

# $\alpha,\beta$ -Doymamış Karbonil Bileşiklerin ve Gerilimli Alkenlerin Ilıman Şartlarda İndirgenmesi

## Reduction Of $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds And Strained Alkenes Under Mild Conditions

Ali YAVARI<sup>1</sup>

Çetin BAYRAK<sup>2</sup>

Abdullah MENZEK<sup>3</sup>



<sup>1</sup>Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup>Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Doğubayazıt Ahmed-i Hani Meslek Yüksek Okulu, Ağrı, Türkiye

<sup>3</sup>Ardahan Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Açık Yardım ve Afet Bölümü, Ardahan, Türkiye



### Öz

$\alpha,\beta$ -Doymamış karbonil bileşikleri olan iki asit, bir ester ve bir kalkan bileşikleri farklı şartlarda Birch indirgemeleri incelendi. Ayrıca, gerilimli izole çift bağlar içeren norbornadien ve benzonorbornadien bileşiklerinin de farklı şartlarda Birch indirgemeleri incelendi.

**Anahtar Kelimeler:** Birch indirgenmesi, gaz amonyak,  $\alpha,\beta$ -doymamış karbonil bileşikleri, gerilimli bileşikler, Lityum

### ABSTRACT

Birch reductions of two acids, an ester and a chalcone compounds, which are  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds, were investigated under different conditions. Birch reductions of norbornadiene and benzonorbornadiene compounds containing strained isolated double bonds were also investigated under different conditions.

**Keywords:** Birch reduction, lithium, gas ammonium,  $\alpha,\beta$ -unsaturated compounds, strained

## GİRİŞ

Organik kimyada indirgenme tepkimeleri için farklı yöntemler kullanılmaktadır ve bu tepkimeler özellikle doymuş bileşiklerin elde edilmesi için çok önemlidirler. Bu yöntemlerden birisi de uygun şartlarda olefinlerin indirgenme tepkimeleridir. Olefinler; onlara bağlı olan farklı gruplara göre farklı özellikler kazanırlar. Bunlara kısaca  $\alpha,\beta$ -doymamış karbonil bileşikleri, izole çift bağlar ve aromatik bileşikleri örnek olarak verebiliriz. Organik kimyada bu çift bağları indirgemek için bazı yöntemler verilmiştir. Bunlardan bir tanesi katalitik hidrojenasyon yöntemi ve

diğeri ise metal varlığında yapılan indirgenmelerdir. Birch indirgemesinde genellikle metal (Na veya Li) varlığında tepkimeler yapılır. Birch indirgemesi yaygın olarak aromatik bileşiklerin indirgenmesinde kullanılan bir yöntemdir.<sup>1-6</sup>

İndirgenme tepkimeleri ekzotermik tepkimeler olduğundan dolayı, reaksiyon ortamında sıcaklığın kontrol edilmesi önem arz etmektedir. Yüksek sıcaklıkta (60–145 °C)<sup>7</sup> gerçekleştirilen naftalinin 1,4-dihidronaftaline indirgenmesi grubumuz tarafından oda sıcaklığında gerçekleştirildi.<sup>8</sup> Düşük sıcaklıklarda (-33 ≥ °C) [4] gerçekleştirilen benzen ve türevlerinin indirgenmeleri de benzer şekilde oda sıcaklığında da gerçekleştirildi.<sup>9,10</sup>

Geliş Tarihi/Received 27.09.2023  
Kabul Tarihi/Accepted 05.12.2023  
Yayın Tarihi/Publication 22.05.2024  
Date

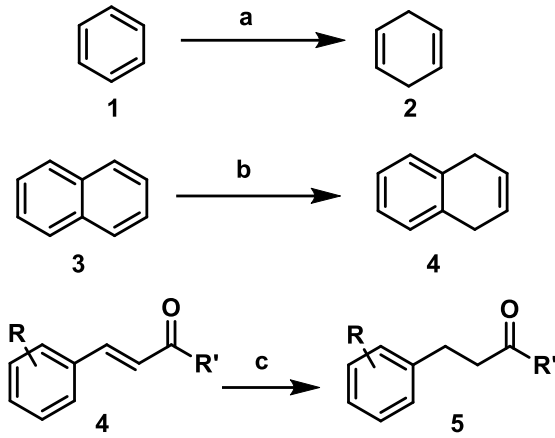
Sorumlu Yazar/Corresponding author:  
Abdullah MENZEK,

E-mail: [abmenzek@ardahan.edu.tr](mailto:abmenzek@ardahan.edu.tr)

Cite this article: Yavari A., Bayrak Ç., Menzek A. Reduction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds and strained alkenes under mild conditions. *J Ata-Chem.* 2024;4(1):1-11.



Content of this journal is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International License.



**Şema 1:** a) Li/*t*-BuOH, gaz NH<sub>3</sub>/THF. b) Li/ *t*-BuOH, THF. c) Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> veya Ni<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (R = H, Me, OMe) (R' = Ph, OR', NPh)/NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O-MeOH, OS. (R'' = H, Me)

$\alpha,\beta$ -Doymamış karbonil bileşikleri, hem çift bağ hem de karbonil grubu gibi farklı fonksiyonel gruplara sahiptirler. Bu fonksiyonel gruplarından biri veya her ikisi de tepkimede ortamında indirgenebilirler. Karbonil grubunun benzilik konumunda olan kalkon yapısındaki bileşiklerde hem çift bağ hem de karbonil grubu, katalitik hidrojenasyonla indirgenerek alkan yapısına dönüşürler.<sup>11</sup> Farklı nanopartiküllü katalizörlerin (Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> veya Ni<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) varlığında amonyak boran (NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>) ile yapılan indirgenme tepkimelerinde kalkon yapısında ki bileşikler<sup>12</sup> ve  $\alpha,\beta$ -doymamış asit, ester ve amit türevleri<sup>13</sup> seçici olarak yüksek verimle çift bağlar indirgenmiştir (Şema 1).

ılıman şartlarda tepkimeler, sadece sıcaklık parametresini geliştirmek için tepkimeleri oda sıcaklığında yapmayı kapsamaz. Aynı zamanda bu tepkimelerin daha güvenli olması ve ürünlerin daha kolay ayrılmasını da kapsar.<sup>8-10</sup> İzole çift bağlar Birch indirgenme yöntemiyle indirgenmezler. Norbornadien ve benzonorbornadien yapısındaki bu bağlar piramitleşmeden dolayı gerilimli yapıdır ve normal çift bağlardan farklı olup, tepkimeye de girerler.<sup>14-18</sup>  $\alpha,\beta$ -Doymamış karbonil bileşikleri ve gerilimli alkenlerin ılıman şartlarda indirgenme tepkimelerinin incelenmesi amaçlandı ve bu amaç doğrultusunda tepkimeler incelendi.

## YÖNTEMLER

### Genel Metotlar

Başlangıç bileşikleri ve çözücüler ticari kaynaklardan sağlandı. Tetrahidrofuran (THF) Na üzerinden kurutulduktan sonra destillenerek kullanıldı.

Tersiyer butanol (*t*-BuOH) Na üzerinden kurutulmuş olarak kullanıldı. Tepkimeler ince tabaka kromatografi (İTK) ile kontrol edildi. Tepkime ürünlerin teşhisinde NMR (400 Hz varian ve Bruker) spektroskopisi kullanıldı. Amonyak (NH<sub>3</sub>) gazının atmosferinde tepkimeler yapıldığından, tepkime balonuna balon monte edilerek ortamdaki amonyak miktarı ve basıncı kalitatif olarak kontrol edildi.

### Sinnamik asidin (6) indirgenmesi

Sinnamik asit (6) (1.0 g, 6.75mmol), 250 mL lik bir balonda THF (25-30 mL) içerisinde çözüldü. Daha sonra karışmakta olan bu çözeltiye, küçük Na parçacıkları (4.0 ekv., 0.620 g, 27 mmol) ilave edildikten hemen sonra üzerine *t*-BuOH (4.0 ekv., 2.0 g, 27. mmol) ün THF (10 mL) içerisindeki çözeltisi tepkime karışımına yavaşça ilave edildi ve karışım 8 saat reflux edildi. Tepkime karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra tepkimeye girmeyen Na ve çözücü (THF) sırayla (THF için evaporatörden) uzaklaştırıldıktan sonra su (20 mL) eklendi. Karışım, seyreltik HCl ilave edilerek asitlendirildikten sonra EtOAc (25 mL) eklendi ve karıştırıldı. Organik faz ayrıldıktan sonra sulu fazı EtOAc (2 × 15 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirildi ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve çözücü evaporatörden uzaklaştırıldıktan sonra ürün **10** (798 mg, beyaz katı, %78) elde edildi. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.32 – 7.19 (m, 5H), 2.96 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 2.68 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 179.70, 153.41, 151.67, 129.67, 116.58, 111.69, 111.15, 55.73, 55.68, 33.99, 25.99.

### 2,5-Dimetoksi sinnamik asidin (7) indirgenmesi

2,5-Dimetoksi sinnamik asit (7), 1.2. deki sinnamik asidin indirgenmesi gibi yapıldı. Tepkimede 7 (2.0 g, 9.6 mmol), Na (442 mg, 19.2 mmol) ve *t*-BuOH (14.24 g, 19.2 mmol) kullanıldı ve indirgenme ürünü **11** (1762 mg, %87.2) elde edildi. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6.77 – 6.68 (m, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 2.90 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz, AB sisteminin A kısmı), 2.64 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz, AB sisteminin B kısmı). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 179.70, 153.41, 151.67, 129.67, 116.58, 111.69, 111.15, 55.73, 55.68, 33.99, 25.99.

### Metil (*E*)-3-(3-bromo-4-hidroksi-5-metoksifenil)-2-metilakrilatın (8) indirgenmesi

Bu **8** bileşiği literatüre göre sentezlendi [19]. Tepkimede **8** (1.6 g) Na (765 mg, 3.32 mmol) ve *t*-BuOH (2.46 g, 3.32 mmol) kullanıldı ve indirgenmesi yapıldıktan sonra **12** (791 mg, 76%) elde edildi.

### (E)-3-(4-Metoksifenil)-1-(p-tolil)prop-2-en-1-onun (9) indirgenmesi

Sentezlenen **9** (1.60 g, 6.35 mmol) ile THF (50 mL) 100 mL lik bir balondaki karışımına, küçük parçacıklı Li (4 ekv, 179 mg, 25.4 mmol) ilave edildi ve bunu takiben *t*-BuOH (1.45 g, 25.4 mmol) eklendi. Tepkime kabı 0°C ye soğutuldu ve NH<sub>3</sub> gazı atmosferinde dışarıdan soğutmaksızın oda sıcaklığına (OS) getirildi. Banyo uzaklaştırıldıktan sonra 2 gün daha karıştırıldı. Tepkime ortamındaki tepkimeye girmeyen fazla metalik lityumları ayırdıktan sonrada, çözülmüş Li' ları alkol ve su ile sönümlendirildi (quenç edildi). Kalıntı döner buharlaştırıcı (rotari) ile uzaklaştırıldı. Sulu HCl (%10) ile karışım asitlendirilerek (pH = 2) EtOAc ile ekstrakte edildi ve organik fazlar birleştirildi. Çözelti Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Ham ürün EtOAc/Hekzan (3:1) ile kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Bileşik **13** (1.18 g, beyaz katı, %73) elde edildi. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.12-7.06 (m, 6H), 6.84-6.80 (m, 2H), 3.77 (s, 3H), 2.62-2.55 (m, 4H), 2.31 (s, CH<sub>3</sub>), 1.95-1.85 (m, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 157.78, 139.29, 135.05, 134.42, 129.39, 129.06, 128.41, 113.78, 55.29, 35.01, 34.58, 33.39, 21.09.

### Norbornadienin (14) indirgenme denemeleri

Şema 3'den de görüleceği gibi, farklı tepkime şartlarında denemeler yapıldı.

Yol a; Oda sıcaklığında (OS) karışmakta olan norbornadienin (500 mg, 5.4 mmol) bir balondaki (50 mL lik) THF (20 mL) li çözeltisine Li (küçük parçalar halinde, 226 mg, 6.0 ekv.) gaz NH<sub>3</sub> atmosferinde eklendi ve 10 saat süreyle karıştırıldı. Tepkime karışımı 1.2 de olduğu gibi work-up yapılarak sonuç kontrol edildiğinde tepkimenin olmadığı gözlemlendi.

Yol b; Yol a daki karışıma *t*-BuOH (Li ile aynı ekvalentte) eklenerek tepkime yapıldı. Tepkime sonunda yapılan kontrolde norbornenin (**15**) ana ürün olduğu norbornan (**16**) ve diğer ürünlerin karışımı elde edildi.

Yol c ve d; Yol c de Na/THF ve Yol d de Na/THF/NH<sub>3</sub>(g) karışımlarının bulunduğu ortamlardaki denemelerde indirgemelerin gerçekleşmediği gözlemlendi.

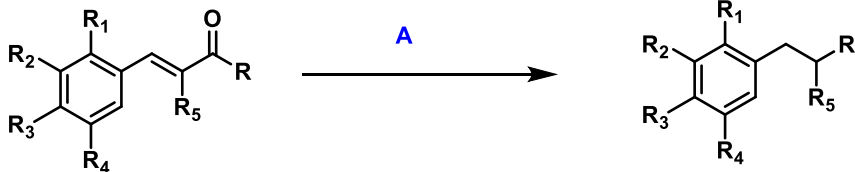
Yol e; Yol d deki karışıma *t*-BuOH (Na ile aynı ekvalentte) eklenerek tepkime yapıldı. Yol b deki tepkime karışımının oluştuğu gözlemlendi.

### Benzonorbornadienin (17) indirgenmesi

Benzonorbornadienin (**17**) indirgeme tepkimeleri a-c yolları ile yapıldı. Norbornadienin indirgenmesinde uygulanan yol a ve d şartlar, benzonorbornadiende uygulanan yol a ve b ile aynıdır (çok benzerdir). Bu iki yolda izole çift bağın indirgenmediği benzonorbornen elde edildi. Yol c de alkali metal olarak Li ve sıcaklık olarak yaklaşık -5 °C (tuz buz karışımı banyoyla) de yapıldığında, indirgenme bileşiği ile aromatik halkanın da indirgenmediği ürünleri karışım halinde elde edildiler.

### TARTIŞMA

Şema 2 gösterilen α,β-doymamış karbonil bileşiklerinden **6** ve **7** birer asit, **8** bir ester ve **9** da bir keton veya bir kalkondur. α,β-Doymamış asit bileşiklerinin her biri **6** ve **7** destile THF deki çözeltileri, metalik Na, *t*-BuOH, ortamında refluks edildi ve tepkimeler sonucunda doymuş asit bileşikleri elde edildi. Bu bileşiklerin indirgenmediğini gösteren en iyi kanıtlardan biri onların <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarındaki çift bağ bölgelerindeki çift bağlara ait AB sistemi veren hidrojenlere ait piklerinin kaybolup, alifatik bölgedeki iki farklı yerlerdeki triplet görünümlü piklerin gözlenmesidir.



**6** R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>,R<sub>4</sub>,R<sub>5</sub> = H, R = OH

**7** R<sub>1</sub>,R<sub>4</sub> = OMe, R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>,R<sub>5</sub> = H, R = OH

**8** R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Br, R<sub>3</sub> = OH, R<sub>5</sub> = Me, R<sub>4</sub>, R = OMe

**9** R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> = H, R<sub>3</sub> = OMe, R = (*p*-Me)fenil

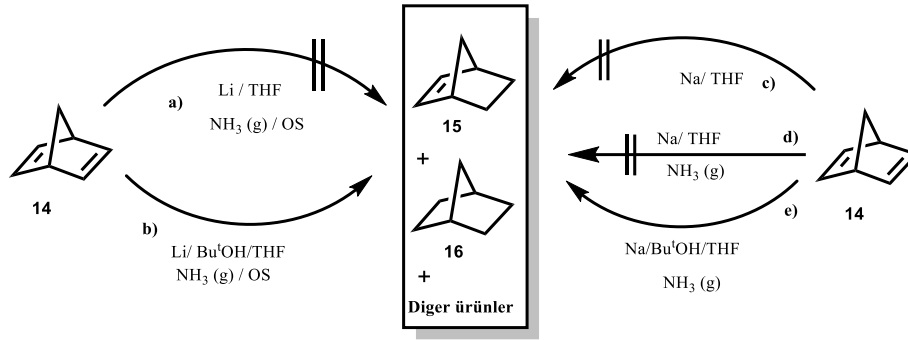
**10** R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>,R<sub>4</sub>,R<sub>5</sub> = H, R' = COOH

**11** R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub> = OMe, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub> = H, R' = COOH

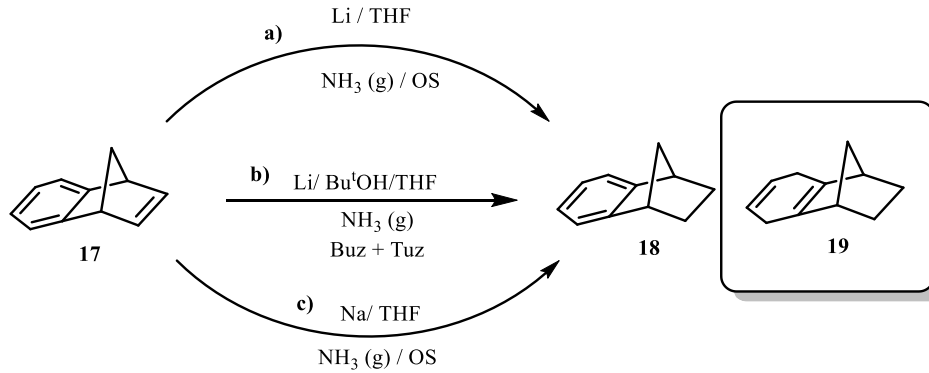
**12** R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = OH, R<sub>4</sub> = OMe, R<sub>5</sub> = Me, R' = CH<sub>2</sub>OH

**13** R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> = H, R<sub>3</sub> = OMe, R' = (*p*-Me)benzil

**Şema 2:** A (Na, *t*-BuOH, THF ve **6** ve **7** için refluks), (Na, *t*-BuOH, THF, **8** için refluks [19]) ve (Li, *t*-BuOH, NH<sub>3</sub> gazı atmosferinde ve **9** için 0°C – OS da).



**Şema 3:** Norbornadienin (**14**) değişik ılıman şartlarda indirgenme denemeleri.



**Şema 4:** Benzonorbornadienin (**17**) değişik ılıman şartlarda indirgenmeleri.

$\alpha,\beta$ -Doymamış ester bileşiği **8**'in destile THF deki çözeltisinin metalik Na ve tersiyer bütanol varlığında tepkimesinden indirgenme ürünü alkol elde edildi.<sup>19</sup> İlıman şartlarda indirgemeyi amaçladığımız  $\alpha,\beta$ -doymamış keton bileşiği **9** sentezlendikten sonra  $\text{NH}_3$  gazı atmosferinde metalik Li ve tersiyer bütanol varlığında indirgenmesi gerçekleştirildi. Bu bileşiğin indirgenmesinde hem çift bağ hem de karbonil grubu indirgenmiştir. Benzilik konumdaki karbonil grupları ılıman şartlarda Birch indirgenmesiyle<sup>10</sup> hem de katalitik hidrojenasyonla indirgenir.<sup>11</sup> Karbonil grubunun  $\text{CH}_2$  ye dönüştüğü indirgenme ürünü **13**'ün NMR spektrumlarında açıkça görülebilir.

Birch indirgenme tepkimelerinde konjuge olmayan diğer bir deyimle izole çift bağlar indirgenmezler. Şema 3'ten de görüleceği gibi, Norbornadienin (**14**) ılıman şartlarda değişik tepkenlerle indirgenmeleri incelendi. Bu tepkimelerde norbornadienin her iki çift bağının indirgenerek norbornanın (**16**) oluştuğu gözlemlendi. Bu tepkimelerde, tepkime süresi ve tepkenlerin miktarlarının ayarlandığı takdirde norbornan (**15**) saf veya karışım halinde de elde edilebilir.

Şema 4'den görüleceği gibi oda sıcaklığında (OS) ve daha düşük sıcaklıklarda  $\text{NH}_3$  atmosferinde metalik Li ile hem *t*-BuOH varlığında ve hem de yokluğunda benzonorbornadienin indirgendiği belirlenmiştir. Hatta, metalik Na ile *t*-BuOH'un yokluğunda bile indirgenmenin olduğu belirlendi. Alkol yokluğunda proton kaynağı  $\text{NH}_3$  olmalıdır. Ayrıca, tepkenlerin miktarına ve tepkimenin süresine bağlı olarak izole çift bağın yanı sıra aromatik halkanın da indirgendiği ürün karışımının oluştuğu gözlemlendi.

## SONUÇ

$\alpha,\beta$ -Doymamış karbonil bileşikler olarak asitler **6** ve **7**, ester **8** ile keton **9** bileşikler sentezlendikten sonra onların ılıman şartlarda indirgenmeleri gerçekleştirildi. Ürünler saflaştırılarak yapıları belirlendi. Gerilimli ve izole çift bağlar içeren norbornadienin (**14**) ve benzonorbornadienin (**17**) farklı şartlarda Birch indirgenmeleri incelendi. Ürün ve ürün karışımları yorumlandı.

**Hakem Değerlendirmesi:** Dış bağımsız.

**Yazar Katkıları:** (A.Yavari): Veri Toplanması ve/veya İşlemesi ve Analiz ve/ veya Yorum; (Ç.Bayrak): Denetleme; Veri Toplanması ve/veya İşlemesi; Analiz ve/ veya Yorum-; Literatür Taraması; Yazıyı Yazan; (A. Menzek) Fikir, Tasarlama, Denetleme, Kaynaklar; Analiz ve/ veya Yorum; Literatür Taraması; Eleştirel İnceleme.

**Çıkar Çatışması:** Yazarlar, çıkar çatışması olmadığını beyan etmiştir.

**Finansal Destek:** Bu çalışma Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Yazarlar, çalışmaya Bilimsel Araştırma Projesi (Proje No: FDK-2018-6671) kapsamında finansal ve lojistik açıdan destek sağlayan kurumlara, desteklerinden dolayı teşekkür ederler.

**Peer-review:** Externally peer-reviewed.

**Author Contributions:** (A. Yavari): Data Collection and/or Processing, Analysis and/or Interpretation; (Ç. Bayrak): Supervision; Resources; Data Collection and/or Processing; Analysis and/or Interpretation; Literature Search; Writing; (A. Menzek) Concept, Design, Supervision, Resources, Analysis and/or Interpretation, Literature Search, Writing Manuscript; Critical Review.

**Conflict of Interest:** The authors have no conflicts of interest to declare.

**Financial Disclosure:** This study was carried out at Erzurum Atatürk University, Faculty of Science, Department of Chemistry. The authors would like to thank the institutions that provided financial and logistical support to the study within the scope of the Scientific Research Project (Project No: FDK-2018-6671).

## Kaynaklar

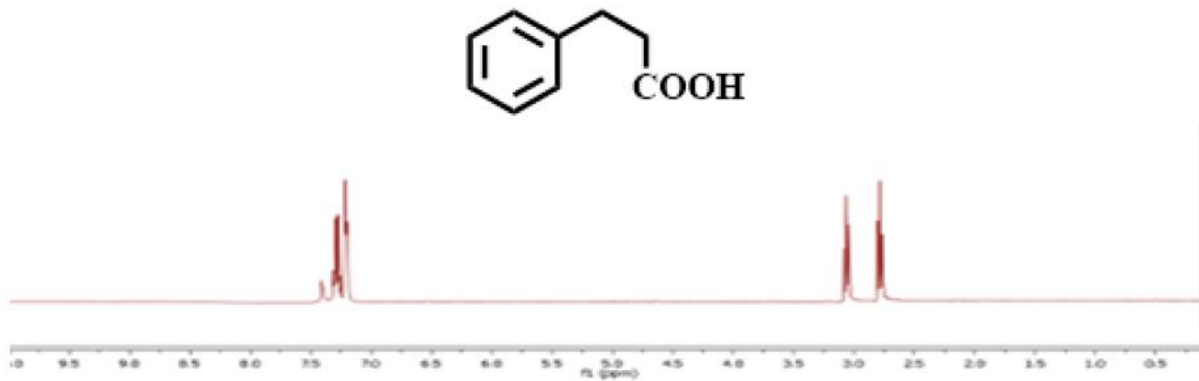
- House HO. Modern synthetic reactions. 2nd ed. CA Los Angeles, 1972:1-227.
- Wooster CB, Kenneth L, Godfrey KL. Mechanism of the reduction of unsaturated compounds with alkali metals and water. *J Am Chem Soc.* 1937;59:1615-1619.
- Yavari MA.  $\alpha,\beta$ - doymamış karbonil bileşiklerinin ılıman şartlarda Birch indirgenmesi ve norbornen türevi bileşiklerin 1,3-dipolar siklokatılması. Atatürk üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü;2020.
- Birch AJ. Reduction by dissolving metals. part I. *J Chem Soc.* 1944:430-436.
- Menzek A. A new approach to understanding oxidation-reduction of compounds in organic chemistry. *J Chem Educ.* 2022;79:700-702.
- Balcı N, Kelebekli L, Göksu S, et al. Synthesis and characterisation of 2,3a,5,6,7a-pentaacetoxy-octahydro-1H-indene from indan-2-ol. *J Chem Res.* 2009:248-251.
- Cook ES, Hill AJ. Local anesthetics derived from tetrahydronaphthalene. I. Esters of 2-dialkylamino-3-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalenes. *J Am Chem Soc.* 1940;62:1995-1998
- Menzek A, Altundaş A, Gültekin D. A new, safe and convenient procedure for reduction of naphthalene and anthracene: Synthesis of tetraline by one-pot reaction. *J Chem Res.* 2003:752-753
- Altundaş A, Menzek A, Gültekin D, et al. Excellent and convenient procedures for reduction of benzene and its derivatives. *Turk J Chem.* 2005;29:513-518.
- Menzek A, Karakaya MG, Kaya AA. Reductions of benzene derivatives whose benzylic positions bear oxygen atoms under mild conditions. *Helv Chim Acta.* 2008;91:2299-230.
- Artunç T, Çetinkaya Y, Göçer H, et al. Synthesis of 4-[2-(3,4-dimethoxybenzyl)cyclopentyl]-1,2-dimethoxybenzene derivatives and evaluations of their carbonic anhydrase isoenzymes inhibitory effects. *Chem Biol Drug Des.* 2016;87:594-607.
- Bayrak C, Menzek A, Sevim M. Monodisperse NiPd alloy nanoparticles decorated on mesoporous graphitic carbon nitride as a catalyst for the highly efficient chemoselective reduction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketone compounds. *New J Chem.* 2020;40:13606.
- Sevim M, Bayrak C, Menzek A. Chemoselective reduction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds in the presence of CuPd alloy nanoparticles decorated on mesoporous graphitic carbon nitride as highly efficient catalyst. *Journal of Organometallic Chemistry* 2022;958:122181.
- Borden WT. Pyramidalized alkenes. *Chem Rev.* 1989;89(5):1095-1109.
- Paquette LA, Shen CC. Isodicyclopentadienes and related molecules. 49. Synthesis, static structure, and kinetic stability of a syn-sesquinorbornatriene. *J Chem Soc.* 1990;112:1159-1164.
- Menzek A, Kelebekli L, Altundaş A, et al. Cycloaddition reaction of 1,4-dihydronaphthalene 1,4-epoxide with cyclooctatetraene: Cope rearrangement in an adduct. *Helv Chim Acta.* 2008;91:2367-2378.

17. Yavari MA, Adiloğlu Y, Sağlamtaş R, et al. Synthesis and some enzyme inhibition effects of isoxazoline and pyrazoline derivatives including benzonorbornene uni. *J Biochem Mol Toxicol.* 2022;36:e22952.
18. Menzek A, Saraçoğlu N, Kraweic M, et al. Synthesis of a new system containing pyramidalized double bond: *cis*-dicarbomethoxy-dihydroheptalene and its reaction with benzyne. *J Org Chem.* 1995;60: 829-832.
19. Bayrak C, Menzek A. The first synthesis of phenylpropanoid derivative bromophenols including natural products: Formation of an indene derivative compound. *Tetrahedron.* 2020;76: 131016.

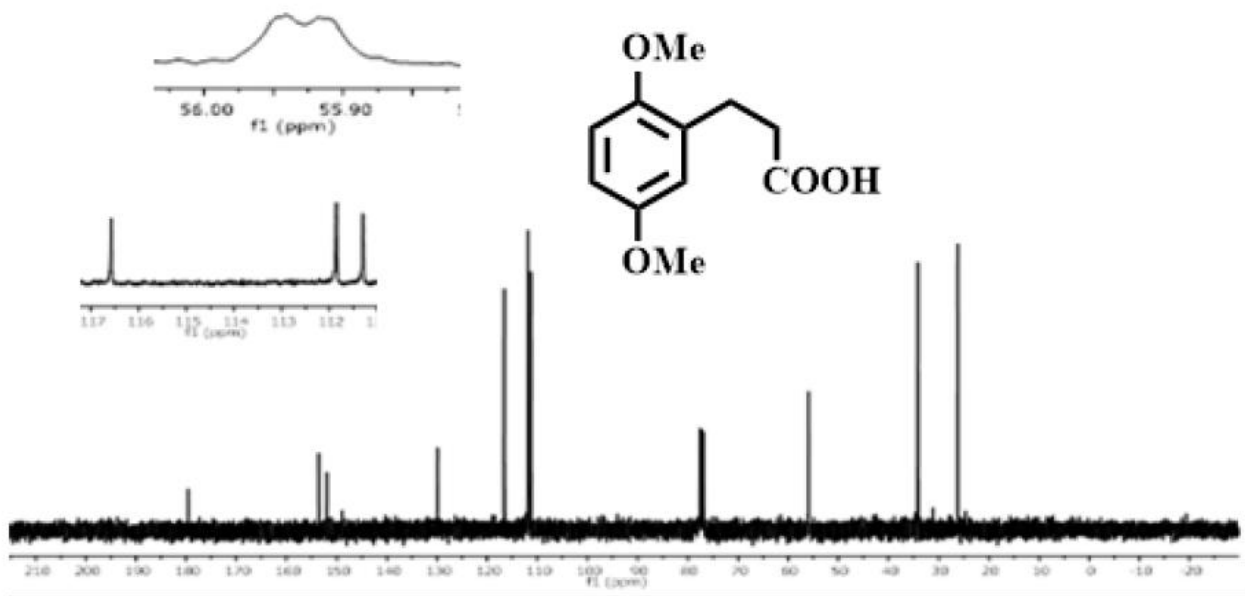


## EK MATERYAL (SUPPLEMENTARY MATERIAL)

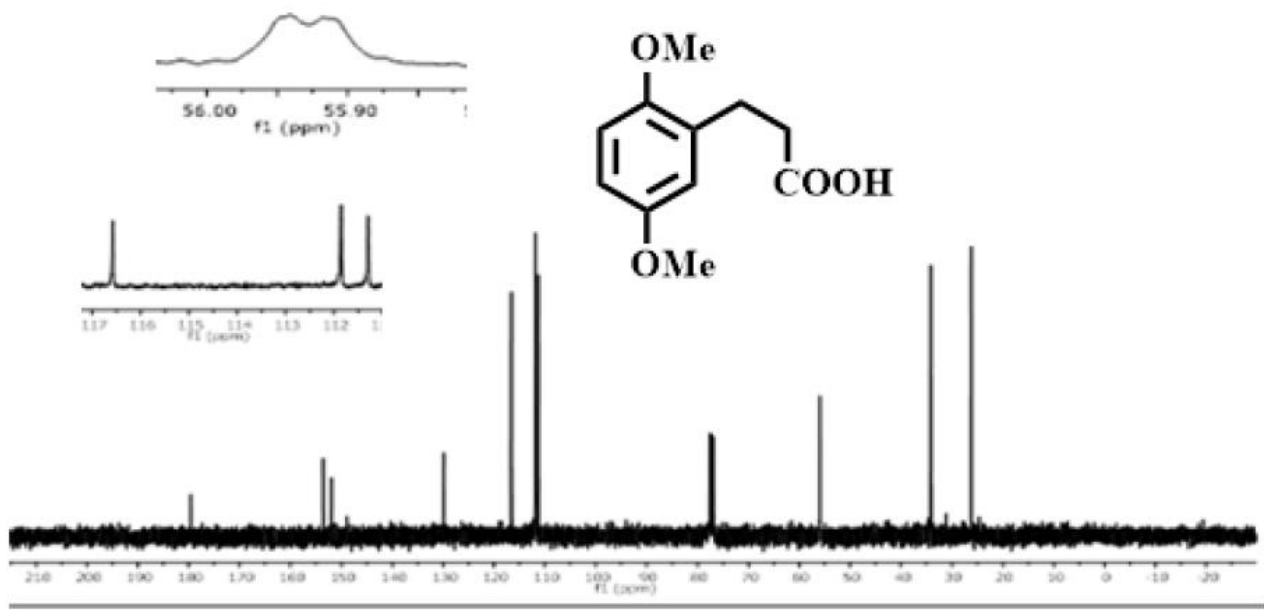
### *Bazı bileşiklerin NMR spektrumları*



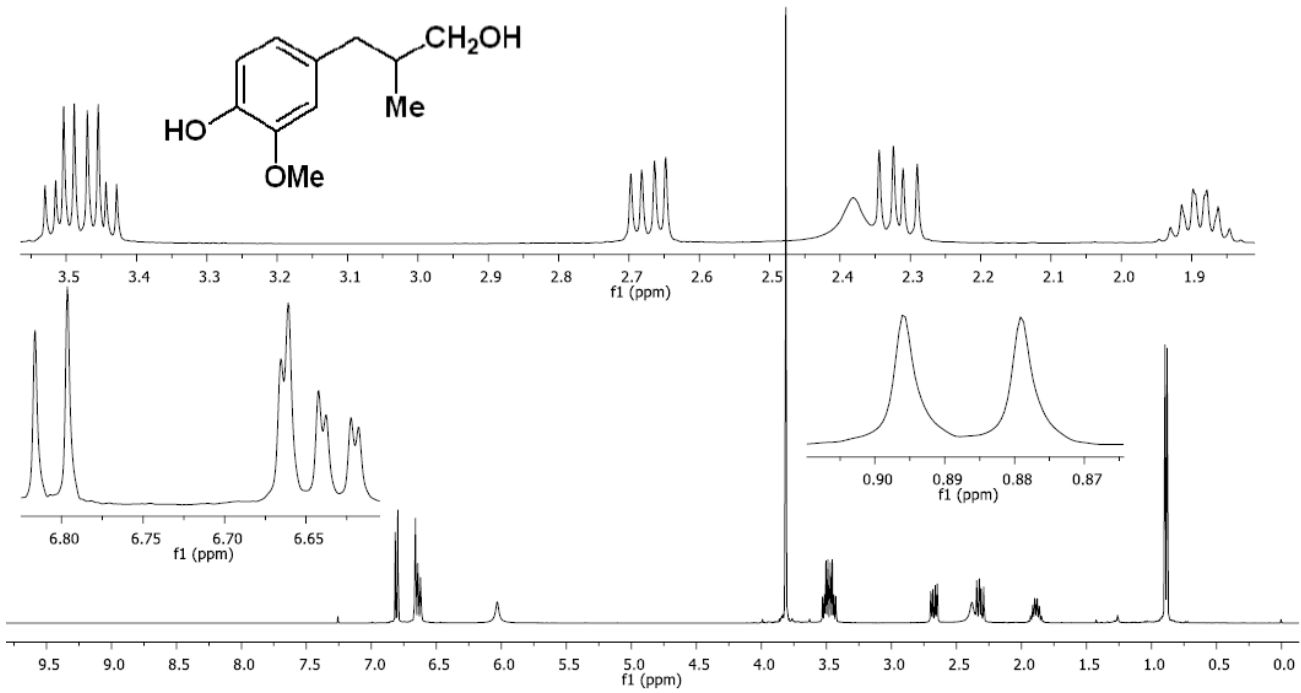
Asit 8'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).



Asit 11'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

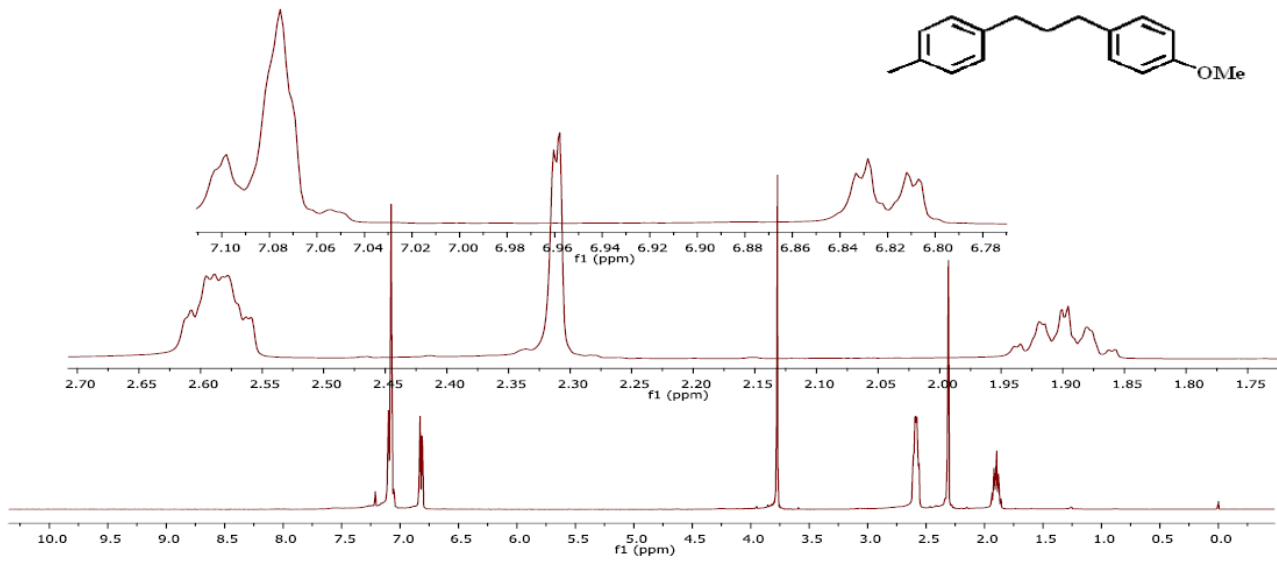


Asit **11**'in  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

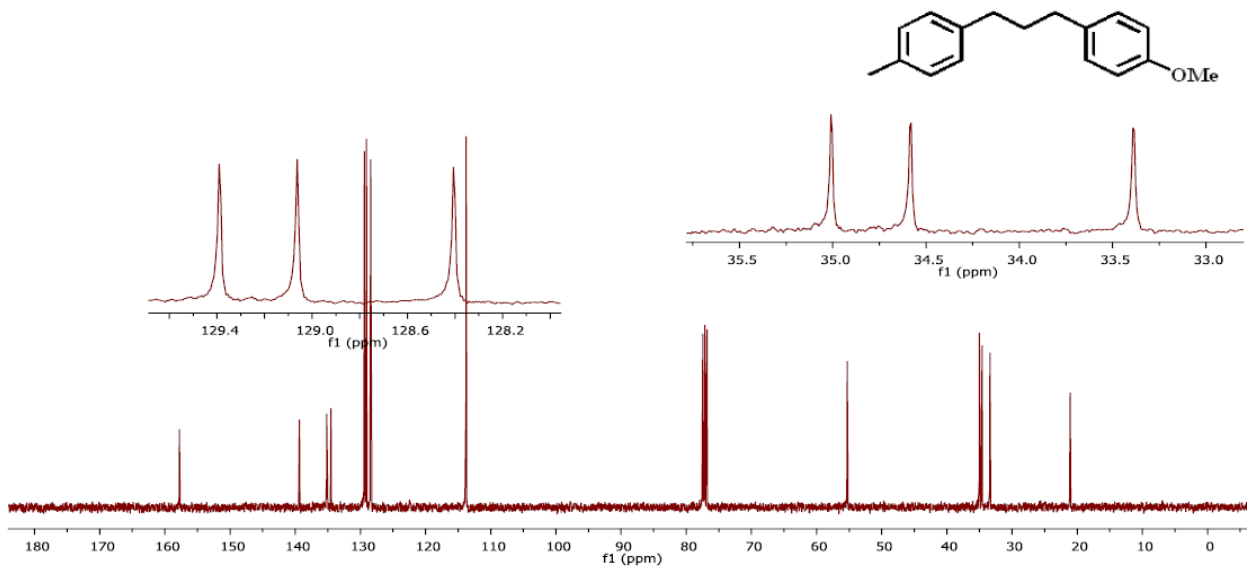


Bileşik **12**'nin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

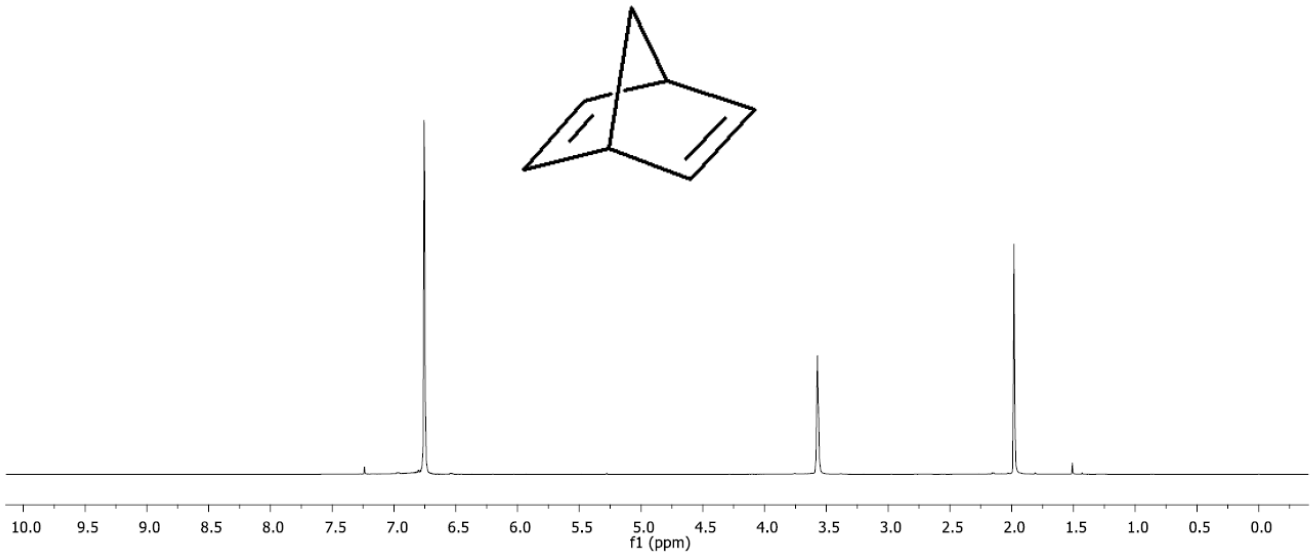




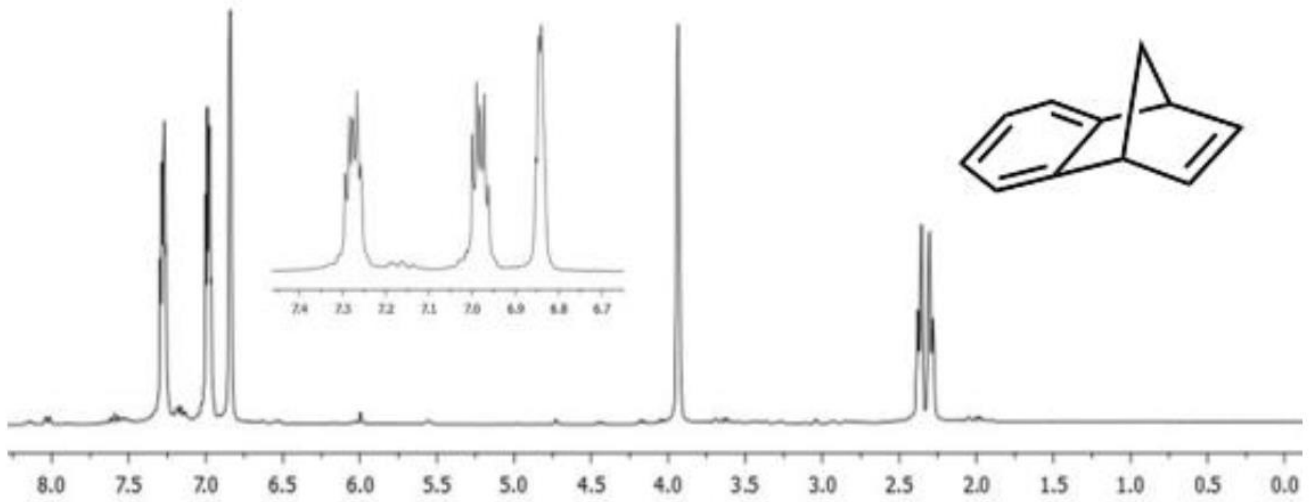
Bileşik **13**'ün  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).



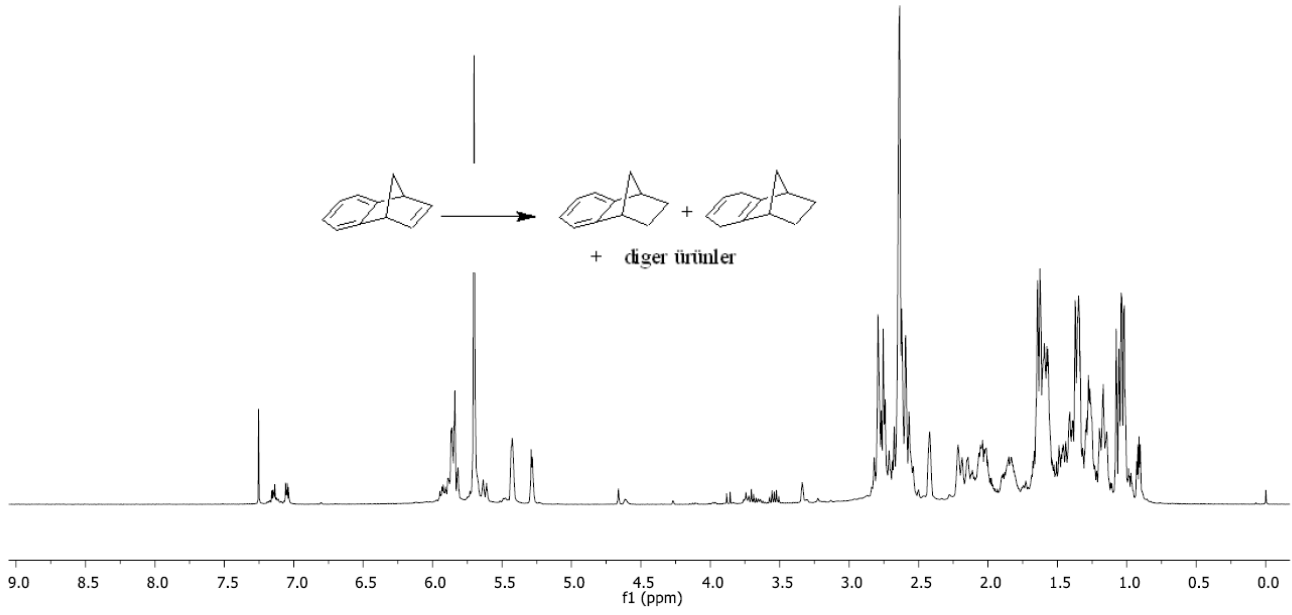
Bileşik **13**'ün  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).



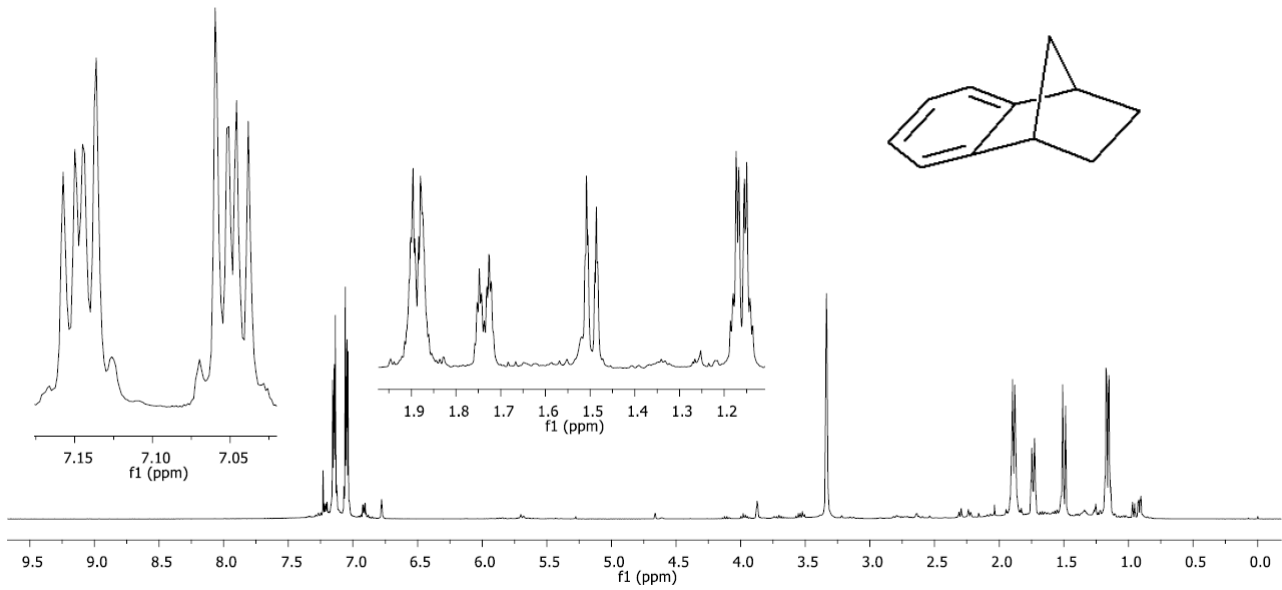
Bileşik 14'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).



Bileşik 17'nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).



Bileşik 17'nin belirli bir durumunda indirgenme ürünlerinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).



Bileşik 18'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).