

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI N-SUBSTITUE AMİDOKSİMLERİN SENTEZ ve  
REAKSİYONLARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Müh. Yeşim S. KARA**

105931

**Anabilim Dalı : Kimya**

**Danışman : Prof. Dr. Hikmet AĞIRBAŞ**

**ŞUBAT 2001**

105931  
T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM BAKANLIĞI  
DOKÜMANİZASYON MERKEZİ

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI N-SUBSTITUE AMİDOKSİMLERİN SENTEZ ve  
REAKSİYONLARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**Kimya Müh. Yeşim S. KARA**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih:01.02.2001**

**Tezin Savunulduğu Tarih :23.03.2001**

**Tez Danışmanı**

**Prof.Dr.Hikmet AĞIRBAŞ**

(*Hikmet Ağırbaş*)

**Üye**

**Prof.Dr.Orhan BİLGİÇ**

(*Orhan Bilgiç*)

**Üye**

**Doç.Dr.Cavit UYANIK**

(*Cavit Uyanık*)

**ŞUBAT 2001**

# BAZI N-SUBSTITUE AMİDOKSİMLERİN SENTEZİ ve REAKSİYONLARI

## YEŞİM S. KARA

**Anahtar Kelimeler :** Tiyolama, çevrilme, ince tabaka kromatografisi (T.L.C.) , infrared spektroskopisi (IR) , Kütle spektroskopisi, nükleer magnetik rezonans spektroskopisi (NMR).

**Özet :** Aldehitlerin, hidroksil aminle reaksiyonundan aldoksimler elde edildi. Elde edilen aldoksimlerin klorlanmasıyla hidroksamik asit klorürler oluşturuldu. Bunların p-toluidinle reaksiyonundan N-substitüe amidoksimler elde edildi. N-Substitue amidoksimlerin etil kloroformat ile reaksiyonundan 3,4-disübtitüe-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-on bileşikleri elde edildi. Bu bileşiklerin  $P_2S_5$  ile tiyolanması, karşılık gelen 1,2,4-oksadiazol-5-tiyon bileşiklerini verdi. 1,2,4-Oksadiazol-5-tiyon bileşiklerinin katalitik miktarda bakır katalizörü ile birlikte termal çevrilmesinden 1,2,4-tiyadiazol-5-on bileşikleri elde edildi. Elde edilen bileşiklerin yapıları mikro analiz, IR, NMR, ve Kütle spektrumları ile aydınlatıldı.

# SOME OF N-SUBSTITUED AMIDOXIMES SYNTHESIS and THEIR REACTIONS

YEŞİM S. KARA

**Keywords** : Thionation, thione-thiol rearrangement, thin layer chromatography (T.L.C.), Infrared spectroscopy (IR), mass spectroscopy (MS), nuclear magnetic resonance spectroscopy (N.M.R.).

**Abstract** : Aldoximes were obtained from the reaction of aldehydes with hydroxylamine. Hydroxamic acid chlorides were obtained from the chlorination of aldoximes. N-Substituted amidoximes were prepared from the reaction of hydroxamic acid chlorides with p-toluidin. 3, 4-Disubstituted-1,2,4-oxadiazole-5(4H)-ones were obtained from the reaction of N-substituted amide oximes with ethylchloroformate. These compounds were treated with  $P_2S_5$  to give corresponding 1,2,4-oxadiazole-5-thiones. Rearrangement of 1,2,4-oxadiazole-5-thiones, catalysed by metallic copper, yielded 1,2,4-thiadiazole-5-ones. The structures of compounds were determined by micro analyse, IR, NMR and MASS spectroscopies.

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın yöneticiliğini kabul ederek çalışmalarım sırasında her türlü destek ve ilgilerini esirgemeyen Kocaeli Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Hocam Prof. Dr. Hikmet AĞIRBAŞ ' a ve yine üniversitemizin öğretim üyesi Hocam Doc. Dr. Cavit UYANIK ' a en derin minnet ve şükran duygularımı sunarım.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarım esnasında yardımcı olan arkadaşım Selahattin GÜNER ' e ve mikro analizlerimin Brisa A.Ş. de yapılması konusunda yardımcı olan Alev TOKER ' e teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
FORMÜLLER TABLOSU.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xii

### BÖLÜM 1 GİRİŞ

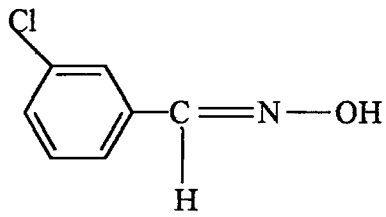
1.1 Oksimlerin Elde Ediliş Yöntemleri.....	1
1.2 Oksimlerin Reaksiyonları.....	1
1.3 Amidoksimlerin Elde Ediliş Yöntemleri.....	4
1.4 Amidoksimlerin Reaksiyonları.....	7
1.5 Tiyon-Tiyol Çevrilme Reaksiyonları.....	11
1.5.1. Açık zincirli yapılarda tiyon-tiyol çevrilmesi.....	11
1.5.2. Halkalı yapılarda tiyon-tiyol çevrilmesi.....	14
a-) Beşli halkalarda tiyon-tiyol çevrilmesi.....	14
b-)Altılı halkalarda tiyon-tiyol çevrilmesi.....	15

### BÖLÜM 2 DENEL KISIM

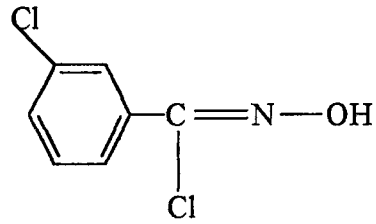
2.1 m-Klorobenzaldehitoksim [ 2a].....	17
2.2 m-Klorobenzhidroksamikasit Klorür [3a].....	17
2.3 N-(p-Tolil)-m-Klorobenzamidoksim [4a].....	18
2.4 3-(m-Klorofenil)-4-(p-Tolil)-1,2,4-Oksadiazol-5(4H)-on [5a].....	18
2.5 3-(m-Klorofenil)-4-(p-Tolil)-1,2,4-Oksadiazol-5(4H)-tiyon [6a].....	19
2.6 3-(m-Klorofenil)-4-(p-Tolil)-1,2,4-Tiyadiazol-5(4H)-on [7a].....	20
2.7 m-Metilbenzaldehitoksim [ 2b].....	21
2.8 m-Metilbenzhidroksamikasit Klorür [3b].....	22
2.9 N-(p-Tolil)-m-Toluamidoksim [4b].....	22
2.10 3-(m-Tolil)-4-(p-Tolil)-1,2,4-Oksadiazol-5(4H)-on [5b].....	22
2.11 3-(m-Tolil)-4-(p-Tolil)-1,2,4-Oksadiazol-5(4H)-tiyon [6b].....	23

2.12 3-(m-Tolil)-4-(p-Tolil)-1,2,4-Tiyadiazol-5(4H)-on [7b].....	24
2.13 Benzaldehitoksim [ 2c].....	25
2.14 Benzhidroksamikasit Klorür [3c].....	26
2.15 N-(p-Tolil)-Benzamidoksim [4c].....	26
2.16 Fenil-4-(p-Tolil)-1,2,4-Oksadiazol-5(4H)-on [5c].....	27
2.17 Fenil-4-(p-Tolil)-1,2,4-Oksadiazol-5(4H)-tiyon [6c].....	28
2.18 Fenil-4-(p-Tolil)-1,2,4-Tiyadiazol-5(4H)-on [7c].....	29
2.19 p-Klorobenzaldehitoksim [2d].....	29
2.20 p-Klorobenzhidroksamikasit Klorür [3d].....	29
2.21 N-(p-Tolil)-p-KloroBenzamidoksim [4d].....	30
2.22 3-(p-Klorofenil)-4-(p-Tolil)-1,2,4-Oksadiazol-5(4H)-on [5d].....	30
2.23 3-(p-Tolil)-4-(p-Tolil)-1,2,4-Oksadiazol-5(4H)-on [5e].....	31
BÖLÜM 3 TARTIŞMA ve SONUÇ.....	33
BÖLÜM 4 SPEKTRUMLAR.....	41
KAYNAKLAR.....	78
ÖZGEÇMİŞ.....	81

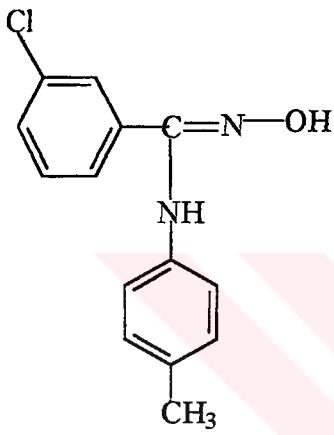
## FORMÜLLER TABLOSU



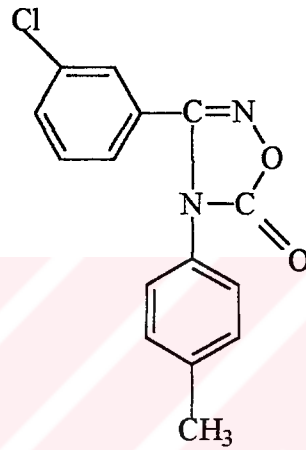
[2a]



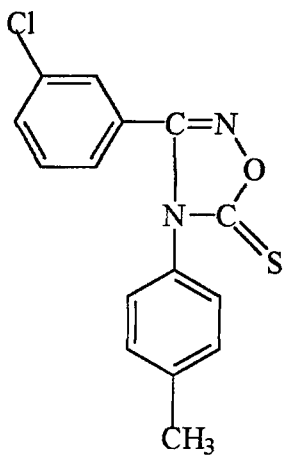
[3a]



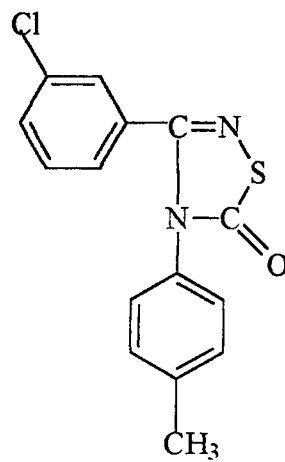
[4a]



[5a]

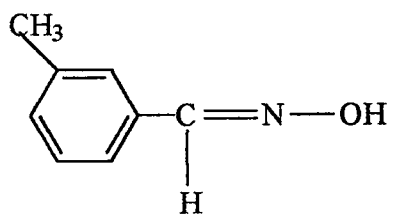


[6a]

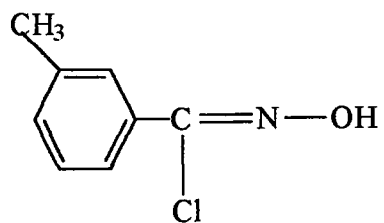


[7a]

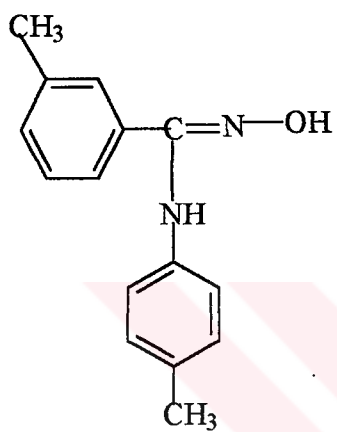




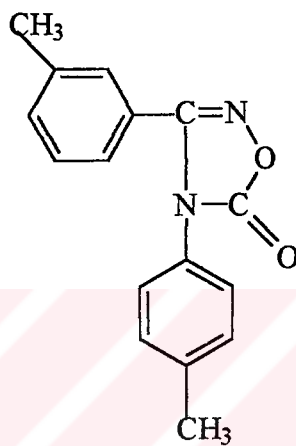
[2b]



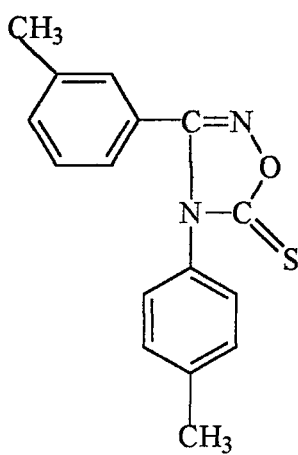
[3b]



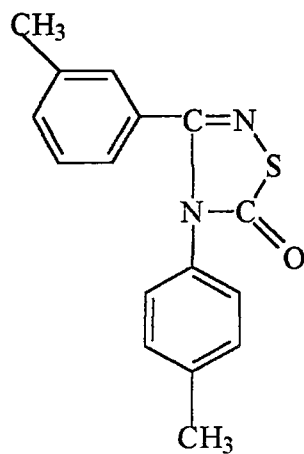
[4b]



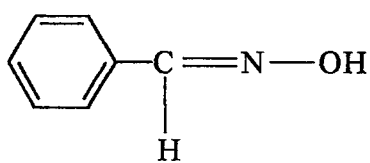
[5b]



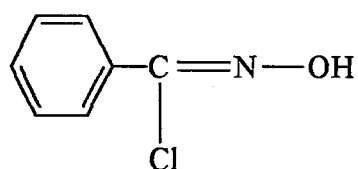
[6b]



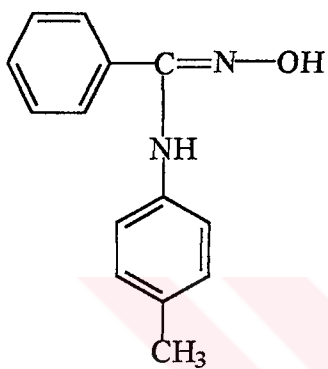
[7b]



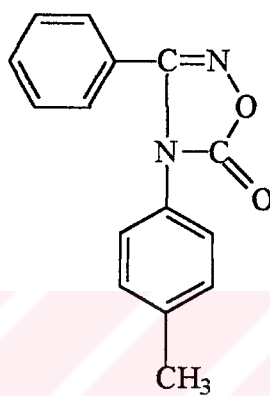
[2c]



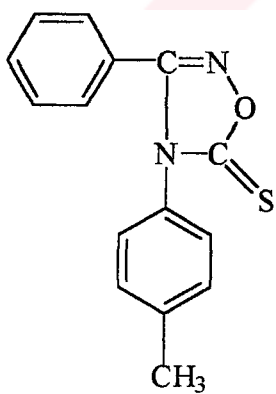
[3c]



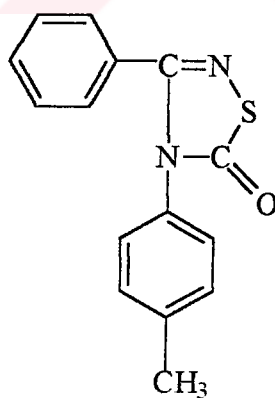
[4c]



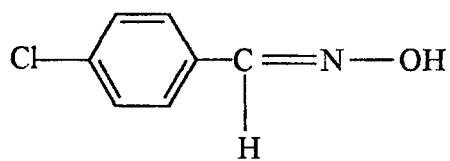
[5c]



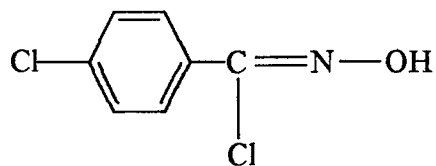
[6c]



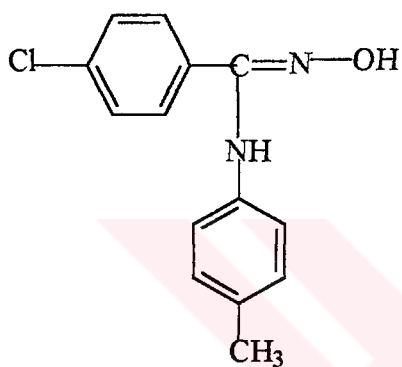
[7c]



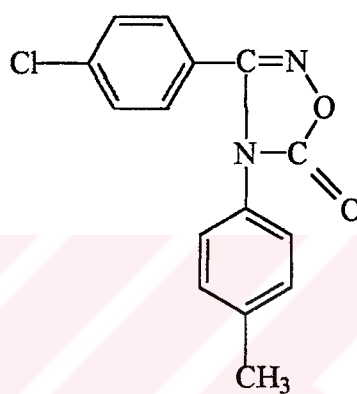
[2d]



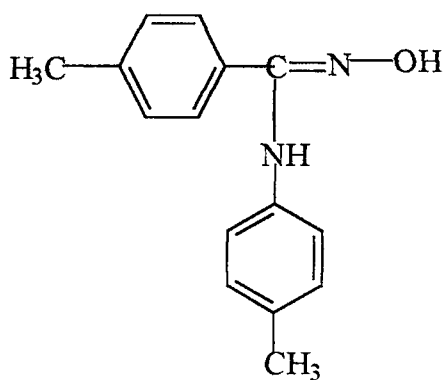
[3d]



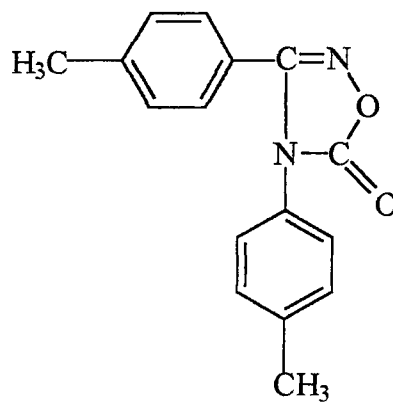
[4d]



[5d]



[4e]



[5e]

## ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL 3.1	1,2,4-Oksadiazol-5-on, 1,2,4-Oksadiazol-5-tiyon ve 1,2,4-Tiyadiazol-5-on bileşiklerinin sentez reaksiyonları.....	34
ŞEKİL 3.2	1, 2, 4-Oksadiazol-5-on bileşiklerinin fregmentasyon şekli.....	36
ŞEKİL 3.3	1, 2, 4-Oksadiazol-5-tiyon ve 1, 2, 4-Tiyadiazol-5-on bileşiklerinin fregmentasyon şekli.....	38



## TABLÖLAR DİZİNİ

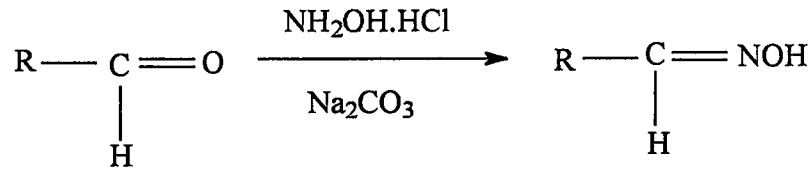
TABLO 3.1	1, 2, 4-Oksadiazol-5(4H)-on bileşiklerinin bölünme tablosu.....	37
TABLO 3.2	1, 2, 4-Oksadiazol-5-tiyon ve 1, 2, 4-Tiyadiazol-5-on bileşiklerinin bölünme tablosu.....	41



## BÖLÜM 1.GİRİŞ

### 1.1 Oksimlerin Elde Ediliş Yöntemleri

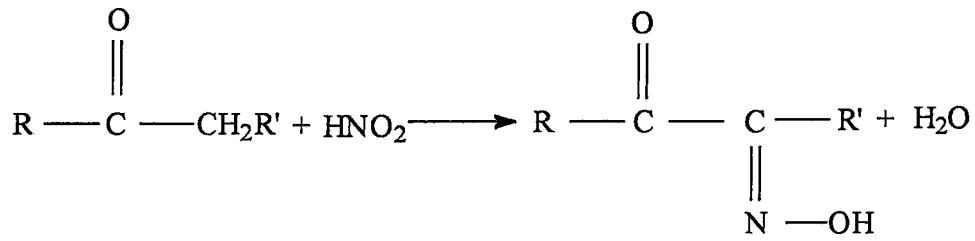
1-Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan, (Kahraman 1997)



2-Ketiminlerin hidroksilaminle reaksiyonundan, (Kahveci 1992)

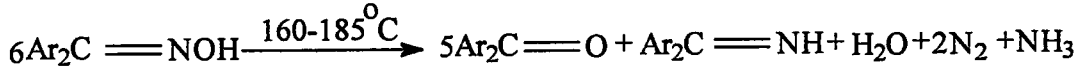


3-Aktif metil yada metilen içeren esterlerle nitrik asidin reaksiyonundan, (Güner 1996)

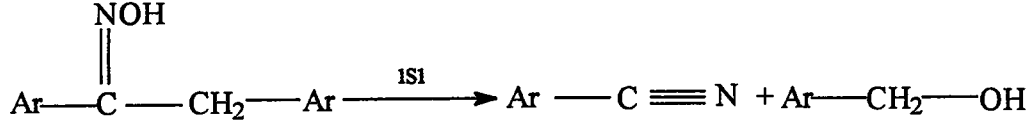


### 1.2 Oksimlerin Reaksiyonları

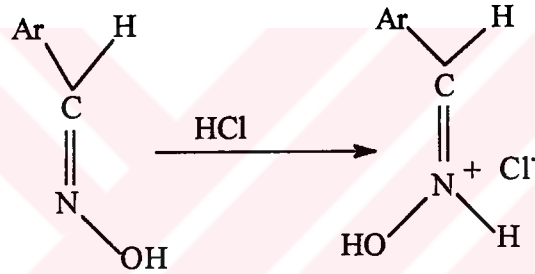
1-Oksimler ısı ve ışık etkisi ile kolayca bozularak karbonil bileşiği ve azotlu inorganik maddelere ayrılırlar. Diaromatik oksimler kuvvetli bir şekilde ısıtılırsa bozularak azot, amonyak ve imine ayrışır.



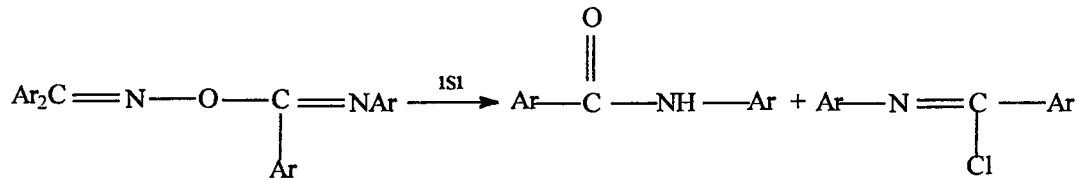
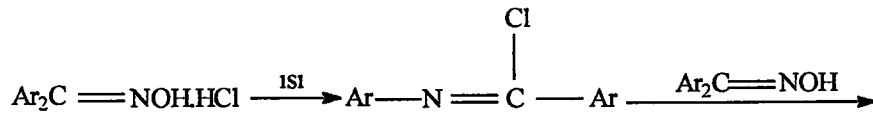
Alfa hidrojeni bulunduran ketoksimler ısı etkisiyle alkol ve nitrile ayrışır.



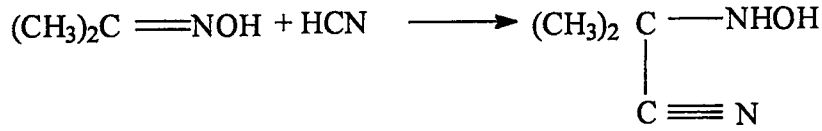
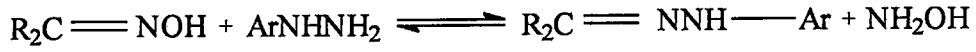
2-Kuvvetli inorganik asitlerle etkileştiklerinde oksim tuzları oluşur. Syn aldoksim izomerin HCl ile tepkimesinde izomer dönüşümüne uğrayarak anti izomerin hidro klorürleri elde edilir.



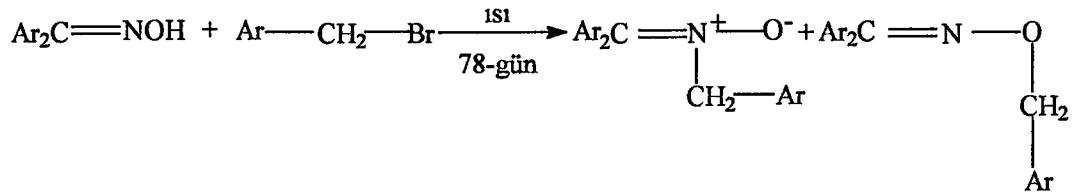
Bu tuzlar ısıtıldıklarında Beckmann çevrilmesi sonucu imidoil klorürleri oluşturur ve aşırı oksimle tekrar etkileşerek oksimesterlerini verir.



3-Nükleofilik reaksiyonlarda, nükleofilin saldırısı oksim karbonunda gerçekleşir.



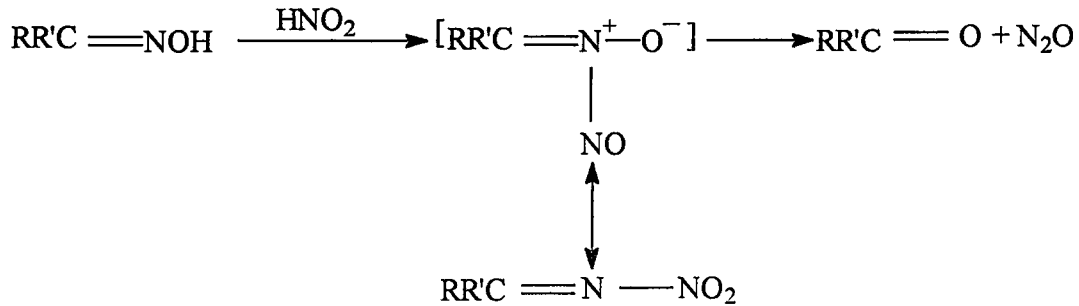
4-Alkil halojenürlerle O-alkil türevlerini oluştururlar.



5-Oksimler formaldehit ile tepkimeye girdiğinde formaldehitoksim oluşur. Sulu hidrolizde ana ketona dönüşürler.

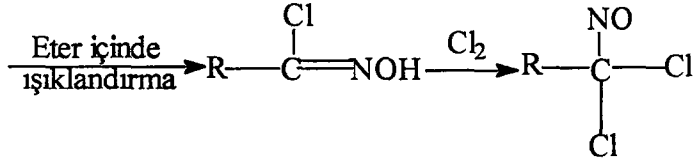
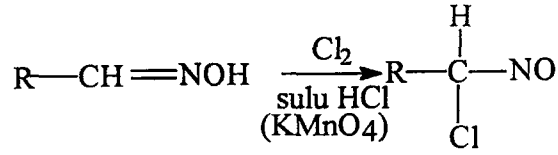
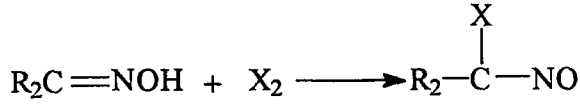


6-Nitrolama reaktifleri ile reaksiyonunda, reaksiyon ana keton ve nitros oksit verecek yönde yürür.

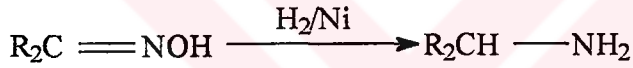


7-Halojenlerle reaksiyonunda hidroksamik asit halojenürleri verir.

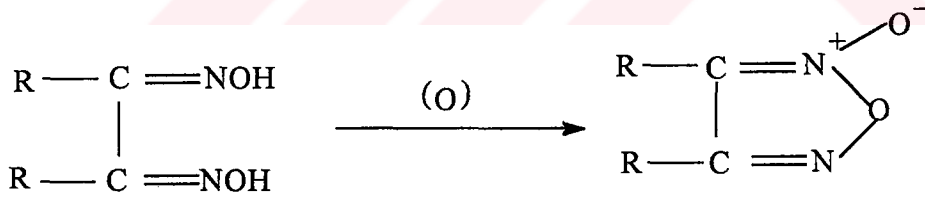




8-Raney Ni, Pd ve Pt katalizörlüğünde H<sub>2</sub>, kuru HCl, LiAlH<sub>4</sub> gibi indirgeme reaktifleri ile indirgenirler ve 1. kademede iminleri ve 2. kademede aminleri oluşturur.

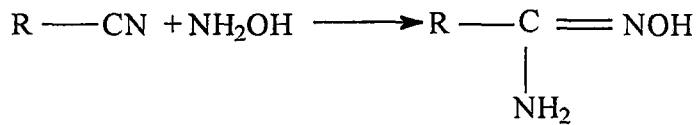


9-Monooksimlerin kolayca oksitlenmemesine karşın alfa dioksimler kolayca oksitlenerek furaksanlar elde edilir. (Güner 1996)

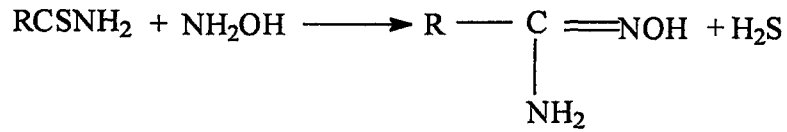


### 1.3 Amidoksimlerin Elde Ediliş Yöntemleri

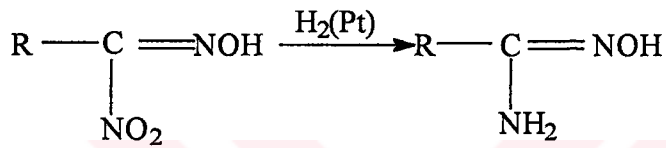
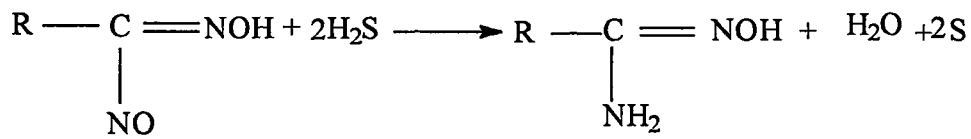
1-Nitrillere hidroksilamin etkisi,



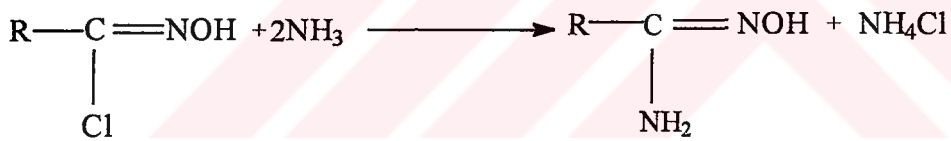
2-Amid veya Tiyoamidlere hidroksilamin etkisi,



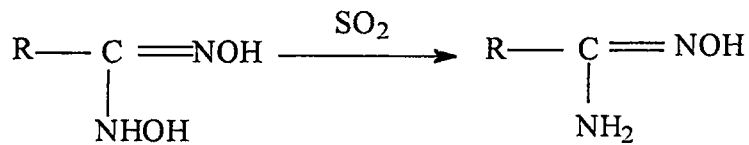
3-Nitrosolik ve nitrolik asitlerin indirgenmesi,



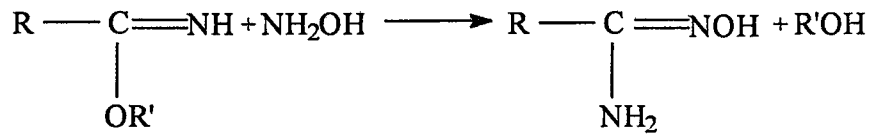
4-Hidroksamik asit klorürleri üzerine amonyak etkisi,



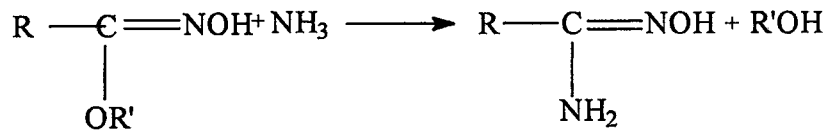
5-Oksiamidoksimlerin indirgenmesi,



6-İminoeterler üzerine hidroksilamin etkisi,



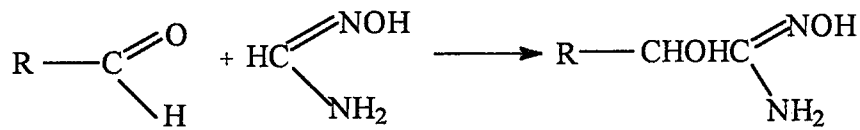
7-Oksiimino eter üzerine NH<sub>3</sub>'ün reaksiyonunu,



8-Amidin hidroklorürlere hidroksilamin etkisi,



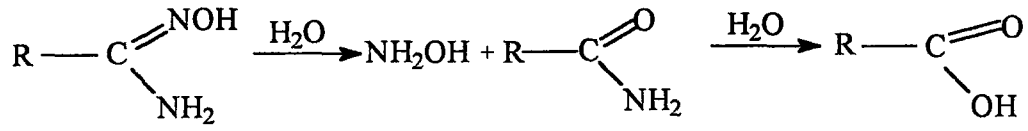
9-Formamidoksimlerle aromatik aldehytlerin reaksiyonu,



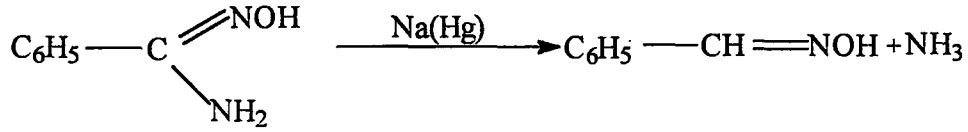
Bu metodla sadece mandelamidoksim elde edilmiştir. (1-9 Chemical Reviews, 1962)

#### 1.4 Amidoksimlerin Reaksiyonları

1-Amidoksimlerin hidrolizi,

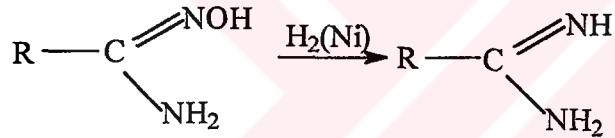


2-Benzamidoksimin sodyum amalgamla indirgenmesi,

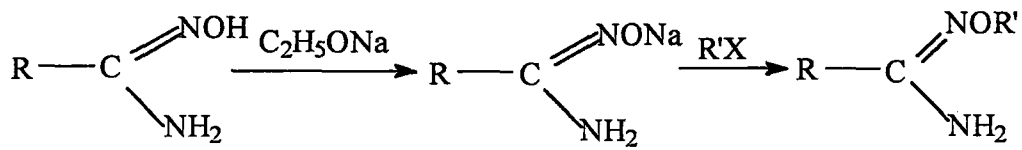


Bu reaksiyonun verimi % 10-12 civarındadır. Amidoksimlerin çoğu bu reaksiyonu vermez.

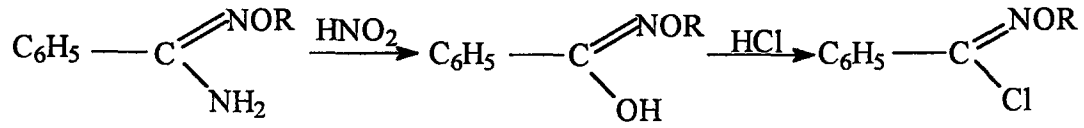
3-Amidoksimlerin Raney nikeliyle indirgenmesi,



4-Amidoksimlerin alkilasyonu,

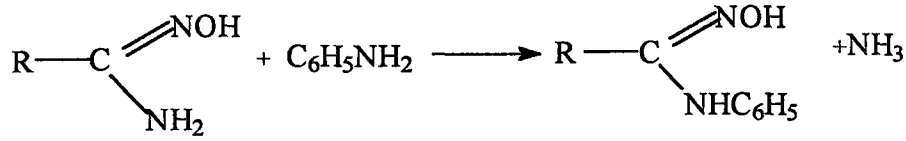


5-O-Alkil benzamidoksimin HNO<sub>2</sub> ile muammesiyle,

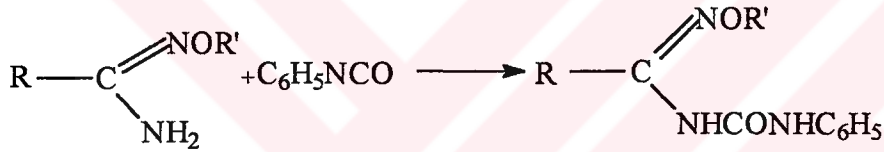


O-alkil hidroksamik asit klorür karalıdır. Bozunmadan destillenebilir.

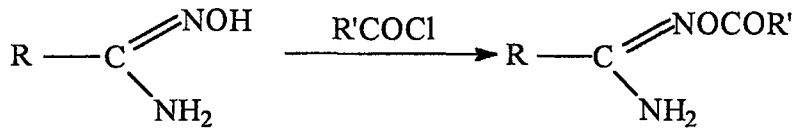
6-Amidoksim üzerine anilinın etkisi,



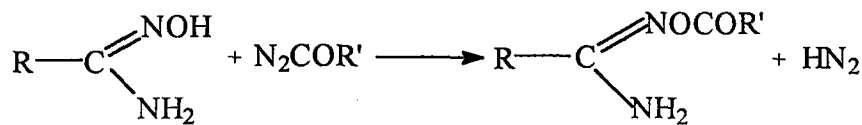
7-Isosiyanat ile reaksiyonu,



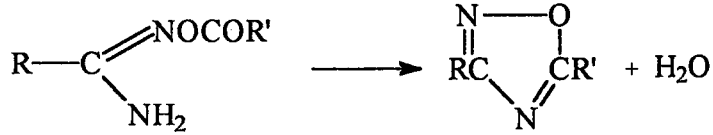
8-Amidoksimlerin asit klorürlerle veya asit anhidritlerle açillendirilmesi,



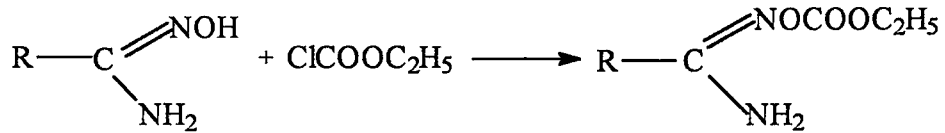
9-Amidoksimlerin karboksilik asit azidlerle açillendirilmesi,



10-Amidoksimlerin açil türevlerinden 1, 2, 4-oksadiazol oluşumu,



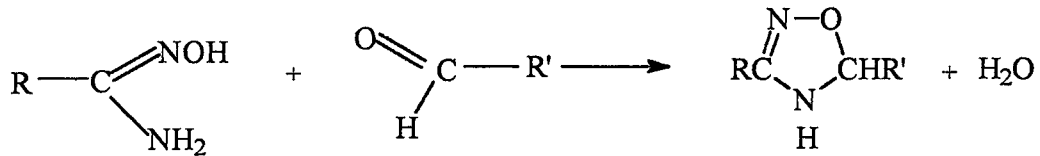
11-Karbonik asit türevlerinin oluşturulması amidoksimlerin izonitroso grubuyla etil kloroformatın reaksiyonundan karbonik asit türevleri elde edilir.



Karbonik asit türevlerinin etanolde ısıtılmasıyla 5 hidroksi 1, 2, 4-oksadiazol oluşur.

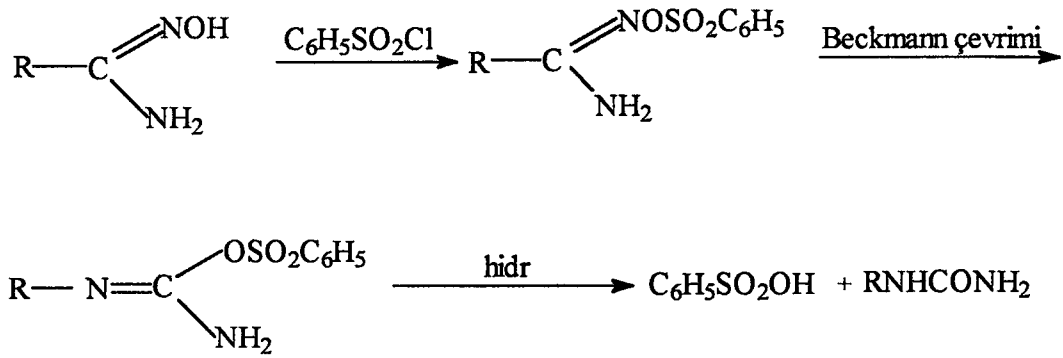


12-Amidoksimlerle aldehitlerin reaksiyonu,

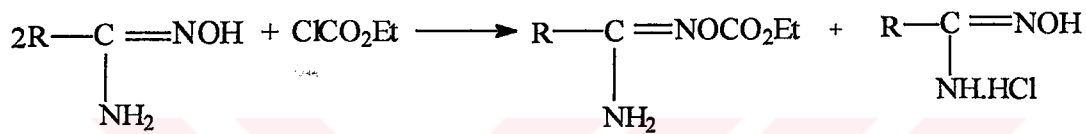


Alifatik aldehitlerle amidoksimlerin reaksiyonundan 3, 5 disüstitüe 4,5 dihidro 1,2,4-oksadiazol oluşur.

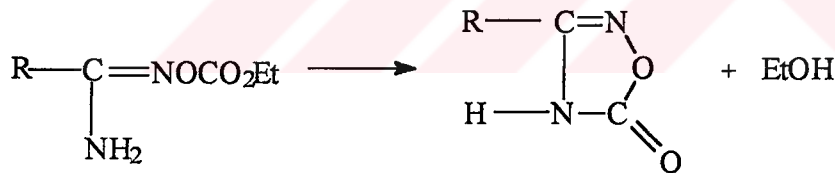
13-Amidoksimlerin benzen sulfonil klorürle reaksiyonu Beckmann çevrimi, (1-13 Chemical Reviews, 1962)



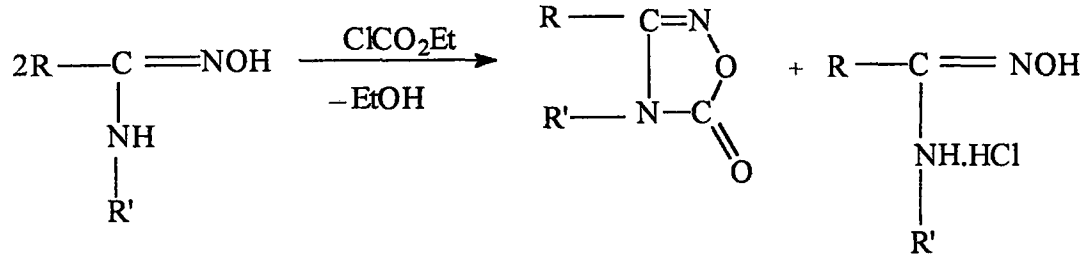
14-Amidoksimler 80°C veya daha düşük sıcaklıkta kaynayan çözücüler içinde etil kloroformatla reaksiyona sokulduğunda o-karbetoksiamidoksimleri vermektedir.



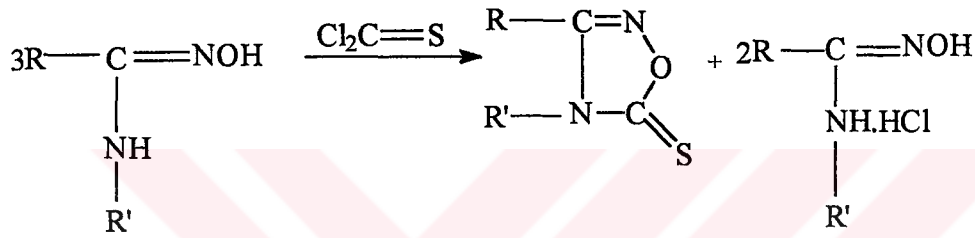
O-Karbetoksiamidoksimler ise 100°C yada daha yüksek sıcaklıkta kaynayan çözücüler içinde 3-sübstitüe-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-on bileşiklerine dönüşmektedir.



N-Alkil (veya aril) amidoksimlerin, 100°C den daha düşük çözücüler içinde, beklenen o-karbetoksi-N-alkil (veya aril) amidoksimler izole edilmeden 3,4,-dialkil (veya aril)- 1,2,4-oksadiazol-5(4H)-on bileşiklerine dönüştükleri bilinmektedir. (Kahraman 1997)



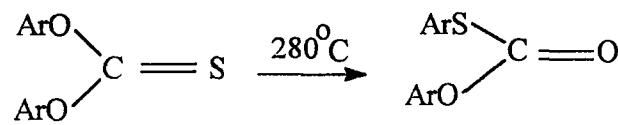
15-N-Substitüe amidoksimlerin tiyofosgenle reaksiyonu 3,4-Disubstitüe-1,2,4-oksadiazol-5(4H) -tiyon bileşimini vermektedir. (Sümengen ve Pelter 1983,Dürüst ve diğ 1991,Ağırbaş ve diğ 1992)



## 1.5 Tiyon-Tiyol Çevrilme Reaksiyonları

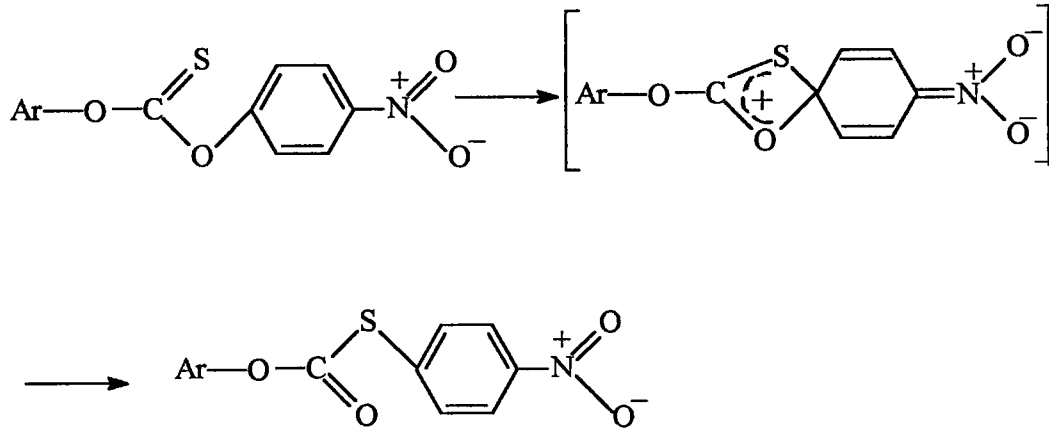
### 1.5.1. Açık zincirli yapılarda tiyon-tiyol çevrilmesi

Açık zincirli yapılarda tiyon- tiyol dönüşümü ile ilgili ilk çalışma Schönberg ve Varga (1930) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada tiyokarbonat difenil karbonata dönüştürülmüştür.

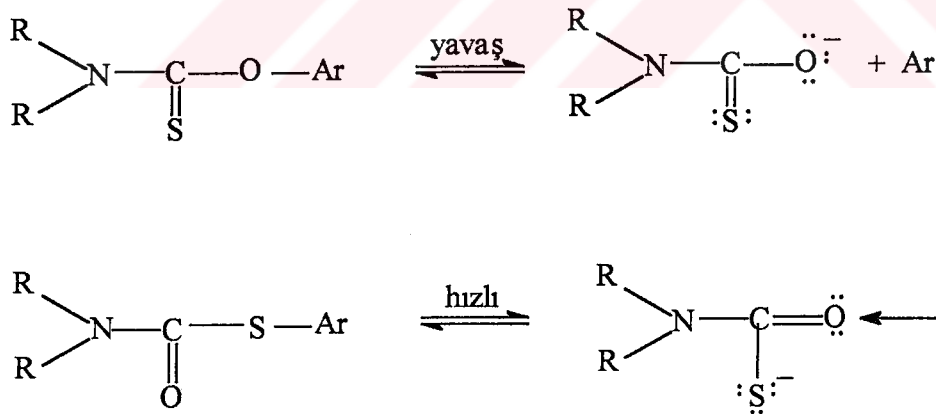




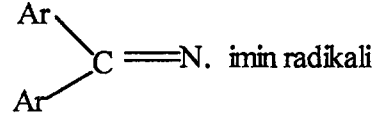
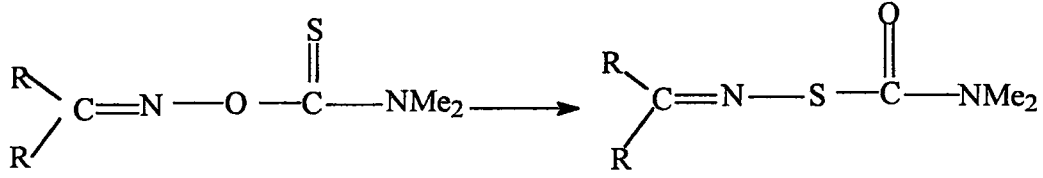
Diaril tiyonkarbonatların diariltiyolkarbonatlara çevrilmesi reaksiyonu tiyon kükürdünün aromatik karbona nükleofilik bağlanması ile, halkalı bir geçiş hali üzerinden yürüdüğü öne sürülmüştür. (Al-Kazimi ve diğ 1955, Powers ve tarbell 1956, Neuman ve Karnes 1966)



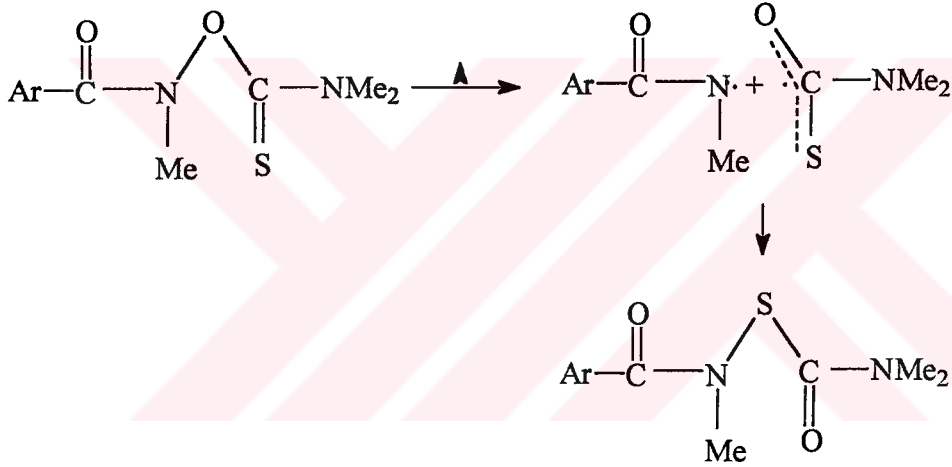
Tiyonkarbamatların tiyolkarbamatlara çevrilmesi reaksiyonunun bir molekül içi çevrilme olduğu Newman ve Karnes (1966), Miyazaki (1968) tarafından öne sürülmüştür.



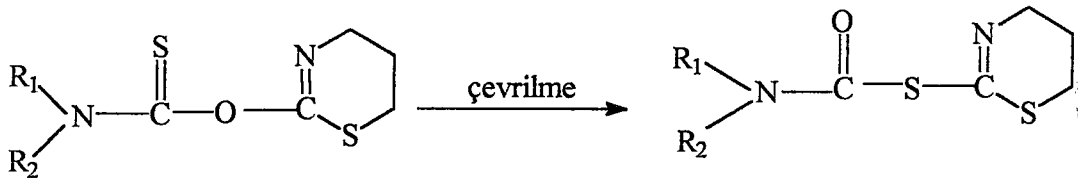
Oksim tiyokarbamatların radikalik bir mekanizma ile çevrildiği ve geçiş halinde bir imin radikali oluştuğu, Hudson (Hudson ve diğ 1971) tarafından ESR spektroskopisi ile belirlenmiştir.



N-Aroil-N-Metil-O-(N, N-dimetil tiyokarbomoil) hidroksilamin' in 25-80°C deki çevrilmesi radikalik bir mekanizma ile yürüdüğü de ESR spektroskopisi ile belirlenmiştir. (Ankers ve diğ 1972)



Tiyon-tiyol çevrilmesinin aşağıdaki reaksiyonda da gerçekleştiği ileri sürülmüştür. (Hanafeld ve Güneş 1986)

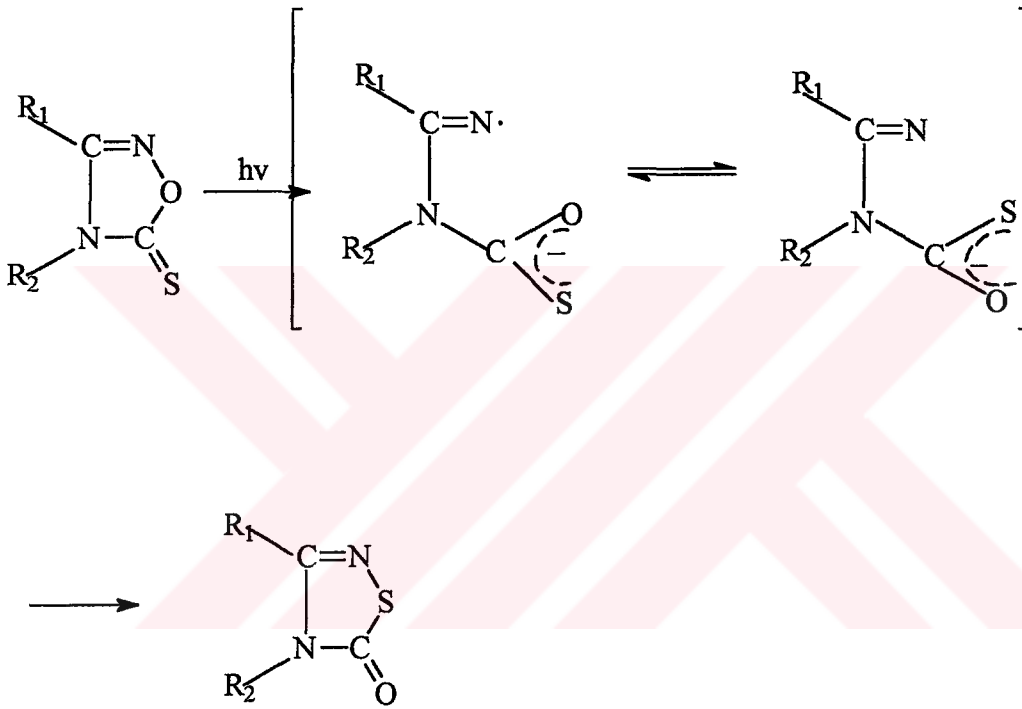


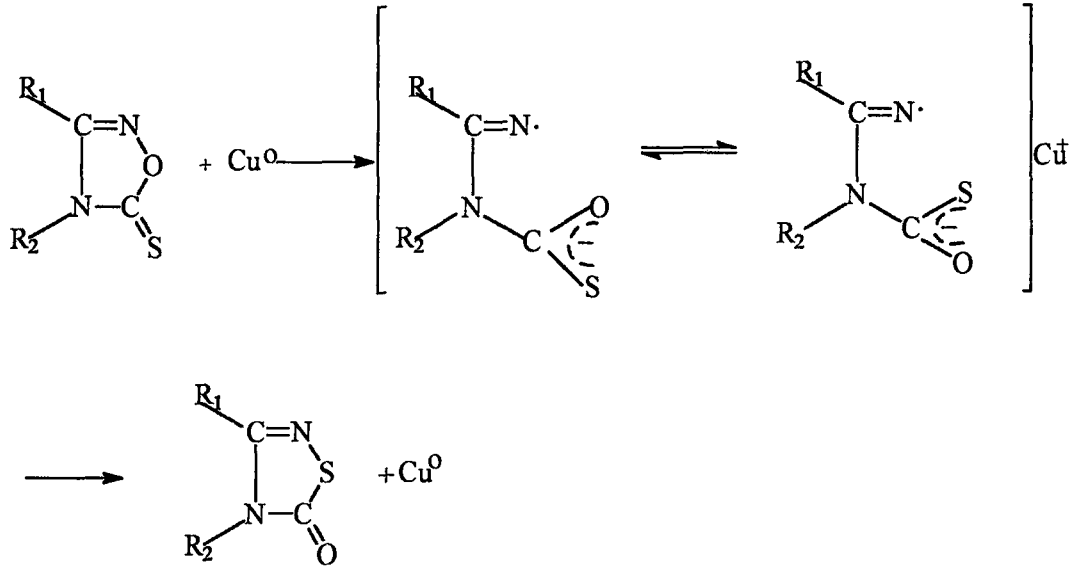
## 1.5.2.Halkalı yapılarda tiyon-tiyol çevrilmesi

### a-)Beşli halkalarda tiyon-tiyol çevrilmesi

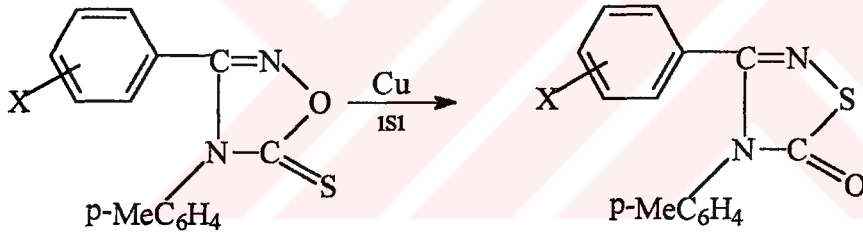
Halkalı istemlerde tiyon-tiyol dönüşümü ilk kez Pelter ve Sümengen tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çevrilmenin mekanizması aşağıdaki gibi önerilmiştir.

(Sümengen and Pelter 1983, Dürüst ve diğ 1991)



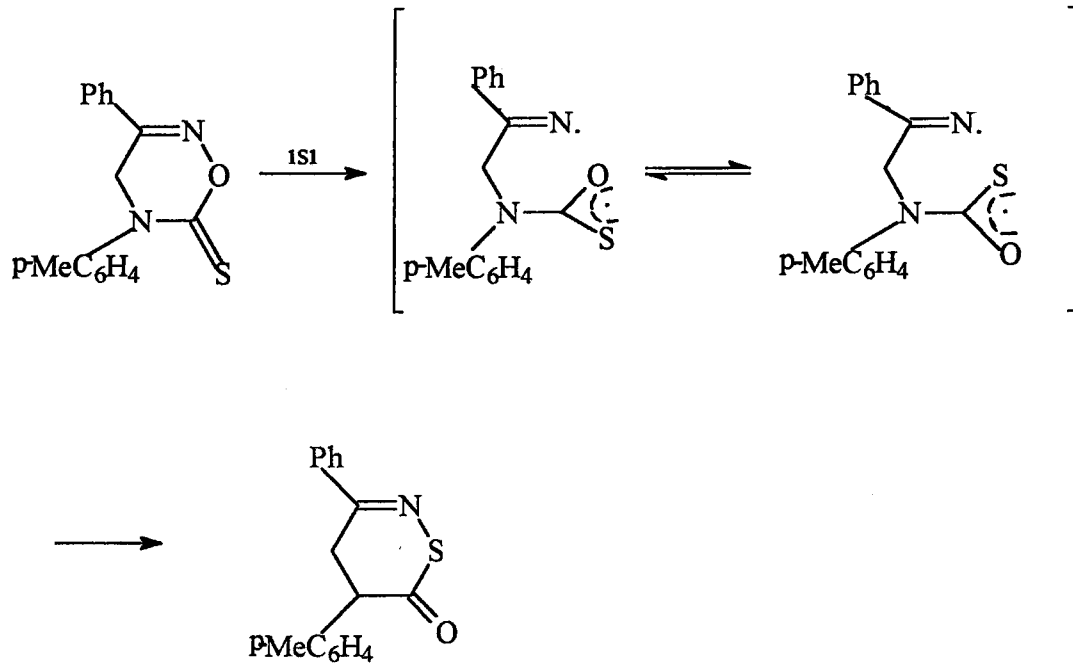


Beşli halkalarda tiyon-tiyol çevrilmesine diğer bir örnek de 3-süstitüe-4-(p-tolil)-1, 2,4- Okzadiazol-5(4H)-tiyonların ısıyla 3-süstitüe-4-(p-tolil)1,2,4-tiyadiazol-5(4H)-on bileşiğine çevrilmesidir. (Ağırbaş ve diğ 1998)

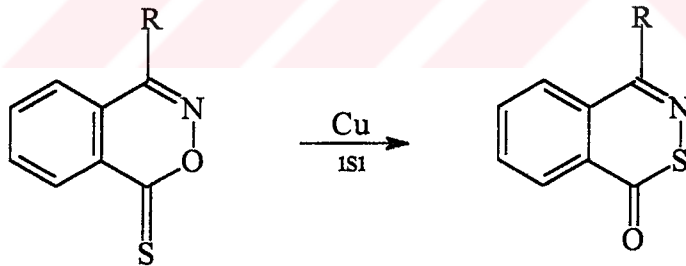


#### b-) Altılı halkalarda tiyon-tiyol çevrilmesi

Bu çevrilmenin mekanizması aşağıdaki gibi önerilmiştir. (Ağırbaş ve diğ 1996)



Altılı halkalardaki çevrilmeye diğer bir örnek de 4-(p-tolil)-2,3-1H-benzoksazin-1-tiyon bileşiğinin yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla 4-(p-tolil)2,3-1H-benztiyazin-1-on bileşiğinin elde edilmesidir. (Ağırbaş , Güner 1999)



## BÖLÜM 2. DENEL KISIM

Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin IR spektrumları Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Smadzu FTIR-8201PC Fourier Transform Infrared spektrofotometresinde alınmıştır. NMR spektrumları Turku Üniversitesi-Finlandiya Araştırma laboratuvarındaki JNM-LA Jeol FTN MR system 400 MHz ve kütle spektrumlarında aynı laboratuvarındaki 70ev düşük ayırmalı V6 MM 7070 E kütle spektrometresinde alınmıştır. Bileşiklerin erime noktalarının belirlenmesinde Electrothermal IA 9000 Series-9200 erime noktası tayin cihazı kullanılmıştır.

### 2.1 m-Klorobenzaldehitoksim [ 2a ]

Hidroksilamin hidroklorürün (36 mmol, 2,5 gr) 5ml sudaki çözeltisi ile susuz sodyum karbonatın (18 mmol, 1,9 gr) 10 ml sudaki çözeltisi oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım üzerine m-klorobenzaldehitin (36 mmol, 5 gr) 20 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. Bir gece kalsiyum klorür üzerinde kurutuldu ve kloroform vakum altında uçuruldu. Kalıntının etil asetat-petrol eteri karışımından (1:5) kristallendirilmesiyle [ 2a ] bileşiğini verdi.

Verim :3.96 gr ( % 72,79)  
E.n :72-74°C  
IR( KBr )(Spekt. 1) :1440 ( C=N ), 3200 cm<sup>-1</sup>( NOH )

### 2.2 m-Klorobenzhidroksamikasit klorür [ 3a ]

m-Klorobenzaldetoksimin ( 20 mmol, 3, 2 gr ) 50 ml kloroformdaki çözeltisinden tuz-buz karışımında soğutularak klor gazı geçirildi. 2 gr ağırlık artması tespit edilince klorlamaya son verildi ve kapalı bir kapta bir gece buzdolabında bekletildi. Oda

sıcaklığında ve vakum altında kloroform uçuruldu. Kalıntının saflaştırma işlemine tabi tutulmadan m-klorobenzamidoksim sentezinde kullanıldı.

Verim : 2.6 gr ( % 68, 42 )

### 2.3 N- (p-Tolil)- m-klorobenzamidoksim [ 4a ]

m-Klorobenzhidroksamikasıit klorür [ 3a ] (13 mmol , 2,6 gr ) 20 ml benzende çözüldü. p-toluidinin (26 mmol, 2,78 gr ) 30 ml benzendeki çözeltisine damlatıldı. Reaksiyon karışımı 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra buzdolabında 1 saat bekletildi. Çöken tuz süzülerek ayrıldı. Süzüntüdeki benzen 60°C de vakum altında uçurularak uzaklaştırıldı. Kalıntının etil asetat-petrol eteri karışımından ( 1:4 ) kristallendirilmesi ile [ 4a ] bileşiği elde edildi.

Verim : 2,3 gr ( % 68,04 )

E.n. : 142-145°C

IR (KBr) (Spekt. 2) : 1637,5 (C=N), 3386,8-2880 cm<sup>-1</sup> (NH ve OH)

### 2.4 3-(m-Klorofenil)-4-(p-tolil)-1, 2, 4-oksadiazol-5(4H)-on [ 5a ]

N-(p-tolil)-m-klorobenzamidoksim [ 4a ] ( 6 mmol, 1,6 gr ) 15 ml ksilende çözüldü. Geri soğutucu altında ısıtılırken etil kloroformatın ( 3mmol, 0.33 gr ) 10 ml ksilendeki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Önce bir bulanıklık oldu. Daha sonra yağimsı kısım ayrıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 9 saat kaynatıldı. Soğuttuktan sonra süzülerek hidroklorür tuzundan ayrıldı. Süzüntü 80°C de düşük basınç altında uçuruldu. Geriye kalan kısım etil asetat-petrol eterinden ( 1:4 ) kristallendirilmesiyle [ 5a ] bileşiği elde edildi.

Verim : 1.1 gr ( % 64,70 )

E.n. : 183-185 °C

IR( KBr ) (Spekt. 3) : 1514 ( C=N ), 1784 cm<sup>-1</sup> ( C=O )

Mikro analiz ; C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl için

Hesaplanan : C, 62.86 ;H, 3.83 ; N, 9.77

Bulunan	: C, 62.60 ;H, 4.03 ;N, 9.55
NMR(CDCI <sub>3</sub> )(Spekt. 4)	: $\delta$ 2,47 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 7,15-7,54 (m, aromatik H)
Kütle(spekt. 5)	: 286 (M <sup>+</sup> , % 60), 283 (%1), 282 (%5), 249 (%2), 245(%3), 244(%24), 243(%20), 242(%69), 241(%28), 240(%2), 228(%2), 223(%1), 209(%1), 208(%6), 207 (%6), 206(%3), 205(%3), 204(%3), 193 (%1), 192 (%2), 180(%2), 178(%1), 177(%2), 176(%1), 165(%1), 164 (%3), 163(%1), 152(%1), 151(%1), 150(%2), 149(%15), 140(%1), 139(%2), 138(%2), 137(%6), 134 (%2), 133(%8), 132(%7), 131(%8), 130(%2), 127 (%1), 125(%1), 118(%1), 117(%4), 116(%4), 113(%2), 112(%1), 111(%7), 107(%1), 106(%3), 105(%18), 104(%22), 103(%5), 102(%10), 101(%1), 100(%1), 99, (%2), 92(%8), 91(%100), 90(%17), 89(%11), 88 (%2), 87(%1), 86(%1), 85(%1), 84(%4), 79(%6), 78 (%22), 77(%19), 76(%11), 75(%16), 74(%2), 73(%1), 69(%1), 66(%3), 65(%39), 64(%5), 63(%12), 62(%3), 61(%1), 57(%1), 56(%1), 55(%1), 54(%1), 53(%4), 52(%13), 51(%18), 50(%10), 49(%2), 45(%1), 44(%4), 43(%9), 42(%2), 41(%13), 40(%1), 39(%23), 38(%3), 37(%1), 36(%1), 30(%3), 29(%1), 27(%12), 26(%2)

## 2.5 3-(m-Klorofenil)-4-(p-tolil)-1, 2, 4-oksadiazol-5(4H)-tiyon [ 6a ]

3-(m-Klorofenil)-4-(p-tolil)-1, 2, 4-oksadiazol-5(4H)-on [ 5a ] ( 1,7 mmol, 500 mg ) bileşiği ksilende çözüldü ve fosforpentasülfür (0,85 mmol, 189 mg )ksilen içersinde [ 5a ] bileşiğine katıldı. Geri soğutucu altında yağ banyosunda ısıtılarak 18 saat karıştırıldı. Sıcakken süzöldü. Ksilen 80°C de düşük basınç altında uçuruldu. Kalıntının etanolden kristallendirilmesiyle [ 6a ] bileşiği elde edildi.

Verim	: 260 mg ( % 50.58 )
E.n	: 161-162 °C
IR (KBr) (Spekt. 6)	: 1340,4 ( C=S ), 1479 cm <sup>-1</sup> ( C=N )



Mikro analiz ; C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>OSeCl için ,

Hesaplanan : C ,59.50 ;H ,3.66 ;N, 9.25

Bulunan : C ,59.51 ;H ,3.77 ;N, 9.24

NMR(CDCl<sub>3</sub>)(Spekt. 7) : & 2,44 ( s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7,13-7,48 ( m, aromatik H )

Kütle (Spekt. 8) :302(M+,%100),286(%3),245(%4),244(%25),243(%19),  
242(%76),241(%24),240(%2),230(%2),.229(%1),228  
(%7),207(%2),206(%2),205(%2),192(%2),181(%6),  
180(%9),179(%19),171(%5),170(%1),169(%13),167  
(%3),166(%6),165(%54),164(%4),152(%1),151(%2),  
150(%2),149(%9),148(%4),140(%2),139(%11),138  
(%9),137(%67),136(%8),134(%2),133(%16),132(%42)  
131(%11),125(%3),124(%2),123(%9),122(%5),121  
(%7),120(%2),119(%3),118(%3),117(%2),116(%4),  
113(%5),112(%3),111(%15),110(%18),109(%2),107  
(%1),106(%4),105(%24),104(%31),103(%7),102(%18)  
101(%2),100(%2),99(%3),97(%2),93(%2),92(%8),91  
(%97),90(%13),89(%10),88(%2),87(%2),86(%2),85  
(%2),84(%1),79(%11),78(%31),77(%31),76(%13),75  
(%23),74(%5),73(%3),69(%2),66(%5),65(%39),64  
(%8),63(%17),62(%5),61(%2),60(%6),58(%2),54(%1),  
53(%6),52(%19),51(%30),50(%20)49(%2),45(%4),43  
(%7),41(%8),40(%3),39(%31),38(%6),37(%3),36(%2),  
32(%4), 28(%10) ,27(%11),26 (%4).

## 2.6 3-(m-Klorofenil)-4-(p-tolil)-1, 2, 4-tiyadiazol-5(4H)-on [ 7a ]

3-(m-Klorofenil)-4-(p-tolil)-1, 2, 4-oksadiazol-5(4H)-tiyon [ 6a ](0,4 mmol,120 mg) bileşiği katalitik miktarda bakır tozu ile birlikte ksilen içersinde 140°C de 15 saat ısıtıldı. Reaksiyon karışımı soğutuldu. Süzülerek bakır tozundan ayrıldı.Ksilen düşük basınç altında uçuruldu. Geriye kalan kalıntının etanolden kristallendirilmesiyle [ 7a ] bileşiği elde edildi.

Verim : 58 mg ( % 48,33 )

E.n.	: 121-123°C
IR(KBr)(Spekt. 9)	: 1510,2 ( C=N ), 1695,3 ( C=O )
Mikro analiz C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> SOCl için,	
Hesaplanan	: C, 59.50 ; H, 3.66 ; N, 9.25
Bulunan	: C, 59.58 ; H, 3.76 ; N, 9.22
NMR(CDCl <sub>3</sub> )(Spekt. 10)	: & 2,38 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 7,00-7,46 (m, aromatik H )
Kütle (Spekt.11)	:302(M+,%11),301 (%1),244 (%1),243(%1), 242(%2), 241(%1),241(%1),231(%2),230(%12),229(%6),228 (%35),193(%1),192(%1),177(%1),173(%1),172(%3), 171(%36),170(%9),169(%100),167(%1),166(%1),165 (%13), 164(%1),151(%1),139(%3),138(%2),137(%15), 136(%1),134(%3),133(%14),132(%6),131(%1),125 (%1),119(%3),118(%1),116(%1),114(%1),113(%1) 112(%1),111(%3),110(%1),107(%1),106(%1),105 (%3),104(%4),103(%1),102(%1),92(%3),91(%39), 90(%4),89(%5),79(%1),78(%4),77(%4),76(%3),75 (%5),74(%1),66(%2),65(%29),64(%2),63(%5),62 (%1),53(%1),52(%3),51(%7),50(%4),46(%2),45(%1), 41(%4),40(%1),39(%10),38(%1),32(%2),28(%2), 18(%1).

## 2.7 m-Metilbenzaldehitoksim [ 2b ]

Hidroksilamin hidroklorürün (41 mmol, 2,84 gr) 5ml sudaki çözeltisi ile susuz sodyum karbonatın (20,5 mmol, 2,17 gr) 10 ml sudaki çözeltisi oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım üzerine m-metilbenzaldehitin ( 41 mmol , 5 gr ) 20 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. Bir gece susuz kalsiyum klorür üzerinde kurutuldu ve kloroform vakum altında uçuruldu. Kalıntının etil asetat-petrol eteri karışımından (1:4) kristallendirilmesiyle [ 2b ] bileşimini verdi.

Verim :3,9 gr ( % 70,90)

E.n :72-73°C  
IR( KBr )(Spekt. 12) :1583,4 ( C=N ), 3172,7 cm<sup>-1</sup>( NOH )

## 2.8 m-Metilbenzhidroksamikasit klorür [ 3b ]

m-Metilbenzaldetoksimin [ 2b ] ( 23 mmol,3,2 gr ) 50 ml kloroformdaki çözeltilisinden tuz-buz karışımında soğutulmuş olarak klor gazı geçirildi. 2 gr ağırlık artması tespit edilince klorlamaya son verildi ve kapalı bir kaptaki bir gece buzdolabında bekletildi. Oda sıcaklığında ve vakum altında kloroform uçuruldu. Kalıntının saflaştırma işlemine tabi tutulmadan N-(p-tolil)-m-toluamidoksim sentezinde kullanıldı.

Verim : 2.6 gr ( % 66,83 )

## 2.9 N- (p-Tolil )- m-toluamidoksim [ 4b ]

m-Metilbenzhidroksamik asit klorür [ 3b ] ( 15 mmol , 2,6 gr ) 20 ml benzende çözüldü. p-toluidinin (30 mmol,3,21 gr ) 30 ml benzendeki çözeltilisine damlatıldı. Reaksiyon karışımı 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra buzdolabında 1 saat bekletildi. Çöken tuz süzülerek ayrıldı. Süzüntüdeki benzen 60°C ' de vakum altında uçurularak uzaklaştırıldı. Kalıntının etil asetat-petrol eteri karışımından ( 1:4 ) kristallendirilmesi ile [ 4b ] bileşiği elde edildi.

Verim : 2,4 gr ( % 66,66 )  
E.n. : 136-139°C  
IR (KBr) (Spektr. 13) : 1637,5 (C=N), 3363,6-2880 cm<sup>-1</sup> (NH ve OH )

## 2.10 3-(m-Tolil)-4-(p-tolil)-1, 2, 4-oksadiazol-5(4H)-on [ 5b ]

N-(p-tolil)-m-tolilbenzamidoksim [ 4b ] ( 7,5 mmol , 1,8 gr ) 15 ml ksilende çözüldü. Geri soğutucu altında ısıtılırken etil kloroformatın ( 3,75mmol, 0,40 gr ) 10 ml ksilendeki çözeltilisi yavaş yavaş damlatıldı. Önce bir bulanıklık oldu. Daha sonra yağimsi kısım ayrıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 9 saat kay-

natıldı. Soğuttuktan sonra süzülerek hidroklorürden tuzundan ayrıldı. Süzüntü 80°C de düşük basınç altında uçuruldu. Geriye kalan kısım etil asetat-petrol eterinden ( 1:4 ) kristallendirilmesiyle [ 5b ] bileşiği elde edildi.

Verim	: 1.25gr ( % 62,81 )
E.n.	: 191-192 °C
IR( KBr ) (Spekt. 14)	: 1558,4 ( C=N ), 1782 cm <sup>-1</sup> ( C=O )
Mikro analiz ; C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	için
Hesaplanan	: C, 72.17 ;H, 5.29 ; N,10.52
Bulunan	: C, 72.39 ;H, 5.36 ;N,10.85
NMR(CDCl <sub>3</sub> )(Spekt. 15)	: & 2,24 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2,32 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 6,94-7,22 (m, aromatik hidrojen)
Kütle (Spekt. 16)	:266(M+,%90),264(%1),256(%1),224(%2), 223 (%17), 222(%17),221(%31),220(%100),219(%1),209(%0),208 (%3),207(%2),206(%2),205(%2),204(%0),195(%0), 194(%1),193(%1),192(%1),191(%0),190(%0),182 (%0),181(%0),180(%4),179(%0),178(%0),177(%0), 167(%0),166(%0),165(%1),153(%0),152(%0),144 (%0),134(%1),133(%9),132(%5),131(%5),130(%0), 129(%0),119(%0),118(%3),117(%5),116(%6),115 (%0),111(%0),110(%6),109(%2),107(%1),106(%2), 105(%16),104(%16),103(%3),102(%1),97(%0),96 (%0),93(%0),92(%6),91(%73),90(%8),89(%9),88 (%1),87(%0),80(%1),79(%5),78(%15),77(%13),76 (%2),75(%1),74(%0),66(%3),65(%33),64(%4),63 (%8),62(%2),54(%0),53(%2),52(%7),51(%9),50(%3), 44(%2),42(%0),41(%5),40(%2),38(%1),37(%0),32 (%1),30(%0),28(%3),27(%3),26(%1),18(%1),17(%0), 16(%0).

## 2.11 3-(m-Tolil)-4-(p-tolil)-1, 2, 4-oksadiazol-5(4H)-tiyon [ 6b ]

3-(m-tolil)-4-(p-tolil)-1, 2,4-oksadiazol-5(4H)-on [ 5b ] (2,2 mmol, 600 mg ) bileşiği

ksilende çözüldü ve fosforpentasülfür (1,1 mmol, 244 mg ) ksilen içersinde [ 5b ] bileşiğine katıldı. Geri soğutucu altında yağ banyosunda ısıtılarak 15 saat karıştırıldı. sıcakken süzöldü. Ksilen 80°C de düşük basınç altında uçuruldu.Kalıntının etanolden kristallendirilmesiyle [ 6b ] bileşiği elde edildi.

Verim : 290 mg ( % 46,77 )  
E.n : 190-192 °C  
IR (KBr) (Spekt. 17) : 1307,6 ( C=S ), 1514 cm<sup>-1</sup> ( C=N )  
Mikro analiz ; C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS için ,  
Hesaplanan : C ,68.06 ;H ,4.99 ;N, 9.92  
Bulunan : C ,67.87 ;H ,5.04 ;N, 9.92  
NMR(CDCl<sub>3</sub>)(Spekt. 18) : & 2,27 ( s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,39 ( s, 3H, CH<sub>3</sub> )  
6,96-7,33 ( m, aromatik H )  
Kütle (Spekt. 19) :282( M+ ,%100) ,224 (%2),223 (%15), 222 (%88),221 (%18),220(%2),219(%1),208(%4),207(%1),206(%1), 205(%1),194(%1),192(%1),167(%1),166(%3),165 (%21),164(%1),160(%2),159(%16),151(%1),150(%2), 149(%19),148(%2),139(%1),138(%1),137(%15),136 (%2),134(%1),133(%7),132(%17),131(%5),127(%1), 126(%3),125(%1),123(%4),122(%2),121(%1),120(%1) 119(%2),118(%5),117(%11),116(%10),115(%1),112 (%1),111(%5),110(%8),109(%1),107(%1),106(%2), 105(%12),104(%15),103(%2),102(%1),97(%1),93(%1) 92(%5),91(%59),90(%9),89(%10),88(%1),80(%1),79 (%5),78(%14),77(%13),76(%3),75(%1),69(%1),66 (%3),65(%28),64(%4),63(%8),62(%2),60(%2),58(%1), 54(%1),53(%3),52(%7),51(%10),50(%4),45(%2),52 (%7),51(%10),50(%4),45(%2),43(%1),41(%5),40(%2), 39(%16),38(%2),32(%1),28(%3),27(%4),26(%1),18 (%1).

## 2.12 3-(m-Tolil)-4-(p-tolil)-1, 2, 4-tiyadiazol-5(4H)-on [ 7b ]

3-(m-Tolil)-4-(p-tolil)-1, 2, 4-oksadiazol-5(4H)-tiyon [ 6b ] (0,42 mmol,120 mg) bileşiği katalitik miktarda bakır tozu ile birlikte ksilen içerisinde 140°C de 15 saat ısıtıldı. Reaksiyon karışımı soğutuldu. Süzülerek bakır tozundan ayrıldı. Ksilen düşük basınç altında uçuruldu. Geriye kalan kalıntının etanolden kristallendirilmesiyle [ 7b ] bileşiği elde edildi.

Verim	: 55 mg ( % 45,83 )
E.n.	: 109-110°C
IR (KBr) (Spekt. 20)	: 1521,7 ( C=N ), 1693,4cm <sup>-1</sup> ( C=O )
Mikro analiz ; C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OS için ,	
Hesaplanan	: C ,68.06 ;H ,4.99 ;N, 9.92
Bulunan	: C ,68.18 ;H ,5.09 ;N, 9.95
NMR(CDCl <sub>3</sub> )(Spekt. 21)	: & 2,27 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2,37 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 6,94-7,26 (m, aromatik hidrojen)
Kütle(spekt. 22)	: 282 ( M <sup>+</sup> , %51 ), 281 (%1), 266(%0) ,253(%0) ,230 (%0),238(%0),237(%0),223(%0),222(%2),221(%1), 210(%0),209(%4),208(%22),207(%0),206(%0),193 (%1),192(%0),191(%0),190(%0),166(%1),165(%3), 164(%0),152(%1),151(%5),150(%10),149(%100),148 (%1),141(%1),140(%1),137(%20),136(%0),134(%0), 133(%2),132(%2),131(%0),127(%0),126(%2),125(%0) 122(%0),121(%0),120(%0),119(%2),118(%1),117 (%7),116(%5)115(%0),113(%0),110(%1),109(%0),106 (%0),105(%1),104(%2),103(%1),102(%0),92(%2),91 (%26),90(%5),89(%6),88(%0),79(%1),78(%3),77(%3), 76(%1),75(%1),74(%0),69(%0),66(%1),65(%20),64 (%2),63(%4),62(%1),53(%1),52(%2),51(%4),50(%1), 46(%1),45(%1),41(%3),40(%1),39(%7),38(%0),32 (%1),28(%3),27(%1),26(%0),18(%14),17(%3).

### 2.13 Benzaldehitoksim [ 2c ]

Hidroksilamin hidroklorürün (47 mmol, 3,26 gr) 10ml sudaki çözeltisi ile susuz sodyum karbonatın (23,5mmol, 2,49 gr) 15 ml sudaki çözeltisi oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım üzerine benzaldehitin (47 mmol, 5 gr) 20 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. Bir gece kalsiyum klorür üzerinde kurutuldu. Kloroform vakum altında uçuruldu. Geride kalan kısım vakumda 122-123°C de damıtılmasıyla [ 2c ] bileşiği ( 33,8 mmol, 4,1 gr ) elde edildi. ( lit. 121-122°C , Dürüst 1989)

Verim :4,1 gr ( % 72,18)

### 2.14 Benzhidroksamikasit klorür [ 3c ]

Benzaldetoksimin [ 2c ] ( 31 mmol,3,8 gr ) 50 ml kloroformdaki çözeltisinden tuz-buz karışımında soğutulurak klor gazı geçirildi. 2,4 gr ağırlık artması tespit edilince klorlamaya son verildi ve kapalı bir kapta bir gece buzdolabında bekletildi. Oda sıcaklığında ve vakum altında kloroform uçuruldu. Kalıntının saflaştırma işlemine tabi tutulmadan benzamidoksim sentezinde kullanıldı.

Verim : 3,2 gr ( % 66,39 )

### 2.15 N- (p-Tolil)- benzamidoksim [ 4c ]

Benzhidroksamikasit klorür [ 3c ] (20 mmol ,3,2 gr ) 20 ml benzende çözüldü.p-toluidinin (40 mmol,4,28 gr ) 30 ml benzendeki çözeltisine damlatıldı. Reaksiyon karışımı 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra buzdolabında 1 saat bekletildi. Çöken tuz süzülerek ayrıldı. Süzüntüdeki benzen 60°C ' de vakum altında uçurularak uzaklaştırıldı. Kalıntının etil asetat-petrol eteri karışımından ( 1:4 ) kristallendirilmesi ile [ 4c ] bileşiği elde edildi.

Verim : 2,6 gr ( % 57,52 )

E.n. : 163-165°C (lit.161-162°C, Dürüst 1989 )  
IR (KBr) (Spekt. 23) : 1606.6 (C=N), 3365-2740,7 cm<sup>-1</sup> (NH ve OH )

## 2.16 Fenil-4-(p-tolil)-1, 2, 4-oksadiazol-5(4H)-on [ 5c ]

N-(p-Tolil)-benzamidoksim [ 4c ] ( 11 mmol,2,6 gr ) 15 ml ksilende çözüldü. Geri soğutucu altında ısıtılırken etil kloroformatın ( 5,5mmol, 0.60 gr ) 10 ml ksilendeki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Önce bir bulanıklık oldu. Daha sonra yağimsı kısım ayrıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Soğuttuktan sonra süzülerek hidroklorür tuzundan ayrıldı. Süzüntü 80°C de düşük basınç altında uçuruldu. Geriye kalan kısım metanolden kristallendirilmesiyle [ 5c ] bileşiği elde edildi.

Verim : 1,4gr ( % 50,54 )  
E.n. : 165-166 °C  
IR( KBr ) (Spekt. 24) : 1515,9 ( C=N ), 1770,5 cm<sup>-1</sup> ( C=O )  
Mikro analiz ; C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için  
Hesaplanan : C, 71.42 ;H, 4.79 ; N,11.10  
Bulunan : C, 71.49 ;H, 4.91 ;N,11.11  
NMR(CDCl<sub>3</sub>)(Spekt. 25) : & 2,4 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7,07-7,53 (m, aromatik hidrojen)  
Kütle(spekt. 26) : 252 ( M<sup>+</sup>, %100), 250(%0), 210(%1), 209(%13), 208 (%86),207(%38),206(%4),205(%1),195(%0),194(%2), 193(%1),192(%1),191(%0),190(%0),182(%0),181(%1) 180(%2),179(%0),178(%0.),177(%0),168(%0),167 (%1),166(%1),165(%1),164(%0),(%0),155(%0),154 (%0),153(%0),152(%1),151(%0),142(%0),141(%0), 140(%0),139(%0),134(%1),133(%8),132(%5),131(%7) 130(%1),129(%0),128(%0),127(%0),126(%0),125(%0) 119(%0),118(%1),117(%2),116(%2),115(%0),107(%1) 106(%2),105(%16),104(%19),103(%8),102(%1),96 (%0),93(%0),91(%77),90(%5),89(%6),88(%6),87(%0) 80(%1),79(%4),78(%17),77(%30),76(%7),75(%2),74 (%1),66(%2),65(%24),64(%5),63(%8),62(%2),61(%0)



54(%0),53(%3),52(%9),51(%20),50(%7),45(%0),44  
(%1),42(%0),41(%4),40(%2),39(%15)38(%2),37(%1)  
32(%1),30(%0),28(%4),27(%4),26(%1),18(%2),17  
(%0).

## 2.17 Fenil-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon [ 6c ]

Fenil-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-on [ 5c ] (3,17 mmol, 800 mg ) bileşiği ksilende çözüldü ve fosforpentasülfür (1,58 mmol, 350 mg ) ksilen içerisinde [ 5c ] bileşiğine katıldı. Geri soğutucu altında yağ banyosunda ısıtılarak 9 saat karıştırıldı. Sıcakken süzöldü. Ksilen 80°C de düşük basınç altında uçuruldu. Kalıntının etanolden kristallendirilmesiyle [ 6c ] bileşiği elde edildi.

Verim : 500 mg ( % 58,82 )  
E.n : 164-165 °C (lit.163-165°C, Dürüst 1989 )  
IR (KBr) (Spekt. 27) : 1307,6 ( C=S ), 1514 cm<sup>-1</sup> ( C=N )  
Kütle(spekt. 28) : 268( M<sup>+</sup>, %100),253(%1),252(%4),239(%1),225(%1)  
210(%1),209(%1),208(%70),207(%22),206(%2),205  
(%1),195(%1),193(%1),192(%1),180(%1),167(%2)  
166(%3),165(%27),164(%2),152(%1),151(%1),150  
(%1),149(%6),148(%2),146(%2),145(%17),139(%1)  
138(%2),137(%19),136(%4),135(%13),134(%1),133  
(%8),132(%21),131(%7),130(%1),125(%1),123(%4)  
(%2),121(%1),120(%1),119(%7),118(%1),117(%2),  
116(%2),112(%1),111(%1),110(%8),109(%1),107(%1)  
106(%2),105(%14),104(%26),103(%14),102(%2),97  
(%1),93(%1),92(%5),91(%56),90(%5),89(%5),88(%1)  
84(%1),80(%1),79(%5),78(%17),77(%35),76(%10),75  
(%3),74(%1),69(%1),66(%3),65(%23),64(%5),63(%8)  
62(%2),61(%1),60(%2),58(%2),54(%1),53(%3),52  
(%1),51(%21),50(%8),45(%2),43(%5),42(%1),41(%4)  
40(%2),39(%16),38(%2),37(%1),32(%2),28(%8),27  
(%5),26(%2),18(%39),17 (%8).

### 2.18 Fenil-4-(p-tolil)-1,2,4-tiyadiazol-5(4H)-on [ 7c ]

Fenil-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon [ 6c ] (1,11 mmol,300 mg) bileşiği katalitik miktarda bakır tozu ile birlikte ksilen içersinde 140°C de 8 saat ısıtıldı. Reaksiyon karışımı soğutuldu. Süzülerek bakır tozundan ayrıldı. Ksilen düşük basınç altında uçuruldu. Geriye kalan kalıntının etanolden kristallendirilmesiyle [ 7c ] bileşiği elde edildi.

Verim : 200 mg ( % 66,66 )  
E.n. : 118°C (lit 119-120°C, Dürüst 1989 )  
IR (KBr) (Spekt. 29) : 1527,5 ( C=N ), 1683,7cm<sup>-1</sup> ( C=O )

### 2.19 p-Klorobenzaldehytoksim [ 2d ]

Hidroksilamin hidroklorürün (24 mmol, 1,67 gr) 5ml sudaki çözeltisi ile susuz sodyum karbonatın (12 mmol, 1,27 gr) 10 ml sudaki çözeltisi oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım üzerine p-klorobenzaldehytin (24 mmol, 3,5 gr) 20 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. Bir gece susuz kalsiyum klorür üzerinde kurutuldu. Kloroform vakum altında uçuruldu. Kalıntının etil asetat-petrol eteri karışımından (1:5) kristallendirilmesiyle [ 2d ] bileşiğini verdi.

Verim : 2,7 gr ( % 72,97 )  
E.n : 107-109°C (lit 106-110°C, Kahraman 1997)  
IR( KBr )(Spekt.30) :1595 ( C=N ), 3261,4 cm<sup>-1</sup>( NOH )

### 2.20 p-Klorobenzhidroksamikasit klorür [ 3d ]

p-Klorobenzaldehytoksimin [ 2d ](16 mmol, 2,6 gr)50 ml kloroformdaki çözeltisinden tuz-buz karışımında soğutulularak klor gazı geçirildi. 1,7 gr ağırlık artması tespit edilince klorlamaya son verildi ve kapalı bir kapta bir gece buzdolabında bekletildi.

Oda sıcaklığında ve vakum altında kloroform uçuruldu. Kalıntının saflaştırma işlemine tabi tutulmadan p-klorobenzamidoksim sentezinde kullanıldı.

Verim : 2,22 gr ( % 73,02 )

### 2.21 N- (p-Tolil)- p-klorobenzamidoksim [ 4d ]

p-Klorobenzhidroksamikasid klorür [ 3d ] (11 mmol ,2,22 gr ) 20 ml benzende çözüldü. p-toluidinin (22 mmol, 2,35 gr ) 30 ml benzendeki çözeltisine damlatıldı. Reaksiyon karışımı 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra buzdolabında 1 saat bekletildi. Çöken tuz süzülerek ayrıldı. Süzüntüdeki benzen 60°C ' de vakum altında uçurularak uzaklaştırıldı. Kalıntının etil asetat-petrol eteri karışımından ( 1:4 ) kristallendirilmesi ile [ 4d ] bileşiği elde edildi.

Verim : 1,8 gr ( % 62,93 )

E.n. : 157-160°C (lit. 158-160 °C,Kaya 1997 )

IR (KBr) (Spekt. 31) : 1517,9 (C=N), 3350,1-2820 cm<sup>-1</sup> (NH ve OH )

### 2.22 3-(p-Klorofenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-on [ 5d ]

N-(p-tolil)-p-klorobenzamidoksim [ 4d ] ( 3 mmol, 800 mg ) 15 ml ksilende çözüldü. Geri soğutucu altında ısıtılırken etil kloroformatın ( 1,5mmol, 162 mg ) 10 ml ksilendeki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Önce bir bulanıklık oldu. Daha sonra yağimsı kısım ayrıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 9 saat kaynatıldı. Soğuttuktan sonra süzülerek hidroklorürden ayrıldı. Süzüntü 80°C de düşük basınç altında uçuruldu. Geriye kalan kısmın metanolden kristallendirilmesiyle [ 5d ] bileşiği elde edildi.

Verim : 400 mg

E.n : 179-181 °C

IR (KBr) (Spekt. 32) : 1514 ( C=N ), 1770,5 cm<sup>-1</sup> ( C=O )

Mikro analiz ; C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl için ,

Hesaplanan : C ,62.83 ;H ,3.86 ;N, 9.77

Bulunan : C ,62.76 ;H ,3.94 ;N, 9.75  
NMR(CDCl<sub>3</sub>)(Spekt. 33) :& 2,28( s, 3H, CH<sub>3</sub> ), 7,22-773 ( m, aromatik hidrojen )

### 2.23 3-(p-Tolil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-on [ 5e ]

N-(p-Tolil)-p-metilbenzamidoksim [ 4e ] ( 0,8 mmol, 200 mg ) 15 ml ksilende çözüldü. Geri soğutucu altında ısıtılırken etil kloroformatın ( 0,4mmol, 43 mg ) 10 ml ksilendeki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Önce bir bulanıklık oldu. Daha sonra yağimsı kısım ayrıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 8 saat kaynatıldı. Soğuttuktan sonra süzülerek hidroklorürden ayrıldı. Süzüntü 80°C de düşük basınç altında uçuruldu. Geriye kalan kısmın metanolden kristallendirilmesiyle [ 5e] bileşiği elde edildi.

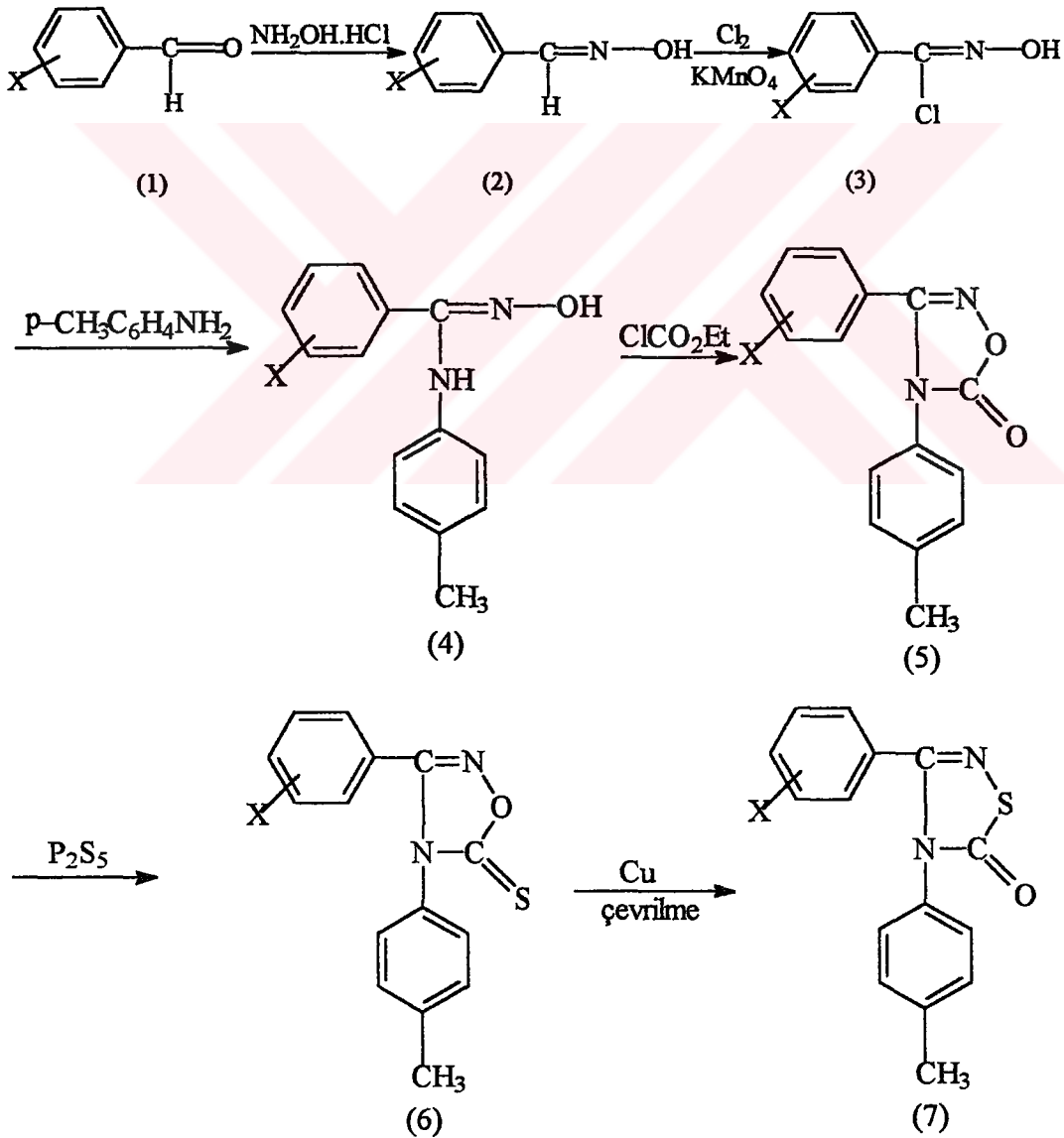
Verim : 100 mg  
E.n : 194-196 °C  
IR (KBr) (Spekt. 34 ) : 1600 ( C=N ), 1768,6 cm<sup>-1</sup> ( C=O )  
Mikro analiz ; C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için ,  
Hesaplanan : C ,72.16 ;H ,5.29 ;N, 10.51  
Bulunan : C ,72.69 ;H ,5.76 ;N, 10.28  
NMR(CDCl<sub>3</sub>)(Spekt. 35) : &2,36( s, 3H, CH<sub>3</sub> ),2,39( s, 3H, CH<sub>3</sub> ), 7,22-7,73  
( m, aromatik hidrojen )  
Kütle(spekt. 36) : 266( M<sup>+</sup>, %98), 250(%5), 249(%32), 222(%100), 209  
(%2),208(%19),207(%53),205(%4),204(%26),191(%2)  
188(%2),178(%2),177(%17),176(%5),175(%4),165  
(%3),164(%27),163(%12),162(%2),161(%2),161(%5),  
159(%2),158(%4),151(%3),144(%1),134(%1),133(%1)  
132(%6),131(%6),130(%1),118(%3),117(%6),116(%7)  
115(%1),111(%1),110(%6),109(%2),107(%1),106(%2)  
105(%15),104(%16),103(%3),102(%2),97(%1),96(%1)  
92(%7),91(%84),90(%8),89(%10),88(%1),80(%1),79  
(%5),78(%15),77(%15),76(%3),75(%1),74(%1),66  
(%2),65(31),64(%4),63(%9),62(%2),58(%1),54(%1)  
53(%3),52(%7),51(%10),50(%3),44(%2),43(%1),41

(%5),40(%2),39(%16),38(%1),32(%1)38(%1),32(%1)  
28(%5),27(%4),26(%1),18(%4),17(%1).



### BÖLÜM 3.TARTIŞMA VE SONUÇ

Önceki çalışmalarımızda bazı oksadiazol ve tiyadiazol türevlerinin sentezi yapılmış ve bunların spektroskopik özellikleri incelenmişti. (Pihlaja ve diğ 1999) Bu çalışmamızda, literatürdeki çalışmalara ek olarak yeni 1, 2, 4-oksadiazol-5-on, 1, 2, 4-oksadiazol-5-tiyon ve 1, 2, 4-tiyadiazol-5-on türevlerinin sentezi yapıldı (Şekil 3.1) ve bunların kütle spektrumları incelendi.



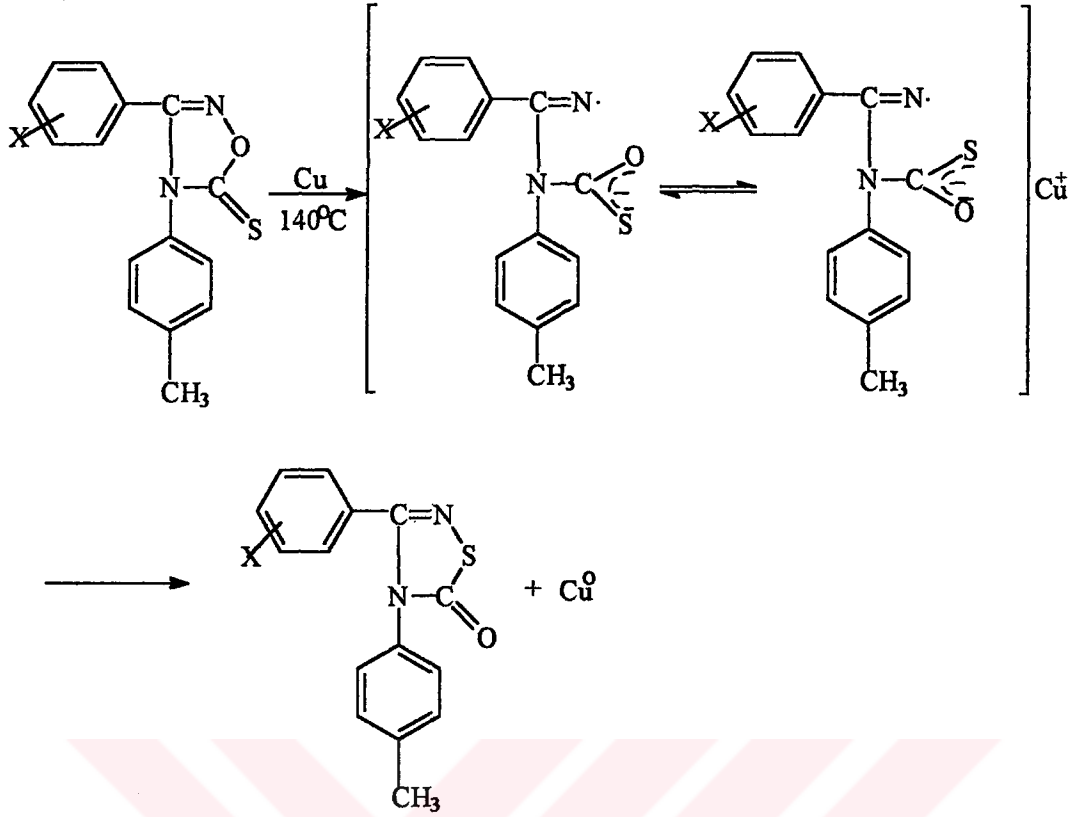
<u>Bileşik</u>	<u>X</u>
(a)	m-Cl
(b)	m-CH <sub>3</sub>
(c)	H
(d)	p-Cl
(e)	p-CH <sub>3</sub>

**Şekil 3.1-1,2,4Oksadiazol-5-on,1,2,4-Oksadiazol-5-tiyon ve 1,2,4-Tiyadiazol-5-on bileşiklerinin sentez reaksiyonları**

N-Süstitüe amidoksimlerin sentezi için önce süstitüe benzaldehyitler hidroksilamin hidroklorürle reaksiyona sokuldu ve süstitüe benzaldehyitoksimler elde edildi. Bu bileşiklerin klorlanmasıyla oluşan süstitüe benzhidroksamik asit klorürlerin primer aminlerle reaksiyonundan N-süstitüe amidoksimler ele geçti ( Şekil 3.1 ). Elde edilen amidoksimler kristallendirme ile saflaştırıldı ve saflıkları t.l.c. ile kontrol edildi. IR spektrumlarında 3200-3400 cm<sup>-1</sup> bölgesinde NH ve NOH titreşimleri gözlemlendi.

N-Süstitüe amidoksimlerin etil kloroformat ile reaksiyonundan elde edilen 3, 4, -disüstitüe-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-on bileşiklerin (5) IR spektrumu, 1768-1784cm<sup>-1</sup> bölgesinde C=O absorpsiyonu verdi. 1, 2, 4-Oksadiazol-5-onların P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ile tiyolanmasından elde edilen 5-tiyon (6) bileşiklerinin oluşumu t.l.c. ile izlendi.5-Tiyon bileşiklerinin oluşumunda, 1768-1784 cm<sup>-1</sup> bölgesindeki C=O absorpsiyonu kaybolurken 1200-1400 cm<sup>-1</sup> bölgesinde C=S absorpsiyonu gözlemlendi.

6a, 6b ve 6c Bileşiklerinin termal çevrilmeleri, katalitik miktarda bakır tozu ile birlikte ksilen içinde 140 °C de gerçekleştirildi. Çevrilme t.l.c. ile izlendi. Çevrilme sonucunda oluşan 7a, 7b ve 7c bileşiklerinin IR spektrumları, 1683-1695 cm<sup>-1</sup> bölgesinde C=O absorpsiyonu verdi. Çevrilme reaksiyonunun mekanizması, önceki çalışmalarda (Sümengen ve Pelter 1983, Dürüst ve diğ 1991) önerildiği gibi aşağıdaki şekilde düşünülebilir.

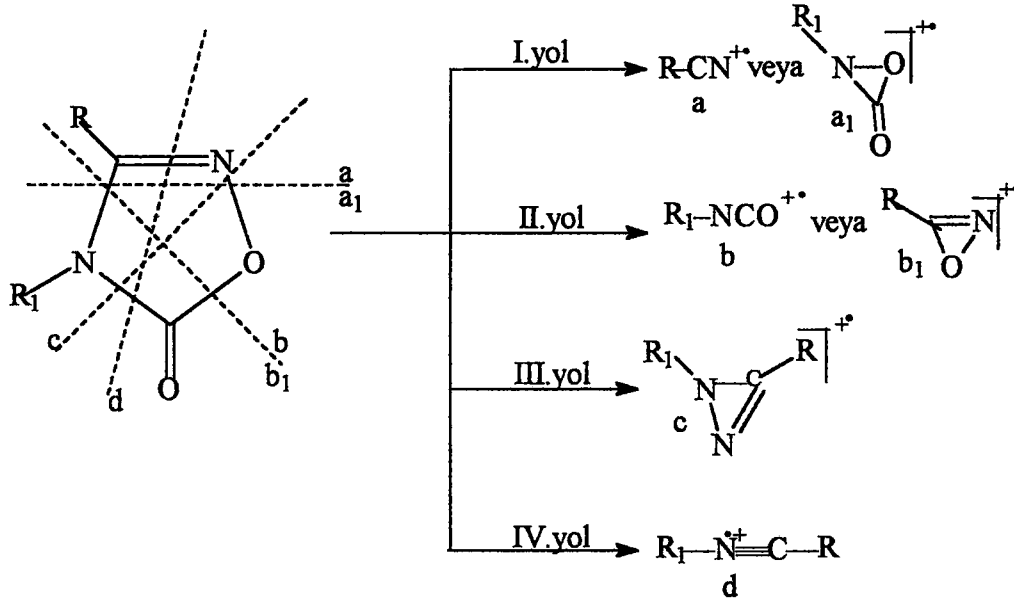


### 3-1 1,2,4-Oksadiazol-5-on Bileşiklerinin Kütle Spektrumları

Beşli halkanın fragmentasyonunda halka ikiye bölünürken bir tarafta iki atom, diğer tarafta üç atom kalmaktadır. Bunlardan biri yada her ikisi de yüklü olabilir (Şekil 3.2). Oksadiazol halkasında 5 bölünme mümkünken, halkadaki güçlü çift bağ nedeniyle bu bölünme 3'e düşmektedir. Ancak aril süstitüentlerin varlığında radikal kationunun halkaya delokalizasyonu nedeni ile fragmentasyon sayısında artış olur. Bileşiklerimizin fragmentasyonunda da bu durum gözlenmiştir (IV. Yol) (Şekil 3.2).

(5a) bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde molekül iyonu piki  $M^+$ , m/e 286 da 57 şiddetinde görülmektedir. Bu spektrumda temel pik m/e 91 (100) de bulunmaktadır. C-4 konumunda benzil süstitüenti bulunduğu için bu pik tropliyum kationuna ( $C_7H_7$ ) aittir. (5a) Bileşiği I.yol ile bölünmesinde iyon a, m/e 137 (6) ve iyon  $a_1$ , m/e 149 (15) vermiştir. II.Yol ile bölünmesinde ise b iyonu görünmezken  $b_1$





**Şekil 3.2-1,2,4-Oksadiazol-5-on Bileşiklerinin Fregmentasyon Şekli**

iyonu (m/e 133) 8 şiddetinde görünmüştür. Aynı zamanda iyon b<sub>1</sub>-H da (m/e 132) şiddeti 7 olan bir pik vermektedir.

(5a) Bileşiği III.Yol ile bölünmesinde m/e 242 de şiddeti 69 olan iyon c pikini vermektedir. Bunun şiddetinin fazla oluşu, oluşan c iyonundaki aromatik sübtitüentın sağladığı kararlılık nedeniyledir. Ayrıca, m/e 241 de iyon c-H piki 28 şiddetinde görülmüştür. (5a) bileşiğini IV. yol ile bölünmesinde m/e 228 de şiddeti 2 olan d iyonunun pikini vermiştir.

(5b) bileşiğinin molekül iyonu piki M<sup>+</sup>, m/e 266 da 90 şiddetinde görüldü. (5b) bileşiği I.yol ile bölünmesinde iyon a m/e 117 (5) de oluşmuştur. İyon a<sub>1</sub> piki görünmemektedir. II.Yol ile bölündüğünde iyon b ve b<sub>1</sub> pikleri m/e 133 de 9 şiddetinde oluşmaktadır. Bu iki pikin ayırt edilmesi imkansızdır. Bununla birlikte bu iki pikin şiddeti nispeten azdır. Aynı zamanda iyon b-H da (m/e 132) şiddeti 5 olan bir pik vermektedir. (5b) bileşiği III.yol ile bölündüğünde m/e 222 de şiddeti 100 olan temel bir iyon c piki görünmektedir. Bu da c fragmentinin kararlılığının bir ölçütüdür. Ayrıca III.yolun 1,2,4-Oksadiazol-5-onbileşiklerinin fragmentasyonunda en iyi fragmentasyon şekli olduğu görünmektedir. Buna ek olarak m/e 221 de 31 şiddetinde c-H iyonu ve m/e 223 te 17 şiddetinde olan c+H pikleri görünmektedir.

(5b) bileşiği IV. yol ile bölündüğünde m/e 208 de şiddeti 2 olan d-H pikini vermektedir.

(5c) bileşiğinin molekül iyonu piki  $M^+$ , m/e 252 de 100 şiddetinde temel pik olarak görünmektedir. (5c) bileşiği I.yol ile bölündüğünde iyon a (m/e 103) 8 şiddetinde görünürken, a+H iyonu piki de ( m/e 104) de 19 şiddetinde görünmektedir. İyon  $a_1$  piki görünmemektedir. II.Yol ile bölündüğünde ise  $b_1$  iyonu m/e 133 de, 8 şiddetinde görünürken, m/e 132 de 5 şiddetinde iyon b-H ve m/e 119 da şiddeti 0,47 olan iyon b pikleri görünmektedir. (5c) bileşiği III. Yol ile bölündüğünde m/e 208 de şiddeti 86 olan iyon c ve m/e 207 de şiddeti 38 olan iyon c-H pikleri görünmektedir. Bu bileşikte molekül iyonu pikinden sonra şiddeti en fazla olan fragment c dir. (5c) bileşiği IV. yol ile bölündüğünde (m/e 194) 2 şiddetinde d iyonu piki görünmektedir. Bunlara ilaveten m/e 91 de şiddeti 77 olan tropliyum katyonuna ( $C_7H_7^+$ ) ait bir pik görünmektedir.

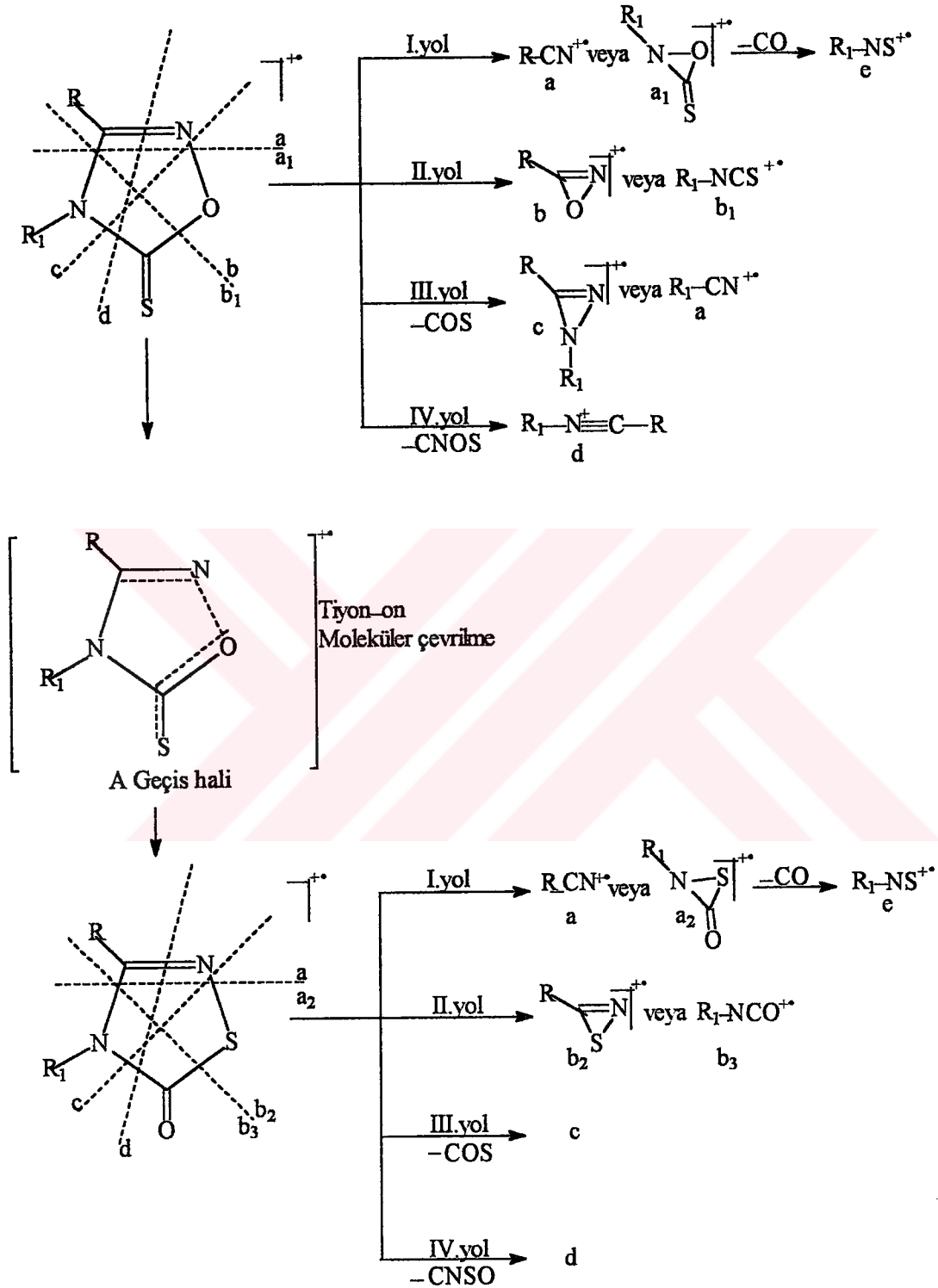
(5e) bileşiğinin molekül iyonu piki  $M^+$ , m/e 266 da 98 şiddetinde görüldü. (5e) bileşiği I.yol ile bölündüğünde iyon a m/e 117 de 6 şiddetinde görünürken, iyon  $a_1$  piki görünmemektedir. II.Yol ile bölündüğünde ise iyon b ve  $b_1$  pikleri m/e 133 de şiddeti 10 olan bir pik şeklinde görünmektedir. Bu iki pikin birbirinden ayrılması imkansızdır. (5e) bileşiği III. yol ile bölündüğünde m/e 222 de şiddeti 100 olan iyon c piki vermektedir. Ayrıca m/e 221 de şiddeti 38 olan iyon c-H piki görünmektedir. (5e) bileşiği IV. yol ile bölündüğünde m/e 208 de şiddeti 19 olan iyon d piki görünmektedir. Bunlara ilaveten m/e 91 de 84 şiddetinde tropliyum katyonu pikini ( $C_7H_7^+$ ) vermektedir.

**TABLO – 3.1 1,2,4- Oksadiazol-5 (4H)-on Bileşiklerinin Bölünme Tablosu**

5-on	A	$a_1$	b	$b_1$	c/c-1	d
5a	137(6)	149(15)	-	133(8)	242(69) / 241(28)	228(2)
5b	117(5)	-	133(9)*	*	222(100) / 221(31)	208(3)
5c	103(8)	-	-	133(8)	208(86) / 207(38)	194(2)
5e	117(6)	-	133(10)*	*	222(100) / 221(38)	208(19)

\* b ve  $b_1$  iyonlarının her ikisine de aittir.

**3-2 1,2,4-Oksadiazol-5-tiyon ve 1,2,4-Tiyadiazol-5-on Bileşiklerinin Kütle Spektrumları**



**Şekil 3.3 - 1,2,4-Oksadiazol-5-tiyon ve 1,2,4-Tiyadiazol-5-on Bileşiklerinin Fregmentasyon şekli**

I., II. ve III. bölünme yolları (Şekil 3.3) retro-1, 3-dipolar siklokatılmaları göstermektedir. III. yol, moleküler iyonun nötral COS kaybetmesi ile süstitüe izodiazirin iyonunu (iyon c ) vermektedir. Her 1, 2, 4-oksadiazol-5-tiyon molekülü (6a, 6b ve 6c ) iyon b<sub>2</sub> ve iyon b<sub>3</sub>'ü vermektedir (Tablo 3.2). Ancak, bu iyonların oluşumu, 5-tiyon moleküler iyonun çevrilmesi ile oluşan 5-on moleküler iyonun bölünmesinden elde edilebilir (Şekil 3.3, II.yol ). Bu nedenle 1, 2, 4-oksadiazol-5-tiyon bileşiğinin termal olarak, 5-on bileşiğine çevrilmesine benzer olarak 5-tiyon moleküler iyonun A geçiş hali üzerinden 5-on bileşiğine çevrildiği ve sonra bölündüğünü düşünmekteyiz. (Pihlaja ve diğ 1999)

Moleküler iyon çevrilmesinin nedenlerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz. (Pihlaja ve diğ 1999)

- a-)İyonize 1, 2-oksadiazol 1, 2 NO bağının bölünmesi ekzotermiktir ve 275 KJmol<sup>-1</sup> lik enerji vermektedir.
- b-)1, 2, 4-Oksadiazollerde 1, 2-NO bağ enerjisi ~ 222 kJmol<sup>-1</sup> dir.
- c-) Kütle spektroskopisinde 1,2-NO bağı, retro-siklokatılma ile iki şekilde bölünmektedir ( Şekil 3.3 , I.yol ve III.yol ).
- d-)Gerek düz zincirde gerekse halkalı yapılarda N-O bağı, termal yolla homolitik olarak bölünmektedir.

Ayrıca ( 6a-c )' nin moleküler iyonlarının, ( 6a-c )' nin termal olarak (7a-c)' ye çevrilmelerine benzer şekilde çevrilmeye uğramalarının nedenini şöyle açıklayabiliriz. N- O' nun ( D<sup>O</sup><sub>298</sub>=631 kJmol<sup>-1</sup> ) ve N-S'in ( D<sup>O</sup><sub>298</sub>=464 kJmol<sup>-1</sup> ) bağ enerjilerini karşılaştırdığımızda N-S' in bağ enerjisinin daha düşük olduğu görülür. Moleküler iyonun enerjisi yüksek olacağından, enerjisini düşürmek için daha düşük enerjili N-S bağının oluşumunu tercih edecektir. Bu nedenle , moleküler iyonu çevrilmeye yönlendiren güç tamamen termodinamikseldir.

(6a-c) bileşikleri, az da olsa iyon b ve iyon b<sub>1</sub>'ri vermektedir ( III. yol). Bu bölünme, M<sup>+</sup> iyonlarının 5-on moleküler iyonlarına çevrilmeden önce az miktarda bölündüklerini göstermektedir (Şekil 3.3). İyon a, doğrudan moleküler iyondan veya süstitüe izodiazirin iyonundan ( iyon c ) gelebilmektedir. Tüm 5-tiyon bileşikleri

(6a-c) iyon e'yi vermektedir. İyon e'yi 7a bileşiği de vermektedir (Tablo 3.2). Bu nedenle, iyon e, iyon a<sub>1</sub> veya iyon a<sub>2</sub>'nin CO kaybetmesi ile oluşabileceği düşünülebilir (Şekil 3.3). (6a-c) bileşikleri C-3 ve N-4 konumlarında aromatik süstitüentler bulundurmaktadır. Bu durum, iyon d'nin oluşmasına neden olmaktadır (Şekil 3.3, IV yol).

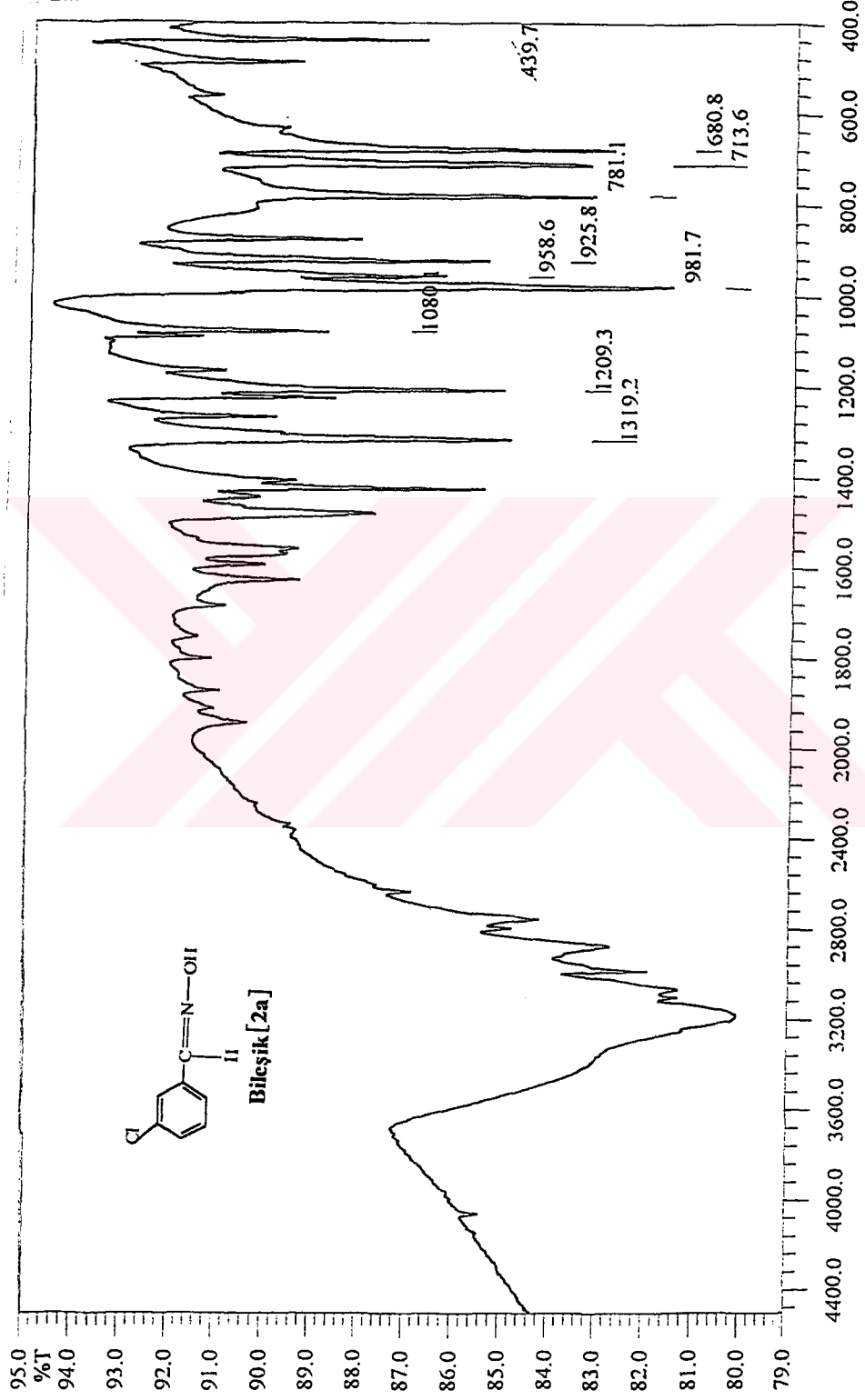
1,2,4-Tiyadiazol-5-on bileşiklerinin kütle spektrumlarını incelemek için 1,2,4-oksadiazol-5-tiyon bileşikleri (6a-c), termal olarak çevrildi ve karşılık gelen 1,2,4-tiyadiazol-5-on bileşikleri (7a-c) elde edildi (Şekil 3.1). Bunlardan 7a ve 7b' nin kütle spektrumları incelendi 7a bileşiğinin b<sub>1</sub> iyonunu hiç vermemesi 5-tiyona geri çevrilmenin olmadığını göstermektedir (7b bileşiğinde ise iyon b<sub>2</sub> iyon b<sub>1</sub> ile aynı kütleyle sahiptir). 7a ve 7b bileşiklerinde iyon c çok küçük oranda oluşmuştur. Bu durum, III. bölünme yolu, 5-on bileşiklerinde daha az tercih edilen bir yol olduğunu göstermektedir. Buna karşın, iyon d (7a) ve (7b) ' de oldukça yüksek oranda oluşmuştur.

**TABLO 3.2 1,2,4-Oksadiazol-5-tiyon ve 1,2,4-Tiyadiazol-5-on Bileşiklerinin Bölünme Tablosu**

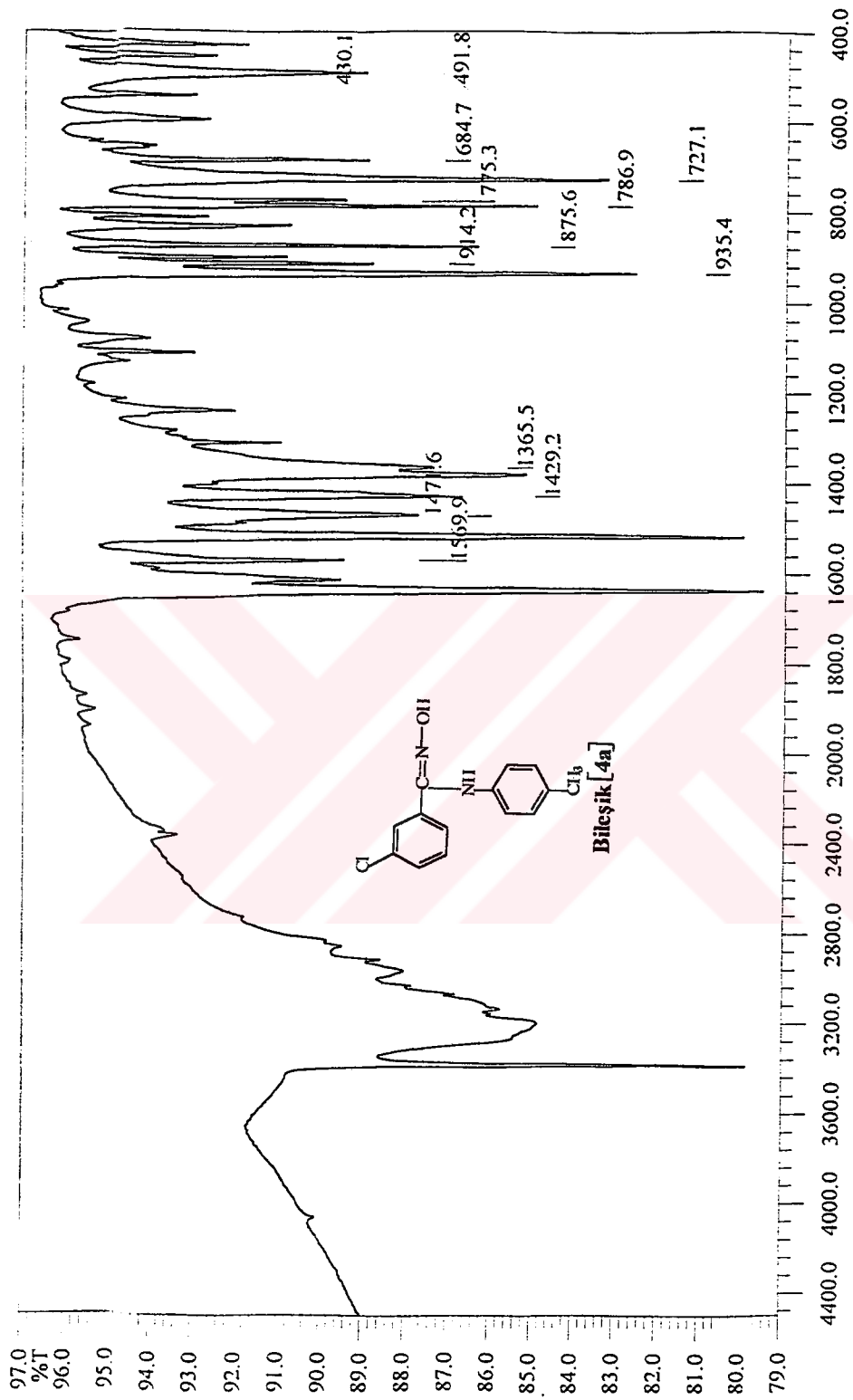
5-tiyon	a	a <sub>1</sub>	b	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	c/c-1	d	e
6a	137(67)	165(54)	-	149(9)	169(13)	169(13)	242(76) / 241(24)	228(7)	136(8)
6b	117(11)	165(21)	-	-	149(19)	133(7)	222(88) / 221(18)	208(4)	137(15)
6c	103(14)	165(27)	119(7)	149(6)	135(13)	133(8)	208(70) / 207(22)	194(4)	137(19)

5-on	a	a <sub>2</sub>	b	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub> /b <sub>3-1</sub>	c	d	e
7a	137(15)	165(13)	-	-	169(100)	133(14) / 132(6)	242(2)	228(35)	-
7b	117(7)	165(3)	-	-	149(100)	133(2)/-	222(2)	208(22)	137(2)

## BÖLÜM 4.SPEKTRUMLAR

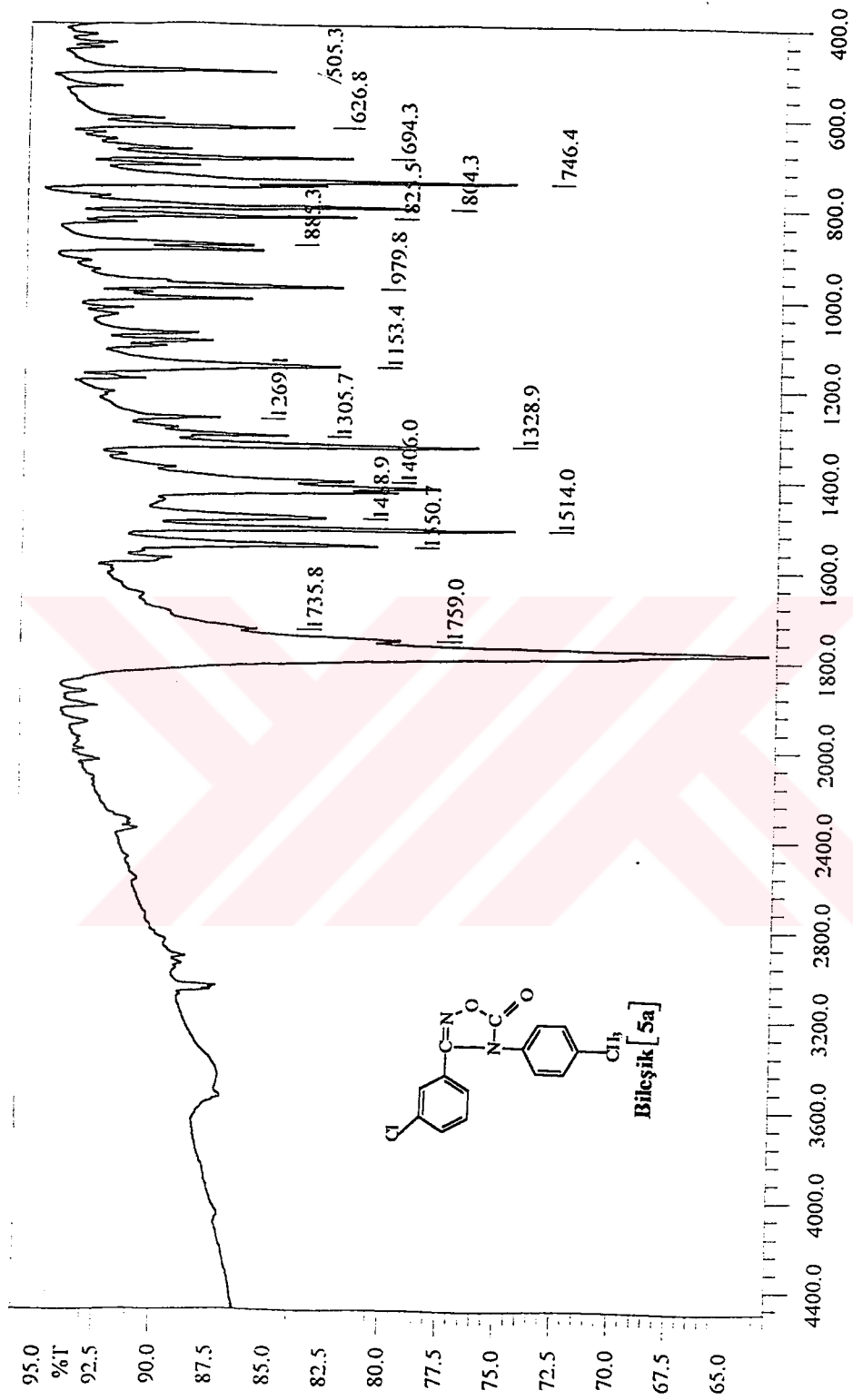


**SPEKTRUM 1. Bileşik [2a]'nın IR spektrumu.**

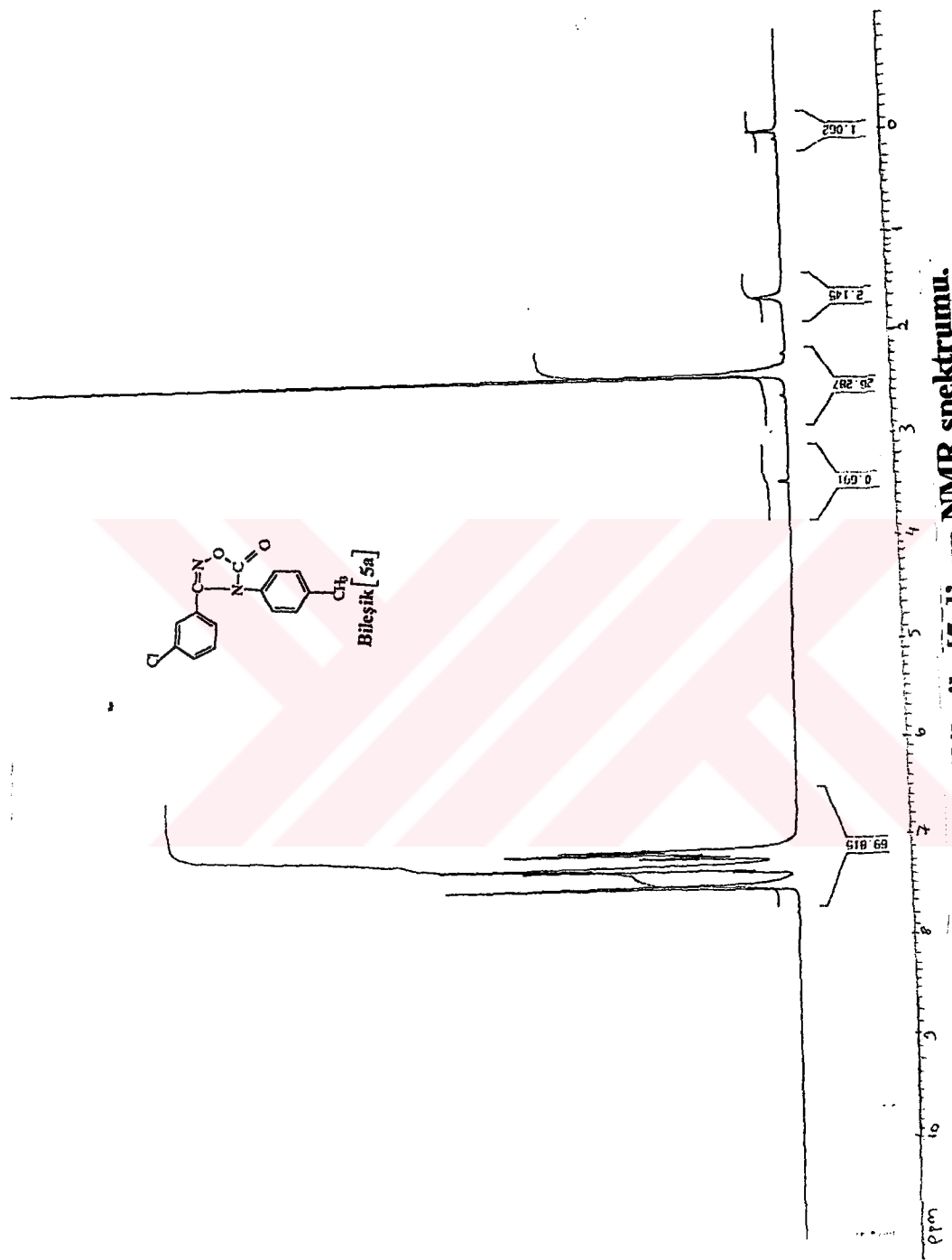


**SPEKTRUM 2. Bileşik [4a]'nın IR spektrumu.**



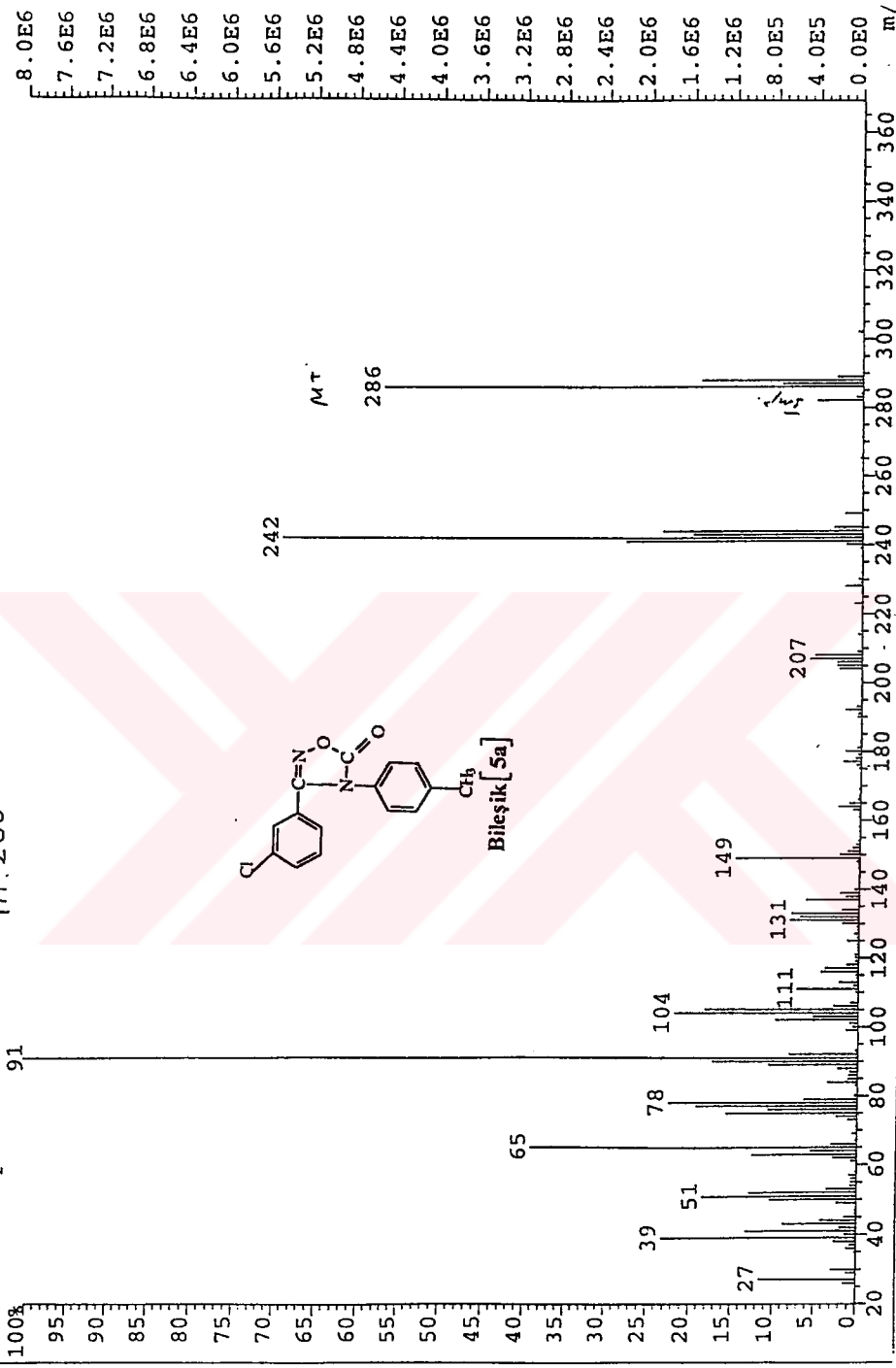


**SPEKTRUM 3. Bileşik [5a]'nın IR spektrumu.**

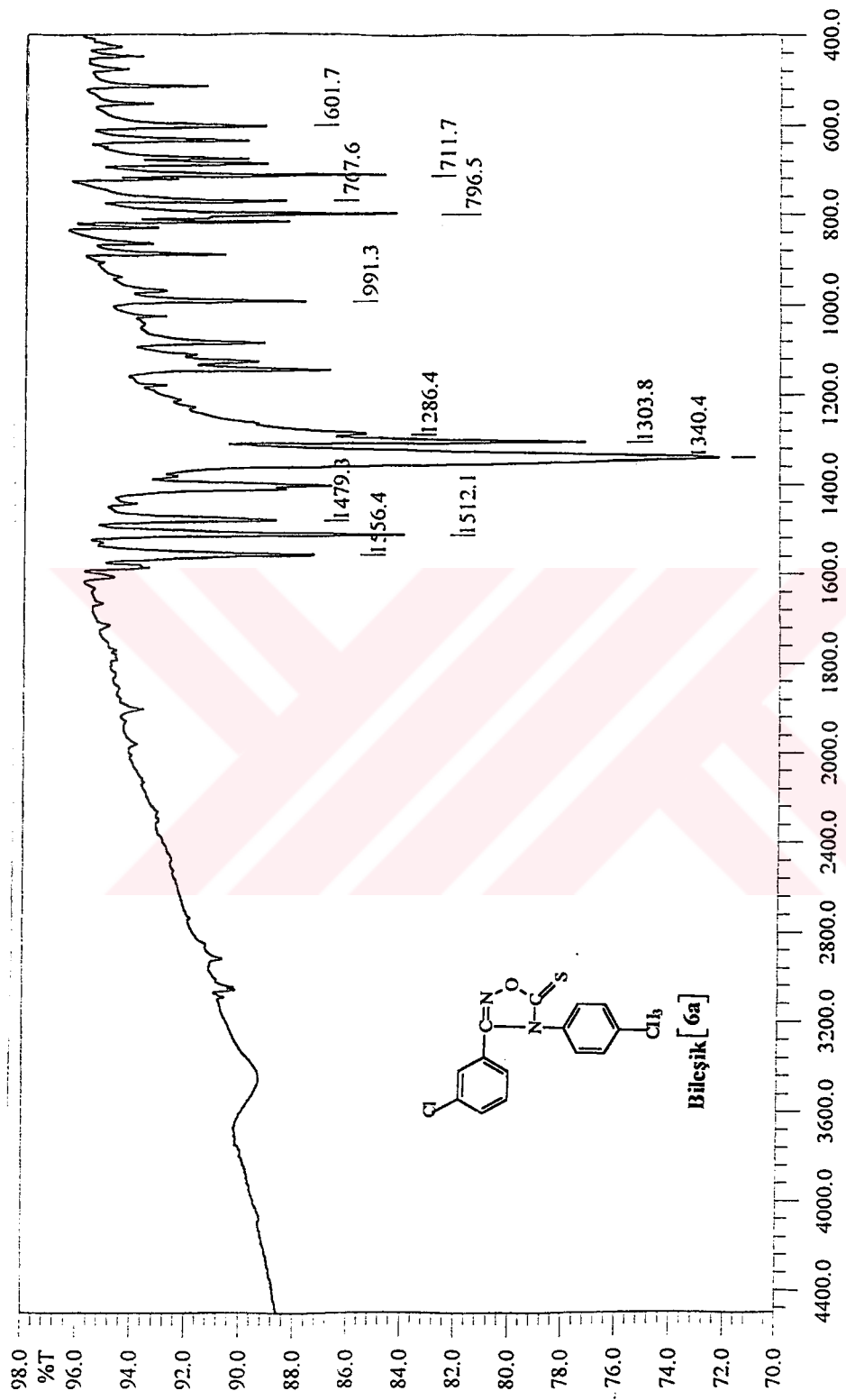


**SPEKTRUM 4. Bileşik [5a]'nın NMR spektrumu.**

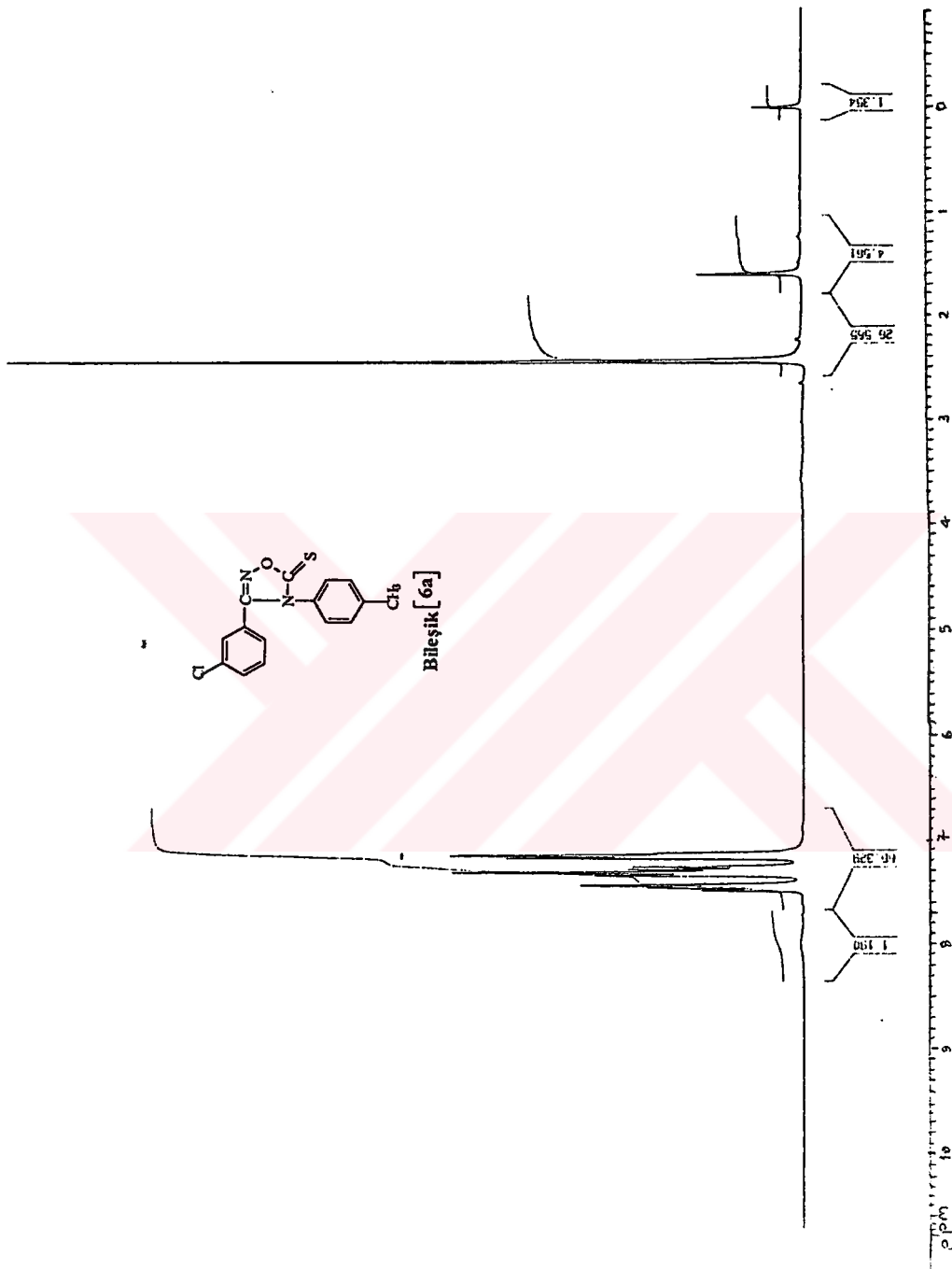
File:TURK49 Ident:55\_56-1\_8 Mer Def 0.25 Acq: 8-JUL-1998 08:41:37 +10:28 Cal:TURK47  
70S EI+ Magnet BpM:91 BpI:8011956 TIC:67768328 Flags:HALL  
File Text:Sample H14  
m:286



SPEKTRUM 5. Bileşik [5a]'nın Kütle spektrumu.

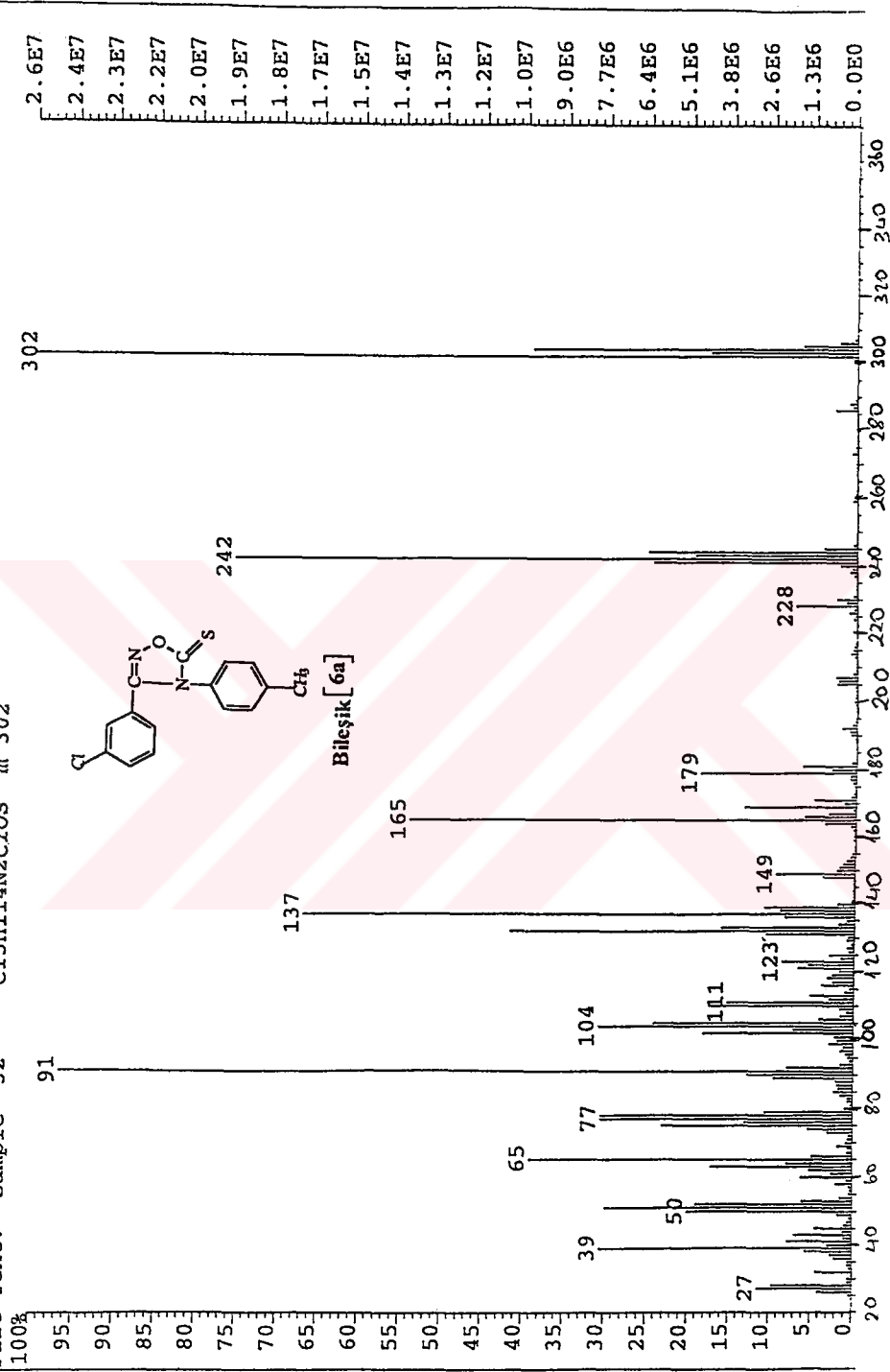


**SPEKTRUM 6. Bileşik [6a]'nın IR spektrumu.**

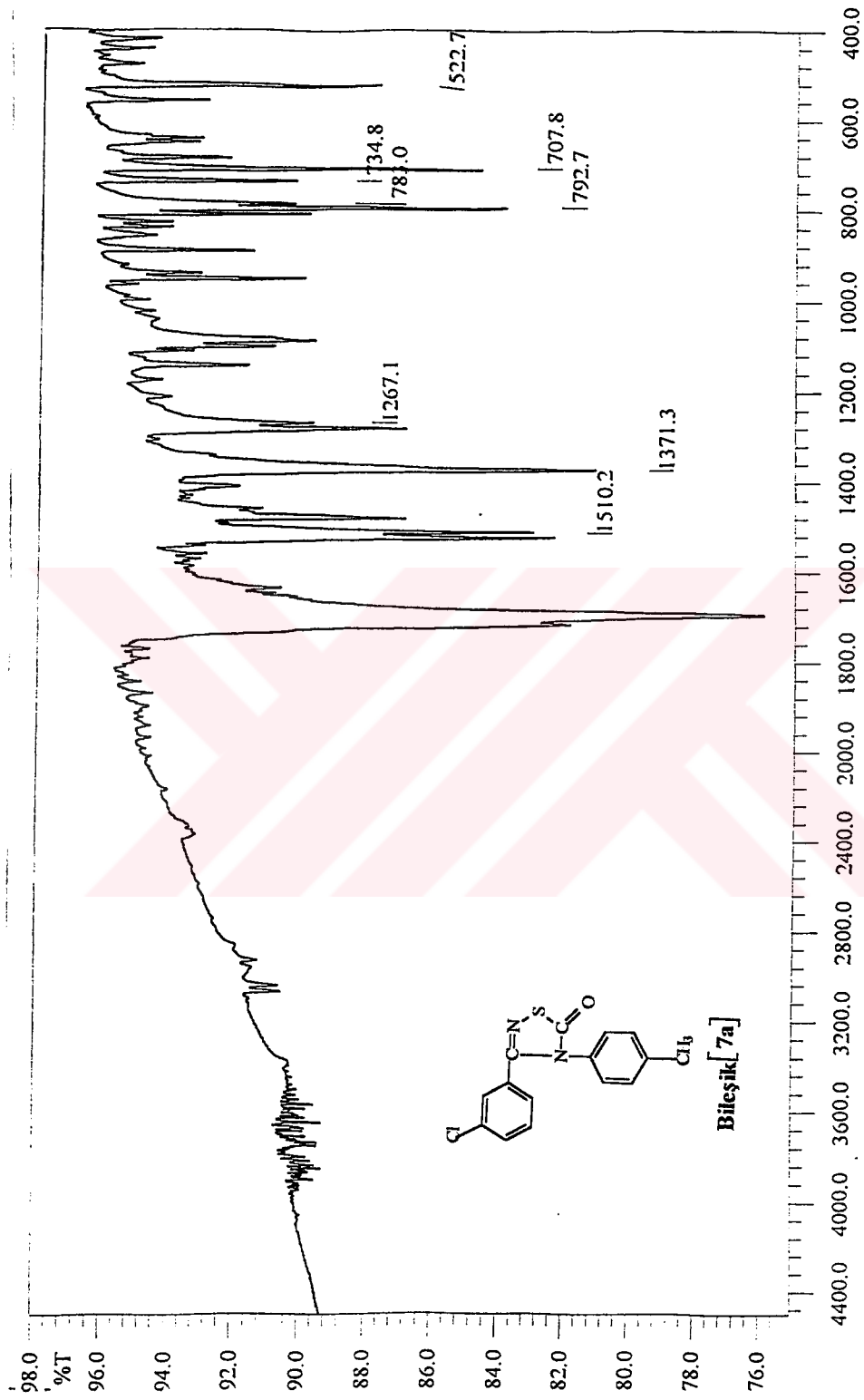


**SPEKTRUM 7. Bileşik [6a]'nın NMR spektrumu.**

File: TURK32 Ident: 48-3\_11 Mer Def 0.25 Acq: 30-JUN-1998 10:30:54 +9:02 Cal: TURK30  
 70S EI+ Magnet BpM: 302 BpI: 25587186 TIC: 350373984 Flags: HALL  
 File Text: Sample 32 C15H11N2ClOS m 302



**SPEKTRUM 8. Bileşik [6a]'nın Kütle spektrumu.**

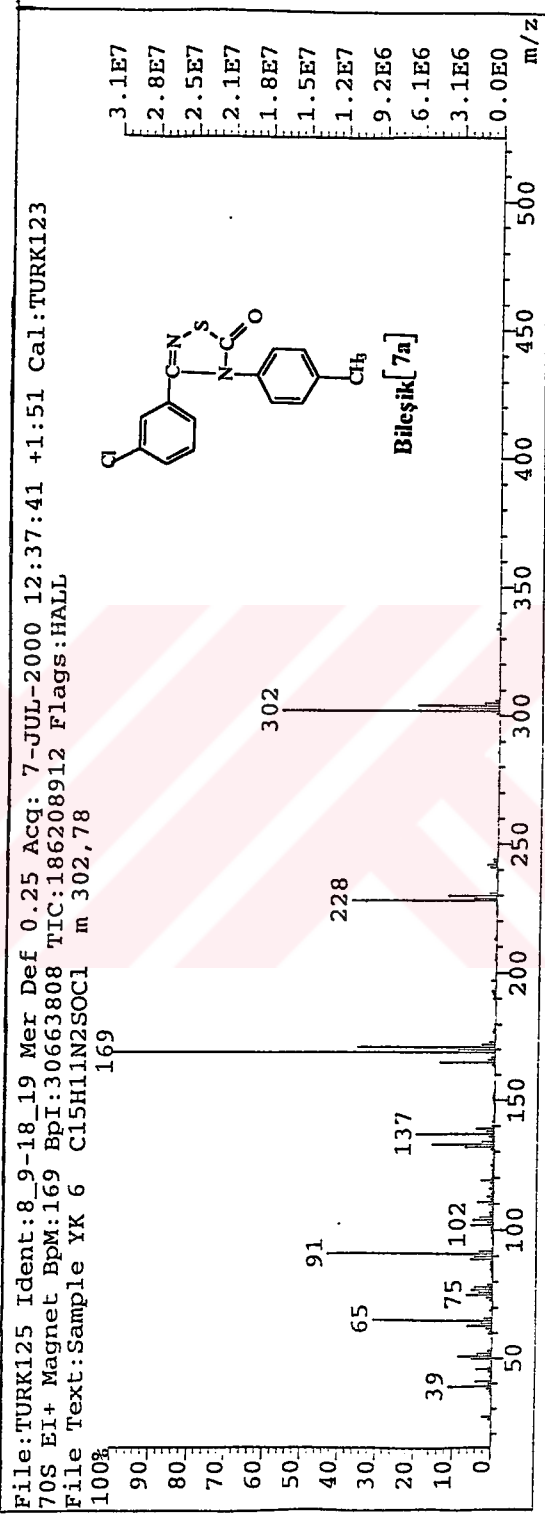


**SPEKTRUM 9. Bileşik [7a]'nın IR spektrumu.**

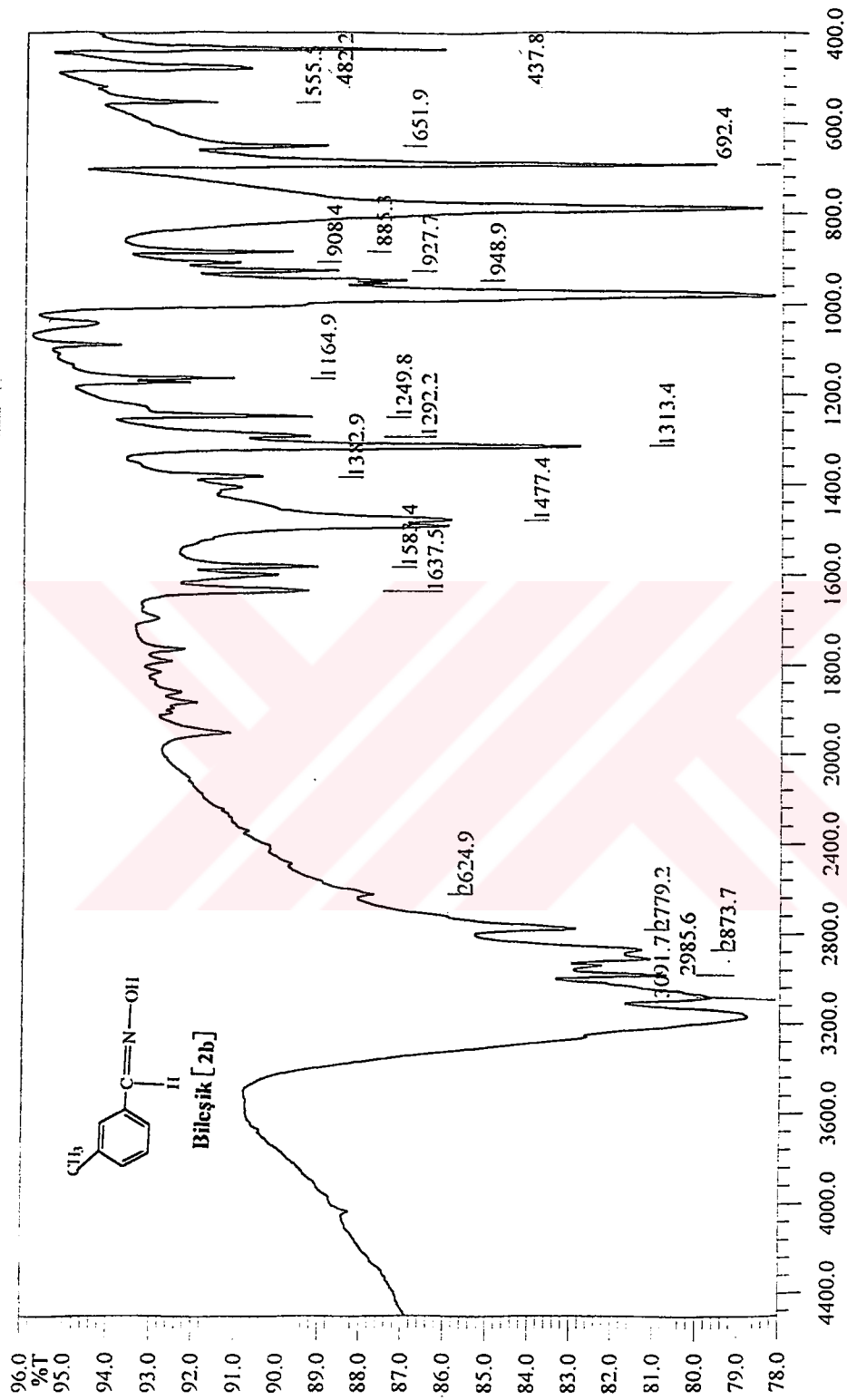


SPEKTRUM 10. Bileşik [7a]'nın NMR spektrumu.

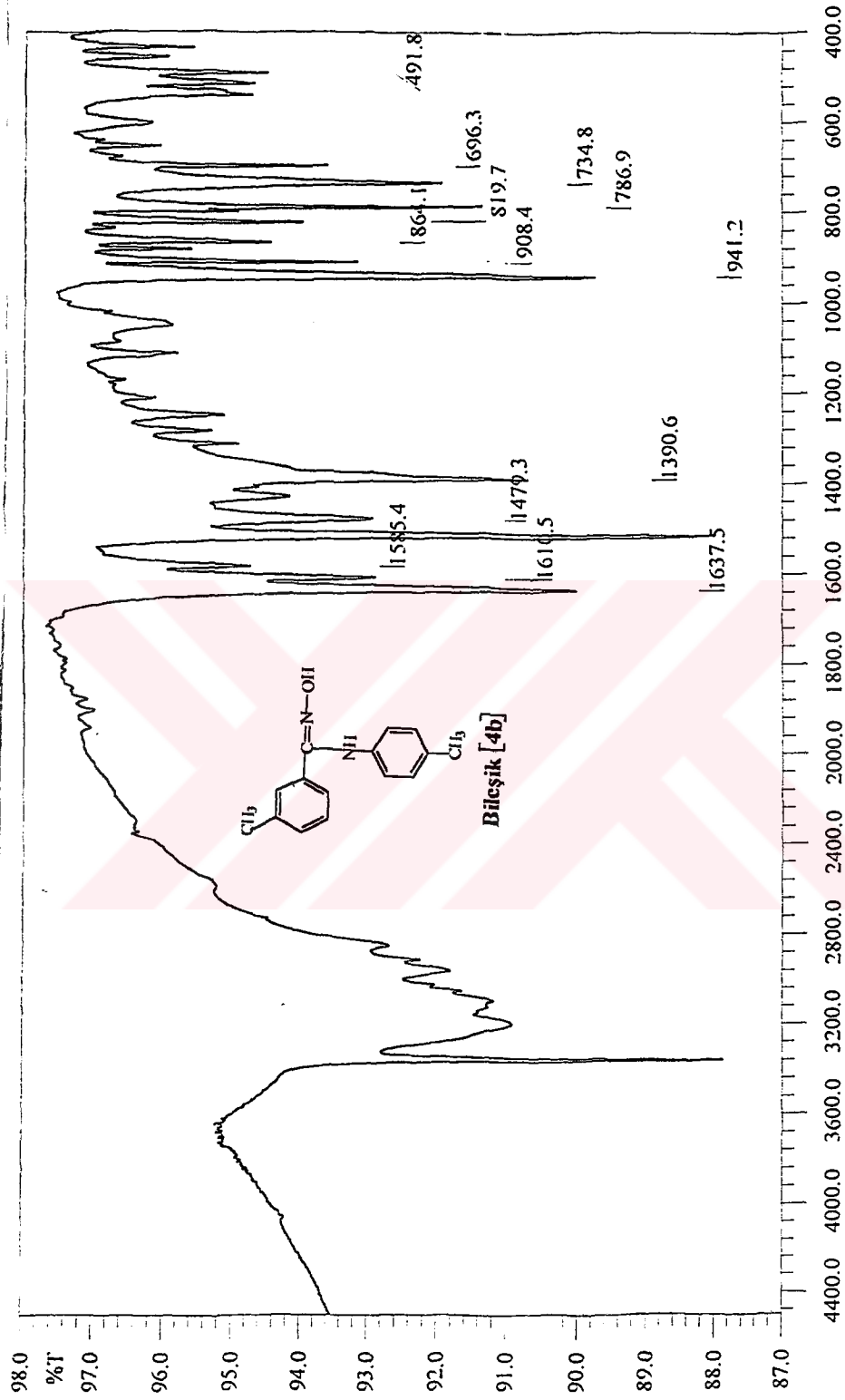




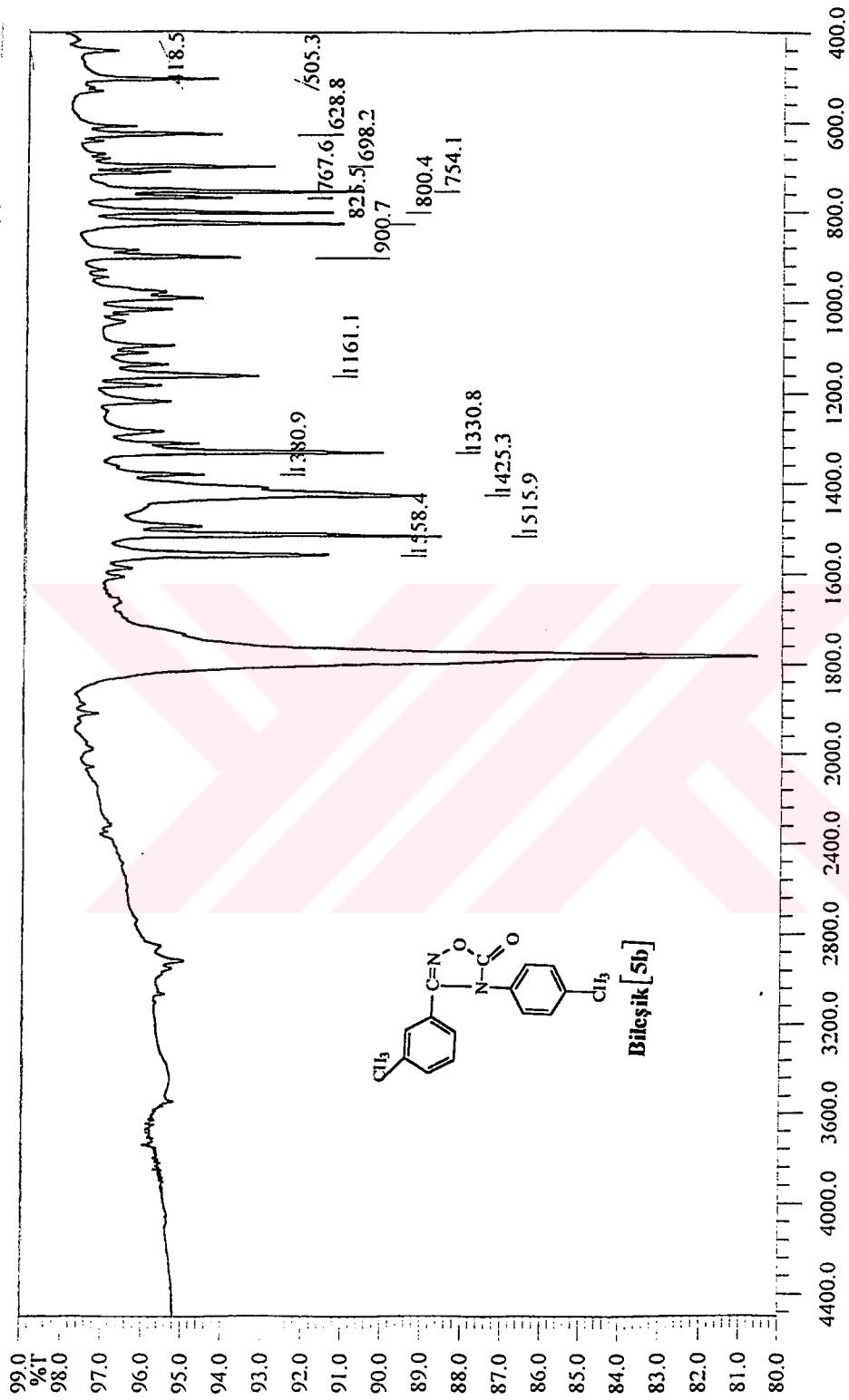
**SPEKTRUM 11. Bileşik [7a]'nın Kütle spektrumu.**



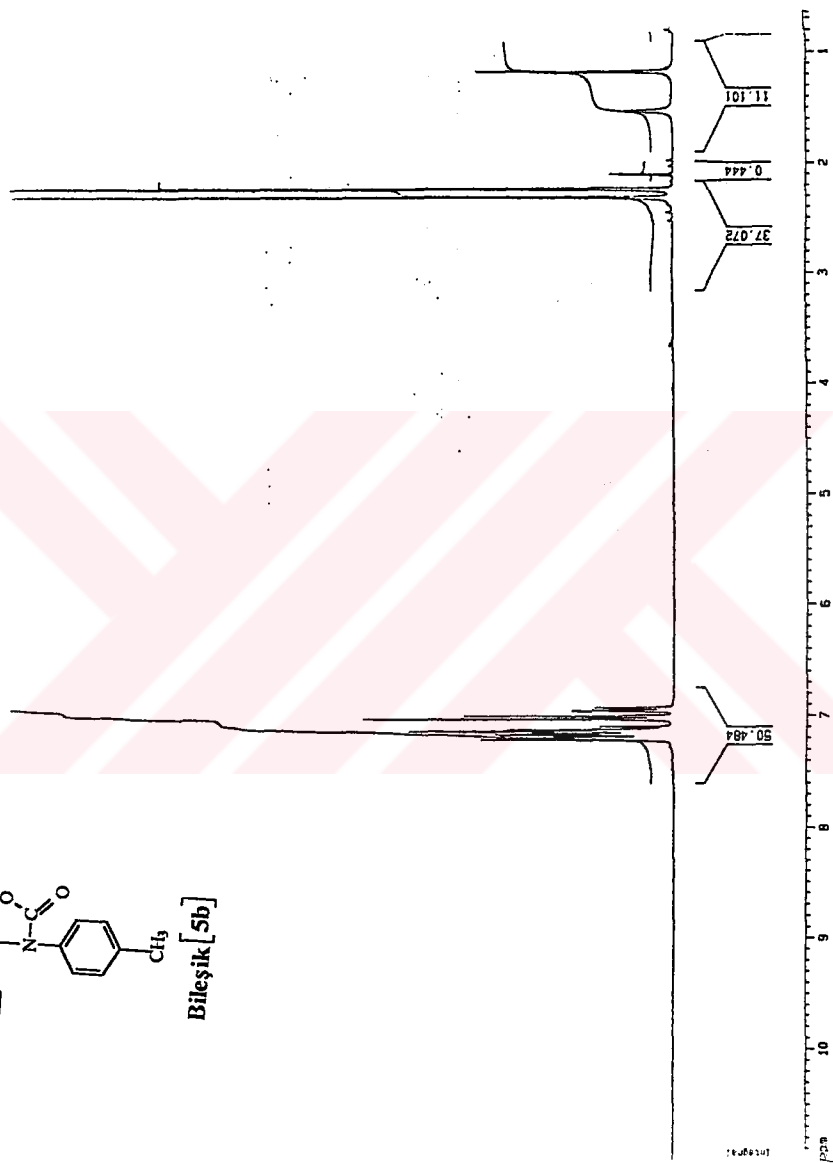
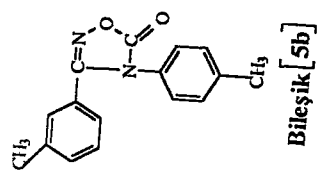
**SPEKTRUM 12. Bileşik [2b]' nin IR spektrumu.**



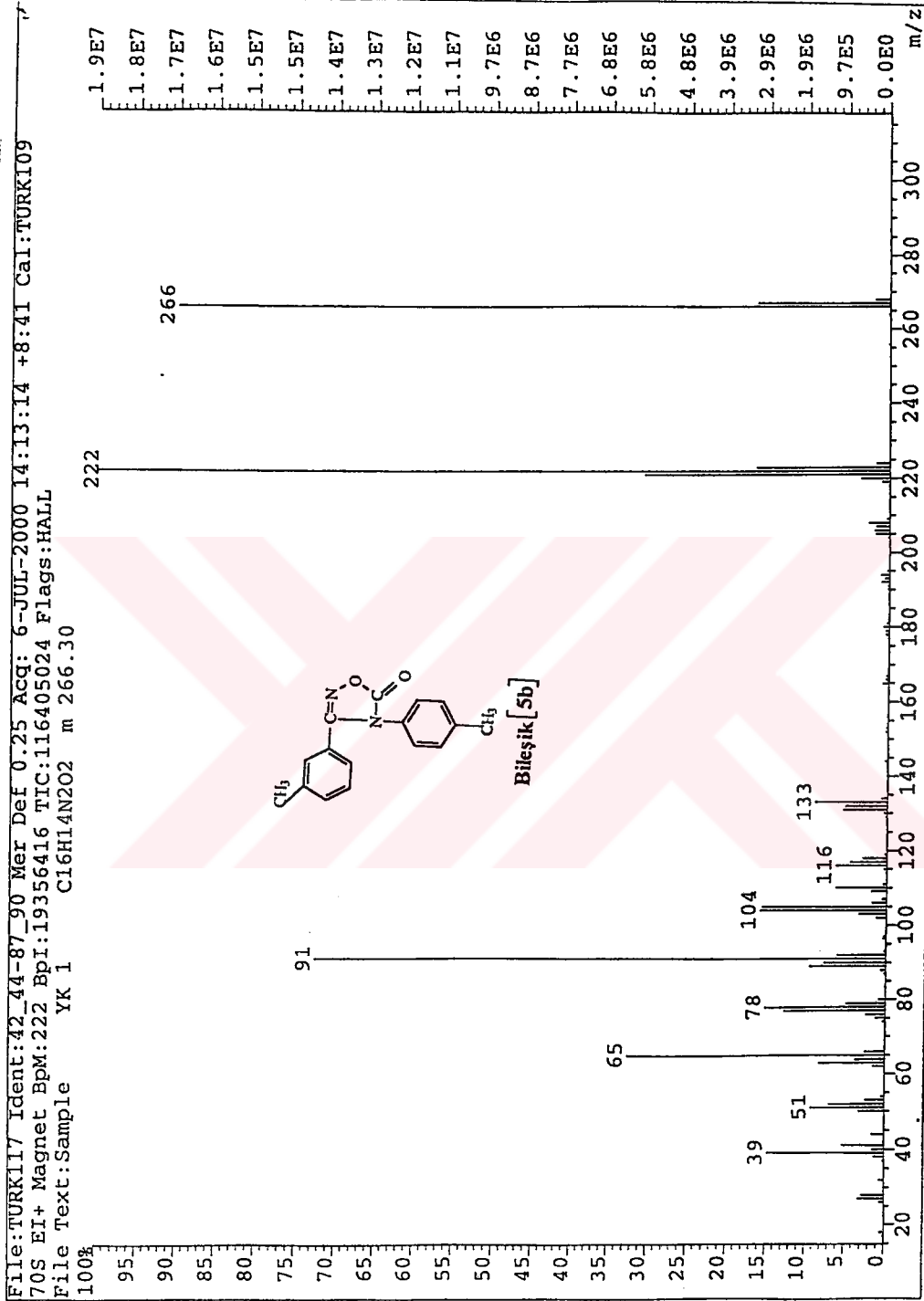
**SPEKTRUM 13. Bileşik [4b]' nin IR spektrumu.**



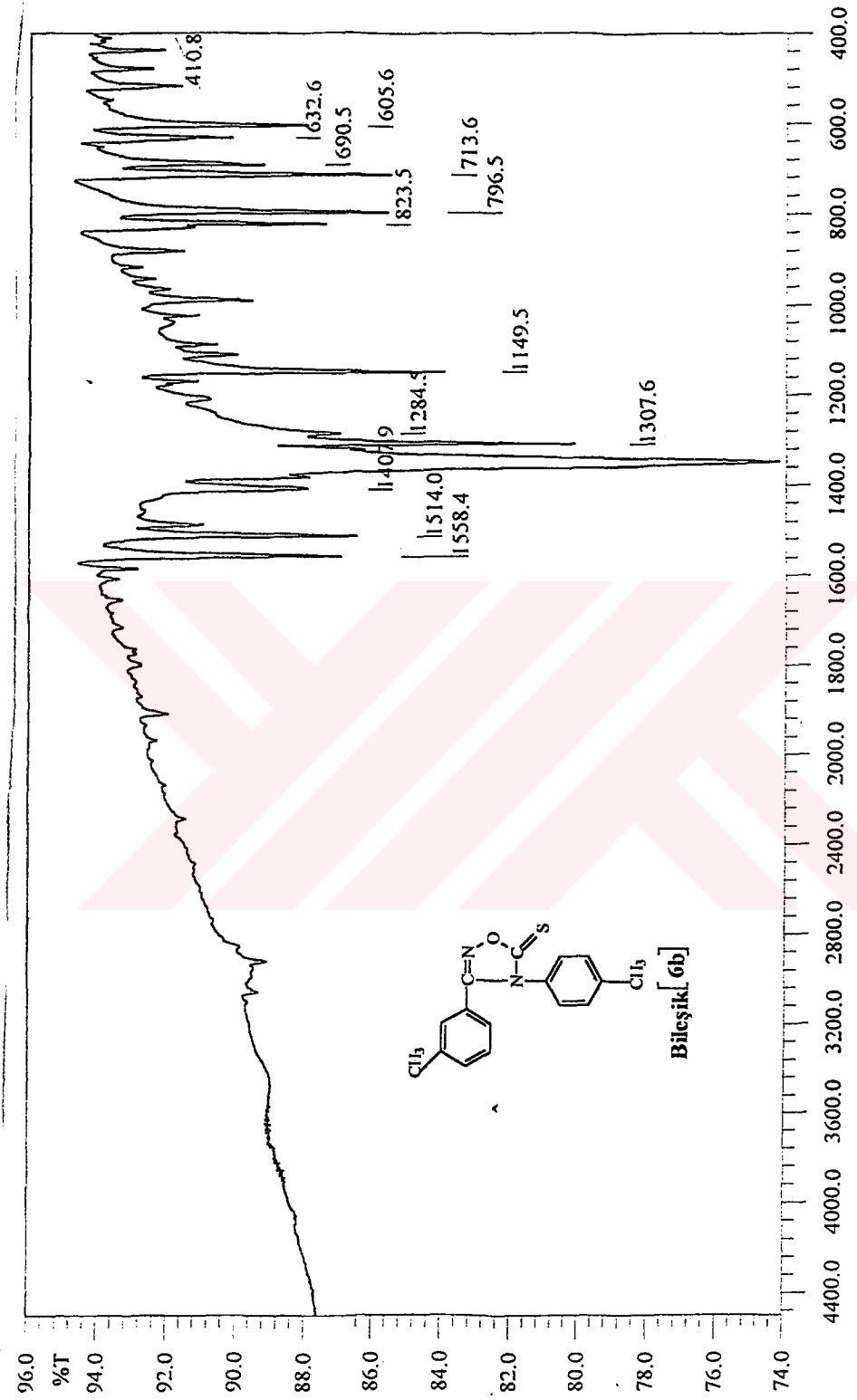
**SPEKTRUM 14. Bileşik [5b]' nin IR spektrumu.**



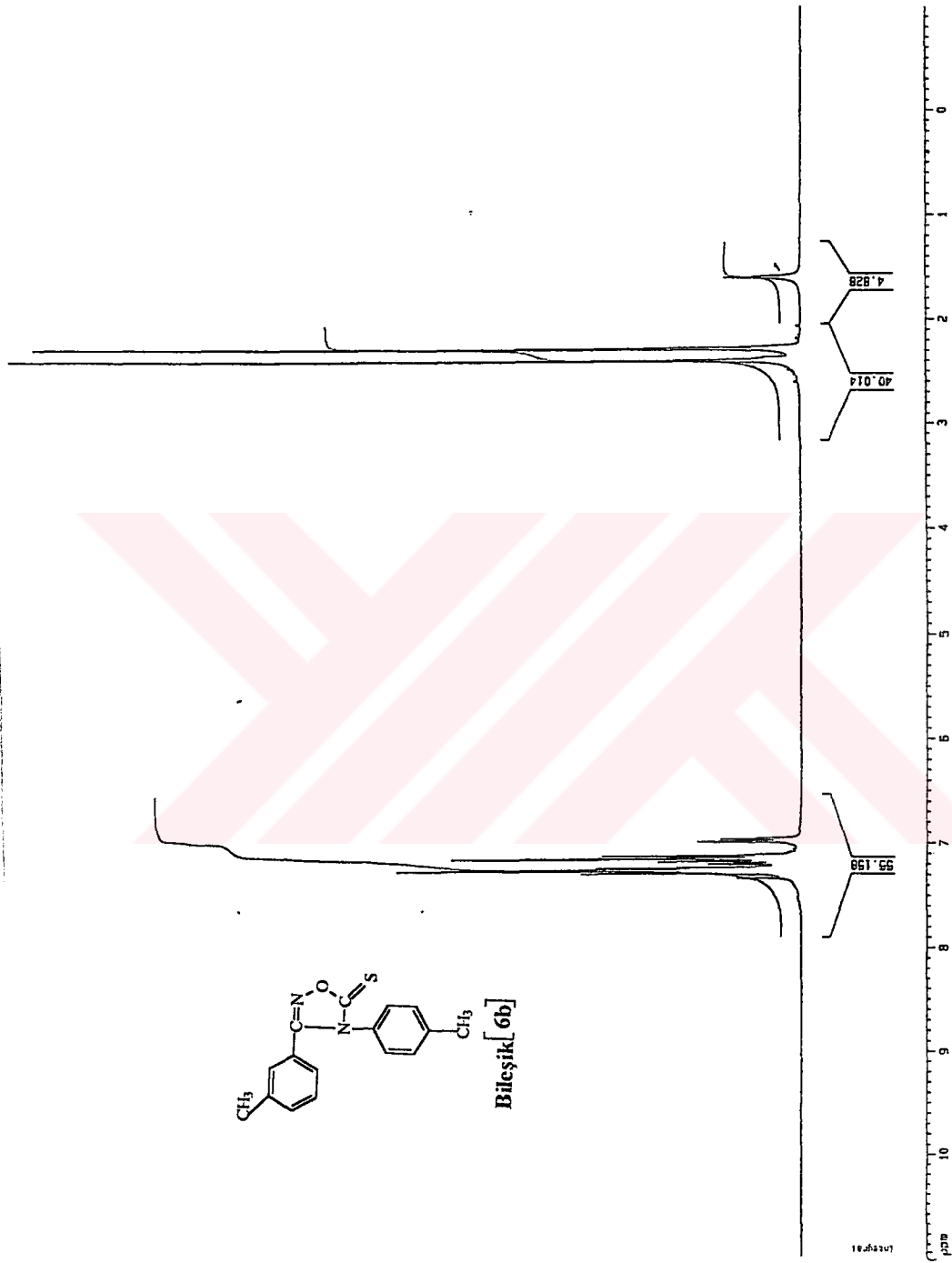
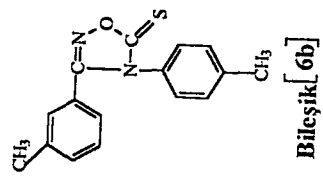
SPEKTRUM 15. Bileşik [5b]'nin NMR spektrumu.



**'SPEKTRUM 16. Bileşik [5b]' nin Kütle spektrumu.**



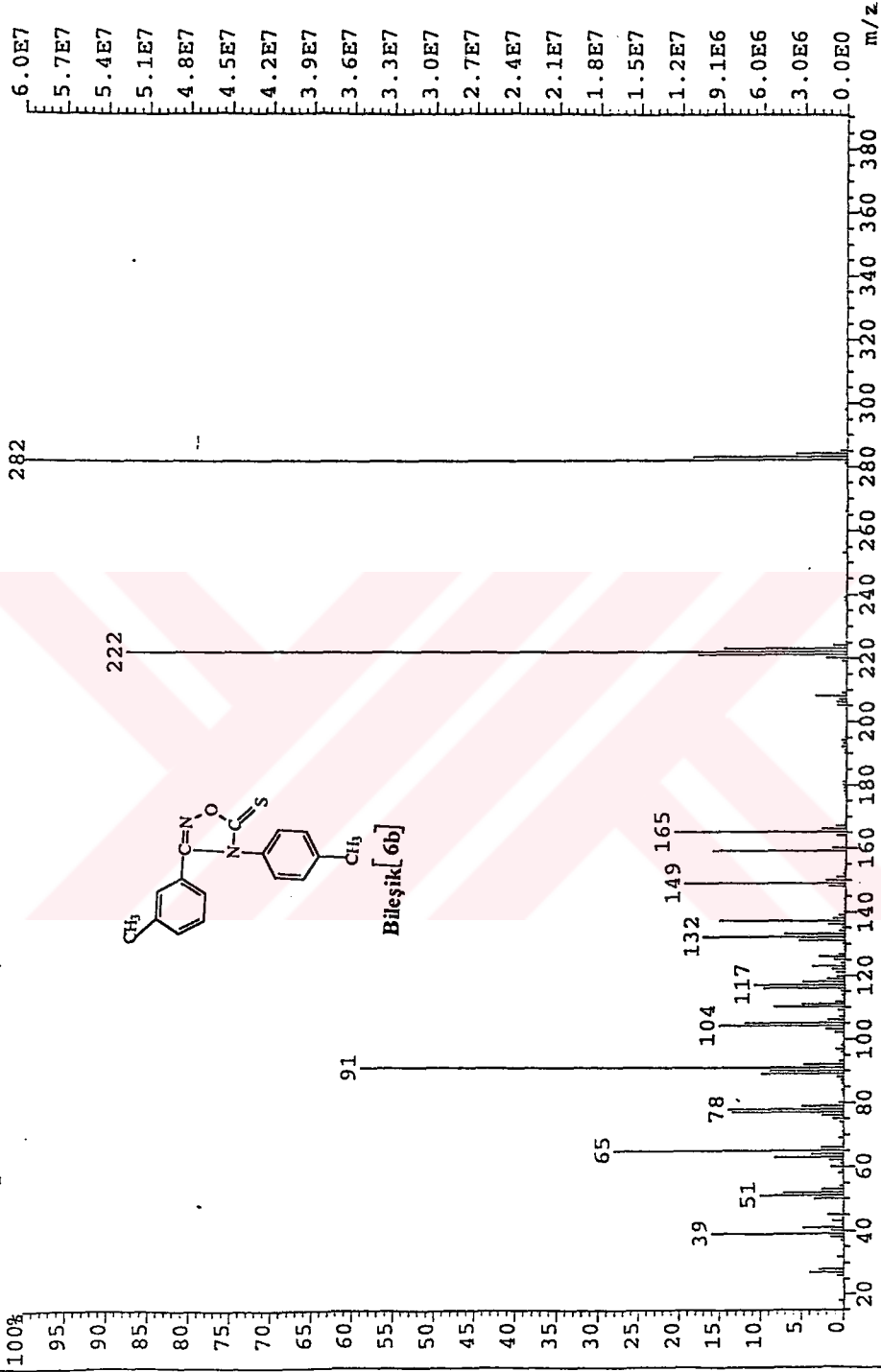
**SPEKTRUM 17. Bileşik [6b]' nin IR spektrumu.**



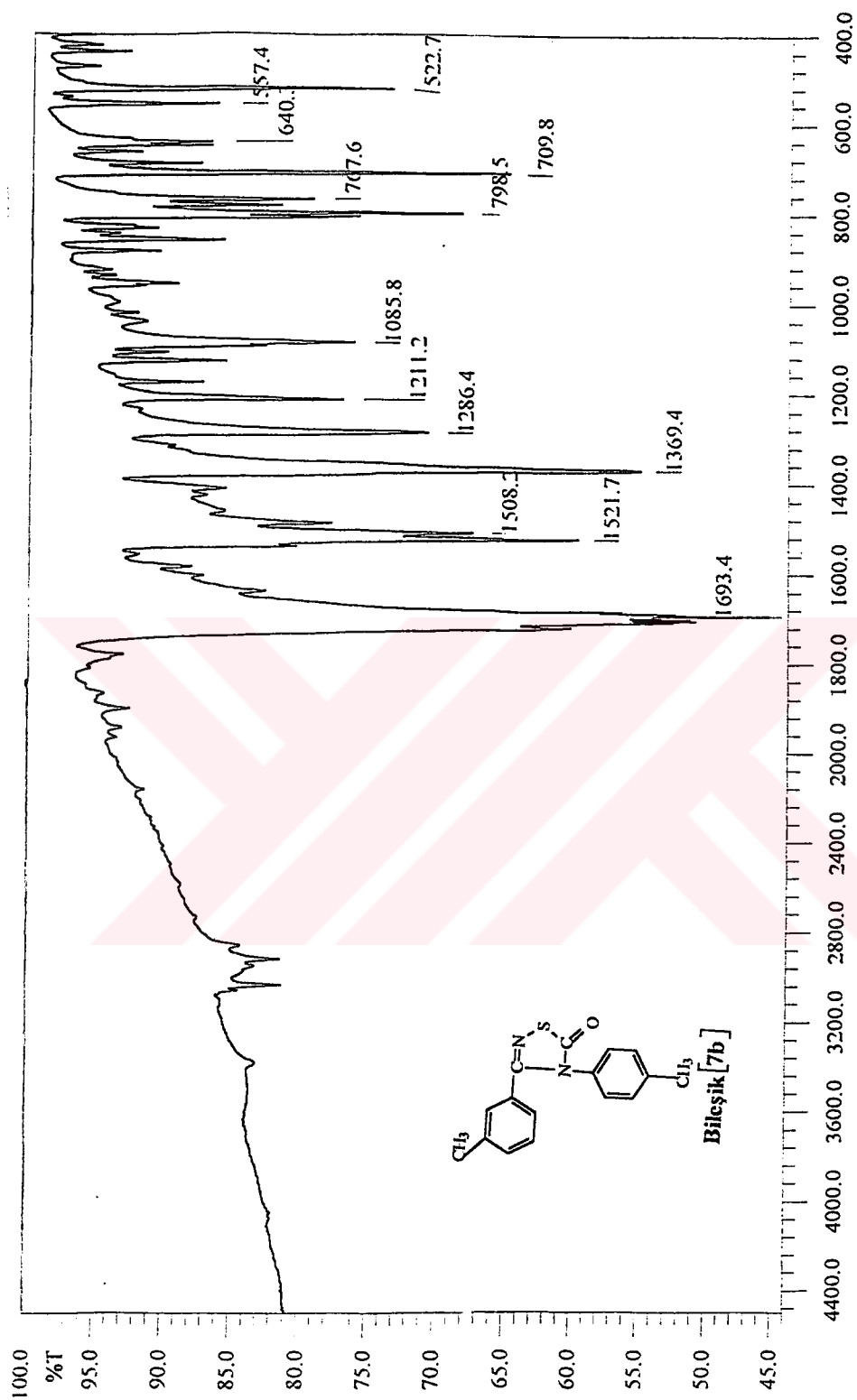
SPEKTRUM 18. Bileşik [6b]' nin NMR spektrumu.



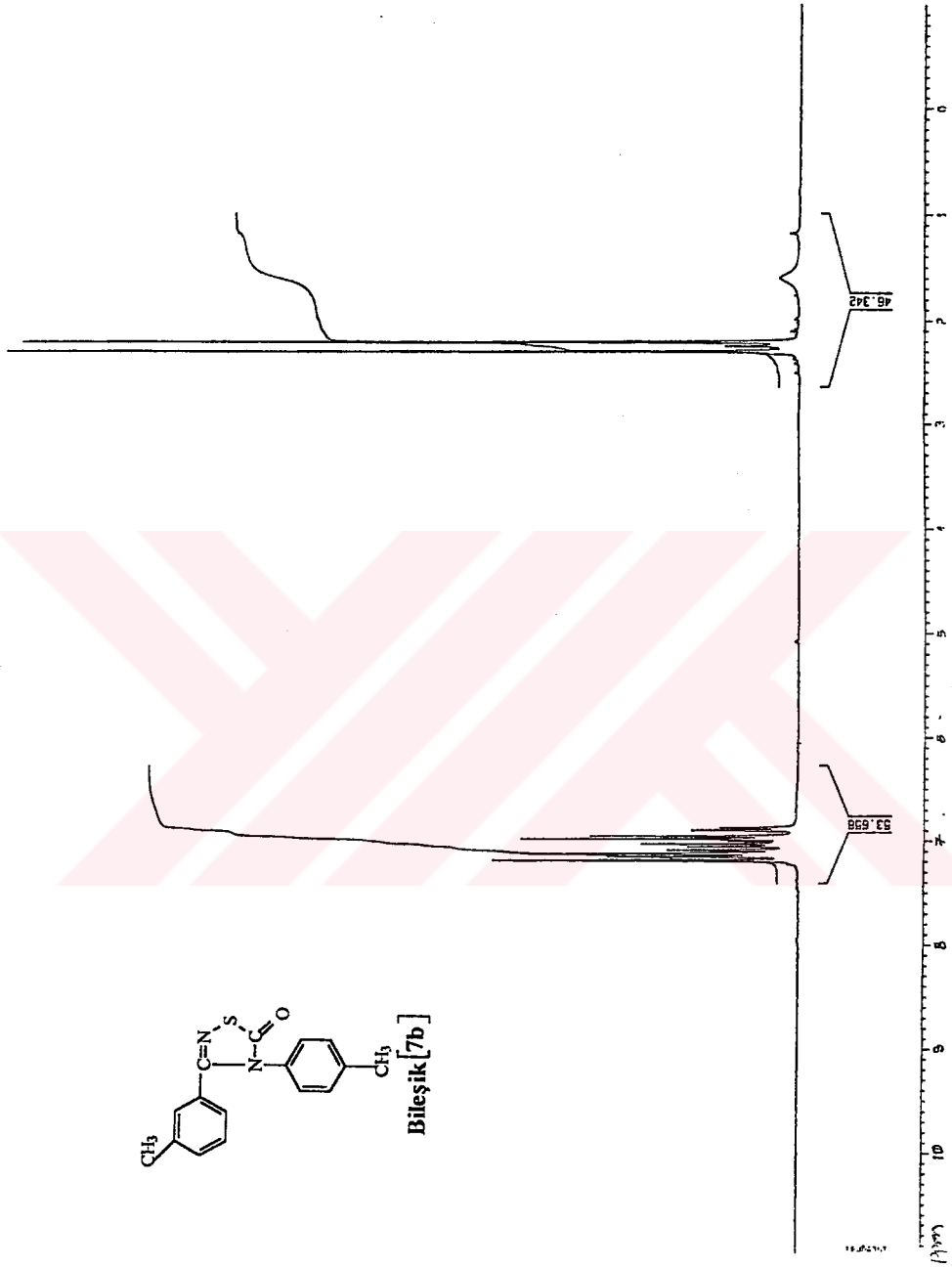
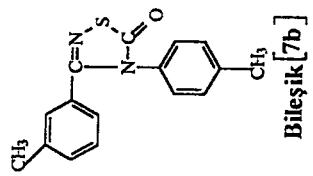
File:TURK102 Ident:18\_19-1\_2 Mer Def 0.25 Acq: 5-JUL-2000 11:31:23 +3:51 Cal:TURK101  
70S EI+ Magnet BpM:282 BpI:60446952 TIC:429808416 Flags:HALL  
File Text:Sample YK2 m 282,37 Hammett!



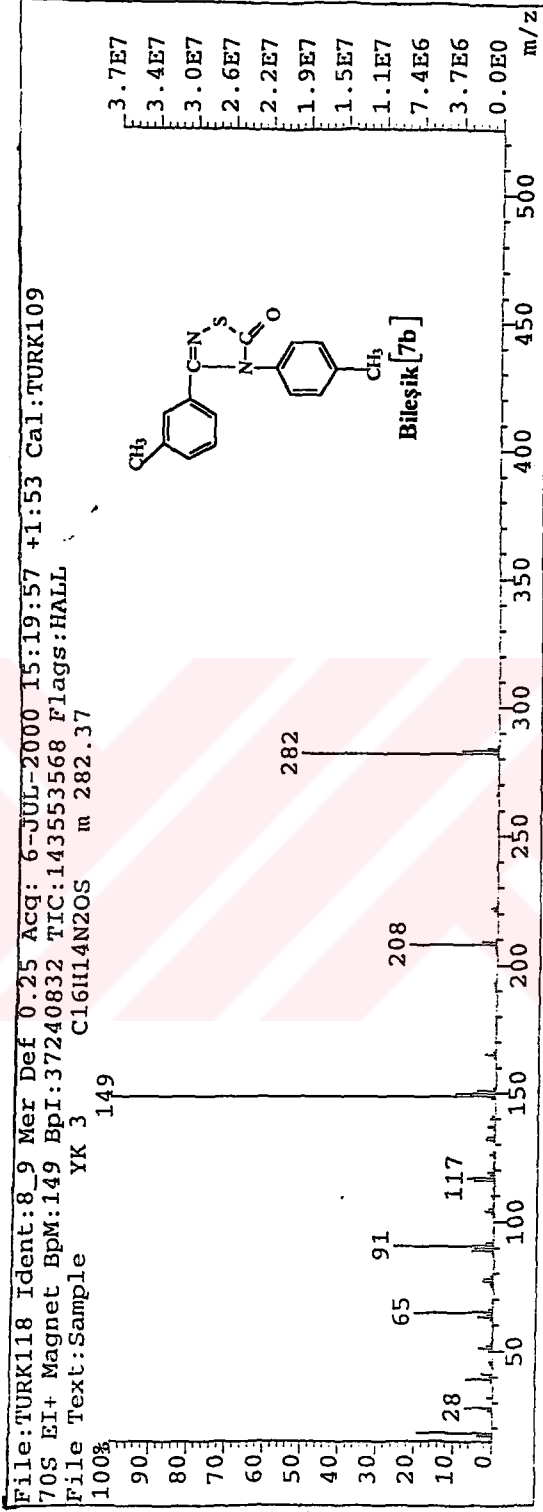
**SPEKTRUM 19. Bileşik [6b]' nin Kütle spektrumu.**



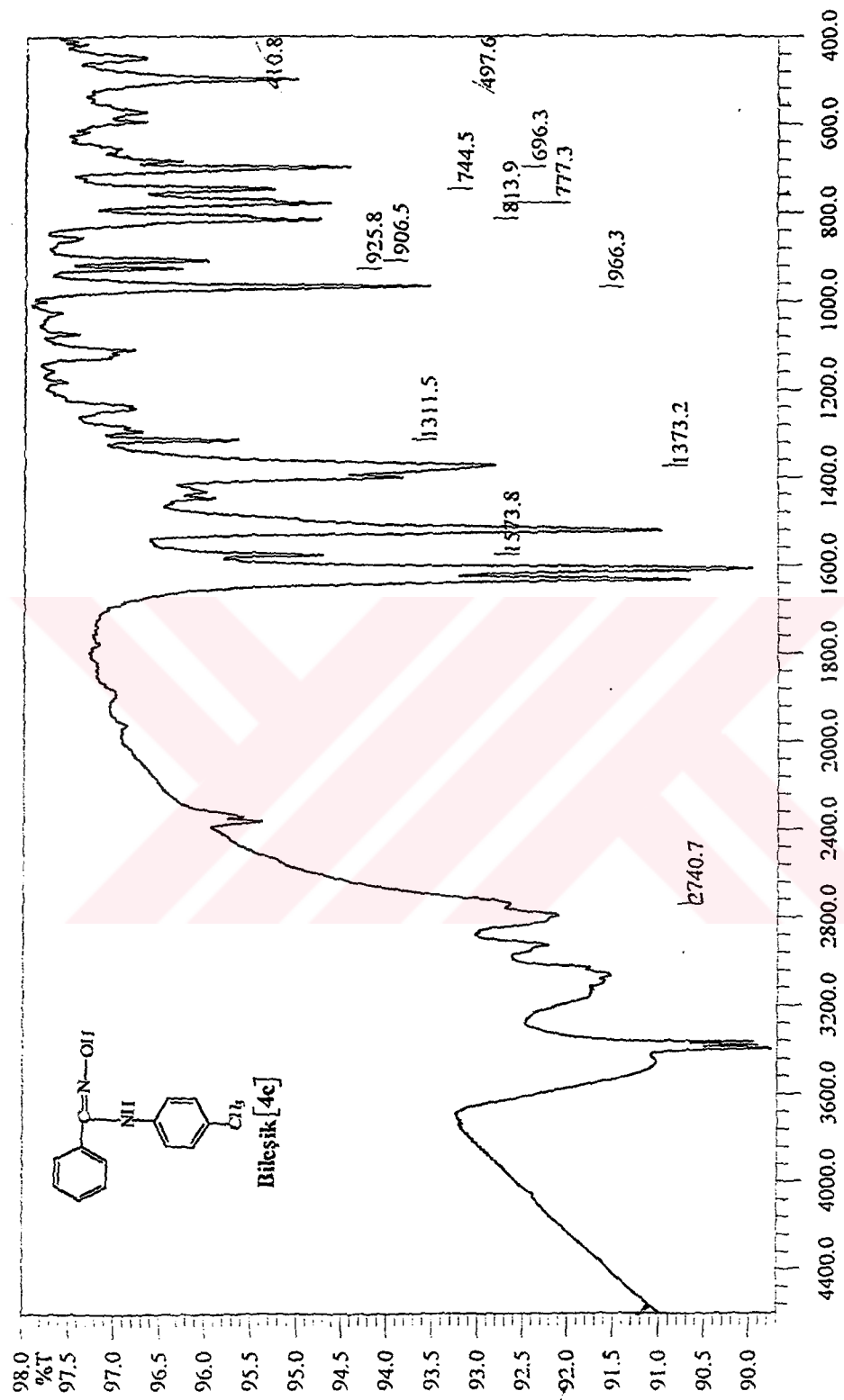
**SPEKTRUM 20. Bileşik [7b]' nin IR spektrumu.**



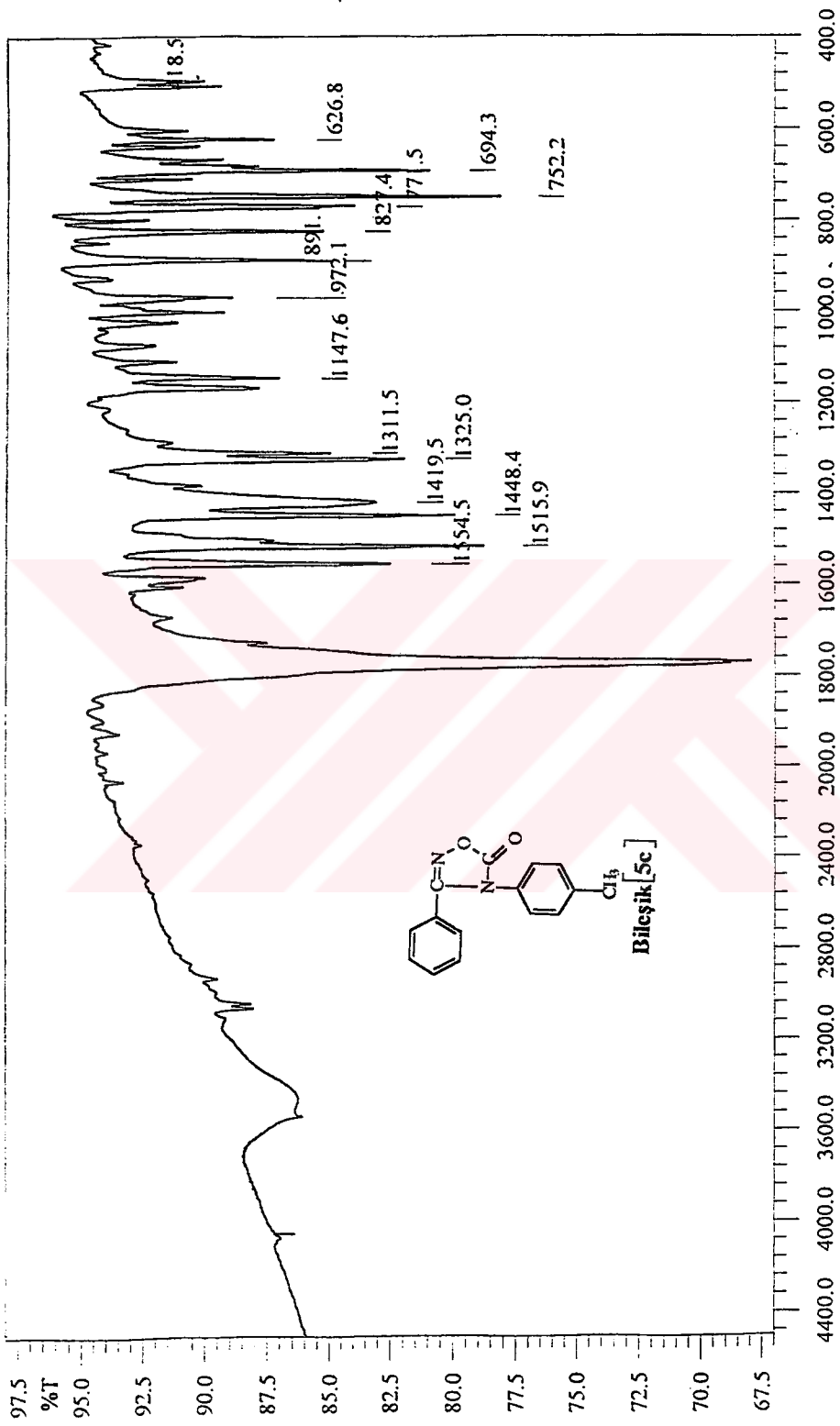
SPEKTRUM 21. Bileşik [7b]'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu.



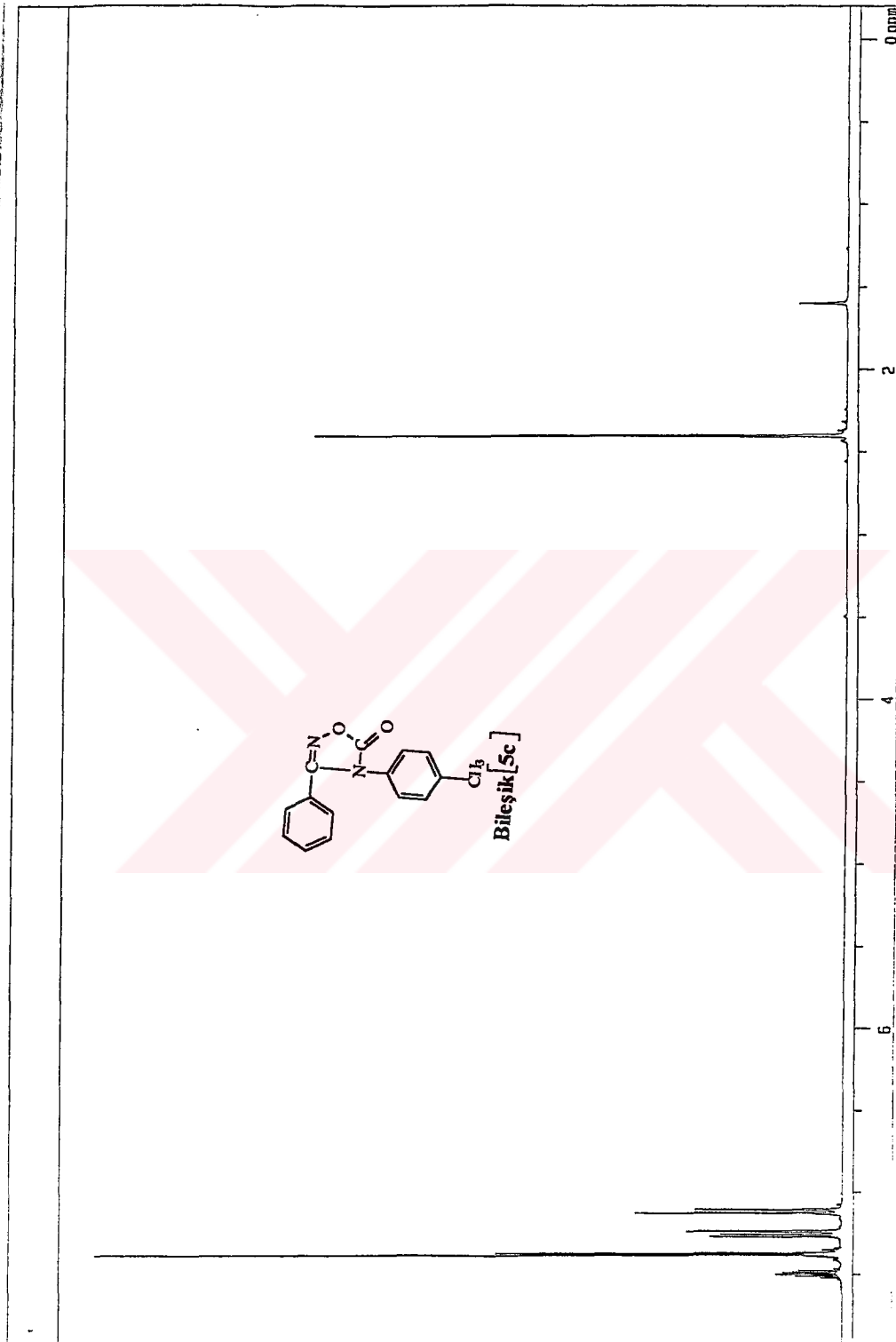
**SPEKTRUM 22. Bileşik [7b]' nin Kütle spektrumu.**



**SPEKTRUM 23. Bileşik [4c]' nin IR spektrumu.**

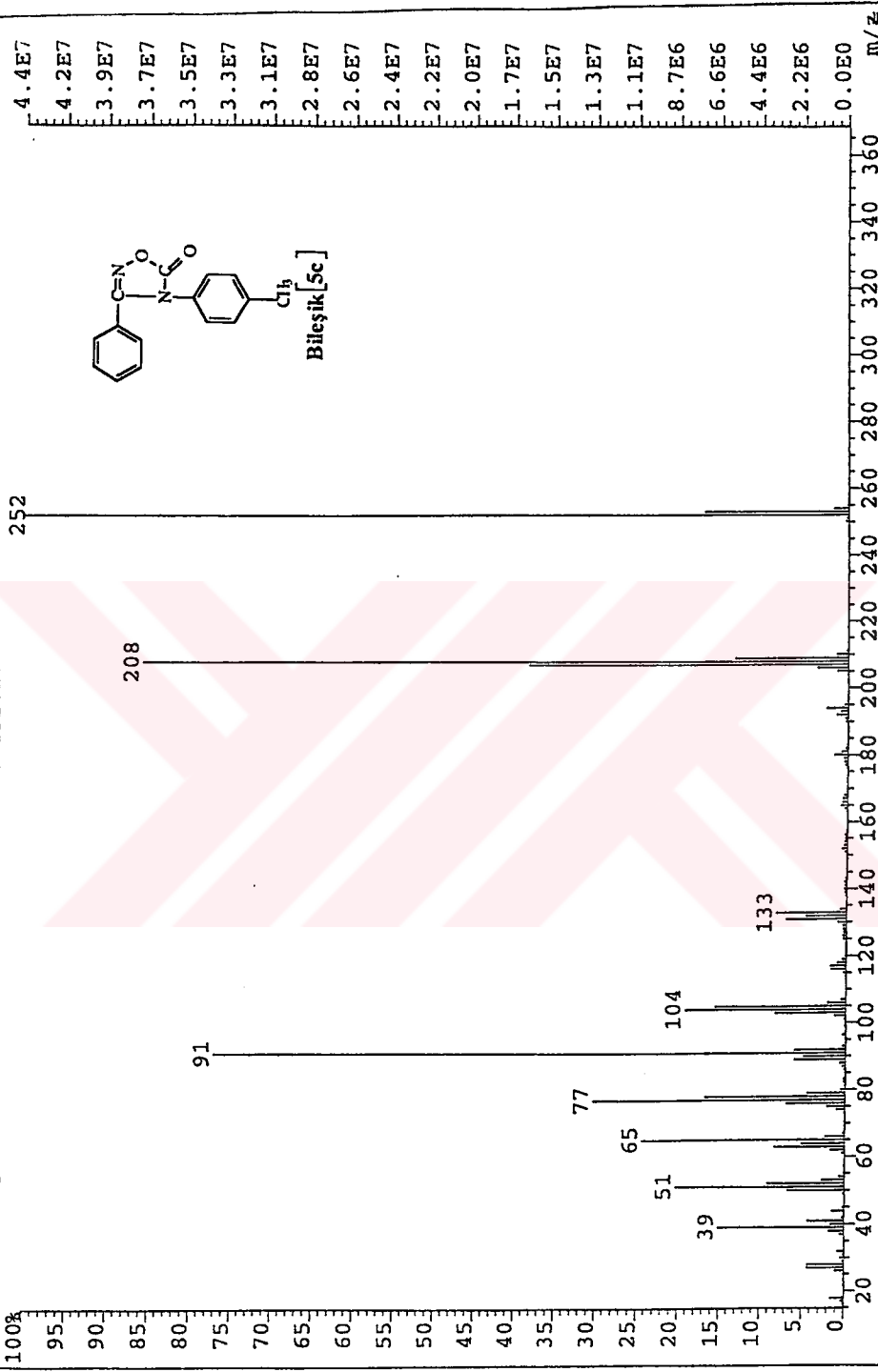


**SPEKTRUM 24. Bileşik [5c]'nin IR spektrumu.**



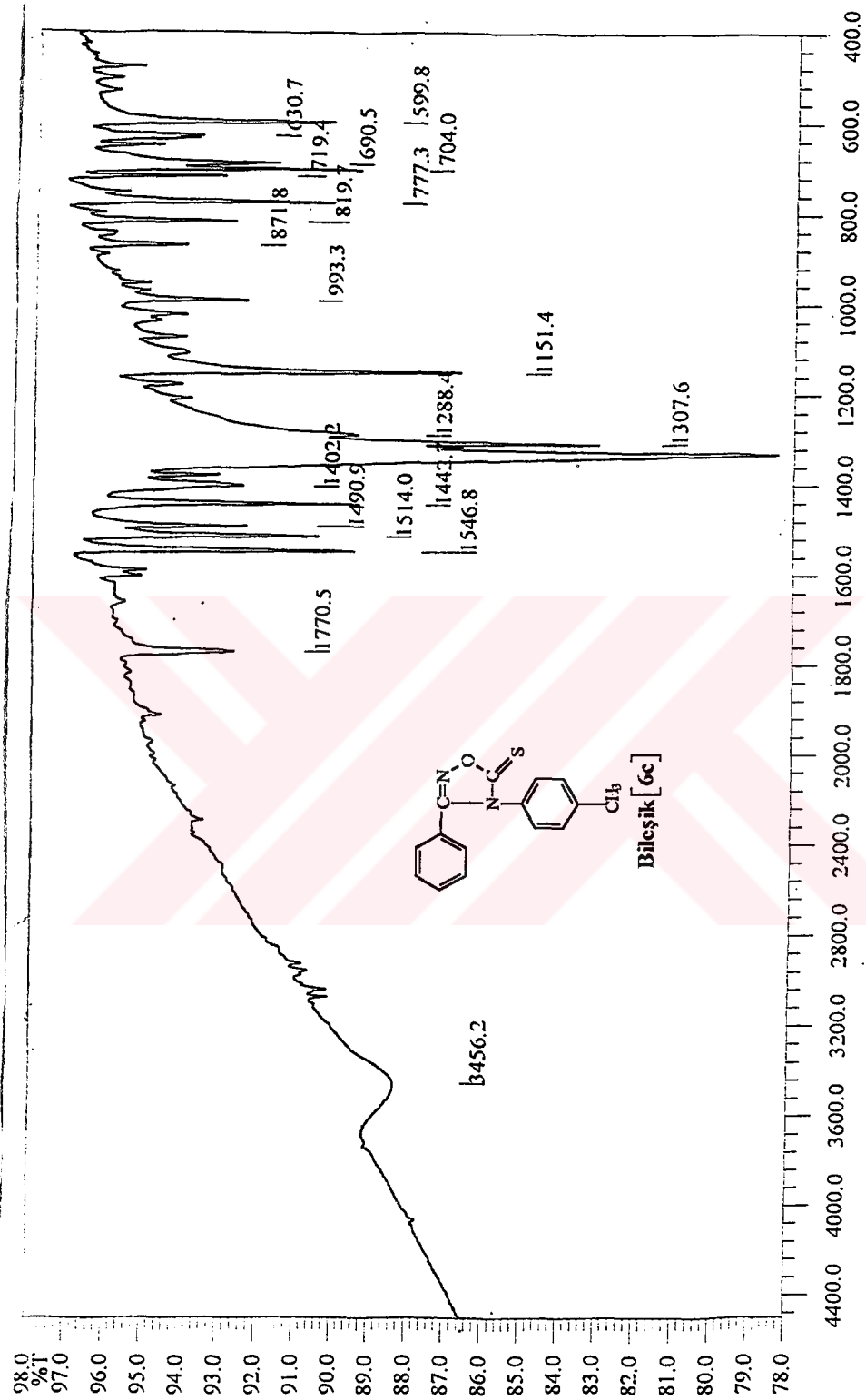
**SPEKTRUM 25. Bileşik [5c]' nin NMR spektrumu.**

File:TURK122 Ident:22\_23-52\_54 Mer Def 0.25 Acq: 6-JUL-2000 17:22:47 +4:38 Cal:TURK109  
70S EI+ Magnet BpM:252 BpI:43725056 TIC:277674880 Flags:HALL  
File Text:Sample YK 9 C15H12N2O2 m 252.27



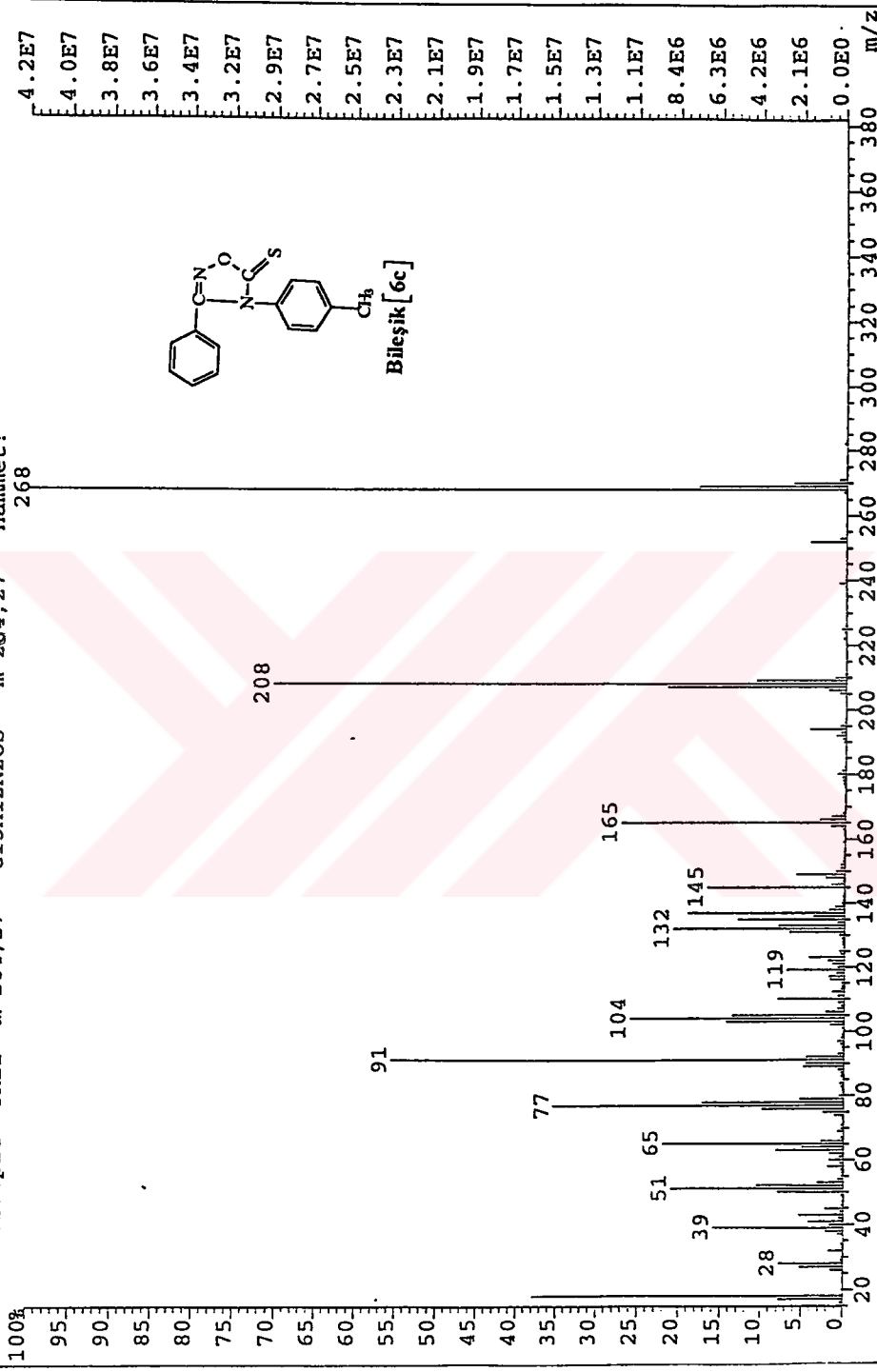
SPEKTRUM 26. Bileşik [5c]' nin Kütle spektrumu.



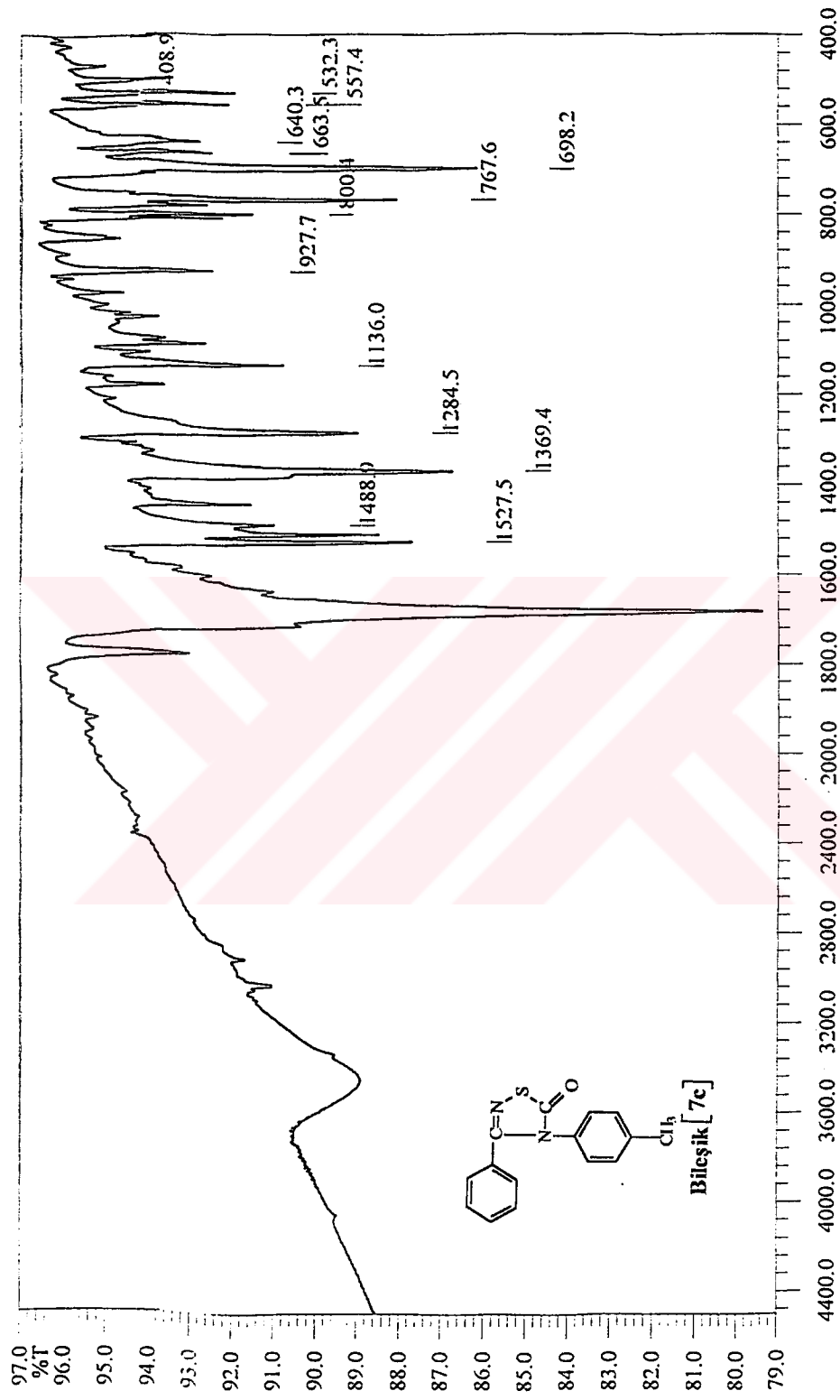


**SPEKTRUM 27. Bileşik [6c]' nin IR spektrumu.**

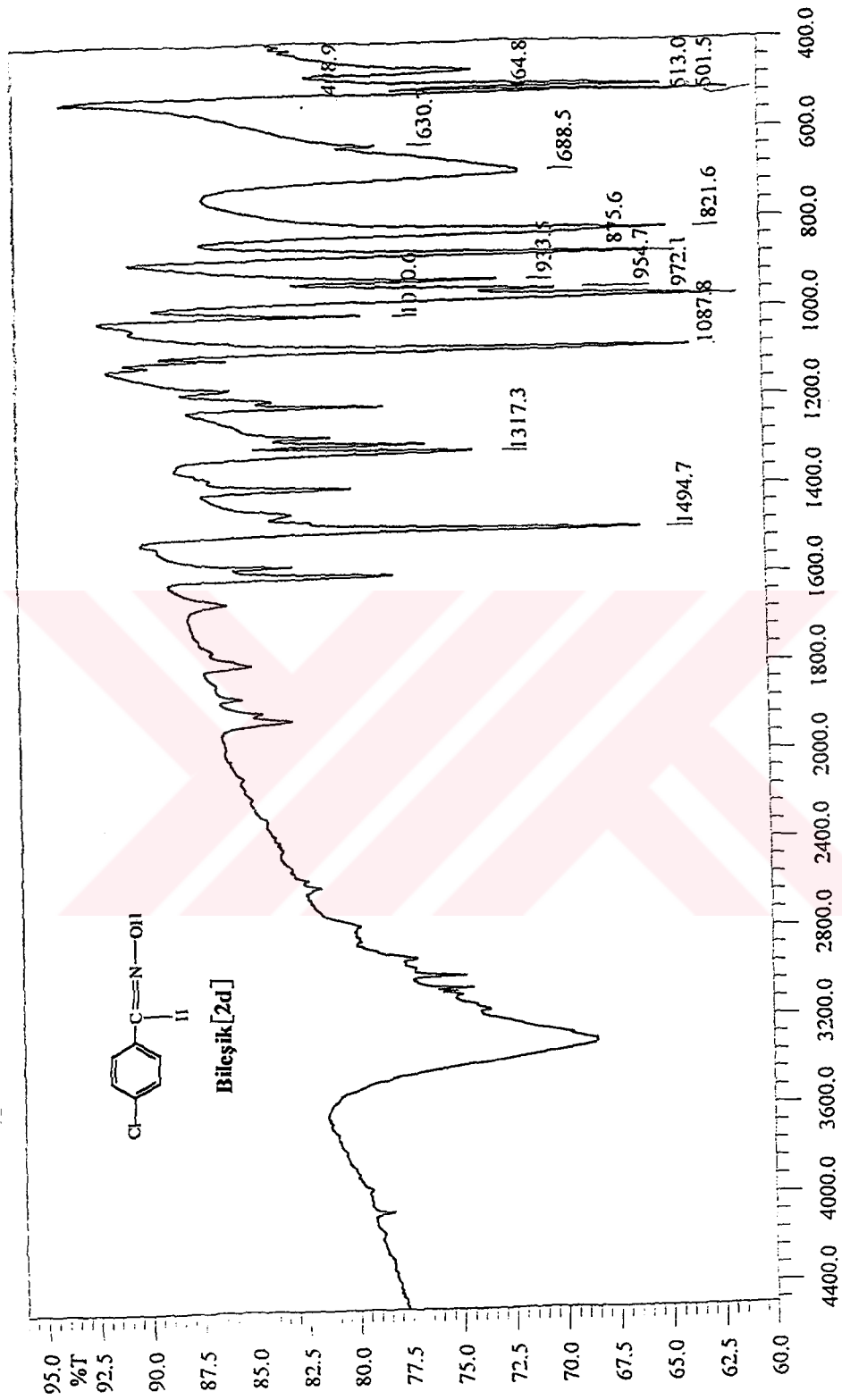
File:TURKI03 Ident:13\_14-27\_29 Mer Def 0.25 Acq: 5-JUL-2000 12:15:07 +2:52 Cal:TURKI01  
70S EI+ Magnet BpM:268 BpI:42141216 TIC:346022112 Flags:HALL  
File Text:Sample YK11 m 284,27 C15H12N2OS m 284,27 Hammet!  
268



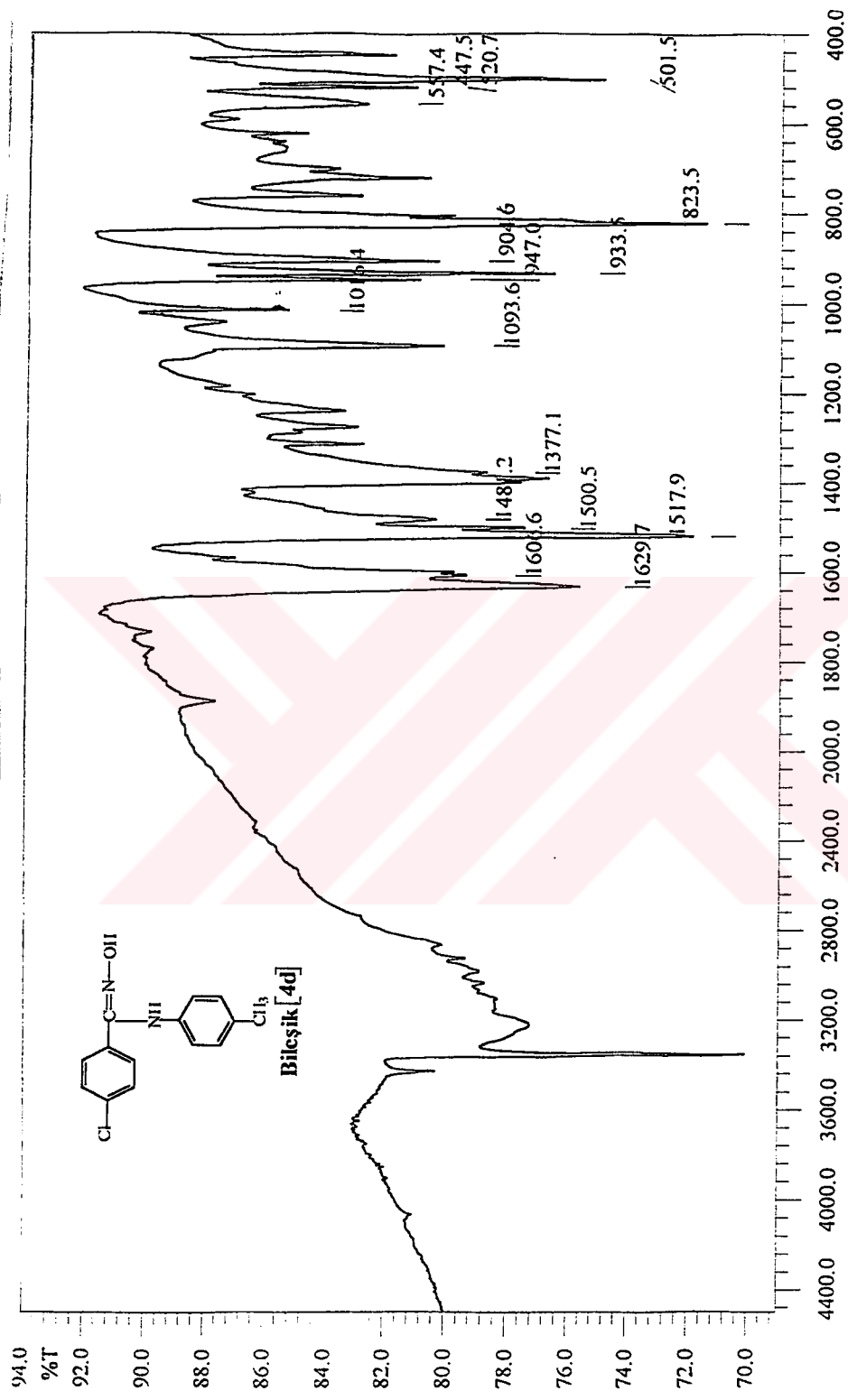
**SPEKTRUM 28. Bileşik [6c]' nin Kütle spektrumu.**



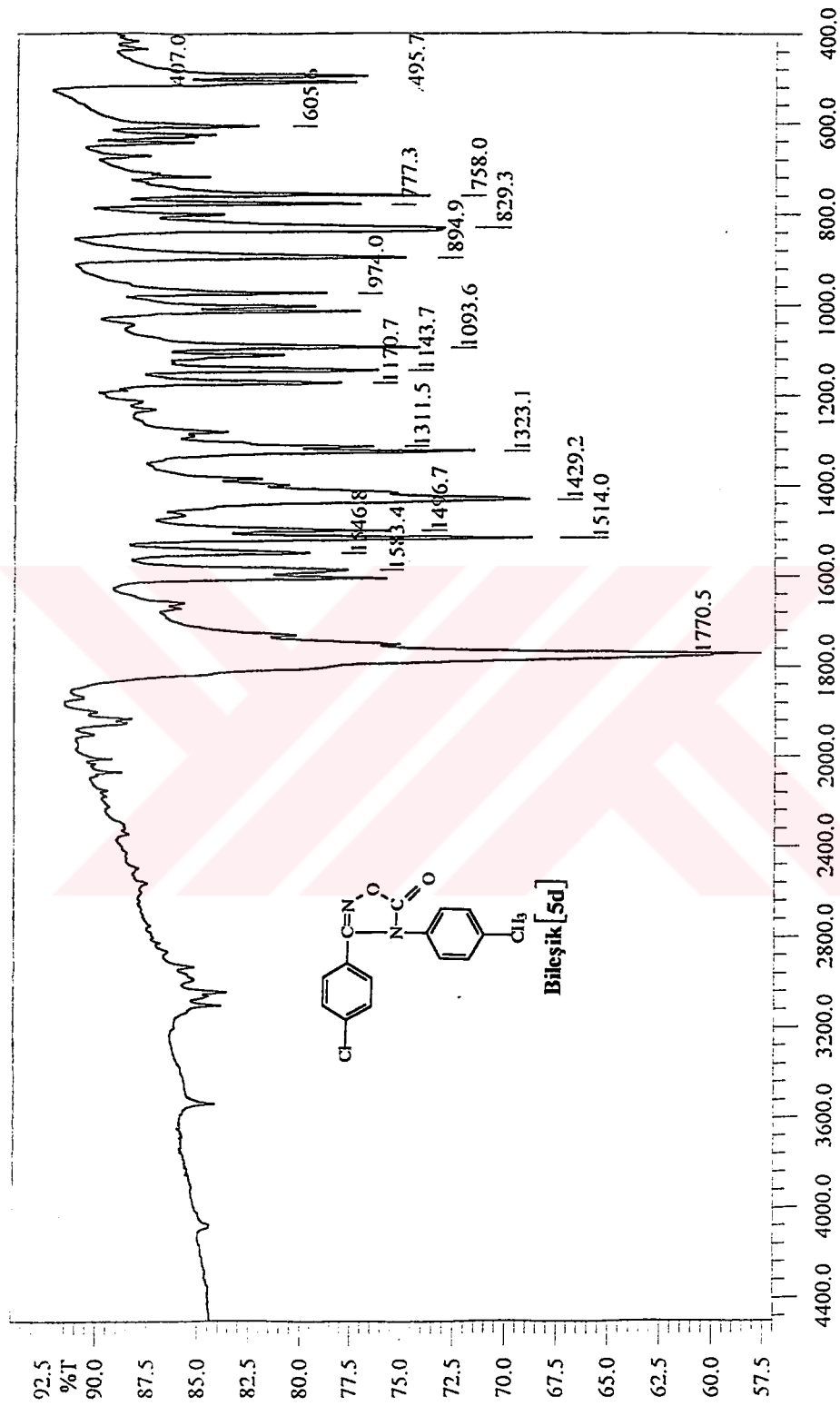
**SPEKTRUM 29. Bileşik [7c]' nin IR spektrumu.**



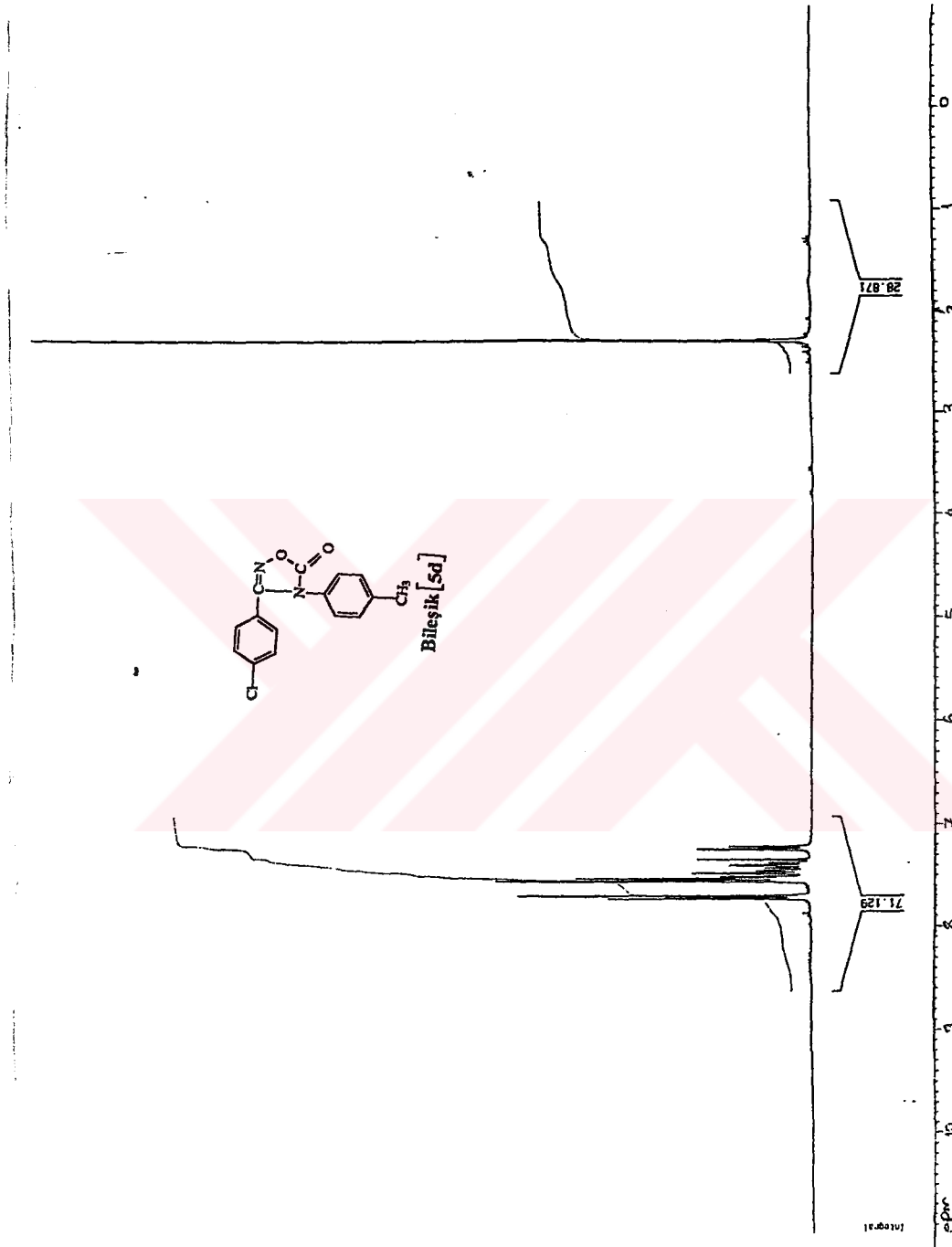
**SPEKTRUM 30. Bileşik [2d]' nin IR spektrumu.**



**SPEKTRUM 31. Bileşik [4d]' nin IR spektrumu.**

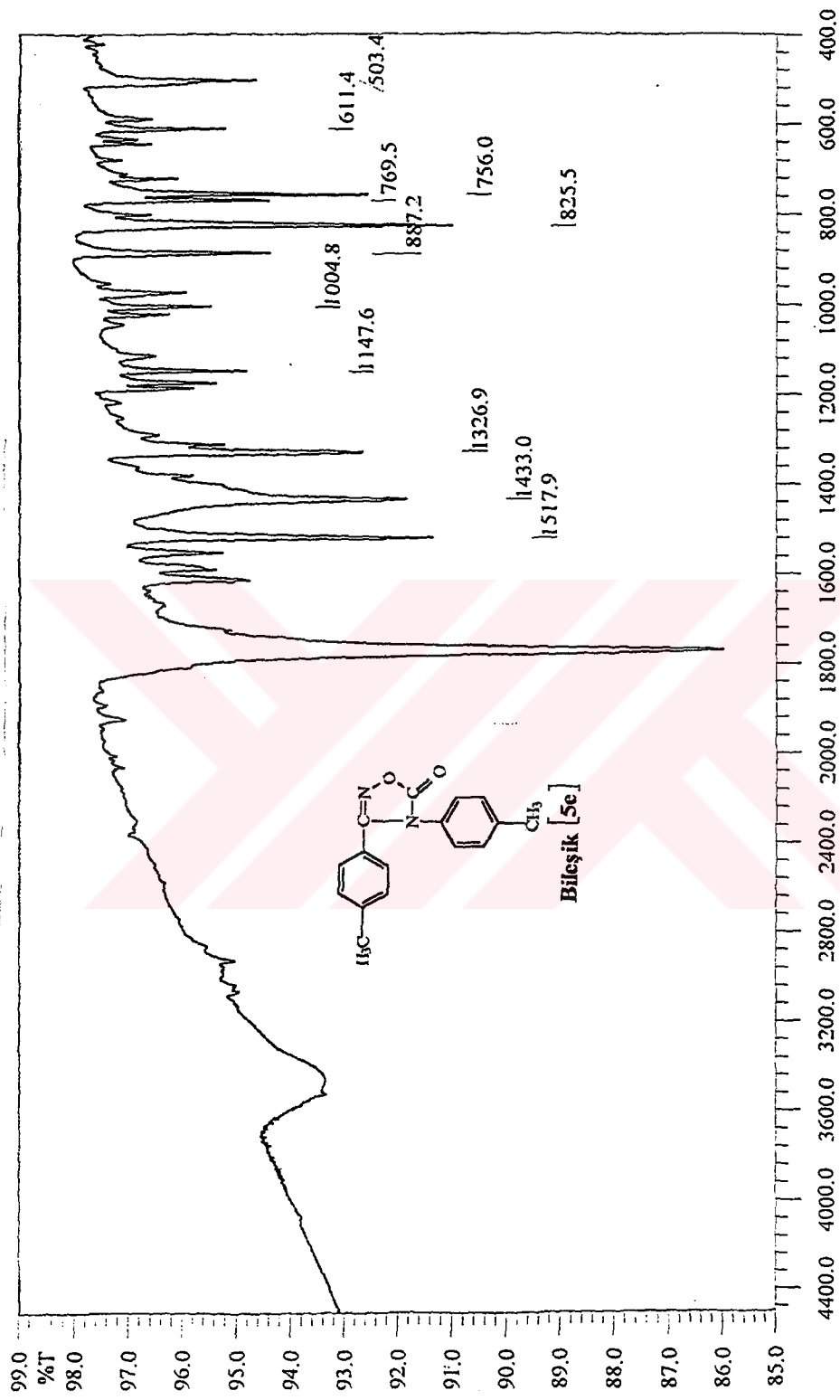


**SPEKTRUM 32. Bileşik [5d]' nin IR spektrumu.**



SPEKTRUM 33. Bileşik [5d]' nin NMR spektrumu.

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM BAKANLIĞI  
DOKÜMAN İZLEME VE KONTROL BÜYÜKLERİ

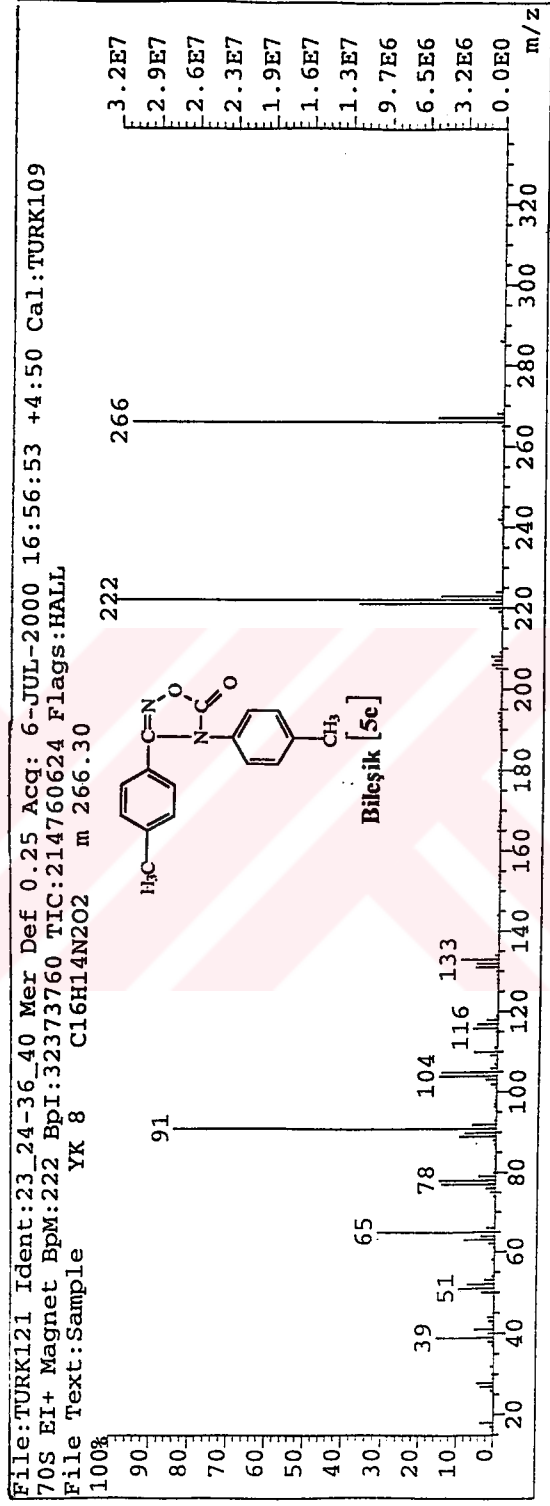


**SPEKTRUM 34. Bileşik [5e]' nin IR spektrumu.**





**SPEKTRUM 35. Bileşik [5e]' nin NMR spektrumu.**



**SPEKTRUM 36. Bileşik [5e]' nin Kütle spektrumu.**

## KAYNAKLAR

- 1- AĞIRBAŞ, H., DÜRÜST, Y. and KARAHASANOĞLU, A., 1996. Synthesis of 3, 5- Disubstituted- 5, 6- Dihydro-4H - 1, 2, 5-Oxadiazine- 6- Thiones and 3, 5- Disubstituted- 1, 2, 4- Thiadizoles. Phosphorus, Sulfur and Silicon, Vol. 114, pp. 173-178
- 2- AĞIRBAŞ, H., KAYA, A. and AYDOĞDU, M., 1998. Reaction of Substituted Benzamide Oximes with Chloroacetyl Chloride and Thiophosgene. Phosphorus, Sulfur and Silicon, Vol. 149, pp. 39-48
- 3- AĞIRBAŞ, H., KAHRAMAN, K., 1998. A Convenient Synthesis of 3, 4- Disubstituted- 1, 2, 4- Thiadiazole- 5(4H)- Thiones. Phosphorus, Sulfur and Silicon, Vol. 134/135, pp. 381-389
- 4- DÜRÜST, Y., AĞIRBAŞ, H. and SÜMENGİN, D., 1991. The Preparation and Rearrangement of 3- Pyridyl -4- Alkyl (or Aryl)- 1, 2, 4- Oxadiazole- 5(4H)- Thiones. Phosphorus, Sulfur and Silicon, Vol. 62, pp. 47-51
- 5- AĞIRBAŞ, H., SÜMENGİN, D. 1992. Mass Spectra of 1, 2, 4- Oxadiazole- 5- Thiones and 1, 2, 4- Thiadiazole- 5- Ones. Spectroscopy Letters, 25(7), 1079-1088
- 6- AĞIRBAŞ, H., SÜMENGİN, D. 1994. Mass Spectral studies of 3, 4 Disubstituted 1, 2, 4- Oxadiazole- 5- (4 H)-Ones. Chimica Acta Turcica 22.
- 7- AĞIRBAŞ, H., GÜNER, S., 2000. Copper-Catalysed Rearrangement of 4- Substituted- 2, 3- 1H- Benzoxazine- 1- Thiones. Phosphorus, Sulfur and Silicon, Vol. 161, pp. 257-263
- 8- AĞIRBAŞ, H., DÜRÜST, Y. and SÜMENGİN, D., 1992. Synthesis and Methylation of Some 1, 2, 4- Thiadiazole- 5- Thiones. Phosphorus, Sulfur and Silicon, Vol. 66, pp. 321-324
- 9- AĞIRBAŞ, H., SÜMENGİN, D., and DÜRÜST, Y. 1992. The Reaction of Amidoximes with Chloroacetyl Chloride. Synthetic Communications, 22(2), 209-217.
- 10- PİHLAJA, K., OVCHARENKO, V. and AĞIRBAŞ, H. 1999. Electron Impact Induced Rearrangement of 3, 4- Disubstituted 1, 2, 4- Oxadiazole- 5(4H)- thiones. Rapid Communications in Mass Spectrometry. 13, 625- 629.
- 11- SÜMENGİN, D., PELTER, A., 1983. The Preparation and Rearrangements of 3, 4- Disubstituted 1, 2, 4-Oxadiazoline- 5- thiones. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 687-691

- 12-ANKERS.W. B.,BROWN. C.,HUDSON. R. F., and LAWSON. A.J. 1972. Thermal Rearrangement of O-Thiocarbamoylated Hydromic Acids= a 1, 3 Radical Shift.J. Chem. Soc. Chem. Comm., 935-936
- 13-HUDSON. R. F., LAWSON. A. J. and LUCKEN. E. A. 1971. A Free-radical Intermediate in the Thermal Rearrangement of Oxime Thionocarbamates. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 807.
- 14-CROSS.B., SEARLE. R. J.G. and WOODALL, R. E. 1971. The synthesis and Thermal Rearrangement of Oxime Thiocarbamates.J. Chem. Soc. (C).
- 15-HUDSON. R. F., LAWSON. A. J., RECORD. A. F. 1973. Thermal Rearrangement of o-Methyleneamino Thiocarbamates. J. Chem. Soc. Perkin. 869-873.
- 16-HANEFELD, W., GÜNEŞ. Z. E. 1986. 3- Carbamoyl and 3-Thiocarbamoyl-tetrahydro-1, 3-thiazine-2- thiones, and Skin Care Agents.Croatica Chemica Acta 59(1), 237
- 17-POWERS,D. H. and TARBELL. S., 1955. The Schönberg Rearrangement Kinetics of the Rearrangement of Bis- (4-chlorophenyl) Thiocarbonate to the Thiocarbonate. J. Am. Chem. Soc., 78, 70-71
- 18-NEWMAN. M. S., KARNES. H.A., 1966.The Conversion of Phenols to Thiophenols via Dialkylthiocarbamates. J. Org. Chem., 31, 3980-3984.
- 19-MIYAZAKI. K., 1968. The Thermal Rearrangement of Thionocarbamates to Thiocarbamates. Tetrahedron Letters, 23, 2793-2798.
- 20-AL-KAZİMİ. H. R., TARBELL. D. S., PLANT. D., 1955. A study of the Schönberg Rearrangement of Diaryl Thionocarbonates to Diaryl Thiocarbonates. J.Am.Chem.Soc., 77, 2479-2482.
- 21-SCHÖNBERG. A. and VARGHA. L., 1930. Thermal Rearrangement of Thionocarbonic Esters into Thiocarbonic Esters. Chem. Ber., 63,178.
- 22-PELTER. A., and SÜMENGEN. D., 1977. The Rearrangement of 3, 4- Disubstituted -  $\Delta^2$  - 1, 2, 4- Oxadiazolin - 5 - thiones,Tetrahedron Letters, 22, 1945-1948
- 23-ELOY. F., LENAERS. R. 1962.The Chemistry of Amidoximes and Related Compounds. Chemical Reviews,62, 155
- 24-WIBERG. K. B., GLASER. R.1992. Resonance Interaction in Acyclic Systems. 4. Stereochemistry,Energetics, and Electron Distribution in 3-Center Four-II-Electron Systems A=B—C.:J. Am. Chem. Soc. 114,841-850

- 25- THOMSEN.I. et all. Thiation with 2, 4- Bis(4- Methoxyphenyl)- 1, 3, 2, 4- Dithiadiphosphetane 2, 4- Disulfide= N-Methylthiopyrrolidone. Org. Synthesis. VOL. 64. 158- 163
- 26- QUADRELLI. P.,et all.1997.Cycloaddition of Nitrile Oxides to Amidoximes. A General Synthesis of 3, 5- Disubstituted 1, 2, 4- Oxadiazole- 4- oxides. Tetrahedron, Vol. 53, No 5, pp 1787-1796.
- 27- VAN NOSTRAND'S Scientific Encyclopedia 5<sup>th</sup> Edition Edited by Douglas M. Considine. 1976 Newyork. 600- 601, 1328
- 28- THE ENCYCLOPEDIA OF CHEMISTRI Third Edition Edited by Clifford A.Hampel., Gressner G.Hawley. 782
- 29- VIVONA. N., BUSCEMI. S . , ASTA.S.1997. Photoinduced Molecular Rearrangement. The photochemistry of 1, 2, 4- Oxadiazoles in the Presence of Sulphur Nucleophiles. Synthesis of 1, 2 ,4- Thiadiazoles.Tetrahedron Vol. 53 No. 37. pp 12629- 12636.
- 30- MC GRAW HILL INC.1992. Mc Graw Hill encyclopedi of science and technology. Vol. 12 7<sup>th</sup> Edition.628-630.
- 31- THE ORGANIC CHEMISTRI OF NITROGEN. Chapter 10 ., 99-100,310-343.
- 32- KAHVECİ. A., 1992. Oksimlerin Sentezi ve Reaksiyonları.Lisans bitirme çalışması, KTÜ Kimya bölümü.
- 33- GÜNER. S.,1996. Seminer notları, KOÜ.
- 34- KAHRAMAN. K., 1997. 1, 2, 4-Oksadiazol ve 1, 2, 4- Tiyadiazol Türevlerinin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, KOÜ Fen Bil. Ens.
- 35- KAYA.A.1997. Bazı Arilhidrozon ve 1,2,4-Oksadiazin Türevlerinin Sentezi Yüksek Lisans Tezi, KOÜ Fen Bil Ens.

## ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında İstanbul' da doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini İstanbul' da tamamladı. 1985 yılında girdiği İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 1989 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1998 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

