sürerken (Rota A)^{6,7} Fristad ve grubu siklizasyonun radikal üzerinden yürüdüğünü ileri sürmektedir (Rota B).⁸ Bu çelişkili duruma kesin bir çözüm bulabilmek için bu proje çerçevesinde radikal 2 ve/veya karbokasyon 6'nın bisiklik bir yapı üzerinde oluşturulmasına (7 ve 8 nolu bileşikler) ve oluşan ara ürünlerin davranışlarının mekanizma hakkında önemli bulgular sağlayacağı kanaatine varıldı.



Bisiklik sistemler üzerinde yapılan çalışmalar 7 yapısındaki bir radikalın düzenlenmediğini göstermektedir.⁹ Diğer taraftan, benzonornil kationu 8 ise kolaylıkla düzenlenebilmektedir.¹⁰ Bu noktadan hareket ederek siklizasyonun hangi safhada olduğunu belirlemek mümkün olacaktır. Eğer, siklizasyon karbokasyon üzerinden olursa, meydana gelecek 8 yapısındaki bir karbokasyon siklizasyondan önce kısmen veya tamamen düzenlenecektir. Radikaller düzenlenmeyeceğine göre; elde edilecek olan ürünlerin yapılarından hareket ederek siklizasyonun hangi safhada meydana geldiği kesin olarak ortaya konacaktır.

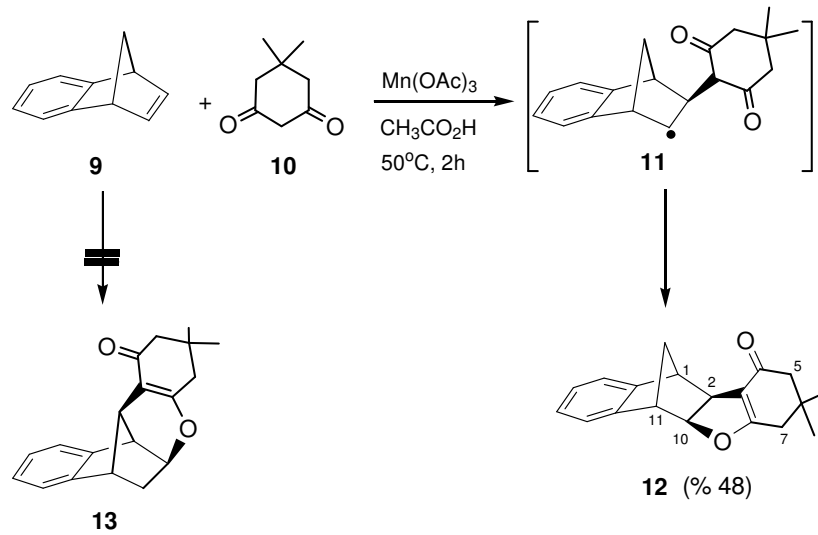
Bu amaçla çalışmamızda asetilaseton ve dimedon gibi enolize olabilen 1,3-dikarbonil bileşiklerinin Mn(III)asetat eşliğinde [2.2.1], [3.2.1] ve [2.2.2] bisiklik sistemleri ile reaksiyonları incelendi. Çalışmalarla ilgili ayrıntılar aşağıda verilmiştir.

Bu çalışmalara paralel olarak Mn(III)asetat oksidasyonu ile elde edilen lakton bileşiklerinin doğal ürün sentezinde uygulanabilirliği araştırıldı.

2. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

2.1. Benzonorbornadien ve 7-heterobenzonorbornadien'in radikalik halkalaşma reaksiyonları

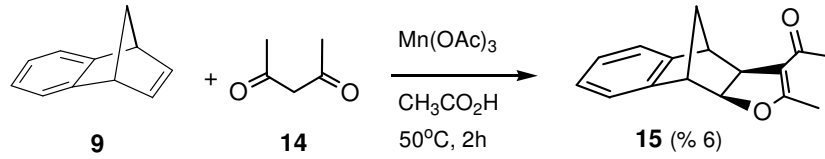
İlk etapta radikal yakalayıcı alken olarak benzonorbornadien **9**¹¹ kullanıldı. 1,3-Dikarbonil bileşiği olarak dimedon (**10**) ve asetilaseton kullanıldı. Asetik asit içerisinde ve Mn(III)asetat eşliğinde dimedon'un (**10**) benzonorbornadien **9** ile reaksiyonu sonucunda (2 saat, 50 °C) dihidrofuran türevi **12** %48 verimle elde edildi. Reaksiyon karışımının çok dikkatli analiz edilmesine rağmen **13** yapısındaki düzenlenme ürünlerine rastlanmadı. (Şema 2).



Şema 2

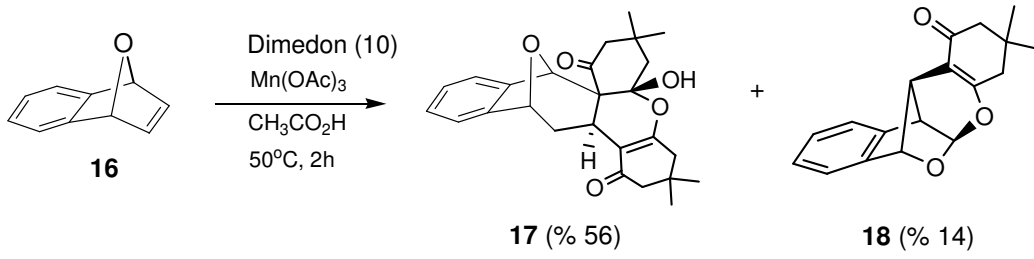
Reaksiyon sonucunda oluşan üründe (**12**) dihidrofuran halkasının *ekzo*-konfigurasyona sahip olduğu ¹H-NMR spektrumu aracılığı ile belirlendi. Spektrum analizi sonucunda H-1 ile H-2, ve H-10 ile H-11 protonları arasında bir etkileşimin olmadığı belirlendi. Eğer dihidrofuran halkası *endo*-konumunda olmuş olsaydı ilgili protonlar arasında etkileşme sabitlerinin $J_{1,2} \approx J_{10,11} \approx 3.5-5.0$ Hz civarında olduğu gözlenirdi.¹²

Reaksiyon aynı koşullarda, dimedon yerine asetilaseton (**14**) ile yapıldığında dihidrofuran bileşiği **15** %6 verimle elde edildi (Şema 3). Bu reaksiyonda verimin düşük olması, asetilasetonun enolizasyon özelliğinin, dimedona göre daha zayıf olmasından kaynaklanmaktadır. Asetilaseton ünitesi alkene katıldıktan sonra oluşan radikal ara ürünün siklizasyonu, yukarıda bahsedilen enolizasyon zayıflığı nedeniyle, hızlı bir şekilde olamamaktadır. Bu durum da verimin düşük olmasına neden olmaktadır.



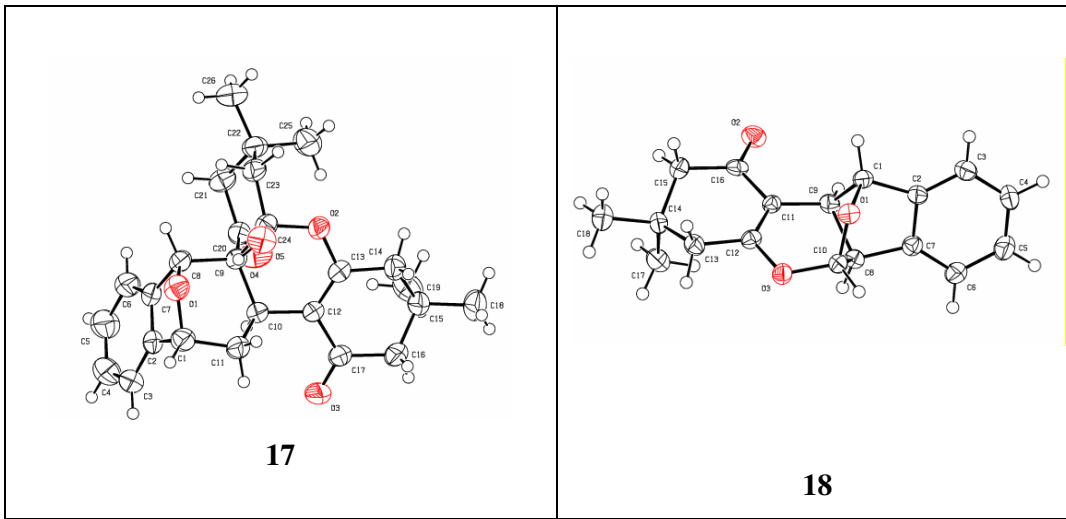
Şema 3

Radikal yakalayıcı olarak kullanılan diğer alken oksabenzonorbornadien **16**'dır.¹³ Benzer reaksiyonlar **16** nolu alkene uygulandığında tamamen beklenmedik sonuçlarla karşılaşıldı. Dimedon (**10**) ile yapılan reaksiyon sonucunda, iki dimedon ünitesinin molekül yapısına girmiş olduğu ürün **17** %56, düzenlenme ürünü **18** ise %14 verimle elde edildi (Şema 4). Ürünlerin yapıları NMR tekniklerinin (COSY, DEPT-90, DEPT-135, HMQC, HMBC) yanısıra, (**17**, **18**) X-ray analizleri aracılığı ile kesin olarak belirlendi (Şekil 1).

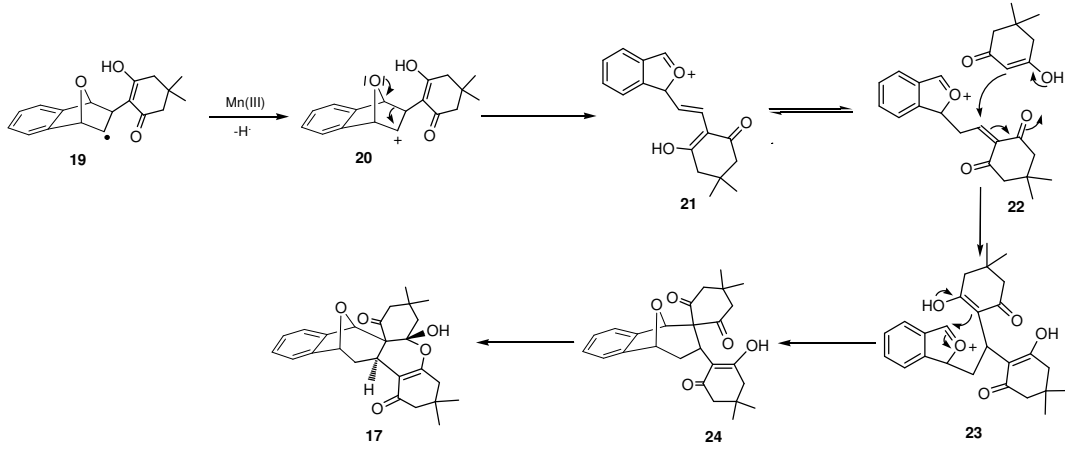


Şema 4

Oksabenzonorbornadien **16**'nın $Mn(OAc)_3$ reaksiyonunda çok farklı davranış göstermesinin nedeni köprü atomunun oksijen olmasından kaynaklanmaktadır. Ürünlerin oluşumunda Şema 5'de verilen mekanizma önerilmektedir. İlk aşamada oluşan dimedon radikali oksabenzonorbornadienin çift bağına katılarak **19** nolu radikali meydana getirmektedir. Dimedon kolayca enol formuna dönüşebildiğinden, oluşan enolün hidroksil grubu köprü oksijen atomu ile kolayca hidrojen bağı yaparak siklizasyon engellenebilir. Radikal **19**, $Mn(III)$ tarafından yükseltgenerek karbokatyon **20**'ye dönüşür. Ardından karbon-karbon bağının açılmasıyla **21**, daha sonra da dimedonun enon sistemine Michael tipi bir katılma ile **22**'nin oluşumu gerçekleşebilir. Halka kapanmasıyla **22**, **23**'e dönüşür. Hidroksil grubunun karbonil grubuna katılması ile reaksiyon tamamlanmış olur (Şema 5).

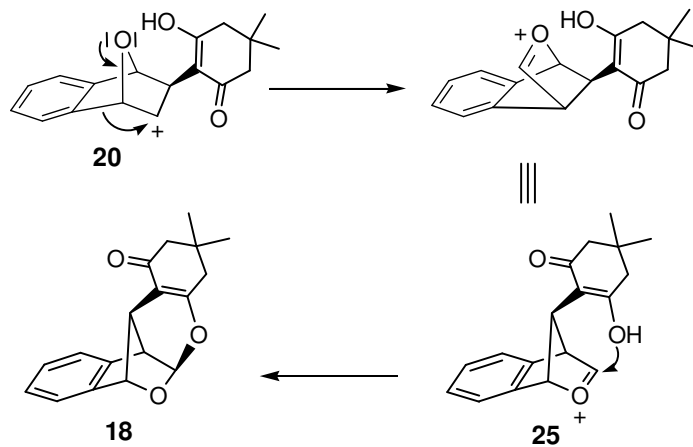


Şekil 1. **17**, **18** nolu bileşiklerinin X-ışınları analiz sonucu elde edilen yapıları



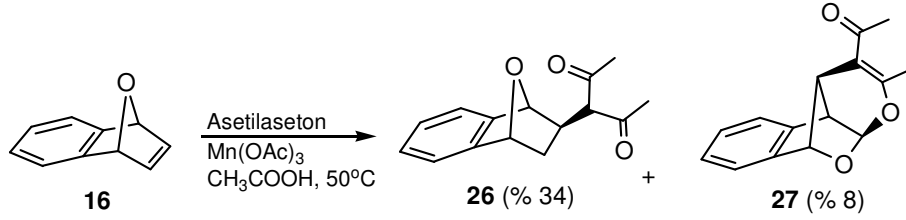
Şema 5

Bu reaksiyon esnasında 18 nolu bileşiğin oluşması önemlidir. Bu bileşiğin meydana gelebilmesi için önce 19 nolu radikalın karbokasyon 20'ye yükseltgenmesi gerekir. Mangan(III)asetat'ın primer ve sekonder radikalleri çok yavaş karbokasyona yükselttiği bilinmektedir. 19 nolu radikal de sekonder bir radikal olduğundan kolayca yükseltgenmemesi gerekir. Burada köprü oksijen atomunun yükseltgenmede etkili olduğu görülmektedir. Düzenlenme sonucu oluşan 25 nolu karbokasyon oksijenin bağ yapmayan elektronları tarafından kararlı kılınmaktadır. Bu da oksidasyonun ve düzenlenmenin bir itici gücü olabilir (Şema 6).



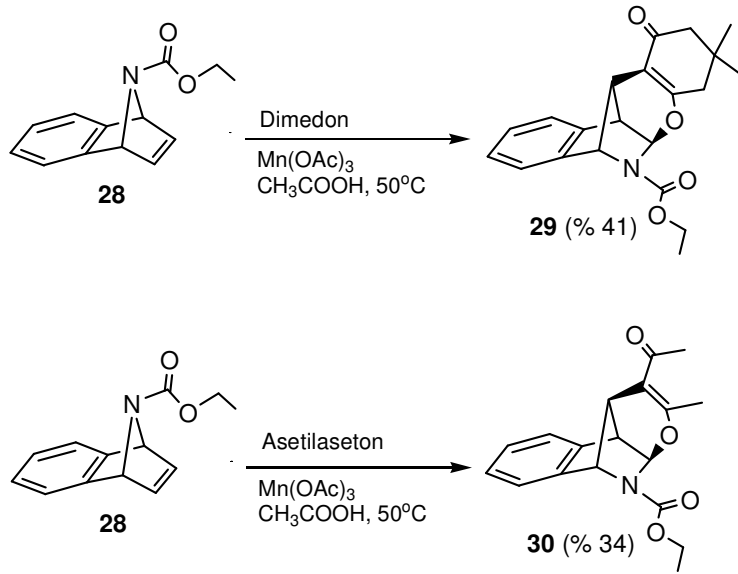
Şema 6

Oksabenzonorbornadienin (**16**) asetilaseton (**14**) ile Mn(III)asetat eşliğindeki reaksiyonunda ise %34 verimle redüktif olarak sonlanma ürünü **26** ve %8 verimle düzenlenme ürünü **27**'nin oluştuğu gözlemlendi (Şema 7). Ana ürün olarak **26**'nın oluşması, asetilasetonun dimedon gibi kolay enolize olamamasından, dolayısıyla reaksiyon süresi uzamakta ve bu esnada oluşan radikalın ortamdan kolaylıkla hidrojen koparmasından kaynaklanmaktadır.



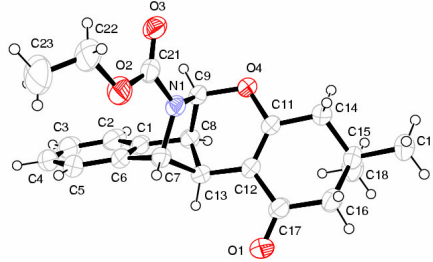
Şema 7

Köprü atomunun reaksiyon ürünlerini önemli bir şekilde etkilediği **9** ve **16** nolu bileşiklerle yapılan deneylerde görüldü. Bu etkiyi daha iyi anlayabilmek üzere bu kez azabenzonorbornadien türevi **28** ile reaksiyonlar yapıldı. **28**'in dimedon ile Mn(III)asetat eşliğinde yapılan reaksiyonunda %41 verimle tek ürün olarak **29**, asetilaseton ile olan reaksiyonunda ise %34 verimle **30** izole edildi (Şema 8).



Şema 8

Düzenlenme ürünlerinin yapıları NMR teknikleri ile belirlendi. **29** nolu yapı ayrıca X-ışınları analizi de (Şekil 2) kesin olarak belirlendi.



Şekil 2. **29** nolu bileşiğin X-ışınları analizi sonucu elde edilen yapısı

Düzenlenme ürünlerinin Şema 6'da önerilen mekanizmaya uygun bir şekilde oluştuğu düşünülmektedir.

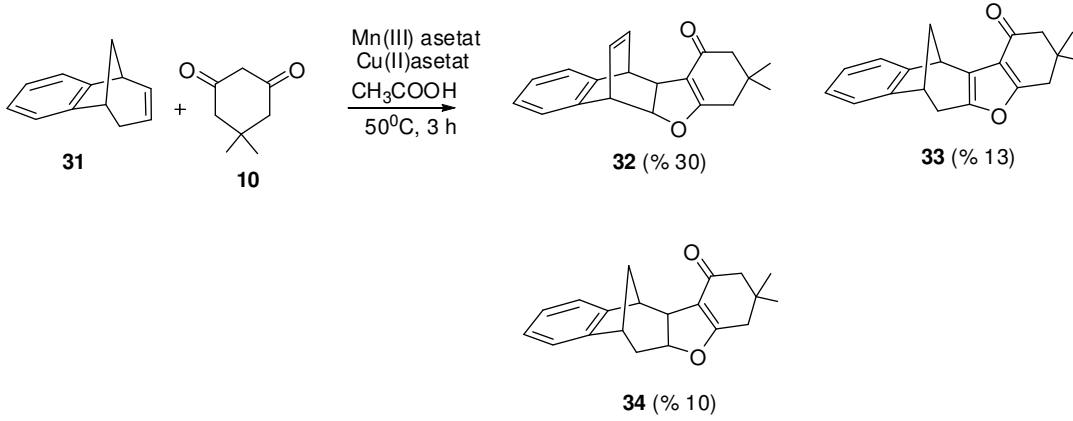
Bu reaksiyonda dihidrofuran türevinin oluşmaması karboetoksil grubunun oluşturduğu sterik engelden kaynaklanmaktadır. Çünkü dimedon çift bağa ekzo konumdan atak yapmaktadır. Dolayısıyla karboetoksil grubu ile dimedon ve asetilaseton grubu arasında bir sterik engel söz konusu olduğundan, molekül düzenlenmeye zorlanmaktadır.

2.2. Homobenzonorbornadienin radikalik halkalaşma reaksiyonları

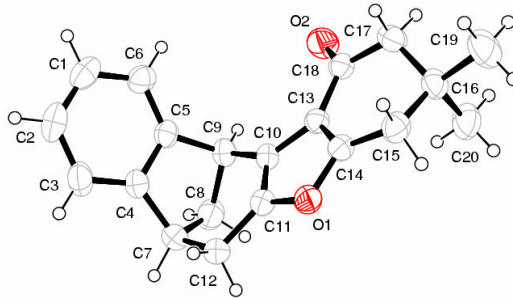
Çalışmanın bu bölümünde homobenzonorbornadienin (**31**) asetik asit içerisinde $Mn(OAc)_3$ asetat ile radikalik siklizasyon reaksiyonları incelendi. Bu bileşiğin seçiminde önemli bir gerekçe vardır. Molekülde bulunan çift bağ simetrik değildir. Dolayısıyla, ilk aşamada 1,3-dikarbonil bileşiğinden oluşacak olan radikal bu çift bağa iki şekilde katılabilir. Meydana gelecek olan radikaller farklıdır. Bu radikallerin yükseltgenmesi ile oluşacak olan karbokatyonlar ise çok farklı özelliklere sahip karbokatyonlardır. Bunlardan biri klasik bir karbokatyon iken diğeri nonklasik karbokatyondur. Nonklasik karbokatyon düzenlenmeye meyillidir. Bu bileşiğin seçimi

ile hem katılmada gözlenecek olan regioselektivite incelenecek hem de farklı karbokatyonların davranışları detaylı olarak araştırılacaktır.

Homobenzonorbornadien dört kademelik bir reaksiyon sonucunda sentezlendi.¹² Homobenzonorbornadien **31**'in asetik asit içerisinde Mn(III)asetat eşliğinde dimedon (**2**) ile reaksiyonunu sonucunda (3 saat, 50 °C) Wagner-Meerwein düzenlenme ürünü **32** %30, furan türevi **33** %13 ve normal katılma ürünü dihidrofuran **34** %10 verimle elde edildi (Şema 9). Ürünlerin yapıları NMR teknikleri (COSY, DEPT-90, DEPT-135, HMQC, HMBC) ile belirlendi. Ayrıca furan halkasının varlığından emin olmak için **33**'nolu bileşiğin yapısı X-ışınları analizi ile kesinleştirildi. (Şekil 1).



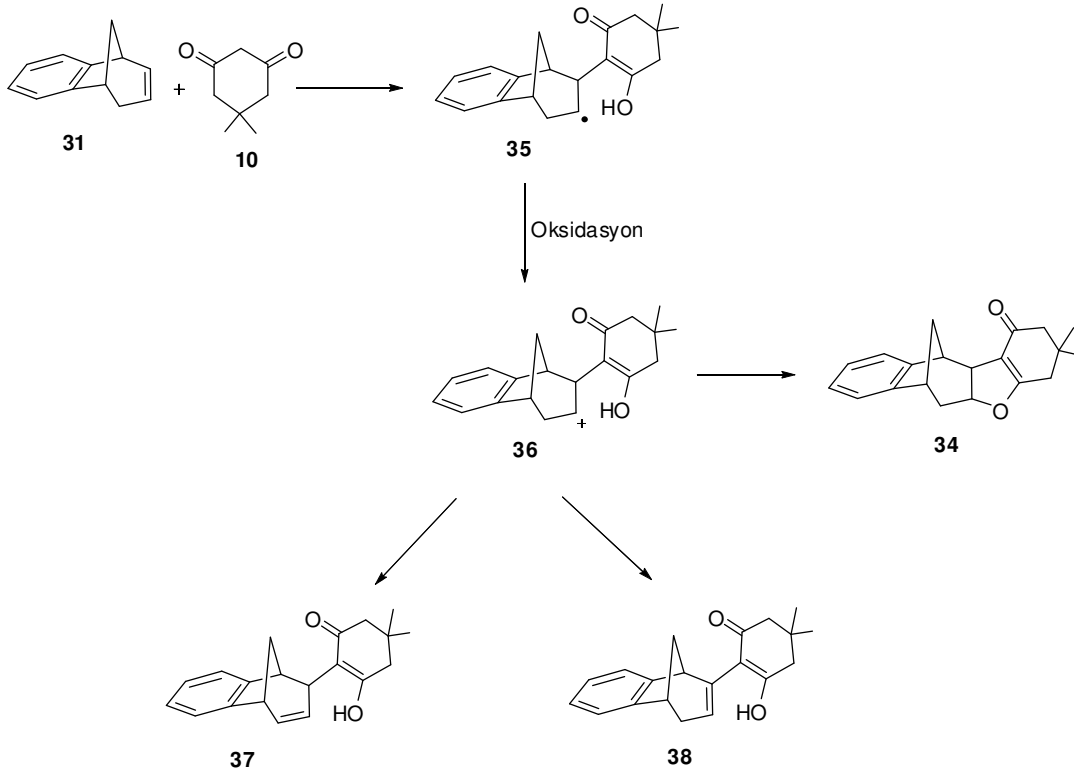
Şema 9



Şekil 3. **33** nolu bileşiğinin X-ışınları analizi ile elde edilen yapısı

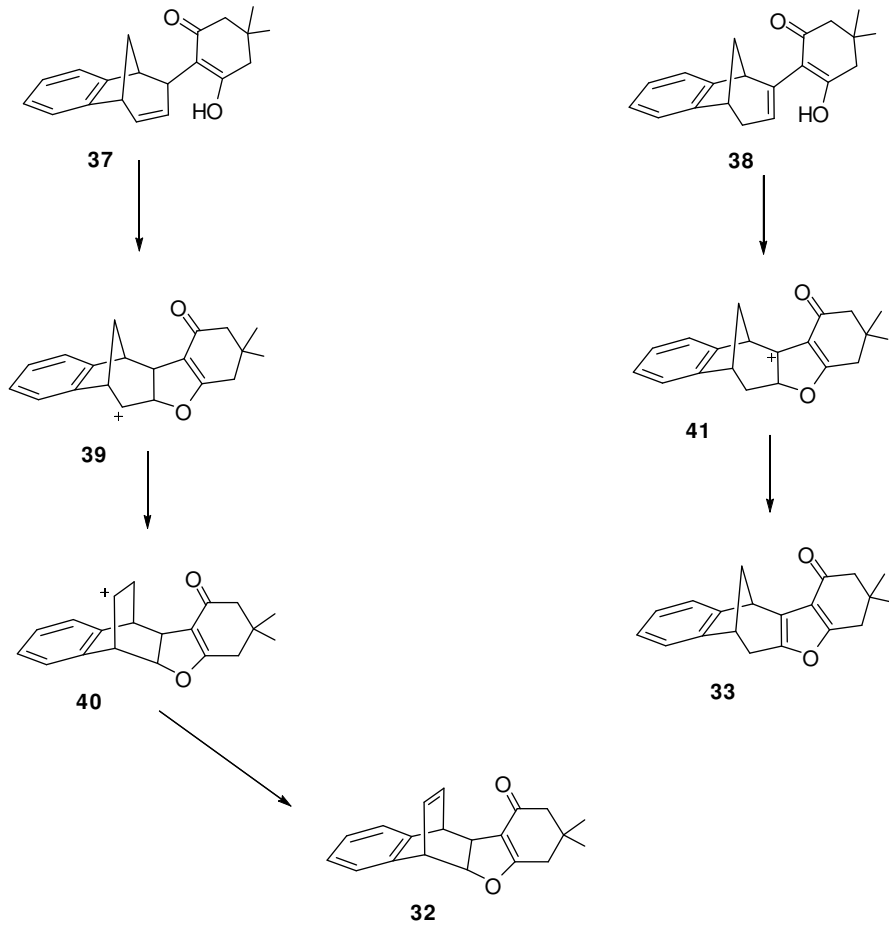
Homobenzonorbornadienin dimedon ile reaksiyonunda farklı iskelet yapılarına sahip ürünlerin oluşması ilginçtir.¹³ Ürünler içerisinde en ilginç olanı furan halkasının oluşumudur. Literatür taramamız, Mn(OAc)₃ reaksiyonunda furan halkasının ilk kez gözlemlendiğini ortaya koymaktadır. Ürünlerde dikkati çeken diğer bir nokta, **32** ve **33** nolu ürünlerde iki çift bağ bulunurken **34** nolu üründe tek bir çift bağ bulunmaktadır.

Ürünlerin oluşumu için Şema 10'da verilen mekanizma önerilmektedir. Reaksiyon Mangan(III)asetatın dimedon radikalini oluşturmasıyla başlamakta ve sonra ilgili radikalın homobenzonorbornadienin çift bağına atak etmesiyle radikal ara ürün **6** oluşmaktadır. Ara ürün **35**'in Mangan(III)asetat tarafından oksidasyonu sonucunda karbokatyon **36** meydana gelir ve siklizasyon ile de normal katılma ürünü dihidrofuran **34** oluşur. Oluşan karbokatyon, siklizasyonun yanı sıra farklı şekilde de davranabilir. Bu karbokatyon proton elimine ederek iki farklı olefin **37** ve **38**'e dönüşür (Şema 10).



Şema 10

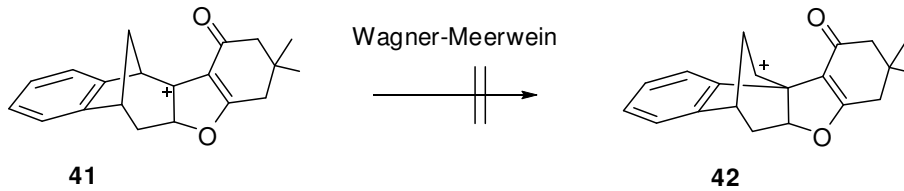
Meydana gelen bu ara ürünlerin (**37** ve **38**) ortamda tekrar $Mn(OAc)_3$ ile reaksiyona girmeleri sonucunda düzenlenme ürünü ve furan türevinin oluşumu açıklanabilir. **37** nolu ara ürün 1,3-dikarbonil fonksiyonel grubu içerdiğinden tekrar biradikal oluşturur ve bu kez oksijen ile siklizasyona girer. Oluşan radikalın ortamda tekrar oksidasyonu ile **39** nolu karbokasyon meydana gelir. Bu karbokasyon nonklasik bir karbokasyon olup Wagner-Meerwein tipi düzenlenmeye aşırı derecede meyillidir. Bu iyonun düzenlenmesi sonucu [3.2.1] sistemi [2.2.2] sistemine dönüşür. Oluşan karbokasyon **40** kolayca proton elimine ederek düzenlenme ürünü **32** oluşur.¹⁴



Şema 11

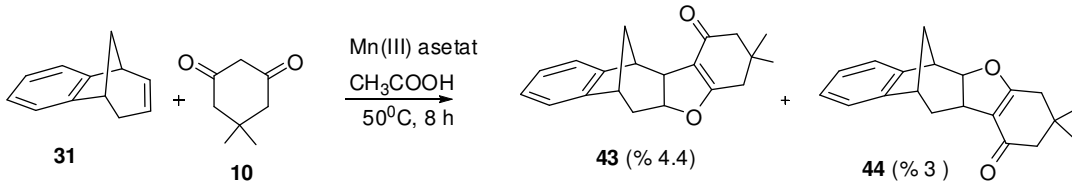
Furan türevi **33**'ün oluşumu ise ara ürün **38**'in oksijen üzerinden halkalaşması sonucu meydana gelir. Oksidasyon ve siklizasyon sonucunda oluşan radikalın tekrar oksidasyonu sonucunda meydana gelen **41** yapısındaki iyon proton elimine ederek **33**'ün oluşumunu gerçekleştirir (Şema 11).

Diğer taraftan **41** nolu ara ürün de non-klasik karbokatyondur. Burada Wagner-Meerwein düzenlenmesinin gerçekleşmemesi, düzenlenme sonucunda oluşacak olan molekülün gerilimi ile açıklanabilir. **42** nolu ara üründe dimedon halkası moleküle köprü başından bağlanmış olduğundan, meydana gelecek olan bu gerilim düzenlenmeyi engeller (Şema 12).¹⁵



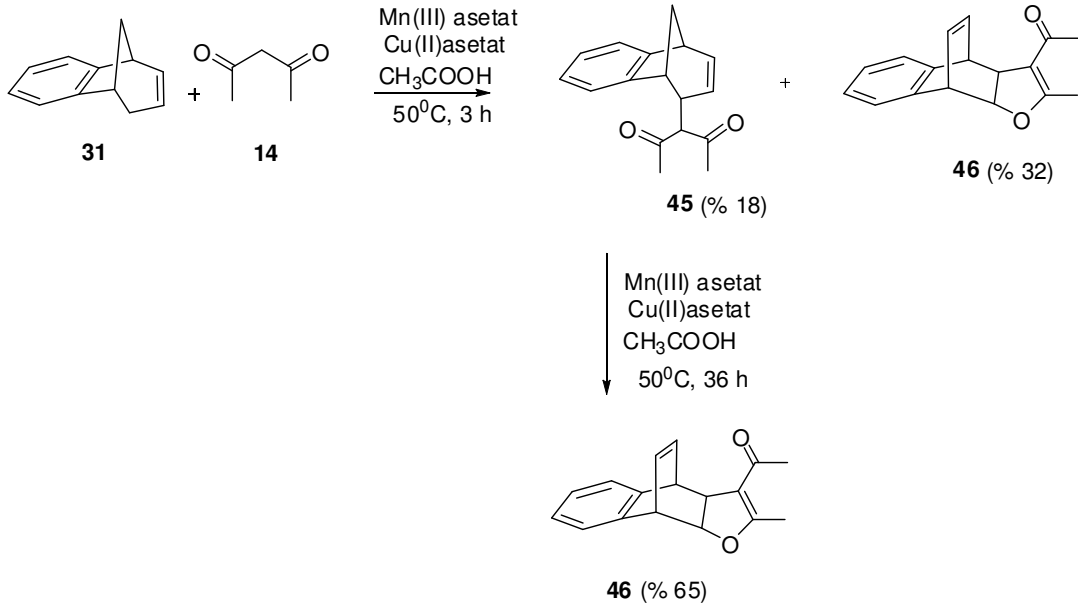
Şema 12

Şema 9'da verilen reaksiyonda Mn(OAc)₃'ün yanı sıra kooksidant olarak Cu(OAc)₂ kullanılmıştır. Aynı reaksiyon kooksidant Cu(OAc)₂'in kullanılmadığı bir ortamda yapıldığı zaman düzenlenme ürünü **32** ve furan türevi **33**'ün oluşmadığı gözlemlendi ve sadece iki farklı dihidrofuran izomeri (**43** ve **44**) elde edildi. Literatürde kooksidant kullanıldığında reaksiyondaki ikinci oksidasyonun çok hızlı olduğu bilinmektedir.^{5a} Bu reaksiyonda düzenlenme ürünlerine rastlanılmaması bu faktörle izah edilebilir (Şema 13).



Şema 13

Homobenzonorbornadienin oksidasyonu aynı koşullarda, dimedon yerine asetilaseton (**14**) ile yapıldığında %18 verimle allilik oksidasyon ürünü **45** ve %32 verimle düzenlenme ürünü dihidrofuran bileşiği **46** elde edildi (Şema 14). Asetilaseton ve dimedon katılma reaksiyonunda iki önemli fark gözlenmektedir. Dimedon reaksiyonunda allilik oksidasyon ara ürünleri **37** ve **38** yakalanamamıştır, halbuki asetilaseton reaksiyonunda **45** nolu allilik oksidasyon bileşiği kararlı olarak izole edildirmiştir. Diğer önemli bir fark ise bu reaksiyonda furan türevinin oluşmamasıdır. Bu durumda asetilaseton reaksiyonu esnasında **38** yapısında bir ara ürünün oluşmadığı ile açıklanabilir (Şema 15). Düzenlenme ürünü **46**'nın allilik oksidasyon ürünü **45** üzerinden oluştuğu tahmin edilmektedir. Bu varsayımı kanıtlamak için **45** bileşiğini aynı koşullarda reaksiyona sokuldu ve **45** bileşiğinin %65 verimle düzenlenme ürününe (**46**) dönüştüğü gözlemlendi (Şema 14).

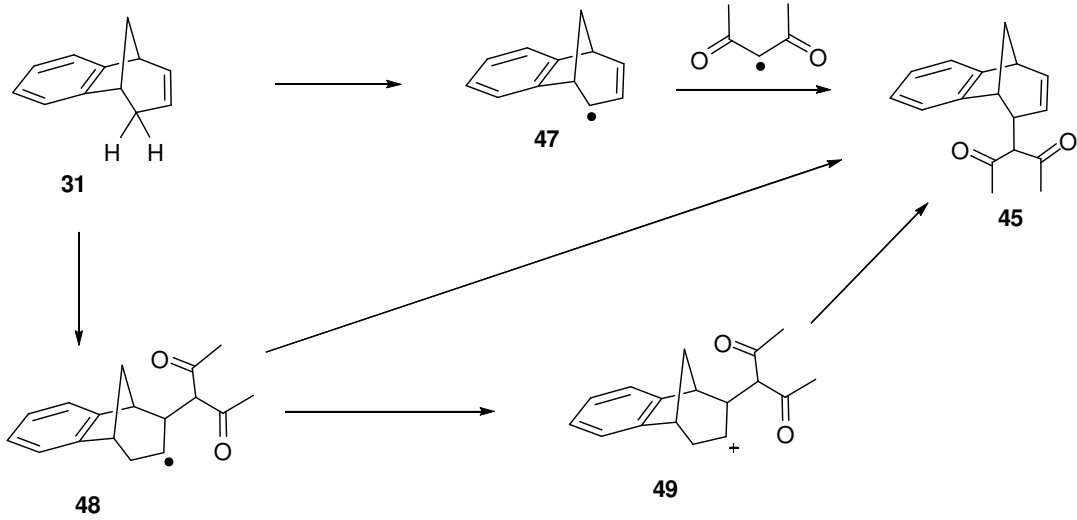


Şema 14

Bu bulgu, bize homobenzobarrelenin dimedon ile oksidasyonu sonucunda meydana gelen ürünlerin oluşumu için ileri sürmüş olduğumuz mekanizmanın doğru olduğunu da

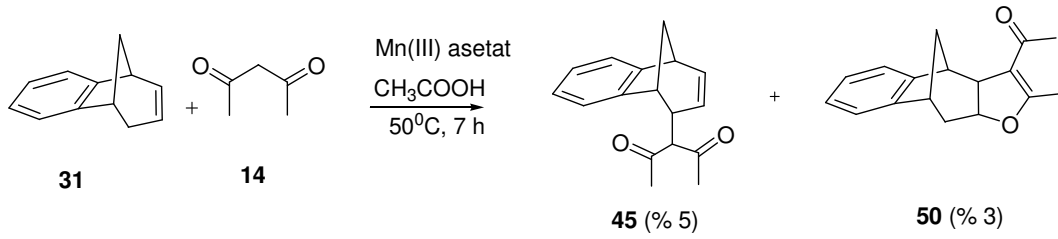
kanıtlamaktadır. Ayrıca bu bulgu, ikinci oksidasyon sonucunda meydana gelen radikalın oksijen üzerinden kapandığını da desteklemektedir. Böyle bir reaksiyona oksijen üzerinden halkalaşma, Mn(OAc)₃ kimyasında ilk kez tarafımızdan gözlenmiştir.

Allilik oksidasyon genelde metaller ile yapılabilmektedir.¹⁶ Mangan(III)asetatın allilik oksidasyonu sonucu **47** ara ürünü oluşabilir, ortamdaki asetilaseton radikaliyle eşleşerek **45** bileşiğini oluşturabilir. Diğer bir olasılık ise asetilaseton radikalının çift bağ karbonuna atak etmesi ile **48** ara ürünün oluşması ve oksidatif eliminasyon yoluyla **45** bileşiğinin oluşmasıdır (Şema 15).



Şema 15

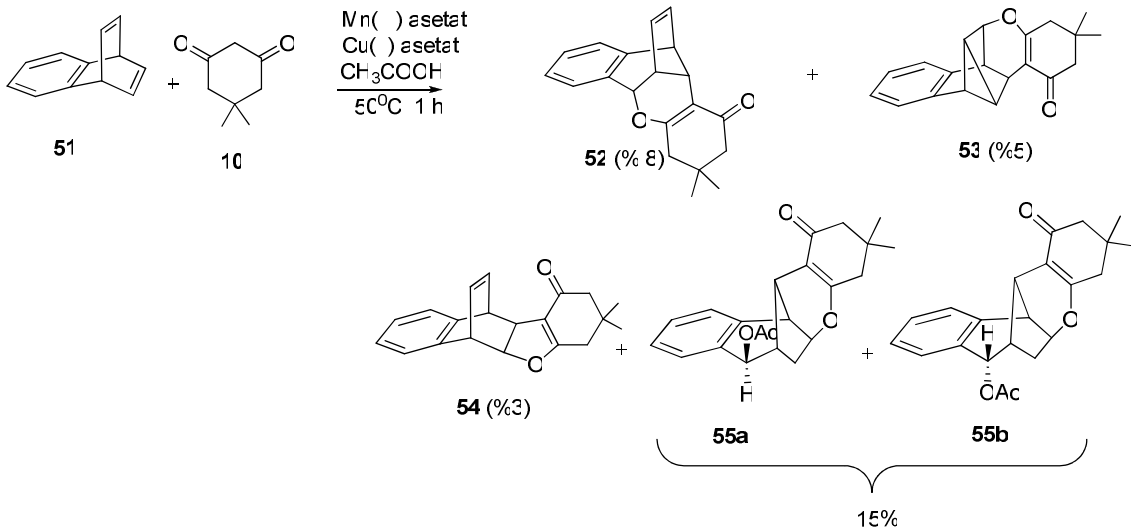
Homobenzonorbornadienin asetilaseton ile kooksidant kullanılmadan yapılan reaksiyonunda ise %5 verimle allilik oksidasyon ürünü **45** ve %3 verimle normal katılma ürünü dihidrofuran **50** elde edildi (Şema 16). Bu reaksiyonda düzenlenme ürününe rastlanılmaması yine kooksidantın ikinci oksidasyonu hızlandırdığı ve düzenlenmede etkili rol oynadığını ortaya koymaktadır.



Şema 16

2.3. Benzobarrelenin radikalik halkalaşma reaksiyonları

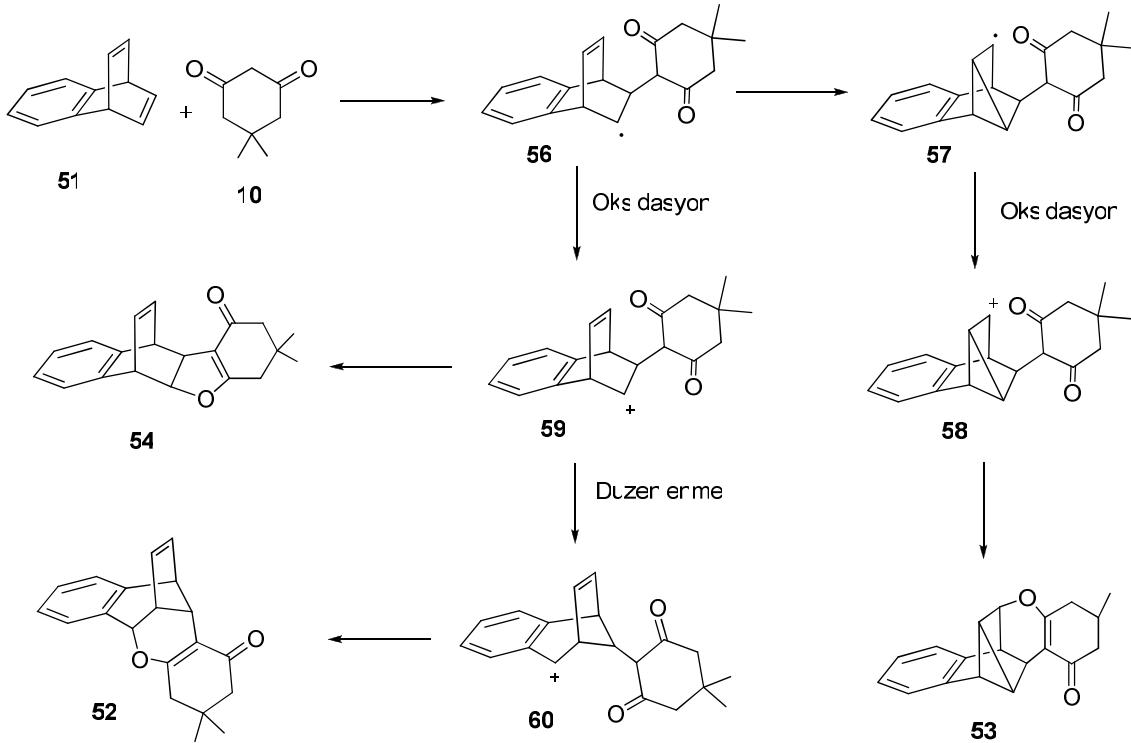
Araştırmanın bu bölümünde benzobarrelen (**51**) radikalik siklizasyon reaksiyonları incelendi. Benzobarrelen sisteminde çift bağa her iki taraftan da köprü başı karbon atomların komşu olduğundan dolayı, katılma ve oksidasyon sonucunda oluşacak olan karbokatyon nonklasik bir karbokatyondur. Sistem düzenlenme için meyillidir. Diğer bir gerekçe ise; [3.2.1] sistemlerinde yapılan reaksiyonlarda [2.2.2] sistemine dönüşen ürünler izole edildi. Benzobarrelen [2.2.2] bisiklik bir yapıya sahip olduğundan, acaba bu sistem [3.2.1] sistemine dönüşecek midir?



Şema 17

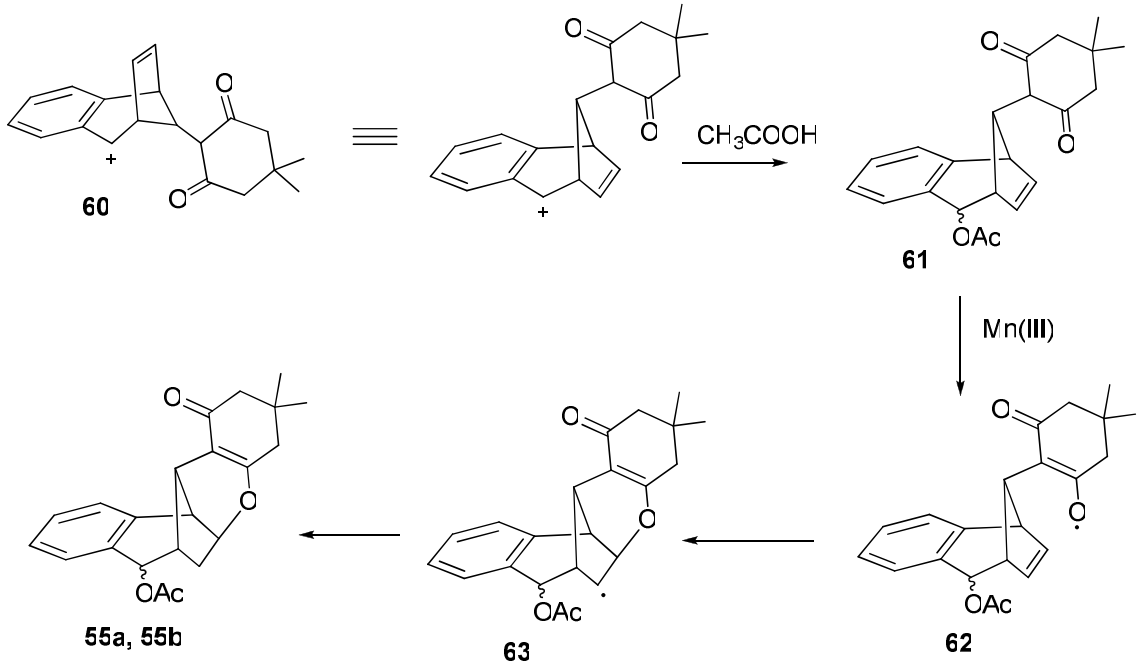
Benzobarelen altı kademelik bir reaksiyon sonucunda sentezlendi.¹⁷ Benzobarrelen 51'in asetik asit içerisinde Mn(III)asetat eşliğinde dimedon (10) ile reaksiyonunda (3 saat, 50 °C) Wagner-Meerwein düzenlenme ürünü pıran türevi 52 %8, siklopropan halkası içeren düzenlenme ürünü 53 %5, normal katılma ürünü dihidrofuran türevi 54 %3 ve düzenlenmeyi takiben asetil grubunun bağlandığı pıran türevleri 55a ve 55b %15 verimle elde edildi (Şema 17). Ürünlerin yapıları NMR teknikleri (COSY, DEPT-90, DEPT-135, HMQC, HMBC) ile belirlendi (Şema 17).

Benzobarrelenin dimedon ile reaksiyonunda farklı iskelet yapılarına sahip ürünlerin oluşmasının nedeni [2.2.2] sisteminin daha reaktif ve farklı şekilde reaksiyona girebilecek özellikte olmasından kaynaklanmaktadır.¹³ Bu reaksiyonda düzenlenmenin ve normal katılma ürünlerinin beklenmesine karşın farklı iskelet yapılarında ürünlerin oluşması oldukça ilginçtir.



Şema 18

Reaksiyon Mangan(III)asetatın dimedon radikalini oluşturmasıyla başlamakta ve ilgili radikalın benzobarrelen çift bağına atak etmesiyle radikal ara ürün **56** meydana gelmektedir. Ara ürün **56** Mangan(III)asetat ve/veya bakır(II)asetat tarafından oksidasyona uğrayarak karbokatyon **59**'a dönüşmekte ve siklizasyon sonucu normal katılma ürünü dihidrofuran türevi **54** oluşmaktadır. Ayrıca ara ürün **56** radikalik olarak düzenlenebilir^{14a} (yarı di- π metan düzenlenmesi) ve siklopropan halkası içeren **57** nolu radikale dönüşür. Bu radikalın ortamda karbokatyon **58**'e yükseltgenmesi ve ardından siklizasyon sonucu **53** nolu piran türevi oluşur. Siklopropan halkasının oluşması karbokatyon üzerinden de meydana gelebilir. Diğer taraftan **52** nolu düzenlenme ürünü piranın oluşumu da **59** nolu nonklasik karbokatyonun aril kayması sonucu düzenlenmesi ile oluşan benzilik karbokatyonun siklizasyonu ile açıklanabilir. (Şema 18).

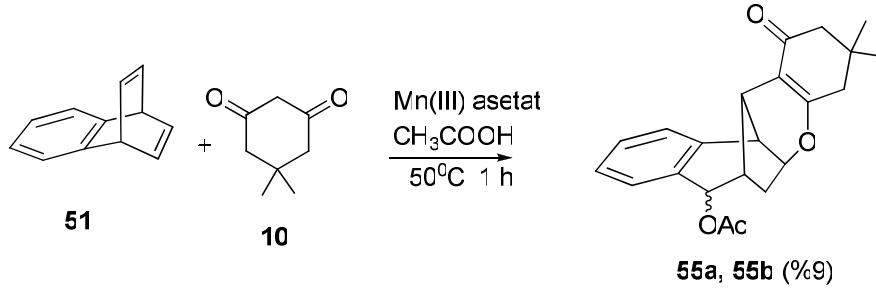


Şema 19

55a ve **55b** ürünlerinin oluşum mekanizması Şema 19'da verilmiştir. Oluşumu yukarıda açıklanan **60** nolu karbokatyon asetat anyonları tarafından yakalanarak **61** nolu ürüne dönüşmektedir. Bu ürün 1,3-dikarbonil bileşiği içerdiğinden reaksiyon ortamında

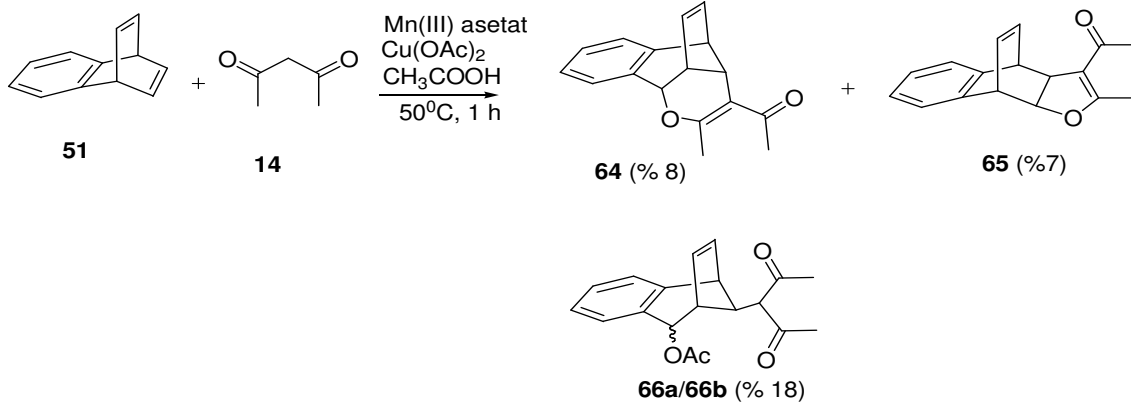
tekrar yükseltgenir ve oluşan **62** nolu radikal çift bağa oksijen üzerinden katılarak **63** nolu radikale dönüşür. Bu radikalın ortamdan bir proton koparması ile **55a** ve **55b** ürünleri meydana gelir.

Kooksidant olarak Cu(OAc)₂ kullanılmadığında ise yalnız **55a** ve **55b**'nin oluştuğu gözlemlendi. Literatürde kooksidant kullanıldığında reaksiyondaki ikinci oksidasyonun çok hızlı olduğu bilinmektedir.^{5a} Bu reaksiyonda diğer düzenlenme ürünlerine rastlanılmaması düzenlenme için gerekli karbokatyonun bakırsız ortamda zor oluştuğunu göstermektedir (Şema 20).



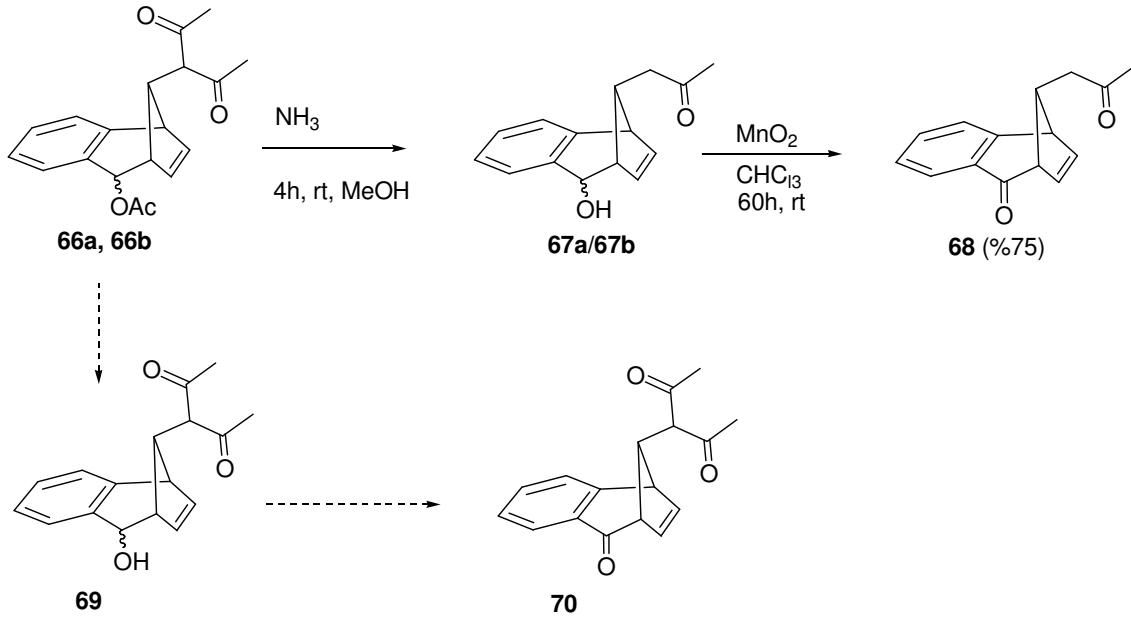
Şema 20

Dimedon yerine asetilaseton (**14**) ile reaksiyon yapıldığında düzenlenme ürünü pıran türevi **64**'nin %8, dihidrofuran türevi **65**'nin %7 ve **66** karışımının ise %18 verimle oluştuğu belirlendi. (Şema 21). Kooksidant olarak Cu(OAc)₂ kullanılmadığında ise % 8 verimle **66**'nın oluştuğu gözlemlendi. Asetilaseton katılma reaksiyonu ve dimedon katılma reaksiyonunda farklılıklar gözlenmektedir. Dimedon reaksiyonunda asetatlanma ürünleri oksijen üzerinden halkalaşarak **55a** ve **55b**'yi oluştururken, asetilaseton ile yapılan reaksiyonda benzer ürünlere rastlanmamıştır. Bu durum asetilaseton ünitesindeki metil gruplarının sterik engelinden dolayı halkalaşmanın gerçekleşeceği enol formunun kolay oluşmaması ile açıklanabilir (Şema 21).



Şema 21

Asetatlanma izomerleri (**66a** ve **66b**) kromatografik yöntemlerle birbirinden ayrılmadı. Bunun üzerine kimyasal yöntemlerle yapı karakterizasyonuna gidildi. **66a** ve **66b** izomer karışımı hidroliz edilir, oluşan izomerik alkoller ketona yükseltgenirse tek bir ürün **70** elde edilir. İzomer karışımını tek bir ürüne çevirmek üzere önce asetat gruplarının metanol içerisinde amonyak gazı ile hidrolizi denendi. Bu reaksiyon esnasında asetat gruplarının ilgili alkollere hidrolizinin yanı sıra beklenmedik bir reaksiyon ile karşılaşıldı. Asetat grupları hidroliz olurken metano köprüsüne bağlı bulunan asetilaseton grubunda bulunan asetil gruplarından birinin yapıdan ayrıldığını ve **67** nolu bileşiğin oluştuğu gözlemlendi. **67** nolu bileşik izomerik alkollerden oluşmaktadır. Reaksiyon karışımı taze hazırlanmış MnO_2 ile reaksiyona sokuldu. Bilindiği gibi alilik veya benzilik alkol grupları MnO_2 ile nötral ortamda kolayca ilgili karbonil bileşiklerine yükseltgenirler. Elde edilen ürünün (**68**) yapı analizi spektroskopik yöntemlerle yapıldı. Sonuçta beklenildiği gibi molekülde tek bir keton izomerinin olduğu ve asetil gruplarından birinin ortamdaki uzaklaştırılmış olduğu belirlendi (Şema 22).

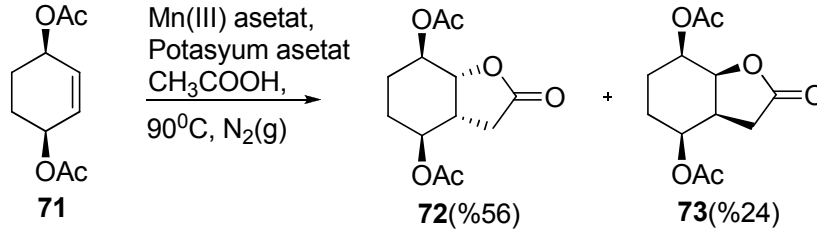


Şema 22

2.4. Manganez(III)asetat oksidasyonunun doğal ürün sentezlerine uygulanması

Mn(III) asetatın asetik asit içerisinde çift bağları γ -laktonlara dönüştürdüğü uzun süredir bilinmektedir.^{8,14} Diğer taraftan siklitoller, çeşitli biyolojik aktiviteleri ve bazı doğal bileşiklerin ve ilaçların sentezinde kullanılabilir olmaları nedeniyle son yıllarda büyük ilgi çekmektedir.²⁰ Karboşekerler de yapılarında $-\text{CH}_2\text{OH}$ grubu içeren monosakkarit benzeri yapılardır ve siklitol türevi bileşiklerdir. Bu çalışmanın bir diğer amacı da mekanistik incelemelerin yanı sıra, $-\text{CH}_2\text{OH}$ grubu içeren tetrol ve pentol türevlerini, Mn(III)asetatın asetik asit içerisinde çift bağları γ -laktonlara dönüştürme özelliğini kullanarak kısa yoldan sentezlemektir. Dolayısıyla araştırmanın bu bölümünde çift bağ içeren iki farklı moleküle laktonizasyon reaksiyonları uygulandı. Araştırmanın birinci bölümünde diasetat **71** nolu molekülün laktonizasyonu incelendi. Diasetat literatüre göre beş kademelik bir reaksiyon sonucunda sentezlendi.²¹ Asetik asit içerisinde, Mn(III)asetat ve potasyum asetat eşliğinde diasetat molekülünün reaksiyonu (3 gün, 90°C) sonucunda iki farklı izomerin (**72** ve **73**) 7:3 oranında oluştuğu gözlemlendi.

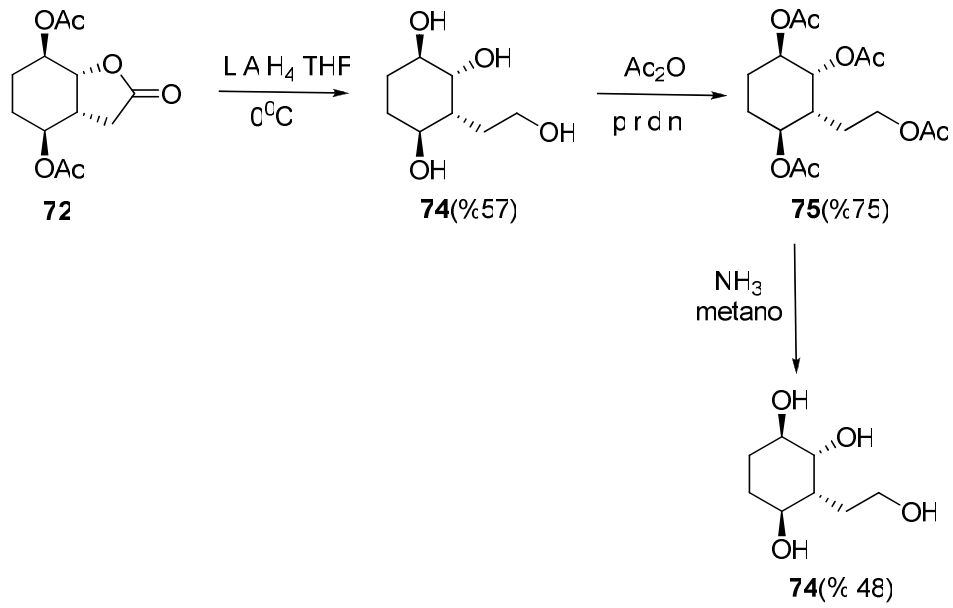
Ürünlerin yapıları NMR teknikleri (COSY, DEPT-90, DEPT-135, HMQC, HMBC) ile belirlendi (Şema 23).



Şema 23

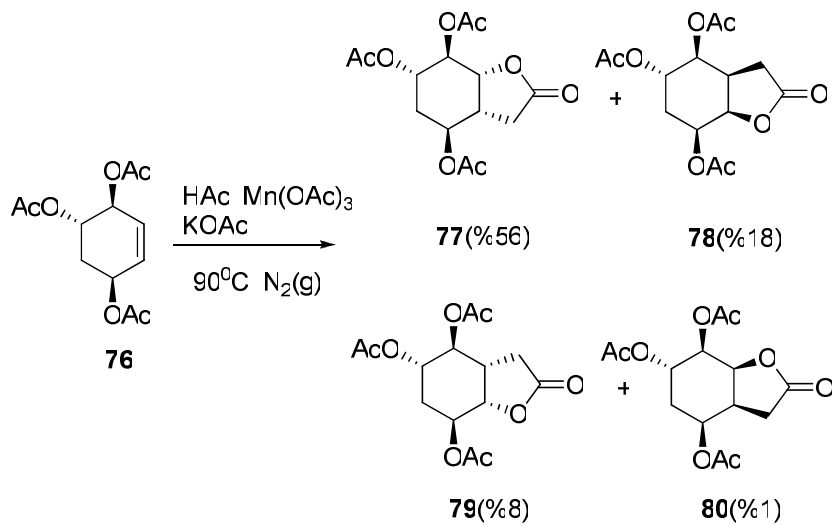
Diasetat **71**'in reaksiyonu sonucunda iki farklı izomerin oluşması çift bağın her iki yüzeyinin eşit olmamasından kaynaklanmaktadır. Asetat grupları *cis*-konumunda olduklarından asetat radikali çift bağa iki farklı yönden yaklaşabilmektedir. Asetat grupları, molekülün bir tarafında sterik engel oluşturduğundan, asetik asitten türeyen radikalın kalabalık taraftan çift bağa saldırma olasılığını azaltır. Dolayısıyla radikal, molekülün sterik engelin daha az olduğu taraftan çift bağa saldırılmayı tercih eder. Bunun sonucunda lakton halkasının asetat gruplara anti konumda bulunduğu **72** nolu bileşiğin ana ürün, asetat gruplara *syn* konumda bulunduğu **73** nolu bileşiğin ikincil ürün olarak oluştuğu belirlendi.

Mn(III) asetat oksidasyonu sonucunda oluşan **72** nolu ana ürün, hedeflenen tetrol molekülünü elde etmek amacıyla önce LiAlH₄ ile THF içerisinde ve 0°C'de indirildi. Ürünün saflaştırılması ve karakterizasyonu için tetrol **74** tetraasetat **75**'e çevrildi. Yapı karakterizasyonu özellikle NMR spektroskopik verileri aracılığı ile yapıldı. Saf tetrolün izolasyonu için, tetraasetat **75** metanol içinde çözüldü ve oda sıcaklığında çözücü içerisinde amonyak gazı geçirildi. Reaksiyon ortamında oluşan asetamit ortamdaki uzaklaştırıldı ve hedef bileşik **74** saf bir şekilde elde edildi. (Şema 24).



Şema 24

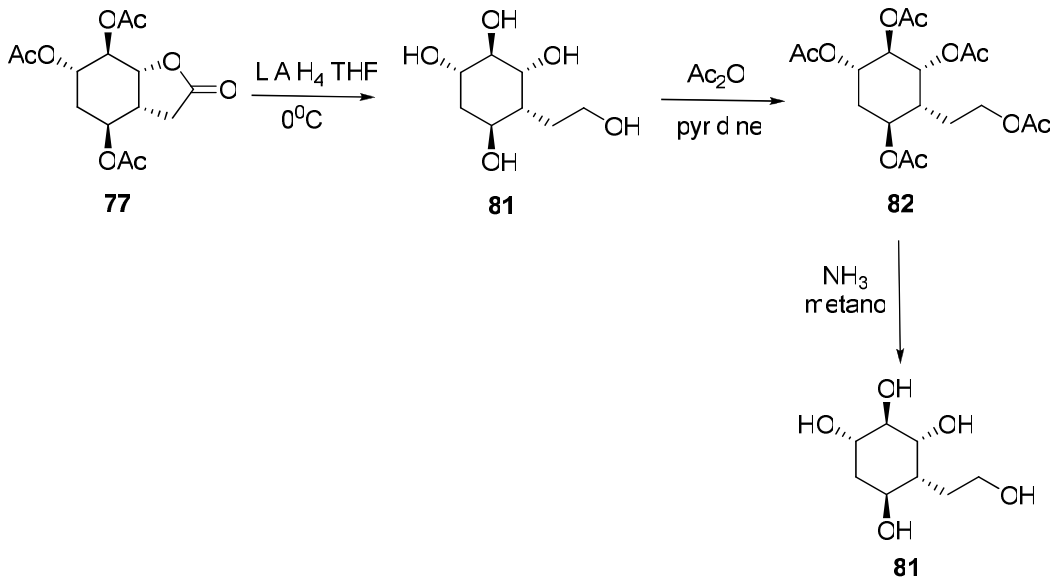
Çalışmanın ikinci kısmında, triasetat **76**'nın Mn(III) asetat oksidasyonu ile laktonizasyonu araştırıldı. Triasetat literatüre göre dört kademelik bir reaksiyon sonucunda sentezlendi.²²



Şema 25

Diasetat **72**'ye uygulanan reaksiyon koşulları, aynen triasetata uygulandı. Triasetat **76** asetik asit içerisinde, Mn(III)asetat ve potasyum asetat eşliğinde reaksiyona sokuldu. Dört gün içerisinde tamamlanan reaksiyon karışımı incelendiği zaman (4 gün, 90°C) dört farklı ürünün **77-80**, 45:35:15:8 oranında oluştuğu gözlemlendi. Ürünlerin yapıları NMR teknikleri (COSY, DEPT-90, DEPT-135, HMQC, HMBC) ile belirlendi (Şema 25).

Bu reaksiyon esnasında dört farklı ürünün (**77-80**) oluşması doğaldır. Yukarıda bahsedildiği gibi çift bağa komşu asetat grupları *cis*-konfigurasyonda olduğundan, çift bağın her iki yüzü de farklıdır. Çift bağa atak iki farklı yönden olacaktır. Molekülde bulunan üçüncü asetat grubu moleküldeki simetriyi bozduğundan, asetat radikali çift bağın her iki karbon atomuna da saldırabilir, böylece iki konfigürasyon izomerinin yanı sıra iki de regioizomer (konstitüsyon izomerleri) meydana gelir. Ana ürün olarak **77** nolu bileşiğin oluşması, asetat radikalinin sterik engelin minimum olduğu yönden (asetat gruplarına göre zıt yönden) gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

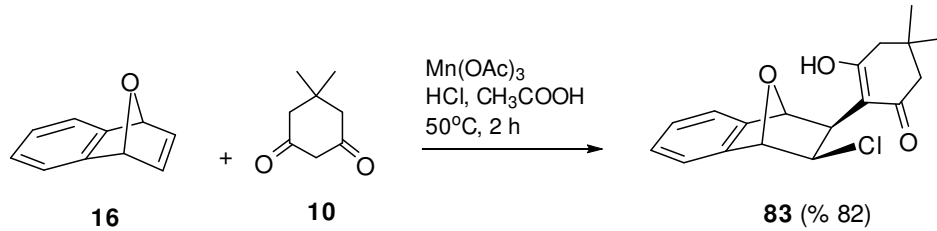


Şema 26

Mn(III)asetat oksidasyonu sonucunda oluşan ürünler kolon kromatografisi ve kristallendirme sonucunda ayrıldı ve ürünlerin yapıları etkileşme sabitleri aracılığı ile belirlendi. Regioizomerler arasında ayırım COSY spektrumları aracılığı ile yapıldı. Ana ürün olarak oluşan bileşiğin **77** nolu bileşik olduğu belirlendi Bundan sonraki reaksiyonlara **77** nolu bileşik ile devam edildi. Hedef bileşik olan **81**'in sentezi için lakton **71** LiAlH₄ ile indirgendi. Oluşan pentolün saflaştırılması ve karakterizasyonu için reaksiyon ürünü piridin/asetik anhidrit içerisinde ilgili pentaasetata (**82**) çevrildi. Pentaasetat kolon kromatografisi aracılığı ile saflaştırıldı ve karakterize edildi. LiAlH₄ ile yapılan indirgenme reaksiyonu asimetric merkez karbonlarında vuku bulmadığından, molekülün konfigürasyonunda indirgenme esnasından bir değişimin olması söz konusu değildir. Saflaştırılan pentaasetat serbest pentole çevrilmek üzere metanol içerisinde amonyak gazı ile hidroliz edildi ve pentol **85** saf olarak elde edildi.

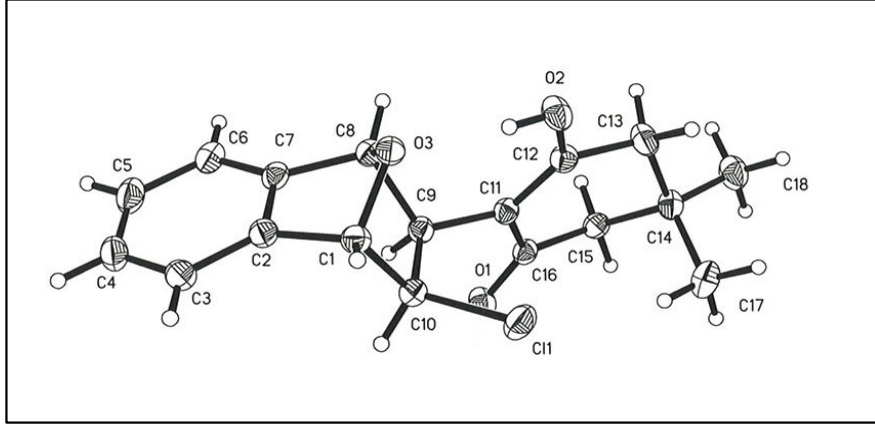
2.5. Mangan(III)aset oksidasyonunda oluşan ara ürünün HCl ile yakalanması ve reaksiyonun sentetik potansiyelinin araştırılması

Mn(III)asetat katalizörlüğünde yapılan radikalik siklizasyon reaksiyonlarında, kooksidant kullanıldığı zaman siklizasyonun karbokatyon üzerinden yürüdüğünü yukarıda yapılan reaksiyonlar sonucunda bir kaç kez açık bir şekilde ortaya koyduk. Bu nedenle oluşan ara ürünü başka nükleofillerle yakalayıp yakalayamayacağımız konusunda bazı araştırmalar yapıldı. Örneğin, oksabenzonorbornadien, dimedon ve HCl ortamında Mn(OAc)₃ ile reaksiyona sokuldu (Şema 27).



Şema 27

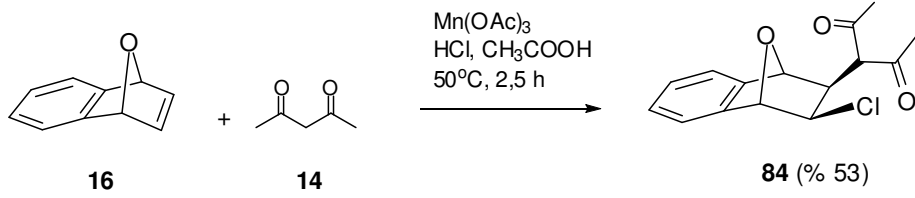
Reaksiyon karışımının incelenmesi sonucu yüksek verimle **83** nolu bileşiğin tek ürün olarak oluştuğu gözlemlendi. Oluşan ürünün yapısı NMR tekniklerinin (^1H , ^{13}C , COSY, HMQC, HMBC) yanı sıra X-ray analizi ile de incelendi ve yapı kesin olarak belirlendi (Şekil 3).



Şekil 4. **83** nolu bileşiğinin X-ışınları analizi ile elde edilen yapısı

Yapıdan anlaşılacağı üzere dimedon ve klor grupları oksabenzonorbornadiene ekzo yönünden bağlanmakta ve normal katılma ürünü oluşmaktadır. Bu reaksiyon esnasında düzenlenmiş ürüne rastlanmamıştır. X-ışınları analizi ayrıca dimedon yapısının enol formunda olduğunu ve enol kısmının köprü oksijen atomuyla aynı yönde ve hidroksil grubunun köprü oksijeni ile hidrojen bağları yapacak mesafede olduğunu göstermektedir. Bu bulgu da bizim daha önceki mekanistik çalışmalarda ileri sürdüğümüz tezi, dimedonun kolayca oksijen atomuyla hidrojen bağı oluşturacağını, desteklemektedir.

Reaksiyon, enol oluşturma özelliği dimedona göre daha zayıf olan asetilseton ile aynı koşullarda tekrarlandı. Bu kez de ara ürünün düzenlenmeden klor atomuyla yakalandığı **84** numaralı bileşik elde edildi (Şema 28). Ürünün yapısı spektroskopik yöntemlerle belirlendi. Spektroskopik incelemeler burada da çift bağa bağlanan klor atomu ile asetilseton grubunun ekzo yönünden bağlandığını göstermektedir.

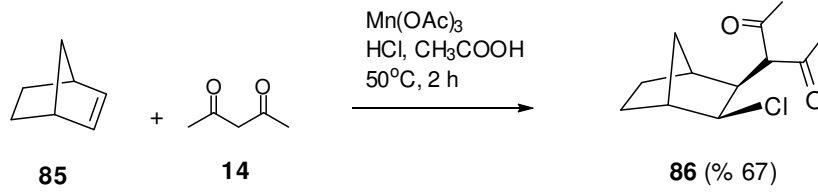


Şema 28

Fakat dimedonun katılma ürünü **83**'ün tam tersine, asetilasetonun katıldığı **84** numaralı bileşikte asetil grupları keto formunu tercih etmektedir. Bu durum asetilaseton ünitesindeki metil gruplarının oluşturduğu sterik engelden dolayı arzu edilen düzlem yapıyı oluşturmamalarından kaynaklanmaktadır. Enol formunda düzlem gereği metil grupları karşılıklı gelmekte ve bu karşılıklı konum, grubu dönmeye zorlayarak keto formunu tercih ettirmektedir.

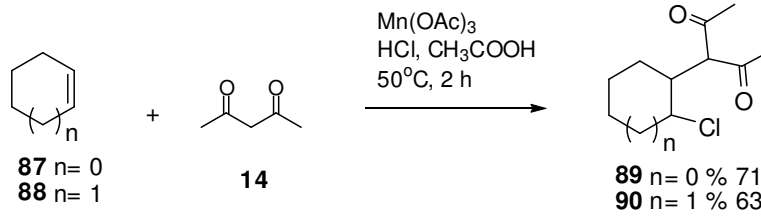
Elde edilen ürünler, mekanistik açıdan olduğu gibi sentetik açıdan da önemli ürünlerdir. Bu reaksiyonlarda düzenlenme ürünlerine rastlanmadı. Bunu iki şekilde açıklayabiliriz. Kooksidant olarak bakır tuzları kullanılmadı. Bakır tuzları ilk aşamada oluşan radikallerin karbokatyonlara yükseltgenmesini hızlandırmaktadır. Radikaller de düzenlenmediğine göre, düzenlenmemiş ürünlerin oluşmuş olması doğaldır. Diğer taraftan reaksiyon ortamında yüksek konsantrasyonda bulunan ve nükleofilik gücü enole göre çok daha yüksek olan klor atomu olası karbokatyonu, düzenlenme olmadan yakalamış olabilir. Benzer deneyler daha sonraki çalışmalarda yapılacaktır.

Reaksiyon sentetik açıdan da son derece önemlidir. Karbon karbon atomuna asetilaseton ve klor atomunun bağlanması ile, çift bağ fonksiyonel hale getirilmiş olmaktadır. Bu nedenle bu yöntem, reaksiyonu genelleştirmek amacıyla başka alkenlere de uygulandı. Uygulanan alkenlerden birisi de norbornendir (**85**). Norbornenin Mn(III)asetat eşliğinde asetilaseton ve HCl ile reaksiyonunda **86** nolu bileşik %67 verimle elde edildi (Şema 29).



Şema 29

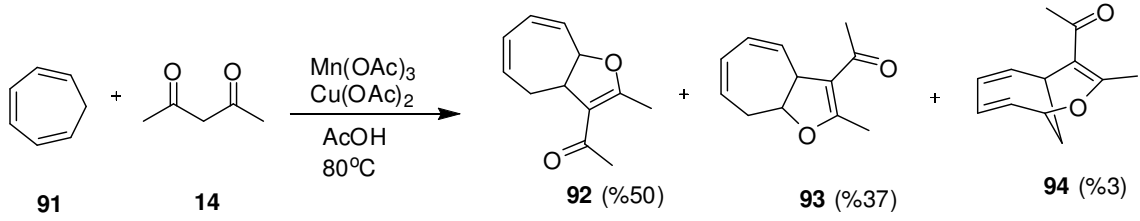
Reaksiyon siklopentan (**87**) ve sikloheksan (**88**)'e de başarıyla uygulandı ve yüksek verimle klor ile yakalanma ürünleri elde edildi (Şema 30). Oluşan ürünlerin (**89**, **90**) izolasyonu yapıldıktan sonra NMR teknikleri ile yapıları belirlendi. Böylelikle alken çift bağına tek kademedede 1,3-dikarbonil bileşikleri ve klor atomu bağlanarak sentetik potansiyeli yüksek bileşiklerin oluşumu için yeni bir yöntem geliştirilmiş oldu.



Şema 30

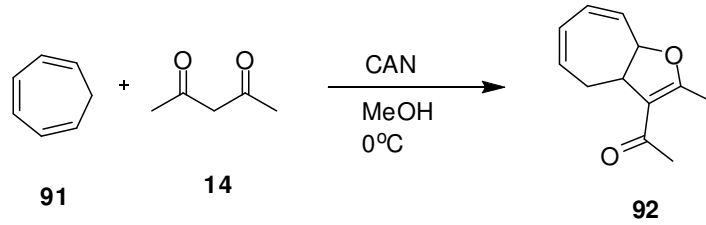
2.6. Sikloheptatrien'in (**91**) radikalik halkalaşma reaksiyonları

Geçiş metalleri ile yapılan oksidasyon reaksiyonunun mekanizmasının araştırılmasında radikal yakalayıcı olarak dinamik bir denge içerisinde olan sikloheptatrien²³ (SHT) **91**, kullanıldı. İlk olarak $\text{Mn}(\text{III})$ asetat eşliğinde SHT ile asetilaseton'un (**14**) reaksiyonu (12 saat 80°C) yapıldı. Reaksiyon sonucunda %50 verimle normal katılma ürünü olan dihidrofuran **92**, 1-5 hidrür kayması ile oluşan dihidrofuran **93** %37, ve 6+2 katılma ürünü **94** %3 elde edildi (Şema 31). Ürünlerin yapıları NMR teknikleri (COSY, DEPT-90, DEPT-135, HMQC, HMBC) ile belirlendi.



Şema 31

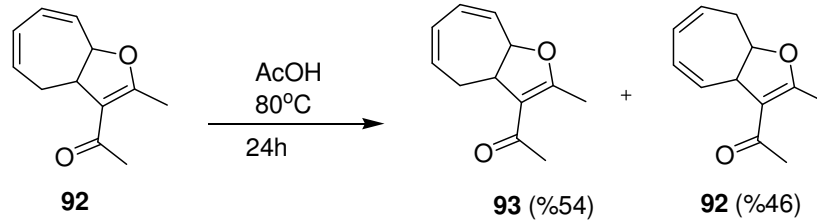
Aynı reaksiyon seryumamonyum nitrat ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$, CAN) ile metanol içerisinde ve 0 °C'de yapıldığında Mn(III)asetat reaksiyonunun aksine tek ürün olarak %92 verimle normal katılma ürünü dihidrofuran **92**'in oluştuğu gözlemlendi (Şema 34). Bu farklılık CAN'ın Mn(III)asetat'tan daha selektif bir oksidasyon reaktifi oluşu ve reaksiyonun düşük sıcaklıkta yapılması ile açıklanabilir (Şema 32).²⁴



Şema 32

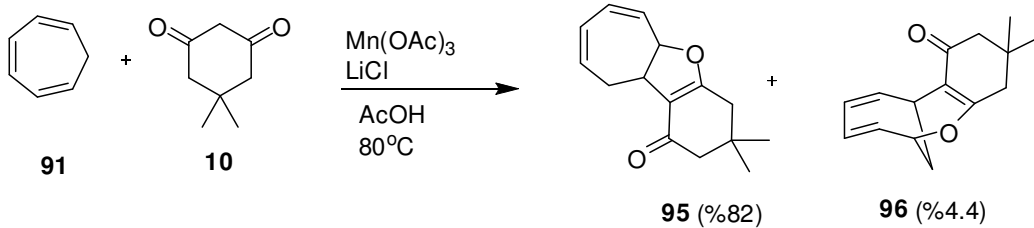
92 ve **93** nolu bileşikler incelendiği zaman bu bileşiklerin regio izomerler olduğu görülmektedir. Her iki bileşiğin asetilaseton radikalının çift bağa farklı yaklaşımı sonucunda oluşmuş olmaları düşünülebilir. Ancak, CAN ile yapılan reaksiyonda tek bir ürünün oluşmuş olması, regioizomerlerin reaksiyon esnasında farklı katılma sonucu oluşmuş olabileceklerini göstermektedir. CAN ile yapılan reaksiyonda da azda olsa **93** nolu bileşiğin olması beklenirdi. Bu noktaya açıklık getirmek için, **92** ve **93** nolu izomerler saf olarak elde edildi ve bu bileşikler asetik asit içerisinde 80°C'de ($\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 'ün olmadığı bir ortamda) ısıtıldı. 24 saat sonra her iki izomerin de **92** ve **93**'den oluşan bir denge oluşturduğu ayrıca isomer dağılımlarının her iki sistemde de eşit olduğu (**92** nolu bileşik %54 oranında **93** bileşik %46 oranında) belirlendi (Şema 33). Bu gözlemden şu sonuca varılmaktadır. Şema 33'de oluşan **92** nolu ürün ilk aşamada oluşmaktadır. 80°C'de sikloheptatrien sistemlerinde 1,5 hidrojen kayması

gözlenir. **93** nolu ürün primer bir ürün değildir. **92**'nin dönüşümü ile meydana gelmektedir. Oda sıcaklığında CAN ile yapılan reaksiyonda tek bir ürünün meydana gelmesi reaksiyonun regiospesifik olduğunu açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Bu bulgular **93** nolu ürünün kısmen de olsa doğrudan katılma ile de olabileceği tezini ortadan kaldırmamaktadır.



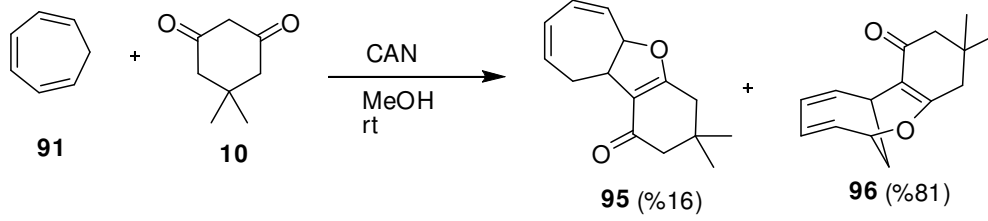
Şema 33

SHT'nin Mn(III)asetat eşliğinde dimedon (**10**) ile reaksiyonunda (30 dakika, 80°C) %82 verimle normal katılma ürünü dihidrofuran **95** ve %4.4 verimle 6+2 katılma ürünü **96**'nın oluştuğu gözlemlendi. Oluşan bileşiklerin kromatografik metotlarla izolasyonundan sonra spektroskopik yöntemlerle yapıları belirlendi (Şema 34).



Şema 34

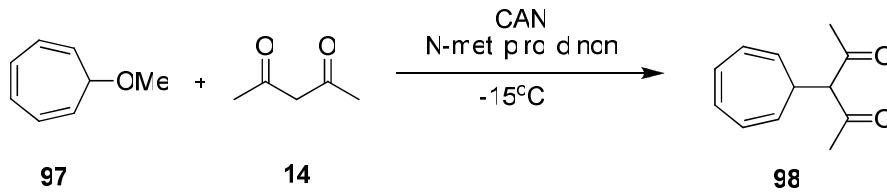
Reaksiyon seryumamonyumnitrat (CAN) ile methanol içerisinde ve oda sıcaklığında yapıldığında ise %16 verimle normal katılma ürünü dihidrofuran **95** ve %81 verimle 6+2 katılma ürünü **96**'nın oluştuğu gözlemlendi (Şema 35).



Şema 35

Bu reaksiyon esnasında **95** tek ürün olarak oluşmaktadır. Diğer izomerin oluşmaması (1,5 hidrojen kayma ürünü) ilginçtir. Bunu şu şekilde açıklayabiliriz. 1,5-Hidrojen kayması yavaş olan bir reaksiyondur. Katılma reaksiyonu 30 dakika içerisinde tamamlandığından reaksiyon hidrojen kayması olmadan bitmektedir. Diğer taraftan dimedon halkasının daha rijit yapıda olması hidrojen kaymasının aktivasyon bariyerini artırmış olabilir.

Bu proje kapsamında Mn(III)asetat oksidasyon mekanizmasını incelerken, bisiklik yapıda olan ve heteroatom içeren oksa- ve azabenzonorbornadien sistemleri incelendi. Monosiklik bir yapıda oksijen atomunun reaksiyona, ürün dağılımına etkisini araştırmak amacıyla metoksisikloheptatrien (**97**)'in asetilaseton ile N-metilpirolidinon içerisinde reaksiyonu incelendi ve **98** nolu bileşik %92 verimle elde edildi (Şema 36).

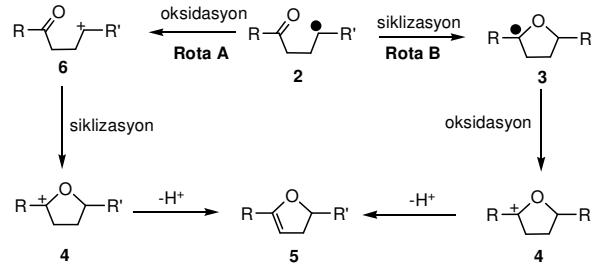


Şema 36

3. SONUÇ ve TARTIŞMA

1. Bu proje kapsamında ilk etapta Mn(OAc)₃ eşliğinde 1,3-dikarbonil bileşiklerinden oluşan radikallerin çift bağlara katılması sonucu siklizasyon mekanizmasının nasıl oluştuğu araştırıldı. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda genel

olarak kabul edilen mekanizma; radikalın çift bağa katılması sonucunda oluşan radikalın siklizasyonudur (Rota B).

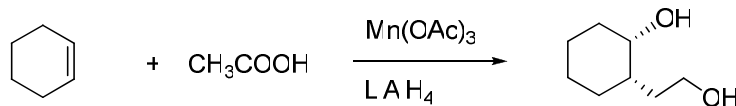


Bisiklik sistemlerde yapmış olduğumuz deneyler, mekanizmanın ileri sürüldüğü gibi olmadığını, oluşan 2 nolu radikalın önce ortamda mangan(III) ve/veya bakır(II) tuzları tarafından yükseltgendiğini ve siklizasyonun akabinde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır (Rota A). Bakır tuzları kullanılmadığı zaman, düzenlenme ürünlerinin genelde gözlenmediği ve verimin ciddi bir şekilde düştüğünü göstermektedir.

2. Bu çalışma çerçevesinde ilk kez $Mn(OAc)_3$ kimyasında oluşan radikalde çift bağa yapılan atağın oksijen molekülü tarafında başlatıldığı Şema 11, 14 ve 19'da gösterildiği gibi kesin olarak belirlenmiştir. Oksijen üzerinden çift bağa atak ilk kez tarafımızdan bu çalışma çerçevesinde gösterildi. Bu konu ileride daha detaylı bir şekilde incelenecek ve reaksiyonun sentetik potansiyeli araştırılacaktır.

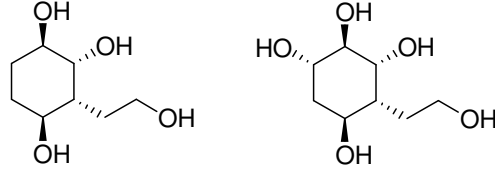
3. Tandem oksidasyon ürünlerinin oluşumu gözlenmiştir (Şema 9, 14 ve 17).

4. Mangan(III)asetat ile yapılan reaksiyonlarda oluşan lakton halkası $LiAlH_4$ ile indirgenerek alkollere dönüştürülmüştür.

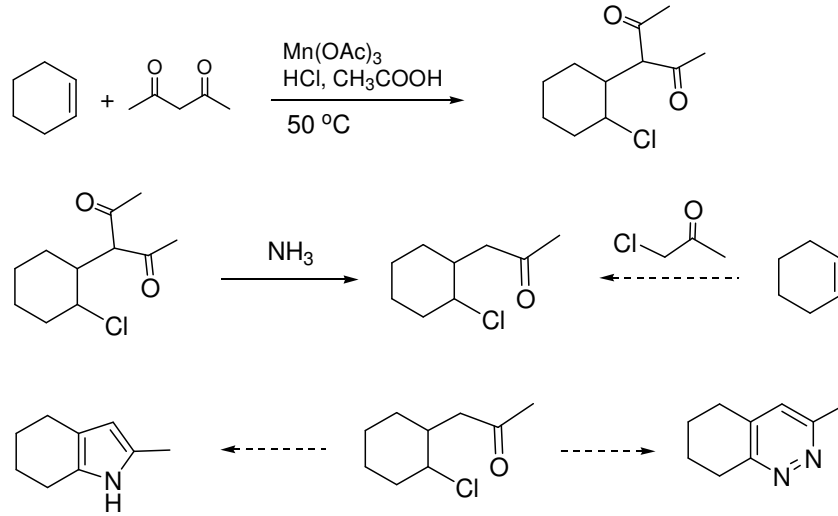


Bu yöntem ile bir çift bağdan hareket ederek iki kademede çift bağa cis-konumunda hidroksietil ve hidroksil gruplarının bağlanabileceği gösterilmiştir.

Tetrol ve pentolün sentezi ile bu yöntemin $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ fonksiyonel grupları içeren siklitol sentezlerine başarı ile uygulanacağı ortaya konmuştur.



5. Mn(III)asetat oksidasyonunda meydana gelen ara ürünlerin anyon eşliğinde yakalanması sonucu tek bir kademede 1,3-dikarbonil grubu ile klor atomunun *cis*-konfigurasyonda moleküle bağlanması sağlanmıştır. Ayrıca amonyak ile yapılan hidroliz deneylerinde bir asetil grubunun molekülden ayrılması ile çift bağlardan çıkarak iki kademede bir çift bağa kloroaseton ünitesi katılarak, çift bağ önemli fonksiyonel gruplar içeren bir yapı haline getirilmiştir. Bu gözlem çok yeni fikirlerin ortaya çıkmasına da vesile olmuştur.



Örneğin, bu ara ürünlerden hareket ederek sübstitüe pirrol ve diazin bileşiklerinin kolay sentezi için yeni yöntemlerin geliştirilebileceğine zemin oluşturmuştur.

6. Sikloheptatrien sistemlerinde yapılan deneyler, katılma reaksiyonlarının mekanizması hakkında bazı bilgiler vermiştir. Bunlardan en önemlisi dien sistemlerinde gözlenen regioselektivitedir. Diğer taraftan 2+6 katılma ürününün olması oldukça ilginçtir.

4. DENEYSEL KISIM

4. 1. Benzonorbornadien'in (9) dimedon ile reaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 2,7 g (10 mmol) mangan(III)asetat ve 30 ml asetik asitte çözüldü. Azot atmosferinde karıştırılırken 0,71 g (5 mmol) benzonorbornadien (9) ve 0,70 (5 mmol) dimedon (10) 50 °C ilave edildi. 2 saat sonra renk açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetik asit uçuruldu ve CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 40 g silikajel yardımıyla kolondan (hekzan-etilasetat 4:1) ayrıldı ve katılma ürünü **12** % 48 verimle (0,672 g) elde edildi.

6,6-dimetil-9-oksapentasiklo[9.6.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{12,17}]oktadeka-3(8),12,14,16-tetraen-4-on (12): Etilasetat/ heksanda 1:2 karışımında kristallendirildi. Beyaz Renksiz kristallerin, EN: 151-154 °C olarak bulundu. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.32 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 7.10-7.16 (m, 2H), 4.87 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 3.61 (br s, 1H), 3.58 (br s, 1H), 3.3 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 2.33-2.43 (AB sistemi, *J* = 18.3 Hz, 2H), 2.23-2.33 (AB sistemi, *J* = 16.1 Hz, 2H), 1.94-2.00 (AB sistemi, *J* = 10.0 Hz, 2H), 1.21 (s, 6 H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 193.7, 179.0, 149.1, 142.7, 127.4, 126.4, 122.7, 122.2, 113.4, 91.8, 51.4, 50.5, 48.9, 46.7, 43.1, 38.4, 34.4, 29.7, 28.7; IR (KBr, cm⁻¹) 3051, 2953, 2888, 1633, 1443, 1402, 1140, 962, 746; MS *m/z* 280 (M⁺, 0.2%), 178 (0.18), 165 (72.5), 128 (0.4), 116 (100). Elementel analiz: C₁₉H₂₀O₂; Hesaplanan: C, 81.40; H, 7.19; Bulunan: C, 81.32; H, 7.52.

4. 2. Benzonorbornadien'in (9) asetilaseton ile reaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 2,7 g (10 mmol) mangan(III)asetat ve 30 ml asetik asitte çözüldü. Azot atmosferinde karıştırılırken 0,71 g (5 mmol) benzonorbornadien (9) ve 0,5 (5 mmol) asetilaseton (14) 50 °C ilave edildi. 6 saat sonra renk açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetik asit uçuruldu ve CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ üzerinden

kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 40 g silikajel yardımıyla kolondan (hekzan-etilasetat 4:1) ayrıldı ve katılma ürünü **5 % 6** verimle (0,072 g) elde edildi.

1-(11-Metil-10-oksatetrasiklo[6.5.1.0^{2,7}.0^{9,13}]tetradeka-2,4,6,11-tetraen-12il)etan-1-on (15) : Etilasetat/ heksanda 1:2 karışımında kristallendirildi. Renksiz kristallerin, EN: 122-125 °C olarak bulundu. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.05-7.3 (t (iki dublet üstüste çakışmış) *J* = 6.9 Hz, 2H), 7.11 (dt, *J* = 6.5, 1.3 Hz, 1H), 7.09 (dt, *J* = 6.9, 1.2, 1H), 4.72 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 3.55 (br s, 1H), 3.40 (br s, 1H), 3.30 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 2.31 (s, 3H); 2.28 (s, 3H), 1.95 (AB sistem, *J* = 10 Hz, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 193.6, 171.5, 148.9, 143.2, 127.3, 126.5, 122.0, 121.8, 114.5, 88.5, 53.0, 50.8, 48.3, 42.8, 29.6, 15.8. IR (KBr, cm⁻¹) 3009, 2955, 2928, 2868, 1731, 1658, 1620, 1398, 1213, 960, 823, 741; MS *m/z* 240 (M⁺ 1%), 153 (2), 125 (30), 116 (100), 109 (4); Elementel analiz: C₁₆H₁₆O₂; Hesaplanan: C, 79.97; H, 6.71. Bulunan: C, 79.52; H, 6.97.

4. 3. Oksaenzonorbordien'in (16) dimedon ile reaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 2,7 g (10 mmol) mangan(III)asetat 30 ml asetik asitte çözüldü. Azot atmosferinde karıştırılırken 0,72 g (5 mmol) oksabenzonorbordien (16) ve 0,70 g (5 mmol) dimedon (10) 50 °C ilave edildi. 5 saat sonra renk açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetikasit uçuruldu. CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Ürünler çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 40 g silikajel yardımıyla kolondan (hekzan-etilasetat 3:1) ayrıldı. Katılma ürünleri **17 % 56** verimle (1,139 g), **18 % 16** verimle (0,197 g) elde edildi.

7-Hidroksi-5,5,11,11-tetrametil-8,24-dioksaheksasiklolo[15.6.1.0^{2,7}.0^{2,15}.0^{9,14}.0^{18,23}]-tetrakosa-9(14),18,20,22-tetraen-3,13-dion (17): Etilasetat/ heksanda 1:2 karışımında kristallendirildi. Renksiz kristallerin, EN: 145-146 °C olarak bulundu. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.06-7.16 (m, 2H), 6.96 (dt, *J* = 7.4, 2.3 Hz, 1H), 6.66 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.4 (s, 1H), 5.48 (s, 1H), 5.25 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H); 2.58 (dd, *J* = 11.0 Hz, *J* = 6.6

Hz 1H), 2.35 (d, A-part of AB-system, $J = 13.5$ Hz, 1H), 2.21 (d, AB sisteminin A kısmı, $J = 15.0$ Hz, 1H), 2.18 (dd, AB sisteminin A kısmı, $J = 14.0, 6.6$ Hz, 1H), 2.09 (d, A-part of AB-system, $J = 17.2$ Hz, 1H), 2.02 (d, AB sisteminin B kısmı, $J = 13.5$ Hz, 1H), 2.01 (d, AB sisteminin B kısmı, $J = 15.0$ Hz, 1H), (1.87-1.98 (AB-sistemi, $J = 16.0$ Hz, 2H), 1.78 (d, AB sisteminin B kısmı, $J = 17.2$ Hz, 1H), 1.69 (ddd, $J = 14.0, 11.5, 3.3$ Hz, 1H), 0.99 (s, 3H), 0.81 (s, 3H), 0.69 (s, 3H), 0.65 (s, 3H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 202.8, 196.5, 163.9, 142.3, 137.9, 129.4, 128.0, 121.4, 120.5, 112.3, 102.9, 81.1, 80.1, 55.3, 52.1, 51.2, 48.1, 42.7, 33.9, 32.9, 32.8, 31.7, 29.8, 28.1, 27.2, 21.2; IR (KBr, cm^{-1}) 3556, 3053, 2957, 2732, 2868, 1716, 1648, 1467, 1380, 1286, 1149, 847, 770, 635, 585; MS m/z 429 (M^+ , 1%), 414 (0.15), 384 (6.2), 282 (37.5), 267 (18), 254 (50), 239 (7), 222 (9), 198 (20), 181 (8), 164 (40), 141 (22), 128 (28), 108 (100); Elementel analiz: $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_5$; Hesaplanan: C, 73.91; H, 7.16. Bulunan: C, 74.15; H, 7.17.

3,3-Dimetil-3,4,6,6a,11,11a-hekzahidro-6,11-epoxyindenol [1,2-c]kroromen-1(2H)-on (18): Etilasetat/ heksanda 1:2 karışımında kristallendirildi. Renksiz kristallerin, EN: 117-118 °C olarak bulundu. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.38 /d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.28-7.14 (m, 2H), 5.41 (s, 1H), 5.26 (s, 1H), 3.42 (s, 1H), 3.28 (s, 1H), 2.39 AB sisteminin A kısmı ($J = 17.6$ Hz, 1H), 2.31 (AB sisteminin A kısmı, $J = 16.2$ Hz, 1H) 2.26 (AB sisteminin B kısmı, $J = 17.6$ Hz, 1H), 2.20 (AB sisteminin B kısmı, $J = 16.2$ Hz, 1H), 1.14 (s, 3H), 1.07 (s, 3H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 195.3, 168.2, 146.8, 142.7, 128.1, 126.9, 123.5, 121.8, 113.9, 98.6, 91.8, 51.7, 50.7, 46.8, 41.3, 32.9, 29.8, 28.0. IR (KBr, cm^{-1}): 3441, 2891, 2961, 1644, 1458, 1390, 1252, 988, 941, 812, 969, 716. Elemental analiz $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$; Hesaplanan: C, 76.57; H, 6.43. Bulunan: C, 75.89; H, 6.28.

4. 4. Oksaenzonorbordien'in (16) asetilaseton ile reaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 2,7 g (10 mmol) mangan(III)asetat 30 ml asetik asitte çözüldü. Azot atmosferinde karıştırılırken 0,72 g (5 mmol) oksabenzonorbordien

(16) ve 0,5 (5 mmol) asetilaseton (14) 50 °C ilave edildi. 9 saat sonra renk açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetikasit uçuruldu. CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Ürünler çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 40 g silikajel yardımıyla kolondan (hekzan-etilasetat 3:1) ayrıldı. Katılma ürünleri **26** % 34 verimle (0,414 g), **27** % 8 verimle (0,09 g) elde edildi.

3-(1,2,3,4-Tetrahidro-1,4-epoksinaftalen-2yl)pentan-2,4-dion (26): Etilasetat/ heksanda 1:3 karışımında kristallendirildi. Renksiz kristallerin, EN: 171-174 °C olarak bulundu. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/CCl₄) δ 7.14-7.33 (m, 4H), 5.31 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 4.87 (s, 1H), 3.78 (d, *J* = 11.3 Hz, 1H), 2.51 (ddd, *J* = 11.3 Hz, *J* = 7.8 Hz, *J* = 4.11 Hz, 1H), 2.29 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 1.60 (dd, AB sisteminin A kısmı, *J* = 11.6 and 7.8 Hz, 1H), 1.53 (dt, AB sisteminin B kısmı, *J* = 11.6 ve 4.4 Hz, 1h). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 203.3, 202.2, 145.8, 145, 127.2, 127.2, 119.6, 119.1, 81.8, 79.5, 74.4, 40, 32.7, 30.3, 28.8. IR (KBr, cm⁻¹): 2994, 2851, 1685, 1623, 1390, 1203, 1005, 941, 852, 966, 646, 617. Elementel analiz C₁₅H₁₆O₃; Hesaplanan: C, 73.75; H, 6.60. Bulunan: C, 73.49; H, 6.66.

1-(3-Metill-1,4a,5,9b-tetrahidro-1,5-epoxyindenol[1,2-c]piran-4-)etanon (27): Sarı yağimsı madde; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.33 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 7.17-7.08 (m, 2H), 5.33 (s, 1H), 5.08 (s, 1H), 3.36 (s, 1H), 3.01 (s, 1H), 2.22 (s, 3H), 2.20 (s, 3H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 195.4, 163.0, 146.5 142.8, 128.2, 126.9, 123.7, 121.7, 114.9, 97.3, 91.7, 56.5, 46.4, 29.9, 20.1. IR (KBr, cm⁻¹): 2894, 2812, 1674, 1423, 1370, 1236, 1046, 953, 851, 876, 642, 559. Elementel analiz: Hesaplanan: C₁₅H₁₄O₃: C, 74.36; H, 5.82. Bulunan: C, 74.21; H, 6.01.

4.5. Azabenzonorbornadien'in (28) dimedon ile reaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 1.35 g (10 mmol) mangan(III)asetat ve 30 ml asetik asitte çözüldü. Azot atmosferinde karıştırılırken 0,535 g (5 mmol) azabenzonorbornadien

(**28**) ve 0,35 g (2.5 mmol) dimedon (**10**) 50 °C ilave edildi. 2 saat sonra renk açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetikasit uçuruldu ve CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldı ve katılma ürünü **29** % 41 verimle (0,361 g) elde edildi.

29 için veriler: İzomer A: Etilasetat/ heksanda 1:3 karışımında kristallendirildi. Renksiz kristallerin, EN: 176-178 °C olarak bulundu ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.1-7.3 (m, 4H), 5.62 (s, 1H), 5.06 (s, 1H), 4.07 (bq, *J* = 6.8 Hz, 2H), 3.35 (s, 1H), 3.32 (s, 1H), 2.41 (d, AB sisteminin A kısmı, *J* = 17.4 Hz, 1H), 2.34 (d, AB sisteminin B kısmı, *J* = 17.4 Hz, 1H), 2.32 (d, AB sisteminin A kısmı, *J* = 15.3 Hz, 1H), 2.18 (d, AB sisteminin B kısmı, *J* = 15.3 Hz, 1H), 1.22 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H), 1.11 (s, 3H), 1.06 (s, 3H). **İzomer B:** 5.51 (bs, 1H), 5.15 (bs, 1H), 4.01 (bq, 2H), 1.20 /t, 3H), diğer sinyaller A izomeri ile çakışmış durumda. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 195.1, 168.3, 155.2, 146.5, 141.8, 127.2, 126.6, 123.6, 122.0, 113.6, 86.3, 70.6, 61.6, 51.1, 50.3, 45.7, 41.0, 32.5, 29.7, 27.2, 14.6. IR (KBr, cm⁻¹): 3026, 2967, 2891, 1714, 1646, 1617, 1463, 1394, 1334, 1282, 1192, 1132, 1010, 775, 538. Elementel analiz C₂₁H₂₃NO₄; Hesaplanan: C₂₁H₂₃NO₄ C, 71.37; H, 6.56; N, 3.96. Bulunan: C, 71.35; H, 6.53, N, 4.24.

4.6. Azabenzonorbornadien'in (**28**) asetilaseton ile reaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 1.35 g (10 mmol) mangan(III)asetat ve 30 ml asetik asitte çözüldü. Azot atmosferinde karıştırılırken 0,535 g (5 mmol) azabenzonorbornadien (**28**) ve 0,25 g (2.5 mmol) asetilaseton (**14**) 50 °C ilave edildi. 18 saat sonra renk açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetik asit uçuruldu ve CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 40 g silikajel yardımıyla kolondan (heksan-etilasetat 3:1) ayrıldı ve katılma ürünü **30** % 34 verimle (0,260 g) elde edildi.

30 için veriler: İzomer A: Etilasetat/ heksanda 1:3 karışımında kristallendirildi. Renksiz kristallerin, EN: 166-168 °C olarak bulundu. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.1-7.4 (m, 4H), 5.54 (bs, 1H), 5.10 (s, 1H), 4.08 (bd, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.37 (s, 1H), 3.15 (s, 1H), 2.31 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 1.23 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). **İzomer B:** 5.43 (bs,

1H) 5.21 (bs, 1H), 4.04 (bq, 2H), 3.11 bs, 1H), 1.17 (t, 3H), diğer sinyaller A izomeri ile çakışmış durumda. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 196.1, 163.8, 155.5, 146.2, 141.9, 127.4, 126.6, 123.9, 121.3, 114.5, 85.2, 70.9, 61.7, 55.9, 45.3, 29.7, 20.0, 14.5. IR (KBr, cm⁻¹): 3046, 2980, 2909, 1710, 1670, 1579, 1415, 1379, 1300, 1157, 1008, 949, 760, 679, 513. Elementel analiz C₁₈H₁₉NO₄; Hesaplanan: C₁₈H₁₉NO₄: C, 68.99; H, 6.11; N, 4.47. Bulunan: C, 68.96; H, 6.04, N, 4.71.

4.7. Homoenzonornornadien'in(31) dimedon ile reaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 2,7 g (10 mmol) Mn(III)asetat ve Cu(OAc)₂.2H₂O (0.18 g, 1 mmol) 30 ml asetik asitte çözüldü. Azot atmosferinde karıştırılırken 0,78 g (5 mmol) homoenzonornornadien (31) ve 0,70 (5 mmol) dimedon (10) 50 °C'de ilave edildi. 3 saat sonra renk açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetik asit uçuruldu ve CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 160 g silikajel yardımıyla kolondan (hekzan-etilasetat 4:1) ayrıldı. Furan bileşiği 4 % 13 verimle (0.195g), katılma ürünü 5 % 10 verimle (0.146g) ve düzenlenme ürünü 3 % 30 verimle (0.440g) elde edildi.

3,3-dimetil-2,3,4,6,7,12-hekzahidro-1H-7,12-metanobenzo[b]benzo[5,6]siklolohepta [1,2-d]furan-1-one (33) : Renksiz katı, E.N:129-131°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 6.91-7.20 (m, 4H, aromatik.), 4.26 (d, J=4.7 Hz, 1H), 3.5 (t, J=4.7 Hz, 1H) 3.0 (dd, AB sisteminin A kısmı, J=15.3-4.7 Hz, 1H), 2.48 (d, AB sisteminin B kısmı, J=15.3 Hz, 1H) 2.32 (dt, AB sisteminin A kısmı, J=10.2-4.7 Hz, 1H), 1.95 (d, AB sisteminin B kısmı, J=10.2 Hz, 1H), 2.2 (bs, 2H, -CH₂) 2.45 (bs, 2H, -CH₂), 2.5 (AB-sistemi, J=18 Hz, 2H, -CH₂), 2.2 (AB-sistemi, J=16 Hz, 2H, -CH₂), 1.01 (s, 3H, -CH₃) 1.05 (s, 3H, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 193.7, 163.8, 151.8, 147, 144.1, 126.6, 126.1, 123.5, 123, 121.2, 117.5, 52.4, 42.3, 40, (bs, 37.6), 35.1, 30.7, 29.1, 28.5; IR (KBr, cm⁻¹): 3063.3, 3020.9, 2963, 2941, 2830, 1668, 1565, 1461.88, 1348.18, 1280, 1230, 1041, 976, 762. Elementel Analiz: C₂₀ H₂₀ O₂ Hesaplanan: C, 82.16; H, 6.89. Bulunan: C, 82.56; H, 7.07.

3,3-dimetil-2,3,4,5a,6,7,12,12a-oktahidro-1H-7,12-metanobenzo[b]benzo[5,6]cyclohepta[1,2-d]furan-1-one (34): Renksiz katı, E.N: 132.7-133.9°C; ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 6.95-7.25 (m, 4H, aromatik), 4.36 (dd, J=8.6 Hz, 1H), 3.7 (bs, 1H), 3.27 (d, J=8.6 Hz, 1H), 3.0 (bs, 1H), 1.72 (d, J=11.9 Hz, 2H), 2.1 (m, 2H, -CH₂), 2.20 (m, 4H, -CH₂), 0.95 (s, 3H, -CH₃), 1.1 (s, 3H, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 189.9, 172.0, 142.6, 141.7, 122.6, 122.6, 118.6, 118.3, 109.5, 78.3, 47.1, 40.6, 36.7, 34.0, 33.9, 33.2, 31.9, 29.9, (bs, 24.46); IR (KBr, cm⁻¹): 3381.6, 3281, 3065, 30195, 2957, 28685, 1720.5, 1621, 1467, 1400, 1278, 122.9, 1043, 968, 756, 565, 552. Elementel Analiz: C₂₀H₂₂O₂ Hesaplanan:C, 81.6; H, 7.04. Bulunan: C, 82.12; H, 6.40.

3,3-dimetil-3,4,5a,6,11,11a-hekzahidro-6,11-etenobenzo[b]naftoto[2,3-d]furan-1(2H)-one (32): Renksiz katı, E.N:132.7-133.9°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):7.05-7.14 (m, 4H, aromatik), 6.36 (quasi t, J=7.1 Hz, 1H), 6.44 (quasi t, J=7.1 Hz, 1H), 4.92 (dd, J=8.9-3.7 Hz, 1H), 3.34 (bd, J=8.9 Hz, 1H), 4.35 (quasi t, J=3.7 Hz, 1H), 4.45 (bd, J=3.9 Hz, 1H), 2.13 (AB-sistemi, J=18 Hz, 2H, -CH₂), 2.1 (AB-sistemi, J=16 Hz, 2H, -CH₂) 1.12 (s, 3H, -CH₃), 1.08 (s, 3H, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 193.2, 178.1, 143.8, 138.4, 135.7, 130.3, 126.4, 125.5, 124.4, 123.8, 113.6, 88.1, 50.9, 47.0, 45.1, 42.2, 37.8, 34.1, 29.6, 27.9; IR (KBr, cm⁻¹): 3431, 3286, 3051, 2961, 2924, 1633 (C=O), 1461, 1402, 1365, 1215 (C-O-C), 1140, 1047, 966, 712, 586. Elementel Analiz C₂₀H₂₀O₂ Hesaplanan: C, 82.09; H, 6.90. Bulunan: C, 81.23; H, 7.09.

4.8. Homoenzonornadien'in (1) ve dimedonun sadece Mn(III)asetat ile reaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 2,7 g (10 mmol) Mn(III)asetat 30 ml asetik asitte çözüldü. Azot atmosferinde karıştırılırken 0,78 g (5 mmol) homoenzonornadien (31) ve 0,70 (5 mmol) dimedon (10) 50 °C'de ilave edildi. 8 saat sonra renk açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetik asit uçuruldu ve CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 160 g silikajel yardımıyla kolondan (hekzan-etilasetat 4:1) ayrıldı. dihidrofuran bileşiği **5** % 4.4 verimle (0.07g), diğer dihidrofuran bileşiği **14** % 3 verimle (0.04g) elde edildi.

3,3-dimetil-2,3,4,6,11,12-hekzahidro-1H-6,11-metanobenzo[b]benzo[4,5]siklohepta-[1,2-d]furan-1-one (44): Sarı katı, E.N: 134.2-136.9°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.15-7.25 (m, 4H, aromatik), 1.9 (AB-sistem, J=11.2 Hz, 1H), 3.1 (dt, J=3.3 Hz, 1H), 3.4 (t, J=4.0-3.2 Hz, 1H), 1.39-1.47 (ddd, J=12.4-3.4-3.3 Hz, 1H), 2.6 (quasi q, 1H), 4.49 (dd, J=8.0-3.2 Hz, 1H), 2.13 (AB-sistem, 4H,2-CH₂), 1.10 (s, 6H, 2-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 194.5, 176.0, 146.5, 142.8, 127.8, 126.6, 123.2, 123.1, 119.3, 86.8, 51.0, 43.4, 38.3, 37.9, 36.5, 36.4, 34.0, 32.8, 29.3, 27.8; IR (KBr, cm⁻¹): 3416, 3065, 3046, 3020, 2953, 2868, 1772, 1722, 1646, 1629, 1511, 1469, 1402, 1367, 1278, 1222, 1194, 1138, 1055, 945, 928, 735, 704, 673, 563. Elementel Analiz C₂₀H₂₂O₂: Hesaplanan: C, 81.6; H, 7.48. Bulunan: C, 82.28; H, 6.78.

4.9. Homoenzonornadien'in (31) asetilaseton ile reaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 2,7 g (10 mmol) Mn(III)asetat ve Cu(OAc)₂.2H₂O (0.18 g, 1 mmol) 30 ml asetik asitte çözüldü. Azot atmosferinde karıştırılırken 0,78 g (5 mmol) homoenzonornadien (31) ve 0,50g (5 mmol) asetilaseton (14) 50 °C'de ilave edildi. 3 saat sonra renk açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetik asit uçuruldu ve CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 160 g silikajel yardımıyla kolondan (hekzan-etilasetat 4:1) ayrıldı. Allilik oksidasyon ürünü 45 % 18verimle (0.22g) ve düzenlenme ürünü ürünü 46 % 32 verimle (0.40g) elde edildi.

3-(6,9-dihydro-5H-5,9-methanobenzo [a] [7] annulen-6-yl) pentane-2,4-dione (45): Sarı vaskoz madde, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):7.0-7.33 (m, 4H, aromatik), 2.22 (dd, J=10.4-4.6 Hz, 1H), 1.98 (d, J=10.4 Hz, 1H), 3.4 (dd, J=7.2-4.6 Hz, 1H), 2.85 (d, J=4.6 Hz, 1H), 4.95 (m, 1H), 6.24 (quasi t, J=16.2-7.2 Hz, 1H), 3.91 (d, J=11.0 Hz, 1H), 2.99 (dd, J=11.0-1.45 Hz, 1H), 2.4 (s, 3H, -CH₃), 2.2 (s, 3H, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 202.5, 202.2, 151.2, 144.8, 137.0, 126.3, 123.7, 123.2, 120.6 (bs) 72.2, 42.7, 41.1, 40.9, 37.1, 29.5, 29.1; IR (KBr, cm⁻¹): 3431, 3286, 3051, 2961, 2924, 1633, 1461, 1402, 1215, 1140, 1047, 966, 712, 586. Elementel Analiz: C₁₇H₁₈O₂ Hesaplanan: C, 80.31; H, 7.08; O, 12.61. Bulunan: C, 81.82; H, 6.78

1-(2-metil-3a,4,9,9a-tetrahidro-4,9-etenonaphtho[2,3-b]furan-3-yl)etanone (16):

Sarı katı, E.N: 143.3-144.1°C; H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.0-7.20 (m, 4H, aromatik), 6.34 (quasi t, J=6.8 Hz, 1H), 6.43 (quasi t, J=6.8 Hz, 1H), 4.74 (dd, J=9.3-8.3 Hz, 1H), 4.34 (bd, J=3.9 Hz, 1H), 4.3 (t, J=8.3-5.5 Hz, 1H) 3.36 (bd, J=3.9 Hz, 1H), 2.12 (s, 3H, -CH₃), 2.25 (s, 3H, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 192.3, 169.8, 143.7, 138.8, 135.2, 130.7, 126.3, 125.5, 124.3, 123.6, 115.7, 84.8, 51.0, 45.2, 43.0, 29.1, 15.4; IR (KBr, cm⁻¹): 3456, 3217, 3059, 2974, 2926, 1627, 1610, 1386, 1220, 1147, 989, 943, 760, 704, 602. Elementel Analiz: C₁₇H₁₆O₂ Haplanan: C, 80.9; H, 6.35; O, 12.75 Bulunan: C, 80.2; H, 6.68

4.10. Homoenzonorbordien'in (1) ve asetilasetonun sadece Mn(III)asetat ile reaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 1.35 g (10 mmol) Mn(III)asetat 30 ml asetik asitte çözüldü. Azot atmosferinde karıştırılırken 0,39 g (2.5 mmol) homoenzonorbordien (31) ve 0,25g (2.5 mmol) asetilaseton (14) 50 °C'de ilave edildi. 7 saat sonra renk açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetik asit uçuruldu ve CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 80 g silikajel yardımıyla kolondan (hekzan-etilasetat 4:1) ayrıldı. Allilik oksidasyon ürünü **46 %** 5verimle (0.03g) ve katılma ürünü ü **50 %** 3.3 verimle (0.02g) elde edildi.

2-methyl-1-(4,9,10,10a-tetrahydro-3aH-4,9-methanobenzo[4,5]cyclohepta[1,2-

b]furan-3-yl)ethanone (50): Sarı katı, E.N: 178-181.3 °C H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.05-7.38 (m, 4H, aromatik), 4.32 (m, 1H), 3.52 (d, J=3.8 Hz, 1H), 3.35 (bd, J=9.2 Hz, 1H), 3.10 (bs, 1H), 1.85 (d, J=11.2 Hz, 2H), 2.44 (dd, J=11.4-7.5 Hz, 1H), 2.31 (d, J=11.4 Hz, 1H), 2.15 (s, 3H, -CH₃), 2.35 (s, 3H, -CH₃); Eelementel Analiz: C₁₇H₁₈O₂: Hesaplanan:C, 80.3; H, 6.35; Bulunan : C, 80.52; H, 6.7

4.11. Benzobarelen'in(51) dimedon ile reaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 2,7 g (10 mmol) Mn(III)asetat ve Cu(OAc)₂.2H₂O (0.18 g, 1 mmol) 30 ml asetik asitte çözüldü. Azot atmosferinde karıştırılırken 0,7 g (5 mmol) benzobarelen (**51**) ve 0,7 g (5 mmol) dimedon (**10**) 50 °C'de ilave edildi. 1 saat sonra renk açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetik asit uçuruldu ve CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 160 g silikajel yardımıyla kolondan (hekzan-etilasetat 4:1) ayrıldı. Piran bileşiği **52** % 8 verimle (0.1g), siklopropan grubu içeren piran ürünü **53** % 10 verimle (0.068g), normal katılma ürünü dihidrofuran **54** %3 verimle (0.04g) ve asetatlanma ürünü **6a/6b** % 15 verimle (0.25g) 1:2 oranında elde edildi.

3,3-dimethyl-2,3,4,6,11,12-hexahydro-1H-11,6,12-prop[1]ene[1,3,3]triyldibenzo[b,f]oxocin-1-one (52): Renksiz katı E:N:135-138°C ; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 6.96-7.11 (m, 3H, aromatik), 6.8 (m, 1H, aromatik) 6.58 (dd, J=5.7-7.1 Hz, 1H, H₁₄) 5.83 (dd, J=5.7-3.2 Hz, 1H, H₁₅) 5.06 (d, J=2.3 Hz, 1H, H₆) 3.52 (t, J=4.3-3.2 Hz, 1H, H₁₁) 3.24 (t, J=4.5-4.3 Hz, 1H, H₁₂) 2.68 (dt, J=4.5-3.2-3.1 Hz, 1H, H₁₃) 2.2 (AB-sistemi, J=18 Hz, 2H, -CH₂) 1.38 (AB-sistemi, J=16 Hz, 2H, -CH₂) 0.94 (s, 3H, -CH₃) 0.61 (s, 3H, -CH₃) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 196.4, 168.7, 147.3, 143.6, 131.6, 130.9, 128.7, 128.0, 127.0, 125.4, 113.9, 74.1, 50.4, 49.8, 42.0, 41.9, 41.0, 32.2, 28.1, 28.0; IR (KBr, cm⁻¹): 3281, 3057, 2957, 2953, 2924, 2866, 1652, 1621, 1456, 1386, 1342, 1244, 1207, 1170, 1118, 939, 901, 797, 766, 733, 650, 480
Elementel analiz: C₂₀H₂₀O₂ Hesaplanan: C, 82.1; H, 6.85; O, 11.05 Bulunan: C, 81.51; H, 7.25

8,8-dimethyl-4b,5,7,8,9,10b,11,12-octahydro-10H-5,11,12-methanetriylnaphtho-[1,2-c]chromen-10-one (53): Beyaz katı, E:N: 143-145°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.04-7.26 (m, 4H, aromatik), 1.77 (quasi dd, J=7.2-5.5 Hz, 1H, H₁₁), 1.99 (quasi dd, J=5.5 Hz, 1H, H₁₃), 2.06 (t, J=7.2 Hz, 1H, H₁₂) 2.73 (bs, 1H, H₅) 3.0 (bs, 1H, H_{4b}), 4.34 (bs, 1H, H_{10b}) 1.08 (s, 3H, -CH₃) 1.1 (s, 3H, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 195.2, 168.7, 134.4, 134.1, 127.0, 125.4, 125.2, 125.1, 116.4, 82.0, 50.4, 41.8, 41.7, 32.5, 29.6, 28.6, 28.2, 25.7, 20.9, 17.9; IR (KBr, cm⁻¹): 3414, 3069, 3028, 2951, 2916, 2849, 1646, 1614, 1490, 1465, 1380, 1303, 1202,

1120, 1037, 980, 760, 721, 506. Elementel analiz: Hesaplanan: C₂₀H₂₀O₂: C, 82.19; H, 6.85; O, 11.05 Bulunan: C, 82.19; H, 7.87

3,3-dimetil-3,4,5a,6,11,11a-hekzahidro-6,11-etenbenzo[b]nafto[2,3-d]furan-1(2H)-one (54): Renksiz katı, E.N:132.7-133.9°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):7.05-7.14 (m, 4H, aromatik), 6.36 (quasi t, J=7.1 Hz, 1H), 6.44 (quasi t, J=7.1 Hz, 1H), 4.92 (dd, J=8.9-3.7 Hz, 1H), 3.34 (bd, J=8.9 Hz, 1H), 4.35 (quasi t, J=3.7 Hz, 1H), 4.45 (bd, J=3.9 Hz, 1H), 2.13 (AB-sistemi, J=18 Hz, 2H, -CH₂), 2.1 (AB-sistemi, J=16 Hz, 2H, -CH₂) 1.12 (s, 3H, -CH₃), 1.08 (s, 3H, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 193.2, 178.1, 143.8, 138.4, 135.7, 130.3, 126.4, 125.5, 124.4, 123.8, 113.6, 88.1, 50.9, 47.0, 45.1, 42.2, 37.8, 34.1, 29.6, 27.9; IR (KBr, cm⁻¹): 3431, 3286, 3051, 2961, 2924, 1633 (C=O), 1461, 1402, 1365, 1215 (C-O-C), 1140, 1047, 966, 712, 586. Elementel Analiz C₂₀H₂₀O₂ Hesaplanan: C, 82.09; H, 6.90. Bulunan: C, 81.23; H, 7.09.

8,8-dimethyl-10-oxo-4b,7,8,9,10,10b,11,12-octahydro-5H-5,11-methanonaphtho-[1,2-c]chromen-12-yl acetate (endo-izomer) (55a): Beyaz katı, E.N: 154.2-155.4°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.07-7.20 (m, 4H, aromatik), 6.15 (d, J=4.3 Hz, 1H, H₁₂), 4.60 (d, J=5.4 Hz, 1H, H₅), 3.27 (bs, 1H, H_{10b}) 2.91 (bs, 1H, H_{4b}) 2.87 (quasi dd, 4.3, 1H, H₁₁) 2.20 (d, J=5.4, 1H, H_{13exo}) 1.77 (dd, J=15.7-7.4 Hz, 1H, H_{13endo}) 2.17 (AB-sistemi, J=18 Hz, 2H, -CH₂) 2.04 (AB-sistemi, J=16 Hz, 2H, -CH₂) 0.99 (s, 3H, -CH₃) 1.01 (s, 3H, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 194.0, 169.6, 167.0, 136.8, 132.7, 127.1, 127.1, 126.9, 126.7, 115.2, 83.2, 72.6, 49.3, 46.3, 44.0, 40.5, 35.7, 31.4, 30.4, 27.7, 26.9, 20.2; IR (KBr, cm⁻¹): 3439, 3283, 3067, 3032, 2963, 2886, 2864, 1729, 1648, 1623, 1390, 1253, 1234, 1051, 1030, 989, 929, 754, 606, 559. Elementel analiz: Hesaplana:C₂₂H₂₄O₄: C, 75.07; H, 6.82; O, 18.11 Bulunan: C, 76.07; H, 7.25

8,8-dimethyl-10-oxo-4b,7,8,9,10,10b,11,12-octahydro-5H-5,11-methanonaphtho-[1,2-c]chromen-12-yl acetate (exo-izomer) (55b): Renksiz katı, E.N: 160.9-161.4°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.18-7.30 (m, 4H, aromatik), 2.07 (dd, AB sisteminin A kısmı, J=15.7-5.3 Hz, 1H, H_{13exo}), 1.60 (dd, AB sisteminin B kısmı, J=15.7-7.0 Hz, 1H, H_{13endo}), 4.63 (d, J=5.3 Hz, 1H, H₅) 2.8 (bd, J=7.0 Hz, 1H, H₁₁) 5.58

(d, J=3.1, 1H, H₁₂) 3.10 (bs, 1H, H_{4b}) 3.41 (bs, 1H, H_{10b}) 2.17 (AB-sistemi, J=18 Hz, 2H, -CH₂) 2.04 (AB-sistemi, J=16 Hz, 2H, -CH₂) 1.07 (s, 3H, -CH₃) 1.08 (s, 3H, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 195.2, 170.8, 167.8, 138.5, 132.0, 130.9, 128.7, 128.4, 127.9, 116.1, 83.1, 73.3, 50.4, 47.2, 44.8, 41.4, 33.3, 32.5, 31.9, 28.7, 27.9, 21.4; IR (KBr, cm⁻¹): 3429, 3273, 3069, 3022, 2953, 2936, 2886, 2866, 1725, 1646, 1616, 1390, 1238, 1122, 1020, 985, 926, 756, 606, 546.

4.12. Benzobarelen'in (1) ve asetilasetonun sadece Mn(III)asetat ile reaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 2,7 g (10 mmol) Mn(III)asetat 30 ml asetik asitte çözüldü. Azot atmosferinde karıştırılırken 0,77 g (5 mmol) benzobarelen (**51**) ve 0,7 (5 mmol) dimedon (**10**) 50 °C ilave edildi. 8 saat sonra renk açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetik asit uçuruldu ve CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 160 g silikajel yardımıyla kolondan (heksan-etilasetat 4:1) ayrıldı. Asetatlanma ürünü **55a/55b** % 9 verimle (0.12g) elde edildi.

4.13. Benzobarelen'in (1) asetilaseton ile reaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 2,7 g (10 mmol) Mn(III)asetat ve Cu(OAc)₂.2H₂O (0.18 g, 1 mmol) 30 ml asetik asitte çözüldü. Azot atmosferinde karıştırılırken 0,77 g (5 mmol) benzobarelen (**51**) ve 0,50g (5 mmol) asetilaseton (**14**) 50 °C ilave edildi. 3 saat sonra renk açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetik asit uçuruldu ve CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 160 g silikajel yardımıyla kolondan (heksan-etilasetat 4:1) ayrıldı. Düzenlenme ürünü pıran **64** % 8 verimle (0.1g), normal katılma ürünü dihidrofuran **65** % 7 (0.088g) ve asetatlanma ürünü **66a/66b** izomer karışımı halinde % 13 verimle (0.23g) elde edildi.

1-(3-methyl-5,6-dihydro-1H-6,1,5-prop[1]ene[1,3,3]triyol-2-benzoxocin-4-

yl)ethanone (64): Bayaz kristal E.N: 118-120°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.07-7.18 (m, 3H, aromatik), 6.63 (dd, J=5.6-3.1 Hz, 1H, aromatik) 5.96 (dd, J=5.6-3.2 Hz, 1H, H₁₄), 5.09 (d, J=3.0 Hz, 1H, H₆) 3.53 (t, J=4.2-3.2 Hz, 1H, H₁₁) 3.34

(t, J=4.4-4.2 Hz, 1H, H₁₂) 2.76 (dt, J=4.4-3.0 Hz, 1H, H₁₃) 2.1 (s, 3H, -CH₃) 2.27 (s, 3H, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 196.6, 164.1, 146.3, 142.7, 131.3, 131.1, 129.1, 128.0, 127.4, 125.2, 114.1, 72.7, 50.9, 46.2, 41.0, 29.6, 20.6; IR (KBr, cm⁻¹): Elementel analiz: Hesaplanan: C₁₇H₁₆O₂: C, 80.9; H, 6.35. Bulunan: C, 80.28; H, 6.54

1-(2-metil-3a,4,9,9a-tetrahidro-4,9-etenonaphtho[2,3-b]furan-3-yl)etanone (65): Sarı katı; E.N: 143.3-144.1°C; H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.0-7.20 (m, 4H, aromatik), 6.34 (quasi t, J=6.8 Hz, 1H), 6.43 (quasi t, J=6.8 Hz, 1H), 4.74 (dd, J=9.3-8.3 Hz, 1H), 4.34 (bd, J=3.9 Hz, 1H), 4.3 (t, J=8.3-5.5 Hz, 1H) 3.36 (bd, J=3.9 Hz, 1H), 2.12 (s, 3H, -CH₃), 2.25 (s, 3H, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 192.3, 169.8, 143.7, 138.8, 135.2, 130.7, 126.3, 125.5, 124.3, 123.6, 115.7, 84.8, 51.0, 45.2, 43.0, 29.1, 15.4; IR (KBr, cm⁻¹): 3456, 3217, 3059, 2974, 2926, 1627, 1610, 1386, 1220, 1147, 989, 943, 760, 704, 602. Elementel Analiz: C₁₇H₁₆O₂ Haplanan: C, 80.9; H, 6.35; O, 12.75 Bulunan: C, 80.2; H, 6.68

4.14. Asetat izomerlerinin (66a/66b) hidrolizi ve yükseltgenmesi

İki boyunlu bir balonda 50 mg **66a/66b** izomer karışımı 50 ml metabol içerisinde çözüldü. Boyunlardan birine CaCl₂ tüpü takıldı. Diğer boyundan NH₃ gazı geçirildi. TLC ile kontrol edildi ve 4 saat sonra reaksiyon tamamlandı. Çözücü uzaklaştırıldı ve 40 mg alkol **67** elde edildi.

Ham ürün **67** kloroformda çözüldü ve bir balonda magnetik olarak karıştırılırken yeni hazırlanmış MnO₂ ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 60 saat sonra tamamlandı. Katı muhteviyat süzülde ve çözücü uzaklaştırıldıktan sonra EtOAc/ heksandan (1: 3) kristallendirildi.

68 nolu bileşiğin spektroskopik verileri: Beyaz katı, E.N: 112-114.2°C ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.89 (m, 1H, aromatik), 7.1-7.38 (m, 3H, aromatik), 2.59-2.78 (dq of AB-sistemi, J=17.2-7.2 Hz, 1H, H₁, J=17.2-5.8 Hz, 1H, H₁) 6.55 (dd, J=5.1-2.7 Hz, 1H, H₇), 5.96 (dd, J=5.1-3.1 Hz, 1H, H₆) 3.46 (d, J=2.7 Hz, 1H, H₈) 3.24 (d, J=3.1

Hz, 1H, H₅) 3.29 (bdd, J=7.2-5.8 Hz, 1H, H₁₀) 2.1 (s, 3H, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 206.5, 194.3, 147.5, 143, 132.6, 128.8, 128.4, 127.4, 127.3, 124.9, 60.9, 54.4, 51.8, 45.4, 30.9. Elementel analiz: Hesaplanan: C₁₅H₁₄O₂: C, 79.65; H, 6.19; O, 17.15 Bulunan: C, 79.86; H, 6.35

4.15. 5 nolu diasetat bileşiğinin Mn(III) asetat ile reaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 1.65 g (8 mmol) **71** nolu bileşik, 15 g (56 mmol) Mn(III)asetat ve 5 g (51 mmol) potasyum asetat 250 ml asetik asitte çözüldü. Reaksiyon karışımı azot atmosferinde 90⁰C'de karıştırıldı. 3 gün sonra renk beyaza döndü ve reaksiyon durduruldu. Karışım CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. Doymuş NaHCO₃ çözeltisi ve suyla yıkayıp, MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 160 g silikajel yardımıyla kolondan (hekzan-etilasetat 1:1) ayrıldı. **72** nolu bileşik %56 verimle, **73** nolu bileşik ise %24 verimle elde edildi.

(**3aR,4S,7R,7aR**)-2-oxooctahydrobenzofuran-4,7-diyl diacetate (**72**) : Beyaz katı

E:N:130.3°C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.03-4.99 (m, 1H), 4.85 (dt, J=6.5-3.3 Hz, 1H), 4.53 (t, J=6.0, 1H) 2.77 (quintet, J=6.9 Hz, 1H), 2.61 (dd AB-sistemi, J=17.2-7.7 Hz), 2.41 (dd AB-sistemi, J=17.3-7.3 Hz), 2.09 (s, -CH₃), 2.08 (s, -CH₃), 1.93-1.75 (m, 4H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 174.2, 170.0, 169.8, 79.2, 70.2, 69.6, 39.7, 32.7, 23.6, 23.2, 21.1, 21.0. IR (KBr, cm⁻¹) 2959, 1776, 1731, 1376, 1173, 1021 Elementel analiz: Hesaplanan: C₁₂ H₁₆ O₆: C, 56.24; H, 6.29. Bulunan: C, 56.03; H, 6.18.

(**3aS,4S,7R,7aS**)-2-oxooctahydrobenzofuran-4,7-diyl diacetate (**73**) : Beyaz katı

E:N:151.5°C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.11-5.07 (m, 2H), 4.65 (t, J=4.8 Hz, 1H), 2.91 (quintet, J=5.9 Hz, 1H), 2.53 (dd AB-sistemi, J=17.3-6.3 Hz), 2.48 (dd AB-sistemi, J=12.3-2.9 Hz), 2.09 (s, -CH₃), 2.06 (s, -CH₃), 2.0-1.9 (m, 2H), 1.72-1.6 (m, 2H) ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 175.7, 169.9 (2C), 76.8, 68.9, 68.2 (2C), 38.5, 31.7, 23.8, 20.9, 20.8 (2C) **IR** (KBr, cm⁻¹) 2963, 1783, 1729, 1377, 1213 Elementel analiz: Hesaplanan: C₁₂ H₁₆ O₆: C, 56.24; H, 6.29. Bulunan: C, 56.04; H, 6.19.

4.16. 6 nolu laktonun indirgenmesi

2 boyunlu bir balonda 165 mg LiAlH_4 , 32 ml kuru THF içerisinde çözülüp karışım 0°C 'ye soğutuldu. Ortam azot gazıyla doyuruldu. 500 mg (1.96 mmol) **72** nolu bileşik 25 ml kuru THF'de çözüldükten sonra damla damla reaksiyon karışımına 3 saatte eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra 10 silika jel ve eter karışımına eklendi ve bir gece karıştırıldı. Hidrolizin tamamlanması için 35 ml metanol eklendi ve süzüldü. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 285 mg **74** nolu bileşik %57 verimle elde edildi.

4.17. 74 nolu tetrolun asetatlanması

285 mg (1.76 mmol) tetrol **74** 5 ml piridinin içerisinde çözüldü. Üzerine 800 mg asetik anhidrit eklenip oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldı. Karışım 200 ml'lik 0°C 'deki 1 N HCl çözeltisine döküldü ve eter ile ekstrakte edildi. Organik faz önce doymuş NaHCO_3 çözeltisiyle daha sonra suyla yıkanıp, Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 250 mg **75** nolu bileşik %87 verimle elde edildi.

(1R,2R,3R,4S)-3-(2-acetoxyethyl)cyclohexane-1,2,4-triyl triacetate (75): Sarı sıvı
 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.08 (t, $J=3.8$ Hz, 1H), 4.85-4.79 (m, 2H), 4.09-3.98 (m, 2H), 2.13-2.05 (m, 1H), 2.01 (s, 3- CH_3), 1.97 (s, - CH_3), 1.84-1.76 (m, 3H), 1.70-1.51 (m, 3H) ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 170.8, 170.3, 169.6, 169.7, 72.0, 71.1, 68.1, 62.5, 38.1, 26.1, 25.1, 24.0, 21.2, 21.0, 20.9, 20.8 IR (KBr, cm^{-1}) 2957, 1737, 1369, 1233, 1027 Elementel analiz: Hesaplanan: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8$: C, 55.81; H, 7.02. Bulunan: C, 55.49; H, 6.74.

4.18. 75 nolu tetraasetatın hidrolizi

İki boyunlu bir balonda 250 mg tetraasetat **75** 50 ml metanol içerisinde çözüldü. Boyunlardan birine CaCl_2 tüpü takıldı. Diğer boyundan NH_3 gazı geçirildi. 3 gün sonra reaksiyon tamamlandı. Çözücü uzaklaştırıldı ve 120 mg alkol **74** %48 verimle elde edildi.

(1R,2R,3R,4S)-3-(2-hydroxyethyl)cyclohexane-1,2,4-triol (74): sarı sıvı ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 3.74-3.72 (m, 1H), 3.68-3.64 (m, 1H), 3.63-3.54 (m, 3H), 1.77-1.47 (m, 7H) ¹³C NMR (100 MHz, D₂O) δ 71.7, 69.4, 68.9, 60.1, 41.0, 29.0, 27.2, 25.6 IR (KBr, cm⁻¹) 3339, 2938, 1664, 1287, 1054, 1010.

4.19. 76 nolu triasetat bileşiğinin Mn(III) asetat ile reaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 1.28 g (5 mmol) 76 nolu bileşik, 7.75 g (29 mmol) Mn(III)asetat ve 3.2 g (32.6 mmol) potasyum asetat 160 ml asetik asitte çözüldü. Reaksiyon karışımı azot atmosferinde 90⁰C'de karıştırıldı. 4 gün sonra renk beyaza döndü ve reaksiyon durduruldu. Karışım CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. Doymuş NaHCO₃ çözeltisi ve suyla yıkayıp, MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 160 g silikajel yardımıyla kolondan (hekzan-etilasetat 35:65) ayrıldı. 77 nolu bileşik %56 verimle, 78 nolu bileşik ise %18 verimle, 79 nolu bileşik ise %8 verimle ve 80 nolu bileşik ise %1 verimle elde edildi.

(3aR,4S,6S,7R,7aR)-2-oxooctahydrobenzofuran-4,6,7-triyl triacetate (77): Beyaz katı E:N:130.1°C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.12-5.08 (m, 3H), 4.67 (t, *J*=6.9 Hz, 1H), 2.81 (quintet, *J*=3.5 Hz, 1H), 2.67 (dd AB-sistemi, *J*=17.3-8.2 Hz), 2.45 (dd AB-sistemi, *J*=17.3-10.5 Hz), 2.13 (s, -CH₃), 2.12 (s, -CH₃), 2.07 (s, -CH₃) ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 173.4, 169.9, 169.7, 169.4, 79.1, 71.5, 67.8, 67.5, 39.8, 31.4, 29.8, 20.9, 20.8, 20.7 IR (KBr, cm⁻¹) 2944, 1787, 1733, 1430, 1235, 1051, 1015 Elementel analiz: Hesaplanan C₁₄ H₁₈ O₈: C, 53.50; H, 5.77. Bulunan: C, 52.58; H, 5.60

(3aR,4S,5S,7S,7aR)-2-oxooctahydrobenzofuran-4,5,7-triyl triacetate (78): Beyaz katı E:N:150°C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.24 (dd, *J*=4.8-9.8 Hz, 1H), 5.10 (dt, *J*=8.5-3.9 Hz, 1H), 4.91 (q, *J*=7.6 Hz, 1H), 4.42 (t, *J*=5.2 Hz, 1H), 2.74 (quintet, *J*=5.3 Hz, 1H) 2.60 (dd AB-sistemi, *J*=7.2-6.6 Hz), 2.56 (dd AB-sistemi, *J*=7.3-5.5 Hz), 2.05 (s, -CH₃), 2.01 (s, -CH₃), 1.98 (s, -CH₃) ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 173.7, 169.8, 169.7, 169.4, 78.2, 71.2, 68.6, 67.6, 39.5, 33.5, 29.3, 20.9, 20.8, 20.7 IR (KBr, cm⁻¹)

2958, 1787, 1744, 1377, 1234, 1158, 1054 Elementel analiz: Hesaplanan: C₁₄ H₁₈ O₈: C, 53.50; H, 5.77. Bulunan: C, 53.22; H, 5.65

3aS,4S,5S,7S,7aS)-2-oxooctahydrobenzofuran-4,5,7-triyl triacetate (79): Sarı sıvı; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.24 (dt, *J*=9.8-3.9 Hz, 1H), 5.11 (dt, *J*=6.1-2.7 Hz, 1H), 5.05 (t, *J*=5.8 Hz, 1H), 4.66 (t, *J*=4.7 Hz, 1H), 3.02 (quintet, *J*=5.7 Hz, 1H) 2.46 (dd AB-sistemi, *J*=17.2- 7.8 Hz), 2.41 (dd AB-sistemi, *J*=17.2-5.5 Hz), 2.19 (ddd, *J*=14.2, 9.8, 2.8 Hz, 1H) 2.04 (s, -CH₃), 2.01 (s, 2-CH₃), 1.82 (ddd, *J*=13.9, 6.3, 4.2 Hz, 1H) ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 175.0, 169.9, 169.8, 169.7, 68.0, 67.6, 67.5, 66.6, 36.7, 31.8, 26.1, 20.8, 20.7, 20.5 IR (KBr, cm⁻¹) 3505, 2916, 2848, 1788, 1743, 1372, 1226, 1033, 768.

(3aS,4S,6S,7R,7aS)-2-oxooctahydrobenzofuran-4,6,7-triyl triacetate (80): Renksiz katı E:N:141°C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.27 (dt, *J*=8.4-3.6 Hz, 1H), 5.24-5.20 (m, 1H), 5.09 (dd, *J*=8.2-4.4 Hz, 1H), 4.78 (t, *J*=4.9 Hz, 1H), 2.90 (quintet, *J*=5.7 Hz, 1H) 2.45 (dd AB-sistemi, *J*=17.2-7.7 Hz), 2.39 (dd AB-sistemi, *J*=17.3-5.3 Hz), 2.16 (ddd, *J*=14.3, 7.0, 3.8 Hz, 1H) 2.04 (s, -CH₃), 2.02 (s, -CH₃), 1.99 (s, -CH₃) 1.76 (ddd, *J*=13.7, 8.6, 3.4 Hz, 1H) ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 175.0, 170.0, 169.7, 169.4, 76.8, 69.6, 67.4, 66.3, 33.0, 31.6, 30.1, 20.8, 20.7, 20.7 IR (KBr, cm⁻¹) 3462, 2359, 1786, 1740, 1373, 1228, 1051, 913, 743 Elementel analiz: Hesaplanan C₁₄ H₁₈ O₈: C, 53.50; H, 5.77. Bulunan: C, 53.27; H, 5.80

4.20. 77 nolu laktonun indirgenmesi

İki boyunlu bir balonda 110 mg LiAlH₄, 20 ml kuru THF içerisinde çözümlü karışım 0°C' ye soğutuldu. Ortam azot gazıyla doyuruldu. 350 mg (1.11 mmol) 77 nolu bileşik 25 ml kuru THF'de çözüldükten sonra damla damla reaksiyon karışımına 3 saatte eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra 10 silika jel ve eter karışımına eklendi ve bir gece karıştırıldı. Hidrolizin tamamlanması için 35 ml metanol eklendi ve süzüldü. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 190 mg **81** nolu bileşik %55 verimle elde edildi.

4.21. 81 nolu pentolun asetatlanması ve hidrolizi

70 mg (0.36 mmol) pentol **81** 1 ml piridinin içerisinde çözüldü. Üzerine 200 mg asetik anhidrit eklenip oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldı. Karışım 75 ml'lik 0°C'deki 1 N HCl çözeltisine döküldü ve eter ile ekstrakte edildi. Organik faz önce doymuş NaHCO₃ çözeltisiyle daha sonra suyla yıkandı, Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra **82** nolu bileşik 40 mg % 57 verimle elde edildi.

4-(2-acetoxyethyl)cyclohexane-1,2,3,5-tetraacetate: (82) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.19-5.06 (m, 4H), 4.05 (t, *J*=6.6 Hz, 2H), 2.30-2.22 (m, 1H), 2.04 (s, -CH₃), 1.99 (s, -CH₃), 1.98 (s, -CH₃), 1.97 (s, -CH₃), 1.96 (s, -CH₃), 1.86-1.79 (m, 1H), 1.56 (dq, *J*=8.0 and 6.7 Hz, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 169.8, 168.8, 168.6 (2C), 69.5, 69.4, 68.7, 68.3, 61.5, 37.7, 28.9, 24.4, 20.1, 19.9, 19.8, 19.7, 19.6. IR (KBr, cm⁻¹) 3467, 2963, 1740, 1260, 1094, 1025, 800.

İki boyunlu bir balonda 40 mg penta asetat **82** 20 ml metanol içerisinde çözüldü. Boyunlardan birine CaCl₂ tüpü takıldı. Diğer boyundan NH₃ gazı geçirildi. 3 gün sonra reaksiyon tamamlandı. Çözücü uzaklaştırıldı ve 15 mg pentol **83** %38 verimle elde edildi.

4-(2-hydroxyethyl)cyclohexane-1,2,3,5-tetraol (83): ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 3.98 (dd, *J*=5.3 and 3.1 Hz, 1H), 3.81 (dd, *J*=9.6 ve 5.2 Hz, 1H), 3.73-3.63 (m, 1H), 3.61-3.54 (m, 2H), 3.65 (t, *J*=9.2 Hz, 1H), 1.93 (q, *J*=4.1, 1H), 1.85 (dt, *J*=13.4 ve 3.7, 1H), 1.80 (ddd, *J*= 14.6, 7.3 ve 2.5 Hz, 1H), 1.67 (dt, *J*=11.6 and 2.8 Hz, 1H), 1.22 (dq, *J*=8.0 ve 6.5 Hz, 1H).

¹³C NMR (100 MHz, D₂O) δ 74.5, 72.1, 70.3, 68.3, 60.7, 48.8, 33.9, 27.9

4.22. Oksabenzonorborenadien'in (16) HCl ortamında dimedon ile teaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 2,7 g (10 mmol) mangan(III)asetat 30 ml asetik asitte çözüldü. Azot atmosferinde karıştırılırken 0,72 g (5 mmol) oksabenzonorbornadien (**16**), 0,70 (5 mmol) dimedon 50 °C'de ilave edildi ve 9 damla % 37'lik HCl damlatıldı. Renk 2 saat sonra açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetikasit uçuruldu. CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Ürünler çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 40 g silikajel yardımıyla kolondan (heksan-etilasetat 3:1) ayrıldı. Katılma ürünü **83** % 82 verimle (1,139 g) elde edildi.

Bileşik 83 için veriler: Etilasetat/ heksanda 1:2 karışımında kristallendirildi. Renksiz kristallerin, EN: 144-145 °C olarak bulundu. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10 (s, OH), 7.2-7.35 (m, 4H), 5.61 (s, 1H), 5.33 (s, 1H), 4.25 (d, *J* = 7.59 Hz, 1H), 3.95 (d, *J* = 7.59 Hz, 1H), 2.45 (AB sistemi, *J* = 17.4 ve 11.2 Hz, 2H), 2.36 (bs, 2H), 1.05 (s, 6H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 197, 174, 128.8, 128.1, 144.1, 140.3, 120.7, 120.2, 111, 89.5, 84.2, 62.8, .7, 50.7, 44.8, 41.3, 32.8, 29.8, 28.1 IR (KBr, cm⁻¹): 3441, 2891, 2961, 1644, 1458, 1390, 1252, 988, 941, 812, 969, 716. Elementel analiz C₁₈H₁₉ClO₃; Hesaplanan: C, 67.82; H, 6.01. Bulunan: C, 67.42; H, 6.27.

4.23. Oksabenzonorbornadien'in (**16**) HCl ortamında asetilaseton ile reaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 2,7 g (10 mmol) mangan(III)asetat 30 ml asetik asitte çözüldü. Azot atmosferinde karıştırılırken 0,72 g (5 mmol) oksabenzonorbornadien (**16**), 0,5 g (5 mmol) asetilaseton 50 °C'de ilave edildi ve 9 damla % 37'lik HCl damlatıldı. Renk 2.5 saat sonra açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetikasit uçuruldu. CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Ürünler çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 40 g silikajel yardımıyla kolondan (heksan-etilasetat 3:1) ayrıldı. Katılma ürünü **84** % 53 verimle (0.712 g) elde edildi.

Bileşik 84 için veriler: Etilasetat/ heksanda 1:2 karışımında kristallendirildi. Renksiz kristallerin, EN: 122-124 °C olarak bulundu. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15-7.32 (m, 4H), 5.28 (s, 1H), 4.54 (s, 1H), 3.83 (d, *J* = 11.9 Hz, 1H), 3.7 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H),

3.1 (q, $J = 11.9$ ve 6.9 Hz, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.34 (s, 3H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 201.7, 201.2, 145.8, 141.2, 128.2, 127.4, 120.6, 119.1, 87.8, 81.8, 70.8, 61.4, 46.2, 30.01, 30.0. IR (KBr, cm^{-1}) : 2984, 2831, 1675, 1623, 1390, 1201, 1005, 949, 852, 965, 646, 623. Elementel analiz $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClO}_3$; Hesaplanan: C, 64.64; H, 5.42. Bulunan: C, 64.58.42; H, 6.01.

4.24. Norbornen'in (85) HCl ortamında dimedon ile teaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 2,7 g (10 mmol) mangan(III)asetat 30 ml asetik asitte çözüldü. Azot atmosferinde karıştırılırken 0,5 g (5 mmol) oksabenzonorbornadien (**85**), 0,5 g (5 mmol) asetilaseton $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ilave edildi ve 9 damla % 37'lik HCl damlatıldı. Renk 2 saat sonra açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetikasit uçuruldu. CH_2Cl_2 ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO_4 üzerinden kurutuldu. Ürünler çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 40 g silikajel yardımıyla kolondan (hekzan-etilasetat 3:1) ayrıldı. Katılma ürünü **86** % 67 verimle (0.321 g) elde edildi.

3-((2S,3S)-3-klorbisiklo[2.2.1]heptan-2-il)pentan-2,4-dion (86): Etilasetat/ heksanda 1:2 karışımında kristallendirildi. Renksiz kristallerin, EN: $94\text{-}96\text{ }^\circ\text{C}$ olarak bulundu. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.10 (dd, $j=1.2$ ve 7 Hz, 1H), 3.9 (d, $j=12$ Hz, 1H), 2.75 (ddd, $J = 1.2, 7$ ve 12 Hz, 1H), 2.35 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 2.15 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 1.75 (m, 1H), 1.61 (m, 1H), 1.43 (m, 1H), 1.13 (m, 4H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 203.5, 203.3, 72.8, 67, 48.8, 47.2, 42, 33.8, 30.3, 29.9, 29.5, 26.2.

3.25. Siklopenten'in (87) HCl ortamında asetilaseton ile reaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 2,7 g (10 mmol) mangan(III)asetat 30 ml asetik asitte çözüldü. Azot atmosferinde karıştırılırken 0,4 g (5 mmol) oksabenzonorbornadien (**87**), 0,5 g (5 mmol) asetilaseton $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ilave edildi ve 9 damla % 37'lik HCl damlatıldı. Renk 2 saat sonra açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetikasit uçuruldu. CH_2Cl_2 ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO_4 üzerinden kurutuldu. Ürünler çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 40 g

silikajel yardımıyla kolondan (hekzan-etilasetat 3:1) ayrıldı. Katılma ürünü **89 % 71** verimle (0.274 g) elde edildi.

3-(2-klorsiklopentil)pentan-2,4-dion (89): Etilasetat/ heksanda 1:2 karışımında kristallendirildi. Renksiz kristallerin, EN: 85-88 °C olarak bulundu. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.43 (t, j=3.9 Hz, 1H), 3.90 (d, j=10.7 Hz, 1H), 2.68 (m, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 2.05 (m, 2H), 1.91 (m, 1H), 1.65 (m, 2H), 1.43 (m, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 203.4, 202.8, 71.7, 66.2, 45.9, 36.2, 31.1, 29.6, 26.4, 21.5.

3.25. Siklohekzen'in (88) HCl ortamında asetilaseton ile reaksiyonu

Üç boyunlu bir balonda 2,7 g (10 mmol) mangan(III)asetat 30 ml asetik asitte çözüldü. Azot atmosferinde karıştırılırken 0,4 g (5 mmol) oksabenzonorbornadien (**88**), 0,5 g (5 mmol) asetilaseton 50 °C'de ilave edildi ve 9 damla % 37'lik HCl damlatıldı. Renk 2 saat sonra açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetikasit uçuruldu. CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Ürünler çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 40 g silikajel yardımıyla kolondan (hekzan-etilasetat 3:1) ayrıldı. Katılma ürünü **90 % 63** verimle (0.296 g) elde edildi.

3-(2-klorsikloheksil)pentan-2,4-dion (90): Etilasetat/ heksanda 1:2 karışımında kristallendirildi. Renksiz kristallerin, EN: 112-114 °C olarak bulundu. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.25 (bs, 1H), 3.85 (d, j=10.7 Hz, 1H), 2.46 (m, 1H), 2.2 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 1.91 (m, 1H), 1.69 (m, 3H), 1.42 (m, 2H), 1.22 (m, 2H).

4.27. Sikloheptatirienin (91) Mn(III)asetat eşliğinde asetilaseton ile reaksiyonu

Mn(III)Asetat (7.23g, 27 mmol) ile karıştırılmış Cu(II)Asetat (0.55g, 3 mmol) asetik asit (100 ml) içerisine ilave edildi. 100 ml lik damlatma hunisine 50 ml asetik asit içerisinde SHT **91**, (10 mmol, 0,92 g) ve asetilaseton (10 mmol, 1,0 g) çözeltisi hazırlandı. Sistemden azot gazı geçirildikten sonra 30 dakika içerisinde damlatma işlemi

tamamlandı. 80°C de 30 dakika karıştırıldıktan sonra tepkime kesildi. Karışıma CH₂Cl₂ ve su eklendikten sonra organic faz ayrıldı ve su fazı tekrar CH₂Cl₂ ile yıkandı (3x50 ml). Toplanmış organic fazlar doygun Na₂CO₃ ile yıkandı. CaCl₂ üzerinden kurutulmuş organic faz düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün 1/9 Etil asetat/hekzan karışımında 50 gr silika jelde süzüldü. Dihydrofuran **92** (%50, 0.95g), 1-5-hidür kayma ürünü **93** (%37, 0.79g) ve 6+2 katılma ürünü **94** (%3, 0.057g) elde edildi.

1-(2-metil-4,8a-dihidro-3aH-siklohepta[b]furan-3-yl)etanon (92): ¹H-NMR (400 MHz, d-CHCl₃) δ: 6.09 (dd, J_{5,6} = 9.8 Hz, J_{4,5} = 5.4 Hz, 1H, H-5), 6.05 (dd, J_{7,8} = 11.9 Hz, J_{8,8a} = 2.9 Hz, 1H, H-8), 5.95 (dd, J_{7,8} = 11.9 Hz, J_{6,7} = 5.3 Hz, 1H, H-7), 5.88 (ddd, J_{5,6} = 9.8 Hz, J_{4,6} = 1.2 Hz, J_{6,7} = 5.3 Hz, 1H, H-6), 4.92 (br d, 1H, H-8a), 3.18 (br t, 1H, H-3a), 2.21 (m, 1H, H-4'), 2.18 (s, 3H, H-2), 2.16 (d, J_{1,3a} = 0.9 Hz, 3H, H-1), 1.92 (tdd, J_{4,5} = 5.4 Hz, J_{4,6} = 1.2 Hz, 1H, H-4); ¹³C-NMR (100 MHz, d-CHCl₃) δ 193.1, 166.9, 134.5, 129.9, 127.1, 126.9, 118.1, 84.5, 51.8, 30.0, 29.0, 15.3

1-(2-metil-4,8a-dihidro-3aH-siklohepta[b]furan-3-il)etanon, 1-(2-metil-8,8a-dihidro-3aH-siklohepta[b]furan-3-il)etanon (93): ¹H-NMR (400 MHz, d-CHCl₃) δ: 6.19 (dd, J_{4,5} = 11.2, J_{4,3a} = 3.5 Hz, 1H, H-4), 5.98 (dd, J_{6,7} = 10.2, J_{5,6} = 4.4 Hz, 1H, H-6), 5.90 (ddd, J_{4,5} = 11.2, J_{5,6} = 4.4 Hz, J_{3a,5} = 2.5 Hz, 1H, H-5), 5.82 (dt, J_{6,7} = 10.2 Hz, J_{7,8} = J_{7,8'} = 6.8 Hz, 1H, H-7), 4.66 (dt, J_{3a,8a} = 10.5 Hz, J_{8a,8} = J_{8a,8'} = 7.8 Hz, 1H, H-8a), 3.71 (br d, J_{3a,8a} = 10.5 Hz, 1H, H-3a), 2.42 (t, J_{8a,8} = J_{8a,8'} = 7.8 Hz, 1H, H-8) 2.04 (s, 3H, H-2), 2.00 (d, J_{3a,1} = 1.2 Hz, 3H, H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, d-CHCl₃) δ 192.2, 167.3, 136.9, 131.0, 127.6, 127.3, 117.0, 92.9, 46.1, 31.6, 29.1, 14.8.

1-((2Z,4E)-8-metil-7-oksabisiklo[4.3.1]deka-2,4,8-tirien-9-yl)etanonno(94):

¹H-NMR (400 MHz, d-CHCl₃) δ: 6.25 (dd, J_{2,3} = 10.8 Hz, J_{1,2} = 8.6 Hz, 1H, H-2), 5.73 (dd, J_{3,4} = 7.1 Hz, J_{2,3} = 10.8 Hz, 1H, H-3), 5.94 (ddd, J_{3,4} = 6.9 Hz, J_{4,5} = 11.8 Hz, J_{4,6} = 0.5 Hz, 1H, H-4), 5.81 (dd, J_{4,5} = 11.8 Hz, J_{5,6} = 6.1 Hz, 1H, H-5), 4.81 (tdd, J_{5,6} = 6.1 Hz, J_{6,10} = J_{6,10'} = 1.7 Hz, J_{4,6} = 0.5 Hz, 1H, H-6), 3.54 (br t, 1H, H-1), 2.20 (s, 3H, H-2a), 2.11 (br d, J_{6,10'} = 9.5 Hz, 1H, H-10'), 2.11 (d, J_{1,1a} = 1.3 Hz, 3H, H-1a), 1.86 (ddd, J_{6,10} = 1.7 Hz, J_{1,10} = 13.9 Hz, J_{10,10'} = 1.3 Hz, 1H, H-10); ¹³C-NMR (100 MHz, d-CHCl₃) δ 198.7, 163.0, 138.2, 130.0, 128.9, 124.3, 114.6, 71.3, 32.5, 31.4, 27.7, 21.0.

4.28. Sikloheptatirienin (91) CAN eşliğinde asetilaseton ile reaksiyonu

Seryum Amonyum Nitrat'ın (20 mmol, 10,96g) metanolda (100 ml) ki çözeltisi 100 ml lik damlatma hunisine alındı ve 250 ml lik balonda methanol (50 ml) içerisinde çözülmüş SHT **91**, (10 mmol, 0.92g) ve asetilaseton **14** (10 mmol, 1.0g), karışımına sistemden azot gazı geçirildikten sonra 30 dakika içerisinde damlatıldı. 0°C de 30 dakika daha karıştırıldı. Metanol çektirildi ve karışıma CH₂Cl₂ ve su eklendikten sonra organic faz ayrıldı ve su fazı tekrar CH₂Cl₂ ile yıkandı (3x50 ml). CaCl₂ üzerinden kurutulan organic faz düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve ham ürün **92** (%92, 1.75g, açık sarı viskos) elde edildi. Elde edilen ham ürün 1/9 Etil asetat/hekzan karışımında 50 gr silika jelde süzüldü.

4.29. Sikloheptatirienin (91) Mn(III)asetat eşliğinde dimedon ile reaksiyonu

Mn(III)Asetat (7.23g, 27 mmol) ile karıştırılmış LiCl (0.126g, 3 mmol), asetik asit (100 ml) içerisinde karıştırıldı. SHT **91**, (10 mmol, 0,92 g) ve dimedon (10 mmol, 1.4 g), asetik asit (50 ml) içerisinde azot geçirilmiş sisteme damlatma hunisi ile 30 dakika süre ile damlatıldı. 80°C de 30 dakika karıştırıldı. Karışıma CH₂Cl₂ ve su eklendikten sonra organic faz ayrıldı ve su fazı tekrar CH₂Cl₂ ile yıkandı (3x50 ml). Toplanmış organic fazlar doygun Na₂CO₃ ile yıkandı. CaCl₂ üzerinden kurutulan organic faz düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve ham ürünler **95** (1.88g, %82) ve **96** (0.1g, %4.4) elde edildi. Yapılar H-NMR yardımıyla çözüldü. Elde edilen ham ürün 1/9 Etil asetat/hekzan karışımında 50 gr silika jelde süzüldü.

3,3-dimetil-2,3,4,5a,10,10a-hekzahidro-1H-benzo[d]siklohepta[b]furan-1-on (95):

¹H-NMR (400 MHz, d-CHCl₃) δ: 6.13 (td, J_{8,9} = 10.3 Hz, J_{9,10} = J_{9,10'} = 5.3 Hz, 1H, H-9), 6.10 (dd, J_{6,7} = 12.0 Hz, H_{5a,6} = 2.7 Hz, 1H, H-6) 5.99 (ddd, J_{7,8} = 5.4 Hz, J_{6,7} = 12.0 Hz, J_{5a,7} = 1.8 Hz, 1H, H-7), 5.91 (ddd, J_{7,8} = 5.4 Hz, J_{8,9} = 10.3 Hz, J_{8,10} = 1.3 Hz, 1H, H-8), 5.13 (br d, J_{5a,10a} = 9.2 Hz, 1H, H-10a), 3.38 (br t, J_{5a,10a} = 9.2 Hz, 1H, H-5a) 2.45 (ddd, J_{10,10a} = 8.3 Hz, J_{8,10} = 2.0 Hz, J_{10,10'} = 13.4 Hz, 1H, H-10), 2.24 (d, J_{4,10a} = 0.8 Hz, 2H, H-4), 2.16 (s, 1H, H-2'), 2.14 (s, 1H, H-2), 1.89 (dddd, J_{8,10'} = 1.9 Hz, J_{10,10'} = 13.4 Hz, J_{9,10'} = 5.3 Hz, 1H, H-10'), 1.05 (s, 3H, H-1a), 1.02 (s, 3H, H-1); ¹³C-NMR

(100 MHz, d-CHCl₃) δ 194.6, 175.0, 134.8, 130.1, 127.7, 127.2, 115.7, 87.5, 51.2, 50.2, 37.7, 34.1, 29.4, 29.2, 27.0;

6+2 Katılam ürünü: ¹H-NMR (400 MHz, d-CHCl₃) δ : 6.35 (br t, J_{5,6} = 11.0 Hz, 1H, H-6), 5.92 (dd, J_{4,5} = 7.3 Hz, J_{3,4} = 11.8 Hz, 1H, H-4), 5.79 (dd, J_{3,4} = 11.8 Hz, J_{2,3} = 6.2 Hz, 1H, H-3), 5.67 (dd, J_{5,6} = 11.0 Hz, J_{4,5} = 7.3 Hz, 1H, H-5), 4.89 (m, 1H, H-2), 3.39 (br t, 1H, H-7), 2.16 (m, J_{12,12'} = 14 Hz, 1H, H-12'), 2.15 (s, 2H, H-9), 2.09 (d, 2H, H-11), 1.85 (br d, J_{12,12'} = 14 Hz, 1H, H-12), 0.95 (s, 3H, H-1), 0.93 (s, 3H, H-1a); ¹³C-NMR (100 MHz, d-CHCl₃) δ 194.7, 166.1, 137.1, 127.6, 126.1, 121.3, 111.2, 70.4, 48.6, 40.3, 30.1, 27.1, 26.1, 25.7, 25.6;

4.30. Sikloheptatrien'in (91) CAN eşliğinde dimedon ile reaksiyonu

Seryum Amonyum Nitrat'ın (20 mmol, 10,96g) metanolda (100 ml) ki çözeltisi 100 ml lik damlatma hunisine alındı ve 250 ml lik balonda methanol (50 ml) içerisinde çözülmüş SHT **91**, (10 mmol, 0.92g) ve dimedon (10 mmol, 1.4g), karışımına sistemden azot gazı geçirildikten sonra 30 dakika içerisinde damlatıldı. 0°C de 30 dakika daha karıştırıldı. Metanol çektirildi ve karışım CH₂Cl₂ ve su eklendikten sonra organic faz ayrıldı ve su fazı tekrar CH₂Cl₂ ile yıkandı (3x50 ml). CaCl₂ üzerinden kurutulan organic faz düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve ham ürün **95** (0.37g, %16, renksiz viskos sıvı) ve **96** (1.86g, %81, beyaz katı) elde edildi. Elde edilen ham ürün 1/9 Etil asetat/hegzan karışımında 50 gr silika jelde süzüldü.

4.31. 3-(siklohepta-2,4,6-trienil)pentan-2,4-dion'un sentezi(98)'nin sentezi

7-metoksisiklohepta-1,3,5-trien (**97**), (1.22g, 10 mmol) ve asetilaseton (1.0g, 10 mmol) N-metilpirolidon (50 ml) içerisinde çözüldü ve sıcaklığı -10°C ye düşürüdü. Bu karışıma damlatma hunisinde N-metilpirolidon (50 ml) içerisinde çözülmüş Seryum amonyum nitrat (10.96 g, 20 mmol) çözeltisi 30 dakika içerisinde eklendi ve karışım 15 dakika daha karıştırıldı. Tepkime bittikten sonra su ile birlikte dietil eter eklendi. Organic faz ayrıldı ve su fazı eter ile ekstrakte edildi (3 x 50 mL). Toplanan organic fazlar CaCl₂ üzerinden kurutuldu. Çözücünün uzaklaştırılmasıyla elde edilen ham ürün 50 g silika

jelden 9:1 oranında Hekzan/Etil acetate karışımında süzüldü ve elde edilen ürün yine 9:1 oranında Hekzan/Etil acetate karışımında kristallendirildi ve (1.78g, %92, beyaz katı, e.n. 118-120) elde edildi. **¹H-NMR** (400 MHz, d-CHCl₃) δ: 6.71 (t, J_{5,6} = 3.2 Hz, 2H, H-6), 6.26 (dt, J_{5,6} = 3.2 Hz, J_{4,5} = 9.2 Hz, 2H, H-5), 5.18 (dd, J_{3,4} = 6.6 Hz, J_{4,5} = 9.2 Hz, 2H, H-4), 4.05 (d, J_{2,3} = 11.4 Hz, 1H, H-2), 2.92 (dt, J_{2,3} = 11.4 Hz, J_{3,4} = 6.6 Hz, 2H, H-3), 2.19 (s, 6H, H-1); **¹³C-NMR** (100 MHz, d-CHCl₃) δ 203.1, 131.1, 126.4, 121.9, 69.9, 38.1, 29.5.

REFERANSLAR

1. (a) JASPERSE, C. P.; CURRAN, D. P. *Chem Rev.* **1991**, *91*, 1237. (b) BADANYAN, Sh. O.; MELIKYAN, G. G.; MKRTCHYAN, D. A. *Russ. Chem. Rev.* **1989**, *58*, 286. (c) Curran, D. P. *Synthesis* **1988**, 417. (d) GIESE, B. *Radicals In Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*; Pergamon Press: Oxford, **1986**. (e) DE KLEIN, W. J. In *Organic Synthesis by Oxidation with Metal Compounds*; MIjs, W. J.; de Jonge, C. R. H., Eds.; Plenum Press: New York, **1986**; pp 261.
2. (a) BUSH, J. B.; FINKBEINER, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5903. (b) HEIBA, E. I.; DESSAU, R. M.; KOEHL, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5905.
3. (a) JULIA, M. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 386. (b) BRESLOW R.; OLIN, S. S.; GROVES, J. T. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1837. (c) SNIDER, B. B.; O'NEIL, S. V. *J. Org. Chem.* **1995**, *47*, 12983.
4. (a) COREY, E. J.; KANG, M.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5384. (b) SNIDER, B. B.; Mohan, R. M.; Kates, S. A. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3659. (c) Ernst, A. B.; FRISTAD, W. E. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3761.
5. (a) SNIDER, B. B. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 339. (b) IQBAL, J.; BHATIA, B.; NAYYAR, N. K. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 519. (c) MELIKYAN, G. G. *SynthesIs* **1993**, 833.
6. (a) HEIBA, E. I.; DESSAU, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 524. (b) HEIBA, E. I.; DESSAU, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2888.
7. HEIBA, E. I.; DESSAU, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7977.
8. (a) FRISTAD, W. E.; PETERSON, J. R.; ERNST, A. B.; URBI, G. B. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3442. (b) FRISTAD, W. E.; PETERSON, J. R.; *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 10.
9. (a) WHITESIDES, G. M.; SAN FLIPPO, J. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6611. (b) DavIes, D. I.; CrIstol, S. J. *Adv. Free-RadIcal Chem.* **1965**, *1*, 155.
10. DASTAN, A.; DEMIR, U.; BALCI, M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6534.
11. MICH, T. F.; NIENHOUSE, E. J.; FARINA, T. E.; TURARIELLO, J. J. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 212

12. JOHNSON, R. P.; EXARCHOU, A.; JEFFORD, C. W.; *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 3758
13. DAŞTAN, A. **1995**, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
14. a) DASTAN, A.; DEMIR, U.; BALCI, M. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6534. (b) KAZAZ, C.; DAŞTAN, A.; BALCI, M. *Magn. Reson. Chem.* **2005**, 43, 75.
15. CRISTOL, S. J; SROM, R. M. *Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5707.
16. LI, Z.; LI, C-L. *Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 56.
17. JOHNSON, R. P.; EXARCHOU, A.; JEFFORD, C. W. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 3758.
18. ÇALIŞKAN, R.; FADELALLA ALI, M.; ŞAHİN, E.; WATSON, W.; BALCI M. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3353.
19. COREY, E. J.; KANG, M.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5384.
20. GULTEKIN, M. S.; CELİK, M.; BALCI, M. *Curr. Org. Chem.* **2004**, 13, 1159
21. SALAMCI, E. **1997**, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
22. SALAMCI, E. SECEN, H., SUTBEYAZ, Y., BALCI, M. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2453-2457,
23. BALCI, M. *Doga Bilimleri Dergisi*, **1982**, A6, (1), 53-62,
24. NAIR, V.; TREESA, P.M.; MALIAKAL, D.; RATH, N. P. *Tetrahedron*. **2001**, 57, 7705.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 106M335
Proje Başlığı: : Mangan(III)-Asetat ile Hidrokarbonların Oksidasyon Mekanizmasının Araştırılması ve Yeni Doğal Ürün Sentezlerinin Geliştirilmesi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Metin Balcı, Yrd. Doç. Dr. Raşit Çalışkan Dr. Benan Kılbaş, Arş. Gör. Yasemin Altun Alper Mazınlı Ali Ordu Şengül Berk Müjde
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK ODTÜ Kimya Bölümü
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1.10.2006 – 1 Nisan 2009
Öz: Bu proje çerçevesinde Mn(OAc) ₃ ile olefinlerin oksidasyon reaksiyonu incelendi. Çalışmanın ilk kısmında bisiklik sistemlerle yapılan reaksiyonlarda katılma sonucunda oluşan radikalın hangi safhada yükseltgendiği belirlendi. Böylece siklizasyon reaksiyonlarında oksidasyonun önce olduğu belirlendi. Mn(OAc) ₃ eşliğinde çift bağlara asetik asit katılması ile oluşan laktonun indirgenmesi ile etanol fonksiyonel grubunu içeren polihidroksi bileşiklerin sentezi için yeni bir yöntem geliştirildi. HCl ortamında yapılan katılma reaksiyonları ile çift bağlara kloroasetil grubunun bağlanması için yeni bir yöntem geliştirildi.
Anahtar Kelimeler: Mangan(III)asetat, bakır(II)asetat oksidasyonu, bisiklik alkenler, lakton, polihidroksi bileşikler, kloroasetilasyon
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input type="checkbox"/> Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
Projeden Yapılan Yayınlar: Bilimsel Makaleler: 1. Çalışkan, R. , Ali, M. F., Şahin, E., Watson, W. H., Balcı, M. Unusual Manganese(III)-Mediated Oxidative Free-Radical Additions of 1,3-Dicarbonyl Compounds to Benzonorbornadiene and 7-Heterobenzonorborna- dienes: Mechanistic Studies J. Org. Chem. 72, 3353-3359, 2007

2. Fadelalla Ali, M. F., Çalışkan, R., Şahin, E., **Balci, M.**
Manganese(III)-Mediated Oxidative Free-Radical Additions of 1,3-Dicarbonyl Compounds to Homobenzonorbornadiene and Benzobarrelene: Mechanistic Studies
Tetrahedron, 65, 1430-1437, **2009**

Yayına Hazırlanan Makaleler

1. Synthesis of Polyhydroxy Compounds using Mn(OAc)₃ Oxidation
2. Development of a New Methodology for the Chloroacetylation of the Double Bonds
3. Reaction of CHT-NOR Equilibrium with 1,3-Dicarbonyl Compounds in the Presence of Mn(OAc)₃: New Mechanistic Aspects in the CHT-Chemistry

Sunulan Tebliğler

1. Fadelalla, M. A., **Çalışkan, R., Balci, M.**
Gerilimli bisiklik alkenlerin radikalik halkalaşma reaksiyonları
XX. Ulusal Kimya Kongresi, 4-8 Eylül 2006, Erciyes Üniversitesi, Kayseri
2. **Çalışkan, R.,** Mohamed, F. A., **Balci, M.** (Çağrılı konuşmacı)
Unusual Oxidative Free-radical addition of 1,3-dicarbonyl compounds to norbornadiene and oxanorbornadiene derivatives
9th Eurasia Conference on Chemical Sciences
September 9-13, 2006, Antalya-Turkey
Abstract Book, p. 93.
3. **Çalışkan, R., Balci, M.**
Cerium(IV)ammonium nitrat (CAN) mediated reactions of 1,3-dicarbonyl compounds with bicyclic olefines
International Conference on Organic Chemistry,
5-9 June 2007 Erzurum-Turkey
Abstract Book, p, 79.
4. **Mazınlı, A., Çalışkan, A., Balci, M.**
Acetonylization reaction: Formation of acetyl and chloride functional groups on alkene moiety by two steps
International Conference on Organic Chemistry,
5-9 June 2007 Erzurum-Turkey
Abstract Book, p, 84.
5. **Şengül, A. O., Kılbaş, B., Balci, M.**
Reaction of bromobenzonorbornadiene with CHFBr₂ in the presence of Zn
International Conference on Organic Chemistry,
5-9 June 2007 Erzurum-Turkey
Abstract Book, p, 86.
6. **Altun, Y.,** Yardımcı, D. Ş., **Balci, M.**
Synthesis of polyhydroxy compounds by using manganese (III) acetates
International Conference on Organic Chemistry,
5-9 June 2007 Erzurum-Turkey
Abstract Book, p, 89.
7. **Çalışkan, R.,** Fadelalla Ali, M., **Balci, M.**
Homobenzonorbornadien ve Benzobarrelenin Radikalik Halkalaşma Reaksiyonları:
Mekanistik Araştırma
XXI. Ulusal Kimya Kongresi, 23-27 Ağustos, 2007, İnönü Üniversitesi, Malatya
8. **Çalışkan, R., Balci, M.**

Rijit Yapıya Sahip γ -Aminoalkollerin Sentezi
XXII. Ulusal Kimya Kongresi, Doğu Akdeniz Üniversitesi, Kimya Bölümü
Mağusa-K.K.T.C. 6-10 Ekim 2008, OKP179, 190.

9. **Altun, Y.,** Yardımcı, D., **Balcı, M.**
Mn(III) Asetat Oksidasyonu ile Polihidroksi Bileşiklerin Sentezi
XXII. Ulusal Kimya Kongresi, Doğu Akdeniz Üniversitesi, Kimya Bölümü
Mağusa-K.K.T.C. 6-10 Ekim 2008, OKP208, 219.