

## 2-Amino-1,3,4-tiadiazol Schiff Bazları

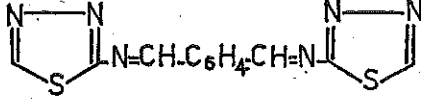
### Schiff Bases of 2-Amino-1,3,4-tiadiazole

Aysel GÜRSOY ve Hayriye AMÂL \*

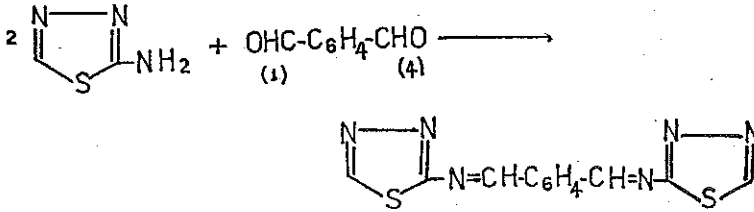
2-Amino-1,3,4-tiadiazolün<sup>(1-6)</sup> molekülündeki amin grubunun reaksiyon kabiliyeti, aminotiazollere benzer, ancak halka içi ikinci azot moleküle bir hususiyet verir ve bu hususiyet dolayısıyla 2-aminotiadiazol, bazı reaksiyonları güçlüğüle vermektedir; nitekim 2-aminotiadiazolün hiçbir Schiff bazına literatürde rastlanmamıştır.

2,5-Diamino-1,3,4-tiadiazolün Schiff bazları, genellikle iki komponenti hidro-alkolik vasatlarda ısıtmak suretiyle elde edilmekte olup<sup>(7,8)</sup> böylece yalnız bir amin grubundan azometin türevleri hazırlanabilmektedir. 2-Aminotiadiazolle yaptığımız çalışmalarda tereftalaldehit, vanilin, salisilaldehit, p-dimetilaminobenzaldehit, p-nitrobenzalaldehit ile aminin kondansasyonunu inceledik; amin ve aldehidi etanol veya su-etanol vasatında değişik müddetlerde ısıttık. Madde teşekkülü olmadı. Solventsiz olarak iki komponentin birleştirilmesi de farklı bir sonuç vermediğinden Goerdeler ve arkadaşları<sup>(9)</sup> tarafından 5-amino-1,2,4-tiadiazolün Schiff bazları için tatbik edilen sentez metodunu 2-amino-1,3,4-tiadiazol için kullandık ve bu suretle piridinli vasatta çalışarak yukarıda adı geçen aldehitlerden yalnız tereftalaldehit ile müspet sonuç aldık; diğer aldehitlerle reaksiyon mahsullerinde her ne kadar bir renklenme olduysa da vasatta daima bol miktarda hareket maddeleri bulunduğundan mahsulü tecrit edemedik.

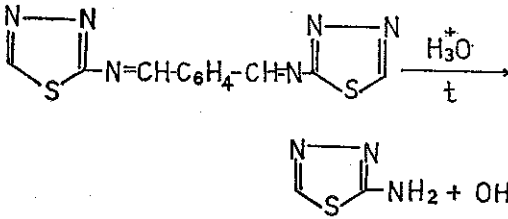
\* Farmasötik Kimya Kürsüsü, Eczacılık Fakültesi, Üniversite, İstanbul.

**p-Fenilenbis(2-metilenamino-1,3,4-tiadiazol)**

Tereftalaldehit ve 2-amino-1,3,4-tiadiazolü 3 saat müddetle, pirdinin kaynama suhnetinde ısıtarak p-fenilenbis(2-metilenamino-1,3,4-tiadiazol) elde edilebilmiştir. Daha aşağı suhnetlerde çalışıldığında ancak 10 - 12 saat ısıtmak suretiyle mahsul alınabilir. Ayrıca komponentlerin oranı 1/2 (aldehit/amin) olduğu takdirde verim yüksek olur. Bu reaksiyonun denklemi aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Maddenin azometin grubunun açılışı p-fenilenbis(2-metilenamino-tiazol) ün<sup>(10)</sup> aynı bir durum göstermiş, bilhassa etanollü vasatta yapılan hidrolizde tereftalaldehit ile aminotiadiazol, kantitatif olarak ayrılmış (Şekil 2) ve her iki mahsul vasattan tecrit edilebilmiştir.



Madde, UV muayenesinde 259 m $\mu$  da çok kuvvetli ve 302 m $\mu$  da ise zayıf bir absorpsiyon bandı vermiştir (grafik I). Burada üzerin-

de durulmağa değer bir nokta da gerek tereftalaldehit, gerekse aminotiadiazolün 254 m $\mu$  da bir maksimum absorpsiyon göstermesi ve Schiff bazı haline geçtikten sonra maksimum absorpsiyonlardan birinin 259 m $\mu$  a kaymasıdır. Maksimum absorpsiyonunun olduğu dalga boyunda fazla değişme olmayışı üzerine  $\epsilon$  maksimumlarını kontrol ettik ve gördük ki  $\epsilon$  maksimumlar Schiff bazı halindeki türevde, komponentlerinkinden ve bilhassa amininkinden çok büyüktür. (Aminotiadiazolün 254 m $\mu$  da  $\epsilon$  maks. 5139, tereftalaldehidin 254 m $\mu$  da  $\epsilon$  maks. 13786, Schiff bazının ise 259 m $\mu$  da  $\epsilon$  maks. 17500 olarak bulunmuştur).

C, H, N ve S neticeleri p-fenilenbis(2-metilenamino-1,3,4-tiadiazol) için verilen formüle uymuştur.

IR muayeneleri sonucunda elde edilen grafikte verilen formüle ait, absorpsiyon bandları görülmüş ve aromatik CH gerilimi, aromatik halka, heterosiklik halka, C=N bağı ile 1,4-disüstitübenzene ait hususiyetler tesbit edilmiştir. Böylece bu bulgular maddenin bir p-fenilenbis(2-metilenamino-1,3,4-tiadiazol) yapısında olduğunu teyid eder.

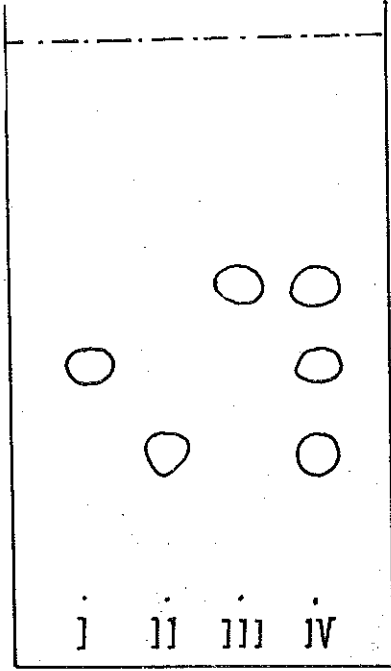
#### DENEL KISIM

**p-Fenilenbis(2-metilenamino-1,3,4-tiadiazol) :** 2 g (0.02 mol) 2-aminotiadiazol 20 ml piridinde çözülür; üzerine 1.4 g (0.01 mol den biraz fazla) tereftalaldehit ilâve edilir. Renksiz bir eriyik husule gelir. Geri çeviren soğutucu altında, 3 saat ısıtılır; kirli sarı renkli bir rüsüp çöker. Birkaç saat bekletilerek çökme tamamlanır. Rüsüp süzülür, eterle yıkanarak piridinden kurtarılır. Tereftalaldehit ve aminotiadiazolden temizlemek için sıcak etanolla yıkanır. Verim % 29.7.

Açık sarı renkli bir tozdur. Aseton, metanol ve piridinde az erir; etanol, kloroform ve benzende erimez. e.d. 250 - 252°C, aminotiadiazol ile karışım e.d. 182°C. dir.

Yukarıdaki reaksiyonla teşekkül eden p-fenilenbis(2-metilenaminiotiadiazol)ün kromatografisi (Şekil 1) hareket maddeleriyle kontrol edilerek yapılmış ve böylece bundan sonraki muayeneler için yeter derecede saf bir mahsul elde edilmiştir.

Adsorban: silikajel HF<sub>254-366</sub> (Merck) - 0.5 mm kalınlık -, solvent sistemi: aseton-sikloheksan (9:3), t: 23°C, sürüklenme süresi: 24 dakika.

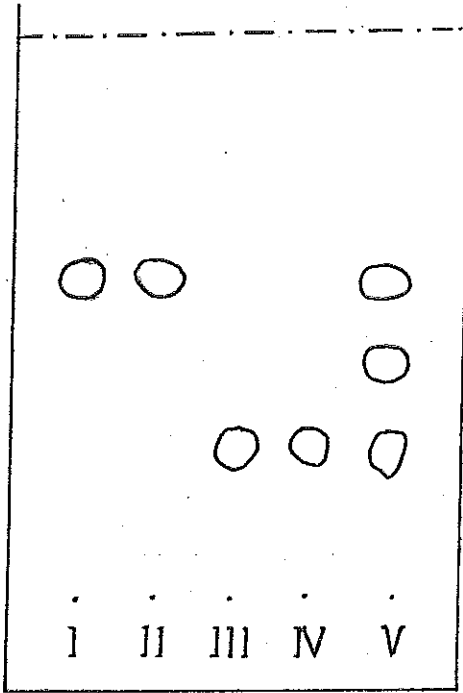


Şekil 1. p-Fenilenbis(2-metilenaminoti-  
adiazol)ün mukayeseli kromatografisi.  
[I. Madde, Rf: 0.42, II. Aminotiadiazol,  
Rf: 0.27, III. tereftalaldehit, Rf: 0.56,  
IV. Karışım (I, II, III)].

#### Muayeneler :

1 — Hidroliz: Maddenin hidrolizi etanollü vasatta % 70 lik sülfürik asitle<sup>(10)</sup> yapılarak C=N grubu açıldı: A. Tereftalaldehit hidroliz mahsulünden kloroform ile ekstre edilerek alındı, kloroform distile edildikten sonra bakiye 1) 107-110°C de eridi, tereftalaldehit-  
le karışımı e.d. 111 - 112°C dir. 2) İnce tabaka kromatografisinde şahit tereftalaldehit-  
le, kloroform ekstresi artığı aynı Rf değerinde leke verdi; karışım tek leke gösterdi. B. Hidroliz mahsulü amonyak ile alkale yapıldıktan sonra: 1) Amin teşhisinde nitros asitle diazolanırdıktan sonra  $\alpha$ -naftilaminle mor-kırmızı renk görüldü. 2) İnce tabaka kromatografisinde şahit aminotiadiazolle aynı Rf de ve Dragendorff reaktifi ile turuncu renkli leke verdi. 3) Ferri klorür % 1-potasium ferrisiyanür % 5 reaktifleri karışımı ile koyu mavi

renk görüldü. Adsorban: Silikajel HF<sub>254-366</sub> (Merck) - 0,5 mm kalınlık -, solvent sistemi: aseton-sikloheksan (9:3), t: 23°C, sürüklenme süresi: 24 dakika.



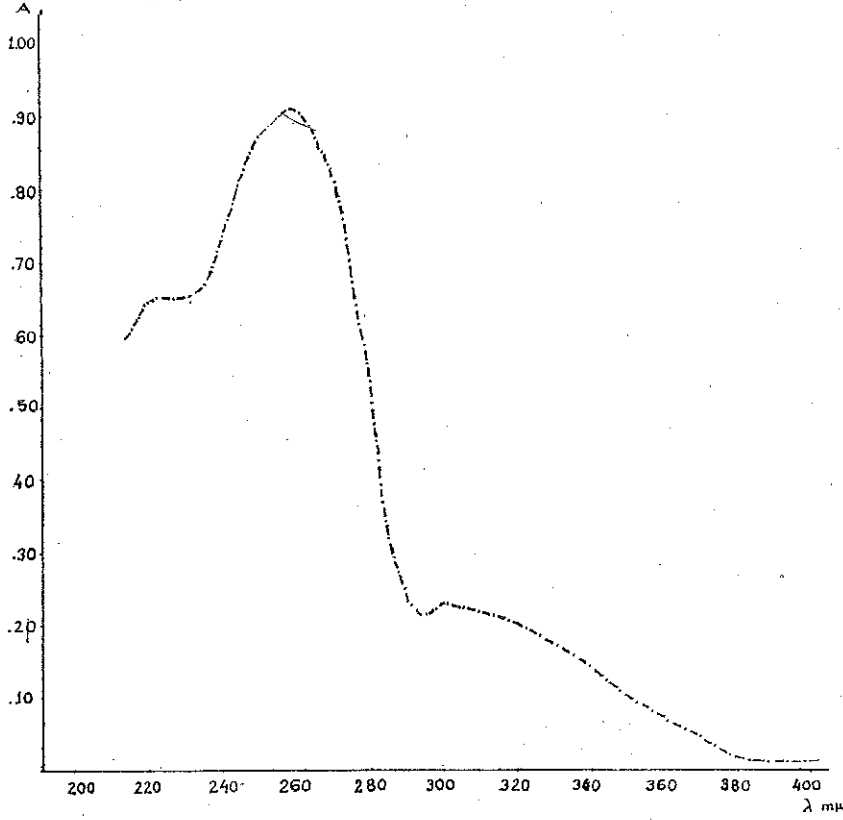
Şekil 2. p-Fenilenbis(2-metilenaminiotiadiazol)ün hidroliz mahsullerinin kromatografisi. [I. Tereftalaldehid, Rf: 0.56, II. hidroliz mahsulü kloroform ekstresi (aldehid) Rf: 0.56, III. hidroliz mahsulü sulu kısım (amin) Rf: 0.27, IV. aminotiadiazol Rf: 0.27, V. madde + hidroliz mahsulleri].

## 2. Spektral muayeneler :

A. UV (100 ml metanolde 0.8 mg madde ihtiva eden solüsyon VSU 1-Model Zeiss Spektrofotometre ile muayene edildi).

$\lambda$  maks. 259 m $\mu$  ( $\epsilon$  maks. 17500) ve 302  $\mu$  da zayıf bir absorpsiyon görüldü (Şekil 3).

B. IR (Perkin Elmer 1.26  $\gamma$ /350 mg KBr),  $\nu$  maks. 3448  $\text{cm}^{-1}$  (heterosiklik halka), 3067  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik CH gerilimi) 1613  $\text{cm}^{-1}$  ve 1449  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik halka, tiadiazol halkası ve C=N bağı), 1193  $\text{cm}^{-1}$  (fenil artığı), 833  $\text{cm}^{-1}$  (1,4-disübstitübenzen).



Şekil 3. p-Fenilenbis(2-metilenaminotiadiazol)ün UV spektrumu.

3. Analiz:  $C_{12}H_8N_6S_2$  için hesap edilen C, 47.98; H, 2.68; N, 27.98; S, 21.35. Bulunan C, 48.28; H, 2.88; N, 28.14 S, 21.47.

#### Ö Z E T

2-Amino-1,3,4-tiadiazolün tereftalaldehit, vanilin, salisilaldehit, p-dimetilaminobenzaldehit ve p-nitrobenzaldehit ile Schiff bazı hazırlamak üzere kondansasyonu yapılmış, ancak piridinli vasatta yalnız tereftalaldehidle reaksiyon mahsulü elde edilebilmiştir. Bu mad-

denin ince tabaka kromatografisi, UV ve IR muayeneleri, C, H, N, S yüzdeleri tayini ve hidroliz mahsullerinin teşhisi yapılmış ve böylece p-fenilenbis(2-metilenamino-1,3,4-tiadiazol) bünyesinde olduğu tesbit edilmiştir. 2-Amino-1,3,4-tiadiazol yukarda sayılan diğer aldehitlerle reaksiyon mahsulleri vermemiştir.

#### SUMMARY

The condensation reaction of 2-amino-1,3,4-thiadiazole with terephthalaldehyde, vanilline, salicylaldehyde, p-dimethylaminobenzaldehyde and p-nitrobenzaldehyde were carried out in order to obtain Schiff bases; only terephthalaldehyde gave a reaction product in pyridine medium; which is the p-phenylenbis(2-methyleneamino-1,3,4-thiadiazole).

Thin layer chromatography and C, H, N and S analysis were performed and the structure of the compound was found by UV and IR spectral analyses as well as the above mentioned methods. No reaction products were obtained with other aldehydes which were mentioned above.

#### LİTERATÜR

1. Pulvermacher, G., *Ber.*, **27**, 613 (1894).
2. Freund, M., Meinecke, C., *ibid.* **29**, 2511 (1896).
3. Hoggarth, E., *J. Chem. Soc.*, **1164** (1949).
4. Young, G., Eyre, W., *ibid.*, **79**, 54 (1901).
5. De, S. C., Roy-Choudhury, S. K., *J. Indian Chem. Soc.*, **5**, 269 (1928). - Ref. *C. A.*, **22**, 4123 (1928).
6. Steahly, W. G., *U. S. pat.* **2**, 422,050 (1947). - Ref. *C. A.*, **41**, 5902 (1947).
7. Fromm, E., *Ann.* **433**, 1 (1923).
8. Ohta, M., Oya, H., Mifune, A., *J. Pharm. Soc. Japan*, **73**, 852 (1953). - Ref. *C. A.*, **48**, 10006 (1954).
9. Goerdeler, J., Ruppert, H., *Ber.*, **96**, 1630 (1963).
10. Gürsoy, A., Amâl, H., *İstanbul Ecz. Falc. Mec.*, **3**, 35 (1967).

(Redaksiyona verildiği tarih: 1 Ağustos 1967)