

K. Ü.
Merkez Kütüphane Müdürlüğü
Den. No. : 8647/1
Fiatı : 100,-

**BAZI AROMATİK ESTER TİYOSEMİKARBAZON'LARIN, 2,5 - DİSUBSTİTUE-
1,3,4 - TİYADİAZOL'LERİN, 3,4 - DİSUBSTİTUE - Δ^2 - 1,2,4 - TRIAZOLİN-
5 - TİON'LARIN ve N - SUBSTİTUE - TİYÖÜRE'LERİN ELDE EDİLMELERİ ve
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Karadeniz Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesince

Fen Doktoru

Ünvanının verilmesi için kabul edilen tezdır

Ragıp ASLAN

Tezin Dekanlığa Veriliş Tarihi : 8.9.1982

Sözlü Sınav Tarihi : 10.2.1983

Doktorayı Yöneten Öğretim Üyesi : Prof. Dr. Ertuğrul AYÇA

Doktora Komisyon Üyesi : Prof. Dr. Cevdet AYDOĞAN

Doktora Komisyon Üyesi : Prof. Dr. Süheyla ÖZERİŞ

D.T. 38

Doktora konumun seçimi ve çalışmalarımın yönetilmesinde daima yakın ilgi ve desteğini gördüğüm İTÜ Kimya-Metallurji Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın hocam Prof.Dr. Ertuğrul AYÇA'ya en derin şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında kıymetli görüşlerinden yararlandığım EÜ Mühendislik Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın Doç.Dr. Aykut İKİZLER'e teşekkürlerim sonsuzdur.

Elde etmiş olduğumuz maddelerin nmr spektrumlarını alan Sayın Yrd.Doç.Dr. Baki HAZER'e , kütle spektrumları ile bir kısım nmr spektrumunun İngiltere'nin Salford ve Liverpool Üniversitelerinde alınmasını sağlayan Sayın Dr. Halis ÖLMEZ ve Sayın Dr. A.Kemal ÂLİMOĞLU'na müteşekkirim.

Ayrıca mikroanalizlerin yaptırılmasında gerekli kolaylığı sağlayan KÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığı'na teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Ragıp ASLAN

İÇİNDEKİLER

ÖZET

SUMMARY

GİRİŞ.....	1
FORMÜLLER TABLOSU.....	2
TEORİK KISIM.....	7
DENEL KISIM.....	16
TARTIŞMA ve SONUÇ.....	34
LİTERATÜR.....	36
ÖZGEÇMİŞ.....	38

ÖZET

Bu çalışmada önce iminoester hidroklorür'lerin ditiyokarbazik asid metil ester ile reaksiyonları incelenmiş ve bu reaksiyonun 2-metilmerkaptto-5-alkil(aril)-1,3,4-tiyadiazol'lerin elde edilmesinde genel bir metod niteliği taşıdığı saptanmıştır. Daha sonra 2-metilmerkaptto-5-aril-1,3,4-tiyadiazol'ler ile anilin'in muamelesinden, 2-anilino-5-aril-1,3,4-tiyadiazol'lerin elde edileceği gösterilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde iminoester hidroklorür'ler ile tiyosemikarbazid'in reaksiyonunun aromatik ester tiyosemikarbazon'lar için bir genel elde ediliş yöntemi olduğu ortaya konulmuştur.

Çalışmanın üçüncü bölümünde ise aromatik ester tiyosemikarbazon'ların , erime noktaları üzerinde veya bazik ortamda geri soğutucu altında ısıtıldığı takdirde 2-amino-5-aril-1,3,4-tiyadiazol'lere dönüştüğü, ayrıca hidrazin'le muamelesinden de 3-aril-4-amino- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tion'ların oluştuğu saptanmıştır.

Çalışmamızın son bölümünde de N-[3-alkil(aril)- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on-4-il]-tiyoüre'lerin , ester karbetoksihidrazon'ların tiyosemikarbazid ile reaksiyonundan elde edilebileceği bir genel yöntem olarak ortaya konulmuştur.

SUMMARY

In this study , the reactions of iminoester hydrochlorides with dithiocarbazic acid methyl ester have been studied and it has been recognized that this reaction is a general method for the synthesis of 2-methylmercapto-5-alkyl(aryl)-1,3,4-thiadiazoles. In addition , it has been shown that 2-anilino-5-aryl-1,3,4-thiadiazoles were obtained by the interaction of 2-methylmercapto-5-aryl-1,3,4-thiadiazoles with aniline.

In the second chapter , it has been indicated that the reaction of iminoester hydrochlorides with thiosemicarbazides is a general method for the synthesis of aromatic ester thiosemicarbazones.

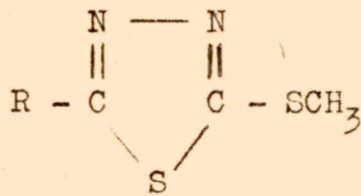
In the third chapter , it has been proved that when aromatic ester thiosemicarbazones were heated over the melting points or refluxed in the basic medium, they were converted to 2-amino-5-aryl-1,3,4-thiadiazoles. It has also been shown that 3-aryl-4-amino- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-thiones were obtained by treatment of aromatic ester thiosemicarbazones with hydrazine.

Finally , the reaction of estercarbethoxyhydrazones with thiosemicarbazides has been studied and this reaction has been shown to be a general method for the synthesis of N-[3-alkyl(aryl)- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on-4-il]-thioureas.

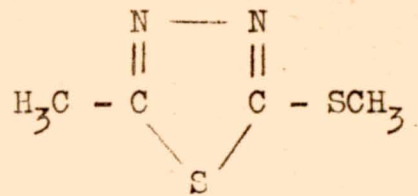
GİRİŞ

Karadeniz Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yapılan bu çalışmada 7'si literatüre kayıtlı 24 bileşiğin sentezleri yapılarak özellikleri incelenmiş olup, bazı 2,5-disubstitue-1,3,4-tiyadiazol'ler, aromatik ester tiyosemikarbazon'lar, 3-aril-4-amino- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tion'lar ve N-[3-alkil(aril)- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on-4-il]-tiyoüre'lerin elde edilmeleri için genel yöntemler saptanmıştır.

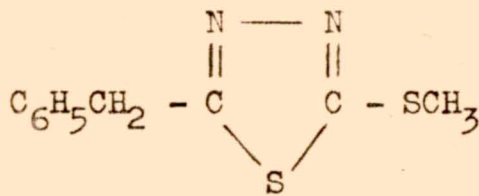
Elde edilen bileşiklerin yapıları ir, nmr ve kütle spektrometresi yöntemleri ve mikroanaliz sonuçları ile aydınlatılmıştır. Sentezi yapılan bu bileşiklerin kütle spektrumları ; Ege Üniversitesi ve İngiltere'nin Liverpool Üniversitesi Kimya Bölümü ile Salford Üniversitesi Kimya ve Uygulamalı Kimya Bölümü'nde , nmr spektrumları; Karadeniz Üniversitesi Kimya Bölümü ile Liverpool Üniversitesi Kimya Bölümü'nde, ir spektrumları ise Karadeniz Üniversitesi Kimya Bölümü'nde aldırılmıştır. Mikroanalizler; İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesi ile Liverpool Üniversitesi'nde yaptırılmıştır.



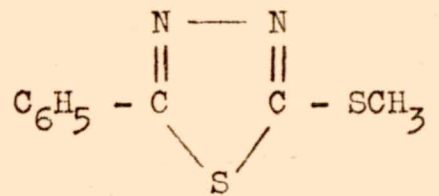
4



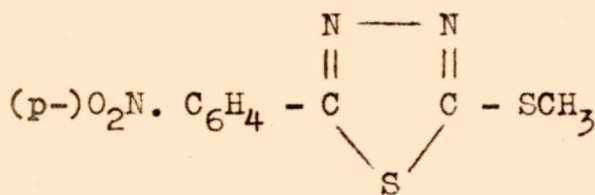
4a



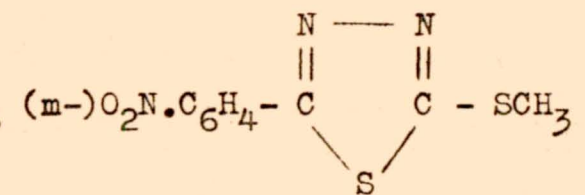
4b



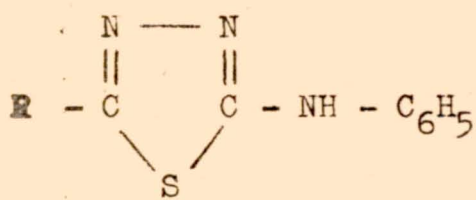
4c



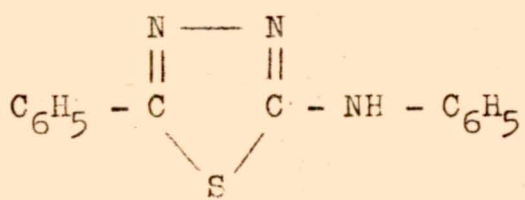
4d



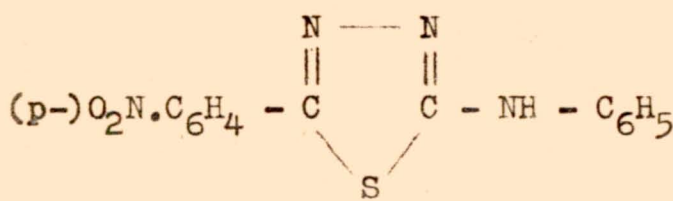
4e



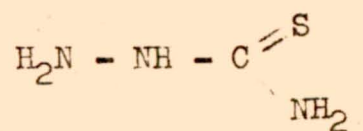
5



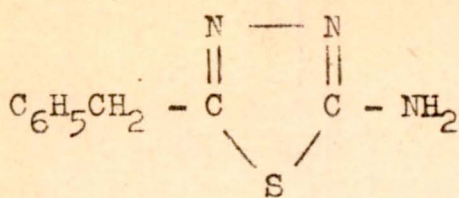
5a



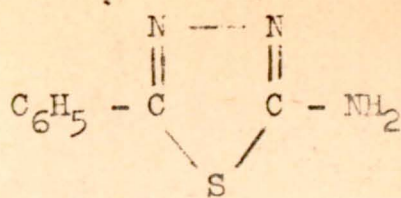
5b



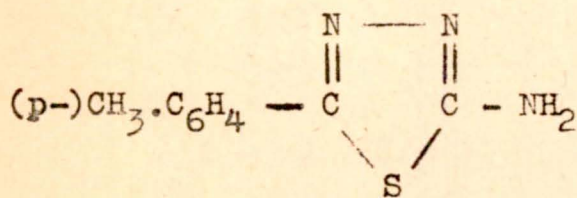
6



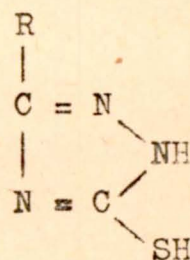
8a



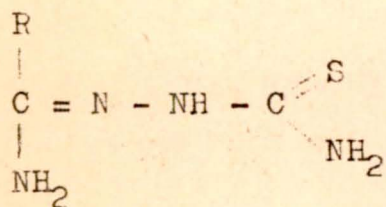
8b



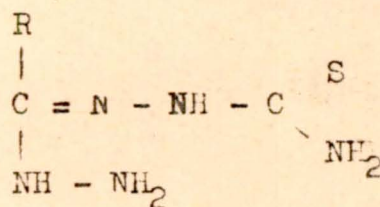
8c



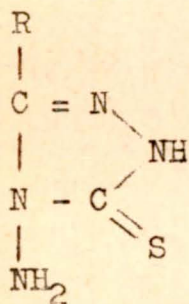
9



10

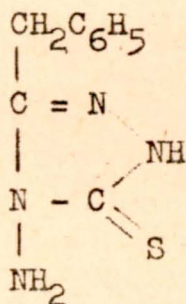


11

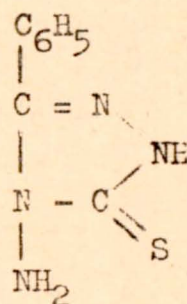


R = Aril

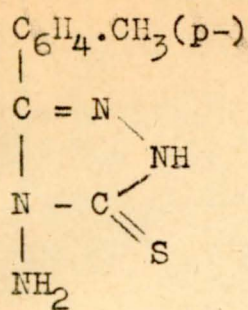
12



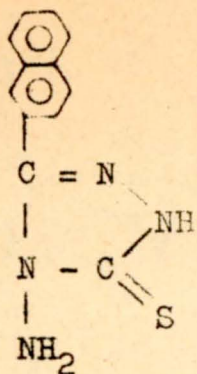
12a



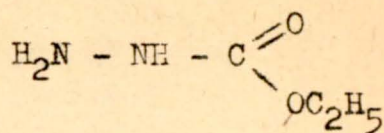
12b



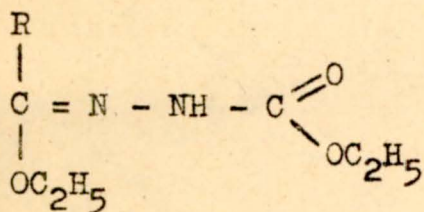
12c



12d

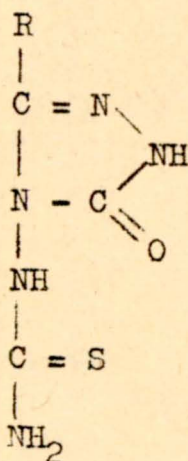


13



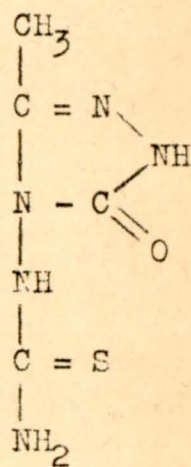
R = Alkil veya Aril

14

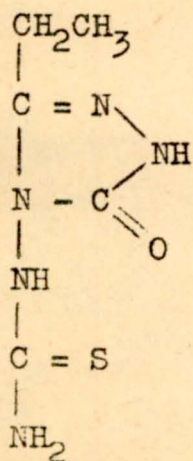


R = Alkil veya Aril

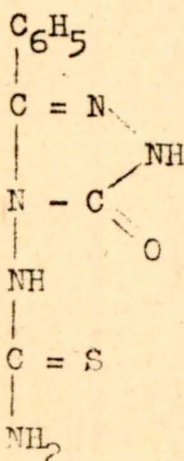
15



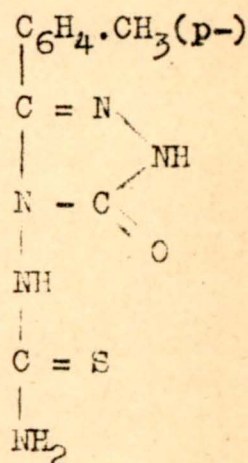
15a



15b



15c

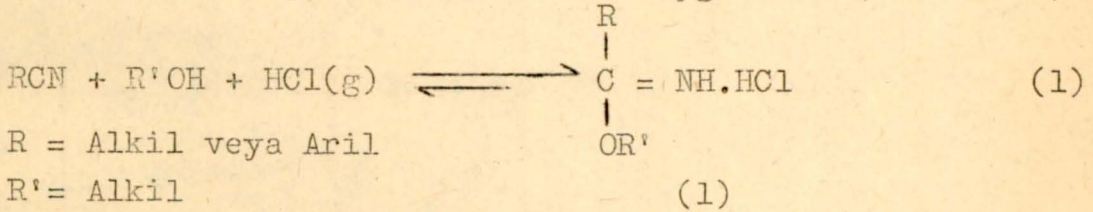


15d

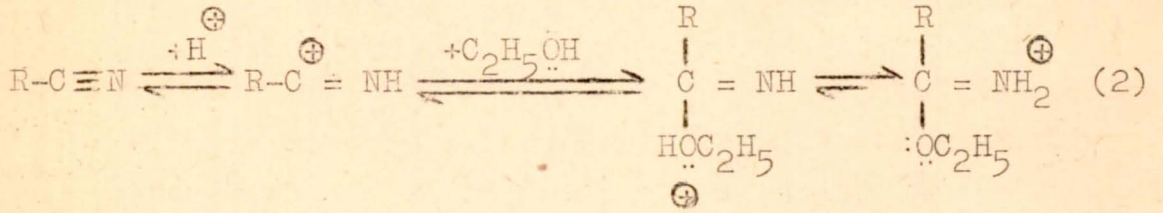
TEORİK KISIM

G.F.Duffin, D.J.Fry ve J.D.Kendall tarafından yapılan bir çalışmada¹ ditiyokarbazik asid metil ester(2) ile asetanhidridin reaksiyonu sonucu 2-metilmerkaptto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol(4a) bileşiği ele geçirilmişti. R.W.Young ve K.H.Wood tarafından yapılan bir başka çalışmada² ise 3-benzoilditiyokarbazik asid metil esterinin organik veya mineral asidler katalizörlüğünde 2-metilmerkaptto-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol(4c)e dönüştüğü gösterilmişti. T.Sasaki ve T.Yoshioka tarafından yapılan diğer bir çalışmada³ ise p-nitrofenil- ve m-nitrofenilhidroksamoil klorürlerin ditiyokarbazik asid metil ester(2) ile reaksiyonları incelenmiş ve 2-metilmerkaptto-5-(p-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol (4d) ile 2-metilmerkaptto-5-(m-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol (4e) bileşikleri elde edilmişti. Ancak bugüne kadarki kimya literatüründe, 2-metilmerkaptto-5-alkil(aril)-1,3,4-tiyadiazoller(4)in sentezi için önerilen bir genel yöntemle rastlanılmadı. Bu nedenle, iminoester hidroklorürler ile ditiyokarbazik asid metil esterin muamelesinin 2-metilmerkaptto-5-alkil(aril)-1,3,4-tiyadiazoller(4)in sentezi için bir genel metod olabileceği düşünüldü ve çalışmamızın birinci bölümünde, bazı iminoester hidroklorürlerle ditiyokarbazik asid metil esterin reaksiyonları incelendi.

Çalışmamızda gerekli olan iminoester hidroklorürler (1)in eldesi için Pinner Metodu⁴ uygulandı (Denklem 1).

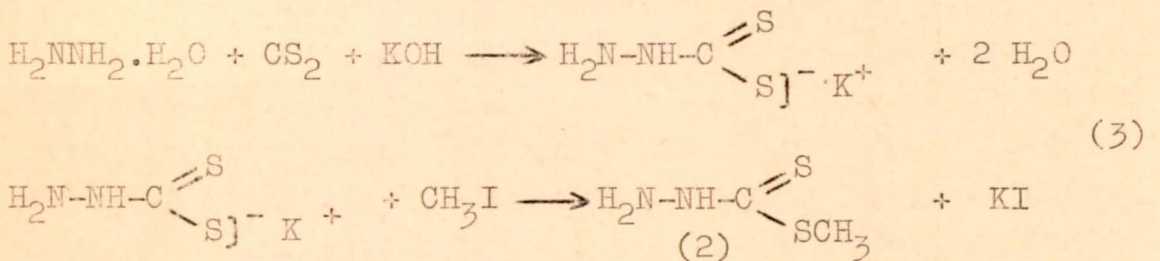


Bu yöntem bir nitrilin, susuz etileter veya bir başka susuz çözücüdeki çözeltisine yaklaşık 1,1 ekivalen^x susuz alkol ilavesini ve bu çözeltiden kuru ve gaz HCl in doygunluğa kadar geçirilmesini kapsamına almaktaydı. Bu metod için bugün kabul edilen mekanizma, aşağıda gösterildiği şekilde bir alkolün - C≡N grubuna asitle katalizlenen bir nükleofil katılmasını içermekteydi⁵ (Denklem 2)^x.



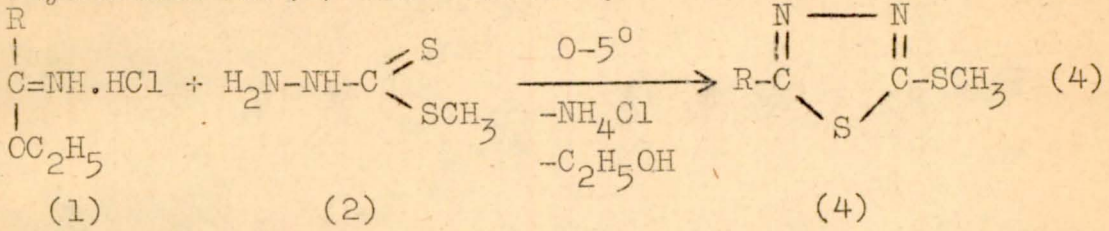
Çalışmalarımız için, Pinner Metodu'na göre; Asetonitril(CH₃CN) ve etanol kullanılarak Asetiminoetilester hidroklorür(la)⁶, Propionitril(C₂H₅CN) ve etanol kullanılarak Propioniminoetilester hidroklorür(lb)⁶, Fenilasetonitril(C₆H₅CH₂CN) ve etanol kullanılarak Fenilasetiminoetilester hidroklorür(lc)⁷, Benzonitril(C₆H₅CN) ve etanol kullanılarak Benziminoetilester hidroklorür(ld)⁸, p-tolunitril [(p-)CH₃.C₆H₄.CN] ve etanol kullanılarak p-toliminoetilester hidroklorür(le)⁹, 4-nitrobenzonitril [(p-)NO₂.C₆H₄.CN] ve etanol kullanılarak 4-nitrobenziminoetilester hidroklorür(lf)¹⁰, 3-nitrobenzonitril [(m-)NO₂.C₆H₄.CN] ve etanol kullanılarak 3-nitrobenziminoetilester hidroklorür(lg)¹¹ ve β-naftonitril(C₁₀H₇CN) ile etanol kullanılarak β-naftiminoetilester hidroklorür(lh)¹² elde edildi.

Çalışmamızın birinci bölümünde gerekli ditiyokarbazik asid metil ester(2)in sentezi için ise M.Busch ve M.Starke tarafından önerilen metod¹³ uygulandı (Denklem 3).

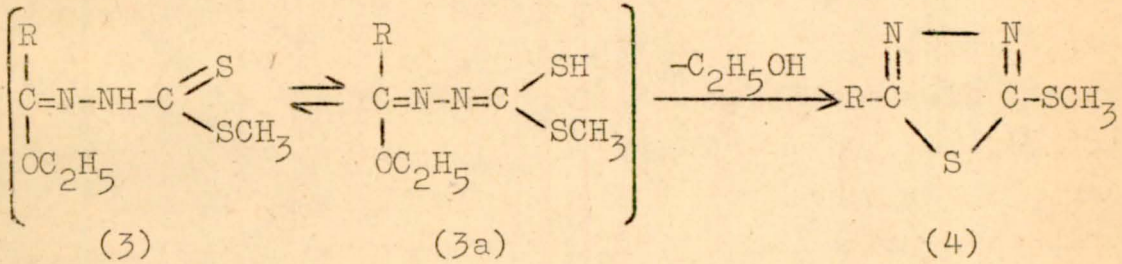
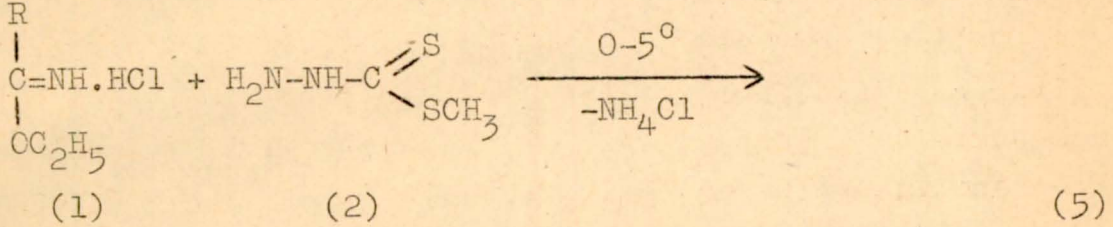


^x Reaksiyon mekanizması R'OH = C₂H₅OH örneği için gösterilmiştir.

Bunu izleyerek , ditiyokarbazik asid metil ester(2) daha önce elde edilmiş olan iminoester hidroklorürler(1) ile reaksiyona sokuldu ve saptanan koşullar(Bakınız denel kısım) altında 2-metilmerkpto-5-alkil(aril)-1,3,4-tiyadiazol'ler(4) elde edildi (Denklem 4).



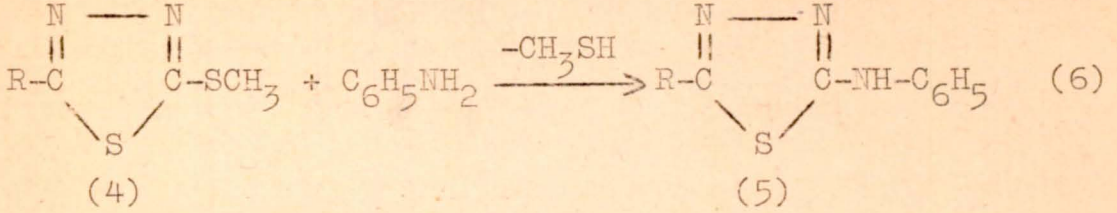
Denklem 4 ile gösterilen reaksiyonun, büyük bir ihtimalle, elde edilemeyen bir intermediat(3) oluşumu üzerinden yürüdüğü düşünlebilirdi (Denklem 5). Nitekim,



M. Pesson ve çalışma arkadaşları Ester ditiyokarbometoksihidrazonlar(3)ın benzeri olan Ester karbetoksihidrazonlar(14)₁, benzer koşullarda iminoester hidroklorürlerle etilkarbazat(13)₁ reaksiyona sokarak elde etmişlerdi¹⁴. Ancak çalışmamızda değişik koşullar denenmesine rağmen 3 tipi bileşikler izole edilemedi.

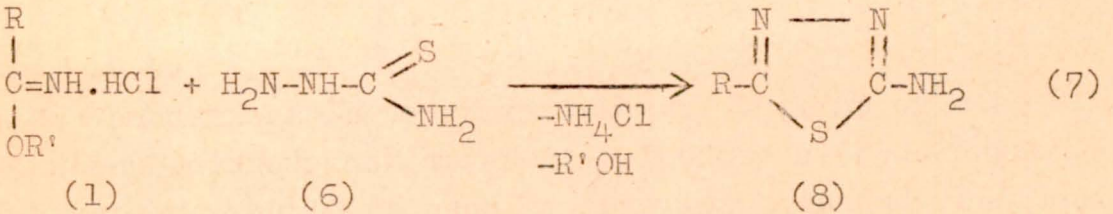
1a, 1c, 1d, 1f ve 1g nin ayrı ayrı ditiyokarbazik asid metil ester(2) ile muamelesinden sırasıyla ; 2-metilmerkpto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol(4a), 2-metilmerkpto-5-benzil-1,3,4-tiyadiazol(4b), 2-metilmerkpto-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol(4c), 2-metilmerkpto-5-(p-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol(4d) ve 2-metilmerkpto-5-(m-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol(4e) elde edildi.

Çalışmalarımızda ele geçen 4 tipi maddelerin anilin ile reaksiyonlarının incelenmesi ilginç olabilirdi ve bu reaksiyon gerçekleştirilebilirse 2-anilino-5-alkil(aril)-1,3,4-tiyadiazoller(5) elde edilebilirdi (Denklem 6).



Nitekim, 4c ve 4d nin ayrı ayrı anilin ile uygun koşullarda (Bakınız denel kısım) muamelesinden, sırasıyla, 2-anilino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol(5a)^x ve 2-anilino-5-(p-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol(5b) elde edildi.

Çalışmamızın ikinci bölümünde ise iminoester hidroklorürler(1)in tiyosemikarbazid(6) ile reaksiyonları incelendi. H.Weidinger ve J.Kranz tarafından yapılan bir çalışmada¹⁵ bazı iminoester hidroklorürler(1) ile tiyosemikarbazid(6)in uygun bir çözücüdeki çözeltilerinin karıştırılması ve kaynama temperaturünde bir süre ısıtılmasından sonra 2-amino-5-substitue-1,3,4-tiyadiazoller(8) elde edilmişti (Denklem 7).



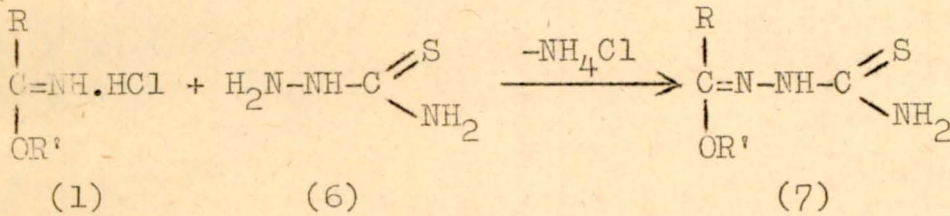
R = Alkil veya Aril

R' = -C₂H₅

Yukarıdaki reaksiyonda uygun koşullar sağlanabilirse R'OH eliminasyonunun önlenebileceği ve Ester tiyokarbamilhidrazonlar(Ester tiyosemikarbazonlar)(7)ın sentez edilebileceği düşünüldü. Burada uygun çözücü kullanılması, reaksiyon için ideal sıcaklık ve sürenin tesbiti önemli hususlar idi. Çünkü iminoester hidroklorürlerin susuz bir

^x Bu bileşik başka yollardan daha önce elde edilmiş olup bilinmekte idi^{15,16}.

çözücü ortamında reaksiyona sokulmasının gerekliliği bilinmekte idi¹⁷. Ayrıca, reaksiyon sıcaklığının 40-45° veya daha yukarıda olması halinde uzun zaman aralıklarında, iminoester hidroklorürlerin alkolün fazlasıyla ortoesterlere dönüştüğü de belirtilmişti¹⁸. Bu hususlar dikkate alınarak; iminoester hidroklorürler(1) ile tiyosemikarbazid(6) mutlak etanollü ortamda ve oda sıcaklığında ayrı ayrı reaksiyona sokulmak suretiyle Aromatik ester tiyosemikarbazonlar(7) için genel bir elde edilmiş metodu ortaya konuldu (Denklem 8).



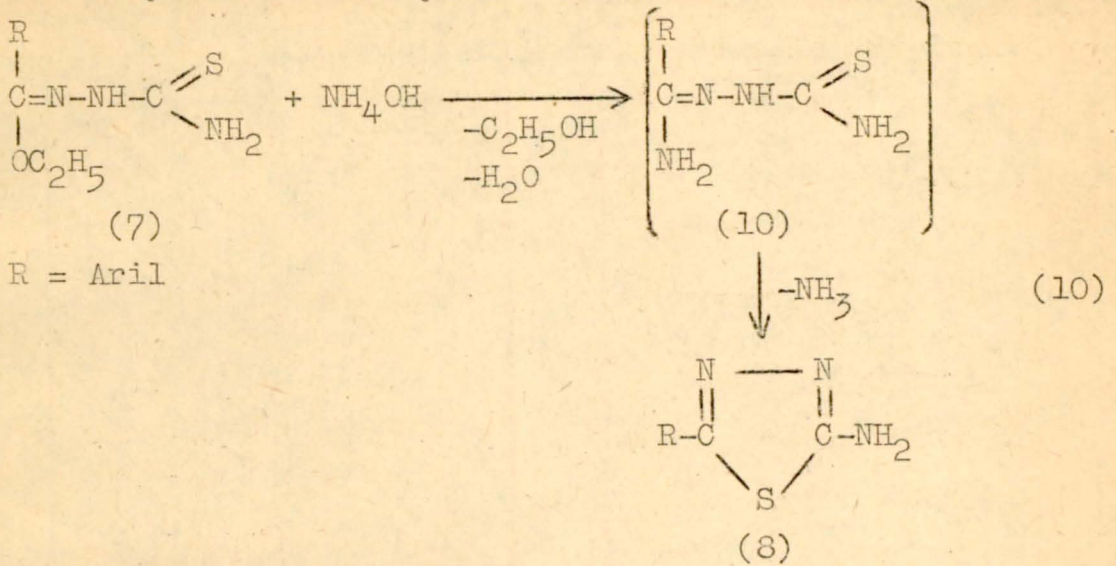
R = Aril

R¹ = -C₂H₅

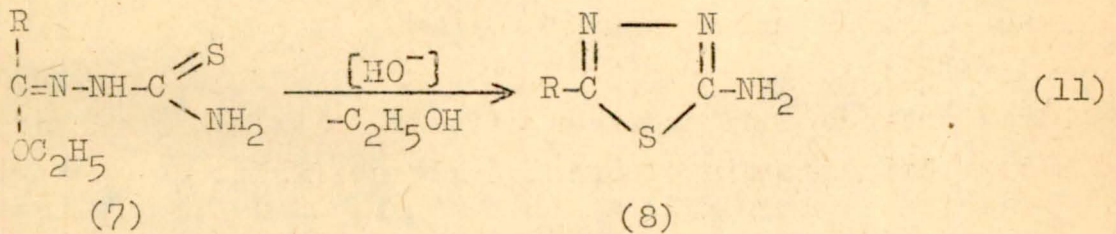
1c, 1d, 1e, 1f, 1g ve 1h ın ayrı ayrı tiyosemikarbazid(6)le uygun şartlarda(Bakınız denel kısım) muamelesinden, sırasıyla , Etil fenilasetat tiyosemikarbazon (7a) , Etil benzoat tiyosemikarbazon(7b), Etil p-metilbenzoat tiyosemikarbazon(7c), Etil p-nitrobenzoat tiyosemikarbazon(7d), Etil m-nitrobenzoat tiyosemikarbazon(7e) ve Etil β-naftoat tiyosemikarbazon(7f) elde edildi.

C.Ainsworth tarafından yapılan bir çalışmada¹⁹ ise Etilasetat tiyosemikarbazon farklı bir yoldan elde edilmiş ve erime noktasının üzerinde bir sıcaklıkta kuru kuruya ısıtıldığı takdirde 2-amino-5-metil-1,3,4-tiyadiazol ve 3-metil-1,2,4-triazol-5-tiyol bileşiklerinin birarada ele geçeceği gösterilmişti. Bir alifatik ester tiyosemikarbazon için varılan bu sonuç, bizi, elde etmiş olduğumuz bir seri aromatik ester tiyosemikarbazon(7)un erime noktalarının üzerine ısıtılarak tekabül eden parçalanma ürünlerinin elde edilmesi konusunda çalışmaya yöneltti. Bu düşünce ile 7a,7b ve 7c uygun koşullarda(Bakınız denel kısım) erime noktalarının üzerine ayrı ayrı ısıtıldıkla-

nitekim beklenildiği gibi sırası ile 8a, 8b ve 8c bileşikleri elde edildi. Burada reaksiyonun izole edilemeyen bir intermediat(Aromatik amid tiyosemikarbazon)(10) üzerinden yürümesi akla yakın olabilirdi(Denklem 10).Ancak,



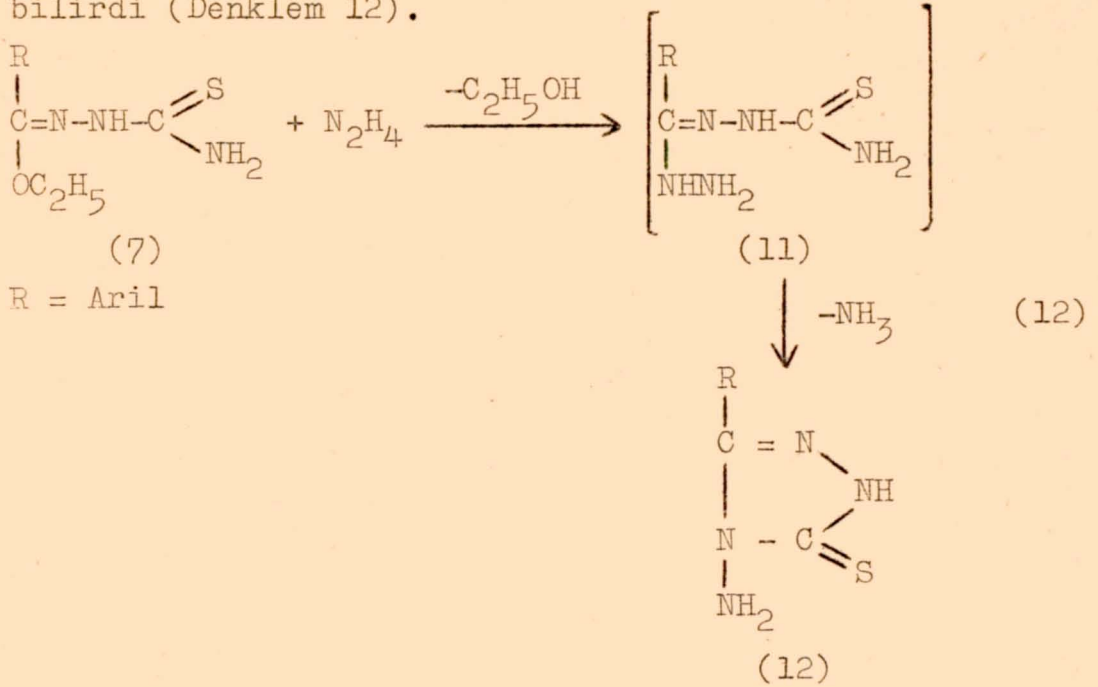
bu siklizasyonda baz etkisinin katalitik olması söz konusu idi. Bu hususun aydınlatılması amacıyla yine 7a, 7b ve 7c bileşikleri ayrı ayrı %5 lik sodyum karbonat ve %5 lik sodyum hidroksid çözeltileri ile de muamele edildiler(Bakınız denel kısım). Ele geçen ürünlerin erime noktaları 8a, 8b ve 8c nin erime noktaları ile aynı olup, bilinen(daha önce elde edilmiş olan) 8a, 8b ve 8c bileşik örnekleri ile yapılan karışık erime noktaları tayinleri düşme göstermedi ve ir spektrumları da tamamen identik idi. Böylece baz etkisinin katalitik olduğu ortaya çıkmakta idi, ki reaksiyon denklem 11 ile gösterilebilirdi.



R = Aril

Çalışmamızın bundan sonraki bölümünde aromatik ester tiyosemikarbazonlar(7)ın hidrazin(N₂H₄) ile reaksiyon verip vermeyeceği de incelendi. Bu reaksiyonda 3-aril-4-

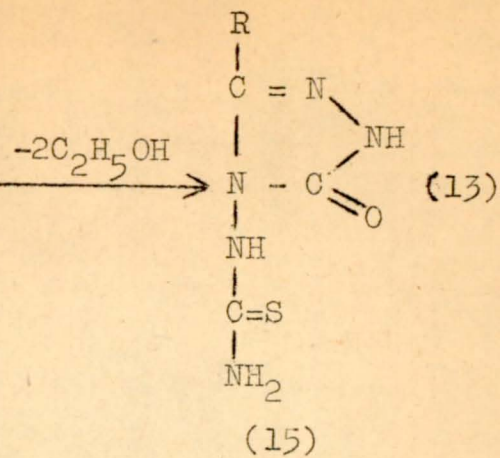
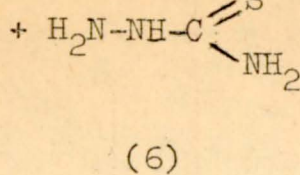
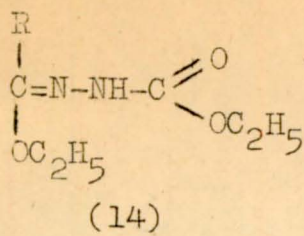
amino- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tion (12) tipi bileşiklerin elde edilmesi için de genel bir metod ortaya konulabilirdi (Denklem 12).



Nitekim, 7a,7b,7c ve 7f nin ayrı ayrı hidrazin ile muamelesinden (Bakınız denel kısım) sırası ile ; 3-benzil-4-amino- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tion(12a), 3-fenil-4-amino- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tion(12b), 3-(p-tolil)-4-amino- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tion(12c) ve 3-(β -naftil)-4-amino- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tion(12d) bileşikleri de elde edildi. Reaksiyonun izole edilemeyen 11 ara ürünü üzerinden vukubulması akla yakın idi.

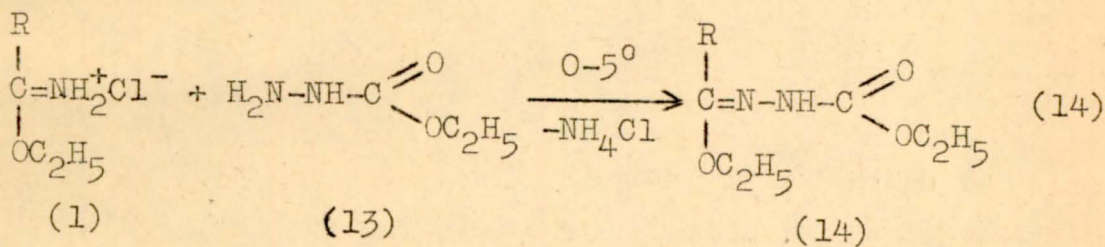
Çalışmamızın son bölümünde ise ester karbetoksihidrazonlar(14)ın tiyosemikarbazid(6) ile reaksiyonları incelendi.

Daha önceki bir çalışmada²³ alifatik ester karbetoksihidrazonların amonyum hidroksid ile muameleleri sonucu 3-alkil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on bileşiklerine dönüştükleri bildirilmişti. Benzer bir reaksiyon 14 tipi bileşikler ve 6 nin muamelesiyle vukubulursa bugüne kadar bilinmeyen N-[3-alkil(aril)- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on-4-il]-tiyoüre(15) bileşiklerinin elde edilmeleri için genel bir metod ortaya konulabilirdi (Denklem 13).



R = Alkil veya Aril

Bu çalışma için önce ester karbetoksihidrazonlar(14) in elde edilmeleri gerekiyordu. Bu nedenle M.Pesson ve çalışma arkadaşları tarafından önerilen metod¹⁴ uygulanarak ; mutlak etanollü ortamda, 0-5° de, iminoester hidro-klorürler(1) etilkarbazat(13) ile ayrı ayrı reaksiyona sokuldu (Denklem 14).



R = Alkil veya Aril

Etilkarbazat(13)ın, ayrı ayrı, la, lb, ld ve le ile muamelesinden; R = -CH₃, -C₂H₅, -C₆H₅ ve -C₆H₄.CH₂(p-) olmak üzere sırasıyla, 14a¹⁴, 14b²³, 14d¹⁴ ve 14e²⁴ bileşikleri elde edildi.

Bunu izleyerek, çalışmamızda elde edilen ester karbetoksihidrazonlar(14)ın tiyosemikarbazid(6) ile muamelesine başvuruldu ve saptanan reaksiyon koşulları (Bakınız denel kısım) altında N-[β-alkil(aril)-Δ²-1,2,4-triazolin-5-on-4-il]-tüyöüre'ler(15) elde edildi.

Tiyosemikarbazid(6)in , ayrı ayrı, 14a, 14b, 14d ve 14e ile muamelesinden, sırasıyla ;
 N-[β-metil-Δ²-1,2,4-triazolin-5-on-4-il]-tüyöüre(15a),
 N-[β-etil-Δ²-1,2,4-triazolin-5-on-4-il]-tüyöüre(15b),
 N-[β-fenil-Δ²-1,2,4-triazolin-5-on-4-il]-tüyöüre(15c) ve
 N-[β-(p-tolil)-Δ²-1,2,4-triazolin-5-on-4-il]-tüyöüre(15d)
 bileşikleri elde edildi.

DENEL KISIM

2-metilmerkapto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol (4a)

10 ml mutlak etanolde çözülmüş 1a bileşiği(1.235 g , 0.01 mol) ile 25 ml mutlak etanolde çözülmüş 2 bileşiği (1.220 g , 0.01 mol) ; kapalı bir balonda 0-5^o ye kadar soğutularak manyetik karıştırıcıyla 6 saat karıştırıldı. Teşekkül eden amonyum klorür süzülerek ayrıldı, süzüntü düşük basınç altında 30-35^o de buharlaştırıldı. Geriye kalan sarı renkli viskoz ürün petroleteri(40-60^o)nden kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller(0.769 g , %52.60 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 4a bileşiği olarak identifie edildi: e.n.36^o(Lit¹. 38^o); ir (KBr) 1596 (C=N), 975 ve 708 cm⁻¹(C-S) ; nmr (CDCl₃) δ 3.15(s,3,CH₃) ve 3.20(s,3,SCH₃) ; kütle spektrumunda moleküler iyon:146

Anal. C₄H₆N₂S₂ için :

Hesaplanan : C, 32.85 ; H, 4.14 ; N, 19.16 ; S, 43.85

Bulunan : C, 32.56 ; H, 4.38 ; N, 19.50 ; S, 43.45

Madde aseton, kloroform, etanol, su, etilasetat ve benzen- de soğukta, petroleteri, n-hekzan ve sikloheksanda ise sıcakta oldukça fazla miktarda çözünmekte idi.

2-metilmerkapto-5-benzil-1,3,4-tiyadiazol (4b)

20 ml mutlak etanolde çözülmüş 1c bileşiği(1.995 g , 0.01 mol) ile 25 ml mutlak etanolde çözülmüş 2 bileşiği (1.220 g , 0.01 mol) ; kapalı bir balonda 0-5^o ye kadar soğutularak manyetik karıştırıcıyla 6 saat karıştırıldı. Teşekkül eden amonyum klorür süzülerek ayrıldı, süzüntü düşük basınç altında 30-35^o de buharlaştırıldı. Geriye kalan sarı renkli viskoz ürün n-hekzandan kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller(1.135 g , % 51.06 verim) aynı

çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 4b bileşiği olarak identifie edildi: e.n.43° ; ir.(CHCl₃) 1605(C=N), 980 ve 705 cm⁻¹(C-S) ; nmr (CDCl₃) δ 3.08(s,3,CH₃), 4.74(s,2,CH₂) ve 7.69(s,5,arom.H) ; kütle spektrumunda moleküler iyon : 222

Anal. C₁₀H₁₀N₂S₂ için :

Hesaplanan : C, 54.02 ; H, 4.53 ; N, 12.60

Bulunan : C, 53.87 ; H, 4.55 ; N, 12.40

Madde aseton,kloroform,etanol,etilasetat ve benzende soğukta, petroleteri,sikloheksan ve suda sıcakta oldukça fazla miktarda çözünmekte idi.

2-metilmerkapto-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol (4c)

20 ml mutlak etanolde çözülmüş 1d bileşiği(1.855 g , 0.01 mol) ile 25 ml mutlak etanolde çözülmüş 2 bileşiği (1.220 g , 0.01 mol) ; kapalı bir balonda 0-5°ye kadar soğutulularak manyetik karıştırıcıyla 6 saat karıştırıldı. Teşekkül eden amonyum klorür süzülerek ayrıldı,süzüntü düşük basınç altında 30-35° de buharlaştırıldı.Geriye kalan sarı renkli viskoz ürün petroleteri(40-60°)nden kristallendirildi.Ele geçen beyaz kristaller(1.094 g , %52.52 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 4c bileşiği olarak identifie edildi: e.n.57°(Lit². 56,58°); ir (CHCl₃) 1605(C=N), 988 ve 693 cm⁻¹(C-S) ; nmr (CDCl₃) δ 3.23(s,3, CH₃) ve 7.80-8.40(m,5,arom.H) ; kütle spektrumunda moleküler iyon : 208

Anal. C₉H₈N₂S₂ için :

Hesaplanan : C, 51.89 ; H, 3.87 ; N, 13.45

Bulunan : C, 52.13 ; H, 3.85 ; N, 13.51

Madde aseton,kloroform,etanol,etilasetat ve benzende soğukta, petroleteri,sikloheksan ve suda sıcakta oldukça fazla miktarda çözünmekte idi.

2-metilmerkaptto-5-(p-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol (4d)

90 ml mutlak etanolde çözülmüş 1f bileşiği(2.305 g, 0.01 mol) ile 25 ml mutlak etanolde çözülmüş 2 bileşiği (1.220 g , 0.01 mol) ; kapalı bir balonda 0-5° ye kadar soğutulularak manyetik karıştırıcıyla 6 saat karıştırıldı. Çözücü düşük basınç altında 30-35° de buharlaştırıldı. Geriye kalan katı ürün benzen/etanol(%95) (1:1) den kristallendirildi. Ele geçen sarı renkli kristaller(0.902 g, % 35.60 verim) aynı çözücü karışımından birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 4d bileşiği olarak identifie edildi: e.n. 219° (Lit³. 222-3°); ir (KBr) 1594(C=N), 1510 ve 1338(C-NO₂), 976 ve 690 cm⁻¹(C-S) ; nmr (CD₂Cl₂) δ 3.50(s,3,CH₃) ve 8.35-9.05(m,4,arom.H) ; kütle spektrumunda moleküler iyon : 253

Anal. C₉H₇N₃O₂S₂ için :

Hesaplanan : C, 42.68 ; H, 2.78 ; N, 16.59

Bulunan : C, 42.44 , H, 2.90 ; N, 16.80

Madde soğukta kloroformda, sıcakta etilasetat, benzen ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, aseton, etanol, petroleteri ve sikloheksanda ise pratikçe hiç çözünmemekte idi.

2-metilmerkaptto-5-(m-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol (4e)

380 ml mutlak etanolde çözülmüş 1g bileşiği(2.305 g, 0.01 mol) ile 25 ml mutlak etanolde çözülmüş 2 bileşiği (1.220 g , 0.01 mol) ; kapalı bir balonda 0-5° ye kadar soğutulularak manyetik karıştırıcıyla 6 saat karıştırıldı. Çözücü düşük basınç altında 30-35° de buharlaştırıldı. Geriye kalan katı ürün sıcak asetonla alınıp, aynı şekilde çözücü buharlaştırıldıktan sonra, sudan kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller(0.507 g , % 20.02 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 4e bileşiği olarak identifie edildi:e.n.173°(Lit³. 172-3°); ir (KBr) 1615 ve 1575(C=N), 1525 ve 1340(C-NO₂), 975 ve 710 cm⁻¹(C-S); nmr

(CDCl₃) δ 3.40(s,3,CH₃) ve 8.40-9.05(m,4,arom.H) ; kütle spektrumunda moleküler iyon : 253

Anal. C₉H₇N₃O₂S₂ için :

Hesaplanan : C, 42.68 ; H, 2.78 ; N, 16.59

Bulunan : C, 42.68 ; H, 3.07 ; N, 16.53

Madde soğukta aseton, sıcakta kloroform, etanol, etilasetat, sikloheksan, benzen ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, petroleterinde ise pratikçe hiç çözünmemekte idi.

2-anilino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol (5a)

4c bileşiği(1.042 g , 0.005 mol) ile anilin(2.28 ml, 0.025 mol) karışımı yükseltme borusu içeren bir balonda 220-230° de 2 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan viskoz ürün etanol(%95)/su (3:1) çözümü karışımından kristallendirildi. Ele geçen esmer renkli kristaller (0.318 g , % 25.01 verim) aynı çözümü karışımından birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 5a bileşiği olarak identifie edildi : e.n.196°(Lit¹⁵. 194-6° , Lit¹⁶. 199°) ; ir (CHCl₃) 3300 (NH), 1660(C=N) ve 690 cm⁻¹(C-S) ; nmr (DMSO-d₆) δ 6.98-8.00(m,10,arom.H) ve 10.55(s,1,NH) ; kütle spektrumunda moleküler iyon : 253

Anal. C₁₄H₁₁N₃S için :

Hesaplanan : C, 66.38 ; H, 4.37 ; N, 16.59

Bulunan : C, 66.43 ; H, 4.34 ; N, 16.51

Madde soğukta aseton, kloroform, etanol, etilasetat ve benzende, sıcakta sikloheksanda oldukça fazla miktarda çözünmekte, petroleteri ve suda ise pratikçe hiç çözünmemekte idi.

2-anilino-5-(p-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol (5b)

4d bileşiği(1.267 g , 0.005 mol) ile anilin(2.28 ml, 0.025 mol) karışımı yükseltme borusu içeren bir balonda 220-230° de 2 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan katı ürün etilasetat/petroleteri (1:1)nden kristal-

lendirildi. Ele geçen portakal renkli kristaller (1.123 g , % 75.28 verim) aynı çözücü karışımından birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 5b bileşiği olarak identifie edildi: e.n. 277°; ir (KBr) 3276(NH), 1620 ve 1600(C=N), 1502 ve 1332(C-NO₂) ve 700 cm⁻¹(C-S) ; nmr (DMSO-d₆) δ 7.00-7.80(m, 5, arom.H), 8.10-8.60(m, 4, arom.H) ve 10.30-11.38(Çok geniş, 1, NH) ; kütle spektrumunda moleküler iyon : 298

Anal. C₁₄H₁₀N₄O₂S için :

Hesaplanan : C, 56.37 ; H, 3.38 ; N, 18.78

Bulunan : C, 56.40 ; H, 3.33 ; N, 18.59

Madde soğukta asetonda, sıcakta kloroform, etanol, etilasetat ve benzende oldukça fazla miktarda çözünmekte, petroleteri, sikloheksan ve suda ise pratikçe hiç çözünmemekte idi.

Etil fenilasetat tiyosemikarbazon (7a)

20 ml mutlak etanolde çözülmüş 1c bileşiği (1.995 g , 0.01 mol) , 150 ml mutlak etanolde çözülmüş 6 bileşiği (0.911 g , 0.01 mol)ne ilave edildikten sonra nihai karışım kapalı bir balonda ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 6 saat karıştırıldı. Teşekkül eden amonyum klorür süzülerek ayrıldı , süzüntü düşük basınç altında 30-35° de buharlaştırıldı. Geriye kalan katı ürün metilenklorür/petroleteri (1:1)nden kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (1.903 g , % 80.19 verim) aynı çözücü karışımından birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 7a bileşiği olarak identifie edildi: e.n. 103°; ir (KBr) 3406(NH), 3210(NH₂), 1583(C=N) ve 1340 cm⁻¹(C=S) ; nmr (CDCl₃) δ 1.80(t, 3, CH₃), 4.25(s, 2, CH₂), 4.57(q, 2, CH₂), 6.70-7.40(çok geniş, 2, NH₂), 7.85(s, 5, arom.H) ve 9.60(s, 1, NH) ; kütle spektrumunda moleküler iyon : 237

Anal. C₁₁H₁₅N₃OS için :

Hesaplanan : C, 55.67 ; H, 6.37 ; N, 17.71

Bulunan : C, 55.71 ; H, 6.25 ; N, 17.46

Madde soğukta aseton, kloroform, etanol ve etilasetat-
ta, sıcakta suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, petrol-
eteri , sikloheksan ve benzende ise pratikçe hiç çözü-
memekte idi.

Etil benzoat tiyosemikarbazon (7b)

20 ml mutlak etanolde çözülmüş 1d bileşiği(1.855 g ,
0.01 mol), 150 ml mutlak etanolde çözülmüş 6 bileşiği
(0.911 g , 0.01 mol)ne ilave edildikten sonra nihai karı-
şım kapalı bir balonda ve oda sıcaklığında manyetik ka-
rıştırıcı ile 6 saat karıştırıldı. Teşekkül eden amonyum
klorür süzülerek ayrıldı, süzüntü düşük basınç altında
30-35° de buharlaştırıldı. Geriye kalan katı ürün siklo-
heksandan kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller
(1.075 g , % 48.14 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha
kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduk-
tan sonra 7b bileşiği olarak identifie edildi: e.n.100° ;
ir (KBr) 3380(NH), 3160(NH₂), 1595(C=N) ve 1318 cm⁻¹(C=S);
nmr (CDCl₃) δ 1.20(t, 3, CH₃), 3.83(q, 2, CH₂), 5.60-6.33(çok
geniş, 2, NH₂), 7.10(s, 5, arom.H) ve 8.83(s, 1, NH) ; kütle
spektrumunda moleküler iyon : 223

Anal. C₁₀H₁₃N₃OS için :

Hesaplanan : C, 53.79 ; H, 5.87 ; N, 18.82

Bulunan : C, 53.57 ; H, 5.81 ; N, 18.79

Madde soğukta aseton, kloroform, etanol, etilasetat ve
benzende, sıcakta sikloheksan ve suda oldukça fazla mik-
tarda çözünmekte, petroleterinde ise pratikçe hiç çözü-
memekte idi.

Etil p-metilbenzoat tiyosemikarbazon (7c)

10 ml mutlak etanolde çözülmüş 1e bileşiği(1.995 g ,
0.01 mol), 150 ml mutlak etanolde çözülmüş 6 bileşiği
(0.911 g , 0.01 mol)ne ilave edildikten sonra nihai karı-
şım kapalı bir balonda ve oda sıcaklığında manyetik ka-
rıştırıcı ile 6 saat karıştırıldı. Çözücü düşük basınç
altında 30-35° de buharlaştırıldı. Geriye kalan katı ürün

benzenden kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (1.003 g , % 42.26 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan 7c bileşiği olarak identifie edildi : e.n.141⁰ ; ir (KBr) 3380 ve 3340(NH), 3240(NH₂), 1585(C=N) ve 1310 cm⁻¹(C=S); nmr (CDCl₃) δ 1.35(t,3,CH₃), 2.25(s,3,CH₃), 4.20(q,2,CH₂), 6.30-6.80(çok geniş,2,NH₂), 7.40(m,4,arom.H) ve 9.40(s,1, NH) ; kütle spektrumunda moleküler iyon : 237

Anal. C₁₁H₁₅N₃OS için :

Hesaplanan : C, 55.67 ; H, 6.37 ; N, 17.71

Bulunan : C, 55.72 ; H, 6.37 ; N, 17.68

Madde soğukta aseton,kloroform ve etilasetatta, sıcakta etanol,benzen ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, petroleteri ve sikloheksanda ise pratikçe hiç çözünmemekte idi.

Etil p-nitrobenzoat tiyosemikarbazon (7d)

90 ml mutlak etanolde çözülmüş 1f bileşiği(2.305 g , 0.01 mol), 150 ml mutlak etanolda çözülmüş 6 bileşiği (0.911 g , 0.01 mol)ne ilave edildikten sonra nihai karışım kapalı bir balonda ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 6 saat karıştırıldı. Çözücü düşük basınç altında 30-35⁰ de buharlaştırıldı. Geriye kalan katı ürün etanol(% 95)den kristallendirildi. Ele geçen sarı renkli kristaller(1.584 g , % 59.06 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 7d bileşiği olarak identifie edildi: e.n.192⁰(Boz.); ir (KBr) 3380(NH), 3150(NH₂), 1580(C=N), 1480 ve 1335(C-NO₂) ve 1310 cm⁻¹(C=S) ; nmr [(CD₃)₂CO] δ 1.25(t,3,CH₃), 4.10(q,2,CH₂), 6.95-7.75(çok geniş,2,NH₂), 8.05(m,4,arom.H) ve 9.35(s,1,NH) ; kütle spektrumunda moleküler iyon : 268

Anal. C₁₀H₁₂N₄O₃S için :

Hesaplanan : C, 44.77 ; H, 4.51 ; N, 20.88

Bulunan : C, 44.78 ; H, 4.58 ; N, 20.95

Madde soğukta asetonda, sıcakta kloroform,etanol,

etilasetat, sikloheksan, benzen ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, petroleterinde ise pratikçe hiç çözünmemekte idi.

Etil m-nitrobenzoat tiyosemikarbazon (7c)

250 ml mutlak etanolde çözülmüş 1g bileşiği (2.305 g, 0.01 mol), 150 ml mutlak etanolde çözülmüş 6 bileşiği (0.911 g, 0.01 mol)ne ilave edildikten sonra nihai karışım kapalı bir balonda ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 6 saat karıştırıldı. Teşekkül eden amonyum klorür süzülerek ayrıldı, süzüntü düşük basınç altında 30-35° de buharlaştırıldı. Geriye kalan katı ürün benzen-den kristallendirildi. Ele geçen sarı renkli kristaller (1.880 g, % 70.07 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 7e bileşiği olarak identifiye edildi: e.n. 154°; ir(KBr) 3380 ve 3200(NH), 3140(NH₂), 1589(C=N), 1490 ve 1342(C-NO₂) ve 1305 cm⁻¹(C=S); nmr (DMSO-d₆) δ 1.40(t, 3, CH₃), 4.10(q, 2, CH₂), 6.30-7.30(çok geniş, 2, NH₂), 7.40-8.80(m, 4, arom.H) ve 9.40(s, 1, NH); kütle spektrumunda moleküler iyon : 268

Anal. C₁₀H₁₂N₄O₃S için :

Hesaplanan : C, 44.77 ; H, 4.51 ; N, 20.88

Bulunan : C, 44.62 ; H, 4.60 ; N, 20.97

Madde soğukta aseton, kloroform, etanol ve etilasetatta, sıcakta sikloheksan, benzen ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, petroleterinde ise pratikçe hiç çözünmemekte idi.

Etil β-naftoat tiyosemikarbazon (7f)

100 ml mutlak etanolde çözülmüş 1h bileşiği (2.355 g, 0.01 mol), 150 ml mutlak etanolde çözülmüş 6 bileşiği (0.911 g, 0.01 mol)ne ilave edildikten sonra nihai karışım kapalı bir balonda ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 6 saat karıştırıldı. Teşekkül eden amonyum klorür süzülerek ayrıldı, süzüntü düşük basınç altında

30-35° de buharlaştırıldı. Geriye kalan katı ürün metilenklorür/petroleteri (1:1)nden kristallendirildi. Ele geçen esmer renkli kristaller(1.700 g , % 62.20 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 7f bileşiği olarak identifie edildi: e.n.130° ; ir (KBr) 3360 ve 3240(NH), 3150 (NH₂), 1608 ve 1585(C=N) ve 1310 cm⁻¹(C=S) ; nmr(DMSO-d₆) δ 1.60(t,3,CH₃), 4.50(q,2,CH₂), 6.66-7.00(Çok geniş,2, NH₂), 7.66-9.08(m,7,arom.H) ve 10.24(s,1,NH);kütle spekt-rumunda moleküler iyon : 273

Anal. C₁₄H₁₅N₃OS için :

Hesaplanan : C, 61.52 ; H, 5.53 ; N, 15.37

Bulunan : C, 61.36 ; H, 5.71 ; N, 15.17

Madde soğukta etanolde, sıcakta benzen, sikloheksan ve kloroformda çok az, aseton, etilasetat ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, petroleterinde ise pratikçe hiç çözünmemekte idi.

2-amino-5-benzil-1,3,4-tiyadiazol (8a)

a) 7a bileşiğinin ısıtılmasından :

7a bileşiği(2.373 g , 0.01 mol) yükseltme borusu içeren bir balonda 150-160° de 2,5 saat kuru kuruya ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan katı ürün soğuk asetonla yıkanıp sudan kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller(1.486 g , % 77.72 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 8a bileşiği olarak identifie edildi: e.n.202°(Lit²⁰. 203°) ; ir (KBr) 3240 ve 3080(NH₂), 1600 (C=N) ve 755 cm⁻¹(C-S) ; nmr (DMSO-d₆) δ 4.15(s,2,CH₂) , 4.45(s,2,NH₂) ve 7.32(s,5,arom.H) ; kütle spektrumunda moleküler iyon : 191

Anal. C₉H₉N₃S için :

Hesaplanan : C, 56.53 ; H, 4.74 ; N, 21.97

Bulunan : C, 56.17 ; H, 5.01 ; N, 21.61

Madde soğukta metanolde, sıcakta kloroform , etanol, etilasetat ve benzende kısmen, suda oldukça fazla miktarda çözünmekte idi. Aseton, sikloheksan ve petroleterinde ise pratikçe hiç çözünmemekte idi.

b) 7a nın amonyum hidroksid ile muamelesinden :

7a bileşiği(1.186 g , 0.005 mol) geri soğutucu takalı bir balonda 100 ml amonyum hidroksidde ısıtılarak çözüldükten sonra üzerine 30 ar dakika ara ile 25 er ml derişik amonyum hidroksid çözeltilisi ilave edilip, kaynama temperaturünde 3 saat ısıtıldı. Çözeltilinin su banyosu üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırılmasından sonra kalan katı ürün soğuk asetonla yıkanıp sudan kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller(0.617 g , % 64.67 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 8a bileşiği olarak identifie edildi.

c) 7a nın sodyum karbonat çözeltilisi ile muamelesinden:

7a bileşiği(1.186 g , 0.005 mol) geri soğutucu takılı bir balonda 100 ml %5 lik sodyum karbonat çözeltilisinde ısıtılarak çözüldükten sonra kaynama temperaturünde 2 saat ısıtıldı. Çözeltilinin su banyosu üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırılmasından sonra kalan katı ürün soğuk su ve asetonla yıkanıp sudan kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (0.580 g , % 60.67 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 8a bileşiği olarak identifie edildi.

d) 7a nın sodyum hidroksid çözeltilisiyle muamelesinden:

7a bileşiği(1.186 g , 0.005 mol) geri soğutucu takılı bir balonda 100 ml %5 lik sodyum hidroksid çözeltilisinde ısıtılarak çözüldükten sonra kaynama temperaturünde 2 saat ısıtıldı. Çözeltilinin su banyosu üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırılmasından sonra kalan katı ürün soğuk su ve asetonla yıkanıp sudan kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller(0.552 g , % 57.74 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 8a bileşiği olarak identifie edildi.

2-amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol (8b)

a) 7b bileşiğinin ısıtılmasından :

7b bileşiği(2.232 g , 0.01 mol) yükseltme borusu içeren bir balonda 135-140^o de 2,5 saat kuru kuruya ısıtıldık-

tan sonra soğutuldu ve oluşan katı ürün soğuk kloroformla yıkanıp benzenden kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller(1.653 g , % 93.28 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 8b bileşiği olarak identifie edildi: e.n.223⁰ (Lit¹⁵. 223⁰ , Lit²⁰. 225⁰) ; ir (KBr) 3238 ve 3060(NH₂), 1620(C=N) ve 765 cm⁻¹(C-S) ; nmr (DMSO-d₆) δ 3.70-4.35(çok geniş,2,NH₂) ve 6.80-7.70(m,5,arom.H) ; kütle spektrumunda moleküler iyon : 177

Anal. C₈H₇N₃S için.:

Hesaplanan : C, 54.22 ; H, 3.98 ; N, 23.71

Bulunan : C, 54.61 ; H, 4.20 ; N, 23.99

Madde soğukta aseton, etanol ve etilasetatta, sıcakta kloroform, benzen ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte idi. Sikloheksan ve petroleterinde ise pratikçe hiç çözünmemekte idi.

b) 7b nin amonyum hidroksid ile muamelesinden :

7b bileşiği (1.116 g , 0.005 mol) geri soğutucu takılı bir balonda 100 ml amonyum hidroksidde ısıtılarak çözüldükten sonra üzerine 30 ar dakika ara ile 25 er ml derişik amonyum hidroksid çözeltisi ilave edilip, kaynama temperaturünde 3 saat ısıtıldı. Çözeltinin su banyosu üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırılmasından sonra kalan katı ürün soğuk kloroformla yıkanıp benzenden kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller(0.589 g , % 68.01 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 8b bileşiği olarak identifie edildi.

c) 7b nin sodyum karbonat çözeltisi ile muamelesinden:

7b bileşiği(1.116 g , 0.005 mol) geri soğutucu takılı bir balonda 100 ml %5 lik sodyum karbonat çözeltisinde ısıtılarak çözüldükten sonra kaynama temperaturünde 2 saat ısıtıldı. Çözeltinin su banyosu üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırılmasından sonra kalan katı ürün soğuk su ve kloroformla yıkanıp benzenden kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller(0.512 g , % 59.12 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve va-

kumda kurutulduktan sonra 8b bileşiği olarak identifie edildi.

2-amino-5-(p-tolil)-1,3,4-tiyadiazol (8c)

a) 7c bileşiğinin ısıtılmasından :

7c bileşiği(2.373 g , 0.01 mol) yükseltme borusu içeren bir balonda 190-195⁰ de 2,5 saat kuru kuruya ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan katı ürün soğuk kloroformla yıkanıp benzenden kristallendirildi. Ele geçen esmer renkli kristaller(1.377 g ,% 72.01 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 8c bileşiği olarak identifie edildi : e.n.250⁰ ; ir(KBr) 3120 ve 3100(NH₂), 1580(C=N) ve 810 cm⁻¹(C-S) ; kütle spektrumunda moleküller iyon : 191

Anal. C₉H₉N₃S için :

Hesaplanan : C, 56.53 ; H, 4.74 ; N, 21.97

Bulunan : C, 56.49 ; H, 4.80 ; N, 22.04

Madde soğukta aseton, etanol ve etilasetatta, sıcakta kloroform, benzen ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte idi. Sikloheksan ve petroleterinde ise pratikçe hiç çözünmemekte idi.

b) 7c nin amonyum hidroksid ile muamelesinden :

7c bileşiği(1.116 g , 0.005 mol) geri soğutucu takılı bir balonda 100 ml amonyum hidroksidde ısıtılarak çözüldükten sonra üzerine 30 ar dakika ara ile 25 er ml derişik amonyum hidroksid çözeltisi ilave edilip, kaynama temperaturünde 3 saat ısıtıldı. Çözeltinin su banyosu üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırılmasından sonra kalan katı ürün soğuk kloroformla yıkanıp benzenden kristallendirildi. Ele geçen esmer renkli kristaller(0.495 g ,% 51.77 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 8c bileşiği olarak identifie edildi.

c) 7c nin sodyum karbonat çözeltisi ile muamelesinden:

7c bileşiği(1.116 g , 0.005 mol) geri soğutucu takılı bir balonda 100 ml %5 lik sodyum karbonat çözeltisinde 1-

sıtılarak çözüldükten sonra kaynama temperaturünde 2 saat ısıtıldı. Çözeltinin su banyosu üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırılmasından sonra kalan katı ürün soğuk su ve kloroformla yıkanıp benzenden kristallendirildi. Ele geçen esmer renkli kristaller(0.440 g , % 46.02 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 8c bileşiği olarak identifie edildi.

d) 7c nin sodyum hidroksid çözeltisiyle muamelesinden:

7c bileşiği(1.116 g , 0.005 mol) geri soğutucu takılı bir balonda 100 ml %5 lik sodyum hidroksid çözeltisinde ısıtılarak çözüldükten sonra kaynama temperaturünde 2 saat ısıtıldı. Çözeltinin su banyosu üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırılmasından sonra kalan katı ürün soğuk su ve kloroformla yıkanıp benzenden kristallendirildi. Ele geçen esmer renkli kristaller(0.415 g , % 43.31 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 8c bileşiği olarak cidentifie edildi.

3-benzil-4-amino- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tion (12a)

7a bileşiği(2.373 g , 0.01 mol) ile hidrazin hidrat (4.9 ml , 0.1 mol) karışımı yükseltme borusu içeren bir balonda , 100 ml su ilavesi ile , kaynama temperaturünde 15 saat ısıtıldı. Nihai çözeltinin 45-50^ode düşük basınç altında buharlaştırılması ile geriye kalan katı ürün sıcak benzen ve kloroformla yıkandıktan sonra sudan kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller(0.271g, %13.14 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 12a bileşiği olarak identifie edildi : e.n.223^o; ir(KBr) 3120 ve 3040(NH₂ ve NH), 1598(C=N) ve 1335 cm⁻¹(C=S) ; nmr (DMSO-d₆) δ 4.25(s,2,CH₂), 4.64(d,2,NH₂), 7.65(s,5,arom.H) ve 10.60(s,1,NH) ; kütle spektrumunda moleküler iyon: 206

Anal. C₉H₁₀N₄S için :

Hesaplanan : C, 52.41 ; H, 4.89 ; N, 27.16

Bulunan : C, 52.56 ; H, 4.97 ; N, 27.22

Madde soğukta aseton, etanol ve etilasetatta, sıcakta suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, kloroform, siklohekzan, petroleteri ve benzende ise pratikçe hiç çözünmekte idi.

3-fenil-4-amino- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tion (12b)

7b bileşiği (2.233 g , 0.01 mol) ile hidrazin hidrat (4.9 ml , 0.1 mol) karışımı yükseltme borusu içeren bir balonda , 100 ml su ilavesi ile , kaynama temperaturünde 15 saat ısıtıldı. Nihai çözeltilinin 45-50⁰de düşük basınç altında buharlaştırılması ile geriye kalan katı ürün sıcak benzen ile yıkandıktan sonra sudan kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (0.219 g , % 11.39 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 12b bileşiği olarak identifie edildi: e.n.230⁰; ir (KBr) 3280 ve 3100 (NH₂ ve NH), 1635(C=N) ve 1340 cm⁻¹(C=S); nmr (DMSO-d₆) δ 4.00(s,2,NH₂), 7.70-8.40(m,5,arom.H) ve 9.34(s,1,NH) ; kütle spektrumunda moleküler iyon : 192

Anal. C₈H₈N₄S için :

Hesaplanan : C, 49.98 ; H, 4.20 ; N, 29.14

Bulunan : C, 49.70 ; H, 3.98 ; N, 29.13

Madde soğukta aseton, etanol ve etilasetatta, sıcakta kloroform ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, petroleteri, siklohekzan ve benzende ise pratikçe hiç çözünmekte idi.

3-(p-tolil)-4-amino- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tion (12c)

7c bileşiği (2.373 g , 0.01 mol) ile hidrazin hidrat (4.9 ml , 0.1 mol) karışımı yükseltme borusu içeren bir balonda , 100 ml su ilavesi ile , kaynama temperaturünde 15 saat ısıtıldı. Nihai çözeltilinin 45-50⁰de düşük basınç altında buharlaştırılması ile geriye kalan katı ürün soğuk kloroform ve sıcak siklohekzanla yıkandıktan sonra etilasetat/petroleteri (1:1)nden kristallendirildi. Ele

geçen beyaz kristaller(0.971 g , % 47.06 verim) aynı çözücü karışımından birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 12c bileşiği olarak identifie edildi: e.n.178^o; ir (KBr) 3220,3100 ve 3020(NH₂ ve NH), 1620(C=N) ve 1335 cm⁻¹(C=S) ; nmr [(CD₃)₂CO] δ 2.40(s,3,CH₃), 4.64(d,2,NH₂), 7.13-8.10(m,4, arom.H) ve 9.04(s,1,NH) ; kütle spektrumunda moleküler iyon : 206

Anal. C₉H₁₀N₄S için :

Hesaplanan : C, 52.41 ; H, 4.89 ; N, 27.16

Bulunan : C, 52.23 ; H, 5.05 ; N, 27.06

Madde soğukta aseton ve etanolde, sıcakta etilasetat , benzen ve suda oldukça fazla miktarda, kloroformda az miktarda çözünmekte, petroleteri ve sikloheksanda ise pratikçe hiç çözünmemekte idi.

3-(β-naftil)-4-amino-Δ²-1,2,4-triazolin-5-tion (12d)

7f bileşiği(2.733 g , 0.01 mol) ile hidrazin hidrat (4.9 ml , 0.1 mol) karışımı yükseltme borusu içeren bir balonda , 100 ml su ilavesi ile , kaynama temperaturünde 15 saat ısıtıldı. Nihai çözeltilinin 45-50^ode düşük basınç altında buharlaştırılması ile geriye kalan katı ürün sıcak etilasetatla yıkandıktan sonra sudan kristallendirildi. Ele geçen esmer renkli kristaller(0.825 g , % 34.04 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 12d bileşiği olarak identifie edildi : e.n.303-5^o ; ir (KBr) 3140 ve 3060(NH₂ ve NH), 1610(C=N) ve 1305 cm⁻¹ (C=S); kütle spektrumunda moleküler iyon : 242

Anal. C₁₂H₁₀N₄S için :

Hesaplanan : C, 59.51 ; H, 4.13 ; N, 23.14

Bulunan : C, 59.83 ; H, 3.91 ; N, 23.15

Madde sıcakta asetonunda az, etanol ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, kloroform,etilasetat ,petrol eteri,sikloheksan ve benzende ise pratikçe hiç çözünmemekte idi.

N-[3-metil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on-4-il]-tiyoüre (15a)

14a bileşiği (1.740 g , 0.01 mol) ile 6 bileşiği (0.911 g , 0.01 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balonda, 155-160^o de 2 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan katı ürün etilasetat/petroleteri (1:1)nden kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (2.400g, % 69.28 verim) aynı çözücü karışımından birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 15a bileşiği olarak identifie edildi: e.n. 267^o (Boz.); ir (KBr) 3380, 3160 ve 3090 (NH₂ ve NH), 1710 (C=O), 1610 (C=N) ve 1340 cm⁻¹ (C=S); nmr (DMSO-d₆) δ 2.50 (s, 3, CH₃), 5.30 (d, 2, NH₂) ve 13.70 [s, 2, (NH)₂]

Anal. C₄H₇N₅OS için :

Hesaplanan : C, 27.74 ; H, 4.05 ; N, 40.46

Bulunan : C, 28.00 ; H, 4.29 ; N, 40.18

Madde soğukta aseton ve etanolde, sıcakta etilasetat, sikloheksan ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, kloroform, petroleteri ve benzende ise pratikçe hiç çözünmemekte idi.

N-[3-etil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on-4-il]-tiyoüre (15b)

14b bileşiği (1.880 g , 0.01 mol) ile 6 bileşiği (0.911 g , 0.01 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balonda, 130-140^o de 2 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan katı ürün aseton dan kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (1.498 g , %80.10 verim) aynı çözücünden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 15b bileşiği olarak identifie edildi: e.n. 265^o (Boz.); ir (KBr) 3380, 3160 ve 3040 (NH₂ ve NH), 1700 (C=O), 1600 (C=N) ve 1305 cm⁻¹ (C=S); nmr (DMSO-d₆) δ 1.50 (t, 3, CH₃), 3.00 (q, 2, CH₂), 5.70 (d, 2, NH₂) ve 13.40 [s, 2, (NH)₂]

Anal. C₅H₉N₅OS için :

Hesaplanan : C, 32.08 ; H, 4.84 ; N, 37.41

Bulunan : C, 31.96 ; H, 5.24 ; N, 37.07

Madde soğukta etilasetatta, sıcakta aseton, etanol

ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, kloroform, petroleteri, sikloheksan ve benzende ise pratikçe hiç çözünmemekte idi.

N-[β -fenil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on-4-il]-tiyoüre (15c)

14d bileşiği (2.360 g, 0.01 mol) ile 6 bileşiği (0.911 g, 0.01 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balonda, 180-190° de 2,5 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan katı ürün benzenden kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (0.752 g, % 32.00 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 15c bileşiği olarak identifie edildi: e.n. 200°; ir (KBr) 3350, 3200 ve 3070 (NH₂ ve NH), 1730 (C=O), 1635 (C=N) ve 1320 cm⁻¹ (C=S); nmr (DMSO-d₆) δ 5.40 (s, 2, NH₂), 7.35-8.28 (m, 5, arom.H) ve 11.85 [s, 2, (NH)₂]

Anal. C₉H₉N₅OS için :

Hesaplanan : C, 45.95 ; H, 3.85 ; N, 29.77

Bulunan : C, 46.05 ; H, 4.16 ; N, 29.94

Madde soğukta aseton, etanol ve etilasetatta, sıcakta benzen ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, kloroform, petroleteri ve sikloheksanda ise pratikçe hiç çözünmemekte idi.

N-[β -(p-tolil)- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on-4-il]-tiyoüre (15d)

14e bileşiği (2.500 g, 0.01 mol) ile 6 bileşiği (0.911 g, 0.01 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balonda, 210-215° de 2,5 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan katı ürün benzenden kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (0.603 g, % 24.21 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 15d bileşiği olarak identifie edildi: e.n. 222° (Boz.); ir (KBr) 3180 ve 3060 (NH₂ ve NH), 1730 (C=O), 1645 (C=N) ve 1315 cm⁻¹ (C=S); nmr (DMSO-d₆) δ 2.40 (s, 3, CH₃), 5.40 (s, 2, NH₂), 7.42 (d, 2, arom.H), 7.85 (d, 2, arom.H) ve 11.81 [s, 2, (NH)₂]; kütle spektrumunda

moleküler iyon : 249

Anal. $C_{10}H_{11}N_5OS$ için :

Hesaplanan : C, 48.18 ; H, 4.45 ; N, 28.09

Bulunan : C, 48.29 ; H, 4.73 ; N, 28.44

Madde soğukta etanol ve etilasetatta, sıcakta kloroform, siklohekzan, benzen ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, aseton ve petroleterinde ise pratikçe hiç çözünmemekte idi.

TARTIŞMA ve SONUÇ

Çalışmamızda iminoester hidroklorürlerin ditiyokarbazik asid metil ester ile reaksiyonundan doğrudan doğruya bir halka kapanması ile 2-metilmerkapt-5-alkil(aril)-1,3,4-tiyadiazol'ler oluşmakta idi. 4 tipi bileşiklerin elde edilmesinde bir genel metod niteliği taşıyan bu reaksiyon muhtemel intermediat 3 üzerinden ilerlemekte idi (Bakınız Denklem 5). Ancak 3 tipi bileşiklerin elde edilememesi, tiyoüre ve ilgili bazı bileşiklerde ortaya çıkan tautomeriye benzer şekilde 3a tautomer struktürünün mevcudiyetine ve bu struktür üzerinden reaksiyon koşullarında halka kapanmasının vukubulmasına atfedilebilirdi. 4 tipi bileşiklerin elde edilmesinde iminoester hidroklorürlerin alkil veya aril gruplarını içermelerinin reaksiyon süresine belirgin bir etkisi olmadığı da gözlenmekteydi.

4a'nın 4c ve 4d den farklı olarak, denklem 6 ya göre anilin ile reaksiyon vermediği ve beklenen reaksiyon temperaturünde bozunduğu da saptandı.

Çalışmamızdaki ilginç bir sonuç da, alifatik gruplar içeren iminoester hidroklorürler ile tiyosemikarbazid'in reaksiyonundan amonyum klorür ayrılması ile beklenen 7 tipi alifatik ester tiyosemikarbazon'ların elde edilememesi idi. Bu durum, denklem 8 ile gösterilen reaksiyonun genelliğinin, sadece aromatik gruplar içeren ester tiyosemikarbazonların elde edilmesi ile sınırlı olduğunu ortaya koymakta idi.

Denklem 9 a göre oluşması beklenen 9 tipi aromatik bileşiklerin oluşmaması da ilginçti, çünkü R = metil olduğu durumda böyle bir siklizasyonun vukubulduğu bildirilmisti¹⁹.

12 tipi bileşikler beklenenden çok daha uzun sürede ve aşırı hidrazin konsantrasyonunda oluşmakta idi.

15 tipi bileşiklerin oluşumunda dikkati çeken bir husus da , alifatik gruplu bileşiklerin daha yüksek verimlerle ve biraz daha kısa reaksiyon sürelerinde meydana gelmeleri idi.

Çalışmamız ana hatları bakımından 6 genel reaksiyon ile 6 bileşik grubunun elde edilebileceğini kanıtlamakta idi.

LITERATUR

1. Duffin, G.F. , Fry, D.J. and Kendall, J.D. , Brit. 785, 939(6) (1957) 1.
2. Young, R.W. and Wood, K.H. , J. Am. Chem. Soc. , 77 (1955) 400.
3. Sasaki, T. and Yoshioka, T. , Bull. Chem. Soc. Jap. , 41(9) (1968) 2211.
4. Pinner, A. , Die Imidoäther und ihr Derivate , Berlin (1892).
5. Sykes, P. , A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry, London (1977) 239.
6. Pinner, A. , Chem. Ber. , 16 (1883) 1654.
7. Luchenbach, B. , Chem. Ber. , 17 (1884) 1421.
8. Pinner, A. , Chem. Ber. , 16 (1883) 1643.
9. Glock, G. , Chem. Ber. , 21 (1888) 2650.
10. Pinner, A. and Gradenwitz, F. , Justus Liebigs Ann. Chem. , 298 (1897) 47.
11. Neubert, M. , Justus Liebigs Ann. Chem. , 265 (1891) 144.
12. Pinner, A. and Klein, Fr. , Chem. Ber. , 11 (1878) 1475.
13. Starke, M. and Busch, M. , Journal für Practische Chemie , 93(2) (1916) 59.
14. Pesson, M. , Dupin, S. and Antoine, M. , Bull. Soc. Chim. France (1962) 1364.
15. Weidinger, H. and Kranz, J. , Chem. Ber. , 96 (1963) 1059.

16. Ramashander, G. and Srinivasan, V.R. , J.Sci.Ind.Res. Sect. , 21 (1962) 70.
17. Patai, S. , The Chemistry of the Carbon-nitrogen double bond , London (1970).
18. Mc Elvain, S.M. and Nelson, J.W. , J.Am.Chem.Soc. , 64 (1942) 1825.
19. Ainsworth, C. , J.Am.Chem.Soc. , 78 (1956) 1973.
20. Ohta, M. and Koyama, H. , J.Pharm.Soc.Japan. , 72 (1952) 1636.
21. Elderfield, R.C. , Heterocyclic Compounds Vol.7 , London (1961) 594.
22. Ün, R. and İkişler, A.A. , Chim.Acta Turc. , 3 (1975) 1.
23. Ün, R. and İkişler, A. , Chim.Acta Turc. , 3 (1975) 113.
24. İkişler, A.A. and Ün, R. , Chim.Acta Turc. , 7 (1979) 269.

ÖZGEÇMİŞ

1951 İstanbul-Fatih doğumluyum.Kadıköy Osman Gazi İlk Okulu ve Sakarya - Arifiye İlk Öğretmen Okulu'nda okudum. İzmir Yüksek Öğretmen Okulu Hazırlık Lisesi'ni bitirdikten sonra Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Lisans Bölümü ve İzmir Yüksek Öğretmen Okulu'ndan 1973 yılında mezun oldum. Aynı yıl Tokat-Reşadiye Lisesi'ne Kimya Öğretmeni olarak tayin edildim.Daha sonra Turhal Lisesi'nde görev yaptım.7/6/1976'da KTÜ Kimya Bölümüne Uzman olarak atandım. 23/6/1977'den 1/3/1982'ye kadar Asistan olarak görevime devam ettim. Halen Karadeniz Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım. Evli ve bir çocuk babasıyım.