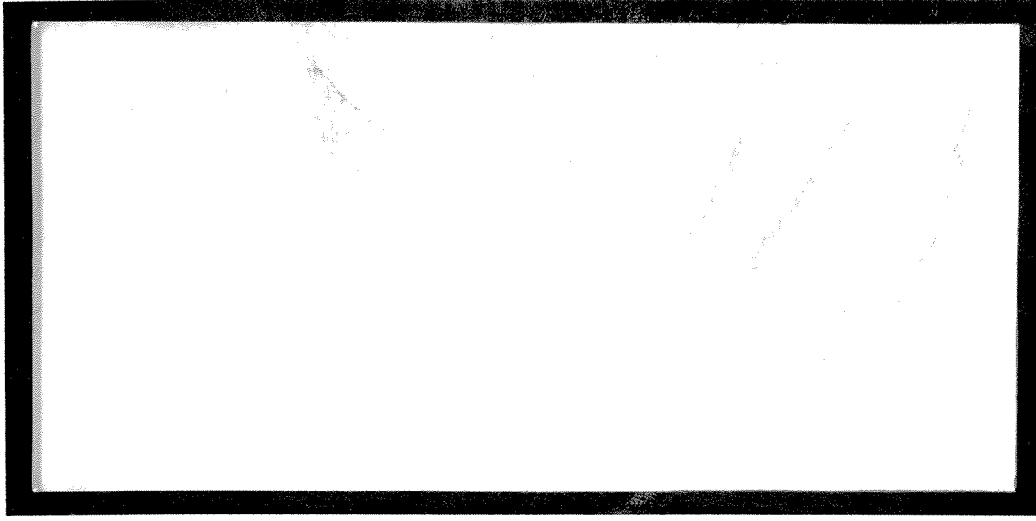


2001-189



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



Temel Bilimler Araştırma Grubu

Basic Sciences Research Grant Committee

**YAPISINDA FERROSEN BULUNDURAN
PİROLİDİN TÜREVLERİNİN YENİ BİR
YÖNETEMLE SENTEZLENMESİ**

PROJE NO : TBAG-1888 (100T042)

**Y.Doç.Dr.ÖZDEMİR DOĞAN
ARŞ.GÖR.HASAN KOYUNCU**

**AĞUSTOS 2001
ANKARA**

İÇİNDEKİLER

Sayfa

Öz	1
Abstract	1
Proje Ana Metni	1
Sonuç	5
Deneysel Kısım	6
Genel Prosedür	6
Referanslar	7

TABLolar

Tablo 1	2
---------	---

ŞEKİLLER

Şekil 1	3
Şekil 2	3
Şekil 3	4
Şekil 4	5

ÖNSÖZ

Ferrosenin 1951 yılında keşfiyle birlikte bu maddeye olan ilgi oldukça fazla olmuş, geniş bir uygulama alanı bulmuş ve binlerce ferrosen türevi sentezlenmiştir. Son yıllarda ferrosene olan ilgi dahada arttı ve literatürde ferrosen türevleriyle ilgili çalışmalar aktif bir şekilde devam etmektedir. Ferrosen türevlerine ilginin bu kadar fazla olmasının nedenlerinden biri yeni geliştirilen ferrosen türevi asimetrik katalizörlerin (özellikle amino alkol türevleri) organik sentezlerde oldukça seçici davranması (enantio, diastereo ve regioseçicilik). İkinci olarak ferrosen türevi organik bileşenlerin göstermiş oldukları biyolojik aktivite. Bunlara ilaveten ferrosen türevi bileşenlere material science ve elektrokimyada da ilgi oldukça fazladır. Diğer taraftan katı roket yakıtlarında kullanılmak üzere çeşitli ferrosen türevleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Literatürde bu kadar geniş kullanım alanı bulan ferrosen **TÜBİTAK** desteğiyle yapılan bu projede pirolidin türevlerine sübstitite olarak sentezlenmiştir. Sentez yöntemi olarak azometin yilidlerin Et_2Zn katalizörlüğünde dipolarofillerle 1,3-dipolar halkasal katılma tepkimesi kullanılmıştır. Bu yöntemle yapısında ferrosen bulunduran ve literatürde bilinmeyen pirolidin türevleri başarıyla sentezlenip karatezi edilmiştir.

ÖZ

Yapısında ferrosen bulunduran pirolidin türevleri ilk kez imin tautomerizasyonu yöntemi ile elde edilen azometin ylidlerin dipolarofillerle 1,3-dipolar halkasal katılma tepkimeleri vermesiyle elde edildi. Tepkime oda sıcaklığında Et_2Zn katalizörlüğünde gerçekleşti. Dipolarofil olarak dimetil maleat, N-metilmaleimid, akrilonitril ve metil akrilat kullanıldı. Her bir dipolarofille ayrı ayrı yapılan deneylerde beklenen pirolidin türevleri tek bir halkasal katılma ürünü olarak oldukça iyi verim, stereo- ve regioseçicilikle elde edildi. Literatürde ilk kez sentezlenen bu bileşenler ^1H -, ^{13}C -NMR, IR ve Kütle spektroskopisi yöntemleriyle karakterize edildi.

ABSTRACT

Ferrosen substituted pyrrolidine derivatives were synthesized for the first time by using 1,3-dipolar cycloaddition reactions of azomethine ylides obtained by imine tautomerization method with dipolarophiles. The reaction was carried out at low temperature and catalyzed by Et_2Zn . As the dipolarophiles, dimethyl maleate, N-methylmaleimide, acrylonitrile, and methyl acrylate were used. From the reactions carried out with each dipolarophile separately, the expected pyrrolidine derivatives were obtained as the only cycloaddition products in good yield, stereo-, and regioselectivity. The compounds synthesized for the first time in the literature were characterized by ^1H -, ^{13}C -NMR, IR, and Mass spectroscopic methods.

PROJE ANA METNİ

Azometin ylidlerin [1] 1,3-dipolar halkasal katılma tepkimeleri pirolidin türevlerinin eldesinde oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [2]. Azometin ylidleri çok kolay ve verimli elde etme metodlarından biri Grigg, Joucla ve Tsuge tarafından bir birlerinden bağımsız olarak geliştirilen imin tautomerizasyon yöntemidir [3]. Bu yöntem genelde aromatik bir aldehit ve 2-amin ester bileşenleriyle iyi sonuç verir. Bunun sebebi ise bu iki bileşenden oluşan imimin kararlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu yöntem kullanıldığında ürün verimi, regio- ve stereoseçicilik kullanılan Lewis asidine bağlı olarak değişebilmektedir [1d, 4].

Grubumuzda yaptığımız çalışmada literatürde ilk defa Et_2Zn nun azometin ylidlerin 1,3-dipolar halkasal katılma tepkimesine etkisini inceledik [5]. Bu çalışma sonucunda pirolidin

türevlerinin oldukça kolay tepkime koşullarında iyi verim, yüksek stereo- ve regioseçicilikle elde edilebileceğini gösterdik. Ferrosen sübstitute olmuş organik bileşenler biyolojik aktiviteleri [6], asimetrik katalizör olarak yaygın kullanımları [7] ve materyal bilimindeki [8] artan önemlerinden dolayı büyük bir potansiyele sahiptirler. Bu yüzden grubumuzda geliştirdiğimiz yöntemi ferrosen sübstitute pirolidin tüevlerini sentezlemek için de kullandık. Bu raporda Et₂Zn tarafından katalizlenen azometin yilidlerin elektronca fakir dipolarofillerle (*N*-methylmaleimide, dimethyl maleate, methyl acrylate, and acrylonitrile) vermiş oldukları 1,3-dipolar halkasal katılma tepkimelerinden elde edilen sonuçlar detaylı olarak anlatılmaktadır.

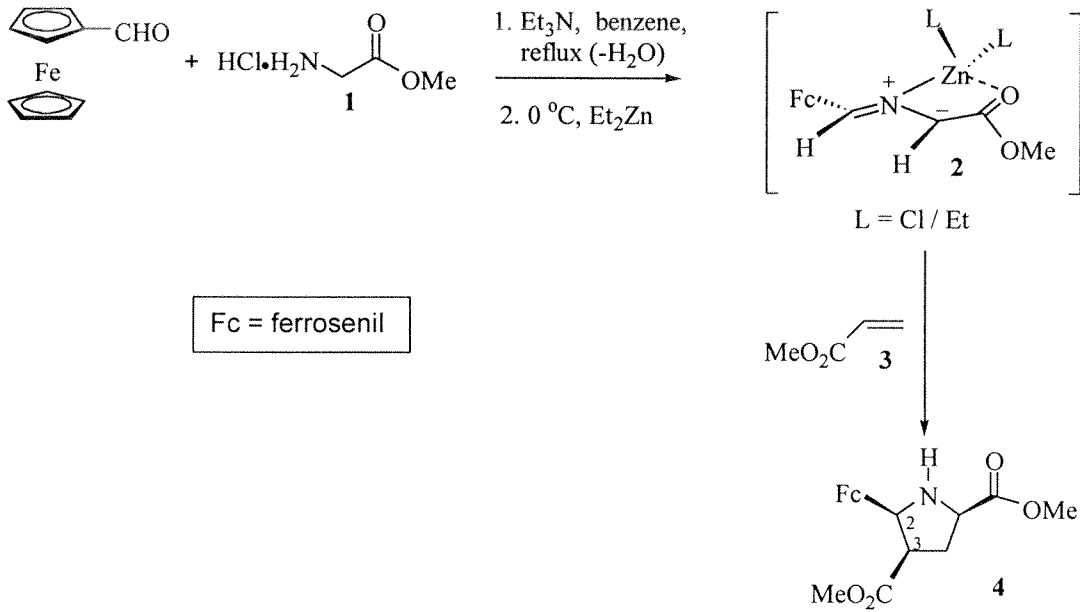
Ferrosenkarboksaldehit glisin metil esteri ile (**1**) kondanse edilerek imin oluşturuldu. Oluşan bu imin tepkime ortamında tautomerleşerek geçiş ürünü olan azometin yilide **2** dönüştü. Birinci tepkimede yilid **2** Et₂Zn'lu ortamda metil akrilat ile halkasal katılma tepkimesi vererek katılma ürünü olan pirolidin tüevi **4**'ü tek bir ürün olara yüksek regio- ve stereoseçicilikle oluşturdu (Şekil 1, Tablo 1, sıra 1). Bileşen **4**, ¹H-, ¹³C-NMR ve kütle spektrumları alınarak tanımlandı. Bu bileşenin regiokimyası ve 2,3-*cis* konfigürasyonu 1H-NMR spektrumundaki 3-CO₂Me sinyalinin *cis*-2-ferrosenil grubundan dolayı yüksek manyetik alanlı bölgeye kaymasıyla kolayca tespit edildi [1k]. Bu özellik pirolidin tüevlerinde çok karakteristiktir, eğer C-2 deki aromatik grup C-3 teki ester grubuna *cis* konumdaysa ester sinyalinde böyle bir kayma söz konusu olmaktadır. Bahsedilen grupların birbirlerine *trans* olmaları durumunda böyle bir kayma söz konusu değildir. Bileşen **4**'ün regiokimyası H-5 (triplet) ve H-2 (dublet) sinyallerinin yarılış tarzından da kolayca anlaşılabilir. Bileşen **4**'ün oluşumu dipolarofilin *syn* yilid **2** ye endo katılmasıyla açıklanabilir. Tsuge'nin çalışmalarında da benzer sonuçlar elde edilmiştir [1d].

Tablo 1. Azometin yilid **2** nin dipolarofiller **3**, **5**, **7** ve **9** ile verdiği tepkimeler

Sıra No	Azometin yilid	Dipolarophil	Ürün	(%)Verim
1	2	3	4	65
2	2	5	6	70
3	2	7	8	70 ^a
4	2	9	10+11	68 ^b

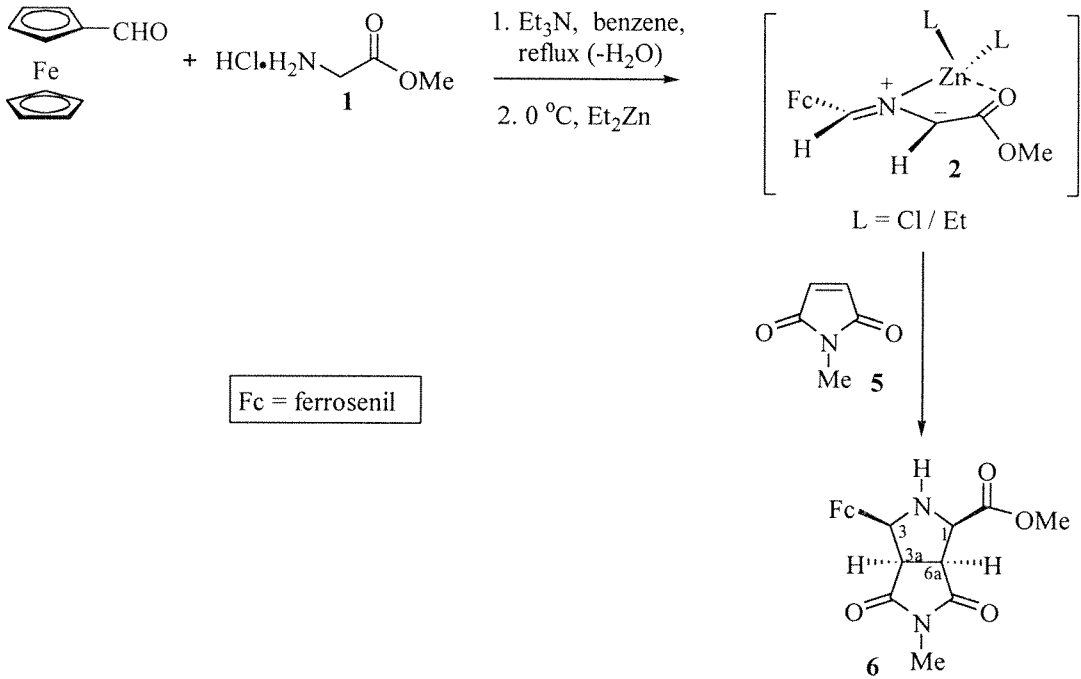
^a THF çözücü olarak kullanılmadığında ham tepkime ürününün ¹H-NMR spektrumunda az miktarda oluşan ikinci bir ürün daha gözlemlendi. ^b İzomerlerin birbirlerine oranı 3/2 olarak ölçüldü

Şekil 1



Aynı tepkime simetrik bir dipolarofil olan N-metilmaleimid (5) ile tekrarlandığında katılma ürünü olan piperidin türevi 6 bileşeni iyi bir verim ve yüksek *endo* seçicilikle tek katılma ürünü olarak elde edildi (Şekil 2, Tablo 1, sıra 2).

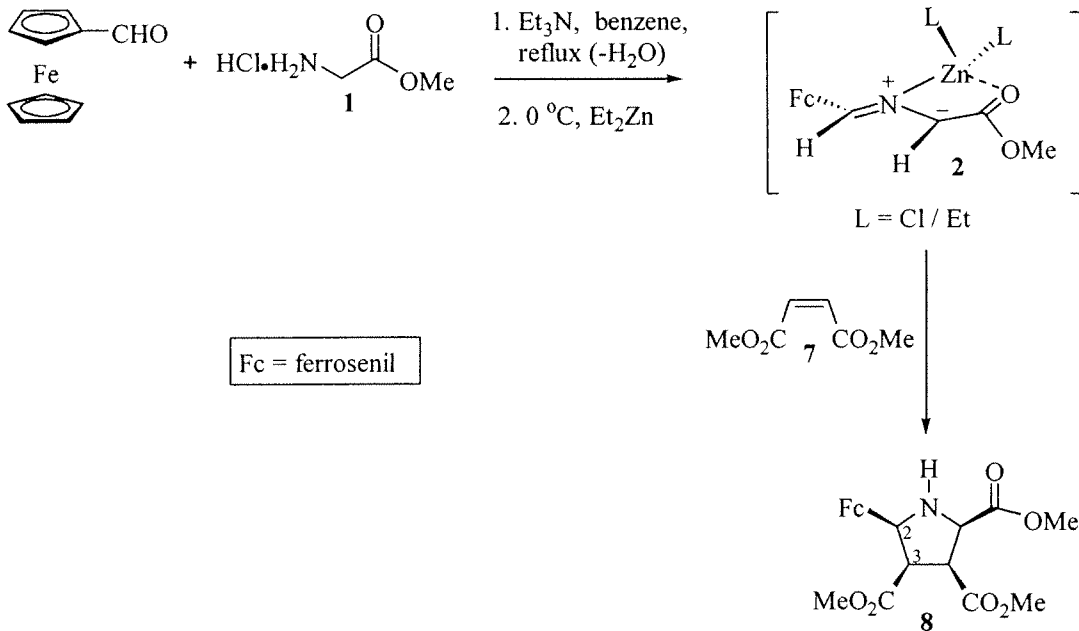
Şekil 2



Katılma ürünü **6**'nın yapısı visinal yarımlama sabitleri kullanılarak ($J_{1,6a} = 6.8$ and $J_{3,3a} = 8.6$ Hz) tayin edilmiştir. Bu yarımlama sabitleri literatürdeki benzer bileşenlerle tam bir uyum içerisinde. Eğer bu protonlar (H1-H6a ve H3-H3a) birbirlerine *trans* konumda olsalardı aynı yarımlama sabitleri ($J_{1,6a}$ ve $J_{3,3a}$) ya sıfır yada sıfıra yakın bir rakam olacaktı [1k].

Üçüncü dipolarofil olarak dimetil maleat (**7**) kullanılıp 1,3-dipolar halkasal katılma tepkimesi denendiğinde ise katılma ürünü **8** yine tek ürün olarak elde edildi (Şekil 3, Tablo 1, sıra 3).

Şekil 3

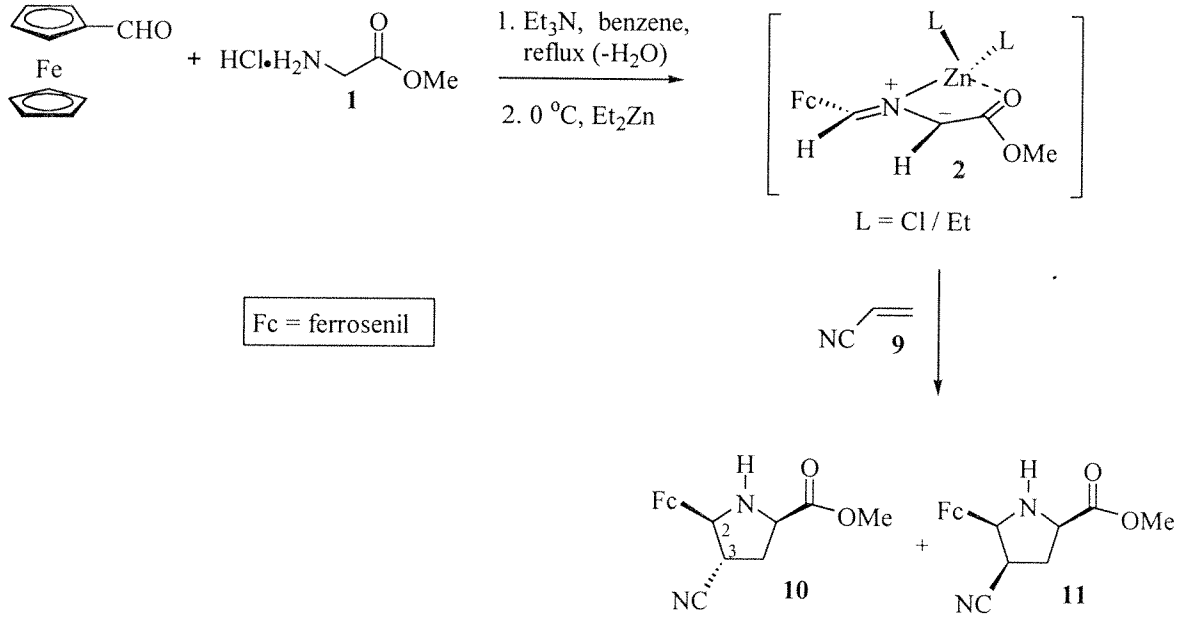


Katılma ürünü **8**'in yapısı bileşen **4** de olduğu gibi 3-CO₂Me ¹H-NMR sinyalinin *cis*-2-ferrosenil grubundan dolayı yüksek magnetik alanlı bölgeye kaymasından dolayı kolayca kararlaştırıldı. Ayrıca NOE deneyinde H3'e radyasyon gönderilmesi sonucu sadece H4 ve H2 sinyallerinin artmasında yapıyı doğrulamaktadır.

Son olarak aynı tepkime akrilonitril (**9**) ile denendiğinde 1,3-dipolar halkasal katılma ürünleri olan bileşenler **10** ve **11** elde edilmiştir (Şekil 4, Tablo 1, sıra 4.). Bu ürünlerin yapılarında diğerlerinde olduğu gibi ¹H-NMR spectrumundan faydalınılarak tayin edilmiştir. İzomerlerin her ikisinin ¹H-NMR spectrumunda da H2 triplete ve H5'de doublete yarılan sinyaller vermişlerdir. Bu izomerlerin yüksek regioseçicilikle oluşması kesin olmamakla birlikte

ferrosenil grubu ile nitril grubu arasındaki olası ikinci derece orbital etkileşimlerinden kaynaklanıyor olabilir. Diğer taraftan ürünlerin düşük *endo-exo* seçiciliğiyle oluşması ise nitril grubunun geçiş durumunda metale (Zn) çok zayıf veya hiç bağlanamıyor olmasından kaynaklanıyor olabilir. Bu sonuçlar yine Tsuge'nin benzer çalışmalarında elde ettiği sonuçlar ile uyum içerisindedir.

Şekil 4



SONUÇ

Bu projede ilk defa imin tautomerizasyonu yöntemiyle oluşturulan azometin yilidlerin 1,3-dipolar halkasal katılma tepkimeleri Et_2Zn 'lu ortamda denenerek yeni bileşenler olan ferrosen sübstitute pirolidin türevleri iyi verim yüksek regio- ve stereoseçicilikle elde edilmişlerdir. Ayrıca Et_2Zn 'nin azometin yilidlerin 1,3-dipolar halkasal katılma tepkimelerini katalizlediği ve katılma ürünlerini yüksek *endo* seçicilikle oluşturduğu ortaya çıkarılmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile tam bir uyum içerisindedir. Bunlara ilaveten THF'in yardımcı çözücü olarak kullanılmasının tepkimenin verimi ve seçiciliği açısından önemli olduğu bulunmuştur.

Bu proje, proje formunda belirtilen amaç ve kapsama uygun olarak ve zamanından önce sonuçlandırılmıştır. Projenin sonuçları Elsevier yayıncılık tarafından basılan *Journal of Organometallic Chemistry* dergisine gönderilmiştir.

DENEYSEL KISIM

Genel Prosedür: Ferrosenkarboksaldehit (340 mg, 1.59 mmol), glisin metil ester hidroklor tuzu (200 mg, 1.59 mmol) ve trietilamin (0.24 mL, 1.75 mmol) benzen (5 mL) içerisinde Dean-Stark düzeneği ile 1 saat kaynatılarak imin oluşturulmuştur. Bu süre sonunda tepkime balonu 0 °C ye soğutulup, dietilçinko (1.00 mL, heksan içerisinde 1.6 M Et₂Zn çözeltisinden, 1.59 mmol), THF (0.50 mL) ve dipolarofil (N-metilmaleimid, dimetilmaleat, metil akrilat, veya akrilonitril, 3.18 mmol) tepkime balonuna eklenmiştir. Oluşan karışım 30 dakika 0 °C arkasından 5 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra doymuş NH₄Cl eklenerek hidroliz edilmiş, oluşan iki faz birbirinden ayrıldıktan sonra su fazı CH₂Cl₂ (3x20 mL) ile tekrar ekstrakt edilmiştir. Birleştirilen organik fazlar MgSO₄ ile kurutulmuş, süzülmuş ve yoğunlaştırıldıktan sonra silika gel (Merck 60, 0.040-0.060 nm) üzerinde flaş kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları CCl₄/CDCl₃ (2/3) çözücü sisteminde Bruker Spectrospin Avance DPX-400 Ultrashield cihazında ölçülmüş ve δ ölçeğinde ppm cinsinden artık CHCl₃ (δ 7.24 and 77.00) referans alınarak rapor edilmiştir. IR spektrumları Perkin Elmer 1600 serisi FT-IR spektrometre cihazında ölçülmüş ve cm⁻¹ olarak rapor edilmiştir. Kütle spektrumları Micromass UK Platform-II cihazında electron impact (EI) modunda ölçülmüş, M⁺ ve M⁺ dan kopan en büyük kütleler rapor edilmiştir. R_f değerleri Hexane/EtOAc (1/1) çözücü sisteminde ölçülmüştür. Erime noktaları (en) düzeltilmemiş ve Reichert 7905 cihazında ölçülmüştür.

4 (R_f = 0.17): ¹H-NMR δ 4.28 (d, 1H, J = 7.8 Hz, H-2), 4.20 (s, 6H, ferrosen), 4.10 (s, 1H, ferrosen), 4.06 (s, 1H, ferrosen), 4.04 (s, 1H, ferrosen), 3.84 (t, 1H, J = 8.3 Hz, H-5), 3.82 (s, 3H, 5-COOMe), 3.35 (s, 3H, 3-COOMe), 3.18 (dt, 1H, J = 7.9 & J = 8.1 Hz, H-3), 2.77 (brs, 1H, N-H), 2.23 (t, 2H, J = 7.63 Hz, H-4); ¹³C-NMR δ 174.9, 172.0, 88.4, 69.0 (5xC), 68.8, 68.5, 68.2, 65.8, 61.3, 59.7, 52.6, 51.6, 50.4, 32.5; IR (neat) 3349.6, 2951.2, 1733.2, 1435.1, 1225.6, 819.4, 505.9, 484.2 cm⁻¹; MS: 371 (M⁺, 100), 253 (36), 224 (90), 186 (22), 130 (20), 121 (63), 103 (12), 59 (15), 55 (16).

6 (R_f = 0.20, en = 182-184 °C): ¹H-NMR (CCl₄-CDCl₃) δ 4.26 (d, 1H, J = 8.6 Hz, H-3), 4.24 (s, 1H, ferrosen), 4.20 (s, 1H, ferrosen), 4.13 (s, 6H, ferrosen), 4.00 (d, 1H, J = 6.8 Hz, H-1), 3.88 (s, 3H, COOMe), 3.48 (t, J = 7.2 Hz, H-6a), 3.20 (t, J = 8.1 Hz, H-3a); ¹³C-NMR δ 175.5, 174.3, 170.0, 84.4, 68.7 (5xC), 68.3, 67.9, 65.2, 61.4, 60.7, 52.1, 49.6, 49.5, 24.8; IR (KBr pellet) 3456.6, 2956.9, 1745.3, 1697.0, 1436.1, 1285.9, 1224.9, 1203.8, 1090.8, 976.1, 844.0, 729.1, 495.1 cm⁻¹; MS: 396 (M⁺, 100), 253 (17), 225 (45), 130 (48), 121 (66), 77 (23), 55 (37), 43 (55), 32 (88).

8 (R_f = 0.17, en = 111-113 °C): ¹H-NMR δ 4.29 (s, 1H, ferrosen), 4.22 (d, 1H, J = 7.2 Hz, H-2), 4.20 (s, 5H, ferrosen), 4.08 (m, 4H, H-5 + ferrosen), 3.80 (s, 3H, 5-COOMe), 3.68 (s, 3H, 4-COOMe), 3.55 (t, 1H, J = 8.0 Hz, H-4), 3.31 (s, 3H, 3-COOMe), 3.19 (t, 1H, J = 7.2 Hz, H-

3); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 171.9, 171.2, 170.7, 84.6, 69.2 (5xC), 68.9, 68.2, 68.1, 65.8, 62.2, 62.0, 52.7, 52.2, 52.1, 51.6, 51.2; IR (KBr pelet) 3347.4, 2946.9, 1733.2, 1437.5, 1256.0, 1235.0, 1202.9, 1168.0, 819.4, 513.2, 487.0 cm^{-1} ; MS: 429 (M^+ , 100), 253 (26), 225 (55), 130 (20), 121 (61), 77 (21), 59 (92), 55(25), 48 (66), 35 (87), 32 (86), 29 (32).

10 ($R_f = 0.23$): $^1\text{H-NMR}$ δ 4.34 (s, 1H, ferrosen), 4.24 (s, 1H, ferrosen), 4.23 (s, 6H, ferrosen), 4.21 (s, 1H, ferrosen), 4.14 (d, 1H, $J = 6.5$ Hz, H-2), 3.86 (t, 1H, $J = 7.7$ Hz, H-5), 3.84 (s, 3H, COOMe), 3.13 (dt, 1H, $J = 7.0$ & $J = 7.0$ Hz, H-3), 2.48 (dt, 1H, $J = 12.9$ & $J = 7.4$ Hz, H-4), 2.30 (dt, 1H, $J = 12.9$ & $J = 7.4$ Hz H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 173.9, 118.9, 86.9, 69.2 (5xC), 69.0, 68.9, 68.8, 66.3, 61.1, 59.1, 53.0, 36.2, 34.7; IR (neat) 3345.4, 2952.1, 2922.3, 2240.5, 1736.4, 1435.7, 1217.9, 1105.2, 820.6, 486.1 cm^{-1} ; MS: 338 (M^+ , 100), 253 (25), 225 (72), 121 (64), 77 (17), 56 (25), 49 (24), 32 (67).

11 ($R_f = 0.52$, en = 64-67 $^\circ\text{C}$): $^1\text{H-NMR}$ δ 4.25 (s, 1H, ferrosen), 4.19 (s, 1H, ferrosen), 4.15 (s, 5H, ferrosen), 4.12 (s, 2H, ferrosen), 3.97 (d, 1H, $J = 8.6$ Hz, H-2), 3.92 (dd, 1H, $J = 5.5$ & $J = 8.4$ Hz, H-5), 3.73 (s, 3H, COOMe), 2.62 (dt, 1H, $J = 8.9$ & $J = 8.8$ Hz, H-3), 2.48 (m, 2H, 2xH-4); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 172.8, 118.7, 86.4, 67.6 (5xC), 67.3, 67.2, 67.1, 66.0, 64.4, 61.9, 57.8, 51.4, 34.6; IR (neat) 3289.1, 2925.4, 2236.0, 1730.7, 1424.9, 1358.8, 1214.3, 1122.8, 1103.2, 819.4, 773.0, 503.1, 486.6 cm^{-1} ; MS: 338 (M^+ , 100), 252 (30), 225 (75), 121 (59), 77(15), 49 (18), 32 (57).

TEŞEKKÜR

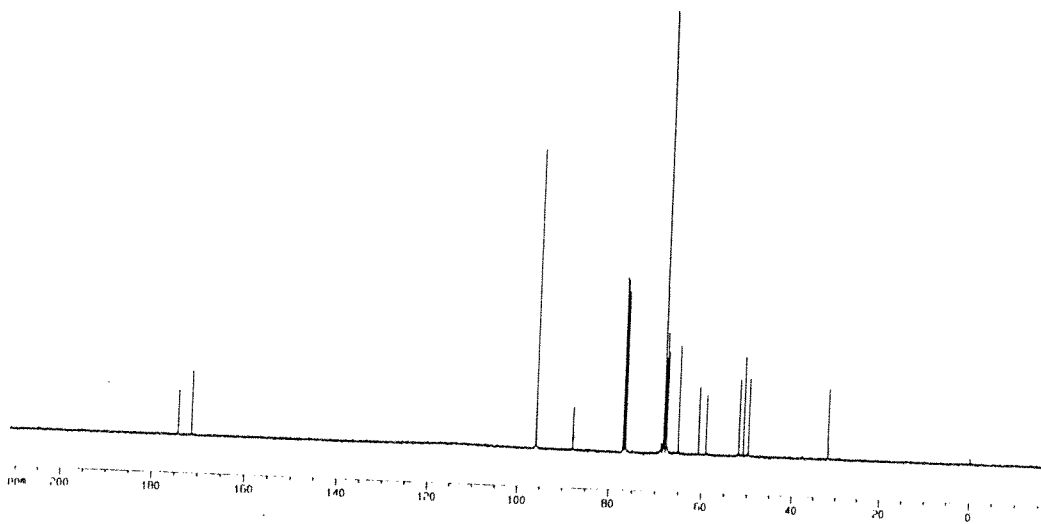
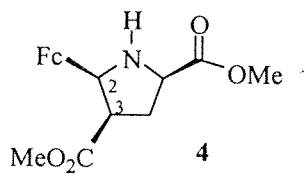
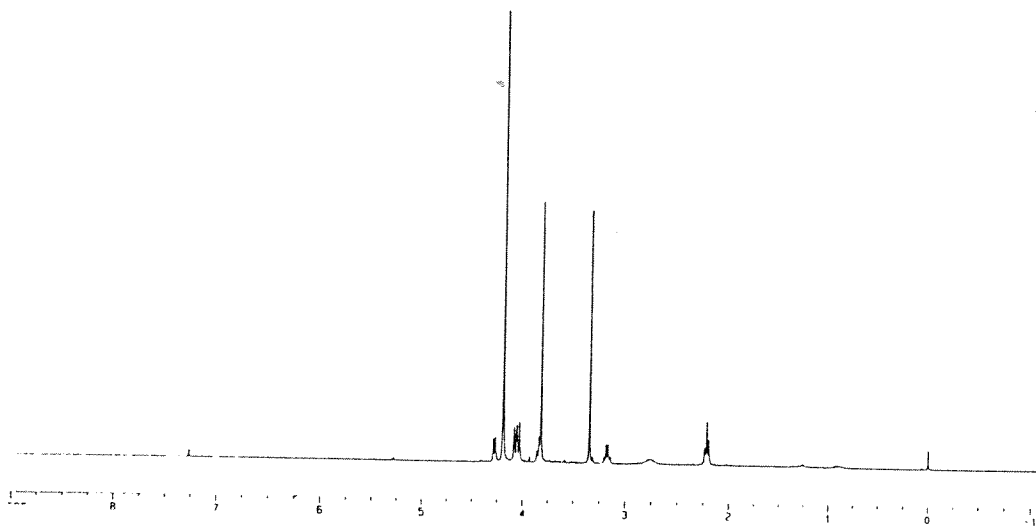
Bu projeye sağladığı finansal destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kuruluna (TÜBİTAK, Proje No: TBAG-1888) ve NOE deneyini yapan Sn. Cavit Kazaz'a (Atatürk Üniversitesi, Erzurum) çok teşekkür ederiz.

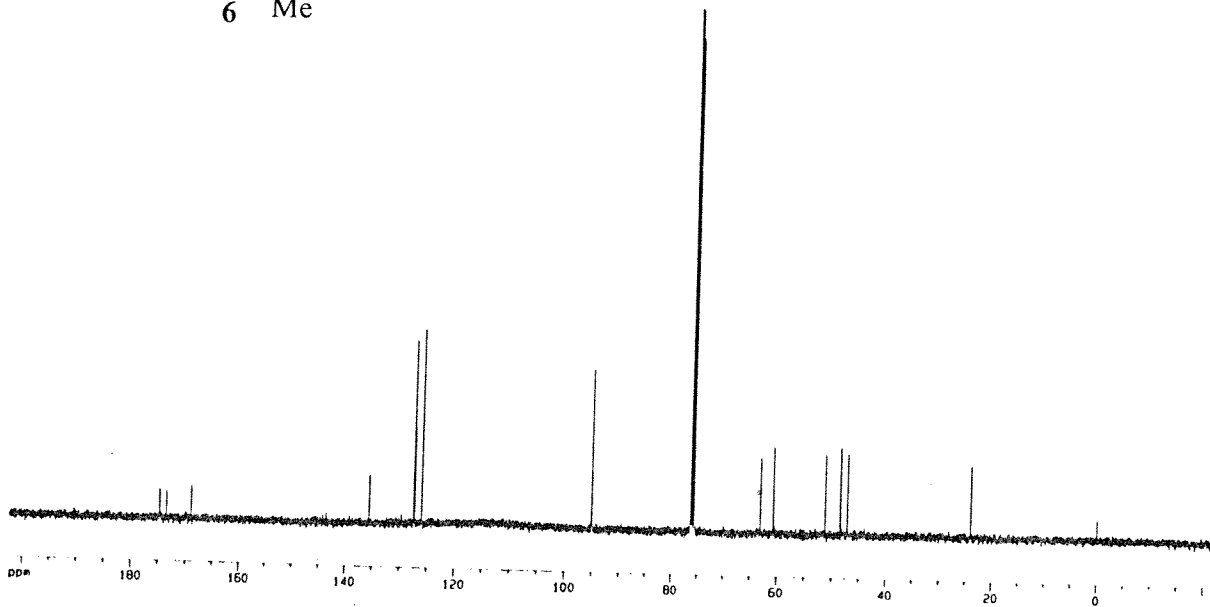
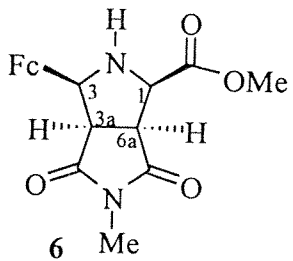
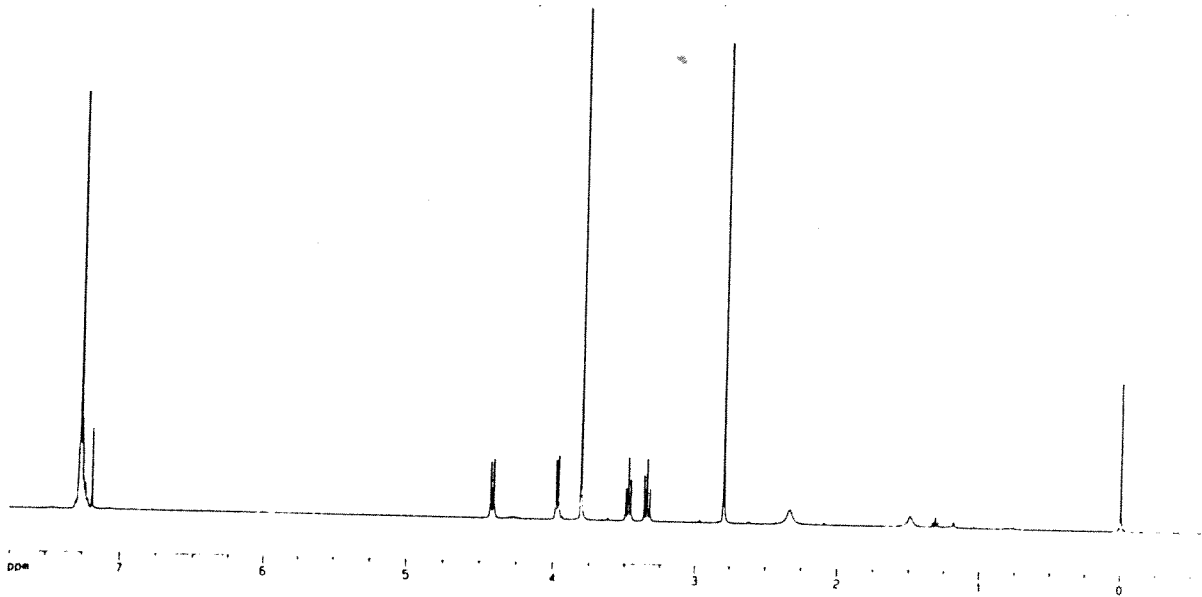
REFERANSLAR

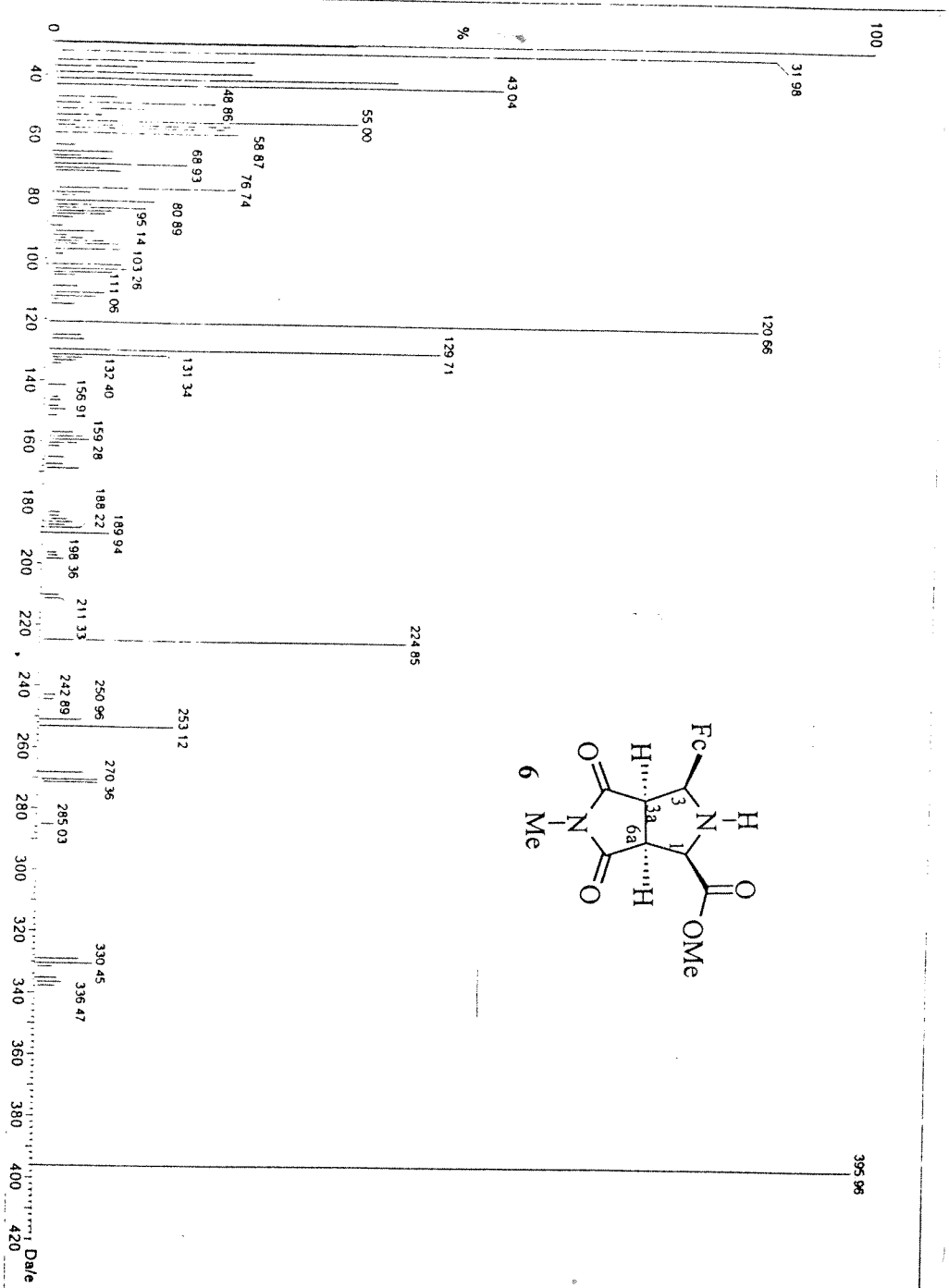
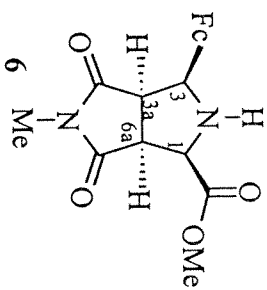
- [1] Azometin Yilidler hakkında geniş bilgi için bakınız: (a) W. J. Lown, 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry; A. Padwa, Ed., Wiley: New York, 1984; Vol. 1. (b) O. Tsuge, S. Kanemasa, Adv. Heterocycl. Chem. 45 (1989) 231. (c) A. Padwa, D. C. Dean, L Zhi, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 6451. (d) O. Tsuge, S. Kanemas, M. Yoshioka, J. Org. Chem. 53 (1988) 1384. (e) M. Joucla, J. Mortier, Tetrahedron Lett. 28 (1987) 2973. (f) E. Vedejs, J. M. Grissom, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 3238. (g) R. Grigg, J. Kemp, W. J. Warnock, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I (1987) 2275. (h) K. Amornraksa, R. Grigg, H. Q. N. Gunaratne, J. Kemp, V. Sridharan, ibid (1987) 2285. (i) P. Allway, R. Grigg, Tetrahedron Lett. 32 (1991) 5817. (j) G. Negron, G. Roussi, J. Zhang, Heterocycles 34 (1992) 293. (k) O. Tsuge, S. Kanemasa, M. Ohe, K. Yorozu, Bull. Chem. Soc. Jpn. 60 (1987) 4067. (l) J. Chastanet, G. Roussi, J. Org. Chem. 53 (1988) 3808. (m) O. Tsuge, S. Kanemasa, M. Ohe, K. Yorozu, S. Takenaka, K. Ueno, Chemistry Lett. (1986) 1271.
- [2] P. Garner, Ö. Dogan, W. J. Youngs, V. O. Kennedy, J. Protasiewicz, R. Zaniewski, Tetrahedron 57 (2001) 71, ve burada verilen referanslar.

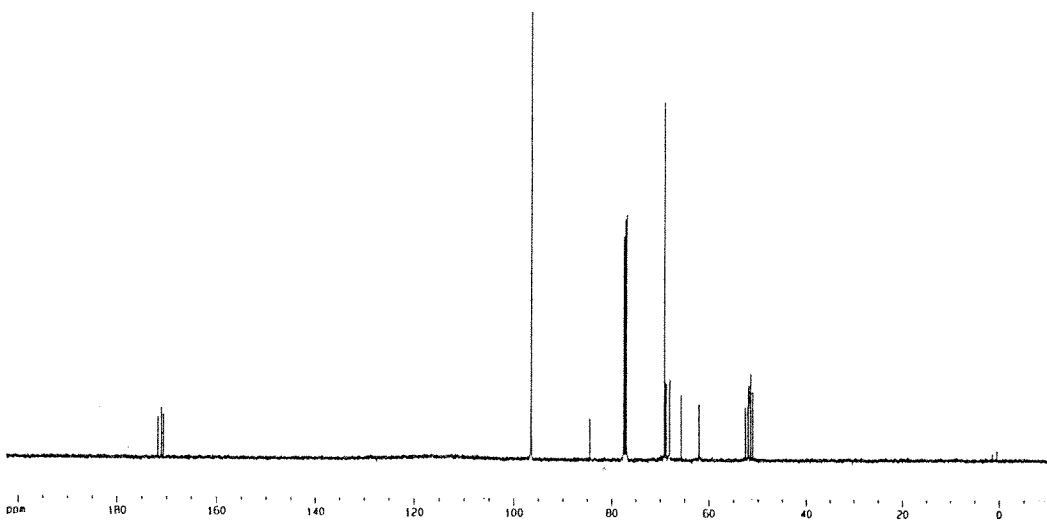
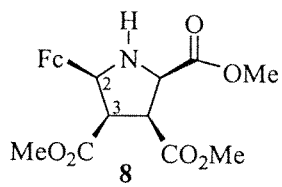
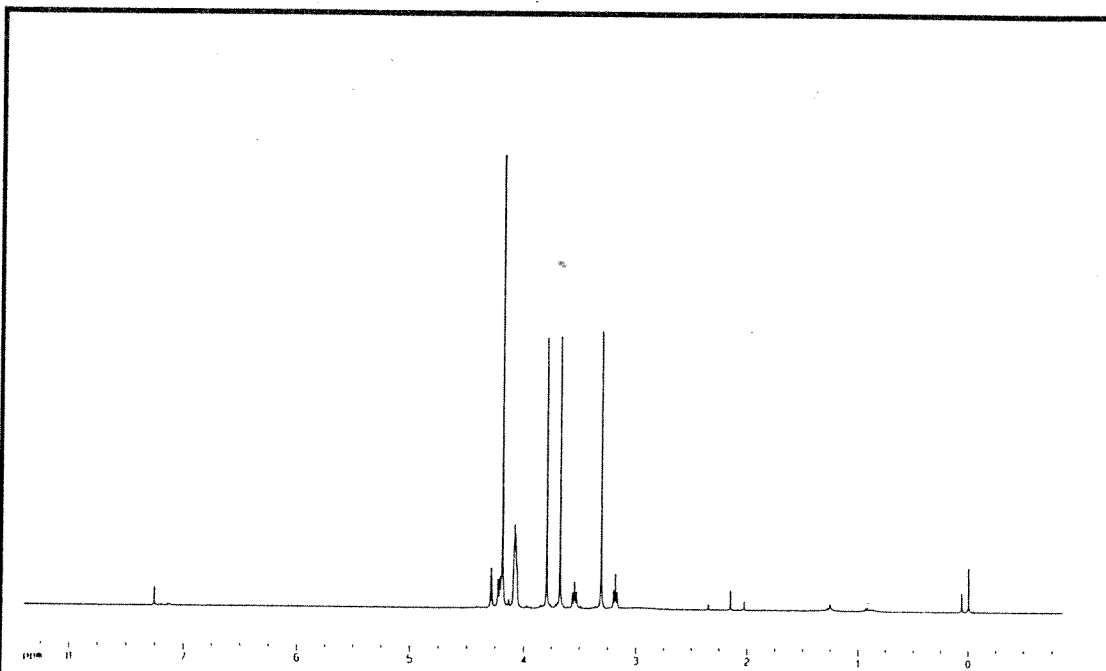
- [3] (a) R. Grigg, J. Kemp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1978) 109. (b) M. Joucla, J. Hamelin, *Tetrahedron Lett.* (1978) 2885. (c) O. Tsuge, K. Ueno, K. Oe, *Chem. Lett.* (1979) 1407.
- [4] (a) R. Grigg, V. Sridharan, S. Thianpatanagal, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1986) 1669. (b) D. A. Bar, M. J. Dorrity, R. Grigg, S. Hargreaves, J. F. Malone, J. Montgomery, J. Redpath, P. Stevenson, M. Thornton-Pett, *Tetrahedron* 51 (1995) 273.
- [5] Ö. Dogan, H. Koyuncu, U. Kaniskan, *Turk. J. Chem.* 25 (2001) 365.
- [6] (a) J. Howorth, K. Hanlon, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 751. (b) A. Abran, A. Csampai, Zs. Böcskei, P. Sohair, *Tetrahedron* 55 (1999) 5441. (c) P. Köpf-Maier, H. Köpf, E. W. Neuse, *Cancer Res. Clin. Oncol.* 108 (1984) 336.
- [7] (a) A. Patti, G. Nicolosi, *Tetrahedron Asymmetry* 11 (2000) 3687, ve burada verilen referanslar. (b) T. Fukuda, A. Takehara, N. Haniu, M. Iwao, *ibid* 11 (2000) 4083.
- [8] (a) F-W. Grevels, A. Kuran, S. Özkar, M. Zora, *J. Organomet. Chem.* 587 (1999) 122. (b) *Ferrocens*; T. Hayashi, A. Togni, Eds.; VCH: Weinheim, 1995.

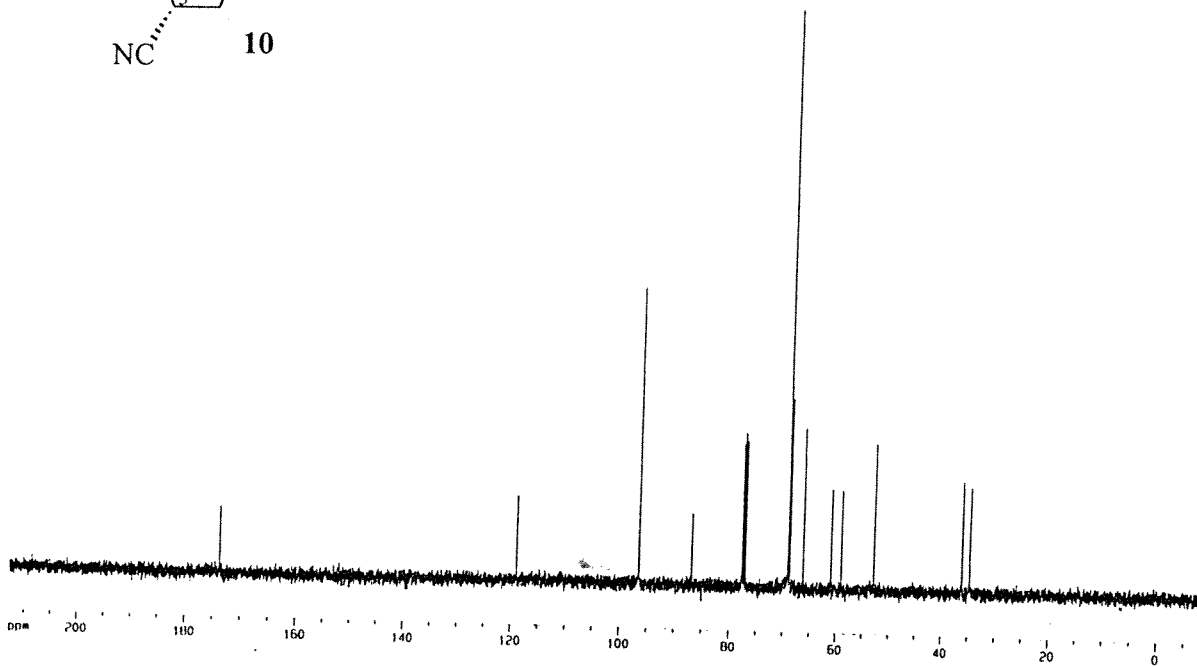
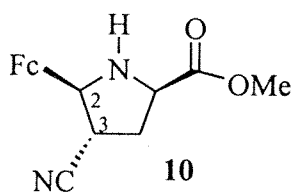
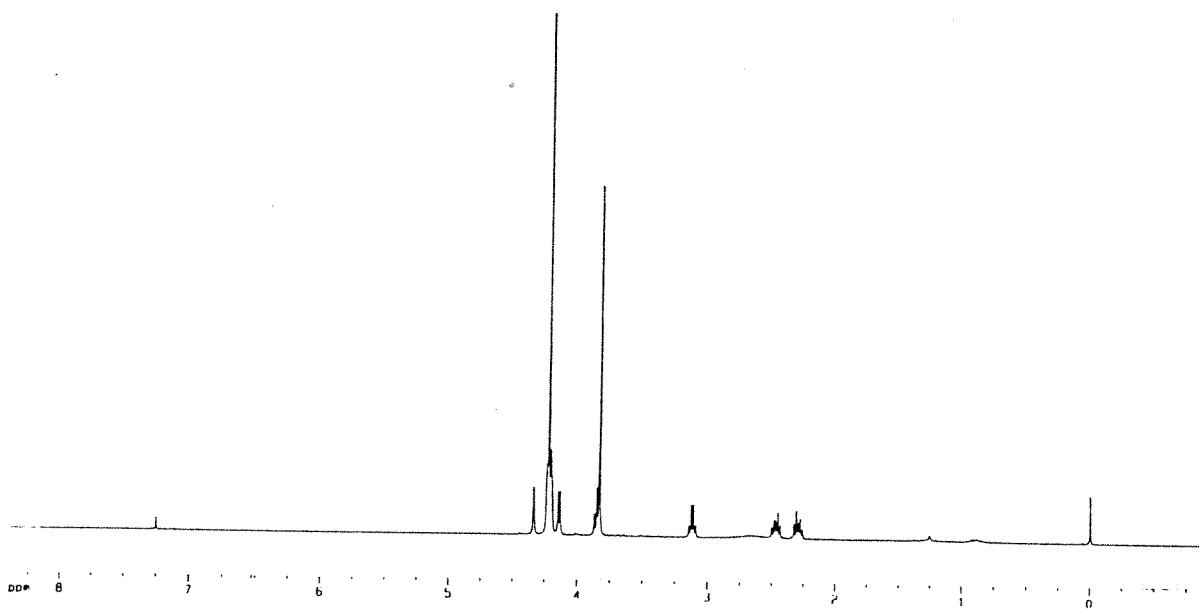
EKLER

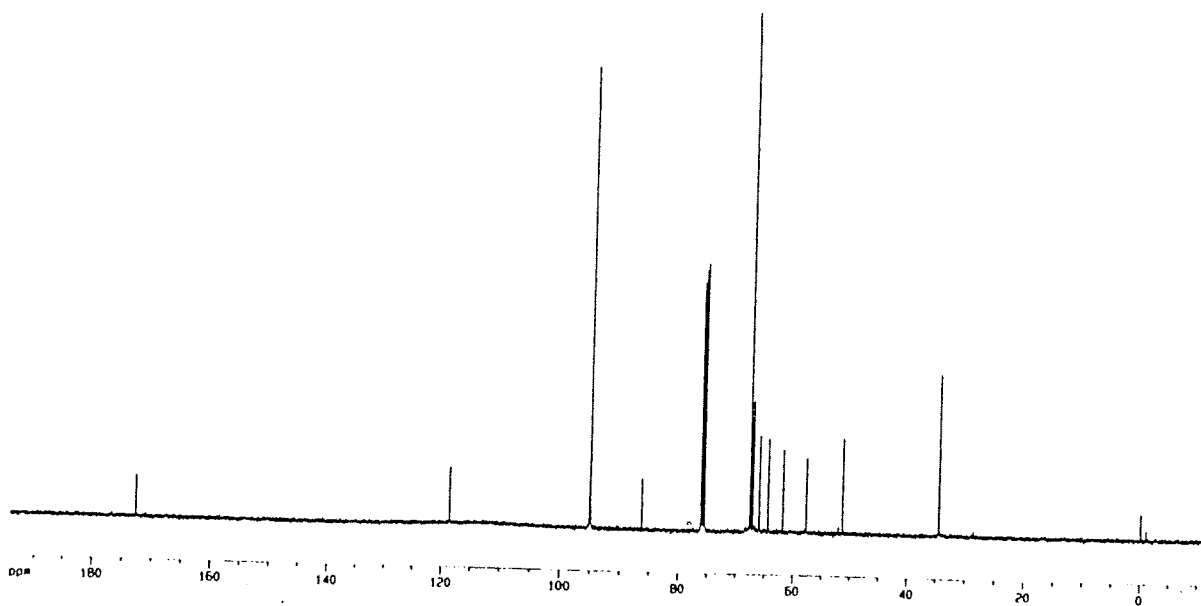
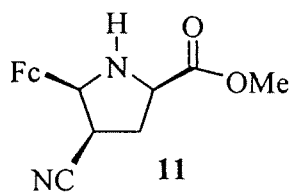
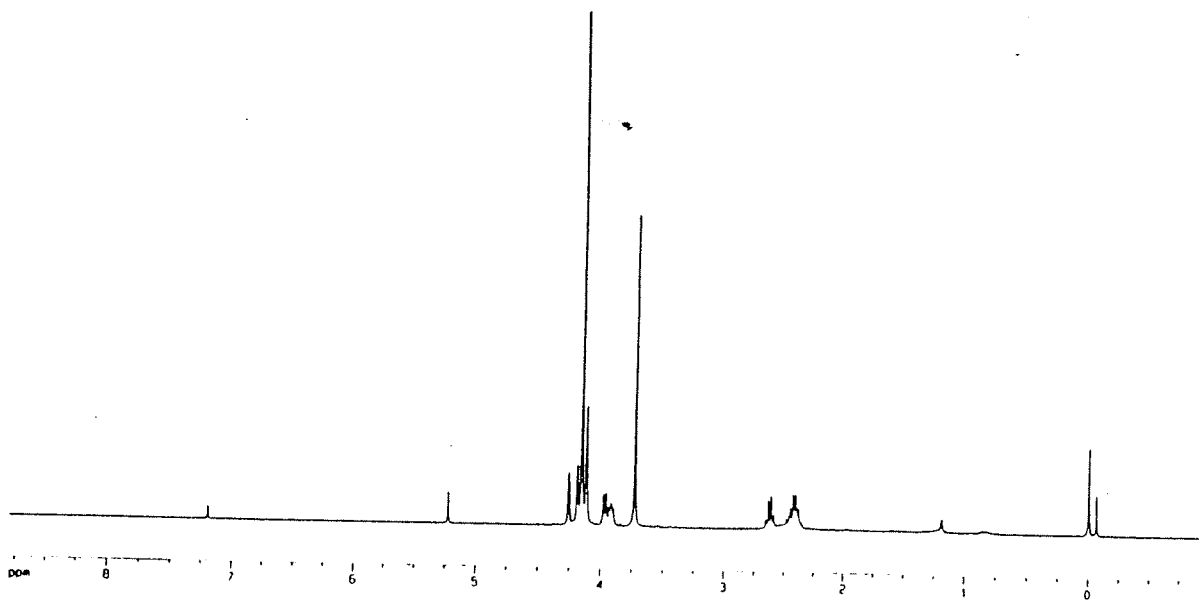












PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Kodu: TBAG-1888
Proje Başlığı: Yapısında Ferrosen Bulunduran Pirolidin Türevlerinin Yeni Bir Yöntemle Sentezlenmesi
Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar : Y. Doç. Dr. Özdemir Doğan Ar. Gör. Hasan Koyuncu
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi : ODTÜ-Kimya Bölümü 06531 ANKARA
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi :
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri : 01.11.2000 - 01.11.2001
Öz (en çok 70 kelime) : Yapısında ferrosen bulunduran pirolidin türevleri ilk kez imin tautomerizasyonu yöntemi ile elde edilen azometin ylidlerin dipolarofillerle 1,3-dipolar halkasal katılma tepkimeleri vermesiyle elde edildi. Tepkime oda sıcaklığında Et ₂ Zn katalizörlüğünde gerçekleşti. Dipolarofil olarak dimetil maleat, N-metilmaleimid, akrilonitril ve metil akrilat kullanıldı. Her bir dipolarofille ayrı ayrı yapılan deneylerde beklenen pirolidin türevleri tek bir halkasal katılma ürünü olarak oldukça iyi verim, stereo- ve regioseçicilikle elde edildi. Literatürde ilk kez sentezlenen bu bileşenler ¹ H-, ¹³ C-NMR, IR ve Kütle spektroskopisi yöntemleriyle karakterize edildi.
Anahtar Kelimeler : 1,3-dipolar, halkasal katılma, azometin ylid, pirolidin
Projeden Kaynaklanan Yayınlar : Ö. Doğan ve H. Koyuncu, J. Organomet. Chem. 631 (2001) 135-138
Bilim Dalı: Organik Kimya Doçentlik B. Dalı Kodu: 1.112

1- Proje No : TBAG-1888
2- İlgili Araştırma Grubu : Temel Bilimler Araştırma grubu
3- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri : 01.11.2000 - 01.11.2001
4- Projenin Adı : Yapısında Ferrosen Bulunduran Prolidin Türevlerinin Yeni Bir Yöntemle Sentezlemesi
5- Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar : Y. Doç. Dr. Özdemir Doğan Ar. Gör Hasan Koyuncu
6- Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi : ODTÜ-Kimya Bölümü ANKARA
7- Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi :
8- Özet : Yapısında ferrosen bulunduran pirolidin türevleri ilk kez imin tautomerizasyonu yöntemi ile elde edilen azometin ylidlerin dipolarofillerle 1,3-dipolar halkasal katılma tepkimeleri vermesiyle elde edildi. Tepkime oda sıcaklığında Et ₂ Zn katalizörlüğünde gerçekleşti. Dipolarofil olarak dimetil maleat, N-metilmaleimid, akrilonitril ve metil akrilat kullanıldı. Her bir dipolarofille ayrı ayrı yapılan deneylerde beklenen pirolidin türevleri tek bir halkasal katılma ürünü olarak oldukça iyi verim, stereo- ve regioseçicilikle elde edildi. Literatürde ilk kez sentezlenen bu bileşenler ¹ H-, ¹³ C-NMR, IR ve Kütle spektroskopisi yöntemleriyle karakterize edildi.
Abstract: Ferrosen substituted pyrrolidine derivatives were synthesized for the first time by using 1,3-dipolar cycloaddition reactions of azomethine ylides obtained by imine tautomerization method with dipolarophiles. The reaction was carried out at low temperature and catalyzed by Et ₂ Zn. As the dipolarophiles, dimethyl maleate, N-methylmaleimide, acrylonitrile, and methyl acrylate were used. From the reactions carried out with each dipolarophile separately, the expected pyrrolidine derivatives were obtained as the only cycloaddition products in good yield, stereo-, and regioselectivity. The compounds synthesized for the first time in the literature were characterized by ¹ H-, ¹³ C-NMR, IR, and Mass spectroscopic methods.
9- Anahtar Kelimeler : 1,3-dipolar, halkasal katılma, azometin ylid, pirolidin
10- Projede Yapılan Çalışmaların Sonuçları ile İlgili Yayınlar (makale, tebliğ) : Ö. Doğan ve H. Koyuncu, J. Organomet. Chem. 631 (2001) 135-138
11- Proje Sonuçlarının Gizlilik Durumu : <input type="checkbox"/> Gizli <input checked="" type="checkbox"/> Gizli Değil