

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

77229

3,4-DİSÜBSTİTUE 1,2,4-OKSADİAZOL-5(4H)-TİYONLARIN
SENTEZİ VE ÇEVİRİME REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim.müh. Murat AYDOĞDU

77229

Ana Bilim Dalı : KİMYA

TEMMUZ 1996

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

3,4-DİSÜBSTİTUE 1,2,4-OKSADİAZOL-5(4H)-TİYONLARIN
SENTEZİ VE ÇEVİRİME REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim.müh. Murat AYDOĞDU

YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
YÖNETİM KURULU


Tezin Enstitüye verilış tarihi : 03-07-1996

Tezin savunulduđu tarih : 19-09-1996

Tez danışmanı

Prof.Dr.

H.AĞIRBAŞ



Üye

Prof.Dr.

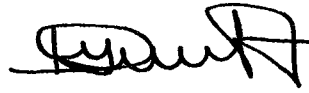
D.SÜMENGİN



Üye

Doç.Dr.

Y.DÜRÜST



TEMMUZ 1996

3,4-DİSUBSTİTUE-1,2,4-OKSADİAZOL-5(4H)-TİYONLARIN SENTEZİ ve ÇEVİRİME REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Murat AYDOĞDU

Anahtar Kelimeler: Sentez, çevrilme, halka kapanması, ince tabaka kromatografisi(i.t.c.), parçalanma, infrared spektroskopisi(I.R.), kütle spektroskopisi(KÜTLE), nükleer magnetik rezonans spektroskopisi(N.M.R.).

Özet: Bu çalışmada substitue benzaldehid (p-Me, p-Cl, m-NO₂) bileşiklerinden yola çıkılarak N-(p-tolil) substitue benzamidoksim bileşikleri elde edildi. Bu bileşiklerin tiyofosgen ile reaksiyonundan 1,2,4-oksadiazol-5-tiyon bileşikleri ele geçti.

Üç adet 3-(substitue fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon bileşiği bakır katalizörü beraberinde ısıl çevrilmeye tabi tutularak 3-(substitue fenil) -4-(p-tolil)-1,2,4-tiyadiazol-5(4H)-on bileşikleri sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları NMR,IR ve kütle spektrumları ile aydınlatıldı.

***SYNTHESIS OF 3,4-DISUBSTITUE-1,2,4-OXADIAZOLE-5(4H)-
TİYONES and TO INVESTIGATE REARRANGEMENT***

Murat AYDOĞDU

Keywords: Synthesis, rearrangement, division, closed of cycle, tin layer cromatografy(t.l.c.), infrared spectra(I.R.), mass spectra(MASS), nuclear magnetic rezonans spectra(N.M.R.).

Abstract: In this study N-(p-tolyl) substituted benzamidoximes were obtained using benzaldehydes (p-Me, p-Cl, m-NO₂). Having reacted with thiofosgen, N-(p-tolyl) substituted benzamidoximes yielded 1,2,4-oxadiazole-5(4H)-thiones.

Applying thermal rearrangement on three 3-(substituted phenyl)-4-(p-tolyl)-1,2,4-oxadiazole-5(4H)-thiones with cupper catalyst, 3-(substituted phenyl)-4-(p-tolyl)-1,2,4-thiadiazole,5(4H)-ones were synthesized.

The strucutres of the synthesized compounds were determined by NMR, IR and mass spectra.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

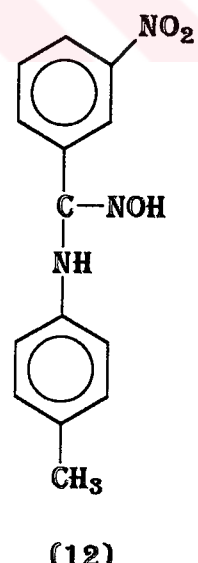
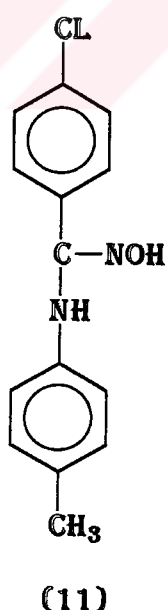
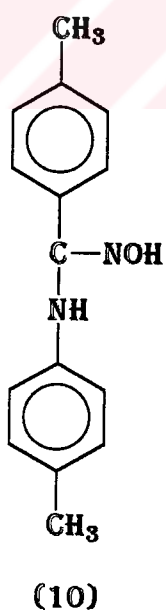
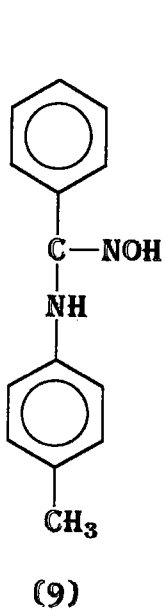
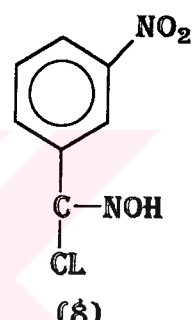
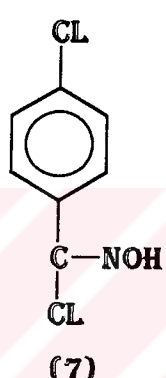
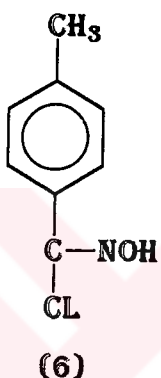
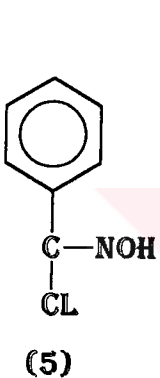
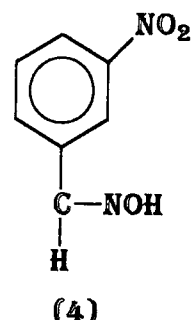
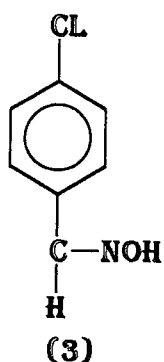
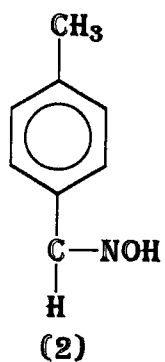
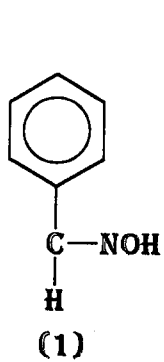
Yüksek lisans tezimin yöneticiliğini yapan ve tezimin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Prof.Dr.Hikmet AĞIRBAŞ'a, tecrübelerinden yararlandığım Doç.Dr.YaşarDÜRÜST'e ve yardımları geçen bütün arkadaşlarıma saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

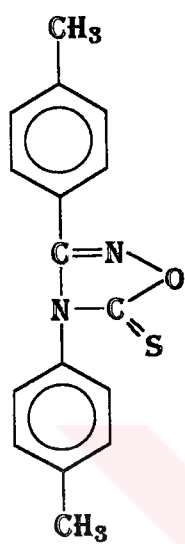
Ayrıca çalışmalarım sırasında deneylerimi yaptığım Kimya Araştırma Laboratuvarını kullanmama olanak sağlayan Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne ve elde ettiğim bileşiklerin analizlerinin yapıldığı Türkiye Bilimsel Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezine yardımlarından dolayı teşekkür ederim.



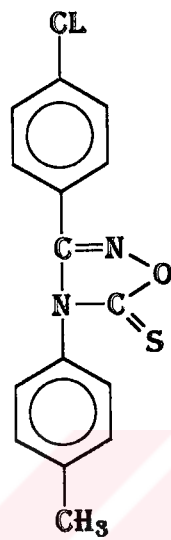
İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
FORMÜLLER TABLOSU	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar	viii
BÖLÜM 1- GİRİŞ	
1-1. Monoamidoksimlerin genel sentezleri	1
1-2. Amidoksimlerin halka kapanması reaksiyonları	3
1-3. Tiyon tiyol çevrilme reaksiyonları	5
BÖLÜM 2- DENEL KISIM	
2-1. Benzaldehidoksim	9
2-2. p-Tolualdehidoksim	9
2-3. p-Klorobenzaldehidoksim	10
2-4. m-Nitrobenzaldehidoksim	10
2-5. Benzhidroksamikasit klorür	11
2-6. p-Toluhidroksamikasit klorür	11
2-7. p-klorobenzhidroksamikasit klorür	11
2-8. m-Nitrobenzhidroksamikasit klorür	12
2-9. N-p-(tolil)-benzamidoksim	12
2-10. N-p-(tolil)-p-toluamidoksim	13
2-11. N-p-(tolil)-p-klorobenzamidoksim	13
2-12. N-p-(tolil)-benzamidoksim	14
2-13. 3-(p-Metilfenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon	14
2-14. 3-(p-Klorofenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon	14
2-15. 3-(m-Nitrofenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon	15
2-16. 3-(p-Metilfenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-tiyadiazol-5(4H)-on	16
2-17. 3-(p-Klorofenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-tiyadiazol-5(4H)-on	16
2-18. 3-(m-Nitrofenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-tiyadiazol-5(4H)-on	16
BÖLÜM 3- TARTIŞMA ve SONUÇ	18
BÖLÜM 4- SPEKTRUMLAR	24
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	49

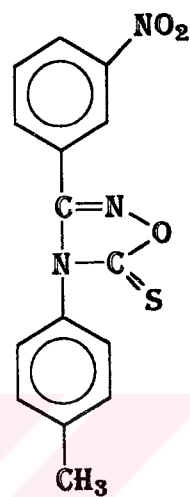




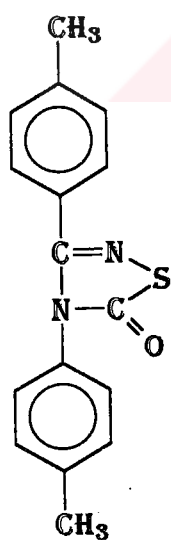
(13)



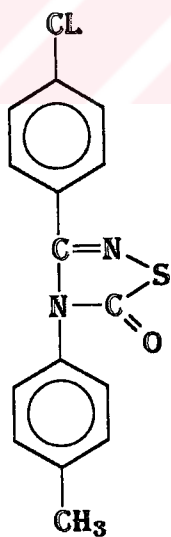
(14)



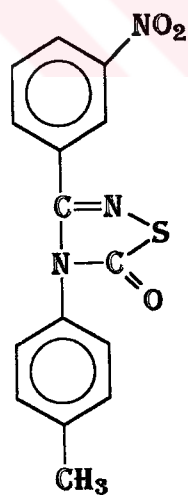
(15)



(16)



(17)



(18)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil-1. N-(p-tolil)- substitue benzamidoksillerin temel reaksiyon sırası	18
Şekil-2. Halka kapanması reaksiyonu	19
Şekil-3. Karbanil safsızlığının giderilmesi reaksiyonu	19
Şekil-4. Çevrilme reaksiyonu mekanizması	20
Şekil-5. Halkada parçalanma yolları	21
Şekil-6. Aromatik substituentli halkada ilave parçalanma yolu	21
Şekil-7. Parçalanma esnasında geçiş hali	22



TABLÖLAR

TABLO-1. Kütöle spektrumunda gözölenen bazı parçalanma ürünleri	23
-----------------------------------------------------------------------	----

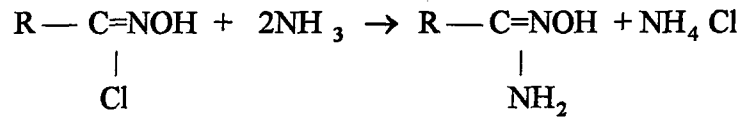


BÖLÜM-1.GİRİŞ

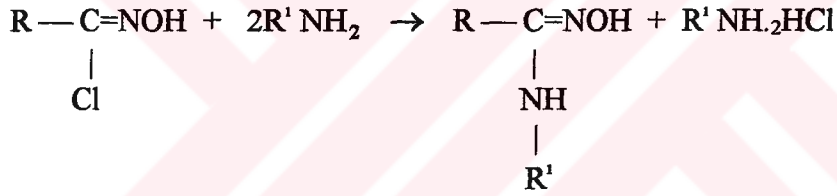
1-1. MONOAMİDOKSİMLERİN GENEL SENTEZLERİ

(Rheinboldt 1927 ; Barrans 1961 ; Elloy ve Lenaers 1962 ; Bachetti 1960 ; D'Alo ve Grünager 1966 ; Perghem 1963 ; Sümengen 1976 ; Ağırbaş , Dürüst ve Sümengen 1995) :

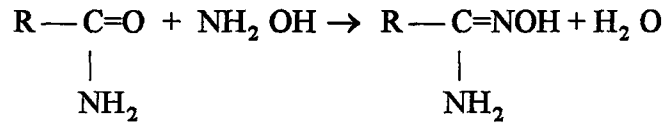
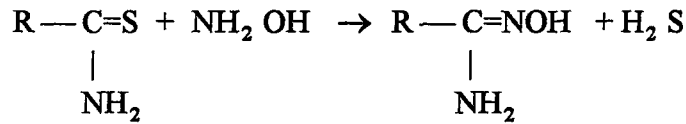
Hidroksamikacid klorürlerin amonyak ile reaksiyonu ;



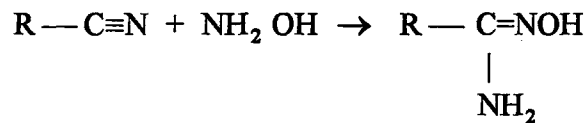
Hidroksamikacid klorürlerin aminlerle reaksiyonu ;



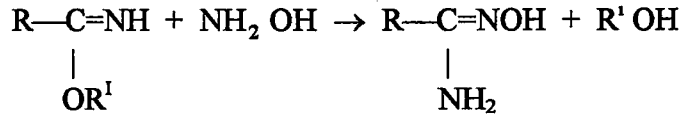
Tiyoamid ve amidlerin hidroksilamin ile reaksiyonu ;



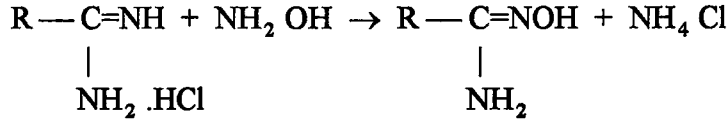
Nitrillerin hidroksilamin ile reaksiyonu ;



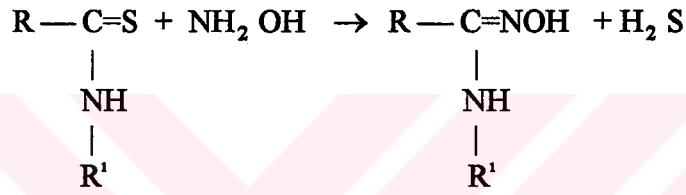
İminoesterlerin hidroksilamin ile reaksiyonu ;



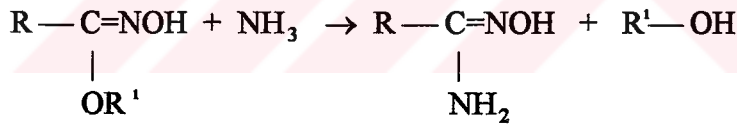
Amidin hidroklorür ile hidroksilamin'in reaksiyonu ;



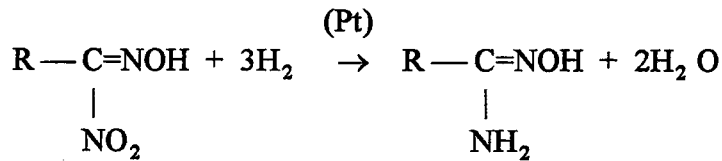
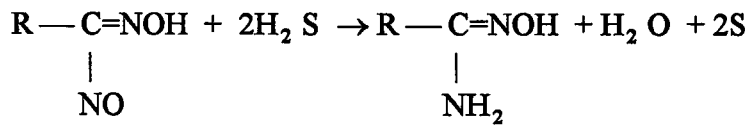
N-substitue tiyoamidlerle hidroksilamin'in reaksiyonu ;



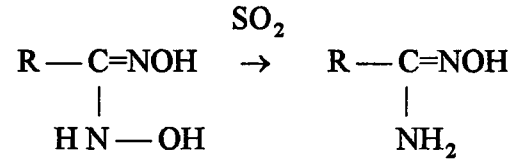
N-Hidroksiminoesterlerin amonyak ile reaksiyonu ;



Nitrozolik ve nitrolik asitlerin indiregenmesi ;

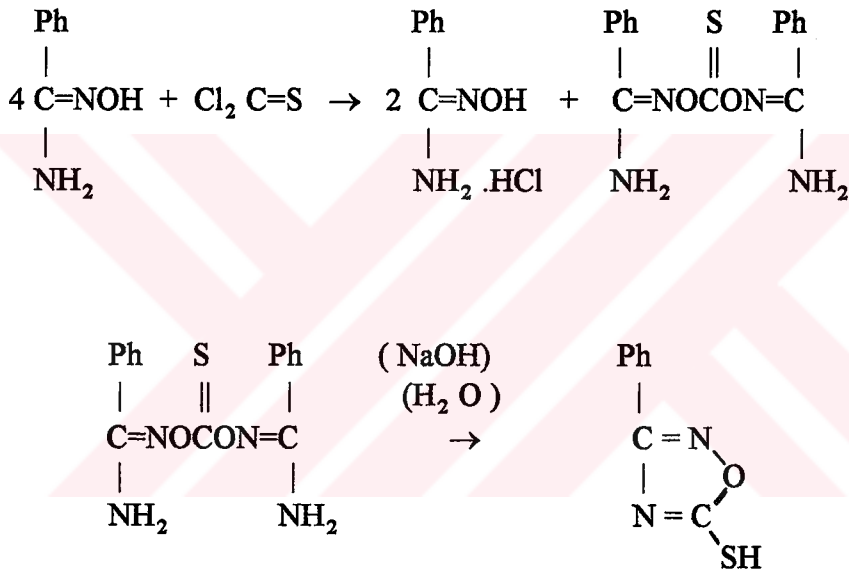


N-Hidroksiamidoksimlerin kükürtdioksit ile indirgenmesi ;

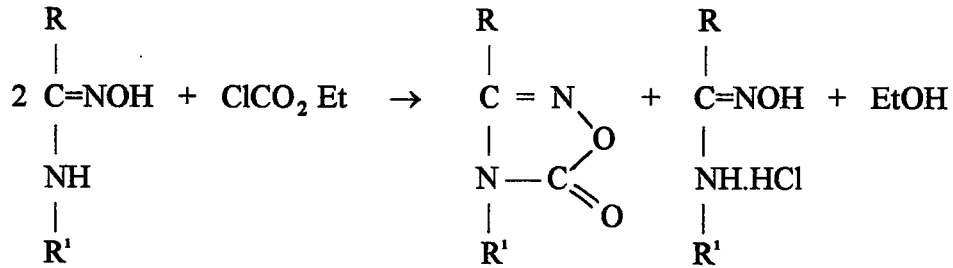


1-2. AMİDOKSİMLERİN HALKA KAPANMASI REAKSİYONLARI :

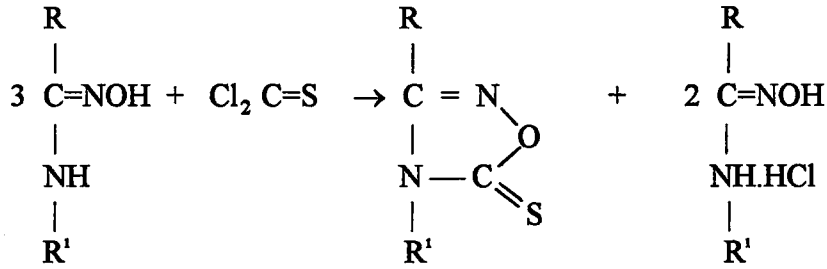
Monoamidoksimlerin tiyofosgen ile reaksiyonu (Krümmel 1895) ;



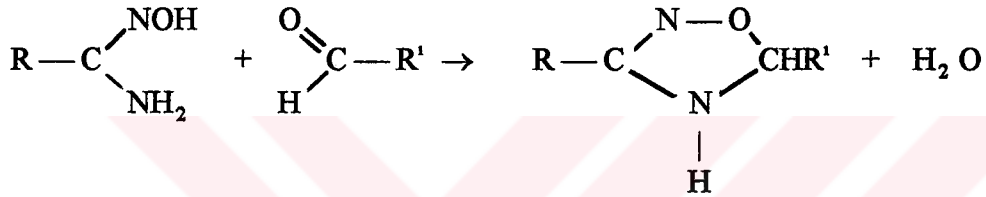
Amidoksimlerin etilkloroformat ile reaksiyonu (Sümengen 1976 ; Sümengen , Ağırbaş , Dürüst ve Doğan 1992) ;



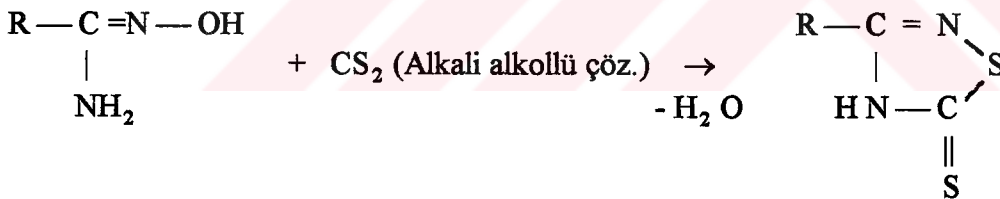
N-substitue amidoksimlerin tiyofosgen ile reaksiyonu (Sümengen ve Pelter 1983 ;
Dürüst , Ağırbaş ve Sümengen 1991) ;



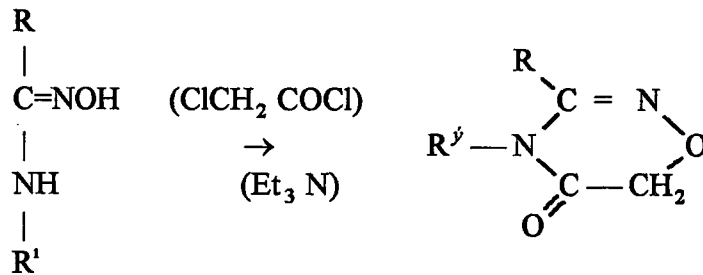
Amidoksimlerin aldehidlerle reaksiyonu (Eloy ve Lenaers 1962);



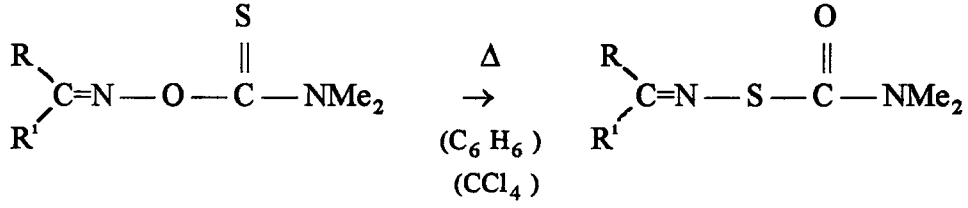
Amidoksimlerin karbonsülfür ile reaksiyonu (Ağırbaş , Dürüst ve Sümengen 1992) ;



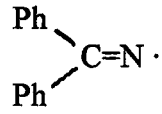
Amidoksimlerin kloroasetilklorür ile reaksiyonu (Ağırbaş , Sümengen ,Dürüst ve
Dürüst 1992) ;



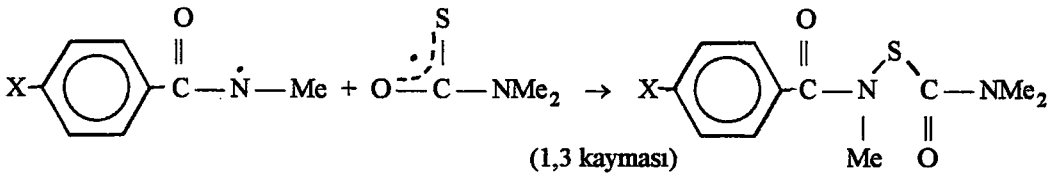
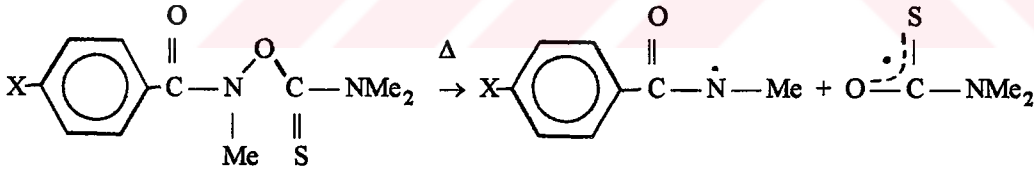
Oksim tiyokarbamatların kaynatılması (Cross 1971 ; Hudson 1971) ;



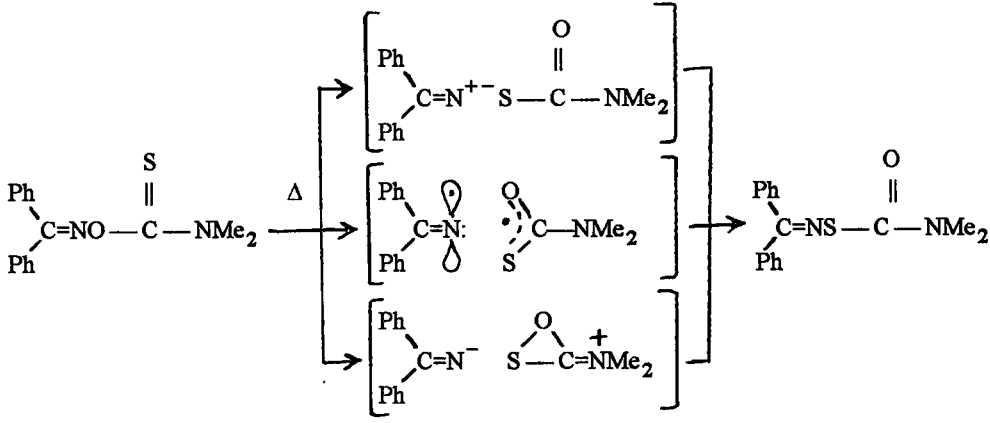
Bu reaksiyondaki e.s.r. ölçümü aşağıdaki serbest radikalin varlığını kanıtlamıştır.



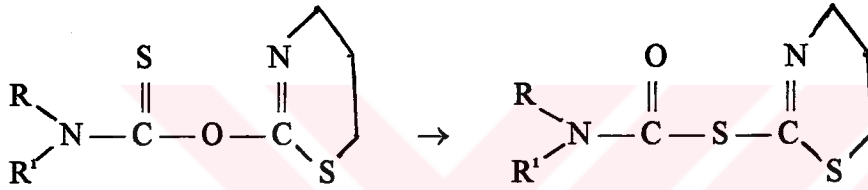
N-Aroil-N-metil-O(N,N-dimetil tiyokarbamil) hidroksilaminlerin ısıl çevrilme reaksiyonu izomerik hidrosülfamin türevi verir ve ara ürün olarak imino radikali oluşur (Ankers 1972).



O-Metilen aminotiyokarbamatların ısıl çevrilme reaksiyonunda iyonik ve radikalik ara ürünlerin oluştuğu ileri sürülmüştür (Hudson 1974).

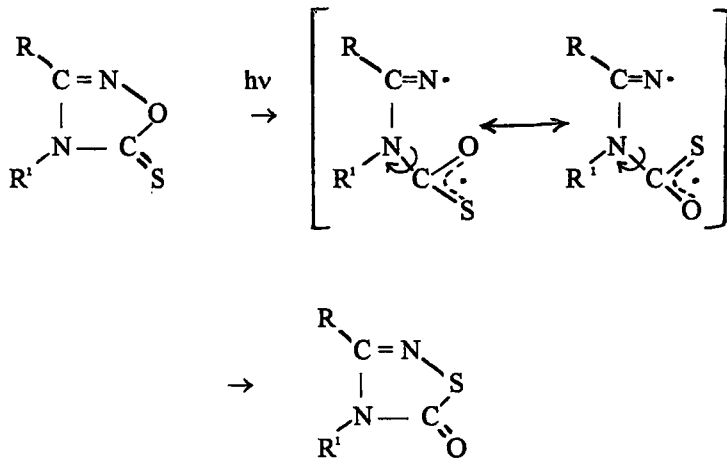


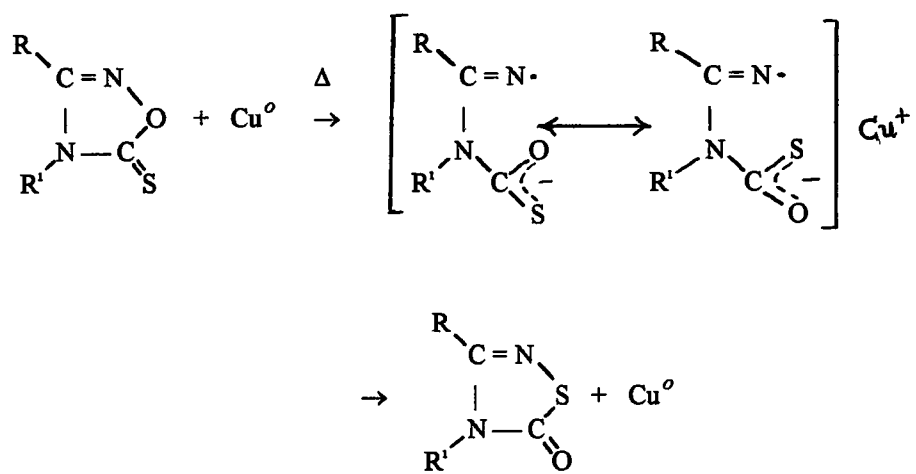
Tetrahidro-2H-1,3-tiyazin-2-on bileşiğinin N,N-disubstitue tiyokarbamil klorürle olan reaksiyonunda tiyonüretan-tiyolüretan dönüşümü (Newman-Kwart çevrilmesi) belirtilmiştir (Hanfeld ve Güneş 1986) .



1,2,4-Oksadiazol-5(4H)-tiyonların çevrilmeleri ;

3,4-disubstitue-1,2,4-oksadiazol-5(4 H)-tiyon bileşikleri ışık veya ısı altında bakır katalizörü beraberinde 3,4-disubstitue-1,2,4-tiyadiazol-5(4H)-on bileşiklerini verirler (Pelter ve Sümengen 1977 ; Dürüst , Ağırbaş ve Sümengen 1991) .Bu çalışmada aşağıdaki reaksiyon mekanizması önerilmiştir.





BÖLÜM-2. DENEL KISIM

2-1. Benzaldehidoksim (1)

Hidroksilamin hidroklorürün (100 mmol ,6.95 g) 10 ml sudaki çözeltisi , susuz sodyum karbonatın (50 mmol , 5.3 g) 15 ml sudaki çözeltisi ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım üzerine benzaldehid (100 mmol , 10,61 g) damlatıldı ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 20 ml kloroform ile 3 kez ekstrakte edildi ve kloroform fazları toplanarak kalsiyum klorür üzerinde 1 gece bekletildi. Çözelti süzüldü ve kloroform vakum altında, oda sıcaklığında uçuruldu. Kalan kısım vakum altında 125-128 ° C'da distillendi. Madde oda sıcaklığında (20-22 ° C'de katılaştı.

Verim : 7.2 g (%70)

K.n. : Lit. 122-124 ° C / 12 mmHg (Petraczek 1882)

E.n. : Lit. 24-27 ° C (Merck index 1995)

2-2. p-Tolualdehidoksim (2)

Hidroksilamin hidroklorür'ün (50 mmol, 3.5 g) 8 ml sudaki çözeltisi ile susuz sodyum karbonat'ın (25 mmol) 10 ml sudaki çözeltisi oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışıma p-tolualdehid'in (50 mmol, 6 g) 20 ml kloroformdaki çözeltisi damlatıldı ve oda sıcaklığında 30 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımından kloroform fazı ayrıldı ve sulu kısım 10 ml kloroform ile 3 defa ekstrakte edilerek kloroform fazları toplandı. Toplanan kloroform fazları 1 gece kalsiyum klorür üzerinde kurutuldu. Çözelti süzüldü ve kloroform oda sıcaklığında, vakum altında uçuruldu. Kalan kısmın petrol eterinde kristallendirilmesi (2) bileşimini verdi.

Verim : 5.4 g (%80)

E.n. : 57° C

2-3. p-Klorobenzaldehidoksim (3)

Hidroksilamin hidroklorür'ün (100 mmol, 7.2 g) 8-10 ml sudaki çözeltisi ile susuz sodyum karbonat'ın (55 mmol, 5.9 g) 15 ml sudaki çözeltisi oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım üzerine p-klorobenzaldehid'in (100 mmol, 14.06 g) 40 ml kloroformdaki çözeltisi damlatıldı ve karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Kloroform fazı alındı ve su fazı 3 defa 15 ml kloroform ile ekstrakte edilerek kloroform fazları toplandı. 1 gece susuz kalsiyum klorür üzerinde kurutulan kloroform fazı, oda sıcaklığında ve vakum altında uçuruldu. Kalıntının petrol eteri-etanol (3:1) karışımında kristallendirilmesi ile (3) bileşiği elde edildi.

Verim : 11.65 g (% 65)

E.n. : 102-106° C

2-4. m-Nitrobenzaldehydoksım (4)

Hidroksilamin hidroklorür'ün (100 mmol, 7 g) 15 ml sudaki çözeltisi ile susuz sodyum karbonat'ın (50 mmol, 5.3 g) 15-20 ml sudaki çözeltisi oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım üzerine m-nitrobenzaldehyd'in (100 mmol, 15.1 g) 30 ml kloroformdaki çözeltisi damlatıldı ve karışım oda sıcaklığında 36 saat karıştırıldı. Kloroform fazı alındı ve su fazı 3 defa 15 ml kloroform ile ekstrakte edilerek kloroform fazları toplandı. 1 gece susuz kalsiyum klorür üzerinde kurutulan kloroform fazı, oda sıcaklığında ve vakum altında uçuruldu. Kalıntının önce petrol eteri-etanol (2:1) karışımında, daha sonra saf etanolden kristallendirilmesi ile (3) bileşiği elde edildi.

Verim : 5 g (% 30)

E.n. : 116-119° C (Lit. 123-125° C (Aldrich index 1992))

2-5) Benzhidroksamikasid klorür (5)

Benzaldehidoksım'in (1) (50 mmol, 6.1 g) 100 ml kloroformdaki çözeltisinden, tuz-buz karışımında soğutularak ve nemden korunarak klor gazı geçirildi. 3.15 g ağırlık

artması tesbit edilince klorlamaya son verildi ve kapalı bir kaptaki 1 gece buzdolabında bekletildi. Oda sıcaklığında ve vakum altında kloroform uçuruldu. Kalıntı fosforpentoksit üzerinde kurutulduktan sonra saflaştırma işlemine tabi tutulmadan benzamidoksim sentezinde kullanıldı.

Verim : 5.3 g (%75)

2-6. p- Toluhidroksamikasid klorür (6)

p-Tolualdehidoksim'in (2) (30 mmol, 4.05 g) 100 ml kloroformdaki çö-zeltisinden, tuz-buz karışımında soğutularak ve nemden korunarak klor gazı geçirildi. 3.15 g ağırlık artması tesbit edilince klorlamaya son verildi ve kapalı bir kaptaki 1 gece buzdolabında bekletildi. Oda sıcaklığında ve vakum altında kloroform uçuruldu. Kalıntı fosforpentoksit üzerinde kurutulduktan sonra saflaştırma işlemine tabi tutulmadan toluamidoksim sentezinde kullanıldı.

Verim : 4.3 g (%85)

2-7. p-Klorobenzhidroksamikasid klorür (7)

Benzaldehidoksim'in (3) (65 mmol, 10.1 g) 100 ml kloroformdaki çözel-tisinden, tuz-buz karışımında soğutularak klor gazı geçirildi. 4.5 g ağırlık artması tesbit edilince klorlamaya son verildi ve kapalı bir kaptaki 1 gece buzdolabında bekletildi. Oda sıcaklığında ve vakum altında kloroform uçuruldu. Kalıntı fosforpentoksit üzerinde kurutulduktan sonra saflaştırma işlemine tabi tutulmadan p-klorobenzamidoksim sentezinde kullanıldı.

Verim : 12 g (%95)

2-8) m-Nitrobenzhidroksamikasid klorür (8)

m-Nitrobenzaldehidoksim'in (4) (15 mmol, 2.5 g) 30-35 ml kloroformdaki çö-zeltisinden, tuz-buz karışımında soğutularak klor gazı geçirildi. 1.1 g ağırlık artması

tesbit edilince klorlamaya son verildi ve kapalı bir kaptaki 1 gece buzdolabında bekletildi. Oda sıcaklığında ve vakum altında kloroform uçuruldu. Kalıntı fosforpentoksit üzerinde kurutulduktan sonra saflaştırma işlemine tabi tutulmadan m-nitrobenzamidoksim sentezinde kullanıldı.

Verim : 1.5 g (%48)

E.n. : 114-118 C°

2-9. N-(p-Tolil) benzamidoksim (9):

Benzhidroksamikasid klorür(5) (30 mmol, 4.66 g) 50 ml eterde çözüldü ve tuz-buz karışımında soğutularak p-toluidin'in (60 mmol, 6.42 g) 100 ml eterdeki çözeltisine damlatıldı. Reaksiyon karışımı buzdolabında 1 saat bekletildikten sonra çöken tuz süzülerek ayrıldı. Süzüntüdeki eter oda sıcaklığında ve vakum altında uçurularak uzaklaştırıldı. Kalıntı etanol-su karışımından (2:1) kristallendirildi ve nemli kristaller fosfor pentoksit üzerinde kurutuldu. Kristallerin önce hegzan ardından etanolden kristallendirilmesi ile (9) bileşiği elde edildi.

Verim : 2.2 g (%33)

E.n. : 160-161 ° C (Lit. 161-162° C (Rheinboldt 1927)

2-10. N-(p-Tolil)-p-toluamidoksim (10)

p-Toluhidroksamikasid klorür (6) (15 mmol, 2.54 g) 30 ml eterde çözüldü ve tuz-buz karışımında soğutularak p-toluidin'in (30 mmol, 3.2 g) 50 ml eterdeki çözeltisine damlatıldı. Reaksiyon karışımı buzdolabında 1 saat bekletildikten sonra çöken tuz süzülerek ayrıldı. Süzüntüdeki eter oda sıcaklığında ve vakum altında uçurularak uzaklaştırıldı. Kalıntının önce etanol-petrol eteri (2:1) karışımından ardından etanolden kristallendirilmesi ile (10) bileşiği elde edildi.

Verim : 1 g (%28)

E.n. : 138-139 ° C

IR. (KBr) : 1640,1610 (C=N) ; 3380,3230,3135 (NH ve OH).(spektrum-1)

NMR. (CDCl₃) : δ 2.23 (s,1 CH₃); 2.33 (s,1 CH₃); 6.59 (d,2 aromatik H) 6.81 (d,2 aromatik H); 7.09 (d,2 aromatik H); 7.29 (m,2 aromatik H); 8.16 (s,1 H,geniş NOH) .(spektrum-10)

2-11. N-(p-Tolil)-p-klorobenzamidoksim (11)

p-Klorobenzhidroksamikacid klorür (7) (16 mmol, 3.02 g) 30 ml eterde çözüldü ve tuz-buz karışımında soğutularak p-toluidin'in (32 mmol, 3.21 g) 50 ml eterdeki çözeltisine damlatıldı. Reaksiyon karışımı buzdolabında 1 saat bekletildikten sonra çöken tuz süzülerek ayrıldı. Süzüntüdeki eter oda sıcaklığında ve vakum altında uçurularak uzaklaştırıldı. Kalıntının önce eterden ardından etanol-eter karışımından (2:1) kristallendirilmesi ile (11) bileşiği elde edildi.

Verim : 2.2 g (%53)

E.n. : 157-160 ° C

IR. (KBr) : 1630,1610 (C=N) ; 3370,3220,3130 (NH ve OH).(spektrum-2)

NMR. (CDCl₃) : δ 2.23 (s,1 CH₃); 6.58 (d,2 aromatik H); 6.93 (d,2 aromatik H); 7.17 (s,1 H,geniş NH); 7.30 (m,2 aromatik H); 7.38 (d,2 aromatik H) .(spektrum-11)

2-12. N-(p-Tolil)-m-nitrobenzamidoksim (12)

m-nitrobenzhidroksamikacid klorür (8) (30 mmol, 6.015 g) 70 ml eterde çözüldü ve tuz-buz karışımında soğutularak p-toluidin'in (60 mmol, 6.42 g) 50 ml eterdeki çözeltisine damlatıldı. Reaksiyon karışımı buzdolabında 1 saat bekletildikten sonra çöken tuz süzülerek ayrıldı. Süzüntüdeki eter oda sıcaklığında ve vakum altında uçurularak uzaklaştırıldı. Kalıntının önce eterden ardından etanol-eter karışımından (2:1) kristallendirilmesi ile (11) bileşiği elde edildi.

Verim : 2.2 g (%53)

E.n. : 157-160 ° C

IR. (KBr) : 1630,1610 (C=N) ; 3370,3220,3130 (NH ve OH).(spektrum-3)

NMR. (CDCl₃) : δ 2.23 (s,1 CH₃); 6.58 (d,2 aromatik H); 6.93 (d,2 aromatik H); 7.17 (geniş NH); 7.30 (m,2 aromatik H); 7.38 (d,2 aromatik H) .8.8 (1 H geniş NOH).(spektrum-12)

2-13. 3-(p-Metilfenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon (13)

N-(p-Tolil)-p-toluamidoksim (10) (1 mmol, 241 mg) 2 ml piridinde çözüldü. Tuz-buz karışımında soğutularak ve nemden korunarak tiyofosgen (1 mmol, 121 mg) damlatıldı. Reaksiyon karışımı tuz-buz soğutmasına devam edilirken 20 dak. karıştırıldı ve 50 ml soğuk suya alındı. Oluşan çökelti süzülde ve 40-50 ml suyla yıkayıp piridinyum hidroklorür uzaklaştırıldı. Koyu kırmızı kıvamlı kalıntı fosfor pentoksit üzerinde kurutulduktan sonra petrol eteri ile yıkandı. Kuru kalıntının etanolden kristallendirilmesi ile (13) bileşiği elde edildi.İnce tabaka kromatografisinde safsızlığa rastlandı. Bu safsızlığın giderilmesi için bileşik ksilen içerisinde aşırı fosforpentasülfür ile 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözelti süzülde ve ksilen vakum altında uçuruldu. Kalıntının iki kez etanolden kristallendirilmesi ile saflaştırma işlemi tamamlandı.

Verim : 100 mg (%35)

E.n. : 157-161° C

IR. (KBr) : 1619,1596 (C=N); 1154 (C=S).(spektrum-4)

NMR. (CDCl₃) : δ 2.35 (s,1 CH₃); 2.42 (s,1 CH₃);7.13-7.32 (m, 8 aromatik H).(spektrum-13)

KÜTLE : 282 (M,%100)(M+1,%21)(M+2,%7) ;222 (%78) ; 208(%31) ; 165(%15) ; 159(%7) ; 149(%99) ; 137(%9) ; 133(%45) ; 117(%61) ; 110(%7) ; 104(%24) ; 91(%59) ; 86(%32) ;84(%51) ; 77(%16) ; 65(%27) ; 63(%27) ; 57(%7).
spektrum-19)

2-14. 3-(p-Klorofenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon (14)

N-(p-Tolil)-p-klorobenzamidoksim (11) (2 mmol, 523 mg) 5 ml piridinde çözüldü. Tuz-buz karışımında soğutularak ve nemden korunarak tiyofosgen (2 mmol,142 mg) damlatıldı. Reaksiyon karışımı tuz-buz soğutmasına devam edilirken 30 dak.

karıştırıldı ve 50 ml soğuk suya alındı. Oluşan çökelti süzüldü ve 50 ml suyla yıkayıp piridinyum hidroklorür uzaklaştırıldı. Kalıntı fosfor pentoksit üzerinde kurutulduktan sonra petrol eteri ile yıkandı. Kuru kalıntı ksilen içerisinde aşırı fosforpentasülfür ile 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözelti süzüldü ve ksilen vakum altında uçuruldu. Kalıntının etanolden kristallendirilmesi ile saflaştırma işlemi tamamlandı.

Verim : 303 mg (%50)

E.n. : 168-170° C

IR. (KBr) : 1610 (C=N); 1153 (C=S).(spektrum-5)

NMR. (CDCl₃) : δ 2.43 (s,1 CH₃) ; 7.13-7.37 (m, 8 aromatik H).(spektrum-14)

KÜTLE : 302 (M,%62)(M+1,%13)(M+2,%26) ;244 (%10) ; 242(%22) ; 230(%13) ; 228(%40) ;171(%36) ; 169(%88) ; 165(%38) ; 139(%38) ; 137(%100) ; 133(%33) ; 110(%17) ; 104(%18) ;102(%39) ; 91(%45) ; 89(%6) ; 77(%13) ;75(%18) ; 65(%28) ; 63(%8) ; 58(%7).(spektrum-20)

2-15. 3-(m-nitrofenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon (15)

N-(p-Tolil)-m-nitrobenzamidoksim (12) (1 mmol, 272 mg) 2 ml piridinde çözüldü. Tuz-buz karışımında soğutulmuş ve nemden korunarak tiyofosgen (1 mmol, 121 mg) damlatıldı. Reaksiyon karışımı tuz-buz soğutmasına devam edilirken 20 dak. karıştırıldı ve 50 ml soğuk suya alındı. Oluşan çökelti süzüldü ve 40-50 ml suyla yıkayıp piridinyum hidroklorür uzaklaştırıldı. Petrol eteri ile yıkanan kuru kalıntı petrol eteri-etanol (1:1) karışımında kristallendirildikten sonra ksilen içerisinde aşırı fosforpentasülfür ile 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözelti süzüldü ve ksilen vakum altında uçuruldu. Kalıntının etanolden kristallendirilmesi ile saf (15) bileşliği elde edildi.

Verim : 180 mg (%58)

E.n. : 161-163° C

IR. (KBr) : 1602 (C=N); 1333 (NO₂) ; 1148 (C=S).(spektrum-6)

NMR. (CDCl₃) : δ 2.44 (s,1 CH₃) ; 7.19 (d, 2 aromatik H); 7.35 (d,2aromatik H); 7.62 (m,1 aromatik H); 7.73 (d,1 aromatikH); 8.21 (s,1 ar.H); 8.35 (d,1 aromatik H). (spektrum-15)

KÜTLE : 313 (M,%100)(M+1,%48)(M+2,%22) ;297 (%7) ; 253(%52) ;
239(%47) ; 207(%45) ;205(%8) ; 195(%7) ; 193(%27) ; 190(%43) ; 180(%44) ;
165(%73) ; 148(%31) ; 144(%11) ;137(%55) ; 133(%62) ; 132(%63) ; 123(%16) ;
116(%19) ; 110(%28) ; 104(%45) ; 102(%47) ;91(%58) ; 89(%18) ; 78(%36) ;
76(%25) ;65(%41) ; 339(%29). (spektrum-24)

2-16. 3-(p-Metilfenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-tiyadiazol-5(4H)-on (16)

3-(p-Metilfenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon (13) (200 mg) bileşiği katalitik miktarda bakır tozu ile birlikte difenileter (0.4 g) içerisinde 180° C 'de 6 saat ısıtıldı. Karışım soğutuldu ve eterde çözüldü. Çözelti süzüldü ve eter vakum altında uçuruldu. Kalıntının petrol eterinde yıkandıktan sonra etanolden kristallendirilmesi (16) bileşiğini verdi.

Verim : 120 mg (%60)

E.n. : 167-169° C

IR. (KBr) : 1675(C=O); 1605(C=N)(spektrum-7)

NMR.(CDCl₃) : δ 2.31(s,1 CH₃) ; 2.37(s,1 CH₃) ; 7.02-7.08(m,4 aromatik H) ;
7.18-7.26(m,4 aromatik H). (spektrum-16)

KÜTLE : 282(M,%51)(M+1,%67)(M+2,%36)221(%18) ; 208(%97) ;
193(%6) ; 190(%5) ;165(%18) ;149(%81) ; 140(%9) ; 137(%19) ;132(%20) ;
126(%11) ; 120(%7) ; 117(%65) ;110(%6) ; 104(%23) ; 91(%100) ; 89(%51)
;77(%26) ; 65(%95) ; 63(%38). (spektrum-22)

2-17. 3-(p-klorofenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-tiyadiazol-5(4H)-on (17)

3-(p-klorofenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon (13) (100 mg) bileşiği katalitik miktarda bakır tozu ile birlikte 25 ml ksilende çözüldü ve geri soğutucu altında 16 saat kaynatıldı. Reaksiyon karışımı sıcak halde süzüldü ve süzütü içerisindeki ksilen vakum altında uçuruldu. Kalıntının önce petrol eterinden ardından etanolden kristallendirilmesi (16) bileşiğini verdi.

Verim : 30 mg (%30)

E.n. : 145-147° C
 IR. (KBr) : 1688(C=O); 1594(C=N)(spektrum-8)
 NMR.(CDCl₃) : δ 2.38(s,1 CH₃) ; 7.03 (m,4 aromatik H) ; 7.23(m,4 aromatik H).
 (spektrum-17)
 KÜTLE : 302(M,%86)(M+1,%46)(M+2,%67)(M+3,+%25)241(%10) ;
 230(%59) ; 228(%85) ; 193(%7) ;179(%5) ;171(%79) ; 169(%25) ; 151(%4)
 ;139(%30) ; 137(%66) ; 135(%34) ; 116(%7) ;113(%9) ; 111(%24) ; 104(%23) ;
 102(%37) ;91(%81) ; 89(%32) ; 77(%2) ; 75(%36) ; 65(%71) ; 63(%35). Spektrum-
 23)

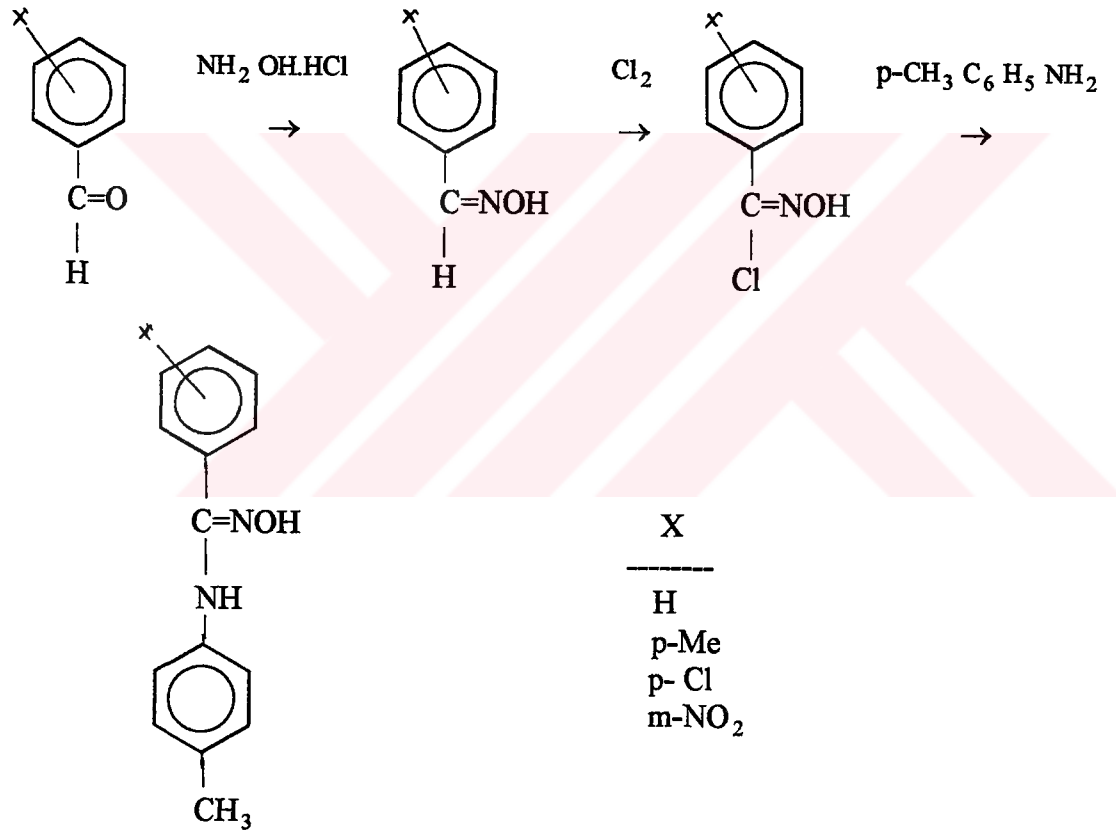
2-18) 3-(m-nitrofenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-tiyadiazol-5(4H)-on (18)

3-(m-Nitrofenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon (15) (200 mg) bileşiği katalitik miktarda bakır tozu ile birlikte difenileter (0.4 g) içerisinde 175° C 'de 10 saat ısıtıldı. Karışım soğutuldu ve eterde çözüldü. Çözelti süzüldü ve eter vakum altında uçuruldu. Kalıntının petrol eterinde yıkandıktan sonra etanolden kristallendirilmesi (18) bileşiğini verdi.

Verim : 75 mg (%37)
 E.n. : 143-145° C
 IR. (KBr) : 1710-1695(C=O); 1620(C=N) ; 1350(NO₃). (spektrum-9)
 NMR.(CDCl₃) : δ 2.39(s,1 CH₃) ; 7.07(d,2 aromatik H) ; 7.25(m,2 aromatik H)
 ;7.46-7.51(m,1 aromatik H) ;7.64(d,1 aromatikH) ; 8.24(m,2 aromatik H). (spektrum-
 18)
 KÜTLE : 313(M,%100)(M+1,%49)(M+2,%21);283(%110) ; 239(%96) ;
 207(%7) ; 193(%63) ; 180(%93) ;165(%58) ; 150(12) ; 137(%19) ;133(%92) ;
 107(%7) ; 104(%13) ; 102(%8); 91(%51) ; 76(%13) ; 65(%45) . (spektrum-21)

BÖLÜM-3.TARTIŞMA VE SONUÇ

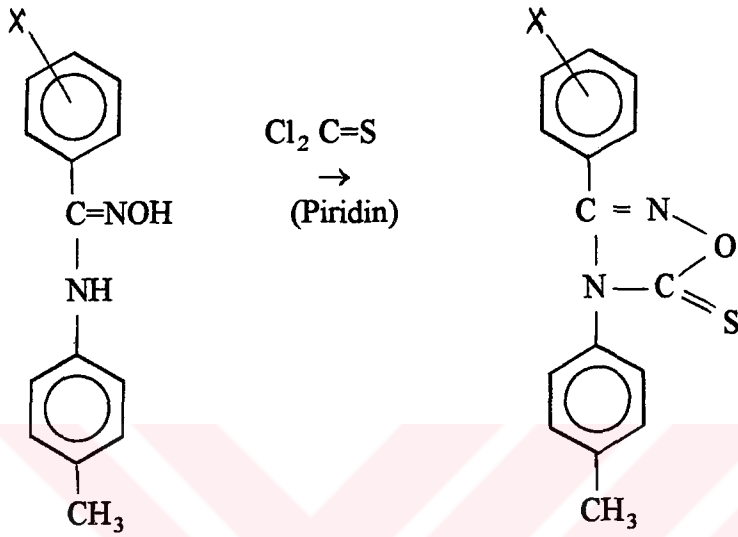
Bu çalışmanın amacı 3-(substitue fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5-tiyonların sentezi ve bu bileşiklerin tiyon-tiyol çevrilme reaksiyonlarının incelenmesi idi. Bu amaçla 4 değişik substitue benzaldehidoksimden yola çıkıldı. Bileşikler önce hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyona sokularak substitue benzaldehidoksimler elde edildi (Petraczek 1882) . Bu ürünlerin klorlanması ile oluşan substitue benzhidroksamik asid klorürlerin p-toluidin ile reaksiyonundan N-(p-tolil)-substitue benzamidoksimler elde edildi (Rheinboldt 1927) (şekil-1).



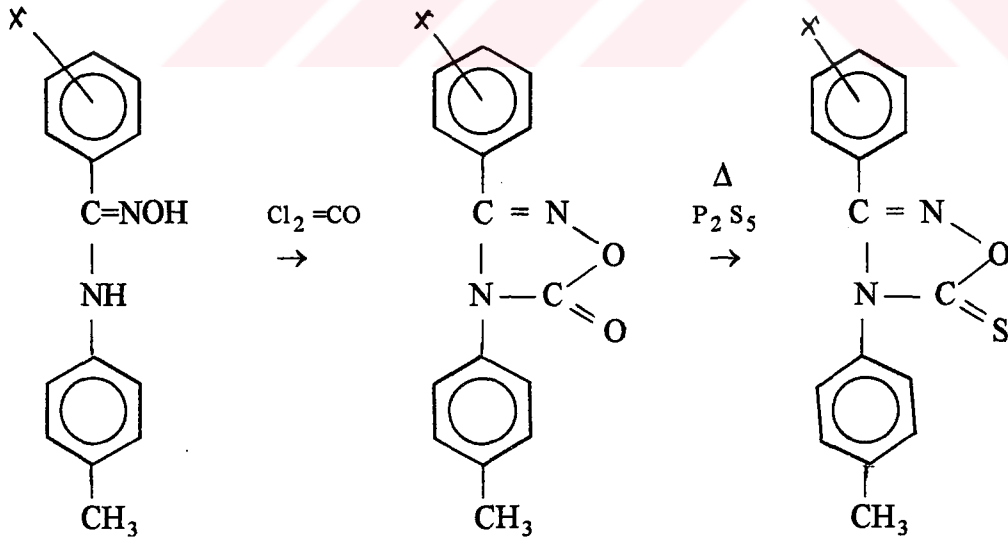
Şekil-1

Elde edilen ürünler sabit erime noktası aralığı gösterene kadar kristallendirme işlemleri ile saflaştırıldı ve i.t.k. ile kontrol edildi. N-(p-tolil)-substitue benz-amidoksimlerin IR. spektrumlarında 3350-3400 cm⁻¹ bölgelerinde NH ve NOH titre-şimleri gözlemlendi. 3 Adet N-(p-tolil)-substitue benzamidoksim'in tiyofosgen ile halka kapanması reaksiyonundan 3-(substitue fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon bileşikleri

elde edildi (Ağırbaş , Sümengen , Dürüst ve Doğan 1992) (şema-2). Kristallendirme ile yapılan saflaştırma işlemlerine rağmen i.t.k.'de görülen ve tiyofosgendeki fosgen den geldiği sanılan safsızlık aşırı fosforpentasülfür ile kaynatılarak giderildi (Sümengen 1976) (şekil-3).



Şekil-2

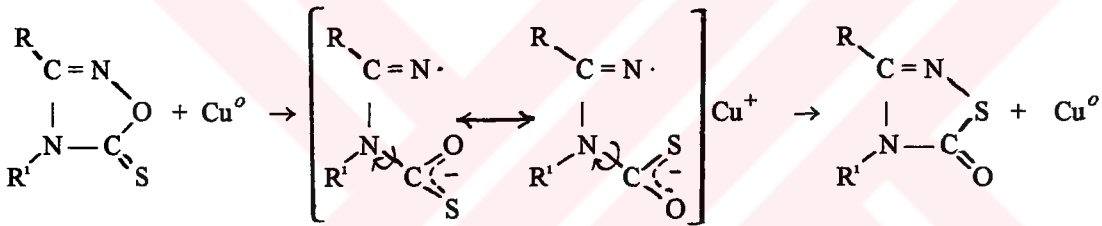


X= p-Me , p-Cl ve m-NO₂

Şekil-3

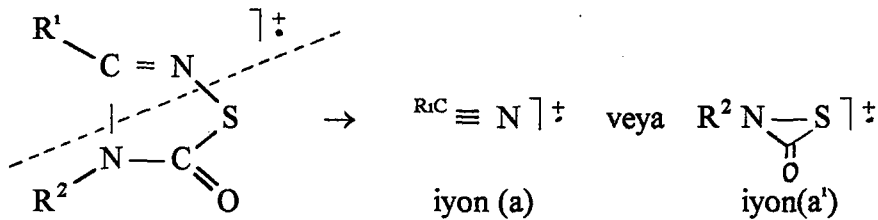
3-(Substitue fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon bileşiklerinin IR. spektrumlarında $1148-1154\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde C=S gurubu titreşimi gözlemlendi. Bileşikler NMR. ve kütle spektrumları ile de karakterize edildiler. 3-(Substitue fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon bileşiklerinin çevrilmeleri, bakır katalizörü beraberinde, 180° C 'de ve difenil eter içerisinde gerçekleştirildi (Dürüst, Ağırbaş ve Sümengen 1991). 3-(p-klorofenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon'un çevrilmesi bu şartlarda gerçekleşmedi, ancak yine katalitik bakır tozu ile birlikte ve ksilen içerisinde kaynatılarak ($140-145^\circ\text{ C}$), daha uzun sürede gerçekleştirildi (şekil-4).

Çevrilme ürünü 3-(substitue fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-tiyadiazol-5(4H)-on bileşikleri kristallendirme ile sabit erime aralığına kadar saflaştırıldı ve t.l.c. ile tiyon bileşiklerinden farklılığı gözlemlendi. Bu bileşiklerin IR. spektrumlarında C=S titreşimleri yerine $1675-1695\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde C=O titreşimleri belirlendi.

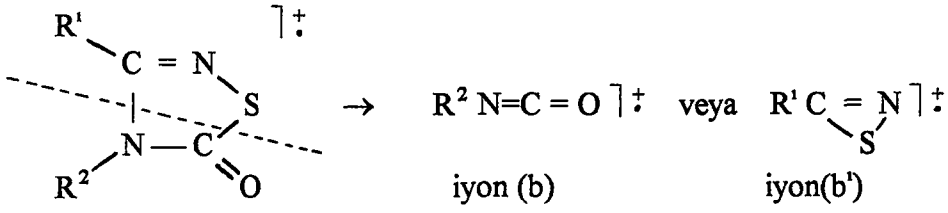


Şekil-4

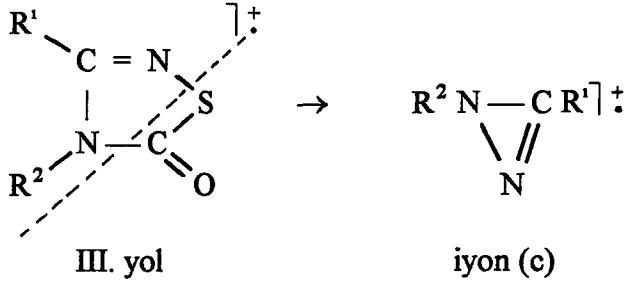
Sentezini yaptığımız 1,2,4-oksadiazol-5-tiyon ve 1,2,4-tiyadiazol-5-on'ların kütle spektrumları incelendi ve halka sisteminin üç ana yoldan parçalandığı gözlemlendi (şema-5)



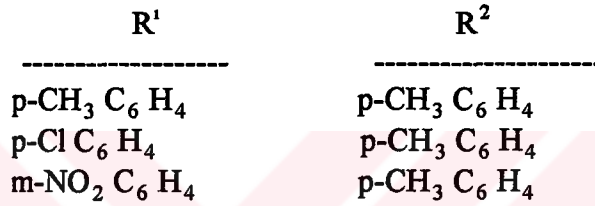
I. yol



II. yol

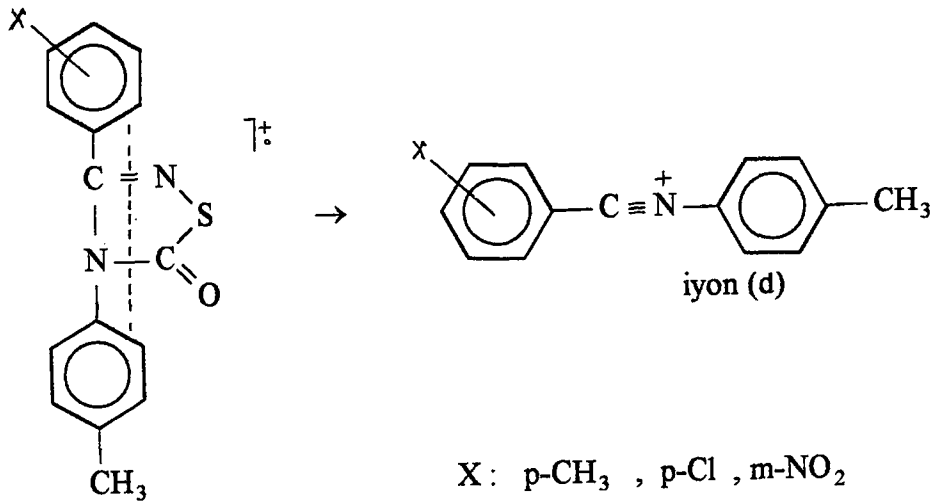


III. yol



Şekil-5

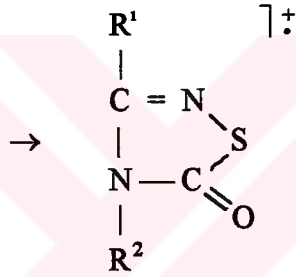
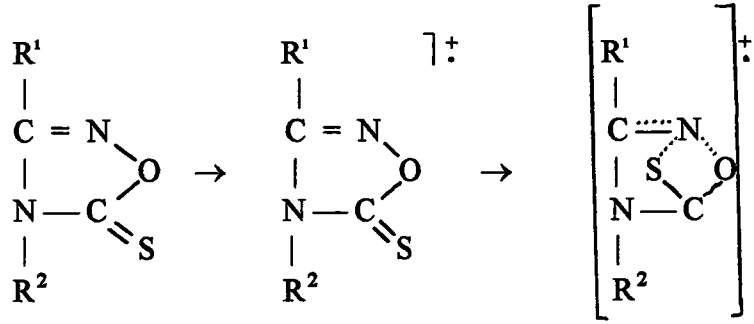
Bu üç parçalanma yolu Diels-Alder halka kapanması reaksiyonunun tersi bir reaksiyona benzer şekilde gerçekleştiği görüldü. Halkada bir çift bağ bulunması parçalanma yollarını üç ile sınırladığı düşünülebilir. Ancak halkadaki 3 ve 4 konumlarında bulunan fenil gruplarının muhtemelen elektronu delokalize edebilme özelliğinden dolayı 4. parçalanma yolu da bu bileşiklerde gözlemlendi. (şekil-6).

X: p-CH₃ , p-Cl , m-NO₂

IV. yol

Şekil-6

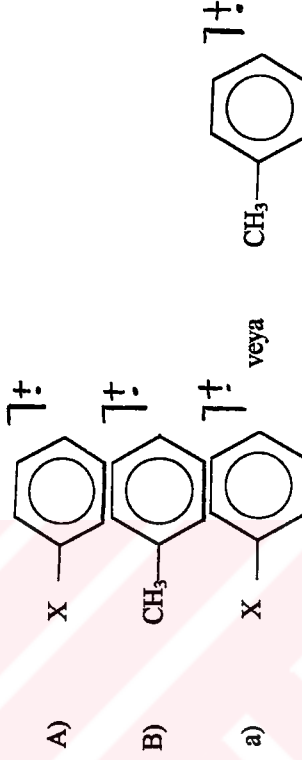
Parçalanma iyonları arasında $R^1 CNO]^+$ iyonu hiç gözlenmedi. Buna karşın, altı bileşiğin tümünde $R^1 CNS]^+$ parçalanma iyonu (iyon b') gözlendi. Bu nedenle, 1,2,4-oksadiazol-5-tiyon'ların moleküler iyonları parçalanma sırasında geçiş hali üzerinden 1,2,4-tiyadiazol-5-on moleküler iyonlarına dönüştüğü düşünülebilir. (şekil-7). Bu tür geçiş hali literatürde de önerilmiştir (Ağırbaş ve Sümengen 1992).



Şekil-7

Bütün bileşiklerin kütle spektrumlarında, substitue fenil ve p-tolil radikal katyonları gözlendi. Tablo-1, gözlenen bütün parçalanma ürünlerini ve bunların yüzdelerini vermektedir. İyon zenginliği %3'den az olanlar tabloya alınmamıştır.

Bileşik	X	M (m/e %)	iyon a (m/e %)	iyon a' (m/e %)	iyon b (m/e %)	iyon b' (m/e %)	iyon c (m/e %)	iyon d (m/e %)	A (m/e %)	B (m/e %)
1	p-Me	282 (100)	117 (61)	165 (15)	133 (45)	149 (99)	222 (78)	208 (31)	91 (a) (59)	a
2	p-Cl	302 (62)	137 (100)	165 (38)	133 (33)	169 (88)	242 (22)	228 (40)	110 (17)	91 (45)
3	m-NO ₂	313 (100)	148 (31)	165 (73)	133 (91)	180 (44)	253 (52)	239 (96)	123 (16)	91 (58)
4	p-Me	282 (51)	117 (65)	165 (18)	133 (16)	149 (80)	221 (18)	208 (97)	91 (a) (100)	a
5	p-Cl	302 (86)	137 (66)	165 (24)	133 (34)	169 (25)	241 (10)	228 (86)	111 (26)	91 (81)
6	m-NO ₂	313 (100)	150 (12)	165 (73)	133 (63)	180 (93)	253 (2)	239 (46)	122 (2)	91 (51)

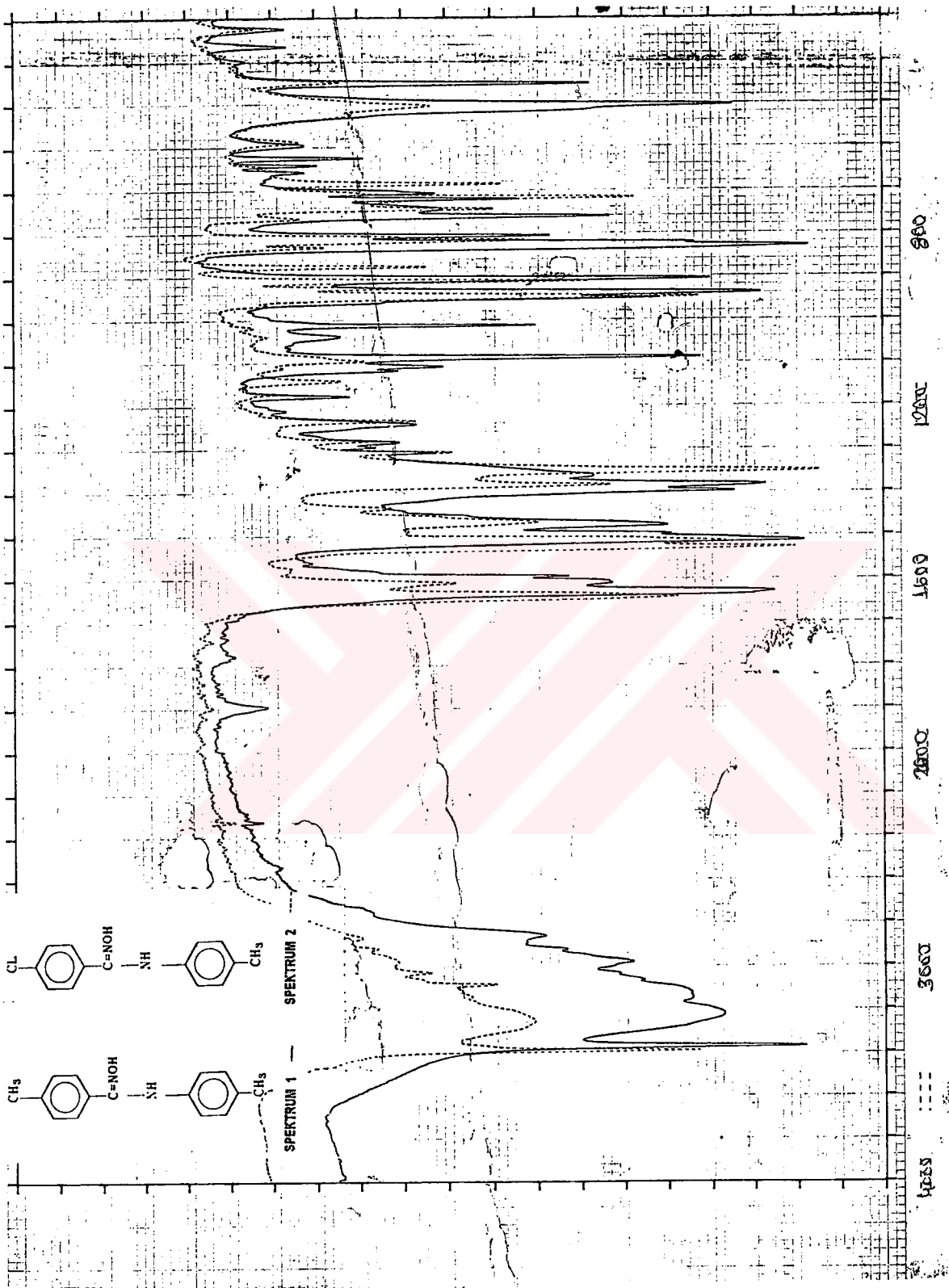


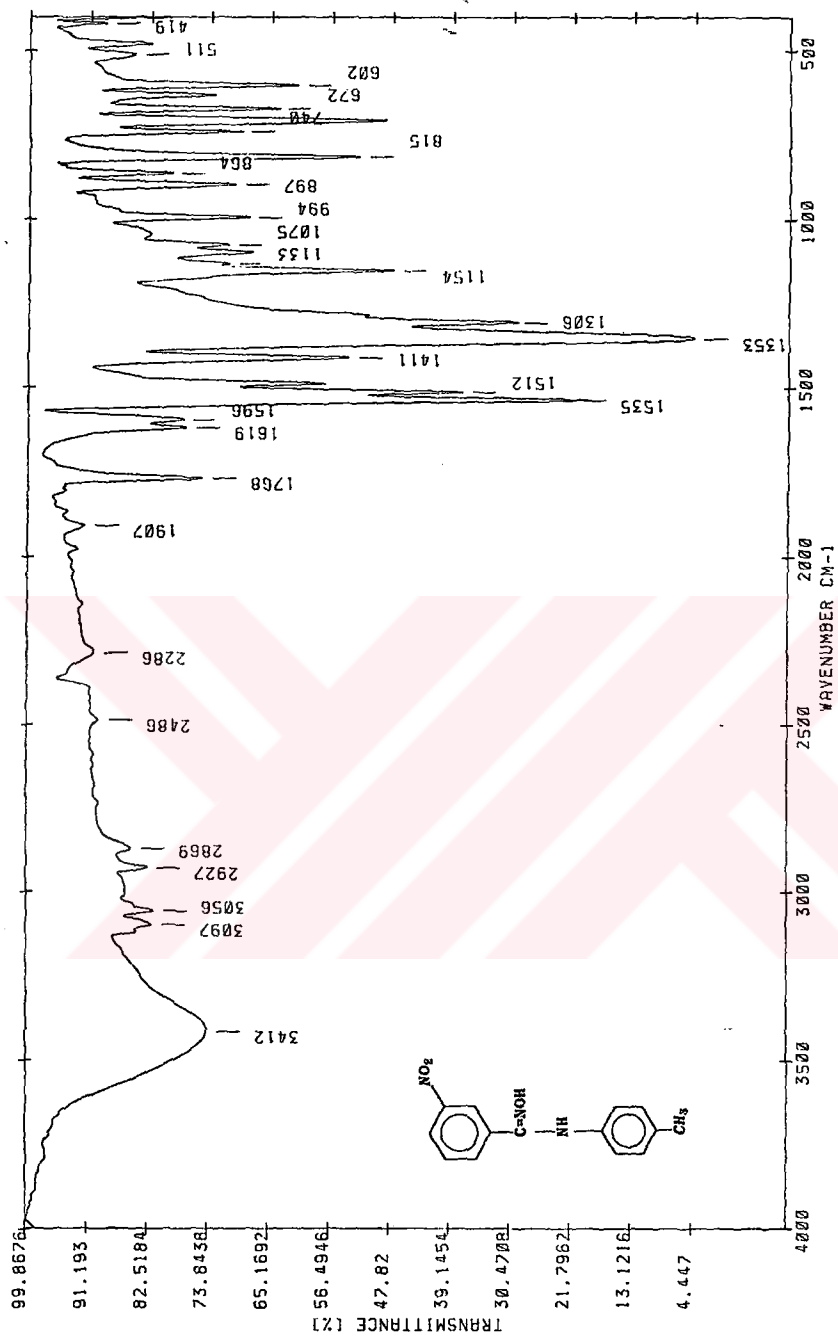
BİLEŞİK 10-15 KÜTLE SPEKTRUMLARINDA GÖZLENEN
BAZI PARÇALANMA ÜRÜNLERİ
(Spektrum 19,20,21,22,23,24)

Tablo-1

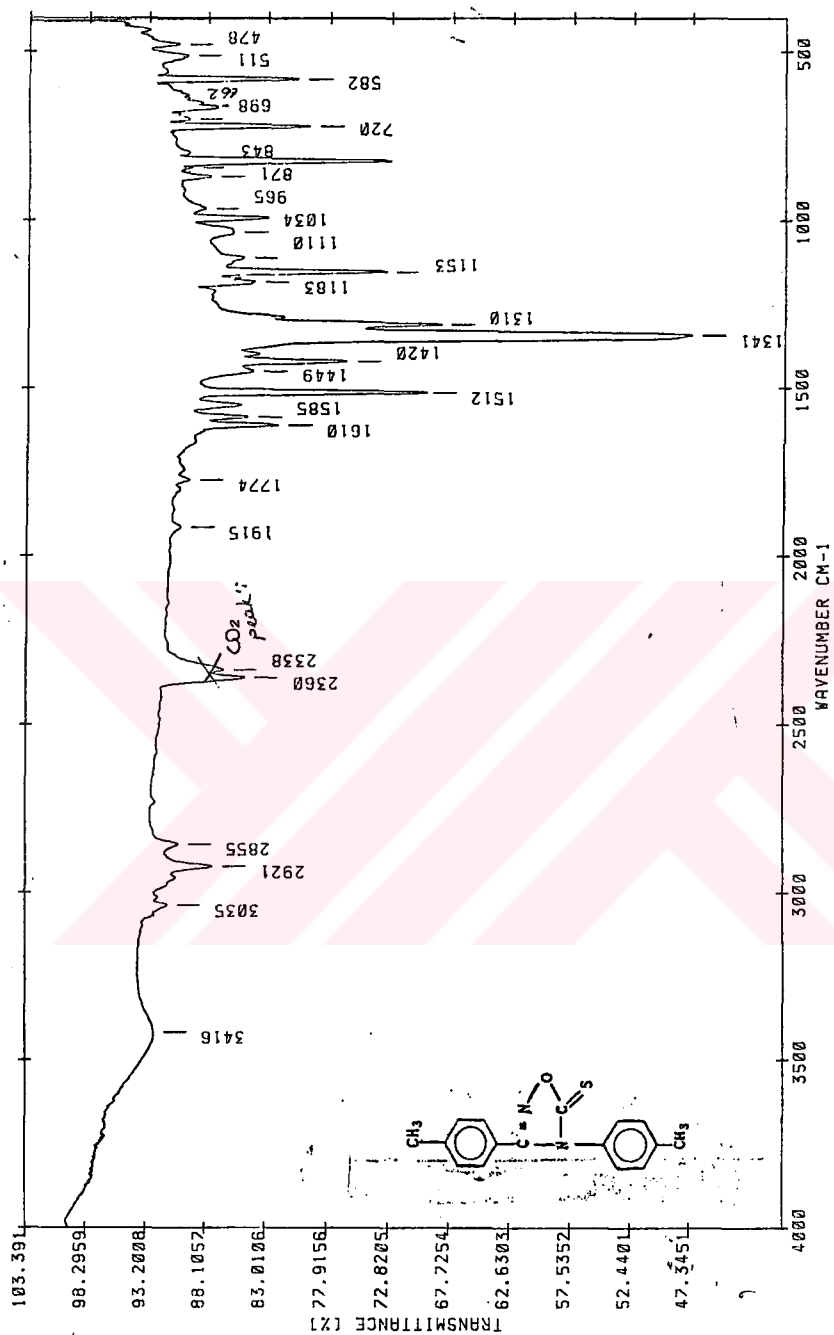
BÖLÜM-4. SPEKTRUMLAR



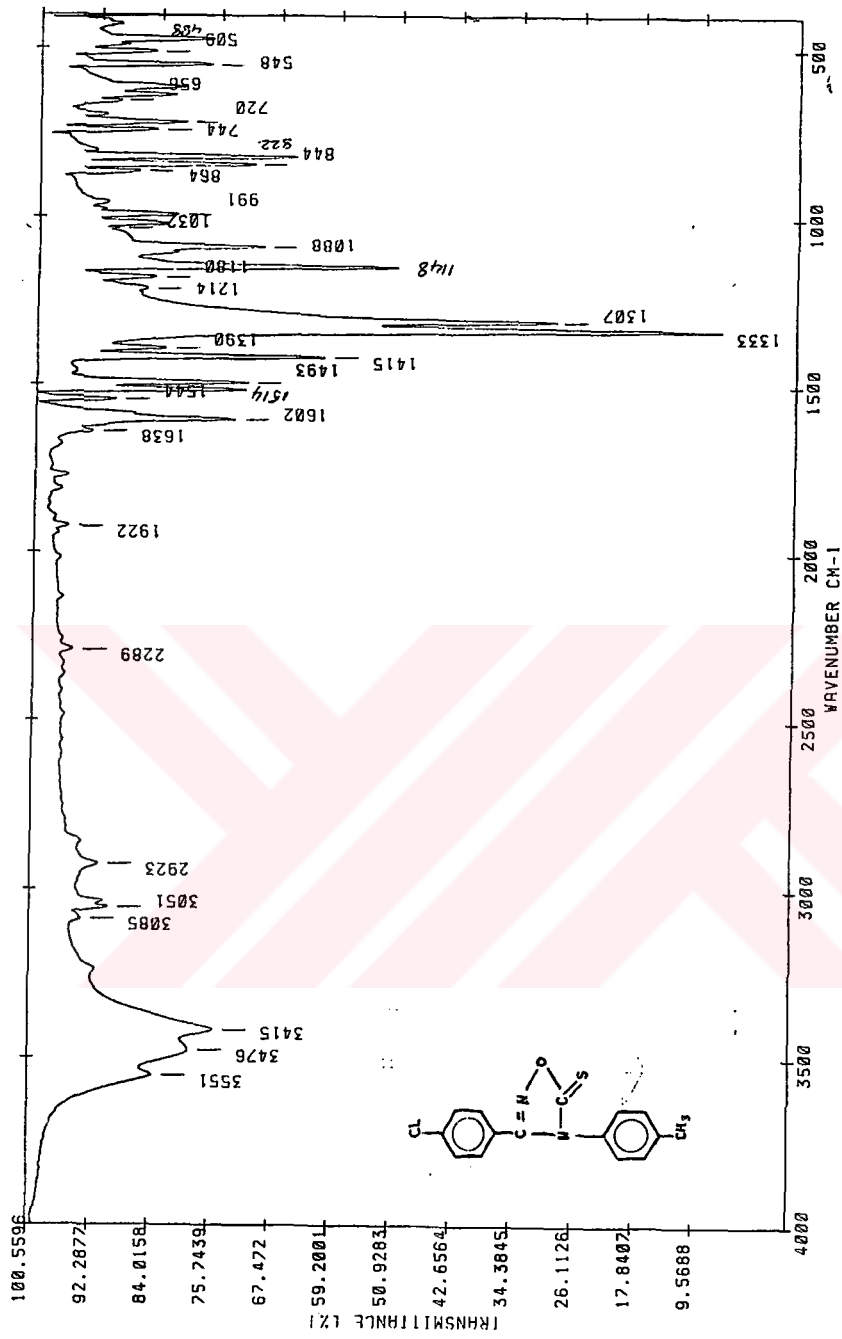
**SPEKTRUM 1****SPEKTRUM 2**



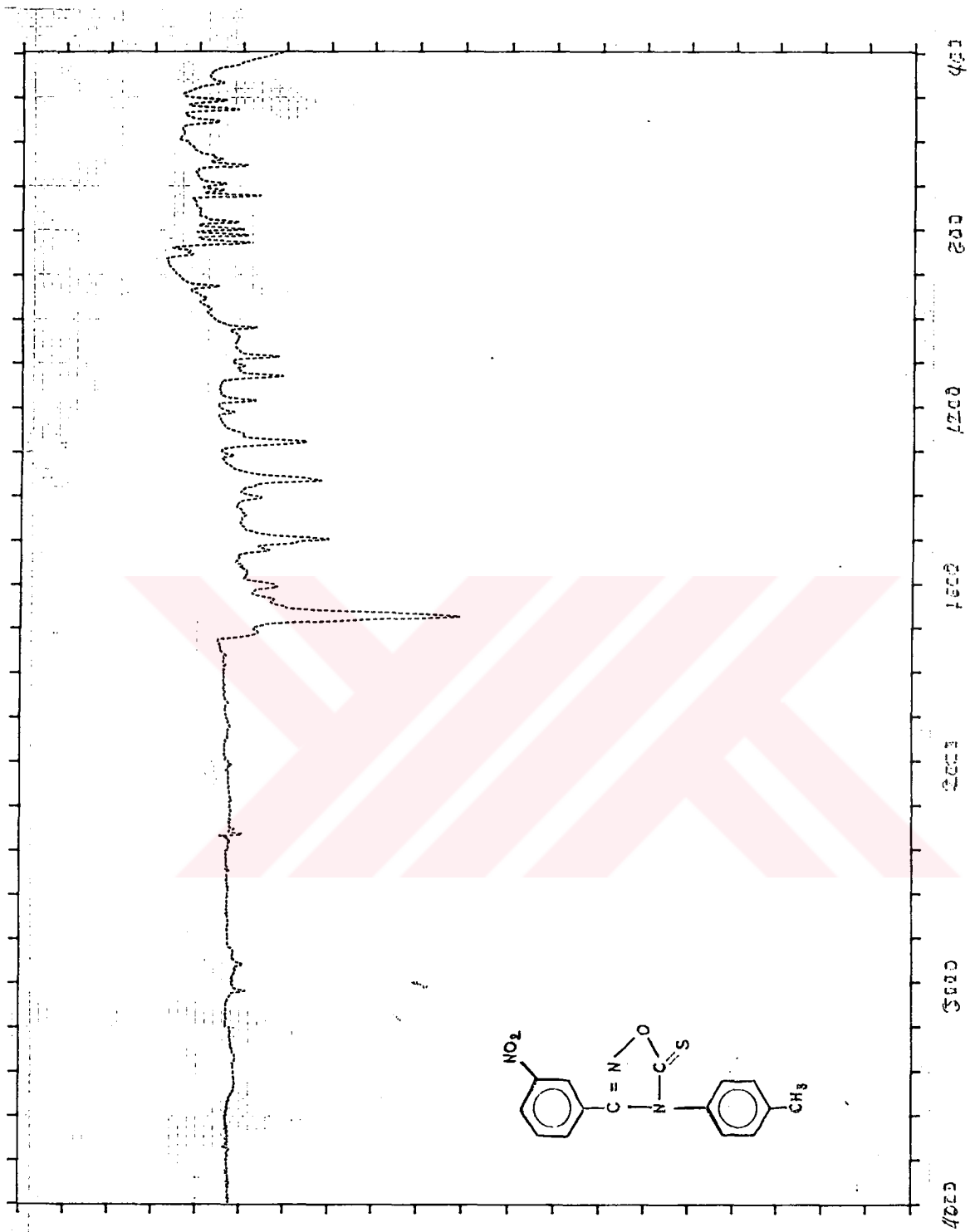
SPEKTRUM 3

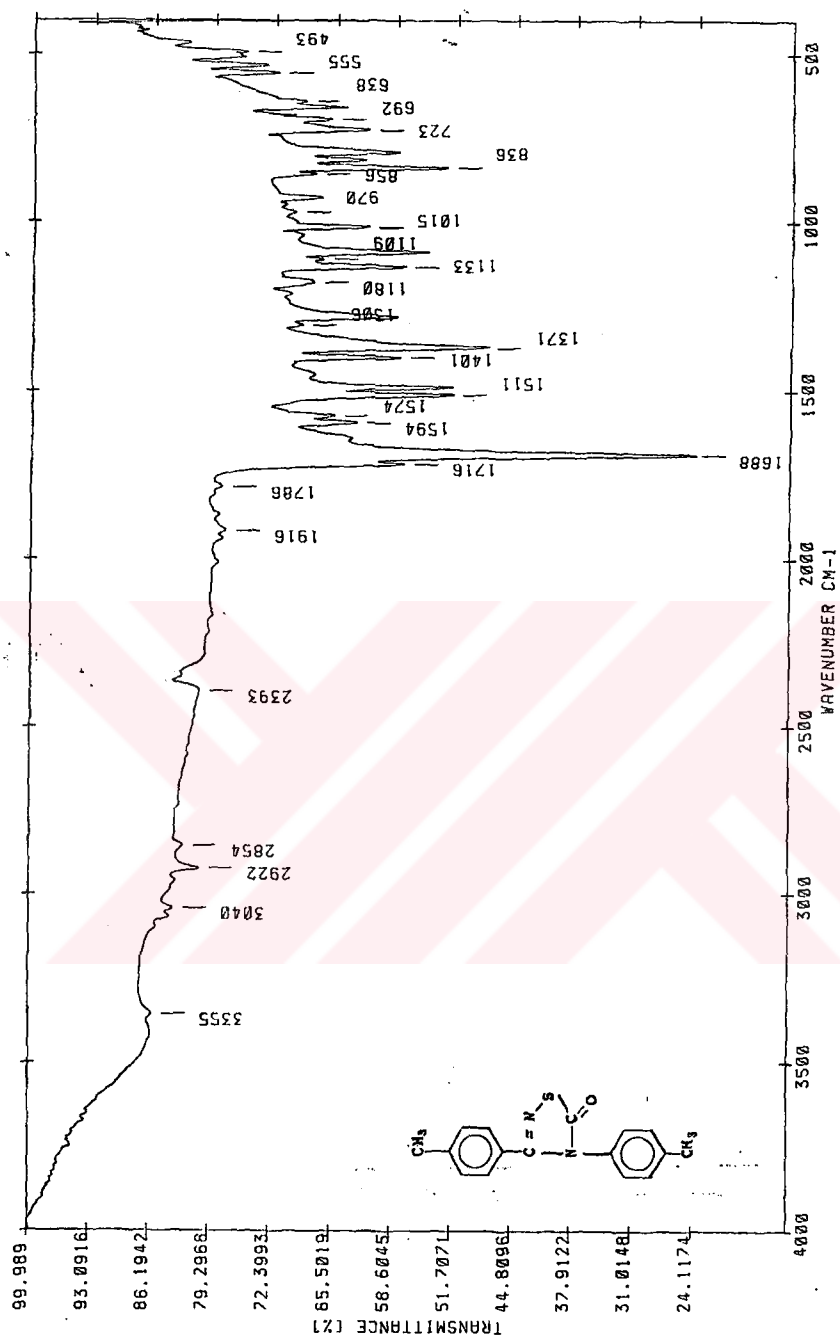


SPEKTRUM 4

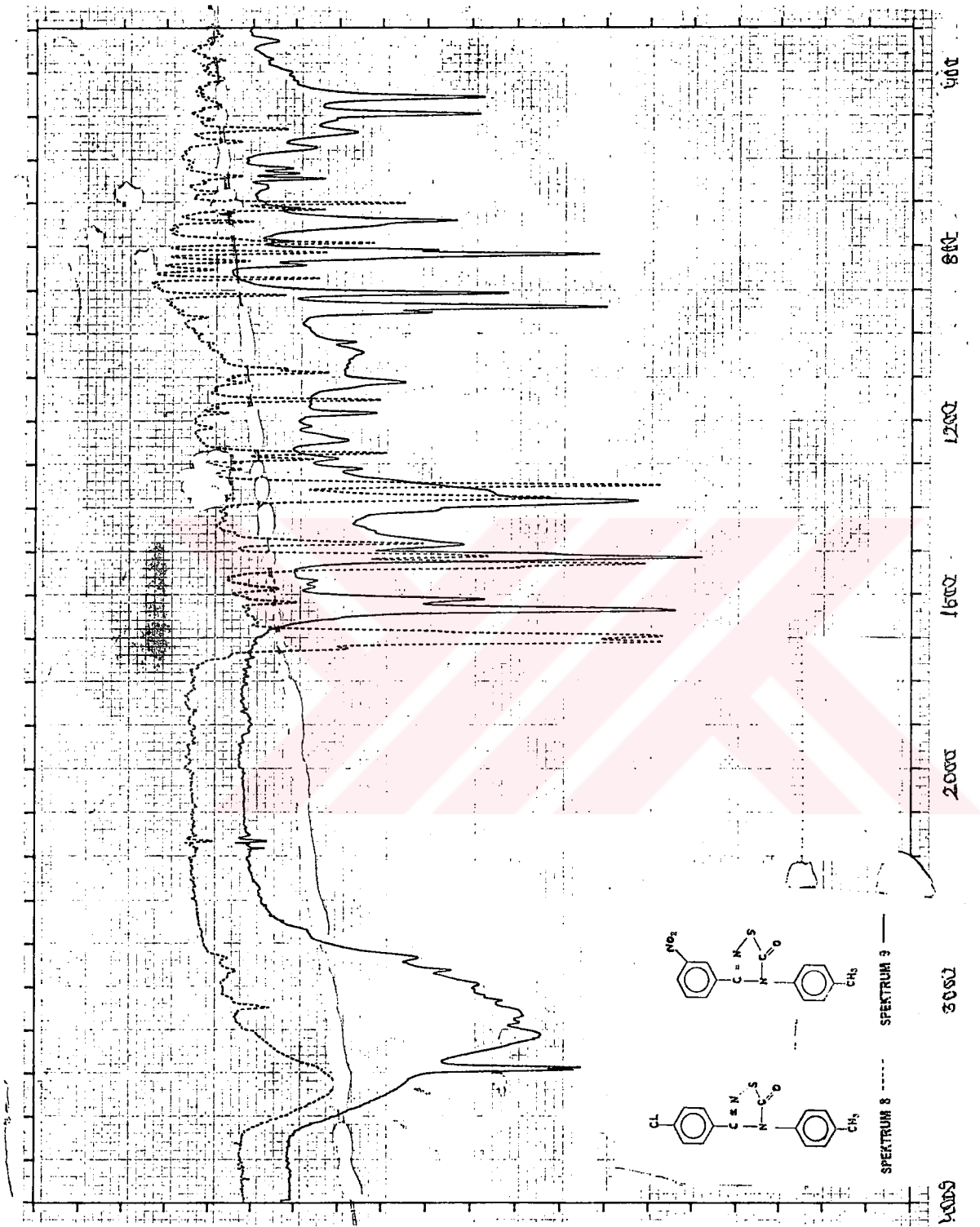


SPEKTRUM 5

**SPEKTRUM 6**

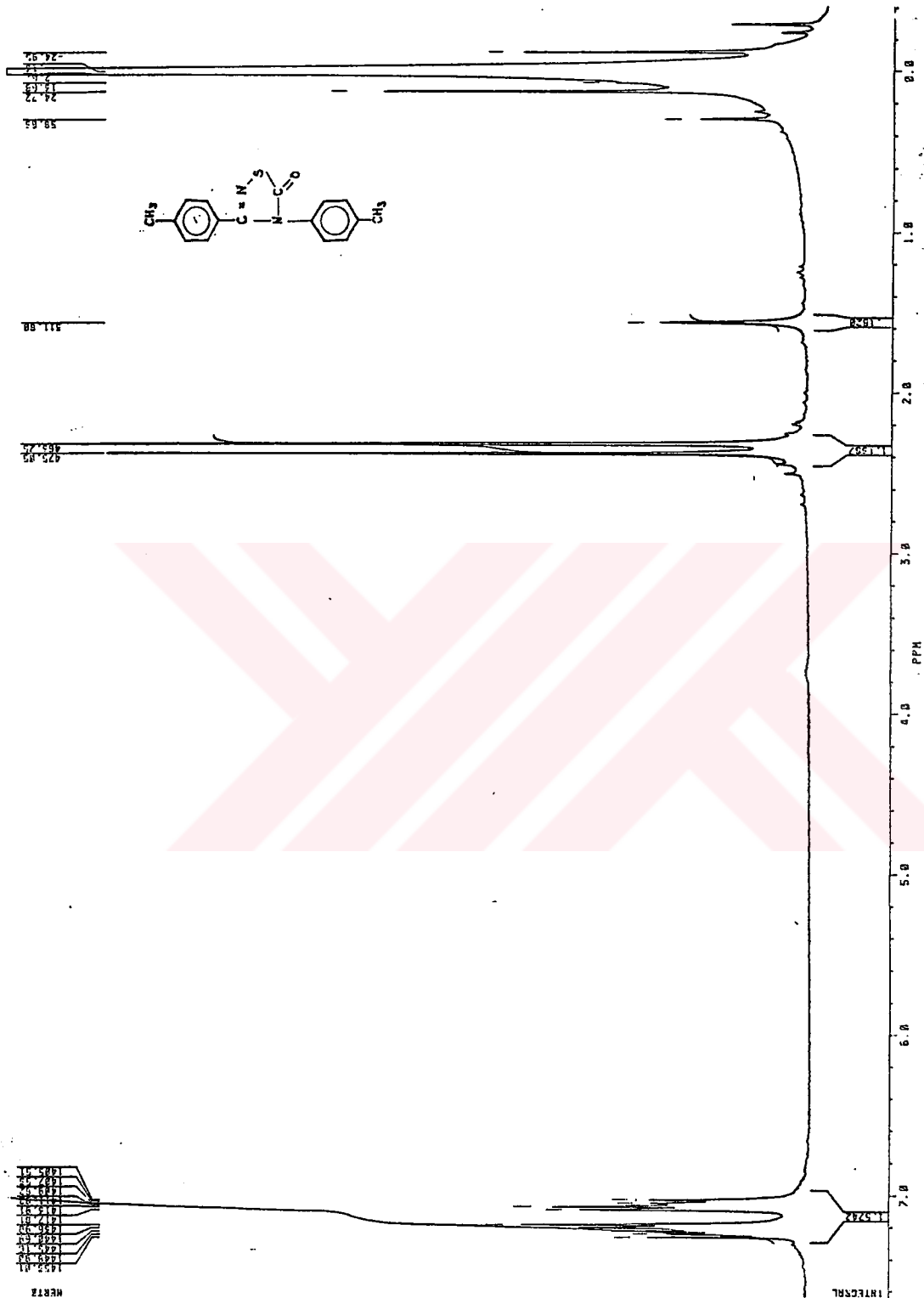


SPEKTRUM 7

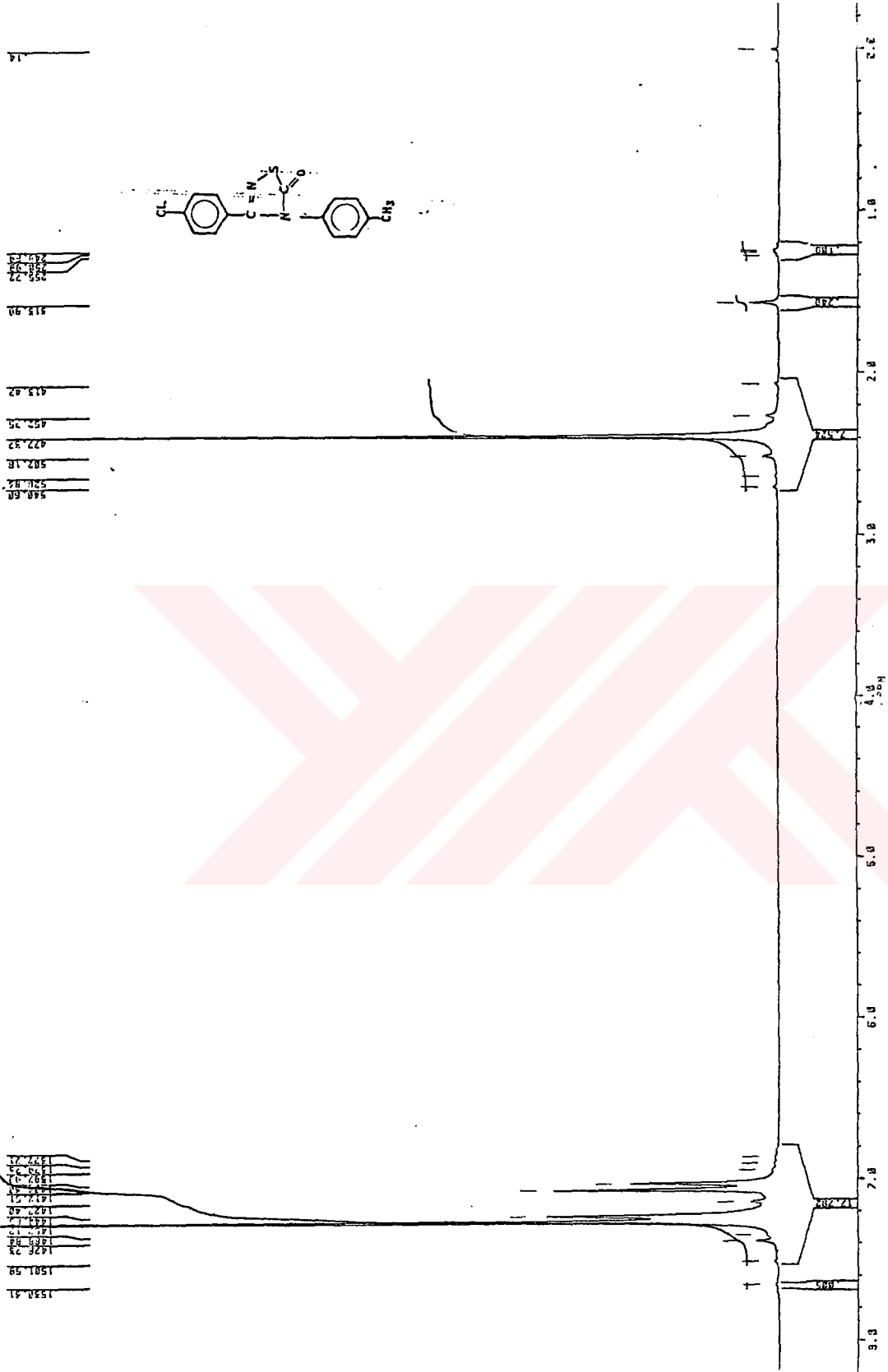


SPEKTRUM 8

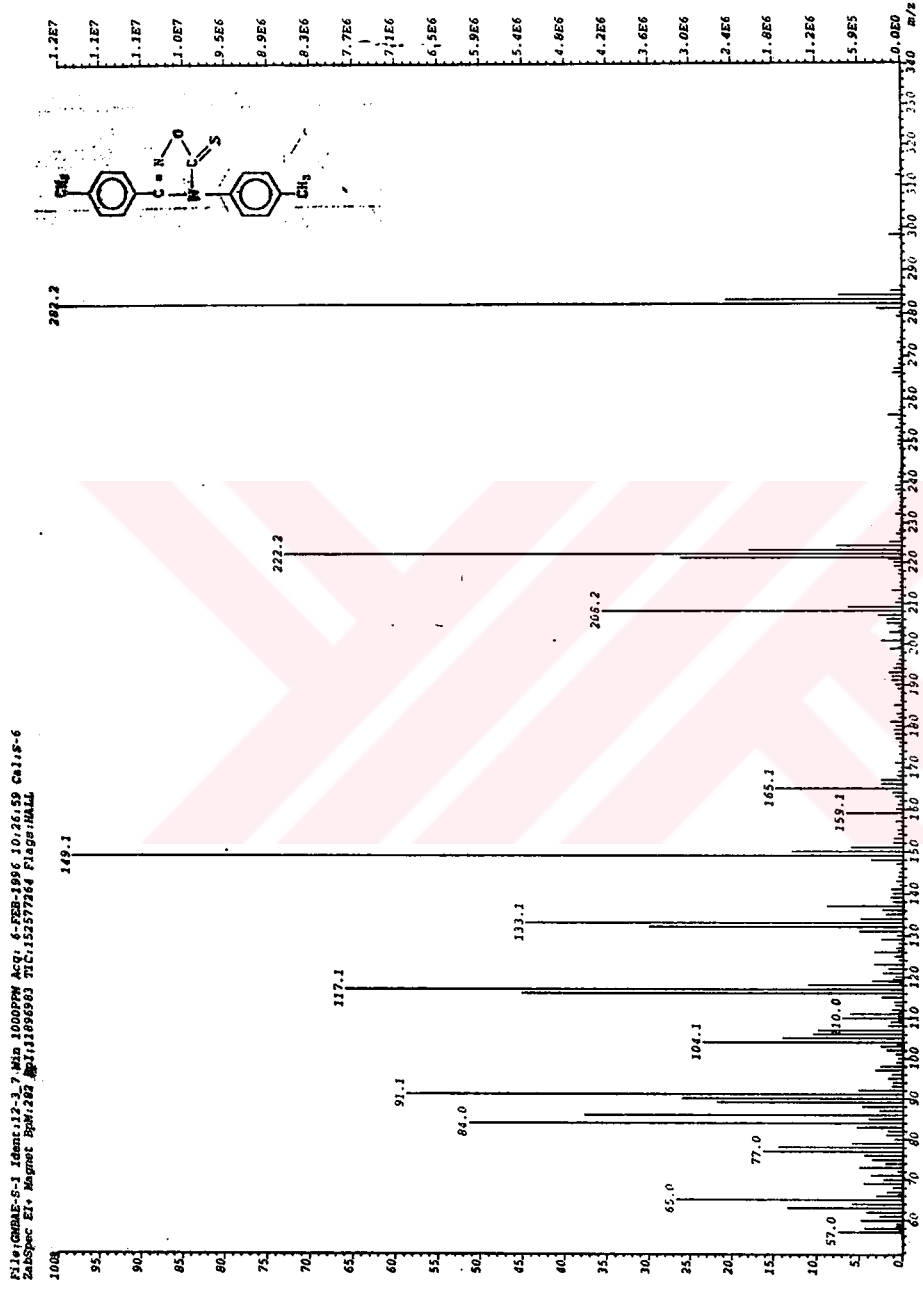
SPEKTRUM 9



SPEKTRUM 16

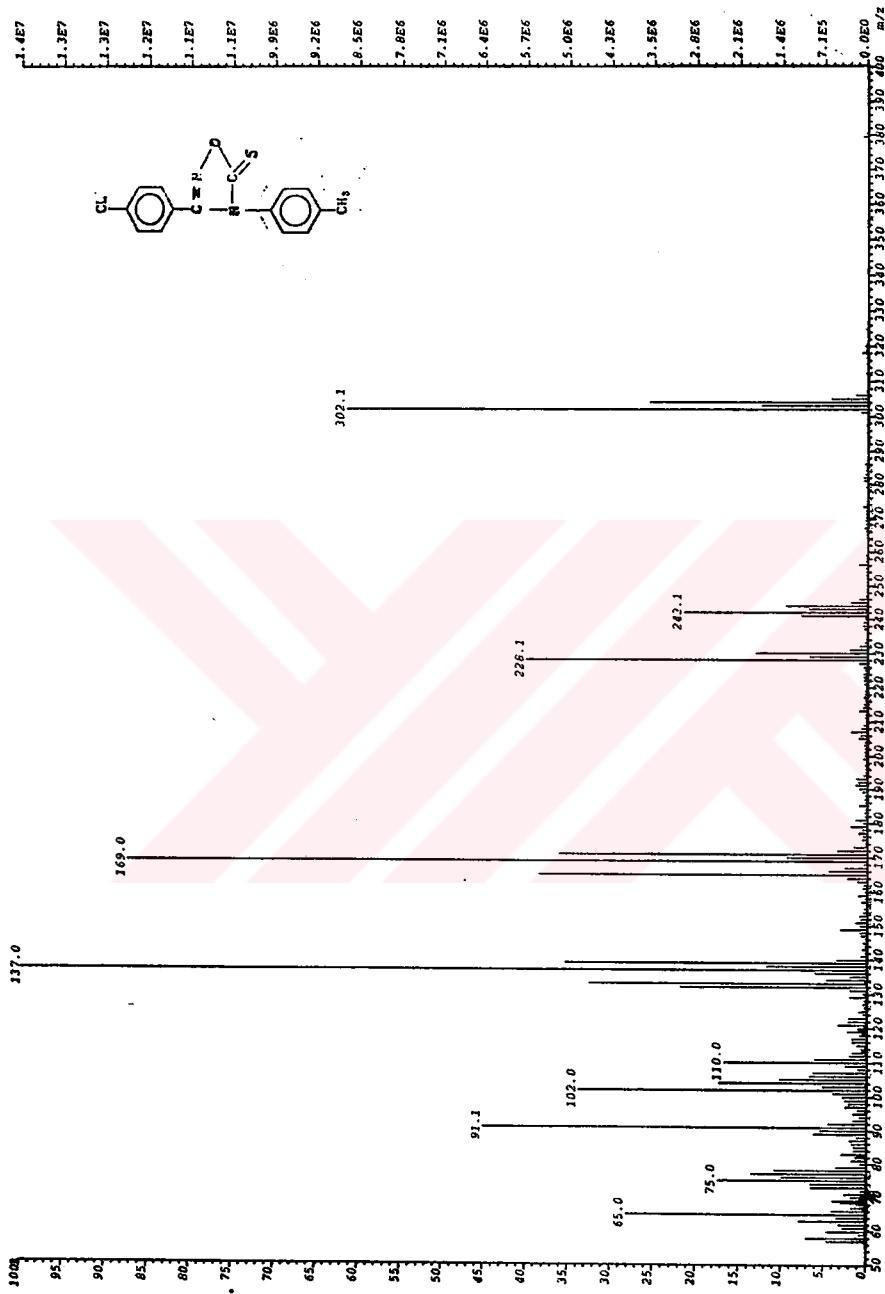


SPEKTRUM 17



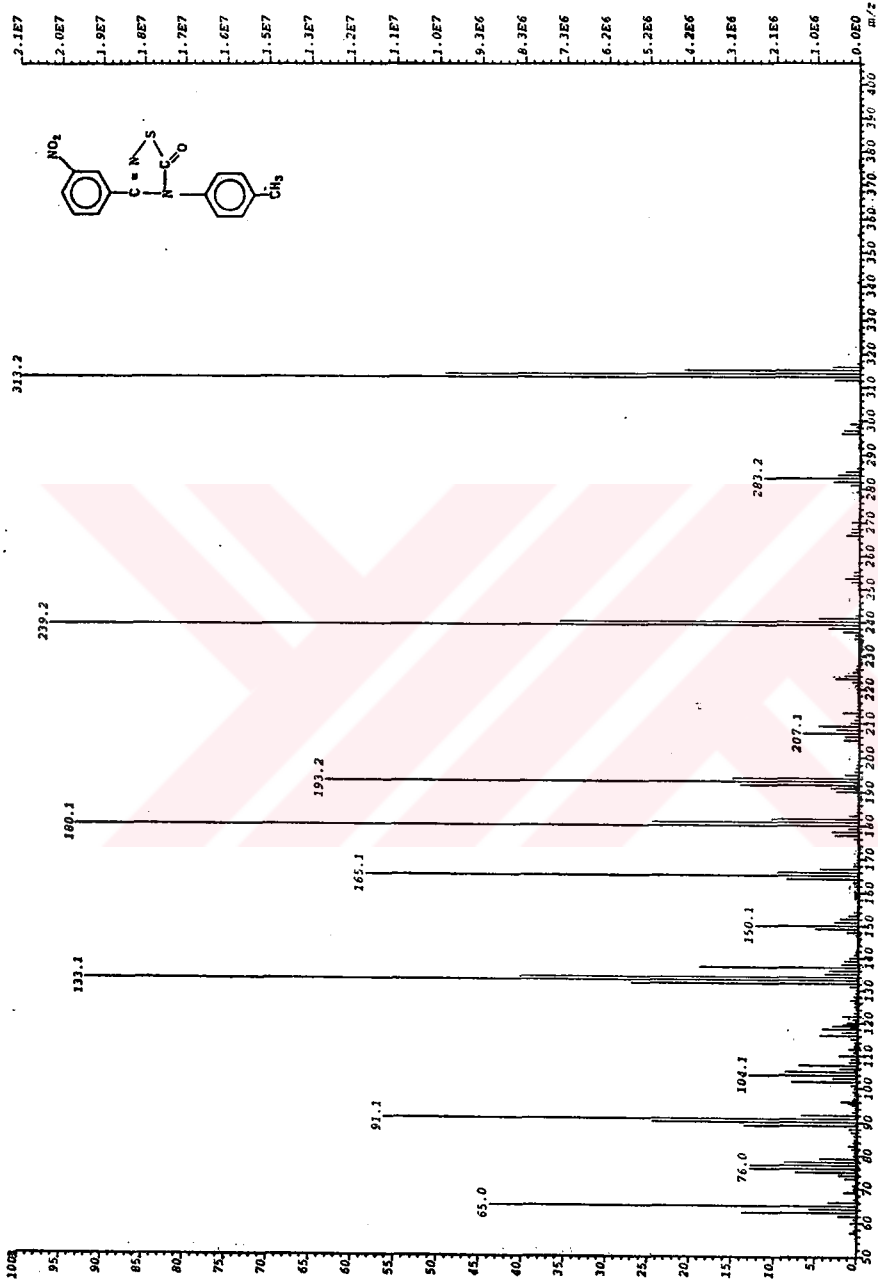
SPEKTRUM 19

File:ORDALF-S-2 Ident:29-4.9 Min: 1000PPM Acq: 6-FEB-1996 10:40:16 Cal:LS-6
 ZehnSpec EI+ Magnet ExpM1137 RPI:14162336 TIC:15672326 Flagnr:HALL

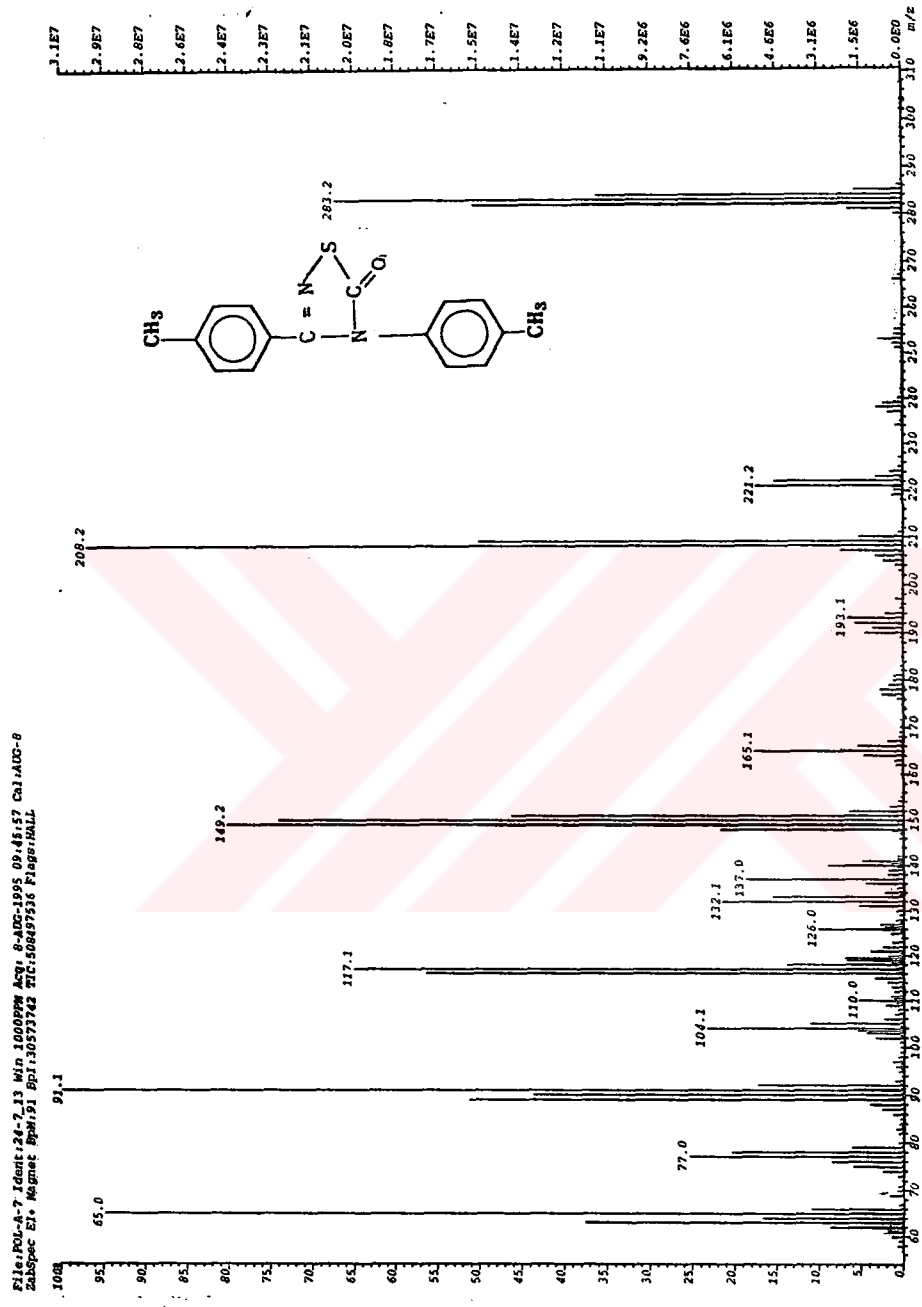


SPEKTRUM 20

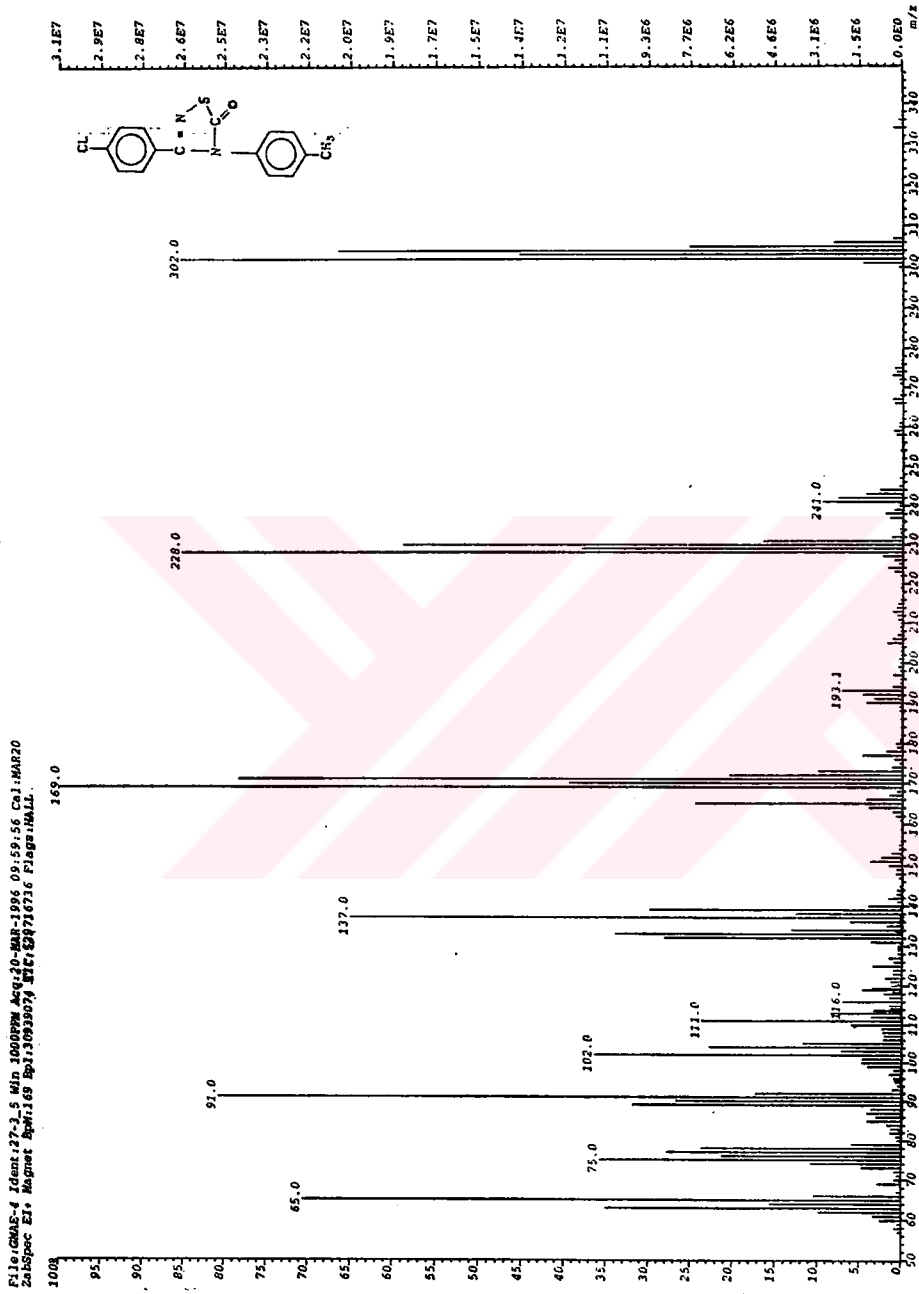
File:POL-A-8 Ident:19_20_3_11 Min 1000PPM Acq: 8-AUG-1995 09:55:07 +0.157 Cal:AUG-8
ZadSpec EI: Magnet BpH:313 Sp:1.20755806 TIC:633507808 Flag:PHALL



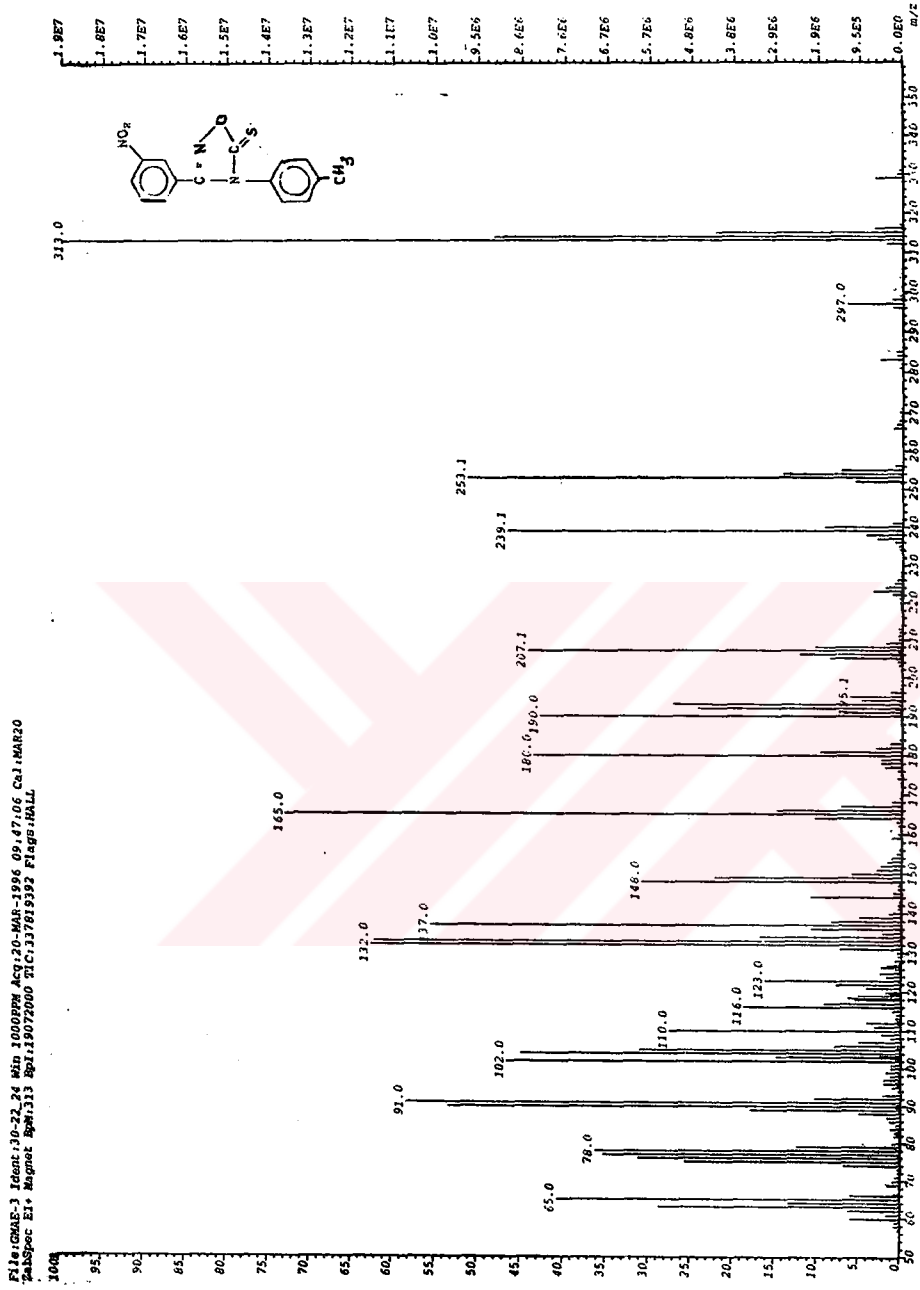
SPEKTRUM 21



SPEKTRUM 22



SPEKTRUM 23



SPEKTRUM 24

KAYNAKLAR

- 1- AĞIRBAŞ, H., DÜRÜST, Y., and SÜMENGİN, D.,(1992). Spectroscopy Letters , 25, s.1079 (İstanbul).
- 2- AĞIRBAŞ, H., SÜMENGİN, D., and DÜRÜST, Y.,(1992). Chim. Acta Turcica, 20, s.17-23 (İstanbul).
- 3- AĞIRBAŞ, H. and SÜMENGİN, D., (1994). Chim. Acta Turcica, s.23 (İstanbul).
- 4- AĞIRBAŞ, H., DÜRÜST, Y. and SÜMENGİN, D., (1995). Chim. Acta Turcica, 23, s.1(İstanbul).
- 5- AL-KAZIMI, H.R., TARBELL, D.S. and PLANT, D., (1955). J.Am. Chim. Soc.,77, s.2479
- 6- ANKERS, W.B., BROWN, C., HUDSON, R.F. and LAWSON, A.J.,(1972). J. Chem. Soc.Chem.Com., s.935
- 7- BACHETTI, T. and ALEMAGNA, A.,(1960). Atti Accad. Nazl. Lincei Rend. Clease Sci. Fis. Mat. e Nat., 28, s.824
- 8- BACHETTI, T. and ALEMAGNA, A.,(1962). Chem. Abstr., 56, s.7304
- 9- BARRANS, J. (1961) Ann. Fac. Sci. Univ. Tolouse Sci. Math. Sci. Phys., 25, s.7 (Toulouse)
- 10- CROSS, B., SEARLE, R.J.G. and WOODALL, R.E.,(1971) J. Chem. Soc., C, s.1833
- 11- D'ALO, G. and GRÜNAGER, P.,(1966). Farmaco-Pavia Ed. Sci., 21-5, s.346 (Roma).
- 12- D'ALO, G. PERGHEM, M. and GRÜNAGER, P., (1963). Ann. Chim., 53-10, s.1405 (Roma).
- 13- DÜRÜST, Y., AĞIRBAŞ, H. and SÜMENGİN, D., (1991) Phosphorus Sulfur Silicon , 62, s.47-51 (İstanbul).
- 14- ELOY, F. and LENAERS, R., (1962). Chem. Rev., 62, s.155.
- 15- HANFELD, W. and GÜNEŞ, Z.E., (1986). Liebigs Ann. Chem.,31, s.1141
- 16- HUDSON, R.F., LAWSON, A.J. and LUCKEN, E.A.C., (1971). J.Chem.Soc .Chemm.Comm.,1, s.807.

- 17- HUDSON, R.F.,LAWSON, A.J. and RECORD, K.A.F., (1974). J.Chem.Soc. Perkin Trans., II , s.869
- 18- KRÜMMEL, H., (1895). Chem.Ber., 28, s. 227 (Berlin).
- 19- MIYAZAKI, K.,(1968). Tetrahedron Lett., 23, s.2793
- 20- NEWMAN, M.S. and KARNES, H.A. (1966). J.Org.Chem., 31, s.3980
- 21- PELTER, A. and SÜMENGİN, D.(1977). Tetrahedron Lett., 31, s.1945
- 22- PETRACZEK, J.,(1882). Chem.Ver., 15, s.2785
- 23- POWERS, D.H. and TARBELL, D.S., (1956). J.Am.Chem.Soc., 78, s.70
- 24- RHEINBOLDT, H., (1927). Ann.Chim.,45-1, s.174(Roma)
- 25- SHÖNBERG, A. and VARGHA, L., (1930). Chem.Ber. 63, s.178(Berlin).
- 26- SÜMENGİN, D.,(1976). Chim.Acta Turcica, 4, s.190(İstanbul).
- 27- SÜMENGİN, D. and PELTER, A.,(1983). J.Chem.Soc.Perkin Trans., I, s.687
- 28- ÜN, R. and SÜMENGİN, D., (1976). Chim. Acta Turcica, 4, s.131 (İstanbul).

ÖZGEÇMİŞ

1964 Yılında Kars'ta doğdu. İlk öğrenimini Samsun'da, orta öğrenimini Artvin'de, lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı.1990 Yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 1989 Yılında aynı okul Kimya Bölümü mezunu eşi ile evlendi ve halen üç çocuk babasıdır. Kısa süreli sanayi çalışmasından sonra 1993 yılından beri Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli Meslek Yüksek Okulu, Kimya Teknolojisi Bölümünde öğretim görevlisi olarak çalışmaktadır.

KOCAYILMAZ
FEN KİMYA
TEKNOLOJİSİ BÖLÜMÜ
KOCATEPE YÜKSEK OKULU
KOCATEPE