

YENİ PİRROL-2,3-DİON'LARIN BAZI ALKOL, AMİN VE DİAMİNLERLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

İsmail YILDIRIM, Yunus AKÇAMUR

Erciyes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü 38039 Kayseri

Özet: N,N-dimetilüre ve N,N-dietilüre ile 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion'un reaksiyonundan bir molekül H₂O ayrılması sonucunda, sırasıyla 4-benzoil-1-(N,N-dimetilkarbamoyl)-5-fenil-2,3-pirrolidion (1a) ve 4-benzoil-1-(N,N-dietilkarbamoyl)-5-fenil-2,3-pirrolidion (1b) oluşur. Bu çalışmada, alkoller, arilaminler ve arildiaminler gibi çeşitli nükleofillerle 1a,b bileşiklerinin farklı şartlardaki reaksiyonları incelendi. Böylece, yeni alkil-3-benzoil-4-(3,3-dialkilüreido)-2-okso-4-fenil-3-butenolat türevleri olan esterler (2a,b,c), 2-pirrolon türevleri (3a,b,c) ve bazı tetrahidrokinoksalin-2-on türevi (4a,b) bileşikler sentez edildi. Bu bileşiklerin yapıları, elementel analiz, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisi yardımıyla aydınlatıldı.

Anahtar kelimeler: Pirrol-2,3-dion, N,N-dietilüre, Arilamin, Nükleofilik katılma reaksiyonu

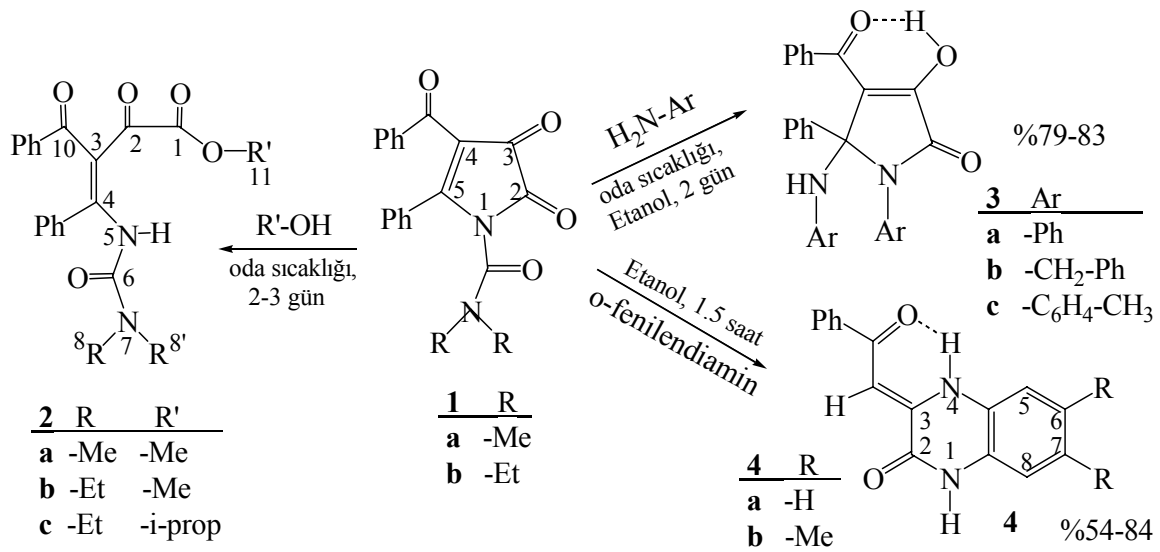
THE INVESTIGATIONS OF THE REACTIONS OF SOME ALCOHOLS, AMINES AND DIAMINES WITH NEW PYRROL-2,3-DIONES

Abstract: N,N-dimethylurea and N,N-diethylurea react with 4-benzoyl-5-phenyl-2,3-furandione by the elimination of H₂O molecule to give 4-benzoyl-1-(N,N-dimethylcarbamoyl)-5-phenyl-2,3-pyrrolidione (1a) and 4-benzoyl-1-(N,N-diethylcarbamoyl)-5-phenyl-2,3-pyrrolidione (1b), respectively. In this study, the investigations were extended to the reactions of 1a,b with various nucleophiles such as alcohols, arylamines and arildiamines at different conditions. Thus, new various alkyl-3-benzoyl-4-(3,3-dialkyl ureido)-2-oxo-4-phenyl-3-butenolate derivatives (2a,b,c), 2-pyrrolone derivatives (3a,b,c) and some tetrahydro quinoxalin-2-one derivatives (4a,b) were synthesized. The structures of these compounds were determined by the ¹³C-, ¹H-NMR, IR spectroscopic data and elemental analyses.

Key words: Pyrrol-2,3-dione, N,N-diethylurea, Arylamine, Nucleophilic addition reaction

1. Giriş

Heterosiklik bileşikler içinde önemli bir grup olan pirrol türevleri farmakolojik ve biyolojik aktiviteye sahiptirler [1-3]. Bu nedenle, literatürde pirrol-2,3-dion türevi bileşiklerin sentezi ile ilgili bir çok çalışma vardır [4-9]. Preparatif organik sentez amaçlı bu çalışmada, önce 1a,b bileşikleri sentez edildi [10], sonra bu yeni bileşiklerin alkoller, aminler ve diaminler gibi nükleofillerle reaksiyonları yapılarak bir çok bileşik ilk defa (2a-c) veya bu reaksiyonlarla da (3a-c, 4a,b) sentez edildi. Elementel analiz, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları yardımıyla yapıları aydınlatılan bu bileşiklerin açık formülleri ve reaksiyon denklemleri Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1: Reaksiyonların Genel Denklemi

2. Gereç ve Yöntem

2.1 Reaktifler ve İnrümentasyon

Deneysel çalışmalarda Merck, Fluka, Aldrich ve Sigma firmalarının kimyasalları kullanıldı. Çözücüler destile edilerek ve uygun kurutma vasıtalarıyla etkileştirilerek saflaştırıldı. Reaksiyonların takibi ve ürünlerin saflık kontrolü için rutin olarak ince tabaka kromatografi yönteminden (TLC) yararlandı. Camag marka TLC lambası (256/366 nm) ve Alufolien Kieselgel GF₂₅₄60 F Merck TLC plakaları kullanıldı. Erime noktaları, Electrothermal 9200 cihazıyla tayin edildi. Elementel analiz Carlo-Erba 1108 HP 105 marka cihazla, IR spektrumları Perkin Elmer 421 ve Shimadzu 435 V-04 marka cihazlarla KBr disk tekniğiyle, NMR spektrumları ise Varian A-60A, Varian H100, FT, ¹³C-modification, Fa, Digilab model ¹³C NMR ve Varian EM 360L model spektrofotometreleriyle kaydedildi.

Başlangıç maddeleri literatüre göre hazırlandı, önce oksalil klorür ve dibenzoilmetan'ın etkileştirilmesinden 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion elde edildi [11]. Bunun N,N-dimetilüre ile reaksiyonundan 1a, N,N-dietilüre ile reaksiyonundan ise 1b bileşikleri sentez edildi [10].

Çalışmamızda, sentez edilen bileşiklerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarının yorumlanmasında simülasyon yöntemine de başvurulmuştur. Bu amaçla ACD firmasının (Advanced Chemistry Development Inc.) bilgisayar programı "¹H NMR ve ¹³C NMR Spectrum Generator 4.5 Chemist's Version" paket programı ile başka ilgili literatür ve kaynak kitaplardan da yararlanılarak yapılar üzerine yaptığımız yorumların doğruluğu desteklenmiştir [12-14].

2.2 Sentez ve Deneysel Bulgular

Metil-3-benzoil-4-(3,3-dimetilüreido)-2-okso-4-fenil-3-butenolat (2a):

0.5 g (1.44 mmol) 4-benzoil-1-(N,N-dimetilkarbamoil)-5-fenil-2,3-pirrolidion (**1a**) bileşiği bir erlende aşırı metanol (yaklaşık 15 ml) içinde ısıtılarak çözüldü ve kapalı şekilde oda sıcaklığında 2-3 gün bekletildi. Oluşan saydam iri kristaller süzülerek alındı, az metanolla ve ardından mutlak eterle yıkanarak P₂O₅ üzerinde kurutuldu. % 58 verimle (0.32 g) elde edilen ürünün e.n.= 125 °C bulundu.

IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3400-3200 go (N-H gerilme), 3060 z, 2950 z (sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilme), 1730 δ , 1710 δ , 1650 δ (C=O grupları), 1605 δ , 1580z, 1560 δ , 1500 z, (aromatik halka C=C gerilmeleri ve N-H eğilme titreşimleri), 1340 δ (ester C-O gerilmesi), 1140 δ (alifatik C-N-C gerilme), 760 o (N-H düzlem dışı eğilme). C₂₁H₂₀N₂O₅ (380.40 g/mol) için hesaplanan: C, 66.30; H, 5.30; N, 7.36. Bulunan: C, 66.12; H, 5.38; N, 7.52.

Metil-3-benzoil-4-(3,3-dietilüreido)-2-okso-4-fenil-3-butenolat (2b):

15-20 ml metanolde 0.5 g (1.33 mmol) 4-benzoil-1-(N,N-dietilkarbamoil)-5-fenil-2,3-pirrolidion (**1b**) bileşiği ısıtılarak çözüldü. Kapalı erlende oda sıcaklığında 2-3 gün bekletildi. Oluşan saydam-beyaz iri kristaller süzülerek az metanol ve ardından bol eterle yıkanıp kurutuldu. % 50 verimle (0.27 g) elde edilen ürünün e.n.= 138 °C bulundu.

IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3400 z,g (N-H gerilme), 3060 z, 2860 z, (sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilme), 1740 δ , 1690 δ , 1640 δ (C=O grupları), 1600 δ , 1580z, 1550 δ , 1485 z, (aromatik halka C=C gerilmeleri ve N-H eğilme titreşimleri), 1140 δ (alifatik C-N-C gerilme); ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ = 12.9 (t, 1H, N-H), 7.6-7.0 (ç, 10H, aromatik), 3.7(t, 3H, O-CH₃) 3.5-3.2 (çg, 4H, -H₂C-N-CH₂-), 1.2 (çg, 6H, metil grupları); ¹³C NMR (CDCl₃, ppm): δ = 195.5 (ü, C-10, benzoil), 185.3 (t, C-2), 165.2 (t, C-1), 164.3 (t, C-6, -NCON-), 151.2 (ü, C-4), 139.8-126.8 (ç, aromatik C'lar), 115.3 (t, C-3), 52.5 (t, -OCH₃), 42.0 (i, C-8, C-8'), 13.9 (i, C-9 ve C-9'). C₂₃H₂₄N₂O₅ (408.45 g/mol) için hesaplanan: C, 67.63; H, 5.92; N, 6.86. Bulunan: C, 67.79; H, 5.84; N, 6.76.

İzopropil-3-benzoil-4-(3,3-dietilüreido)-2-okso-4-fenil-3-butenolat (2c):

0.5 g (1.33 mmol) 4-benzoil-1-(N,N-dietilkarbamoil)-5-fenil-2,3-pirrolidion (**1b**) bir erlende izopropanol ile ısıtılarak çözüldü ve ağız kapatılarak oda sıcaklığında 2-3 gün bekletildi. Oluşan açık sarı iğne şeklindeki kristaller süzülürdü, izopropanol ve mutlak eter ile yıkanarak P₂O₅ ile kurutuldu. % 70 verimle (0.41 g) elde edilen ürünün e.n.= 170 °C bulundu.

IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3400 z (N-H gerilme), 3100-2850 z (sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilme), 1720 δ , 1700 δ , 1640 δ (C=O grupları), 1605 δ , 1580 o, 1560 δ (aromatik halka C=C gerilmeleri ve N-H eğilme titreşimleri), 1150-1130 δ (alifatik C-N-C gerilmesi). C₂₅H₂₈N₂O₅ (436.30 g/mol) için hesaplanan: C, 68.83; H, 6.42; N, 6.42. Bulunan: C, 68.50; H, 6.51; N, 6.48.

4-Benzoil-1,5-difenil-5-fenilamino-3-hidroksi-1,5-dihidro-2-pirrolon (3a):

0.5 g (1.44 mmol) **1a** veya 0.5 g (1.33 mmol) **1b** bileşiği ve yaklaşık 0.2 ml anilin etanol içinde önce bir saat ısıtılarak, sonra oda sıcaklığında iki gün mağnetle karıştırıldı. Çöken sarı ham ürün n-bütanol'de kristallendirilip vakumda P₂O₅ eşliğinde kurutuldu. % 83 verimle (0.51 g) elde edilen ürünün e.n.= 205 °C bulundu.

IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3400 o, 3270 go (N-H ve O-H gerilmesi, hidrojen bağlı), 3050 z (aromatik C-H), 1720 δ (C=O gerilmesi), 1620 o, 1600 z, 1565 δ , 1480 o (aromatik halka C=C ve C=N gerilmeleri ile N-H eğilmesi), 1360 δ (C-N gerilme), 1060 o, 1020 o (C-O gerilmesi). C₂₉H₂₂N₂O₃ (446.51 g/mol) için hesaplanan: C, 78.01; H, 4.97; N, 6.27. Bulunan: C, 78.02; H, 4.93; N, 6.28.

1-Benzil-5-benzilamino-4-benzoil-5-fenil-3-hidroksi-1,5-dihidro-2-pirrolon (3b):

0.5 g (1.44 mmol) **1a** veya 0.5 g (1.33 mmol) **1b** bir balonda susuz etanol içinde yaklaşık 0.2 ml benzilamin ile 30 dakika süreyle magnetle karıştırılarak ısıtıldı. Sonra, oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı ve çöken sarı ürün süzülerek n-bütanol'de kristallendirildi. % 79 verimle (0.52 g) elde edilen ürünün e.n.= 185 °C bulundu.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3270$ g (N-H ve O-H gerilmesi), 3025 z, 2900 z (aromatik ve metilen C-H gerilmeleri), 1695 ş , 1650 ş (C=O grupları), 1605 z, 1590 ş , 1480 z, 1450 z, (pirrol ve fenil halkaları iskelet titreşimleri). $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ (474.56 g/mol) için hesaplanan: C, 78.46; H, 5.52; N, 5.91. Bulunan: C, 78.35; H, 5.45; N, 5.98.

4-Benzoil-5-fenil-3-hidroksi-1-p-tolilamino-1,5-dihidro-2-pirrolon (3c):

0.5 g (1.44 mmol) **1a** veya 0.5 g (1.33 mmol) **1b** bileşiği ve yaklaşık 0.15 g *p*-toluidin susuz etanol içinde 45 dk. ısıtıldı. Sonra oda sıcaklığında iki gün magnetle karıştırıldı. Çöken sarı ham ürün süzüldü ve n-bütanol'de kristallendirilip kurutuldu. % 81 verimle (0.53 g) elde edilen ürünün e.n.= 213-214 °C bulundu.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3500-3200$ g (O-H + N-H gerilmesi), 3030 z, 2950 z, 2850 z, (sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi), 1715 çş (C=O gerilmesi), 1620 ş , 1590 o, 1520 z, 1470 z (aromatik halkalar C \equiv C ve C \equiv N gerilmesi), 1560 ş (N-H eğilme), 1350 çş (C-N gerilme). $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ (474.56 g/mol) için hesaplanan: C, 78.46; H, 5.52; N, 5.91. Bulunan: C, 78.52; H, 5.52; N, 5.93.

3-(2-fenil-2-okso etiliden)-1,2,3,4-tetrahidrokinoksalin-2-on (4a):

0.5 g (1.44 mmol) **1a** veya 0.5 g (1.33 mmol) **1b** ve yaklaşık 0.16 g *o*-fenilendiamin (1:1 mol) susuz etanol'de 1.5 saat ısıtıldı. Sonra oda sıcaklığında bir gün magnetle karıştırıldı. Oluşan çökelek süzüldü ve etanol'de kristallendirildi. % 84 verimle (0.31 g) elde edilen ürünün e.n.= 255-256 °C bulundu.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3200-2800$ g (N-H + C-H gerilmeleri, üst üste binmiş, hidrojen bağlı), 1690 ş (C=O gerilmesi), 1610 çş , 1560 o, 1500 z, (aromatik halka C \equiv C ve C \equiv N gerilmeleri), 1370 ş (kinoksalin halkası C-N gerilme); ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): $\delta = 12.5$ (t, 1H, N-H), 12.1 (t, 1H, N-H), 7.9-6.5 (ç , 9H, aromatik), 7.2 (olefinik =CH-); ^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): $\delta = 192.4$ (ü, $j = 3.5$ Hz, C-10, benzoil), 158.6 (t, C-2), 147.0 (t, C-3), 135.8 (t, C-4a), 133.4 (t, C-8a), 139.9-115.0 (ç , aromatik C'lar), 104.2 (ç , C-9, =CH-). $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (264.28 g/mol) için hesaplanan: C, 72.71; H, 4.58; N, 10.60. Bulunan: C, 72.44; H, 4.61; N, 10.45.

3-(2-fenil-2-oksoetiliden)-6,7-dimetil-1,2,3,4-tetrahidrokinoksalin-2-on (4b):

0.5 g (1.44 mmol) **1a** veya 0.5 g (1.33 mmol) **1b** ve yaklaşık 0.19 g 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin (1:1 mol) etanol'de magnetle karıştırılarak bir saat ısıtılıp sonra oda sıcaklığında bir gün daha karıştırıldı. Çöken ham ürün süzüldü ve asetik asitte kristallendirildi. % 54 verimle (0.22 g) elde edilen ürünün e.n.= 274-276 °C bulundu.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3450$ g (N-H ve O-H gerilmesi), 3040 z, 2860 z (aromatik ve alifatik C-H gerilmesi), 1660 çş (C=O gerilmesi), 1310 o (C-N gerilmesi). $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (292.34 g/mol) için hesaplanan: C, 73.96; H, 5.52; N, 9.58. Bulunan: C, 73.78; H, 5.49; N, 9.65.

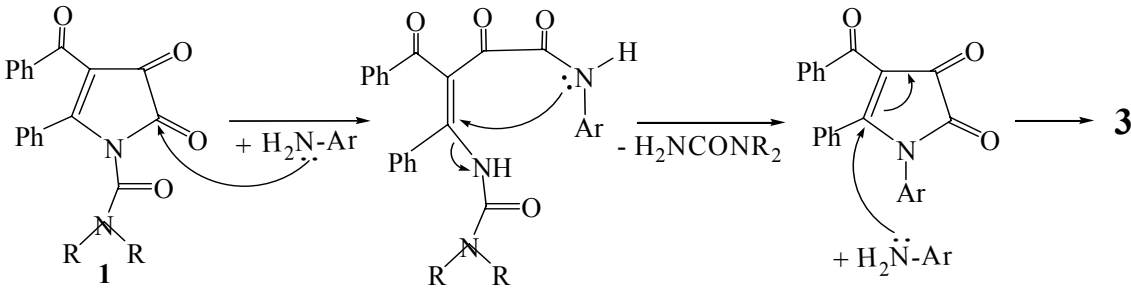
3. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada aktif laktam halkası içeren, visinal-dion tipi yeni bileşikler olan **1a,b** bileşiklerinin oksijen ve azotlu nükleofillerle çeşitli koşullardaki reaksiyonları incelenmiştir. Pirrol-2,3-dionların daha önce yapılan reaksiyonlarıyla [4-6] benzer ve farklı yönler araştırılmıştır. **1a,b** bileşiklerinin farklı şartlardaki bu reaksiyonlarından yeni alkil-3-

benzoil-4-(3,3-dialkil üreido)-2-okso-4-fenil-3-butenolat türevleri olan esterler (**2a,b,c**) ile 2-pirrolon türevleri (**3a,b,c**) ve bazı tetrahidrokinoksalin-2-on türevleri olan (**4a,b**) bileşikler sentez edildi.

4-benzoil-1-(N,N-dimetilkarbamoyl)-5-fenil-2,3-pirrolidion (**1a**) veya 4-benzoil-1-(N,N-dietilkarbamoyl)-5-fenil-2,3-pirrolidion (**1b**) bileşikler sırasıyla, metil alkol veya izopropil alkol ile 2-3 gün karıştırılırlarsa; metil-3-benzoil-4-(3,3-dimetilüreido)-2-okso-4-fenil-3-butenolat (**2a**) metil-3-benzoil-4-(3,3-dietilüreido)-2-okso-4-fenil-3-butenolat (**2b**) ve izopropil-3-benzoil-4-(3,3-dietilüreido)-2-okso-4-fenil-3-butenolat (**2c**) yeni bileşiklerini verirler (Sentez ve Deneysel Bulgular kısmına bakınız). **1a,b** bileşiklerine alkollerin nükleofilik katılma reaksiyonunda, halka açılması olmakta ve ester grubunu da içeren açık zincirli **2a,b,c** bileşikler oluşmaktadır. Sentez edilen bu bileşiklerin yapıları, elementel analiz, IR, ¹H- ve ¹³C-NMR spektroskopisi yardımıyla aydınlatıldı. Orijinal **2b** ürünü, **1b** ve metil alkolden %50 verimle elde edildi. **2b** bileşiğinin IR spektrumunda; C=O grupları absorpsiyon bandları 1740, 1690 ve 1640 cm⁻¹'de çok şiddetli olarak bulundu. N-H bağı gerilme titreşimleri ise 3400 cm⁻¹'de geniş band olarak gözlemlendi. **2b** hakkında diğer önemli yapısal bilgiler ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumlarından elde edilebilir. ¹H-NMR spektrumunda 12.9 ppm'de elde edilen tekli (singlet) pik NH protonunu temsil eder. 7.6-7.0 ppm arasındaki çoklu pikler aromatik protonlara, 3.7 ppm'deki singlet ise ester grubu -CH₃ protonlarına aittir. Moleküldeki azot atomuna bağlı olan etil gruplarının -CH₂- ve -CH₃ protonları ise sırasıyla 3.5-3.2 ve 1.2 ppm'de çoklu geniş pikler halinde gözlenmektedirler. **2b**'nin ¹³C-NMR spektrumunda alifatik grupların karbon atomları 52.5, 42.0 ve 13.9 ppm'de gözlenirken molekülde bulunan dört karbonil grubunun karbon atomları 164.3, 165.2, 185.3 ve 195.5 ppm'de gözlemlendi. Elementel analiz sonuçları ve spektrumlar hakkında daha geniş bilgi, Sentez ve Deneysel Bulgular kısmında verildi. Bu konularla ilgili literatürde, **1a,b** benzeri pirrol-2,3-dion türevlerinin alkollerle farklı koşullarda 2-pirrolon-3-semi ketal türevlerini oluşturduğu belirtilmektedir [6]. Bu durum, pirrol-2,3-dion türevlerinin alkoller karşısında her zaman aynı şekilde davranmayabileceğini göstermektedir.

1a,b bileşikleriyle arilamin'lerin yapılan reaksiyonları da reaksiyon türü bakımından nükleofilik katılma ile onu takiben siklokonenzasyon sonucu, polar bir grubun ayrılması ve halka açılması olmadan ikinci bir nükleofilin direk katılması şeklinde gerçekleşmektedir (Şekil 2). Reaksiyonlarda kullanılan aril-amin reaktifleri oldukça güçlü nükleofillerdir. Laktam halkasına etkiyebildikleri gibi, pirrol halkasının 5 konumuna da doğrudan katılabilmektedirler. Ancak, **1a,b** bileşikler karbonil gruplarıyla aminler arasında, beklenen kondenzasyon reaksiyonları olmayıp, laktam grubu C-N bağı heterolitik olarak kopmakta ve aminlerin nükleofilik katılması vuku bulmaktadır.



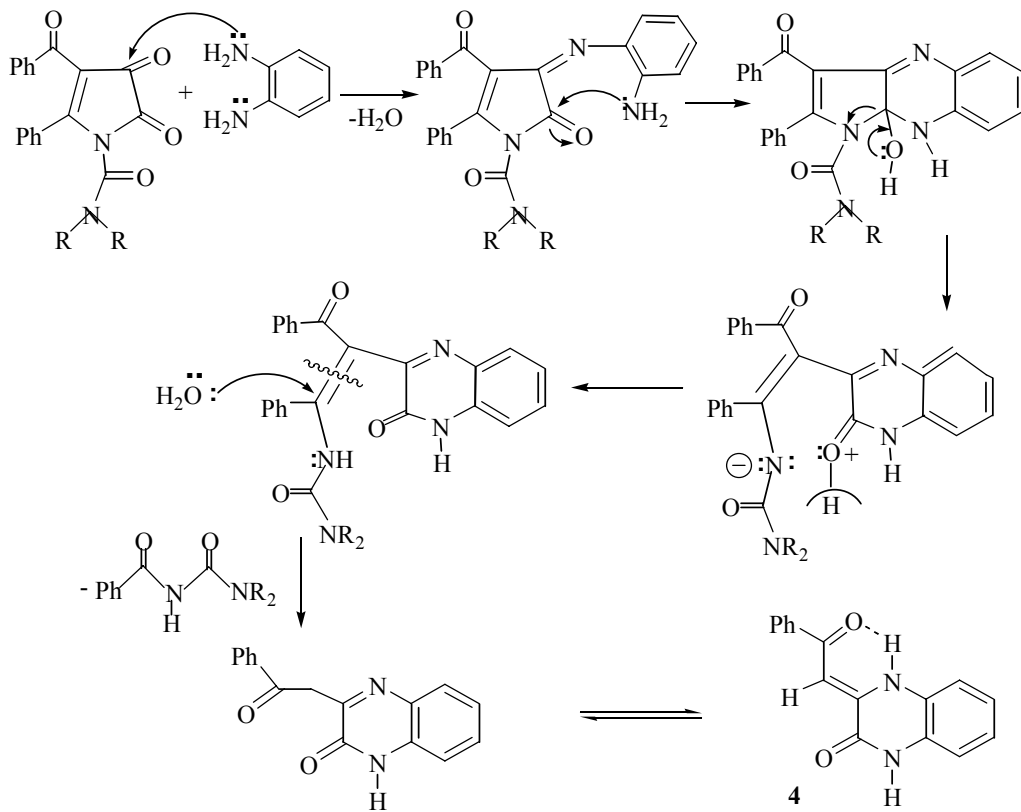
Şekil 2: **3a,b,c** Bileşiklerinin oluşum mekanizması

Bu reaksiyonlardan polikarbonil bileşikler (**3a,b,c**) yüksek verimlerle (% 79-83) elde edildi.

Çıkış bileşikler **1a** ve **1b**'nin aynı aminle aynı ürünü vermeleri, yapılarındaki dialkilamino-karbonil gruplarının oluşan ürünlerde bulunmadığını ve reaksiyonlarda etkin bir rol oynamadığını göstermektedir. Deneyler tekrarlanarak, süzüntü fazında yan ürün olarak bulunan, **1a** veya **1b**'den ayrılmış olan N,N-dialkilüre türevleri geri

kazanıldı ve erime noktası ile TLC metodu yardımıyla bu ayrılan ürünler tesbit edildi (Şekil 2'ye bakınız). Böylece, N,N-dialkilaminokarbonil gruplarının oluşan ürünlerde bulunmadığı ve reaksiyonlarda önemli bir rol oynamadığı denel olarak da gösterildi. **3** bileşikleri literatürce yeni olmayıp, furan-2,3-dion türevlerinin aminlerle reaksiyonlarından daha önce sentez edilmişlerdir [8,9]. Ancak, **3** bileşiklerinin sentezi için bu reaksiyon yolu yenidir. Deneysel Bulgular kısmında **3** bileşiklerinin yapı aydınlatılması ile ilgili kısaca bilgi verilmiş olup, daha geniş spektroskopik veriler literatürde bulunmaları [8,9] nedeniyle, tekrar etmemek için burada verilmemiştir.

Çalışmanın diğer bir bölümünde ise **1a,b** bileşiklerinin aromatik diaminlerle reaksiyonları incelendi ve kinoksalin türevi **4a,b** bileşikleri elde edildi. Literatür incelendiğinde, **4a** bileşiğinin furan-2,3-dion türevi ile *o*-fenilendiamin'in reaksiyonundan daha önce elde edildiği görülür [1,15,16]. Bu çalışmada, pirrol-2,3-dion'ların da *o*-fenilendiamin ve türevleriyle benzer şekilde reaksiyon verdiği ve ayrılan gruplar farklı olsa da aynı ürüne (**4a**) gittiği gösterildi.



Şekil 3: **4a,b** Bileşiklerinin oluşum mekanizması

Şu halde; *o*-fenilendiamin ve türevleri aktif heterosiklik visinal-dion'larla benzer mekanizma üzerinden, benzer şartlarda, hep aynı kararlı ürüne gitmektedir. Reaksiyonlarda, azotlu nükleofillerin, pirrol halkası visinal-dion'larına (C_2 ve C_3 atomlarına) birbiri ardınca yaptığı ataklarla katılması sonucu, laktam halkası açılmakta ve oluşan ara ürünün alkol ortamındaki su ile hidrolizi, polar bir grubun ayrılması sonucunda, kararlı kinoksalin sistemlerini oluşturmaktadır (Şekil 3).

Sonuç olarak, amin ve diamin gibi azotlu nükleofiller, laktam halkası içeren **1a,b** bileşiklerinin genellikle 2 veya 3 no.lu karbon atomlarını tercih etmektedir. Halbuki azotlu nükleofiller, laktam halkasına sahip furan-2,3-dion'ların genellikle 5 no.lu karbon atomu ile etkileşmektedir [17-21]. Bu durumu, laktam ve laktan yapıları arasındaki

farklılık ve azotlu nükleofillerin özellikleriyle açıklayabiliriz.

Bununla beraber, her iki yapıdaki substratların amin ve diamin'lerle reaksiyon ürünlerinin aynı olması, bu visinal-dion tipi bileşiklerin azotlu nükleofillere karşı davranışlarında, bir paralellik olduğunu da ortaya koymaktadır.

Ayrıca; bu çalışmada elde edilen yeni **2a,b,c** bileşikleri, yapılarındaki aktif karbonil grupları nedeniyle, pek çok heterosiklik bileşiğin sentezinde başlangıç maddeleri konumundadırlar. Çünkü, değişik kondenzasyon reaksiyonları ile bir çok yeni bileşiğe ulaşılabileceğinden, sentetik açıdan yüksek potansiyeli olan moleküllerdir.

Teşekkür: Bu çalışmayı destekleyen Erciyes Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığına (Proje No: 00-12-14) ve Prof. Dr. Gert Kollenz ile Aslıhan Kayademir'e teşekkür ederiz.

Kaynaklar

1. Terpetschnig, E., Ott, W., Kollenz, G., Peters, K., Peter, E.-M., von Schnering, H.G., *Monatsh. Chem.*, 119, 367-378, 1988.
2. Sano, T., Horiguchi, Y., Tsuda, Y., *Chem. Pharm. Bull.*, 33, 110-120, 1985.
3. Sano, T., Horiguchi, Y., Toda, J., Imafuku, K., Tsuda, Y., *Chem. Pharm. Bull.*, 32, 497, 1984.
4. Kappe, C.O., Terpetschnig, E., Penn, G., Kollenz, G., Peters, K., Peter, E.-M., von Schnering, H.G., *Liebigs Ann. Chem.*, 537-543, 1995.
5. Terpetschnig, E., Penn, G., Kollenz, G., Peters, K., Peter, E.-M., von Schnering, H.G., *Tetrahedron.*, 47, No.18/19, 3045-3058, 1991.
6. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., Igel, H., *Z. Naturforsch., Teil B*, 31, 1511-1514, 1976.
7. Ott, W., Kollenz, G., Ziegler, E., *Synthesis*, 546-547, 1976.
8. Ott, W., Kollenz, G., Ziegler, E., *Synthesis*, 433-434, 1975.
9. Kollenz, G., Igel, H., Ziegler, E., *Monatsh. Chem.*, 103, 450-459, 1972.
10. Yıldırım İsmail, Bazı Furan ve Pirrol Türevi Visinal-Dion Bileşiklerinin Çeşitli Nükleofillerle Reaksiyonları, Doktora Tezi, Erciyes Üniv. Fen Bil. Ens., Kayseri, 34-42, 1992.
11. Ziegler, E., Eder, M., Beleggratis, C., Prewedourakis, E., *Monatsh. Chem.*, 98, 2249, 1967.
12. Silverstein, R.M., Bassler, A.C., Morrill, T.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th Ed., John Wiley and Sons, New York, 95-304, 1981.
13. Smith, A.L., *Applied Infrared Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York, 140-218, 1979.
14. Weast, R.C., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 60th Ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 246-277, 1981.
15. Ott, W., Ziegler, E., Kollenz, G., *Synthesis*, 7, 477-478, 1976.
16. Kollenz, G., *Liebigs Ann. Chem.*, 762, 23-28, 1972.
17. Yıldırım, İ., İlhan, İ.Ö., *J. Heterocyclic Chem.*, 34, 4, 1047-1051, 1997.
18. Yıldırım, İ., Tezcan, M., Güzel, Y., Sarıpınar, E., Akçamur, Y., *Tr. J. of Chem.*, 20, 27, 1996.
19. Yıldırım, İ., Sarıpınar, E., Güzel, Y., Patat, Ş., Akçamur, Y., *J. Mol. Struct., (Theochem)*, 334, 165-171, 1995.
20. Akçamur, Y., Altural, B., Sarıpınar, E., Kollenz, G., Kappe, O., Peters, K., Peter, E.-M., von Schnering, H.G., *J. Heterocyclic Chem.*, 25, 1419-1422, 1988.
21. Altural, B., Akçamur, Y., Sarıpınar, E., Yıldırım, İ., Kollenz, G., *Monatsh. Chem.*, 120, 1015-1020, 1989.