

6565
KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYA PROGRAMI

BAZI BENZİLİDENAMİNO BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

Kimyager Nuri YILDIRIM

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
" Yüksek Lisans (Kimya) "
Ünvanının Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 03.07.1989

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 19.07.1989

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Aykut İKİZLER
Jüri Üyesi : Doç.Dr.Hikmet AĞIRBAŞ
Jüri Üyesi : Öğr.Gör.Dr.Mevlüt SERDAR

Enstitü Müdürü V: Doç.Dr.İlhan SUNGUR

HAZİRAN - 1989

TRABZON

Y. G.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

ÖNSÖZ

Bu çalışma K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Yüksek Lisans Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın Yüksek Lisans tezi olarak seçiminde ve çalışmalarım süresince, değerli bilgileriyle bana yön veren, yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen hocam, Organik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof.Dr.Aykut İKİZLER`e minnet ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında,değerli bilgi ve tecrübeleri ile destek olan ve teşvik eden hocalarım,Sayın Prof.Dr.Aysun İKİZLER`e ve Sayın Öğr.Gör.Dr. Mevlüt SERDAR`a ve ayrıca spektrumların alınmasında emeği geçen tüm hocalarıma içten teşekkürlerimi sunarım.

İ Ç İ N D E K İ L E R

I.	GİRİŞ	1
II.	FORMÜLLER TABLOSU	2
III.	TEORİK KISIM	8
IV.	DENEL KISIM	19
V.	TARTIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	63
VI.	KAYNAKLAR	70
	ÜZGEÇMİŞ	

Ö Z E T

Bu çalışmada önce bazı alkil imidat hidroklorürler ile ester etoksikarbonilhidrazon'ların sentezi yapılmıştır. Bunu izleyerek, ester etoksikarbonilhidrazon'lardan 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on'lar elde edilmiştir. Çalışmanın son kısmında ise bu 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on'ların salisilaldehid, o-klorobenzaldehid ve p-tolilaldehid ile reaksiyonları incelenerek 9 yeni 3-alkil(aril)-4-substitue-benzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on bileşiği elde edilmiştir.

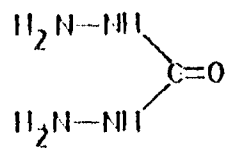
S U M M A R Y

In this study first, some alkyl imidate hydrochlorides and ester ethoxycarbonylhydrazones were obtained. Furthermore, 3-alkyl (aryl)-4-amino-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-ones were synthesised from ester ethoxycarbonylhydrazones. In the last part of the study, the reactions of 3-alkyl(aryl)-4-amino-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-ones with salicylaldehyde, o-chlorobenzaldehyde and p-tolylaldehyde were studied, and nine new 3-alkyl(aryl)-4-substituted-benzyliden - amino-4,5- dihydro-1,2,4-triazol-5-ones were obtained.

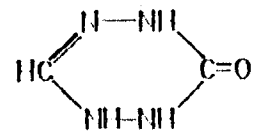
I . GİRİŞ

Etil karbazat (Hidrazin monokarboksilli asid etil esteri) ile alkil imidat hidroklorürlerin düşük sıcaklıktaki reaksiyonundan amonyum klorür ayrılmasıyla oluşan ester etoksikarbonilhidrazonların, $-NH_2$ fonksiyonel grubu içeren bileşikler ile 3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerini oluşturdukları bilinmektedir. Bu alanda birkaç çalışma yapılmış ve bu çalışmaların birisinde, ester etoksikarbonilhidrazonların hidrazin ile reaksiyonları incelenerek, 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on'lar ile, bu bileşiklerin benzaldehid ile muamele -sinden oluşan 3-alkil(aril)-4-benzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on'lar elde edilmiştir. Şimdiki çalışmada ise, önce bazı alkil imidat hidroklorürler elde edilmiş ve bunlardan başlanarak bazı ester etoksikarbonilhidrazonların ve karşın olan 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on'ların sentezi yapılmıştır. Bunu izleyerek henüz incelenmemiş olan " 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on'ların salisilaldehid, o-klorobenzaldehid ve p-tolilaldehid ile reaksiyonu incelenerek dokuz yeni bileşiğin, 3-alkil-4-o-hidroksi-, 3-alkil-4-o-kloro- ve 3-alkil(aril)-4-p-metil-benzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on'ların sentezi yapılmış, bazı özellikleri incelenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır.

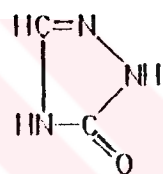
II. FORMÜLLER TABLOSU



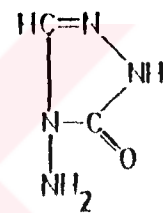
1



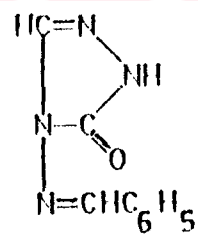
2



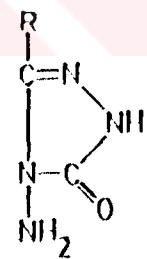
3



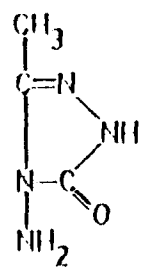
4



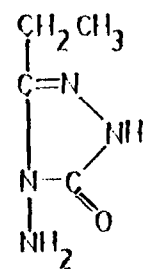
5



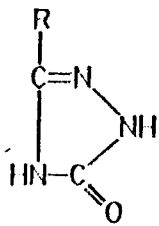
6



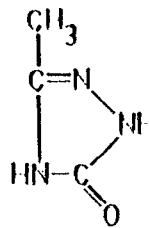
7



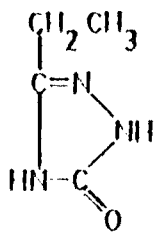
8



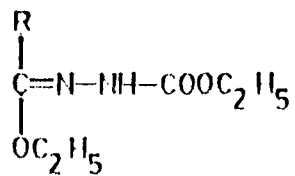
9



10



11



12

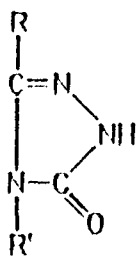
12 a: R = CH₃

12 b: R = CH₂CH₃

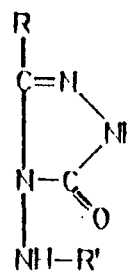
12 c: R = CH₂CH₂CH₃

12 d: R = CH₂C₆H₅

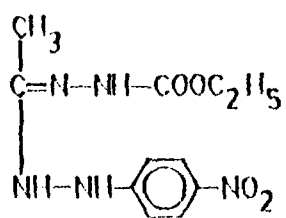
12 e: R = C₆H₅



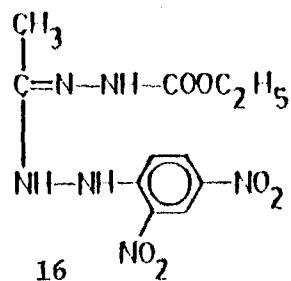
13



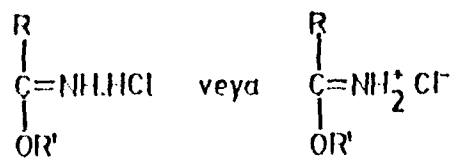
14



15



16



17

17 a: R = CH₃

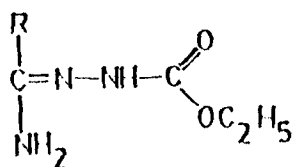
17 b: R = CH₂CH₃

17 c: R = CH₂CH₂CH₃

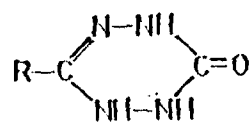
17 d: R = CH₂C₆H₅

17 e: R = C₆H₅

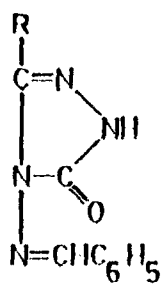
17 : R' = C₂H₅



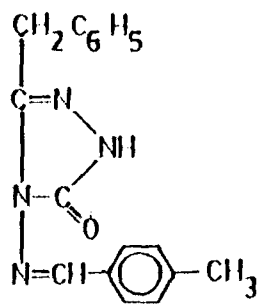
18



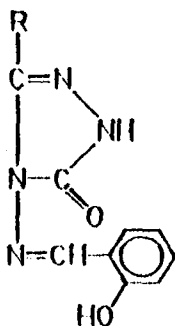
19



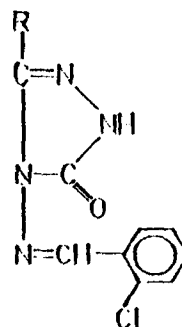
20



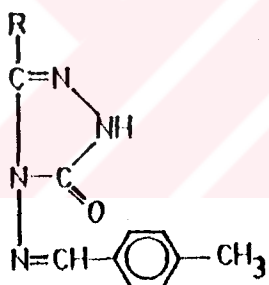
21



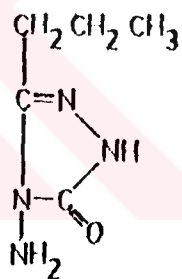
22



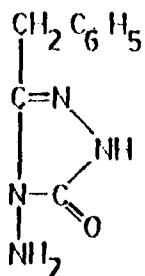
23



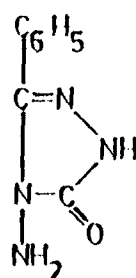
24



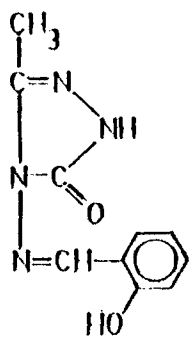
25



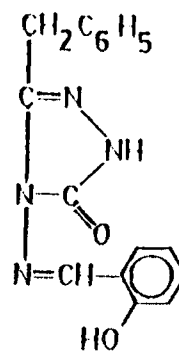
26



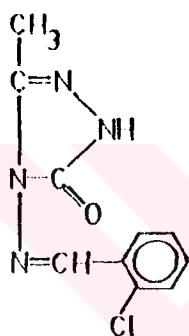
27



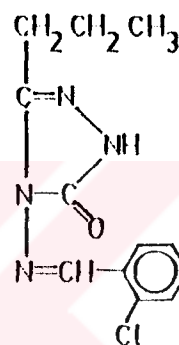
28



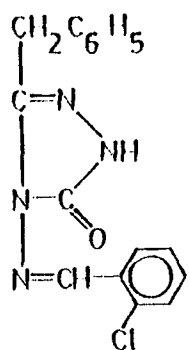
29



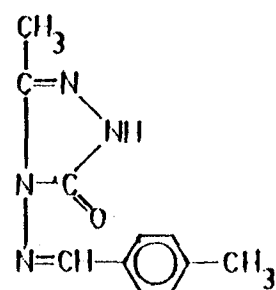
30



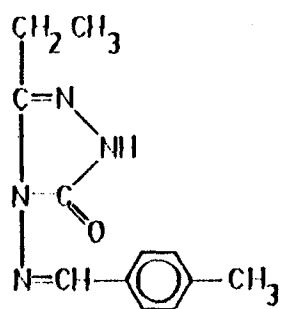
31



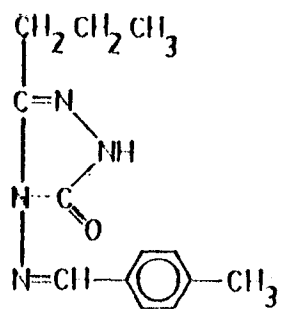
32



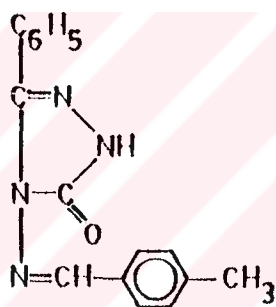
33



34



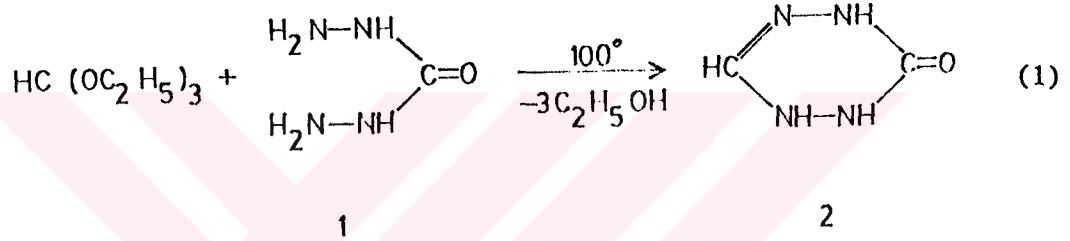
35



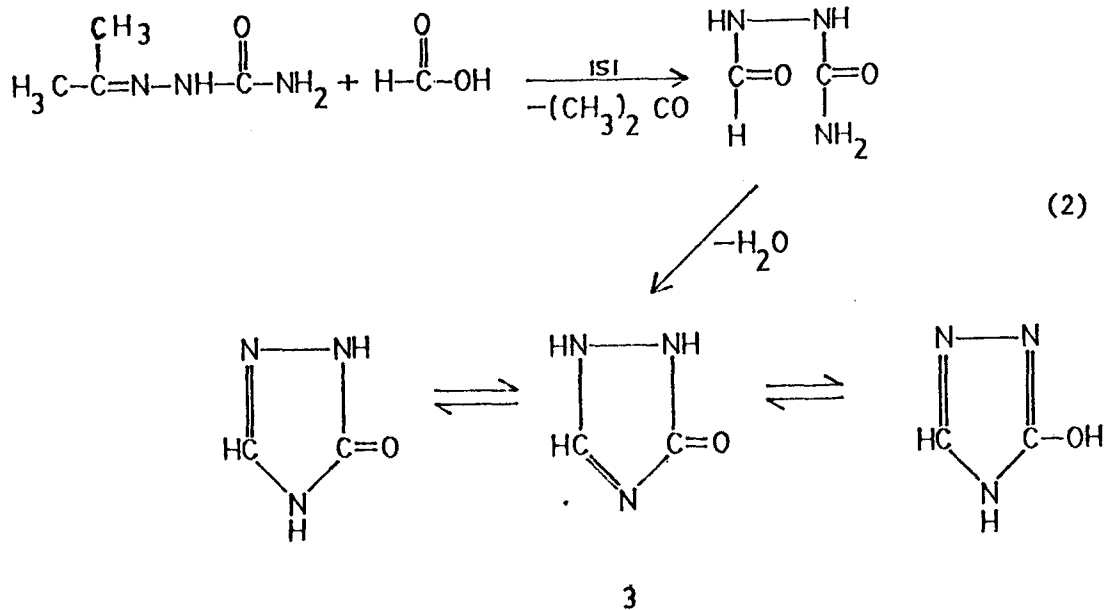
36

III. TEORİK KISIM

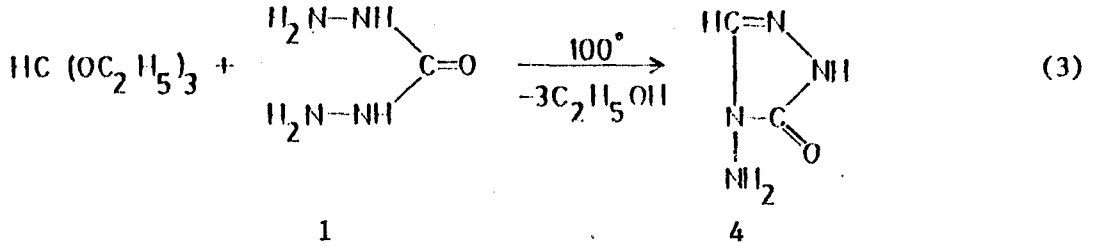
Karbohidrazid (1) in etil ortoformat ile reaksiyonunda ele geçen bileşiğin, önceleri, 1,4,5,6-Tetrahidro-1,2,4,5-tetrazin-6-on (2) bileşiminde olduğu kabul edilmiştir (Curtius ve Heidenreich, 1894; Curtius ve Heidenreich ;1895) (Denklem 1). Ayrıca, bu reaksiyonda elde edilen bileşiğin nitrit asidi ile reaksiyonunda (Busch,1901) ,



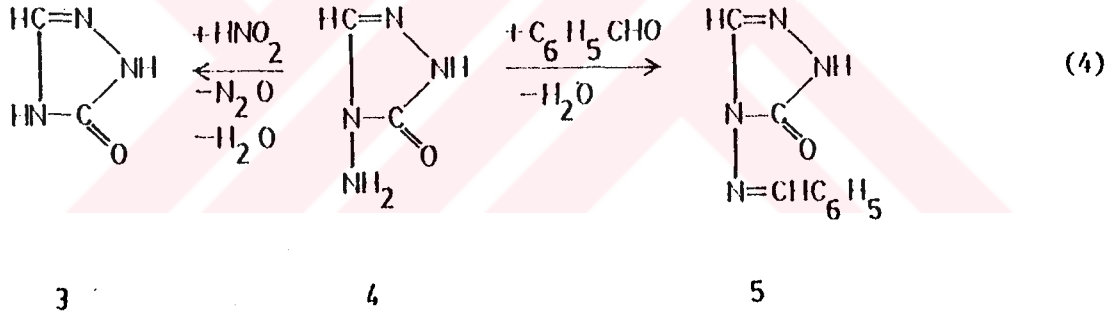
daha önceleri (Denklem 2) uyarınca aseton semikarbazon'un susuz formik asitle ısıtılmasından elde edilen ve özellikleri tanımlanan (Widmann, 1898) 4,5-Dihidro-1,2,4-triazol-5-on (3) bileşiğine varılmasına rağmen, 1,4,5,6-Tetrahidro-1,2,4,5-tetrazin-6-on formülünde ısrar edilmiştir (Busch,1901)



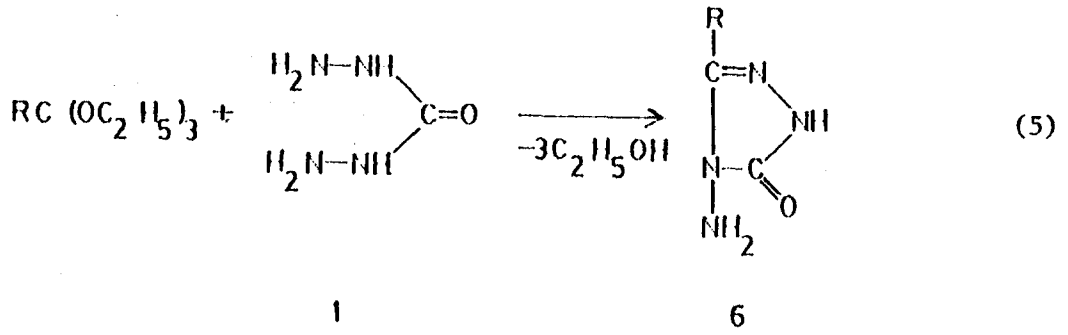
Ancak, daha sonraki yıllarda bu bileşiğin benzaldehid ile bir benziliden türevi oluşturduğunun saptanması, 1,4,5,6-tetrahidro-1,2,4,5-tetrazin-6-on yapısının yanlışlığını ortaya koymuş ve etil ortoformat ile karbohidrazid'in reaksiyonunda oluşan bileşiğin gerçek yapısının, izomer 4-Amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (4) olduğunu göstermiştir (Denklem 3) (Stollè ve Prakt;1907)



Gerçekten 4 yapısına sahip bir bileşiğin nitrit asidi ile deaminasyona uğrayarak 4,5-Dihidro-1,2,4-triazol-5-on (3) u oluşturabileceği ve benzaldehid ile de bir benziliden türevi olan 4-Benzilidenamino-4,5-dihidro-5-on (5) u verebileceği kolaylıkla görülebilir (Denklem 4).

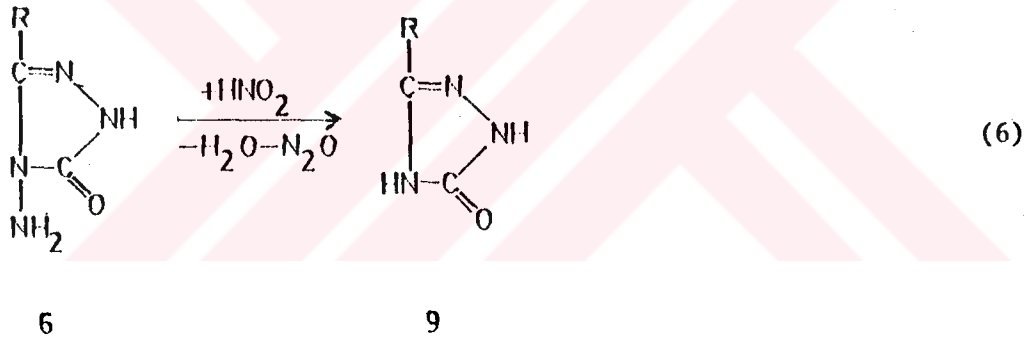


Yakın zamanlarda yapılan bir başka çalışmada (Kröger ve diğ.1965) ise, karbohidrazid'in etil ortoformat ile reaksiyonunun yeniden incelenmesi yanında, karbohidrazid ile etil ortoasetat ve etil ortopropionat'ın reaksiyonları da incelenerek, 6 tipinden karşın olan 4-Amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (4), 3-Metil-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (8) bileşikleri elde edilmiştir (Denklem 5).



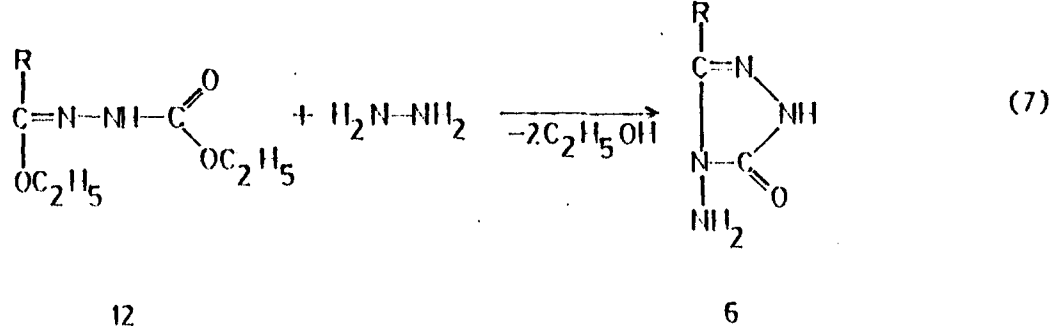
R: H, CH₃, C₂H₅ için 4, 7, 8 bileşikleri

Bu bileşiklerin deaminasyonlarından da, sırasıyla 9 tipinden 4,5-Dihidro-1,2,4-triazol-5-on (3), 3-Metil-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (10) ve 3-Etil-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (11) elde edilmiştir (Denklemler 6) (Kröger ve diğ. 1965).

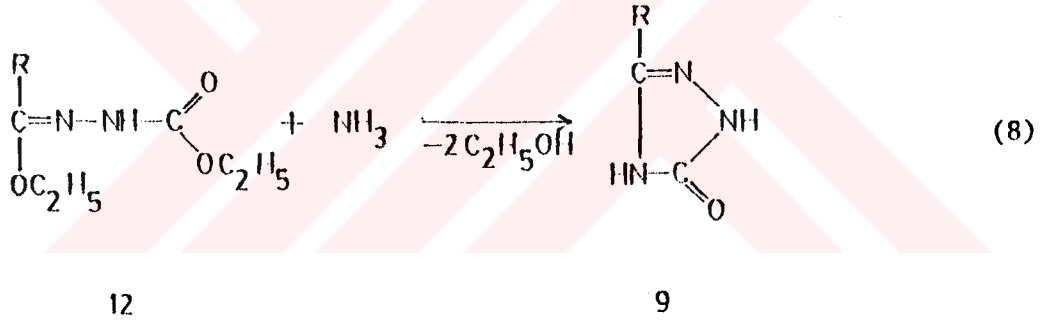


R: H, CH₃, C₂H₅ için 3, 10, 11 bileşikleri

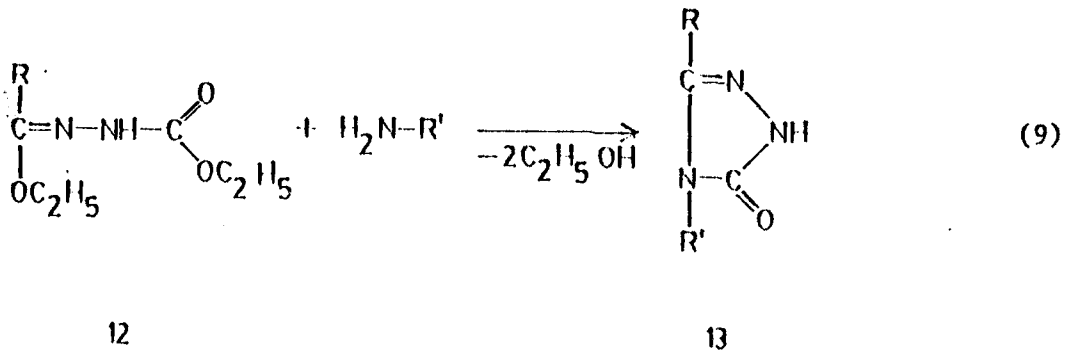
Son yıllarda yapılan bir çalışmada (İkizler ve Ün ,1979) ise, 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (6) lar, ester etoksikarbonilhidrazon (12) ların (Pesson ve diğ. 1962 ; Ün ve diğ. 1975) hidrazin ile reaksiyonundan elde edilmiş ve 6 tipi bileşik -lerin elde edilmesi için bir genel metod ortaya konulmuştur (Denklem 7).



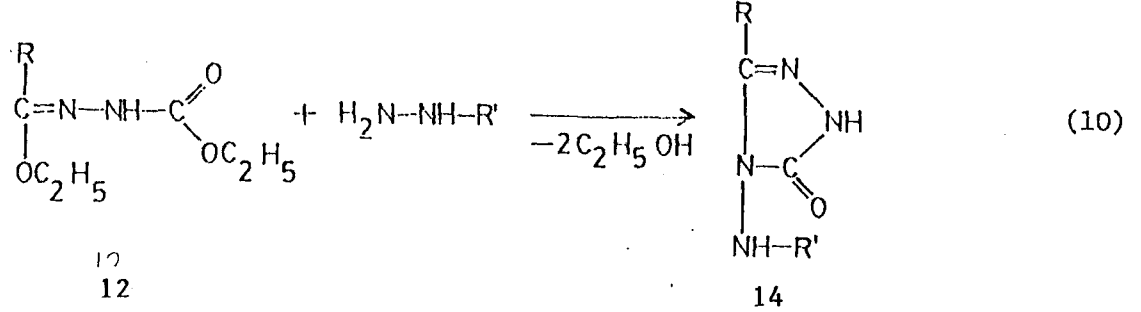
Ester etoksikarbonilhidrazon (12) ların NH_3 ile reaksiyonundan 3-Alkil-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (9) bileşiklerinin oluştuğu (Ün ve İkizler, 1975) (Denklem 8),



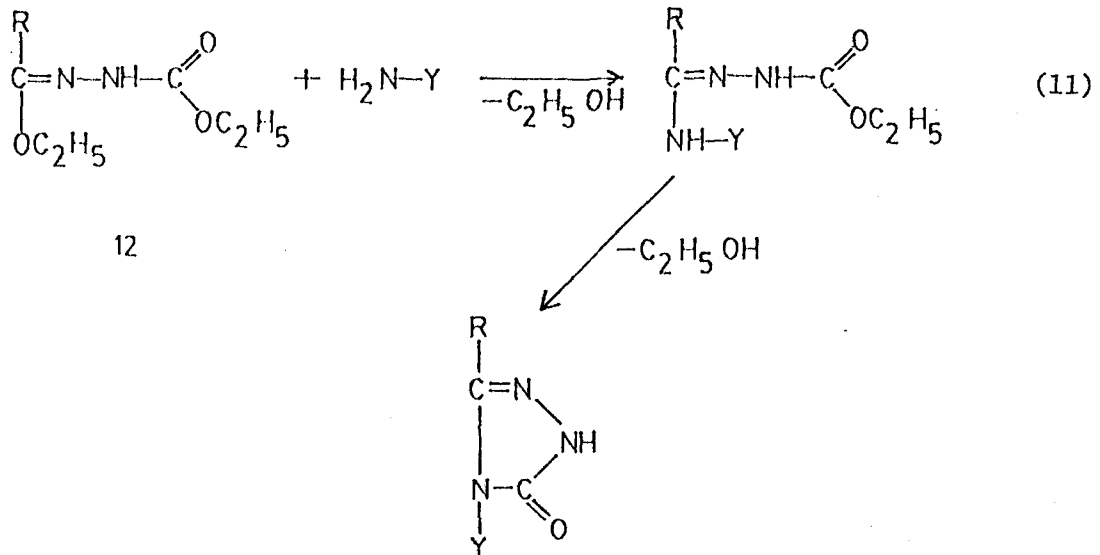
bazı primer alifatik veya aromatik aminlerle reaksiyonundan ise 3,4-Dialkil-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (13) ların teşekkül ettiği (İkizler ve Ün;1979 ; Pesson ve diğ. 1962 ; Ün ve İkizler, 1975 ; İkizler ve Kırmızıgül,1983-84 ; Ayça ve diğ. 1981 ; İkizler ve diğ. 1988) (Denklem 9) bildirilmiştir.



Ayrıca, ester etoksikarbonilhidrazon'ların hidrazin türevleriyle reaksiyonlarının incelendiği çalışmalarda (İkizler ve Ün,1979 ; Ayça ve diğ. 1981), Denklem 10 uyarınca 3-alkil(aril)-4-alkilamino(arilamino)-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (14) bileşiklerinin oluştuğu bilinmektedir.



Ester etoksikarbonilhidrazon'ların amonyak, bir primeramin, hidrazin veya hidrazin türevi ile olan reaksiyonları incelendiğinde, ester etoksikarbonil bileşiğindeki iki $-\text{OC}_2\text{H}_5$ grubu ile $-\text{NH}_2$ fonksiyonel grubu arasından iki mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ayrıldığı ve bunun sonucunda 3-substitue-veya 3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin teşekkül ettiği görülmektedir. Etil asetat etoksikarbonilhidrazon (12a)'un p-Nitrofenilhidrazin ve 2,4-Dinitrofenilhidrazin ile ayrı ayrı incelenen reaksiyonunda, sırasıyla, intermediat nitelikteki N_β -(p-Nitrofenil)-asetohidrazid etoksikarbonilhidrazon (15) ve N_β -(2,4-Dinitrofenil)-asetohidrazid etoksikarbonilhidrazon (16) bileşiklerinin elde edilmesi ve bu bileşiklerdeki sterik engelleme nedeniyle halka kapanmasının vukubulmadığının ve beklenen 14 tipi bileşiklerin oluşmadığının saptanması (Ayça ve diğ,1981) da gözönüne alındığında, bu tür reaksiyonların (Denklem 11) e göre vukubulduğu anlaşılmaktadır (Ün ve İkizler, 1975 ; Ayça ve diğ, 1981).



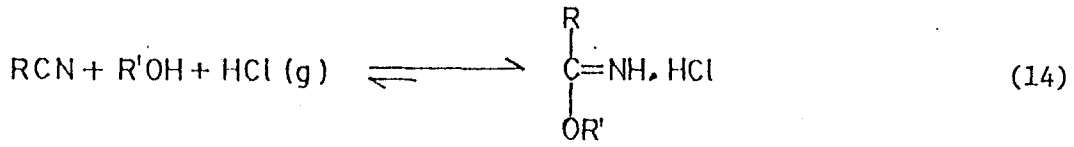
çalışmada (İkizler ve Ün,1979) gözönüne alınmıştır. Bu çalışmada herne-kadar spektroskopik veriler ile 19 tipinden değil ve fakat 6 tipinden bileşiklerin oluştuğu kanıtlanmış ise de, ayrıca, ancak 6 tipinden bileşiklerin verilebileceği benziliden türevlerinin oluşturulması ve 3-alkil (aril)-4-benzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (20)'ların elde edilmesi yolu izlenmiştir (İkizler ve Ün,1979).

Nitekim, bir başka çalışmada da (İkizler ve Bahçeci,1987) sadece 6 tipinden 3-Benzil-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin p-tolilaldehid ile reaksiyonu incelenerek, 3-Benzil-4-p-metilbenziliden-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (21) bileşiği elde edilmiştir.

Kaynak (İkizler ve Ün,1979 ; İkizler ve Bahçeci,1978 ; Kröger ve diğ. 1963 ; Gadaf,1980) deki bulgular gözönüne alındığında, bir heterohalkadaki azota bağlı $-NH_2$ grubunun, bir aromatik aldehid ile reaksiyon verebileceği olasılığı ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, şimdiki çalışmada, 6 tipi bileşiklerin Salisilaldehid, o-Klorobenzaldehid ve p-Tolilaldehid ile reaksiyonlarının incelenmesi ve sırasıyla,3-alkil-4-o-hidroksibenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (22), 3-alkil-4-o-klorobenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (23) ve 3-alkil(aril)-4-p-metilbenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (24) bileşiklerinin elde edilmesi öngörül - müştür.

Çalışmamızda gerekli 6 tipinden bileşiklerin sentezi, kaynak (İkizler ve Ün,1979) de verilen genel yöntemle göre ve (Denklem 7) uyarınca gerçekleştirilmiştir. Bunun için de önce gerekli olan alkil imidat hidroklorür (iminoester hidroklorür) (17) lerin anıklanması ve bunu takiben ester etoksi-karbonilhidrazon (12) ların sentezi yolu izlenmiştir.

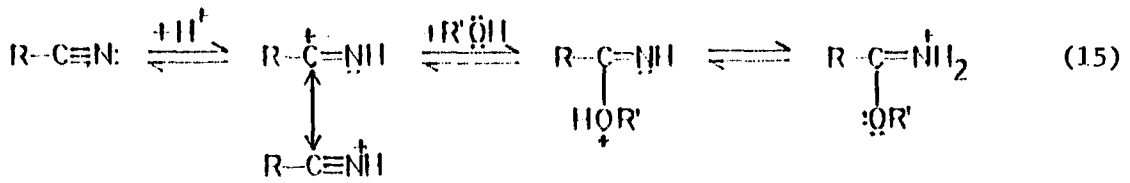
Alkil imidat hidroklorür (17) lerin elde edilmesi için Pinner Yöntemi (Pinner,1892) uygulanmış ve bunun için de bir nitrilin susuz bir çözücü (genellikle susuz etil eter) deki çözeltisine yaklaşık 1:1 ekivalent miktarda susuz etanol ilave edilmiş ve bu çözelti, 0° civarında rutubetten korunmak suretiyle, kuru ve gaz HCl ile doyurulmuştur. (Denklem 14). Alkil imidat hidroklorürlerin oluşumu için bugün (Denklem 15) ile gösterilen mekanizma kabul edilmektedir (Sykes,1975). Bu mekanizma,bir alkolün protonlanmış nitril grubuna nükleofilik katılmasını kapsamına almaktadır.



17

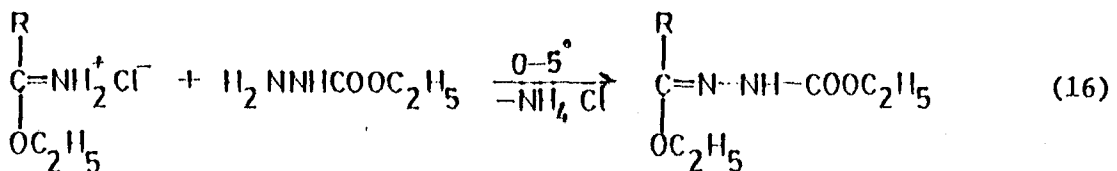
R=Alkil veya Aril

R=Alkil



Çalışmamızda gerekli Etil imidoasetat hidroklorür (17a), Etil imido-propionat hidroklorür (17b), Etil imido-n-butirat hidroklorür (17c), Etil imidofenilasetat hidroklorür (17d) ve Etil imidobenzoat hidroklorür (17e) bileşikleri, sırasıyla, asetonitril, propiyonitril, n-butironitril, fenilasetonitril ve benzonitril ile etanol kullanılarak Pinner Yöntemi'ne göre elde edilmişlerdir.

Ester etoksikarbonilhidrazonların sentezi için ise kaynak (Pesson ve diğ. 1962 ; Ün ve İkizler, 1975) da önerilen yöntem uygulanmıştır. Bu amaçla da, mutlak etanollü ortamda, daha önce elde ettiğimiz alkil imidat hidroklorürlerin (sırasıyla 17a, 17b, 17c, 17d ve 17e bileşikleri) ayrı ayrı Hidrazin monokarboksilli asid etil esteri (Etil Karbazat) ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (Denklem 16).



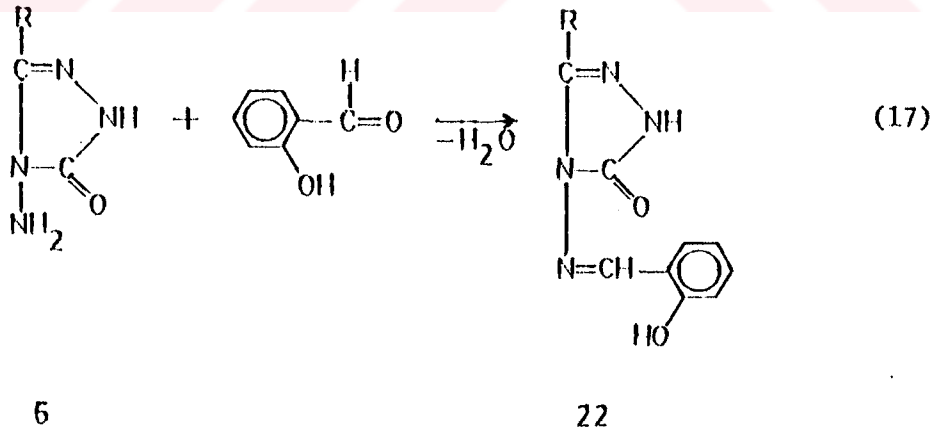
17 a-e

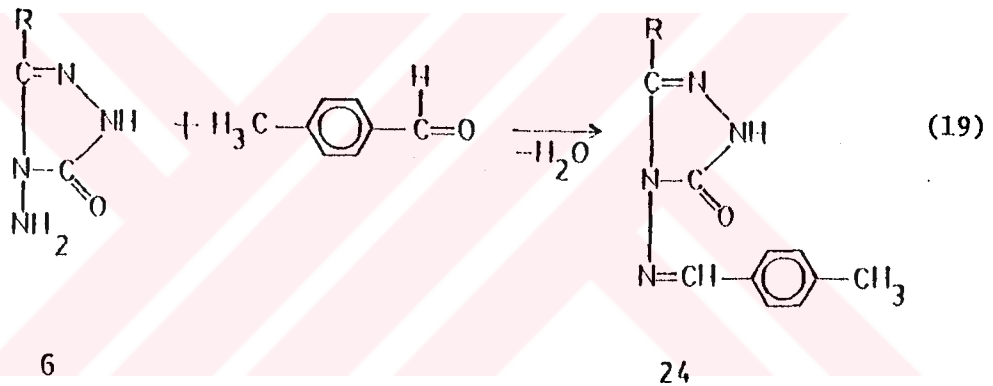
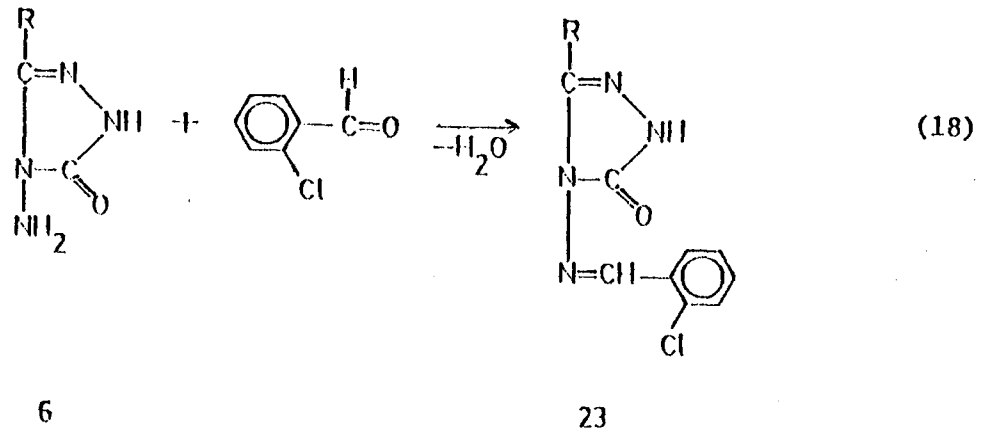
12 a-e

Nitekim, Etil karbazatın 17a, 17b, 17c, 17d ve 17e bileşikleriyle muamelesinden, sırasıyla, Etil asetat etoksikarbonilhidrazon (12a), Etil propiyonat etoksikarbonilhidrazon (12b), Etil n-butirat etoksikarbonilhidrazon (12c), Etil fenilasetat etoksikarbonilhidrazon (12d) ve Etil benzoat etoksikarbonilhidrazon (12e) bileşikleri elde edilmiştir.

Çalışmamızda, bunu izleyerek, elde ettiğimiz ester etoksikarbonilhidrazon'ların hidrazin ile ayrı ayrı muamelesi ve (Denklem 7) ye göre 6 tipinden bileşiklerin sentezi gerçekleşmiştir. Nitekim, 12a, 12b, 12c, 12d ve 12e bileşiklerinin kullanılmasıyla ve sırasıyla, 3-Metil-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (7), 3-Etil-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (8), 3-n-Propil-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (25), 3-Benzil-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (26), 3-Fenil-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (27) bileşikleri elde edilmiştir.

Çalışmamızın orjinal olan son kısmında ise, daha önce elde ettiğimiz 6 tipinden 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on bileşikleri (Denklem 17) , (Denklem 18) ve (Denklem 19) a göre, Salisilaldehid, o-Klorobenzaldehid ve p-Tolilaldehid ile muamele edilerek 22,23 ve 24 tipinden bileşikler oluşturulmuştur.





Nitekim, 12a ve 12d bileşiklerinin ayrı ayrı salisilaldehid ile muamelesinden, sırasıyla, 3-Metil-4-o-hidroksibenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (28) ve 3-Benzil-4-o-hidroksibenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (29) bileşikleri, 12a, 12c ve 12d bileşiklerinin ayrı ayrı o-klorobenzaldehid ile muamelesinden, sırasıyla, 3-Metil-4-o-klorobenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (30), 3-n-Propil-4-o-klorobenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (31), ve 3-Benzil-4-o-klorobenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (32) bileşikleri ve 12a, 12b, 12c ve 12e bileşiklerinin ayrı ayrı p-tolilaldehid ile muamelesinden, sırasıyla ,

3-Metil-4-p-metilbenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (33) ,
3-Etil-4-p-metilbenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (34) ,
3-n-Propil-4-p-metilbenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (35)
ve 3-Fenil-4-p-metilbenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (36)
bileşikleri elde edilmiştir.



IV. DENEL KISIM

Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin IR spektrumları K.T.Ü. Kimya Bölümü'nde Perkin-Elmer 377 âletinde, NMR spektrumları ise kısmen Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi'nde ve kısmen de K.T.Ü. Kimya Bölümü'nde olmak üzere Varian-60A âletinde alınmıştır. Mikroanalizler Ortadoğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nde yaptırılmıştır. Bileşiklerin erime noktalarına Buchi erime noktası tayin cihazında bakılmıştır.



Etil imidoasetat hidroklorür (Asetimino etil ester hidroklorür) (17a):

Bu bileşik lit. (Pinner,1892) de önerilen yöntemle göre aşağıdaki şekilde sentez edildi.

10.52 ml (8.22 g, 0.2 mol) asetonitril'in 7.68 ml susuz eterdeki çözeltisine 12.74 ml mutlak etanol ilave edildikten sonra, karışımdan 0° de ve rutubetten korunarak doygunluğa kadar kuru ve gaz HCl geçirildi. Karışım bir gece buzlukta bekletildi ve susuz eter ilavesi ile 17a bileşiği çöktürüldü. Bir gece daha buzlukta bekletildikten sonra oluşan kristaller süzüldü, susuz eterle yıkandı ve vakumda CaCl₂ üzerinden kurutuldu.
e.n = 98° (boz.)

Etil imidopropionat hidroklorür (Propionimino etil ester hidroklorür) (17b):

Bu bileşik lit.(Pinner,1892) de önerilen yöntemle göre aşağıdaki şekilde sentez edildi.

7.05 ml (5.505 g, 0.1 mol) propionitril'in 4.48 ml susuz eterdeki çözeltisine 6.40 ml mutlak etanol ilave edildikten sonra, karışımdan 0° de ve rutubetten korunarak doygunluğa kadar kuru ve gaz HCl geçirildi. Karışım 48 saat buzlukta bekletildi ve susuz eter ilavesi ile 17b bileşiği çöktürüldü. Bir gece daha buzlukta bekletildikten sonra oluşan kristaller süzüldü, susuz eterle yıkandı ve vakumda CaCl₂ üzerinden kurutuldu.
e.n = 92-93° (boz.)

Etil imido-n-butirat hidroklorür (n-Butirimino etil ester hidroklorür)
(17c):

Bu bileşik lit. (Pinner,1892) de önerilen yöntemle göre aşağıdaki şekilde sentez edildi.

8.75 ml (6.945 g, 0.1 mol) butironitril'in 5 ml susuz eterdeki çözeltisine 6.40 ml mutlak etanol ilave edildikten sonra, karışımdan 0° de ve rutubetten korunarak doygunluğa kadar kuru ve gaz HCl geçirildi. Karışım 1 hafta buzlukta bekletildi ve susuz eter ilavesi ile 17c bileşiği çöktürüldü. Bir gece daha buzlukta bekletildikten sonra oluşan kristaller süzüldü, susuz eterle yıkandı ve vakumda CaCl₂ üzerinden kurutuldu. e.n = 50° (boz.)

Etil imidofenilasetat hidroklorür (Fenilasetimino etil ester hidroklorür) (17d) :

Bu bileşik lit. (Pinner,1892) de önerilen yöntemle göre aşağıdaki şekilde sentez edildi.

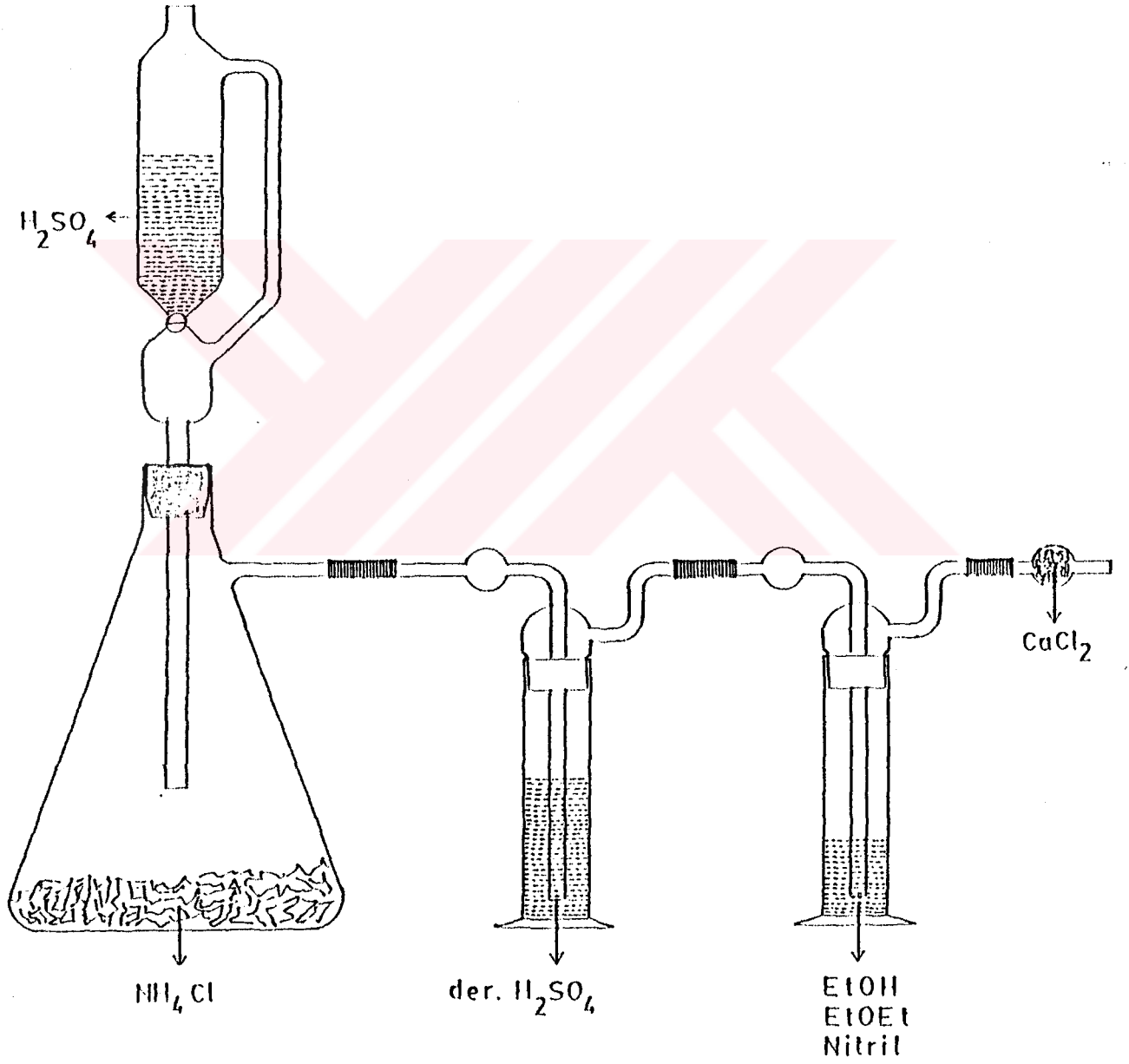
11.60 ml (11.775 g, 0.1 mol) fenilasetonitril'in 6 ml susuz eterdeki çözeltisine 5.75 ml mutlak etanol ilave edildikten sonra karışımdan 0° de ve rutubetten korunarak doygunluğa kadar kuru ve gaz HCl geçirildi. Karışım 4 gün buzlukta bekletildi ve aşırı miktarda susuz eter ilavesi ile 17d bileşiği çöktürüldü. Bir gece daha buzlukta bekletildikten sonra oluşan kristaller süzüldü, susuz eter ile yıkandı ve vakumda CaCl₂ üzerinden kurutuldu. e.n = 95-96° (boz.)

Etil imidobenzoat hidroklorür (Benzimino etil ester hidroklorür) (17e):

Bu bileşik lit. (Pinner,1892) de önerilen yönteme göre aşağıdaki şekilde sentez edildi.

10.30 ml (10.40 g, 0.1 mol) benzonitril'in 7.50 ml susuz eterdeki çözeltisine 5.75 ml mutlak etanol ilave edildi. Karışım 0° de ve rutubetten korunarak kuru HCl gazı ile doyurulduktan sonra bir gece buzlukta bekletildi ve susuz eter ilavesi ile 17e bileşiği çöktürüldü. Bir gece daha buzlukta bekletilir, oluşan kristaller süzülür ve susuz eterle yıkandıktan sonra vakumda CaCl₂ üzerinden kurutuldu. e.n = 126° (boz.)

17 tipi bileşiklerin sentezi için aşağıda şeması gösterilen düzenek hazırlandı ve kullanıldı.



Etil asetat etoksikarbonilhidrazon (12a) :

Bu bileşik lit. (Pesson ve diğ.1962) de önerilen yönteme göre aşağıdaki şekilde sentez edildi.

6.175 g (0.05 mol) etil imidoasetat hidroklorür'ün 75 ml mutlak etanoldeki çözeltisine 0-5° de 5.205 g (0.05 mol) etil karbazatın 200 ml mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildikten sonra karışım, ağzı kapalı bir balona alınarak 0-5° de magnetik karıştırıcı ile 4 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda, çöken NH₄Cl süzülerek ayrıldı ve süzüntü, 35-40° de düşük basınç altında buharlaştırıldı. Ele geçen kalıntı, petrol eteri (40-60°)'nden kristallendirildi. Elde edilen kristaller süzüldü, vakumda, CaCl₂ üzerinden kurutuldu. e.n. = 68°

Maddenin IR spektrumu alınarak lit. (Pesson ve diğ.1962) de verilen değerlerle tamamen uyum sağladığı belirlendi.

Etil propionat etoksikarbonilhidrazon (12b) :

Bu bileşik lit. (Ün ve İkizler,1975) de önerilen yönteme göre aşağıdaki şekilde sentez edildi.

6.875 g (0.005 mol) etil imidopropionat hidroklorür'ün 125 ml mutlak etanoldeki çözeltisine 0-5° de 5.205 g (0.05 mol) etil karbazatın 200 ml mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildikten sonra karışım, ağzı kapalı bir balona alınarak 0-5° de magnetik karıştırıcı ile 4 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda, çöken NH₄Cl süzülerek ayrıldı ve süzüntü, 35-40° de düşük basınç altında buharlaştırıldı. Ele geçen kalıntı, petrol eteri (40-60°)'den kristallendirildi. Elde edilen kristaller süzüldü, vakumda, CaCl₂ üzerinden kurutuldu. e.n:58°

Maddenin IR spektrumu alınarak lit.(Ün ve İkizler,1975) de verilen değerlerle tamamen uyum sağladı belirlendi.

Etil n-butirat etoksikarbonilhidrazon (12c) :

Bu bileşik lit. (Ün ve İkizler,1975) de önerilen yönteme göre aşağıdaki şekilde sentez edildi.

15.16 g (0.1 mol) etil imido-n-butirat hidroklorur'ün 250 ml mutlak etanoldeki çözeltisine 0-5^o de 10.41 g (0.1 mol) etil karbazatın 400 ml mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım ağzı kapalı bir balon içinde ve 0-5^o de manyetik karıştırıcı ile 4 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çöken amonyum klorür' den süzülerek ayrıldı. Süzüntü 35-40^o de düşük basınç altında buharlaştırıldıktan sonra ele geçen kalıntı,petrol eteri (40-60^o) 'nden kristallendirildi. Elde edilen kristaller süzüldükten sonra vakumda CaCl₂ üzerinden kurutuldu. e.n = 47^o

Maddenin IR spektrumu alınarak lit. (Ün ve İkizler,1975) de verilen değerlerle tamamen uyum sağladı belirlendi.

Etil fenilasetat etoksikarbonilhidrazon (12d) :

Bu bileşik lit. (Pesson ve diğ.1962) de önerilen yönteme göre aşağıdaki şekilde sentez edildi.

18.37 g (0.1 mol) etil imidofenilasetat hidroklorür'ün 120 ml mutlak etanoldeki çözeltisine 0-5° de 10.41 g (0.1 mol) etil karbazatın 400 ml mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım, ağızı kapalı bir balon içinde ve 0-5° de manyetik karıştırıcı ile 4 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çöken NH₄Cl 'den süzülerek ayrıldı. Süzüntü 35-40° de düşük basınç altında buharlaştırıldıktan sonra ele geçen kalıntı, petrol eteri (40-60°)'nden kristallendirildi. Elde edilen kristaller süzüldükten sonra vakumda CaCl₂ üzerinden kurutuldu. e.n = 90°

Maddenin IR spektrumu alınarak lit. (Pesson ve diğ.1962) de verilen değerlerle tamamen uyum sağladığı belirlendi.

Etil benzoat etoksikarbonilhidrazon (12e) :

Bu bileşik lit. (Pesson ve diğ. 1962) de önerilen yöntemle göre aşağıdaki şekilde sentez edildi.

9.275 g (0.05 mol) etil imidobenzoat hidroklorür'ün 125 ml mutlak etanoldeki çözeltisine 0-5° de 5.205 g (0.05 mol) etil karbazatın 200 ml mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildikten sonra karışım ağızı kapalı bir balona alınarak 0-5° de magnetik bir karıştırıcı ile 4 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çöken NH₄Cl süzülerek ayrıldı ve süzüntü, 35-40° de düşük basınç altında buharlaştırıldı. Ele geçen kalıntı, petrol eteri (40-60°)'nden kristallendirildi. Ele geçen kristaller süzüldü, vakumda, CaCl₂ üzerinden kurutuldu. e.n = 80°

Maddenin IR spektrumu alınarak lit.(Pesson ve diğ. 1962) de verilen değerlerle tamamen uyum sağladığı belirlendi.

3-Metil-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (7) :

Bu bileşik lit. (İkizler ve Ün,1979) de önerilen yöntemle göre çalışarak elde edildi.

12a bileşiği (3.484 g, 0.02 mol), hidrazin hidrat (2.44 ml, 0.05 mol) un 120 ml sudaki çözeltisiyle 4.5 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra, nihai çözelti 45-50^o de ve düşük basınç altında buharlaştırıldı. Geriye kalan solid beyaz madde, birkaç kez etanol (% 95) den kristallendirildi ve vakumda kurutuldu. e.n = 227^o

Maddenin IR spektrumu ve erime noktası lit. (İkizler ve Ün,1979) deki bulgular ile tamamen uyum halinde idi.

3-Fenil-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (8) :

Bu bileşik lit. (İkizler ve Ün,1979) de gösterilen yöntemle göre çalışılarak elde edildi.

12b bileşiği (3.764 g, 0.02 mol), hidrazin hidrat (2.44 ml, 0.05 mol)' in 120 ml sudaki çözeltisiyle 4.5 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra, nihai çözelti 45-50^o de ve düşük basınç altında buharlaştırıldı. Geriye kalan solid beyaz madde, birkaç kez etanol (% 95) den kristallendirildi ve vakumda kurutuldu. e.n = 167^o

Maddenin IR spektrumu ve erime noktası lit. (İkizler ve Ün,1979)deki bulgular ile tamamen uyum göstermekteydi.

3-n-Propil-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (25) :

Bu bileşik lit. (İkizler ve Ün,1979) de gösterilen yöntemle göre çalışılarak elde edildi.

12c bileşiği (2.022 g, 0.01 mol), hidrazin hidrat (1.22 ml, 0.025 mol) in 60 ml sudaki çözeltisiyle 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra, nihai çözelti 45-50^o de ve düşük basınç altında buharlaştırıldı. Geriye kalan solid beyaz madde, birkaç kez etil asetatla kristallendirildi ve vakumda kurutuldu. e.n = 145^o

Maddenin IR spektrumu ve erime noktası lit. (İkizler ve Ün,1979)deki bulgular ile tamamen uyum göstermekteydi.

3-Benzil-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (26) :

Bu bileşik lit. (İkizler ve Ün,1979) de gösterilen yöntemle göre çalışılarak elde edildi.

12d bileşiği (2.503 g, 0.01 mol), hidrazin hidrat (1.22 ml, 0.025 mol) in 60 ml sudaki çözeltisiyle 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra, karışım soğutuldu. Oluşan beyaz kristaller süzülüp, birkaç kez etil asetatla kristallendirildi ve vakumda kurutuldu. e. n = 167^o

Maddenin IR spektrumu ve erime noktası lit.(İkizler ve Ün,1979)deki bulgular ile tamamen uygunluk göstermekteydi.

3-Fenil-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (27) :

Bu bileşik lit. (İkizler ve Ün,1979) de gösterilen yöntemle göre çalışılarak elde edildi.

12e bileşiği (2.362 g, 0.01 mol), hidrazin hidrat (1.22 ml, 0.025 mol)'ın 60 ml sudaki çözeldisiyle 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra karışım soğutuldu. Oluşan beyaz kristaller süzüldü, birkaç kez etanol (% 95) den kristallendirildi ve vakumda kurutuldu. e.n = 235-236°

Maddenin IR spektrumu ve erime noktası, lit. (İkizler ve Ün,1979)deki bulgular ile tamamen uyum halinde idi.

3-Metil-4-o-hidroksibenzenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (28):

Yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan 7 bileşiği (1.141 g, 0.01 mol) nin 50 ml etanol (% 95) deki çözeltisine salisilaldehid (1.046 ml, 0.01 mol) ilave edildikten sonra, karışım geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı soğutuldu; oluşan kristaller süzüldü, etanol (% 95) den birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra vakumda kurutuldu ve 28 bileşiği olarak identifiye edildi.

Verim : 2.125 g % 97.38 e.n : 250°

IR (KBr) : 3180 ve 3060 cm^{-1} (NH) ve (OH)
(Spektrum 1) : 1700 cm^{-1} (C=O)
1590 cm^{-1} (C=N)

^1H NMR (DMSO- d_6) : δ 2.23 (s,3,CH₃), 7.00 (d,2,arom.H) ,
(Spektrum 10) 7.37 (m,1,arom.H), 7.80 (d,1,arom.H),
10.00 (s,1,CH), 10.30 (s,1,OH) ve 11.80
(s,1,NH)

^1H NMR (TFA) : δ 2.60 (s,3,CH₃), 7.20 (m,2,arom.H),
(Spektrum 11) 7.60 (m,2,arom.H) ve 9.55 (s,1,CH)

Elementel Analiz : C₁₀H₁₀N₄O₂ için :

Hesaplanan : C:55.04 ; H:4.62 ; N:25.68

Bulunan : C:55.05 ; H:4.68 ; N:24.96

(Elementel analiz raporu sayfa 61 de olup, bu raporda bu madde 1 no.ile gösterilmiştir)

3-Benzil-4-o-hidroksibenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on
(29):

Yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan 26 bileşiği (1.426 g, 0.0075 mol) nin 30 ml (% 95) deki çözeltisine salisilaldehid (0.784 ml, 0.0075 mol) ilave edildikten sonra, karışım geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı soğutuldu; oluşan kristaller süzülde, etanol (% 95) den birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra vakumda kurutuldu ve 29 bileşiği olarak identifie edildi.

Verim : 2.125 g % 96.28 e.n : 227^o

IR (KBr) : 3160 ve 3040 cm⁻¹ (NH) ve (OH)
(Spektrum 2) 1695 cm⁻¹ (C=O)
1580 cm⁻¹ (C=N)

^1H NMR (DMSO- d_6) : δ 4.07 (s,2,CH₂), 7.00 (d,2,arom.H),
(Spektrum 12) 7.40 (m,6,arom.H), 7.78 (m,1,arom.H),
9.88 (s,1,CH), 10.18 (s,1,OH) ve 11.78 (s,1,NH)

^1H NMR (TFA) : δ 4.34 (s,2,CH₂), 7.00-7.80 (m,9,arom.H) ve
(Spektrum 13) 9.56 (s,1,CH)

Elementel Analiz : C₁₆H₁₄N₄O₂ için :

Hesaplanan : C:65.29 ; H:4.80 ; N:19.04

Bulunan : C:66.32 ; H:4.94 ; N:19.04

(Elementel analiz raporu sayfa 61 de olup, bu raporda bu madde 4 no.ile gösterilmiştir).

3-Metil-4-o-klorobenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (30):

Yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan 7 bileşiği (1.141 g, 0.01 mol) nin 50 ml etanol (% 95) deki çözeltisine o- klorobenzaldehid (1.124 ml, 0.01 mol) ilave edildikten sonra, karışım geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı soğutuldu; oluşan kristaller süzüldü; etanol (% 95) den birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra vakumda kurutuldu ve 30 bileşiği olarak identifie edildi.

Verim : 2.260 g % 95.51 e.n : 238^o

IR (KBr) : 3155 cm⁻¹ (NH)
(Spektrum 3) 1687 cm⁻¹ (C=O)
1580 cm⁻¹ (C=N)

^1H NMR (DMSO-d₆) : δ 2.20 (s,3,CH₃), 7.72 (s,3,arom.H),
(Spektrum 14) 8.28 (s,1,arom.H), 10.25 (s,1,CH) ve
12.30 (s,1,NH)

Elementel Analiz : $C_{10}H_9ON_4Cl$ için :

Hesaplanan : C:50.75 ; H:3.83 ; N:23.67

Bulunan : C:50.80 ; H:4.19 ; N:24.02

(Elementel analiz raporu sayfa 62 de olup, bu raporda bu madde 11 no.ile gösterilmiştir.

3-n-Propil-4-o-klorobenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (31):

Yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan 25 bileşiği (1.421 g, 0.01 mol) nin 25 ml etanol (% 95) deki çözeltisine o-klorobenzaldehid (1.124 ml, 0.01 mol) ilave edildikten sonra, karışım geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı soğutuldu; oluşan kristaller süzüldü, etanol (% 95) den birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra vakumda kurutuldu ve 31 bileşiği olarak identifie edildi.

Verim : 2.250 g

% 92.66

e.n : 197°

IR (KBr) : 3150 cm^{-1} (NH)
(Spektrum 4) 1680 cm^{-1} (C=O)
1580 cm^{-1} (C=N)

1H NMR (DMSO- d_6) : δ 1.05 (t, 3, CH_3), 1.80 (sektet, 2, CH_2)
(Spektrum 15) 2.80 (t, 2, CH_2), 7.80 (s, 3, arom.H),
8.30 (s, 1, arom.H), 10.50 (s, 1, CH) ve 12.30
(s, 1, NH).

Elementel Analiz : $C_{12}H_{13}ON_4Cl$ için :

Hesaplanan : C:54.45 ; H:4.95 ; N:21.17

Bulunan : C:55.32 ; H:5.08 ; N:21.65

(Elementel analiz sayfa 62 de olup, bu raporda bu madde 13 no.ile gösterilmiştir).

3-Benzil-4-o-klorobenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (32):

Yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan 26 bileşiği (0.951 g, 0.005 mol) nin 20 ml etanol (% 95) deki çözeltisine o-klorobenzaldehid (0.562 ml, 0.005 mol) ilave edildikten sonra, karışım geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı soğutuldu; oluşan kristaller süzüldü; etanol (% 95) den birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra vakumda kurutuldu ve 32 bileşiği olarak identifie edildi.

Verim : 1.550 g % 99.31 e.n : 195^o

IR (KBr) : 3160 cm⁻¹ (NH)
(Spektrum 5) 1693 cm⁻¹ (C=O)
1580 cm⁻¹ (C=N)

¹H NMR (DMSO-d₆) : δ 4.16 (s,2,CH₂), 7.50 (s,5,arom.H),
(Spektrum 16) 7.70 (s,3,arom.H), 8.16 (s,1,arom.H),
10.40 (s,1,CH) ve 12.25 (s,1,NH).

Elementel Analiz : C₁₆H₁₃ON₄Cl için :

Hesaplanan : C:61.45 ; H:4.19 ; N:17.91

Bulunan : C:61.74 ; H:4.34 ; N:17.12

(Elementel analiz raporu sayfa 62 de olup,bu raporda bu madde 14 no. ile gösterilmiştir).

3-Metil-4-p-metilbenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (33)

Yuvarlak dıplı bir balon içinde bulunan 7 bileşiği (1.141 g, 0.01 mol) nin 50 ml etanol (% 95) deki çözeltisine p-tolilaldehid (1.182 ml, 0.01 mol) ilave edildikten sonra, karışım geri soğutucu altında 1.5 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı soğutuldu; oluşan kristaller süzüldü, etanol (% 95) den birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra vakumda kurutuldu, ve 33 bileşiği olarak identifie edildi.

Verim : 2.050 g % 94.82 e.n : 213⁰

IR (KBr) : 3150 cm⁻¹ (NH)
(Spektrum 6) 1660 cm⁻¹ (C=O)
1595 cm⁻¹ (C=N)

¹H NMR (DMSO-d₆) : δ 2.33 (d, 6, 2CH₃), 7.30 (d, 2, arom.H),
(Spektrum 17) 7.70 (d, 2, arom.H), 9.70 (s, 1, CH) ve
11.80 (s, 1, NH)

¹H NMR (TFA) : δ 2.54 (d, 6, 2CH₃), 7.33 (d, 2, arom.H)
(Spektrum 18) 7.78 (d, 2, arom.H) ve 9.40 (s, 1, CH)

Elementel Analiz : C₁₁H₁₂N₄O için :

Hesaplanan : C:61.09 ; H:5.59 ; N:25.91

Bulunan : C:61.43 ; H:5.76 ; N:25.41

(Elementel analiz raporu sayfa 61 de olup, bu raporda bu madde 7 no. ile gösterilmiştir).

3-n-Propil-4-p-metilbenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on
(35):

Yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan 25 bileşiği (1.422 g , 0.01 mol) nin 25 ml etanol (% 95) deki çözeltisine p-tolilaldehid (1.183 ml, 0.01 mol) ilave edildikten sonra, karışım geri soğutucu altında 1.5 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı soğutuldu; oluşan kristaller süzüldü, etanol (% 95) den birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra vakumda kurutuldu ve 35 bileşiği olarak identifie edildi.

Verim : 2.162 g % 88.50 e.n : 150^o

IR (KBr) : 3150 cm⁻¹ (NH)
(Spektrum 8) 1690 cm⁻¹ (C=O)
1580 cm⁻¹ (C=N)

¹H NMR (DMSO-d₆) : δ 0.97 (t,3,CH₃), 1.67 (sekstet,2,CH₂)
(Spektrum 21) 2.38 (s,3,CH₃), 2.67 (t,3,CH₂), 7.30
(d,2,arom.H), 7.73 (d,2,arom.H),9.70
(s,1,CH) ve 11.80 (s,1,NH).

¹H NMR (TFA) : δ 1.12 (t,3,CH₃), 1.90 (sekstet,2,CH₂) ,
(Spektrum 22) 2.43 (s,3,CH₃), 2.96 (t,3,CH₂), 7.34
(d,2,arom.H), 7.77 (d,2,arom.H) ve
9.40 (s,1,CH)

Elementel Analiz : C₁₃H₁₆N₄O için :

Hesaplanan : C:63.91 ; H:6.60 ; N:22.94

Bulunan : C:64.73 ; H:6.73 ; N:22.99

(Elementel analiz raporu sayfa 61 de olup, bu raporda bu madde 9 no. ile gösterilmiştir).

3-Fenil-4-p-metilbenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on
(36) :

Yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan 27 bileşiği (0.881 g, 0.005 mol) nin 40 ml n-amil alkol'deki çözeltisine salisilaldehid (0.600 ml, 0.005 mol) ilave edildikten sonra, karışım geri soğutucu altında 1.5 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı soğutuldu; oluşan kristaller süzülde, etanol (% 95) den birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra vakumda kurutuldu ve 36 bileşiği olarak identifie edildi.

Verim :	1.341 g	% 96.41	e.n : 206 ⁰
IR (KBr) :	3140	cm ⁻¹	(NH)
(Spektrum 9)	1693	cm ⁻¹	(C=O)
	1590	cm ⁻¹	(C=N)

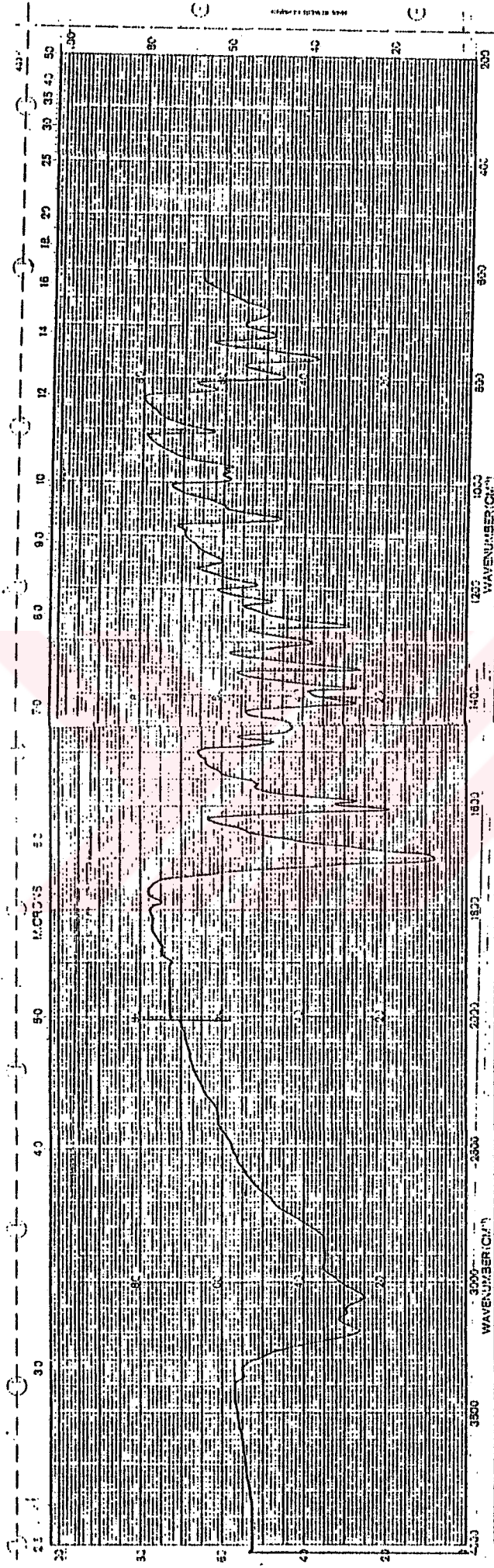
¹H NMR (DMSO-d₆) : δ 2.35 (s,3,CH₃), 7.20-8.05 (m,9,arom.H),
(Spektrum 23) 9.60 (s,1,CH) ve 12.60 (s,1,NH)

Elementel Analiz : C₁₆H₁₄N₄O için :

Hesaplanan : C:69.05 ; H:5.07 ; N:20.13
Bulunan : C:68.49 ; H:5.05 ; N:19.79

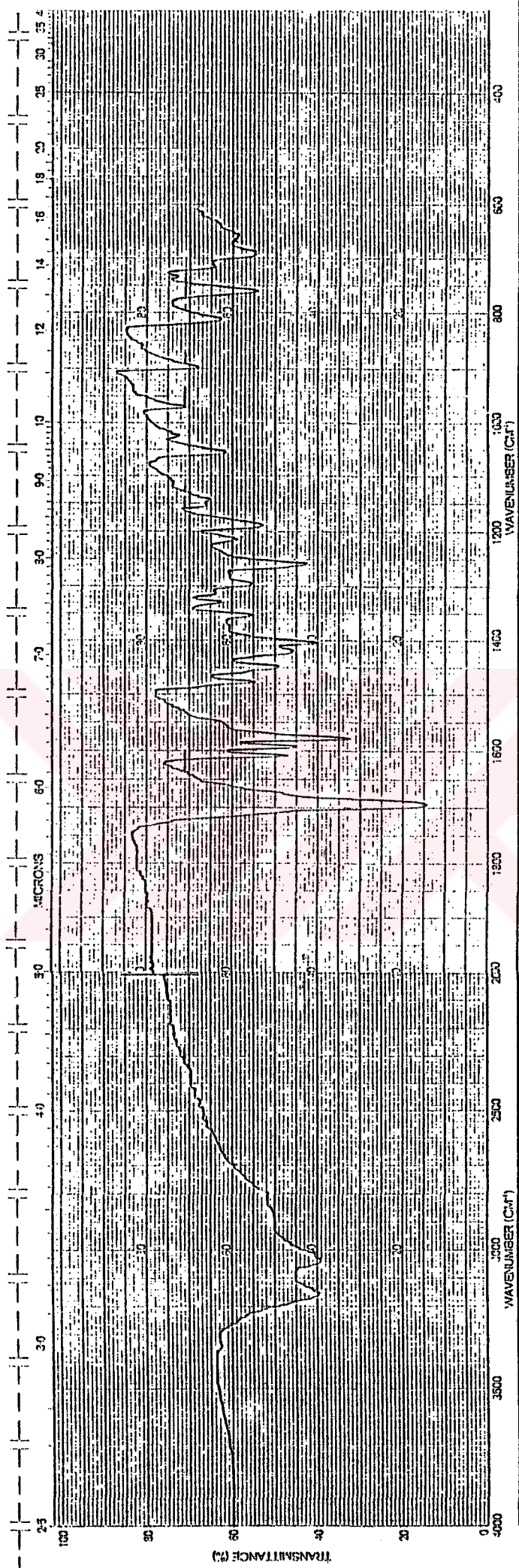
(Elementel analiz raporu sayfa 61 de olup, bu raporda bu madde 10 no. ile gösterilmiştir).

Sayfa	38	Spektrum	1
"	39	"	2
"	40	"	3
"	41	"	4
"	42	"	5
"	43	"	6
"	44	"	7
"	45	"	8
"	46	"	9
"	47	"	10
"	48	"	11
"	49	"	12
"	50	"	13
"	51	"	14
"	52	"	15
"	53	"	16
"	54	"	17
"	55	"	18
"	56	"	19
"	57	"	20
"	58	"	21
"	59	"	22
"	60	"	23
Sayfa	61	Mikroanaliz raporu	
Sayfa	62	Mikroanaliz raporu	



SAMPLE NO.		PERKIN ELMER	
CHART NO. 519 487		DATE	
OPERATOR		REF. NO.	
ABSCISSA BY		SCALING BY	
SCALE		SCALE	
WAVENUMBER (CM⁻¹)		WAVENUMBER (CM⁻¹)	
3000	2000	1800	1000
3500	2500	2200	2800
4000	3000	3500	4000
ENTRANCE		EXIT PROCESS	
PATH		SCANNING	
SLIT		MULTIPLIER	
SLIT		MULTIPLIER	
REMARKS		REMARKS	

Spektrum I

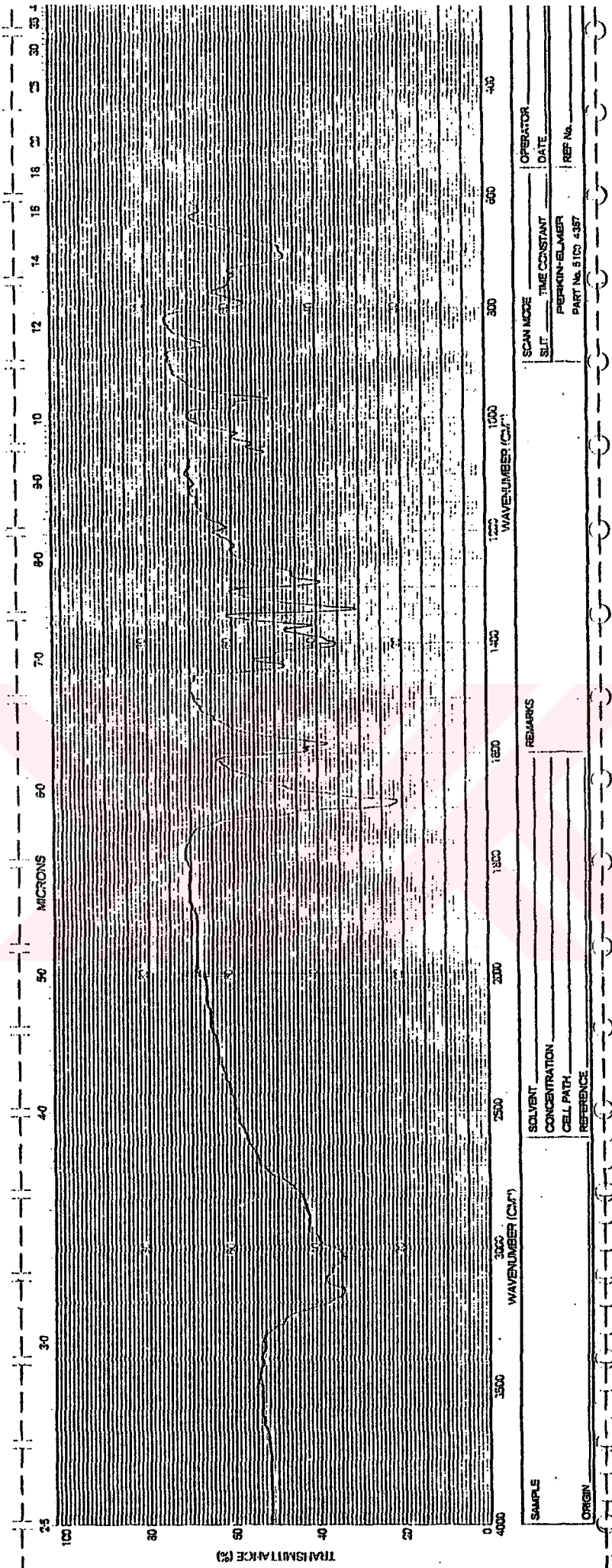


SAMPLE N 234 OPERATOR _____
 ORIGIN _____ DATE _____
 SCAN MODE _____ TIME CONSTANT _____
 SLIT _____ PERKIN ELMER PART No. 5173 4387
 REF No. _____

REMARKS

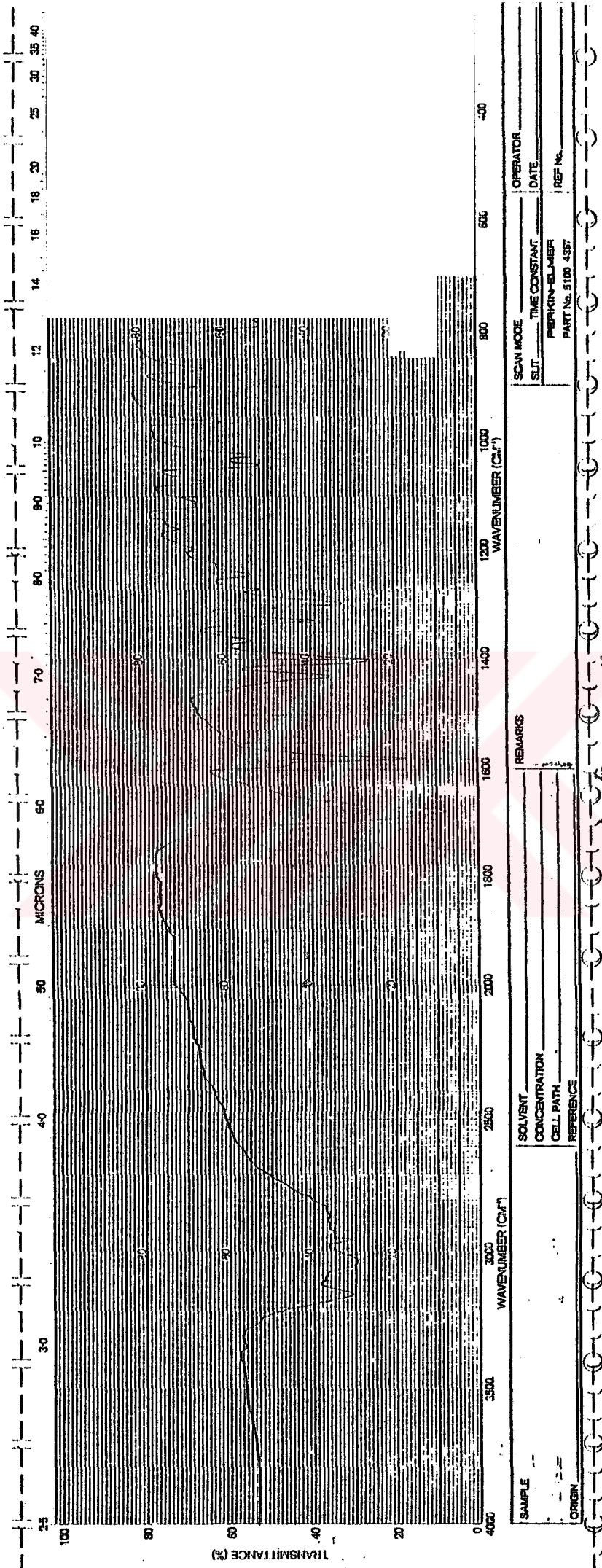
ATION _____

Spektrum 2



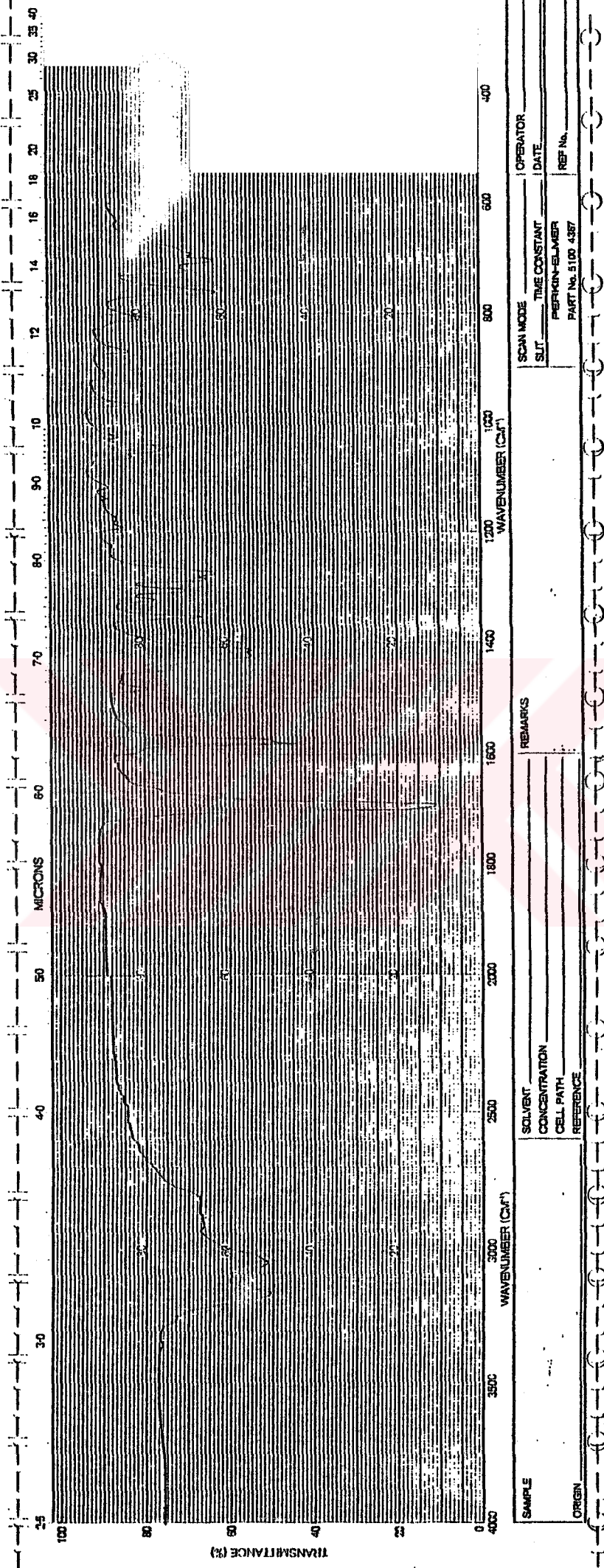
SAMPLE		SCAN MODE		OPERATOR	
ORIGIN		SPLIT		DATE	
CONCENTRATION		TIME CONSTANT		PERKIN-ELMER	
CELL PATH		PART No. 510 4387		REF. No.	
REFERENCE		REMARKS			

Spektrum 3



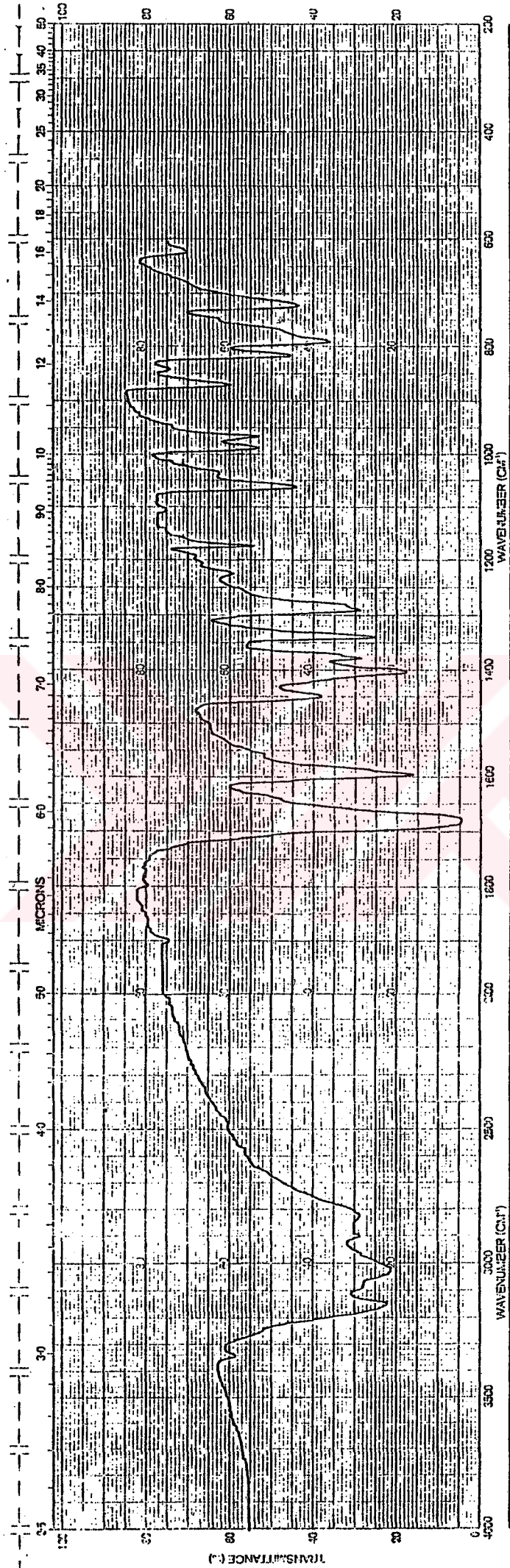
SAMPLE		SOLVENT		REMARKS	
ORIGIN		CONCENTRATION		SCAN MODE	
		CELL PATH		SLIT	
		REFERENCE		TIME CONSTANT	
				OPERATOR	
				DATE	
				PERKIN-ELMER	
				PART No. 5100 4367	
				REF No.	

Spektrum 4



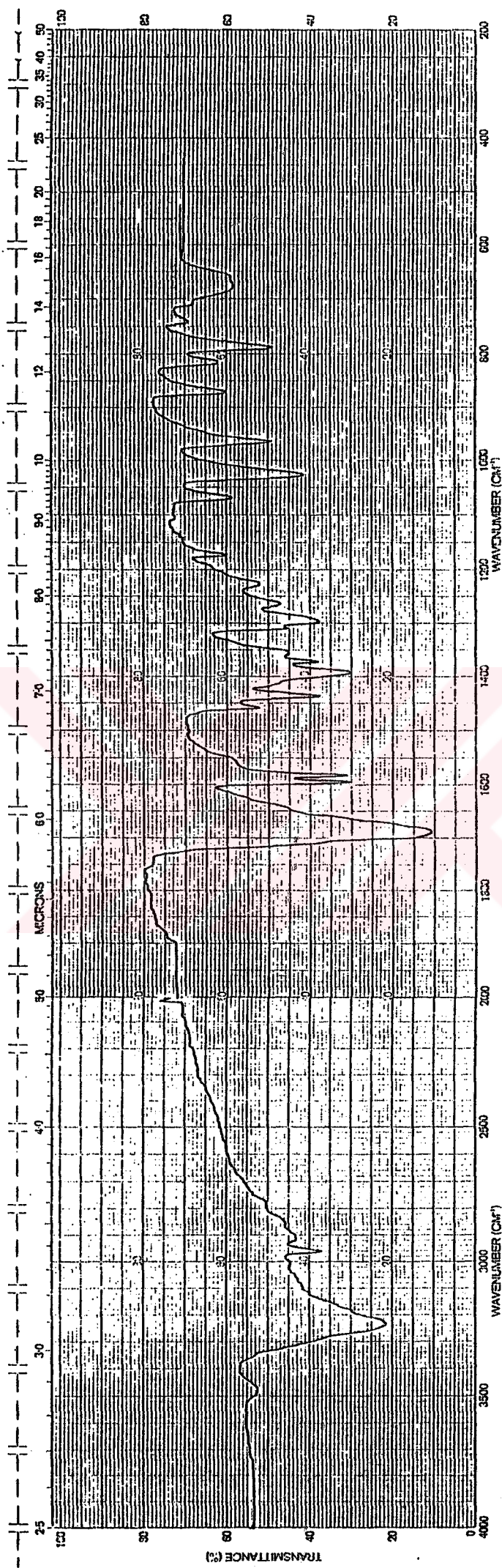
SAMPLE		SOLVENT		SCAN MODE	
ORIGIN		CONCENTRATION		SLIT	
		CELL PATH		TIME CONSTANT	
		REFERENCE		OPERATOR	
				DATE	
				PERFORM-NUMBER	
				PART No. 5100-4387	
				REF No.	

Spektrum 5



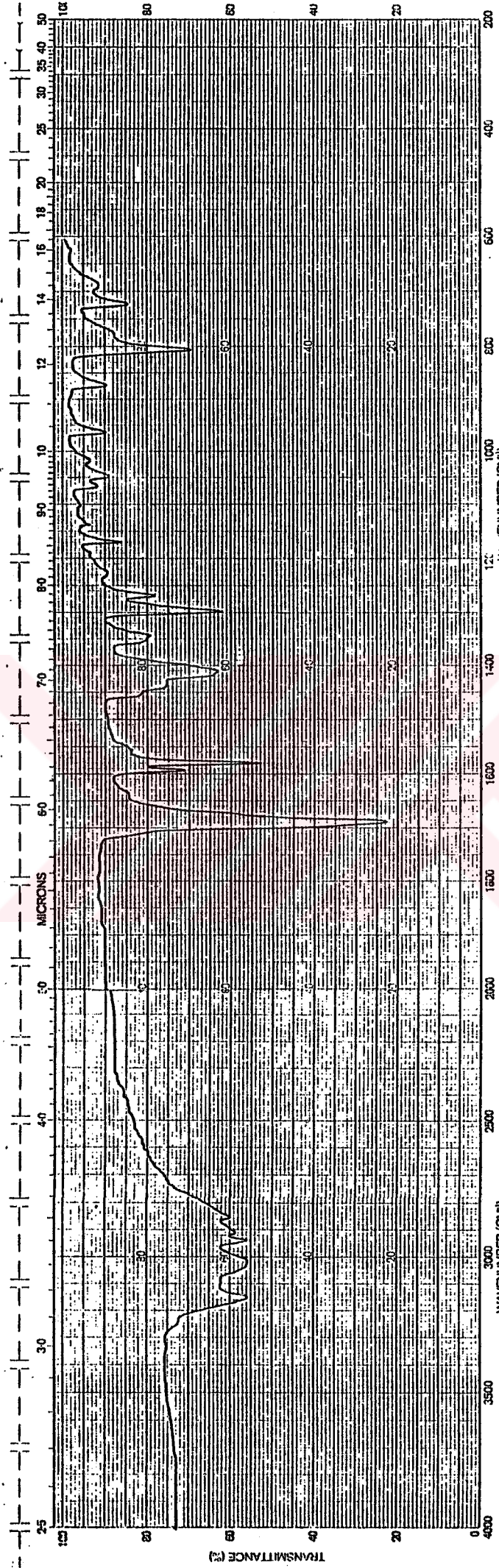
SAMPLE <u>N 44</u>		VT. _____		SCAN MODE _____		OPERATOR _____	
ORIGIN _____		INTRATION _____		SLIT <u>TRIS CONSTANT</u>		DATE _____	
		ATH _____		PERKIN ELMER		REF No. _____	
		EMCE _____		PART No. 5100 4367			
REMARKS _____							

Spektrum 6



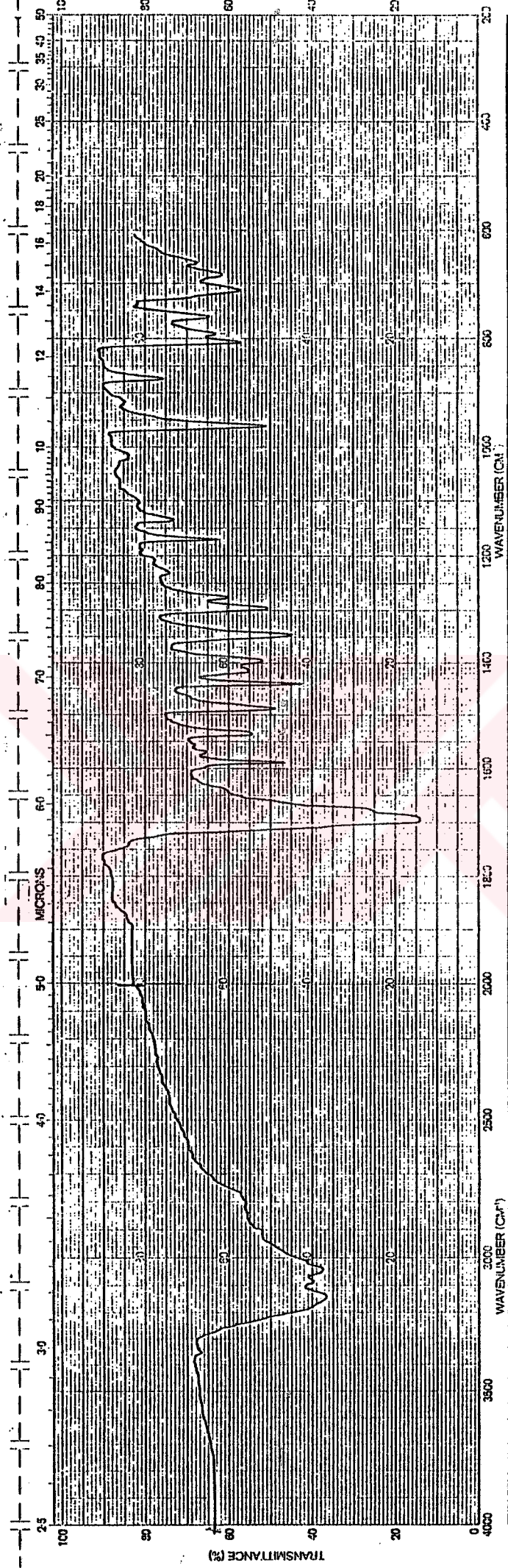
SAMPLE No 421		OPERATOR _____	
ORIGIN _____		DATE _____	
IT _____		SCAN MODE _____	TIME CONSTANT _____
NITRATION _____		SPLIT _____	PERMAN ELUMIER _____
MTH _____		PART No. 5109 4357	
MCE _____		REF No. _____	
REMARKS _____			

Spektrum 7



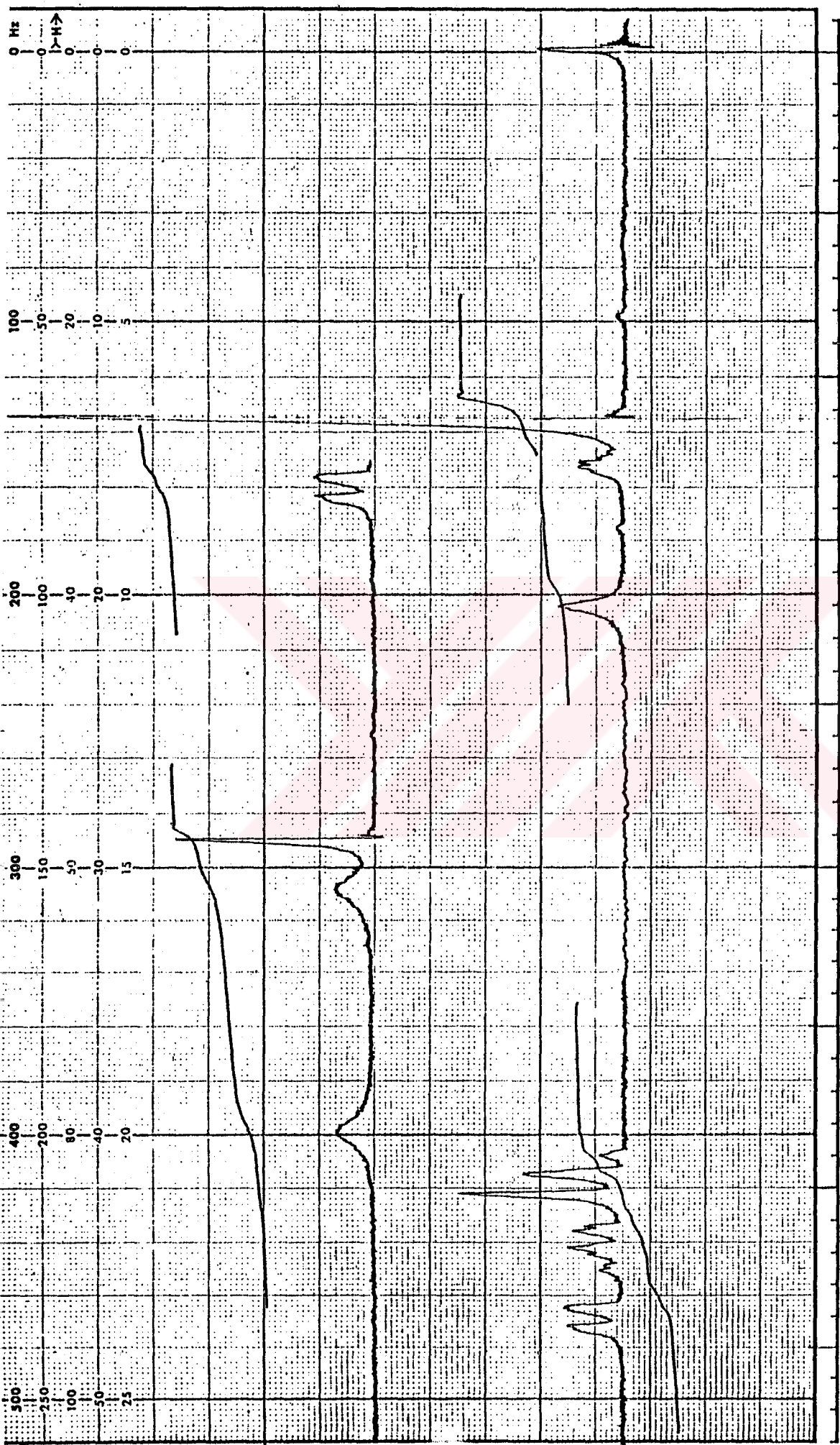
SAMPLE	No. 43	OPERATOR	
ORIGIN		DATE	
ATTENTION		TIME CONSTANT	
REMARKS		PERKIN ELMER	
		PART No. 9100 4387	
		REF No.	

Spektrum 8



SAMPLE	REMARKS		OPERATOR
ORIGIN	SOLVENT	TIME CONSTANT	DATE
	CONCENTRATION	SPLIT	PERKIN ELMER
	CELL PATH	PART No. 5170 J387	REF No.
	REFERENCE		

Spektrum 9



SWEEP OFFSET (Hz): 100 Hz
 SPECTRUM AMPLITUDE: 2.5
 INTEGRAL AMPLITUDE: 2.5
 SPINNING RATE (RPS): 24

MANUAL SWEEP TIME (SEC): 50 (50)
 (250)
 (500)
 FILTER: 2 3 4 5 6 7 8
 RF POWER LEVEL: 0.05

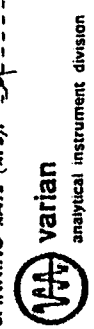
AUTO PPM (δ) 5.0 6.0 7.0 8.0
 (250)
 (500)
 (2)
 (.05)

SAMPLE: 4
 SOLVENT: DMSO-d6

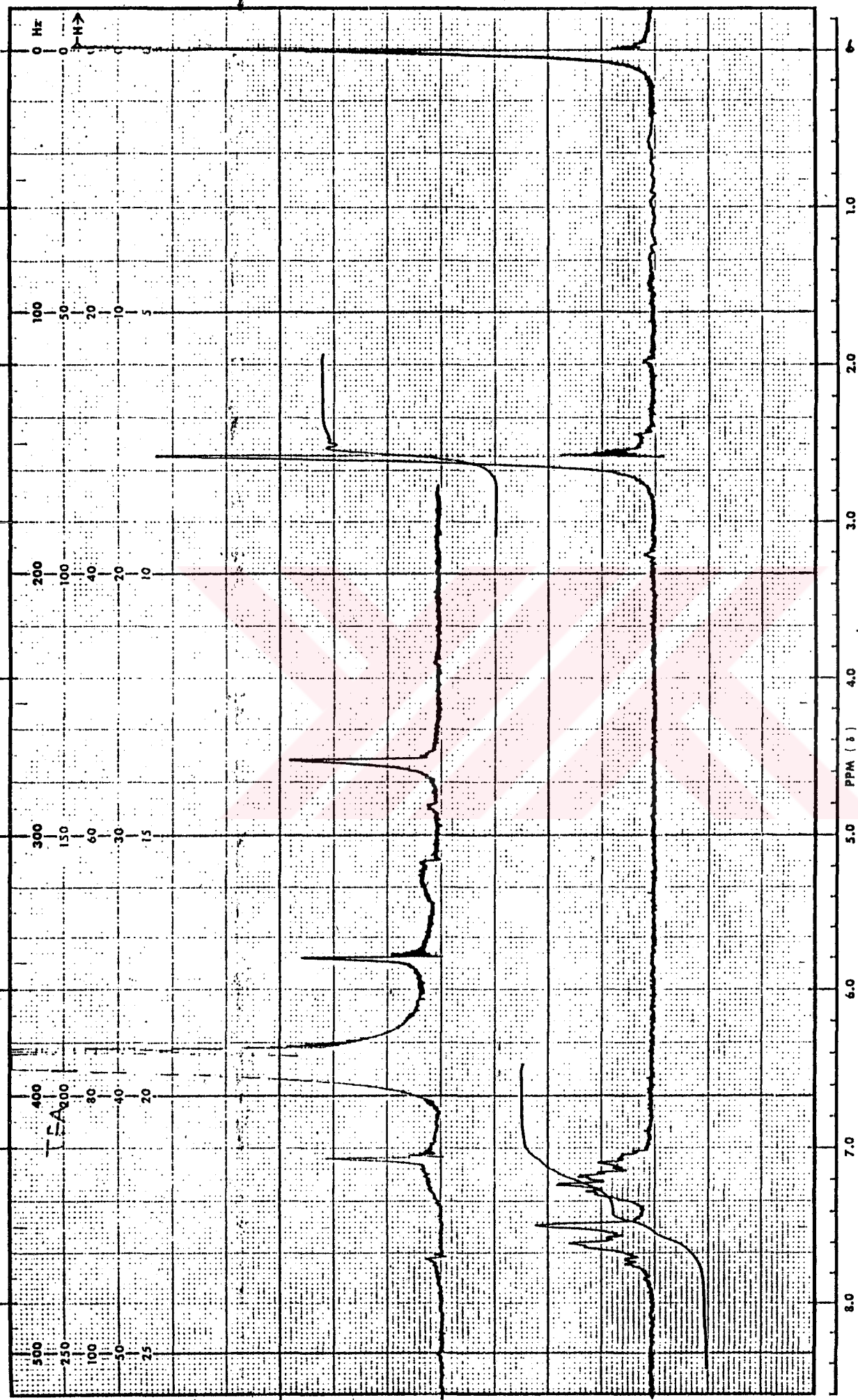
REMARKS:

DATE: 05-21-59
 OPERATOR: [Signature]

60 MHz NMR SPECTRUM NO. 10
 SPECTRUM NO. 10



analytical instrument division



REMARKS:

SWEEP OFFSET (Hz): 500 Hz
 SPECTRUM AMPLITUDE: 8
 INTEGRAL AMPLITUDE: 8
 SPINNING RATE (RPS): 30 Hz

MANUAL
 SWEEP TIME (SEC): 50 (500)
 SWEEP WIDTH (Hz): 25150 (110000000)
 FILTER: 2 3 4 5 6 7 8
 RF POWER LEVEL: 0.05

AUTO SAMPLE
 (250)
 (500)
 (2)
 (.05)

SOLVENT: TFA

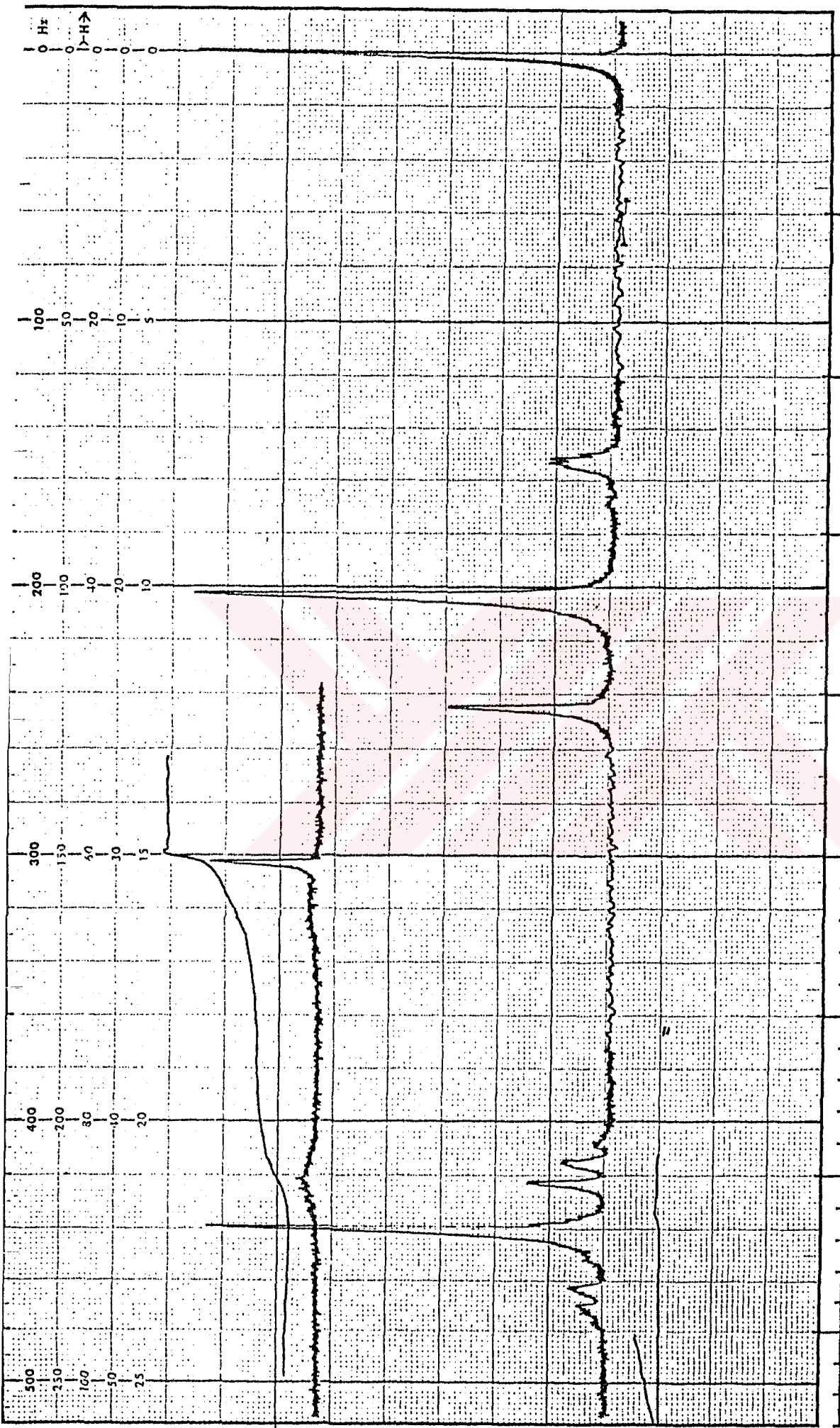
DATE: 26 Oct 89

OPERATOR: *[Signature]*

60 MHz NMR Spectrum 11

SPECTRUM NO. ---





SWEEP OFFSET (Hz): 300 Hz
 SPECTRUM AMPLITUDE: 12.5
 INTEGRAL AMPLITUDE: -10
 SPINNING RATE (RPS): 35

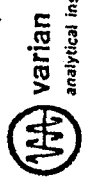
MANUAL SWEEP TIME (SEC): 30
 AUTO (250)
 (500)
 FILTER: 2 3 4 5 6 7 8
 RF POWER LEVEL: 0.05

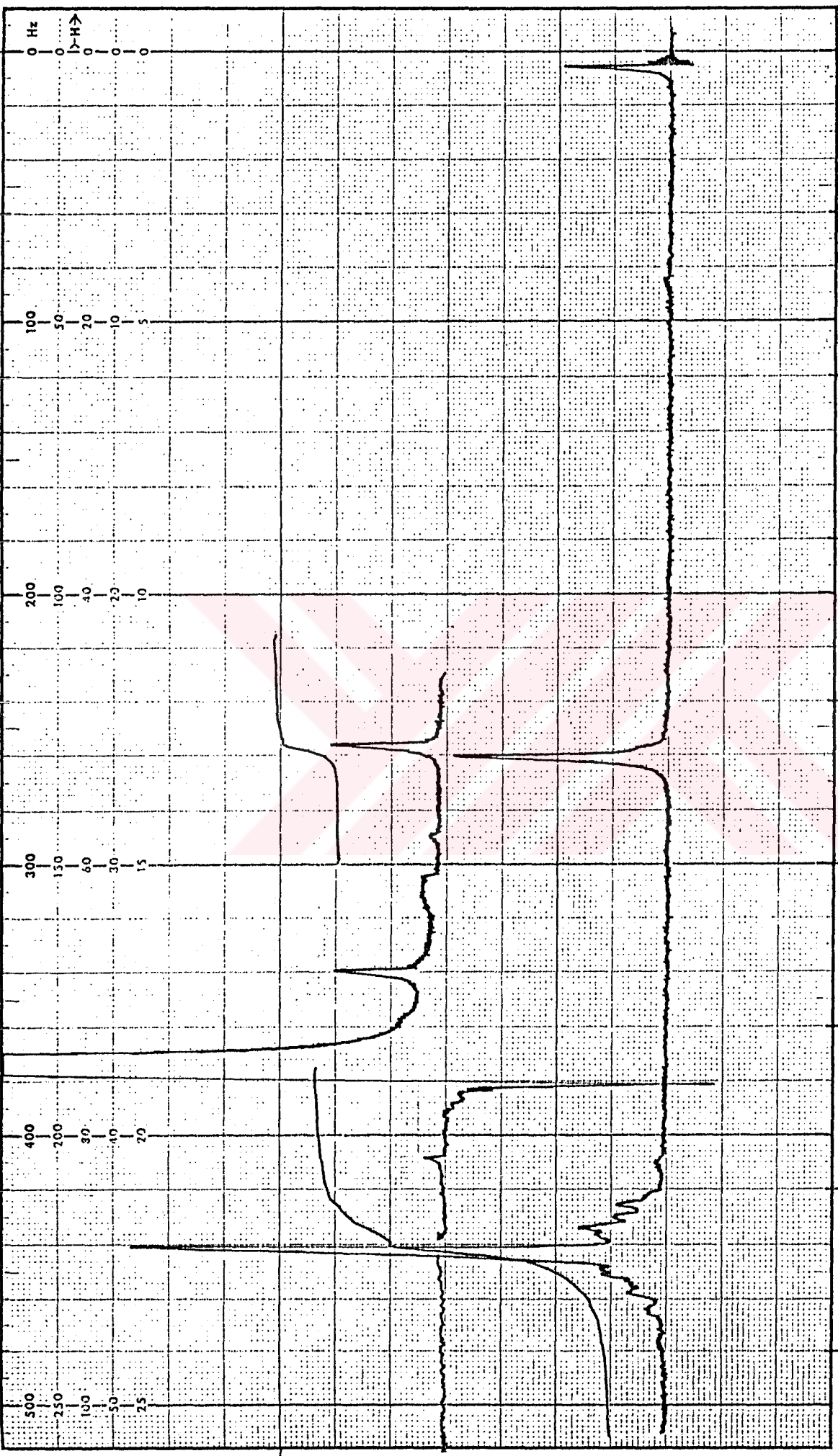
SAMPLE: 4
 SOLVENT: DMSO-d6

DATE: 28.04.1989
 OPERATOR: *Long*

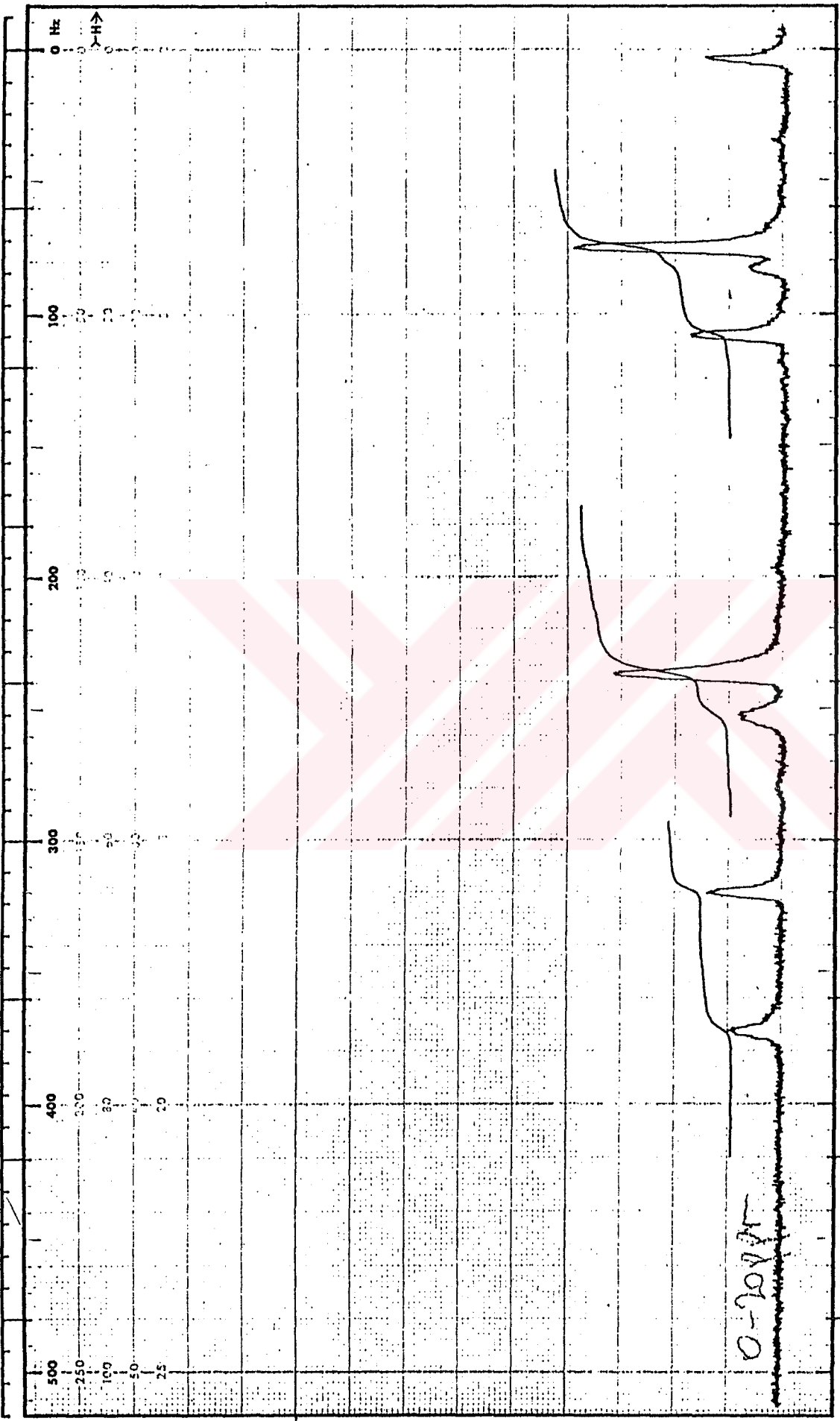
REMARKS:

60 MHz NMR
 SPECTRUM NO. Spektrum 12





SWEEP OFFSET (Hz): 500 Hz
 SPECTRUM AMPLITUDE: B
 INTEGRAL AMPLITUDE: 5
 SPINNING RATE (RPS): 34
 MANUAL AUTO
 SWEEP TIME (SEC): 30.360
 SWEEP WIDTH (Hz): 25 30 100 250 500
 FILTER: 1 2 3 4 5 6 7 8
 RF POWER LEVEL: 0.05
 SAMPLE: 4
 SOLVENT: TFA
 REMARKS:



0-20 PPM

REMARKS: 0-20 PPM

SAMPLE: 11

SOLVENT: DMSO-d6

MANUAL AUTO

SWEET TIME (SEC): 10

SWEET WIDTH (Hz): 20

FILTER: 1 2 3 4 5 6 7 8

RF POWER LEVEL: 58

SWEET OFFSET (Hz): 60

SPECTRUM AMPLITUDE: 20

INTEGRAL AMPLITUDE: 20

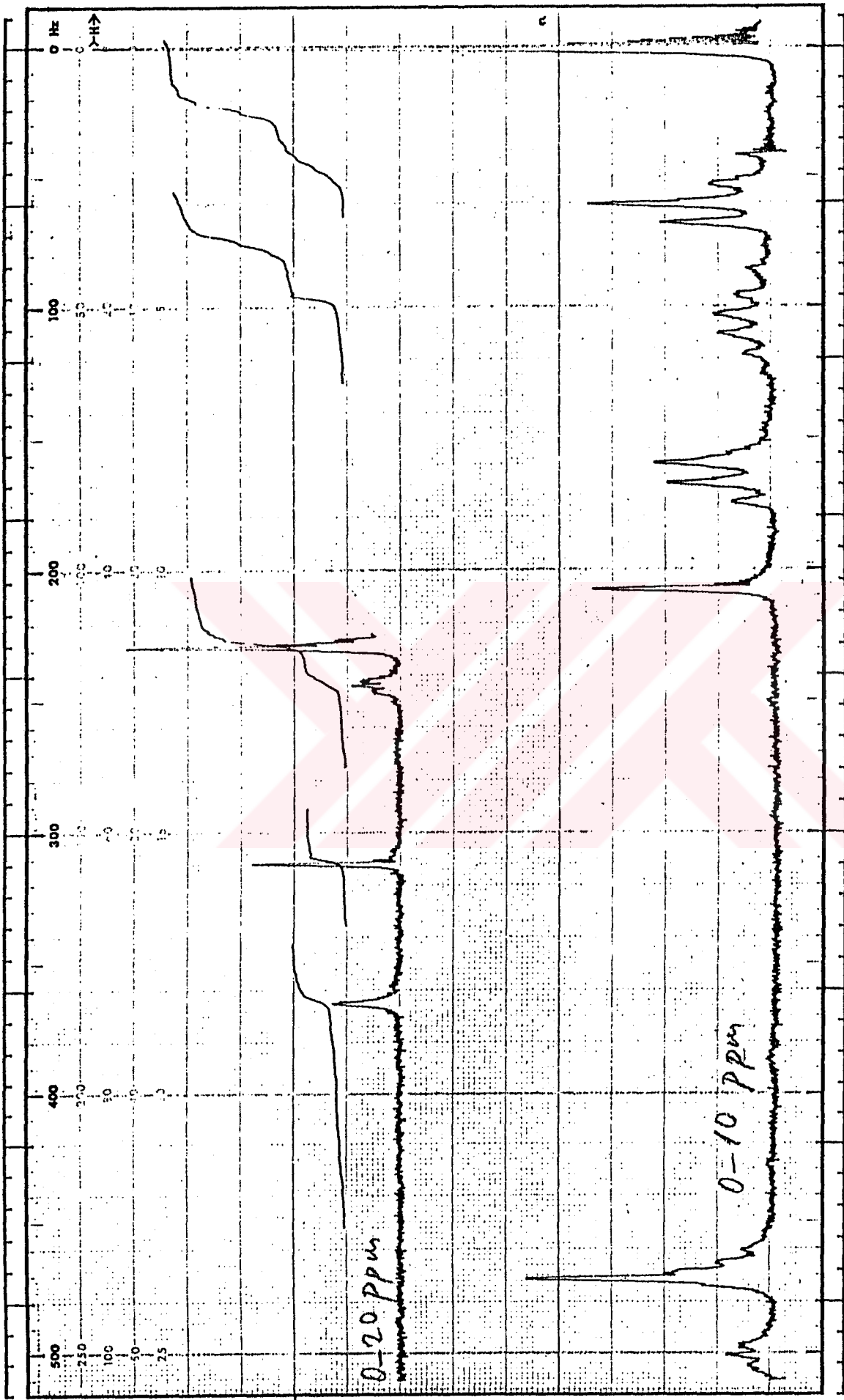
SPINNING RATE (RPS): 58

DATE: 7-26-68

OPERATOR: *[Signature]*

60 MHz NMR SPECTRUM NO. 14





SWEEP OFFSET (Hz): 0.0
 SPECTRUM AMPLITUDE: 20
 INTEGRAL AMPLITUDE: 40
 SPINNING RATE (RPS): 39

MANUAL AUTO
 SWEEP TIME (SEC): 50 (250)
 SWEEP WIDTH (Hz): 25 (500)
 FILTER: 2 3 4 5 6 7 8
 RF POWER LEVEL: (2) (-.05)

SAMPLE: 13
 SOLVENT: DMSO-d6

REMARKS: 0-10 ppm

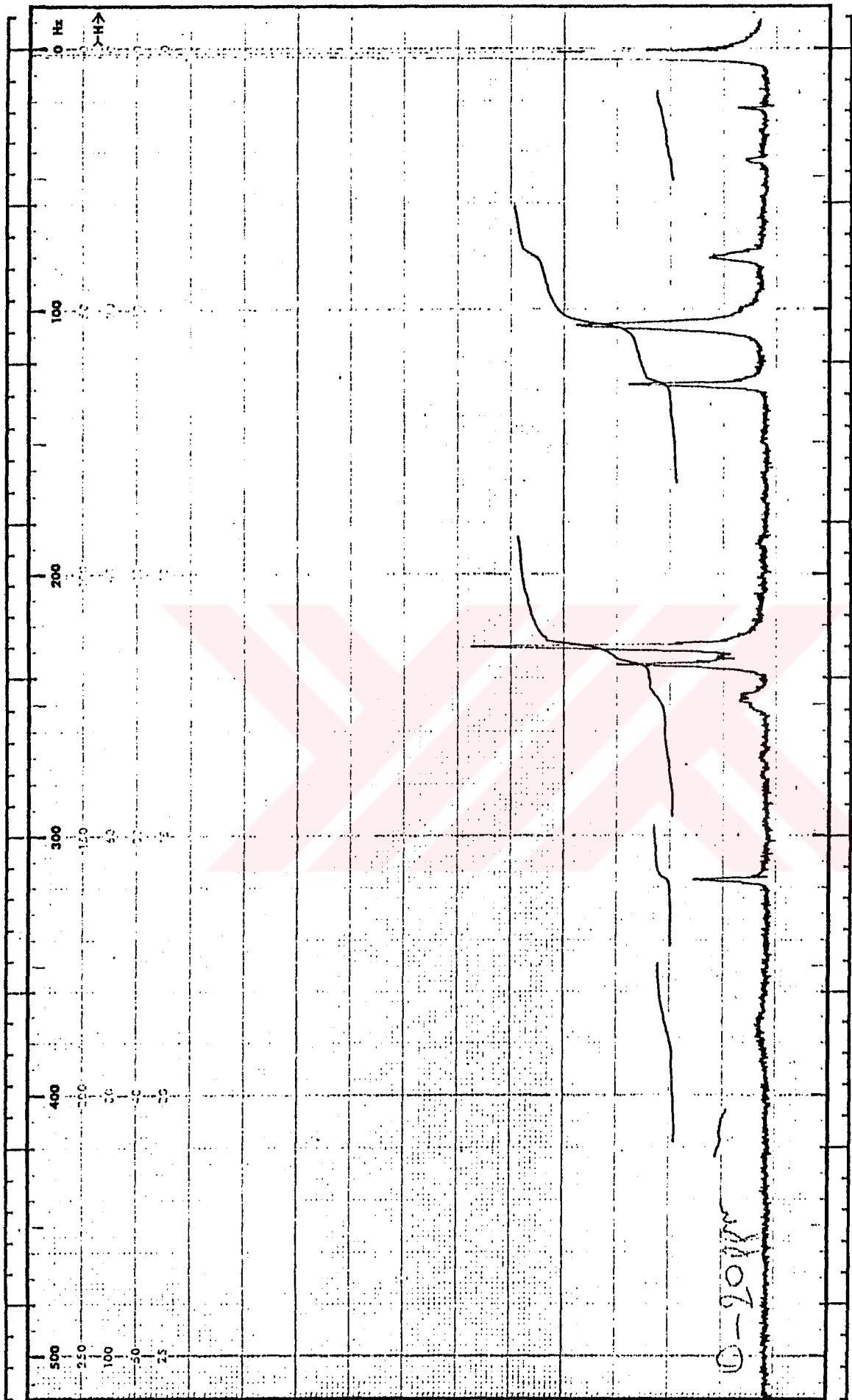


varian
 analytical instrument division

DATE: 2.2.6.1989

OPERATOR:

60 MHz NMR Spektrum 15
SPECTRUM NO.



REMARKS: 0-20 ppm

MANUAL AUTO SAMPLE: *14*

SWEEP TIME (SEC): 90 (50)

SWEEP WIDTH (Hz): 25 (50) (250)

INTEGRAL AMPLITUDE: 100 (100) (500)

SPINNING RATE (RPS): 2 (2) (.05)

RF POWER LEVEL: 58

SOLVENT:

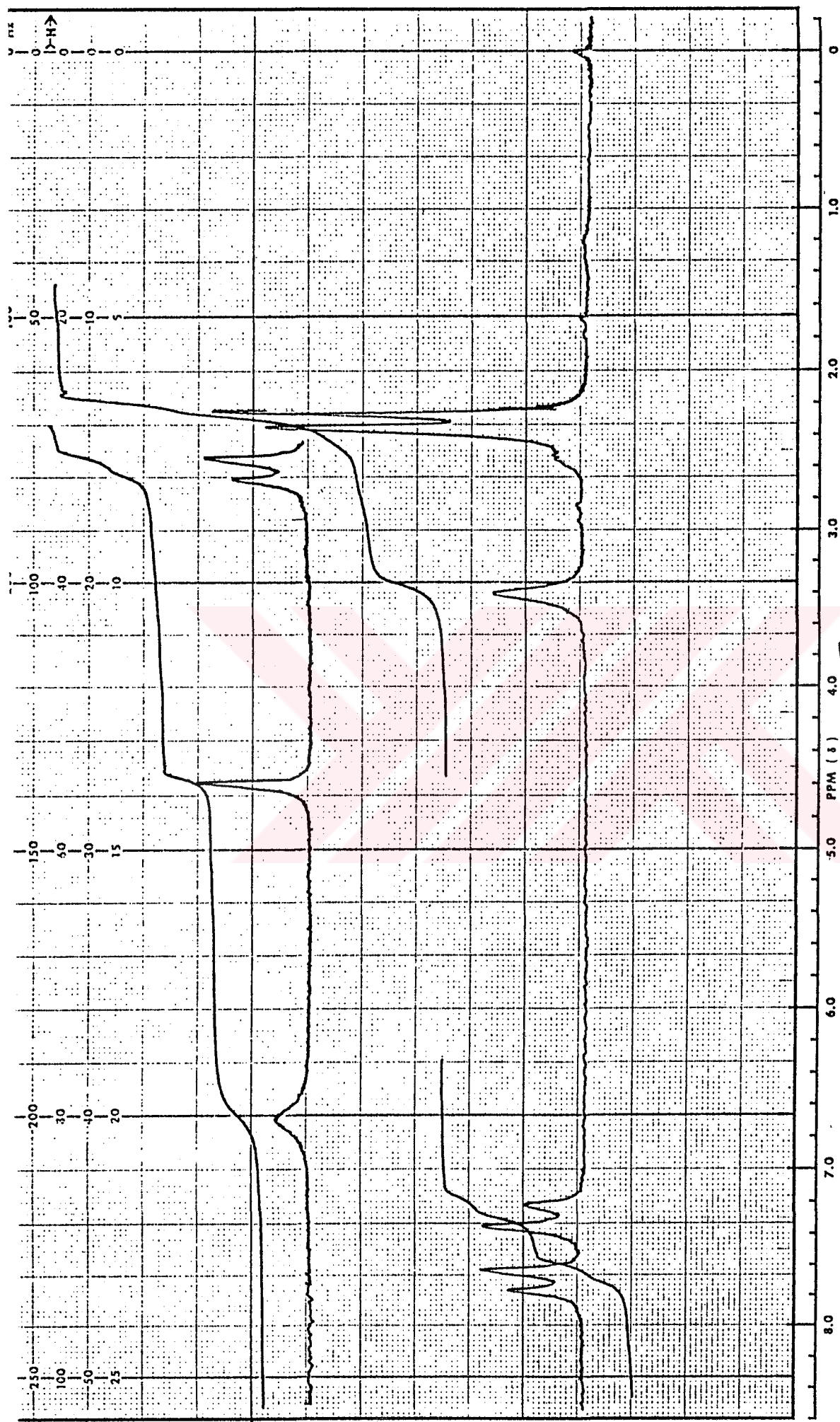
DATE: 2-2-68

OPERATOR: *[Signature]*

60 MHz NMR Spectrum 16

SPECTRUM NO. _____





SWEEP OFFSET (Hz): 300 Hz
 SPECTRUM AMPLITUDE: 5
 INTEGRAL AMPLITUDE: 6
 SPINNING RATE (RPS): 35

MANUAL
 SWEEP TIME (SEC): 90
 SWEEP WIDTH (Hz): 28
 FILTER: 2 3 4 5 6 7 8
 RF POWER LEVEL: 0.05

AUTO SAMPLE: 7
 (250)
 (500)
 (2)
 (.03)

SOLVENT: DMSO-d₆

OPERATOR: *[Signature]*

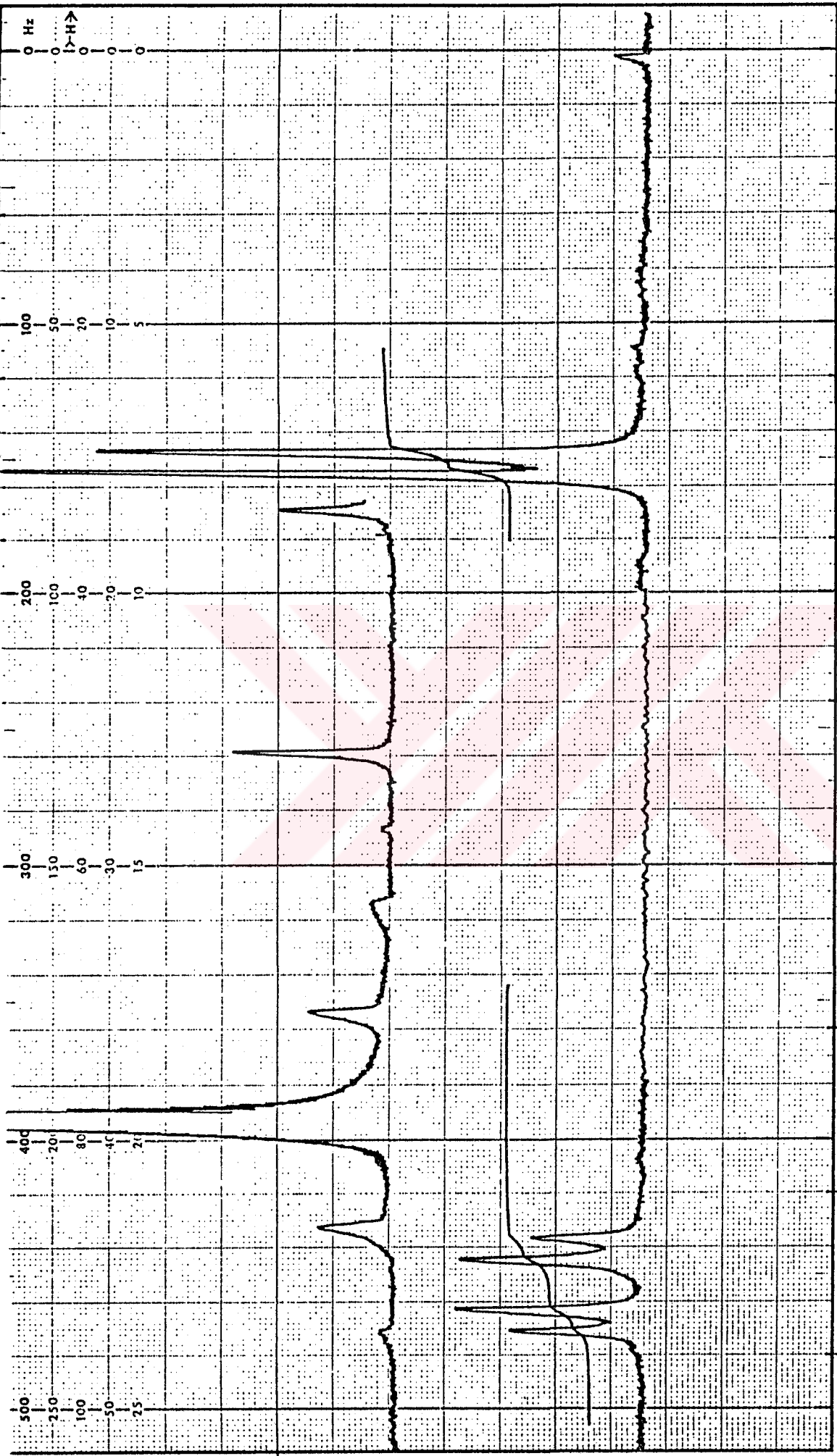
DATE: 08.24.1989

REMARKS:

60 MHz NMR
 SPECTRUM NO. Spectrum 17



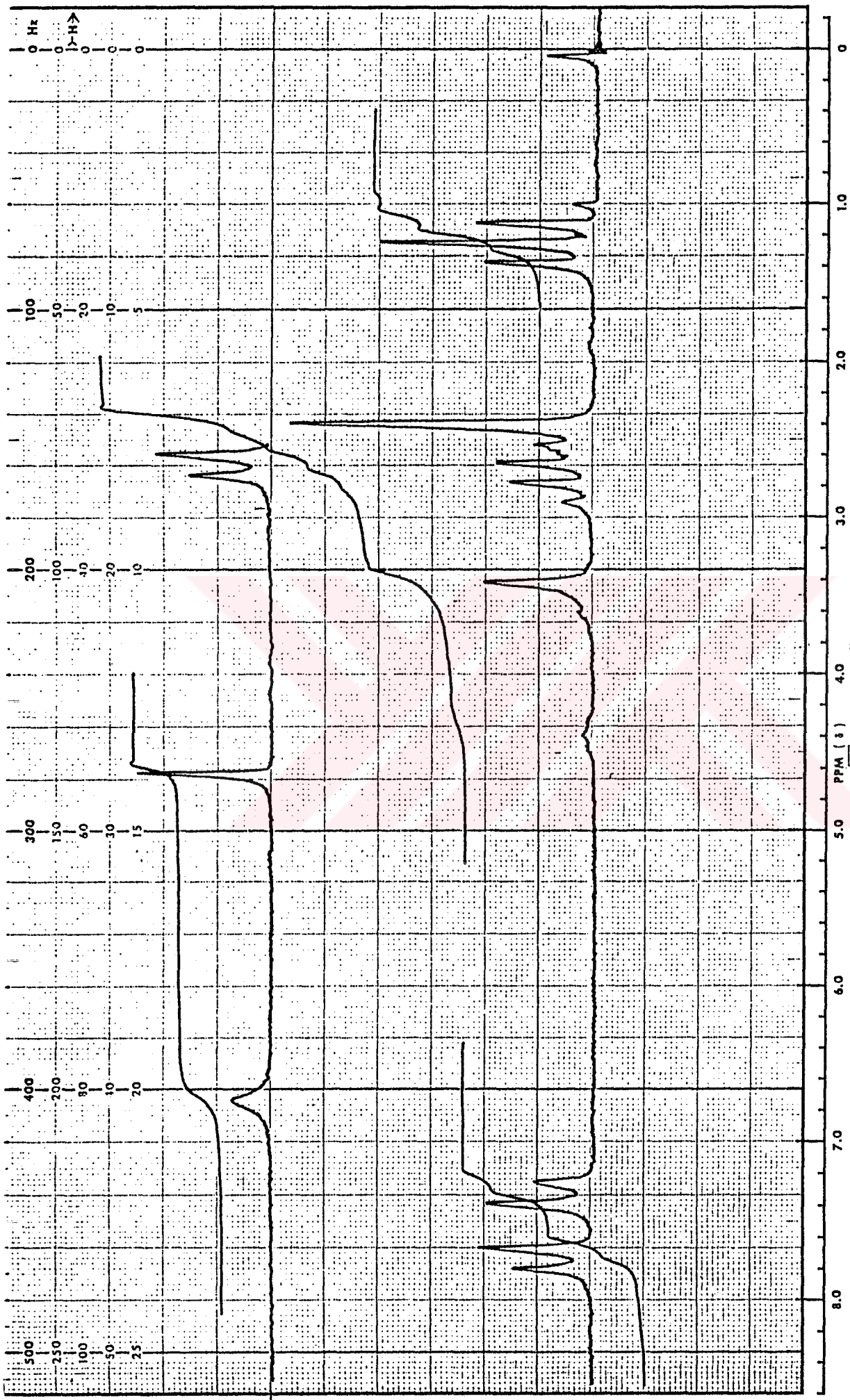
varian analytical instrument division



SWEEP OFFSET (Hz): 500 Hz
 SPECTRUM AMPLITUDE: 10
 INTEGRAL AMPLITUDE: 2
 SPINNING RATE (RPS): 40
 MANUAL SWEEP TIME (SEC): 50 (30)
 AUTO SWEEP WIDTH (Hz): 25 (50) 100 250 500
 FILTER: 2 3 4 5 6 7 8
 RF POWER LEVEL: 0.05
 PPM (delta) SAMPLE: 7
 SOLVENT: TFA
 REMARKS:

DATE: 2.01.1989
 OPERATOR: *[Signature]*
 60 MHz NMR Spektrum 18
 SPECTRUM NO.





REMARKS:

SAMPLE 8

AUTO (250)
(300)
(2)
(.05)

MANUAL (250)
SWEEP TIME (SEC): 50
SWEEP WIDTH (Hz): 25 | 50 | 100 | 250 | 500
FILTER: 4 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8
RF POWER LEVEL: -0.05

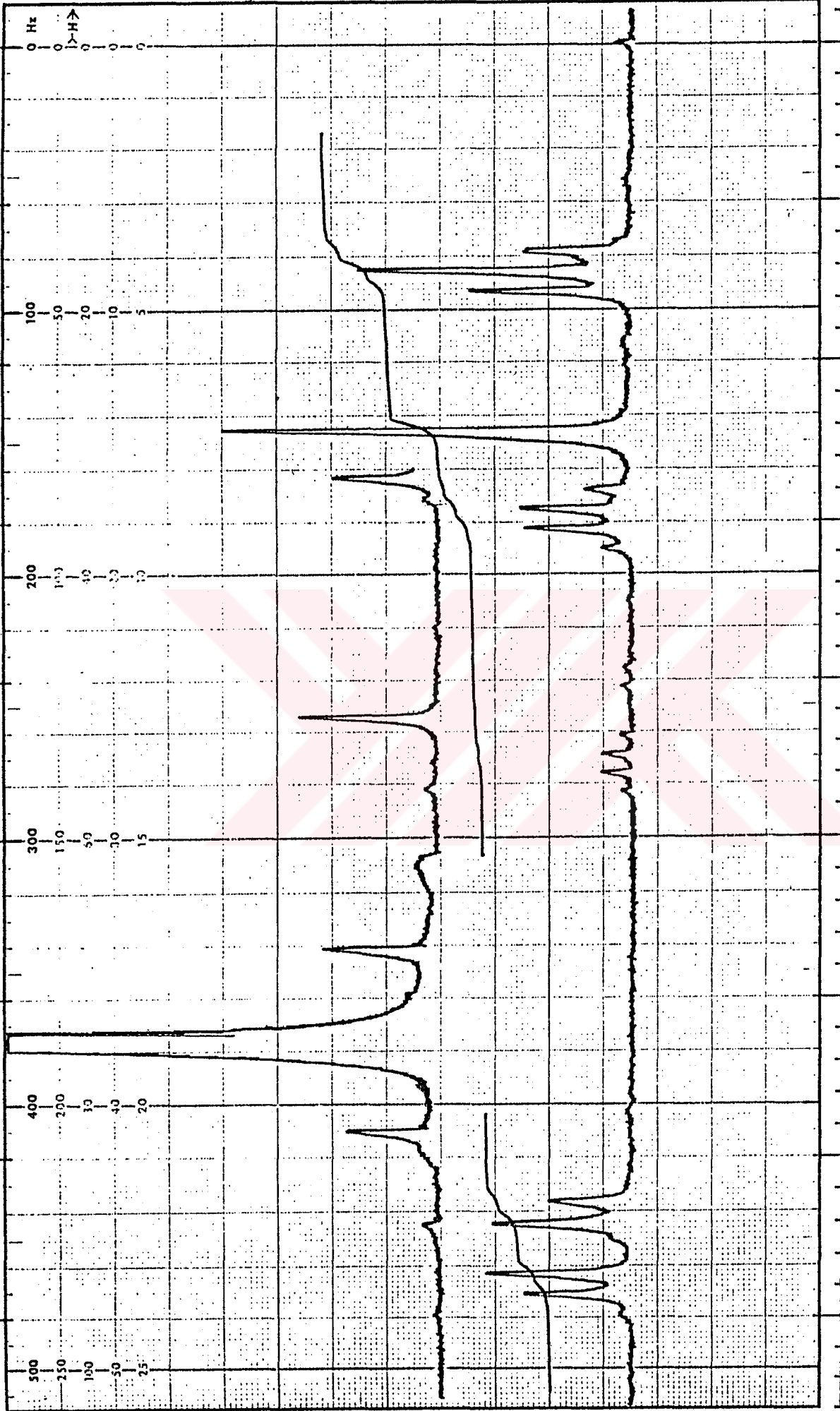
SWEEP OFFSET (Hz): 500. Hz
SPECTRUM AMPLITUDE: 5
INTEGRAL AMPLITUDE: 7
SPINNING RATE (RPS): 52

SOLVENT: DMSO-d6

DATE: 28.04.11.21

OPERATOR: *Long*

60 MHz NMR
SPECTRUM NO. Spektrum 19



SWEEP OFFSET (Hz): 300. Hz
 SPECTRUM AMPLITUDE: 8
 INTEGRAL AMPLITUDE: 2
 SPINNING RATE (RPS): 34

MANUAL AUTO
 SWEEP TIME (SEC): 50 160
 SWEEP WIDTH (Hz): 25 100 250 500
 FILTER: 1 2 3 4 5 6 7 8
 RF POWER LEVEL: 2 3 4 5 6 7 8

PPM (delta) 8.0 7.0 6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 0

Hz 500 400 300 200 100 0

REMARKS:

SAMPLE: 8
 SOLVENT: TIA

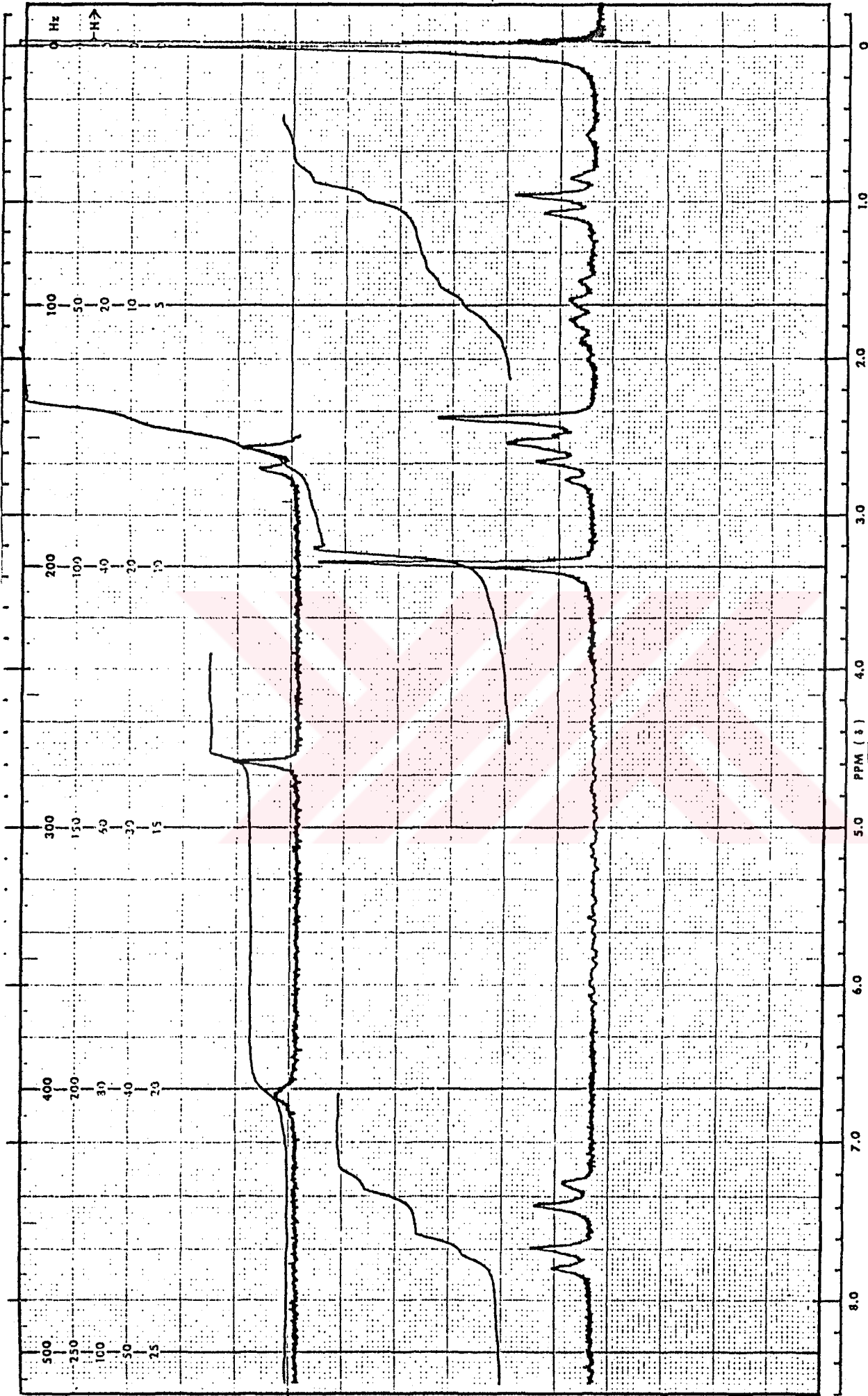


varian
analytical instrument division

DATE: 10/11/68

OPERATOR: [Signature]

60 MHz NMR
SPECTRUM NO. Spektrum 20

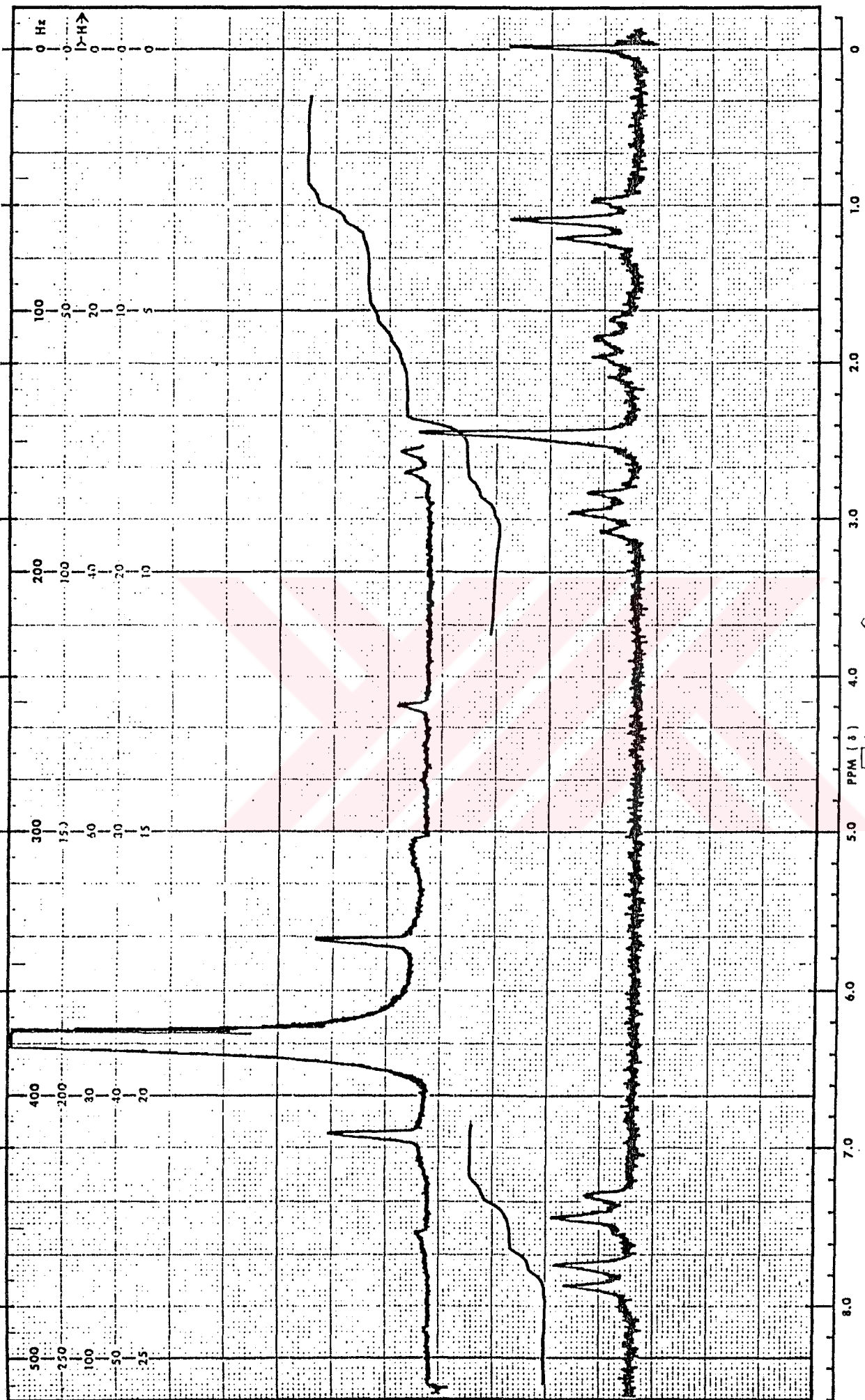


SWEEP OFFSET (Hz): 300 Hz
 SPECTRUM AMPLITUDE: 10
 INTEGRAL AMPLITUDE: 1.0
 SPINNING RATE (RPS): 5.5
 MANUAL SWEEP TIME (SEC): 50
 AUTO (250)
 (500)
 SWEEP WIDTH (Hz): 25
 FILTER: 2 3 4 5 6 7 8
 RF POWER LEVEL: 0.05
 SOLVENT: DMSO-d6
 SAMPLE: 9
 OPERATOR: S.S. O.Y. 1933
 DATE: 08.04.1933
 REMARKS:

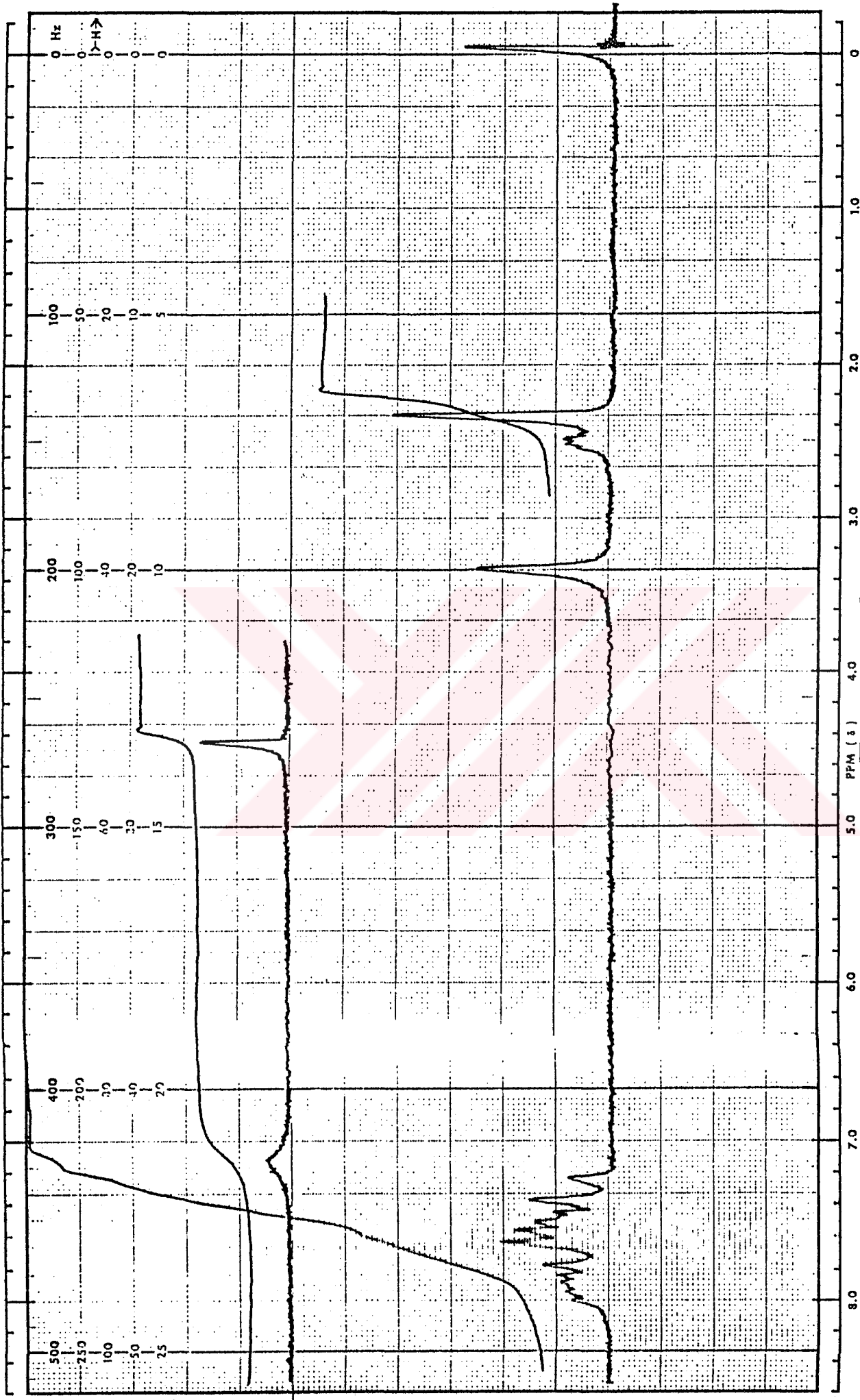


varian
analytical instrument division

60 MHz NMR
SPECTRUM NO. Spektrum 21



SWEEP OFFSET (Hz): 200 Hz
 SPECTRUM AMPLITUDE: 20
 INTEGRAL AMPLITUDE: 1.5
 SPINNING RATE (RPS): 37
 MANUAL AUTO
 SWEEP TIME (SEC): 50 (250)
 SWEEP WIDTH (Hz): 25 (500)
 FILTER: 4 2 3 4 5 6 7 8
 RF POWER LEVEL: 0.05
 SAMPLE: 9
 SOLVENT: TFA
 REMARKS:



SWEEP OFFSET (Hz): 200 Hz
 SPECTRUM AMPLITUDE: 3
 INTEGRAL AMPLITUDE: 10
 SPINNING RATE (RPS): 10
 MANUAL AUTO
 SWEEP TIME (SEC): 50 120
 SWEEP WIDTH (Hz): 25 50 100 250 500
 FILTER: 1 2 3 4 5 6 7 8
 RF POWER LEVEL: 9.0-5
 SAMPLE: 10
 SOLVENT: DMF-d₂
 REMARKS:



K.T.Ü. Kimya Bölümü
Nuri Yıldırım
TRABZON

16.6.1989

K.T.Ü. Kimya Bölümü Başkanlığına,

Bölümünüz araştırma görevlilerinden Nuri Yıldırım'a ait CHN analiz neticeleri aşağıda belirtilmiştir.

Bilgilerinize sunarım.

Saygılarımla,

M. Yıldırım
Doç. Dr. Nuri Yıldırım
Kimya Böl. Böl. V.

No.	N% \pm 0.3%	C% \pm 0.3%	H% \pm 0.3%
1	24.96	55.05	4.68
2	24.50	58.38	5.43
3	22.68	60.35	5.84
4	19.04	66.32	4.94
5	20.07	65.64	4.36
6	20.75	63.31	6.79
7	25.41	61.43	5.76
8	23.31	62.49	6.46
9	22.99	64.73	6.73
10	19.79	68.49	5.05

Analizi Yapan : Uzman Gönül Ungan



11693

FEFD-211/89/1638

Nuri Yıldırım
Karadeniz Teknik Üniversitesi
TRABZON

23.6.1989

K.T.Ü. Kimya Bölümü Başkanlığına,

Bölümünüz Araştırma Görevlilerinden Nuri Yıldırım'a ait CHN analiz neticeleri aşağıda belirtilmiştir.

Bilgilerinize sunarım.

Nuri Gökmen

Doç.Dr. İnci Gökmen
ODTÜ Kimya Bölüm Bşk.V.

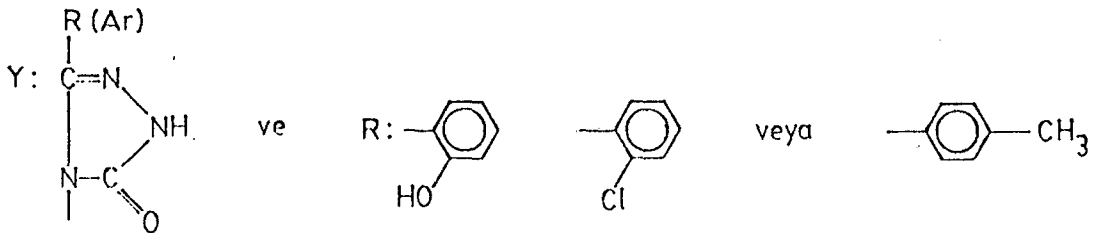
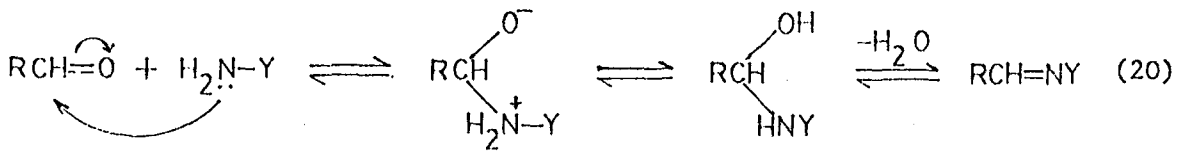
No.	N	C	H
11	24.02	50.80	4.19
12	23.41	54.42	4.50
13	21.65	55.32	5.08
14	17.12	61.74	4.34
15	24.23	41.59	7.82
18	23.92	45.97	6.88
19	24.59	70.34	5.07
20	21.69	71.12	6.34
21	16.61	74.71	5.76
23	20.0	60.67	4.45
24	22.17	49.76	4.90
25	36.33	48.27	6.38
26	21.09	66.79	5.49
27	35.43	26.91	6.18
28	40.89	19.80	5.23
29	31.68	55.92	7.71
30	22.27	48.71	7.85

Analizi Yapan : Uzman Gönül Ungan

Gönül Ungan

V. TARTIŞMA ve SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

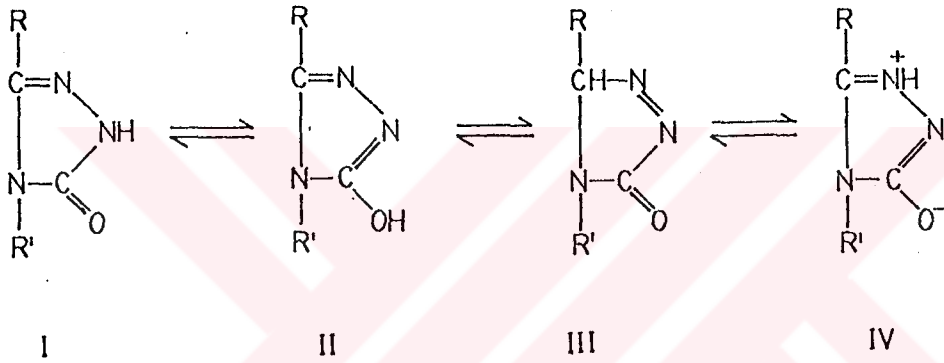
Primeraminlerin aldehidlerle Schiff Bazları oluşturdıkları, aromatik aldehidler kullanıldığında teşekkül eden benzilidenamino bileşiklerinin (ArCH=NR) özellikle karakteristik nitelik taşıdığı ve C-NH_2 bileşikleri için tipik olan bu reaksiyona benzer şekilde açık zincirli N-NH_2 bileşiklerinin de aldehidlerle reaksiyon verdikleri bilinmektedir. Halka üyesi olarak azot içeren heterohalkalı bileşiklerde, halka azotuna bağlı -NH_2 bulunduğu zaman, bu N-NH_2 bileşiklerin de benzilidenamino türevlerine dönüştürülebilmeleri olasılığı vardır. Nitekim, kaynak (İkizler ve Ün, 1979 ; İkizler ve Bahçeci, 1987 ; Kröger, 1963 ; Gadaf, 1980) daki bulgular bu olasılığı desteklemektedir. Bu nedenle, çalışmamızda, birer N-NH_2 bileşiği olan 6 tipinden 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin Salisilaldehid, o-Klorobenzaldehid ve p-Tolilaldehid ile reaksiyonları incelenerek, oluşan bileşiklerin birer benzilidenamino türevi olduğu (22,23 ve 24 tipi bileşikler) kanıtlanmıştır. Bu reaksiyonun mekanizmasının ise aşağıdaki şekilde gösterilmesi mümkündür (Sykes, 1975 ; Patai, 1968) (Denklem 20)



olmak üzere,

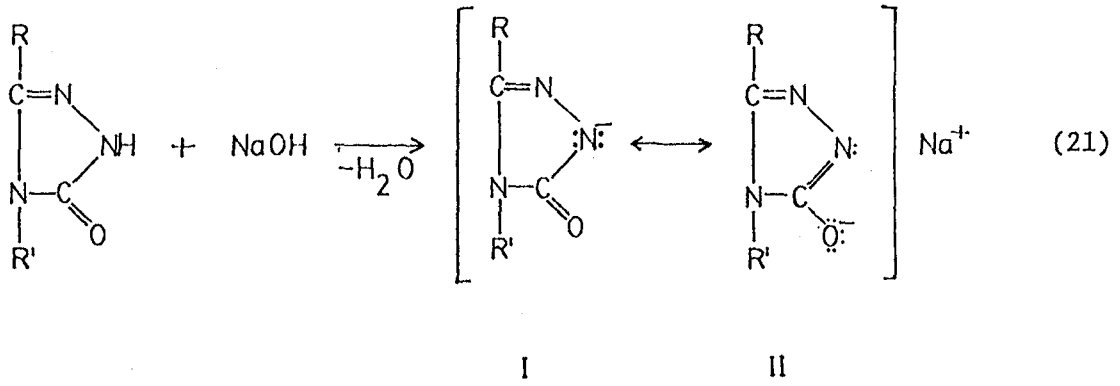
Çalışmada ele geçen bulgular, lit. (İkizler ve Ün,1979) ve lit. (İkizler ve Bahçeci, 1987) daki bulgular ile birarada değerlendirildiğinde, 6 tipinden bileşiklerin bir aromatik aldehid ile reaksiyonunun, 20,22,23,24 veya benzeri tipte benzilidenamino bileşiklerinin elde edilmesinde bir genel metod niteliği oluşturduğunu kanıtlamaktadır.

3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on'ların tautomerik şekillerinde (I, II, III, IV tautomerleri) (Elquero ve diğ. 1977) , tautomerik dengenin hemen tamamıyla (I) okso şekilleri lehine olduğu spektroskopik yollarla saptanmıştır.

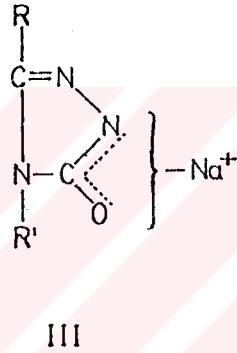


Çalışmamızda ele geçen 22,23 ve 24 tipi bileşiklerin NMR ve IR bulguları, bu bileşiklerin de hemen tamamıyla I tipi tautomerik şekiller halinde bulunduğunu göstermektedir.

4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on halkasındaki NH protonunun zayıfça asidik özelliğe sahip olduğu ve bu nedenle de bu halkayı içeren bileşiklerin alkali hidroksidlerle tuz teşkili ile çözündükleri (Ün ve İkizler, 1975) ve susuz ortam titrasyonları ile pK_a değerlerinin saptandığı (İkizler ve Şentürk,1985 ; İkizler ve diğ.1985 ; İkizler ve diğ.1987) bilinmektedir. Nitekim çalışmamızda elde edilen 22,23 ve 24 tipinden yeni bileşiklerin sulu NaOH çözeltisinde çözündükleri belirlenmiştir, ki bu durum (Denklem 21) ile gösterilebilir.

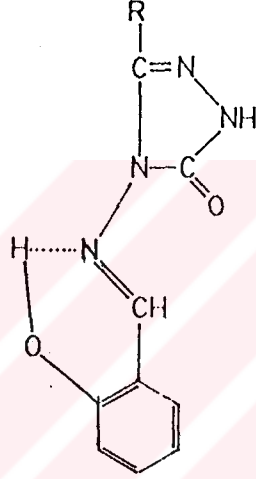


I ve II nin rezonans hibridi ise III ile gösterilebilir.

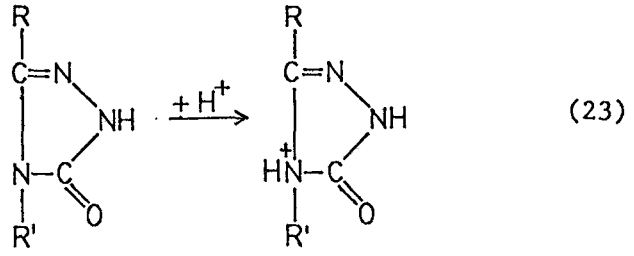


Çalışmamızda benzilidenamino türevlerinin oluşumu , 36 bileşiği dışında, kaynar etanollü ortamda gerçekleşmiştir. 36 bileşiği ise , bu ortamda teşekkül etmeyip, ancak daha yüksek sıcaklıkta ve kaynar amil alkollü ortamda elde edilebilmiştir. Bu durumun, heterohalkaya bağlı fenil grubunun elektron-çekici etkisinden kaynaklandığı düşünülebilir. Ayrıca, salisilaldehid ve o-klorobenzaldehid ile vukubulan reaksiyonların (Denklemler 17 ve 18), p-tolilaldehid ile vukubulan reaksiyonlara (Denklemler 19) nazaran biraz daha kısa sürede gerçekleştiği saptanmıştır, ki bu da -OH ve -Cl gruplarının elektronik etkisine atfedilebilir.

Fenollerin NMR spektrumunda -OH protonu için δ değerinin, normal olarak δ 4.50 civarında olduğu, hidrogen bağlarının oluşunu halinde δ 9.00 civarına kayacağı ve fakat -OH grubunun elat oluşturması halinde ise δ 11.00 civarında ortaya çıkacağı bildirilmiştir (Kemp, 1975) . Çalışmamızda ele geçen 22 tipinden 28 ve 29 bileşiklerinin DMSO-d₆ da alınan NMR spektrumlarında fenolik -OH protonlarının δ 10.30 ve δ 10.18 de görülmesi, bu tür bileşiklerde, aşağıda gösterildiği şekilde, hidrogen bağları ve elat oluşumunu düşündürmektedir.



Bazı imidazol ve 1,2,4-triazol bileşiklerinin asidik zclerde alınan NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri ile, nötral zclerde alınan spektrumlardaki kimyasal kayma değerleri arasında farklılık bulunduğu ve bu farklılığın asidik ortamda protonlanma ile oluşan kationların amidinyum tipi bir rezonans ile kararlılık kazanmasından ileri geldiği bildirilmiştir (Barlin ve Batterham, 1967 ; İkişler, 1983 ; İkişler ve Bahçeci, 1987) . Benzer sonuçların, bazı 3-substitue- ve 3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinde de gözlendiği bilinmektedir (İkişler ve Toprak, 1980 ; İkişler ve Kırmızıgül, 1983-84; İkişler ve Toprak, 1980). Nitekim, 3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on'ların TFA da alınan NMR spektrumlarında, C-3 e bağlı



IV

Çalışmamızda 22 ve 24 tipinden beş bileşiğin NMR spektrumları hem asidik (TFA) ve hem de nötral (DMSO-d₆) çözücülerde alınarak ortaya çıkan farklılıklar saptanmıştır. Aşağıdaki tabloda C-3 e bağlı grup - larda ortaya çıkan farklılıklar gösterilmiştir.

Bileşik no.	(ppm) TFA	(ppm) DMSO-d ₆	Fark
28	2.60 (CH ₃)	2.23 (CH ₃)	0.37
29	4.34 (CH ₂)	4.07 (CH ₂)	0.27
33	2.54 (CH ₃)	2.33 (CH ₃)	0.21
34	1.43 (CH ₃)	1.26 (CH ₃)	0.17
	3.00 (CH ₂)	2.73 (CH ₂)	0.27
35	1.12 (CH ₃)	0.97 (CH ₃)	0.15
	1.90 (CH ₂)	1.67 (CH ₂)	0.23
	2.96 (CH ₂)	2.67 (CH ₂)	0.29

28, 29, 33, 34 ve 35 bileşiklerinin TFA da protonlanma ile birer kation oluşturarak çözüldükleri âşikârdır. Yukarıdaki açıklamalar ve bulgular çerçevesinde, bu bileşiklerin TFA da alınan spektrumlarında ortaya çıkan kimyasal kayma değerlerinde, aşağı alana doğru görülen farklılıklar, büyük olasılıkla, III formülü ile gösterilen amidinyum tipi rezonanstan ileri gelmektedir.

Çalışmamızda elde edilen 22 ve 24 tipinden bileşiklerde, N-4 e bağlı azot atomu doğrudan hidrogen taşımadığı için, benzer bir yorumlama N-4 e bağlı gruplar için yapılamamaktadır.

Çalışmamızda NMR spektrumlarının bir kısmının alınmasında kullanılan DMSO-d₆, bir miktar su içerdiğinden, bu spektrumlarda DMSO-d₆ dan gelen ve yaklaşık δ 2.50 civarında çıkan karakteristik pikten ayrı olarak, δ 3.50 civarında sudan ileri gelen piklerde görülmektedir, ki bu pikler TFA da alınan spektrumlarda, protonlanmanın sonucu olarak, çok aşağı alanlara (δ 13-14 civarına) kaymaktadır.

-o-o-o-

KAYNAKLAR

- Ayça, E., İkizler, A.A., Serdar. M., *Chim. Acta Turc.*, 9,99,1981.
- Ayça, E., İkizler, A.A., Serdar. M., *Chim. Acta Turc.*, 9,381,1981.
- Barlin, G.B., Batterham, T.J., *J. Chem. Sos. (B)*,516,1967.
- Busch, M., *Festchrift zum 80. Geburtstag des Prinzsegenen Luitpold von Bayern*, Bd, 4 Teil 2, s.165, Erlangen, C.1901,I,937,1901.
- Curtius, Th., Heidenreich, K., *Ber. dtsh. Chem.Ges.*,27,2684,1894.
- Curtius, Th., Heidenreich, K., *Prakt. J., Chem. (2)*,52,454,1985.
- Elquero, J., Marzin, C., Katritzky, A.R., Linda, P., *Adv. in Heterocycl. Chem.* 379-80, 1977.
- Gadaf, R.V., Gajendragad, *Rev.Ronm.Chim.* 25,5,745,1980.
- İkizler, A.A., Ün, R., *Chim. Acta Turc.*, 7,269,1979.
- İkizler, A.A., Toprak, M., *Tübitak VII. Bilim Kongresi Tebliğleri*, 905,1980.
- İkizler, A.A., Toprak, M., *Doğa Bilim Dergisi, Seri A*,4,38,1980.
- İkizler, A., *Doğa Bilim Dergisi, Seri A*,7,25,1983.
- İkizler, A.A., Kırmızıgül, S., *E.U. Faculty of Science Journal, Series A, VII, 1,I (1983-84)*.
- İkizler, A.A., Şentürk, H.B., *K.T.Ü. Dergisi, Kimya-Biyoloji Servisi* I,41,1985.
- İkizler, A.A., Doğa, *Tr. Kim. D.C.10*, 1,34,1986.
- İkizler, A., Bahçeci, Ş., *K.T.Ü. Dergisi-Kimya-Biyoloji Servisi* III. 1, 1987.
- İkizler, A., İkizler, A.A., Şentürk, H.B., *K.T.Ü Dergisi, Kimya-Biyoloji Servisi*, III. 47,1987.
- İkizler, A.A., İkizler,A., Şentürk, H.B., Serdar, M., *Doğa Tr.Kim. D.C. 12,1,57,1988*.

- İkizler, A.A., Serdar, M., Uzunismail, N., Doğa TU. Kim. D.C. 12
3.271, 1988 .
- Kemp, W., Organic Spektroskopy, 128, 1975.
- Kröger, C.F., Etzold, G., Beyer, H., Justus Liebigs Ann. Chem. 664.
146, 1963.
- Kröger, C.F., Hummel, L., Mutscher, M., Beyer, H., Chem. Ber. 98,
3025, 1965.
- Milcent, R., Redeuilh, C., J. Het. Chem., 16, 403, 1979.
- Patai, S., The Chemistry of the Amino Group, 367, 1968.
- Pesson, M., Dupin, S., Antoine, M., Bull. Sos. Chim. France, 1364, 1962.
- Pinner, A., Die Imidoäther und ihr Derivate, Berlin, 1892.
- Stollè, R., Prakt, J., Chem. (2), 75, 416, 1907.
- Sykes, P., A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry, 239, 1975.
- Sykes, P., A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry, 216, 1975.
- Ün, R., İkizler, A., Chim. Acta Turc., 3, 113, 1975.
- Ün, R., İkizler, A.A., Chim. Acta Turc., 3, 1, 1975.
- Widmann, O., Clere, A., Ber. dtsch. Chem. Ges. 31, 378, 1898.

32 ref-

ÖZGEÇMİŞ

1963 yılında Tonya'nın Kaleönü mahallesinde doğdu. İlkokulu Şehit Ayhan Güner İlkokulunda, ortaokulu Tonya Lisesi Ortaokulunda ve lise öğrenimini Trabzon Lisesinde tamamladı. 1982 de K.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne girdi. 1986 yılında aynı bölümden Kimyager olarak mezun oldu. Aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsünün açmış olduğu Yüksek Lisans sınavını kazanarak yüksek lisans eğitimine başladı. 1989 yılında K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim dalında açılan araştırma görevliliği sınavını kazandı. 2.6.1989 tarihinden itibaren bu görevini sürdürmektedir.