

4-BENZOİL-1,5-DİFENİL-PİRROL-2,3 DİON (1)'DAN 5-ANİLİNO-4-BENZOİL-1,5-DİFENİL-3-HİDROKSİ- $\Delta^3$ -PİRROLİN-2-ON (2)'UN SENTEZİ

Behzat ALTURAL

Erciyes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, KAYSERİ

ÖZET

Bu çalışmada, 4-benzoil-1,5-difenil-pirrol-2,3-dion bileşiği (1) ile semi- ve tiosemikarbazonların reaksiyonları araştırıldı. Geri soğutucu altında ve %95'lik etanol içerisinde (1) bileşiği ısıtıldı. 5-anilino-4-benzoil-1,5-difenil-3-hidroksi- $\Delta^3$ -pirrolin-2-on bileşiği (2) elde edildi.

THE SYNTHESIS OF 5-ANILINO-4-BENZOYL-1,5 DIPHENYL-3-HYDROXY- $\Delta^3$  -  
PYRROLINE-2-ON (2) FROM 4-BENZOYL-1,5-DIPHENYL-PYRROL-2,3-DION (1)

SUMMARY

In this study, it has been investigated the reaction of 4-benzoyl-1,5-diphenyl-pyrrol-2,3-dion with various semi- and thiosemicarbazones. Compound (2) was obtained when compound (1) was heated under reflux in %95 ethenol solution.

1. GİRİŞ

(1) Bileşiğinden, değişik reaksiyon şartlarında, dimetilkarbodiimit ile pirro [2,3-d]-1,3-okzazindion [1], izosiyanatlarla termal olarak 1+4- sikloadisyon reaksiyonu üzerinden furo [3,4-b] pirrol yapısında bileşikler [2,3], fenil izsiyanatla pirran-2,4-dion [4] ve metanolla 4-benzoil-3-hidoksi-3-metoksi-1,5-difenil-2,3-dihidro-2-pirrolon [5] bileşikleri sentez edilmiştir.

Bir heterosiklik dion olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandionla çeşitli semi- ve tiosemikarbazonların reaksiyonları laboratuvarımızda araştı-

rılmış ve pirimidin türünden önemli bileşikler elde edilmiştir [6].

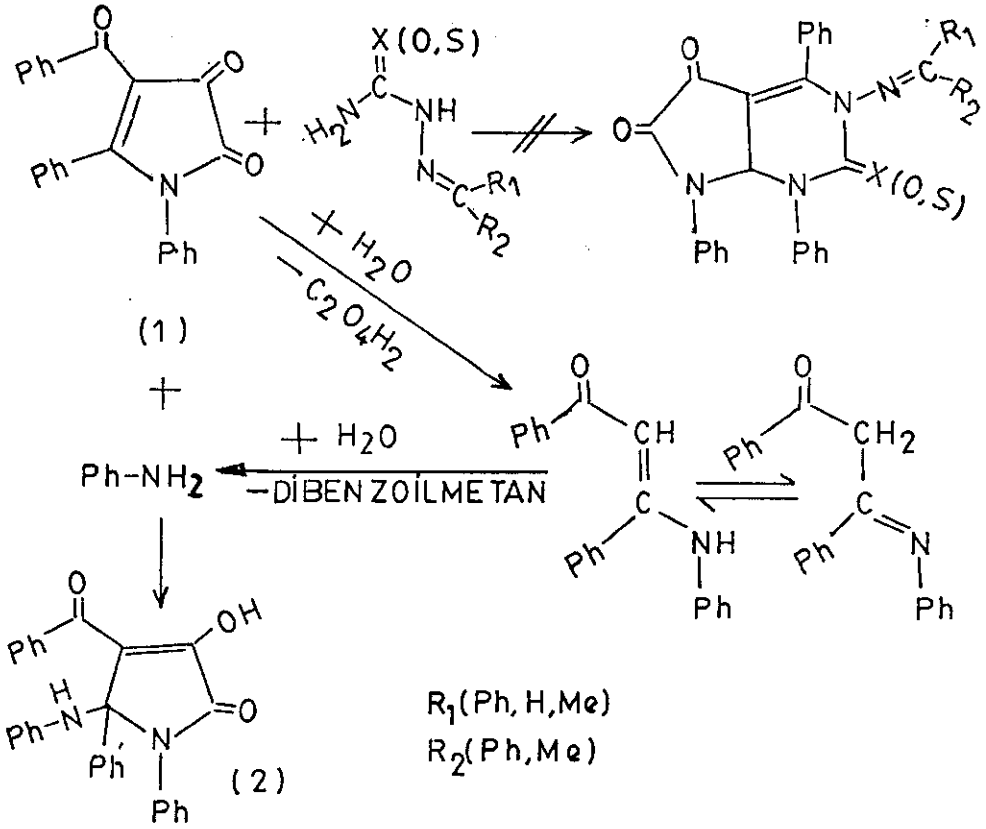
Bu çalışmada yine heterosiklik bir dion olan ve 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandionla analog bir yapı gösteren (1)'in semi- ve tiosemikarbazonlarla reaksiyonları denenmiştir. Neticede birbirinin aynı olan ürünler elde edilmiş ve yapılarının elementel analiz, IR ve HNMR spektrumları değerlendirilmesiyle elde edilen bu bileşiğin 5-amino-4-benzoil-1,5-difenil-3-hidroksi- $\Delta^3$ -pirrolin-2-on (2) olduğu belirlenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada kullanılan başlangıç maddeleri (1) [7], asetofenon, benzaldehit, benzofenon ve asetonun semi- ve tiosemikarbazonları literatürde verilen reçetelere göre yapıldı [8,9]. Reaksiyonlar, geri soğutucu takılmış bir balona 1:1 mol oranında substrat (1) ve reaktant (semi- ya da tiosemikarbazon) alınarak ve analitik saflıkta benzen, toluen ve ksilen ortamlarında değişik sürelerde kaynatılarak denendi. Bu denemelerin hiçbirinde (1)'in reaksiyona girmediği TLC kromatografisi metoduyla belirlendi [10].

Bu çalışmalardan sonra çözücüler değiştirilmek suretiyle (1) ile semi- ve tiosemikarbazonların reaksiyonları alkollü (metanol, etanol) ortamda 3-5 saat kaynatılarak yapıldı. Reaksiyon karışımı 1 gece bekletildikten sonra oluşan çökelti süzüldü ve elde edilen ham ürün asetik asitte kristallendirildi. TLC kromatografisi metoduyla yapılan kontrol sonunda ürünün (1)'den farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Aynı işlemler elimizde mevcut olan diğer semi- ve tiosemikarbazonlarla tekrarlandı ve benzer ürünler elde edildi. Elde edilen ürünlerin elementel analizleri W.C. Heraus GmbH Laboratuvarları'nda (Almanya), HNMR spektrumları Atatürk Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda ve IR spektrumları ise Erciyes Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda yapıldı. Yapılan elementel ve spektroskopik analiz sonuçlarına göre (1)'in çeşitli semi- ve tiosemikarbazonlarla alkollü ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin aynı olduğu gözlemlendi. Bu ürünün

5-anilino-4-benzoil-1,5-difenil-3-hidroksi- $\Delta^3$ -pirrolin-2-on (2) bileşiği olduğu belirlendi (Bkz.Reaksiyon Şeması).



Reaksiyon Şeması.

#### TARTIŞMA VE SONUÇ

(1)'in nötral ve susuz çözücü ortamlarda karbazonlarla reaksiyon vermemesi pirroldion'un kararlı yapısı ile açıklanabilir.

Alkollü ortamda yapılan reaksiyonlarda alkolün susuz olması durumunda reaksiyonun olmadığı ve alkolün içerisinde bir miktar suyun bulunması (%95'lik etanol) halinde reaksiyonun olduğu gözlemlendi. Reaksiyonda en uygun verim %95'lik etanol kullanıldığı zaman gözlenmiştir. Bu sonucu şöyle açıklayabiliriz: Reaksiyon şemasından anlaşılacağı gibi (1) bileşiği su ile kısmen hidrolize uğrayarak önce kalkonu oluşturmakta ve oluşan kalkondan da dibenzoilmetanın ayrılmasıyla anilini oluşturmaktadır. Anilin ise (1) bileşiğine nükleofilik atak yaparak (2) bileşiğini meydana getirmektedir. Çözücü olarak kullanılan alkolün susuz olması halinde reaksiyonda hidroliz olayı gerçekleşmeyeceğinden reaksiyon ortamında anilin bulunmayacak ve bu sebeple (2) bileşiği oluşmayacaktır. Bu durum susuz benzen ortamında (1)'in asetofenon semi-karbazon ve anilinle reaksiyonu yapılarak deneyle doğrulanmıştır.

Diğer taraftan semikarbazonları bir amid  $H_2-N-\overset{O}{\parallel}C-$  ve tiyosemi karbazonları bir tiyoamid ( $H_2N-\overset{S}{\parallel}C-$ ) türevi olarak düşünebiliriz. Amidler her ne kadar aminlere benzer ise de çok daha az nükleofilik özellik gösterir [11]. Bu sebeple anilin semi-ve tiyosemi-karbazonlara göre daha güçlü bir nükleofildir. Böylece pirroldion (1) ortamda bulunan semi-veya tiyosemi karbazonla reaksiyon vermeyip yine ortamda bulunan anilinle reaksiyona girebilmektedir.

#### (2) Bileşiğin Element Analiz Sonuçları :

Elementler	%C	%H	%N	%O
Hesaplanan	78.02	4.93	6.27	10.76
Ölçülen	77.36	4.95	6.23	10.72

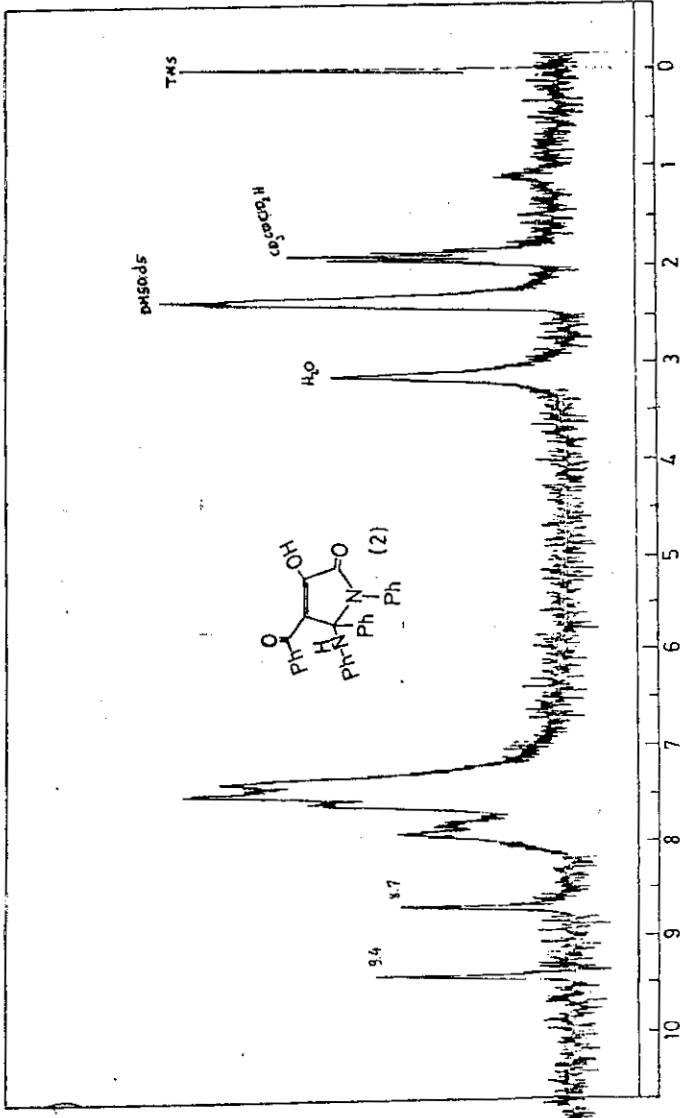
(2) Bileşiğinin HNMR ile IR spektrumları ektedir (Ek-I ve Ek-II)

#### TEŞEKKÜR

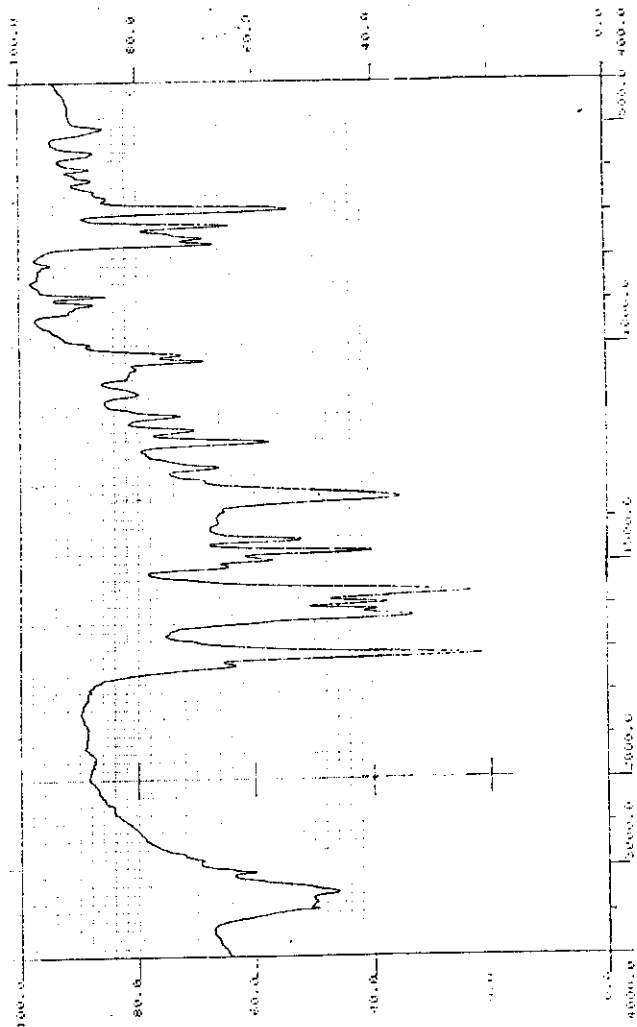
Bu çalışmanın yapılmasında, yardımlarından dolayı Prof.Dr.Yunus AKÇAMUR'a teşekkür etmek istiyorum.

#### 4. KAYNAKLAR

- [1] G.Kollenz, G.Penn, W.Ott, K.Peters, E-M.Peters ve H.G. Schnering, Chem.Ber. 117, 1310-1329 (1984).
- [2] G.Kollenz, W.Ott ve E.Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 1801-1813 (1980)
- [3] G.Kollenz, H.Quast ve ark. Liebigs Ann. Chem. 1137-1164 (1984).
- [4] E.Ziegler, G.Kollenz ve W.Ott, Liebigs Ann. Chem. 2071-2082 (1976)
- [5] G.Kollenz, E.Ziegler, W.Ott ve H.Igel, J. Naturforsch. 316, 1511-1514 (1976).
- [6] Y.Akçamur, B.Altural, E.Sarıpınar ve ark., J.Heterocyclic Chem. 25,1419-1422 (1988).
- [7] G.Kollenz, H.Igel ve E.Ziegler, Mh. Chem. 103, 450-459 (1972).
- [8] P.Chabrier ve E.Cattelain, Mem.Pres. Soc. Chim., 50-55 (1950).
- [9] B.S.Furniss, A.J.Hannaford, V.Rogers, P.W.G.Smith ve A.R.Tatchel, Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 4<sup>th</sup>.Ed. New York (1981).
- [10] E.Stahl, Dünnschicht-Chromatographie, Springer Verl., Berlin-Heidelberg (1967).
- [11] T.W.G.Solomons, Organic Chemistry 2<sup>nd</sup> Ed.P.814 New York (1980).



Ek-I : (2) Bileşğinin NMR Spektrumu



Ek-II : (2) Bileşğının IR Spektrumu