

K. Ü.

F - E. F. KİTAPLIĞI

DEM. NO: k3211/2

FIAT : 200

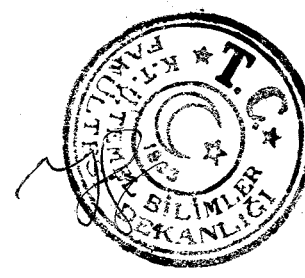
K.Ü. REKTÖRLÜĞÜ	
KÜLTÜR VE DOKÜMANTASYON BİRLİĞİ BAŞKANLIĞI	
TEZ NO:	13127/2
YIL:	200

BAZI  $\Delta^2$ -1, 2, 4 - TRIAZOLİN - 5 - ON TÜREVLERİNİN ELDE  
EDİLMELERİ ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisi  
**Mevlüt SERDAR**

Prof. Dr. Yavuz Gündüzalp Tarafından  
Bağışlanmıştır.



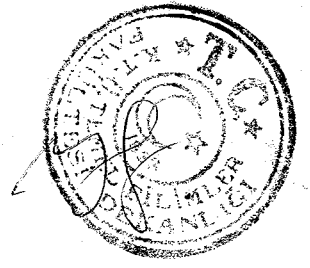
Tezimi yöneten ve çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen İTÜ Analitik Kimya Kürsüsü Başkanı Sayın hocam Prof.Dr. Ertuğrul AYÇA'ya en derin şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında kıymetli görüşlerinden yararlandığım EÜ Kimya Fakültesi Organik Kimya Kürsüsü Başkanı Sayın Doç. Dr. Aykut İKİZLER'e teşekkürlerim sonsuzdur.

Ayrıca çalışmalarım esnasında gerekli kolaylığı sağlayan KTÜ Temel Bilimler Fakültesi Dekanı Sayın Prof.Dr. Yavuz GÜNDÜZALP'a ve Organik Kimya Kürsüsü Başkanı Sayın Doç.Dr. Doğan SÜMENGEN'e de teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Mevlüt S E R D A R

\_\_\_\_\_  
Başlanmıştır. Tarafından



## İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖZET

SUMMARY

GİRİŞ.....	1
FORMÜLLER TABLOSU.....	2
TEORİK KISIM .....	9
DENEL KISIM.....	23
TARTIŞMA VE SONUÇ.....	47
SPEKTRUMLAR.....	49
LİTERATÜR.....	97
ÖZGEÇMİŞ.....	99

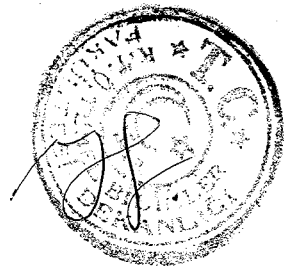


## Ö Z E T

Bu çalışmada önce ester karbetoksihidrazon'ların aromatik primer aminler ile reaksiyonları incelenmiş ve bu reaksiyonun 3-alkil ( veya aril ) - 4 - aril -  $\Delta^2$ - 1,2,4 - triazolin - 5 - on'ların elde edilmesinde genel bir metod niteliği taşıdığı saptanmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde 3-alkil ( veya aril ) - 4 - alkilamino -  $\Delta^2$ - 1,2,4 - triazolin - 5 - on'ların, ester karbetoksihidrazon'ların alkilhidrazin'ler ile reaksiyonundan elde edilebileceği bir genel yöntem olarak ortaya konulmuştur. Substitue fenilhidrazin'ler ile benzeri reaksiyonlar incelenmiş ve  $-NH_2$  grubu içeren bileşikler ile ester karbetoksihidrazon'ların reaksiyonlarının bir intermediat oluşumu üzerinden yürüdüğü belirlenmiştir. Ayrıca N,N-difenilhidrazin ile ester karbetoksihidrazon'ların reaksiyonları incelenmiştir.

Çalışmanın son bölümünde de 3,4-disubstitue- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on'ların dimetilsülfat ile alkali ortamda muamelesinden 1-metil-3-alkil( veya aril)-4-aril- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on'ların elde edilebileceği saptanmıştır.

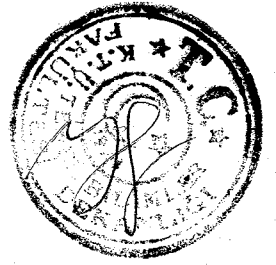


## S U M M A R Y

*In this work, the reactions of carbethoxyhydrazones with aromatic primer amins have been studied and recognized that this reaction is a general method to prepare 3-alkyl (or aryl)-4-aryl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazoline-5-ones.*

*In the second chapter, it has been shown that a general method for obtaining 3-alkyl (or aryl)-4-alkylamino- $\Delta^2$ -1,2,4-triazoline-5-ones from the reactions of ester carbethoxyhydrazones with alkyl hydrazines. Similar reactions with substituted phenylhydrazines have been studied and clarified that the reactions between ester carbethoxyhydrazones leded on formation of an intermediate. In addition, the reactions of ester carbethoxyhydrazones with N,N-diphenylhydrazines also have been studied.*

*In the last chapter it has been shown that 1-methyl - 3 - alkyl (or aryl)-4-aryl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazoline-5-ones can be obtained by the interaction of 3,4-disubstituted- $\Delta^2$ -1,2,4-triazoline-5-ones with dimethyl sulphate in alcalyn medium.*



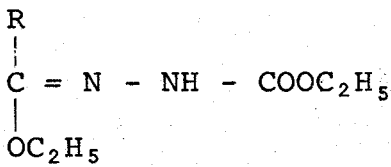
## G İ R İ Ş

KTÜ Kimya Bölümünde yapılan bu çalışmada yalnızca 3'ü literatürde kayıtlı 24 bileşiğin sentezleri yapılmış, özellikleri incelenmiş ve bazı  $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on türevlerinin elde edilmesi için genel yöntemler saptanmıştır.

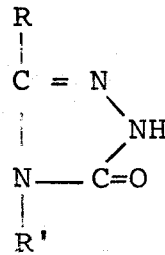
Elde edilen bileşiklerin yapıları ir, nmr ve kütle spektrometresi yöntemleri ve mikroanaliz sonuçlarıyla aydınlatılmıştır. Sentezi yapılan bu bileşiklerin kütle spektrumları; Ege Üniversitesi Kimya Fakültesi ile Ankara Üniversitesi Fen Fakültesinde, nmr spektrumları ; Ege Üniversitesi Kimya Fakültesi ile İngiltere'nin East Anglia Üniversitesi Fiziksel Kimya Bölümünde ve İngiltere'nin Liverpool Üniversitesi Kimya Bölümünde, ir spektrumları ise İngiltere'nin East Anglia Üniversitesi Fiziksel Kimya Bölümü ile Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde aldırılmıştır. Mikroanalizler İngiltere'nin Liverpool Üniversitesi Kimya Bölümü ile İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde yaptırılmıştır.



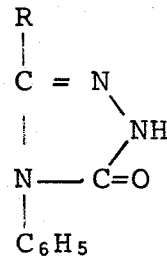
### FORMÜLLER TABLOSU



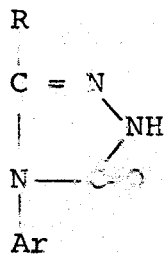
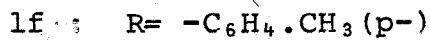
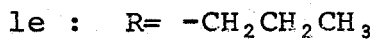
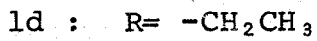
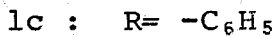
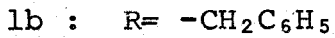
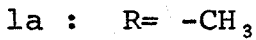
1



2

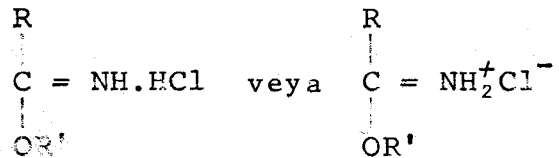


3



R = Alkil veva Ar.

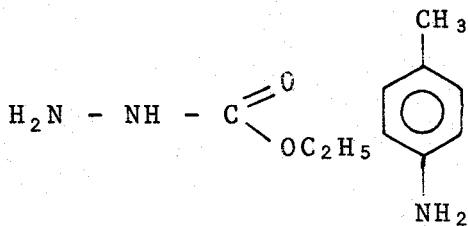
4



5

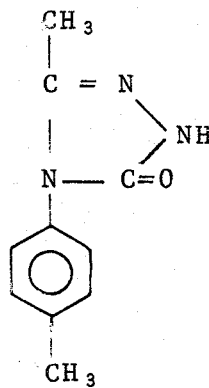


- |    |   |   |                                     |
|----|---|---|-------------------------------------|
| 5a | : | R= -CH <sub>3</sub>                                     | R' = -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| 5b | : | R= -CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>       | R' = -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| 5c | : | R= -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                       | R' = -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| 5d | : | R= -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                     | R' = -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| 5e | : | R= -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>     | R' = -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| 5f | : | R= -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub> (p-) | R' = -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |

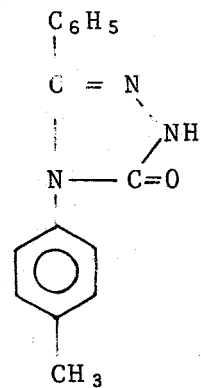


6

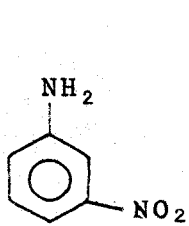
7



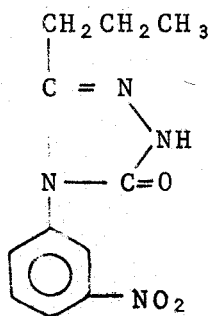
8



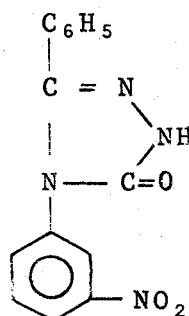
9



10



11

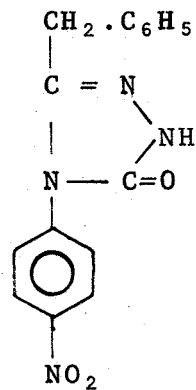


12

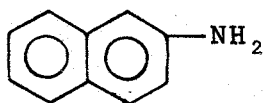




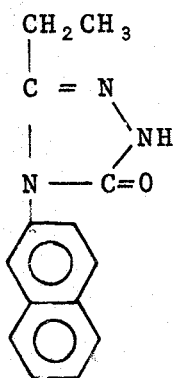
13



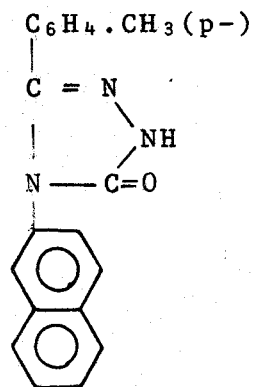
14



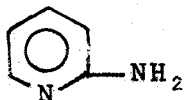
15



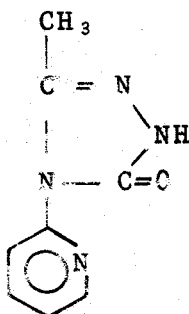
16



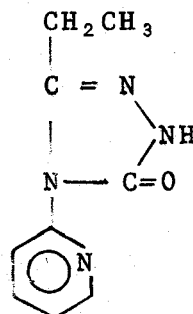
17



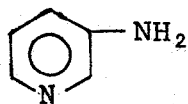
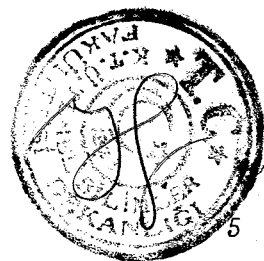
18



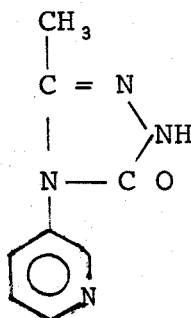
19



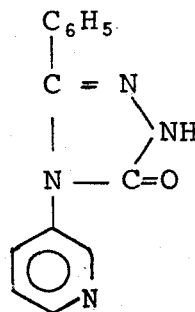
20



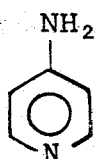
21



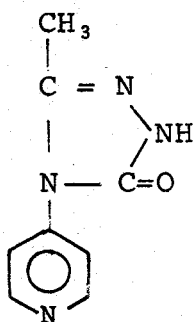
22



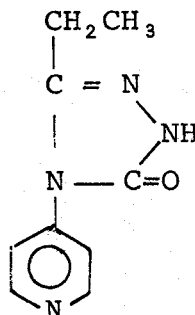
23



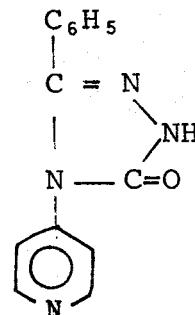
24



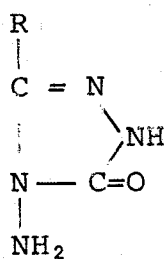
25



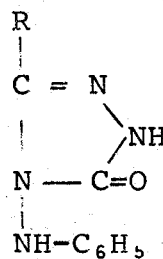
26



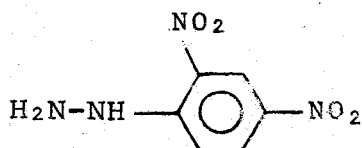
27



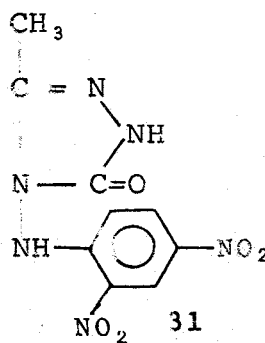
28



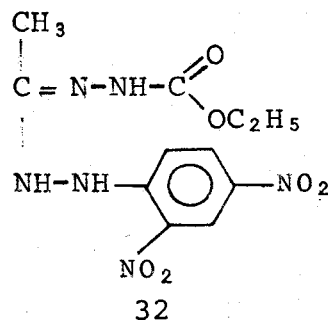
29



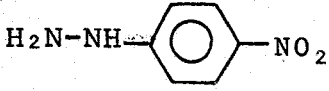
30



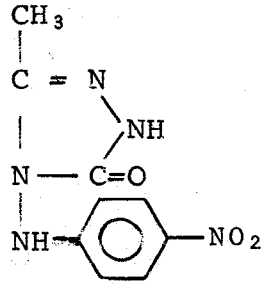
31



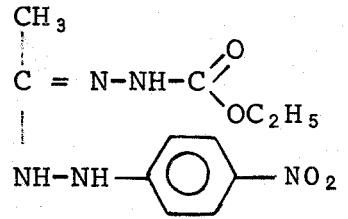
32



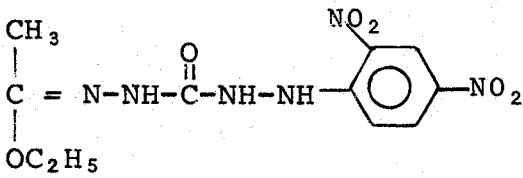
33



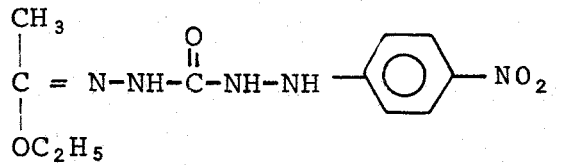
34



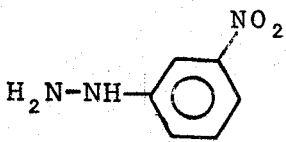
35



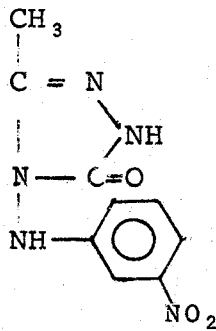
36



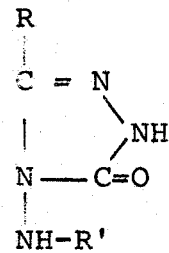
37



38

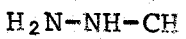


39

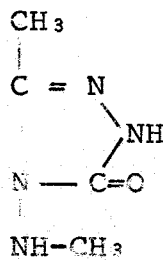


R = Alkil veyā Aril  
R' = Alkil

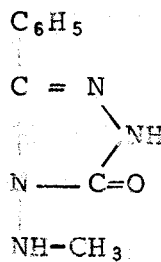
40



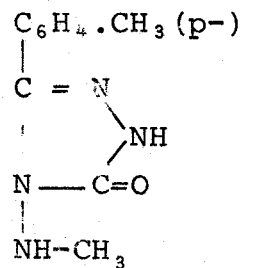
41



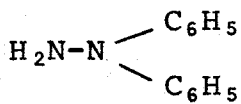
42



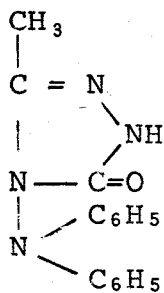
43



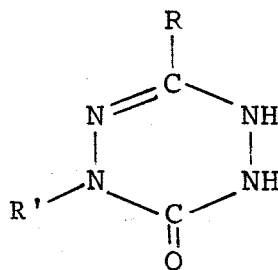
44



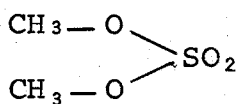
45



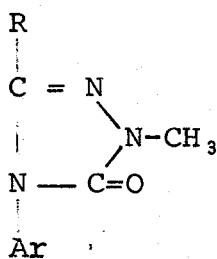
46



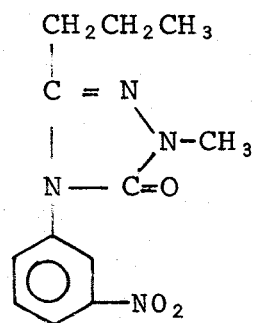
47



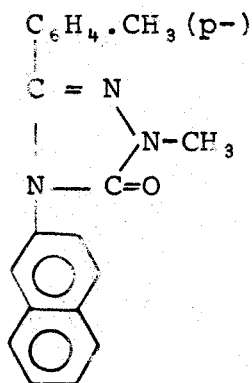
48



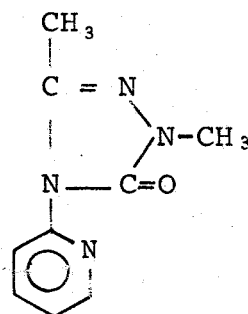
49



50



51



52



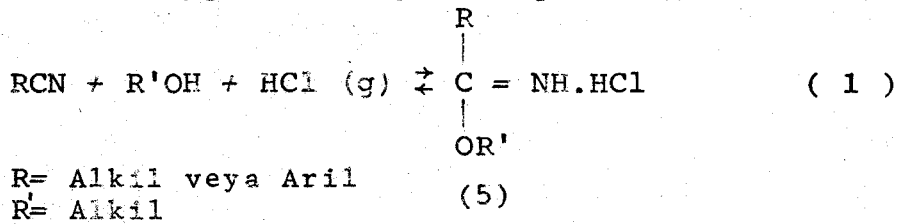
## TEORİK KISIM

M.Pesson, S.Dupin ve M.Antoine tarafından yapılan bir çalışmada<sup>1</sup> ester karbetoksihidrazon'lar (1) olan etilasetat karbetoksihidrazon (1a), etil fenilasetat karbetoksihidrazon (1b) ve etil benzoat karbetoksihidrazon (1c) un sentezleri yapılmış ve bunlardan 1a'nın benzilamin, sikloheksilamin ve butilamin ile, 1b'nin ise N,N-dietyltilendiamin,  $\gamma$ -dietylaminopropilamin ve  $\gamma$ -dimetilaminopropilamin ile reaksiyonlarından karşın olan 3,4-dialkil- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on'lar (2) elde edilmiş idi. Bir başka çalışmada<sup>2</sup> ise etil propionat karbetoksihidrazon (1d) ve etil-n-butirat karbetoksihidrazon (1e) elde edilmiş, 1a, 1d ve 1e'nin metilamin ve etilamin ile muamelesinden de, R' = -CH<sub>3</sub> veya -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> olmak üzere, (2) tipinden bileşikler ele geçmişti. Henüz yayınlanmamış bir çalışmada<sup>3</sup> ise 1a ve 1b'nin yine birer alifatik primer amin olan etanolamin ile reaksiyonları incelenerek, R' = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH olmak üzere, (2) tipinden bileşikler elde edilmişti. Bütün bu çalışmalar ester karbetoksihidrazon'ların alifatik primer aminlerle 3,4-dialkil- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on'ları oluşturabildiklerini göstermekteydi. Ester karbetoksihidrazon'ların aromatik primer aminlerle reaksiyonları ise, sadece 1a, 1b ve 1c'nin anilin ile muamelesi için incelenmiş ve R = -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> veya C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



olmak üzere 3-alkil ( veya aril )-4-fenil- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on'lar (3) elde edilmişti. Gerek alifatik ve gerekse aromatik ester karbetoksihidrazon'ların diğer aromatik primer aminlerle reaksiyonları incelenmemiştir ve bu inceleme bize, ester karbetoksihidrazon'ların aromatik primer aminlerle muamelesinden 3-alkil ( veya aril )-4-aril- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on'lar (4) in sentezi için bir genel metod ortaya koymamıza olanak sağlayabilirdi. Bu nedenle, çalışmamızın birinci bölümünde, alifatik ve aromatik ester karbetoksihidrazonlar'ın diğer bazı homoaromatik ve heteroaromatik primer aminlerle reaksiyonları incelendi.

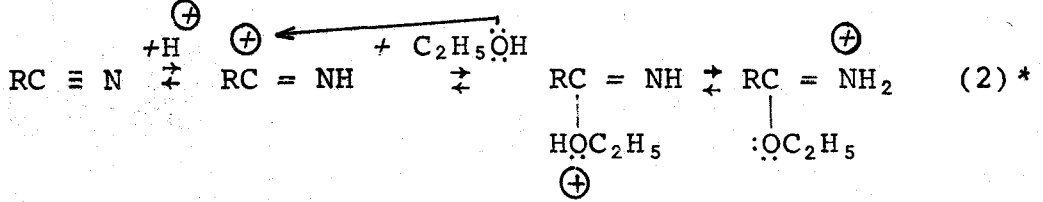
Çalışmamızda gerekli ester karbetoksihidrazonlar (1) in sentezi için önce alkil imidat hidroklorürler (iminoester hidroklorürler) (5) in elde edilmesi gerekmektedir<sup>1,2</sup> ki bu amaçla da Pinner Metodu<sup>4</sup>nun uygulanması yoluna gidildi (Denklem 1).



Bir nitril'in susuz bir çözücü ( genellikle susuz etil-eter ) deki çözeltisine yaklaşık 1,1 ekivalent miktarda susuz alkol ( genellikle mutlak etanol ) ilavesi ve karışımın 0°C civarında kuru ve gaz HCl ile aşırı doyurulmasıyla uygulanan Pinner Metodu için, bugün, aşağıda gösterilen reaksiyon mekanizması kabul edilmekteydi<sup>5</sup> ki bu mekanizma ; bir alkolün, - C  $\equiv$  N



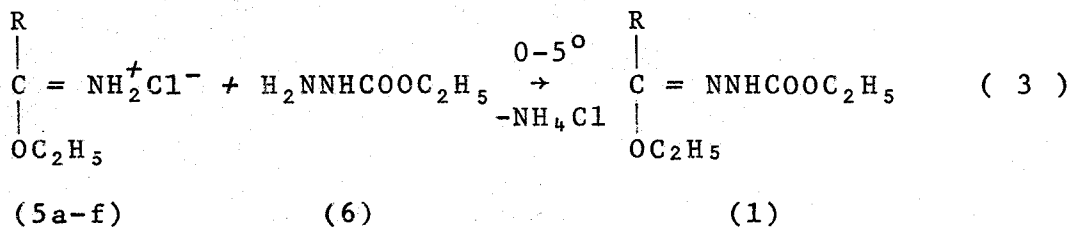
grubuna asitle katalizlenen, bir nükleofil katılmasını kapsama almaktaydı ( Denklem 2 ).



Çalışmamızda, Pinner Yöntemi'ne göre ;Asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ve etanol kullanılarak Etil imidoasetat hidroklorür (5a)<sup>6</sup> Fenil asetonitril ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$ ) ve etanol kullanılarak Etil imidofenilasetat hidroklorür (5b)<sup>7</sup>, Benzonitril ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ), ve etanol kullanılarak Etil imidobenzoat hidroklorür (5c)<sup>8</sup>, Propionitril ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ) ve etanol kullanılarak Etil imidopropionat hidroklorür (5d)<sup>6</sup>, n-Butironitril ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ ) ve etanol kullanılarak Etil imido-n-butirat hidroklorür (5e)<sup>9</sup> ve p-Tolunitril ( $(p\text{-})\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ) ile etanol kullanılarak da Etil imido-p-metil-benzoat hidroklorür (5f)<sup>10</sup> elde edildi.

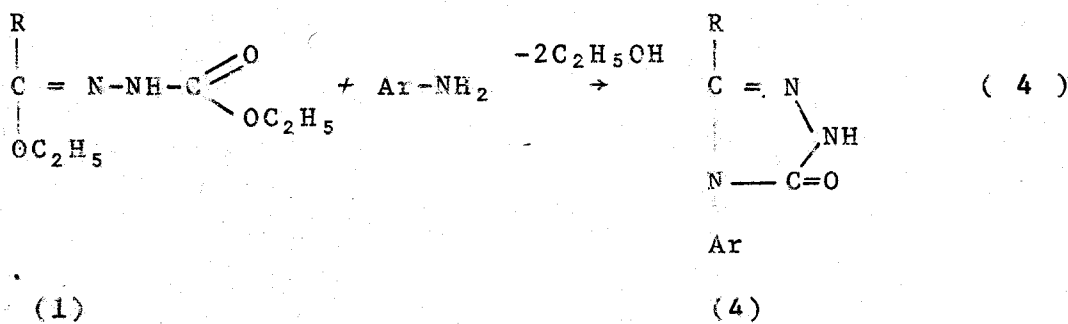
Ester karbetoksihidrazon'lar (1) in sentezi içinde M. Pesson ve çalışma arkadaşları tarafından önerilen yöntem<sup>1</sup> uygulandı ve mutlak etanolü ortamda,  $0-5^\circ\text{C}$  de, daha önce elde edilen etil imidat hidroklorür'ler (5), ayrı ayrı, Etil karbazat (Hidrazin Monokarboksilli Asit Etil Esteri) (6) ile reaksiyona sokuldu ( Denklem 3 ).

\* Reaksiyon mekanizması:  $\text{R}'\text{OR} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( Etanol ) örneği için gösterilmiştir.



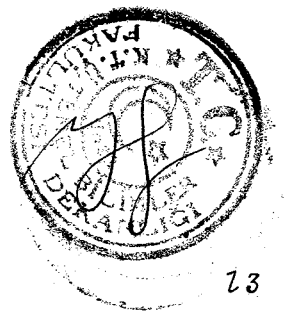
Etil karbazat'ın, ayrı ayrı, 5a, 5b ve 5c bileşikleri ile reaksiyonundan, sırasıyla; 1a, 1b ve 1c bileşikleri<sup>1</sup>, 5d ve 5e ile ayrı ayrı muamelesinden, sırasıyla; 1d ve 1e bileşikleri<sup>2</sup> ve 5f ile reaksiyonundan da; 1f bileşiği<sup>3</sup> elde edildi.

Bunu izleyerek, çalışmamızda elde edilen ester karbetoksihidrazonlar'ın değişik aromatik primer aminlerle muamelesine başvuruldu ve saptanan reaksiyon koşulları ( Bakınız denel kısım ) altında 3-alkil (veya aril)-4-aril- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on'lar (4) elde edildi ( Denklem 4 ).

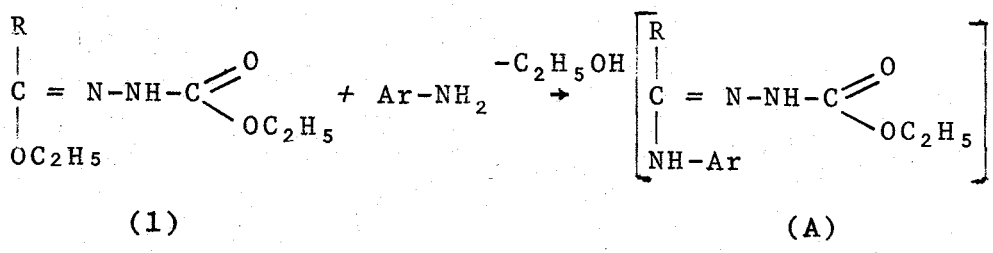


Azot atomuna bağlı -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> gruplarının amidleşmelerinin bir karboksilli esterin amidleşmesinden çok daha güç vukubulduğu bildirilmişti<sup>11</sup>. Bu gerçek gözönüne alınarak, denklem 4 ile gösterilen reaksiyonun, büyük bir olasılıkla, elde edile-





meyen bir intermediat (A) oluşumu üzerinden yürüdüğü düşünüle-  
bilirdi ( Denklem 5 ).



1a ve 1c nin ayrı ayrı p-toluidin (7) ile muamelesinden ,  
sırasıyla; 3-metil-4-p-tolil- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (8)\* ve  
3-fenil-4-p-tolil- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (9)\*\* , 1e ve 1c nin  
ayrı ayrı m-nitroanilin (10) ile muamelesinden ,sırasıyla; 3-n-  
propil-4-(m-nitrofenil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (11)ve 3-fenil-  
4-(m-nitrofenil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (12)\*\*\* ve 1b nin p-  
nitroanilin (13) ile reaksiyonundan da 3-benzil-4-(p-nitrofe-  
nil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (14) elde edildi. Benzer şekilde,

\* Bu bileşik başka yoldan daha önce elde edilmiş olup, bilinmek-  
te idi<sup>12</sup>.  
\*\*Bu bileşik farklı bir yöntem ile daha önce elde edilmişti ve  
bilinmekte idi<sup>12</sup>.  
\*\*\*Bu bileşik daha önce farklı bir yoldan elde edilmiş olup ,  
bilinmekte idi<sup>13</sup>.



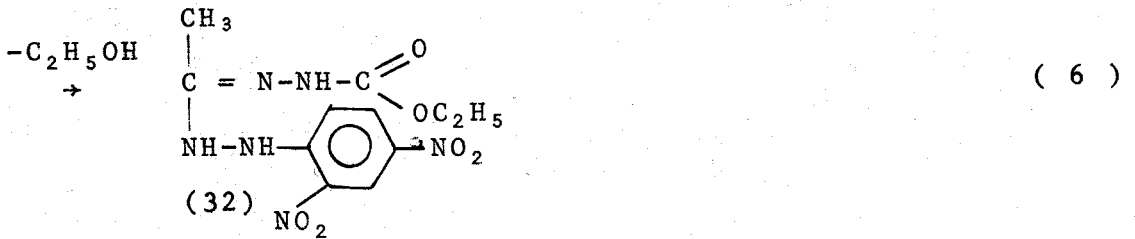
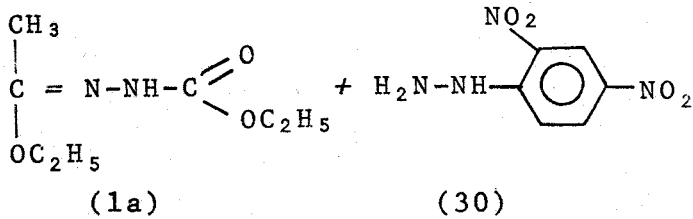
1d ve 1f nin  $\beta$ -Naftilamin (15) ile reaksiyonundan, sırasıyla ; 3-etil-4-( $\beta$ -naftil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (16) ve 3-p-totil-4-( $\beta$ -naftil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (17) ele geçti. Bir heteroaromatik amin olan 2-amino-piridin (18) in ayrı ayrı la ve 1d ile muamelesinden de, sırasıyla ; 3-metil-4-(2-piridil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (19) ve 3-etil-4-(2-piridil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (20) elde edildi. Benzer şekilde, 3-amino-piridin (21) in la ve 1c ile ayrı ayrı muamelesinden, sırasıyla ; 3-metil-4-(3-piridil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (22) ve 3-fenil-4-(3-piridil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (23) oluştu. 4-amino-piridin (24) in la, 1d ve 1c ile reaksiyonundan da, sırasıyla ; 3-metil-4-(4-piridil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (25) , 3-etil-4-(4-piridil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (26) ve 3-fenil-4-(4-piridil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (27) ele geçti.

Çalışmamızın ikinci bölümünde ise ester karbetoksihidrazonlar (1) in bazı hidrazin türevleri ile reaksiyonları incelendi.

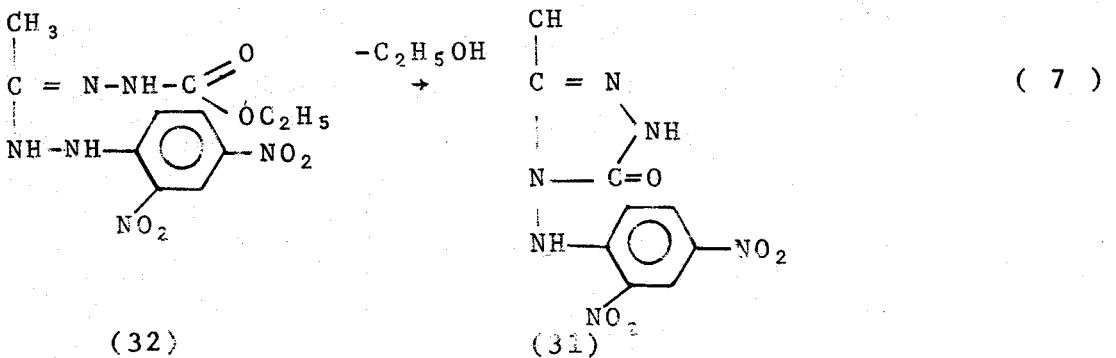
Daha önceki bir çalışmada<sup>3</sup> ester karbetoksihidrazonlar'ın hidrazin ile 3-alkil (veya aril)-4-amino- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on'lar (28) ı ve fenilhidrazin ile de 3-alkil (veya aril)-4-anilino- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on'lar (29) ı oluşturdukları saptanmıştı. Çalışmamızın bu bölümünde önce substitue fenilhidrazin'lerin ester karbetoksihidrazonlar ile reaksiyonları incelendi. İlk önce de la bileşiği 2,4-dinitrofenilhidrazin (30)



ile uygun koşullarda (Bakınız Denel Kısım) muamele edildi. Ancak bu muamelede beklenen 3-metil-4-(2,4-dinitroanilino)  $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (31) yerine  $N_{\beta}$ -(2,4-dinitrofenil) -asethidrazid karbetoksihidrazon (32) ele geçti (Denklem 6).



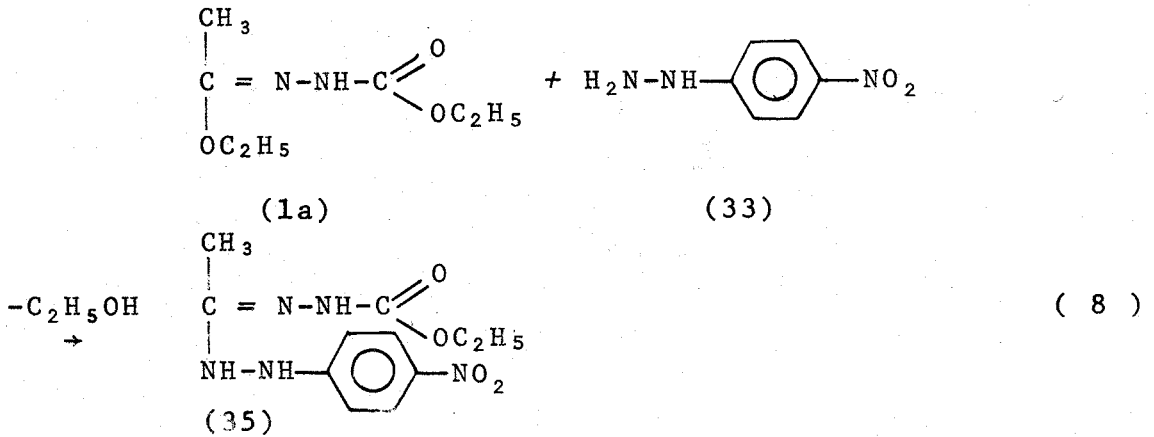
31 bileşiğinin 32'den 1 mol etanol eliminasyonu ile oluşumu beklenirdi (Denklem 7), ancak ; benzen halkasındaki nitro gruplarının sterik engellemesinin bu halka kapanmasına mani olduğu anlaşılmaktaydı.



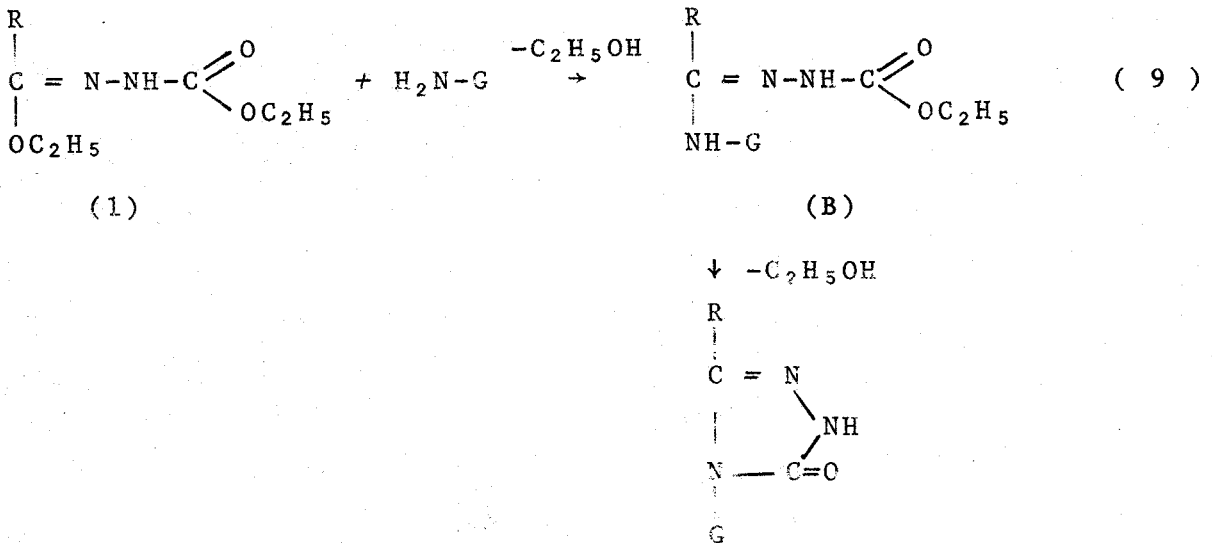
Benzer bir sterik engelleme la ile p-nitrofenilhidrazin (33) in reaksiyonu sırasında 3-metil-4-(p-nitroanilino)  $\Delta^2$  -



1,2,4-triazolin-5-on (34) bileşiğinin oluşmamasında da görüldü ve burada da 34 bileşiği yerine N<sub>β</sub>- (p-nitrofenil)-asethidrazid karbetoksihidrazon (35) ele geçti ( Denklem 8 ).



32 ve 35 bileşiklerinin elde edilişi, ester karbetoksihidrazonlar'ın -NH<sub>2</sub> grubu içeren bir bileşik ile reaksiyonunun bir intermediat(B) oluşumu üzerinden yürüdüğünü kanıtlamaktaydı ve ayrıca denklem 5 ile gösterilen reaksiyon yürüyüşünü de doğrulamaktaydı ( Denklem 9 ).

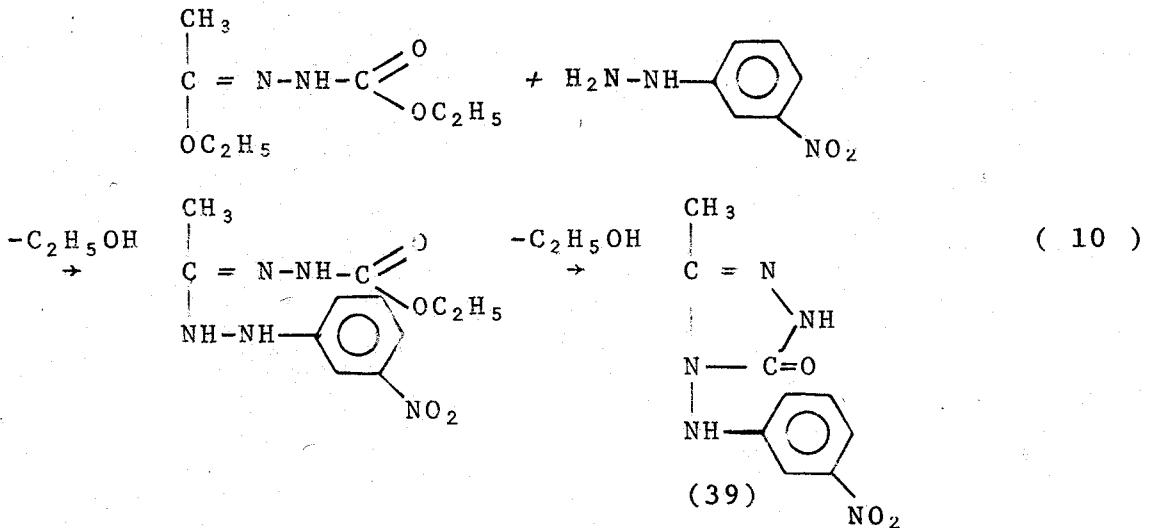


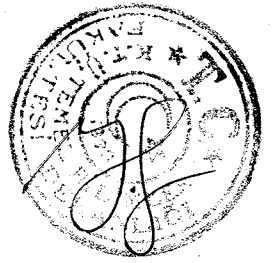


Ester karbetoksihidrazonlar'ın fenilhidrazin ile reaksiyonunda<sup>3</sup> B tipinden bir intermediat elde edilemeyişi ve doğrudan doğruya bir halka kapanmasının vukubulması, B tipinden bileşiklerin bu reaksiyonda ancak sterik engelleme bulunduğu zaman elde edilebileceklerini göstermekteydi.

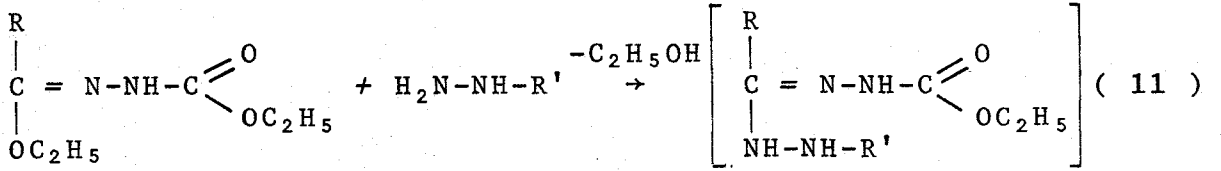
32 bileşiğinin izomer 36 strüktüründe ve 35 bileşiğinin de izomer 37 strüktüründe olabileceği akla gelebilirdi. Ancak, azot atomuna bağlı  $-COOC_2H_5$  grubunun amidleşmesinin -ki hidrazidleşme de bir amidleşme olarak kabul edilebilir- bir esterin amidleşmesinden çok daha güç ve ester karbetoksi hidrazon'lar da amidleşmenin  $R-C \leq OC_2H_5$  grubunda vukubulduğu<sup>3</sup> belirtilmişti ve bu nedenle de 36 ve 37 strüktürlerinin oluşumu düşünülemezdi.

1a bileşiğinin bir başka fenilhidrazin türevi olan m-nitrofenilhidrazin (38) ile reaksiyonu ise doğrudan doğruya bir halka kapanması ve 3-metil-4-(m-nitroanilino) - $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (39) oluşumu ile sonuçlandı ( Denklem 10 ).

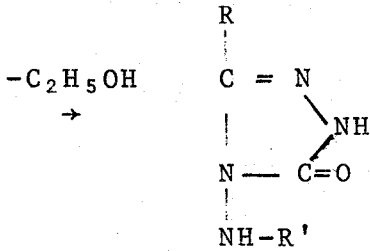




Çalışmamızın ikinci bölümünde substitue fenilhidrazinler ile reaksiyonları incelendikten sonra, ester kabetoksihidrazonların, bir alifatik hidrazin türevi ile reaksiyon verip vermeyeceği de incelendi. Bugüne dek incelenmemiş olan bu reaksiyon ile olumlu sonuç alınabilirse 3-alkil (veya aril) -4-alkil amino - $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on'lar (40) in elde edilmesi için bir genel metod ortaya konulabilirdi ( Denklem 11 ).

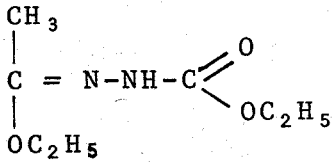


(1)

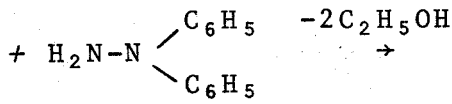


(40)

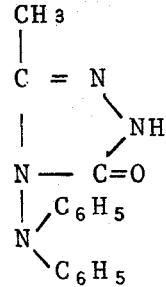
Nitekim 1a, 1c ve 1f'nin ayrı ayrı Metilhidrazin (41) ile muamelesinden, 40 tipinden, sırasıyla ; 3-metil-4-metil amino- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (42), 3-fenil-4-metilamino- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (43) ve 3-p-tolil-4-metilamino- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (44) bileşikleri elde edildi. 1a'nın N,N-difenilhidrazin (45) ile reaksiyonundan ise 3-metil-4-difenilamino- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (46) ele geçti ( Denklem 12 ).



(1a)



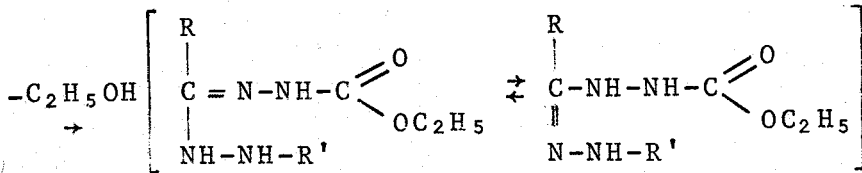
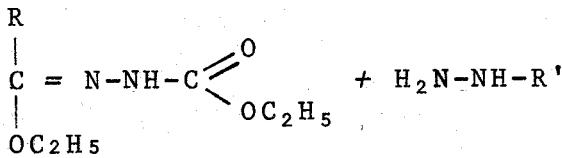
(45)



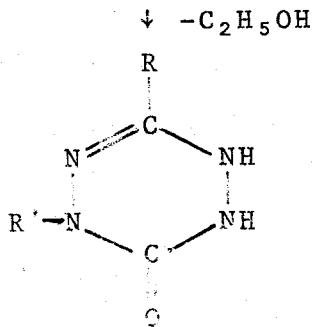
(46)

(12)

Çalışmamızın bu bölümünde elde ettiğimiz  $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on türevlerinden 39,42,43 ve 44 bileşiklerinin gerçek yapılarının izomer 1,2-dihidro-1,2,4,5-tetrazin türevleri (47) olabileceği de akla gelebilirdi (Denklem 13).



(13)



(47)

R= Alkil veya Aril  
R'=Alkil veya Aril



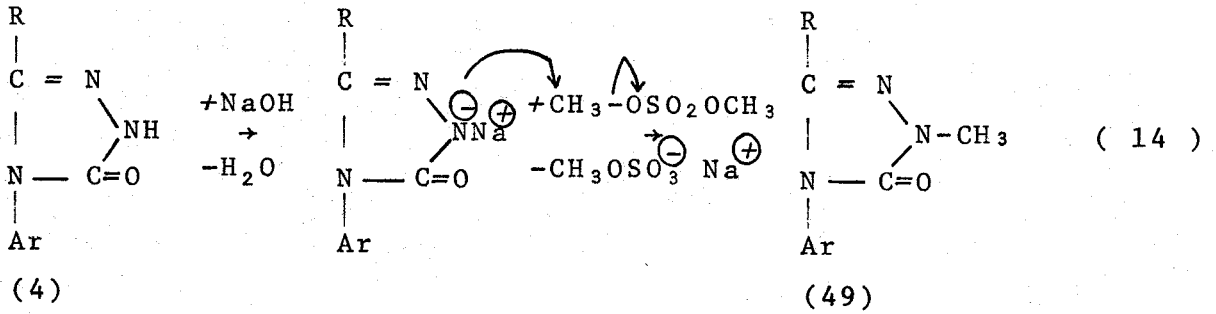
Ancak 1,2-dihidro-1,2,4,5-tetrazinler'in 100°C yukarısında stabil olmadıkları bildirilmişti<sup>14</sup> ve  $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on'ların ise çok stabil bileşikler oldukları bilinmekteydi<sup>2,3,15</sup>. 39,42,43 ve 44 bileşikleri ise 135-155°C arasındaki değişik temperatur aralıklarında elde edilmişlerdi ( Bakınız Denel Kısım ) ve bu nedenle bunların 1,2-dihidro-1,2,4,5-tetrazin türevleri olabileceği düşünülemezdi. Ayrıca bu bileşiklerin nmr spektrumları da  $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on struktürünü doğrulamaktaydı. Gerçekten 39,42,43 ve 44 bileşiklerinin nmr spektrumlarında halka NH protonu;  $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on halkası için karakteristik olan spektrum bölgesinde ( $\delta$  10.50-11.63 arasında), diğer NH protonu ise daha düşük  $\delta$  değerinde ( $\delta$  9.20-9.33 arasında) ortaya çıkmıştı. Oysa 1,2-dihidro-1,2,4,5-tetrazin'lerde her iki NH protonunun daha düşük  $\delta$  değerlerinde meydana çıkması beklenmekteydi<sup>3</sup>.

Çalışmamızın üçüncü bölümünde  $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on halkasında bir substitusyon reaksiyonu incelendi.  $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on halkasındaki NH protonunun asidik olduğu ve alkali hidroksitlerde tuz oluşumu ile çözünmeye neden olduğu bilinmekteydi<sup>3</sup>. Bu nedenle de elde ettiğimiz 3,4-disubstitue- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on'ların  $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on halkasında N-metillendirilmeleri olasılığı bulunabilirdi ve bu amaçla da metilendirme reaktifi olarak Dimetilsülfat (48) kullanılabilirdi ki böylece 1-metil-3-alkil (ve a aril)-4-aril- $\Delta^2$ -1,2,4-





triazolin-5-on'lar (49) elde edilebilirdi ( Denklem 14 ).



Nitekim 11,17 ve 19 bileşiklerinin, ayrı ayrı, NaOH çözeltisinde çözümleri ve soğukta dimetilsülfat ile muamele edilmesiyle (Bakınız Denel Kısım), 49 tipinden sırasıyla ; 1-metil-3-n-propil-4-(m - nitrofenil) - $\Delta^2$ -1,2,4- triazolin-5- on (50), 1-metil-3-p-tolil-4- ( $\beta$ -naftil) - $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (51) ve 1,3 -dimetil-4- ( 2 -piridil ) - $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin- 5- on (52) elde edildi.



## D E N E L K I S I M

### 3-metil-4-p-tolil- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (8)

la bileşiği (1.74 g, 0.01 mol) ile p-toluidin(1.07 g,0.01 mol) karışımı,yükseltme borusu içeren bir balon içinde 155-160° de 1.5 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan solid ürün etanol (% 95) den kristallendirildi.Ele geçen beyaz kristaller (1.114 g, % 58.9 verim) aynı çözücüden bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 8 bileşiği olarak identifie edildi:e.n.168-169°;ir(Nujol) 3180(NH),1710(C=O) ve 1615  $\text{cm}^{-1}$ (C=N)(Spektrum 1);nmr(DMSO-  $d_6$ )  $\delta$  2.03(s,3,CH<sub>3</sub>), 2.35 (s,3,C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>), 7.30 (s,4,aromatik H) ve 11.55 (s,1,NH) (Spektrum 2); kütle spektrumunda moleküler iyon: 189 (Spektrum 3).

*Anal.* C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O için :

Hesaplanan : C,63.47 ; H,5.86 ; N, 22.21

Bulunan : C,63.11 ; H,5.88 ; N, 22.40

Madde soğukta metanol, etanol, su ve etilasetatta az miktarda, sıcakta metanol, etanol, su ve etilasetat,benzen,toluen ve kloroformda oldukça fazla miktarda çözünmekte, petroleterinde ise hiç çözünmemekteydi.



3-fenil-4-p-tolil- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (9)

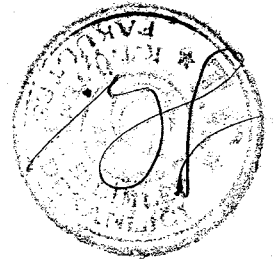
1c bileşiği ( 2,36 g, 0.01 mol ) ile p-toluidin ( 1.07 g, 0.01 mol) karışımı yükseltme borusu içeren bir balon içinde 190-195° de 2 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan solid ürün etilasetattan kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (1.06 g, % 42.23 verim) aynı çözücüden birkaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 9 bileşiği olarak identifie edildi: e.n. 245°; ir(Nujol) 3160 (NH), 1700 (C=O) ve 1590  $\text{cm}^{-1}$  (C=N) (Spektrum 4); nmr(DMSO- $d_6$ )  $\delta$  2.30 (s, 3, CH<sub>3</sub>), 7.17 (s, 4, aromatik H), 7.30 (s, 5, aromatik H) ve 12.10 (s, 1, NH) (Spektrum 5); kütle spektrumunda moleküler iyon : 251 (Spektrum 6).

*Anal.* C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O için :

Hesaplanan : C, 71.70; H, 5.21; N, 16.72.

Bulunan : C, 71.82; H, 5.26; N, 16.55.

Madde soğukta metanol, etanol, etilasetat ve toluende az miktarda, sıcakta metanol, etanol, etilasetat ve toluende oldukça fazla miktarda çözünmekte, petroleterinde ise hiç çözünmemekteydi.



3-n-propil-4-(m-nitrofenil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (11)

le bileşiği ( 4.04 g, 0.02 mol) ile m-nitroanilin (2.76 g, 0.02 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balon içinde 140-145° de 1.5 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan kıvamlı ürün sudan kristallendirildi. Ele geçen sarı kristaller (2.176 g, % 43.87 verim) aynı çözücüden bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 11 bileşiği olarak identifie edildi: e.n. 187°; ir( Nujol ) 3170 (NH), 1680 (C=O) ve 1580  $\text{cm}^{-1}$  (C=N) (Spektrum 7); nmr (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  0.80 (t, 3,  $\text{CH}_3$ ), 1.45 (q, 2,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_3$ ), 2.40 ( t,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_3$  ), 7.87 (m, 2, aromatik H), 8.30 (m, 2, aromatik H) ve 11.70 (s, 1, NH) (Spektrum 8); kütle spektrumunda moleküler iyon: 248 ( Spekt-rum 9).

Anal.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$  için :

Hesaplanan : C, 53.22; H, 4.87; N, 22.56.

Bulunan : C, 53.30; H, 5.19; N, 22.23.

Madde soğukta metanol, etanol, etilasetat, benzen, toluen ve kloroformda az miktarda, sıcakta metanol, etanol, etilasetat, benzen, toluen, kloroform ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, petroleterinde ise hiç çözünmemekteydi.



3-fenil-4-(m-nitrofenil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (12)

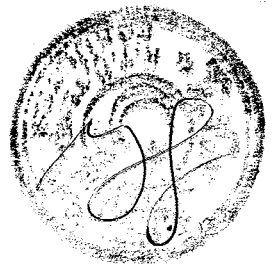
1c bileşiği (2.36 g, 0.01 mol) ile m-nitroanilin (1.38 g, 0.01 mol) karışımı yükseltme borusu içeren bir balon içinde 165-170° de 2 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan solid ürün etanol (% 95) den kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (0.8035 g, % 28.49 verim) aynı çözücüden bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 12 bileşiği olarak identifie edildi: e.n. 245-247°; ir(Nujol) 3180(NH), 1683 (C=O), ve 1610 cm<sup>-1</sup> (C=N) (Spektrum 10); nmr(DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  7.43 (s, 5, aromatik H), 7.75 (m, 2, aromatik H), 8.30 (d, 2, aromatik H) ve 11.50 (s, 1, NH) (Spektrum 11); kütle spektrumunda moleküler iyon: 282 (Spektrum 12).

*Anal.* C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> için :

Hesaplanan : C, 59.57; H, 3.57; N, 19.84.

Bulunan : C, 59.44; H, 3.79; N, 19.99.

Madde soğukta metanol, etanol, etilasetat, toluen, kloroform ve dioksanda az miktarda çözünmekte, sikloheksan ve petroleterinde ise hiç çözünmemekteydi.



3-benzil-4-(p-nitrofenil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (14)

1b bileşiği (2.5 g, 0.01 mol) ile p-nitroanilin ( 1.38 g, 0.01 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balon içinde 155-165° de 1.5 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan sarı kıvamlı ürün sudan kristallendirildi. Ele geçen sarı kristaller (1.44 g, % 48.65 verim) aynı çözücünden bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 14 bileşiği olarak idendifie edildi: e.n.125°; ir( KBr ) 3180(NH), 1695(C=O) ve 1600 cm<sup>-1</sup> (C=N) (Spektrum 13); nmr(DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  3.20(s,2,CH<sub>2</sub>), 6.35(m,5,aromatik H), 6.83(d,2,aromatik H) 7.50(d,2,aromatik H) ve 12.00 ( s,1,NH ) ( Spektrum 14); kütle spektrumunda moleküler iyon: 297 (Spektrum 15).

*Anal.* C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> için :

Hesaplanan: C, 60.81; H, 4.07; N, 18.91.

Bulunan : C, 60.46; H, 4.28; N, 19.01.

Madde soğukta metanol, etanol, etilasetat, benzen, toluen, kloroform ve dioksanda az miktarda, sıcakta metanol, etanol, etilasetat, benzen, toluen, kloroform, dioksan ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, petroleterinde ise hiç çözünmemekteydi.



3-etil-4-( $\beta$ -naftil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (16)

1d bileşiği (0.940 g, 0.005 mol) ile  $\beta$ -naftilamin (0.715 g, 0.005 mol) karışım, yükseltme borusu içeren bir balon için - de 165-170° de 1.5 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan solid ürün etanol (% 95) den kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (0.365 g, % 30.54 verim) aynı çözücünden bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 16 bileşiği olarak idendifie edildi: e.n.199-200°; ir(Nujol) 3180(NH), 1700 (C=O) ve 1610  $\text{Cm}^{-1}$  ( C=N ) ( Spektrum 16); nmr(DMSO- $d_6$ )  $\delta$  1.00 (t,3,CH<sub>3</sub>), 2.45 (d,2,CH<sub>2</sub>), 7.60( s,3, aromatik H), 8.00 (s,4,aromatik H) ve 11.70(s,1,NH) ( Spektrum 17); kütle spektrumunda moleküler iyon: 239 (Spektrum 18).

*Anal.* C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O için :

Hesaplanan : C,70.28; H,5.48; N,17.56.

Bulunan : C,70.65; H,5.77; N,17.69.

Madde soğukta metanol, etanol, etilasetat ve dioksanda az miktarda, sıcakta metanol, etanol, etilasetat ve dioksanda oldukça fazla miktarda çözünmekte, benzende az, kloroform ve petroleterinde ise hiç çözünmemekteydi.



3-p-tolil-4-( $\beta$ -naftil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (17)

1f bileşiği (1.25 g, 0.005 mol) ile  $\beta$ -naftilamin (0.715 g, 0.005 mol) karışımı yükseltme borusu içeren bir balon içinde 175-180° de 2 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan solid ürün etanol (% 95) den kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (0.723 g, % 47.84 verim) aynı çözücüden bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 17 bileşiği olarak identifie edildi: e.n.265°; ir(Nujol) 3180 (NH), 1705 (C=O) ve 1610 cm<sup>-1</sup> (C=N) (Spektrum 19); nmr(DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  2.20 (s,3,CH<sub>3</sub>),7.00-8.20 (m,11,aromatik H) ve 12.20(s,1,NH) (Spektrum 20); kütle spektrumunda moleküler iyon: 302 (Spektrum 21).

*Anal.* C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O için :

Hesaplanan : C,75.73; H,5.02; N,13.94.

Bulunan : C,75.48; H,5.29; N,13.96.

Madde soğukta metanol, etanol, etilasetat, kloroform, toluen, benzen, dioksan ve suda çözünmemekte, sıcakta metanol, etanol, etilasetat, toluen, benzen, su ve kloroformda az miktarda çözünmekte, petrole erinde ise hiç çözünmemekteydi.





3-metil-4-(2-piridil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (19)

1a bileşiği (1.74 g, 0.01 mol) ile 2-aminopiridin (0.94 g, 0.01 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balon içinde 130-135° de 1.5 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan solid ürün etilasetattan kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (0.394 g, % 22.4 verim) aynı çözücüden bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 19 bileşiği olarak identifie edildi: e.n.214-215°;  $\nu$ (KBr) 3180 (NH), 1720 (C=O) ve 1585  $\text{cm}^{-1}$  (C=N)(Spektrum 22); nmr(DMSO- $d_6$ )  $\delta$  2.25(s,3,CH<sub>3</sub>),7.23-8.05(m,4,aromatik H)ve 11.60 (s,1,NH) (Spektrum 23); kütle spektrumunda moleküler iyon: 177 (Spektrum 24).

*Anal.* C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O için :

Hesaplanan : C,54.54; H,4.57; N,31.80.

Bulunan : C,54.58; H,4.47; N,31.58.

Madde soğukta metanol, etanol, etilasetat, kloroform, dioksan, toluen ve benzende az miktarda, sıcakta metanol, etanol, etilasetat, dioksan, toluen, kloroform ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, petroleteri ve sikloheksanda hiç çözünmemekteydi.



3-etil-4-(2-piridil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (20)

1d bileşiği (0.94 g, 0.005 mol) ile 2-aminopiridin ( 0.47 g, 0.005 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balon içinde 160-165° de 1.5 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan solid ürün sikloheksandan kristallendirildi. Ele geçen beyaz ürün (0.259 g, % 27.3 verim ) aynı çözücüden bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 20 bileşiği olarak identifie edildi: e.n.161°; ir(KBr) 3200 (NH), 1725 (C=O) ve 1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=N) (Spektrum 25); nmr(DMSO- $d_6$ )  $\delta$  0.25 (t,3,CH<sub>3</sub>), 1.90 (q,2,CH<sub>2</sub>), 6.40-7.25 (m,3,aromatik H) , 7.85 (s,1,aromatik H) ve 11.53 ( s,1,NH ) ( Spektrum 26)kütle spektrumunda moleküler iyon: 190 (Spektrum 27).

*Anal.* C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O için :

Hesaplanan : C,56.83; H,5.30; N,29.46.

Bulunan : C,56.73; H,5.34; N,30.00.

Madde soğukta metanol, etanol,etilasetat, benzen, toluen, aseton ve kloroformda oldukça fazla, su, petroleteri ve sikloheksanda az miktarda çözünmekte,sıcakta metanol, etanol, etilasetat, benzen, toluen, aseton, kloroform, su, petroleteri ve sikloheksanda kolaylıkla çözünmekteydi.



3-metil-4-(3-piridil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (22)

1a bileşiği (1.74 g, 0.01 mol) ile 3-aminopiridin (0.94 g, 0.01 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balon içinde 130-135° de 1.5 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan solid ürün etilasetattan kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (0.365 g, % 20.74 verim) aynı çözücüden bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 22 bileşiği olarak tanımlanmıştır: e.n.180°;ir (KBr) 3190 (NH), 1720 (C=O) ve 1590  $\text{cm}^{-1}$  (C=N) (Spektrum 28); nmr(DMSO- $d_6$ )  $\delta$  1.30 (s,3,CH<sub>3</sub>), 6.80 (m,2,aromatik H), 7.65 (d,2,aromatik H) ve 12.90 (s,1,NH) (Spektrum 29); kütle spektrumunda moleküler iyon: 177 (Spektrum 30).

*Anal.* C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O için :

Hesaplanan : C,54.54; H,4.57; N,31.80.

Bulunan : C,54.76; H,4.50; N,31.81.

Madde soğukta metanol, etanol, etilasetat, benzen, toluen, aseton, dioksan, kloroform ve suda az miktarda, sıcakta metanol, etanol, etilasetat, benzen, toluen, aseton, dioksan, kloroform ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, petroleri ve sikloheksanda hiç çözünmemekteydi.



3-fenil-4-(3-piridil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (23)

1c bileşiği (1.18 g, 0.005 mol) ile 3-aminopiridin (0.47 g, 0.005 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balon içinde 150-155° de 2 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan kıvamlı ürün etanol (% 95) den kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (0.375 g, % 31.5 verim) aynı çözücüden bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 23 bileşiği olarak identifie edildi: e.n. 216°; ir(KBr) 3160 (NH), 1685 (C=O) ve 1575 cm<sup>-1</sup> (C=N) (Spektrum 31); nmr (DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  7.20-7.70 (m,9,aromatik H) ve 12.13 (s,1,NH) (Spektrum 32); kütle spektrumunda moleküler iyon: 238 (Spektrum-33).

*Anal.* C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O için :

Hesaplanan : C,65.54; H,4.23; N,23.52.

Bulunan : C,65.67; H,4.33; N,23.69.

Madde soğukta metanol, etanol, etilasetat, su ve dioksan- da az miktarda, sıcakta metanol, etanol, etilasetat, dioksan, kloroform, benzen, toluen ve suda oldukça fazla miktarda çö- zünmekte, petroleterinde ise hiç çözünmemekteydi.



3-metil-4-(4-piridil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (25)

la bileşiği (1.74 g, 0.01 mol) ile 4-aminopiridin(0.94 g, 0.01 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balon içinde 160-165° de 1.5 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan solid ürün etanol (% 95) den kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (1.200 g, % 68.2 verim) aynı çözücünden bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 25 bileşiği olarak identifie edildi: e.n.272°; ir(KBr) 3190 (NH),1730 (C=O) ve 1595 cm<sup>-1</sup> (C=N) (Spektrum 34); nmr(DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  1.40 (s,3,CH<sub>3</sub>),6.57 (d,2,aromatik H),7.75 (d,2,aromatik H) ve 11.66 (s,1,NH) (Spektrum 35); kütle spektrumunda moleküler iyon: 177 (Spektrum 36).

*Anal.* C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O için :

Hesaplanan : C,54.54; H,4.57; N,31.80.

Bulunan : C,54.46; H,4.56; N,31.65.

Madde soğukta kloroformda az miktarda,sıcakta metanol , etanol, etilasetat, dioksan, kloroform ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, benzen, petroleteri ve sikloheksanda hiç çözünmemekteydi.



3-etil-4-(4-piridil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (26)

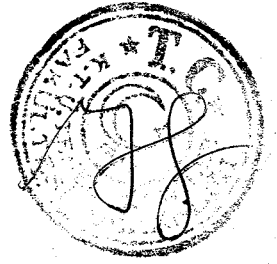
1d bileşiği (0.94 g, 0.005 mol) ile 4-aminopiridin ( 0.47 g, 0.05 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balon için - de 165-170° de 1.5 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan solid ürün etilasetattan kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (0.669 g, % 70.42 verim) aynı çözücünden bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 26 bileşiği olarak identifie edildi: e.n.184°; ir (KBr) 3180 (NH), 1710 (C=O) ve 1585  $\text{cm}^{-1}$  (C=N) (Spektrum 37) ; nmr(DMSO- $d_6$ )  $\delta$  0.40 (t,3,CH<sub>3</sub>), 1.85 (q,2,CH<sub>2</sub>), 6.80 (d,2,aromatik H), 7.95 (d,2,aromatik H) ve 11.70 ( s,1,NH ) ( Spektrum 38); kütle spektrumunda moleküler iyon: 191 (Spektrum 39).

*Anal.* C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O için :

Hesaplanan : C,56.83; H,5.30; N,29.45.

Bulunan : C,56.49; H,5.08; N,29.46.

Madde soğukta kloroform, dioksan ve suda az miktarda, sıcakta metanol, etanol, etilasetat, benzen, toluen, kloroform , dioksan ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, petroleterinde ise hiç çözünmemekteydi.



3-fenil-4-(4-piridil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (27)

1c bileşiği (1.18 g, 0.005 mol) ile 4-aminopiridin (0.47 g, 0.005 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balon içinde 165-170° de 2 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan kıvamlı ürün etilasetat/petroleteri (1:1) den kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (0.680 g, % 57.14 verim) aynı çözücü karışımından bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 27 bileşiği olarak identifie edildi: e.n.212°; ir(KBr) 3190(NH), 1695 (C=O) ve 1590 cm<sup>-1</sup> (C=N) (Spektrum 40); nmr(DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  6.55(m,7, aromatik H), 7.80(d,2,aromatik H) ve 12.00(s,1,NH)(Spektrum 41);kütle spektrumunda moleküler iyon: 238 (Spektrum 42).

*Anal.* C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O için :

Hesaplanan : C,65.54; H,4.23; N,23.52.

Bulunan : C,65.51; H,4.23; N,23.61.

Madde soğukta aseton ve kloroformda oldukça fazla miktarda, metanol, etanol, etilasetat, toluen ve suda az miktarda çözünmekte, sıcakta metanol, etanol, etilasetat, toluen ve suda kolaylıkla çözünmekte, petroleteri ve sikloheksanda hiç çözünmemekteydi.



$N_8$ -(2,4-dinitrofenil)-asethidrazid karbetoksihidrazon (32)

la bileşiği (3.48 g, 0.02 mol) ile 2,4-dinitrofenilhidrazin (3.96 g, 0.02 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balon içinde 135-140° de 1.5 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan solid ürün etanol (% 95) den kristallendirildi. Ele geçen kırmızı renkli kristaller (2.772 g, % 42.52 verim) aynı çözücüden bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 32 bileşiği olarak identifiye edildi: e.n.192°; ir(Nujol) 3250(NH), 1695 (C=O) ve 1615 cm<sup>-1</sup> (C=N)(Spektrum 43); nmr(DMSO-d<sub>6</sub>) δ 1.22 (t,3,CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>), 2.04 (s,3,CH<sub>3</sub>),4.10(q,2,CH<sub>2</sub>), 7.45(d,1,aromatik H), 8.04(s,1,aromatik H), 8.20(s,1,aromatik H), 8.33(d,2,NH NH) ve 10.73(s,1,NH) (Spektrum 44); kütle spektrumunda moleküler iyon: 326 (Spektrum 45).

Anal. C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> için :

Hesaplanan : C,40.49; H,4.32; N,25.75.

Bulunan : C,40.75; H,4.57; N,25.57.

Madde soğukta metanol, etanol, etilasetat, benzen, toluen, dioksan ve kloroformda az miktarda, sıcakta metanol, etanol, etilasetat, benzen, toluen, dioksan, kloroform ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, sikloheksan ve petroleterinde hiç çözünmemekteydi.





$N_8$ -(p-nitrofenil)-asethidrazid karbetoksihidrazon (35)

la bileşiği (1.74 g, 0.01 mol) ile p-nitrofenilhidrazin (1.53 g, 0.01 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balon içinde 150-155° de 1.5 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan solid ürün etanol (% 95) den kristallendirildi. Ele geçen kırmızı renkli kristaller (1.266 g, % 45 verim) aynı çözücünden bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 35 bileşiği olarak identifie edildi: e.n. 198°; ir(KBr) 3270(NH);1715(C=O) ve 1595  $cm^{-1}$ (C=N) (Spektrum 46); kütle spektrumunda moleküler iyon: 281 (Spektrum 47).

*Anal.*  $C_{11}H_{15}N_5O_4$  için :

Hesaplanan : C,46.97; H,5.38; N,24.90.

Bulunan : C,46.73; H,5.43; N,24.78.

Madde soğukta metanol, etanol, etilasetat, benzen, dioksan, aseton ve suda az miktarda çözünmekte, sıcakta metanol, etanol, etilasetat, benzen, dioksan, aseton ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, petroleterinde ise hiç çözünmemektedir.



3-metil-4-(m-nitroanilino)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (39)

la bileşiği ( 1.74 g, 0.01 mol ) ile m-nitrofenilhidrazin (1.53 g, 0.01 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balon içinde 145-150° de 1.5 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan solid ürün etanol (% 95) den kristallendirildi. Ele geçen sarı renkli kristaller (0.640 g, % 27.23 verim) aynı çözücüden bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 39 bileşiği olarak identifie edildi: e.n.225°; ir(KBr) 3290 ve 3180 (NH),1685(C=O) ve 1595 cm<sup>-1</sup> (C=N) (Spektrum 48); nmr(DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  2.05( s,3,CH<sub>3</sub> ), 6.87-7.68 (m,4,aromatik H),9.33(s,1,NNH) ve 11.63(s,1,NH) (Spektrum 49); kütle spektrumunda moleküler iyon: 235 (Spektrum 50).

*Anal.* C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>O için :

Hesaplanan : C,45.96; H,3.86; N,29.77.

Bulunan : C,45.88; H,3.89; N,30.04.

Madde soğukta metanol, etanol,etilasetat, dioksan ve asetonunda az miktarda,sıcakta metanol, etanol, etilasetat,dioksan,aseton,benzen, toluen,kloroform ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, petroleterinde ise hiç çözünmemekteydi.



3-metil-4-metilamino- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (42)

la bileşiği (1.74 g, 0.01 mol) ile metilhidrazin (0.46 g, 0.01 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balon içinde 135-140° de 1.5 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan kıvamlı ürün petroleteri/etilasetat (1:1) den kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (0.365 g, % 28.52 verim) aynı çözücü karışımından bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 42 bileşiği olarak identifie edildi: e.n. 112°; ir(CHCl<sub>3</sub>) 3200 (NH), 1700 (C=O) ve 1590 cm<sup>-1</sup> (C=N) (Spektrum 51); kütle spektrumunda moleküler iyon: 128 (Spektrum 52).

*Anal.* C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O için :

Hesaplanan : C, 37.49; H, 6.29; N, 43.73.

Bulunan : C, 37.21; H, 6.49; N, 43.81.

Madde soğukta metanol, etanol, etilasetat, kloroform, benzen, dioksan, toluen, aseton ve suda oldukça, sıcakta metanol, etanol, etilasetat, kloroform, benzen, dioksan, toluen, aseton ve suda kolaylıkla çözünmekte, petroleteri ve sikloheksanda hiç çözünmemekteydi.



3-fenil-4-metilamino- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (43)

1c bileşiği (2.36 g, 0.01 mol) ile metilhidrazin (0.46 g, 0.01 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balon içinde 135-140° de 2 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan kıvamlı ürün benzen/petroleteri (1:1) den kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (0.65 g, % 42.21 verim) aynı çözücü karışımından bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 43 bileşiği olarak identifie edildi: e.n.164°; ir(KBr) 3200 ve 3100 (NH)1660 (C=O) ve 1610  $\text{cm}^{-1}$  (C=N) (Spektrum 53); nmr(DMSO- $d_6$ )  $\delta$  3.12 (s,3,CH<sub>3</sub>), 7.70-8.20(m,5,aromatik H),9.20 (s,1,NH) ve 10.55(s,1,NH) (Spektrum 54); kütle spektrumunda moleküler iyon: 190 (Spektrum 55).

*Anal.* C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O için :

Hesaplanan : C,56.83; H,5.30; N,29.45.

Bulunan : C,56.77; H,5.50; N,29.44.

Madde soğukta metanol, etanol, etilasetat, benzen,toluen, dioksan,kloroform ve suda oldukça fazla miktarda, sıcakta metanol, etanol, etilasetat, benzen,toluen, dioksan, kloroform ve suda kolaylıkla çözünmekte, petroleterinde ise hiç çözünmekteydi.



3-p-tolil-4-metilamino- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (44)

İf bileşiği (2.50 g, 0.01 mol) ile metilhidrazin (0.46 g, 0.01 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balonda 150-155° de 2 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan kıvamlı ürün etilasetat/petroleteri (1:1) den kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (1.20 g, % 58.82 verim) aynı çözücü karışımından bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 44 bileşiği olarak identifie edildi: e.n.184°; ir(KBr) 3210(NH),1700(C=O) ve 1615 cm<sup>-1</sup>(C=N) (Spektrum 56); nmr(DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  2.70( s,3,CH<sub>3</sub> ), 3.10(s,3,NCH<sub>3</sub>), 7.55(d,2,aromatik H), 7.95(d,2,aromatik H), 9.15( s,1,NNH ) ve 10.50(s,1,NH) (Spektrum 57);kütle spektrumunda moleküler iyon: 204 (Spektrum 58).

*Anal.* C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O için :

Hesaplanan : C,58.81; H,5.92; N,27.43.

Bulunan : C,58.73; H,6.10; N,27.76.

Madde soğukta metanol, etanol, etilasetat, dioksan, benzen, toluen ve suda az miktarda, sıcakta metanol, etanol, etilasetat, dioksan, benzen, toluen ve suda oldukça fazla miktarda çözünmekte, petroleteri ve sikloheksanda hiç çözünmemekteydi.



3-metil-4-difenilamino- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (46)

la bileşiği (1.74 g, 0.01 mol) ile 1,1 - difenilhidrazin (1.84 g, 0.01 mol) karışımı, yükseltme borusu içeren bir balon içinde 135-140° de 1.5 saat ısıtıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan kıvamlı ürün etilatetat/petroleteri(1:1)den kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (0.880 g, % 33.1 verim) aynı çözücü karışımından bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 46 bileşiği olarak identifie edildi: e.n.235-236; ir(KBr) 3170(NH), 1695(C=O) ve 1585 cm<sup>-1</sup> (C=N) (Spektrum 59); nmr(DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  2.08(s, 3, CH<sub>3</sub>), 6.80-7.45 [m, 10, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] ve 11.73(s, 1, NH) (Spektrum 60); kütle spektrumunda moleküler iyon: 266 (Spektrum 61).

Anal. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O için

Hesaplanan : C, 67.65; H, 5.30; N, 21.04.

Bulunan : C, 67.49; H, 5.17; N, 21.24.

Madde soğukta kloroform ve asetonda oldukça fazla, metanol, etanol, etilasetat, benzen, dioksan, toluen, karbon tetraklorür ve suda az miktarda çözünmekte, sıcakta metanol, etanol, etilasetat, benzen, dioksan, toluen, karbontetraklorür, kloroform ve suda kolaylıkla çözünmekte, petroleterinde ise hiç çözünmemekteydi.



1-metil-3-n-propil-4-(m-nitrofenil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on(50)

11 bileşiği (2.48 g, 0.01 mol) kapalı bir balonda 6 ml. 2N NaOH da çözüldü. Bunun üzerine karıştırılarak dimetilsülfat (1.38 g, 0.011 mol) ilave edildi. Dıştan soğutularak 1/2 saat karıştırıldı. Oluşan solid ürün soğuk suyla yıkanarak kurutulduktan sonra petroleteri/etilasetat (1:1) den kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (1.653 g, % 63.09 verim) aynı çözücü karışımından bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 50 bileşiği olarak identifie edildi: e.n.122<sup>o</sup>;ir(KBr) 1710(C=O)ve 1610 cm<sup>-1</sup> (C=N) (Spektrum 62); nmr(DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  1.07(t,3,CH<sub>3</sub>), 1.66( m,2,CH<sub>2</sub> ) , 2.55(t,3,CH<sub>2</sub>) 3.50(s,3,NCH<sub>3</sub>) 7.87(m,2,aromatik H), ve 8.25 (m, 2,aromatik H) (Spektrum 63);kütle spektrumunda moleküler iyon: 262 (Spektrum 64).

*Anal.* C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> için :

Hesaplanan : C,54.96; H,5.38; N,21.36.

Bulunan : C,55.14; H,5.24; N,21.42.

Madde soğukta metonal, etanol,etilasetat, benzen, toluen, kloroform ve dioksanda az miktarda çözünmekte,sıcakta metanol , etanol, etilasetat, benzen , toluen, kloroform ve dioksanda kolaylıkla çözünmekte, petroleterinde ise az miktarda çözünmekteydi.



1-metil-3-p-tolil-4( $\beta$ -naftil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (51)

17 bileşiği ( 3.01 g, 0.01 mol.) kapalı bir balonda 6 ml. 2N NaOH da çözüldü. Bunun üzerine karıştırılarak dimetilsülfat (1.38 g, 0.011 mol) ilave edildi. Dıştan soğutularak 1/2 saat karıştırıldı. Oluşan solid ürün soğuk suyla yıkanarak kurutulduktan sonra petroleteri/etilasetat (1:1) den kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (2.467 g, % 78.31 verim) aynı çözücü karışımından bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 51 bileşiği olarak identifie edildi: e.n.194°; ir (KBr) 1720( C=O) ve 1600 cm<sup>-1</sup> (C=N) (Spektrum 65); nmr ( DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  2.20 (s, 3, CH<sub>3</sub>), 3.43( s, 3, NCH<sub>3</sub>), 7.00-8.03 (m, 11, aromatik H) (Spektrum 66); kütle spektrumunda moleküler iyon: 315 (Spektrum 67).

*Anal.* C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O için :

Hesaplanan : C, 76.17; H, 5.43; N, 13.33.

Bulunan : C, 76.12; H, 5.33; N, 13.61.

Madde soğukta metanol, etanol, etilasetat, benzen, toluen, dioksan ve kloroformda az miktarda çözünmekte, sıcakta metanol, etanol, etilasetat, benzen, toluen, dioksan ve kloroformda oldukça fazla miktarda, petroleterinde ise az miktarda çözünmekteydi.





1,3-dimetil-4-(2-piridil)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on (52)

19 bileşiği (1.760 g, 0.01 mol) kapalı bir balonda 6 ml. 2N NaOH da çözüldü. Bunun üzerine karıştırılarak dimetilsülfat (1.38 g, 0.011 mol) ilave edildi. Dıştan soğutularak 1 saat karıştırıldıktan sonra oluşan solid ürün petroleterinden kristallendirildi. Ele geçen beyaz kristaller (0.985 g, % 51.84 verim) aynı çözücüden bir kaç defa daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulduktan sonra 52 bileşiği olarak identifie edildi: e.n.  $120^{\circ}$ ; ir(KBr) 1700(C=O) ve  $1525\text{ cm}^{-1}$  (C=N) (Spektrum 68); nmr(DMSO- $d_6$ )  $\delta$  2.20(s, 3, CH<sub>3</sub>), 3.25(s, 3, NCH<sub>3</sub>), 7.00-7.80(m, 3, aromatik H) ve 8.20(d, 1, aromatik H) (Spektrum 69); kütle spektrumunda moleküler iyon: 190 (Spektrum 70).

*Anal.* C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O için :

Hesaplanan : C, 56.83; H, 5.30; N, 29.46.

Bulunan : C, 56.71; H, 5.30; N, 29.34.

Madde soğukta metanol, etanol, etilasetat, benzen, toluen, dioksan, kloroform ve suda kolaylıkla çözünmekte, sıcakta ise petroleterinde oldukça fazla miktarda çözünmekteydi.

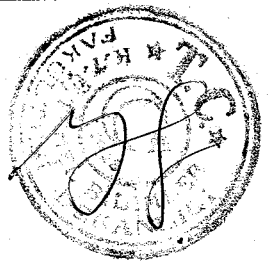


## TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmamızda kullanılan homoaromatik ve heteroaromatik primer aminlerle ester karbetoksihidrazonlar'ın 3-alkil (veya aril)-4-aril- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on'lar (4) 1 oluşturması bu reaksiyonun 4 tipinden bileşiklerin elde edilmesinde bir genel metod niteliği taşıdığını ortaya koymaktaydı. Çeşitli koşullar altında uygulanan bu reaksiyonda en yüksek verime, çözücü kullanmaksızın bir ester karbetoksihidrazon ile bir aromatik primer aminin belirli bir süre ısıtılması ile varılmaktaydı. Aynı durum çalışmamızda kullanılan hidrazin türevleriyle vukubulan reaksiyonlarda da gözlenmekteydi.

30 ve 33 bileşiklerinin 1a ile reaksiyonunda 32 ve 35 bileşiklerinin oluşumu, ester karbetoksihidrazon'ların  $-NH_2$  grubu içeren bileşiklerle reaksiyonunun bir intermediyat oluşumu üzerinden vukubulduğunu kanıtlamaktaydı (Bakınız denklem 5 ve 9).

Çalışmalarımızda kullanılan hidrazin türevleriyle varılan sonuçlar, eğer bir sterik engelleme yoksa, ester karbetoksihidrazon'ların alkil-veya arilhidrazin'ler ile reaksiyonlarının, 3-alkil (veya aril)-4-alkilamino (veya arilamino)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on'lar ( $R'$ =alkil yada aril olmak üzere 40 tipinden bileşikler) in elde edilmesinde bir genel yöntem olabilece-



ğini göstermekteydi. Ayrıca bu reaksiyonlarda izomer 1,2-dihidro-1,2,4,5 - tetrazin'ler (47) e varılmadığı da saptanmaktaydı (Bakınız Teorik Kısım).

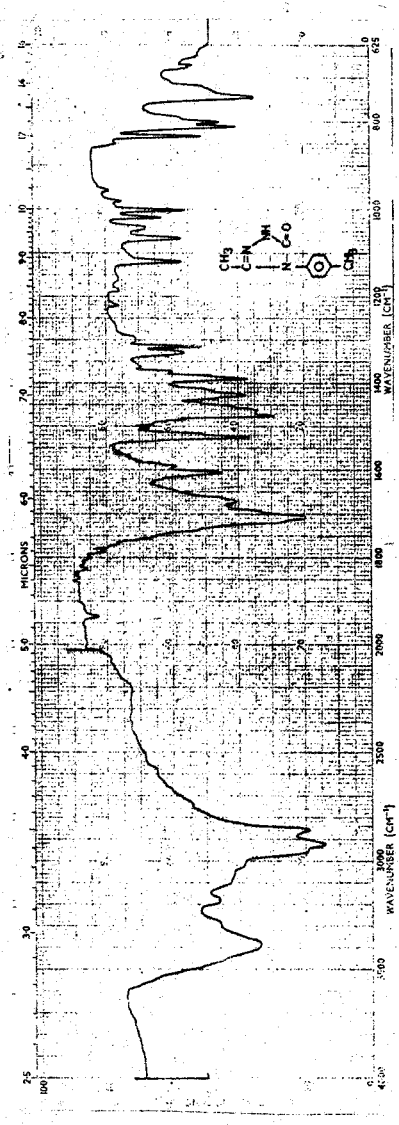
Gerek aromatik primer aminlerle ve gerekse hidrazin türevleri ile vukubulan reaksiyonlarda, aromatik ester karbetoksi hidrazonlar kullanılması halinde reaksiyon sürelerinin, alifatik ester karbetoksi hidrazonlar ile olan reaksiyon sürelerine göre biraz daha uzun olduğu görülmekteydi.

Çalışmamızın son bölümünde 49 tipinden bileşiklerin, genel olarak, bir metillendirme reaksiyonu ile 4 tipinden bileşiklerden elde edilebileceği kanıtlanmaktaydı.



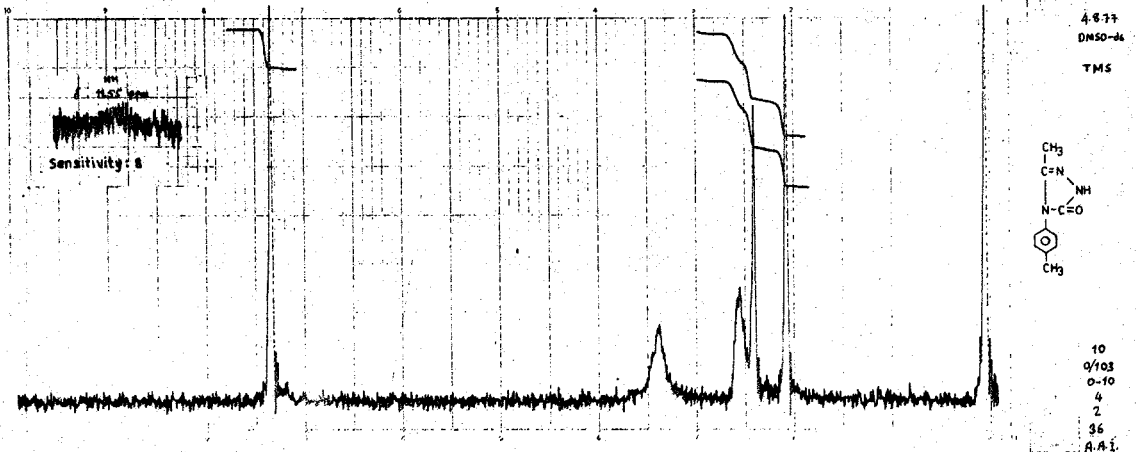
**K. Ü.  
Kimya Bölümü  
Kitaplığı**

S P E K T R U M L A R



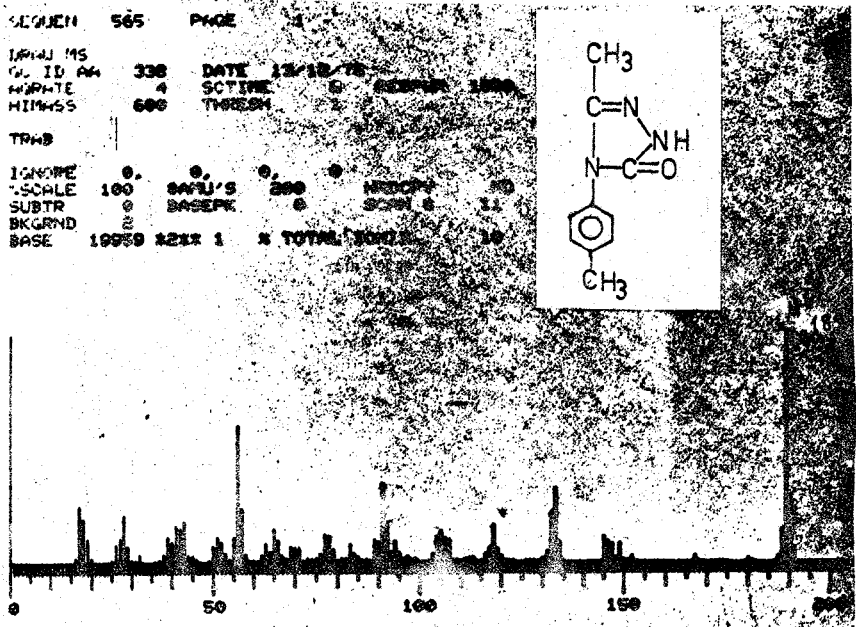
1

8 bileşiğinin ir spektrumu



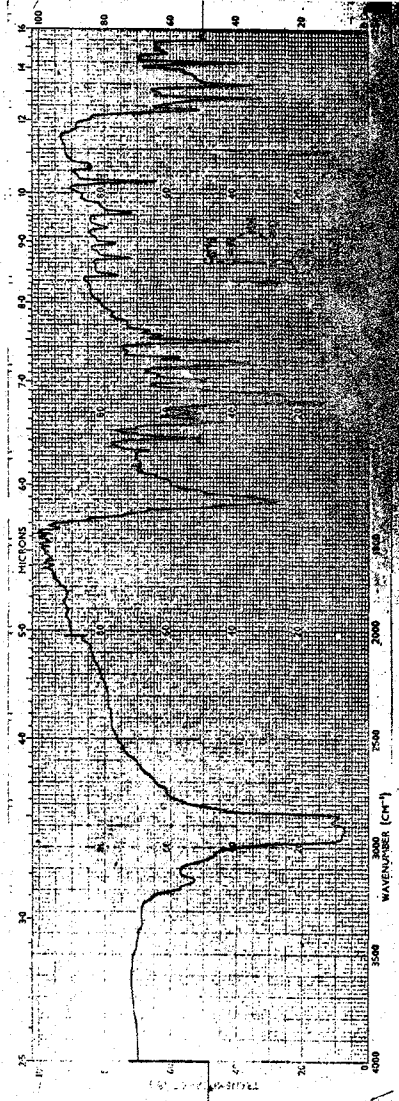
2

8 bileşiğinin nmr spektrumu



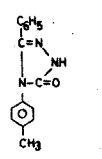
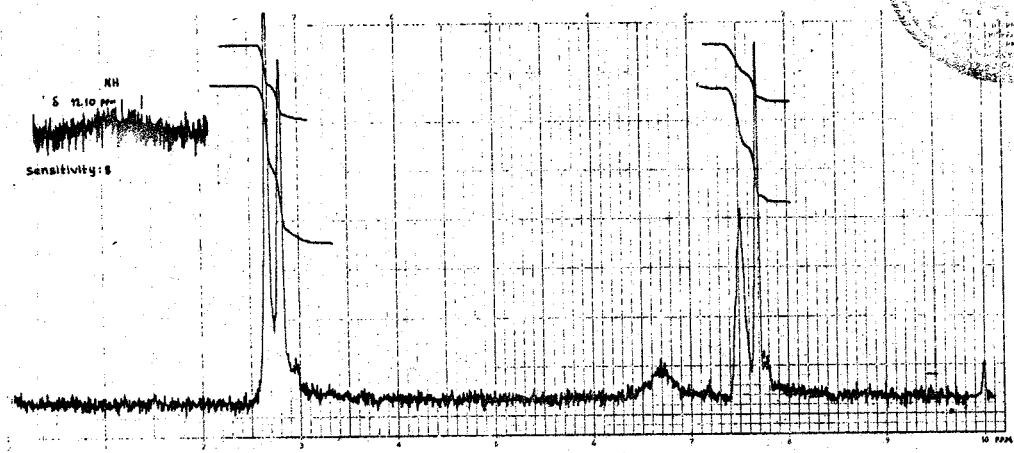
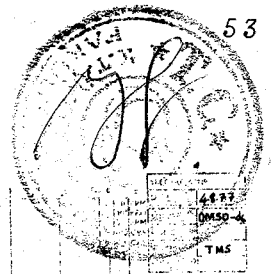
3

8 bileşiğinin kütle spektrumu



4

9 bileşğinin ir spektrumu

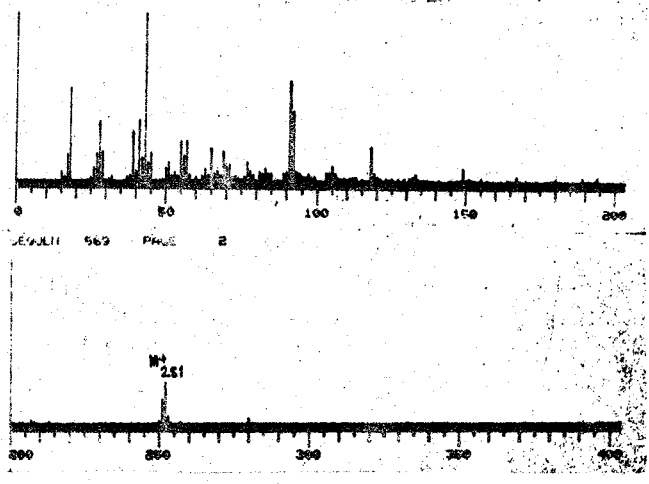
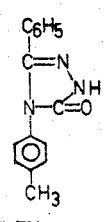


NO. FIELD	10
PULSE	8/092
SCALE	0-10
SENSITIVITY	4
FILTER	2
REF	25
OPERATOR	A.A.F.

5

9 bileşiğinin nmr spektrumu

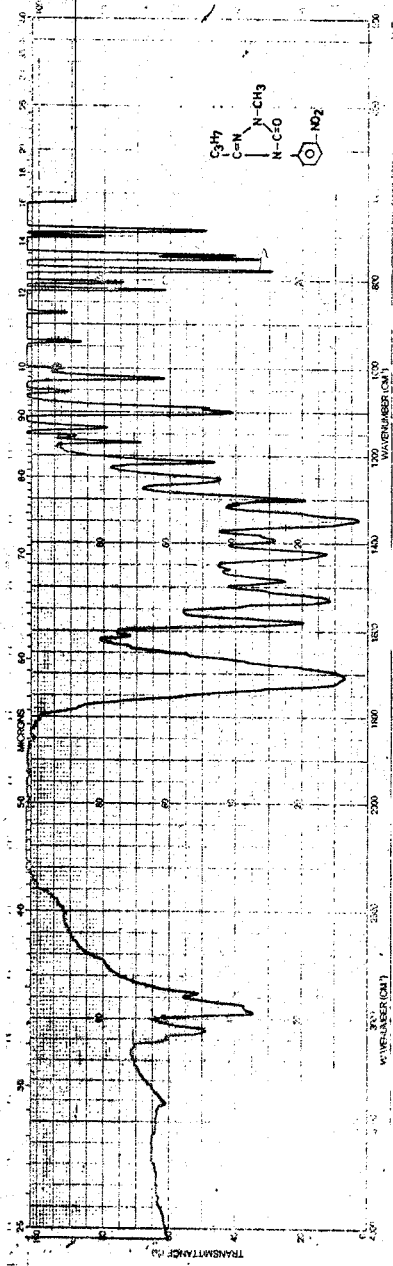
SEARCH 569 PAGE 1  
 TIME MS 340 DATE 13-12-78  
 GATE 4 SCANS 2 RESPUR 1000  
 TIME 600 THRESH 1  
 TMR  
 IONIZE 0.0 0.0 0.0 0.0  
 AC-LE 100 0.0 200 0.0  
 SUBTR 0 0.0 0.0 0.0  
 BGRND 5 0.0 0.0 0.0  
 BASE 5110 2525 0 X TOTAL IONIZ. 10



6

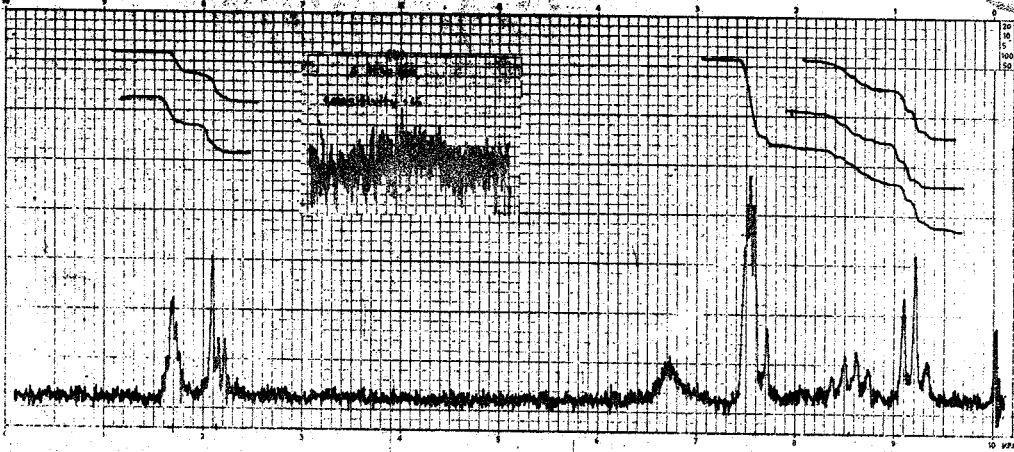
9 bileşiğinin kütle spektrumu



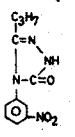


7

II bileşiginin ir spektrumu



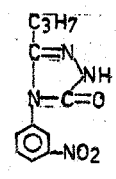
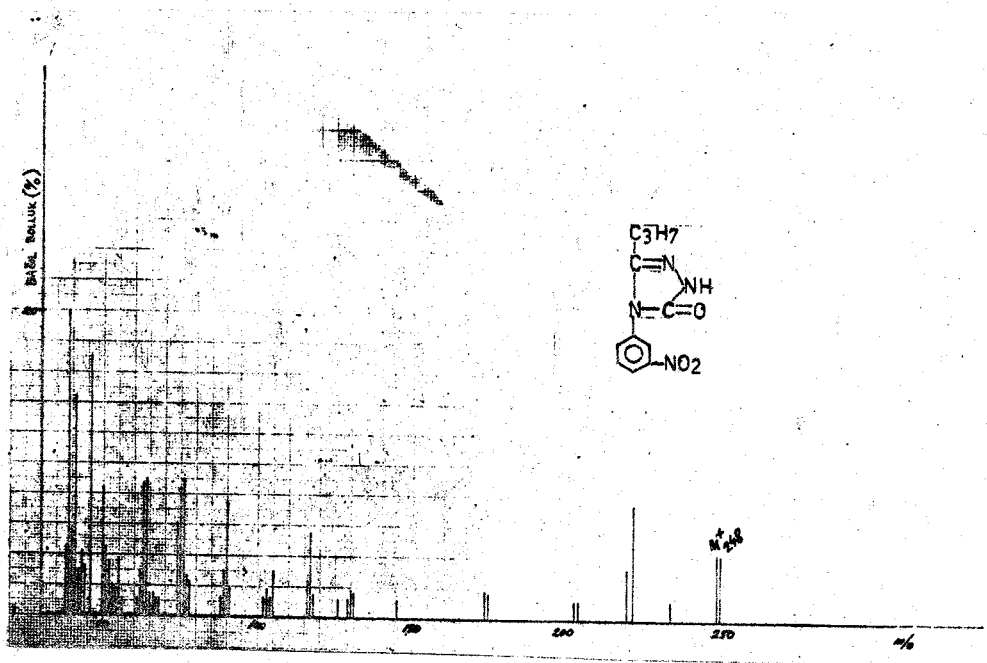
DATE	5.8.87
SOLVENT	DMSO-d6
CONC.	
REF. STD.	TMS
EXPT. LED.	91
COMPOUND	



NO. PULS.	10
SCAN	10/100
SCAN R.	0-10
INTEGRITY	4
VII PER	2
TIME	36
OPERATOR	A.A.I.

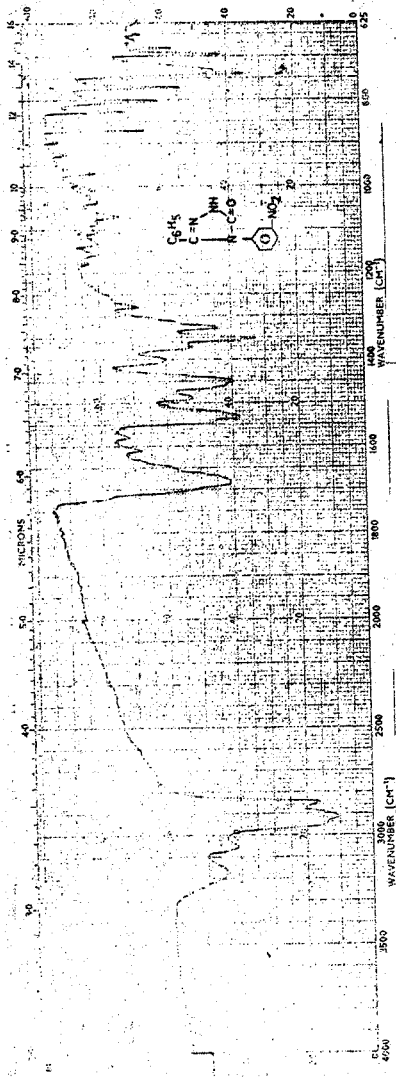
8

11 bileşiginin nmr spektrumu



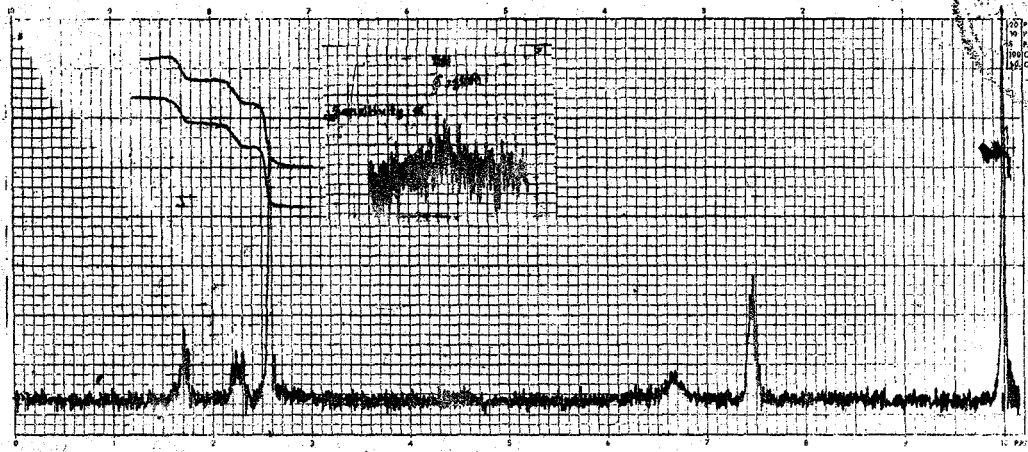
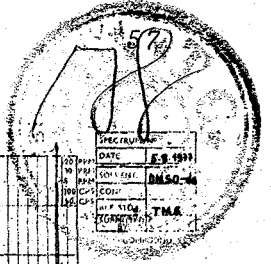
9

11 bileşiginin kütle spektrumu

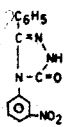


10

12 bileşiginin ir spektrumu



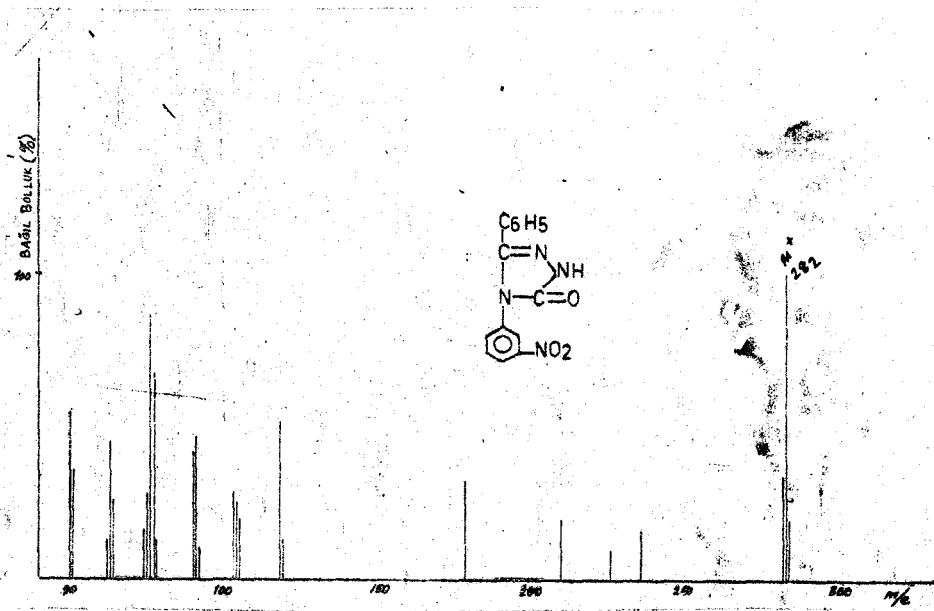
SPECTRUM NO.	
DATE	1.9.1981
NO.	
CON. EXP.	MS-4
CON.	
TEMP.	110°C
PROGRAM	T.M.S.
OPERATOR	



REF. NO.	10
FILE NO.	10/906
DATE	02-10
NO. OF SCANS	4
NO. OF POINTS	2
NO. OF CHANNELS	36
OPERATOR	A. K. Kider

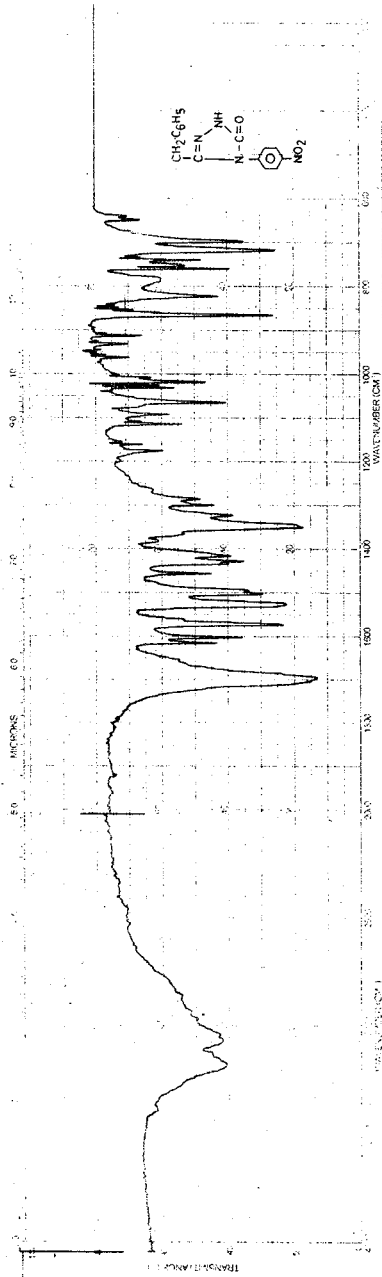
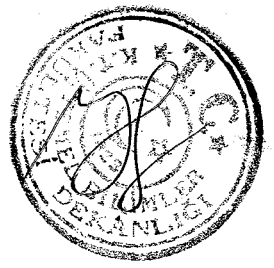
11

12 bileşığının nmr spektrumu



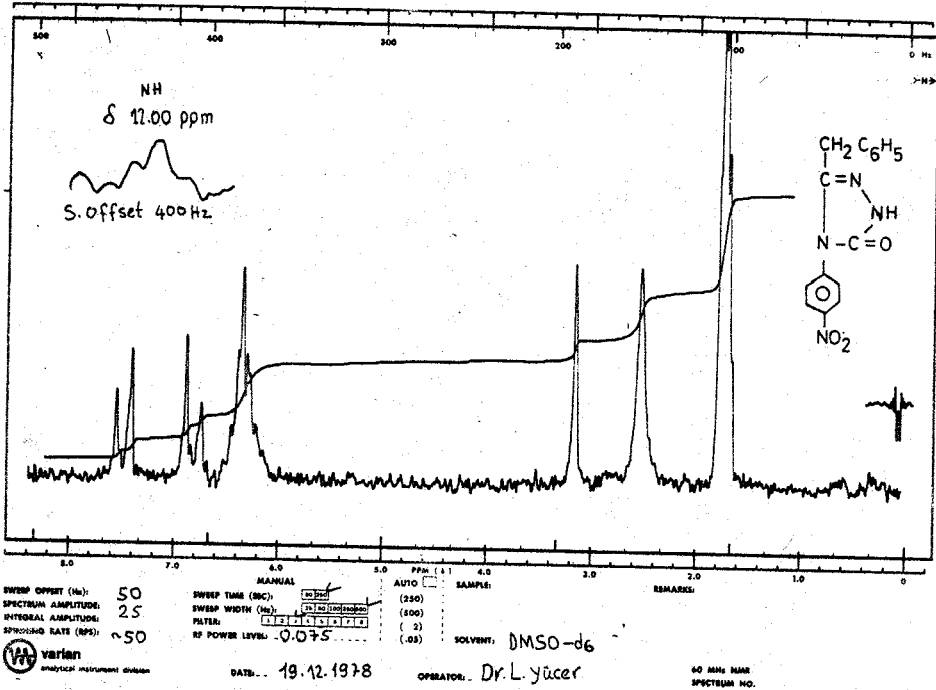
12

12 bileşığının kütle spektrumu



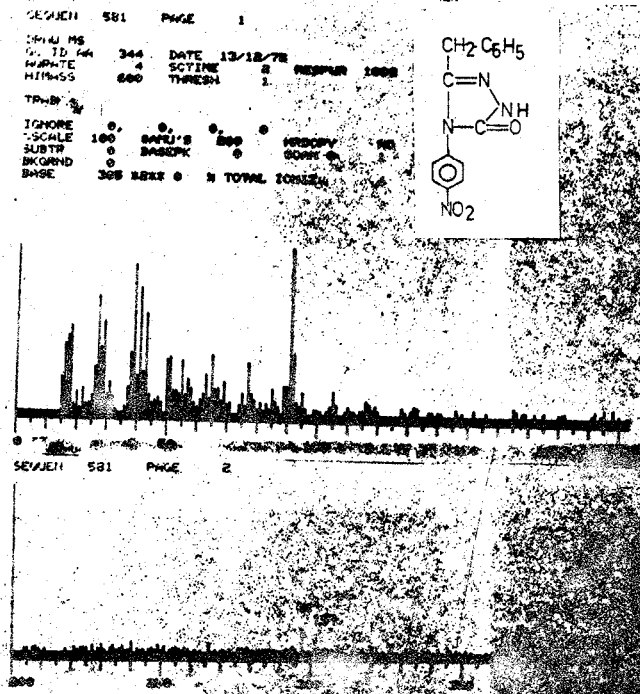
13

14 bileşiğinin ir spektrumu



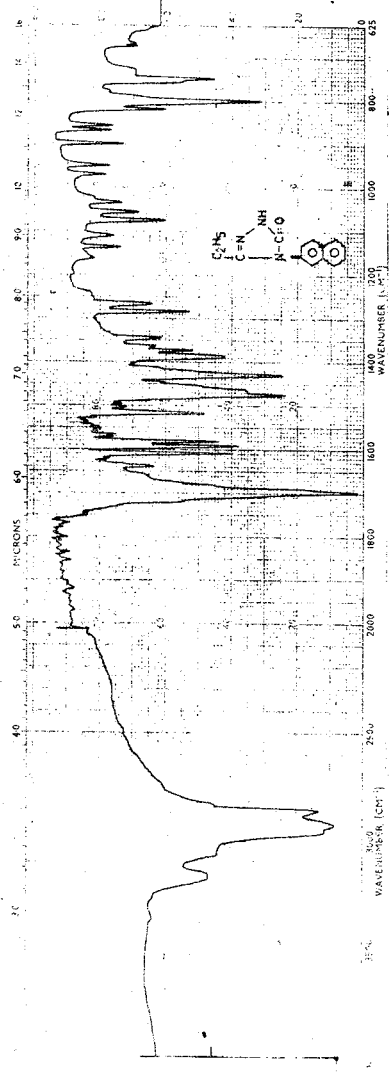
14

14 bileşiğinin nmr spektrumu



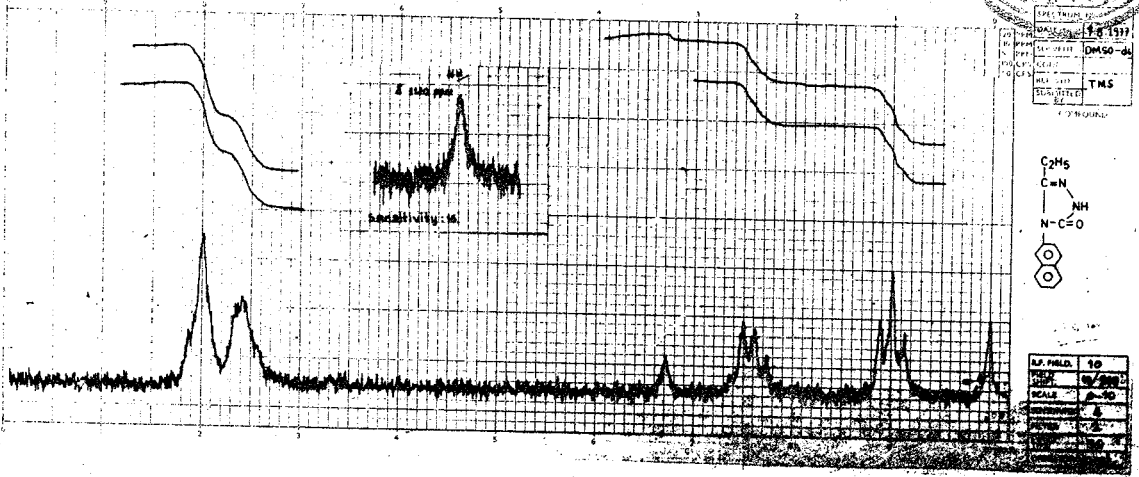
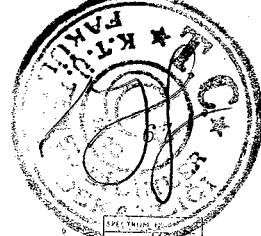
15

14 bileşiğinin kütle spektrumu



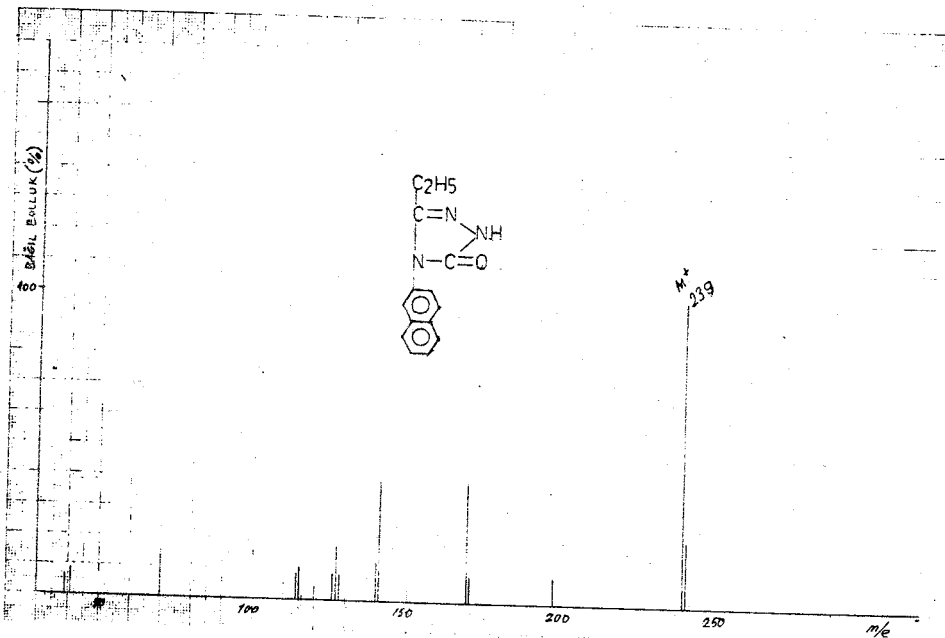
16

16 bileşiminin ir spektrumu



17

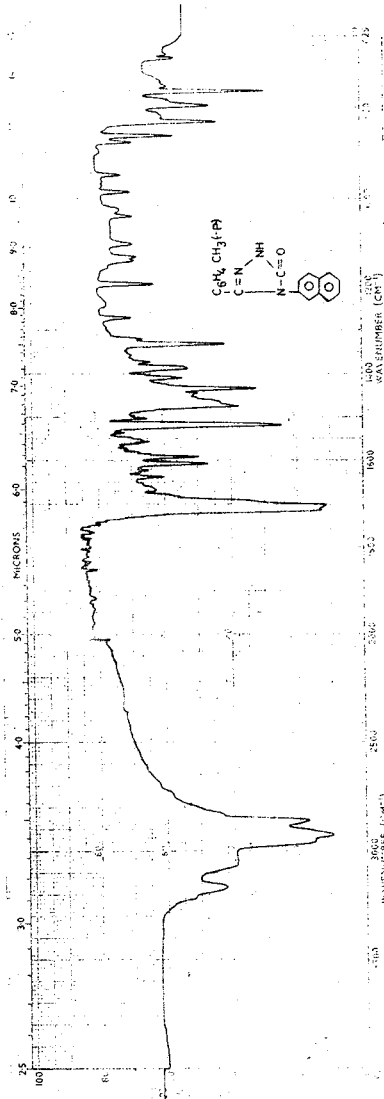
16 bileşiğinin nmr spektrumu



18

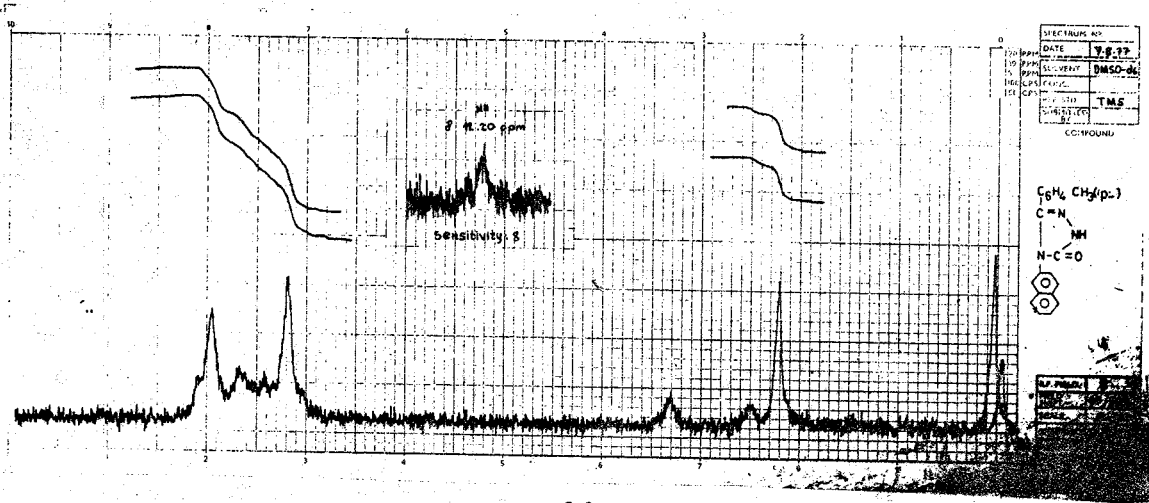
16 bileşiğinin kütle spektrumu





19

17 bileşiğinin ir spektrumu

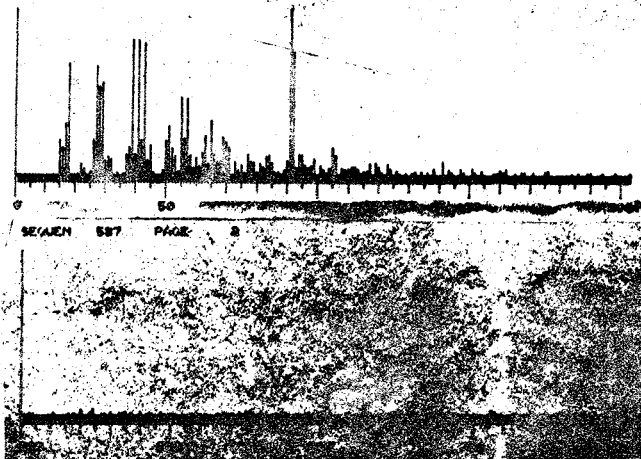
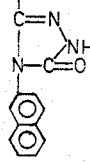


20

17 bileşğinin nmr spektrumu

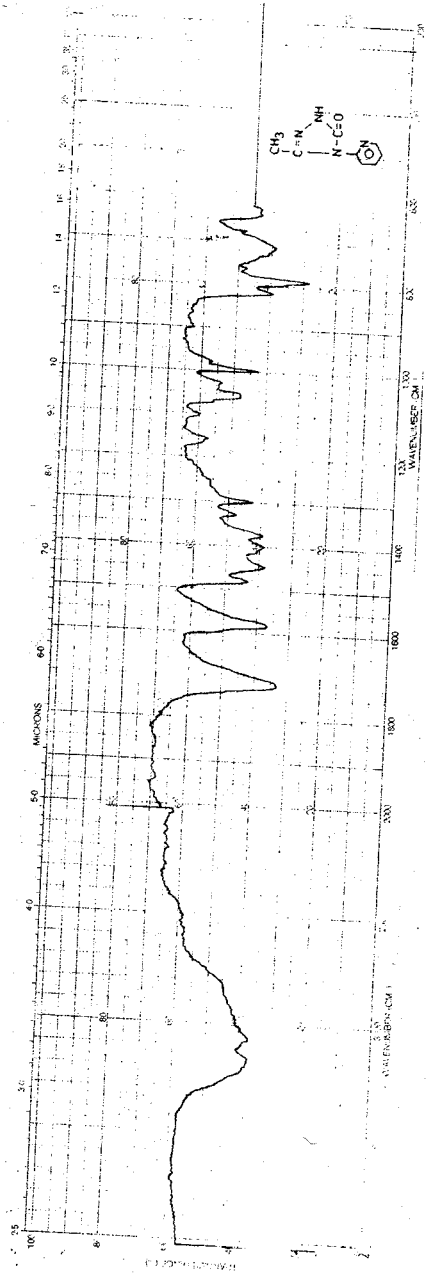
SESSION 527 PAGE 1  
DATE 13/12/78  
SCANS 600 THRESH 1  
RESOLV 1000  
SCALE 100  
SUBTR 0  
BKGRND 3  
BASE 604

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>(p-)



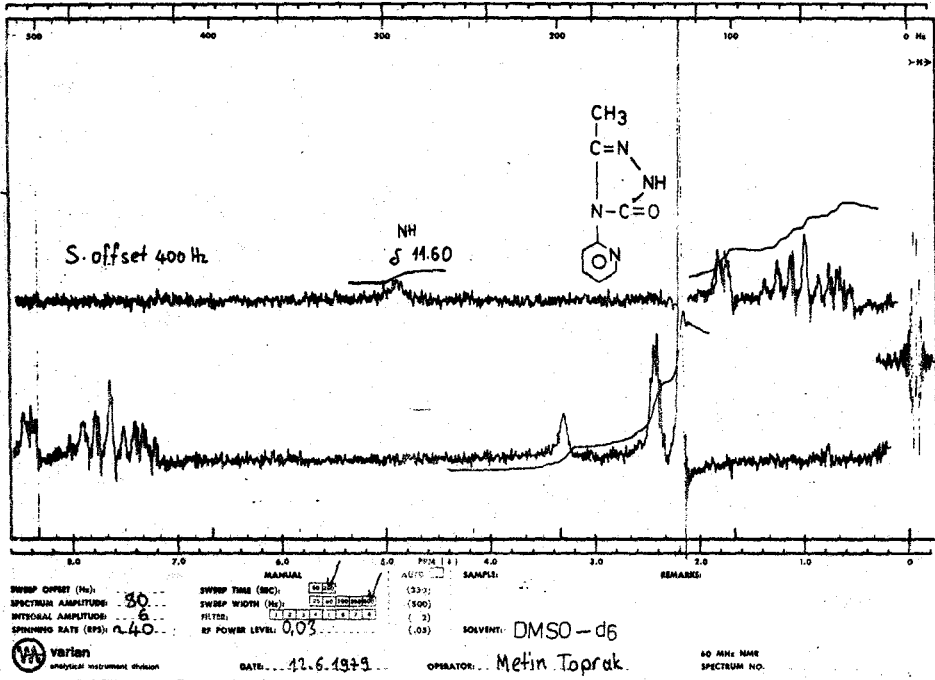
21

17 bileşğinin kütle spektrumu



22

19 bileşiginin ir spektrumu



23

19 bileşiginin nmr spektrumu

SEQUEN 611 PAGE 1

DPHI MS 351 DATE 14/12/78

NO ID PK 4 SCTIME 2 RESOLV 1000

AGRATE 600 THRESH 1

TRMB

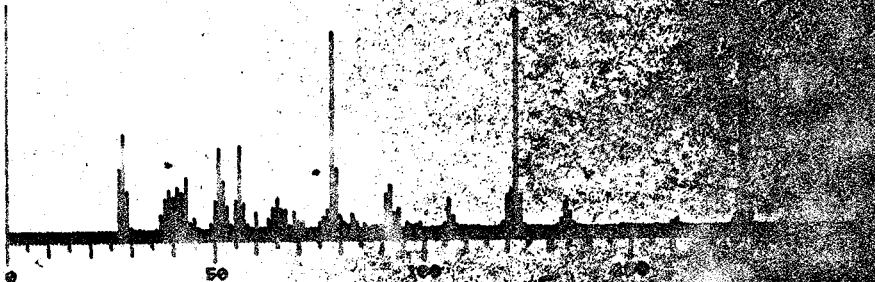
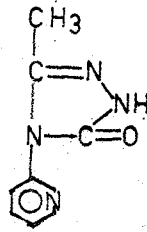
IGNORE 0, SAMU'S 200, MRCPV NO

SCALE 100, BASEPK 0, SCAN 2, 10

SUBTR 0

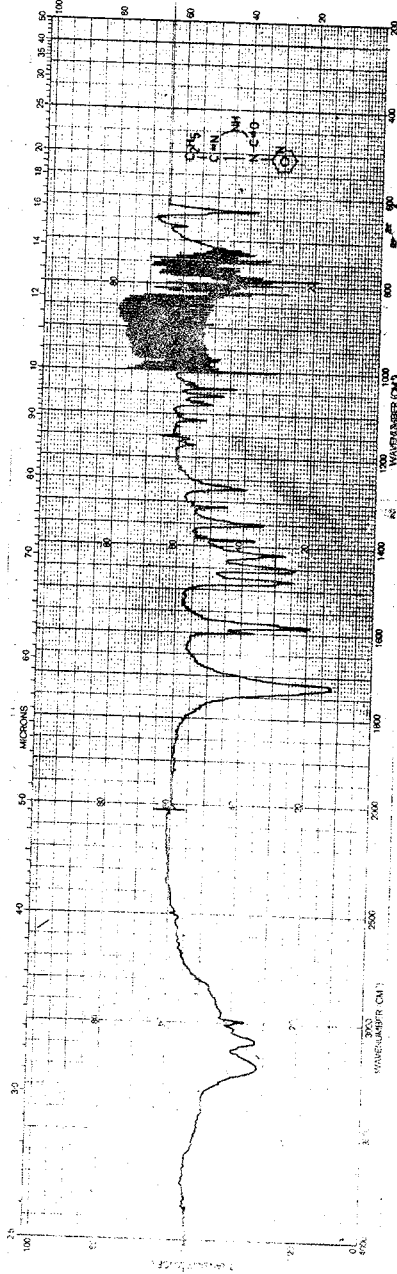
BKGRND 10

BASE 24005 X22X 1 X TOTAL IONIZ



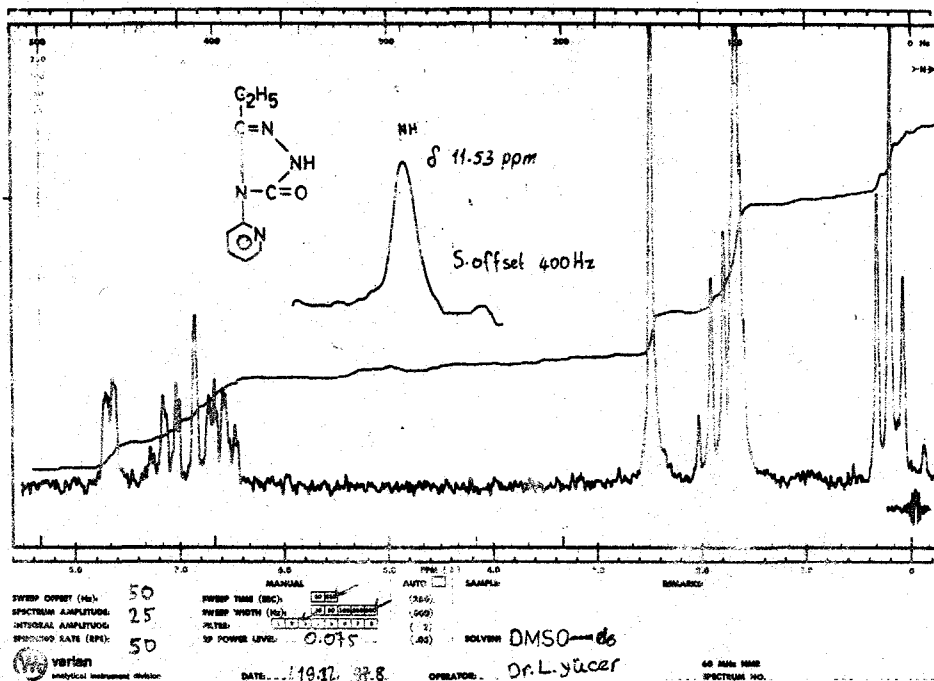
24

19 bileşiginin kütle spektrumu



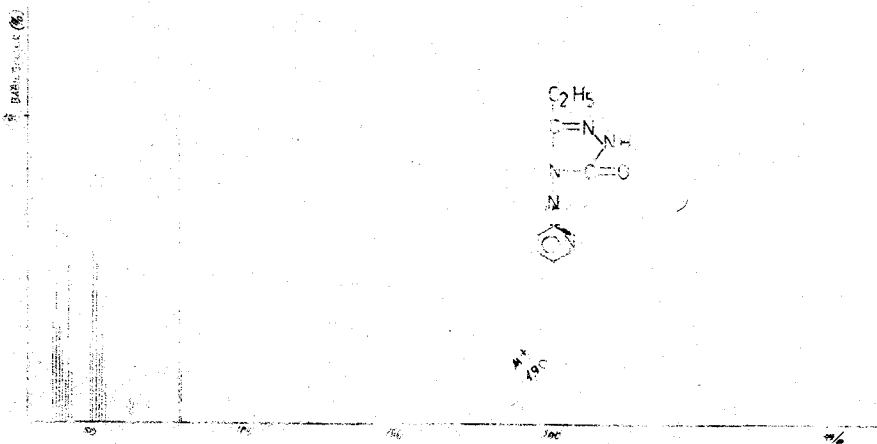
25

20 bileşiğinin ir spektrumu

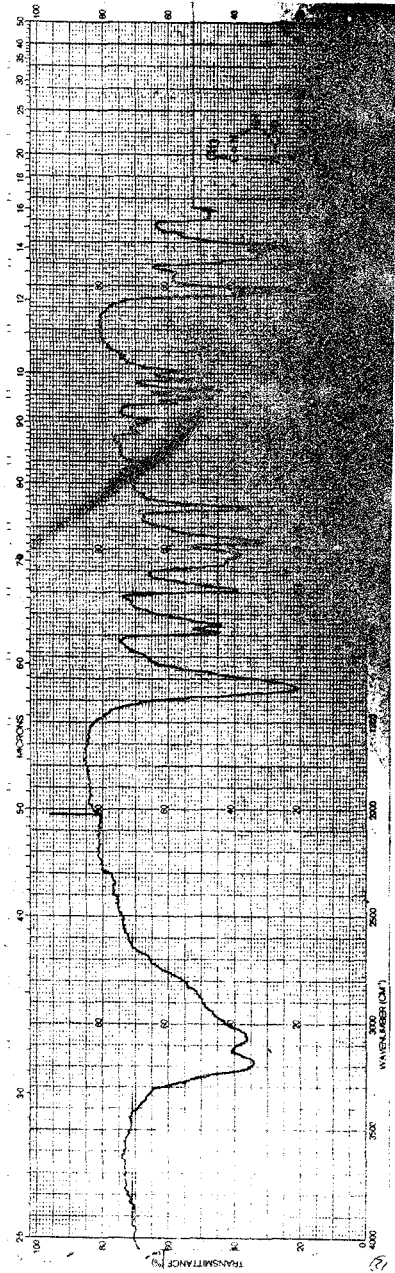


26

20 bileşiğinin nmr spektrumu

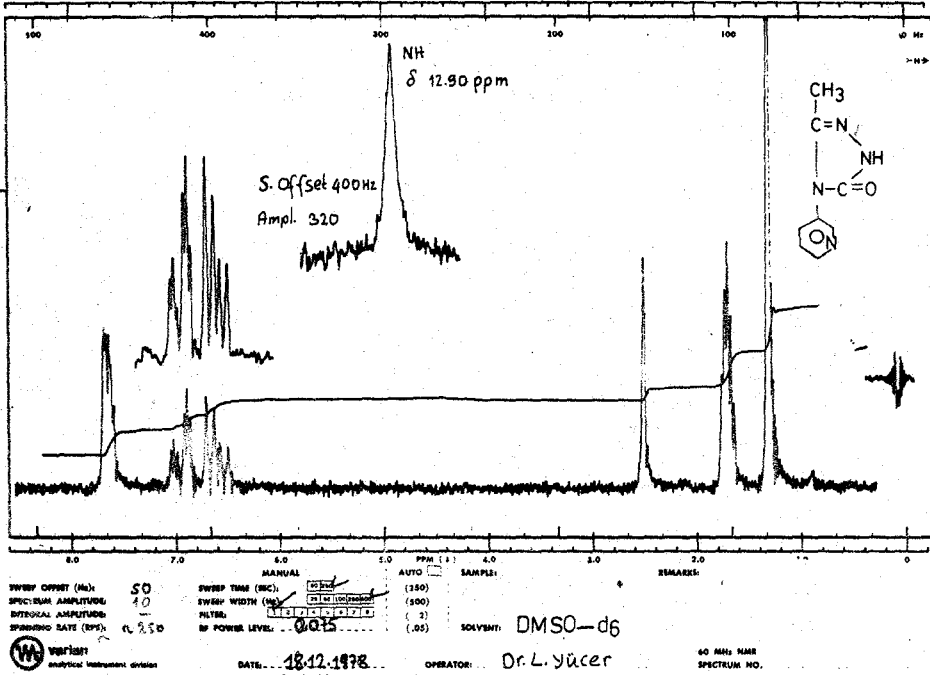


20 bileşiğinin nmr spektrumu



28

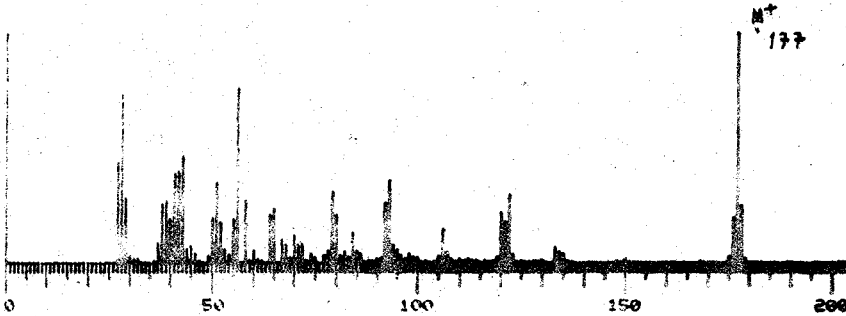
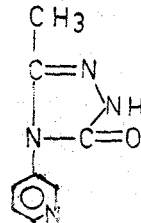
22 bileşiğinin ir spektrumu



29

22 bileşiminin nmr spektrumu

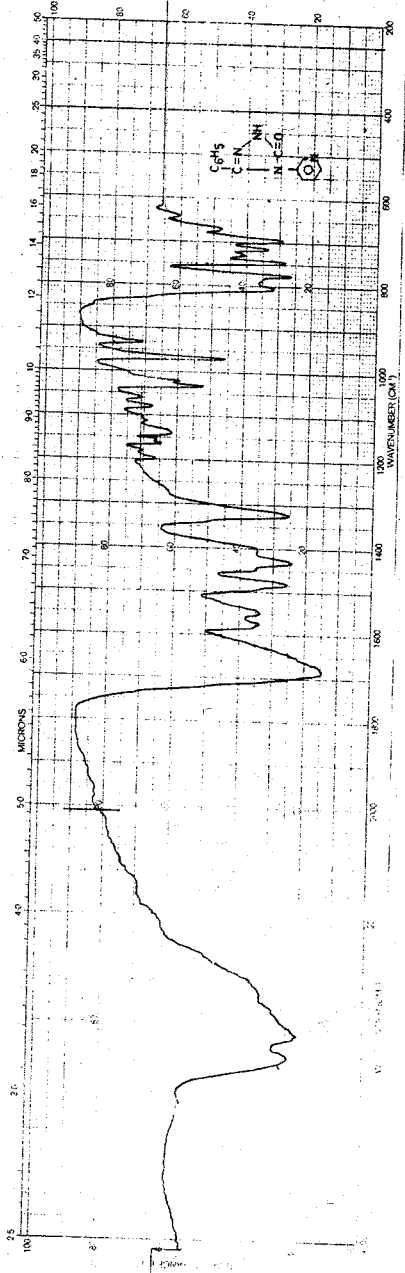
FILE 1  
DATE 14/12/78  
SCTIME 2  
RESPUR 1000  
THRESH  
TRAB  
NO 9  
SCAN 8  
% TOTAL IONIZ.



30

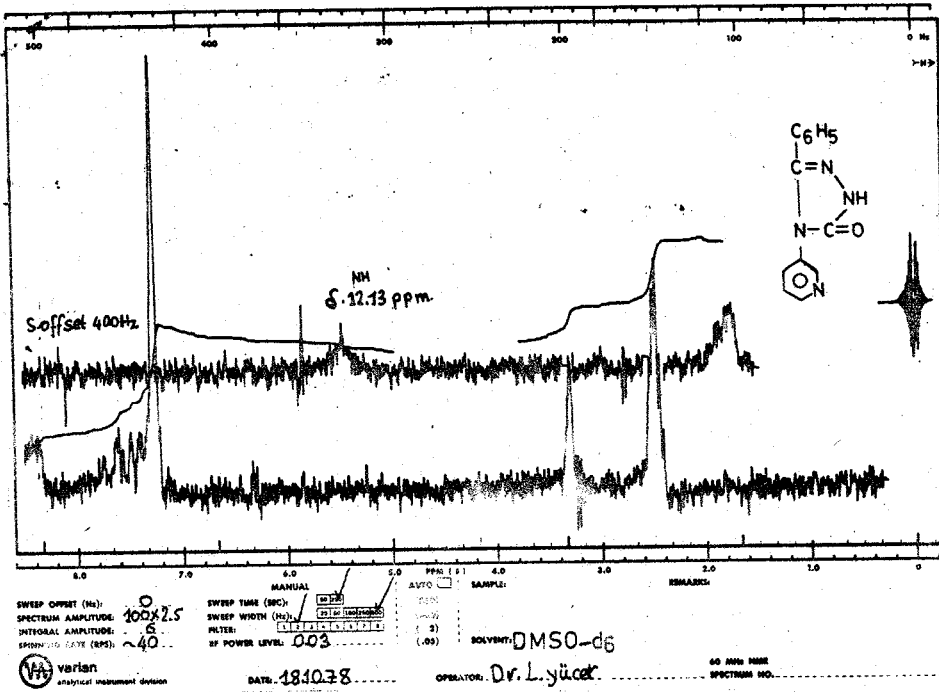
22 bileşiminin kütle spektrumu





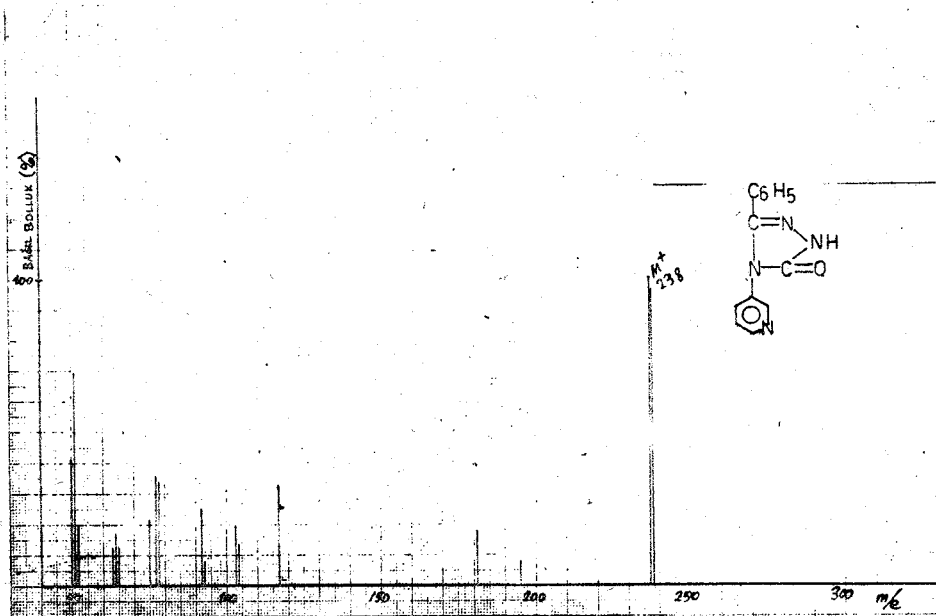
31

23 bileşiğinin ir spektrumu



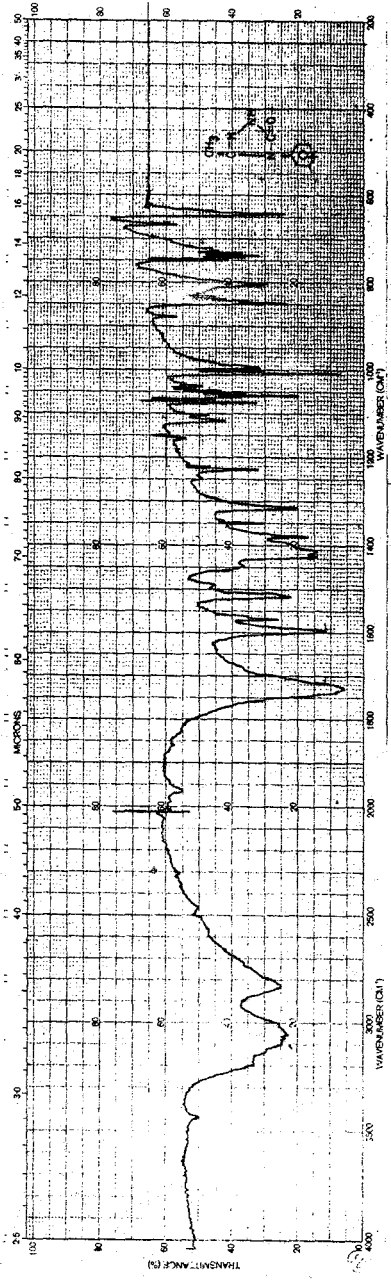
32

23 bileşiginin nmr spektrumu



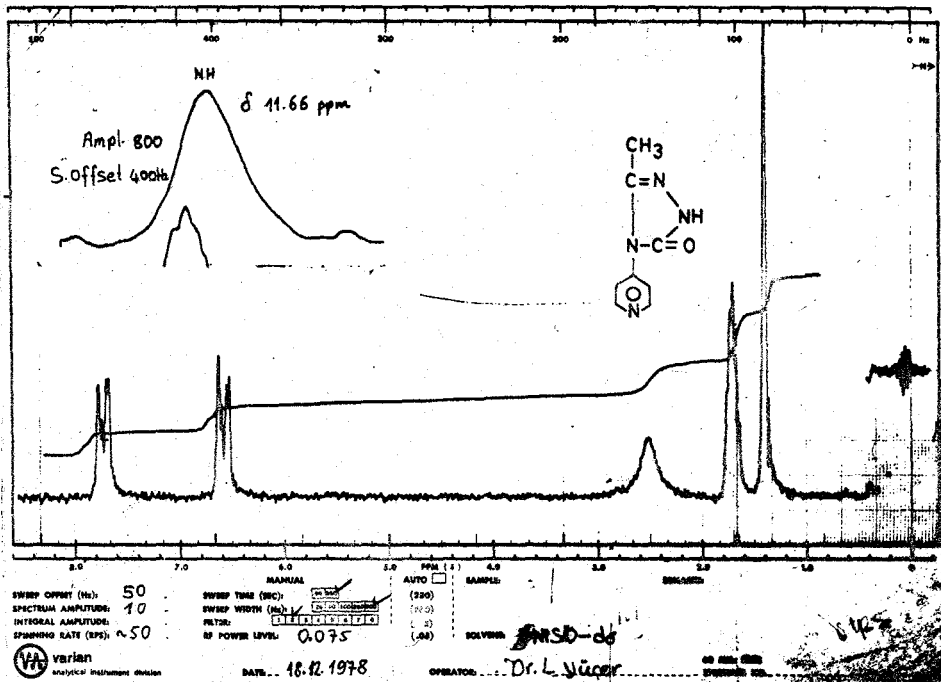
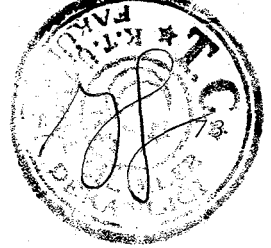
33

23 bileşiginin kütle spektrumu



34

25 bileşiğinin ir spektrumu



35

25 bileşiminin nmr spektrumu

JULIEN 618 PAGE 1

DATA MS  
NO. ID AA 353 DATE 14/12/78  
ACQTIME 4 SCNTIME 2 RESPLR 1000  
HIMASS 600 THRESH 1

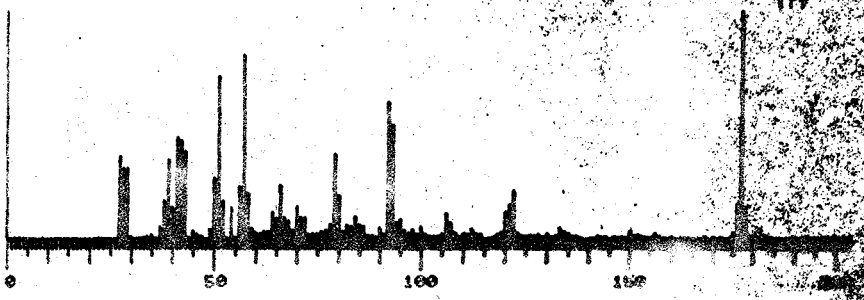
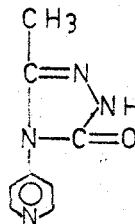
TPB13

IGNORE 0  
SCALE 100  
SUBTR 0  
BKGRND 3  
BASE 2767

SAMU'S 300  
BASEPK 0  
% TOTAL IONIZ. 2

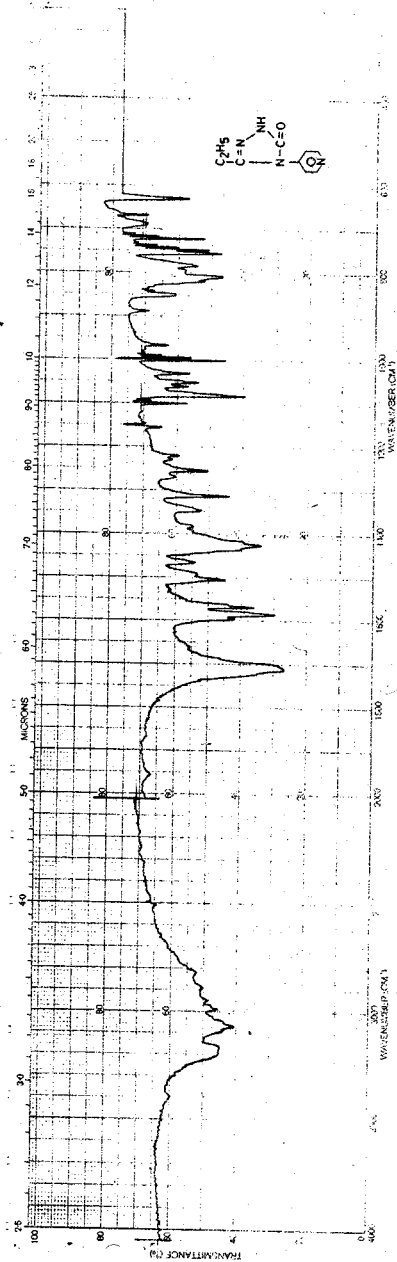
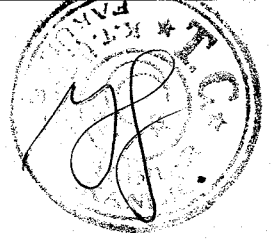
COPY NO  
SCAN 12

RESPLR 1000



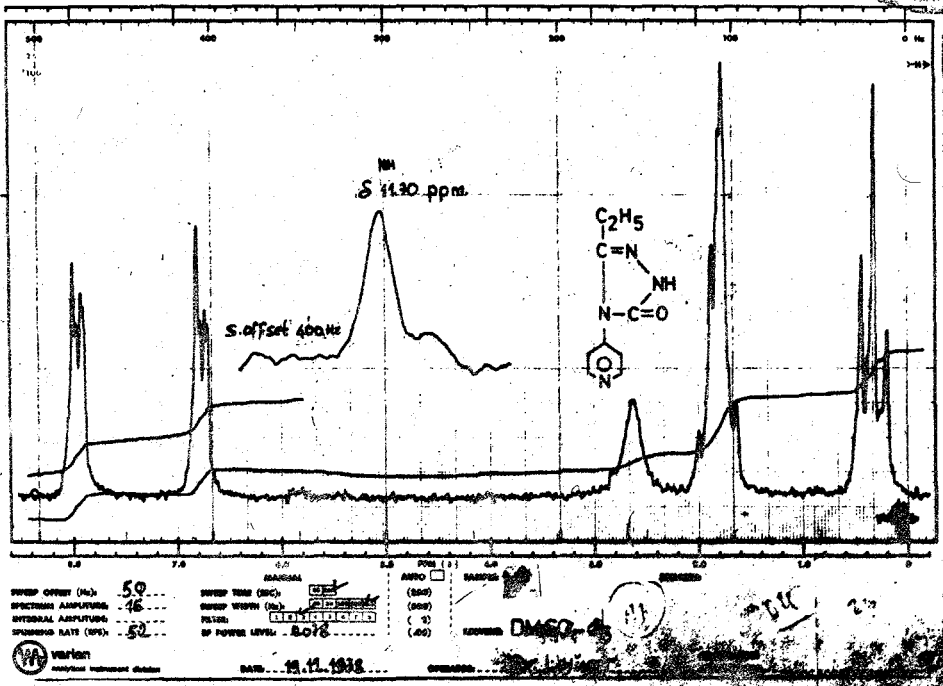
36

25 bileşiminin kütle spektrumu



37

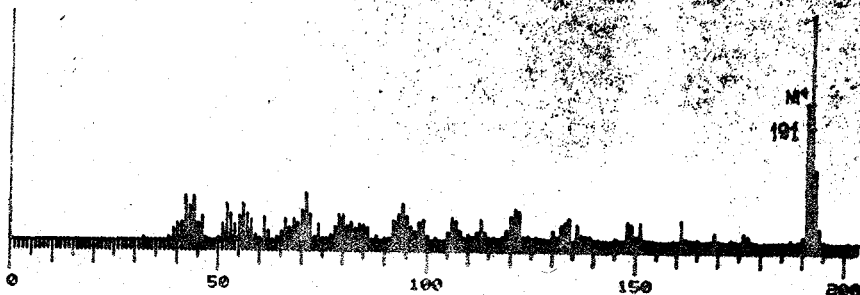
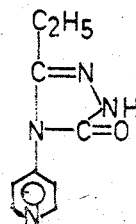
26 bileşiğinin ir spektrumu



38

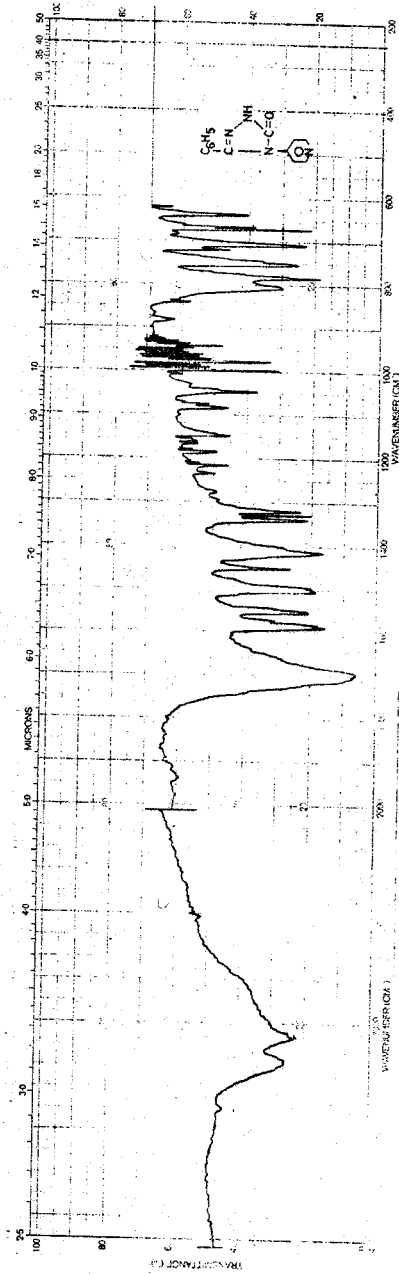
26 bileşiminin nmr spektrumu

SEQUEN 641 PAGE 1  
INSTR MS  
GC ID AA 362 DATE 14/12/78  
HURRTE 4 SCITIME 2 RESPUR 1000  
HIMASS 600 THRESH 1  
TRAB.  
IGNORE 0, 0, 0, 0  
%SCALE 100 %AMU'S 200 HRCOPY NO  
SUBTR 0 BASEPK 0 SCAN 0  
BKGRND 7  
BASE 20777 X2X 1 \* TOTAL IONIZ. 10



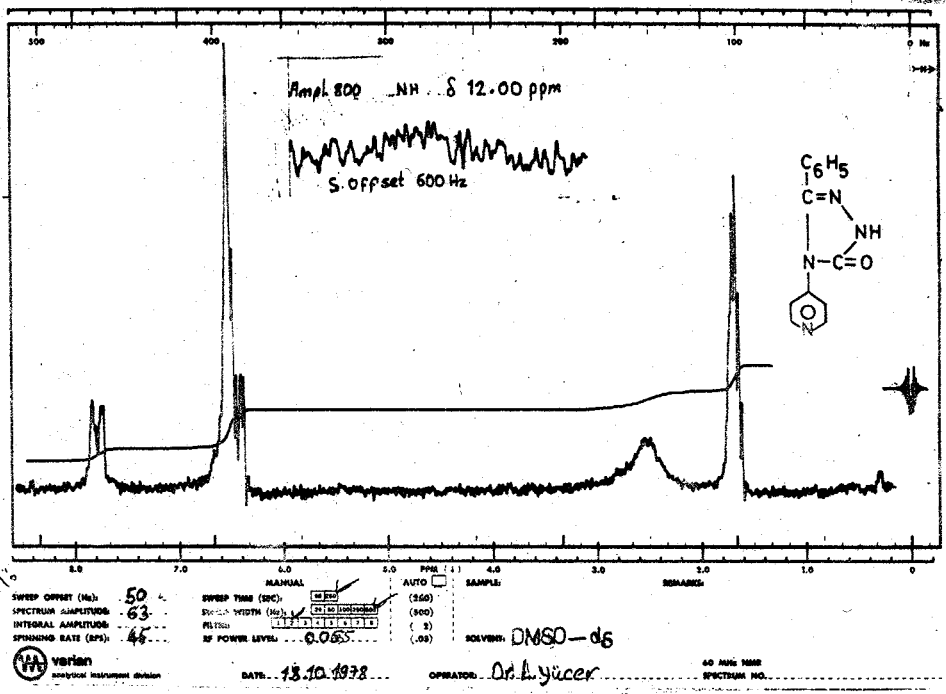
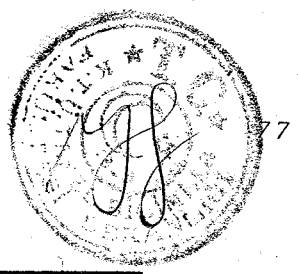
39

26 bileşiminin kütle spektrumu



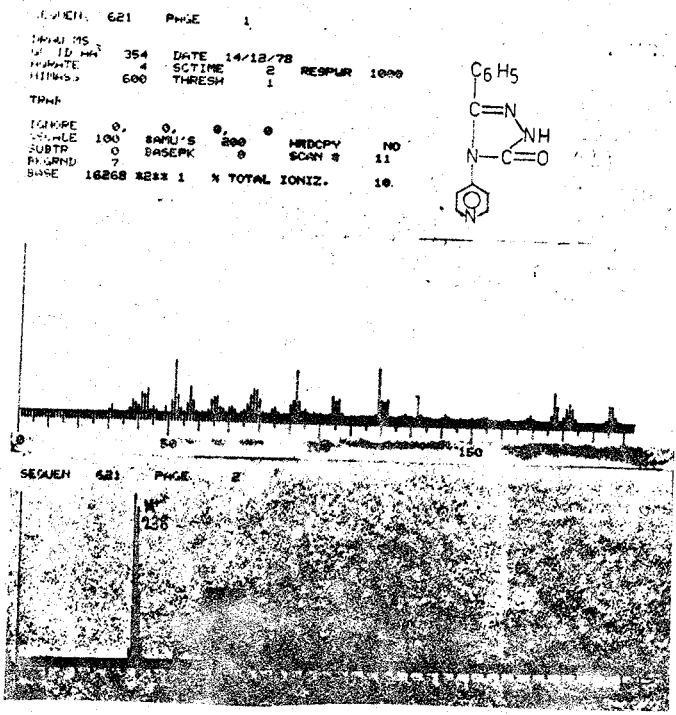
40

27 bileşiminin ir spektrumu



41

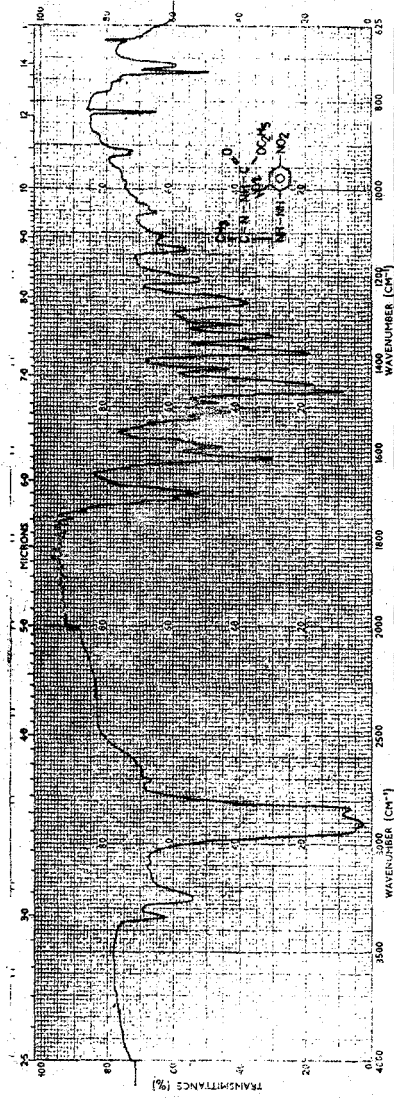
27 bileşiginin nmr spektrumu



42

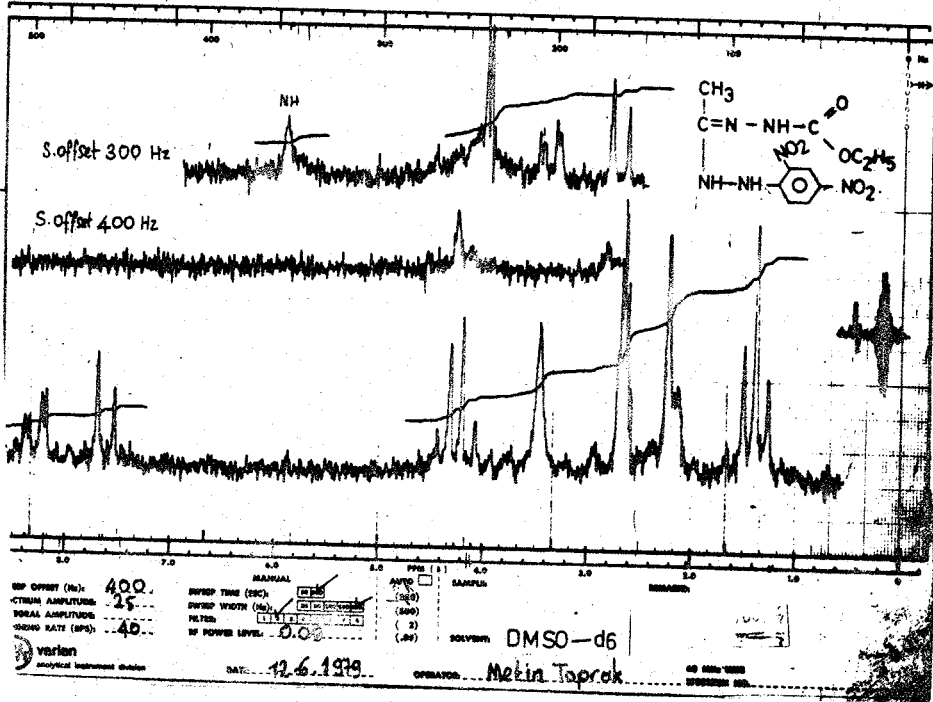
27 bileşiginin kütle spektrumu





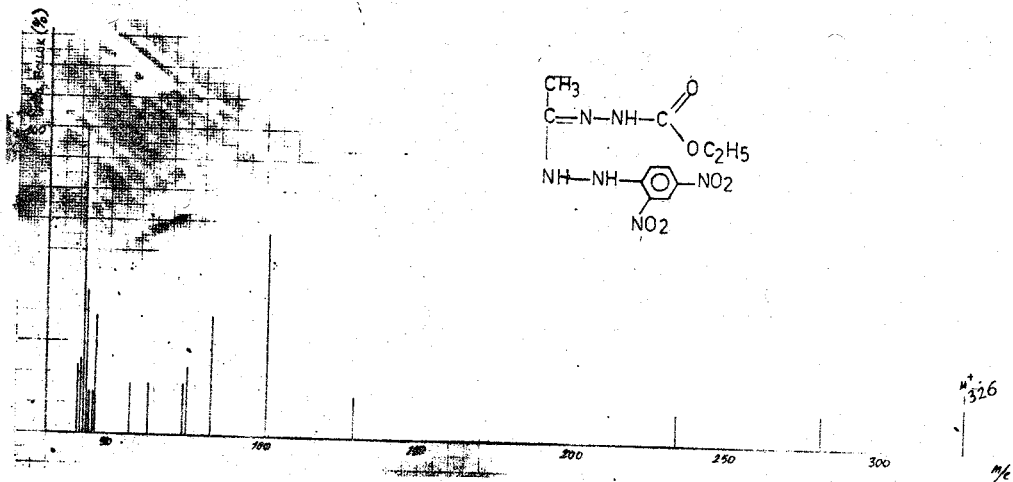
43

32 bileşiginin ir spektrumu



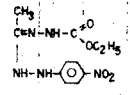
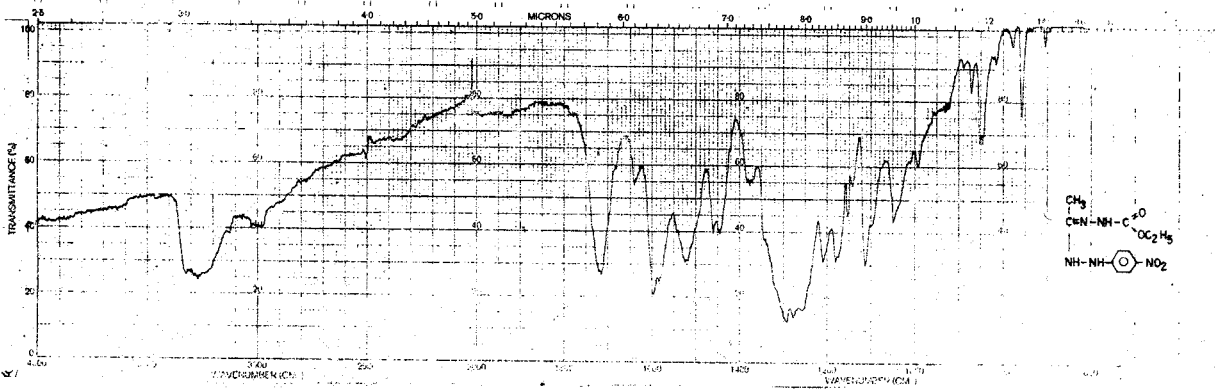
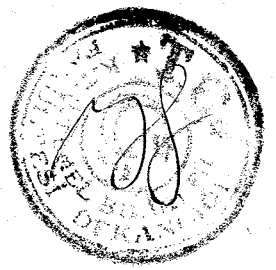
44

32 bileşiginin nmr spektrumu



45

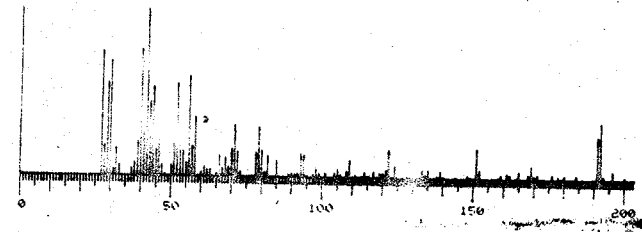
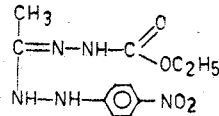
32 bileşiginin kütle spektrumu



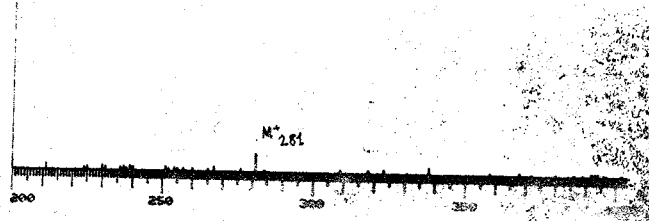
46

35 bileşiğinin ir spektrumu

FILE 644 PAGE 1  
 DATE 14/12/78  
 SCYTIME 2 RESPUR 1000  
 THRESH 1  
 PULPRO 0.0  
 SAMPLS 200 HRDCPY NO  
 SUBTR 0 BASEPK 0 SCAN 5  
 BRADYD 3  
 BASE 505 #2# 0 % TOTAL IONIZ. 7

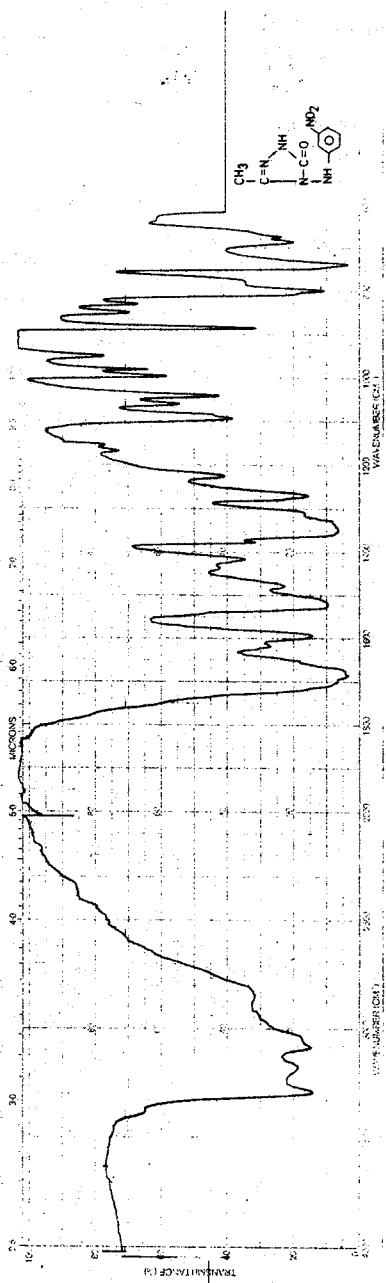


FILE 644 PAGE 2



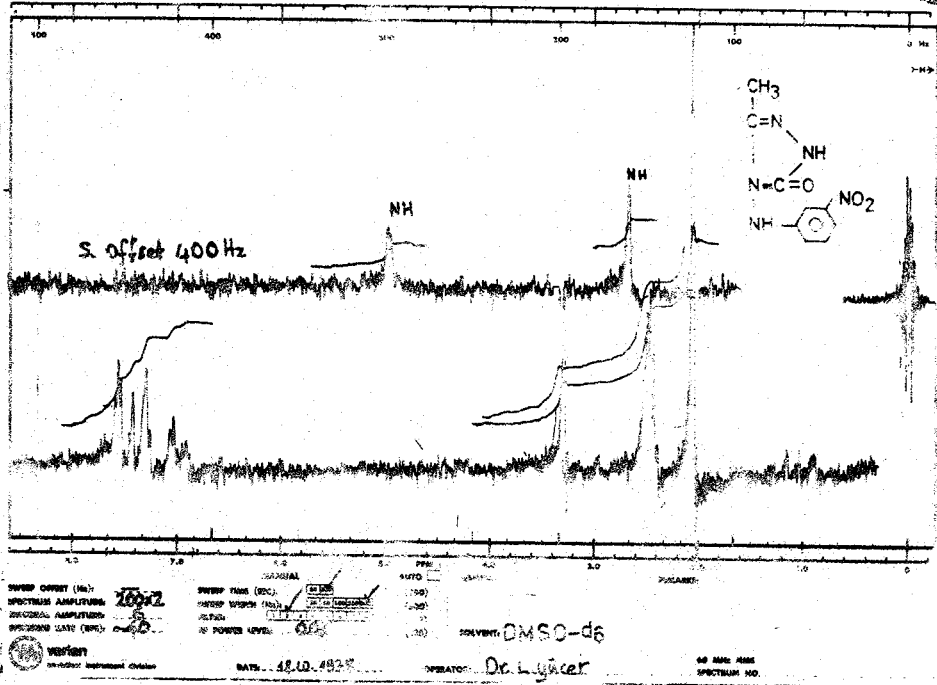
47

35 bileşiğinin kütle spektrumu



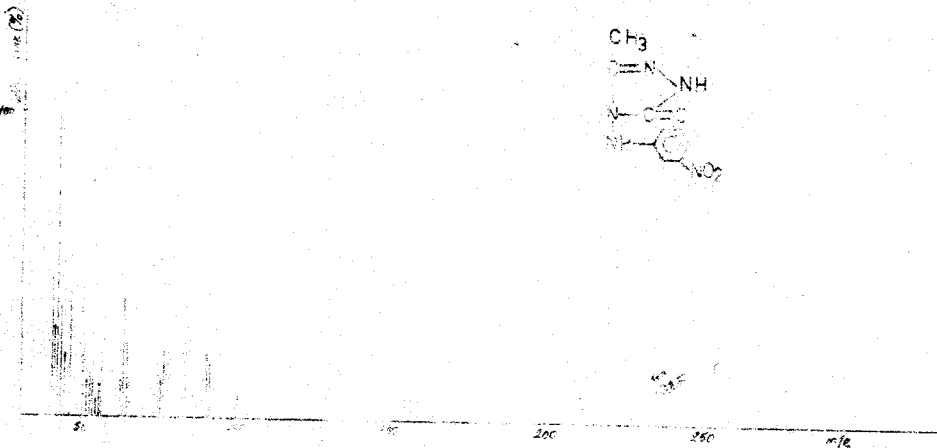
48

39 bileşiginin ir spektrumu



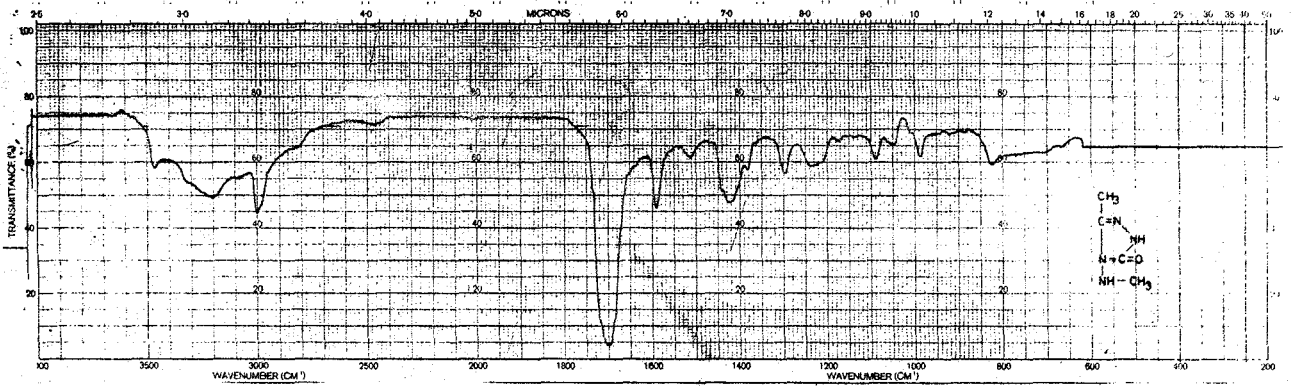
49

9. bileşiminin nmr spektrumu



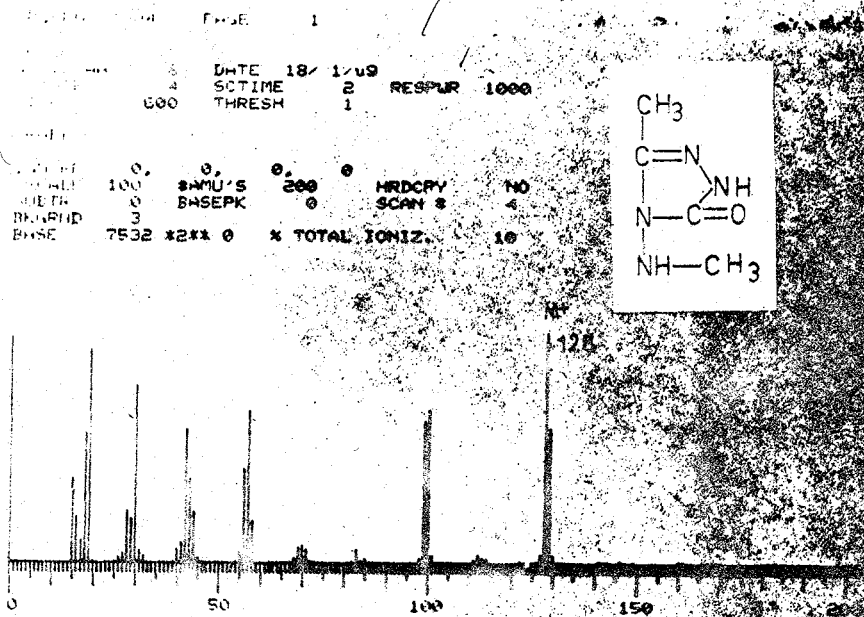
50

39. bileşiminin nmr spektrumu



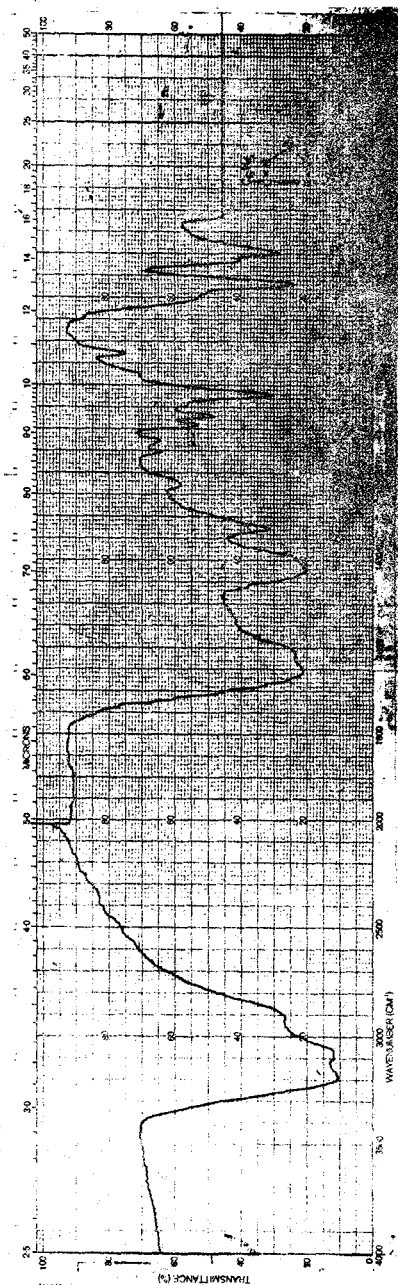
51

42 bileşiginin ir spektrumu



52

42 bileşiginin kütle spektrumu

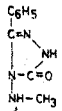


53

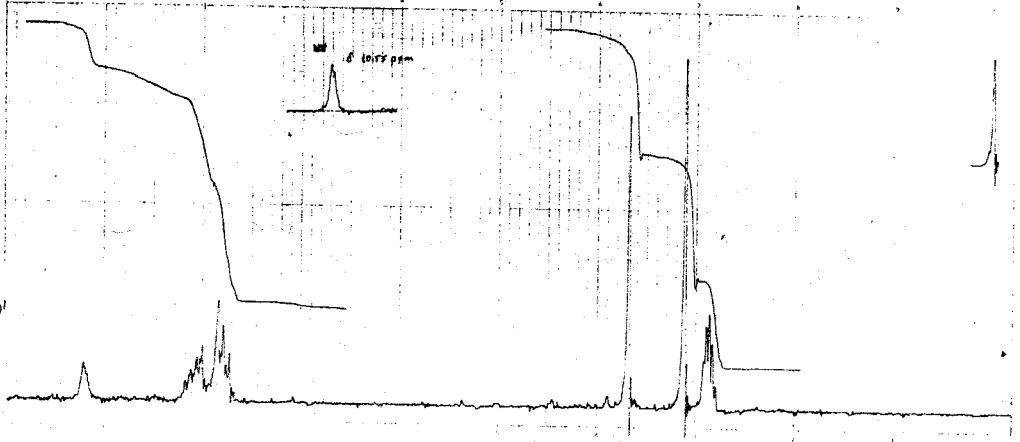
43 bileşiğinin ir spektrumu



SPECTRUM N 8165  
DATE 20-3-99  
OPERATOR GBR  
SAMPLE NO.  
ANALYSED BY



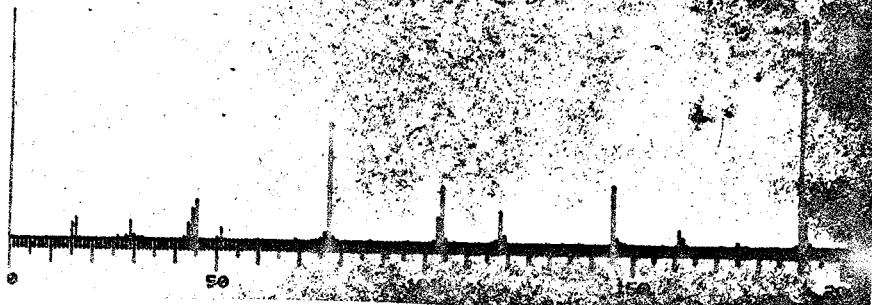
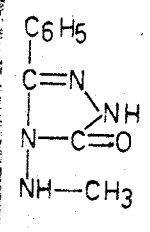
100 MHz  
400 MHz  
DMSO-d6  
Probe(s) 1  
EXT. TMS  
10 ppm  
18  
2  
5  
2



54

43 bileşiginin nmr spektrumu

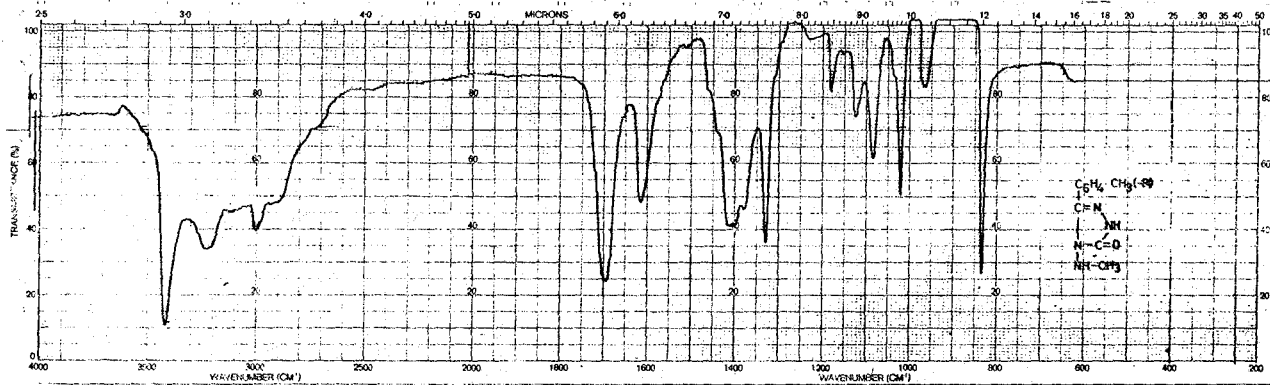
SEQUEN 40 PAGE 1  
LRAW MS  
M. ID NO 8 DATE 18/1/99  
MURATE 4 SCTIME 2 REFLAR 1000  
MIMASS 600 THRESH 1  
TRAB:  
IGNORE 0, 0, 0, 0  
%SCALE 100 SAMPL'S 200 HADCPY NO  
SUBTR 0 BASEPK 0 SOBS 4  
BKGRND 3  
BASE S700 X2% 0 % TOTAL IONES 10



55

43 bileşiginin kütle spektrumu

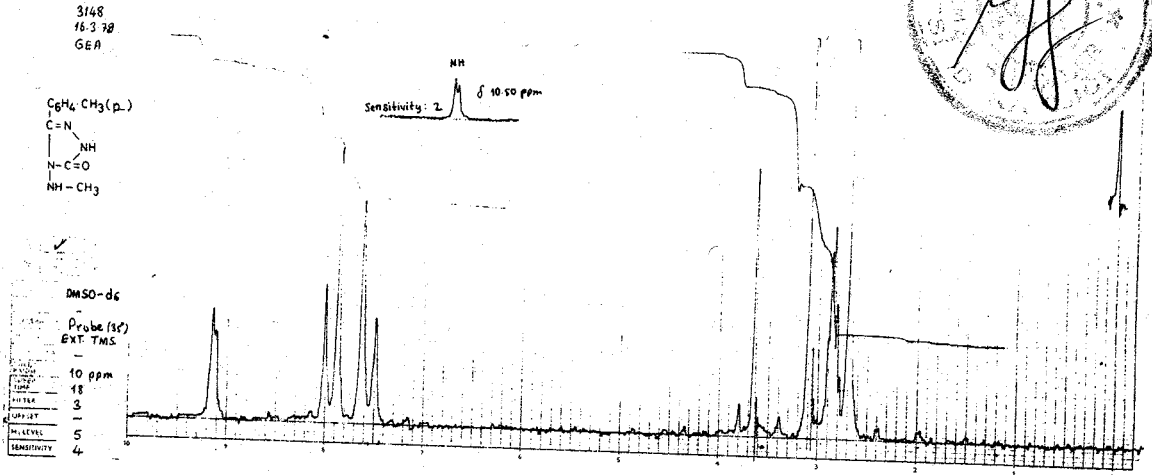




56

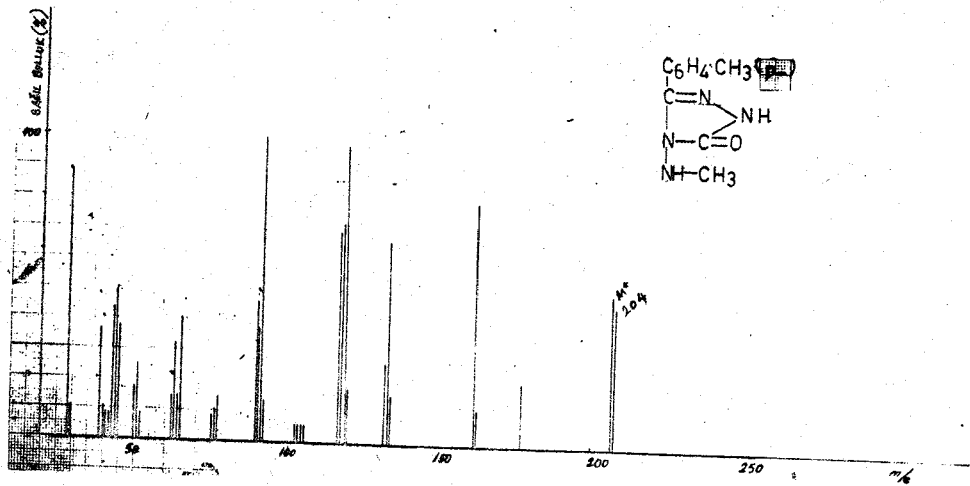
44 bileşiğinin ir spektrumu





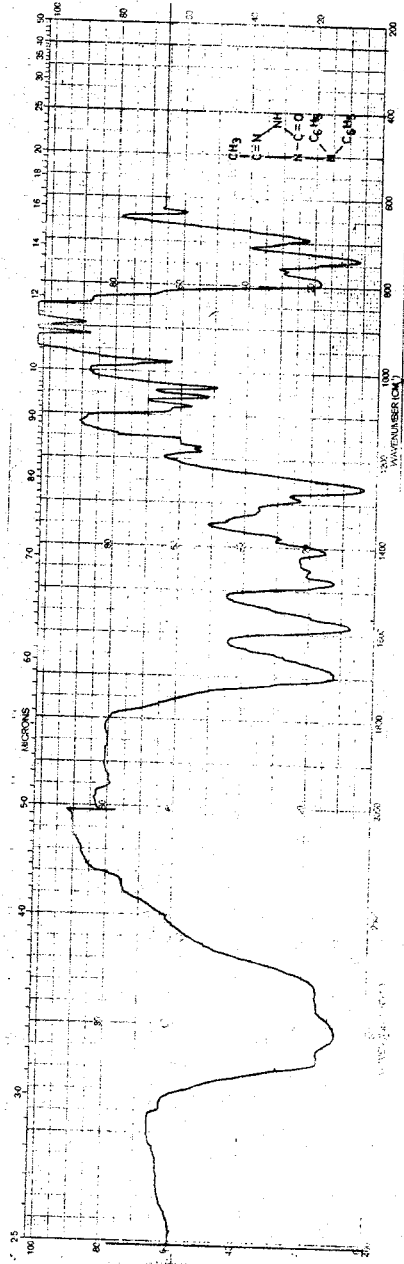
57

44 bileşiginin nmr spektrumu



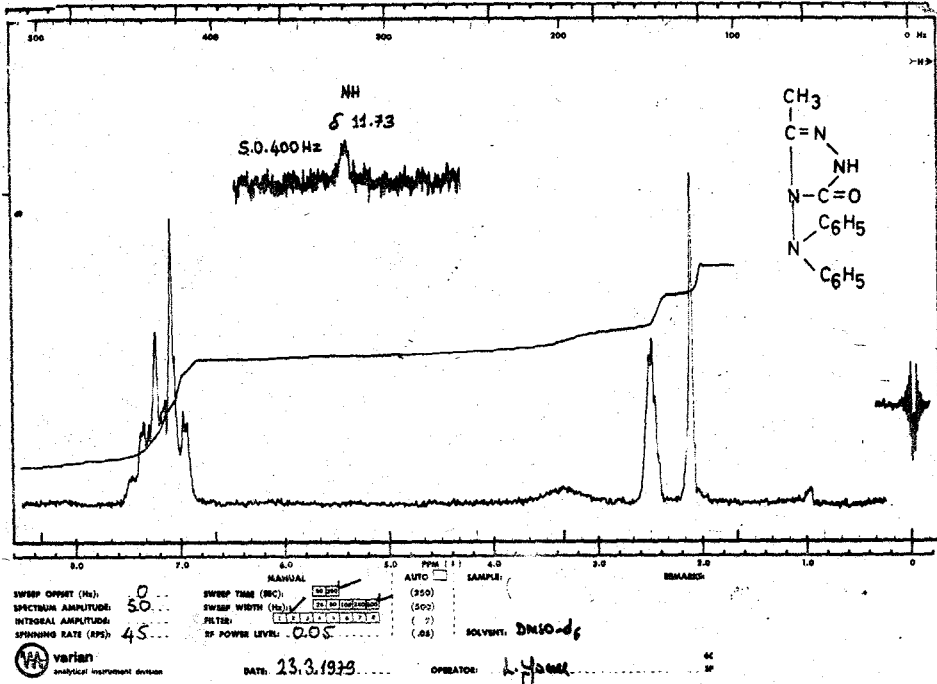
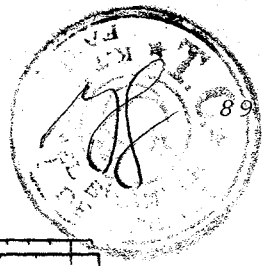
58

44 bileşiginin kütle spektrumu



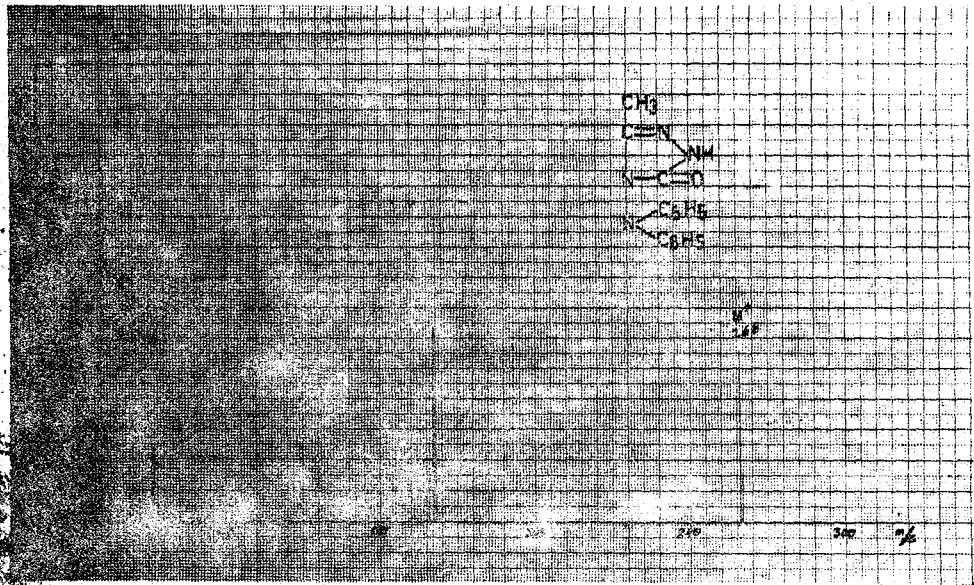
59

46 bileşiğinin ir spektrumu



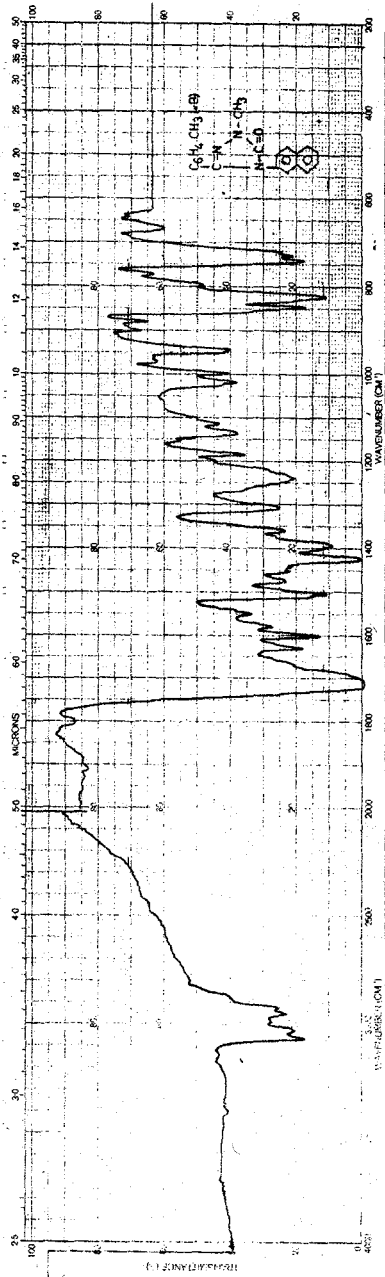
60

46 bileşiginin nmr spektrumu



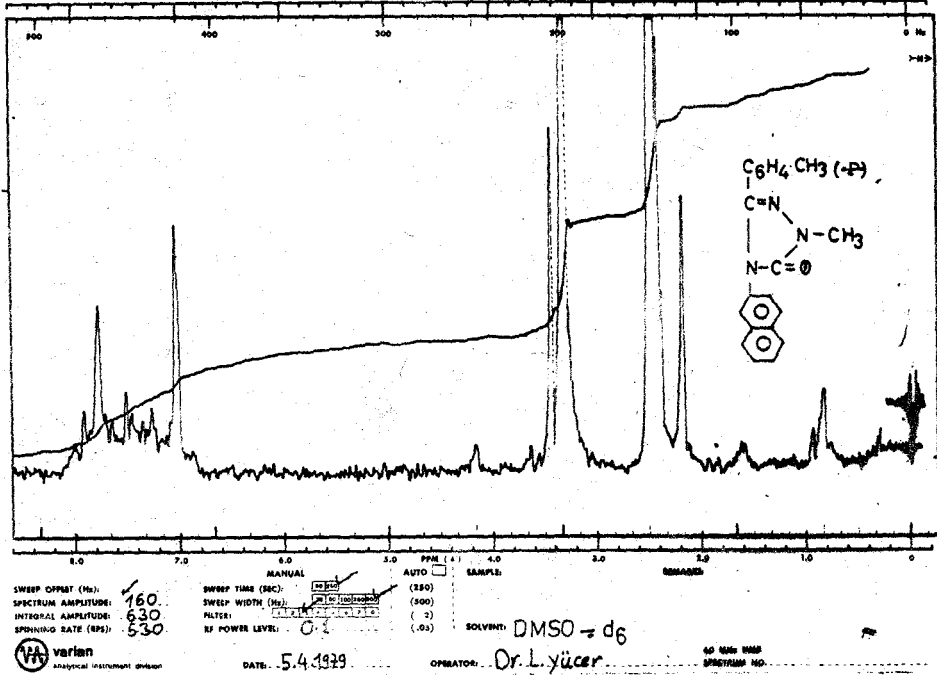
61

46 bileşiginin kütle spektrumu



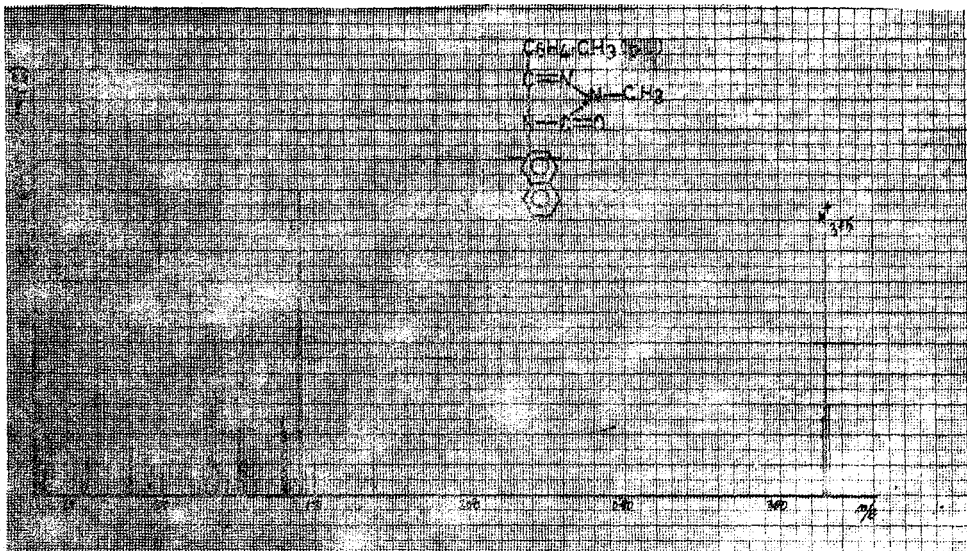
62

50 bileşiğinin ir spektrumu



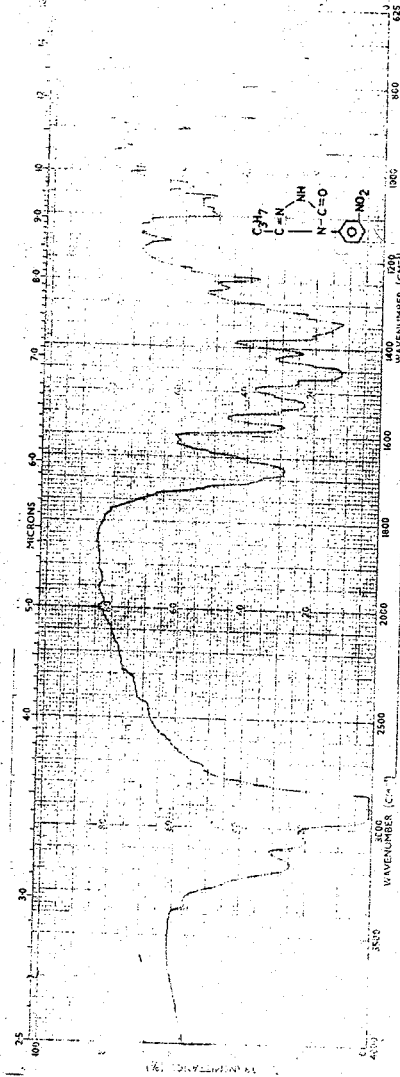
63

50 bileşiginin nmr spektrumu



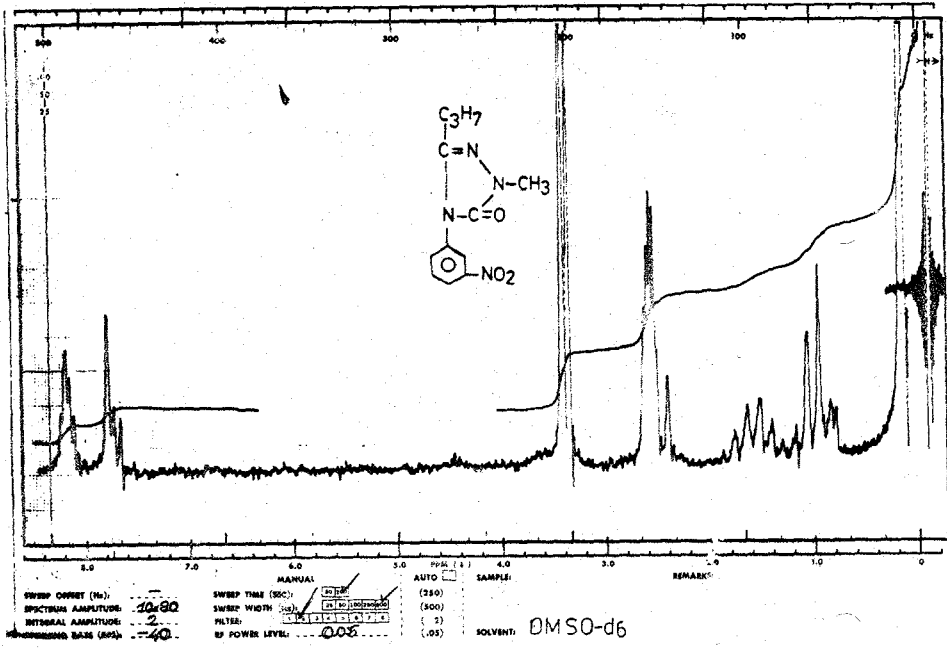
64

50 bileşiginin kütle spektrumu



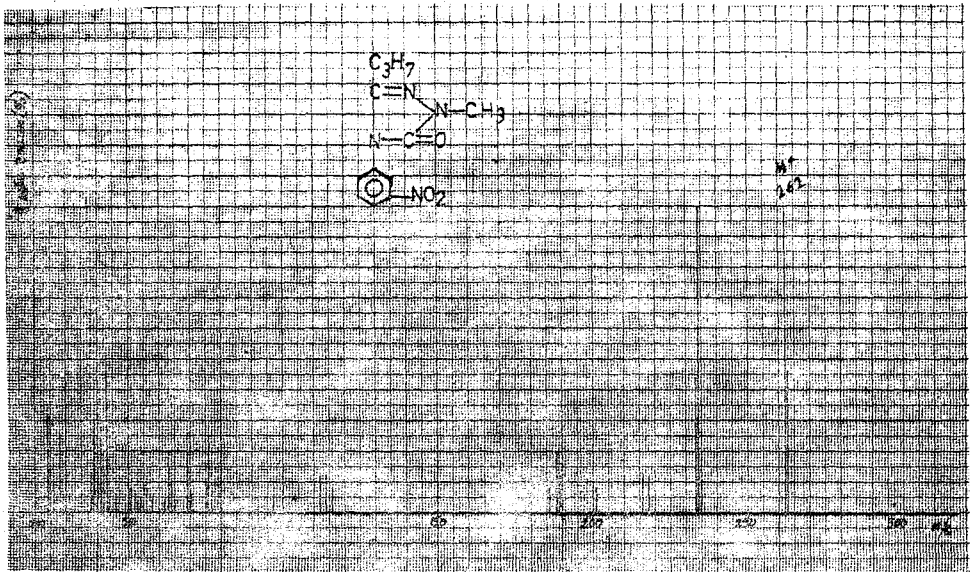
65

51 bileşiğinin ir spektrumu



66

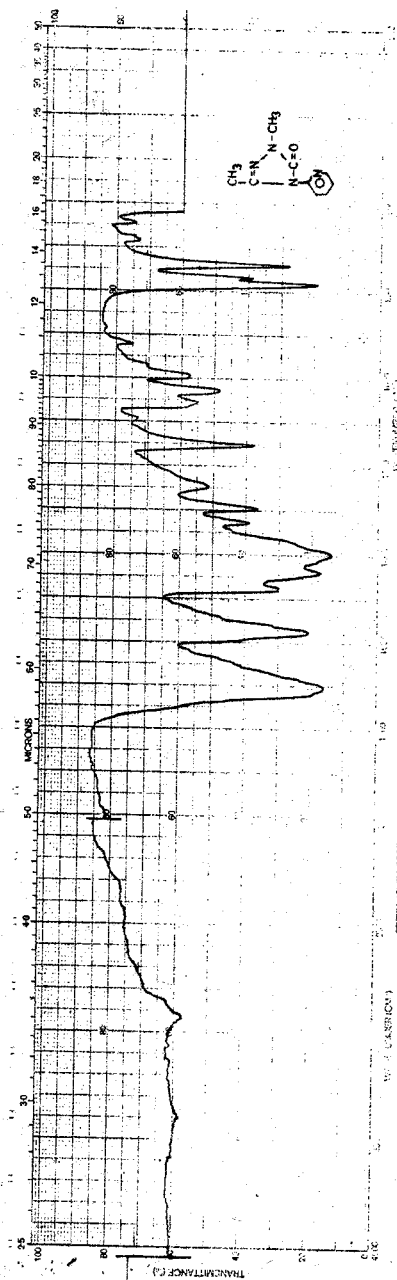
51 bileşiginin nmr spektrumu



67

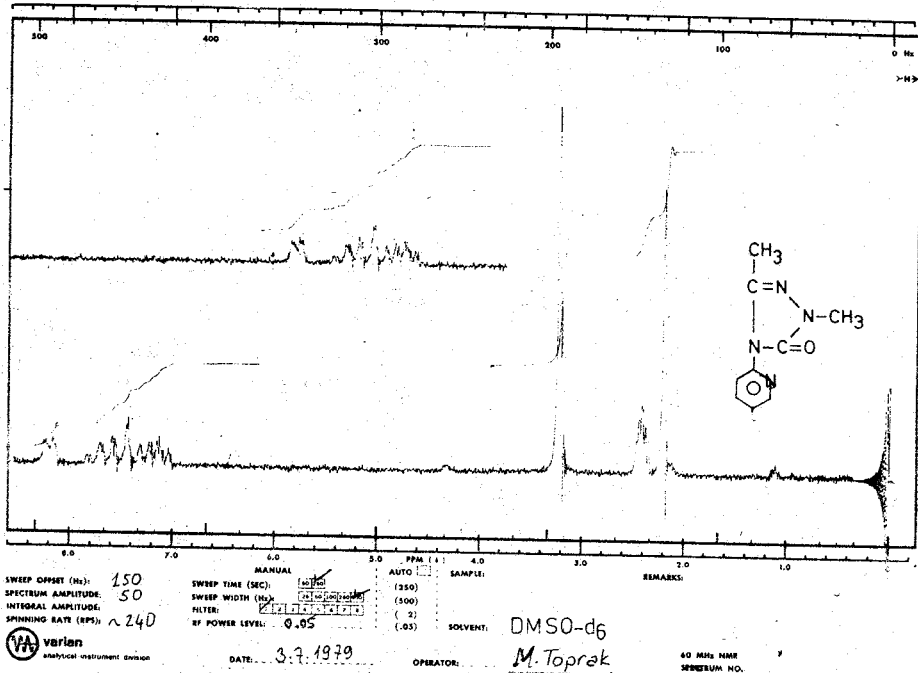
51 bileşiginin kütle spektrumu





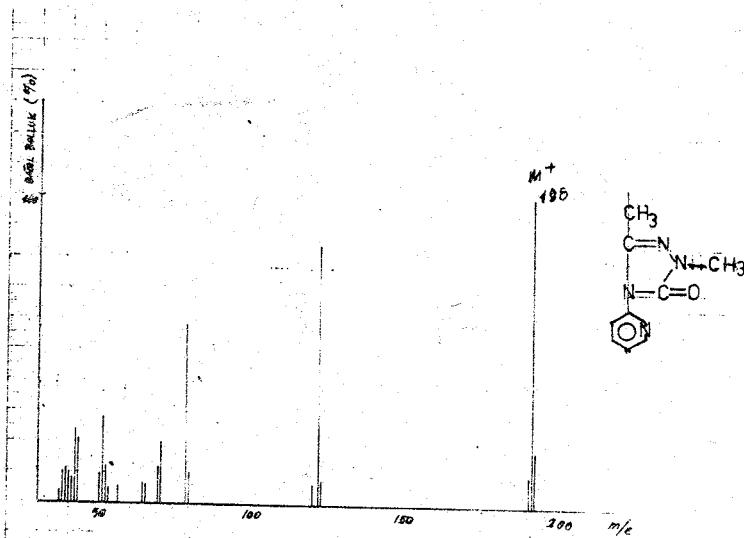
68

52 bileşiğinin ir spektrumu



69

52 bileşiginin nmr spektrumu



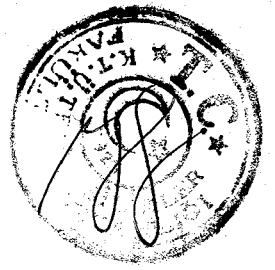
70

52 bileşiginin kütle spektrumu



## L İ T E R A T Ü R

1. *Pesson, M., Dupin, S. and Antoine, M.*, Bull. Soc. Chim. France (1962) 1364.
2. *Ün, R. and İkizler, A.*, Chim. Acta Turc., 3(1975) 113.
3. *İkizler, A.A. and Ün, R.*, Chim. Acta Turc., (Baskıda).
4. *Pinner, A.*, Die Imidoäther und ihr Derivate, Berlin (1892).
5. *Sykes, P.*, A Guidebook to Mechanism in Organik Chemistry, London (1977) 239.
6. *Pinner, A.*, Chem. Ber., 16 (1883) 1654.
7. *Luchenbach., B.*, Chem. Ber., 17 (1884), 1421.
8. *Pinner, A.*, Chem. Ber., 16 (1883) 1643.
9. *Mc Elvain, S.M. and Nelson, J.W.*, J. Amer. Chem. Soc., 64 (1942) 1827.
10. *Gloch, G.*, Chem. Ber., 21 (1888) 2650.
11. *Ün, R.*, Chim. Acta. Turc., 2 (1974) 115.
12. *Gehlen H. and Schade, W.*, Justus Leibigs, Annln. Chem., 675 (1964) 180.
13. *Ramachander, G. and Srinivasan, V.R.* Current Sci., (India), 28 (1959) 368.
14. *Erickson, J.G., Wiley, P.W. and Wystrach, V.I.*, The 1,2,3- and 1,2,4-Triazines, Tetrazines and pentazines, (1956) 182.
15. *Ün, R. and İkizler, A.A.*, Chim. Acta. Turc., 3 (1975) 1.



## Ö Z G E Ç M İ Ş

1947 Akçaabat (Aykut Köyü) doğumluyum. İlk öğrenimimi Aykut Köyü İlk okulunda tamamladım. 1962 yılında Trabzon Karma Ortaokuluna girdim. 1968 yılında Trabzon Lisesi Fen kolundan mezun oldum.

1972 İ.D.M.M.A. Galatasaray Kimya Mühendisliği Yüksek okulu gündüz bölümünü bitirdim. 26.7.1977 yılında KTÜ Kimya Bölümünde göreve başladım. Halen Kimya Bölümü Organik Kimya Kürsüsünde Asistan olarak çalışmaktayım. Evli iki çocuk babasıyım.