

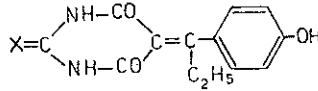
Barbitürik ve Tiyobarbitürik Asidlerin p-Hidroksipropiofenonla Verdiği Kondansasyon Bileşikleri

The Condensation Products of Barbituric and Thiobarbituric Acids with p-Hydroxypropiofenone

Esin GÜRSU *

Barbitürik asid ve tiyobarbitürik asid, aldehidlerle 5 mevkiinde-ki metilen grubu hidrojenleri karbonil oksijeni ile kondansasyon yaparak $—C=C—$ tipinde bileşikler verir⁽¹⁻⁵⁾. Literatürde ketonlarla bu tipte kondansasyona misal olarak yalnız tiyobarbitürik asidin asetonla verdiği bileşiği zikredilebilir⁽⁶⁾. Bundan başka barbitürik ve tiyobarbitürik asidlerin siklik ketonlarla bazı kondansasyon bileşikleri elde edilmiştir⁽⁷⁾.

Bu çalışmada, barbitürik ve tiyobarbitürik asidler, bir ar-alifatik keton olan p-hidroksipropiofenonla, siklik ketonların kondansasyon şartları altında birleştirilmiş ve

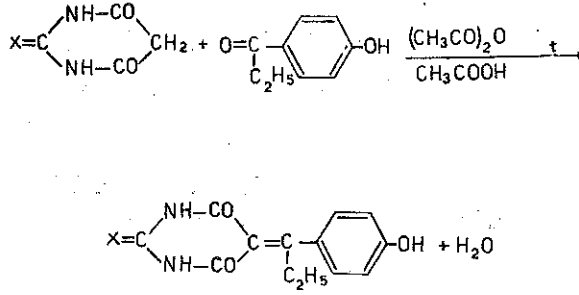


I. X = O [5-(p-Hidroksifenil)propiliden barbitürik asid]

II. X = S [5-(p-Hidroksifenil)propiliden-2-tiyobarbitürik asid]

yapısındaki türevler elde edilmiştir. Burada kondansasyon ajanı olarak, anhidrid asetik kullanılmış ve reaksiyon karışımı 120° de ısıtılarak reaksiyon kolaylaştırılmıştır.

* Farmasötik Kimya Kürsüsü, Eczacılık Fakültesi, Üniversite, İstanbul.



X = O veya S

DENEL KISIM

0.01 mol barbitürik asid (veya tiyobarbitürik asid) 1.14 g (0.01 mol) p-hidroksipropiofenon ile 20 ml anhidrid asetik ve 10 ml glasyal asetik asidli vasatta 120° de dört saat ısıtılır (tiyobarbitürik asid takdirinde 1.5 saat ısıtma kâfidir). Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra süzülür, eterle yıkanır. Barbitürik asid türevi sudan, tiyobarbitürik asid türevi ise alkolden billûrlendirilerek temizlenir.

II. 5-(p-Hidroksifenil) propiliden barbitürik asid : Yukarıda verilen tekniğe göre hazırlanır; verim % 32.2. Sarı renkte billûri bir madde olup 270° ye kadar erime göstermemiştir.

Maddenin sudaki çözeltisi (3 mg/100 ml) VSU-1 Model Zeiss Spektrofotometre ile muayene edilmiştir: pH 6 da $\lambda_{\text{maks.}}^{\text{H}_2\text{O}}$ 274 m μ (ϵ 7894.2), 244 m μ (ϵ 5621.4); 12.2 mg/100 ml lik çözeltisinin muayenesinde pH 6 da $\lambda_{\text{maks.}}^{\text{H}_2\text{O}}$ 336 m μ (ϵ 279.4); pH 10 da $\lambda_{\text{maks.}}^{\text{H}_2\text{O}}$ 390 m μ , 284 m μ .

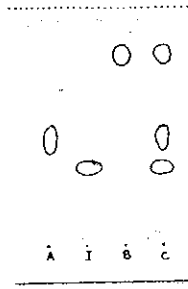
Kromatografi :

adsorban : silikajel HF²⁵⁴⁺³⁶⁶ (Merck)

solvent sistemi : n-butanol - asetik asid - H₂O (50 : 10 : 20)

reaktif : p-N-dimetilaminobenzaldehid

Şekil 1 I = madde, A = barbitürük
rik asid, B = p-hidroksipropiofe-
non, C = karışım, Rf (I) : 0.33;
Rf (A) : 0.44; Rf (B) : 0.80



Barbitürük acid p-N-dimetilamino-benzaldehidle mor renk vermektedir (şekil: 1).

II. 5-(p-Hidroksifenil) propiliden-2-tiyobarbitürük asid: Yukarıda verilen tekniğe göre hazırlanır; verim % 36.2. Koyu sarı renkte billüri bir madde olup 270° ye kadar erime göstermemiştir.

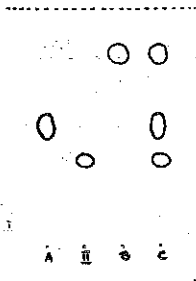
Maddenin sudaki çözeltisi (1.52 mg/100 ml) VSU-1 Model Zeiss Spektrofotometre ile muayene edilmiştir: pH 6 da $\lambda_{\text{maks.}}^{\text{H}_2\text{O}}$ 306 m μ (ϵ 12451.7), 257 m μ (ϵ 5562.3); pH 10 da $\lambda_{\text{maks.}}^{\text{H}_2\text{O}}$ 308 m μ .

Kromatografi :

adsorban : silikajel HF⁵⁴₊₃₆₅ (Merck)

solvent sistemi : n-butanöl - asetik asid - H₂O (50 : 10 : 20)

reaktif : p-N-dimetilaminobenzaldehid



Şekil 2. II = madde, A = tiyobarbitürük asid, B = p-hidroksipropiofenon, C = karışım
Rf (II) : 0.36; Rf (A) : 0.52;
Rf (B) : 0.80

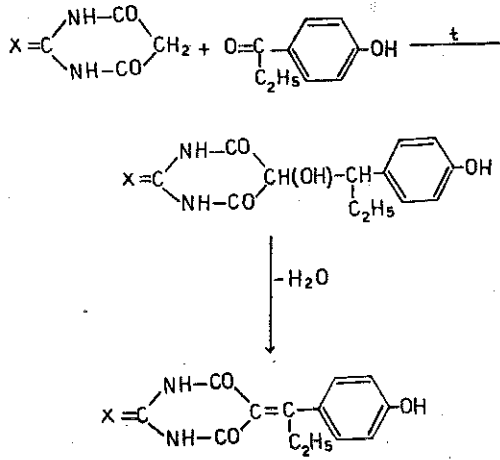
Tiyobarbitürük asid p-N-dimetilaminobenzaldehidle kırmızı-mor renk vermektedir (Şekil 2).

İnce tabaka kromatografisi tatbikinde develope edilen plaklar UV de 254 m μ da muayene edilerek, maddelere ve p-hidroksipropiofenona ait lekelerin tesbitinden sonra p-N-dimetilaminobenzaldehid reaktifi * püskürtülür.

TARTIŞMA

Barbitürik ve tiyobarbitürik asid p-hidroksipropiofenonla yukarıdaki kondansasyon şartları altında çifte bağ teşkil ederek birleşmiştir. Nitekim renksiz olan hareket maddelerinden sarı renkteki bileşiklerin teşekkülü konjüge sistemin mevcudiyetini teyid eder.

Reaksiyon aşağıdaki şekilde yürümektedir :



X = O veya S

Maddeleri aynı vasatta su banyosu suhnetinde elde etmek mümkün ise de bu durumda verim çok düşük olmaktadır. Bilhassa madde I takdirinde dört saat müddetle 120° de ısıtmak verim üzerinde bariz bir yükselme göstermektedir. Madde II, su banyosunda ısıtmakla madde I e nazaran daha yüksek bir verimle elde edilebilmekte, buna karşılık 120° de ısıtıldığında verim daha artmaktadır.

* Bu reaktif, «Revélateurs pour la chromatographie en couches minces et sur papier», Merck A. G., Darmstadt, sahife 28, No. 104 de kayıtlı reaktifin yalnız (spray II) kısmı olup 1 g p-N-dimetilaminobenzaldehidin 30 ml etanoldeki eriyiğine 3 ml hidroklorik asid (d = 1.19) ve 180 ml n-butanol ilâvesi suretile hazırlanmıştır.

Asetik anhidridli vasatta ve sıcakta yürüyen bir kondansasyonla teşekkül eden maddelerde, fenol grubunun asetil türevi halinde kapalı olabileceği ihtimali üzerinde durarak maddelerin etanollü eriyikleri % 5 lik ferri klorür ile muamele edilmiş ve turuncu renk görülmüştür (p-hidroksipropiofenon ise aynı şartlar altında kirli sarı renk vermektedir). Bu durum, fenol grubunun asetil türevi halinde olmadığını gösterir.

Teşekkül eden $-C=C-$ bağları, doğum halindeki hidrojenle doyurulamadığı gibi asid ve alkali tesiri ile de kopmaz. Madde I in sudan billürlendirilmesi da çifte bağın suyun irreversibl şekilde çıkışı ile teşekkül ettiğini teyid eder.

Maddelerin saflığını kontrol gayesi ile yapılan kromatografik muayeneler, hareket maddelerinden farklı Rf değerinde ve reaktife karşı farklı özellik gösteren bileşiklerin teşekkül ettiğini göstermektedir. Hareket maddelerinden biri olan, p-hidroksipropiofenon UV de maddenin Rf inden çok daha büyük bir Rf de görünmektedir. Barbitürük ve tiyobarbitürük asidler reaktif ile renklenmekte, buna karşılık maddeler renksiz kalmaktadır. Bu durum maddelerin hareket maddelerini ihtiva etmediğini açıkça göstermektedir.

Ayrıca, maddelerin UV muayeneleri yapılmış, pH 6 ve 10 da karakteristik absorpsiyon bandları müşahede edilmiştir. Her iki maddede pH 10 da, absorpsiyon bandlarında pH 6 dakina nazaran bir azalma görülmüştür.

Ö Z E T

5-(p-Hidroksifenil)propiliden barbitürük asid ve 5-(p-hidroksifenil)propiliden-2-tiyobarbitürük asid, barbitürük ve tiyobarbitürük asidlerin anhidrid asetik ve glasyal asetik asidli vasatta p-hidroksipropiofenonla sıcakta kondansasyonu neticesinde hazırlanmıştır. Elde edilen maddeler teşekkül şartları ve verim bakımından incelenmiş, Rf değerleri bulunmuştur. Ayrıca, maddelerin UV spektrumu incelenmiş, karakteristik absorpsiyon bandları tesbit edilmiş ve ϵ değerleri hesaplanmıştır.

S U M M A R Y

5-(p-Hydroxyphenyl)propylidene barbituric acid and the corresponding thio derivative were prepared by heating barbituric (or

thiobarbituric) acid with p-hydroxypropiophenone in the presence of glacial acetic acid and acetic anhydride. The reaction conditions and the yields of these compounds were studied. By thin-layer chromatography these compounds were identified, and their Rf values were determined. Furthermore, the UV spectrums were run on these compounds, and their characteristic absorption bands were detected, and the ϵ values were estimated.

L İ T E R A T Ü R

1. Conrad, N. ve Reinbach, H., *Ber.*, **34**, 1339 (1901).
2. Unger, E. ve Jäger, R., *İbid.*, **36**, 1222 (1903).
3. Dox, A. W. ve Plaisance, C. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2164 (1916) - Ref. Elderfield, R. C., *Heterocyclic Compounds*, Vol. 6, 296, Wiley, New York (1957).
4. Täufel, K. ve Zimmermann, R., *Naturwissenschaften*, **47**, 133 (1960) - Ref. *C. A.*, **55**, 5511 (1961).
5. Kitamura, R. ve Suzuki, S., *Chem. Zentr.*, (1937) II, 2840.
6. Whiteley, M. A. ve Mountain, M. A., *Pr. Chem. Soc.* No. 355 Chem. N 99, 234 - Ref. *Bül. XXIV*, 494 (-1910).
7. Eiden, F., *Arch. der Pharm.* **293/65**, 404 (1960); *ibid.*, **295**, 127-36 (1962).

(Redaksiyona verildiği tarih : 17 Nisan 1967)