

SEÇİMLİ YÜKSELTGENLER  
SODYUM BROMİT VE PİRİDİNYUM DİKROMAT

2

Şadiye Şener

İnönü Üniversitesi  
Fen ve Sosyal Bilimler Enstitüleri

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav  
Yönergesi'nin

Kimya Anabilim Dalı için öngördüğü  
BİLİM UZMANLIĞI TEZİ olarak  
hazırlanmıştır

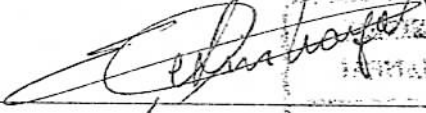
MALATYA  
Ekim, 1987

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN VE SOSYAL BİLİMLER ENSTİTÜLERİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

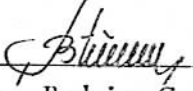
"Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne"

İş bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim dalında  
BİLİM UZMANLIĞI TEZİ olarak kabul edilmiştir.


Başkan

  
Doç.Dr. Engin Çetinkaya

Üye

  
Prof.Dr. Bekir Çetinkaya


Üye

  
Yrd.Doç.Dr. Kadim Ceylan

Onay

Yukarıdaki imzaların adigeçen öğretim üyelerine ait  
olduğunu onaylarım.

..../10/1987

  
A.Nihat Bozeuk, Prof.Dr.  
Enstitü Müdürü



## TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, yardımları ile beni destekleyen değerli hocalarım Doç.Dr. Engin Çetinkaya ve Prof.Dr. Bekir Çetinkaya'ya çok teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm Öğr.Grv. Ahmet Mete'ye ve Arş.Grv. Mustafa Sülü'ye teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEŞEKKÜR .....	iv
İÇİNDEKİLER .....	v
ÇİZELGELER .....	vi
ŞEKİLLER .....	vii
Simgeler ve Kısaltmalar .....	viii
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Sodyum Bromitin Özellikleri .....	1
1.2. Piridinyum Dikromatın Özellikleri .....	16
Çalışmanın Amacı .....	24
2. DENEYSEL BÖLÜM .....	25
3. SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI .....	37
3.1. Sodyum Bromitin Di- ve Trisübstitüe Asetofenon- larla Etkileşmesi .....	37
3.2. Piridinyum Dikromatın Di- ve Trihidroksi Bileşiklerle Etkileşmesi .....	42
ÖZET .....	46
SUMMARY .....	48
BİBLİYOGRAFYA .....	50

## ÇİZELGELER

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. NaBrO <sub>2</sub> nin yükseltgeme gücünün yaygın olarak kullanılan bromlu yükseltgenlerinkilerle karşılaştırılması.....	6
1.2. NaBrO <sub>2</sub> ile hazırlanmış α-bromketonlar ve verimleri.....	9
1.3. Metilketonlar ve NaBrO <sub>2</sub> ile hazırlanmış karboksilik asitler.....	11
1.4. Çeşitli fenollerin NaBrO <sub>2</sub> ile verdikleri ürünler .....	12
1.5. 1-pentanolün bromlu yükseltgenlerle oluşturduğu ürünler ve verimleri.....	13
1.6. 1,5-Dihidroksipentanın bromlu yükseltgenlerle yükseltgenmesi.....	15
1.7. Doymamış alkollerin DMF deki PDC ile yükseltgenme ürünleri ve verimleri.....	19
1.8. Alkollerin metilen klorürdeki PDC ile yükseltgenme ürünleri ve verimleri.....	20
1.9. Olefinlerin PDC ile yükseltgenme ürünleri ve verimleri.....	21
1.10. Hem PDC ile hem de krom trioksit-piridin kompleksi ile hazırlanmış aldehitlerin verimlerinin karşılaştırılması.....	23

## ŞEKİLLER

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. NaBrO <sub>2</sub> soğurumunun pH ile değişimi.....	4
2.1. 1,3,5-Tri-ter-bütilbenzenin H nmr spektrumu....	31
2.2. 3,5-Di-ter-bütilasetofenonun H nmr spektrumu...31	
2.3. PDC ile yapılan yükseltgemelerde kullanılan düzenek .....	34
3.1. α, α, α -Tribromo-2,4,6-trimetilasetofenonun H nmr spektrumu.....	39
3.2. Etilen glikol ile PDC nin etkileşmesiyle oluşan formaldehitin dimedon türevinin H nmr spektrumu.....	43
3.3. Gliserin ile PDC nin etkileşmesiyle oluşan formaldehitin dimedon türevinin H nmr spektrumu .....	44

## Simgeler ve Kısaltmalar

Bu çalışmada kullanılmış fakat tez metni içinde açıklanmamış bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

PDC	Piridinyum dikromat
UV	Ultraviyole
AcOH	Asetik asit
DMF	Dimetilformamit
nmr	Nükleer magnetik rezonans
R	Alkil veya aril
TMS	Tetrametilsilan
IR	Infrared
dk	Dakika
st	Saat
s	Singulet
Bu <sup>t</sup>	Ter-bütil
Me	Metil
NHE	Normal Hidrojen Elektrot
TMSCN	Siyanotrimetilsilan

## 1. GİRİŞ

Yükseltgenmeye dayanan sentezlerde organik kimyacının sık sık karşılaştığı bir durum; oluşan ürünün istenmeyen üst yükseltgenme basamaklarına yükseltgenmesi, başka yan tepkimelerin olması, asidik ya da bazik ortamın yine istenmeyen yan tepkimelere yol açmasıdır. Bu nedenle uygun bir yükseltgenin seçilmesi çok önemlidir. Literatürdeki bilgiler sodyum bromitin metilketonlar, kükürtlü bileşikler ve alkoller için; piridinyum dikromatın da aldehit ve alkoller için seçimli yükseltgen olduğunu göstermektedir. Ayrıca sodyum bromit ve piridinyum dikromat ile yapılan çalışmalarda ürünlerin yüksek verimle elde edildiği ve izolasyonlarının da kolay olduğu anlaşılmaktadır.

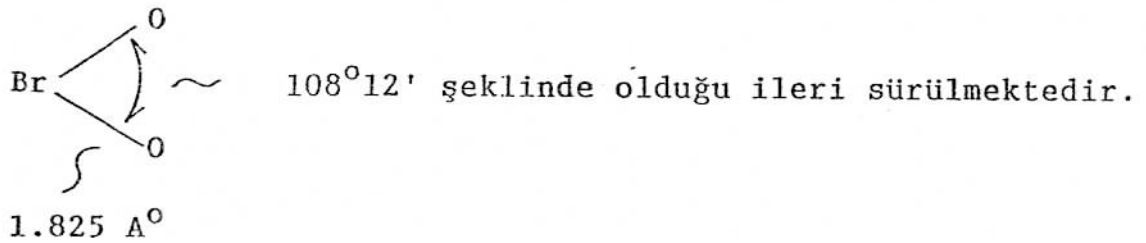
Bu çalışmada yükseltgen olarak sodyum bromit ve PDC kullanıldı.  $\text{NaBrO}_2$  di-ve trisüstitüe asetofenonlarla etkileştirilerek oluşan ürünlerin karakterize edilmesine çalışıldı. Yine PDC nin etilen glikol ve gliserinle etkileşmesi sonunda oluşan ürünler benzer şekilde incelendi. Ürünlerin tanınmasında spektroskopik yöntemlerden yararlanıldı ve sonuçlar üçüncü bölümde ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu bölümde ise önce  $\text{NaBrO}_2$  ve PDC nin özellikleri tanıtılacak ve başka araştırmacılar tarafından yapılmış çalışmalar kısaca gözden geçirilecektir.

### 1.1. Sodyum Bromitin Özellikleri

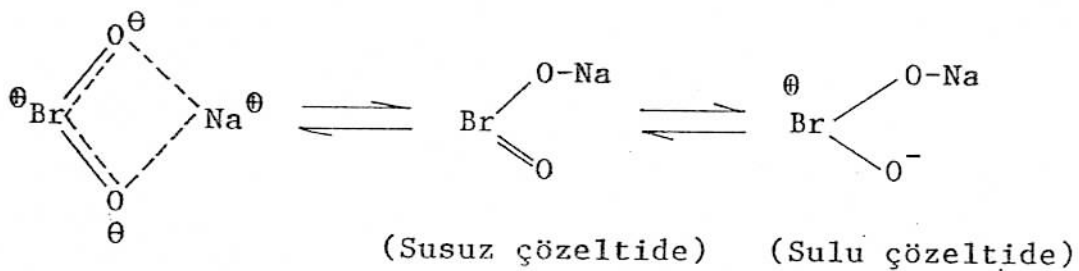
Sodyum bromit aşağıda verilen koşullarda  $\text{Br}_2$  ve  $\text{NaOH}$ 'dan elde edilmektedir (Leclerc 1960): Sodyum hidroksitin

sulu çözeltisine yavaş yavaş brom eklenerek hazırlanmış sodyum hipobromit çözeltisi  $0^{\circ}$  de 50 dk. bekletilir. Böylece sodyum hipobromitin %53.5'i sodyum bromite dönüşür; dönüşmeyen kısmı da amonyum hidroksit çözeltisinin katılmasıyla ortamdaki ayrılır.  $-15^{\circ}$  ye soğutulan çözeltide %5.8  $\text{NaBrO}_2$ , %2.65  $\text{NaBrO}_3$ , %35.7  $\text{NaBr}$  bulunmaktadır. Çözeltinin, vakumda  $10-15^{\circ}$  de, deriştirilmesi ile  $\text{NaBr}$  ve  $\text{NaBrO}_3$  ün çökerek ayrılması sağlanır. %18.8  $\text{NaBrO}_2$ , %1.0  $\text{NaBrO}_3$ , %23.5  $\text{NaBr}$  içeren süzuntu  $0^{\circ}$  ye soğutulur ve %69.7 verimle  $\text{NaBrO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ele geçer. Sodyum hidroksit çözeltisinden kristallendirilen  $\text{NaBrO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  un saflığı %99.6 dır.

Bromit iyonunun yapısı X ışınları spektroskopisiyle aydınlatılmıştır. Yapının

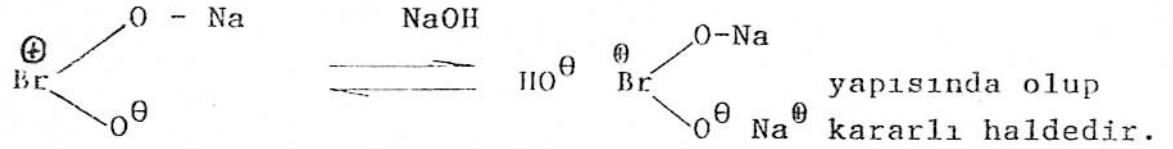


Sodyum bromitin sulu çözeltisi oda sıcaklığında bazik ortamda kararlı olmasına karşın asidik ortamda parçalanarak  $\text{Br}_2$  vermektedir. Bu nedenle ticari ürün kararlılığı sağlamak üzere az miktarda  $\text{NaOH}$  içerir.



Sulu çözeltilerde sodyum bromit  $\text{pH} > 9$  bölgesinde karardır. Çeşitli  $\text{pH}$  aralıklarında  $\text{NaBrO}_2$  nin davranışı aşağıdaki gibidir:

$\text{pH} 9$  un üzerinde

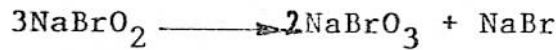
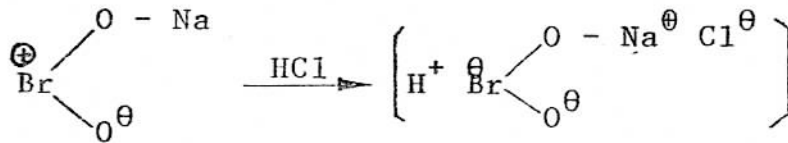


Sodyum bromitin yükseltgen etkisinden yararlanabilmek için tepkimede  $\text{pH}$  kontrolü önemlidir.

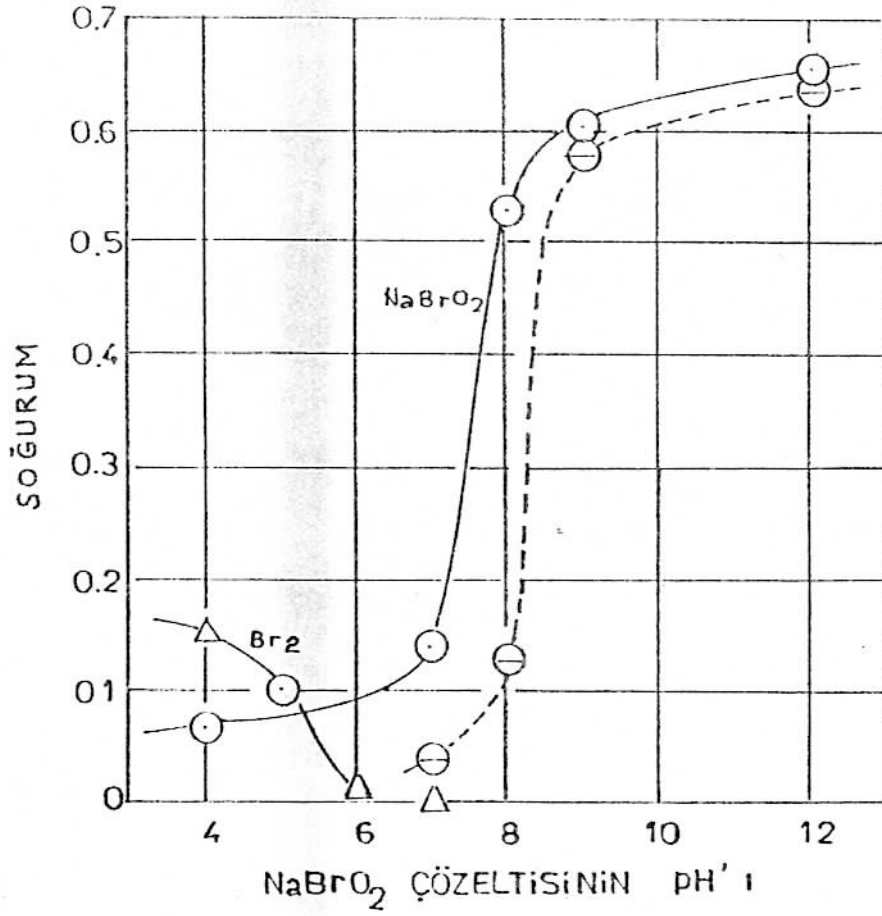
$\text{pH} 6-8$  de sodyum bromit kararsızdır fakat  $\text{Br}_2$  oluşumu gözlenmez. Bozunma disproporsiyonasyon ile ilerler:



$\text{pH} 5$  in altında ise, sodyum bromit hızla bozunur ve bozunma şiddetlidir:



Görüldüğü üzere tepkime mekanizmaları önemli ölçüde çözeltinin  $\text{pH}$ 'ına bağlıdır. Sodyum bromit  $295 \text{ nm}$  de maksimum soğurum yapmaktadır. Çözeltinin  $\text{pH}$ 'ı ve UV soğurumu arasındaki ilişki aşağıda verilmiştir:



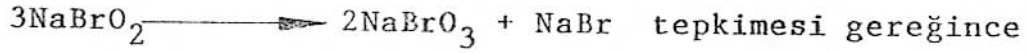
Şekil 1.1. NaBrO<sub>2</sub> soğurumunun pH ile değişimi  
Şekildeki kesiksiz çizgi çözeltinin hazırlandıktan hemen sonraki soğurumunu; kesikli çizgi ise çözeltinin hazırlandıktan bir saat sonraki soğurumunu göstermektedir.

Sodyum bromitin organik sentezlerde kullanımında derişim, çözücü cinsi, sıcaklık ve hatta düzenek yapısı önemli etkenlerdir.

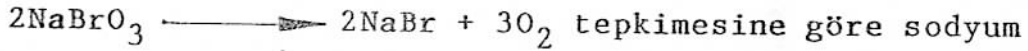
Sodyum bromitin sulu NaOH deki çözünürlüğü NaOH derişimine bağlıdır. Sudaki NaOH miktarı arttıkça NaBrO<sub>2</sub> nin çözünürlüğü azalmaktadır.

Sodyum bromit suyla karışan çözücülerde kararsızdır. Örneğin; etanolde birkaç dakika içinde, asetonda çok yavaş, asetik asitte ise şiddetle bozunur. Sodyum

bromit su ile karışmayan çözücülerde çözünmez ve bozunma görülmez. Örneğin; benzen ve karbontetraklorürde çözünmez ve bozunma olmaz. Sodyum bromit  $109^{\circ}$  de



bozunur.  $359^{\circ}$  de bozunma daha ileri giderek



bromür ve oksijen oluşur.

$50^{\circ}$  ile  $200^{\circ}$  arasında  $\text{NaBrO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  un ağırlığı azalır.

$359^{\circ}$  de susuz  $\text{NaBrO}_2$  de %23 ağırlık kaybı olmuştur.

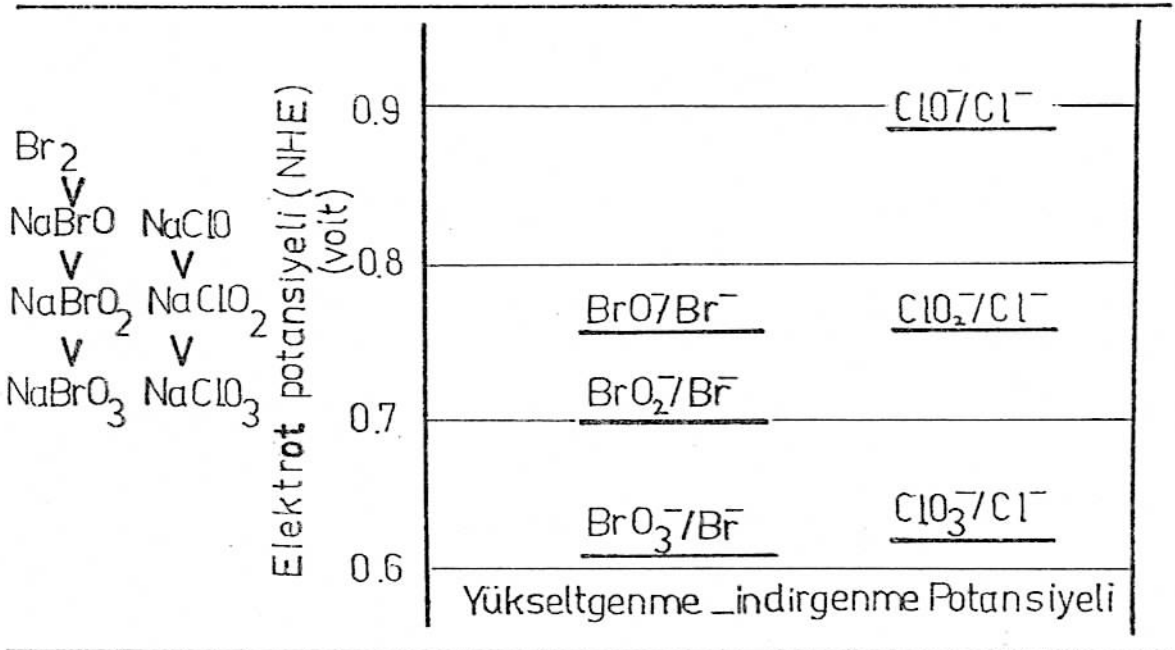
Yüksek sıcaklık, hava  $\text{CO}_2$ 'i ile etkileşme ve ışık  $\text{NaBrO}_2$  nin bozunmasını hızlandırır. Örneğin  $\text{NaBrO}_2$  nin aktifliği açık havada  $30^{\circ}$  de bir günde %95 e, iki günde %90 a, dört günde %50 ye düşmektedir.  $\text{NaBrO}_2$  nin sulu çözeltisi demir, bakır, krom, nikel, alüminyum gibi metallere temasta bozunur. Asit ve indirgen maddelerle şiddetle tepkime verir. Susuz kristal kendiliğinden yanma (pyrophoric) özelliği gösterir.  $400^{\circ}$  de demir üzerinde ısıtılırsa  $\text{NaBrO}_2$  nin eridiği görülür, fakat tutuşma olmaz. Karbon tozu ile etkileştirilirse, susuz kristal  $70^{\circ}$  de kendi kendine tutuşur. Trihidrat ise  $360^{\circ}$  de erir ve kendi kendine tutuşur. Sodyum bromit deriyi tahriş eder. Deri ve göze temas ettiğinde derhal bol su ile yıkanmalıdır.

Sodyum bromit, 1983 yılından bu yana organik sentezlerde reaktif olarak kullanılmaya başlanmış fakat henüz tepkime mekanizmaları aydınlatılamamış ve tepkime kapsamı tam olarak saptanmamıştır.

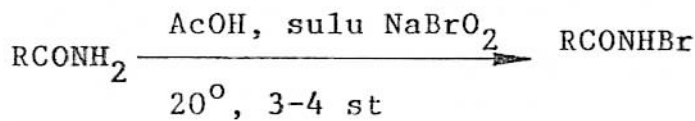
Organik sentezlerde bromlama ve yükseltgeme maddesi olarak kullanılan sodyum bromitin ılımlı yükseltgeme özelliği bilinen diğer yükseltgenlerde genellikle yoktur.

$\text{NaBrO}_2$  nin yükseltgeme gücünün bazik ortamda bromat ve klorattan yüksek; hipobromit, hipoklorit ve kloritten düşük olduğu çizelge 1.1. den anlaşılmaktadır.

Çizelge 1.1.,  $\text{NaBrO}_2$  nin yükseltgeme gücünün yaygın olarak kullanılan bromlu yükseltgenlerinkilerle karşılaştırılması.

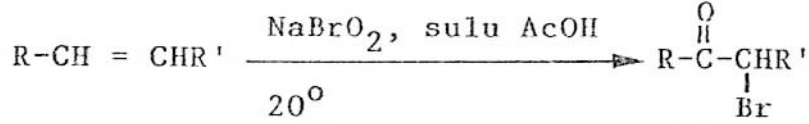


Sodyum bromit asetik asit içinde alifatik ve aromatik amitlerle etkileştirildiğinde N-bromamitleri oluşmaktadır (Kajieshi vd 1984):






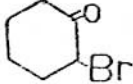
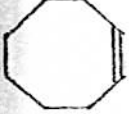
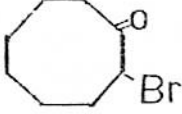
yüksek verimle  $\alpha$  -bromketonlar elde edilmiştir (Kageyama vd 1983).



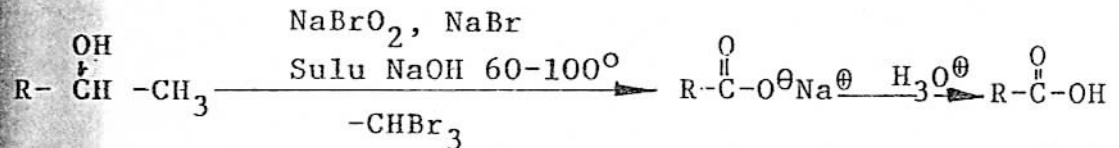
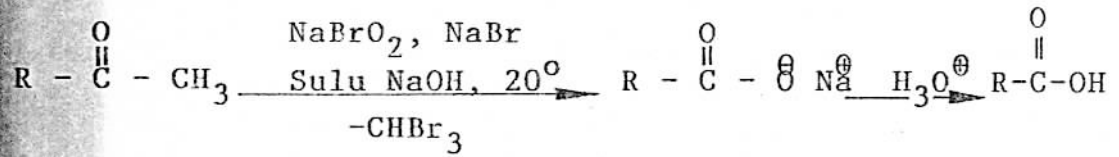
$\alpha$ -haloketonlar genellikle  $\alpha$ -diazoketonların HCl ile dikkatle halojenlenmesi ve olefinlerin  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  ya da diğer yükseltgenlerden biriyle yükseltgenmesi ile elde edilmektedir. Bu metodlarda kullanılan  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  ya da  $\alpha$ -diazoketonlar patlama tehlikesi olan reaktiflerdir. Bu nedenle  $\alpha$ -haloketonların sentezi için sodyum bromitin çok uygun olduğu görülmektedir. Sulu asetik asit içinde sodyum bromitin çeşitli olefinlerle etkileştirilmesiyle oluşan ürünler ve verimleri çizelge 1.2., de verilmiştir.

Sodyum hipobromit olefinlerle etkileştirildiğinde bromhidrinleri vermektedir. Sodyum bromat ise olefinlerle etkileşemez. Görüldüğü gibi bromlu yükseltgenlerden sadece sodyum bromit olefinlerle tepkimeye girerek iyi verimli  $\alpha$ -bromketonlar vermektedir.

Çizelge 1.2. NaBrO<sub>2</sub> ile hazırlanmış α -bromketonlar ve verimleri.

OLEFİN	ÜRÜN	VERİM %
		87
		94
PhCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	PhCH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> Br	78
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CH=CH <sub>2</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COCH <sub>2</sub> Br	81
PhCH=CHCH <sub>3</sub>	PhCOCH(Br)CH <sub>3</sub>	62
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH=CHCH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOCH(Br)CH <sub>3</sub>	83


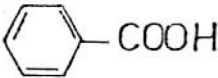

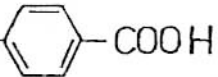
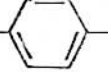
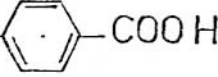
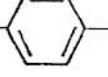
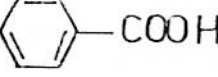
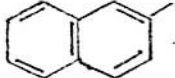
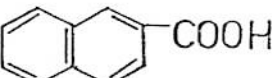
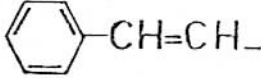

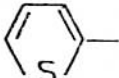
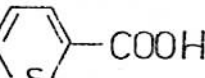
Sodyum bromit metil ketonlarla ve sekonder alkollerle yüksek verimle haloform tepkimesi vermektedir (Kajieshi vd 1985):



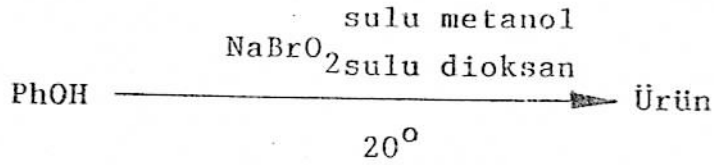
Asetil ve α -hidroksietil grupları bazik ortamda halojenin etkisiyle karboksil grubuna dönüşmektedir. Bu çalışmada

halojen yerine kullanılan  $\text{NaBrO}_2$  nin tepkimesi için uygun ve etkili bir reaktif olduğu anlaşılmıştır. Metil ketonlarla yapılan çalışmalar oda sıcaklığında; hidroksil grubu içeren bileşiklerle yapılan çalışmalar ise  $60-100^\circ$  ye ısıtarak yapılmaktadır. Sodyum bromitle haloform tepkimesi veren aromatik metil ketonlara örnek bir çalışmada asetofenon ve 4-metilasetofenon kullanılmıştır. Oda sıcaklığında 2 ve 6 st. lik sürelerde sırasıyla %94 verimle benzoik asit; %96 verimle 4-metilbenzoik asit elde edilmiştir.

Çizelge 1.3., Metil ketonlar ve  $\text{NaBrO}_2$  ile hazırlanmış karboksilik asitler.

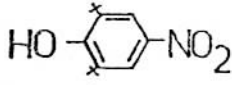
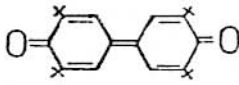
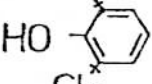
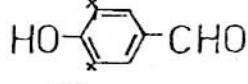
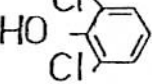
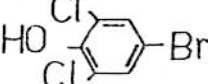
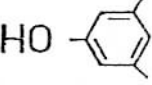
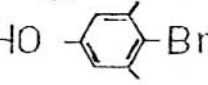
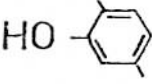
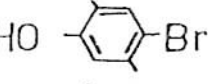
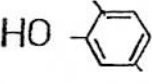
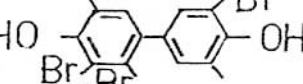
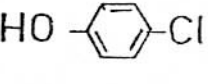
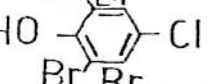
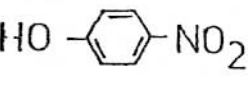
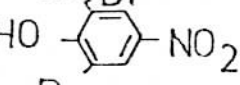
Substrat R	ÜRÜN	VERİM	Tepkime Koşulları
$\text{C}_2\text{H}_5-$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{COOH}$	-	1st, $20^\circ$
$n\text{-C}_3\text{H}_7-$	$n\text{-C}_3\text{H}_7-\text{COOH}$	-	1st, $20^\circ$
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	95	12 st, $0^\circ$
$t\text{-C}_4\text{H}_9-$	$t\text{-C}_4\text{H}_9-\text{COOH}$	80	1st, $60^\circ$
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}-$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}-\text{COOH}$	93	12 st, $20^\circ$
		94	2 st, $20^\circ$
$\text{H}_3\text{C}$ 	$\text{H}_3\text{C}$ 	96	6 st, $20^\circ$
$\text{Cl}$ 	$\text{Cl}$ 	90	2 st, $20^\circ\text{-}60^\circ$
$\text{O}_2\text{N}$ 	$\text{O}_2\text{N}$ 	87	1st, $20^\circ\text{-}60^\circ$
		85	3 st, $70^\circ$
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}-\text{COOH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	40	2 st, $0^\circ\text{-}45^\circ$
		70	6 st, $20^\circ$
		40	2 st, $0^\circ$

Çeşitli fenoller oda sıcaklığında metanol ya da dioksan-  
daki  $\text{NaBrO}_2$  ile etkileştirilmiştir (Kageyama vd 1982):

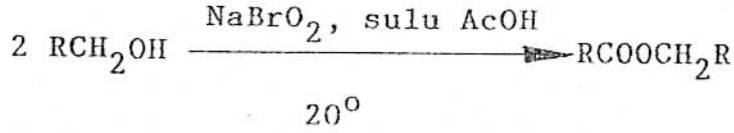


Halkanın orto ve para konumları boş olan fenollerde  
bromlama olmaktadır. Bununla birlikte orto ve para konu-  
munda halkayı aktive eden gruplar bağlı ise bu durumda  
yükseltgenme görülmektedir.

Çizelge 1.4., Çeşitli fenollerin  $\text{NaBrO}_2$  ile verdikleri  
ürünler.

FENOL	ÜRÜN	$\text{NaBrO}_2/\text{fenol}(\text{mmol})$	VERİM %
		— 2.2 —	57
		— 3.5 —	45
		— 1.1 —	65
		— 1.1 —	76
		— 1.5 —	23
		— 1.5 —	45
		— 1.1 —	43
		— 2 —	56

Primer alkollerle sodyum bromitin etkileşmesinden iyi verimle ester oluşmaktadır (Kageyama vd 1983):

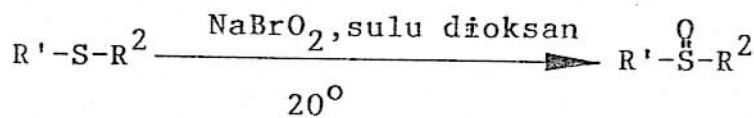


Primer alkollerin yükseltgenmesi normal olarak karboksilik asitleri verir. Bu bileşiklerin ester verebilmesi için özel şartlar gerekir. Oysa sodyum bromit seçimli olarak estere yükseltgeme yapabilmektedir. Bu seçimlilik diğer bromlu yükseltgenlerde yoktur.  $\text{NaBrO}_2$  nin iyi bir seçimli reaktif olduğu Çizelge 1.5. de görülmektedir.

Çizelge 1.5., 1 pentanolün bromlu yükseltgenlerle oluşturduğu ürünler ve verimleri.

Bromlu Yükseltgenler	Ürünler	Verim, %
$\text{Br}_2$	$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	98
$\text{NaBrO}$	$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	45
$\text{NaBrO}_2$	$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	94
$\text{NaBrO}_3$	-	-

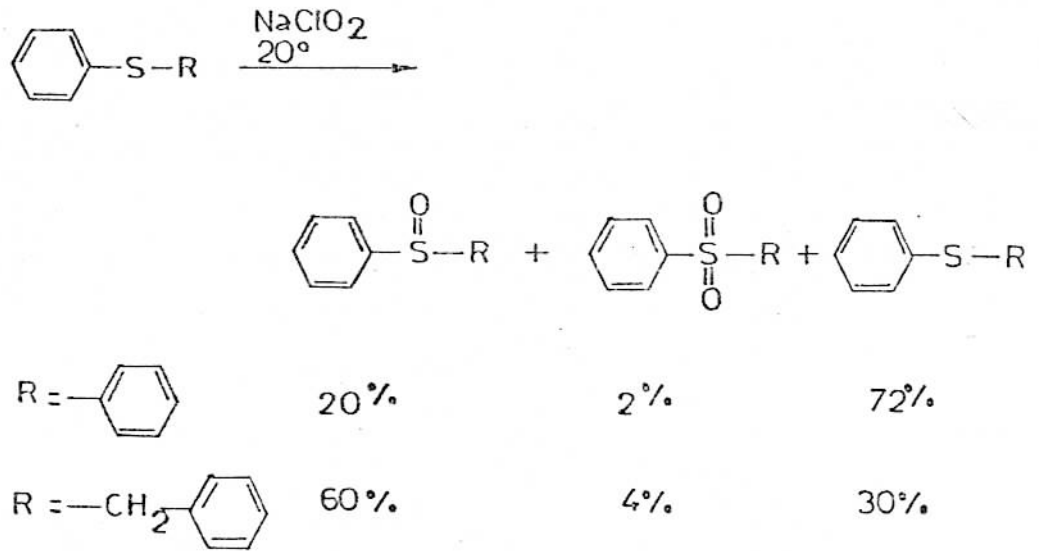
Benzer koşullarda sülfürlerin sülfokside seçimli olarak yükseltgendiği gözlenmiştir.



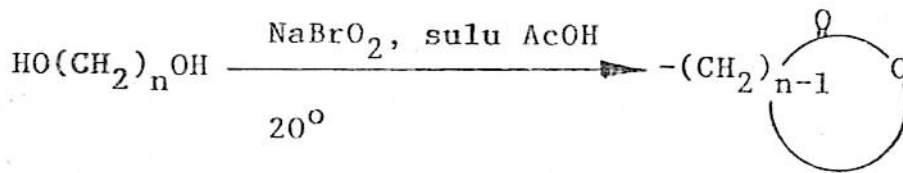
$\text{NaClO}_2$  ile sülfürlerin etkileştirilmesi sonucunda

sülfoksitlerin yanısıra sülfonlar da oluşmaktadır.  $\text{NaBrO}_2$  ile oluşan yükseltgeme ürünlerinin sülfonları içermemesi bu reaktifin sülfoksitde seçimli olduğunu göstermektedir.

Örneğin:






Sodyum bromitle 1- $\omega$ -diollerin etkileşmesi sonucunda laktonlaşma olmaktadır (Kageyama vd 1983).



Sodyum bromitin reaktifliğinin diğer bromlu yükseltgenlerinkine karşılaştırılması için 1.5-dihidroksipentan ile yapılan çalışma sonuçları Çizelge 1.6. da özetlenmiştir.

Çizelge 1.6., 1,5-Dihidroksipentanin bromlu yükseltgenlerle yükseltgenmesi.

REAKTİF	ÜRÜN	VERİM%	REAKTİF	ÜRÜN	VERİM%
Br <sub>2</sub>		10	NaBrO <sub>2</sub>		98
	HOCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	23			
NaBrO		48	NaBrO <sub>3</sub>	—	—
	HOCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	15			

Çizelgeden görüldüğü gibi Br<sub>2</sub> ve NaBrO in 1,5-dihidroksipentanla etkileşmesi ile sırasıyla %10, %48 verimle  $\delta$ -valerolakton ve %23, %15 verimle glutarik asit oluşmaktadır. Sodyum bromitin 1,5-dihidroksipentanla tepkimesi halinde sadece %98 verimle  $\delta$ -valerolakton elde edilmektedir.

Laktonlaşma tepkimelerinde sık kullanılan reaktiflerden biri Fetizon reaktifi yani gümüş karbonattır. Fakat 1 mol diol için 12-25 mol Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gerektiğinden büyük ölçekteki çalışmalarda ekonomik olmamaktadır. Bu nedenle NaBrO<sub>2</sub> nin lakton oluşturma tepkimelerinde kullanımı ile sağlanan üstünlükleri iyi bir seçimli

reaktif olduğu için yüksek verimle lakton elde edilmesi, büyük miktarlarda çalışıldığında ekonomik olması ve bu reaktifin kullanılmasının pratik olarak daha kolay olmasıdır.

### 1.2. Piridinyum Dikromatın (PDC) Özellikleri

Aldehit ve alkollerin (primer, sekonder, allilik, progalik, vs. ) yükseltgenmesi için birçok reaktif vardır. Özellikle duyarlı bileşikler ya da yüksek seçicilik ve etkinliğin önemli olduğu bileşikler için yeni yöntemlere gereksinim duyulmuştur. Ayrıca varolan yöntemlerin birçoğu, molar düzeyden daha yüksek ölçekteki çalışmalar için pratik olmamaktadır. Son yıllarda Cr(VI) içeren reaktiflerle susuz ortamda çalışmalar yapılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Susuz ortamın Cr(VI) içeren reaktifle substratın kompleksleşmesine yardım ettiği ve böylece daha ılımlı bir yükseltgenmenin olduğu görülmüştür (Corey ve Schmidt 1979).

Organik sentezlerde yükseltgen olarak kullanılan PDC ile çalışmalar yapılmadan önce piridinyum klorkromat kullanılmıştır. Piridinyum klorkromat  $C_5H_5^+NHClCrO_3^-$  metilen klorür içinde birçok alkolü karbonil bileşiğine yükseltgemektedir. Piridinyum klorkromat kararlı bir katı olup güvenle ve kolaylıkla hazırlanmaktadır. Bu bileşik 6M HCl deki krom trioksit çözeltisine piridin eklenerek sarı-portakal renkli bir katı olarak elde edilmektedir.



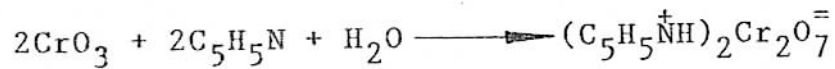
Reaktifin 1,5 eşdeğer miktarıyla elde edilen aldehit ve ketonların verimi, Collins reaktifi diye bilinen krom trioksit-piridin kompleksi kullanılarak elde edileninkine eşit ya da daha büyük olmaktadır. Özellikle orta ve büyük ölçekle çalışmalarda bu reaktif bugünkü yükseltgemelere önemli bir katkıda bulunmaktadır. Bununla birlikte piridinyum klorkromatın hafif asidik karakterde olması, bu reaktifin aside duyarlı maddelerle kullanımını sınırlamaktadır. Reaktifin hafif asidik özelliği, toz haldeki sodyum asetatla tepkime ortamı tamponlanarak değiştirilebilmektedir. Ancak bu yolla, asitte kararsız grupların piridinyum klorkromatla olan tepkimeleri gerçekleştirilemiştir.

Collins reaktifinin yani krom trioksit-piridin kompleksinin hazırlanması sırasında tutuşma tehlikesi vardır. Ayrıca bu reaktifin kararsız molekülleri ne asit



ne de baz gibi davranmaktadır. Alternatif olarak dimetil sülfoksit ya da dimetil sülfürden türetilmiş yükseltgenler özel duruma bağlı olarak yeterli olabilmektedir. Başlıca, Collins reaktifinin hazırlanmasındaki güçlük ve aşırı miktarda kullanma gereğinden dolayı, daha büyük miktardaki yükseltgemeler için Collins reaktifinin yerine geçebilecek hemen hemen nötral, susuz bir Cr(VI) reaktifini bulma Corey tarafından hedeflenmiştir. Corey'in reaktifi piridinyum dikromattır.

Piridinyum dikromat kararlı, parlak turuncu renkli, erime noktası 144-146° olan bir bileşiktir. Kantitatif olarak ve kolayca hazırlanabilir. Krom trioksit az miktarda suda çözülüp üzerine piridin eklemek suretiyle ayrıca alkali metal dikromat ya da amonyum dikromat ve piridin hidroklorürden de hazırlanmaktadır.



PDC nin yapısı ve bileşimi elementel analizle doğrulanmıştır. Infrared spektrumu 930, 875, 765 ve 730  $\text{cm}^{-1}$  de dikromat için karakteristik bantlar vermektedir. PDC suda, dimetilformamitte ve dimetil sülfoksitte çözünür ve çözeltileri kararlıdır. Metilen klorür, kloroform, etanolsüz asetonda çok az çözünmektedir. Ayrıca heksan, toluen, eter ve etil asetatta çok az çözünmektedir. PDC asetonitrilde çözünse de çözeltilisi kararlı değildir.

PDC Sarrett ya da Collins reaktifi diye bilinen krom trioksit-piridin kompleksine göre üstünlükleri vardır. Krom trioksit-piridin kompleksi ile hazırlama yöntemindeki tutuşma tehlikesini azaltmakta ya da tamamen ortadan kaldırmaktadır. PDC rahatlıkla hazırlanıp izole edilebilmekte ve gerektiğinde kullanılmak üzere depolanabilmektedir. PDC geniş uygulama alanı olan yararlı ve çok yönlü bir reaktiftir. PDC krom trioksit-piridin kompleksinin yerine, asidik ortamda kararsız grupları ya da karbon-karbon doymamışlığını içeren alkollerin

Bu sekonder alkollerin ketonlara yükseltgenmeleri için de etkili bir yoldur.

PDC nin metilen klorürdeki çözeltisinin etkisi ile DMF deki çözeltisinin etkisi birbirine benzememektedir. Metilen klorürdeki PDC primer alkollerini karşılık gelen aldehitlere yükseltgenmektedir. Yükseltgenme bu basamakta kalmaktadır. Başka bir deyişle substrat ne olursa olsun yükseltgenme daha ileri gitmemektedir.

Metilen klorürdeki PDC ile bazı primer alkoller karşılık gelen aldehitlere yükseltgenmiştir. Tepkimelerde 1,5 eşdeğer miktarda PDC kullanılmıştır. 25° de 20-24 st arasında değişen sürelerde yapılan çalışmalar çizelge 1.8 de verilmiştir.

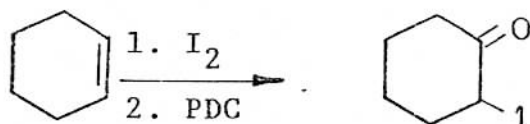
Çizelge 1.8., Alkollerin metilen klorürdeki PDC ile yükseltgenme ürünleri ve verimleri.

Alkol	Ürün	Verim %
n-dekanol	n-dekanal	98
n-heksadekanol	n-heksadekanal	94
sitronellool	sitronellal	92
benzil alkol	benzaldehit	83
p-t-bütilbenzil alkol	p-t-bütilbenzaldehit	94

Sekonder alkollerin ketonlara yükseltgenmesi de PDC nin metilen klorürdeki çözeltisi ile mümkündür. Allilik alkoller metilen klorürdeki PDC ile doymuş analoglarından daha hızlı yükseltgenmektedir. Örneğin 25° de 2-sikloheksanol ile 2-sikloheksanolün PDC metilen

klorürle yükseltgenmesindeki bağıl hızlar yaklaşık 10:1 dir. Oluşan ürünlerin verimi yüksektir.

Siklik  $\alpha$ -iyotketonlar PDC ile olefin-iyot komplekslerinin yükseltgenmesi ile elde edilmiştir (Ascoli vd 1980). Tepkime azot atmosferinde, olefinlerin metilen klorürdeki çözeltisine iyot ve  $4A^0$  moleküler eleğin oda sıcaklığında eklenmesi ve ortama PDC katılarak değişik sürelerde karıştırma ile yapılmıştır.



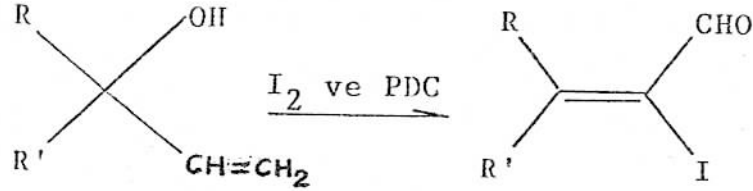
Literatürde şimdiye kadar olefinlerin  $\alpha$ -iyotketonlara bir basamakta dönüşmesini sağlayan başka bir maddeye rastlanmamıştır.

Yöntem siklik olefinlere başarı ile uygulanmış ama asiklik olefinlere başarısız olunmuştur. Çünkü izolasyonda tüm çabalara karşın bozunma olmuş ne olduğu bilinmeyen bir karışım elde edilmiştir.

Çizelge 1.9., Olefinlerin PDC ile yükseltgenme ürünleri ve verimler.

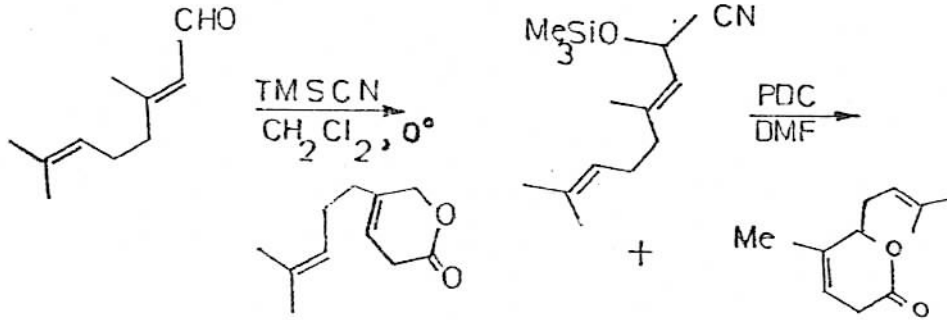
Olefin	Süre (st)	Ürün	Verim %
1-sikloheksen	20	2- $\alpha$ -iyotsikloheksanon	50
1-siklookten	23	2-iyotsiklooktanon	60
4-t-bütil-1-sikloheksen	3,5	trans 2- $\alpha$ -iyot-4-t-bütilsikloheksanon	62
1-fenil-1-sikloheksen	1,5	cis 1-fenil-2- $\alpha$ -iyot sikloheksanon	60

PDC ile  $\alpha$ -inol-iyot kompleksleri  $\alpha, \beta$ -doymamış- $\alpha$ -iyotaldehitlere kolaylıkla yükseltgenmiştir (Antonioletti vd 1981):



Böylece bu yöntemle ilk defa,  $\alpha$ -inollerin şimdiye kadar bilinmeyen bir bileşik sınıfı olan  $\alpha, \beta$ -doymamış- $\alpha$ -iyotaldehitlere tek basamakta dönüşümü sağlanmıştır.

DMF içindeki PDC ile  $\alpha, \beta$ -doymamış aldehitlerin O-trimetilsilisiyanohidrinlerinin yükseltgenmesi ile  $\Delta^2$ -bütenolitler elde edilmiştir.

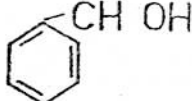
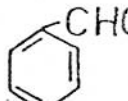
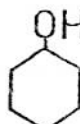
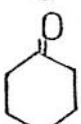
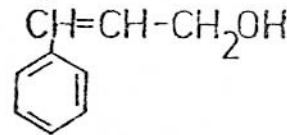
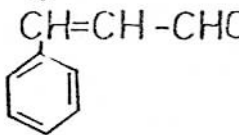


DMF de PDC kullanılarak konjüge olmayan aldehitlerin siyanohidrinlerinin iyi verimle karboksilik asitlere dönüşmesine karşın, konjüge olan aldehitlerin farklı davrandığı;  $\beta$ -karbonunda en az bir H varken ve  $\gamma$ -karbonu disüstitüe iken asıl ürün olarak  $\Delta^2$ -bütenolitlerin oluştuğu görülmüştür.

PDC ile çeşitli alkollerin yükseltgenmesi üzerinde de çalışılmıştır (Coakes 1969). Oluşan ürünler semikarbazonları halinde izole edilmiştir. Yükseltgenme

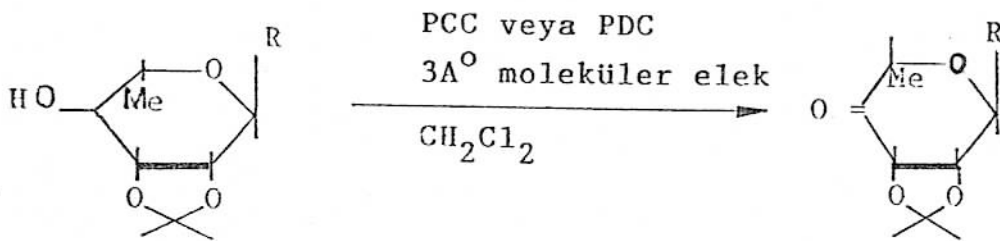
metilen klorürde yapılmış ve sonuçlar Çizelge 1.10 da verilmiştir.

Çizelge 1.10., Hem PDC ile hem de krom trioksit-piridin kompleksi ile hazırlanmış aldehitlerin verimlerinin karşılaştırılması.

ALKOL	ÜRÜN	Krom trioksit- piridin kompleksi	PDC
		63	80
		45	45
		81	90

Çizelgeden PDC nin alkolleri aldehitlere yükseltgemedede krom trioksit-piridin kompleksinden daha etkili bir reaktif olduğu görülmektedir.

PDC karbohidrat türevlerini de yükseltgemektedir (Herscovici 1980). Tepkimede katalizör olarak elek kullanılmıştır. Moleküler elek, PDC ve piridinyum klorkromatın nükleozit ve şekerlerin ketonlara yükseltgemesini katalizler.



### Çalışmanın Amacı

Birinci bölümden de görüldüğü gibi, tekstil endüstrisinde kullanılan sodyum bromit ilk olarak 1983 yılında organik kimyada uygulamaya girmiştir. Son dört yılda yapılan araştırmalar bu bileşiğin başlıca beş tip tepkime verdiğini ortaya koymuştur; (i) Amitlerin N-bromamitlere dönüştürülmesi, (ii) Alkenlerin  $\alpha$ -bromketonlara dönüştürülmesi, (iii) Primer alkollerin esterleşmesi, (iv) 1- $\omega$ -diollerin laktonlaşması, (v) Metil ketonların haloform tipi tepkimelerle asitlere dönüştürülmesi. Sonuncu tip tepkimelerle ilgili olarak Çizelge 1.3 incelendiğinde di- ve trisüstitüe asetofenonların ele alınmadığı görülmektedir. İşte araştırmanın birinci amacı bu soruya yanıt vermek üzere sterik engelli asetofenonların  $\text{NaBrO}_2$  ye karşı davranışını bu reaktifle ilgili tepkimelerin kapsamını araştırmaktır.

Dimetilformamit veya metilen klorürde kullanılan PDC difonksiyonel monoalkolleri, kullanılan çözücüye bağlı olarak, aldehit veya asite yükseltgemektedir. Oysa di- ve trihidroksi alkollerle ilgili hiçbir araştırma yapılmamıştır. Bu nedenle, ilk olarak 1979 yılında literatürde yer alan PDC nin etilen glikol ve gliserinler gibi polialkoller üzerine etkisini incelemek araştırmanın ikinci amacını oluşturmaktadır.

## 2. DENEYSEL BÖLÜM

Kullanılan Maddeler: Gerekli maddelerin bir kısmı laboratuvarında sentezlendi. Bunların saflığı, IR ve NMR spektrumları alınarak kontrol edildi. Ayrıca erime ve kaynama noktalarının literatürde verilen değerlerle uyum halinde olup olmadığına bakıldı.

Laboratuvarında sentezlenen maddeler: 1,3,5-Triizopropil benzen, mezitilen, PDC

Etilen glikol:  $MgSO_4$  ile kurutulup vakumda damıtıldı.

Gliserin, alüminyum klorür ve sodyum bromür satın alındı.

Metilen klorür: Literatürde önerilen yolla (Perrin 1980) arıtıldı.

Sodyum bromit trihidrat:  $NaBrO_2 \cdot 3H_2O$ : Nippon Silica Industrial Co., Ltd. den sağlandı.

1,3,5-Tri-ter-bütil benzen: Aldrich Chemical Co. dan sağlandı.

### Fiziksel Özellikler

Bu çalışmada kullanılan ve elde edilen maddeler spektroskopik yöntemlerle incelendi ve bulunan değerler sonuç ve tartışma bölümünde bilinen bileşikler deneysel bölümde verildi.

Proton nmr spektrumları Varian EM-360L cihazında alındı. Çözücü olarak  $CCl_4$ ,  $CDCl_3$  ve içstandart olarak da tetrametilsilan (TMS) kullanıldı.

Infrared spektrumları Unicam SP 1025 cihazında alındı. Sıvı örneklerin spektrumları sodyum klorür plakaları arasında film halinde, katı örneklerin spektrumları da

KBr ile disk haline getirilerek alındı.

Erime noktaları Buchi 510 cihazında saptandı.

Piridinyum Dikromat :  $(C_5H_5\overset{+}{N}H)_2Cr_2O_7^-$  (Corey 1979)



$CrO_3$  (1000 mmol; 100g) suda (100 ml)  $30^\circ$  nin altında çözüldü. Soğutulan çözeltiye yavaş yavaş piridin eklendi.

Oda sıcaklığına gelmesi beklenen çözeltiye aseton (400 ml) katıldı ve  $-20^\circ$  ye soğutuldu. Üç saat sonra turuncu kristaller oluştu. Kristaller süzülerek ayrıldı.

Katı ürün asetonla yıkandı ve kurutuldu.

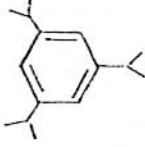
Verim: 123 g, %66 en:  $144-146^\circ$

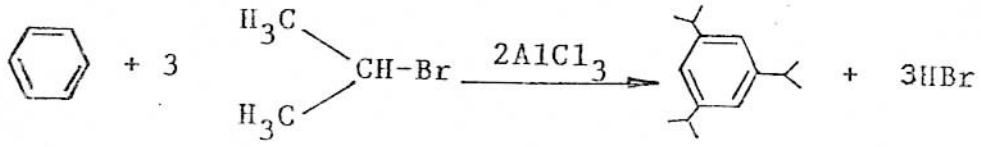


Buz-tuz banyosunda soğutulmuş bir balona aseton (7920 mmol, 476 g) kondu. Sıcaklık  $10^\circ$  yi geçmeyecek şekilde damla damla derişik  $H_2SO_4$  (7810 mmol; 765 g) katıldı. Katma süresince karıştırmaya devam edildi. Tepkime karışımı oda sıcaklığına gelince su buharı damıtılması uygulandı. Ayrılan organik faz NaOH çözeltisi ile yıkandı ve  $MgSO_4$  ile kurutuldu. Vakumda damıtıldı. Eşit hacimde derişik  $H_2SO_4$  katılan çözelti bir su banyosunda geri soğutucu altında bir saat ısıtıldı. Soğuyan

çözeltiden mezitilensülfonik asit kristalleri ayrıldı. Bu madde %15 lik HCl ile hidroliz edildi ve MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Vakumda damıtıldı.

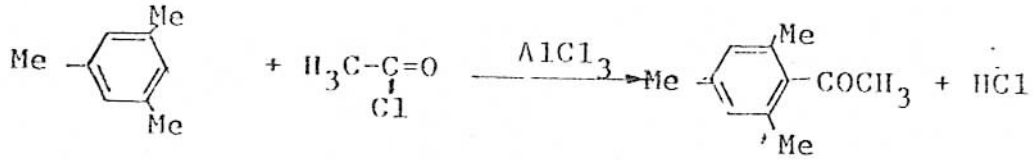
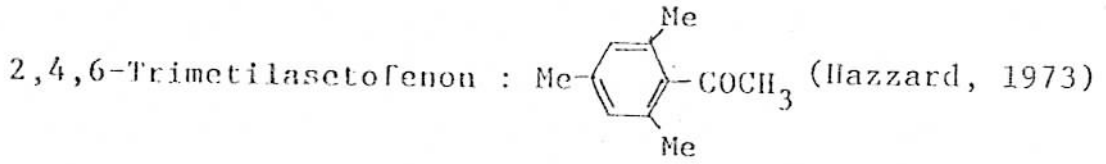
Verim : 34.69 g, %10,9 Kn: 165<sup>0</sup>

1,3,5-Triizopropilbenzen :  (Hazzard 1973)



Bir karıştırıcı, bir damlatma hunisi ve bir geri soğutucu takılan ve soğutucunun üzerinden bir gaz tutma düzeneğine bağlanan üç ağızlı bir balona susuz AlCl<sub>3</sub> (178 mmol; 24 g) kondu ve damlatma hunisindeki izopropil bromürün diğer yarısı da 0-5<sup>0</sup> de damla damla yaklaşık 1 st. içinde katıldı. Tepkimenin başladığı (2 dk. içerisinde) HBr çıkışı ile belli oldu. HBr çıkışı bitinceye kadar karıştırmaya devam edildi. Karışım bir gece bekletildi. Daha sonra yavaş yavaş HCl (1 ml) ve buz karışımı katıldı. Bu sırada balon dıştan soğutuldu. Soğuyan karışım bir ayırma hunisine alınarak organik faz ayrıldı. Sulu NaOH ile yıkanıp MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Ürün vakumda damıtıldı.

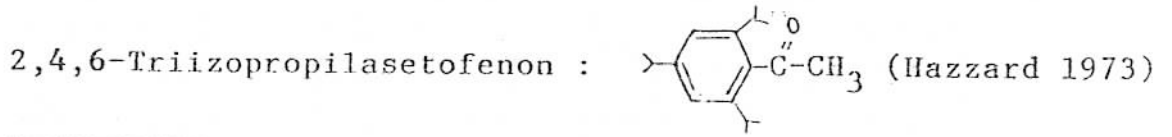
Verim: 6.76 g, %37 kn. 232-236<sup>0</sup>



Bir karıştırıcı, bir damlatma hunisi ve bir geri soğutucu takılan ve soğutucunun üzerinden bir gaz tutma düzeneğine bağlanan üç ağızlı bir balona  $\text{AlCl}_3$  (35,7 mmol; 4,8 g) kondu ve damlatma hunisinden mezitilen (35,8 mmol; 4,3 g) ile asetil klorür (35,7 mmol; 2,80 g) karışımı damla damla katıldı. Bu sırada sıcaklık  $5^\circ$  nin altında olmalıdır.  $\text{HCl}$  çıkışı duruncaya kadar karıştırmaya devam edildi. Karışım bir gece bekletildi ve daha sonra 1 ml derişik  $\text{HCl}$  ve buz ile tepkime karışımı hidrolizlendi. Organik faz ayrılıp  $\text{NaOH}$  çözeltisi ile yıkandı.  $\text{MgSO}_4$  ile kurutulan ürün vakumda damıtıldı.

Verim: 3,4 g %59 kn: 235-236 $^\circ$

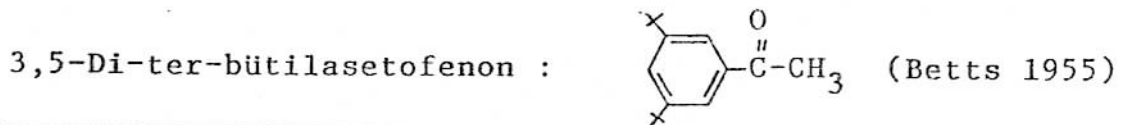
Mezitilen ile 2,4,6-trimetilasetofenonun  $^1\text{H}$  nmr spektrumları karşılaştırıldığında bazı piklerde küçük kaymaların olduğu gözlenmiştir. Örneğin aromatik halkaya 2,4,6- konumundan bağlı protonlar  $\delta=6,7$  ppm de bir singulet, halkanın 1,3,5-konumundaki metil protonları  $\delta=2,2$  ppm de bir singulet vermektedir. Ayrıca  $\delta=2,3$  ppm de asetil grubunun pikleri görülmektedir.



2,4,6-Trimetilasetofenonun hazırlanmasında kullanılan düzenekte  $AlCl_3$  (41 mmol; 8,45 g), 1,3,5-triizopropilbenzen (41 mmol; 3,3 g) ve asetil klorür (41 mmol; 5,5 g) benzer şekilde etkileştirildi. Ürün eterle (2x10 ml) ekstrakte edildi. Eterli çözelti  $MgSO_4$  ile kurutuldu. Eterin uçurulmasıyla geride kalan 2,4,6-triizopropilasetofenonun 15 ml sıcak alkolde çözüldü. Üzerine birkaç damla su eklendi. Çözelti, oda sıcaklığına geldiğinde iğne şeklinde beyaz kristaller çöktü.

Verim: 5,39, %52 en: 86-87°

2,4,6-Triizopropilasetofenonun H nmr spektrumunda: aromatik halkaya 3,5-konumunda bağlı olan protonlar  $\delta=6,8$  ppm de bir singulet,  $\delta=1,3$  ppm de metil protonlarına ait bir dublet,  $\delta=2,80$  ppm de metilen protonlarına ait bir septet ve  $\delta=2,3$  ppm de asetil grubu protonlarına ait bir singulet görülmektedir. Ayrıca bu bileşiğin IR spektrumunda  $1715\text{ cm}^{-1}$  de C=O grubuna ait pik bulunmaktadır.



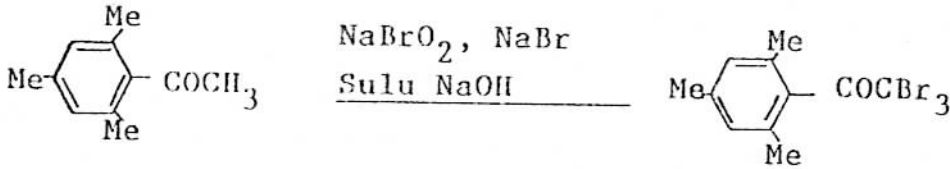
2,4,6-Trimetilasetofenonun hazırlanmasında kullanılan düzenekte  $AlCl_3$  (8 mmol; 1,2 g) yanında 1,3,5-tri-ter-bütilbenzen (8 mmol; 2 g) asetil klorür (8 mmol; 0,63 g)

ile  $0^{\circ}$  de karıştırılarak etkileştirildi. Bir gece bekletilen karışım HCl ve buz ile hidroliz edildikten sonra eterle (2x10 ml) ekstrakte edildi.  $MgSO_4$  ile kurutulduktan sonra eter uçuruldu. Krem renkli bir katı çöktü. Bu katı 6 ml alkolde sıcakta çözüldü. Üzerine birkaç damla su konarak kristallendirmeye bırakıldı. Krem renkli kristaller elde edildi.

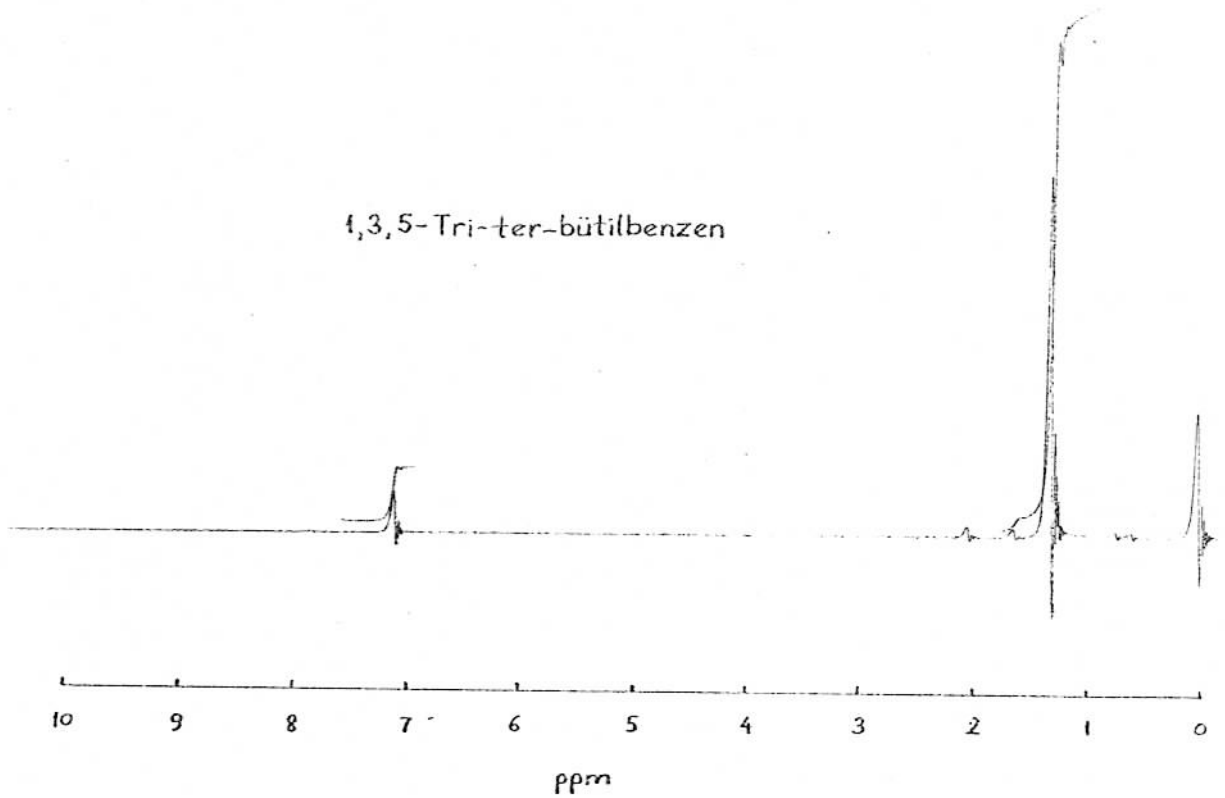
Verim: 0,95 g, %50 en:  $45^{\circ}$

1,3,5-Tri-ter-bütilbenzenin H nmr spektrumu (Şekil 2.1) ile 3,5-Di-ter-bütilasetofenonun H nmr spektrumu (Şekil 2.2) karşılaştırıldığında piklerde düşük alana küçük kaymalar gözlenmiştir. Örneğin: aromatik halkaya 2,4,6-konumunda bulunan protonlar  $\delta=7,1$  ppm de bir singulet, tersiyer bütil gruplarının metil protonları  $\delta=1,3$  ppm de bir singulet vermektedir. Ayrıca  $\delta=1,7$ ppm de asetil protonlarına ait bir singulet görülmektedir.

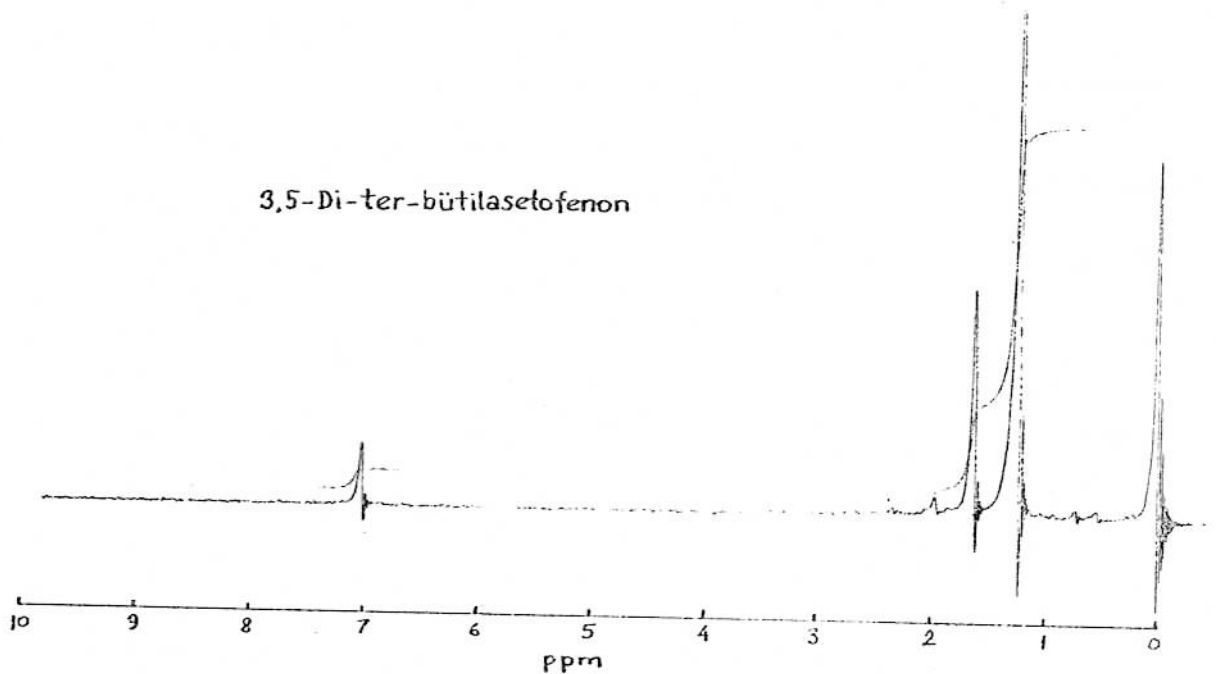
2,4,6- Trimetilasetofenon ile  $NaBrO_2$  nin tepkimesi



NaBr (38 mmol; 4 g),  $NaBrO_2$  (39,5 mmol; 7,5 g) ve NaOH'in (19,75 mmol; 0,75 g) 10 ml sudaki çözeltisine 2,4,6-trimetilasetofenon (12,33 mmol; 2 g) damla damla katıldı. Karışım 24 st. karıştırıldı. Karıştırma sonunda çözeltinin sarı rengi koyulaştı ve yüzeyde izole



Şekil 2.1.  $^1\text{H}$  nmr ( $\text{CCl}_4$ )  $\delta=7,1$  ppm (3H, s, Ph);  $\delta=1,30$  ppm  
(27H, s,  $\text{Bu}_3^+$ )



Şekil 2.2.  $^1\text{H}$  nmr ( $\text{CCl}_4$ )  $\delta=7,1$  ppm (3H, s, Ph);  $\delta=1,7$  ppm  
(3H, s, asetil);  $\delta=1,3$  ppm (18H, s,  $\text{Bu}_2^+$ )

edilemeyecek kadar az miktarda yağimsı bir faz ayrıldı. Miktarın çok az olması nedeniyle bu maddenin yapısı aydınlatılamadı. Çözelti HCl (%20, 30 ml) ile asitlendirildi. Oluşan sarı çökelek eterle (4x10 ml) kırmızı karışımdan ekstrakte edildi. Eterli çözelti (%5, 2x5 ml) sodyum bisülfite çözeltisi ile yıkandı. Daha sonra MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Eter uçurulunca geriye beyaz katı bir madde kaldı. Bu kalıntı 10 ml sıcak alkolde çözüldü ve birkaç damla su katılarak soğumaya bırakıldı. Oluşan beyaz kristaller süzülüp kurutuldu.

Verim 1,95 g, %40 en:65-66°

2,4,6-Trizopropilasetofenon ile NaBrO<sub>2</sub> nin etkileşimi:

NaBr (12,6 mmol; 1,3 g), NaBrO<sub>2</sub> (12,8 mmol; 2,5 g) ve NaOH in (6 mmol; 0,24 g) 10 ml sudaki çözeltisine 2,4,6-triizopropilasetofenon (4 mmol; 1 g) katıldı. Karışım 24 st. karıştırıldı. Bu süre içinde 2,4,6-triizopropilasetofenon çözünmeden kaldı ve çözeltinin yüzeyinde toplanan bu madde süzülerek alındı ve kurutuldu. H nmr spektrumu incelendiğinde başlangıçta ortama konan 2,4,6-triizopropilasetofenonun hiçbir değişmeye uğramamış olduğu görüldü.

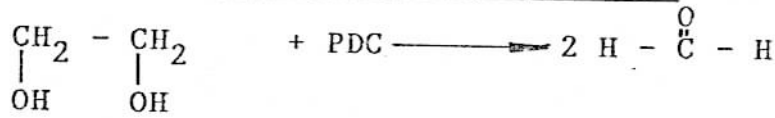
Aynı çalışma farklı süre ve sıcaklıklarda tekrarlandı. 36 st, 48 st, 60 st, 72 st. süren karıştırma yapıldı. Ayrıca ortamın sıcaklığı 30°, 45°, 60°, 100° ye yükseltilerek 2,4,6-triizopropilasetofenon ile NaBrO<sub>2</sub> nin etkileşmesi için çalışıldı. Fakat yine tepkime gözlemedi.

3,5-Di-ter-bütilasetofenon ile NaBrO<sub>2</sub> nin etkileşimi:

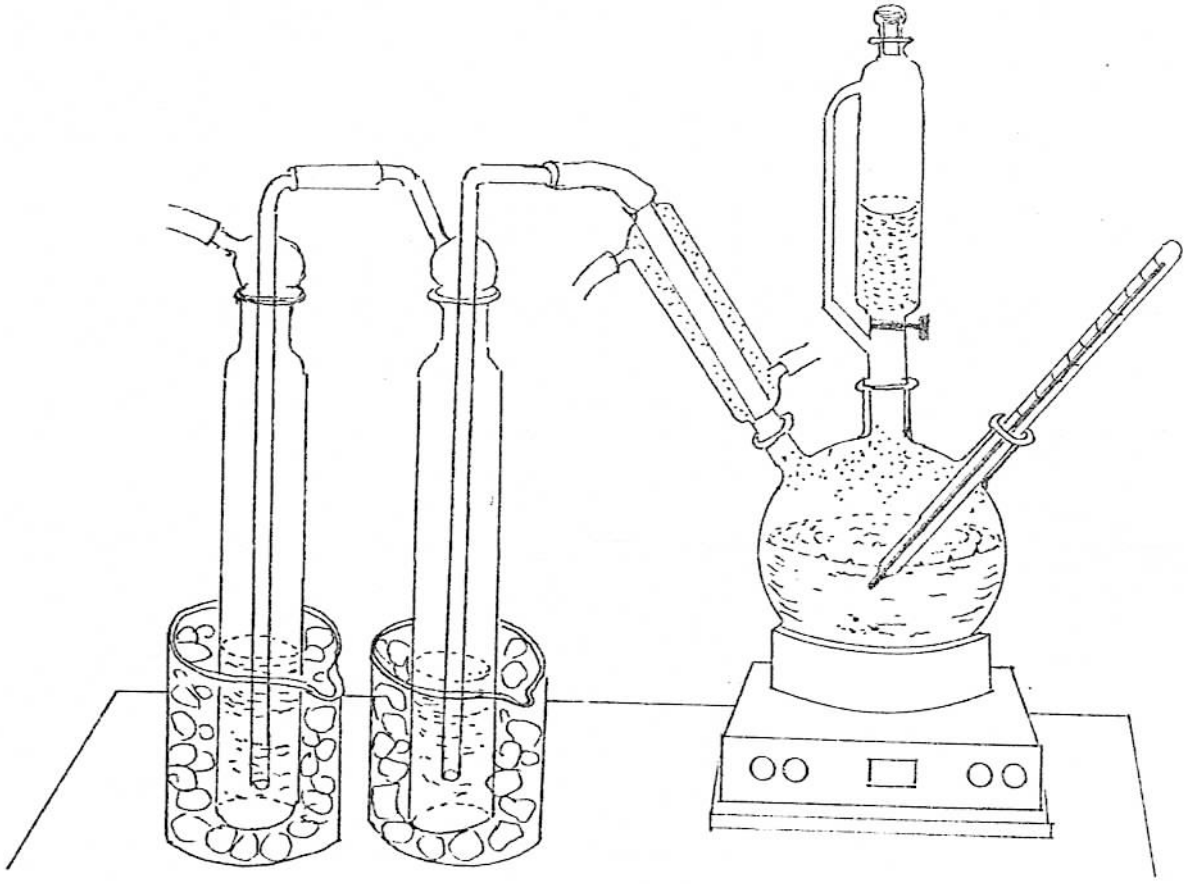
NaBr (1,35 mmol; 0,14 g), NaBrO<sub>2</sub> (1,38 mmol; 0,25 g) ve NaOH in (0,64 mmol; 0,025 g) 10 ml sudaki çözeltisine 3,5-di-ter-bütilasetofenon (0,43 mmol; 0,10 g) katıldı ve 24 st. karıştırıldı. Bu sürede 3.5-di-ter-bütilasetofenon ayrı faz halinde kaldı. Sürenin bitiminde süzülüp ayrılan katı maddenin 3,5-di-ter-bütilasetofenon olduğu H nmr spektrumundan ve erime noktasından anlaşıldı.

36 st, 48 st, 60 st, 72 st. gibi farklı sürelerde karıştırma yaparak ve ortamın sıcaklığı 30<sup>o</sup>, 50<sup>o</sup>, 60<sup>o</sup>, 100<sup>o</sup> ye çıkarılarak 3,5-di-ter-bütilasetofenonun NaBrO<sub>2</sub> ile etkileşiminin gerçekleştirilmesine çalışıldı. Yine tepkime gözlenmedi.

PDC ile etilen glikolün tepkimesi:



Musluklu çıkışı olan bir tepkime kabında (Şekil 2.3) PDC nin (13,2 mmol; 5 g) 15 ml metilen klorürdeki süspansiyonu beş dakika karıştırıldı. Damla damla etilen glikol (8,8 mmol; 0,55 g) katıldı. Karışım 15 dk. karıştırıldı. Etilen glikolün ilavesinden birkaç dakika sonra karışımın rengi siyaha dönüştü. Renk değişimiyle birlikte ısınma da oldu. Bu andan itibaren tepkime kabının musluğu açılarak oluşan uçucu ürün, herbiri dimedonun (2,5 g) % 50 lik alkoldeki çözeltisini içeren birbiriyle bağlantılı iki gaz yıkama şişesinde toplandı. Kabarcık



Şekil 2.3. PDC ile yapılan yükseltgemelerde kullanılan düzenek

çıkışı sona erinceye kadar beklendi. Daha sonra tepkime kabı hafifçe ısıtıldı. Çözücü olarak kullanılan metilen klorürün de geçmesi sağlandı. Bu işleme tepkime kabında sadece yapısı bilinmeyen siyah katı madde kalıncaya kadar devam edildi. Toplanan çözelti hafifçe ısıtılarak metilen klorür uçuruldu. Kalan çözülden soğuyunca ayrılan ürün 10 ml sıcak alkolde çözüldükten sonra birkaç damla su katıldı. Çözelti soğuyunca ayrılan beyaz kristaller süzülerek kurutuldu. Bu şekilde elde edilen dimedon türevinin (1,85 g) erime noktasının literatürde formaldimedon için verileninki ile aynı olduğu görüldü.

Tepkime kabında kalan ve  $(CH_2O)_n$  olduğu varsayılan siyah katı madde aynı düzeneğe 180-190° de kuru kuruya ısıtıldı. Dimedon çözeltisi bulunan gaz toplama şişesinde kabarcık çıkışı bitinceye kadar ısıtmaya devam edildi. Toplanan çözelti geri soğutucu altında 5 dk. ısıtıldı. Soğuyan çözeltiden beyaz katı madde ayrılarak 10 ml sıcak alkolde çözüldü. Bu çözeltiye birkaç damla su katılarak kristallenmeye bırakıldı. Çözeltiden ayrılan beyaz kristaller süzülerek kurutuldu. Erime noktası ve nmr spektrumundan, oluşan ürünün formaldehitin dimedon türevi olduğu anlaşıldı.

Toplam formaldehit verimi: 0,33 g %63

Düzenekte olan gaz kaçaqları tamamen ortadan kaldırılabiliyorsa formaldehit verimi daha da yükselebilir.

Aynı yolla ürünün 2,4-dinitrofenilhidrazon türevi hazırlandı. Sarı kristalli bu türevin erime noktasının da (163°) literatürde formaldehit 2,4-dinitrofenilhidrazon için verileninki ile aynı olduğu görüldü.

Ayrıca etilen glikolün PDC ile yükseltgenmesinde formaldehitten başka, deney koşullarında uçucu olmayan bir karbonil bileşiğin oluşup oluşmadığını anlamak için de çalışma yapıldı. Siyah katı ürün (3 g) 10 ml alkol ve 5 ml su karışımıyla 10 dk. ısıtıldı. Süzüntüye alkollü dimedon çözeltisi (10 ml) katıldı ve hafifçe ısıtıldı. Soğumaya bırakılan bu çözeltiden kristallerin oluşmadığı gözlemlendi.

Siyah katı maddenin kuru kuruya ısıtılması

sonunda tepkime kabında kalan yeşil renkli madde derişik sülfürik asitte çözümlerek üzerine potasyum iyodür çözel-tisi eklendi. Nişasta indikatörü yanında iyota özgü koyu mavi rengin oluşmaması katı maddenin hiç  $Cr^{+6}$  içermediğini diğer bir deyişle PDC nin nicel olarak indirgenmiş olduğunu gösterdi. Öte yandan çok az miktarda bile PDC aynı yöntemle pozitif test verdi.

PDC ile gliserinin tepkimesi:

PDC (13 mmol; 5 g) ve gliserin (11 mmol; 1 g) kullanılarak etilen glikol için belirlenen koşullarda çalışıldı. Oluşan dimedon türevi (0,50 g) sıcak alkolde (6 ml) çözüldü ve birkaç damla su katılarak soğumaya bırakıldı. Beyaz kristalli maddenin erime noktasının literatürde formaldimedon için verileninki ile aynı olduğu görüldü.

Tepkime sonunda oluşan siyah kalıntı daha önce bahsedilen işlemlerden geçirildiğinde yine formaldimedon elde edildi.

Toplam formaldehit verimi: 0,21 g, %65

Tepkime sonunda oluşan siyah kalıntıdan 3 g alınarak 10 ml alkol ve 5 ml su karışımında ısıtıldı. Sıcak karışım süzöldü ve süzöntüye alkollü dimedon çözel-tisi (10 ml) katıldı. Hafifçe ısıtıldı ve soğumaya bırakıldı. Soğuyan çözeltiden kristal ayrılması gözlenmediği için karbonil bileşiği içermediği sonucuna varıldı.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI

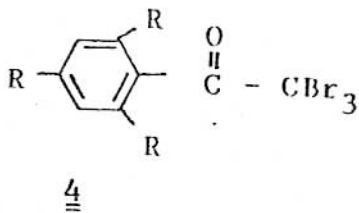
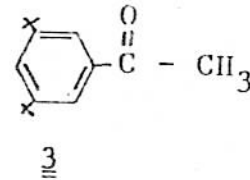
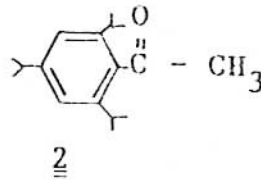
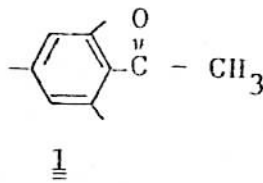
Organik kimyada kullanılacak bir yükseltgende, genellikle yumuşaklık ve seçimlilik çok aranan özelliklerdir. Fakat bu amaca uygun bileşiklerin sayısı hemen hemen yok denecek kadar azdır. Buna karşın seçimli yükseltgen olarak 1979 ve 1983 yıllarında uygulamaya giren piridinyum dikromat ve sodyum bromit hakkında literatürde çok sınırlı sayıda araştırma vardır.

Bulunan sonuçlar iki kısımda incelenecektir:

(i) Sodyum bromitin di- ve trisüstitüe asetofenonlarla etkileştirilmesi, (ii) Piridinyum dikromatın glikollerle etkileştirilmesi.

#### 3.1. Sodyum Bromitin Di- ve Trisüstitüe Asetofenonlarla Etkileşmesi

Haloform tepkimesi için çok uygun bir reaktif olduğu belirtilen (Kajieshi vd 1985)  $\text{NaBrO}_2$ 'nin di ve trisüstitüe asetofenonlar üzerine ne tür etki ettiği araştırılmamıştır. Bu amaçla 1 - 3, gibi sterik etkisi büyük substratlar seçilmiştir.



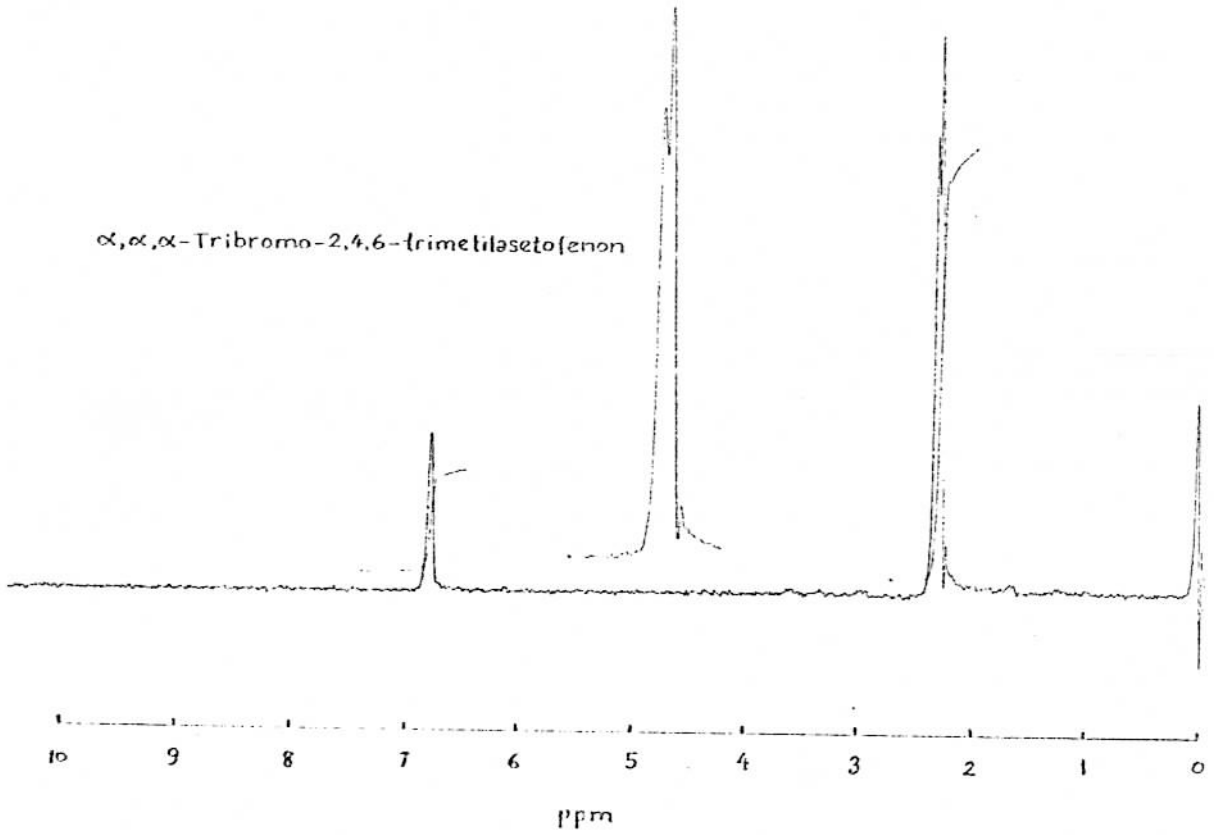
a:  $\text{R}=\text{CH}_3$

b:  $\text{R}=\text{CH}(\text{CH}_3)$

c:  $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$

2,4,6-Trimetilasetofenon, 1,  $\text{NaBrO}_2$  ile tepkiye girerek nispeten yüksek verimle iğnecikler halinde kristallenen, beyaz bir ürün vermektedir. Bu ürünün  $^1\text{H}$  nmr spektrumunda (Şekil 3.1) aromatik halkının 3.5-konumunda bulunan protonlar  $\delta=6,9$  ppm de bir singulet, aromatik halkaya 2,4,6 konumundan bağlı metil protonları  $\delta=2,3$  ppm de bir singulet vermiştir. Bu spektrum 2,4,6-trimetilasetofenonun  $^1\text{H}$  nmr spektrumuyla karşılaştırıldığında  $\delta=2,3$  ppm deki asetilin metil protonlarına ait pik kaybolmuştur. Çünkü asetil grubundaki metil protonları,  $\text{NaBrO}_2$  nin etkimesiyle brom atomları ile yer değiştirmiş; başka bir deyişle  $\alpha, \alpha, \alpha$ -tribromo-2,4,6-trimetilasetofenon, 4a, oluşmuştur. Ayrıca  $\delta=6,7$  ppm de görülen aromatik halka protonlarının piki düşük alana kayarak  $\delta=6,9$  ppm de bir singulet,  $\delta=2,2$  ppm de halkanın metil protonlarına ait pik düşük alana kayarak  $\delta=2,3$  ppm de bir singulet vermektedir. Piklerin düşük alana kayması 2,4,6-trimetilasetofenon asetil metil grubuna bromların bağlandığını doğrulamaktadır.

2,4,6-Trimetilasetofenonun ve  $\alpha, \alpha, \alpha$ -tribromo-2,4,6-trimetilasetofenonun IR spektrumları karşılaştırıldığında: 2,4,6-trimetilasetofenondaki  $\text{C}=\text{O}$  bağı  $1700 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken,  $\alpha, \alpha, \alpha$ -tribromo-2,4,6-trimetilasetofenonda daha küçük dalga boyunda  $1750 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir.



Şekil 3.1  $^1\text{H}$  nmr ( $\text{CCl}_4$ )  $\delta=6,9$  ppm (2H,s,Ph);  $\delta=2,3$  ppm (9H,s,Me<sub>3</sub>)

2,4,6-Trimetilasetofenon ile  $\text{NaBrO}_2$  nin etkileşmesi sonucunda beklenen ürün 2,4,6-trimetilbenzoik asittir. Ayrıca karakteristik renk ve kokuda olan  $\text{CHBr}_3$  oluşmamıştır. Bu ürünün neden elde edilemediği şöyle açıklanabilir: Haloform tepkimesi basamaklı halojenleme ve bu basamakta oluşan trihalometil türevlerinin zincir bölünmesinden oluşur. İlk basamakta oluşan trihalometil türevleri gerçekte bir ara ürün olarak görülmektedir.

Bazı özel durumlarda zincir kopması olmadan önce tepkimeyi durdurmak olanaklıdır (Fuson, 1934). Özellikle iki orto sübstitüent taşıyan metilaril ketonlar için bu özellik gözlenmiştir. Hipohalojenür çözeltileri ile asetomesitilen  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trihaloasetometilene dönüşmüştür. Demek ki, bu yönüyle  $\text{NaBrO}_2$  tıpkı hipohalojenürler gibi davranmaktadır.

Zincir kopmasını etkileyen etkenin sterik engel olduğu sanılmaktadır. Çünkü karbonil grubunun karbon atomu baz ile koordine bağ yaparak oktedini tamamlamaktadır. Bu bağ, karbonil karbon atomu ile  $\alpha$ -karbon atomu arasındaki bağın polaritesini artırmakta ve zincir kopmasını kolaylaştırmaktadır. Bu katılmayı yapamayan ketonlarda zincir kopması olmamaktadır. Özellikle asetil grubunun bağlı olduğu karbona komşu sterik engel yaratan gruplar varsa bölünme önlenmektedir. Bölünmenin baz kuvvetine veya çözünürlüğe bağlı olup olmadığını (Fuson, 1930) anlamak için 4a bileşiği trietil benzil amonyum klorür katalizörlüğünde  $\text{NaOH}$  ile  $25^\circ$  de 24 st. karıştırılmış fakat herhangi bir tepkime gözlenmemiştir. Kısaca oluşan  $\alpha, \alpha, \alpha$ -tribromo-2,4,6-trimetilasetofenonda zincir kopmasının gerçekleşmemesi halkada bulunan üç metil grubunun yarattığı sterik etkenden kaynaklandığı sonucu çıkarılmaktadır.

2,4,6-Triizopropilasetofenon, 2, sodyum bromitle 2,4,6-trimetilasetofenondakine benzer şekilde etkileştirildi. Tepkime gözlenmediği için aynı işlemler değişik

sürelerde (36 st, 48 st, 60 st, 72 st) ve farklı sıcaklıklarda (30°, 45°, 60°, 100°) tekrarlandı. Tepkime ortamından ayrılan beyaz katı ürünün H nmr spektrumu alındığında bu spektrumun 2,4,6-triizopropilasetofenonun spektrumu ile aynı olduğu görüldü. Erime noktasında 2,4,6-triizopropilasetofenonun erime noktasıyla aynı olması da bu bileşiğin NaBrO<sub>2</sub> ile etkileşmediğini doğrulamaktadır. Ayrıca bu bileşiklerinin IR spektrumları da birbirinin benzeridir. Bu tepkimenin neden olmadığı şöyle açıklanabilir: Aromatik halkada üç tane izopropil grubu bulunmaktadır ve bu gruplar 1 bileşiğindeki metil gruplarından daha büyüktür. 2 ketonunun haloform tepkimesi vermesi için önce tribromlama, daha sonra bromlanan bu kısmın kopması gerekirdi. Dolayısıyla beklenen ürün 2,4,6-triizopropilbenzoik asit ve bromoformdur. Tribromlama işlemi halkadaki izopropil grupları tarafından engellenmektedir. Yani üç brom atomunun asetil metil protonlarıyla yer değiştirmesine sterik engelli izopropil grupları izin vermemektedirler.

3 bileşiği de NaBrO<sub>2</sub> ile tepkime vermemiştir. Bu bileşikler için farklı sürelerde karıştırma (36 st, 48 st, 60 st, 72 st) ve değişik sıcaklıklarda (30°, 45°, 60°, 100°) çalışmalar yapılmıştır. Ortamdan 3,5-di-terbütilasetofenon ayrılmıştır. Erime noktası, IR ve H nmr spektrumu bu bileşiğinde NaBrO<sub>2</sub> ile etkileşmediğini göstermiştir. Kısaca 2,4,6-triizopropilasetofenon için yapılan açıklama bu bileşik için de geçerlidir.

Yapılan çalışmalardan şu sonuçlar çıkarılabilir: Sübstitüe. asetofenonlar  $\text{NaBrO}_2$  ile haloform tipinde tepkime vermektedir. Halkada metil grupları olması halinde, 1 de tepkime bir kademe ilerleyebilmiş, halkadaki grupların hacmi büyüdükçe bunların sterik engelliliği nedeniyle tepkime olmamıştır. Başka bir deyişle metil grupları, izopropil ve ter-bütil gruplarına göre daha küçük olduklarından asetilin protonları bromlarla yer değiştirebilmiştir. Ama diğer iki bileşikte bromlama dahi gerçekleşmemiştir. İki  $\text{Bu}^{\frac{1}{2}}$  grubu asetil grubuna komşu olmadığı halde 3 bileşiğinin  $\text{NaBrO}_2$  ile etkileşmeyişi şaşırtıcıdır.

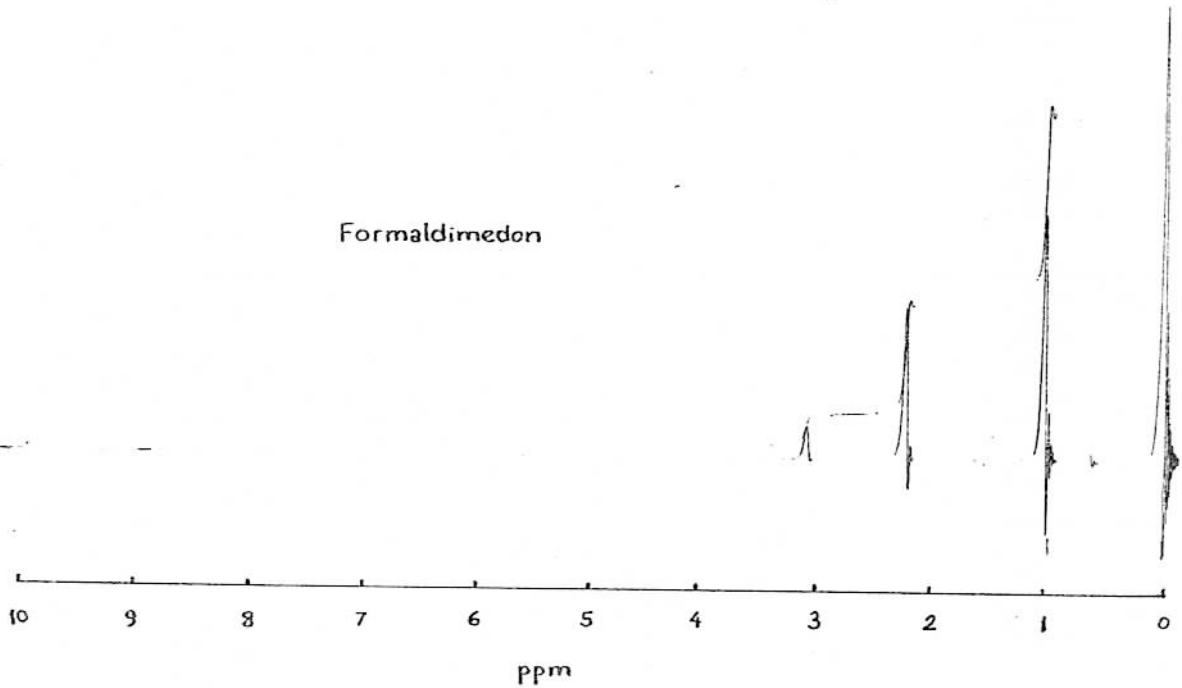
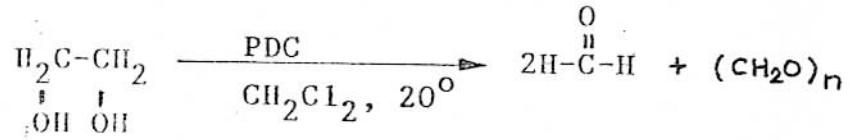
Kısacası, seçimli yükseltgen ve bazen bromlama reaktifi olarak kullanılan  $\text{NaBrO}_2$  sterik engelli benzoik asitlerin sentezinde amaca uygun değildir. Bunlarla beklenen ara ürün 4b ve 4c bile oluşmamıştır.

### 3.2. Piridinyum Dikromatın Di- ve Trihidroksi Bileşiklerle Etkileşmesi

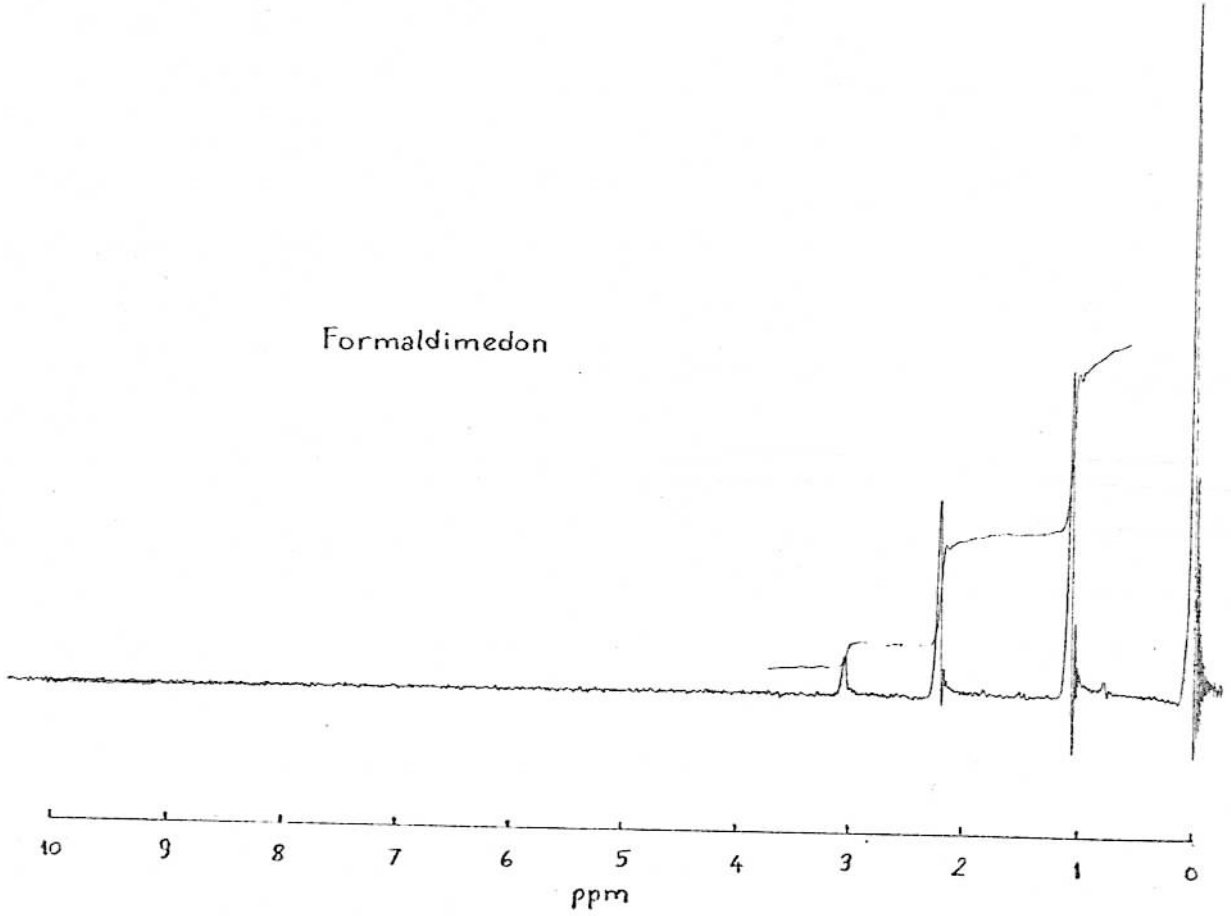
PDC ile metilen klorür veya dimetilformamit içerisinde etilen glikol ve gliserin etkileştirilmiştir. Etilen glikol ile piridinyum dikromatın tepkimeye girmesi ile %63 verimle formaldehit oluşmuş ve bu bileşiğin dimedon türevi hazırlanmıştır. Formaldehit dimedonun H nmr spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2)  $\delta=3,1$  ppm de formaldehitin iki protonuna karşılık gelen bir singulet,  $\delta=2,2$  ppm de metilen protonlarına ait bir singulet pik,  $\delta=1,1$  ppm de metil protonlarına ait bir singulet pik

görülmektedir. Ayrıca bu spektrum ile asit formaldehitten hazırlanan dimedon türevinin spektrumu karşılaştırıldığında pik sayısı ve yerleri birbirinin aynıdır. Bu sonucu IR spektrumu ve erime noktası da doğrulamaktadır.

Ayrıca etilen glikolün PDC ile yükseltgenmesinde formaldehitten başka deney koşullarında uçucu olmayan bir karbonil bileşiğinin oluşmadığı bulundu.



Şekil 3.2. <sup>1</sup>H nmr (CCl<sub>4</sub>) δ=3,1 ppm (2H,s,aldehit H);  
δ=2,2 ppm (8H;s,metilen H); δ=1,1 ppm  
(12H,s,Me<sub>4</sub>)



Şekil 3.3.  $^1\text{H}$  nmr ( $\text{CCl}_4$ )  $\delta=3,1$  ppm (1H,s,aldehit H);  
 $\delta=2,2$  ppm (2H,s, metilen H);  $\delta=1,0$  ppm  
 (12H,s, $\text{Me}_4$ )

PDC ile gliserinden %65 verimle oluşan formaldehitin dimedon türevi hazırlanmıştır. Formaldehit dimedonun  $^1\text{H}$  nmr spektrumu incelendiğinde  $\delta=3,1$  ppm de formaldehit protonlarının piki,  $\delta=3,2$  ppm de metilen protonuna ait bir singulet,  $\delta=2,0$  ppm de metil protonlarına ait bir singulet görülmektedir. Bu spektrumda yukardakine benzer şekilde incelenmiştir. Yine gliserinin PDC ile yükseltgenmesinde formaldehitin yanısıra, deney koşullarında uçucu olmayan bir karbonil bileşiğinin oluşmadığı da yapılan çalışmalarla tespit edildi (Şekil 3.3).

Hem PDC nin etilen glikolle hem de gliserinle etkileştirilmesi sonunda oluşan formaldehitin verimini artırmak amacı ile özel bir deney yapılmamıştır.

1,2 glikoller periyodik asit veya kurşun tetraasetatla iyi verimlerde bölünmektedir. Bu nedenle olefinlerin teşhisinde önce glikoller elde edilmekte sonra bu glikoller  $HIO_4$  veya  $Pb(CH_3COO)_4$  ile parçalanmaktadır (Hendrickson 1970). Ürün, karbonlara bağlı gruplara göre; 2 mol aldehit, 2 mol keton veya herbirinden birer mol aldehit ve ketondur. Ayrıca periyodik asit ve kurşun tetraasetat komşu karbonlar üzerinde üç ya da daha fazla hidroksil grubu taşıyan bileşiklerle etkileştirildiğinde ortakilerden birini ya da birilerini formik aside dönüştürmektedir (March 1985).

Literatürde  $HIO_4$  veya  $Pb(CH_3COO)_4$  için verilen sonuçlarla PDC den elde edilen sonuçlar büyük bir paralellik göstermektedir.  $HIO_4$  ve  $Pb(CH_3COO)_4$  ın organik kimyadaki uygulamaları dikkate alındığında PDC için gözlenen bu benzerliğin önemi daha iyi anlaşılmaktadır. PDC ile yapılan çalışmada verim optimize edilebilirse pahalı bir madde olan  $HIO_4$  e ve toksik bir madde olan  $Pb(CH_3COO)_4$  e tercih edilecektir. Çünkü PDC bu reaktiflere göre kullanımı kolay, rahatlıkla hazırlanıp depolanabilen ucuz bir bileşiktir.

## ÖZET

Üç bölümden oluşan bu tez seçimli yükseltgenlerden  $\text{NaBrO}_2$  ve PDC ile ilgilidir. İlk bölümde adigeçen reaktiflerin özellikleri verilmiştir.  $\text{NaBrO}_2$  ve PDC yüksek seçicilikleri, kullanım rahatlıkları nedeniyle organik yükseltgeme tepkimelerinde son yıllarda giderek artan bir ilgi görmektedirler. Bu reaktiflerle daha önce yapılan çalışmalarda bu bölümde özetlenmiştir. Şimdiye kadar yapılan araştırmalar sonunda organik sentezler için bu reaktiflerin kullanışlı oldukları anlaşılmaktadır.

Birçok tepkimelerde sodyum hipohalojenür, sodyum iyodat, sodyum periyodat ya da benzeri yükseltgenler yerine  $\text{NaBrO}_2$  kullanıldığında daha yüksek verimlerle seçimli ürünlerin elde edildiği görülmüştür. Buna göre  $\text{NaBrO}_2$  ile gerçekleşen tepkimeler başlıca beş sınıfa ayrılabilir: (i) Amitlerin N-bromamitlere dönüştürülmesi, (ii) Alkenlerin  $\alpha$ -bromketonlara dönüştürülmesi, (iii) Primer alkollerin esterleşmesi, (iv) 1- $\omega$ -diollerin laktonlaşması, (v) Metil ketonların haloform tipi tepkimelerle asitlere dönüştürülmesi.

Son yıllarda organik kimyacıların ilgisini çeken diğer bir reaktif de PDC dir. Seçiciliği yüksek olan PDC nin özellikle primer alkollerini metilen klorürde karbonil bileşiklerine; dimetilformamitte ise asitlere yükseltgediği görülmektedir. İkinci bölümde kullanılan maddeler ve deneylerle ilgili ayrıntılı açıklamalar bulunmaktadır.

Üçüncü bölümde ise bulunan sonuçlar ve bu sonuçların tartışılması yer almaktadır.  $\text{NaBrO}_2$  nin di- ve trisüstitüe asetofenonlar üzerine etkisi incelenmiştir. 2,4,6-trimetilasetofenon, 1, ile etkileşmesi sonucunda haloform tipi tepkime birinci basamakta durmuş ve  $\alpha, \alpha, \alpha$ -tribromo-2,4,6-trimetilasetofenon 4 ele geçmiştir. Buna karşın 2,6- konumunda biraz daha büyük grup taşıyan 2,4,6-triizopropilasetofenon, 2, ve 3,5- konumunda tersiyer bütül grupları taşıyan 3 hiç tepkime vermemiştir. Demek ki  $\text{NaBrO}_2$ , haloform tipi tepkimeleri yönünden sterik engelli bileşiklere karşı son derece duyarlı davranmaktadır.

Etilen glikol ve gliserinin PDC ile tepkimeye girmesi sonucu yalnız formaldehit oluşmaktadır. Formaldehit dimedon türevi halinde izole edilmiştir. PDC, bu tepkimeleriyle periyodik asit ve kurşun tetraasetatla paralellik göstermektedir ve organik kimyada bu reaktiflerin yerine geçebileceği sanılmaktadır.

## SUMMARY

This work consisting of three parts, is related with selective oxidations using sodium bromite and pyridinium dichromate. In the first part, properties of these oxidants are given. In recent years an ever increasing interest has been directed to the use of sodium bromite and pyridinium dichromate because of their high selectivity and the ease of handling. Previous work with these reagents is also reviewed in the first section. From the research carried out until now, it is apparent that these reagents are very convenient for organic syntheses.

Replacement of sodium hypohalite, sodium iodate, sodium periodate or related species with sodium bromite in many of the oxidation reactions has led to more selective products with higher yields. Reactions using sodium bromite can be classified into five groups: (i) Conversion of amides into N-bromoamides, (ii) Conversion of alkenes into  $\alpha$ -bromo ketones, (iii) Esterification of primary alcohols, (iv) Lactonization of 1-~~o~~-diols, (v) Conversion of methyl ketones into carboxylic acids with reactions of haloform type.

Another reagent that has created much interest among organic chemists in recent years is pyridinium dichromate. It has been seen that this highly selective reagent oxidizes specifically primary alcohols to corresponding carbonyl compounds in methylene chloride

and to corresponding acids in N, N-dimethylformamide.

In the second section, detailed explanation of the experiments and the material that has been used are given. In the third section the results and their discussion take place.

The effect of sodium bromite on di- and trisubstituted acetophenones was investigated. In the reaction of sodium bromite with 2,4,6-trimethylacetophenone, 1, the haloform type reaction ceased in the first step and  $\alpha, \alpha, \alpha$ -tribromo-2,4,6-trimethylacetophenone was obtained. On the other hand, 2, which contains somewhat larger group at 2,6-positions and, 3, which contains tertiary butyl groups at 3,5-positions did not give any reaction at all. Therefore it is understood that sodium bromite, in view of haloform reactions, is quite sensitive toward the compounds with steric hindrance.

Only formaldehyde was formed by the reaction of pyridinium dichromate with either ethylene glycol or glycerine. Formaldehyde was isolated as its dimedone derivative. Pyridinium dichromate in these reactions is very similar to periodic acid and lead tetraacetate, and it is supposed that it will be possible to replace these reagents with pyridinium dichromate.

## BİBLİYOGRAFYA

a) Makaleler

Antonioletti R., D'Auria M., Piancatelli G., Scettri A.,  
"Pyridinium Dichromate in organic synthesis: A convenient  
oxidation of  $\alpha$ -ynol-iodine complexes to  $\alpha, \beta$ -unsaturated-  
 $\alpha$ -iodo-aldehydes" Tetrahedron Letters; 22, 1981,  
1041-1042

Ascoli R., D'Auria M., Nucciarelli L., Piancatelli G.,  
Scettri A., "Pyridinium Dichromate in organic synthesis:  
A convenient oxidation of olefin-iodine complexes to  
 $\alpha$ -iodo-ketones" Tetrahedron Letters; 21, 1980

Betts E.E. and Barclay R.C., "The tertiarybutylbenzenes"  
Canadian Journal of Chemistry; 33, 1955, 1768-1774

Coates W.M., Corrigan J.R., "Pyridine Dichromate as an  
oxidising agent" Chemistry and Industry; 1969, 1594

Corey E.J., Schmidt G., "A simple route to  $\Delta^2$ -butenolides  
from conjugated aldehydes" Tetrahedron Letters; 21,  
1980, 731-734

Corey E.J. and Schmidt G., "Useful procedures for the  
oxidation of alcohols involving pyridinium dichromate in  
aprotic media" Tetrahedron Letters; 1979, 399-402

Fuson R.C. and Bull B.A. "The haloform reaction" Chem Rev;  
15, 1934, 725

- Herscovici J., Antonakis K. "Molecular sieve-assisted oxidations: New methods for carbohydrate derivative oxidations" J.C.S. Chem. Comm; 1980, 561-562
- Kageyama T., Tobita Y., Katoh A., Ueno Y., Okawara M., "A convenient synthesis of  $\alpha$ -bromoketones from olefins" Chemistry Letters; 1983, 1481-1482
- Kageyama T., Ueno Y., Okawara M., "Oxidation, bromination of phenols" J.Chem. Soc; 2, 1982, 1074
- Kageyama T., Ueno Y., Okawara M., "Sodium Bromite: A new selective reagent for the oxidation of sulfides and alcohols" Synthesis; 1983, 815-816
- Kageyama T., Kawahara S., Kitamura K., Ueno Y., Okawara M., "A facile oxidative lactonization 1,2-diols with sodium bromite" Chemistry Letters; 1983, 1097-1100
- Kajieshi S., Nakagawa T., Fujisaki S., "A convenient synthesis of N-bromoamides by use of sodium bromite" Chemistry Letters; 1984, 2045-2046
- Kajieshi S., Nakagawa T., Nakasaki N., Fujisaki S., "An Efficient Variant of the haloform reaction using sodium bromite" Synthesis; 1985, 674-675
- Kajieshi S., Nakagawa T., Fujisaki S., Nishida A., Noguchi M., "Sodium Bromite: A new reagent for the Hofmann degradation of amides" Chemistry Letters; 1984, 713-714

RECORD COPY DEPOSITED  
GENERAL INVESTIGATIVE

Leclerc J. and Kircher R. "Bromites" Chemical Abstracts;  
57, 1960, 16135-16136

b) Kitaplar

Adams R. and Clarke H.T., Organic Synthesis: Second  
Edition, Collective Volume I, John Wiley & Sons, 1976

Hazzard B.J., Organicum: First Edition, Addison-Wesley,  
1973

Hendrickson J.B., Cram D.J., Hammond G.S., Organic  
Chemistry: Third Edition, Mc Graw-Hill Kagakusha Ltd., 1970

March J., Advanced Organic Chemistry: Third Edition, 1985

Perrin D.D. and Armarego W.L.F., Purification of Labora-  
tory Chemicals, Second Edition, Pergamon Press, 1980