

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**AMONYUM DİTİYOKARBAMATLARIN KENDİNE
KONDEZASYON REAKSİYONUNDAN
TİYOÜRELERİN SENTEZİ**

Fatih SIRÇA

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Şevket Hakan ÜNGÖREN**

Yozgat 2016

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**AMONYUM DİTİYOKARBAMATLARIN KENDİNE
KONDEZASYON REAKSİYONUNDAN
TİYOÜRELERİN SENTEZİ**

Fatih SIRÇA

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Şevket Hakan ÜNGÖREN**

Bu çalışma Bozok Üniversitesi 2015FBE/T199 nolu BAP projesi ile desteklenmiştir.

Yozgat 2016

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 70110113006 numaralı öğrencisi Fatih SIRÇA'nın hazırladığı "Amonyum Ditiyokarbamatların Kendine Kondenzasyon Reaksiyonundan Tiyöürlerin Sentezi" başlıklı Yüksek Lisans tezi ile ilgili Tez Savunma Sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 24/12/2015 Perşembe günü saat 10:00'da yapılmış, tezin onayına oy birliğiyle karar verilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI

Üye: Doç. Dr. Şerife SAÇMACI

Üye: Doç. Dr. Şevket Hakan ÜNGÖREN (Danışman)

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 18/01/2016 tarih ve 03 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Doç. Dr. Fuat KÖKSAL
Müdür

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|------------|
| ÖZET | iii |
| ABSTRACT..... | iv |
| TEŞEKKÜR | v |
| ŞEKİLLER LİSTESİ..... | vi |
| TABLolar LİSTESİ..... | ix |
| GİRİŞ..... | 1 |
| 1. AMONYUMDİTİYOKARBAMATLARLA İLGİLİ LİTERATÜR BİLGİSİ..... | 2 |
| 1.1. Amonyum Ditiyokarbamatların Sentezleri | 2 |
| 1.2. Amonyum Ditiyokarbamat Türevlerinin Çeşitli Organik Bileşik Sentezlerinde Kullanımı | 2 |
| 1.3. Tiyörelerin Sentez Metotları | 7 |
| 2. MATERYAL VE METOD..... | 10 |
| 2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler | 10 |
| 2.2. Deneylerde Kullanılan Araç Ve Cihazlar..... | 10 |
| 2.3. Deneyde Kullanılan Metotlar | 10 |
| 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 11 |
| 3.1. Amonyum Ditiyokarbamatların Başlangıç Bileşiği Olarak Sentezi..... | 11 |
| 3.2. Amonyum Ditiyokarbamatların Self Ve Molekül İçi Kondenzasyonları | 12 |
| 3.3. Sentezlenen Bileşiklerin Self-Kondenzasyonu; Genel Yöntem..... | 16 |
| 3.3.1. N, N' -Difeniltiyöre (3a) | 16 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.2. N,N'-Bis(4-Metilfenil)Tiyöüre (3b)..... | 18 |
| 3.3.2. N,N'-Bis(4-Meto (3c)..... | 20 |
| 3.3.4. N,N'-Bis(4-Bromofe re (3d) | 22 |
| 3.3.5. N,N'-Di-1-Naftiltiyöüre (3e)..... | 24 |
| 3.3.6. N,N'-Dibenziltiyöüre (3f) | 26 |
| 3.3.7. 4,4'-Tiyokarbonilbis(Azaneğil)Dibenzensulfonamit (3g)..... | 28 |
| 3.3.8. 4,4'-[(Tioksometilen)Di(İmino)]Dibenzamit (3h)..... | 31 |
| 3.3.9. N,N'-Dipirimidin-2-İltyöüre (3i) | 33 |
| 3.4. Sentezlenen Bileşiklerin Molekül İçi Kondenzasyonu Ve Genel Sentez Yöntemi | 36 |
| 3.4.1. 2-Tiokso-1,2-Dihidro-4h-3,1-Benzotiazin-4-On (3j)..... | 36 |
| 3.4.2. 6-Hidroksi-2-Tiokso-1h-Benzo[D][1,3]Thiazin-4(2h)-On (3k).... | 39 |
| 4. BULGULAR..... | 41 |
| 4.1. N,N'-Difeniltiyöüre (3a) | 41 |
| 4.2. N,N'-Bis(4-Metilfenil)Tiyöüre (3b)..... | 41 |
| 4.3. N,N'-Bis(4-Metoksifenil)Tiyöüre (3c)..... | 41 |
| 4.4. N,N'-Bis(4-Bromofenil)Tiyöüre (3d) | 41 |
| 4.5. N,N'-Di-1-Naftiltiyöüre (3e)..... | 42 |
| 4.6. N,N'-Dibenziltiyöüre (3f) | 42 |
| 4.7. 4,4'-Tiyokarbonilbis(Azaneğil)Dibenzensulfonamit (3g) | 42 |
| 4.8. 4,4'-[(Tioksometilen)Di(İmino)]Dibenzamit (3h)..... | 43 |

| | |
|--|-----------|
| 4.9. N,N'-Dipirimidin-2-İltyioüre (3i) | 43 |
| 4.10. 2-Tiokso-1,2-Dihidro- zin-4-On (3j) | 43 |
| 4.11. 6-Hidroksi-2-Tiokso-1h-Benzo[D][1,3]Thiazin-4(2h)-On (3k)..... | 44 |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇ..... | 45 |
| KAYNAKLAR..... | 48 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 52 |



AMONYUM DİTİYOKARBAMATLARIN KENDİNE KONDENZASYON REAKSİYONUNDAN TİYOÜRELERİN SENTEZİ

Fatih SIRÇA

Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

2016; Sayfa: 52

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ş. Hakan ÜNGÖREN

ÖZET

Bu çalışmada, alkil ve aril sübtitüelenmiş bazı primer aminlerin trietilamonyum ditiyokarbamat türevlerinin çözücü ortamda ısıtılmasından, çeşitli N,N'-dialkil/diaril sübtitüe tiyoüre bileşiklerine dönüşümleri bulunmuştur. Yeni bulunan metot amonyum ditiyokarbamatların kendine-kondenzasyonu mekanizmasından yürümüştür.

Buna ilave olarak, amonyum ditiyokarbamatların 2-konumunda arilkarboksilik asit grubu olması durumunda, reaksiyon molekül içi kondenzasyon tepkimesi ile yürümüş ve ditiyokarbamat türevleri 2-tiyokso-1,2-dihidro-4H-3,1-benzotiyazin-4-on türevlerine dönüşümüştür. Böylece literatüre yeni bir tip kendine-kondenzasyon tepkimesi kazandırılmıştır.

Sentezlenen yeni bileşikler moleküler spektroskopik metotlarla karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Amonyum ditiyokarbamatlar, Tiyoüreler, Self-Kondenzasyon.

THE SYNTHESIS OF THIOUREA VIA SELF-CONDENSATION OF AMMONIUM DITHIOCARBAMATES

Fatih SIRÇA

Bozok University,
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master of Science Thesis,
Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ş. Hakan ÜNGÖREN

2016; Page: 52

ABSTRACT

In this study, it was investigated triethylammonium dithiocarbamates of alkyl/arylsubstituted primary amines were occurred N,N' -disubstituted thioureas in hot solvents via novel self-condensation reaction. In addition, the ammonium dithiocarbamates bearing 2-carboxyaryl group were runned to 2-thioxo-1,2-dihydro-4*H*-3,1-benzothiazin-4-one derivatives by means of intramolecular condensation mechanism. As a result, we are investigated a novel type of self-condensation reaction.

The synthesized new compounds were characterized with molecular spectroscopic methods (IR, NMR, micro-analyze).

Keywords: Ammonium dithiocarbamates, Thioureas, Self-condensation.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Şevket Hakan ÜNGÖREN'e, teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca laboratuvarında yaptığım çalışmaların spektroskopik analizlerini yapan Uzm. Mehmet GÜMÜŞ hocama ve diğer tüm Organik Kimya Laboratuvarı Ekibine teşekkür ederim.



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Şekil 1.1. Bazı arilamonyumdiyo karbamatların sentez yöntemi. | 2 |
| Şekil 1.2. Arilamonyum Ditiyokarbamatların Akillenmesi. | 3 |
| Şekil 1.3. Amonyumdiyokarbamatların rodanın türevlerine dönüşümü. | 3 |
| Şekil 1.4. Amonyumdiyokarbamat tuzların izotiyosiyanat türevlerine dönüşümleri.3 | |
| Şekil 1.5. Amonyumdiyokarbamat tuzların izotiyosiyanat türevlerine PTSK ile dönüşümleri. | 3 |
| Şekil 1.6. Amonyumdiyokarbamat tuzların [1,3,4]-oksadiazollere dönüşümleri..... | 4 |
| Şekil 1.7. Amonyumdiyokarbamatların (ADK) alfa-haloketonlar ile çeşitli tiyazol bileşiklerine dönüşümleri. | 4 |
| Şekil 1.8. ADK'ların iyot-sodyumbikarbonat ile izotiyosiyanatlara dönüşümü..... | 4 |
| Şekil 1.9. ADK'ların diasetoksiyodobenzen ile izotiyosiyanatlara dönüşümü. | 5 |
| Şekil 1.10. ADK'ların 1,3-ditihin türevlerine dönüşümü. | 5 |
| Şekil 1.11. ADK'ların arildianonyum tuzları ile reaksiyon ürünleri. | 5 |
| Şekil 1.12. ADK'ların çeşitli tiyazoldionlara ve onların imino türevlerine dönüşümü. | 6 |
| Şekil 1.13. ADK'ların çeşitli 1,3-tiyazin türevlerine dönüşümü. | 6 |
| Şekil 1.14. ADK'ların izotiyosiyanat türevlerine dönüşümü. | 6 |
| Şekil 1.15. Rodanın, ADK'lar ile klorasetilklorürden sentezi..... | 7 |
| Şekil 1.16. ADK'ların izotiyosiyanat türevlerine çeşitli desülfirizasyon reaktifleri ile dönüşümü. | 7 |
| Şekil 1.17. Çeşitli tiyoüre bileşiklerinin sentezi için reaksiyon ortamında izotiyosiyanatların oluşumu ve müteakip tepkimeleri. | 8 |
| Şekil 1.18. Ditiyokarbamik asitlerin aminlerle kondenzasyon tepkimeleri ve ortam şartları..... | 8 |
| Şekil 1.19. Tiyöürelere sentezinde aminlere karşı kullanılan substratlar. | 9 |
| Şekil 3.20. Self-kondenzasyonu çalışılan amonyum ditiyokarbamat serileri. | 12 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.21. N,N'-Difeniltiyöüre bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu. | 17 |
| Şekil 3.22. N,N'-Difeniltiyöüre bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu. | 18 |
| Şekil 3.23. N,N'-Bis(4-metilfenil)tiyöüre bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu..... | 19 |
| Şekil 3.24. N,N'-Bis(4-metilfenil)tiyöüre bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu. | 20 |
| Şekil 3.25. N,N'-Bis(4-metoksifenil)tiyöüre bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu. | 21 |
| Şekil 3.26. N,N'-Bis(4-metoksifenil)tiyöüre bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu. | 22 |
| Şekil 3.27. N,N'-Bis(4-bromofenil)tiyöüre bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu. | 23 |
| Şekil 3.28. N,N'-Bis(4-bromofenil)tiyöüre bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu. | 24 |
| Şekil 3.29. N,N'-Di-1-naftiltiyöüre bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu. | 25 |
| Şekil 3.30. N,N'-Di-1-naftiltiyöüre bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu. | 26 |
| Şekil 3.31. N,N'-Dibenziltiyöüre bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu..... | 27 |
| Şekil 3.32. N,N'-Dibenziltiyöüre bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu. | 28 |
| Şekil 3.33. 4,4'-Tiyokarbonilbis(azanedii)l)dibenzensulfonamit bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu | 29 |
| Şekil 3.34. 4,4'-Tiyokarbonilbis(azanedii)l)dibenzensulfonamit bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu. | 30 |
| Şekil 3.35. 4,4'-Tiyokarbonilbis(azanedii)l)dibenzensulfonamit bileşiğinin IR spektrumu. | 30 |
| Şekil 3.36. 4,4'-[(Tiyoksometilen)di(imino)]dibenzamit bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu. | 31 |
| Şekil 3.37. 4,4'-[(Tiyoksometilen)di(imino)]dibenzamit bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu | 32 |
| Şekil 3.38. 4,4'-[(Tiyoksometilen)di(imino)]dibenzamit bileşiğinin IR spektrumu. ... | 32 |
| Şekil 3.39. N,N'-Dipirimidin-2-iltyöüre bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu. | 33 |
| Şekil 3.40. N,N'-Dipirimidin-2-iltyöüre bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu. | 34 |
| Şekil 3.41. N,N'-Dipirimidin-2-iltyöüre bileşiğinin IR spektrumu..... | 34 |
| Şekil 3.42. 2-Tiyokso-1,2-dihidro-4H-3,1-benzotiazin-4-on bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu. | 36 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.43. 2-Tiokso-1,2-dihidro-4H-3,1-benzotiazin-4-on bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu..... | 37 |
| Şekil 3.44. 2-Tiokso-1,2-dihidro-4H-3,1-benzotiazin-4-on bileşiğinin IR spektrumu. | 37 |
| Şekil 3.45. 6-Hidroksi-2-tiokso-1H-benzo[d][1,3]thiazin-4(2H)-on bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu..... | 38 |
| Şekil 3.46. 6-Hidroksi-2-tiokso-1H-benzo[d][1,3]thiazin-4(2H)-on bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu..... | 39 |
| Şekil 3.47. 6-Hidroksi-2-tiokso-1H-benzo[d][1,3]thiazin-4(2H)-on bileşiğinin IR spektrumu..... | 39 |
| Şekil 5.1. Trietilamonyum ditiyokarbamatların self-kondenzasyon mekanizması ile tiyoürelere dönüşümleri..... | 44 |
| Şekil 5.2. 3i Bileşiğinin DMSO-d ₆ 'daki tautomerik formları..... | 45 |
| Şekil 5.3. 2-Karboksilik asit süstitüe arilditiyokarbamatların molekül içi kondenzasyon mekanizması ile benzotiazin türevlerine dönüşümleri..... | 46 |

TABLolar LİSTESİ

Sayfa

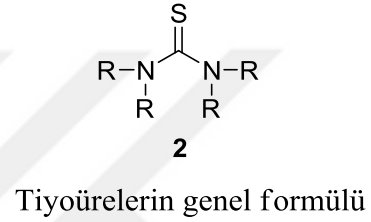
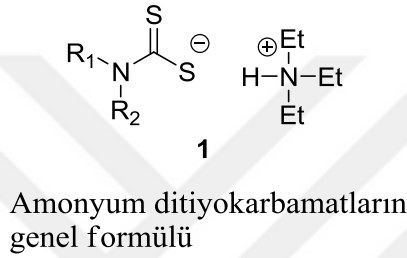
Tablo 3.1. Amonyum ditiyokarbamatların self-kondenzasyon ürünleri.. 13

Tablo 3.2. Amonyum ditiyokarbamatların molekül içi kondenzasyonları ve ürünleri
..... 15



GİRİŞ

Kondenzasyon reaksiyonları, bir nükleofilin substratla reaksiyonu sonucu yapıdan küçük bir molekülün ayrılması şeklinde tanımlanan tepkimelerdir. Eğer nükleofil ile substrat aynı molekül ise buna self-kondenzasyon tepkimesi denir. Kondenzasyona uğrayan türler aynı değil ama birbirinin analogu ise bu tip tepkimeler çapraz-kondenzasyon olarak sınıflandırılır. Bu tür tepkimelerden en iyi örneklerden biri; Claisen kondenzasyonu ve çapraz Claisen kondenzasyonudur.



Ditiyokarbamat tuzları kararsız ve kısa zamanda yapıları bozulan organik bileşiklerdir. Günümüze kadar birçok organik sentezlerde kullanılan bu tuzlar hem kükürt hem de azot atomu sayesinde çift uçlu nükleofil özelliğindedir.

Tez çalışmamızda bugüne kadar incelenmemiş bir reaksiyon örneği olarak amonyum ditiyokarbamatların self-kondenzasyon reaksiyonlarını incelemeyi amaçladık. Reaksiyon sonucunda çözücü ortamında ısıtılan amonyum ditiyokarbamatlar orta verimlerde tiyöre türevlerine dönüşmüştür.

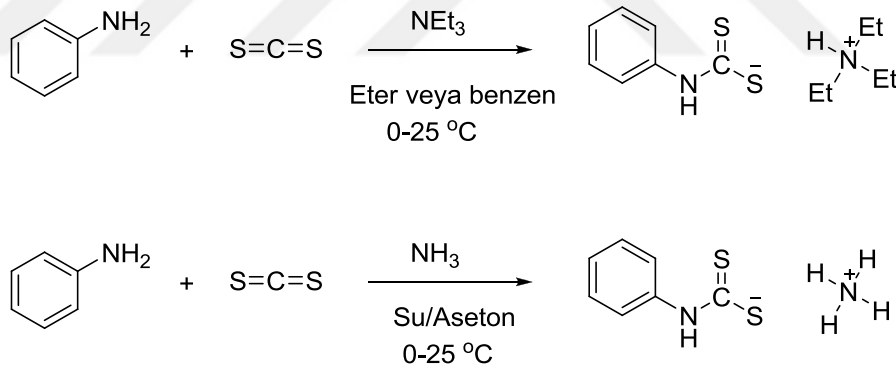
1. AMONYUMDİTİYOKARBAMATLARLA İLGİLİ LİTERATÜR BİLGİSİ

Çalışmalarımıza ait literatür bilgisi ve çalışmamızın literatürdeki öneminin ortaya konulması için gerekli kaynaklar aşağıda açıklanmıştır.

1.1. Amonyum Ditiyokarbamatların Sentezleri

Literatüre göre amonyunditiyokarbamat türevleri; bazık bir ortamda, uygun aminlerin karbondisülfür ile etkileşiminden oda sıcaklıklarında sentezlenirler. Elektron verici alkil veya aril gruplarına sahip aminler, bu tepkimeleri şiddetli verdiklerinden, reaksiyon ortamı soğutulmaktadır. Elektron çeken gruplara sahip aminler CS₂ ile tepkime verirken reaksiyon ortamı oda sıcaklığında tutulmakta ve tepkime süresi ise daha uzun olmaktadır.

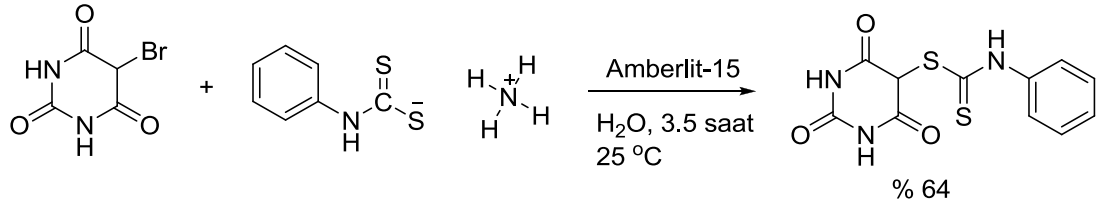
Bu reaksiyonlarda kullanılan bazlar ise amonyak [1] veya trialkilamin [2] türevleri olabilmektedir. İlgili sentez yöntemine birkaç örnek Şekil 1’de görülmektedir.



Şekil 1. Bazı arilamonyum ditiyokarbamatların sentez yöntemi.

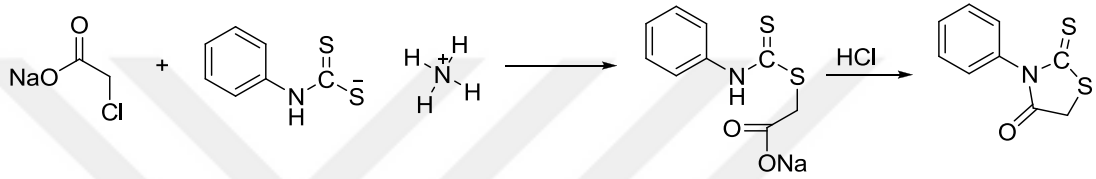
1.2. Amonyum Ditiyokarbamat Türevlerinin Çeşitli Organik Bileşik Sentezlerinde Kullanımı

Arilamonyum ditiyokarbamatları, alkil halojenürlerle alkilenebilmektedir, [3]. Bu reaksiyon için amberlit-15 reçinesi katalizör olarak kullanılmıştır.



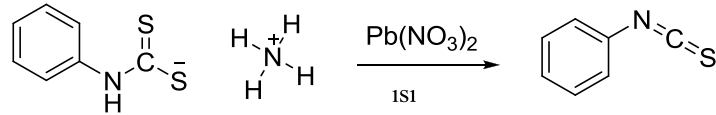
Şekil 2. Arilamonyum ditiyokarbamatların akillenmesi.

Amonyumditiyokarbamatlar, Şekil 3’de görüldüğü gibi, kloroasetiklorür ile rodanin türevlerini oluştururlar [4].



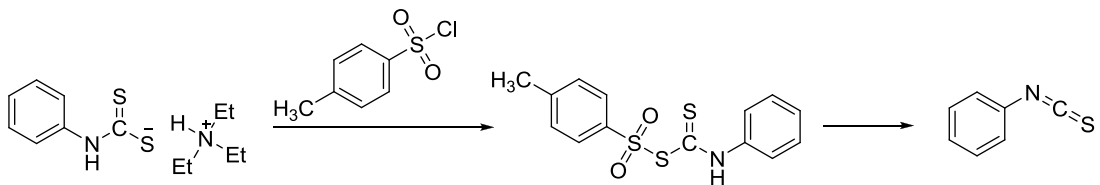
Şekil 3. Amonyum ditiyokarbamatların rodanin türevlerine dönüşümü.

Amonyumditiyokarbamat tuzları Pb(NO₃)₂ ile izotiyosiyanat türevlerine dönüşürler [5]. Örnek bir tepkime Şekil 4’de verilmiştir.



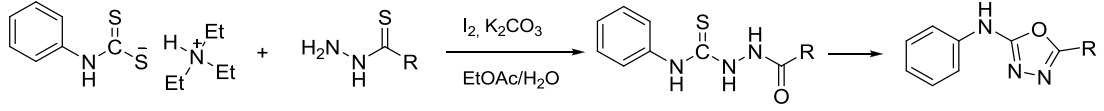
Şekil 4. Amonyum ditiyokarbamat tuzların izotiyosiyanat türevlerine dönüşümleri.

Şekil 5’de görüldüğü gibi amonyum ditiyokarbamatların, tosil klorür ile reaksiyon ürünleri oda sıcaklığında yine izotiyosiyanat türevlerine dönüşürler [6].



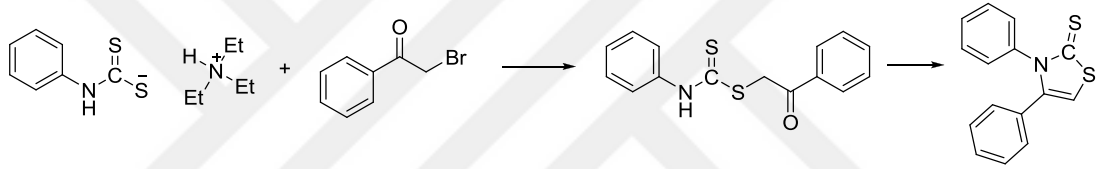
Şekil 5. Amonyumditiyokarbamatların izotiyosiyanatlara PTSC ile dönüşümleri.

Amonyumditiyokarbamatlar, tiyosemikarbazitlerle uygun reaksiyon şartlarında [1,3,4]-oksadiazollere dönüşürler [7]. Reaksiyon şartları, Şekil 6’da verilmiştir.



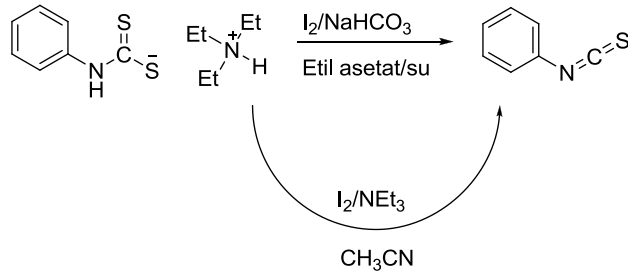
Şekil 6. Amonyum ditiyokarbamat tuzların [1,3,4]-oksadiazollere dönüşümleri.

Alfa-haloketonlar ile amonyumditiyokarbamatların çeşitli tiyazol bileşiklerine dönüşümleri Şekil 7’de görülmektedir [8].



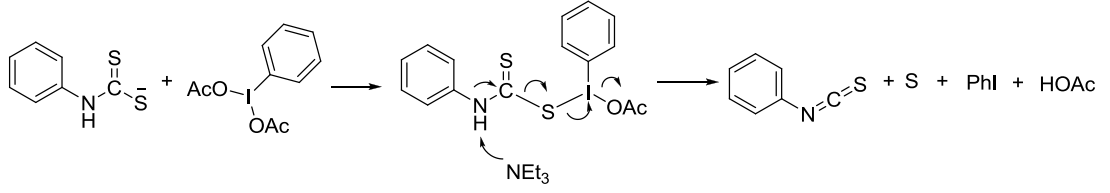
Şekil 7. Amonyumditiyokarbamatların (ADK) alfa-haloketonlar ile çeşitli tiyazol bileşiklerine dönüşümleri.

Trietilamonyum aril/alkilditiyokarbamat bileşikleri, I₂/NaHCO₃ ile su-etilasetat çift fazlı sistemde veya asetonitrilde trietilamin varlığında, izotiyosiyanalara dönüşmektedir (Şekil 8), [9,10].



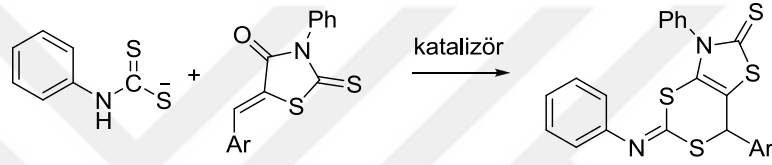
Şekil 8. ADK’ların iyot-sodyumbikarbonat ile izotiyosiyanalara dönüşümü.

Ditiyokarbamat tuzları hipervalent iyodin(III) ile yine izotiyosiyanalara dönüşmektedir (Şekil 9), [11].



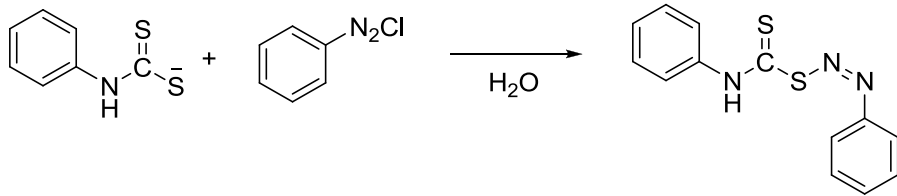
Şekil 9. ADK'ların diasetoksiodobenzen ile izotiyosiyantlara dönüşümü.

ADK'lar çeşitli 2-ariliden rodanin türevleri ile 1,3-dithin türevlerine dönüşmüştür (Şekil 10), [12].



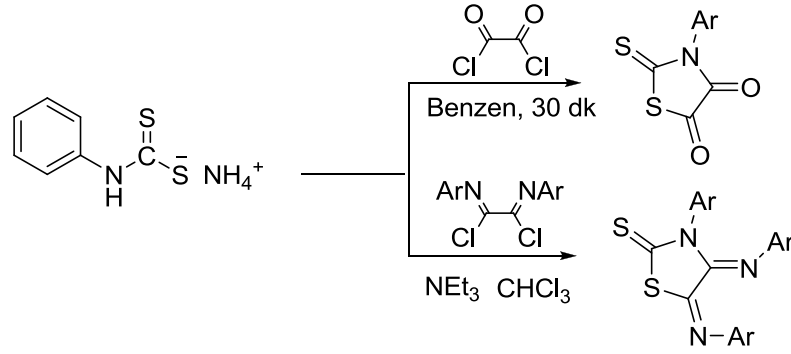
Şekil 10. ADK'ların 1,3-dithin türevlerine dönüşümü.

Diazonyum tuzları ile amonyumditiyokarbamatlar sulu ortamda arilazofenilditiyokarbamatlara dönüşmektedir [13]. Bu reaksiyon Şekil 11'de görülmektedir.



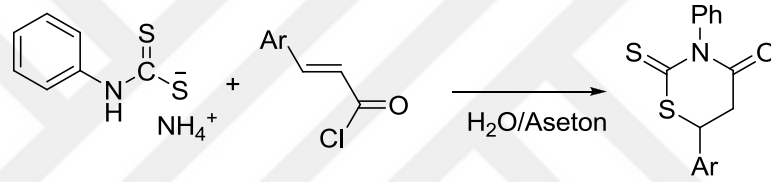
Şekil 11. ADK'ların arildiazonyum tuzları ile reaksiyon ürünleri.

Amonyum ditiyokarbamatlar, okzalil klorür [14] ile benzende ve 1,2-diiminookzalil klorür ile kloroformda [15] halkalaşma reaksiyonu verirler, Şekil 12. Bu tepkimelerden çeşitli tiyazol-4,5-dionlar ya da bunların imino substitüelenmiş türevleri elde edilir.



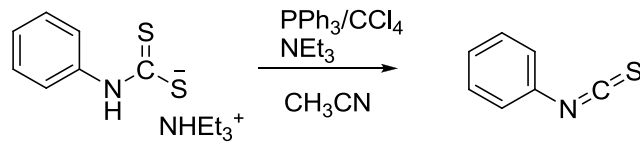
Şekil 12. ADK'ların çeşitli tiyazoldionlara ve onların imino türevlerine dönüşümü.

ADK'lar alfa-beta doymamış asit klorürleriyle 1,3-tiyazinlere dönüşürler [16]. İlgili reaksiyona ait bir örnek Şekil 13'de verilmiştir.



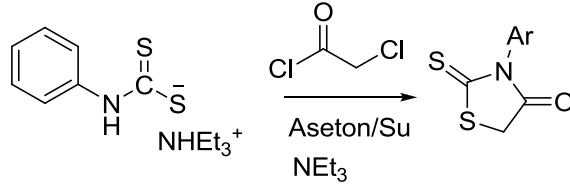
Şekil 13. ADK'ların çeşitli 1,3-tiyazin türevlerine dönüşümü.

İsotiyosiyanatların, ADK'larla eldesin de başka bir yöntem reaktif olarak trietilfosfin/ CCl_4 kullanıldığı bir tepkimedir [17], Şekil 14.



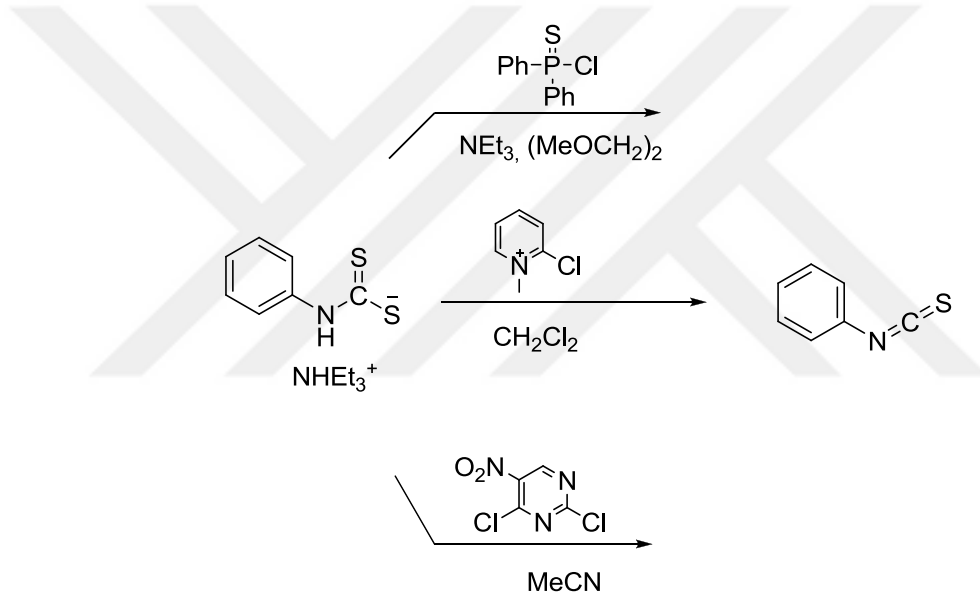
Şekil 14. ADK'ların izotiyosiyanat türevlerine dönüşümü.

Trietilamonyum ditiyokarbamatlar, aseton su karışımında çeşitli rodanin türevlerine dönüşümleri rapor edilmiştir [18], Şekil 15.



Şekil 15. Rodaninlerin, ADK'lar ile klorasetiklorürden sentezi.

ADK'ların izotiyosiyanatlara dönüşümü ile ilgili desülfirizasyon ajanları olarak difeniltiyofosfinikasit klorürü, 2,4-dikloro-5-nitropirimidin ve 2-kloro-1-metilpiridinyum bileşikleri rapor edilmiştir [19-21], Şekil 16.



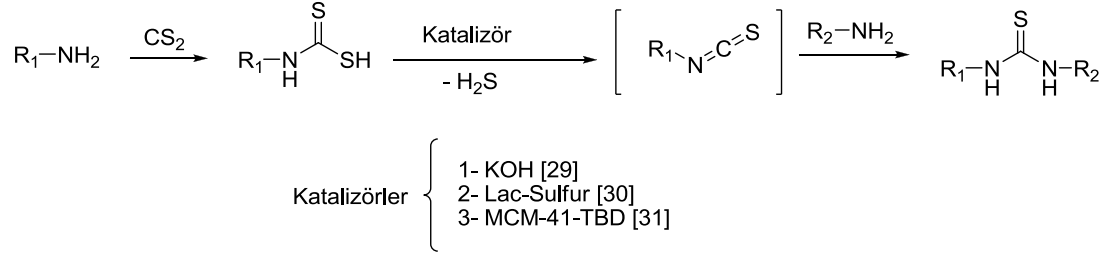
Şekil 16. ADK'ların izotiyosiyanat türevlerine çeşitli desülfirizasyon reaktifleri ile dönüşümü.

1.3. Tiyörelerin Sentez Metotları

Tiyöre türevleri heterohalkalı bileşiklerin sentezinde kullanılan başlangıç bileşikleridir [22-24]. Bununla birlikte tiyöre türevlerinin organik kimyada katalizör olarak çok önemli kullanım alanı vardır [25-28].

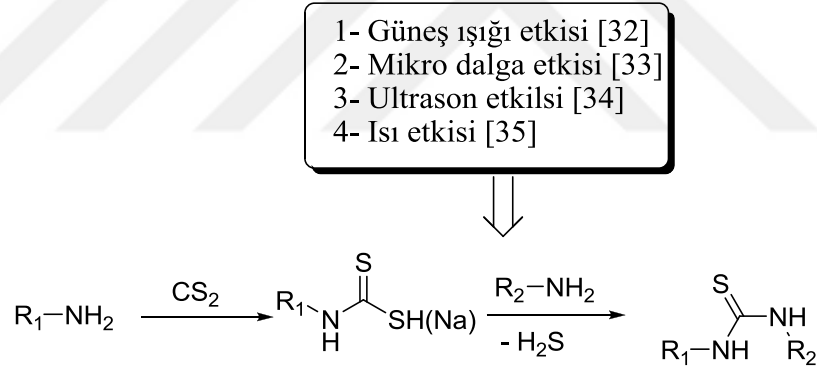
Günümüze kadar tiyöre türevlerinin sentezi için bir dizi reaksiyon metodu geliştirilmiştir. Bunlar arasında klasik olanı, uygun izotiyosiyanatların çeşitli aminler

ile reaksiyonudur. Bu yöntemin gelişimi, izotiyosiyanatların reaksiyon ortamında eldesi ve ardından aminlerle tepkimeleri şeklinde ortaya çıkmıştır [29-31], şekil 17.



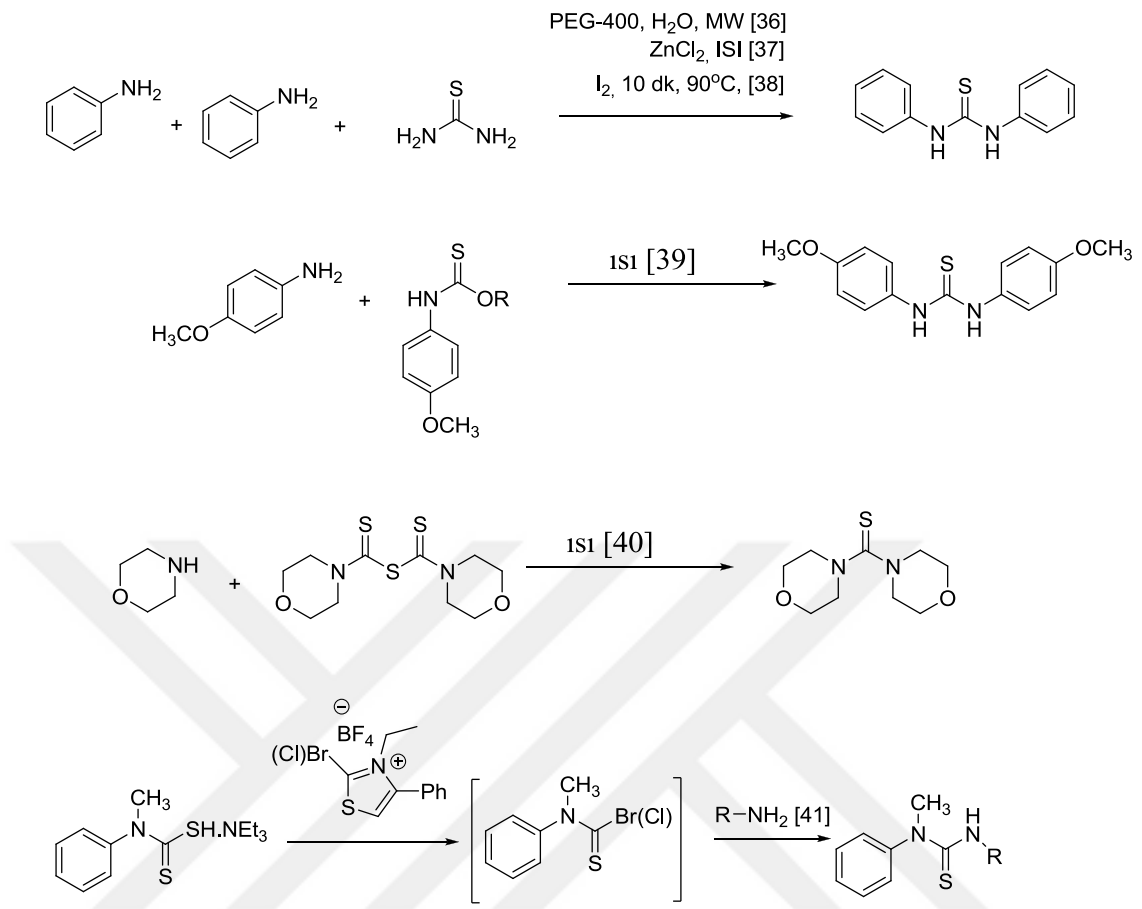
şekil 17. Çeşitli tiyoüre bileşiklerinin sentezi için reaksiyon ortamında izotiyosiyanatların oluşumu ve müteakip tepkimeleri.

Tiyoüre sentezinde daha kolay ve çevreci yöntemler geliştirmek için, ditiyokarbamik asitler kullanılmaya başlanmıştır. Substrat olarak ditiyokarbamik asitler izotiyosiyanatlara dönüştürülmeden, aminlerle kondenzasyona uğratılmış ve bu tepkime için farklı etkiler incelenmiştir [32-35], şekil 18.



şekil 18. Ditiyokarbamik asitlerin aminlerle kondenzasyon tepkimeleri ve ortam şartları.

Diğer bir tiyoüre sentez yöntemleri ise tiyoürenin [36-38], alkilditiyokarbamatların [39], N,N'-dialkildikarbonotritioik diamidlerin [40] ve alkil/aril karbamotioik halojenürlerinin [41] çeşitli reaksiyon şartlarında aminlerle kondenzasyona uğramasıdır, şekil 19.



Şekil 1.19. Tiyöürelerin sentezinde aminlere karşı kullanılan substratlar.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarımızda kullanılan reaktifler ve çözücüler, satın alınmıştır. Çözücü ve reaktiflere ileri bir saflaştırma işlemleri uygulanmamıştır.

2.2. Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar

Deneyler sırasında kullanılan araç ve cihazlar aşağıdadır.

- LECO-932 CHNS-O elementel analiz cihazı,
- Perkin Elmer FTIR spectrometresi (ATR),
- Heildoph marka Isıtıcıly manyetik karıştırıcı,
- Heildoph marka döner buharlaştırıcı,
- Bruker Avance 400 MHz NMR cihazı,
- Electrothermal 9200 marka erime noktası cihazı,
- Nüve marka FN-500 model etüv (300°C),
- Camag marka ince tabaka kromatogram lambası (254/366 nm),
- DC Alufolien Kiesegel 60 F 254 Merck TLC levhaları.
- Edwards marka vakum pompası

2.3. Deneyde Kullanılan Metotlar

Kimyasal reaksiyonların verimini ve gidişatını belirleyen bazı parametreler; sıcaklık, zaman, çözücünün cinsidir. Çalışmalarımızda bu parametreler dikkate alınarak yöntem genelleştirilmiştir. Reaksiyonların sonlanmasını ve ürünlerin saflığını ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol ettik. Elde edilen ürünlerin saflığı, elementel analiz sonuçlarına göre $\% \pm 0,030$ kadar hata ile onaylanmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin yapı karakterizasyonunda; mikro analiz, IR, ^1H ve ^{13}C NMR teknikleri kullanılmıştır.

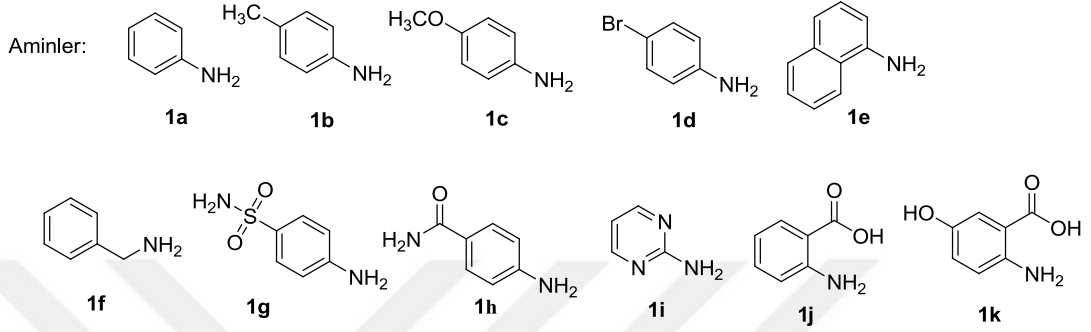
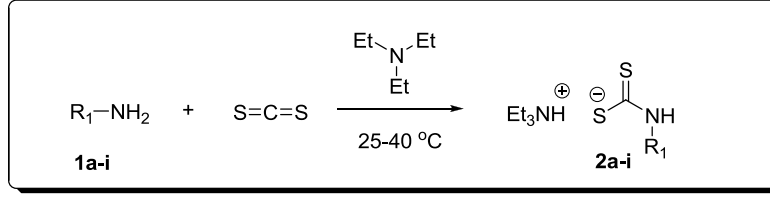
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Amonyum Ditiyokarbamatların Başlangıç Bileşiği Olarak Sentezi

Trialkilamonyum ditiyokarbamatların sentezleri literatüre benzer şekillerde yapılmıştır [15]. Aminler, eşdeğer miktarda CS₂ ve trietilamin ile karıştırıldığında amonyum ditiyokarbamatları oluşturmuştur. Reaksiyonlar, aromatik aminler için direk olarak çözücüsüz ve oda sıcaklığında yapılırken, nükleofilik gücü nispeten fazla olan alkil aminlerle eterde çözülerek ve soğutulularak yapılmaktadır. Reaksiyon sonunda amonyum tuzlarının çökmesi ve saflaşması için bir miktar eter ile cam balonda karıştırılır daha sonrada krozeden süzülür. Elde edilen tuzlar, açık havada ve karanlık bir ortamda bir saat içerisinde kurutulmuştur. Uzun süre bekletildiğinde bozulan karbamat türevleri deneyler için taze hazırlanmıştır.

Elektron çeken grupların bağlı olması veya aminin CS₂'de çözünmemesi durumunda, aromatik aminlerin amonyum ditiyokarbamat tuzlarına dönüşümü ise DMF veya DMSO (1-2 mL) çözücüsünde, 40 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Bu çözücü aynı zamanda çözünürlük problemi olan aminlerin reaksiyon vermesini de hızlandırmaktadır. Reaksiyon sonunda çökme olmaz ise DMF çözeltilisine birkaç mL etanol eklenmesi gereklidir. Çalışmalarımızda DMF veya DMSO'da elde edilen ADK türevleri saflaştırılmadan self-kondenzasyona uğratılmıştır. İlgili reaksiyon Şekil.3.20.'deki gibidir.

Karboksilik asit grubu içeren amin türevlerinin trietilamonyum ditiyokarbamat tuzları ise reaksiyon ortamında (DMF çözücüsü içerisinde) elde edilmiş ve ısıtma işlemi ile kondenzasyona uğratılmıştır.



Şekil 3.20. Self-kondenzasyonu çalışılan amonyum ditiyokarbamat serileri.

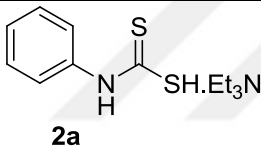
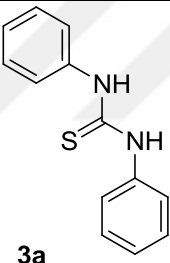
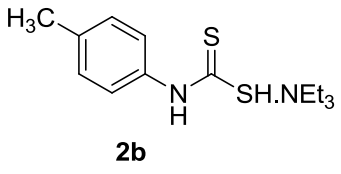
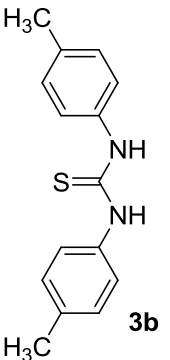
3.2. Amonyum Ditiyokarbamatların Self ve Molekül İçi Kondenzasyonları

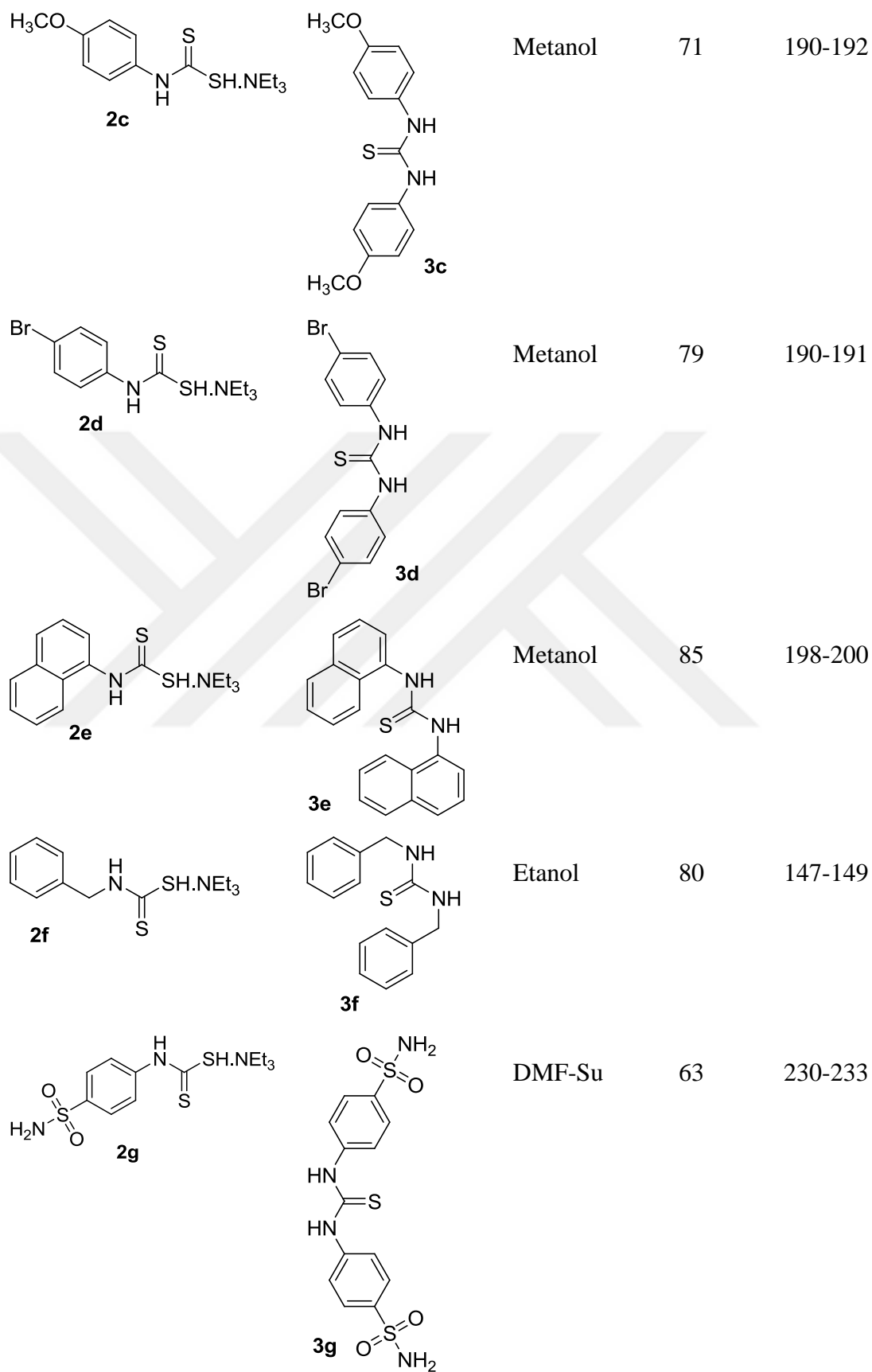
Elde edilen trietilamonyum ditiyokarbamat tuzlarından, sıcak etil asetat çözücüsünde çözünebilirler (**2a-f**), etil asetat içerisinde, DMF’de çözünebilirler (**2g,h,j,k**), DMF içerisinde, **2j** ise DMSO’da kondenzasyona uğratılmıştır. Bu tuzlardan **2a-f**, saf katı olarak elde edildikten sonra, 1 mmol miktarları 5 mL çözücü içerisinde 15 dk. kaynatıldığında uygun N,N’-diariltiyöre (**3a-f**) bileşiklerine dönüşmüştür. Reaksiyon sonunda reaksiyon çözeltisi buharlaştırılmış ve kalıntıya Tablo 1’de verilen kristallendirme vasıtaları ilave edilmiştir. Reaksiyon denklemi Tablo 1’de görülmektedir. Ürünler yapıları, erime noktaları ve spektroskopik verileri ilgili literatür değerleri ile karşılaştırılarak ispatlanmıştır.

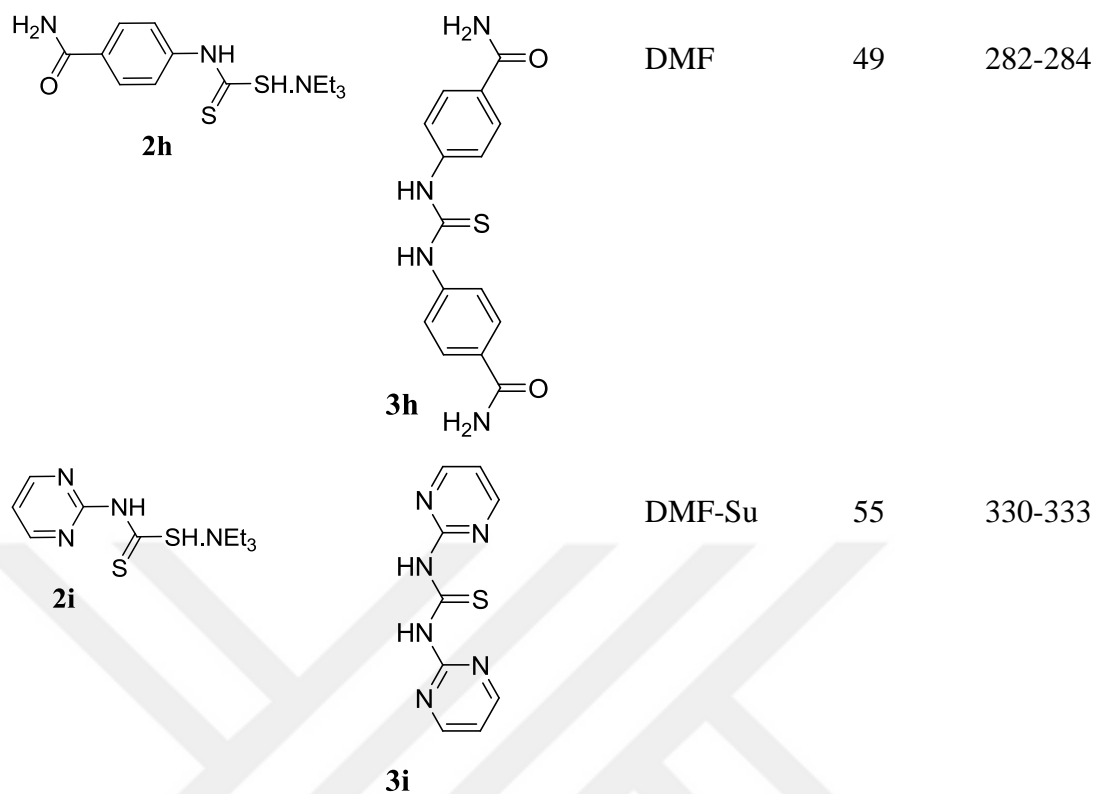
1g-i bileşiklerinin ditiyokarbamat tuzları olan **2g-i** ise 1 eşdeğer trietilamin varlığında 1-2 mL DMF’de (**1i** DMSO’da) 40°C sıcaklığında 30 dk süre beklenecek şekilde elde edilmiş ve bu tuzlar çözücüden ayrılmadan kondenzasyona uğratılmak amacıyla 20 dk 130°’de karıştırılmıştır. Çözelti soğutulduktan sonra çözücü üzerine seyreltik HCl çözeltisi ilave edilerek yeni oluşan üre türevi çöktürülmüştür, (**3g-i**). Çökelek süzülüp ve uygun kristallendirme vasıtası ile yeniden kristallendirilmiştir.

2j,k bileşikleri ise, **1j,k**'nın 3 mL DMF çözücüsü içerisinde eşdeğer oranda CS₂ ile karıştırıldıktan sonra 2 eşdeğer oranda Et₃N ile ilavesinden 30 dk'da elde edilmiştir. Oluştığı düşünülen trietilamonyum ditiyokarbamat türevleri aynı çözücüde saflaştırılmadan 30 dk kaynatılmıştır. Soğutulan çözeltiye su eklendiğinde **3j,k** türevinin çöktüğü görülmüştür. Bu ürünler diğerlerinden farklı bir mekanizma ile reaksiyon vermiş ve Tablo 2'deki bileşikler sentezlenmiştir.

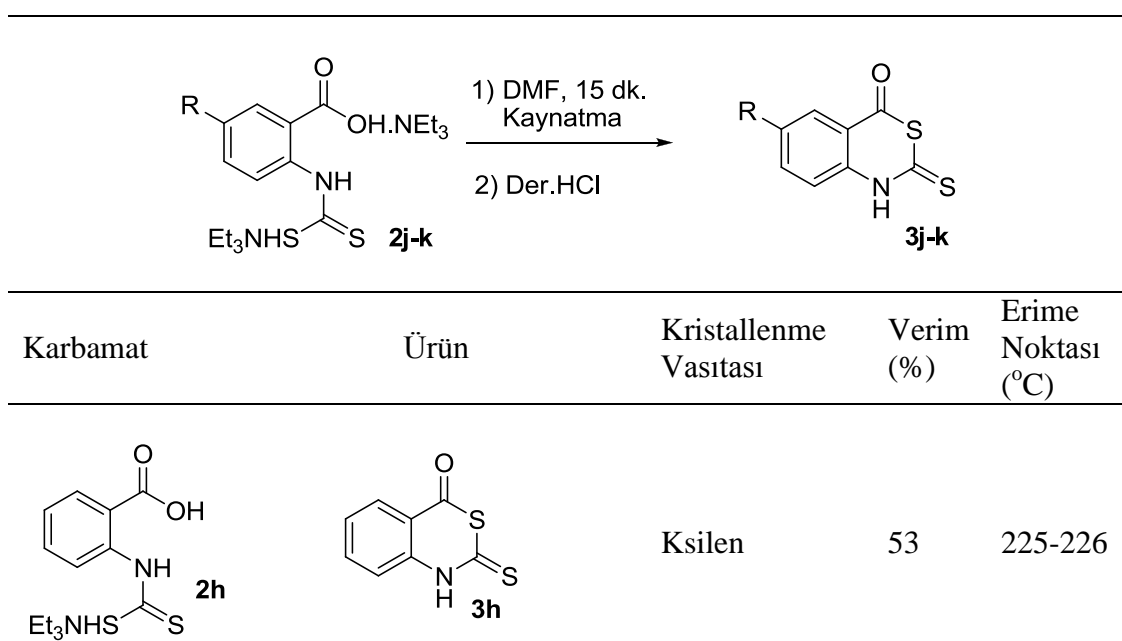
Tablo 1. Amonyum ditiyokarbamatların self-kondenzasyon ürünleri.

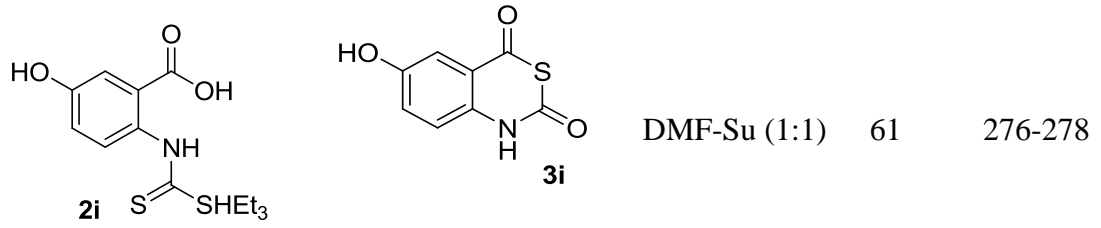
| $ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array} - \text{C}(=\text{S}) - \text{S}^{\ominus} + \text{NHEt}_3^{\oplus} & \xrightarrow{\text{EtOAc, Kaynatma, 15 dk}} & \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{R} - \text{N} - \text{C} - \text{N} - \text{R} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \\ \mathbf{2a-i} & & \mathbf{3a-i} \end{array} $ | | | | |
|--|--|-----------------------|-----------|--------------------|
| Karbamat Tuzları | Üre (Ürün) | Kristallenme Vasıtası | Verim (%) | Erime Noktası (°C) |
|  <p>2a</p> |  <p>3a</p> | Etanol | 66 | 153-154 |
|  <p>2b</p> |  <p>3b</p> | Ksilen | 78 | 180-182 |





Tablo 2. Amonyum ditiyokarbamatların molekül içi kondenzasyonları ve ürünleri.





3.3. Sentezlenen Bileşiklerin Self-Kondenzasyonu; Genel Yöntem.

(a) 10 mmol trietilamonyum ditiyokarbamat bir cam balonda tartılır. Üzerine yaklaşık 20 mL etilasetat ilave edilerek 15-20 dk kaynatılır. Bu sırada katı tuzun çözüldüğü gözlenir. Daha sonra çözücü buharlaştırılır ve kalıntıya Tablo 1’de verilen kristallendirme çözücüsü ilave edilir. Burada kristallenen tiyoüre türevi krozeden süzülerek açık havada kurutulur.

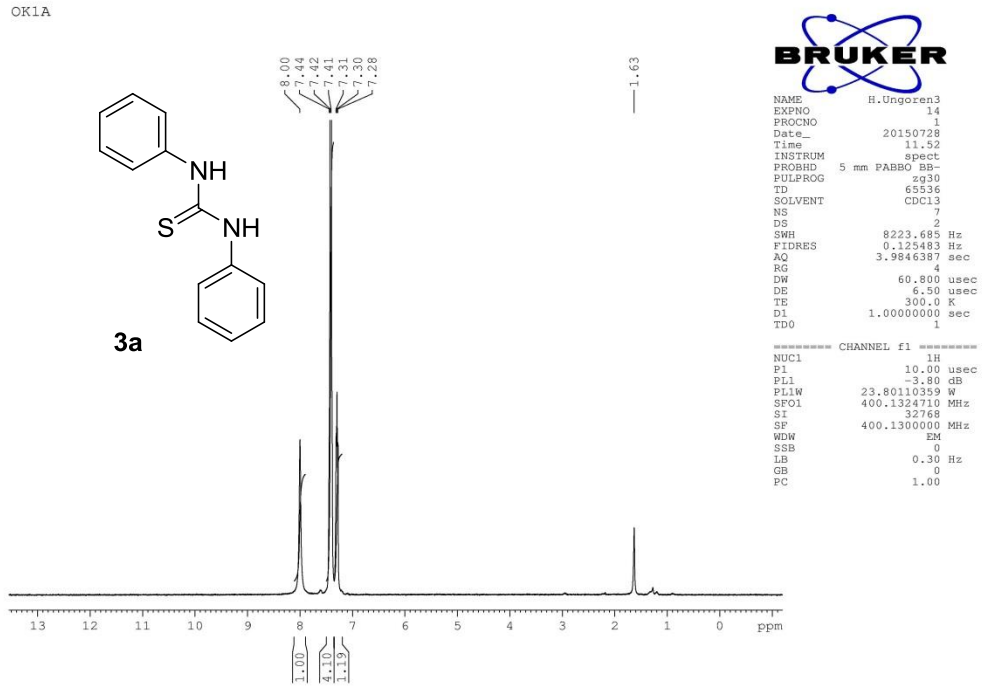
(b) 10 mmol amin bileşiği (**2g-i**), 10 mmol CS₂ ve 10 mmol Et₃N 3 mL DMF veya DMSO’da 30 dk karıştırılır. Daha sonra 20 dk 130°C’de ısıtılıp soğutulur. Soğuyan çözeltiye su eklenerek oluşan üre türevi çöktürülür. Daha sonra Tablo1 deki kristallendirme vasıtası ile kristallendirilir.

3.3.1. *N,N'*-Difeniltiyoüre (**3a**)

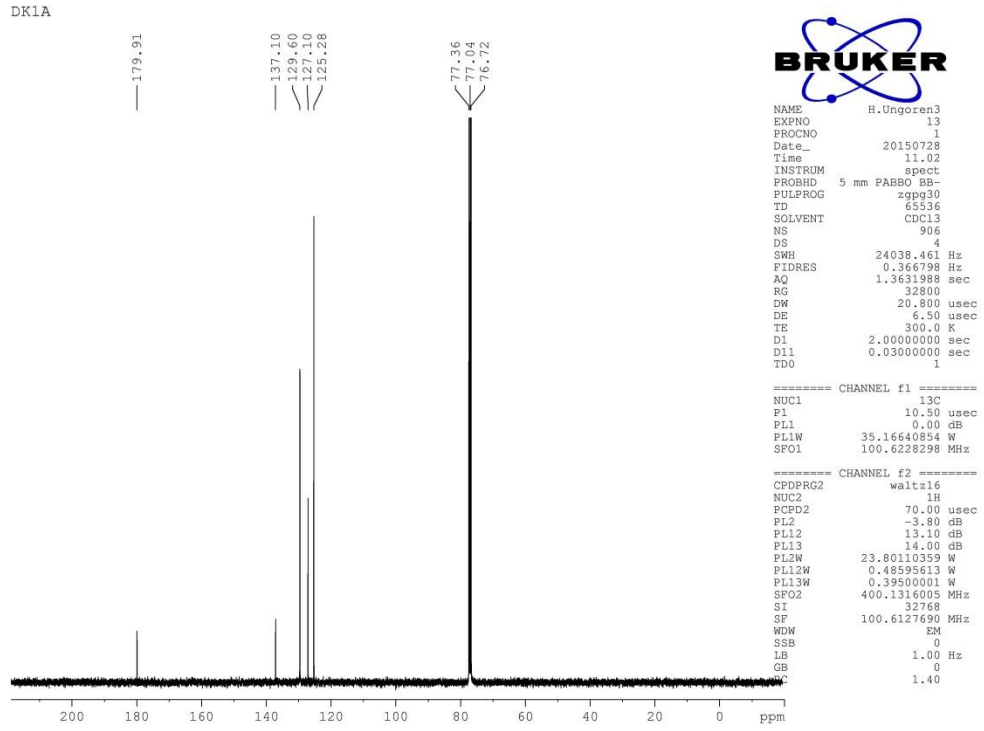
Trietilamonyum fenilditiyokarbamatın (10 mmol 2.705 g) 0.754 g **3a** elde edildi. Verim % 66.

Beyaz kristaller; EN 127–128 °C; verim 0.754 g 66%; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.00 (s, 2x1H, NH), 7.44–7.28 (m, 10H, Ar–H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) 179.9 (C=S), 137.1, 129.6, 127.1, 125.3 (C=C, Ar); %Hesaplanan C₁₃H₁₂N₂S (228.3 g/mol): C, 68.39; H, 5.30; N, 12.27; S, 14.04. %Bulunan: C, 68.41; H, 5.27; N, 12.38; S, 14.28

^1H NMR spektrumu Şekil.3.21.'de, ^{13}C NMR spektrumu Şekil.3.22.'de görülmektedir.



Şekil 3.21 *N,N'*-Difeniltiyüre bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 3.22 *N,N'*-Difeniltiyöüre bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

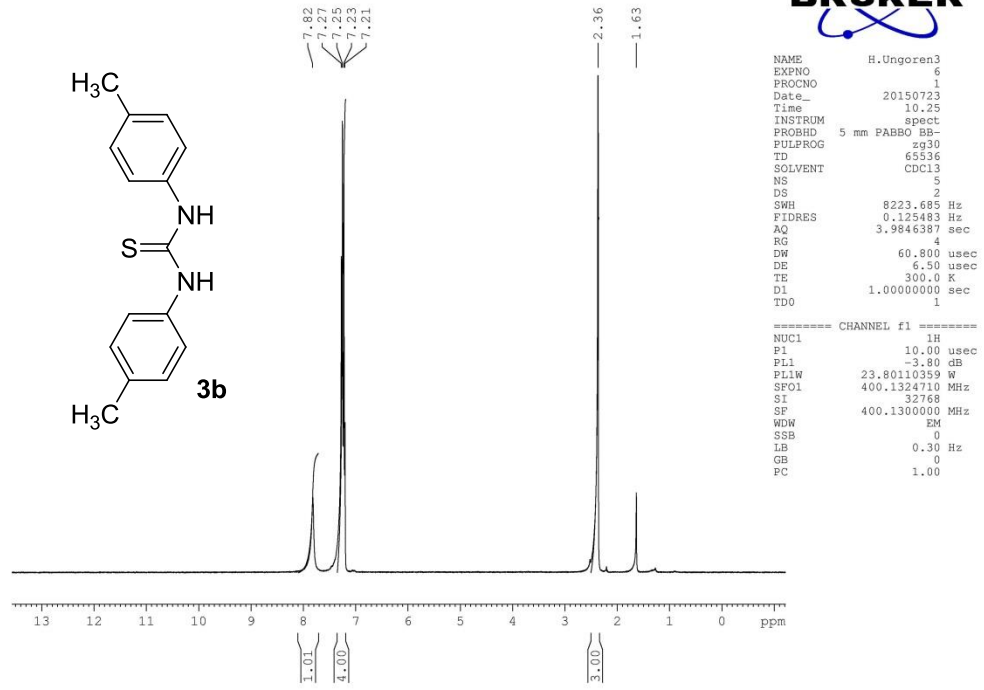
3.3.2. *N,N'*-Bis(4-metilfenil)tiyöüre (3b)

Trietilamonyum (4-metilfenil)ditiyokarbamatın (10 mmol 2.845 g) 0.998 g **3b** elde edildi. Verim % 78.

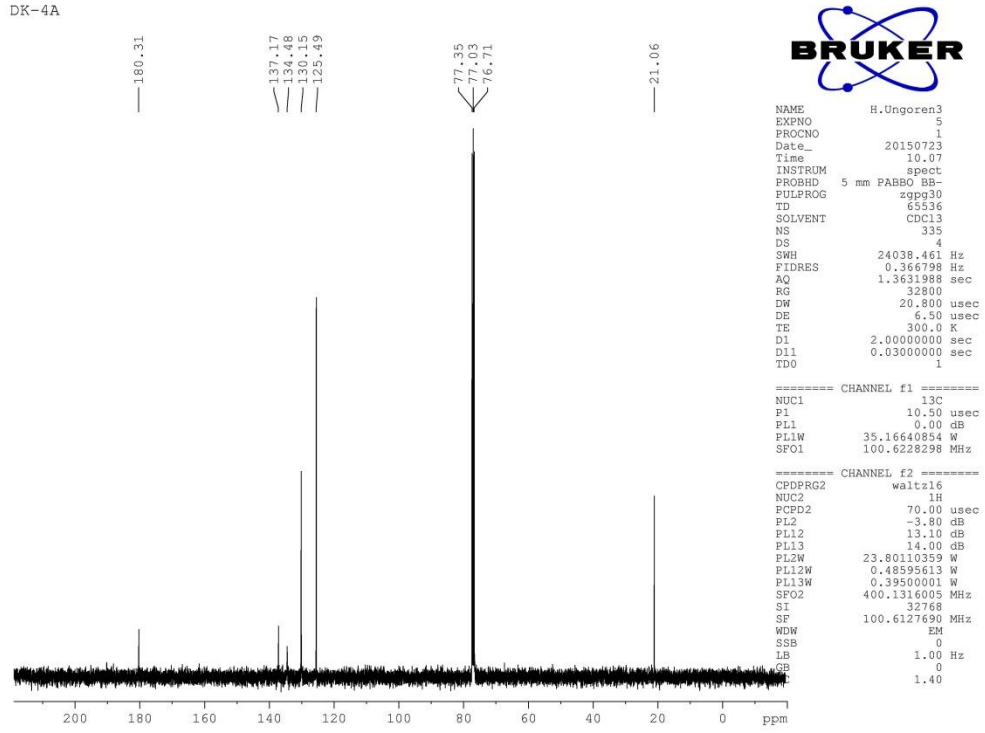
Beyaz kristaller; EN 180–182 °C; verim 0.998 g 78%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.82 (s, 2H, NH), 7.27–7.21 (m, 10H, Ar-H), 2.36 (s, 2x3H, CH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) 180.3 (C=S), 137.2, 134.5, 130.2, 125.5 (C=C, Ar), 21.1 (CH_3); %Hesaplanan $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ (256.4 g/mol): C, 70.27; H, 6.29; N, 10.93; S, 12.51. %Bulunan: C, 70.48; H, 6.23; N, 12.38; S, 12.76

^1H NMR spektrumu Şekil.3.23.'de, ^{13}C NMR spektrumu Şekil.3.24'de, görülmektedir.

DK-4A



Şekil 3.23 *N,N'*-Bis(4-metilfenil)tiyoüre bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 3.24 *N,N'*-Bis(4-metilfenil)tiyöüre bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

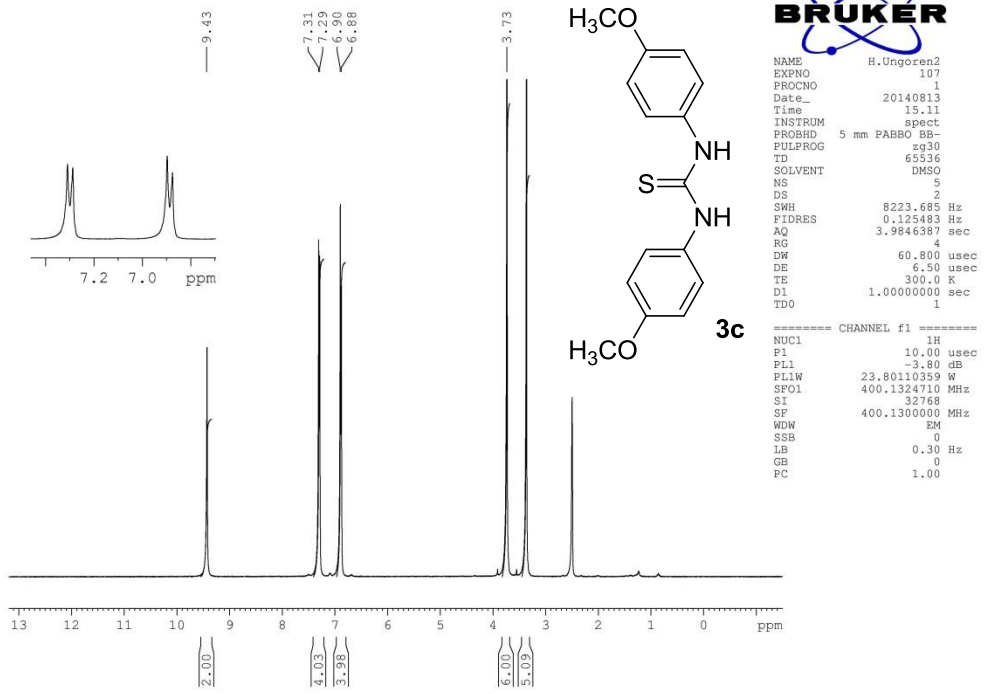
3.3.3. *N,N'*-Bis(4-metoksifenil)tiyöüre (3c)

Trietilamonyum (4-metoksifenil)ditiyokarbamatın (10 mmol 3.005 g), 1.020 g **3c** elde edildi. Verim % 71.

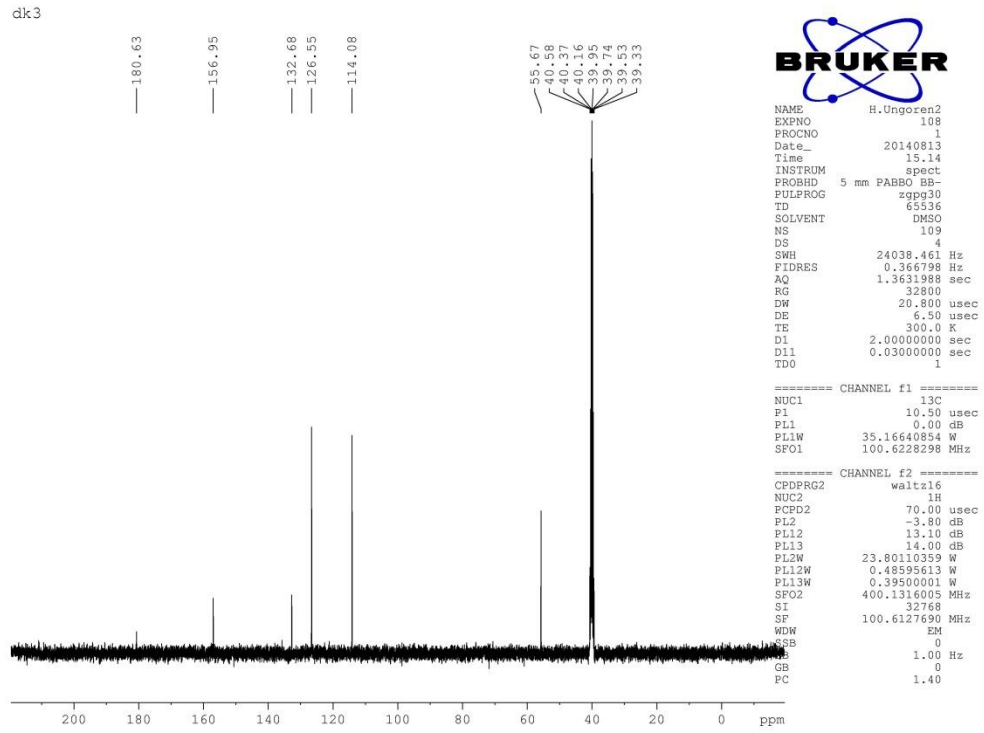
Beyaz kristaller; EN 190–192 °C; verim 1.020 g 71%; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 9.43 (s, 2H, NH), 7.31–6.88 (m, 8H, Ar-H), 3.73 (s, 2x3H, OCH₃); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ (ppm) 180.6 (C=S), 157.0, 132.7, 126.6, 114.1 (C=C, Ar), 55.7 (OCH₃); % Hesaplanan C₁₅H₁₆N₂O₂S (288.4 g/mol): C, 62.48; H, 5.59; N, 9.71; S, 11.12. % Bulunan: C, 62.40; H, 5.50; N, 9.81; S, 11.13

^1H NMR spektrumu Şekil.3.25.'de, ^{13}C NMR spektrumu Şekil.3.26'da, görülmektedir.

dk3



Şekil 3.25 *N,N'*-Bis(4-metoksifenil)tiyüre bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.26 *N,N'*-Bis(4-metoksifenil)tiyoüre bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu.

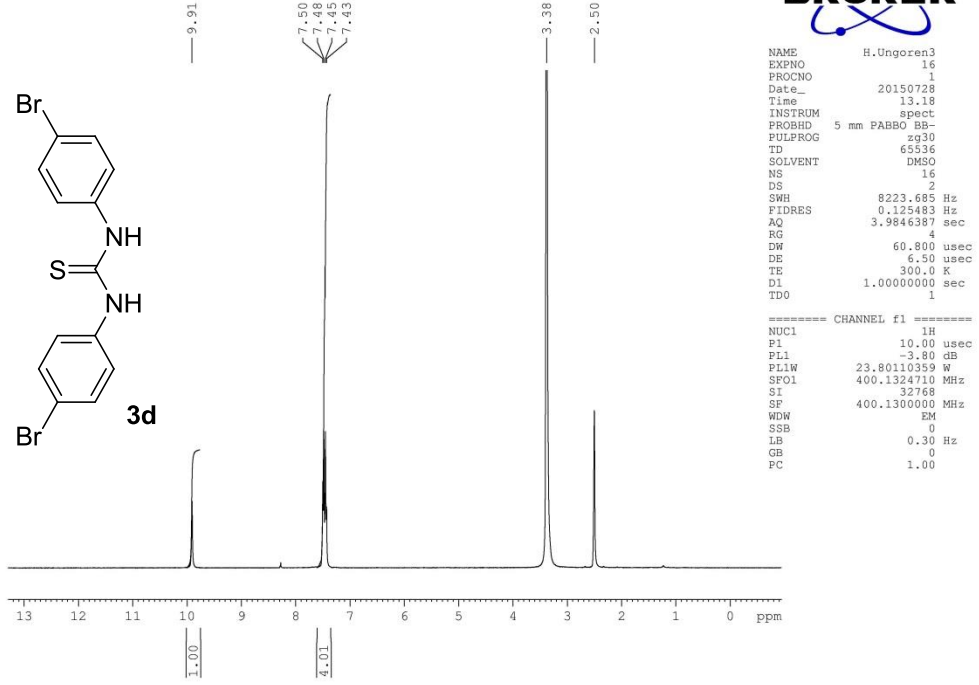
3.3.4. *N,N'*-Bis(4-bromofenil)tiyoüre (3d)

Trietilamonyum (4-bromofenil)ditiyokarbamatın (10 mmol 3.494 g), 1.531 g **3d** elde edildi. Verim % 79.

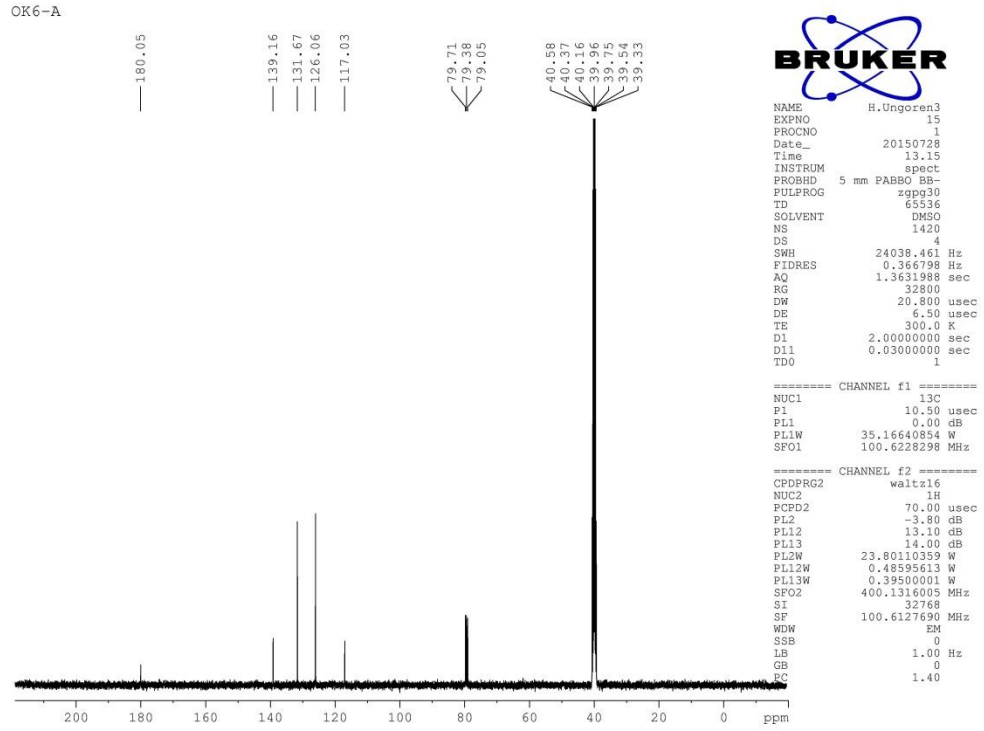
Beyaz kristaller; EN 190–191 °C; verim 1.531 g 79%; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) 9.91 (s, 2H, NH), 7.50–7.43 (m, 8H, Ar–H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ (ppm) 180.1 (C=S), 139.2, 131.7, 126.1, 117.0 (C=C, Ar); % Hesaplanan C₁₃H₁₀Br₂N₂S (386.1 g/mol): C, 40.44; H, 2.61; N, 7.26; S, 8.30. % Bulunan: C, 40.54; H, 2.52; N, 7.18; S, 8.48

¹H NMR spektrumu Şekil.3.27.'de, ¹³C NMR spektrumu Şekil.3.28'de, görülmektedir.

OK6-A



Şekil 3.27 *N,N'*-Bis(4-bromofenil)tiyoüre bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.28 *N,N'*-Bis(4-bromofenil)tiyoüre bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

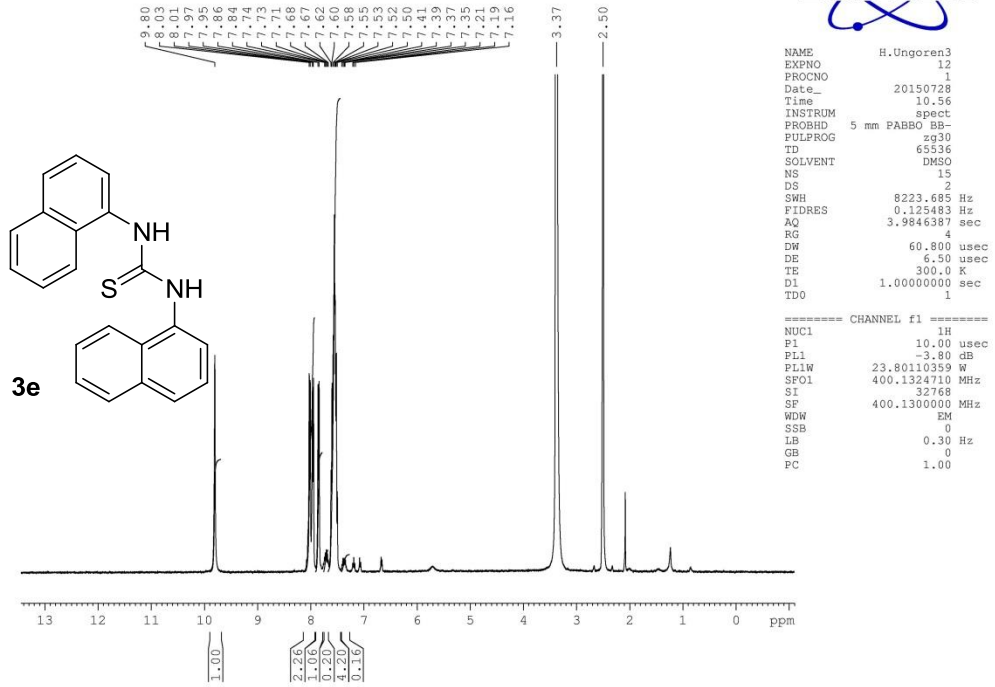
3.3.5. *N,N'*-Di-1-naftiltiyoüre (3e)

Trietilamonyum 1-naftilditiyokarbamatın (10 mmol 3.205 g), 1.387 g **3e** elde edildi. Verim % 85.

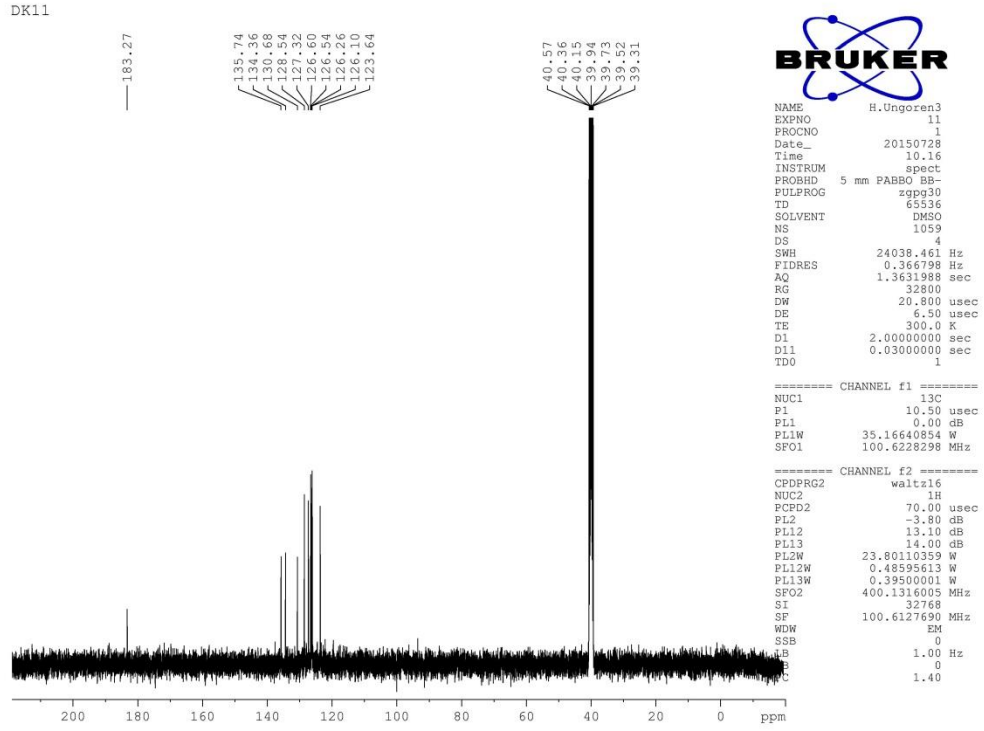
Beyaz kristaller; EN 198–200 °C; verim 1.387 g 85%; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 9.80 (s, 2H, NH), 8.03–7.39 (m, 14H, Ar–H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ (ppm) 183.3 (C=S), 135.7, 134.4, 130.7, 128.5, 127.3, 126.6, 126.5, 126.3, 126.1, 123.6 (C=C, Ar); %Hesaplanan $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ (328.4 g/mol): C, 76.80; H, 4.91; N, 8.53; S, 9.76. %Bulunan: C, 76.90; H, 4.96; N, 8.51; S, 9.85

^1H NMR spektrumu Şekil.3.29.'da, ^{13}C NMR spektrumu Şekil.3.30'da görülmektedir.

DK11



Şekil 3.29 *N,N'*-Di-1-naftiltiyöre bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.30 *N,N'*-Di-1-naftiltiyöre bileşiginin ^{13}C NMR spektrumu.

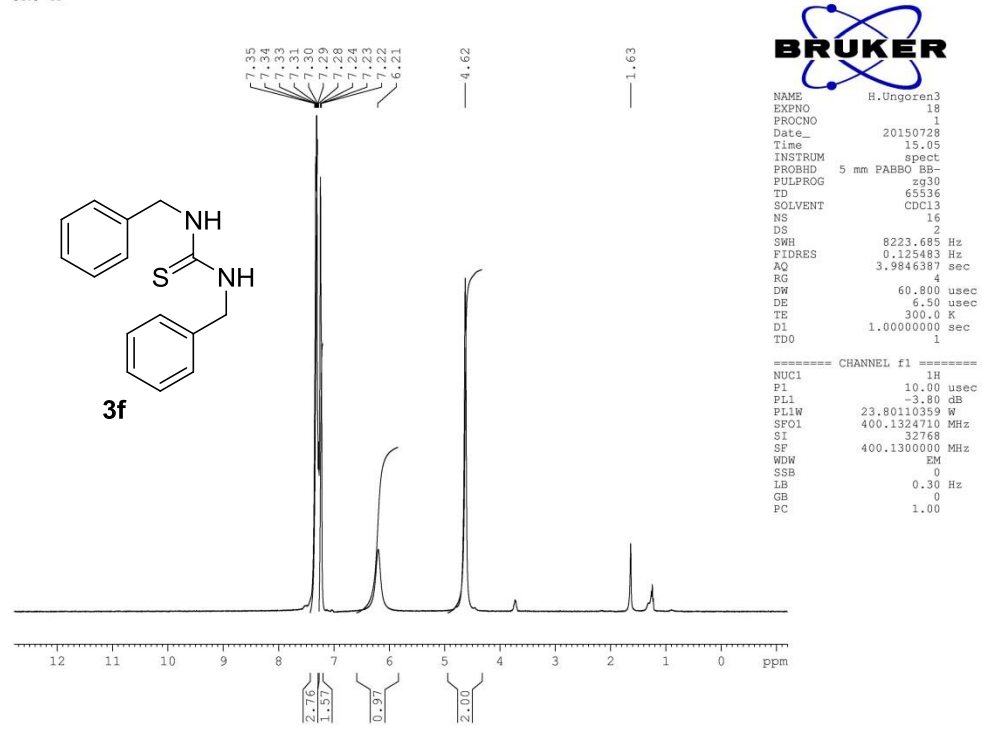
3.3.6. *N,N'*-Dibenziltiyöre (3f)

Trietilamonyum benzilditiyokarbamatan (**2f**; 10 mmol 2.844 g), 1.021 g **3f** elde edildi. Verim % 80.

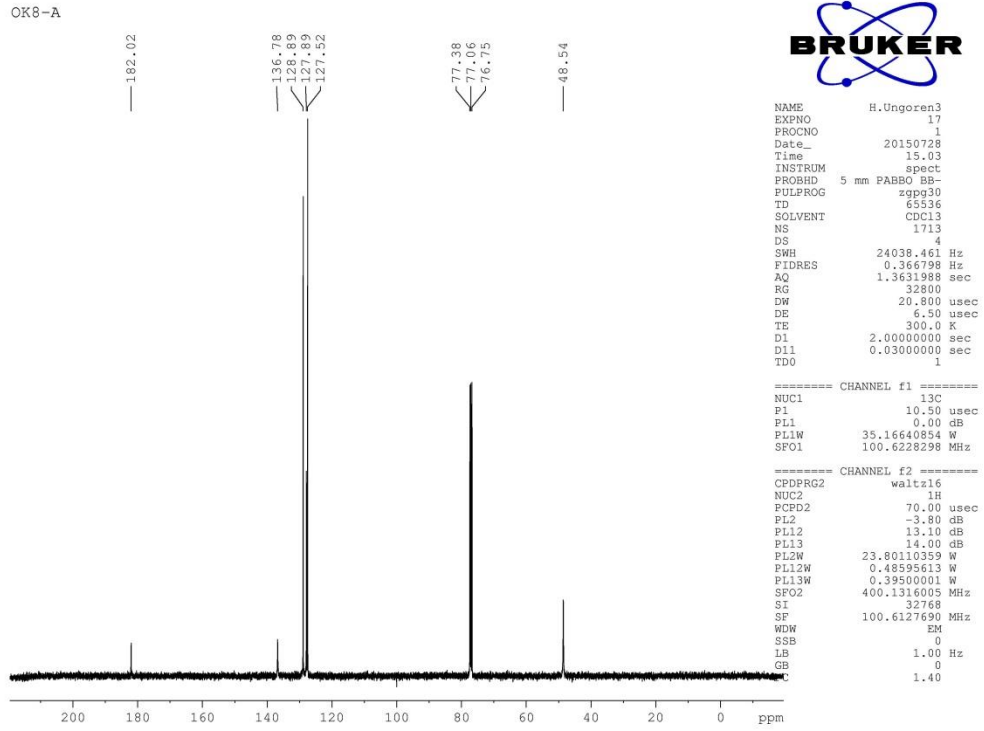
Beyaz kristaller; EN 147–149 °C; verim 1.021 g 80%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.35–7.22 (m, 10H, Ar–H), 6.21 (s, 2x1H, NH), 4.62 (s, 2x2H, CH_2); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) 182.0 (C=S), 136.8, 128.9, 127.9, 127.5 (C=C, Ar), 48.5 (CH_2); %Hesaplanan $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ (256.4 g/mol): C, 70.27; H, 6.29; N, 10.93; S, 12.51. %Bulunan: C, 70.14; H, 6.39; N, 11.09; S, 12.35

^1H NMR spektrumu Şekil 3.31.'de, ^{13}C NMR spektrumu Şekil 3.32'de görülmektedir.

OK8-A



Şekil 3.31 *N,N'*-Dibenziltiyüre bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

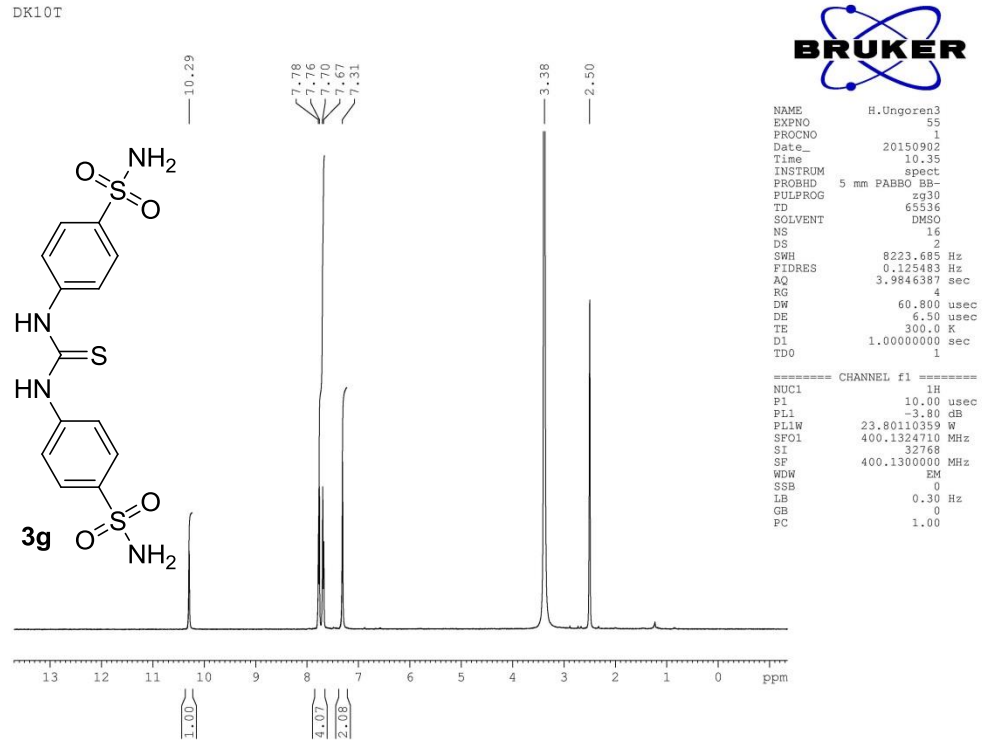


Şekil 3.32 *N,N'*-Dibenziltiyöre bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu.

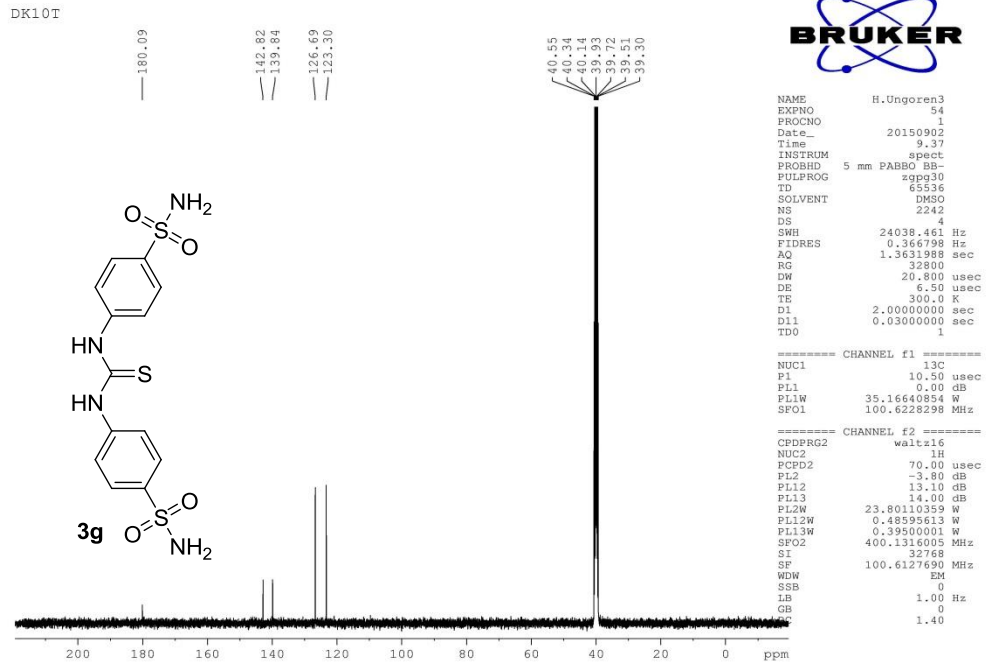
3.3.7. 4,4'-Tiyokarbonilbis(azanedüil)dibenzensulfonamit (3g)

Trietilamonyum 4-(aminosülfonil)fenilditiyokarbamat, **2g**; sülfonamitin eşdeğer miktarda CS_2 ve trietilamin ile oda sıcaklığında, 2 mL DMF de 30 dk bekletilmesi ile hazırlandı. Oluşan tuz eterle karıştırılarak çöktürüldü ve eterle tekrar yıkandı. Daha sonra (**2g**; 10 mmol 3.495 g) karbamat tuzu 2 mL DMF içerisinde 15 dk kaynatıldı. Soğutulduktan sonra 2 mL su ilave edildi ve ortam hafif asidik oluncaya kadar der. HCl ile asitlendirildi. Çöken 1.216 g **3f** DMF-Su karışımında kristallendirildi. Verim % 63. Beyaz kristaller; EN 230–233 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) 10.29 (s, 2x1H, NH), 7.78–7.67 (m, 8H, Ar–H), 7.31 (s, 2x2H, NH_2); ^{13}C NMR ($\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz): δ (ppm) 180.1 (C=S), 142.8, 139.8, 126.7, 123.3 (C=C, Ar); IR (ATR, cm^{-1}): 3340, 3242, 3192, 3106 (NH); 3011 (CH, Ar). %Hesaplanan $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$ (386.4 g/mol): C, 40.40; H, 3.65; N, 14.50; S, 24.89. %Bulunan: C, 40.54; H, 3.59; N, 14.26; S, 25.01

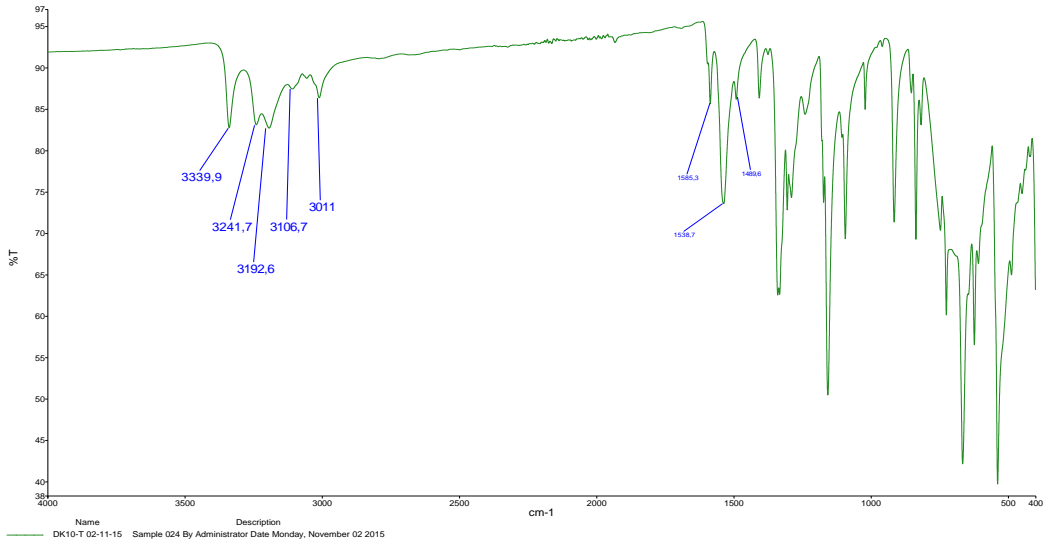
^1H NMR spektrumu Şekil 3.33.'de, ^{13}C NMR spektrumu Şekil 3.34'de, IR spektrumu Şekil 3.35.'de görülmektedir.



Şekil 3.33 4,4'-Tiyokarbonylbis(azanedil)dibenzensulfonamid bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 3.34 4,4'-Tiyokarbonilbis(azanedil)dibenzensulfonamit bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

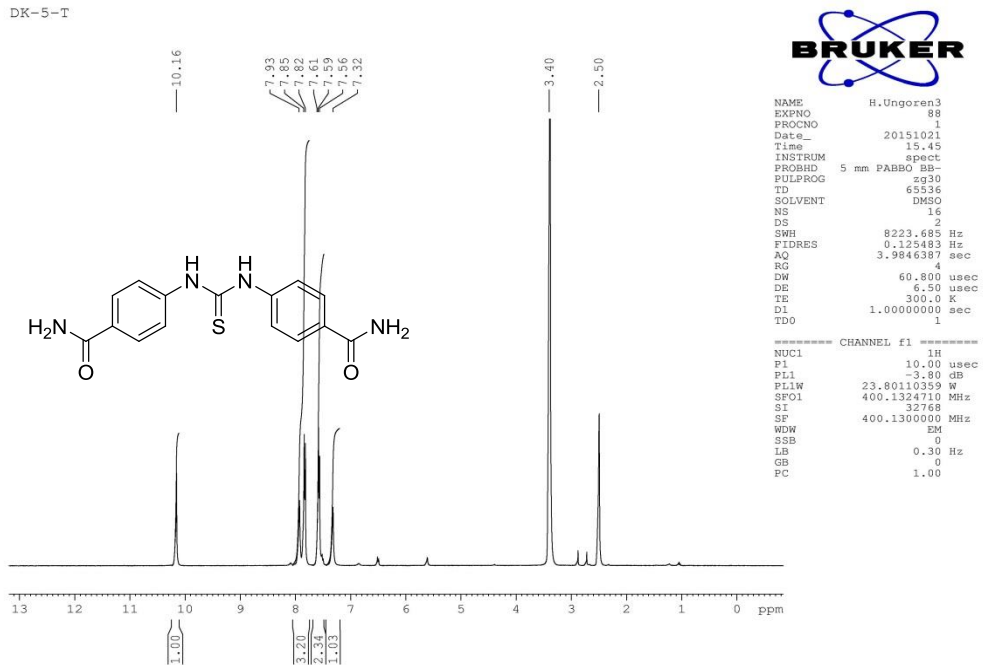


Şekil 3.35 4,4'-Tiyokarbonilbis(azanedil)dibenzensulfonamit bileşiğinin IR spektrumu.

3.3.8. 4,4'-[(Tioksometilen)di(imino)]dibenzamit (3h)

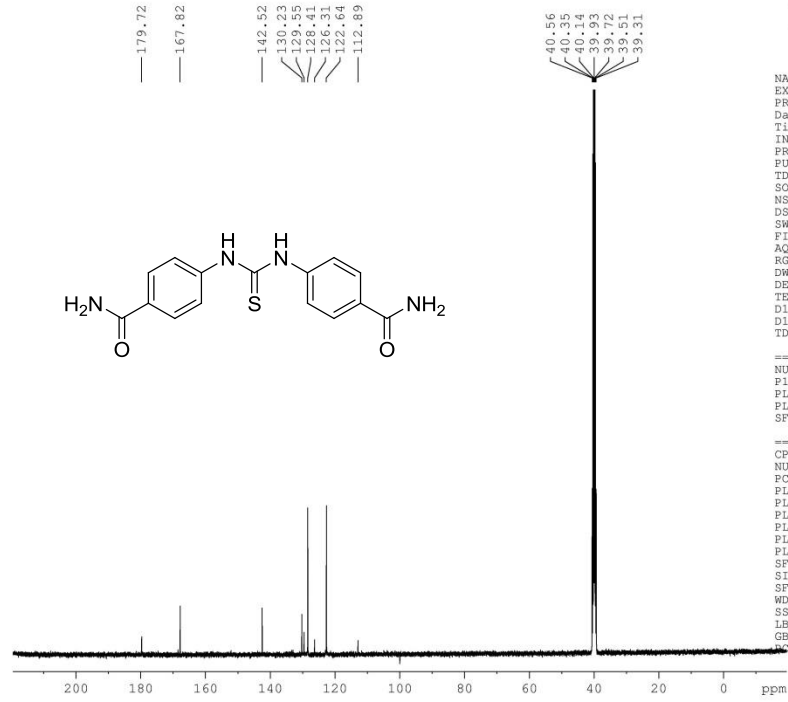
Trietilamonyum [4-(aminokarbonil)fenil]ditiyokarbamat tuzu, **2h**; 10 mmol uygun aminin eşdeğer miktarda 10 mmol CS₂ ve 10 mmol trietilamin ile oda sıcaklığında, 2 mL DMF de 30 dk bekletilmesi ile hazırlandı. Çözelti ortamında oluşan tuz daha sonra 15 dk kaynatıldı. Soğutulduktan sonra 2 mL su ilave edildi ve ortam hafif asidik oluncaya kadar der. HCl ile asitlendirildi. Çöken 0.360 g **3h** tiyoüre bileşiği DMF de kristallendirildi. Verim % 49. Beyaz kristaller; EN 282–284 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) 10.16 (s, 2x1H, NH), 7.31 (s, 2x2H, NH₂), 7.93–7.56 (m, 8H, Ar-H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ (ppm) 179.7 (C=S), 167.8 (C=O), 142.5, 130.2, 128.4, 122.6 (C=C, Ar); IR (ATR, cm⁻¹): 3411 (NH), 3254, 3198 (NH₂), 1652 (C=O); % Hesaplanan C₁₅H₁₄N₄O₂S (314.4 g/mol): C, 57.31; H, 4.49; N, 17.82; S, 10.20. % Bulunan: C, 57.34; H, 4.44; N, 17.73; S, 10.45

¹H NMR spektrumu Şekil 3.36.'de, ¹³C NMR spektrumu Şekil 3.37'de, IR spektrumu Şekil 3.38.'de görülmektedir.



Şekil 3.36 4,4'-[(Tioksometilen)di(imino)]dibenzamit bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.

DK-5-T



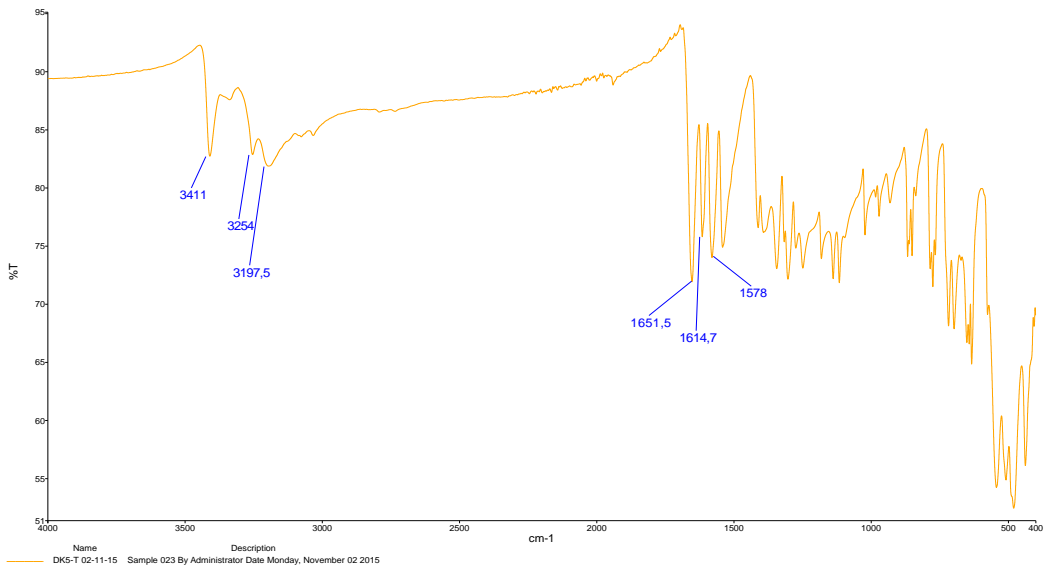
```

NAME      H.Ungoren3
EXPNO     1
PROCNO    87
Date_     20151021
Time      14.14
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BB-
PULPROG   zgpg30
TD         65536
SOLVENT   DMSO
NS         4000
DS         4
SWH        24038.461 Hz
FIDRES     0.366798 Hz
AQ         1.3631988 sec
RG         32800
DW         20.800 usec
DE         6.50 usec
TE         300.0 K
D1         2.00000000 sec
D11        0.03000000 sec
TD0        1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       13C
P1         10.50 usec
PL1        0.00 dB
PL1W       35.16640854 W
SFO1       100.6228298 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2    waltz16
NUC2        1H
PCPD2       70.00 usec
PL2         -3.80 dB
PL12        13.10 dB
PL13        14.00 dB
PL2W        23.80110359 W
PL12W       0.48595613 W
PL13W       0.39500001 W
SFO2        400.1316005 MHz
SI          32768
SF          100.6127690 MHz
WDW         EM
SSB         0
LB          1.00 Hz
GB          0
            1.40
    
```

Şekil 3.37 4,4'-[(Tioksometilen)di(imino)]dibenzamit bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu.



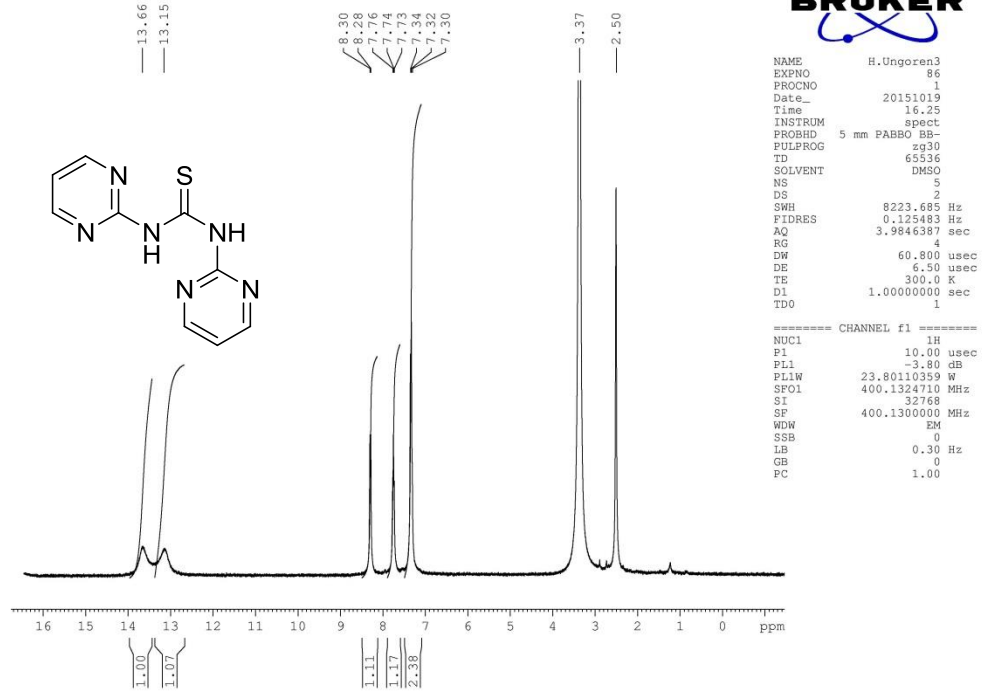
Şekil 3.38 4,4'-[(Tioksometilen)di(imino)]dibenzamit bileşiğinin IR spektrumu.

3.3.9. *N,N'*-Dipirimidin-2-iltiyöüre (**3i**)

Trietilamonyum pirimidin-2-ildithiyokarbamat tuzu, **2i**; 10 mmol uygun aminin eşdeğer miktarda 10 mmol CS₂ ve 10 mmol trietilamin ile oda sıcaklığında, 2 mL DMSO da 30 dk bekletilmesi ile hazırlandı. Çözelti ortamında oluşan tuz daha sonra 15 dk 130 °C'de karıştırıldı. Soğutulduktan sonra 2 mL su ilave edildi ve ortam hafif asidik oluncaya kadar der. HCl ile asitlendirildi. Çöken 0,638 g **3i** tiyöüre bileşiği DMF-su'da kristallendirildi. Verim % 55, sarı kristaller; EN 330–333 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) 13.66 (s, 1H, NH), 13.15 (s, 1H, NH), 8.30–7.30 (m, 6H, Ar-H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ (ppm) 188.4 (C=S), 170.9, 136.8, 136.5, 130.6, 125.7, 123.1, 116.7 (C=C, Ar); IR (ATR, cm⁻¹): 3158, 3124 (NH), 1619 (C=N); %Hesaplanan C₉H₈N₆S (232.3 g/mol): C, 56.54; H, 3.47; N, 36.18; S, 13.81. %Bulunan: C, 56.63; H, 3.41; N, 36.26; S, 14.03

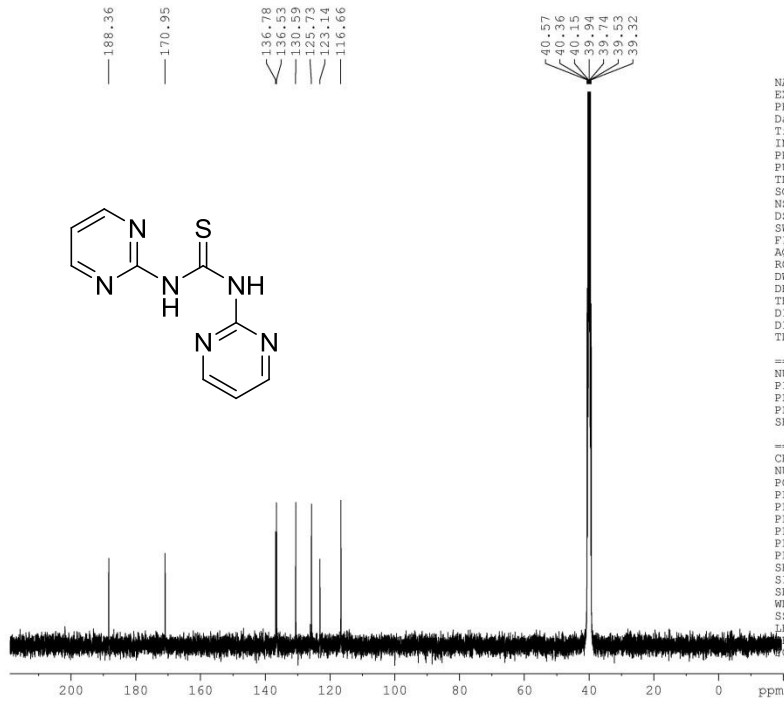
¹H NMR spektrumu Şekil 3.39.'de, ¹³C NMR spektrumu Şekil 3.40'da, IR spektrumu Şekil 3.41.'de görülmektedir.

DK-13-T



Şekil 3.39 N,N'-Dipirimidin-2-iltyioüre bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.

DK-13-T



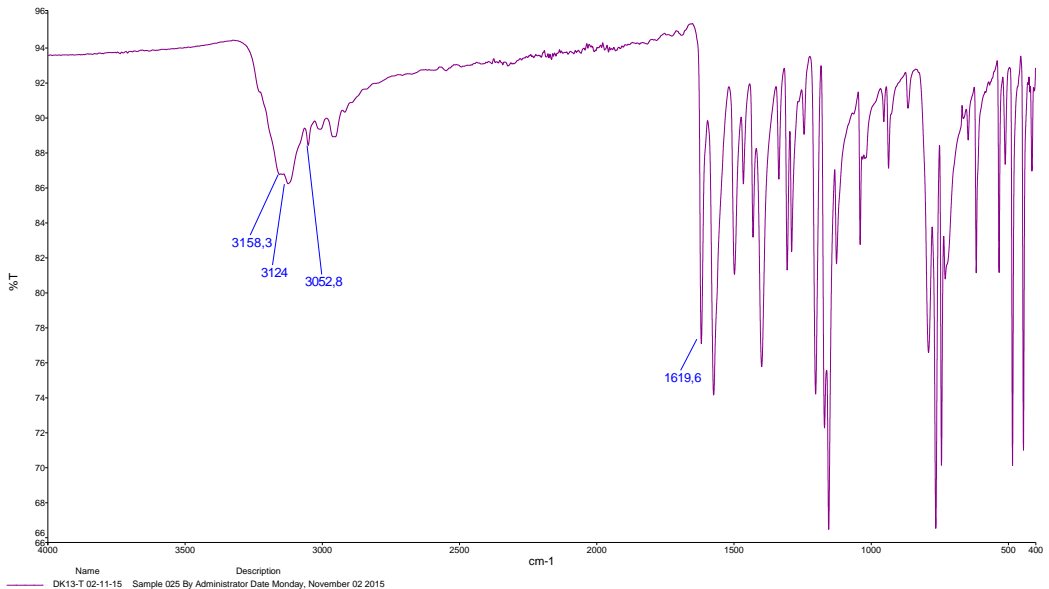
```

NAME      H.Ungoren3
EXPNO     85
PROCNO    1
Date_     20151019
Time      15.47
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BB-
PULPROG   zgpg30
TD         65536
SOLVENT   DMSO
NS         1332
DS         4
SWH        24038.461 Hz
FIDRES     0.366798 Hz
AQ         1.3631988 sec
RG         32800
DW         20.800 usec
DE         6.50 usec
TE         300.0 K
D1         2.0000000 sec
D11        0.0300000 sec
TD0        1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       13C
P1         10.50 usec
PL1        0.00 dB
PL1W       35.16640854 W
SFO1       100.6228298 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2   waltz16
NUC2       1H
PCPD2     70.00 usec
PL2        -3.00 dB
PL12       13.10 dB
PL13       14.00 dB
PL2W       23.80110359 W
PL12W      0.48595613 W
PL13W      0.39500001 W
SFO2       400.1316005 MHz
SI         32768
SF         100.6127690 MHz
WDW        EM
SSB         0
LB         1.00 Hz
GB         0
PC         1.40
    
```

Şekil 3.40 *N,N'*-Dipirimidin-2-iltiyöüre bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 3.41 *N,N'*-Dipirimidin-2-iltiyöüre bileşiğinin IR spektrumu

3.4. Sentezlenen Bileşiklerin Molekül İçi-Kondenzasyonu ve Genel Sentez Yöntem.

2j ve **2k** bileşikleri *orto* konumunda bir karboksilik asit grubu içermektedir. Bu nedenle benzer reaksiyon şartlarında self-kondenzasyon reaksiyonu vermek yerine molekül içi kondenzasyon reaksiyonu vererek 2-tiokso-benzotiazin-4-on türevlerine dönüşmüştür. Reaksiyonda, yapıdan bir mol H₂O ayrılmıştır.

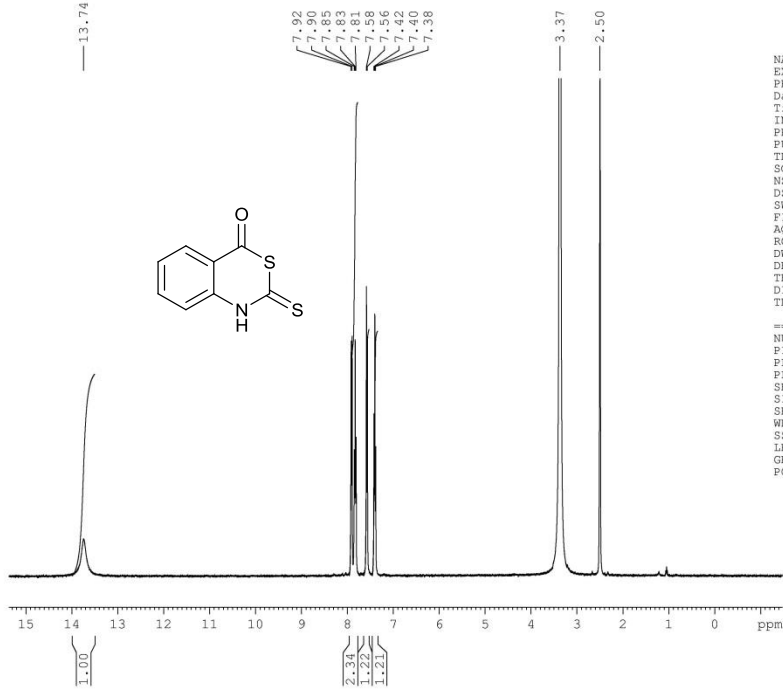
10 mmol antranilik asit türevi 2 mL DMF’de çözülür ve üzerine 20 mmol trietilamin ilave edilir. Hemen ardından 11 mmol CS₂ bu çözeltiliye karıştırılırken yavaşça ilave edilir. Hafif ısınan çözeltilide 20 dk içerisinde antranilik asitin trietilamonyum ditiyokarbamat tuzu oluşur. Bu tuz saflaştırılmadan, çözelti 20 dk kaynatılır ve soğutulur. Yaklaşık 1 mL su sunrada 0.5 mL der.HCl çözeltisi eklenir ve kristallenmeye bırakılır. Çöken kristaller süzülür. Tablo 2’de verilen çözücüden kristallendirilir.

3.4.1. 2-Tiokso-1,2-dihidro-4H-3,1-benzotiazin-4-on (3j)

1.37 g antranilik asitten 1.03 g **3j** bileşiği elde edildi. Verim %53, turuncu kristaller; EN 225–226 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) 13.74 (s, 1H, NH), 7.92–7.38 (m, 4H, Ar–H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ (ppm) 188.5 (C=S), 184.2 (C=O), 142.5, 137.4, 126.1, 125.9, 120.1, 119.3 (C=C, Ar); IR (ATR, cm⁻¹): 3225 (NH), 1627 (C=O), 1355 (C=S); %Hesaplanan C₈H₅NOS₂ (195.3 g/mol): C, 49.21; H, 2.58; N, 7.17; S, 32.84. %Bulunan: C, 49.31; H, 2.58; N, 7.02; S, 32.99

¹H NMR spektrumu Şekil 3.42.’de, ¹³C NMR spektrumu Şekil 3.43’da, IR spektrumu Şekil 3.44’de görülmektedir.

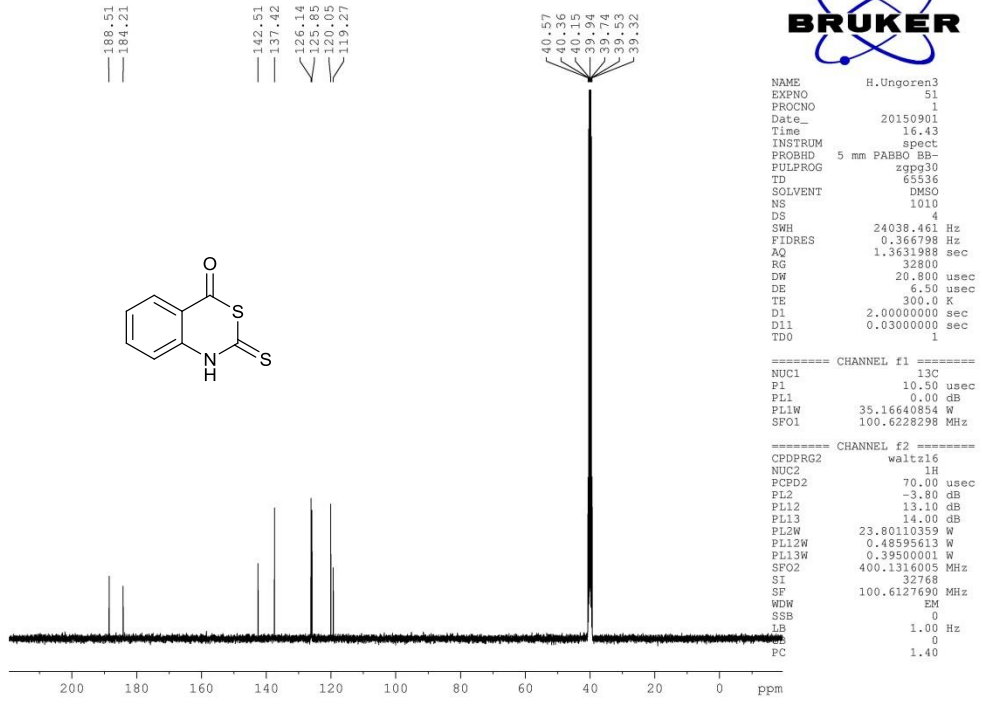
DK16



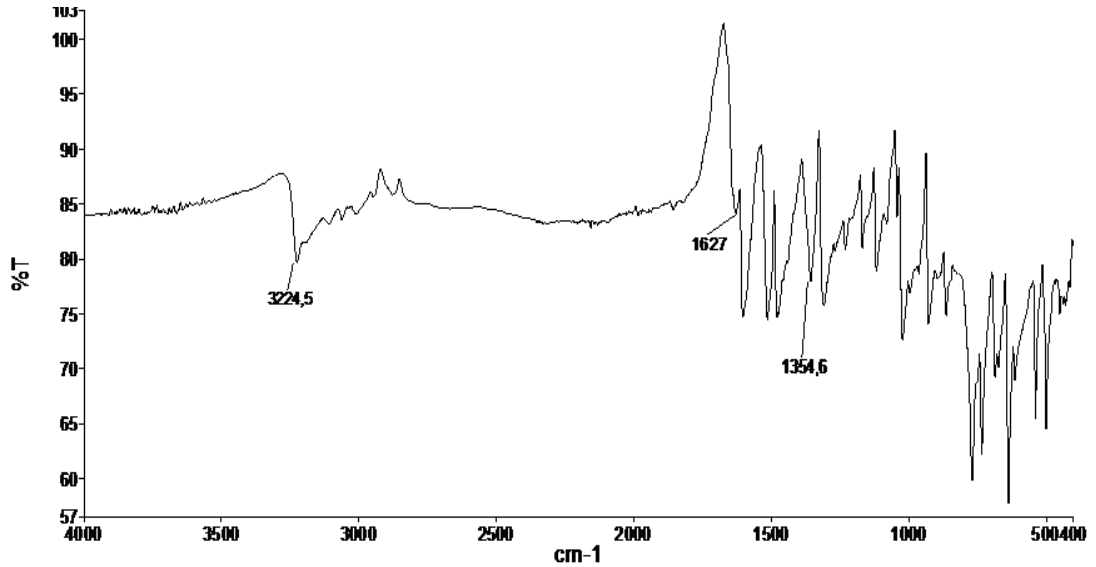
```
NAME H.Ungoren3
EXPNO 52
PROCNO 1
Date_ 20150901
Time 16.44
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 4
DS 2
SWH 8223.685 Hz
FIDRES 0.125483 Hz
AQ 3.9846387 sec
RG 4
DW 60.800 usec
DE 6.50 usec
TE 300.0 K
D1 1.00000000 sec
TDO 1
----- CHANNEL f1 -----
NUC1 1H
P1 10.00 usec
PL1 -3.80 dB
PL1W 23.80110359 W
SFO1 400.1324710 MHz
SI 32768
SF 400.1300000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
FC 1.00
```

Şekil 3.42. 2-Tiokso-1,2-dihidro-4H-3,1-benzotiazin-4-on bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.

DK16



Şekil 3.43. 2-Tiokso-1,2-dihidro-4H-3,1-benzotiazin-4-on bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.



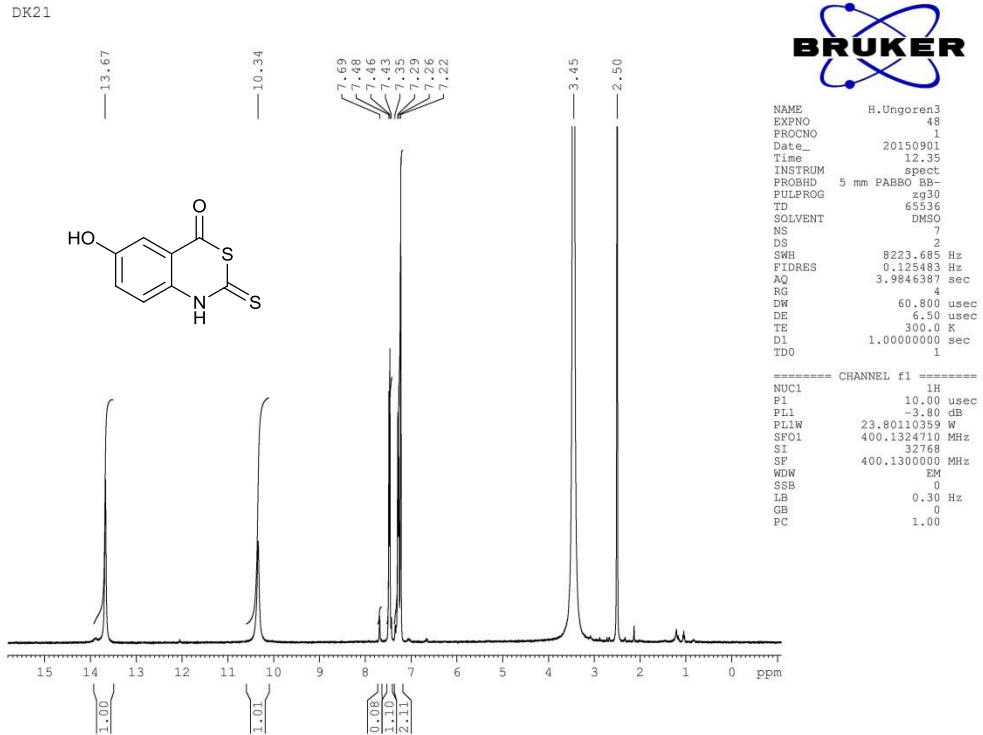
DK-16 Sample 037 By Administrator Date Friday, August 07 2015

Şekil 3.44. 2-Tiokso-1,2-dihidro-4H-3,1-benzotiazin-4-on bileşiğinin IR spektrumu.

3.4.2. 6-Hidroksi-2-tiokso-1H-benzo[d][1,3]thiazin-4(2H)-on (3k)

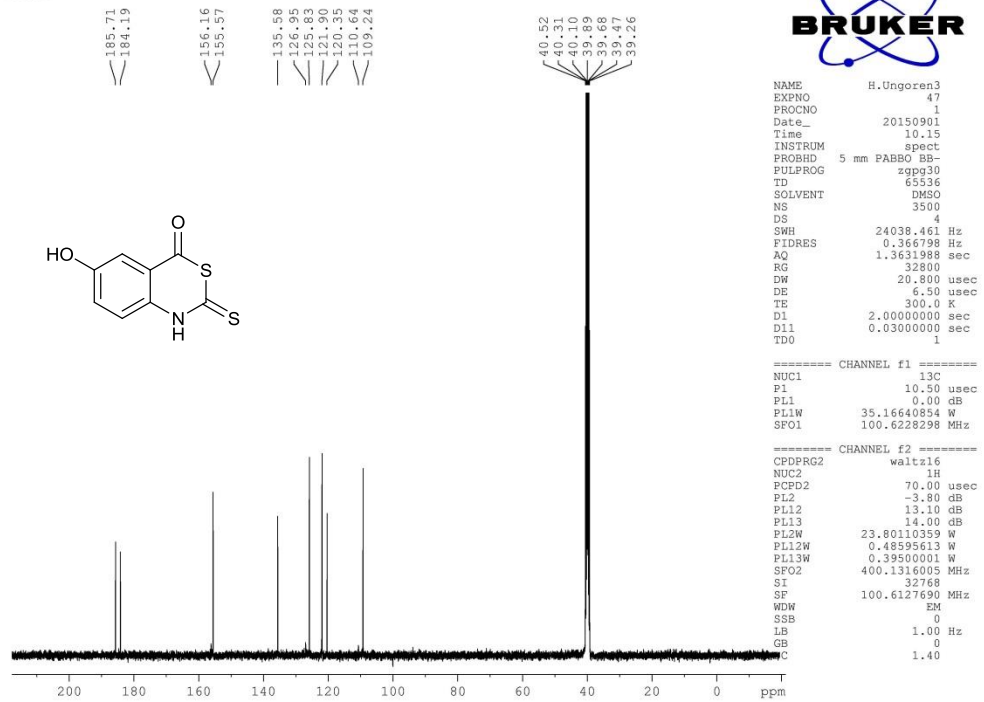
1.53 g 2-amino-5-hidroksibenzoik asitten 1.28 g **3k** bileşiği elde edildi. Verim %61, turuncu kristaller; EN 276–278 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) 13.67 (s, 1H, NH), 10.34 (s, 1H, OH), 7.48–7.22 (m, 3H, Ar-H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ (ppm) 185.7 (C=S), 184.2 (C=O), 155.6, 135.6, 125.8, 121.9, 120.4, 119.2 (C=C, Ar); IR (ATR, cm⁻¹): 3318 (OH), 3133 (NH), 1629 (C=O), 1330 (C=S); %Hesaplanan C₈H₅NO₂S₂ (211.3 g/mol): C, 45.48; H, 2.39; N, 6.63; S, 30.36. %Bulunan: C, 45.13; H, 2.32; N, 6.77; S, 30.55

¹H NMR spektrumu Şekil 3.45.'de, ¹³C NMR spektrumu Şekil 3.46'da, IR spektrumu Şekil 3.47'de görülmektedir.

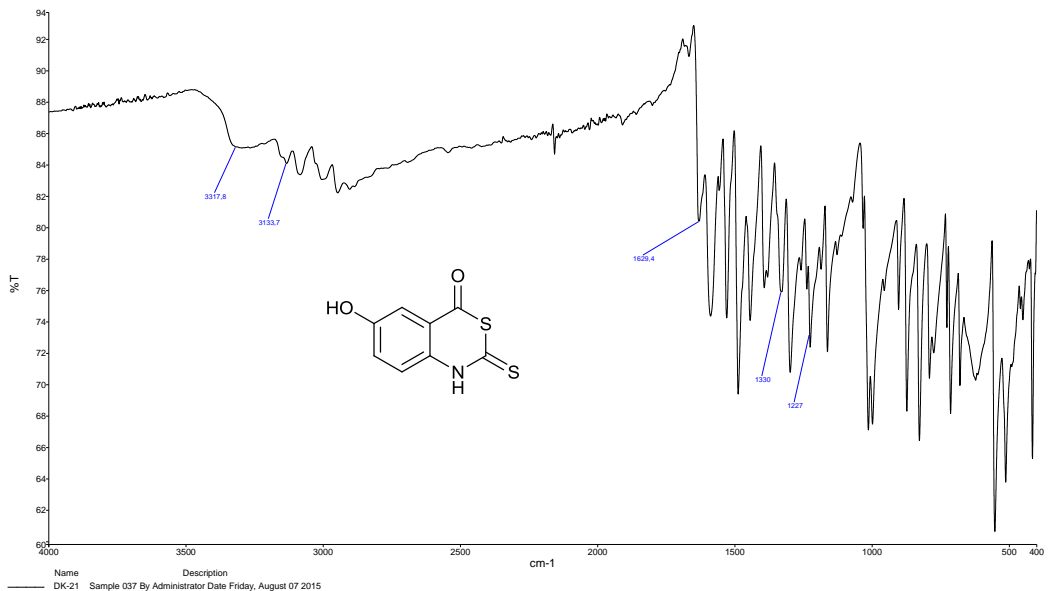


Şekil 3.45. 6-Hidroksi-2-tiokso-1H-benzo[d][1,3]thiazin-4(2H)-on bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.

DK21



Şekil 3.46. 6-Hidroksi-2-tiokso-1*H*-benzo[*d*][1,3]thiazin-4(2*H*)-on bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu.



Şekil 3.47. 6-Hidroksi-2-tiokso-1*H*-benzo[*d*][1,3]thiazin-4(2*H*)-on bileşiğinin IR spektrumu.

4. BULGULAR

4.1. *N,N'*-Difeniltiyöüre (3a)

Trietilamonyum fenilditiyokarbamatan (10 mmol 2.705 g) 0.754 g **3a** elde edildi. Verim % 66. Beyaz kristaller; EN 127–128 °C; verim 0.754 g 66%; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.00 (s, 2x1H, NH), 7.44–7.28 (m, 10H, Ar–H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) 179.9 (C=S), 137.1, 129.6, 127.1, 125.3 (C=C, Ar); %Hesaplanan C₁₃H₁₂N₂S (228.3 g/mol): C, 68.39; H, 5.30; N, 12.27; S, 14.04. %Bulunan: C, 68.41; H, 5.27; N, 12.38; S, 14.28

4.2. *N,N'*-Bis(4-metilfenil)tiyöüre (3b)

Trietilamonyum (4-metilfenil)ditiyokarbamatan (10 mmol 2.845 g) 0.998 g **3b** elde edildi. Verim % 78. Beyaz kristaller; EN 180–182 °C; verim 0.998 g 78%; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.82 (s, 2H, NH), 7.27–7.21 (m, 10H, Ar–H), 2.36 (s, 2x3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) 180.3 (C=S), 137.2, 134.5, 130.2, 125.5 (C=C, Ar), 21.1 (CH₃); %Hesaplanan C₁₅H₁₆N₂S (256.4 g/mol): C, 70.27; H, 6.29; N, 10.93; S, 12.51. %Bulunan: C, 70.48; H, 6.23; N, 12.38; S, 12.76

4.3. *N,N'*-Bis(4-metoksifenil)tiyöüre (3c)

Trietilamonyum (4-metoksifenil)ditiyokarbamatan (10 mmol 3.005 g), 1.020 g **3c** elde edildi. Verim % 71. Beyaz kristaller; EN 190–192 °C; verim 1.020 g 71%; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) 9.43 (s, 2H, NH), 7.31–6.88 (m, 8H, Ar–H), 3.73 (s, 2x3H, OCH₃); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ (ppm) 180.6 (C=S), 157.0, 132.7, 126.6, 114.1 (C=C, Ar), 55.7 (OCH₃); %Hesaplanan C₁₅H₁₆N₂O₂S (288.4 g/mol): C, 62.48; H, 5.59; N, 9.71; S, 11.12. %Bulunan: C, 62.40; H, 5.50; N, 9.81; S, 11.13

4.4. *N,N'*-Bis(4-bromofenil)tiyöüre (3d)

Trietilamonyum (4-bromofenil)ditiyokarbamatan (10 mmol 3.494 g), 1.531 g **3d** elde edildi. Verim % 79. Beyaz kristaller; EN 190–191 °C; verim 1.531 g 79%; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) 9.91 (s, 2H, NH), 7.50–7.43 (m, 8H, Ar–H); ¹³C

NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ (ppm) 180.1 (C=S), 139.2, 131.7, 126.1, 117.0 (C=C, Ar); % Hesaplanan C₁₃H₁₀Br₂N₂S (386.1 g/mol): C, 40.44; H, 2.61; N, 7.26; S, 8.30. % Bulunan: C, 40.54; H, 2.52; N, 7.18; S, 8.48

4.5. *N,N'*-Di-1-naftiltiyöüre (3e)

Trietilamonyum 1-naftilditiyokarbamatın (10 mmol 3.205 g), 1.387 g **3e** elde edildi. Verim % 85. Beyaz kristaller; EN 198–200 °C; verim 1.387 g 85%; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) 9.80 (s, 2H, NH), 8.03–7.39 (m, 14H, Ar-H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ (ppm) 183.3 (C=S), 135.7, 134.4, 130.7, 128.5, 127.3, 126.6, 126.5, 126.3, 126.1, 123.6 (C=C, Ar); % Hesaplanan C₂₁H₁₆N₂S (328.4 g/mol): C, 76.80; H, 4.91; N, 8.53; S, 9.76. % Bulunan: C, 76.90; H, 4.96; N, 8.51; S, 9.85

4.6. *N,N'*-Dibenziltiyöüre (3f)

Trietilamonyum benzilditiyokarbamatın (**2f**; 10 mmol 2.844 g), 1.021 g **3f** elde edildi. Verim % 80. Beyaz kristaller; EN 147–149 °C; verim 1.021 g 80%; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.35–7.22 (m, 10H, Ar-H), 6.21 (s, 2x1H, NH), 4.62 (s, 2x2H, CH₂); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) 182.0 (C=S), 136.8, 128.9, 127.9, 127.5 (C=C, Ar), 48.5 (CH₂); % Hesaplanan C₁₅H₁₆N₂S (256.4 g/mol): C, 70.27; H, 6.29; N, 10.93; S, 12.51. % Bulunan: C, 70.14; H, 6.39; N, 11.09; S, 12.35

4.7. 4,4'-Tiyokarbonilbis(azanedil)dibenzensulfonamit (3g)

Trietilamonyum 4-(aminosülfolil)fenilditiyokarbamat, **2g**; sulfonamitin eşdeğer miktarda CS₂ ve trietilamin ile oda sıcaklığında, 2 mL DMF de 30 dk bekletilmesi ile hazırlandı. Oluşan tuz eterle karıştırılarak çöktürüldü ve eterle tekrar yıkandı. Daha sonra (**2g**; 10 mmol 3.495 g) karbamat tuzu 2 mL DMF içerisinde 15 dk kaynatıldı. Soğutulduktan sonra 2 mL su ilave edildi ve ortam hafif asidik oluncaya kadar der. HCl ile asitlendirildi. Çöken 1.216 g **3f** DMF-Su karışımında kristallendirildi. Verim % 63. Beyaz kristaller; EN 230–233 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) 10.29 (s, 2x1H, NH), 7.78–7.67 (m, 8H, Ar-H), 7.31 (s, 2x2H, NH₂); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ (ppm) 180.1 (C=S), 142.8, 139.8, 126.7, 123.3 (C=C, Ar);

%Hesaplanan $C_{13}H_{14}N_4O_4S_3$ (386.4 g/mol): C, 40.40; H, 3.65; N, 14.50; S, 24.89.
%Bulunan: C, 40.54; H, 3.59; N, 14.26; S, 25.01

4.8. 4,4'-[(Tioksometilen)di(imino)]dibenzamit (3h)

Trietilamonyum [4-(aminokarbonil)fenil]ditiyokarbamat tuzu, **2h**; 10 mmol uygun aminin eşdeğer miktarda 10 mmol CS_2 ve 10 mmol trietilamin ile oda sıcaklığında, 2 mL DMF de 30 dk bekletilmesi ile hazırlandı. Çözelti ortamında oluşan tuz daha sonra 15 dk kaynatıldı. Soğutulduktan sonra 2 mL su ilave edildi ve ortam hafif asidik oluncaya kadar der. HCl ile asitlendirildi. Çöken 0.360 g **3h** tiyoüre bileşiği DMF de kristallendirildi. Verim % 49. Beyaz kristaller; EN 282–284 °C; 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 10.16 (s, 2x1H, NH), 7.31 (s, 2x2H, NH_2), 7.93–7.56 (m, 8H, Ar-H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ (ppm) 179.7 (C=S), 167.8 (C=O), 142.5, 130.2, 128.4, 122.6 (C=C, Ar); IR (ATR, cm^{-1}): 3411 (NH), 3254, 3198 (NH_2), 1652 (C=O); %Hesaplanan $C_{15}H_{14}N_4O_2S$ (314.4 g/mol): C, 57.31; H, 4.49; N, 17.82; S, 10.20. %Bulunan: C, 57.34; H, 4.44; N, 17.73; S, 10.45

4.9. N,N'-Dipirimidin-2-iltyoüre (3i)

Trietilamonyum pirimidin-2-ildithiyokarbamat tuzu, **2i**; 10 mmol uygun aminin eşdeğer miktarda 10 mmol CS_2 ve 10 mmol trietilamin ile oda sıcaklığında, 2 mL DMSO da 30 dk bekletilmesi ile hazırlandı. Çözelti ortamında oluşan tuz daha sonra 15 dk 130 °C'de karıştırıldı. Soğutulduktan sonra 2 mL su ilave edildi ve ortam hafif asidik oluncaya kadar der. HCl ile asitlendirildi. Çöken 0.638 g **3i** tiyoüre bileşiği DMF-su'da kristallendirildi. Verim % 55, sarı kristaller; EN 330–333 °C; 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 13.66 (s, 1H, NH), 13.15 (s, 1H, NH), 8.30–7.30 (m, 6H, Ar-H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ (ppm) 188.4 (C=S), 170.9, 136.8, 136.5, 130.6, 125.7, 123.1, 116.7 (C=C, Ar); IR (ATR, cm^{-1}): 3158, 3124 (NH), 1619 (C=N); %Hesaplanan $C_9H_8N_6S$ (232.3 g/mol): C, 56.54; H, 3.47; N, 36.18; S, 13.81. %Bulunan: C, 56.63; H, 3.41; N, 36.26; S, 14.03

4.10. 2-Tiokso-1,2-dihidro-4H-3,1-benzotiazin-4-on (3j)

1.37 g antranilik asitten 1.03 g **3h** bileşiği elde edildi. Verim %53, turuncu kristaller; EN 225–226 °C; 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 13.74 (s, 1H, NH),

7.92–7.38 (m, 4H, Ar–H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ (ppm) 188.5 (C=S), 184.2 (C=O), 142.5, 137.4, 126.1, 125.9, 120.1, 119.3 (C=C, Ar); IR (ATR, cm^{-1}): 3225 (NH), 1627 (C=O), 1355 (C=S); %Hesaplanan $\text{C}_8\text{H}_5\text{NOS}_2$ (195.3 g/mol): C, 49.21; H, 2.58; N, 7.17; S, 32.84. %Bulunan: C, 49.31; H, 2.58; N, 7.02; S, 32.99

4.11. 6-Hidroksi-2-tiokso-1*H*-benzo[*d*][1,3]thiazin-4(2*H*)-on (3k)

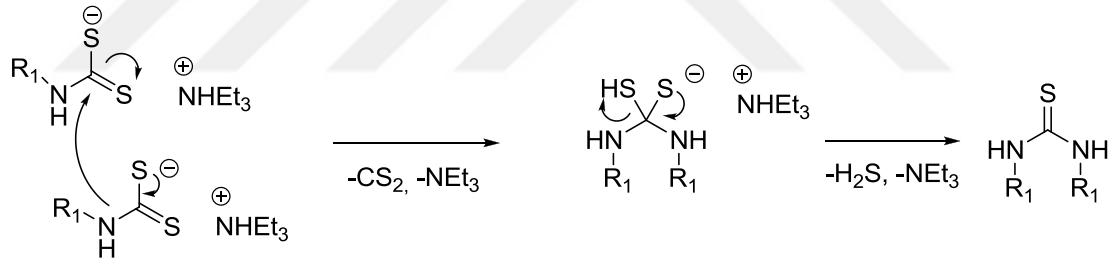
1.53 g 2-amino-5-hidroksibenzoik asitten 1.28 g **3i** bileşiği elde edildi. Verim %61, turuncu kristaller; EN 276–278 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 13.67 (s, 1H, NH), 10.34 (s, 1H, OH), 7.48–7.22 (m, 3H, Ar–H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ (ppm) 185.7 (C=S), 184.2 (C=O), 155.6, 135.6, 125.8, 121.9, 120.4, 119.2 (C=C, Ar); IR (ATR, cm^{-1}): 3318 (OH), 3133 (NH), 1629 (C=O), 1330 (C=S); %Hesaplanan $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2\text{S}_2$ (211.3 g/mol): C, 45.48; H, 2.39; N, 6.63; S, 30.36. %Bulunan: C, 45.13; H, 2.32; N, 6.77; S, 30.55

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bilindiği gibi amonyum ditiyokarbamat tuzları organik sentezlerde oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bununla birlikte bu bileşik türünün kararsız olduğu ve kısa sürede yapılarının bozulduğu genelde bilinen bir özelliğidir. Kendini oluşturan amin ve karbondisülfüre tekrar parçalandığı düşünülmektedir.

Bu durumun mümkün olduğu gerçeği bir kenara, bu çalışmada amonyum ditiyokarbamatların çözücü içerisinde ve de yüksek sıcaklıkta başka hangi tür tepkime verebileceği merakı bize bir seri ADK bileşiğinin çözücünde ısıtılma sonucu elde edilecek ürünlerin yapısını araştırmaya sevk etti.

Çözücülerde, kısa bir süre ısıtılan amonyum ditiyokarbamat bileşiklerinin uygun N,N'-dialkil/diariltiyoürelere orta verimlerde dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu tepkime türü bakımından self-kondenzasyon olup Şekil 5.'de görülen mekanizmayı takip etmektedir.

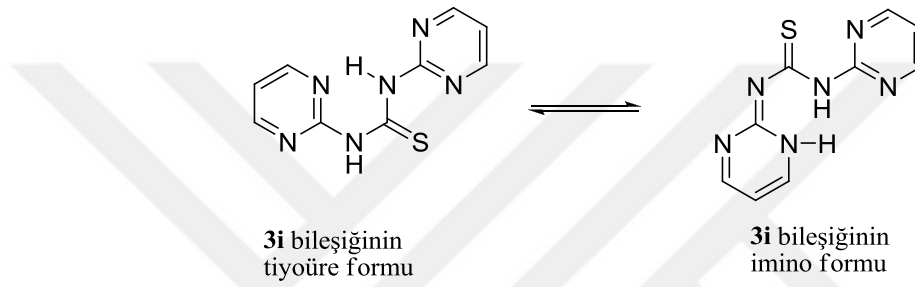


Şekil 5.1. Trietilamonyum ditiyokarbamatların self-kondenzasyon mekanizması ile tiyoürelere dönüşümleri.

Burada azot atomunda bulunan gruplar alifatik veya aromatik olabilmektedir. Ayrıca elektron çeken gruplara sahip substituentler de bu tip kondenzasyonu kolayca vermiştir. İlgili tepkime yolunu kullanarak 9 adet simetrik N,N'-disubstituetiyoüre elde edilmiştir. Bunlardan üçü orjinaldir.

Tiyoüre bileşiklerinden biri üzerinden spektral karakterizasyon yaptığımızda şunları söyleyebiliriz;

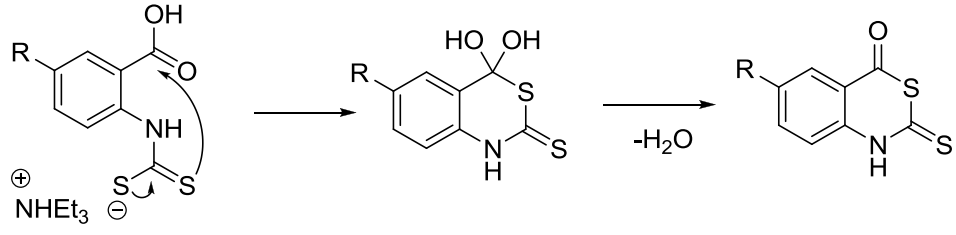
3i bileşiği, ^1H NMR spektrumunda 13.66 ve 13.15 ppm’de iki adet singlet sinyal vermiştir. Bu sinyaller simetrik yapılu tiyoürenin çözücü içerisinde tautomerik yapıda bulunduğunu gösterir ve sinyaller -NH ve -NH protonlarına aittir. Bu tautomerik yapılar Şekil 5.2.’de görülmektedir. İmino formunun kararlı bir şekilde varlığı muhtemelen H-bağları sayesinde gerçekleşmiştir. Benzer bir yapı üzerindeki yayınlanmış bir çalışma, [42], Şekil 5.2. deki tautomerik yapıyı desteklemektedir. 8.30-7.30 ppm arası sinyaller ise toplam 6 tane aromatik halka protonlarından kaynaklanır.



Şekil 5.2. **3i** Bileşiğinin DMSO- d_6 ’daki tautomerik formları.

^{13}C NMR spektrumunda, 7 tane C=C ve C=N grubu karbonlarına ait rezonans görülmüştür. C=S karbonuna ait sinyal 188.4 ppm’de ortaya çıkmıştır.

Aromatik grup içeren, ancak 2-konumunda karboksilik asit grubuna sahip amonyum ditiyokarbamatların reaksiyonlarını incelediğimizde, ürünlerin 2-tiokso-1,2-dihidro-4*H*-3,1-benzotiazin-4-on türevlerine dönüştüğü ve uygun tiyoüre türevlerini vermediğini tespit ettik. Buradaki tepkimede ditiyokarbamatın kükürt atomunun karboksilik aside ait karbonil karbonuna molekül içi kondenzasyonla katılmış ve yapıdan bir eşdeğer miktar H_2O çıkmıştır. Reaksiyon mekanizması Şekil 5.3. de görülmektedir. Bu tip tepkimeden 2 ürün elde edilmiş olup biri daha önce farklı bir metotla sentezlenmiştir. Sentezi literatürde bulunan bileşiğe ait NMR ve EN verilerinin bizim analizlerimizle aynı olduğu görülmüştür.



Şekil 5.3. 2-Karboksilik asit süstitüe arilditiyokarbamatların molekül içi kondenzasyon mekanizması ile benzotiazin türevlerine dönüŖmeleri.

Sonuç olarak, bu çalıŖma ile yeni bir *self*-kondenzasyon reaksiyonu tanımladı. Bu tepkime simetrik süstitüe tiyoüelerin elde edilmesinde alternatif ve kolay bir yoldur. İlgili metot kullanılarak toplam 11 preparat sentezlendi. Bu bileŖiklerden üçü literatüre ilk kez girecektir.

KAYNAKLAR

1. Carta, F., Aggarwal, M., Maresca, A., Scozzafava, A., McKenna, R., Masini, E., Supuran, C.T., Dithiocarbamates Strongly Inhibit Carbonic Anhydrases and Show Antiglaucoma Action in Vivo, *Journal of Medicinal Chemistry* , 55(4), 1721-1730, 2012.
2. Onwudiwe, D.C., Strydom, C.A., Spectrochimica, A., The Bipyridine Adducts of N-Phenyldithiocarbamate Complexes of Zn(II) and Cd(II); Synthesis, Spectral, Thermal Decomposition Studies and Use as Precursors for ZnS and CdS Nanoparticles, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 135, 1080-1089, 2015.
3. Sontakke, M.M., Bhaskar, C.S., Berad, B.N., Dhonde, M.G., Amberlyst-15 as a Highly Efficient and Reusable Catalyst for Direct C-S Bond Formation: Synthesis of Barbituryl Carbamodithioates, *Letters in Organic Chemistry* , 12(2), 115-121, 2015.
4. Ramesh, V., Ananda, R.B., Sharma, P., Swarna, B., Thummuri, D., Srinivas, K., Naidu, V.G.M., Jayathirtha, R.V., Synthesis and Biological Evaluation of New Rhodanine Analogues Bearing 2-Chloroquinoline and Benzo[h]Quinoline Scaffolds as Anticancer Agents, *European Journal of Medicinal Chemistry* ,83, 569-580, 2014.
5. Dains F.B., Brewster R.Q., Olander C.P. Phenyl Isothiocyanate, *Org. Synth.* 6(72), 447, 1926.
6. Wong, R., Dolman, S.J., Isothiocyanates from Tosyl Chloride Mediated Decomposition of in Situ Generated Dithiocarbamic Acid Salts, *The Journal of Organic Chemistry*, 72 (10), 3969–3971, 2007.
7. Srimanta G.,Saroj, K.R., Tuhin, G., Nilufa, K., Bhisma, K.P., A One Pot Synthesis of [1,3,4]-Oxadiazoles Mediated by Molecular Iodine, *RSC Advances*, 2, 3180–3183, 2012.
8. Emami, S., Hosseinimehr, S.J.,Shahrbandi, K.,Enayati, Ahmad A., Esmaeeli, Z., Synthesis and Evaluation of 2(3H)-Thiazole Thiones as Tyrosinase Inhibitors, *Archiv der Pharmazie (Weinheim, Germany)*, 345(8), 629-637, 2012.
9. Jayashree N., Latonglila J., Bhisma K.P., Improved Procedure for The Preparation of Isothiocyanates Via Iodine-Mediated Desulfurization of Dithiocarbamic Acid Salts, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 4(1), 1-34, 2011.
10. Nath, J., Ghosh, H., Yella, R., Patel, B. K., Molecular Iodine Mediated Preparation of Isothiocyanates from Dithiocarbamic Acid Salts, *European Journal of Organic Chemistry*, (12), 1849-1851, 2009.

11. Harisadhan, G., Ramesh, Y., Jayashree, N., Bhisma, K.P., Desulfurization Mediated by Hypervalent Iodine(III): A Novel Strategy for The Construction of Heterocycles, *European Journal of Organic Chemistry*, (36), 6189-6196, 2008.
12. Yadav, L. D. S., Rai, V. K., Chemoselective Annulation of 1,3-Dithiin, -Thiazine and -Oxathiin Rings on Thiazoles Using a Green Protocol, *Tetrahedron*, 62(34), 8029-8034, 2006.
13. Haque, M.Z., Ali, M.U., Ali, M., Hossen, Reactions of Diazonium Salts With Phenyl Dithiocarbamate. Part II. Formation of Related Arylazophenyldithiocarbamates. *Journal of the Indian Chemical Society*, 78(7), 372-373, 2001.
14. Ritter, W., N-Substituted 2-Thioxo-1,3-Thiazolidine-4,5-Diones, *Tetrahedron Letters*, (46), 4593-4594, 1967.
15. Fulop, V., Kalman, A., Beckert, R., Fabian, J., Reaction of Dithiocarbamates With Nitrogen-Containing Derivates of Oxalic Acid, *Monatshefte fuer Chemie*, 120(6-7), 561-569, 1989.
16. Krus, K., Masias, A., Beletskaya, I.P., Synthesis of 2-Thioxo-4-Oxoperhydro-1,3-Thiazines in The Reaction of α,β -Unsaturated Acid Chlorides With Salts of Dithiocarbamic Acid and its N-Substituted Derivatives, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 24(10), 2019-2024, 1988.
17. Furukawa, I., Abe, N., Hashimoto, S., A Novel Synthesis of Isothiocyanates from Ammonium Dithiocarbamates Using Triphenylphosphine-Carbon Tetrachloride, *Nippon Kagaku Kaishi*, (5), 822-5, 1989.
18. Krus, K., Masias, A., Beletskaya, I. P., Reaction of Chloroacetyl Chloride With Salts of N-Alkyl(aryl)dithiocarbamic acid - a convenient method for Synthesizing 3-Substituted Rhodanines, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 24(10), 2024-2026, 1988.
19. Boedeker, J., Caemmerer, B., Koeckritz, P., Formation of Isothiocyanates from Dithiocarbamates and Diphenylthiophosphinic Acid Chloride, *Zeitschrift fuer Chemie*, 25(5), 173, 1985.
20. Kondo, K., Komamura, C., Murakami, M., Takemoto, K., 2,4-Dichloro-5-Nitropyrimidine as A New Dehydrating or Desulfhydrating Reagent, *Synthetic Communications*, 15(3), 171-177, 1985.
21. Tadao, S., Manzo, S., Teruaki, M., A Convenient Method for The Preparation of Isothiocyanates Using 2-Chloropyridinium Salt, *Chemistry Letters*, (5), 573-574, 1977.

22. Ungoren, S. H., Kani, I., Gunay, A., A Facile Protocol for The Preparation of 5-Alkylidene and 5-Imino Substituted Hydantoins from N,N'-Disubstituted Parabanic Acids, *Tetrahedron Letters*, 53(35), 4758-4762, 2012.
23. Koca, İ., Yildırım, İ., Synthesis And Characterization Of Novel Pyrimidine Derivatives From 2,3-Furandiones, *Heterocyclic Communications*, 15(5), 377–384, 2011.
24. Kollenz, G., Heilmayer, W., Furan-2,3-Diones-Versatile Synthons in Heterocyclic Chemistry, *Trends Heterocycl. Chem.*, 3, 379-395, 1993.
25. McCooney, S. H., Stephen, J. C., Urea- and Thiourea-Substituted Cinchona Alkaloid Derivatives as Highly Efficient Bifunctional Organocatalysts for The Asymmetric Addition of Malonate to Nitroalkenes: Inversion of Configuration at C9 Dramatically Improves Catalyst Performance, *Angewandte Chemie International Edition*, 44(39), 6367–6370, 2005.
26. Cao, C. L., Meng, C. Y., Xiu, L. S., Yong, T., Pyrrolidine–Thiourea as a Bifunctional Organocatalyst: Highly Enantioselective Michael Addition of Cyclohexanone to Nitroolefins, *Organic Letters*, 8(14), 2901–2904, 2006.
27. Miyabe, H., Sayo, T., Masashige, Y., Yoshiji, T., Reaction of Nitroorganic Compounds Using Thiourea Catalysts Anchored to Polymer Support, *Synthesis* 2006 (19), 3295–3300, 2006.
28. Yamaoka, Y., Hideto M., Yoshiji T., Catalytic Enantioselective Petasis-Type Reaction of Quinolines Catalyzed by a Newly Designed Thiourea Catalyst, *Journal of the American Chemical Society*, 129(21), 6686–6687, 2007.
29. Zhang, Z., Wu, H. H.; Tan, Y. J., A Simple and Straightforward Synthesis of Phenyl Isothiocyanates, Symmetrical and Unsymmetrical Thioureas Under Ball Milling, *RSC Advances*, 3(38), 16940-16944, 2013.
30. Ramadas, K., Janarthanan, N., Velmathi, S., Lac Sulfur Assisted Synthesis of Symmetrical Thioureas, *Synthetic Communications*, 27(13), 2255-2260, 1997.
31. Ballini, R., Bosica, G., Fiorini, D., Maggi, R., Righi, P., Sartori, G., Sartorio, R., MCM-41/1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene as a New, Efficient, Supported Heterogeneous Catalyst for The Synthesis of Thioureas, *Tetrahedron Letters*, 43(47), 8445-8447, 2002.
32. Priyanka, P., Kumavat, A. D., Jangale, D. R., Patil, K.S., Dalal, J.S., Meshram, D.S.D., Green Synthesis of Symmetrical N,N'-Disubstituted Thiourea Derivatives in Water Using Solar Energy, *Environ Chem Lett.*, 11, 177–182, 2013.

33. Brindaban C. R., Suwendu S. D., Santanu B., A Simple and Green Procedure for The Synthesis of Symmetrical N,N' -Disubstituted Thioureas on The Surface of Alumina Under Microwave Irradiation, *Arkivoc*, 9, 14–20, 2003.
34. Azizi N., Rahimzadeh-Oskooee, A., Yadollahy, Z., Ourimi, A.G., Ultrasound-Assisted Rapid Sustainable Synthesis of Substituted Thiourea, *Monatshefte für Chemie*, 145(10), 1675-1680, 2014.
35. Azizi N., Khajeh, A. A., Ghafari, H., Bolourtchian, M., Toward a Practical and Waste-Free Synthesis of Thioureas in Water, *Mol Divers*, 15, 157–161, 2011.
36. Zheng L., Wang, Z. Y., Zhao, Y. L., Xing, Y. L., Zhu, W., An Environmentally Benign Method for The Synthesis of Symmetrical N, N' -Disubstituted Thioureas in a Water Medium, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and The Related Elements, 180(12), 2745-2750, 2005.
37. Pasha, M. A., Madhusudana R.M.B., Efficient Method of Synthesis of N,N'-Disubstituted Ureas/Thioureas by a Zinc Chloride Catalyzed Thermal Reaction, *Synthetic Communications*, 39(16), 2928-2934, 2009.
38. Pasha, M. A., Jayashankara, V. P., Efficient Synthesis of N,N'-Disubstituted Ureas/Thioureas Catalyzed by Iodine, *Synthetic Communications*, 36(12), 1787-1793, 2006.
39. Halimehjani, A. Z., Pourshojaei, Y., Saidi, M. R., Highly Efficient and Catalyst-Free Synthesis of Unsymmetrical Thioureas Under Solvent-Free Conditions, *Tetrahedron Letters*, 50(1), 32-34, 2009.
40. Henry, R.A., Dehn, Wm.M., Miscellaneous derivatives of morpholine, *Journal of the American Chemical Society*, 72, 2806, 1950.
41. Sugimoto, H.; Makino, I., Hirai, K., Activation of dithiocarbamate by 2-halothiazolium salts, *Journal of Organic Chemistry* 53(10), 2263-2267, 1988.
42. Saxena, A., Pike, R.D., Hydrogen-Bonding Networks in Heterocyclic Thioureas, *J Chem Crystallogr*, 37, 755–764, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Çorum'da doğan Fatih SIRÇA, ilk, orta ve lise öğrenimini Çorum'da tamamlamıştır. 2000 yılında Zonguldak Karaelmas üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazanmıştır. 2004 yılında başarıyla mezun olmuştur. 2013 yılında Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans'a başlamıştır. Evli ve iki çocuk babasıdır.

İletişim Bilgileri:

Adres: Ada Mah. Bademler Sk. Harmantepe St. A-Blok No:2/7 SİNOP

E-mail: fatih_sirca@mynet.com

Telefon: 0 542 837 90 52