

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

T. C.
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

1-N,N-DİMETİLAMİNOMETİL-2-NAFTOL VE
ANİLİN'DEN BENZ[a]AKRİDİN'İN
SENTEZ MEKANİZMASININ
ARAŞTIRILMASI

Dr. Sevim Bilgiç
(DOÇENTLİK TEZİ)

Eylül 1983 ESKİŞEHİR

ÖZET

Bu çalışma, 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) anilinle pirolizinin, benz[a]akridini (23) oluşturma mekanizmasının araştırılmasını içermektedir.

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) anilinle pirolizinde, benz[a]akridini (23) kinon-metid (22) ara-ürünü üzerinden oluşturma düşüncesine açıklık getirilmek istenmiştir. Pirolize örnek, daha önce pirolizi denenmeyen ve elde bulunan 1-naftilaminle Mannich bazının (24) ısıtılması ile verilmiş, dibenz[a,h]akridinin (70) oluştuğu anlaşılmıştır.

Reaksiyon ortamında, reaktif ara-ürün olarak oluşması beklenen naftalin-kinon-metidin (22) varlığı, 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftolün (24) :

- i) Anilinle amin-yer-değiştirme reaksiyonu,
- ii) Toluen içinde ısıtılması ile dimerin (44) oluşumu ile kanıtlanmıştır.

orto-Çevrilme Olasılığı :

- i) Blout ve Corley metoduna göre, 2-naftol, formaldehit ve anilinin benzen içinde, 80° de ısıtılması,
- ii) 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) anilinle, benzen içinde 80° de ısıtılması ile gösterilmek istenmiştir. Beklenen orto-ürünü (36) yerine, kinon-metidin (22) 1,4-katılma ürünü olan 1-N-fenilaminometil-2-naftolün⁽³⁵⁾ oluştuğu, N-asetil (76) ve N,O-diasetil (77) türevleri hazırlanarak anlaşılmıştır.



İÇİNDEKİLER

Sayfa

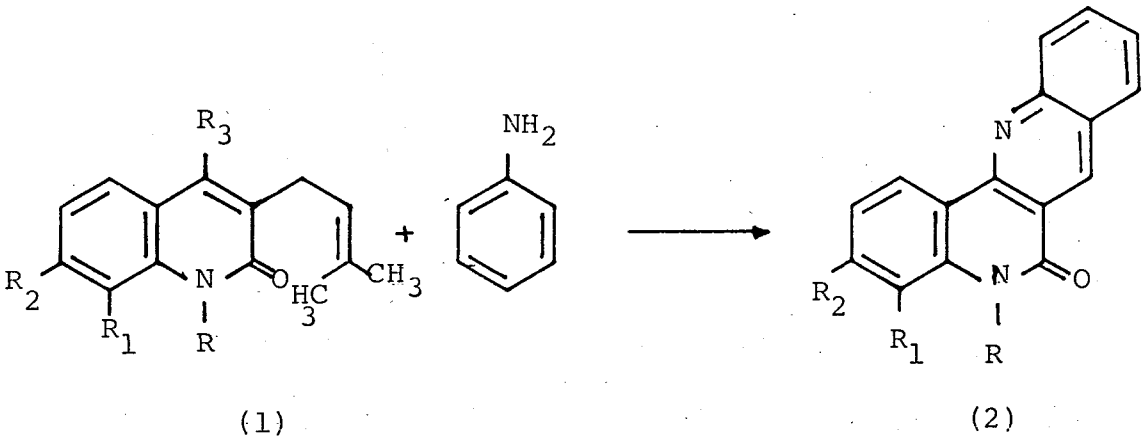
I.	GİRİŞ	1
1.1	Polisiklik Heteroaromatik Maddelerin Yeni Bir Yöntemle Sentezi	1
II.	POLİSİKLIK HETEROAROMATİK MADDELERİN OLUŞ MEKANİZMASININ ARAŞTIRILMASI	10
2.1.	<u>orto</u> -Çevrilme Olasılığının Araştırılması	13
2.2.	Kinon-Metidin Piroliz Ortamında Oluşma Olasılığının Araştırılması	15
2.3.	Çalışmanın Amacı	16
III.	KINON-METİDLER	20
3.1.	Kinon-Metidlere Nükleofilik Maddelerin Katılması	20
3.2.	Kinon-Metidlerin Polimerleşmesi	23
3.3.	Kinon-Metidlere Olefinlerin Katılması	25
IV.	DENEL BÖLÜM	28
4.1.	Kullanılan Çözücüler	28
4.2.	Azot Temizleme ve Kurutma Sistemi	28
4.3.	Maddelerin Fiziksel Verilerinin Saptanması	29
4.4.	2-Naftol Serisinde İsimlendirme	30
V.	DENEYSEL ÇALIŞMA	31
5.1.	1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol (24)	31
5.2.	1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol (24) ile 1-Naftilaminin Pirolizi	31
5.3.	1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) Anilin ile Amin-Yer-Değiştirme Reaksiyonu	32
5.3.1.	Oda Sıcaklığında	32
5.3.2.	Etanolün Kaynama Noktasında	33
5.4.	1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) Dimerleşme Reaksiyonu	34

5.5.	2-Naftol, Formaldehit ve Anilinin Benzen İçinde Isıtılması	35
5.6.	1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) Benzen İçinde Isıtılması	36
5.7.	1-(N-Asetil-N-fenilaminometil)-2-naftol (76)	36
5.8	N,O-Diasetil-1-(N-fenilaminometil)-2-naftol (77)	37
VI.	TARTIŞMA	45
6.1.	Kinon-Metid Olasılığının Araştırılması	47
6.1.1.	1-N-Fenilaminometil-2-naftolün (35) Oluşumu	47
6.1.2.	Naftalin-Kinon-Metid Dimerinin Oluşumu	51
6.2.	<u>orto</u> -Çevrilme Olasılığının Araştırılması	54
VII.	SONUÇ	59
	KAYNAKLAR	62

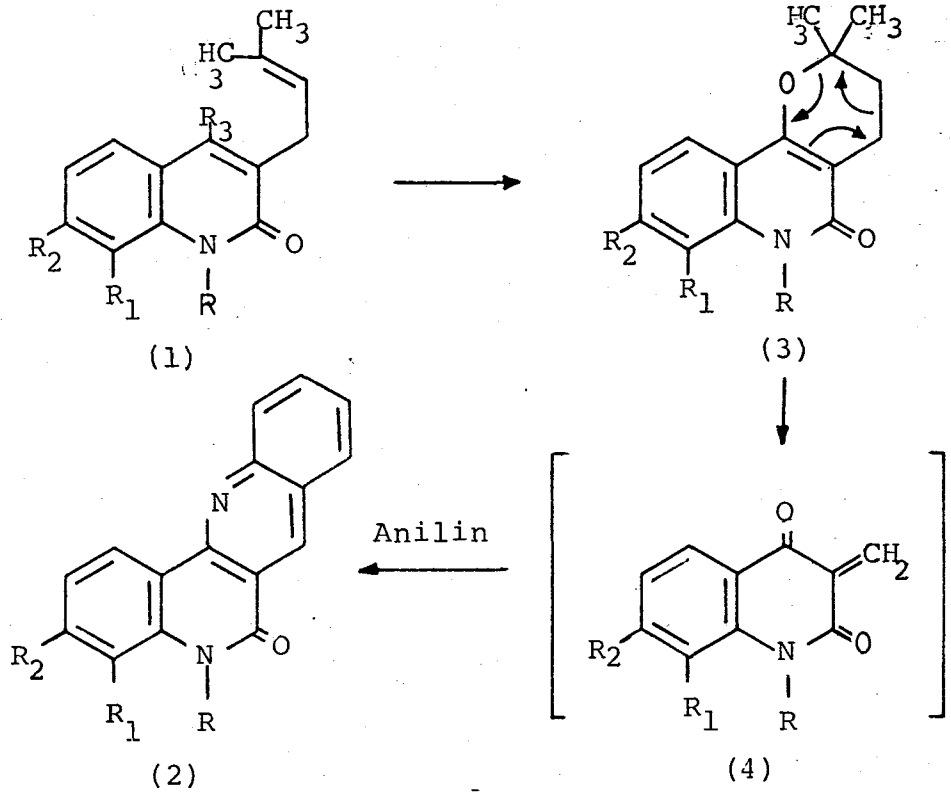
I. GİRİŞ:

1.1. Polisiklik Heteroaromatik Maddelerin Yeni bir Yöntemle Sentezi:

Bir alkaloid olan preskimmianinin (1, R=H, R₁=R₂=R₃=OMe) sentezi için yapılan çalışmalarda^(1,2), 3,3-dimetilallil-4-hidroksi-2-kinolonun (1, R=H, R₁=R₂=OMe, R₃=OH), anilin ile difenileterli ortamda pirolizinin, tetrasiklik heteroaromatik maddeyi (2, R=H, R₁=R₂=OMe) oluşturduğu bildirilmiştir⁽³⁾.



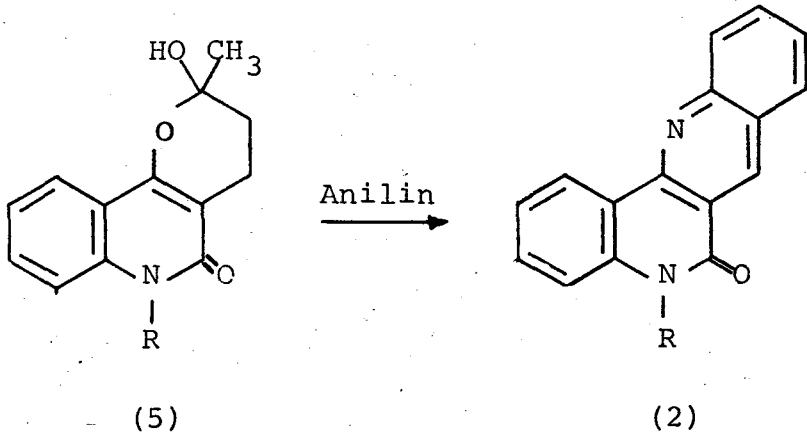
Tetrasiklik heteroaromatik maddenin (2, R=H, R₁=R₂=OMe) şema 1 de gösterilen mekanizmaya göre oluştuğu düşünölmüştür^(4,5).



Şema 1

Varsayılan mekanizmaya göre, kinolon (1, R=H, R₁=R₂=OMe, R₃=OH) üzerindeki 4-hidroksil grubu, önce olefinik başa Markovnikoff katılması yaparak trisiklik eteri (3, R=H, R₁=R₂=OMe) verir. Trisiklik eter de (3, R=H, R₁=R₂=OMe), retro-Diels-Alder reaksiyonu ile kinolon-kinon-metid (4, R=H, R₁=R₂=OMe) ara-ürünü oluşturabilir. Oluşan kinolon-kinon-metid de, anilin ile heterosiklik maddeyi (2, R=H, R₁=R₂=OMe) verebilir.

Trisiklik eterin (5, R=H), anilin ile pirolizinin heteroaromatik madde oluşturup oluşturmayacağı düşünülmüş, trisiklik eterin (5, R=H) anilin ile difenileterli ortamda ısıtılması ile tetrasiklik heteroaromatik maddenin (2, R=R₁=R₂=H) oluştuğu görülmüştür^(4,5).



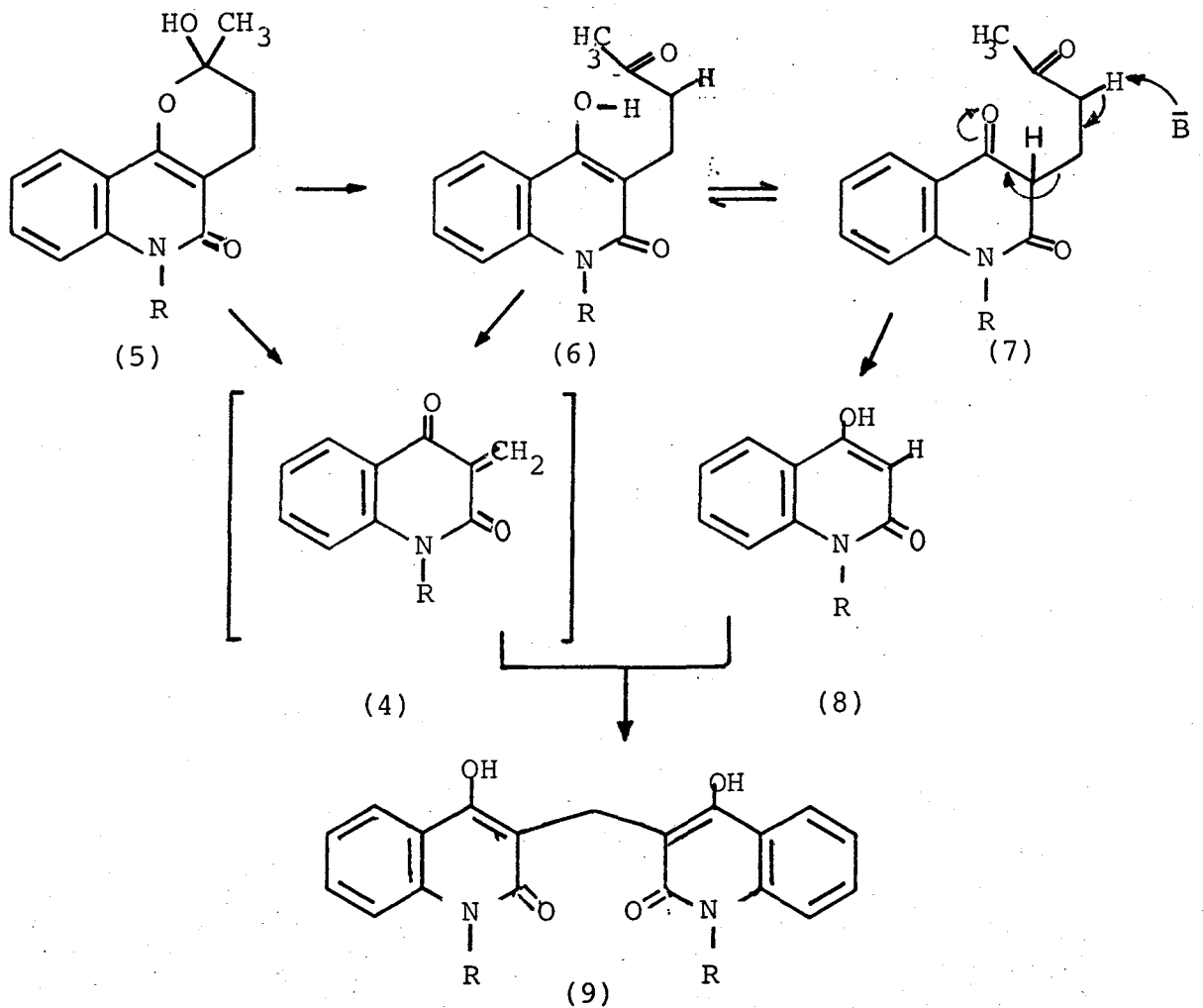
Trisiklik eterlerin (5, R=H ve R=Me), elektron-verici gruplarla süstitüye anilinlerle pirolizinin, polisiklik heteroaromatik maddeleri iyi bir verimle oluşturdukları, fakat elektron-çekici gruplarla süstitüye anilinler kullanıldığı zaman, tetrasiklik maddelerin hemen hemen oluşmadığı, bunun yerine bis-kinolonların (9, R=H ve R=Me) oluştuğu görülmüştür. Trisiklik eterlerin (5, R=H ve R=Me), süstitüye anilinlerle pirolizi sonunda oluşan tetrasiklik maddelerin verimleri tablo 1 de gösterilmiştir.

Bis-kinolonların (9, R=H ve R=Me) oluşumu için de şema 2 de gösterilen mekanizma önerilmiştir⁽⁵⁾.

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

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

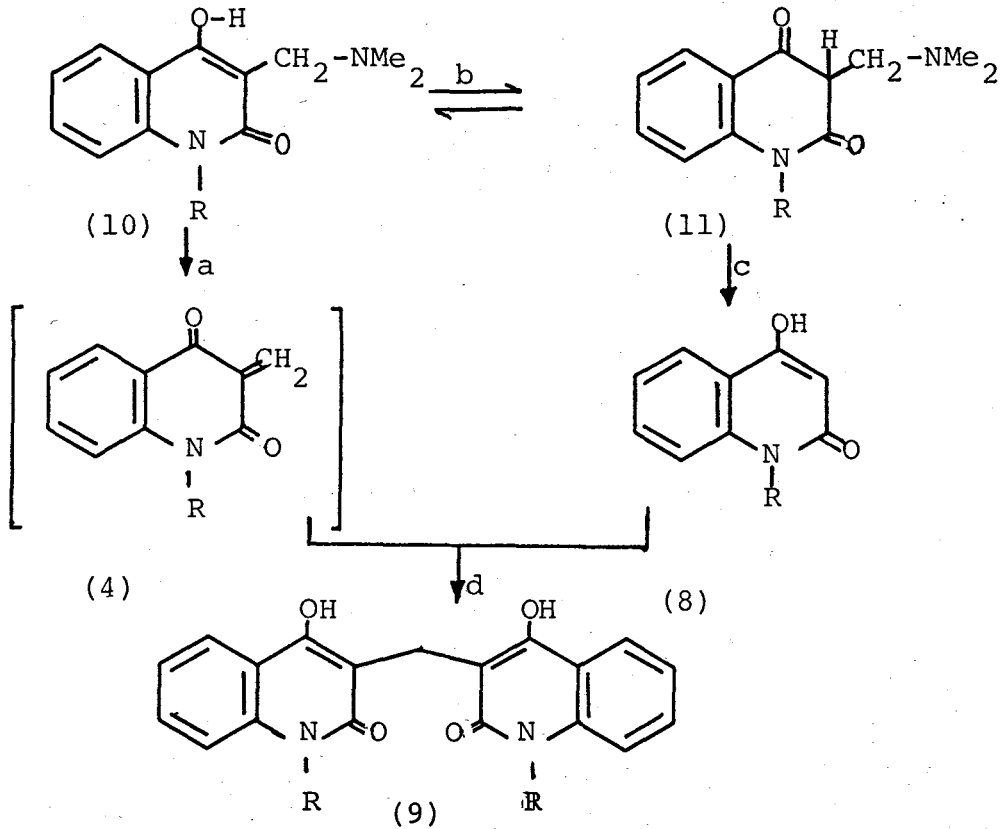
Tablo 1. Pirano-kinolonun (5, R=H ve R=Me), çeşitli anilinlerle pirolizi ile oluşan heteroaromatik maddelerin verimleri.



Şema 2

(4, R=H) reaksiyon ortamında ~~kinon-metid~~ kinon-metid ara-ürününün (4, R=H) reaksiyon ortamında oluştuğu düşünülerek, sentez, kinon-metidi (4, R=H) doğrudan verecek bir yoldan yapılmak istenmiştir. Bunun için de, kinolon-Mannich bazının (10, R=H) anilin ile pirolizi incelenmiştir. Piroliz sonunda, beklenen tetrasiklik maddenin (2, R=H) oluşmadığı, bunun yerine biskinolonun (9, R=H) oluştuğu görülmüştür⁽⁵⁾. Kinon-metid öncüsü olarak Mannich bazı (10, R=H) kullanıldığı zaman bis-kinolonun (9, R=H) oluşumu için şema 3 de gösterilen mekanizma önerilmiştir.

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



Şema 3

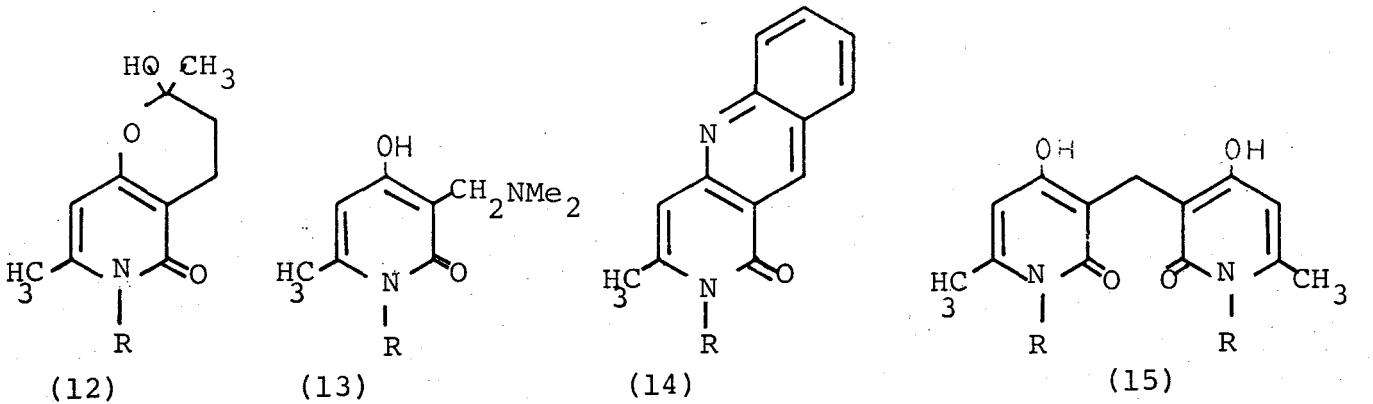
Kinolon-Mannich bazının (10,R=H), sübstitüye anilinlerle pirolizi sonunda, oluşan tetrasiklik maddenin veriminin en yüksek %36 olduğu görülmüştür. Elektron-çekici gruplarla, nükleofilik karakterin azaldığı anilinlerle piroliz veriminin %4'e düştüğü saptanmıştır. Sonuçlar tablo 2 de gösterilmiştir^(4,5).

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

Tablo 2. Kinolon-Mannich bazının (10,R=H) değişik anilinlerle pirolizi ile oluşan heteroaromatik maddelerin verimleri.

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

Piridon-Mannich bazı (13) sentezlenemediği için, pirano-piridon (12,R=H ve R=Me) anilin ile ısıtılmıştır. Trisiklik heteroaromatik maddelerin (14,R=H ve R=Me) %47 ve %48 verimle oluştukları, bis-piridonun (15,R=H ve R=Me) ise, yan-ürün olduğu bulunmuştur^(4,5). Pirano-piridonun (12,R=H ve R=Me) değişik anilinlerle piroliz sonuçları tablo 3 de gösterilmiştir⁽⁴⁻⁶⁾.



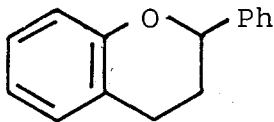
Pirano-piridon	anilin	Trisiklik maddenin verimi (%)
(12,R=H)	anilin o-anisidin 3-aminopirazol	48 10 56
(12,R=Me)	anilin o-anisidin 5-aminoizokinolin 5-aminoindazol 5-aminoindol	47 25 56 46 53

Tablo 3. Pirano-piridonun (12,R=H ve R=Me) çeşitli anilinlerle pirolizi ile oluşan heteroaromatik maddelerin verimleri.

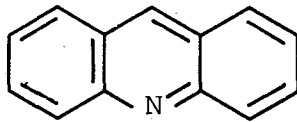
Kinon-metid öncüsünün aromatik karakterinin artmasının sonuç üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu nedenle piridon ve kinolondan daha aromatik olan fenolik maddelerle piroliz denenmiştir.

Flavan (16) difenileterli ortamda anilinle ısıtılmış, çok düşük verimle oluşan akridinle (17) birlikte imin (18) ve amin (19, R₁=H, R₂=Ph) ve orto-süstitüye anilin (20) oluştuğu anlaşılmıştır⁽⁶⁾.

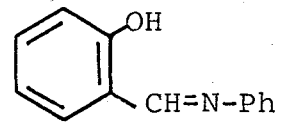
Retro-Diels-Alder reaksiyonunun iyi çalışmaması düşüncesi ile fenol-Mannich bazının (19, R₁=R₂=Me) anilinle pirolizi denenmiştir. Akridinin (17) veriminin arttığı, fakat iminin de (18) oluştuğu saptanmıştır^(7,8).



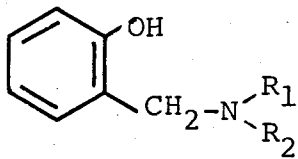
(16)



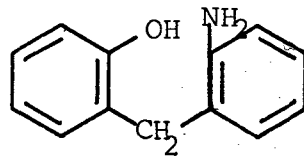
(17)



(18)

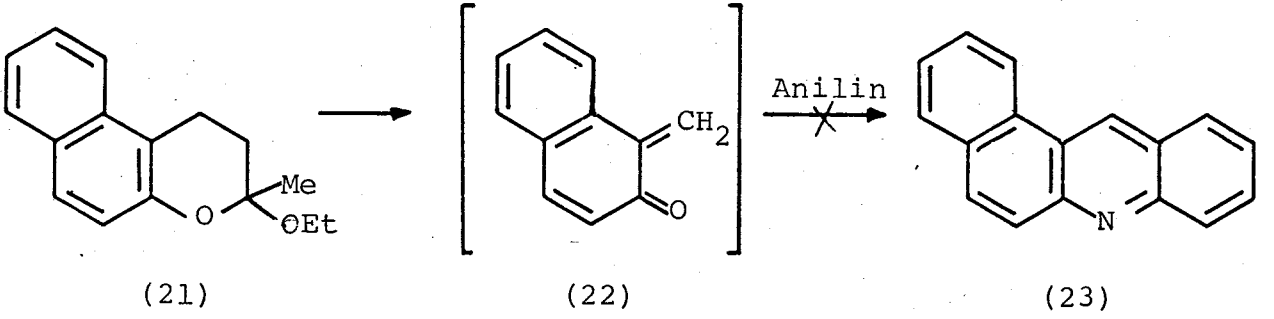


(19)

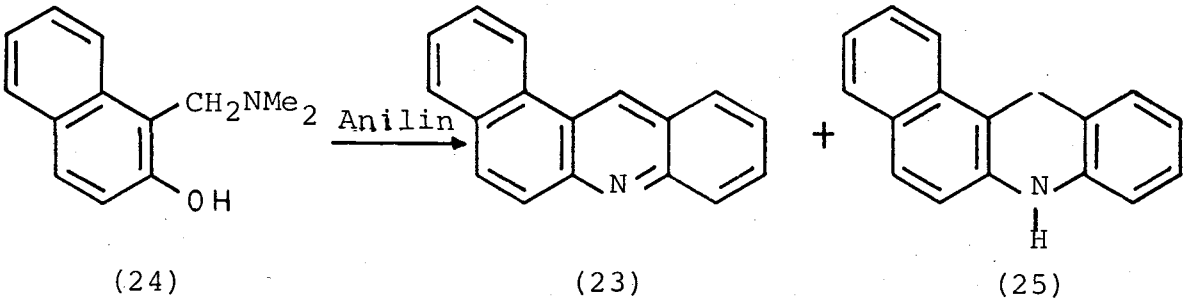


(20)

Metod, naftalin-kinon-metidi (22) oluşturacak öncülerle denenmek istenmiş, nafto-piranın (21) anilinle pirolizi sonunda beklenen benz [a] akridinin (23) oluşmadığı anlaşılmıştır^(7,8).



Nafto-piranda (21), retro-Diels-Alder reaksiyonunun gelişmemesi üzerine, 2-naftol Mannich bazının (24) anilinle pirolizi denenmiştir. Piroliz sonunda benzakridinin (23) benzakridan (25) ile birlikte oluştuğu saptanmıştır^(7,8).



Piroliz, süstitüye anilinlerle denenmiş, orto-anisidin, N-metilanilin ve para-toludin ile süstitüye benzakridanın(25), meta-fenilendiamin ve 3,4-dimetoksianilin ile süstitüye benzakridinin (23) oluştuğu anlaşılmıştır. Amino süstitüye halkaya π -fazlalığı olan halka ve π -azlığı olan halka bağlı olduğu zaman, polisiklik heteroaromatik maddelerin oluşukları bulun-

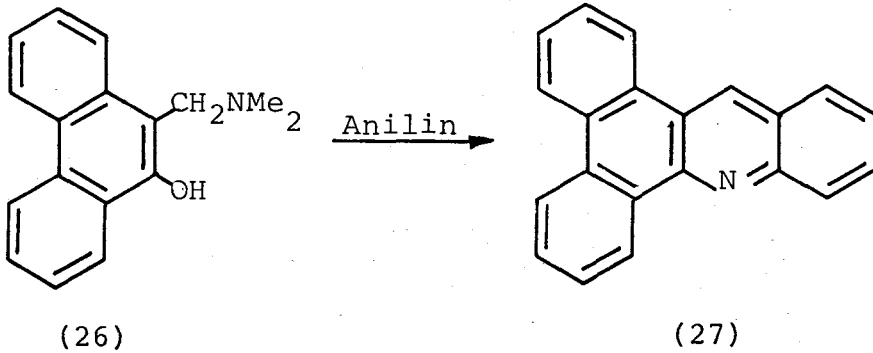
muştur^(7,8). Piroliz sonuçları tablo 4 de gösterilmiştir.^(7,8)

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

Tablo 4. 2-Naftol Mannich bazının (24) değişik anilinlerle pirolizi ile oluşan polisiklik heteroaromatik ve dihidromaddelerinin verimleri.

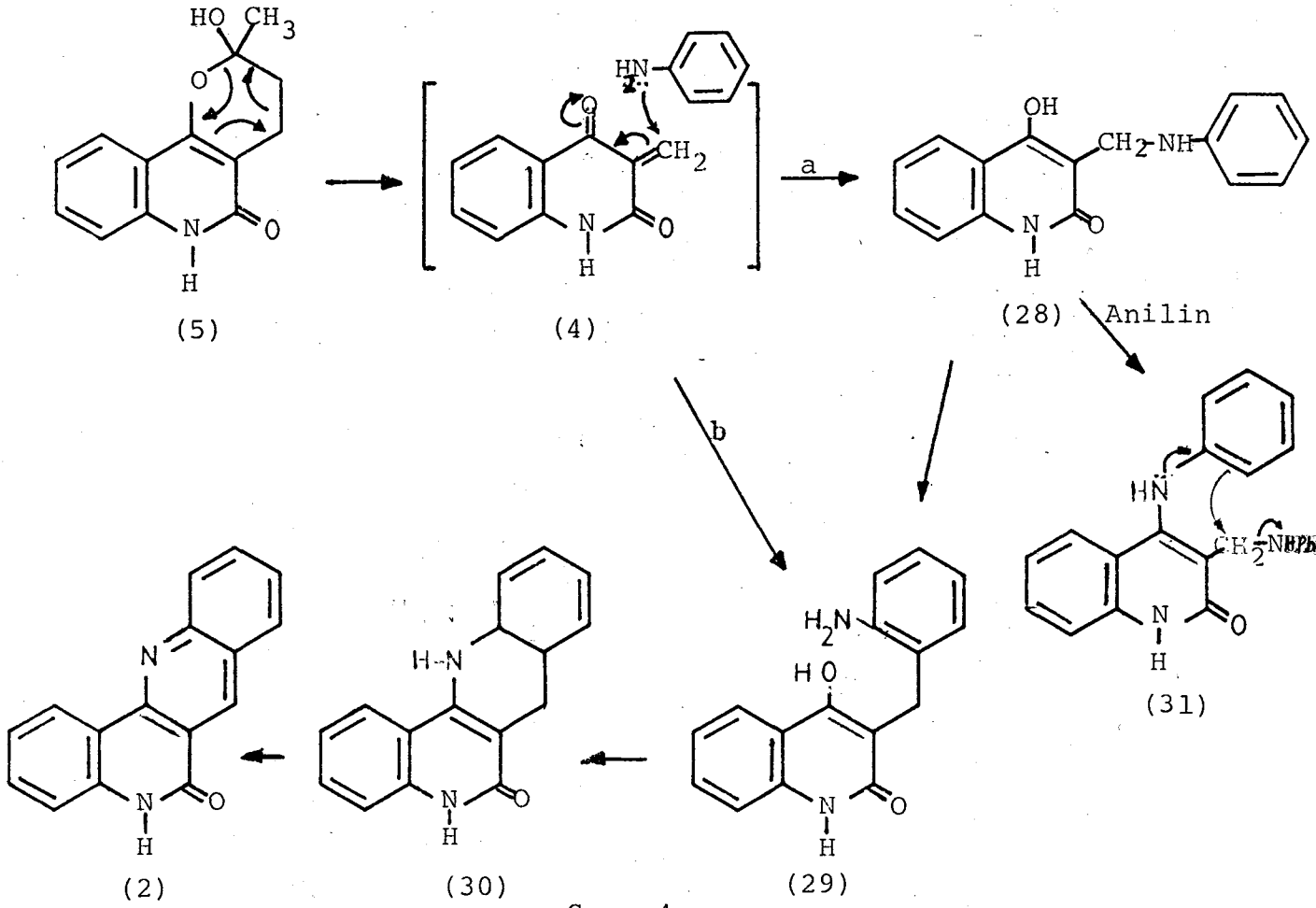
2-Naftol Mannich bazının (24) değişik anilinlerle pirolizinde bis-türevine rastlanmamıştır ve neden olarak da 2-naftol Mannich bazının keto-halinin, 2-naftolün aromatikliğinden dolayı oluşmaması gösterilmiştir.

2-Naftol Mannich bazının (24), polisiklik heteroaromatik maddeleri bis-türevine rastlanmadan vermesi üzerine, 9-fenantrol Mannich bazının (26) pirolizi denenmiş, fiziksel verileri kaynak verileri ile aynı olan dibenz[a,c]akridin (27) elde edilmiştir^(7,8).



III. POLİSİKLIK HETEROAROMATİK MADDELERİN OLUŞ MEKANİZMASININ ARAŞTIRILMASI:

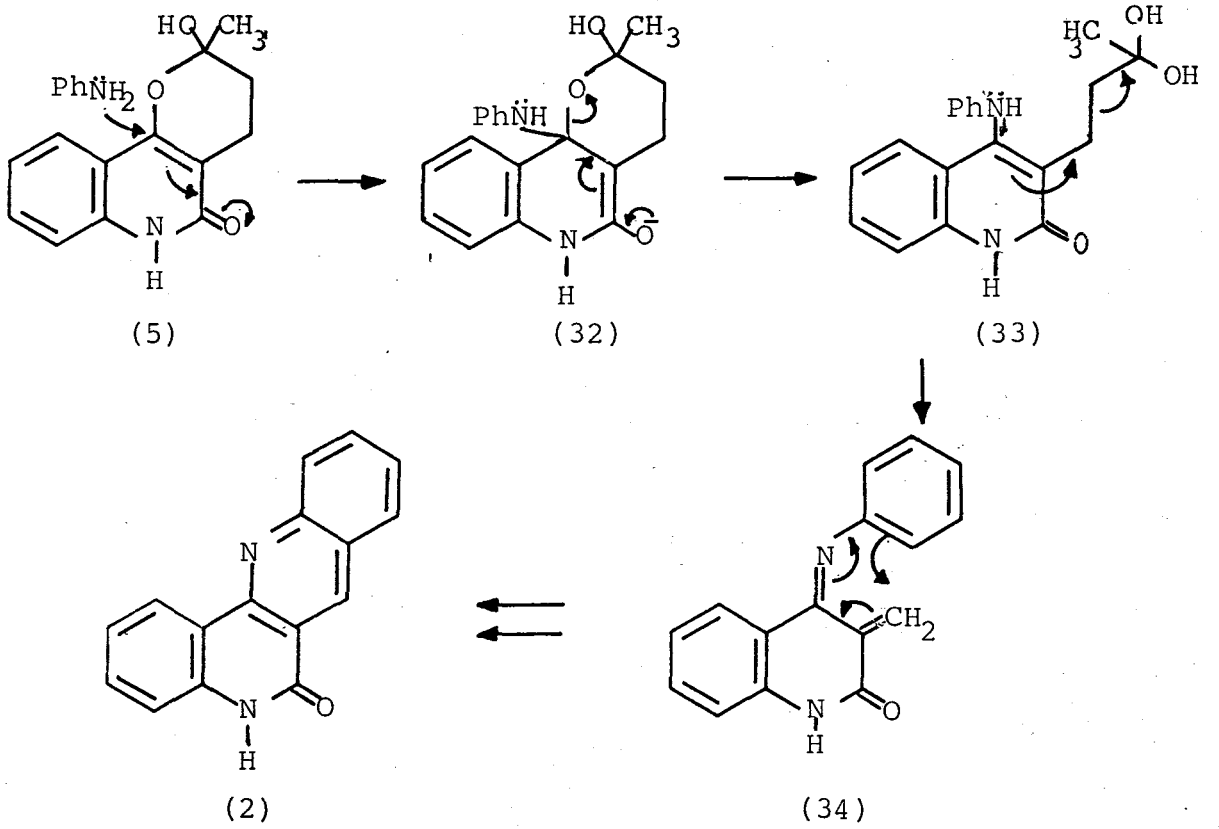
Polisiklik heteroaromatik maddelerin retro-Diels-Alder yaklaşımı ile, piridon ve kinolon gibi, aromatik karakterin azaldığı maddelerle iyi sonuç vermesi üzerine, reaksiyonun, şema 4 de gösterilen sırada yürüyebileceği düşünülmüştür⁽⁵⁾.



Önerilen mekanizmaya göre mümkün olan reaksiyon sırası şu şekilde verilmiştir. Retro-Diels-Alder reaksiyonu, kinon-metid olarak düşünülebilecek, enon-amidi (4) verir. Anilin bu reaksiyonu izleyen, 1,4-katılması (a), amini farklı Mannich bazını (28) verebilir. Mannich bazı (28), daha sonra orto-çevrilmesine uğrayarak orto-süstitüye anilini (29) verebilir.

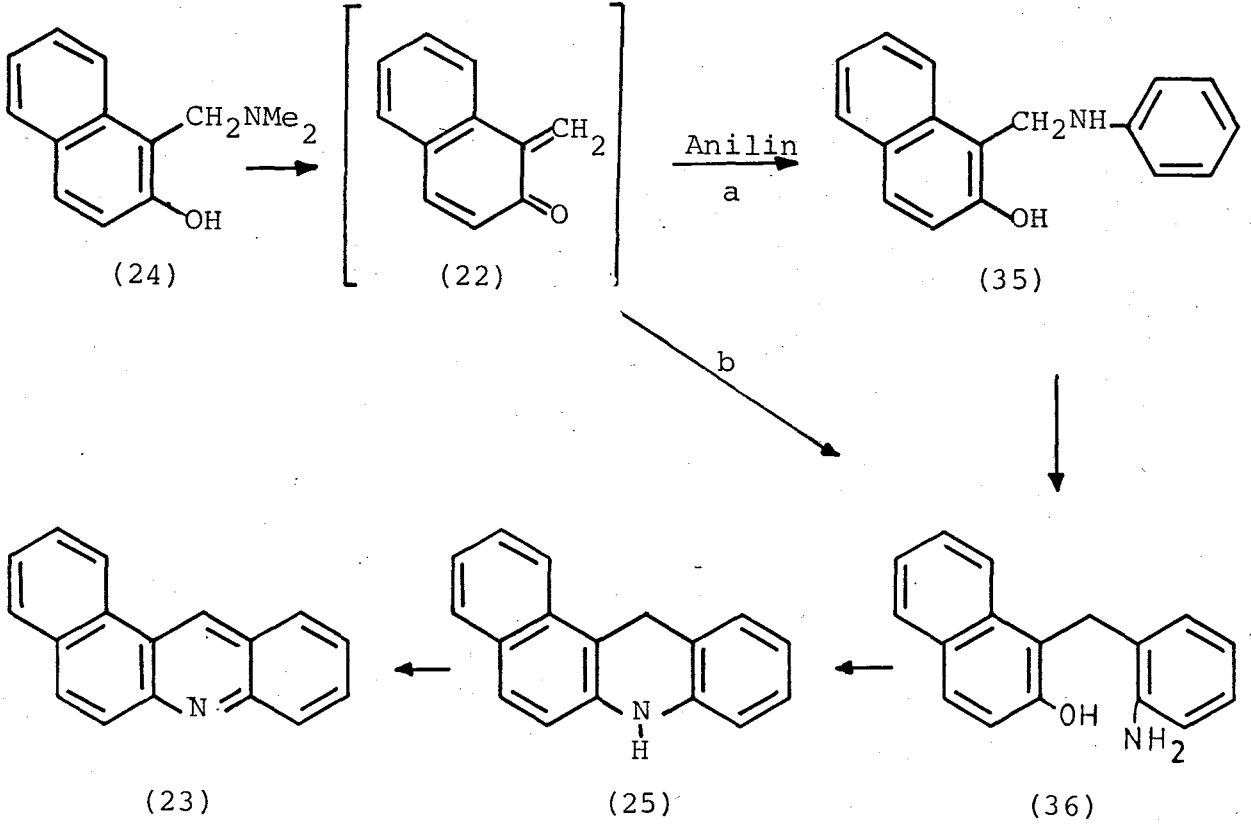
orto-Çevrilmiş anilin (29) ikinci bir olasılıkla, orto-karbonun doğrudan doğruya nükleofilik katılması ile de (b) oluşabilir. Daha sonra halka kapanması dihidromaddesini (30) verebilir. Oksidatif aromatikleşme ile tetrasiklik madde (12) oluşabilir⁽⁷⁾. Diğer bir yaklaşımda, ikinci molekül anilinın Mannich bazı (29) ile oluşan diamindir (31) ki, bu da şemada gösterildiği gibi halka oluşturabilir⁽⁵⁾.

Retro-Diels-Alder reaksiyonu içermeyen, başka bir mekanizmaya göre, anilin, piran halkasına, Michael katılması yapar ve onu izleyen eliminasyon reaksiyonu ile alkol (33) oluşabilir. Alkolde (33) retro-Prins reaksiyonuna göre trieni (34) verebilir. Elektrosiklik reaksiyon da tetrasiklik amidi (2) oluşturabilir⁽⁵⁾.



Şema 5

Aynı şekilde, 2-naftol Mannich bazı (24) için de naftalin-kinon metid (22) üzerinden, şema 6 gösterilen reaksiyon sırasına göre aromatik maddenin oluşabileceği düşünülmüştür (8,10).



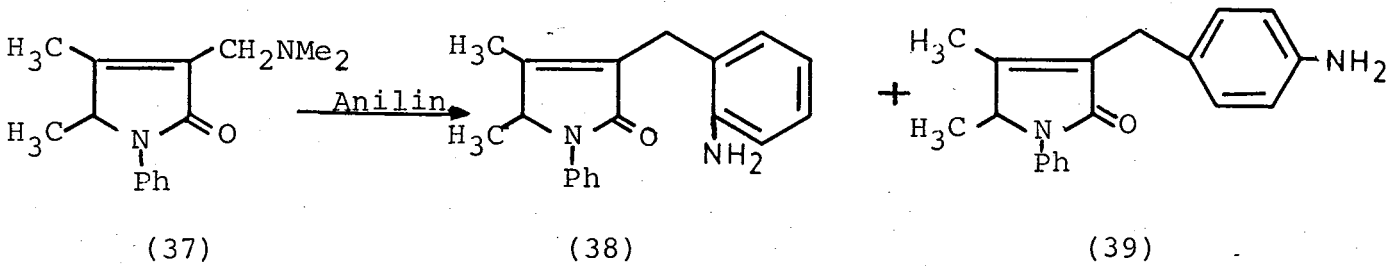
Şema 6

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

2.1 orto-Çevrilme Olasılığının Araştırılması:

Şema 4 ve şema 6 da orto-çevrilmiş maddelerin ((28) ve (35)) reaksiyon ortamında oluşabilecekleri düşüncesi desteklenmek istenmiştir. Çünkü Mannich bazlarının orto-çevrilmesine uğradıkları bilinmektedir⁽⁹⁾. Ayrıca Mannich bazlarının, asidik ortamda para-süstitüye ürünler verdikleri de bildirilmiştir⁽¹¹⁻¹³⁾.

Bu nedenle Mannich bazı yaklaşımı ile bu çevrilmeler tekrar incelenmiş, antipirin Mannich bazı (37) hazırlanmış, anilinle pirolizi denenmiştir^(8,10). Piroliz sonunda orto-çevrilmiş ürünün (38) esas ürün olduğu, para-çevrilmiş ürünün (39) düşük bir verimle oluştuğu saptanmıştır^(8,10).

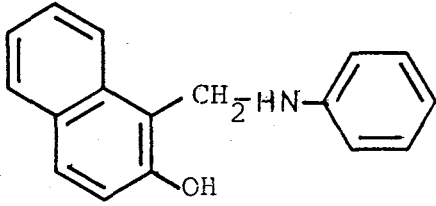


Halbuki, antipirin Mannich bazının (37), asidik ortamdaki çevrilmesinin sadece para-süstitüye ürünü (39) verdiği bilinmektedir⁽¹³⁾.

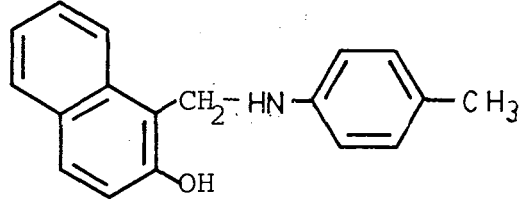
orto-Süstitüye ürünün (38) halka kapanması denenmiş, halkanın kapanmadığı anlaşılmıştır. Halkanın kapanmama nedeninin, kinon-metid karbonilinin, amid karbonili olmasından kaynaklandığı söylenmiştir^(8,10).

orto-Çevrilmiş ürünün (38) antipirin Mannich bazında göz-

lenmesi üzerine, orto-çevrilme olasılığı, diğer Mannich bazları ile de denenmek istenmiştir. Kinolon Mannich bazı (28) oluşmadığı için, 2-naftol Mannich bazları (35) ve (40) hazırlanmıştır.



(35)



(40)

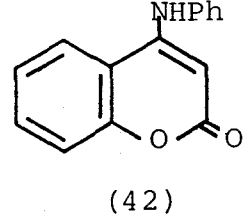
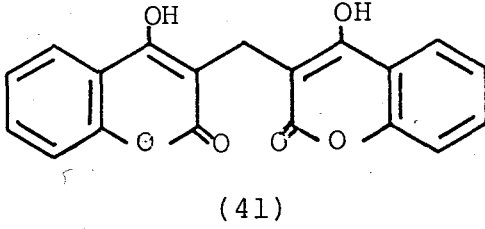
2-Naftol Mannich bazının (35), difenileterli ortamdaki pirolizinin, %50 verimle benz[a]akridini (23) oluşturduğu anlaşılmıştır^(8,10). İkinci Mannich bazının (40) difenileterli ortamdaki pirolizinin ise süstitüye benz[a]akridini (23), %23 verimle, iminle birlikte oluşturduğu saptanmıştır^(8,10).

Pirolizin, intra-moleküler veya inter-moleküler olup olmadığını anlamak için de Mannich bazının (35) para-toludin ile pirolizi denenmiştir. Piroliz sonunda benz[a]akridin (23) ile 10-metil benz[a]akridinin oluştuğu bildirilmiştir. İki farklı benzakridinin oluşması üzerine, reaksiyonun inter-moleküler olduğu sonucuna varılmıştır^(8,10).

1-(N-para-Metil-fenilaminometil)-2-naftol(40), anilinle difenileterli ortamda ısıtılmış, tekrar iki farklı benzakridinin oluştuğu gözlenmiştir. Piroliz ürünlerinin verimlerinin 1:1 olmadığı, her zaman dışarıdan konulan anilinin oluşturduğu benzakridinin veriminin yüksek olduğu anlaşılmıştır^(8,10).

Bis-kumarinin (41) pirolizi sonunda anilino-kumarinin (42) yan-ürün olarak oluşması üzerine, retro-Diels-Alder reaksiyonu üzerine

üzerinden yürümeyen mekanizma ile (şema 5, sayfa 11) pirolizin polisiklik heteroaromatik madde oluşturabileceği düşünülmüştür.



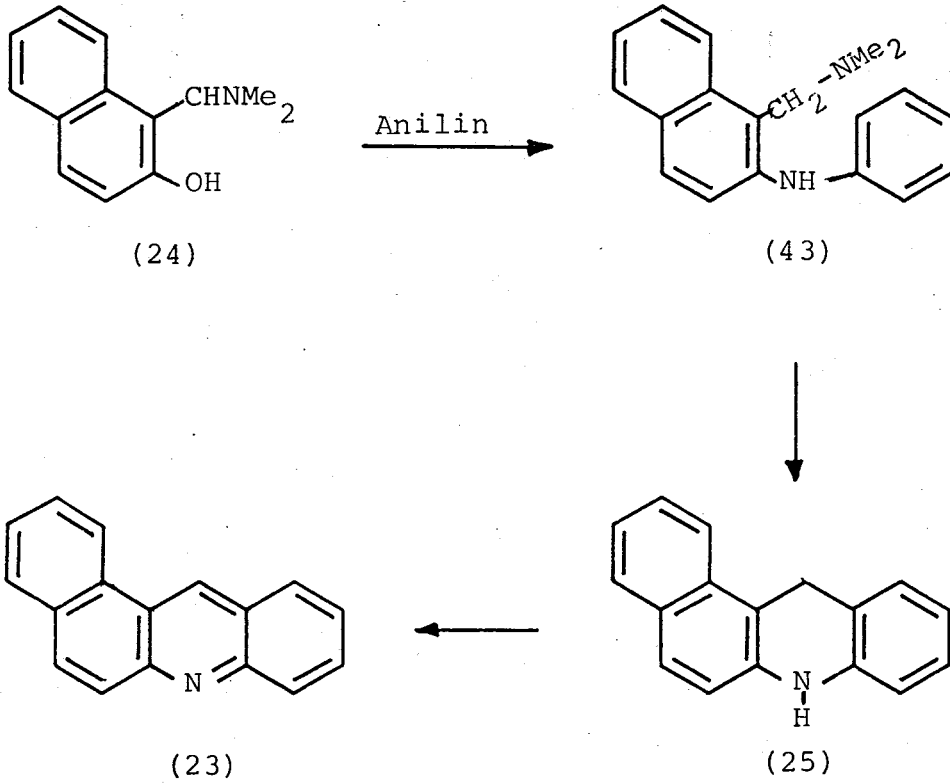
2.2 Kinon-Metidin Piroliz Ortamında Oluşma Olasılığının Araştırılması :

Kinon-metidin, reaksiyon esnasında oluşumunu desteklemek için, pirano-kinolon (5), etilvinil-eter, dihidropiran ve maleik anhidrit gibi diyonefillerle ısıtılmıştır. Isıtma sonunda, reaksiyon ortamında oluşması beklenen kinon-metidin (4), Diels-Alder ürünü yerine, başlangıç maddesinin değişmeden kaldığı anlaşılmıştır⁽¹⁰⁾.

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

Elde edilen bu sonuçlara dayanarak pirano-kinolon (5), pirano-piridon (12) gibi hemiasetallerin anilinlerle pirolizinin, ikinci olasılık olarak önerilen mekanizma üzerinden yürüdüğü sonucuna varılmıştır⁽¹⁰⁾. (şema 5, sayfa 11).

2-Naftol Mannich bazının (24) anilinle pirolizinin de şema 7 de gösterilen reaksiyon sırasına göre benz[a]akridini (23) oluşturduğu bildirilmiştir⁽¹⁰⁾.



Şema 7

2.3 Çalışmanın Amacı:

Giriş kısmında da belirtildiği gibi polisiklik heteroaromatik maddeler pirano-piridon (12), pirano-kinolon (5) gibi hemiasetallerin anilinle, difenileterli ortamda, 198° de ısıtılması ile yüksek verimle oluşmuşlardır.

Piridon Mannich bazı (13) sentezlenememiş, kinolon-Mannich bazının (10), farklı anilinlerle pirolizinde ise, polisiklik heteroaromatik maddeler düşük verimle oluşmuş, bis-kinolonların ((9) ve (15)) ise esas ürün olduğu anlaşılmıştır⁽⁴⁻⁶⁾.

Bis-kumarinin (41) pirolizinin, 4-N-anilino-kumarini (42), beklenen tetrasiklik ürünün yanında, yan ürün olarak oluşturması üzerine, pirolizin kinon-metid ara ürünü üzerinden değil de hidroksil grubunun anilinle yer değiştirdiği ara-ürün üzerinden

yürüdüğü düşünölmüştür⁽¹⁰⁾.

Bu düşünceyi desteklemek için pirano-kinolon (5), etilvinil-eter, dihidropiran ve maleik anhidrit ile difenileter içinde ısıtılmıştır. Bu ısıtmaların hepsinde başlangıç maddesinin değişmeden kaldığı bildirilmiştir⁽¹⁰⁾.

Kinolon Mannich bazınında (10), maleik anhidrit ile beklenen Diels-Alder ürününü vermemesi üzerine pirolizlerin, kinonmetid ara-ürünü üzerinden değil de, hidroksil grubunun anilinle yer-değiştirdiği mekanizma üzerinden yürüdüğü sonucuna varılmıştır (şema 5, sayfa 11).

2-Naftol Mannich bazının (24) anilinlerle pirolizinde de, reaksiyonun, varsayılan kinon-metid ara-ürünü yerine, fenolik hidroksil grubunun anilinle yer-değiştirme ürünü olan diamin⁽⁴³⁾ üzerinden yürüdüğü bildirilmiştir⁽¹⁰⁾. (şema 7, sayfa 16).

Kinolon sistemindeki (8), 4-hidroksil grubu, 2-naftolün, hidroksil grubunun yanında kolay koparılabilecek bir karbon-ok-sijen bağı içermektedir. Fenollerin tipik özelliği, fenolik hidrojenin, asidik olması ve fenoksit iyonunun kararlılığıdır.

Buna ilaveten, 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftoldeki (24) azot ile, sistemin fenolik hidroksil grubu arasındaki molekül-içi hidrojen bağı⁽¹⁴⁾, 2-naftolün asidik özelliğini artırmaktadır. Bu nedenlerle, 2-naftolhidroksilinin, anilinle yer değiştirmesinin olduğu gözlenmeden bu sonuca varılması yanıltıcı olabilir.

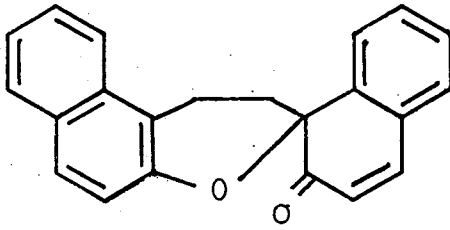
Ayrıca, 1-(N-fenilaminometil)-2-naftolün (35) anilinlerle ısıtılması ve 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftolün (24) anilinlerle ısıtılması iki farklı reaksiyondur. Birinci sistemde iki farklı anilin varlığı sözkonusudur. İkincisinde ise, sistemde anilin ve dimetilamin vardır. Önceki reaksiyonun sonuçlarını, esas

reaksiyon olan ve mekanizması araştırılan sisteme uygulamak da yanıtıcı olabilir.

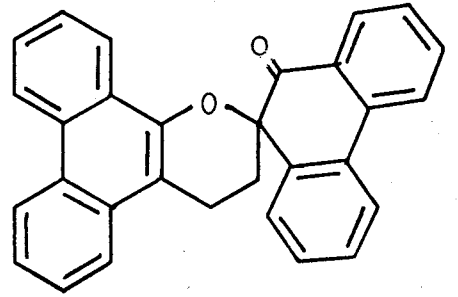
Bu çalışmanın amacı, 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftolün(24) anilinlerle pirolizinin naftalin-kinon-metid (22) ara-ürünü üzerinden yürüyüp yürümediğini göstermektir. (şema 6, sayfa 12). Bunun için de, ilk olarak, mekanizması araştırılacak reaksiyona, pirolizi denenmemiş bir anilin olan ve elimizde bulunan, 1-naftilaminle örnek verilmek istenmiştir.

Naftalin-kinon-metid (22) ara-ürününün ilk basamak olarak oluşup oluşmadığını göstermek için de, anilinin, 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftol (24) ile, amin-yer-değiştirme reaksiyonunu verip vermediği gösterilmek istenmiştir.

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24), kendisinin ısıtılması ile, naftalin-kinon-metidin (22), dimerini (44) verip vermediği araştırılmak istenmiştir. Çünkü fenantrol Mannich bazının (26), saflaştırma esnasında kararlı dimeri (45) verdiği bilinmektedir⁽¹⁵⁾.



(44)



(45)

Son olarak da 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftolün (24) anilinle pirolizinin, ilk basamakta kinon-metid ara-ürünü üzerinden, amin-yerdeğiştirmiş Mannich bazını (35) oluşturduğunu gösterdikten sonra, orto-çevrilme olasılığı araştırılmak istenmiştir. orto-Çevrilme olasılığı :

- i) Corley ve Blout metoduna göre, 2 naftol, formaldehit ve anilinin,
- ii) 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24), benzen içinde ısıtılması ile gösterilmek istenmiştir.

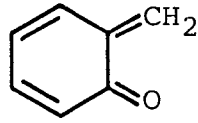
III- KINON - METİDLER :

Reaktif ara-ürün olan "kinon-metid" detaylı olarak incelenmiştir⁽¹⁶⁻¹⁸⁾.

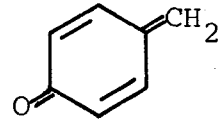
Kinondaki bir karbonil oksijenin, metilen ile yer değiştirmesi sonunda oluşan "kinon-metidler", "metilen-kinonlar" veya "kinon-metinler" olarak da bilinirler.

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

orto-Kinon-metidler (46) ve para-kinon-metidler (47) olmak üzere, iki farklı kinon-metid vardır. Polisiklik heteroaromatik madde oluşumunda orto-kinon-metid (46) oluşumu önerildiği için, sadece orto-kinon-metidlerden bahsedilecektir. Kinon-metidlerin reaksiyonları üç ana grupta incelenebilir⁽¹⁹⁾.



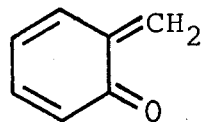
(46)



(47)

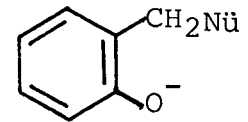
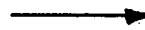
3.1 Kinon-Metidlere Nükleofilik Maddelerin Katılması :

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



(46)

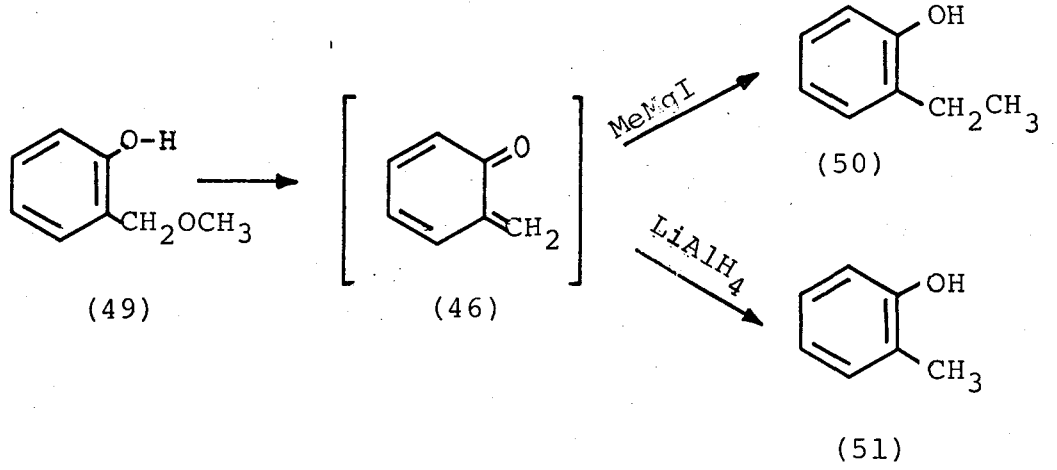
Nü



(48)

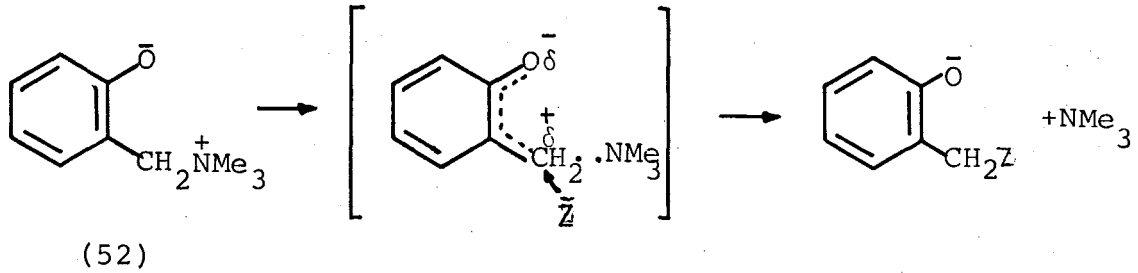
Tepkime sonunda bir molekül nükleofil, orto-kinon-metid (46) ile 1,4-katılması yapar.

orto-Kinon-metid (46), orto-metoksifenolün (49) pirolizi ile, sıvı-azot sıcaklığında katı olarak elde edilmiş, -50° de ise sıvılaştığı görülmüştür^(20,21). Kinon-metidin (46) infra-red spektrumu 1665 cm^{-1} de karbonil absorpsiyonu göstermiştir⁽²²⁾. Kinon-metid ara-ürünü için fotoelektron spektroskopik veriler de elde edilmiştir⁽²³⁾.

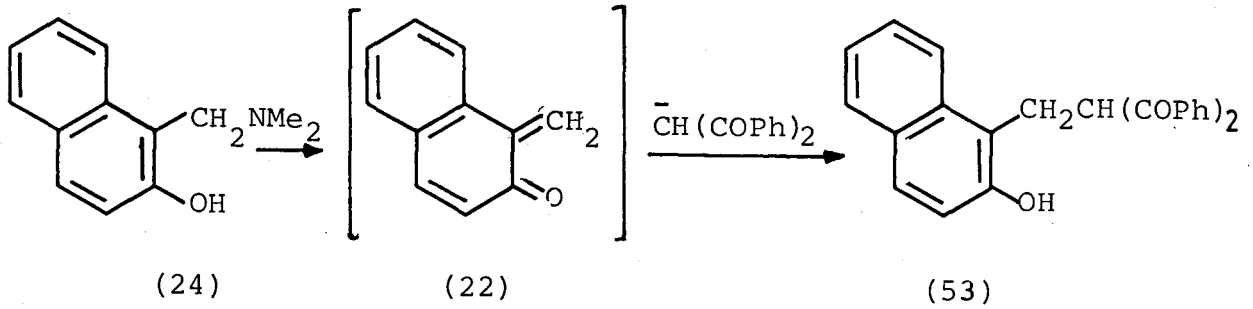


orto-Benzo-kinon-metidin, Grignard reaktifi, metilmagnezyum-iyodür ile, 1,4-katılma ürünü olan 2-etilfenolü (50) verdiği, lityumaliminyumhidrür ile indirgendiğinde de o-kresolun (51) oluştuğu görülmüştür⁽²⁰⁾.

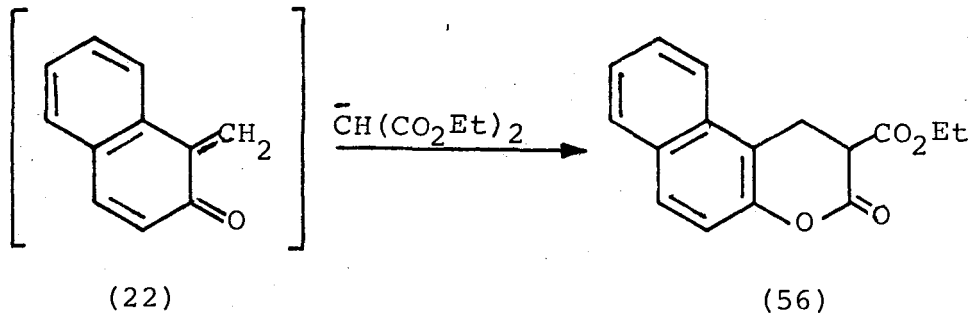
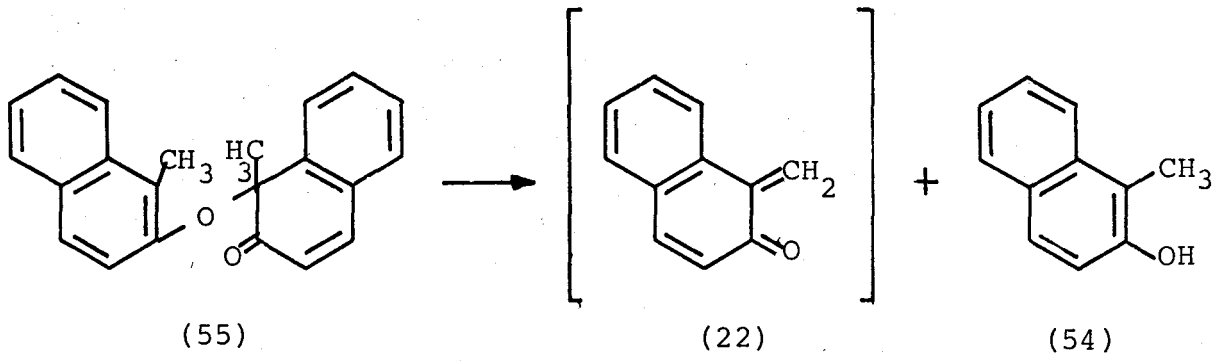
İzole edilebilen kinon-metidlerin yanı sıra, pek çok kinon-metid de, reaksiyon ortamında ara-ürün olarak oluşur. Mannich bazı metiyodürlerinin (52) amin kısmının, metoksit, siyanür ve hidrür iyonları (Z^-) ile yer-değiştirmesi, orto-pozisyonundaki anyonik oksijen tarafından kolaylaştırılır. Gardner ve çalışma arkadaşları yer-değiştirme reaksiyonunun bimoleküler olmasına rağmen, geçiş halinin yük dağılmış halde kinon-metide çok benzediği sonucuna varmışlardır⁽²⁴⁾.



Hellmann ve Pohlmann, naftalin-kinon-metidin (22) varlığını 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftolün (24), bazik ortamdaki 1,4-katılması ile göstermişlerdir (25).



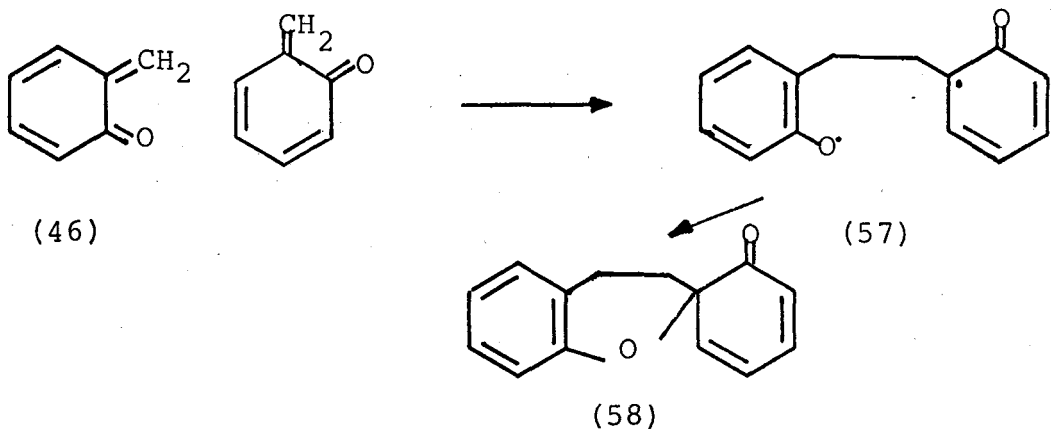
Pummerer ve Cherlbulliez, 1-metil-2-naftolün (54) dehidrojenasyonunun dimeri (55) verdiğini göstermişlerdir (26). Smith ve Horner, bu dimeri ksilen içinde ısıttıkları zaman, başlangıç maddesi 1-metil-2-naftol (54) ile birlikte, kinon-metidin (22) oluştuğunu, sodyummalonat ile dihidrokumarini (56) sentezleyerek kanıtlamışlardır (27).



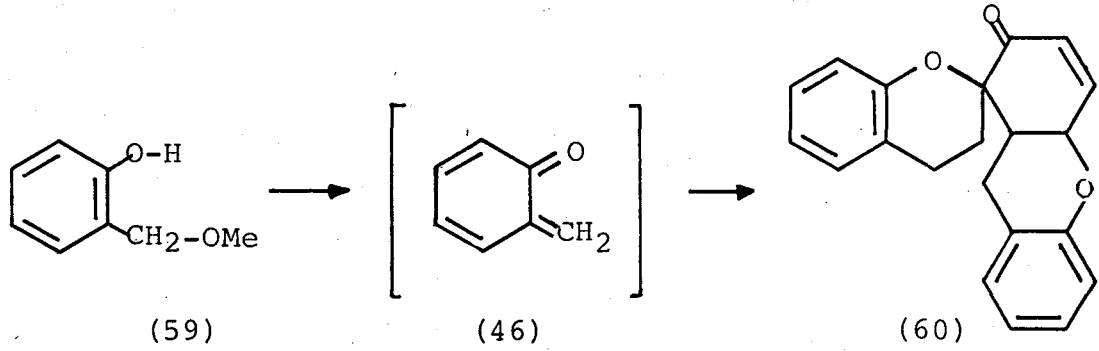
3.2. Kinon-Metidlerin Polimerleşmesi :

Sterik faktörler kinon-metidlerin polimerleşmeye karşı kararlılıklarını tayin eder, uç metilen grubu süstitüye olmamış kinon-metidlerin izole edilmeleri mümkün değildir. orto- ve para-kinon-metidler polimerleşme sonunda farklı ürünler verirler. orto-izomer halkalı eter veririrken, para-izomeri uç-uca dimerleşir.

orto-Kinon-metidler (46), Diels-Alder reaksiyonu ile, dimerlerini (57) ve trimerlerini (58) oluştururlar.

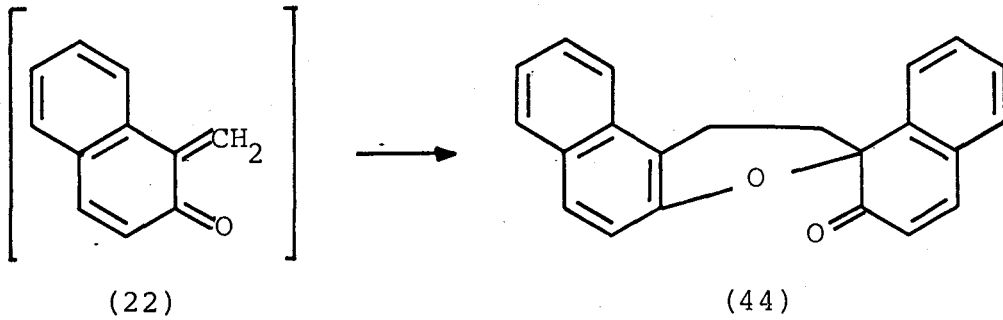


orto-Metoksifenolün (59) pirolizi ile oluşan ve -50° ye kadar kararlı olan orto-benzo-kinon-metidin (46), oda sıcaklığına ısıtıldığında renksiz trimeri(60) oluşturduğu görülmüştür⁽²⁰⁾. Benzer trimerler halkada süstitüent bulunan orto-benzo-kinon-metidden de elde edilmiştir⁽²¹⁾.

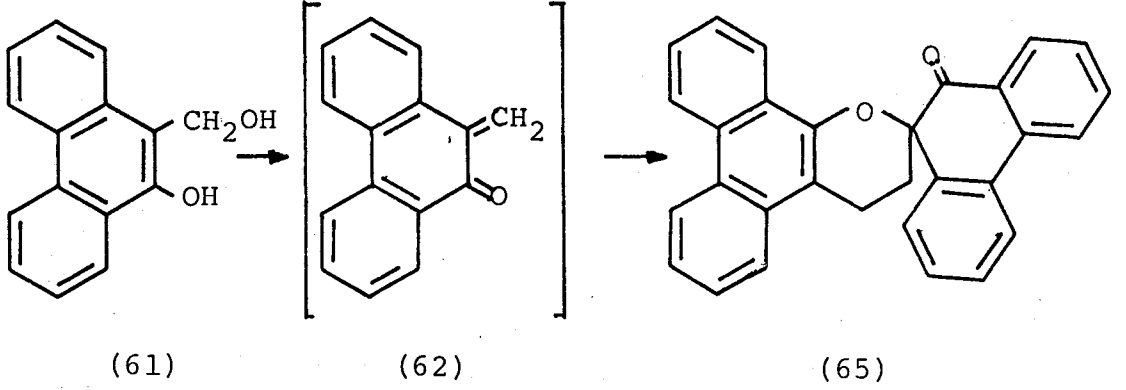


Naftalin ve fenantren kinon-metidleri elde edilmek istenmiş, fakat dimerlerinin oluştuğu anlaşılmıştır⁽¹⁵⁾.

1-Metil-2-naftolün (54) dehidrojenasyonu sonunda oluşan dimerin (55), ksilen içinde ısıtıldığı zaman başlangıç maddesi (54) ile birlikte naftalin-kinon-metidi (22) verdiği, 1,4-katılma reaksiyonlarında belirtilmişti.(sayfa 22). Oluşan naftalin-kinon-metidin (22) Diels-Alder reaksiyonu ile, naftalin-kinon-metid dimerini (44) oluşturduğu da açıklanmıştır⁽²⁶⁾.



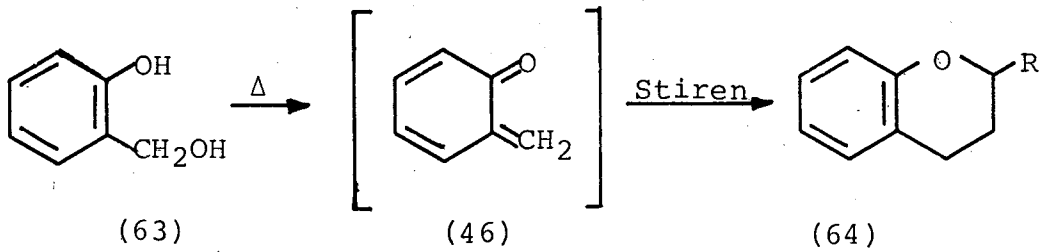
9-Fenantrolün, formaldehit ve dimetilaminle verdiği kararlı Mannich bazının (26) saflaştırılmak istenirken dimere(45) dönüştüğü anlaşılmıştır⁽¹⁵⁾. Aynı dimer (45) 9-fenantrolün, formaldehit ile olan reaksiyon ürününün (61), saflaştırılması sonunda da oluşmuştur⁽¹⁵⁾.



3.3. Kinon-Metidlere Olefinlerin Katılması :

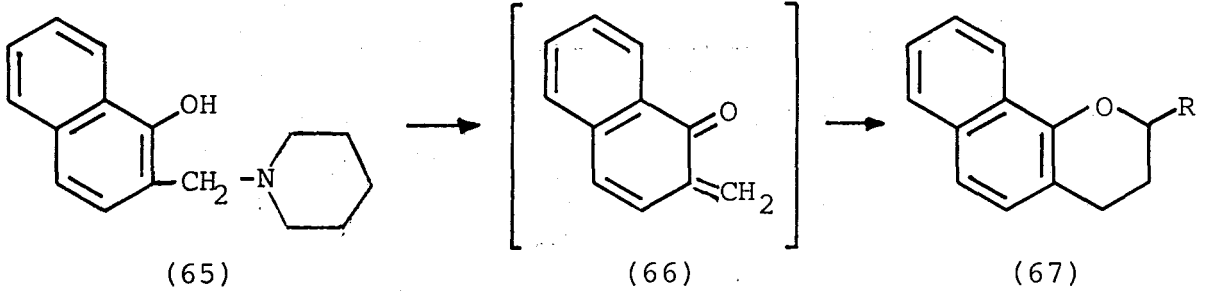
Bir molekül reaktif kinon-metid, diğer kinon-metidin çift bağı ile reaksiyona girdiği gibi, olefinle de birleşerek kroman türevini oluşturur. Kinon-metidlerin olefinlerle verdikleri reaksiyon, tipik Diels-Alder reaksiyonudur.

Hultzsch, orto-hidroksimetilfenolün (63) yüksek sıcaklıkta, stiren ile 2-fenilkromanı (64, R=Ph) verdiğini göstermiştir.^(28,29)



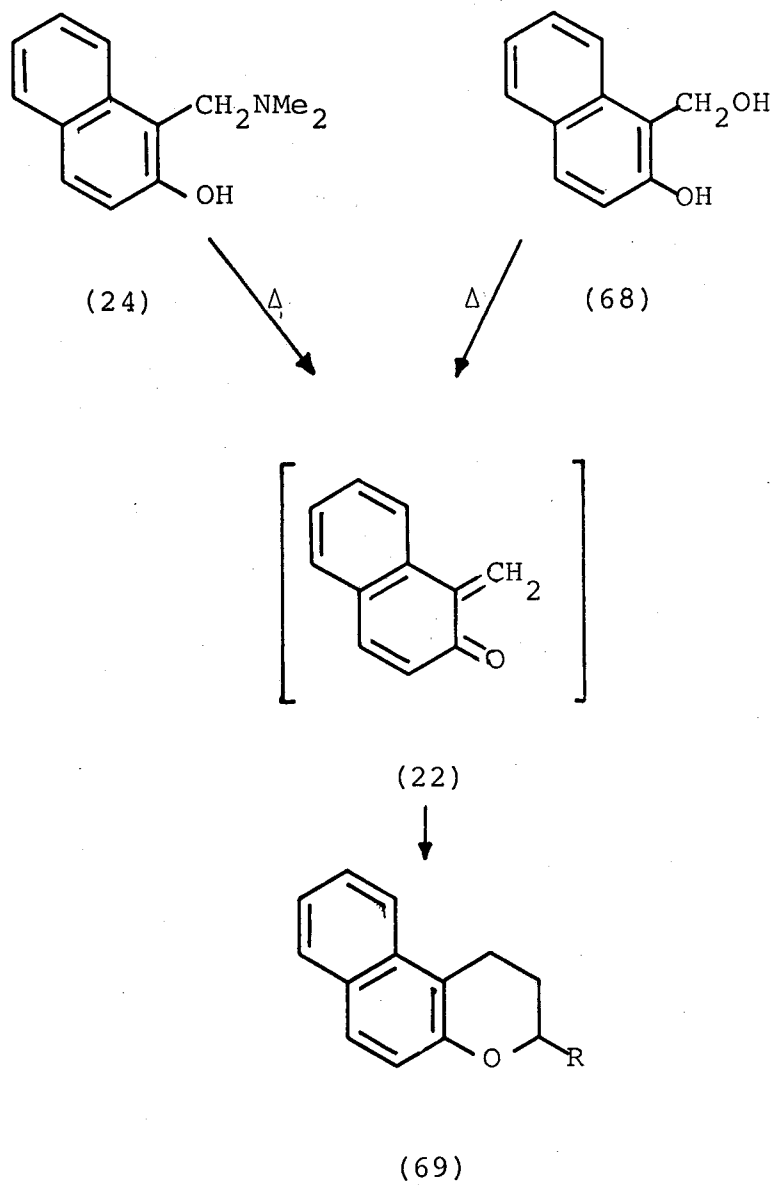
Brugidou ve Christol, orto-hidroksimetilfenol (63) ve fenol Mannich bazının (20), dien öncüsü olarak davrandıklarını, butadien ile 2-vinilkromanı (64 , R=-CH=CH₂) verdiklerini açıklamışlardır⁽³⁰⁾. Fenol Mannich bazının (20), izobütülen, stiren, 1,1-difeniletilen gibi diyonefillerle de , Diels-Alder ürünü olan 2-sübsititüye kromanı oluşturdukları, n.m.r,u.v,ve i.r spektroskopik verileri ile anlaşılmiştir⁽³¹⁾.

2-N-Piperidinometil-1-naftolün (65), bütadien ve etilvinileterle, Diels-Alder ürünü olan, 2-vinil-benzo-7,8-kromanı (67, R=-CH=CH₂) ve 2-etoksibenzo-7,8-kromanı (63, R=OC₂H₅) oluşturduğu spektroskopik verilerle kanıtlanmıştır⁽³¹⁾.



2-Naftol Mannich bazının (24) ve 1-hidroksimetil-2-naftolün (68), naftalin-kinon-metid (22) ara-ürünü üzerinden, Diels-Alder ürünleri olan, 2-sübsititüye benzo-5,6-kromanı (69) verdikleri spektroskopik verilerle anlaşılmiştir⁽³²⁾.

Waxselman ve Vilkas ise, bu reaksiyonlarda yüksek sıcaklığın sadece kinon-metid ürünlerinin oluşumu için gerekli olduğunu, Diels-Alder reaksiyonu için gerekli olmadığını savunmuşlardır⁽³³⁾.



IV. DENEL BÖLÜM :

4.1 Kullanılan Çözücüler :

Metanol ve etanol, mağnezyum ve iyot ile geri soğutucu altında kurutulup, damıtılmıştır.

Anilin, kullanılmadan az önce damıtılmıştır.

Difenileter, kullanılmadan az önce, LiAlH_4 üzerinden damıtılmıştır.

Benzen, kullanılmadan az önce damıtılmıştır.

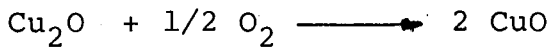
4.2 Azot Temizleme ve Kurutma Sistemi :

Kullanılan azot, Habaş firmasından alınmış olup, temizlenmesi ve kurutulması için aşağıda belirtilen sırada bir seri işlemden geçirilmiştir.

Emniyet kabı : Basınç oluşumunu engellemek için konulan civa dolu bir tüptür.

Sülfürik asit :Azotu içerdiği nem bazik safsızlıklardan arıtmak için kullanılmıştır.

Katalizör : Azotu oksijenden arıtmak için kullanılmıştır. Cu_2O ile doldurulmuş kolondan ibarettir. Kolonun çevresi direnç telleri ile sarılmış ve amyant ile izole edilmiştir. Sıcakta aktif olan katalizör, deney süresince $110^\circ - 120^\circ$ arasında tutulmuştur. Siyah renkte, nohut iriliğindeki aktif katalizörün(Cu_2O), renginin yeşile dönmesinden aktifliğini kaybettiği anlaşılır.



Katalizör 160° de hidrojenle tekrar aktif duruma getirilebilir.

Potasyum Hidroksit : Oksijenden arınmış azotu, asidik safsızlıklardan arıtmak için kullanılmıştır.

Fosforpentoksit : Azotun nemini tamamen almak için kullanılmıştır.

Emniyet Kabı : Ön ısıtıcı ile kurutma kulesi arasına sistemde bir tıkanıklık olduğu zaman, basınç oluşumunu önlemek için civa dolu bir tüp yerleştirilmiştir.

4.3 Maddelerin Fiziksel Verilerinin Saptanması :

U.V.Spektrumları : Pye Unicam SP 1700 (Ank.Ü-Eczacılık Fakültesi) ile alınmıştır.

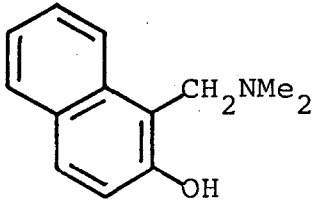
I.R.Spektrumları : Pye Unicam SP 1200, Beckmann Acculab TM2 Spektrofotometre (H.Ü.-Fen Ed.Fakültesi.Kimya Bölümü) ile alınmıştır.

N.m.r Spektrumları : Perkin-Elmer R.32 90 MHz'lik spektrofotometre ile (Ank.Ü-Eczacılık Fakültesi) ve Varian T.60 MHz'lik spektrofotometre (O.D.T.Ü.) ile alınmıştır.

Spektrum verilerini işaretlemeye aşağıdaki kısaltmalar kullanılmıştır; singlet (s), broad-singlet (br.s), doublet (d), triplet (t), quartet (q), multiplet (m), dalgaboyu (cm^{-1}), nanometre (nm), deuterokloroform (CDCl_3), dimetilsulfoksit (DMSO), shoulder (sh).

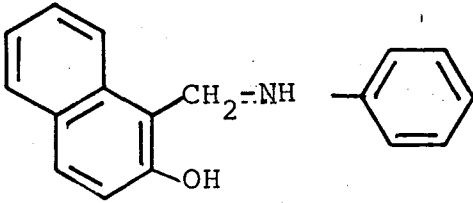
İnce tabaka kromatografisi için Merck Kieselgel GF.254.60 tipi kullanılmıştır. Analitik çalışmalar için, plaka kalınlığı 0,25 mm ve preparatif çalışmalar için plaka kalınlığı 0,75 mm alınmıştır.

4.4. 2-Naftol Serisinde İsimlendirme :



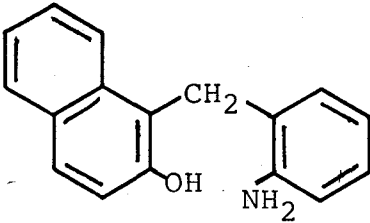
(24)

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol



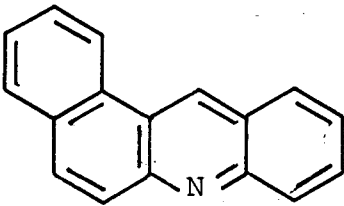
(35)

1-N-Fenilaminometil-2-naftol



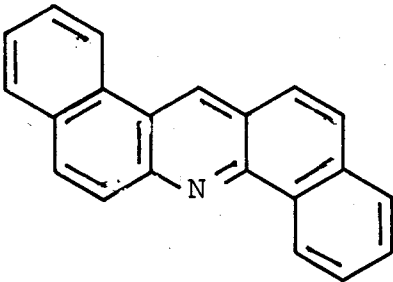
(36)

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



(23)

Benz[a]akridin



(70)

Dibenz[a,h]akridin

V. DENEYSEL ÇALIŞMA :

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

Mannich bazı (24) Synder ve Burke metoduna göre hazırlanmıştır (34,35).

E.n : 74-75° (Kaynak : 76-76.5°) (34,35).

Spektroskopik verilerin, kaynak bulguları ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

5.2. 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol (24) ile 1-Naftilaminin Pirolyzi :

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol (24) (201 mg, 1mmol) ve 1-naftilamin (143 mg, 1mmol), difenileter (5ml) içinde, azot atmosferinde, 200° de, geri soğutucu altında, 8 saat ısıtılmıştır. Difenileterin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, ham-ürünün ince tabaka kromatografisi (SiO₂, CHCl₃), tek madde göstermiştir. Ham-ürün, negatif ferrik klorür testi vermiştir. Eterden sarı renkte, iğne şeklinde kristaller elde edilmiştir.

Verim : 103 mg (%37).

E.n : 228-229° (Kaynak : 228°) (36,39).

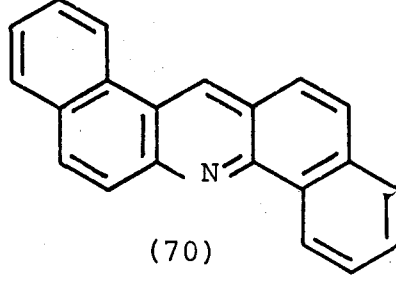
I.R Spektrumu (KBr), ν_{\max} : 1600, 800, 740 cm⁻¹ (Aromatik yapı).

U.V. Spektrumu (Etanol), λ_{\max} : 250, 262(sh), 296, 320(sh), 333, 356, 375, 395 nm.

HCl, λ_{\max} : 249, 269(sh), 297, 311(sh), 333, 356, 375, 395 nm.

N.M.R. Spektrumu (CDCl₃), τ : ~ 0,00(1H, d, J=9Hz, H₈-protonu), 0,22(1H, s, H₁₄-protonu), 0,82(1H, d, J_{1,2}= 9Hz, H₁-protonu), 1,26-2,42(10H, m, diğer aromatik protonlar) (Şekil 1.)

Spektroskopik verilerine kaynaklarda (36,39) rastlanmayan maddenin, dibenz[a,h]akridin (70) olduğu anlaşılmıştır.



5.3. 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) Anilin ile Amin-Yer-Değiştirme Reaksiyonu :

5.3.1. Oda Sıcaklığında :

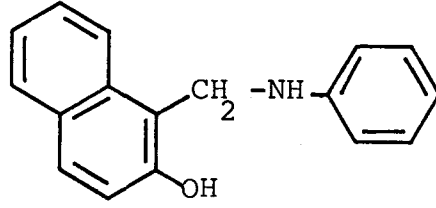
1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol (24) (201 mg, 1mmol) ve anilin (93mg, 1mmol) susuz etanol (25 ml) içerisinde, oda sıcaklığında, 72 saat karıştırılmıştır. Etanolün vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, ham-ürün pozitif ferrik klorür testi vermiştir. Ham-ürünün ince tabaka kromatografisi ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3\text{-MeOH-}\%1$), iki madde varlığını göstermiştir ($R_f = 0,70$ $R_f = 0,18$) 2-Naftol Mannich bazının ince tabaka kromatografisi ile karşılaştırıldığında ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3\text{-MeOH-}\%1$), alt tabakadaki maddenin ($R_f = 0,18$) 2-naftol Mannich bazı olduğu kanısına varılmıştır.

Ham-ürünün n.m.r spektrumu (DMSO-d_6), 1,74-3.06 τ bölgesinde multipllet, 4,93 τ , 5,70 τ ve 7,47 τ değerlerinde de üç tane singlet göstermiştir (şekil 2). Ham-ürünün n.m.r spektrumu ile 2-naftol Mannich bazının (24) n.m.r spektrumu karşılaştırıldığında, ham-üründe reaksiyona girmemiş Mannich bazının (24) bulunduğu anlaşılmıştır. 7,47 τ Değerindeki singlet, altı-protona eşdeğer olduğu için, integrasyon oranından, 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftolün (24) %35'nin değişmeden kaldığı, %65'nin ise 1-N-fenilaminometil-2-naftole (35) dönüştüğü düşünülmüştür.

Ham-ürün, ince tabaka kromatografisi ile ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3\text{-MeOH-}\%1$) saflaştırılmıştır. Üst tabakadaki madde ($R_f = 0,70$), etanolden sarı renkte kristaller vermiştir.

Verim : 140 mg (%56)

Erime noktası, I.R.spektrumu, U.V.spektrumu ve n.m.r. spektrumunun (Şekil 3) kaynak bulguları ^(8,10) ile uyum içinde olduğu ve maddenin 1-N-fenilaminometil-2-naftol (35) olduğu anlaşılmıştır.



(35)

5.3.2 Etanolün Kaynama Noktasında :

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol (24) (20mg, 1mmol) ve anilin (93mg, 1mmol), susuz etanol (25 ml) içerisinde, etanolün kaynama noktasında, geri soğutucu altında, 12 saat ısıtılmıştır. Etanolün vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, ham-ürünün pozitif ferrik klorür testi verdiği görülmüştür. Ham-ürün, ince tabaka kromatografisinde ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$) tek maddenin varlığını ($R_f = 0,63$) göstermiştir. Etanolden açık sarı renkte kristaller elde edilmiştir.

Verim : 174,3 mg (%70)

Erime noktası, I.R.spektrumu, U.V.spekturumu ve n.m.r. spekturumlarından maddenin 1-N-fenilaminometil-2-naftol (35) olduğu anlaşılmıştır.

5.4. 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) Dimerleşme

Reaksiyonu :

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol (24) (201 mg, 1mmol), toluen(10 ml) içinde azot atmosferinde, 150° de, 5 saat ısıtılmıştır. Toluenin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, ham ürünün negatif ferrik klorür testi verdiği anlaşılmıştır. Ham ürünün ince tabaka kromatografisinde (SiO₂, CHCl₃) yürümeyen kısım ile birlikte, tek madde (R_f = 0,65) olduğu gözlenmiştir. Ham ürün, eterden sarı renkte kristaller oluşturmuştur.

Verim : 58 mg (%37).

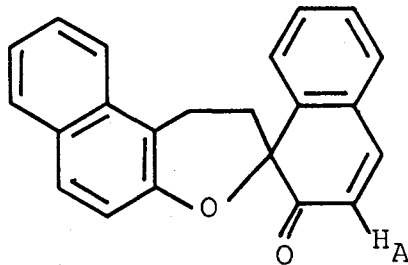
Erime noktası : 140-142° (Kaynaklar : 143 ve 139-141°) (26,27)

I.R.Spektrumu (KBr), ν_{\max} : 1670 cm⁻¹ (C=O karbonil grubu), 1600, 1590, 800, 740 cm⁻¹ (aromatik yapı), 1225, 1170, 1110, 1070 cm⁻¹ (eter pikleri).

U.V.Spektrumu (Etanol), λ_{\max} : 255, 270(sh), 289, 302, 344(sh), nm. HCl ilavesi ile U.V.spektrumunda pek değişiklik olmadığı anlaşılmıştır.

N.m.r.Spektrumu (DMSO-d₆), τ : 1,73-2,78 (1H, m, aromatik protonlar), 3,59 (1H, d, J = 9Hz, H_A - aromatik protonu), 6,86 (2H, m, -CH₂- metilen protonları), 7,52 (2H, m, -CH₂- metilen protonları) (Şekil 4).

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



(44)

5.5 2-Naftol, Formaldehit ve Anilinin Benzen içinde

Isıtılması :

2-Naftol (1,44 g, 0,01 mol), formaldehit (0,30 g, 0,01mol) ve anilin (0,93 g, 0,01 mol), benzen (10 ml) içinde, azot atmosferinde, geri soğutucu altında, 30 dakika ısıtılmıştır. Benzenin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, ham-ürünün, ince tabaka kromatografisinden ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$), başlangıç maddeleri, polimerimsi madde ile birlikte tek ürün içerdiği anlaşılmıştır. Anilinin R_f değerinin (0,82), ürünün R_f değerine (0,88) yakın olması saflaştırmayı zorlaştırmıştır. Preparatif ince tabaka kromatografisi ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$) ile anilinden ($R_f = 0,82$) saflaştırılan madde ($R_f = 0,88$), eter ve etanolden, ipeğimsi, iğne şeklinde kristaller vermiştir.

Verim : 0,87 g (%35).

Maddenin erime noktası $129-131^\circ$ olarak bulunmuştur. Daha önce sentezlenen 1-N-fenilaminometil-2-naftolün (35) erime noktası $118-120^\circ$ olarak bulunduğu için, elde edilen maddenin orto-çevrilmiş ürün (36) olabileceği düşünülmüştür. Fakat infrared spektrumu (KBr), primer aminler için gözlenmesi gereken simetrik ve asimetric gerilimleri vermemiştir.

I.R Spektrumu (KBr), ν_{\max} : $3560-3400 \text{ cm}^{-1}$ ve 3270 cm^{-1} (OH ve NH grubu), $1625, 1600, 1510, 1495, 765, 750 \text{ cm}^{-1}$ (aromatik yapı).

N.m.r Spektrumu, madde CDCl_3 de çözünmediği için, DMSO-d_6 ilave edilerek alınmıştır. Halbuki Mannich bazının (35) n.m.r. spektrumu CDCl_3 de alınmıştır. Erime noktasının farklı olması ve kloroformda çözünmemesine rağmen, n.m.r. spektrumunda $-\text{CH}_2-$ metilen protonları için beklenen τ değerinde ($\sim 6,20 - 6,50$)

pike rastlanmamıştır. Bunun üzerine yapının Mannich bazı (35) olabileceği düşünülmüştür.

5.6. 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24), Anilinle

Benzen içinde Isıtılması :

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol (24) (201 mg, 1mmol), ve anilin (0,093 g., 1mmol), benzen (5 ml) içinde, azot atmosferinde, 30 dakika geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Ham-ürünün ince tabaka kromatografisi ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$), ürünün başlangıç maddeleri ve polimerimsi madde ile birlikte tek ürün içerdiğini göstermiştir. Anilinin R_f değerinin (0,82), ürünün R_f değerine (0,88) çok yakın olması saflaştırmayı zorlaştırmıştır. Preperatif ince tabaka kromatografisi ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$) ile saflaştırılan madde ($R_f=0,88$), eter ve etanolden parlak-beyaz renkte, iğne şeklinde kristaller vermiştir.

Verim : 70 mg (%28).

Erime noktası (129-131^o) ve spektroskopik verilerden maddenin, Blout ve Corley metoduna göre elde edilen Mannich bazı ile aynı olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlardan, reaksiyon ürününün 1-N-fenilaminometil-2-naftol (35) olduğu düşüncesi kuvvetlenmiştir.

5.7. 1-(N-Asetil-N-fenilaminometil)-2-naftol (76)

1- N-fenilaminometil-2-naftol (35) (249 mg, 1mmol), asetik anhidrit (102 mg, 1mmol), kullanılmadan az önce damıtılmış piridin (5 ml) içinde, oda sıcaklığında, azot atmosferinde, 6 saat karıştırılmıştır. Piridin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, ham-ürünün ince tabaka kromatografisi ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$), tek ürünün varlığını göstermiştir. Etanolden beyaz renkte kris-

taller elde edilmiştir.

Verim : 222 mg (%76).

E.n. : 174-176°.

I.R.Spektrumu(CHCl₃), ν_{\max} : 3100 cm⁻¹ (-OH), 1640 (amid piki), 1615, 1580, 1510, 1492 (aromatik yapı).

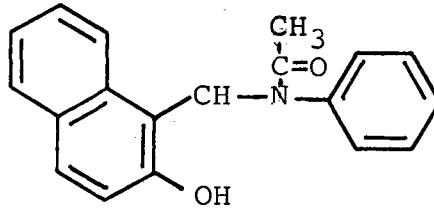
U.V.Spektrumu (Metanol) λ_{\max} : 248, 262, 292, 316, 337nm.

HCl, λ_{\max} : 248, 262(sh), 272(sh), 282, 292, 316, 337nm.

NaOH, λ_{\max} : 248, 262, 279, 290, 300, 380nm.

N.m.r.Spektrumu(CDCl₃), τ : 0,26(1H,s,OH-protonu, D₂O ilavesi ile yok olmuştur), 1,86-2,94(11H, m, aromatik protonlar), 4,50 (2H,s,-CH₂-metilen protonları), 8,04(3H,s,-CH₃ metil protonları) (Şekil 5).

Spektroskopik verilerden, maddenin 1-(N-asetil-fenilaminometil)-2-naftol (76) olduğu anlaşılmıştır.



(76)

5.8. N,O-Diasetil-1-(N-fenilaminometil)-2-naftol (77)

1-N-Fenilaminometil-2-naftol (35) (249 mg, 1mmol), asetik anhidrit (1,0 g, 10mmol) ve susuz sodyumasetat (330 mg), azot atmosferinde, geri soğutucu altında, 12 saat ısıtılmıştır. Ürün, 5 ml sıcak su üzerine dökülmüştür. Su fazı, kloroform ile özütlenmiştir. Kloroformun vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, ham-ürün etanolden beyaz kristaller vermiştir.

Verim : 266,4 mg (%80).

E.n. : 103-104°.

I.R.Spektrumu (CHCl_3) ν_{max} : 1750 cm^{-1} (karbonil grubu),
1640 cm^{-1} (amid grubu), 1625, 1590, 1510, 1490 cm^{-1} (aromatik
yapı).

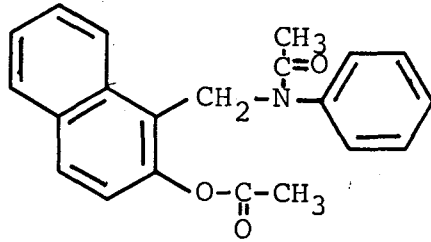
U.V.Spektrumu (Metanol) λ_{max} : 233, 274, 282, 292 (sh),
307, 321 nm.

HCl, λ_{max} : 234, 274, 284, 292 (sh), 308, 323 nm.

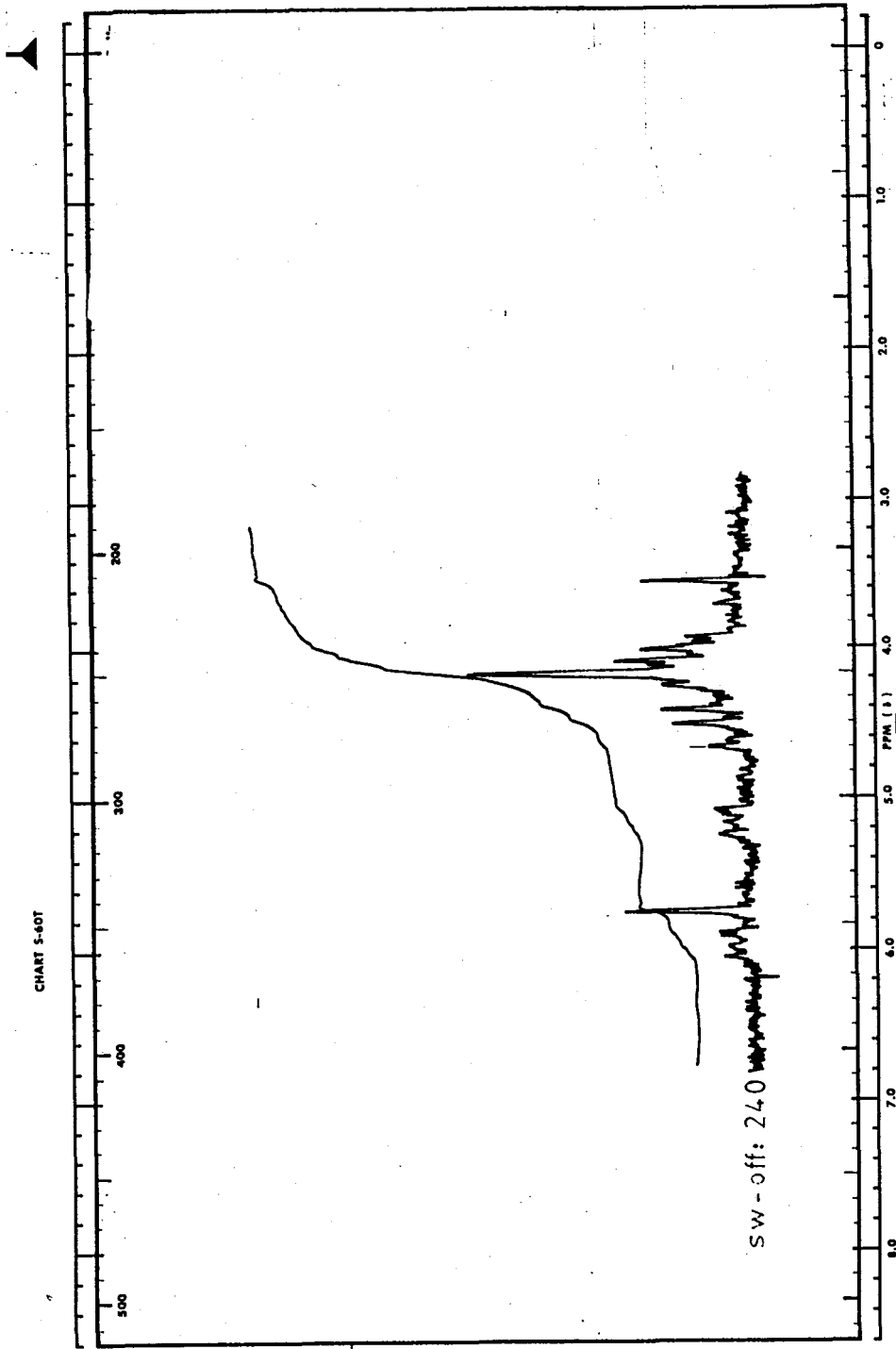
NaOH, λ_{max} : 254, 281, 291, 322 (sh), 339, 363 nm.

N.m.r.Spektrumu (CDCl_3), τ : 1,42-3,00 (11H, m, aroma-
tik protonlar), 4,34 (2H, s, $-\text{CH}_2-$ metilen protonları), 7,76 (3H, s,
 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ metil protonları), 8,16 (3H, s, $-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ metil protonla-
rı) (Şekil 6).

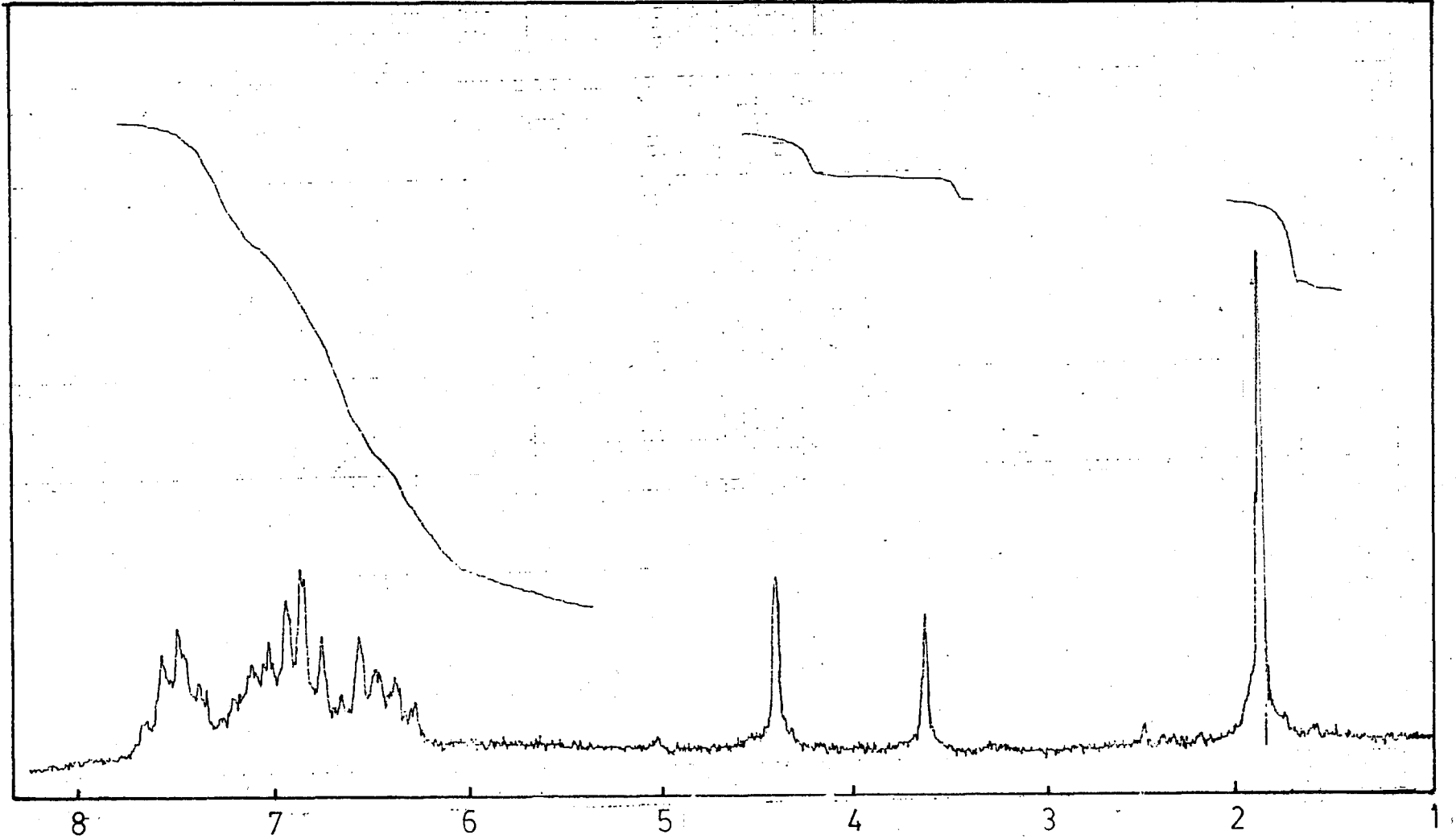
Spektroskopik bulgular yapının, N,O-diasetil türevi (77)
olduğunu doğrulamıştır.



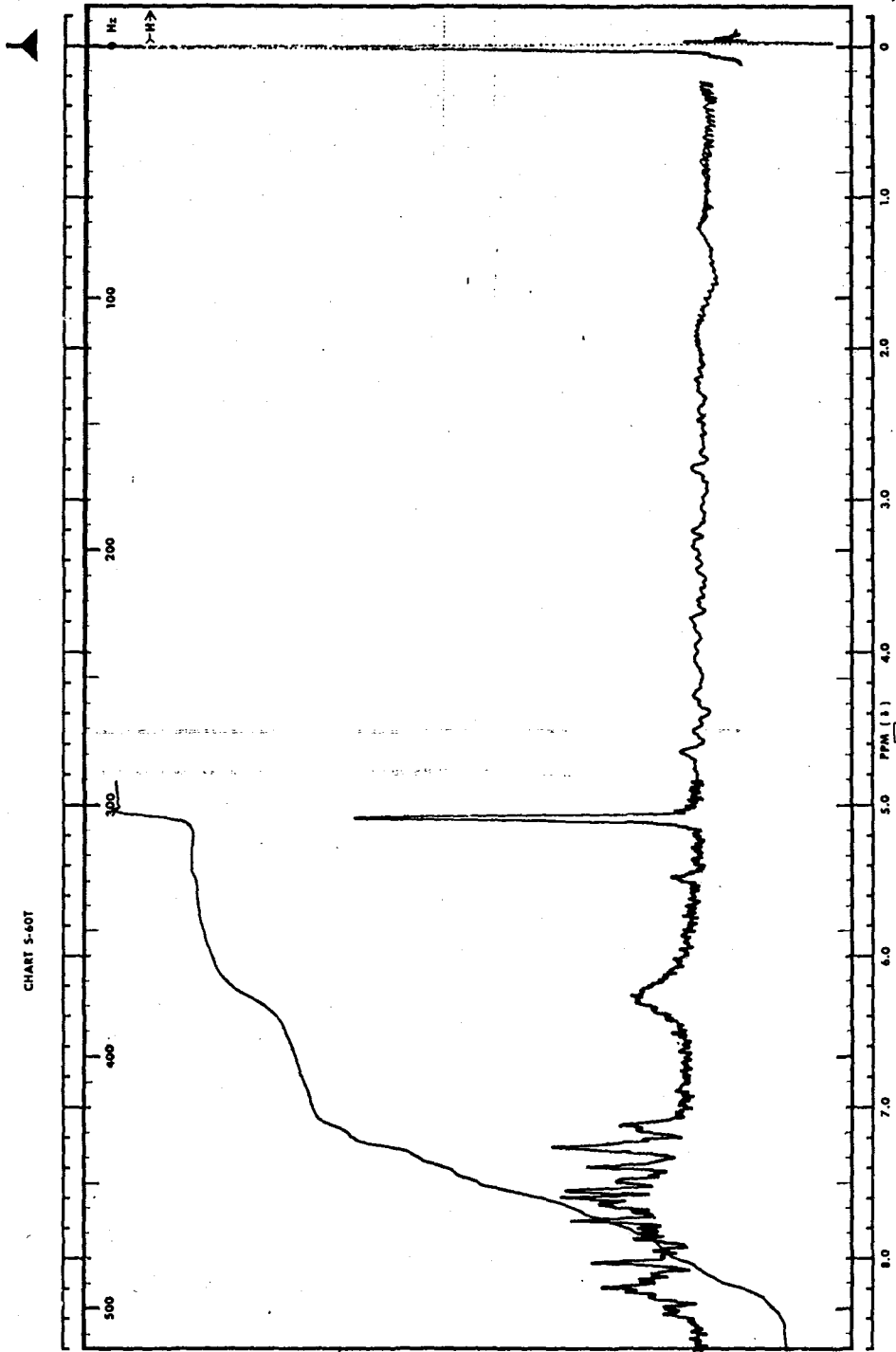
(77)



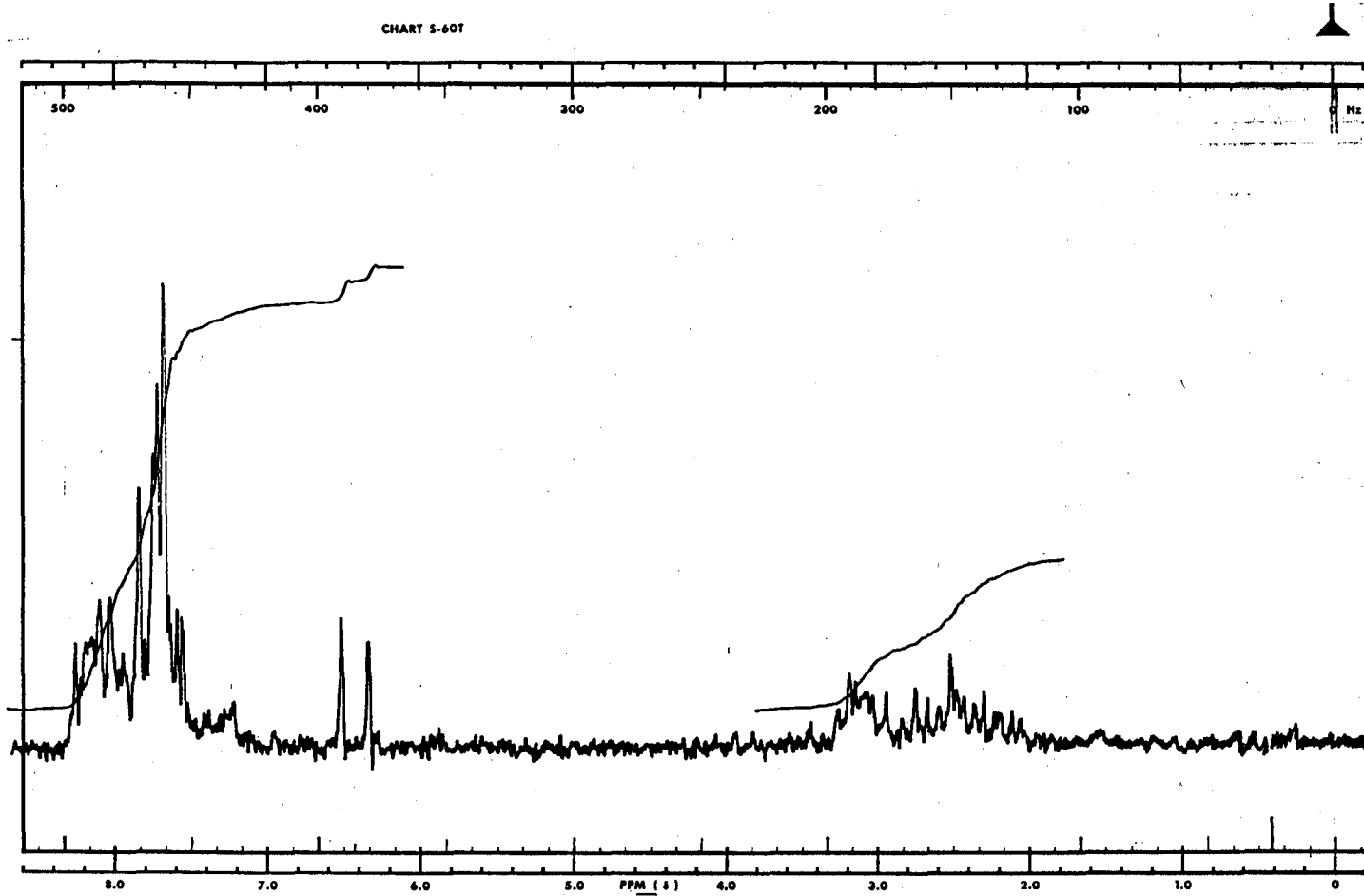
Şekil 1. Dibenz[a,h]akridinin (70) n.m.r. Spektrumu.



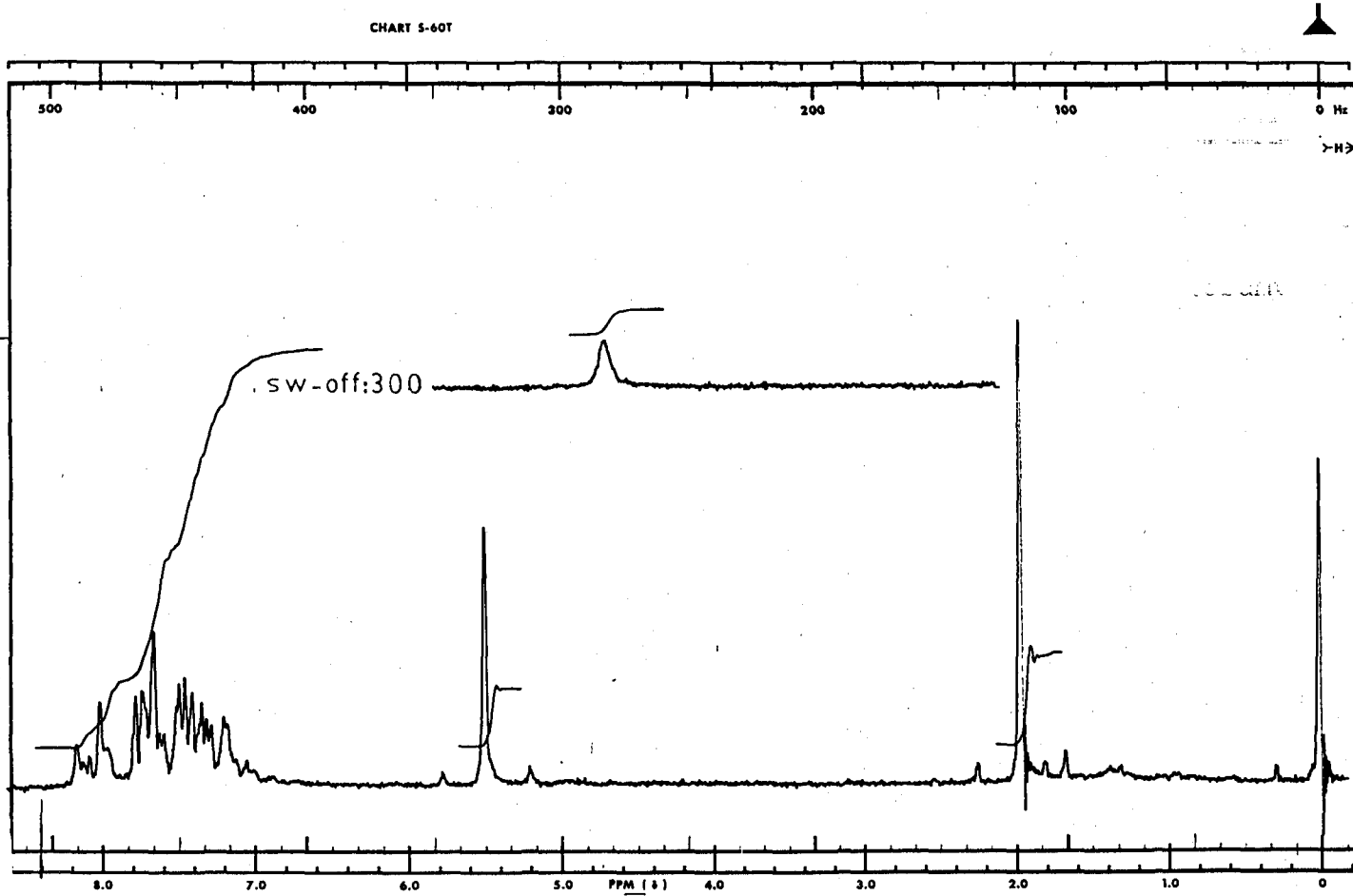
Şekil 2. 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol (24) ve 1-N-Fenilaminometil-
-2-naftol (35) karışımının n.m.r. Spektrumu..



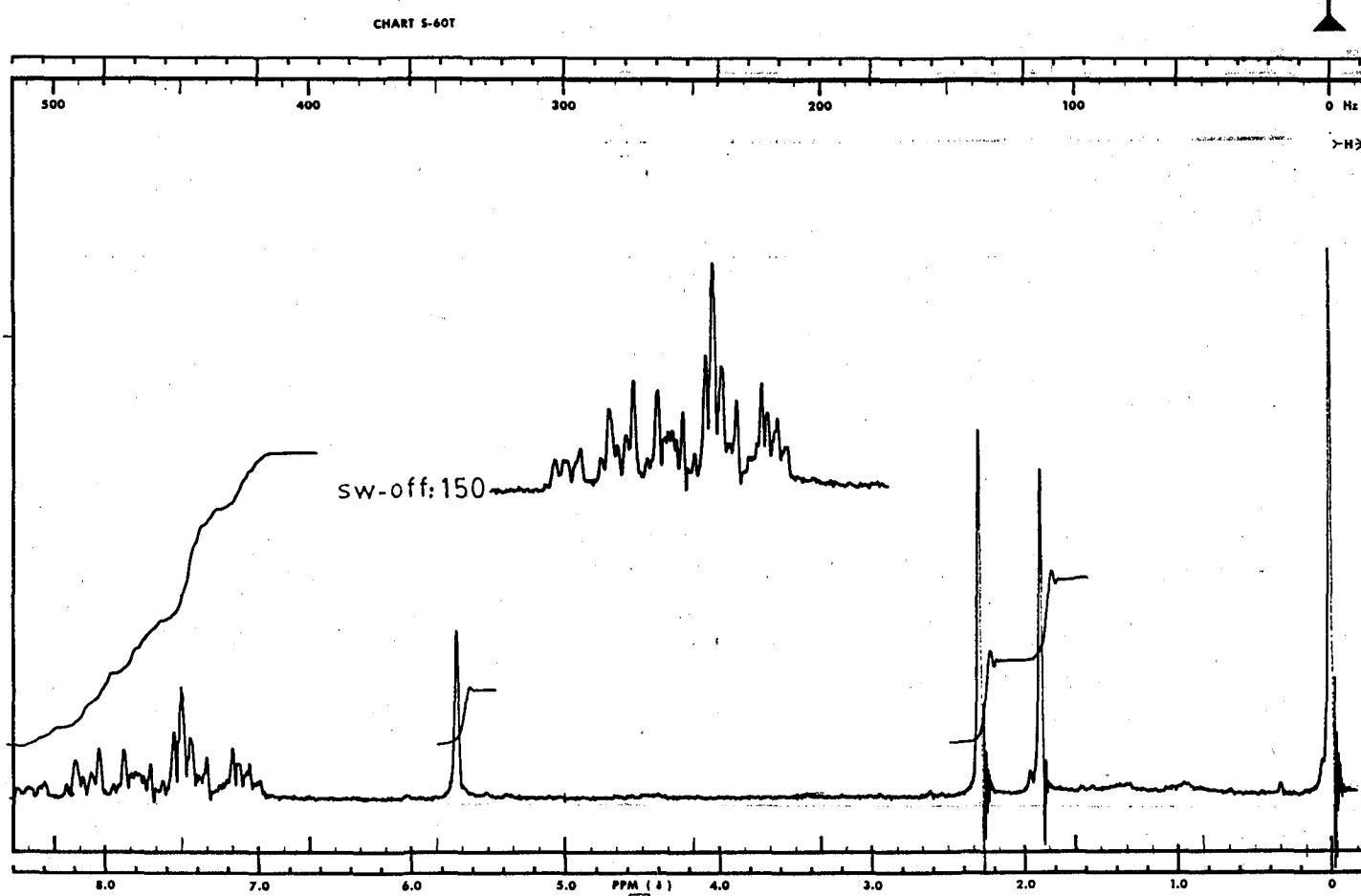
Şekil 3. 1-N-Fenilaminometil-2-naftolin(35) n.m.r. Spektrumu.



Şekil 4. 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24), Dimerinin (44)
n.m.r. Spektrumu.



Şekil 5. 1-N-Asetil-N-fenilaminometil-2-naftolün (76) n.m.r.Spektrumu.

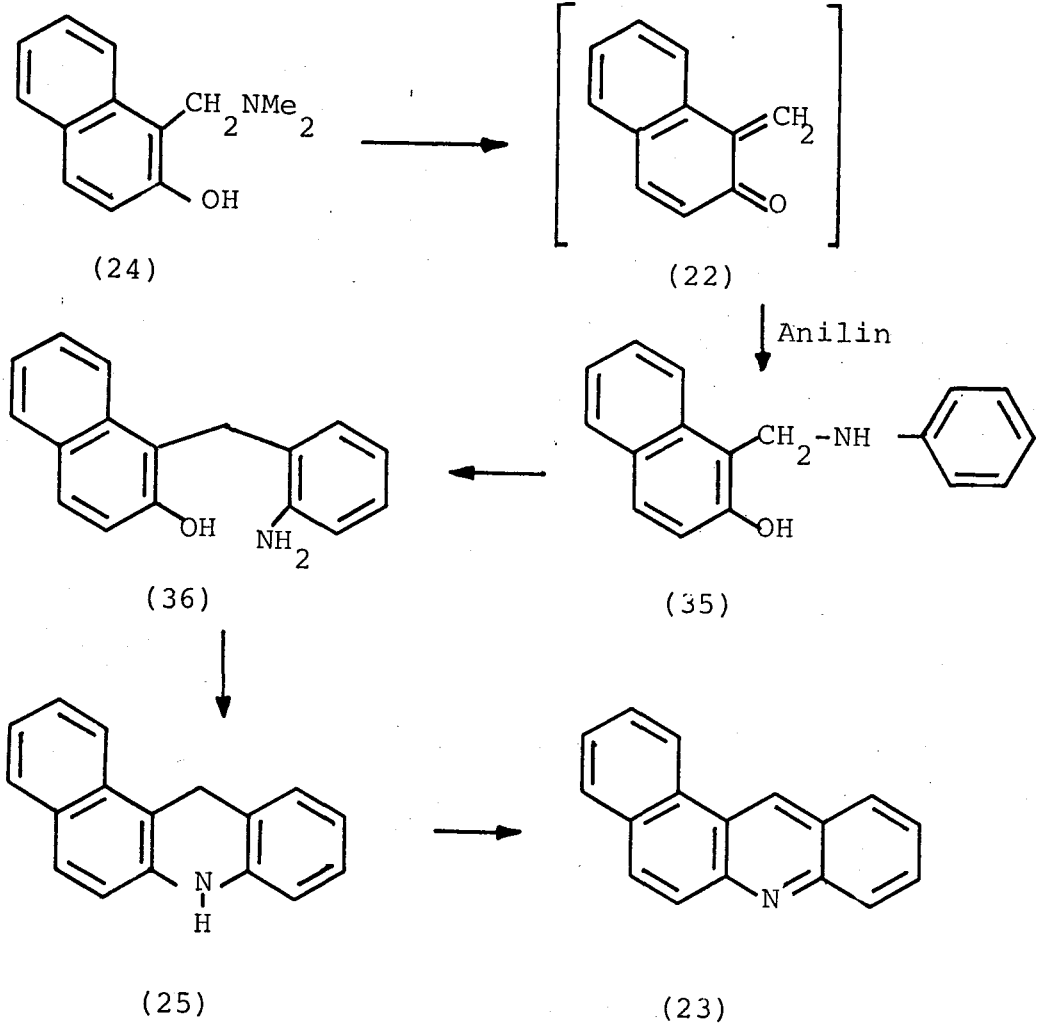


Şekil 6. N,O-Diasetil-1-(N-fenilaminometil)-2-naftolün (77)

n.m.r. Spektrumu.

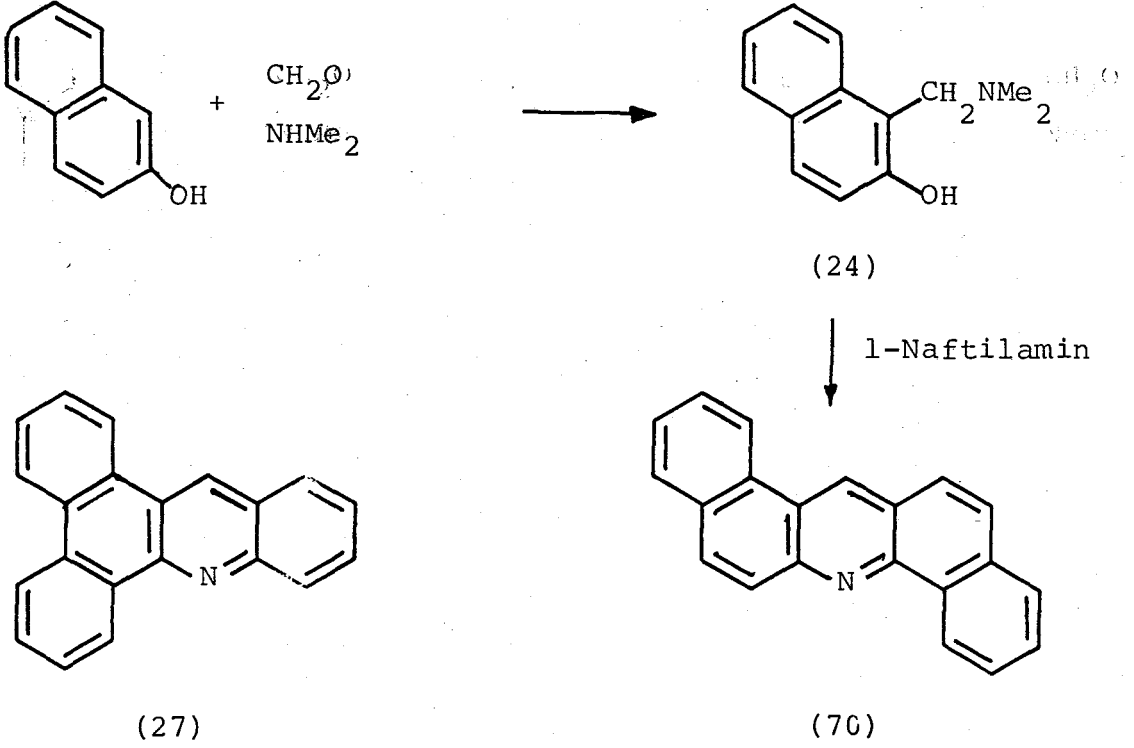
VI. TARTIŞMA :

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) anilinlerle pirolizinin, naftalin-kinon-metid (22) ara-ürünü üzerinden polisiklik heteroaromatik maddeleri oluşturma düşüncesi desteklenmek istenmiştir.(Şema 6, Sayfa 12).



Şema 6

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftol (24), Synder ve Burke metoduna göre hazırlanmıştır^(34,35). Erime noktasının ve spektroskopik verilerin kaynak bulguları ile uyum içinde oldukları anlaşılmıştır^(34,35).



Daha sonra, 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftol (24), 1-naftilamin ile, difenileterli ortamda, azot atmosferinde, 200° de, geri soğutucu altında, 8 saat ısıtılmıştır. Difenil-eterin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, ham-ürün negatif ferrik klorür testi vermiştir. Ham-ürün, ince tabaka kromatografisinde (SiO₂, CHCl₃) tek madde göstermiştir. Eter-^(36,39) den sarı renkte, iğne şeklinde (e.n : 228-229°; kaynak : 228°) kristaller elde edilmiştir. İnfrared spektrumunda (KBr), 1600, 800 ve 740 cm⁻¹ de aromatik halkaya ait pikler gözlenmiştir.

Ullmann ve Fedvadjian reaksiyonuna göre, 2-naftol, formaldehit ve 1-naftilaminin ısıtılması ile elde edilen dibenz[a,h]akridinin(70), kaynak taramasında n.m.r. spektrum verilerine rastlanmamıştır⁽³⁶⁻³⁹⁾. Fakat, alınan n.m.r. spektrumu (CDCl₃), dibenz[a,h]akridinin (70) yapısını doğrulamıştır (Şekil 1). Bir-protonluk, sıfır τ değerindeki doubletın (J_{8,9} = 9Hz), azotun elektronegativitesinden dolayı, H₈-protonuna ait olduğu anlaşılmıştır. Bu değerlendirme yapılırken, fenantrol Mannich ba-

zının (26) anilinle pirolizinden oluşan dibenz[a,c]akridinin (27) n.m.r.spektrum verisinden faydalanılmıştır^(7,8). Dibenz^{a,c}akridinde (27) H₈-protonu, diğer aromatik protonlardan daha düşük alanda (0,47 τ) gözlenmiştir^{5),8)}. Bir-protonluk, 0,22 τ değerindeki yayvan singletin, benz[a]akridinlerin n.m.r.spektrum verileri ile karşılaştırıldığında (Tablo 5)^(7,8) H₁₄-protonuna ait olduğu anlaşılmıştır. Bir-protonluk, 0,82 τ değerindeki doublet (J_{1,2} = 9Hz) ise, H₁-protonuna ait olduğu tablo 5 deki verilerle karşılaştırılarak işaretlenmiştir. On-protonluk, 1,26-2,42 τ bölgesindeki multipletin, diğer aromatik protonlara ait olduğu anlaşılmıştır.

Benz[a]akridin	H ₁	H ₁₂	Diğer aromatik protonlar	Diğerleri
(23)	1,18(d)	0,42(s)	1,67-2,46(m)	
8-amino-(23)	1,33(d)	0,74(s)	2,08-3,12(m)	4,9(-NH ₂)
8-metoksi-(23)	1,31(d)	0,66(s)	1,78-2,99(m)	5,88(-OMe)
8,10-dimetoksi-(23)	1,35(d)	0,85(s)	1,85-3,30(m)	5,94 ve 6,08(-OMe)
10-metil(23)	1,38(d)	0,82(s)	1,83-2,47(m)	7,46(Me)

Tablo 5. Benz[a]akridinlerin (23) n.m.r.spektrum değerleri (τ).

6.1 Kinon-Metid Olasılığının Araştırılması :

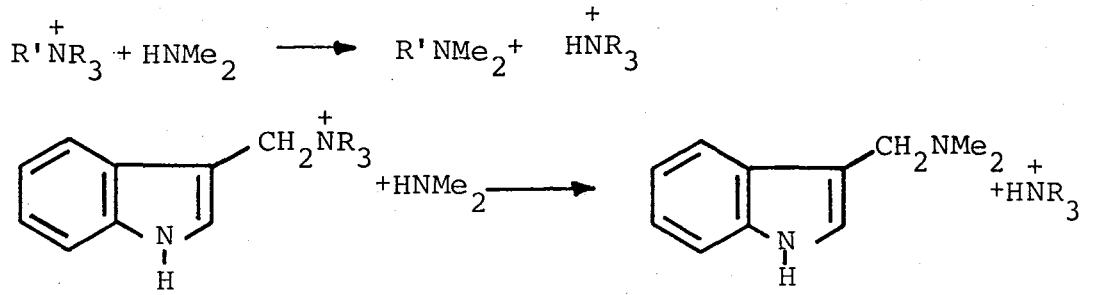
6.1.1. 1-N-Fenilaminometil-2-naftolün (35) Oluşumu :

D.W.Young ve çalışma arkadaşları, önceleri kinon-metidin, Mannich bazlarının veya hemiasitallerin anilinle pirolizinde, reaksiyon ortamında oluştuklarını düşünmüşlerdi^(3,6,7,8).

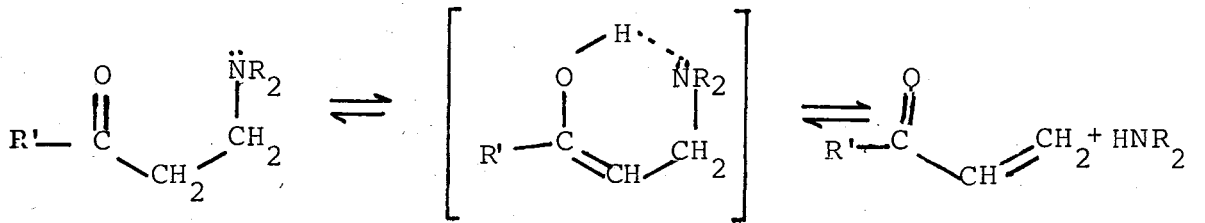
Aynı çalışma grubu, daha sonra bu düşüncelerini değiştirmişler, Mannich bazlarının ve hemiasitallerin, anilinlerle ısıtılması sonunda, polisiklik heteroaromatik maddeleri, kinon-metid ara ürünü üzerinden değil de, başka bir mekanizma üzerinden

oluşturduğunu ileri sürmüşlerdir⁽¹⁰⁾ (şema 5 ve şema 7, sayfa 11 ve 16). Bu sonuç, pirano-piridon (12) ve pirano-kinolon (5) gibi hemiasitallerin ve kinolon-Mannich bazının (10) anilinlerle pirolizi için doğru olabilir. Çünkü, D.W.Young ve çalışma arkadaşları, bu sonuca, pirano-kinolonu (5) ve kinolon Mannich bazını (10) başlangıç maddesi olarak kullandıkları zaman varmışlardır⁽¹⁰⁾. Bu sonuçların, kinolon ve piridondan daha aromatik olan fenolik Mannich bazlarına uygulanmaması gerekir.

Kuaterner amonyum tuzlarının, primer veya sekonder aminlerle ısıtıldıkları zaman, amin-yer-değiştirme reaksiyonları verdikleri bilinmektedir⁽⁴⁰⁻⁴³⁾. Benzer reaksiyonlar, indol Mannich bazlarında da görülmüştür⁽⁴⁴⁾.



Amin-eliminasyon reaksiyonları, β -amino-ketonlarda da gözlenmiştir. Ürün olarak, α - β doymamış karbonil maddesi (en-on) oluşmuştur⁽⁴⁵⁾.



Amonyagin, primer ve sekonder aminlerin, α - β doymamış ketonlara, altı üyeli şelat halkası üzerinden 1,4-katılması yapıldığı bilinmektedir⁽⁴⁵⁻⁴⁷⁾. Bu ara-ürünün, amin-eliminasyon

reaksiyonlarında da görülmesi gerekir. Bimoleküler amin-yer-değiştirme reaksiyonlarını ketonik Mannich bazlarının da vermesi beklenir.

orto-Aminofenoller(24), ketonik Mannich bazlarının enolik halidirler. Fenolik hidrojen atomunun, azot atomuna bağlı olduğu bilinmektedir^(14,48).

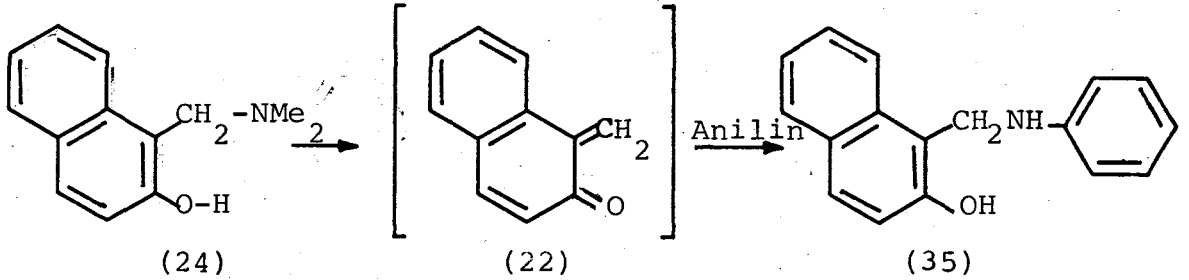
1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) anilinle pirolizinde, dimetilaminin, anilinle yer-değiştirmesi beklenir. Çünkü, 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftolün (24), morfolin ve piperidin ile ısıtıldıkları zaman, amin-yer-değiştirme reaksiyonlarını verdikleri bilinmektedir⁽³⁴⁾

Bu nedenlerle, 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftolün (24) anilinle pirolizinde, ilk basamak olarak, molekül-içi hidrojen bağından dolayı, kinon-metidin (22) oluşması ve oluşan naftalin-kinon-metide (22), anilinin 1,4-katılma reaksiyonu ile katılması beklenir.

2-Naftol Mannich bazının (24) anilin ile amin-yer-değiştirme reaksiyonu, oda sıcaklığında, susuz etanol içinde, 72 saat karıştırılarak denenmiştir. Etanolün vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, ham-ürünün pozitif ferrik klorür testi verdiği görülmüştür. Ham-ürünün n.m.r.spektrumundan (Şekil 2), dimetilamin ile anilinin yer değiştirdiği, fakat 2-naftol Mannich bazının (24), %35'nin değişmeden kaldığı anlaşılmıştır. Ham-ürün, ince tabaka kromatografisi ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3\text{-MeOH-}\%1$) ile saflaştırıldıktan sonra, etanolden sarı-renkte kristaller (e.n: 118-120^o; Kaynak : 118-120) vermiştir^(8,10).

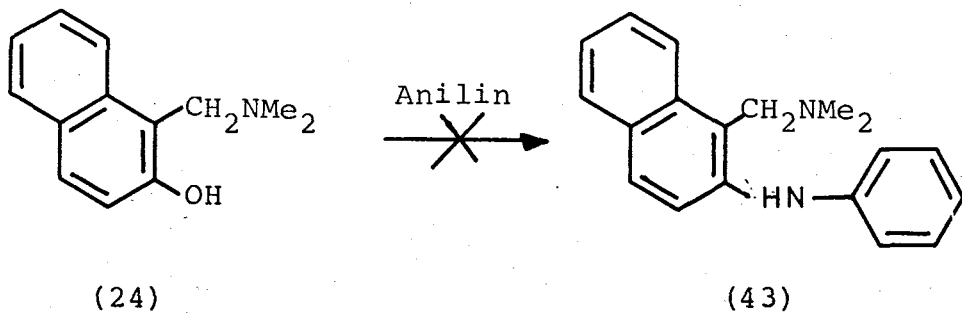
IR ve U.V. Spektrumları ile n.m.r.spektrumunun (şekil 3), kaynak verileri ile uyum içinde olduğu anlaşılmıştır^(8,10).

Amin-yer-değiştirme reaksiyonu etanolün kaynama noktasında da denenmiş, ürünün tamamen anilin yer-değiştirmiş Mannich bazı (35) olduğu kanıtlanmıştır.

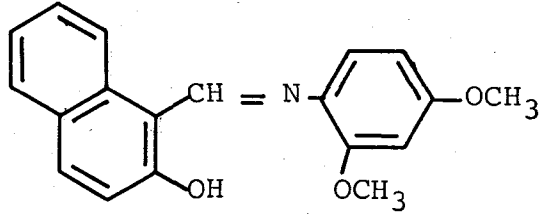


Bu reaksiyon sonunda, 2-naftol Mannich bazının (24), anilinle pirolizinin ilk basamağında naftalin-kinon-metidin(22) oluştuğu söylenebilir. Çünkü, fenolik hidrojen ile amin azotu arasındaki molekül-içi etkileşimden dolayı, 2-naftol Mannich bazı (24) kuaterner amonyum tuzu halinde bulunur. Kuaterner amonyum tuzu da, dimetilamin eliminasyonu ile naftalin-kinon-metidi (22) verebilir. Reaksiyon ortamında bulunan anilinde, oluşan naftalin-kinon-metid (22) ile 1,4-katılması yapar ve 1-N-fenilaminometil-2-naftolü (35) verir.

2-Naftol Mannich bazındaki (24) dimetilamin ile anilinin yer değiştirmesinin gösterilmesi ile D.W.Young ve çalışma arkadaşlarının belirttikleri gibi anilinin, 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftolün (24), hidroksil grubu ile yer değiştirerek diamin (43) oluşturmadığı anlaşılmıştır.



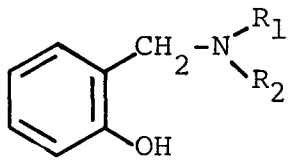
Naftalin-kinon-metidin (22), 2-naftol Mannich bazının (24) anilinle pirolizinin ilk basamağında, reaksiyon ortamında oluştuğunu destekleyen başka deliller de kaynaklardan bulunmuştur. Bunlardan birincisi, D.W.Young ve çalışma arkadaşlarının, 2-naftol Mannich bazının (24), 2,4-dimetoksianilinle pirolizinde, beklenen benzakridinin yanında Schiff bazını (71), %16 verimle elde etmeleridir (7,8).



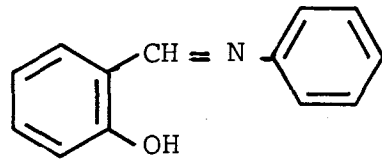
(71)

İkinci destekleyici kanıt da, fenol Mannich bazının (20) anilinle pirolizinde, akridinle (17) birlikte, iminin (18), oluşmasıdır (7,8).

Üçüncü destekleyici kanıt ise, flavanın (16) anilinle pirolizinde, akridinle (17) birlikte imin (18) ve aminin (19, $R_1=H$, $R_2=Ph$) oluşmasıdır (6).



(19)



(18)

İmin (71) ve (18), anilin-yer-değiştirmiş Mannich bazlarının oksitlenmesi ile oluşabilirler.

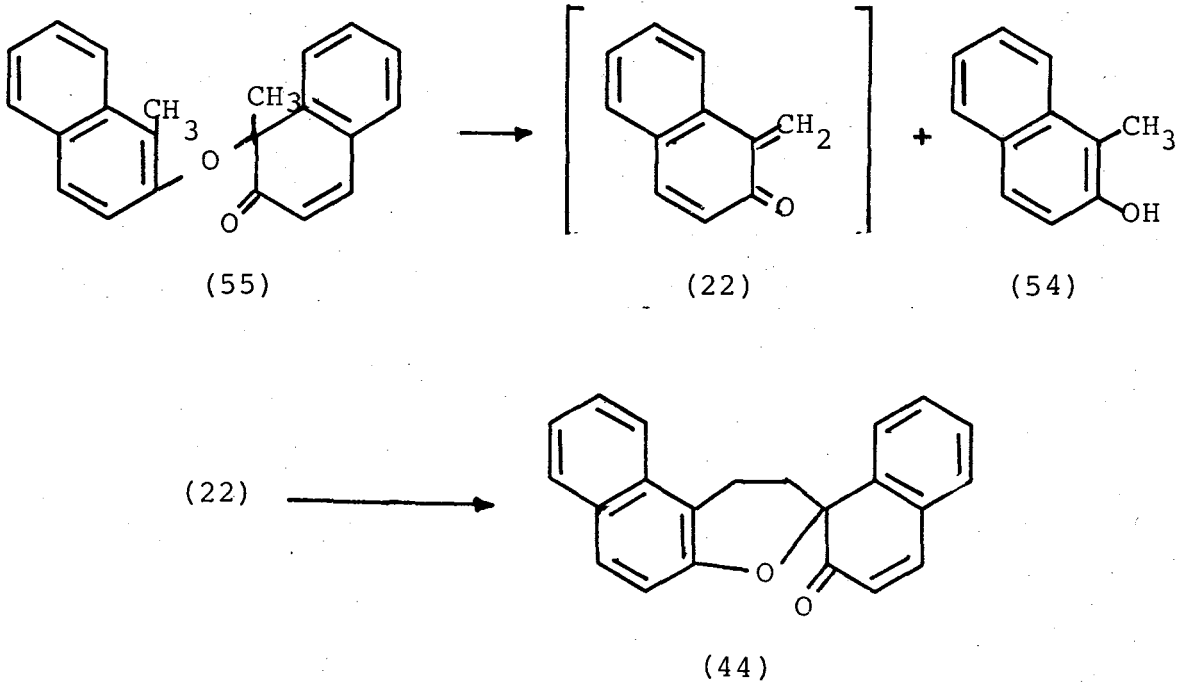
6.1.2. Naftalin-Kinon-Metid-Dimerinin (44) Oluşumu :

Kinon-metidlerin, tipik bir reaksiyonu da dimerlerini oluşturduğu polimerleşme reaksiyonlarıdır (Sayfa 23).

10-Hidroksimetil-9-fenantrolün (61) ve 10-N,N-dimetilamino-

metil-9-fenantrolün (26) kararsız oldukları ve fenantren-kinon-
metidin (62), dimerini (45) oluşturdukları bilinmektedir (Say-
fa 25). Dimerin (45) yapısı, i.r. ve u.v.spektroskopik verile-
ri ve kimyasal analizle doğrulanmıştır⁽¹⁵⁾.

1-Metil-2-naftolün (54) dehidrojenasyonu ile oluşan dime-
rin (55), ksilen içinde ısıtıldığı zaman, başlangıç maddesi (54)
ile birlikte, naftalin-kinon-metid dimerini (44) verdiği bilin-
mektedir⁽²⁶⁾ (Sayfa 24).



Naftalin-kinon-metid dimerini (44) oluşturmak için, naf-
talin-kinon-metid (22) öncüsü olarak, 1-N,N-dimetilaminometil-
-2-naftol (24) kullanılmak istenmiştir. 2-Naftol Mannich bazı (24),
susuz toluen içinde ısıtılmıştır. Toluenin vakum altında uzak-
laştırılmasından sonra, ham-ürün negatif ferrik klorür testi
vermiştir. Ham-ürünün ince tabaka kromatografisi ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$),
yürümeyen kısım ile birlikte, tek madde göstermiştir. Preparatif
ince tabaka kromatografisi ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$) ile saflaştırılan mad-
de, eterden sarı renkte kristaller vermiştir. Erime noktasının,

kaynak erime noktası ile aynı olduğu görülmüştür⁽²⁶⁾. Kaynak bilgilerinde erime noktası ve kimyasal analiz dışında, spektroskopik verilere rastlanmamıştır.

Maddenin infrared spektrumu, fenantren-kinon-metid dimerinin (45) infrared spektrum (kaynak) verisi ile karşılaştırılarak işaretlenmiştir⁽¹⁵⁾. Elde edilen naftalin-kinon-metid dimerinin (44) infrared spektrumu, 1670 cm^{-1} de karbonil absorpsiyonu vermiştir. Bu değer, karbonil absorpsiyonu 1675 cm^{-1} olan fenantren-kinon-metid dimerinin (45), infrared spektrum verisi ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

Maddenin ultraviyole spektrumunda, 255,270(sh), 289, 302 ve 344(sh) nm'de absorpsiyon maksimumları gözlenmiş, hidroklorik asit ilavesi ile spektrumda pek değişiklik olmamıştır.

N.m.r.Spektrumunda ise (Şekil 4), 3,59 τ değerinde, bir-protonluk doubletin ($J = 9\text{Hz}$), karbonil grubuna komşu H_A -protonuna ait olduğu düşünülmüştür. Onbir-protonluk, 1,73-2,78 τ bölgesindeki multiplerin de, diğer aromatik protonlara ait olduğu düşünülmüştür. 6,86 ve 7,52 τ Değerlerindeki, ikişer-protonluk multiplerin ise, $-\text{CH}_2$ -metilen protonlarına ait oldukları anlaşılmıştır.

Bu reaksiyonun sonucundan da, 2-naftol Mannich bazının(24), ısıtıldığı zaman, reaksiyon ortamında naftalin-kinon-metidi (22) oluşturduğu söylenebilir.

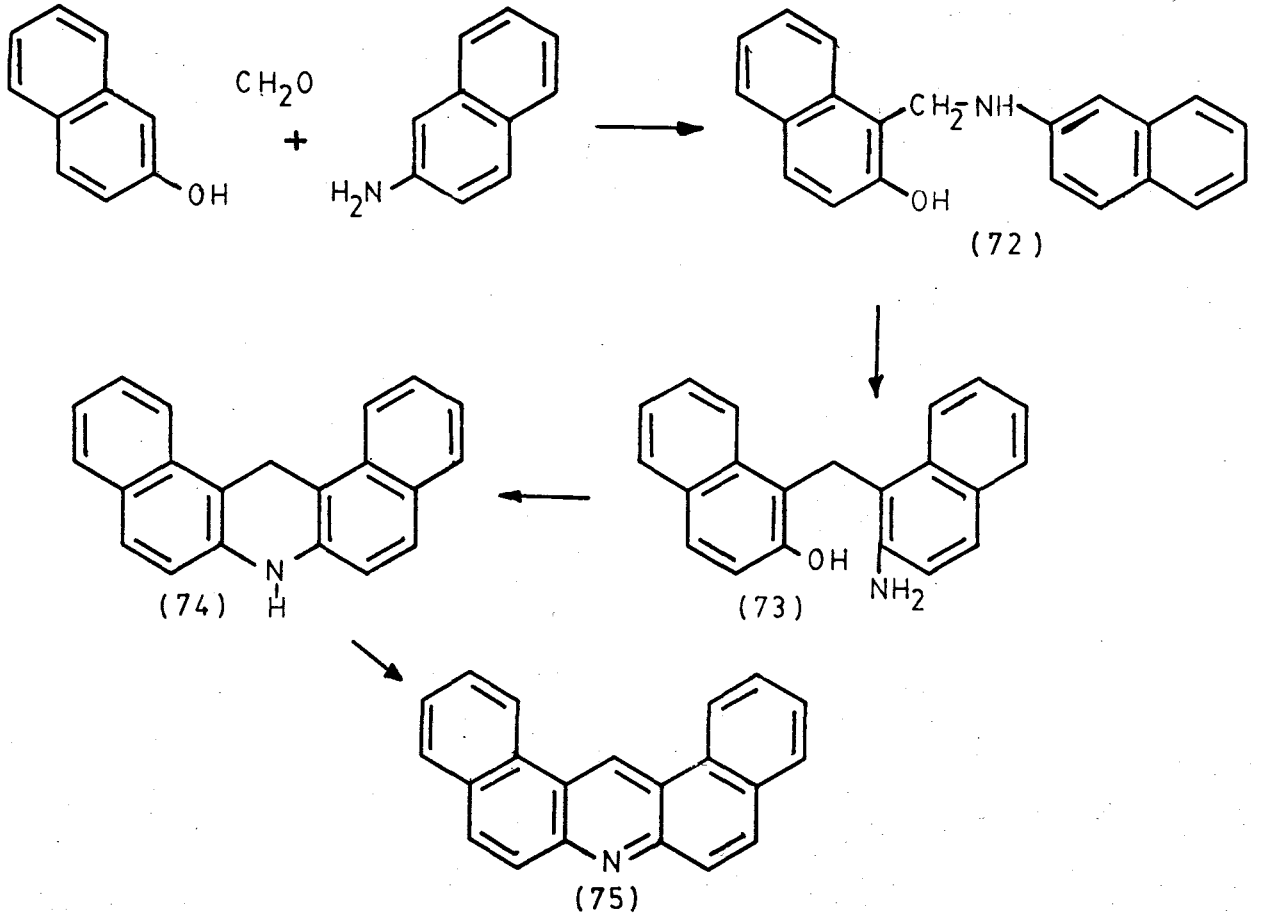
Bu çalışmada, 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftolün(24) anilinle amin-yer-değiştirme ürününü (35) vermesi ve toluen içinde ısıtıldığı zaman, beklenen naftalin-kinon-metid dimerini (44) oluşturması, naftalin-kinon-metidin (22), reaksiyon ortamında reaktif ara-ürün olarak oluştuğunu desteklemektedir. Kinon-metidlerin üçüncü tipik reaksiyonları olan Diels-Alder ürünleri-

(Şema 6'de kaynak bulgularında rastlanması (Sayfa 25) yonafthalin-kinon-
metid (22) varlığını kuvvetlendirmiştir. (22) varlığını

6.2. orto-Çevrilme Olasılığının Araştırılması :

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24), anilinle pirolizinde, reaksiyon ortamında oluşan naftalin-kinon-metid (22) ile anilin, 1,4-katılma reaksiyonunu gösterdikten sonra, mekanizma da belirtildiği gibi (şema 6, sayfa 11), orto-çevrilme olasılığı araştırılmak istenmiştir.

D.W.Young ve çalışma grubu, 2-hidroksi-1-naftaldehitin, anilinle olan reaksiyonu sonunda oluşan imini indirgeyerek elde ettikleri Mannich bazını (35), ısıttıkları zaman, orto-çevrilmiş ürünü (36) izole edememişler bunun yerine benz[a]akridinin (23) oluştuğunu görmüşlerdir (8,10).



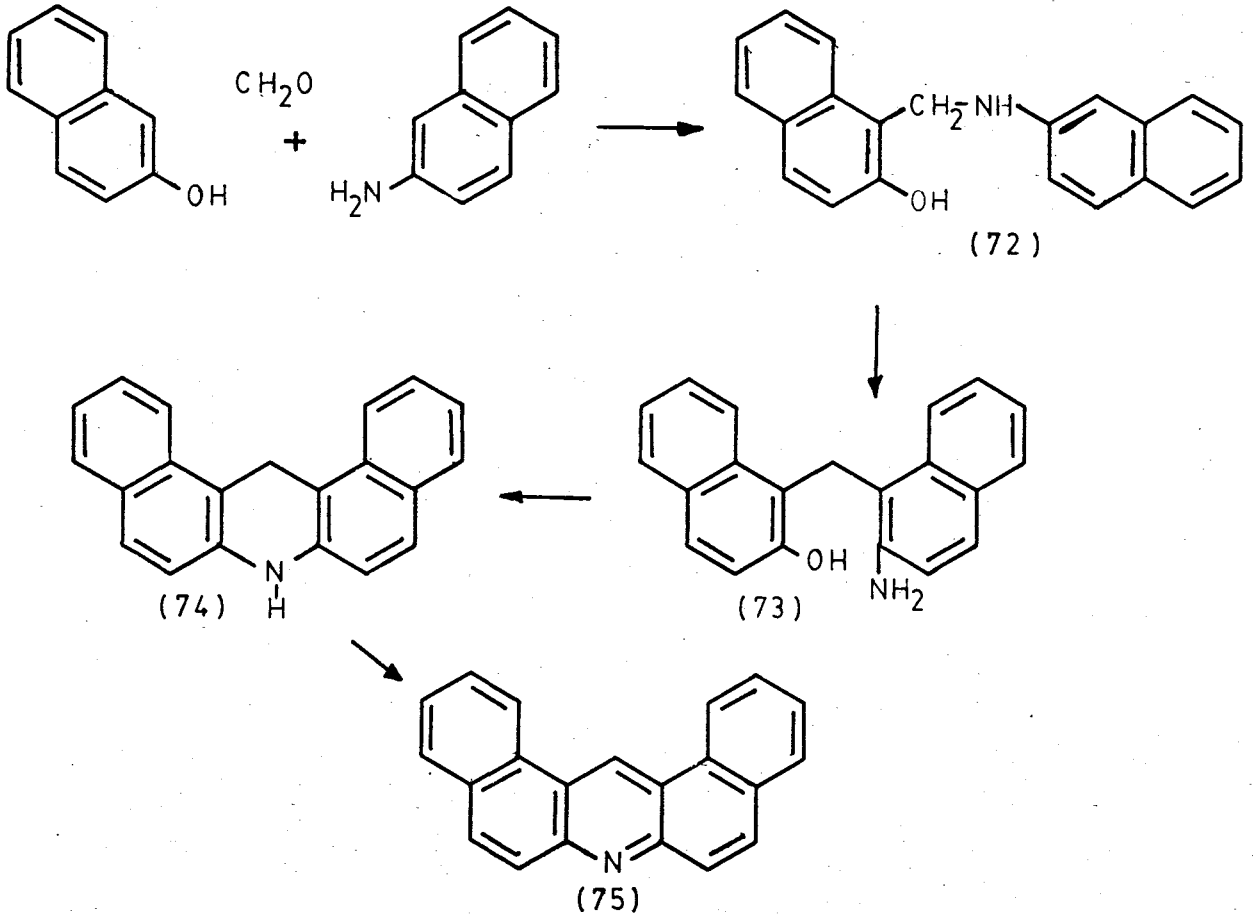
Şema 8

ne de kaynak bulgularında rastlanması (Sayfa 25), naftalin-kinon-metid (22) varlığını kuvvetlendirmiştir.

6.2. orto-Çevrilme Olasılığının Araştırılması :

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24), anilinle piroli- zinde, reaksiyon ortamında oluşan naftalin-kinon-metid (22) ile anilinin, 1,4-katılma reaksiyonunu gösterdikten sonra, mekaniz- mada da belirtildiği gibi (şema 6, sayfa 11), orto-çevrilme ola- sılığı araştırılmak istenmiştir.

D.W.Young ve çalışma grubu, 2-hidroksi-1-naftaldehitin, anilinle olan reaksiyonu sonunda oluşan imini indirgeyerek el- de ettikleri Mannich bazını (35), ısıttıkları zaman, orto-çev- rilmiş ürünü (36) izole edememişler bunun yerine benz[a]akridi- nin (23) oluştuğunu görmüşlerdir^(8,10).



Şema 8

Blout ve Corley, 2-naftol, formaldehit ve 2-naftilamini ısıttıkları zaman, dibenz[a,j]akridinin (75) şema 8 de önerilen mekanizma üzerinden yürüdüğünü göstermişlerdir⁽⁴⁹⁾.

Blout ve Corley, 2-naftol, formaldehit ve 2-naftilamini, benzen içinde, 15 dakika ısıttıkları zaman, orto-çevrilmiş ürünün (73) oluştuğunu bildirmişlerdir⁽⁵⁰⁾. Mannich bazının (72) izole edilemeyeşine neden olarak da, Mannich bazının (72) oluşması için gerekli olan ısının, orto-çevrilmesi için gerekli olan ısıya eşit olmasını göstermişlerdir⁽⁵⁰⁾.

2-Amino-2'-hidroksi-1,1'-dinaftilmetanın (73) halka kapanması ile dihidromaddesini (74) oluşturduğunu, fakat dihidromaddesinin kararsız olması nedeniyle izole edilemediğini bildirmişlerdir⁽⁴⁹⁾.

Aynı çalışma grubu, 2-naftol, formaldehit ve 2-naftilaminin çözücü kullanılmadan, Ullmann ve Fedvadjan reaksiyonuna göre, 250° de ısıtıldığı zaman dibenz[a,j]akridini (75) verdiğini açıklamışlardır⁽⁴⁹⁾.

Bu nedenle, Blout ve Corley metoduna göre 2-naftol, formaldehit ve anilin, benzen içinde azot atmosferinde, geri soğutucu altında, 30 dakika ısıtılmıştır. Benzenin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, ham-ürünün ince tabaka kromatografisinin ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$), başlangıç maddeleri ve polimerimsi madde ile birlikte tek madde içerdiği anlaşılmıştır. Anilinin R_f değerinin (0,82), saflaştırılacak maddenin R_f değerine (0,88) yakın olması saflaştırmayı zorlaştırmıştır. Preparatif ince tabaka kromatografisi ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$) ile saflaştırılan madde, eter ve etanol-den ipeğimsi, iğne şeklinde kristaller vermiştir. Maddenin erime noktasının (e.n: 129-131°), daha önce sentezlenen 1-N-fenil-

aminometil-2-naftolün (35) erime noktasından farklı olması, orto-çevrilmiş ürünün (36) oluştuğu düşüncesini desteklemiştir. Fakat, spektroskopik veriler, maddenin, 1-N-fenilaminometil-2-naftol (35) olabileceğini göstermiştir.

orto-Çevrilmiş ürünü (36) sentezleyebilmek için, 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftol (24) ve anilin, benzen içinde azot atmosferinde, geri soğutucu altında, 30 dakika ısıtılmıştır. Ham-ürünün ince tabaka kromatografisinin ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$), başlangıç maddeleri ve polimerimsi madde ile birlikte hemen hemen tek madde içerdiği anlaşılmıştır. Preparatif ince tabaka kromatografisi ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$), ile saflaştırılan madde ($R_f = 0,88$), etanolden beyaz, iğne şeklinde kristaller vermiştir. Maddenin erime noktasının (e.n : $129-131^\circ$) ve spektroskopik verilerin, Blout ve Corley metoduna göre elde edilen maddenin erime noktası ve spektroskopik verileri ile aynı olduğu anlaşılmıştır.

Son iki metodla elde edilen maddelerin erime noktalarının, daha önce sentezlenen 1-N-fenilaminometil-2-naftolden (35) farklı olması nedeniyle, Mannich bazının (24) anilinle benzen içinde ısıtılması sonunda elde edilen maddenin, N-asetil ve N,O-diasetil türevleri sentezlenmek istenmiştir. Yapısı desteklenmek istenen madde, bir-eşdeğer gram asetik-andihritle, piridin içinde, oda sıcaklığında, azot atmosferinde, 6 saat karıştırılmıştır. Piridinin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, ham-ürünün pozitif ferrik klorür testi verdiği görülmüştür. Ham-ürünün ince tabaka kromatografisinin ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$), tek madde ($R_f = 0,90$) içerdiği anlaşılmıştır. Eter ve etanolden, beyaz renkte kristaller (e.n : $174-176^\circ$) elde edilmiştir. Maddenin infrared spektrumunda, (CHCl_3) 1640 cm^{-1} , de amid karbonili görülmüştür. Ester pi-

kine rastlanmaması, maddenin N-asetil türevi (76) olduğunu doğrulamıştır.

N.m.r Spektrumu (CDCl_3) da, yapının N-asetil türevi (76) olduğunu desteklemiştir (Şekil 5). 8,04 τ Değerindeki, üç-protonluk singletin metil protonlarına, 4,50 τ değerindeki singletin metilen protonlarına ait olduğu düşünülmüştür. 1,86-2,94 τ Değerleri arasındaki onbir-protonluk multipletin, aromatik protonlara, -0,26 τ değerindeki bir-protonluk yayvan singletinde -OH protonuna ait olduğu anlaşılmıştır.

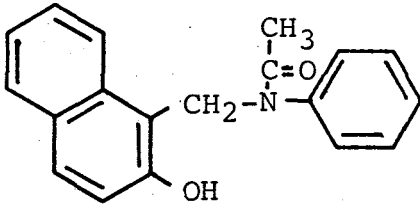
Asetillenmemiş madde orto-ürünü (36) olsa idi, asetilli maddenin metilen protonlarına ait pikte kayma olmaması gerekirdi, 0,63 τ 'luk kayma, azot protonunun metilen protonlarına komşu olduğunu göstermektedir. Bu sonuç da, maddenin, erime noktası ve çözünürlüğünün farklı olmasına rağmen, Mannich bazı (35) olduğunu kuvvetlendirmiştir.

N,O-Diasetil türevini elde etmek için de, yapısı aydınlatılmak istenen madde, fazla asetik-anhidrit ve susuz sodyumasetat ile, azot atmosferinde, geri soğutucu altında, 12 saat ısıtılmıştır. Koyu sarı renkteki karışım, içindeki tuzdan sıcak su yardımı ile kurtarılmış ve kloroform ile özütlenmiştir. Kloroformun vakum altında uzaklaştırılmasından sonra, etanolden beyaz kristaller (e.n : 103-104^o) elde edilmiştir. Maddenin infrared spektrumu (CHCl_3), 1750 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} de, ester ve amid grubunun varlığını göstermiştir.

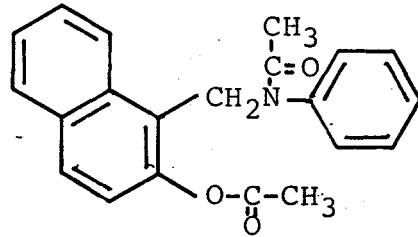
Maddenin n.m.r. spektrumu (CDCl_3), yapının N,O-diasetil türevi (77) olduğunu doğrulamıştır (Şekil 6). 8,16 τ ve 7,76 τ Değerlerindeki üçer-protonluk iki singletin, metil protonlarına, 4,34 τ değerindeki iki-protonluk singletin de metilen protonla-

rına ait olduğu düşünölmüştür. 1,42-3.00 τ Değerleri arasındaki onbir-protonluk multipletin aromatik protonlara ait olduğu anlaşılmıştır.

Asetillenmemiş madde, orto-maddesi (36) olsa idi, asetilli madde ve asetillenmemiş maddenin metilen protonlarının piklerinde kayma olmaması gerekirdi, 0,79 τ 'luk kayma, azot protonunun metilen protonlarına komşu olduğunu göstermektedir. N-Asetil türevi (76), N,O-diasetil türevinin (77) spektroskopik verileri asetillenmemiş maddenin, Mannich bazı (35) olduğuna açıklık getirmiştir.



(76)

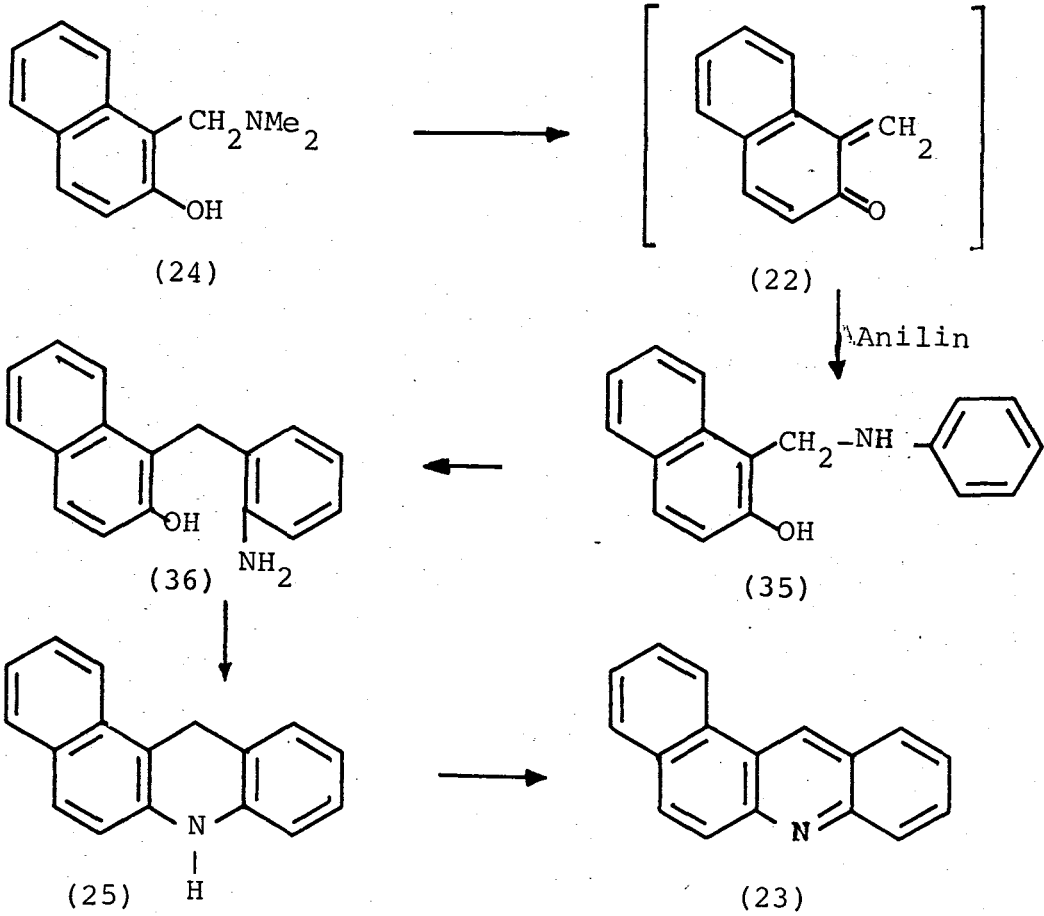


(77)

Bu çalışmada, 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftol (24) ve anilin benzen içinde, Blout ve Corley metodunun iki katı sürede ısıtılmasına rağmen, orto-çevrilmiş ürün (36) izole edilememiştir.

VII. SONUÇ :

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) anilinle pirolizinin benz[a]akridini (23) oluşturma mekanizması araştırılmıştır. Şema 6 da önerilen mekanizma desteklenmek istenmiştir.



Şema 6

Pirolizi araştırılacak sisteme örnek, elde bulunan ve pirolizi denenmeyen 1-naftilaminle verilmiştir. 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24), 1-naftilaminle difenileterli ortamda ki pirolizinin beklenen dibenz[a,h]akridini (70) verdiği anlaşılmıştır.

Mekanizmada da belirtildiği gibi 2-naftol Mannich bazının (24) anilinle pirolizinde ilk basamak olarak naftalin-kinon-metidin (22) oluşması beklenmektedir. Naftalin-kinon-meti-

din (22) oluşma olasılığı :

- i) Amin-yer-değiştirme reaksiyonu,
- ii) Dimerleşme reaksiyonu ile açıklık kazanmıştır.

Her iki reaksiyonda da, reaktif ara-ürün olarak oluşan naftalin-kinon-metidin (22), sırası ile 1,4-katılma ürünü 1-N-fenilaminometil-2-naftolü (35) ve dimerleşme reaksiyon ürünü olan dimerini (44) oluşturduğu saptanmıştır.

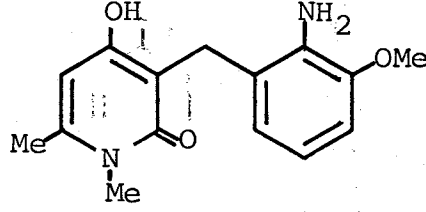
Naftalin-kinon-metidin (22) reaktif ara-ürün olarak reaksiyon ortamında oluşumu açıklandıktan sonra, orto-çevrilme olasılığı :

i) Blout ve Corley metoduna göre, 2-naftol, formaldehit ve anilin benzen içinde, 80° de ısıtılması,

ii) 1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) anilinle, benzen içinde 80° de ısıtılması ile gösterilmek istenmiştir. Her iki ısıtmanın da azot atmosferinde ve Blout ve Corley'in reaksiyon süresinin iki katı sürede yapılmasına rağmen, orto-ürünü (36) yerine, kinon-metide (22) 1,4-katılma ürünü olan 1-N-fenilaminometil-2-naftolün (35) oluştuğu, N-asetil (76) ve N,O-diasetil (77) türevleri hazırlanarak anlaşılmıştır.

D.W.Young ve çalışma grubunun, piroliz çalışmalarının ikisinde orto-çevrilmiş ürüne rastlanması şema 6 da önerilen mekanizmayı desteklemektedir⁽⁶⁾. Flavanın (16) anilinle pirolizinde, Mannich bazı (19), (R₁=H, R₂=Ph) ve orto-ürününün (20) düşük bir verimle, akridinle (17) birlikte oluştuğu bildirilmiştir⁽⁶⁾.

Pirano-piridonun (12), orto-anisidinle pirolizinde de düşük bir verimle orto-ürünün (78) oluştuğu anlaşılmıştır⁽⁶⁾.



(78)

1-N,N-Dimetilaminometil-2-naftolün (24) anilin, N-metil-anilin ve orto-anisidinle pirolizinde de dihidromaddesine rastlanması, pirolizin şema 6 da önerilen mekanizma üzerinden yürüdüğünü kuvvetlendirmiştir⁽⁸⁾:

Sonuç olarak, 1-N,N-dimetilaminometil-2-naftolün (24) anilinle pirolizinin şema 6 da önerilen mekanizma üzerinden benz[a]-akridini (23) oluşturduğu söylenebilir.

Pirano-piridon (12) ve pirano-kinolon (5) gibi hemiasetal-lerin anilinle piroliz mekanizması tekrar araştırılabilir. Çünkü pirano-piridonun (12) orto-anisidin ile pirolizinde orto-çevrilmiş ürünün (78) yan-ürün olduğu anlaşılmıştır⁽⁶⁾.

KAYNAKLAR :

- 1- R.Storer and D.W.Young, Tetrahedron Letters., 2199 (1972).
- 2 - R.Storer and D.W.Young, Tetrahedron., 29, 1217 (1973).
- 3- R.Oels, R.Storer and D.W.Young, J.Chem.Soc.Perkin Trans I., 2546 (1977)
- 4- J.L.Asherson and D.W.Young, J.C.S.Chem.Comm., 916 (1977).
- 5- J.L.Asherson and D.W.Young, J.Chem.Soc.Perkin Trans I., 512 (1980).
- 6- J.L.Asherson, O.Bilgiç and D.W.Young, J.Chem.Soc.Perkin Trans I., 522 (1980).
- 7- O.Bilgiç and D.W.Young, J.Chem.Soc.Perkin Trans I., 1233 (1980).
- 8- O.Bilgiç, D.Phil Thesis, University of Sussex, (1978).
- 9- M.J.S.Dewar, "Molecular Rearrangements" (Ed), P.de Mayo Interscience, Vol 1, p.295 (1963).
- 10- J.L.Asherson, O.Bilgiç and D.W.Young, J.Chem.Soc.Perkin Trans I., 3041 (1981).
- 11- J.Thesing, H.Mayer and S.Klüssendorf, Chem Ber., 87, 901, (1954).
- 12- J.Thesing, H.Zieg and H.Mayer, Chem.Ber., 88, 1978 (1955).
- 13- K.Bodendorf and H.Raßf, Liebigs, Ann.Chem., 592, 26 (1955).
- 14- R.G.Rumynskaya, Deposited Doc, VINITI, 4313 (1981) (U.S.S.R).
- 15- P.D.Gardner and H.Sarrafizadeh R., J.Org.Chem., 25, 641 (1960).

- 16- R.G.Cooke and R.H.Thomson, Rev.Pure and Appl.Chem. Australia, 8, 85 (1958).
- 17- A.B.Turner, Quart Rev., 18, 347 (1964).
- 18- A.B.Turner, "Progress in Chemistry of Organic Natural Products", 24, 288 (1966).
- 19- P.D.Gardner and H.Sarrafizadeh R. and R.L.Brandon, J.Amer. Chem.Soc., 81, 5515 (1959).
- 20- S.B.Cavitt, H.Sarrafizadeh R. and P.D.Gardner., J.Org.Chem., 27, 1211 (1962).
- 21 - A.Merijan, B.A.Shoulders and P.D.Gardner, J.Org.Chem., 28, 2148, (1963).
- 22- C.L.McIntosh and O.L.Chapman, Chem.Comn., 771 (1971).
- 23- V.Eck, A.Schweig and A.Wermeer, Tet.Lett., 2433 (1978).
- 24- P.D.Gardner, H.Sarrafizadeh R. and L.Rand, J.Amer.Chem. Soc., 81, 3364 (1959).
- 25- H.Hellmann and S.L.Pohlmann, Annalen., 648, 28 (1962).
- 26- R.Pummerer and E.Cherbuliez, Chem.Ber., 52, 1392 (1919).
- 27- L.T.Smith and J.W.Horner, J.Amer.Chem.Soc., 60, 676 (1938).
- 28- K.Hultzsch, Chem.Ber., 74, 898 (1941).
- 29- K.Hultzsch, J.Prakt.Chem., 158, 275 (1941).
- 30- J.Brugidou and H.Christol, Compt.Rend., 256, 3149 (1963).
- 31- J.Brugidou and H.Chistol, Bull.Soc.Chem.Fr., 6, 1974 (1966).
- 32- J.Brugidou and H.Chistol, Bull.Soc.Chem.Fr., 256, 3326 (1963).
- 33- M.Waxselman and M.Vilkas, Compt.Rend., 258, 1526 (1964).

- 34- H.R.Snyder and S.H.Brewster, J.Chem.Soc., 70, 4230 (1948)
- 35- W.J.Burke, W.A.Nasutavicus and C.Weatherbee, J.Org.Chem., 29, 407 (1964)
- 36- F.Ullmann and Fedvadjian, Chem.Ber., 36, 1027 (1903)
- 37- Ng.Ph.Buu-Hoi, J.Chem.Soc., 670 (1947)
- 38- Ng.Ph.Buu-Hoi, J.Chem.Soc., 1146, 2096 (1950).
- 39- Ng.Ph.Buu-Hoi, J.Chem.Soc., 2871 (1951).
- 40- M.Scholtz, Chem.Ber., 24, 2402 (1891).
- 41- M.Scholtz, Chem.Ber., 31, 414, 1700 (1898).
- 42- J.Von-Braun, M.Kuhn and D.Goll, Chem.Ber., 59, 2336 (1926).
- 43- M.E.Heltquist, et.al, J.Amer.Chem.Soc., 70, 23 (1948).
- 44- E.E.Howe, A.J.Zambito, H.R.Snyder and M.Tishler, J.Amer.Chem.Soc., 67, 78, (1945).
- 45- F.F.Blicke, "Organic Reactions", Vol.1. John Wiley and Sons. Inc. New York, N.Y.P. 303 (1942)
- 46- N.H.Cromwell, Chem Revs., 38, 83 (1946).
- 47- N.H.Cromwell and D.J.Cram, J.Amer.Chem.Soc., 65, 301 (1943).
- 48- J.Decombe, Compt. Rend., 197, 258 (1933).
- 49- E.R.Blout and R.S.Corley, J.Amer.Chem.Soc., 69, 763 (1947).
- 50- E.R.Blout and R.S.Corley, J.Amer.Chem.Soc., 69, 755 (1947).
- 51- E.R.Blout and R.S.Corley, J.Amer.Chem.Soc., 69, 761 (1947).