



The Reaction of Alkyldithiocarbamate Salts with 1,3-Dichloroacetone

Cumhur KIRILMIŞ^{1,*}, Esra BARIM²

¹Adiyaman University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, 02040 Adiyaman, Turkey, ckirilmis@gmail.com

²Harran University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, 63300 Şanlıurfa, Turkey, esrabarim@gmail.com

Abstract

In this study, dithiocarbamate salts of different primary and secondary amines were firstly interacted with 1,3-dichloroacetone. Then, thiazole-2-thione and alkyldithiocarbamate esters were synthesized. The chemical structures of the new compounds were determined by FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spectroscopic methods and elemental analysis technique.

Keywords: Dithiocarbamate salts, α -Haloketone, Thiazole-2-thione.

Alkilditiyokarbamat Tuzlarının 1,3-Dikloroaseton ile Reaksiyonları

Özet

Bu çalışmada önce, farklı primer ve sekonder aminlerin ditiyokarbamat tuzları, 1,3-dikloroaseton ile etkileştirildi. Daha sonra, tiyazol-2-tiyon ve alkilditiyokarbamat esterleri sentezlendi. Yeni bileşiklerin kimyasal yapıları, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopik metotları ve elementel analiz tekniği ile belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Ditiyokarbamat tuzları, α -Haloketon, Tiyazol-2-tiyon.

* Corresponding Author

1. Giriş

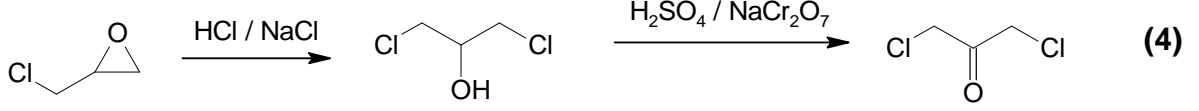
Günümüzde organik kimyanın bütün alanlarında, özelliklede organik sentezlerde aktüel problemlerden birisi de, yeni ve biyolojik aktiviteye sahip polifonksiyonel bileşiklerin sentezidir. Ditiyokarbamat tuzları sentetik organik kimya için büyük önem taşır, zira çeşitli heterohalkalı bileşikler ve türevlerini sentezlemek amacıyla sıkça rastlanılan ve kullanılan bileşiklerdir [1].

Literatürde, alkil veya arilditiyokarbamat tuzlarının çeşitli geçiş metalleri ile verdikleri komplekslerine ve onların da biyolojik aktivitelere sıkça rastlamak mümkündür. Süstitüe aminlerin, bazik ortamda karbondisülfür ile etkileşimi sonucu elde edilen ditiyokarbamat tuzlarının metal komplekslerinin, çeşitli fizyolojik aktivitelere sahip oldukları belirlenmiştir [2]. 3,3'-Dimetil-4,4'-bis(klorasetimido)bifenil'in N-arilaminoditiyokarbamatlar ile kuru asetonda etkileşimi sonucu elde edilen 3,3'-dimetil-4,4'-bis (N-arilditiyokarbamatoasetilamino)bifenil 'in antibakteriyel etkileri incelenmiş olup, *S.aureus* ve *E.coli* aktivitelерinin yüksek olduğu tespit edilmiştir [3]. Daha sonra, Sülfanilamidin DMF'deki çözeltisinin bazik ortamdaki reaksiyonu sonucu oluşan ürünün, CH₃I ile türevlerine geçilmiştir. Orto-süstitüe anilinler ile 2(4-aminofenilamino)bezazoller sentezlenmiştir [4]. Hidrazin ve fenilhidrazin ditiyokarbamat tuzları, fenasilbromür ile etkileştirilip, 3-amino-1,3-tiyazol-2-on 'lar ve 2-tiyon analogları hazırlanmış ve karakterize edilmiştir [5].

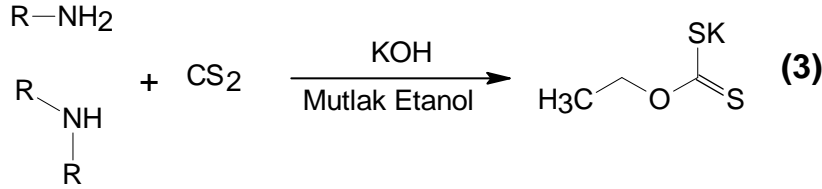
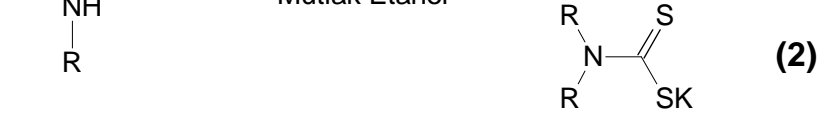
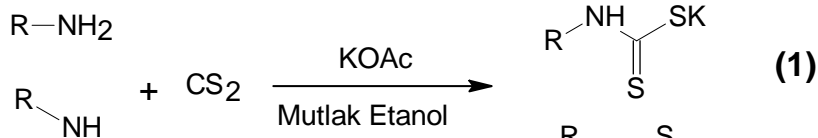
Ditiyokarbamat tuzlarının α -haloketon bileşikleri ile reaksiyonundan elde edilen tiyazol-2-tiyon 'lar fotoğraçılıkta, ziraatte ve radyokimyada kullanılırlar [6]. Özellikle tiyazol-2-tiyon halka sistemi ihtiva eden monomer ve polimerleri 1893'den beri, Miolati 'nin keşfi sonrası önem kazanmıştır [7]. Akil ve arilditiyokarbamatların, klorasetilklorür ve 3-klor-2,4-pentendion ile etkileşimleri sonucu molekül içi bir halkalaşma gerçekleşmiş ve tiyazol-2-tiyon formlarına dönüştürülmüştür [8]. 3-Amino-4-feniltiyazolin-2-tiyon 'un, fenasilbromür ile MeOH ve Benzen ortamında ürünleri izole edilip, bisiklik sistemler sentezlenmiştir [9]. Tiyadiazol-2-tiyon 'un S-türevlerinin herbizit özelliği gösterdiği saptanmıştır [10]. Yine ampisilinin tiyadiazin-2-tiyon türevlerinin, antimikrobiyal özelliklerin yüksek olduğu bulunmuştur [11].

2. Materyal ve Metot

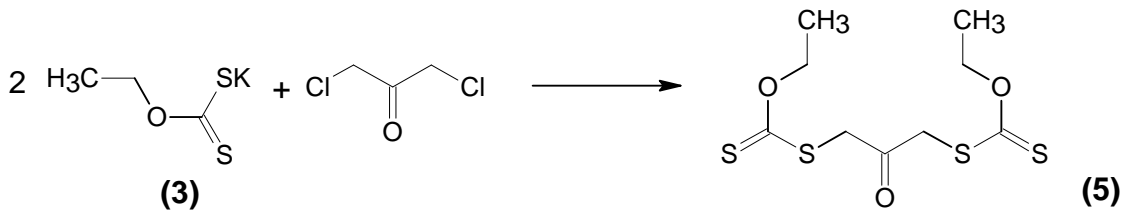
Bu çalışmada öncelikle bir α -haloketon olan 1,3-dikloraseton (4) sentezlendi.



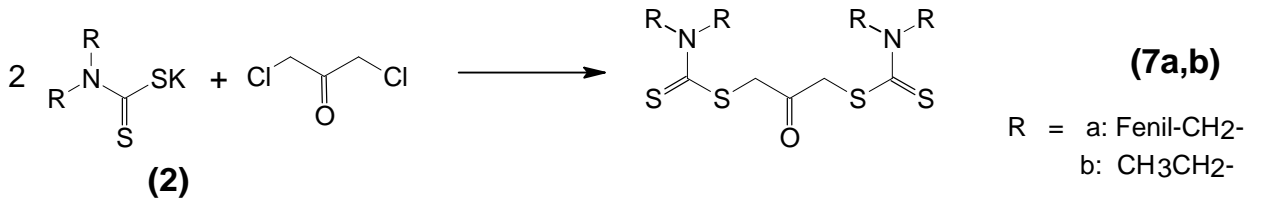
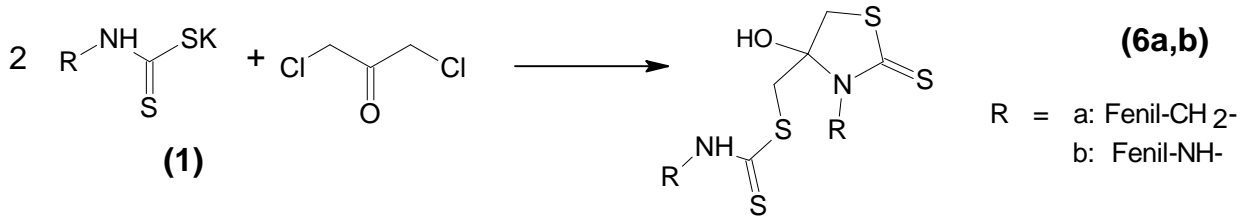
Daha sonra alkilditiyokarbamat tuzlarının eldesi için uygun reaksiyon şartları araştırıldı. Aminlerin, potasyumasetat (KOAc) ile mutlak etanol çözücüsünde karbondisülfür (CS_2) ile etkileştirilmesiyle ditiyokarbamat tuzları sentezlendi. KOAc yerine Potasyumhidroksit (KOH) kullanıldığında ise, amin bileşiğinin ditiyokarbamat tuzu yerine etilksantat (3) oluştuğu deneysel olarak tespit edildi.



Elde edilen ksantat ve alkilditiyokarbamat tuzları 1,3-dikloraseton ile etkileştirilip oluşan ürünler karakterize edildi. Etilksantat ile diklorasetonun etkileşmesi sonucu Bis(1,3-etilksantil)propan-2-on (5) bileşiği elde edildi.



Yapılan çalışmada, primer ve sekonder olmak üzere iki grup amin kullanıldı. Primer aminlerin ditiyokarbamat tuzunun (1) iki molü ile 1,3-dikloraseton etkileştiğinde molekül içi halkalaşma meydana getirerek tiyazol-2-tiyonların oluştuğu (6a,b); sekonder aminlerin ditiyokarbamat tuzunun (2) 2 molü ile 1,3-dikloraseton etkileştiğinde ise düz zincirli alkilditiyokarbamat esterlerin oluştuğu kanıtlandı (7a,b).



Reaktif olarak: benzilamin, fenilhidrazin, dibenzilamin, dietilamin, karbondisülfür, potasyumasetat, sodyumklorür, sodyumdikromat, sülfirikasit ve epiklorhidrin kimyasalları kullanıldı. Sentezlenen ürünlerin erime noktaları Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile belirlendi. Ürünlerin saflıkları ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi ve R_f değerleri tayin edildi. Ürünlerin yapıları; IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz tekniklerinden yararlanarak aydınlatıldı. IR spektrumları için: MATSSON 1000 FT-IR spektrofotometresi; ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları için: GEMİNİ VARIAN 200 MHz ¹H ve ¹³C-NMR spektrometreleri (Atatürk Üniv., Erzurum) ve JEOL 90 MHz ¹H ve ¹³C-NMR spektrometreleri (Fırat Üniversitesi, Elazığ) ve Elementel Analiz için: LECO 932 CHNS-O Elementel Analiz (Fırat Üniversitesi, Elazığ) kullanıldı.

2.1. Bis(1,3-etilksantil)propan-2-on' un Sentezi (5)

İki ağızlı 100 mL'lik bir reaksiyon balonuna 70 mL mutlak etil alkol ve KOH (5.6 gr, 0.1 mol) bırakıldı. Üzerine 5⁰C'de damla damla CS₂(7.6 gr, 6.03 mL, 0.1 mol) damlatıldı. Yaklaşık 30 dk. sonra oluşan katı süzüldü ve kurutuldu. % 87.5 (14 gr) verimle potasyum etilksantat elde edildi.

Sonraki basamak için, 100 mL'lik iki ağızlı bir reaksiyon balonuna, Etilksantat'ın, 50 mL mutlak etil alkol içindeki çözeltisi bırakıldı. Ardından 1,3-Dikloraseton (5.5 gr, 0.043 mol) 10 mL alkolde çözülerek reaksiyon karışımına ilave edildi ve 16 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu karışım buzlu suyun üzerine dökülerek elde edilen katı süzüldü ve su ile yıkandı. Katı ürün(4.45 gr) etil alkolde kristallendirildi ve iğne gibi, renksiz kristaller elde edildi.

2.2. N-Benzil-4-hidroksi-4-(metilenbenzilditiyokarbamat) tiyazol-2-tiyon' un Sentezi (6a)

İki ağızlı 100 mL'lik bir reaksiyon balonuna 70 mL mutlak etil alkol varlığında, benzilamin(5.35 gr, 5,46 mL, 0.05 mol) ve Potasyumasetat (4.9 gr, 0.05 mol) (KOAc) bırakıldı. Üzerine 5⁰C'de damla damla CS₂(3.8 gr, 3.02 mL, 0.05 mol) ilave edildi. Yaklaşık 40 dk. sonra oluşan katı süzüldü ve mutlak alkol ile yıkandı. % 90 (10.03 gr) verimle potasyum benzilditiyokarbamat tuzu elde edildi.

Elde edilen ditiyokarbamat tuzu, 100 mL 'lik iki ağızlı bir reaksiyon balonuna, 50 mL mutlak etil alkol ile birlikte bırakıldı. 1,3-Dikloraseton (2 gr, 0.015 mol), 15 mL mutlak etil alkol çözücüsünde çözüldü ve karışıma damla damla ilave edildi. Reaksiyon, 16 saat oda sıcaklığında karıştırılıp soğuk suya aktarıldı. Yağimsı çöken madde kloroform ile ekstrakte edilip hezanda çöktürüldü. Beyaz katı ürün (3.6 gr), süzüldü, kurutuldu ve etil alkolde sarı renkli iğne kristaller elde edildi.

2.3. N-Fenil-4-hidroksi-4-(metilenfenilhidrazinditiyokarbamat)-tiyazol-2-tiyon' un sentezi (6b)

Bir reaksiyon balonuna, 70 mL mutlak etil alkol, fenilhidrazin (4.32 gr, 0.04 mol), KOAc(3.92 gr, 0.04 mol) bırakıldı. Soğuk çözelti üzerine damla damla CS₂ (3.04

gr, 2.41 mL, 0.04 mol) ilave edildi. Oluşan potasyumfenilhidrazinditiyokarbamat tuzu süzüldü ve mutlak alkol ile yıkandı (6.4 gr, Verim: %72).

Reaksiyon balonuna, elde edilen tuz ve 50 mL mutlak etil alkol bırakıldı. 15 mL mutlak etil alkol'de çözülen 1,3-Dikloraseton (1.6 gr, 0.0125 mol), karışıma damla damla ilave edildi ve 16 saat oda sıcaklığında karıştırılıp soğuk suya aktarıldı. Çöken madde kloroform ile ekstrakte edildi, hegzanda çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Elde edilen beyaz katı ürün (3.25 gr), etil alkolde kristallendirildi ve pembe kristaller elde edildi.

2.4. Bis(1,3-dibenzilditiyokarbamat) propan-2-on'un Sentezi (7a)

İki ağızlı 100 mL'lik bir reaksiyon balonuna, 70 mL mutlak etil alkol varlığında, dibenzilamin (4.93 gr, 4.78 mL, 0.25 mol) ve KOAc (2.45 gr, 0.025 mol) bırakıldı. Üzerine soğukta damlatılmak suretiyle CS₂ (1.90 gr, 1.51 mL, 0.025 mol) ilave edildi. Oluşan tuz süzüldü, etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. %64 verimle (5 gr) tuz elde edildi.

Dibenzilditiyokarbamat ve 50 mL mutlak etil alkol, 100 mL'lik iki ağızlı bir reaksiyon balonuna bırakıldı. 1,3-Dikloraseton (1.02 gr, 0.008 mol) 15 mL mutlak etil alkolde çözümlenip karışıma damla damla ilave edildi ve 17 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra soğuk suya alındı. Yağimsı çöken madde kloroform ile ekstrakte edildi ve hegzanda çöktürülerek beyaz katı ürün elde edildi, süzüldü, kurutuldu. Ürün (2.8 gr), etil asetatla kristallendirildi ve beyaz kristaller elde edildi.

2.5. Bis(1,3-dietilditiyokarbamat) propan-2-on'un Sentezi (7b)

Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna 70 mL mutlak etil alkol, dietilamin (3,65 gr, 5.15 mL, 0,05 mol) ve KOAc (4.9 gr, 0.05 mol) bırakıldı. Soğuk çözeltiye CS₂ (3.8 gr, 3.02 mL, 0.5 mol) yavaş yavaş damlatıldı ve elde edilen potasyumdietilditiyokarbamat tuzu süzülerek etil alkolle yıkandı. 7.94 gr, Verim: %85.

Dietilditiyokarbamat ile mutlak alkol karıştırılarak üzerine alkolde çözülmüş 1,3-dikloraseton (3 gr, 0.025 mol) damla damla ilave edildi. Yaklaşık 16 saat oda sıcaklığında karıştırılarak buzlu suya döküldü ve oluşan katı süzüldü. Su ile yıkandı, kurutuldu ve elde edilen ürün (4.45 gr) etil alkolde kristallendirildi.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Sentezlenen Ürünlerin Karakterizasyonu

3.1.1. Bis(1,3-etilksantil)propan-2-on'un karakterizasyonu(5)

E.n.:71.3⁰C. Verim: %62. İnce tabaka çözücü sistemi: aseton / hekzan (1/2) Rf: 0.44. Elementel Analiz; teorik/deneysel: C: 36.25/36.32, H: 4.73/4.75, S: 43.00/43.13. IR (cm⁻¹, KBr disk); 2951(alifatik C-H gerilme titreşimi), 1728(C=O gerilme titreşimi), 1470(C-C eğilme titreşimi), 1113(C-O eğilme titreşimi), 1026(C=S eğilme titreşimi).H¹ NMR (δ, ppm, CDCl₃, 90MHz): 1.3; 4.1; 4.5.C¹³ NMR (δ, ppm, CDCl₃): 13.1, 44.5, 70.0, 202,0, 210.0.

3.1.2.N-Benzil-4-hidroksi-4-(metilenbenzilditiyokarbamat)tiyazol-2-tiyon'un karakterizasyonu (6a)

E. n.: 153⁰C, Verim :%54, İnce tabaka çözücü sistemi: aseton/hekzan (1/2). Rf: 0.43. Elementel Analiz; teorik/deneysel: C: 54.25/54.39, H: 4.79/4.75, S: 30.49/30.54, N: 6.66/6.81. IR (cm⁻¹, KBr diski): 3250(O-H gerilme titreşimi), 3050(aromatik C-H gerilme titreşimi), 2980(alifatik C-H gerilme titreşimi), 1630(C=C aromatik gerilme titreşimi), 1530(C-C eğilme titreşimi), 1060(C=S eğilme titreşimi), 950(C-S eğilme titreşimi).H¹ NMR (δ, ppm, DMSO d₆, 200MHz) : 3.59; 3.85; 5.15; 7.4; 7.47; 10.68.C¹³ NMR (δ, ppm, CDCl₃): 41.3, 43.3, 101.5, 129.45, 138.71, 195.3, 197.57.

3.1.3. N-Fenil-4-hidroksi-4-(metilenfenilhidrazinditiyokarbamat) tiyazol-2-tiyonkarakterizasyonu(6b)

E.n.:136⁰C, Verim: %61, İnce tabaka çözücü sistemi: aseton/hekzan (1/3) Rf: 0.34. Elementel Analiz; teorik/deneysel: C: 48.31/48.19, H: 4.29/4.35, S: 30.35/30.33, N: 13.26/13.55.

IR (cm⁻¹, KBr diski): 3334(N-H gerilme titreşimi), 3250(O-H gerilme titreşimi), 3048(aromatik C-H gerilme titreşimi), 1598(N-N gerilme titreşimi), 1496(C-C eğilme titreşimi), 1100(C-O eğilme titreşimi), 1002(C=S eğilme titreşimi).H¹ NMR (δ, ppm, CDCl₃, 200MHz): 4.72; 3.97; 4.1; 7.07; 7.28 ve 7.26.C¹³ NMR (δ, ppm, CDCl₃): 31.5, 37.9, 115.4, 122.8, 131.29, 146.7, 195.3, 192.5.

3.1.4. Bis(1,3-dibenzilditiyokarbamat) aseton'un karakterizasyonu (7a)

E.n.:158 ⁰C, Verim: %58, İnce tabaka çözücü sistemi: aseton/hekzan (1/3) Rf: 0.44. Elementel analiz; teorik/deneysel: C: 65.96/66.18, H: 5.37/5.36, S: 21.35/21.84, N: 4.66/4.75. IR (cm⁻¹, KBr diskisi): 3050(aromatik C-H gerilme titreşimi), 2945(alifatik C-H gerilme titreşimi), 1740(C=O gerilme titreşimi), 1471(C-N eğilme titreşimi), 1037(C=S eğilme titreşimi), 1001(C-S eğilme titreşimi). H¹ NMR (δ, ppm, CDCl₃, 90MHz): 4.53; 4.97 ve 5.23; 7.25. C¹³ NMR (δ, ppm, CDCl₃): 46.5, 52.7, 55.5, 128.4, 195.0, 198.0.

3.1.5. Bis(1,3-dietilditiyokarbamat)aseton'un karakterizasyonu (7b)

E.n.: 151.1⁰C, Verim: %62.5, İnce tabaka çözücü sistemi: aseton/petrol eteri (1/3) Rf: 0.28. Elementel analiz; teorik/deneysel: C: 44.28/44.39, H: 6.86/6.85, S: 36.38/37.01, N: 7.94/7.85. IR (cm⁻¹, KBr diskisi): 2966(alifatik C-H gerilme titreşimi), 1743(C=O gerilme titreşimi), 1492(C-N eğilme titreşimi), 1039(C=S eğilme titreşimi), 901(C-S eğilme titreşimi). H¹ NMR (δ, ppm, CDCl₃, 90MHz): 1.32; 3.84; 4.48. C¹³ NMR (δ, ppm, CDCl₃): 11.5, 45.2, 46.6, 49.0, 196.7, 192.8.

Kaynaklar

- [1] Buschand, M., Starke, M., *J. Prakt. Chem.*, **93**, 49, 1916.
- [2] Metzger, J. V., *John Wiley and Sons*, **34**, 1979.
- [3] Desai, N. C., *Indian J. of Chem.*, **32B**, 343-346, 1993.
- [4] Melendez, E., Merchen, F. L., Merino, P., *J. Het. Chem.*, **28**, 653, 1991.
- [5] Katritzkyand, A. R., Bayyuk, S., *Heterocycles*, **23**, 12, 1985.
- [6] Katritzky, A. R., Tarr, R. D., *J. of Poly. Sci. Part A: Pol. Chem.*, **25**, 3205, 1987.
- [7] Miolati, A., *Gazz. Chem. Ital.*, **23**, 575, 1893.
- [8] Amico, J. J. D., Bollingerand, F. G., Freeman, J. J., *J. Het. Chem.*, **23**, 101, 1986.
- [9] Molina, P., Arques, A., Velascoand, M. de los D., Villialgordo, J. M., *Heterocycles*, **26**, 5, 1987.
- [10] Katritzky, A. R., BorowieckaandWei-Qieng Fan, J., *J. Het. Chem.*, **28**, 1139, 1991.
- [11] Erten, M., Tayhan, A. B., Yulug, N., *Arch. Pharm.*, **323**, 605-609, 1990.