

1-AMİNOİMİDAZOL-1,3-DİHİDRO-2,4,5-TRİON'UN HALKA GENİŞLEME REAKSİYONU

Mustafa SAÇMACI ve Behzat ALTURAL

Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 38039
KAYSERİ

ÖZET

1-Aminoimidazol-1,3-dihidro-2,4,5-trion (1) bileşiği sulu ortamda, asit katalizörlüğünde ve oda sıcaklığında 8 saat magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak 1,2,4-triazin-1,3,5-trihidro-3,5,6-trion (2) bileşiğine dönüştürüldü. (2) bileşiğinin yapısı elementel analiz,ir ve ¹H-nmr spektrumları yardımı ile aydınlatıldı. Reaksiyon sonuçları halka genişlemesi ve mekanizma yönünden tartışıldı.

RING EXPANSION-REACTION OF 1-AMINOIMIDAZOLE 1,3- DIHYDRO-2,4,5-TRIONE

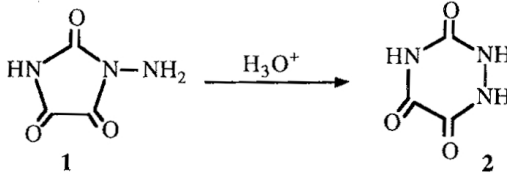
SUMMARY

Acid-catalyzed rearrangement of 1-aminoimidazole-1,3-dihydro-2,4,5-trione (1) in water gave 1,2,4-triazine-1,3,5-trihydro-3,5,6-trione (2) for 8 hours by stirring at room temperature. Structural confirmation of (2) was based on elemental analysis, ir- and ¹H-nmr spectroscopic data. The results of the reaction were discussed from the standpoint of the ring expansion and its mechanism.

1.GİRİŞ

Diazol ve triazin yapısındaki bileşiklerin biyolojik aktifliklerinden dolayı bu tür bileşiklerin sentezi son derece önemli olmaktadır [1,2,3]. Bu nedenle çalışmalarımızı siklik yapısında iki ve daha fazla azot atomu bulunduran heterosiklik bileşiklerin sentezi şeklinde yürütmekteyiz [4,5,6].

Bu çalışmada (1) bileşiğinin asidik ortamda (2) bileşiğine dönüştürülmesi gerçekleştirilmiş ve (2) bileşiğinin (1) bileşiği ile yapı izomeri olduğu elementel analiz, ir ve ^1H -nmr spektrumlarının değerlendirilmesiyle belirlenmiştir. (Şekil :1)



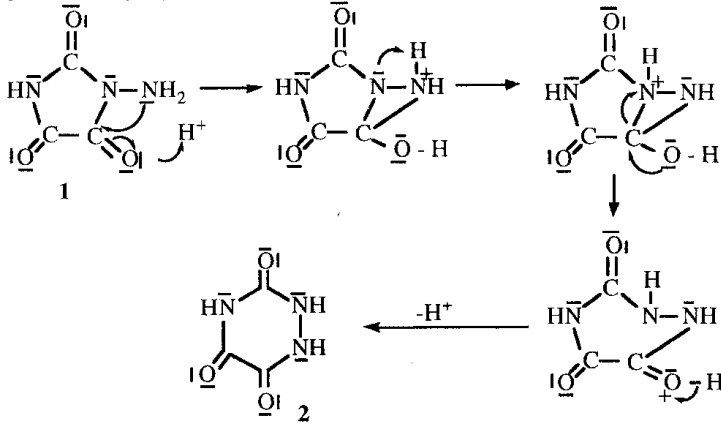
Şekil.1.Reaksiyon denklemi

2. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada kullanılan (1) bileşiği asetofenonsemikarbazon [7] ve okzalil klorürden literatüre göre hazırlandı [5]. (1) bileşiğinin 0.5 gramı 30 ml distile su içerisinde magnetle karıştırılarak çözüldü. Üzerine katlizör olarak, 1 damla derişik HCl ilavesiyle oluşturulan asidik çözelti bir çökelti oluşuncaya kadar bir magnetle karıştırıcıda karıştırıldı. Laboratuvar sıcaklığı 20°C derece civarında iken çökelti yaklaşık 8 saat sürede oluştuğu gözlemlendi. Oluşan çökelti süzüldü. Ham ürünün saflaştırılması kristallendirme metodu ile yapılamadı. Bunun üzerine çökelti su ile yıkanarak P₂O₅ üzerinde bir desikatörde kurutuldu. Elde edilen (2) bileşiğinin erime noktası

238°C derece olarak belirlendi. (2) bileşiğinin (1) bileşiği ile aynı kromatografik özellik göstermesinden dolayı elimizde mevcut TLC metoduyla bu iki bileşiğin birbirinden farklılığı belirlenememiştir.

(2) Bileşiğinin elementel analiz sonucuna göre elde edilen kapalı molekül formülünün $C_3H_3N_3O_3$ şeklinde ve (1) bileşiği ile yapı izomerisine sahip olduğu belirlendi. İr ve 1H -nmr spektrumlarının yorumlanması sonucu ve (2) bileşiğinin reaksiyon mekanizması da göz önüne alınarak bu bileşiğin yapısı aydınlatılmaya çalışıldı (Şekil :2).

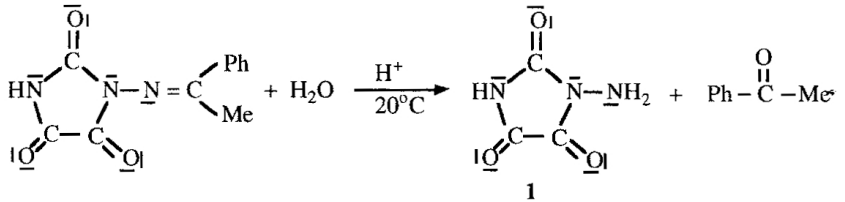


Şekil.2. Reaksiyon mekanizması

3.TARTIŞMA VE SONUÇ

(1)'in asidik ortamda halka genişlemesi reaksiyonunun 20°C derecede gerçekleşmesi imidazoltrion kararlılığının az olması ile açıklanabilir. Bu reaksiyon ısıtılarak gerçekleştirilmek istendiğinde halkanın parçalandığı gözlenmiştir. Ayrıca 1-(fenilmetilenamino)imidazol 2,4,5-(1H,3H)-trion bileşiği-nin, (1)

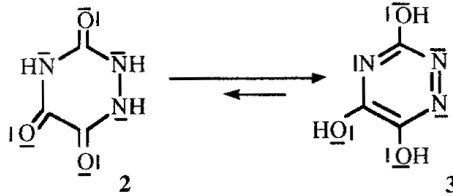
bileşiğini vermek üzere 20°C derecede hidroliz edilmesi de söz konusu halkanın gerginliğini doğrular (Şekil.3). Ancak (2) bileşiğinin elemental analiz sonucundan anlaşılacağı üzere (1) ile aynı kapalı formüle



Şekil.3. 1-(fenilmetilenamino)-2,4,5-(1H,3H)-trion'un Hidroliz Reaksiyonu

sahip olması ve bu iki bileşiğin erime noktalarının farklı olması nedeniyle (1) ve (2) bileşiklerinin yapı izomeri olduğu belirlenmiştir [8]. (2) bileşiğinin ir spektrumunda (Şekil.4) 3300 cm^{-1} 'deki pik N-H ve O-H gerilme titreşim bandlarına aittir. Bu pikin keskin ve biraz yayvan olması bu durumu kanıtlar. Bu spektrumda 1540 cm^{-1} 'de görülen pik N-H bağının egilme titreşimidir. Diğer taraftan 1800-1600 cm^{-1} 'deki yayvan pik C=O yapısının titreşimidir [9]. ^1H -nmr spektrumunda (Şekil.5) $\delta=2.51$ ppm'de görülen pik şiddetli pik çözücü olarak kullanılan DMSO'dan gelmektedir [10]. Bu spektrumda $\delta=12.1$ ppm'de görülen keskin tekli pik (2) bileşiğinin izomeri olan 3,4,6 -trihidroksi-1,2,4-triazin (3) bileşiğindeki oksijene bağlı protonlara aittir. (şekil.6) Aromatik özellikteki bu heterosiklik yapıda bulunan O-H protonları asidik karakterde olduklarından düşük alanda pik verirler [11,12]. Bileşiğin ^1H -nmr spektrumunda

$\delta=4.2$ ppm'de görülen zayıf ve yaygın pik (2) bileşiğindeki N-H protonlarına aittir. Bu durum (2) ve (3) bileşikleri arasında tautomerizasyon olduğunu gösterir. Bu tautomerizasyonda dengenin (3) bileşiği lehine olduğu ^1H -nmr spektrumundan anlaşılmaktadır. Diğer taraftan (3) bileşiğinin aromatik özellik göstermesi nedeniyle (2) bileşiğinden daha kararlı olacağından tautomerizasyon dengesinin (3) bileşiğinin lehine olması beklenir.



Şekil.6. (2) ve (3) bileşiklerinde tautomeri

Semikarbazit hidroklorür ile okzalil klorürün susuz eterli ortamda 20°C derecede etkileştirilmesiyle (2) bileşiğinin elde edilmesi, (2) bileşiğinin yapısı ile ilgili düşüncemizi doğrulamaktadır.

4. KAYNAKLAR

- [1]. R.Beckert und R.Meyer, Oxalychlorid und dessen Aquivalente als C_2 -Synthesebausteine für Heterocyclen, Wiss. Z.Techn. Univ.Dresden,36,87 (1987)
- [2]. G.Jeager, in Chemistry of Pestesides, Buechel, K.H.(Ed), John Wiley and Sons, p.338 (1983)
- [3]. E.M.Smolin and L.Raport, The Chemistry of Heterocyclic Compounds , A.Weisberger Ed. Vol. 1., p(17-48) New York (1959)

- [4]. Y.Akçamur, B.Altural, E.Sarıpınar, G.Kollenz, O. Kappe-K.Peters and Hans von Schnering, Aconvenient Synthesis of Functionalized 2H-Pyrimidine-2-thiones, *J.Heterocyclic Chem.*, 25,1419-1422 (1988)
- [5]. B.Altural and G.Kollenz, Reactions of Cyclic Oxalyl Compound, Part (30): Some Reactions with N- Aminopyrimidine Derivatives, *Monatsh. Chem.*, 121, 667-682 (1990)
- [6]. B.Altural, Y.Akçamur and G. Kollenz, Preparations and some Simple Rections of 1-Substituted imidazole 2,4,5-triones, *Org.Prep. and Pro.Int.* 23 (2) ,147-151 (1991)
- [7]. F. Sigmud und R. Uchann, Umwandlung in das Semicarbazone des Acetophenons, *Monatsh.* 51:250 (1929)
- [8]. T.W.Graham Solomons, *Organic Chemistry*, 4th. Ed. p.7,187, John Wiley and Sons, New York (1988)
- [9]. E.Erdik, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, s.98,156, Gazi Büro kitabevi, Ankara (1993)
- [10]. E.Erdik, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, s.278,301, Gazi Büro kitabevi, Ankara (1993)
- [11]. H.H. Willard, L.L. Merritt, J.A. Oean and F.A.Settle, *Instrumental Methods of Analysis*, 6 th. Ed.,s. 335, D.Van Nostrand Com., New York (1981)
- [12]. R.M.Silversstein, G.C.Basier and T.C. Morrill, *Spectrometric Identificatin of Organic Compounds*, 4 th. Ed., p.181-213, John Wiley and Sons, New York (1981)